

Bazı Benzotiyazol Schiff Bazı Analogları Üzerinde

Kimyasal Çalışmalar

Kamuran Görgün

**DOKTORA TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Şubat 2008

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi 200419032 No'lu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

Chemical Studies on Some  
Benzothiazole Schiff Base Analogs

Kamuran Görgün

**DOCTORAL DISSERTATION**

Department of Chemistry

February 2008

Bazı Benzotiyazol Schiff Bazı Analogları Üzerinde Kimyasal Çalışmalar

Kamuran Görgün

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Bilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Şubat 2008

Kamuran Görgün' nn DOKTORA tezi olarak hazırladığı ‘‘Bazı Benzotiyazol Schiff Bazı Analogları zerinde Kimyasal alışmalar’’ başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

ye : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR (Danışman)

ye : Prof. Dr. şeref DEMİRAYAK

ye : Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER

ye : Yrd. Doç. Dr. Selma YARLIGAN

ye : Yrd. Doç. Dr. Handan CAN SAKARYA

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

# BAZI BENZOTİYAZOL SCHİFF BAZI ANALOGLARI ÜZERİNDE KİMYASAL ÇALIŞMALAR

KAMURAN GÖRGÜN

## ÖZET

Bu çalışmada bazı benzotiyazol Schiff bazları sentezlenmiş ve elde edilen bileşikler  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek amin türevleri elde edilmiştir. Yapı aydınlatmaları yapıldıktan sonra her bir molekül için yapı-etki (QSAR) ve yapı-özellik (QSPR) ilişkilerini de kullanabilecek bazı fiziksel ve termodinamik parametreler deneysel ve teorik olarak bulunmuş ve bu sonuçlar yarı deneysel kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak (AM1, PM3, MNDO ve PM5) hesaplama ile bulunan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Çalışılan molekülerin yapısını açıklamak için tautomerik denge ve asidik iyonlaşma sabitleri deneysel de teorik olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Benzotiyazol Schiff bazı, İndirgenmiş Schiff bazı, Asitlik Sabiti( $\text{pK}_a$ ), Yarı-deneysel çalışmalar.

**CHEMICAL STUDIES ON  
BENZOTHAZOLE SCHIFF BASE ANALOGS**

**KAMURAN GÖRGÜN**

**SUMMARY**

In this study, some bezothiazole Schiff base were synthesized and their's amine derivatives were produced after they were reduced with NaBH<sub>4</sub>. After the structure determination, for each molecules some physical and thermodynamic parameters which were also intended to use Quantitative structure-activity relationship (QSAR) and Quantitative structure-property-relationship (QSPR) calculations were determined experimentally and theoretically using AM1, PM3, MNDO and PM5 semi-empirical basis sets. The obtained experimental results were compared with the calculated ones.

To elucidate the structure of the studied molecules tautomeric equilibrium and ionization constants were studied both experimentally and theoretically.

Key Words: Benzothiazole Schiff base, Reduced Schiff base, Acidity constants (pK<sub>a</sub>), Semi-empirical studies.

## TEŞEKKÜR

Bazı Benzotiyazol Schiff Bazı Anaogları Üzerinde Kimyasal Çalışmalar konulu çalışma, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'in danışmanlığında ve ESOGÜ 200419032 no'lu Projenin desteği ile yürütülmüştür.

Bu çalışmada yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışmanım, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Bilimdalı Başkanı Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'e, gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse özel hayatımda bana yardımcı olan ve yardımlarını esirgemeyen Hocam, arkadaşım, dostum Yrd. Doç.Dr. Handan CAN SAKARYA'ya, beni her zaman destekleyen ve yardımcı olan canım arkadaşlarım, dostlarım Dr. N.Funda TAY, Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK, Dr. Evrim HÜR ve Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK'e, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde kullanılan U.V ve I.R spektrofotometreleri için arkadaşım Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Bölüm Başkan Yardımcısı Yrd.Doç.Dr.Deniz HÜR'e ve bölümümüzdeki imkanları kullanma olanağı sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kimya Anabilimdalı Başkanı Prof.Dr.Gözen BEREKET'e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sevgili eşim, annem, babam, ablam, eniştem ve ailemizin en küçüğü Onur Utku'ya teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. 2-Aminobenzotiyazolün yapısı ve Bazıklığı .....	8
1.2. Fenolün Yapısı ve asitliği .....	9
1.3. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması .....	12
<b>2. MOLEKÜLLERİN PROTON ALMA VE VERME DAVRANIŞLARI</b> .....	<b>14</b>
2.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları .....	14
2.1.1. Arrhenius asit-baz tanımı .....	14
2.1.2. Brønsted-Lowry asit-baz tanımı .....	15
2.1.3. Lewis asit-baz tanımı .....	16
2.1.4. Lux–Flood asit–baz tanımı .....	17
2.1.5. Usanovich asit–baz tanımı .....	18
2.2. Molekül Orbitali Kuramında Asit-Baz Kavramı .....	18
2.2.1. Lewis asit-baz etkileşimleri.....	19
2.3. Gaz Fazında Asit ve Bazlar .....	20
2.4. Sınır Orbitaleri (HOMO – LUMO) .....	22
2.5. Organik Bileşiklerin Asitlikleri ve Bazlıkları .....	24
2.5.1. Elektronegativitenin ve atom boyutlarının asitliğe ve bazlığa etkileri .....	25
2.5.2. Asitliği ve bazlığı etkileyen yapısal etkenler .....	26
2.5.2.1. Rezonans veya mezomerik etkiler .....	26



2.5.2.2. İndüktif etkiler .....	27
2.5.2.3. Hidrojen bağlanması .....	28
2.5.2.4. Hibridizasyon etkileri .....	28
2.5.2.5. Sterik etkiler .....	29
2.6. Asitlik Sabitleri ve Asitlik Fonksiyonları .....	30
2.6.1. Asitlik fonksiyonları .....	30
2.7. H <sub>1</sub> Fonksiyon .....	34
2.7.1. H <sub>1</sub> fonksiyonun ölçümü .....	35
2.8. Heteroaromatik moleküllerde substituent etkisi .....	37
2.9. Hammett eşitliği .....	38
2.10. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları .....	40
2.11. Asitlik – Bazlık Ölçümünde Kullanılan Deneysel Yöntemler .....	41
2.11.1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi .....	41
2.11.2. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler .....	41
2.11.3. Ultraviyole – görünür bölge spektrofotometrik yöntem .....	41
2.12. Lambert Yasası .....	44
2.13. Beer yasası .....	45
2.14. Asitlik Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Bilgisayar Hesaplama Yöntemleri .....	50
2.14.1. Teorik hesaplama yöntemleri .....	50
2.14.2. Bilgisayarla kimya hesaplamaları .....	52
2.14.3. Moleküler mekanik .....	53
2.14.4. Elektronik yapı yöntemleri .....	54
2.14.5. CAChe paket programının özellikleri .....	60
2.14.5.1. Geometri optimizasyonu .....	61
2.10.5.2. Tepkime yolları .....	61
<b>3. TAUTOMERİZM .....</b>	<b>63</b>
3.1. Proton Tautomerizmi .....	64
3.2. Heteroaromatik Bileşiklerde tautomerizm .....	67
3.3. Altı Üyeli Halkaların Tautomerizmi .....	69

3.4. Tautomerik Denge Üzerinde Çözücünün Dielektrik Sabitinin Etkisi .....	69
3.5. Schiff Bazlarında Tautomerizm .....	70
3.6. Schiff Bazlarında Molekül içi hidrojen bağı .....	71
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>74</b>
4.1. Materyal .....	74
4.1.1 Kullanılan Reaktifler ve Cihazlar .....	74
4.2. Sentezi Gerçekleştirilen Süstitüe 2-aminobenzotiyazol'den Hareketle Schiff bazı ve İndirgenmiş Schiff Bazı Türevleri .....	75
4.2.1. Schiff bazlarının genel sentezi .....	77
4.2.2. Schiff bazlarının genel indirgenme sentezleri .....	79
4.3. 2-Aminobenzotiyazol Schiff Bazı ve İndirgenen 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazı Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Saptanması .....	81
4.3.1.%1-98 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bölgesindeki çalışma .....	84
4.3.2. KOH bölgesindeki çalışma .....	86
4.4. Süstitüye 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenen Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Saptanmasından Elde Edilen Veriler .....	86
<b>5. BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI VE BULGULAR .....</b>	<b>90</b>
5.1. Bilgisayar Hesaplamaları Sonucunda Elde Edilen Değerler .....	90
5.1.1. Sulu fazda AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel metodla asitlik sabitlerinin bulunması .....	90
5.1.2. Sulu Fazda Tautomerler arası dengenin incelenmesi .....	107
5.1.3. Gaz Fazında Proton Affinite Değerlerinin Bulunması .....	110
<b>6. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>133</b>
6.1. 2-Aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenmiş Türevlerinin Yapılarının Aydınlatılması .....	133
6.2. Teorik ve Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi .....	136
6.2.1. 2-Aminobenzotiyazol schiff bazları ve indirgenmiş türevlerin asitlik sabitlerinin belirlenmesi .....	137
6.2.1.1. Tautomerizm ve H-bağı .....	137

6.2.1.2. Asitlik sabitleri .....	139
6.2.1.2.1 Proton alma süreci .....	140
6.2.1.2.2. Proton verme süreci .....	143
6.2.1.2.3 pK <sub>a</sub> teorik- pK <sub>a</sub> deneysel korelasyon ve uyum değerlendirmesi .....	144
6.2.1.2.4 Nükleofilisite ve deneysel pK <sub>a</sub> arasındaki uyum değerlendirmesi .....	147
6.2.1.2.5 Deneysel pK <sub>a</sub> ve azot üzerindeki yükler (qN) arasındaki uyum değerlendirme si .....	149
6.2.1.2.6 Nükleofilisite(n) ve azot üzerindeki(qN) yükler arasındaki korelasyon değerlendirme si .....	153
<b>7. ÖNERİLER .....</b>	<b>187</b>
<b>8. KAYNAKLAR .....</b>	<b>188</b>

## ÖZGEÇMİŞ

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağ .....	1
1.2. Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazları .....	3
1.3. Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazlarının proton alma verme mekanizmaları .....	4
1.4. Fotokromik olay .....	6
1.5. N-salisilidenanilin bileşiklerinde intramoleküler H-aktarımı ve enol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin dengesi .....	7
1.6. Sikloheksanol ile fenol moleküllerinin yapısı ve pK <sub>a</sub> değerleri .....	10
1.7. Bazı süstitüentlerin fenolün pK <sub>a</sub> değerine etkisi .....	11
1.8. Orto, para ve meta NO <sub>2</sub> fenol için pK <sub>a</sub> değerleri .....	11
1.9. Dinitro ve trinitro fenol için pK <sub>a</sub> değerleri .....	12
1.10. Schiff bazının oluşum mekanizması .....	13
2.1. İki olası reaksiyon koordinatı boyunca enerji .....	23
2.2. H <sub>X</sub> -H <sub>0</sub> grafiği .....	43
2.3. Işığın maddeden geçişi .....	44
2.4. Beer kanununun şematik olarak gösterilmesi. I <sub>0</sub> ışın demeti şiddetinin logaritmik olarak azalması .....	45
3.1. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri .....	63
3.2. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri .....	64
3.3. Karbonil grubu içeren bileşiklerde keto-enol tautomerizmi .....	65
3.4. Prototropik tautomerizm türleri .....	66
3.5. Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri .....	67
3.6. Annular ve yan zincir tautomerizmi .....	68
3.7. Altı üyeli halkalarda tautomerizm .....	69
3.8. 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin,6-kloro4metil2-pridinon tautomerizmi .....	70
3.9. Orto hidroksi grubu içeren Schiff bazlarında enol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin dengesi .....	71

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

3.10.	İki OH grubu içeren Schiff bazlarında 6- ve pseudo –6- üyeli halka oluşturan molekül içi H-bağı .....	72
3.11.	İki konjuge çift bağ içeren hidrojen bağlı halka .....	73
3.12.	$\pi$ elektronları ile yalancı altılı şelat halkasının meydana gelmesi .....	73
3.13.	Bir çift bağ içeren hidrojen bağlı halka .....	73
4.1.	Sentezlenen Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının yapıları .....	76
4.2.	Örnek spektrum .....	82
4.3.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] 6-metil-benzotiyazol emax- pH grafiği Örnek “S” grafiği .....	82
4.4.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] 6-metil-benzotiyazol logI – pH grafiği .....	84
5.1.	2-Aminobenzotiyazol Schiff bazları ve İndirgenmiş Schiff bazlarının olası molekül içi H-bağı .....	130
6.1.	Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazları için olası H-bağı yapma şeması .....	137
6.2.	Schiff Bazları için olası tautomerik formlar.....	138
6.3.	Çalışılan moleküllerde olası proton alma ve verme merkezleri.....	139
6.4.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_{a(AM1)}$ teorik- $pK_a$ deneysel birinci proton verme grafiği .....	144
6.5.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_{a(AM1)}$ teorik- $pK_a$ deneysel birinci proton alma grafiği .....	145
6.6.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_{a(PM3)}$ teorik- $pK_a$ deneysel birinci proton alma grafiği .....	145
6.7.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_{a(PM3)}$ teorik- $pK_a$ deneysel birinci proton verme grafiği .....	146
6.8.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_{a(PM5)}$ teorik- $pK_{a(PM5)}$ deneysel birinci proton alma grafiği .....	146
6.9.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n_{(AM1)}$ - $pK_a$ deneysel birinci protonlanma grafiği .....	147

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

6.10.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n_{(PM3)}$ - $pK_a$ deneyssel birinci protonlanma grafiği .....	147
6.11.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n_{(PM5)}$ - $pK_a$ deneyssel birinci protonlanma grafiği .....	148
6.12.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n_{(AM1)}$ - $pK_a$ deneyssel proton verme grafiği .....	148
6.13.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n_{(PM3)}$ - $pK_a$ deneyssel proton verme grafiği .....	148
6.14.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n_{(PM5)}$ - $pK_a$ deneyssel proton verme grafiği .....	149
6.15.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(AM1)}$ imin protonlanması grafiği .....	149
6.16.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(AM1)}$ N(3) protonlanması grafiği .....	150
6.17.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(AM1)}$ proton vermesi grafiği .....	150
6.18.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(PM3)}$ imin protonlanması grafiği .....	150
6.19.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(PM3)}$ N(3) protonlanması grafiği .....	151
6.20.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(PM3)}$ proton vermesi grafiği .....	151
6.21.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(PM5)}$ imin protonlanması grafiği .....	151
6.22.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(PM5)}$ N(3) protonlanması grafiği .....	152
6.23.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $pK_a$ deneyssel- $q_{N(PM5)}$ proton vermesi grafiği .....	152
6.24.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n$ - $q_{N(AM1)}$ N(3) protonlanması grafiği .....	153
6.25.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n$ - $q_{N(AM1)}$ imin protonlanması grafiği .....	154
6.26.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n$ - $q_{N(AM1)}$ proton verme grafiği .....	154

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

6.27.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n-q_{N(PM3)}$ N(3) protonlanması grafiği .....	155
6.28.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n-q_{N(PM3)}$ imin protonlanması grafiği .....	155
6.29.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n-q_{N(PM3)}$ proton verme grafiği .....	156
6.30.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n-q_{N(PM5)}$ N(3) protonlanması grafiği .....	156
6.31.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n-q_{N(PM5)}$ imin protonlanması grafiği .....	157
6.32.	Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının $n-q_{N(PM3)}$ proton verme grafiği .....	157
6.33.	Çalışılan moleküller 1-4 için olası protonlanma mekanizmaları .....	158
6.34.	Çalışılan model moleküller 1-4 için olası protonlanma mekanizmaları .....	159
6.35.	Çalışılan moleküller 5-8 için olası protonlanma mekanizmaları .....	160
6.36.	Çalışılan model moleküller 5-8 için olası protonlanma mekanizmaları .....	161
6.37.	Çalışılan model moleküller 5-8 için olası protonlanma mekanizmaları.....	162
6.38.	2-[2-aza-(1-(2-hidroksifenil)vinil)]benzotiyazol Schiff bazının $^1H$ -NMR spektrumu.....	163
6.39.	2-[2-aza-(1-(2-hidroksifenil)vinil)]-4-metilbenzotiyazol Schiff bazının $^1H$ -NMR spektrumu.....	164
6.40.	2-[2-aza-(1-(2-hidroksifenil)vinil)]-6-metilbenzotiyazol Schiff bazının $^1H$ -NMR spektrumu.....	165
6.41.	2-[2-aza-(1-(2-hidroksifenil)vinil)]-5,6-dimetilbenzotiyazol Schiff bazının $^1H$ -NMR spektrumu.....	166
6.42.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksifenil)-metilen)]benzotiyazol indirgenmiş Schiff bazının $^1H$ -NMR spektrumu.....	167
6.43.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksifenil)-metilen)]-4-metilbenzotiyazol indirgenmiş Schiff bazının $^1H$ -NMR spektrumu.....	168
6.44.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksifenil)-metilen)]-6-metilbenzotiyazol indirgenmiş Schiff bazının $^1H$ -NMR spektrumu .....	169
6.45.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksifenil)-metilen)]-5,6-dimetilbenzotiyazol indirgenmiş Schiff bazının $^1H$ -NMR spektrumu .....	170

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

6.46.	2-[2-aza-(1-(2-hidroksifenil)vinil)]benzotiyazol Schiff bazının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	171
6.47.	2-[2-aza-(1-(2-hidroksifenil)vinil)]-4-metillbenzotiyazol Schiff bazının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	172
6.48.	2-[2-aza-(1-(2-hidroksifenil)vinil)]-6-metillbenzotiyazol Schiff bazının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	173
6.49.	2-[2-aza-(1-(2-hidroksifenil)vinil)]-5,6-dimetillbenzotiyazol Schiff bazının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	174
6.50.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksifenil)-metilen)]benzotiyazol indirgenmiş Schiff bazının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	175
6.51.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksifenil)-metilen)]-4-metilbenzotiyazol indirgenmiş Schiff bazının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	176
6.52.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksifenil)-metilen)]-6-metilbenzotiyazol indirgenmiş Schiff bazının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	177
6.53.	2-[2-amino-(1-(2-hidroksifenil)-metilen)]-5,6-dimetilbenzotiyazol indirgenmiş Schiff bazının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	178
6.54.	2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol Schiff bazının FT-IR spektrumu...	179
6.55.	2-[2-aza-2-(4-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının FT-IR spektrumu .....	180
6.56.	2-[2-aza-2-(6-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının FT-IR spektrumu.....	181
6.57.	2-[2-aza-2-(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının FT-IR spektrumu .....	182
6.58.	2-[(benzotiyazol-2-ylamino)metil]fenol indirgenmiş Schiff bazının FT-IR spektrumu.....	183
6.59.	2-{[(4-metilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının FT-IR spektrumu .....	184
6.60.	2-{[(6-metilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının FT-IR spektrumu.....	185
6.61.	2-{[(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının FT-IR spektrumu .....	186



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazlarının $pK_a$ değerleri .....	3
2.1. Organik kimyada indüktif etki gösteren ( $I^+$ ve $I^-$ ) gruplar .....	27
2.2. Hammett asitlik fonksiyonlarının yaklaşık değerleri .....	34
2.3. Bazların sulu çözeltilerdeki fonksiyonları .....	37
2.4. Semi-empirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler .....	56
3.1. Yan zincir tautomerizmi gösteren önemli tautomerik sübstitüentler .....	68
4.1. Sentezlenen sübstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı türevleri ve IUPAC isimleri .....	75
4.2. Sentezlenen sübstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı indirgen türevleri ve IUPAC isimleri .....	75
4.3. 2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] 6-metil-benzotiyazol'un sabit dalga boyunda ( $\lambda = 294\text{nm}$ ) okunan absorbans değerlerine karşı gelen $\epsilon$ ve $\log I$ değerleri .....	83
4.4. Çalışılan Sübstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenen Türevlerinin, Protonlanma için UV Spektral Verileri ve Asitlik Sabitleri .....	87
4.5. Çalışılan Sübstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazlarının İkinci Protonlanma için UV Spektral Verileri ve Asitlik Sabitleri.....	88
4.6. Çalışılan Sübstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenen Türevlerinin, Deprotonasyon için UV Spektral Verileri ve Asitlik Sabitleri.....	89
5.1. İncelenen 2-Amino benzotiyazol Schiff bazı ve İndirgenen Schiff bazı türevlerinin AM1 sıvı faz hesaplamaları ile elde edilen asitlik denge sabitleri ( $pK_a$ ) <sup>a</sup> değerleri.....	92
5.2. İncelenen 2-Amino benzotiyazol Schiff bazı türevlerinin ve İndirgenen Schiff bazı PM3 sıvı faz hesaplamaları, ile elde edilen asitlik denge sabitleri ( $pK_a$ ) <sup>a</sup> değerleri.....	97

### ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

5.3.	İncelenen 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı türevlerinin ve İndirgenen Schiff bazı PM5 sıvı faz hesaplamaları, ile elde edilen asitlik denge sabitleri ( $pK_a$ ) <sup>a</sup> değerleri.....	102
5.4.	2-Aminobenzotiyazol Schiff bazı ve İndirgen 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı türevlerinin tautomerik denge sabitleri( $K_T$ ) ve mol kesirleri ve oransal kararlılık (RS) değerleri.....	108
5.5.	2-Aminobenzotiyazol Schiff bazı ve İndirgen 2-amino benzotiyazol Schiff bazı türevlerinin AM1, PM3, MNDO ve PM5 gaz fazı hesaplamaları ile elde edilen oluşum ısısı ( $\Delta H_f$ , kcal mol <sup>-1</sup> ) ve Proton Affinite (PA) <sup>a</sup> değerleri .....	112
5.6.	Sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 de hesaplanan Schiff bazları ve İndirgenen Schiff Bazlarının Dihedral açıları .....	130
5.7.	Sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 de hesaplanan Schiff bazları ve İndirgenen Schiff Bazlarının nukleofilisiteleri .....	132

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
A	Absorbans
a	Aktiflik
c	Konsantrasyon (mol/L)
$\Delta G$	Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
$\delta \Delta G_f$	Dengeye İlişkin Serbest Enerji (kcal/mol)
$\Delta H_f$	Oluşum Isısı (kcal/mol)
$H_0$	Sülfirik Asitin Kuvvetli Asit Bölgesindeki Asitlik Sabiti ifadesi
$H_-$	Kuvvetli Baz Bölgesi İçin Asitlik Sabiti İfadesi
$\delta \Delta H$	Dengeye İlişkin Oluşum Isısı (kcal/mol)
k	Hız Sabiti
$pK_a$	Asitlik Sabiti
$pK_b$	Bazlık Sabiti
pH	Asitlik Değeri
$\Delta S$	Entropi (cal/mol K)
$\delta \Delta S$	Dengeye İlişkin Entropi (cal/mol K)
$\epsilon$	Molar Soğurma Katsayısı
$\epsilon = 78,4$	Suyun Dielektrik Sabiti
$\epsilon_1$	İyonik Türe Ait Molar Soğurma Katsayısı
$\epsilon_m$	Moleküler Türe Ait Molar Soğurma Sayısı
$\lambda$	Dalga Boyu (nm)
$\gamma$	Aktiflik Katsayısı
$\sigma_x$	Süstitüent Sabiti
$\rho$	Reaksiyon Sabiti
$K_T$	Tautomerik Denge Sabiti
$K_{su}$	Suyun denge Sabiti

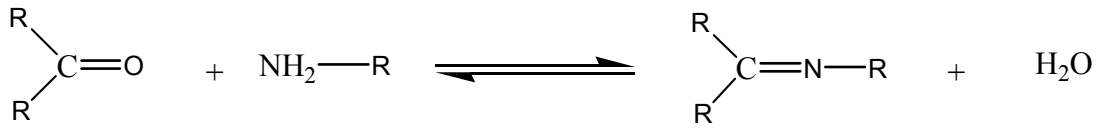
**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)****Kısaltmalar   Açıklama**

CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap (Diferansiyel Örtüşmenin Tamamen İhmali)
HOMO	İşgal Edilmiş En Yüksek Moleküler Orbital
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap (Diferansiyel Örtüşmenin kısmen ihmali)
LUMO	İşgal Edilmemiş En Düşük Moleküler Orbital
LCAO	Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap (İki atomlu Diferansiyel Örtüşmenin değiştirilerek İhmali)
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap (İki atomlu Diferansiyel Örtüşmenin İhmali)
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PA	Proton Alma İlgisi
RS	Oransal Kararlılık

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Schiff bazları, aldehit ve ketonların primer aminlerle verdiği kondensasyon ürünleridir. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen karbon-azot çift bağına (C=N-) azometin veya imin bağı adı verilir (Şekil 1.1).



(R: Alkil, Aril veya H)

**Şekil 1.1.** Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı

1869 yılında ilk kez Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları, 1930'larda, Pfeiffer (Pfeiffer, et al., 1932) tarafından ligand olarak kullanılmıştır. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece (CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup>) gibi küçük moleküller kullanıldığından, böylesine büyük moleküller ilginç birer ligand olarak kabul edilmiş ve pek çok metalle Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır. Günümüzde ise, Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri kimyagerler tarafından çok çalışılan bir konu haline gelmiştir. Yüklü veya yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar merkez atomuna donör atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler ve Schiff bazı ligandları, yapılarında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat grubu oluştururlar. Bu özellikler kompleks bileşikleri yapmasını kolaylaştırmaktadır. Bunun yanında, aromatik Schiff bazları hazırlanırken, ligand olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> gibi grupların bulunmasına dikkat edilir. Bu gruplar katyonla birlikte altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler (Patai, 1970).

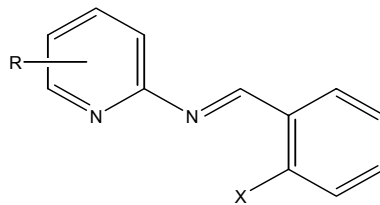
Schiff bazı ve onun metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonların geliştirilmesinde önemli rol oynarlar (Archer, 1993; Kaliyappan and Kannan, 2000;

Ziesel, 1993). Schiff bazı kompleksleri bir çok uygulama alanları bulunmaktadır. Örneğin, Rutenyumlu komplekslerinin, oksijen atomları yardımıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlediği (Thronback and Wilkinson 1978), (Hendawy and Alkubaisi, 1993), alüminyumlu komplekslerinin, etilen (Cameron et al., 1999), metakrilat (Cameron, et al., 2000) laktid (Hormnirun, et al., 2004) ve diğer heterosiklik monomerlerin polimerizasyonunda (Munoz-Hernandez, et al., 2002), Pt komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği Fe komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı, radyofarmosötik etkisinin bulunduğu (Blower, 1998) ve biyolojik makromoleküllerde model sistemler olarak kullanıldığı bilinmektedir (Anderson, et al., 1997; Uhlbrock, et al., 1996). Schiff bazları ve kompleks bileşikleri, kalitatif ve kantitatif analizlerde, boyarmadde, ilaç ve plastik sanayinde kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda, sıvı kristal teknolojisinde kullanım alanlarının yaygınlaşması, bu konuda yapılan çalışmalar artmıştır. Sentezlenen Schiff bazlarının yapı aydınlatması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamış olmasına rağmen, bunların asitlik sabitlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar 1970'li yıllardan itibaren yapılmaya başlanmıştır.

1971 yılında, anilin, o-, m- ve p toluidinlerin salisilaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının ayrışma sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Salisilidenanilin, salisiliden-o-toluidin, salisiliden-toluidin ve salisiliden-p-toluidin'in protonlanmış imin azotunun ayrışması ile ilgili olan  $pK_{NH}$  değerleri sırasıyla 4.16, 4.10, 4.34 ve 4.56 fenol protonunun ayrışması ile ilgili olan  $pK_{OH}$  değerleri ise sırasıyla 9.11, 9.16, 9.31 ve 9.25 olarak bulunmuştur (Shori, et al., 1971).

1979' da yapılan bir çalışmada 2-aminopiridin, anilin, antranilik asit, o-aminofenol ve m-aminofenol' ün salisilaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının protonlanma sabitleri %50 (v/v) alkol-su ortamında ve 30°C de ölçülmüştür. Söz konusu Schiff bazlarının oluşum eğrilerinden yararlanılarak imin protonunun ve fenolik protonun basamaklı olarak ayrıştığı bulunmuştur (Bera, et al., 1979).

1982 yılında yayınlanan bir çalışmada, salisilaldehid ve 2-aminopiridin türevi Schiff bazı türevlerinin potansiyometrik titrasyon yöntemiyle asitlik sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 1.1). Bu Schiff bazları ile yapılan çalışmada Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometrik yöntemle asitlik sabitleri belirlenen bazı moleküllerin benzer olduğu görülmüştür (Şekil 1.2) (Capitan-Valley, et al., 1982).



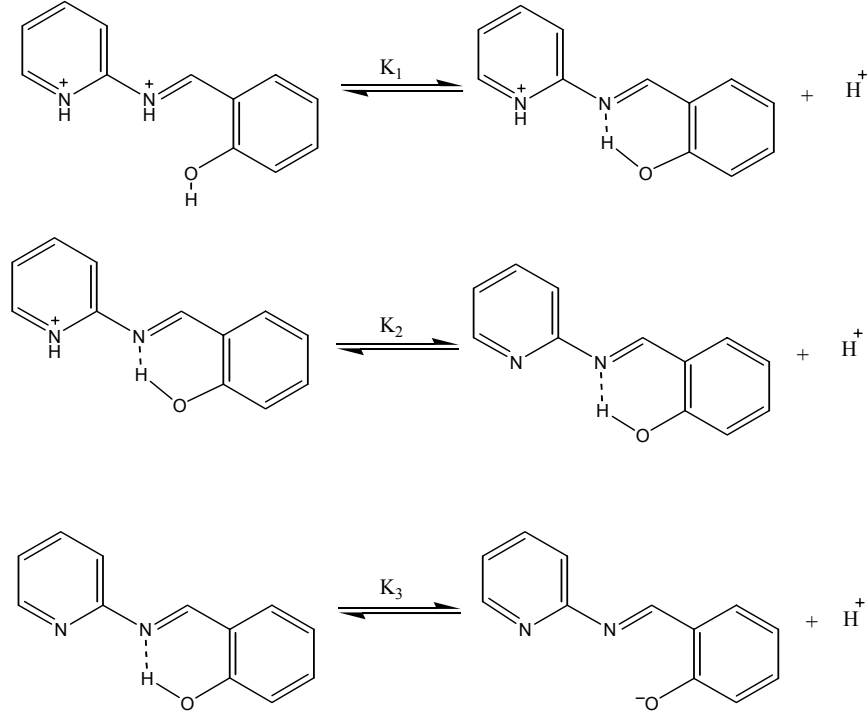
- 1** R=4-CH<sub>3</sub>; X=H (4-MPBI)  
**2** R=6-CH<sub>3</sub>; X=H (6-MPBI)  
**3** R=4-CH<sub>3</sub>; X=OH (4-MPSI)  
**4** R=6-CH<sub>3</sub>; X=OH (6-MPSI)

**Şekil 1.2.** Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazları

**Çizelge 1.1.** Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazlarının pK<sub>a</sub> değerleri

Schiff Bazı	PK <sub>a1</sub> (fenol protonlanması)	PK <sub>a2</sub> (imin protonlanması)	PK <sub>a3</sub> (piridin protonlanması)
<i>N</i> -(4-methyl-2-pyridyl)benzaldimine (4-MPBI)	-	6,6± 0,1	-
<i>N</i> -(6-methyl-2-pyridyl)benzaldimine (6-MPBI)	-	6,7± 0,1	-
<i>N</i> -(4-methyl-2-pyridyl)salicylaldimine (4-MPSI)	1,64± 0,03	6,82± 0,06	9,18± 0,06
<i>N</i> -(6-methyl-2-pyridyl)salicylaldimine (6-MPSI)	1,72± 0,03	6,70± 0,06	9,15± 0,06

Sözü edilen çalışmada asitlik sabitleri potansiyometrik metotla incelenen moleküllerin proton alma ve verme mekanizmaları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



**Şekil 1.3.** Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazlarının proton alma verme mekanizmaları

1984'de yapılan bir başka çalışmada, çeşitli aminlerin salisilaldehid ve naftaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının ayrışma sabitleri değişik etanol-su ortamlarında potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Bütün denge sabitleri, derişimin bir fonksiyonu olan kütle denge sabiti olarak hesaplanmıştır. Schiff bazlarının asitlik sabiti,  $pK_a$  değerlerine, substituentlerin ve ortam etkisi araştırılmıştır (Masoud, et al., 1984).

1987 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları bir makalede, N-salisiliden-2-hidroksianilin bileşiklerinin asitlik ve bazlığı üzerine olan substituent etkilerini incenlemiştir. Bu Schiff bazlarında -OH gruplarına göre 4-pozisyonunda  $CH_3$ , -OH, -Br ve  $NO_2$  gruplarının bağlı olması durumunda, imin azotunun bazlığının ve OH grubunun asitliğinin nasıl değiştiğini gözlemiştir. Substitüentlere göre bazikliğin  $NO_2 > Br > Cl > H$  sırasına göre azaldığı bulunmuştur (Gündüz, vd., 1987).



1993 yılında Isabel ve arkadaşları, Pridoxal-5'-fosfat ile hekzilaminden oluşan Schiff bazının, dioxan-su ortamındaki iyonlaşma sabitlerini potansiyometrik olarak saptamışlardır. Bu çalışmada ayrıca nötral ve bazik pH'larda Schiff bazının daha kararlı olduğu bulunmuştur (Isabel, et al., 1993).

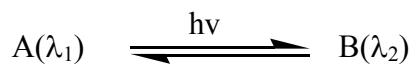
Kimyadaki farklı kullanım alanları nedeniyle böyle moleküllerin asitlik sabitleri önemlidir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi ve oluşabilecek reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün stereokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerde asitlik sabitleri kullanılmaktadır. Aynı zamanda, organik reaksiyonlarda elektrofilik ve nükleofilik atağın yönü, kuvveti, ara ürünlerinin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında bilgiler verirler (Brown, et al., 1985; Chilton and Stenlake, 1962). Asitlik sabitleri, bileşiklerin asitlikleri ve bazlıkları üzerine çözücü ve süstitüent etkisinin olup olmadığı hakkında da önemli kuramsal temel sağlarlar. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinin bilinmesi önemlidir (Frey, et al., 1971).

İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği gösterir. İlaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınımı ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'sı ile ilgilidir. Aynı durum vücut sıvıları için de geçerlidir. Bu ilişki, Henderson-Hasselbach denklemi ( $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]}$ ) ile gösterilir (Öğretir ve Demirayak, 1985; Öğretir, 1979).

Schiff bazları hidrojen bağı ve tautomerizm özellikleri açısından da çok ilgi çeken bileşiklerdir. İmin grubuna orto pozisyonunda OH grubuna sahip Schiff bazlarında tautomerizm, çözelti ve katı halde spektroskopi ve X-ışınları teknikleri kullanılarak araştırılmıştır (Hökelek, vd., 2000; Salman, et al., 1990). Bu tür Schiff bazlarında, O-H...N ve O...H-N molekül içi hidrojen bağlarının bulunması, enol-imin ve keto-amin formları arasındaki tautomerizm ile biyolojik aktif özellik göstermelerine ve

biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına neden olur (Razakantoanina, et al.,2000; Royer, et al.,1995; Flack, et al.,1993; Aumgrass, et al.,2001; Quintana, et al.,2000). Rodopsin, bakteriyorodopsin ve halorodopsinde retinal molekül, lisinin NH<sub>2</sub> ucuna peptid vasıtasıyla bağlanırken ara ürün olarak Schiff bazını oluşturması örnek olarak verilebilir. Aynı zamanda Schiff bazları triptofan, transaminaz, transketolaz gibi birçok enzimde de gözlenmiştir (Wojciechowski, et al., 2003).

Biyolojik aktivitelerinin yanında fotokromizm ve termokromizm bu moleküllerin farklı alanlarda kullanılmasına yol açan diğer karakteristik özelliklerdir. Fotokromizm ve termokromizm, özellikle  $\pi$ -elektron dağılımında olmak üzere, molekülde önemli yapısal değişikliklere neden olur (Inabe, et al., 1991; Inabe, et al., 1994; Inabe, et al., 1989; Exelby and Grinter, 1965). Fotokromik bileşikler, uygun dalga boyunda elektromanyetik ışımaya maruz kaldıklarında renklerinde yada daha genel olarak absorpsiyon spektrumlarında değişim gösterebilirler ve tersinir olarak karanlıkta bulduklarında yada farklı dalga boyundaki ışımalarda orijinal renklerini yeniden kazanırlar. Fotokromik davranış, fotokromik bileşiklerin farklı moleküler yada elektronik konfigürasyonlara sahip iki farklı durumda bulunabilme yeteneklerinden kaynaklanır. Bu olay, aşağıdaki denklem ile gösterilebilir.



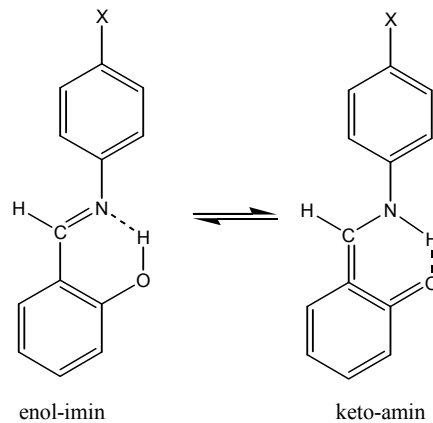
A bir molekül yada iyon, B ise bir yada daha çok sayıda iyon yada moleküldür

**Şekil 1.4.** Fotokromik olay (Pieroni, et al., 1998)

Termokromizm ise, ısı değişiminin neden olduğu maddenin renginde meydana gelen tersinir değişimdir. Sıvı kristaller ve kök boyalar termokromiklerin iki tipidir. Yaygın termokromik kullanım alanı 1970'li yıllardaki sıvı kristaller olmuştur. Bugün sıvı kristaller akvaryum ve vücut termometrelerinde, stres kontrol cihazlarında ve diğer alanlarda kullanılmaktadır. Fotokromik bileşiklerden ise özellikle son yıllarda, radyasyon şiddetinin ölçümü ve kontrolü, optik bilgisayarlar ve görüntü sistemlerinin

elde edilmesinde, lenslerde, yararlanılmaktadır (Brown, 1971).

N-salisilidenanilin Schiff bazlarında gözlenen fotokromizm ve termokromizm özellikleri proton transferi ile doğrudan ilgilidir (Higelin and Sıxl, 1983; Hadjoudis, 1995). Fotokromik tautomerizm, elektromagnetik ışımının etkisiyle iki tautomerik formun dengesinin değişmesidir. Keto-enol tautomerizmi gibi proton transferinin söz konusu olduğu durumlarda, bağlar yeniden düzenlenir, bir yada daha çok atomun valans değerinde değişiklik meydana gelir (Brown, 1971). Molekül içi proton aktarım reaksiyonları, çeşitli deneysel ve teorik çalışmaların konusu olmuştur. N-salisiliden-p-X-anilin Schiff bazları, Şekil 1.5' te gösterildiği gibi bir enol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin dengesine yol açan, O ve N atomları arasındaki proton aktarımının gösterimi için model sistemlerdir (Dziemowzka, 1998; Calligaris and Randaccio, 1987). Inabe ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, elektronik olarak işlevsel materyaller olan bu tür bileşikleri kullanarak, çeşitli N-salisilidenanilin türevlerinde H-bağlanmasının yapısını X-ray difraksiyon (XD) ve infrared absorpsiyon (IR) spektroskopisi ile açıklayarak (i) tautomerizmin yönünün, saf OH-formundan, neredeyse saf olan NH-formuna doğru olduğu, (ii) H-bağlanma yapısı intermoleküler yük-transfer etkileşiminden duyarlı olarak etkilendiği sonucuna varmışlardır (Şekil 1.5) (Inabe, 1991; Inabe, et al.,1992).



X = NO<sub>2</sub>, COMe, CN, H, Me, OMe, NMe<sub>2</sub>  
N -salisiliden-p- X -anilin

**Şekil 1.5.** N-salisilidenanilin bileşiklerinde intramoleküler H-aktarımı ve enol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin dengesi

Proton tautomerizmi, bu bileşiklerin elektronik yapılarına bağlı olarak ilginç fotokromik ve termokromik özellikler sergilemelerine neden olmaktadır. Salisilaldimin türevleri genel olarak iyi birer termokromik bileşiklerdir. Termokromik bileşikler düzlemsel sistemlerdir ve düzlemsel olmayan bileşikler ise fotokromizm göstermektedir (Hoshino, et al., 1988; Gündüz, vd., 1993).

Salisilidenanilin ve türevlerinin protonlanma dengesi (Dudek and Dudek, 1966; Dudek and Dudek, 1965) tautomerik, (Cohen, et al., 1964; Nakagaki, et al., 1977) termo ve fotokromik özellikleri (Siepak, 1985; Al-Allaf and Sheet, 1995) ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Ancak, analitiksel ve biyokimyasal uygulamalarının çok ilginç olabilmesine rağmen salisilaldehid ile piridin türevlerinden elde edilen Schiff bazları ile ilgili çalışmalar azdır (Palaskar, et al., 1998).

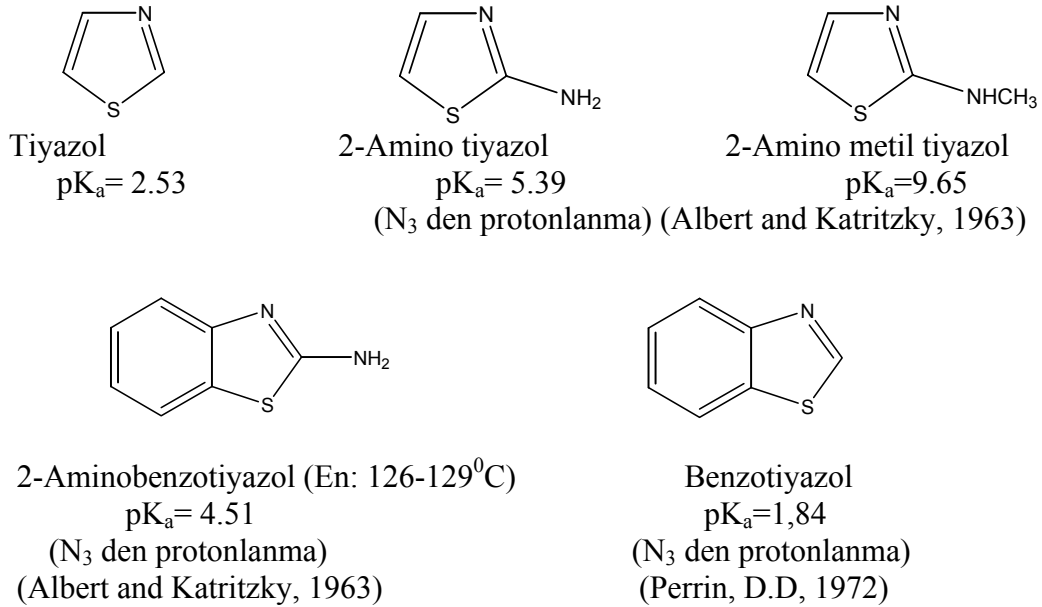
Bu çalışmada, Salisil aldehit'in 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-4-metil benzotiyazol, 2-amino-6-metilbenzotiyazol ve 2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol ile verdiği Schiff bazları sentezlenmiş oluşan Schiff bazları  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek elde edilen bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Schiff bazlarının ve indirgenmiş Schiff bazlarının asitlik sabitleri UV Spektroskopik Yöntem ve teorik hesaplamalar kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirilerek yapı-reaktivite ilişkisi ve bu moleküllerin protonlanma mekanizmaları yorumlanmıştır.

### **1.1. 2-Aminobenzotiyazolün Yapısı ve Bazikliği**

Benzotiyazol türevleri antiviral, antibakteriyel, antimikrobiyal ve fungusidal aktiviteye sahip oldukları için büyük ilgi alanına sahip bileşiklerdir. Ayrıca antiallerjik, ateş düşürücü ve sakinleştirici olarak, boyalar içerisinde ara reaktif olarak, bitki koruyucusu olarak, histamin  $\text{H}_2$  antagonisti olarak ve fotoğrafik hassaslaştırıcı olarak kullanılırlar (Selim vd., 2000)

Benzotiyazol halka sistemi oluşurma eğilimi yüksektir ve halka kapanması çok

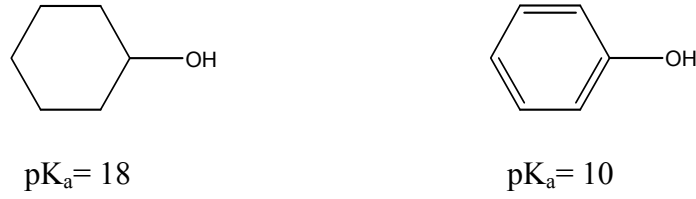
çeşitli bileşiklerle kolaylıkla olurken, iyi verimlerle ürün elde edilmektedir. Böylece aromatik aminlerle veya aromatik amin türevleri ile kükürtün yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan genellikle yeterli verimlerle benzotiyazoller elde edilir (Şireci Dr tezi, 2003)



Tiyazolün monobenzo- türevi 'Benzotiyazol' olarak tanımlanır. Benzotiyazol, kaynama noktası 234°C olan ve kokusu kinolin kokusuna benzeyen bir bileşiktir. Piridin halkasının benzen halkası ile kaynaştırılması ile oluşan bir yapıdır. Naftaline benzer bir yapısı vardır. C-1 ve C-2 de CH yerine NH getirilerek oluşturulur.

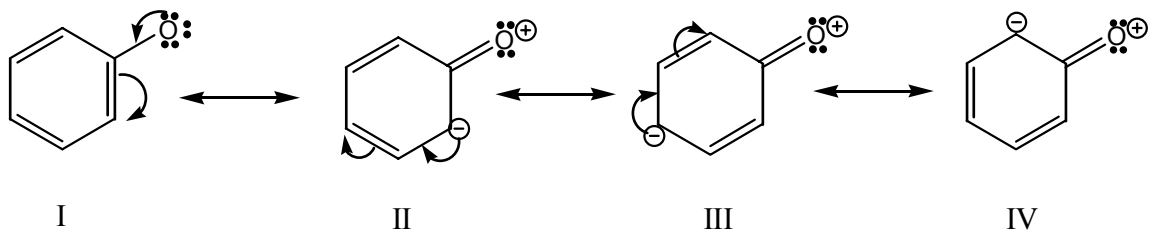
## 1.2. Fenolün Yapısı ve Asitliği

Fenoller (Ar-OH), aromatik halkaya hidroksil grubunun bağlı olduğu bileşiklerdir. Geometrik engel nedeniyle ve karbonun  $sp^2$  hibritleşmesiyle oluşturacağı bağ,  $sp^3$  hibritleşmesine göre daha kuvvetlidir. Bu nedenle, fenolün C-O bağı kolaylıkla parçalanamaz. Buna rağmen, fenol molekülünde O-H bağı kolaylıkla kopabilir. Fenoller yapı olarak alkolere benzemelerine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir. Alkollerin birçoğunun  $pK_a$  değeri, 18 dolaylarındadır. Bununla birlikte fenollerin  $pK_a$  değeri 11' den küçüktür (Şekil 1.7).

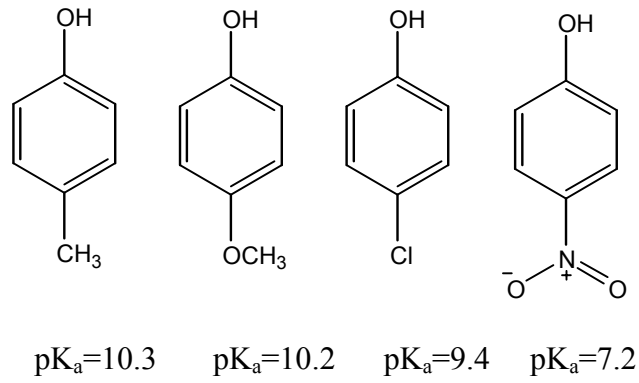


**Şekil 1.6.** Sikloheksanol ile fenol moleküllerinin yapısı ve  $pK_a$  değerleri

Deneysel ve teorik sonuçlar, fenolün daha kuvvetli asit olmasının başlıca nedeninin, -OH oksijeninin daha fazla pozitif olmasına yol açan elektrik yükü dağılımı, dolayısıyla protonun daha gevşek tutulması olduğunu göstermektedir. Gerçekte fenolün benzen halkası, sikloheksanolün sikloheksan halkası ile karşılaştırıldığında, elektron çekici bir grupmuş gibi davrandığı görülür. Fenollerin sikloheksanole göre daha asidik olmasının bir diğer açıklaması ise fenoksit iyonunun rezonans kararlılığıdır. Bunu sağlayan da eksi yükün aromatik halkadaki delokalizasyonudur (Fessenden and Fessenden, 1990).

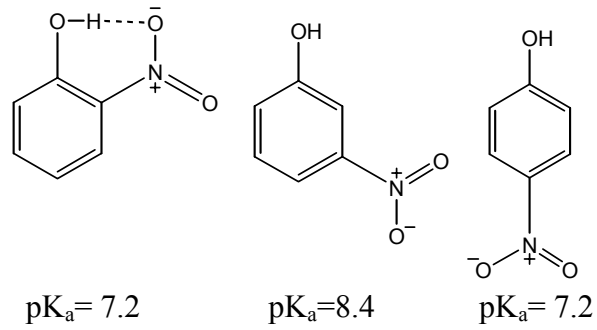


Elektron verici sübstitüentlerin, fenollerin  $pK_a$  değerlerine etkileri çok az iken, elektron çeken sübstitüentler fenollerin  $pK_a$ ' sını küçültür (Şekil 1.8.) [Bu tarza erişilebilecek çevrim içi adres <http://www.chem.uic.edu./wardrop/teaching/chem234/files/1>]



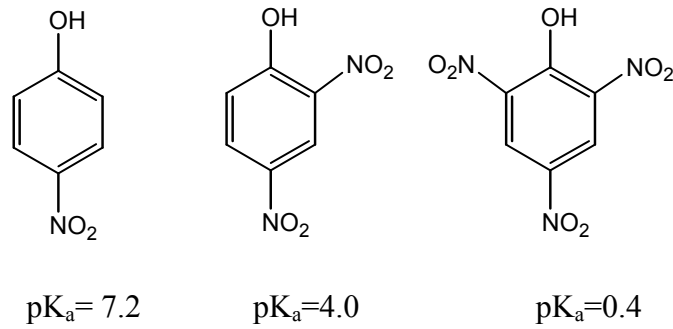
**Şekil 1.7.** Bazı süstitüentlerin fenolün  $\text{pK}_a$  değerine etkisi.

Elektron çeken süstitüent orto yada para konumunda olduğunda fenolün  $\text{pK}_a$ ' sı üzerinde etkisi daha büyüktür (Şekil 1.8).



**Şekil 1.8.** Orto, para ve meta  $\text{NO}_2$  fenol için  $\text{pK}_a$  değerleri.

Elektron çeken süstitüentlerin fenolün  $\text{pK}_a$ ' sı üzerine etkisi toplanabilir (Şekil 1.9).



**Şekil 1.9.** Dinitro ve trinitro fenol için pK<sub>a</sub> değerleri (Tunalı ve Özkar, 1993)

### 1.3.Schiff Bazının Oluşum Mekanizması

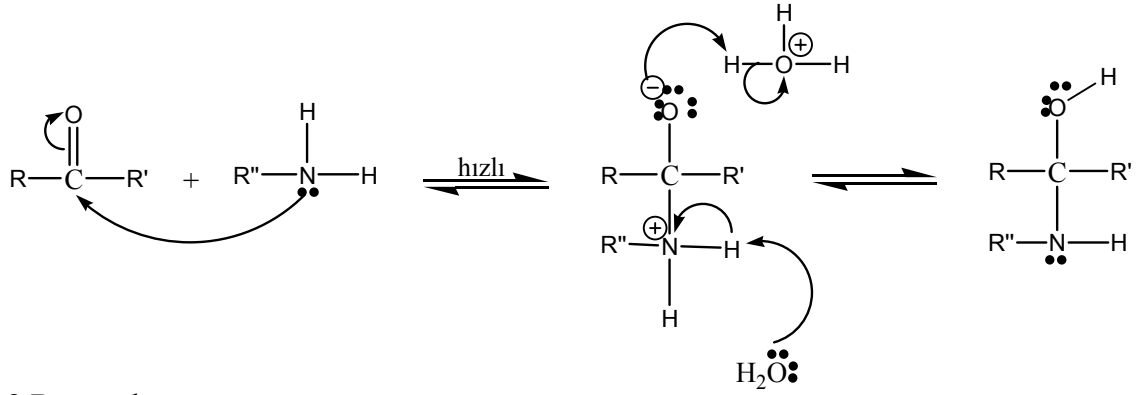
Schiff bazı oluşum reaksiyonları iki basamaklı bir mekanizma ile olur. Birinci basamak, aldehitteki karbonil grubuna protonlanmamış amino grubunun katılmasıyla bir tetrahedral karbonilamin ara ürünü oluşmasıdır. İkinci basamak ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır (Şekil 1.10).

Genellikle asidik çözeltilerde hız belirleyen basamak birinci basamaktır. İkinci basamak bazik ve nötral çözeltilerde olur. Bu nedenle imin eldesi ortam pH' sına bağımlı bir reaksiyondur. Çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir (Fessenden and Fessenden, 1990)

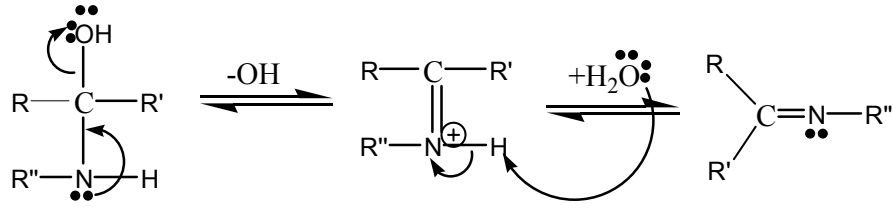
İkincil aminlerle aldehitler arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda da imin elde edilebilmektedir. Bu şekilde oluşan İminler birincil aminlerle oluşan Schiff bazlarından daha az kararlıdır. Bunlar kuaternar (dördüncül) azot atomu içerdiğinden immonyum tuzları olarak da isimlendirilirler.



## 1.Basamak



## 2.Basamak



Şekil 1.10.Schiff bazının oluşum mekanizması

Metabolizmada Schiff bazı oluşumu ise transaminasyon olarak bilinen ve amino asitlerin dönüşümü esnasında ara ürün olarak Schiff bazının oluşmasıdır. Pridoksal-5'-fosfat (PLP)-bağımlı enzimlerde, protein zincirindeki lisinin ucu ile PLP Schiff bazını oluşturur. Oluşan bu Schiff bazının tautomerik dengesi sonucunda glisin oluşmaktadır. Diğer önemli biyolojik reaksiyonlar (dekarboksilasyon, rasemizasyon gibi) Schiff bazlarının oluşumuna ve hidrolizine bağlıdır.

## BÖLÜM 2

### MOLEKÜLLERİN PROTON ALMA VE VERME DAVRANIŞLARI

#### 2.1 Asitlik ve Bazlık Tanımları

Asit ve bazlar çok eski çağlardan beri bilinmektedir. Kimyasal tepkimelerin çok önemli bir kısmı asit-baz tepkimeleridir. Önceleri sulu çözeltilerde deneysel olarak gözlenen özellikler asit ve bazları tanımlamakta kullanılmaktaydı. Madde yapısı hakkındaki bilgiler ve genellemeler arttıkça, bilim adamları asidik ve bazik özellikler gösteren maddelerle, bu maddelerin yapısal özellikleri arasındaki ilişkileri araştırmaya yöneldiler. Bu konudaki çok çeşitli çalışma ve önerileri bir düzen içinde inceleyebilmek için, asit ve bazların bazı önemli tanımlarının incelenmesinin yararı vardır.

##### 2.1.1. Arrhenius asit-baz tanımı

Arrhenius'un 1883'te önerdiği asit-baz tanımı suyun iyonlaşma dengesine dayanmaktadır (Tunalı ve Özkar, 1993).

Su iyonlaştığı zaman



dengesine göre  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonları oluşmaktadır. Suyun iyonlaşması için denge bağıntısını yazacak olursak,

$$K_{\text{su}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (2.1)$$

olarak gösterilebilir. Eşitlik 2.1 de suyun iyonlaşma sabiti;  $K_{\text{su}}$  25°C' de  $1.01 \times 10^{-14}$  tür. Ortamda;

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  olması halinde çözelti asidik,

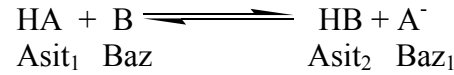
$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  halinde bazik,

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  halinde ise nötrdür.

Arrhenius, asitleri sudaki çözeltilerinde  $H^+$  iyonu oluşturabilen maddeler, bazları da  $OH^-$  iyonu oluşturulabilen maddeler olarak tanımlanmıştır. Bu tanıma göre birçok ametal oksit asit, metal oksit de baz olarak tanımlanabilmiştir.

### 2.1.2. Brønsted-Lowry asit-baz tanımı

1923'te J.N.Brønsted ve T.M.Lowry asitlerin proton veren maddeler, bazların proton alan maddeler olduğunu söylemişlerdir. Bu tanıma göre nötürleşme, bir asitten bir baza proton aktarımı olayıdır.

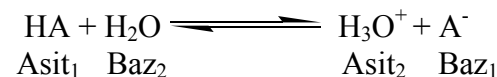


Bu denge tepkimesinde HA asidi, B ise bazı göstermektedir. Geri tepkime düşünüldüğünde  $HB^+$  'nın bir asit,  $A^-$  'nin bir baz olduğu kolaylıkla görülür. Tepkimede HA ile  $A^-$  arasındaki fark yalnızca protonlanmış olma veya olmama durumudur. Aynı maddenin protonlanmış haline asit, protonlanmamış haline de baz denir. Böylece oluşan HA ve  $A^-$  çiftine konjuge asit-baz çifti denir. Benzer şekilde B ve  $HB^+$  da konjuge asit-baz çiftidir.

Brønsted-Lowry'nin asit-baz tanımı yalnızca sudaki çözeltiler için değil, proton içeren diğer çözücülerdeki veya gaz fazındaki tepkimeler içinde geçerlidir.

Asitler ve bazlar için kullanılan en önemli özellik asitlik veya bazlık kuvvetidir. Asitlik veya bazlık kuvveti iyonlaşma denge sabiti ile ilgili özelliktir. Tam olarak iyonlaşan asit veya bazlara kuvvetli asit veya baz denir. Kuvvetli asitlerin sudaki çözeltilerinin denge sabitinin sonsuz büyüklükte olduğu söylenebilir.

Herhangi bir asitin sudaki iyonlaşması,



denge denkleminde göre olur. Burada HA asiti, suyun  $H_3O^+$  asidi ile yarışmaktadır. HA asidi hidronyum iyonundan daha kuvvetli ise, denge  $H_3O^+$  oluşması yönünde ilerler ve asidin tümü iyonlaşır.

### 2.1.3. Lewis asit-baz tanımı

G.N.Lewis 1923 (Tunalı ve Özkar, 1993) yılında asitleri elektron çifti alan maddeler, bazları da elektron çifti veren maddeler olarak tanımlamıştır. Bu tanım kapsam olarak Brønsted-Lowry tanımından daha geniştir. Proton içermeyen bileşikler arasındaki tepkimeler de bu tanıma göre asit-baz tepkimeleridir. Ancak iki tanım arasında bir uyum vardır. Brønsted Lowry'ye göre asitler artı yüklü tanecik (proton) veren maddeler olduğu halde, Lewis'e göre asitler eksi yüklü tanecikler (elektron çifti) alan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Lewis sistemine göre karakteristik asit baz tepkimesine örnek olarak trialkilamin ile bor triflorür arasındaki tepkime verilebilir.



Trialkaminde azot atomu üzerinde ortaklanmamış bir elektron çifti vardır. Bor triflorürde ise bor atomu oktetini tamamlayamamıştır ve bir elektron çifti eksikliği vardır. Moleküller birleşirken azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti N-B kovalent bağının oluşmasında kullanılır. Tepkime sırasında azot atomu elektron verdiği için bu atomu içeren  $R_3N$  molekülü Lewis bazı, elektron alan B atomunu içeren  $BF_3$  molekülü de Lewis asitidir. Azot atomuna elektron veren anlamı da donör atom, bor atomuna da elektron alan anlamına akseptör atom denir.

Lewis asitlerinin üç tür olduğu söylenebilir:

1. Elektron çifti alabildiklerinden bütün katyonlar birer Lewis asitidirler.
2. Değerlik kabuğundan elektron noksanı olan ve koordinasyon sayısını arttırabilen merkez atomu içeren bileşikler Lewis asiti olarak davranır.

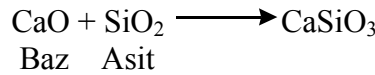
3. Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağı olan CO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> gibi moleküller Lewis asiti olarak davranır.

Lewis bazları içinde genel gruplamalar yapılabilir:

1. Bütün anyonlar Lewis bazıdır. Yük yoğunluğunun artması baz kuvvetini arttırır.
2. Su, alkol, eter gibi ortaklanmamış elektron çifti bulunan moleküller Lewis bazı olarak davranır.
3. Metal iyonları ile koordinat kovalent bağı oluşturabilen alken ve alkinler Lewis bazı olarak davranır.

#### 2.1.4. Lux–Flood asit–baz tanımı

Yüksek sıcaklık kimyasında kullanılmak üzere Lux 1939’da bir asit-baz tanımı önermiş ve bu asit-baz tanımı Flood tarafından 1947 yılında geliştirilmiştir. Lux–Flood tanımına göre, asitler oksit iyonu alan, bazlar da oksit iyonu veren maddelerdir (Kumar, et al., 1994).



Kalsiyum oksit ile silisyum dioksit arasındaki tepkimede kalsiyum oksit baz, silisyum dioksit asittir. Lux–Flood asidinin mutlaka bir oksit olması gerekmez, herhangi bir oksijenli bileşik de olabilir. Lewis tanımında olduğu gibi Lux – Flood tanımında da eksi yüklü bir parçacık veren madde baz olarak nitelendirilmektedir. Bu benzerlikten giderek asit ve baz tanımları halojenür, sülfür gibi diğer anyonların alınıp verilmesine göre de yapılabilir. Nitekim 1952 ile 1960 yılları arasında Gutmann ve arkadaşları, bazları klorür iyonu veren maddeler, asitleri de klorür iyonu alan maddeler olarak tanımlamıştır.

### 2.1.5. Usanovich asit–baz tanımı

Rus bilgini Usanovich 1939 yılında, Lewis'in asit–baz tanımını redoks Rus bilgini Usanovich 1939 yılında, Lewis'in asit–baz tanımını redoks tepkimelerini de kapsayacak şekilde genişletmiştir. Lewis'e göre asit ve bazlar, ortaklanmamış elektron çiftinin alınıp verilmesi esas alınarak tanımlanmaktadır. Bu kısıtlama kaldırıldığında tanım, bütün elektron alışverişlerine, dolayısıyla redoks tepkimelerine genişletilmiş olmaktadır. Usanovich'e göre asitler, katyon veren, anyon veya elektron alan maddelerdir. Bazlar da anyon veya elektron veren, katyon alan maddelerdir. Bu tanım, asit–baz tepkimelerini bütün kimyasal tepkimeleri içerecek şekilde genişlettiği için, birçok bilim adamı tarafından eleştirilmektedir (Tunalı ve Özkar, 1993).

### 2.2. Molekül orbitali kuramında asit-baz kavramı

Bütün bu tanımlarda artı veya eksi yüklü taneciklerin alınıp verilmesi esas alınmıştır. Artı yükün alınmasının elektron verilmesine, artı yükün verilmesinin de elektron alınmasına karşı geldiği düşünülürse asitler elektron alan, bazlarda elektron veren maddeler olarak tanımlanabilir. Bu tanımı molekül orbitali kuramı rahat bir şekilde açıklayabilmektedir. Bir maddenin asit olarak davranabilmesi için aldığı elektronları koyabileceği düşük enerjili boş bir orbitale sahip olması gerekir. Yani LUMO'su düşük enerjili maddeler asit olarak davranırlar.

Benzer şekilde bir maddenin baz olarak davranabilmesi için kolaylıkla verebileceği elektronlara sahip olması gerekir. Madde ancak yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden elektron verebileceğine göre, yüksek enerji dolu molekül orbitaline sahip olan maddeler baz olarak davranırlar. Yani HOMO' su yüksek enerjili maddeler bazdır. Örneğin  $BH_3$  molekülünde LUMO (Bor atomu üzerindeki bağ yapmayan boş molekül orbitali) düşük enerjili olduğu için, molekül elektron alabilir ve dolayısıyla asit olarak davranabilir.  $NH_3$  molekülü ise yüksek enerjili HOMO' ya (azot atomu üzerindeki bağ yapmayan dolu molekül orbitali) sahiptir ve gerektiğinde bu orbitaldeki elektronlarını vererek baz olarak davranır. Amonyak molekülünde LUMO

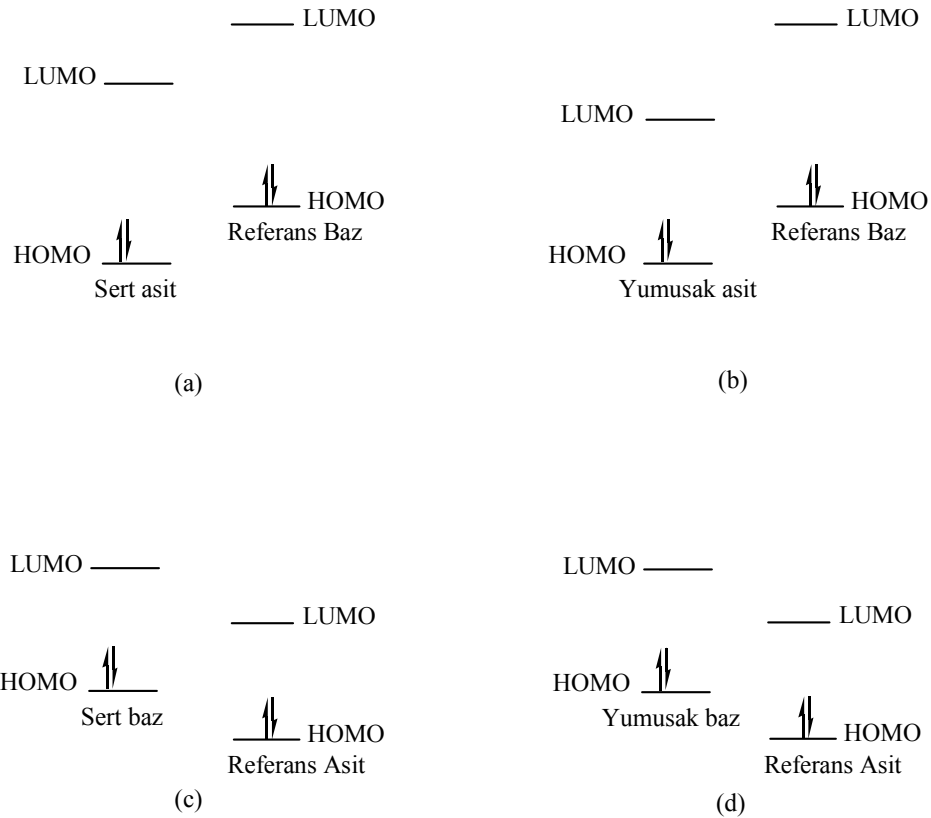
bağa karşı  $\sigma^*$  molekül orbitalidir ve enerjisi çok yüksektir. Amonyanın bu yüksek enerjili molekül orbitaline elektron alması çok fazla enerji gerektiren bir olay olduğundan, asit olarak etkimesi zordur. Maddelerin asitliği ve bazlığı HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjisine bağlıdır. Bir maddenin HOMO'su ne kadar yüksek enerjili ise, madde o kadar kuvvetli bazdır. LUMO ne kadar düşük enerjili ise, madde o kadar kuvvetli asittir.

Bütün maddelerde HOMO ve LUMO'nun bulunması, onların hem asit hem de baz olarak davranabilecekleri sonucunu doğurmaktadır. Gerçekten de maddeler ortama ve koşullara göre asit veya baz olarak etki edebilirler. Bir madde kuvvetli asit karşısında baz olarak davrandığı halde, kuvvetli baz karşısında asit olarak davranabilir. Örneğin  $\text{SnCl}_2$  molekülü  $\text{Cl}^-$  iyonuna karşı asit,  $\text{BH}_3$  molekülüne karşı baz olarak davranır. İlkinde kalay üzerindeki bağ yapmayan boş molekül orbitali (kalay atomunun molekül düzlemine dik 5p orbitali), ikincisinde de yine kalay üzerindeki bağ yapmayan dolu molekül orbitali ( $\text{sp}^3$  hibrit orbitali) kullanılır. Bir molekül bir maddeye karşı aynı anda hem asit, hem de baz olarak etkiyebilir. Buna en güzel örnek karbon monoksitin geçiş metallerine bağlanmasıdır. Karbon monoksit aynı geçiş metal atomuna hem asit hem de baz olarak bağlanmaktadır. İlkinde metale elektron verirken, ikincisinde metalden elektron almaktadır.

### 2.2.1. Lewis asit-baz etkileşimleri

Lewis asit-baz etkileşimleri, Klopman tarafından uygulanan sınır orbital tartışmasının doğrultusunda moleküler orbital temelleri ile açıklanabilir. Aşağıdaki şemada Lewis asit ve bazının sınır orbitalleri bir referans bileşik ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. (a)' da olduğu gibi, yüksek pozitif yük yoğunluğuna sahip asidik merkez içeren sert aside ilişkin HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark büyük olduğunda, referans bazın HOMO' sunda asidin yüksek enerjili LUMO' suna transfer olamayacağından burada çok zayıf kovalent bağlanma olasılığı vardır. Eğer baz da yüksek yük yoğunluğuna sahipse burada etkin bir şekilde elektrostatik etkileşim gerçekleşecek ve sert-sert yapısı oluşacaktır (Klopman, 1968). Fakat baz, düşük yüklü

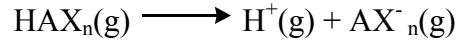
yumuşak bir baz ise az bir etkileşim olacağından daha az kararlı bir yapı söz konusudur. Diğer taraftan asit yumuşak bir asit ise LUMO' su düşük enerjilidir ve dolayısıyla asidin LUMO ve bazın HOMO enerji seviyeleri birbirine yakındır (b) (Klopman, 1974). Bu durumda bazdan aside elektron transferi ile kuvvetli kovalent etkileşimi meydana gelir. Burada yüksek yük yoğunluğu gerekli değildir ve oluşan yumuşak-yumuşak yapı kovalent bağlanma ile kararlılığını kazanır. (c) ve (d) de ise aynı durum bu kez bir referans asit ile sert ve yumuşak baz ile etkileşimi gösterilmiştir (Fleming, 1976).



### 2.3. Gaz Fazında Asit ve Bazlar

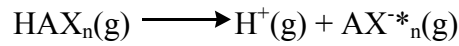
Gaz fazındaki tepkimelerde çözücünün etkisi söz konusu değildir. Bu bakımdan elde edilen sonuçlar, tepkimeye giren maddelerin kendilerine özgü özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Bir  $HAX_n$  asidi için yazılabilen



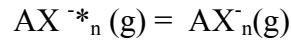


tepkimesinin entalpisi  $\text{HAX}_n$  asidinin iyonlarına ayrışma enerjisidir.  $\text{HAX}_n$  bileşiği kararlı bir bileşik olduğuna göre, iyonlarına ayrışması endotermik olmalıdır. Elektron ilgisine benzer şekilde, bir bazın gaz fazında proton ile birleşme tepkimesindeki entalpinin eksi işaretlisi bazın proton ilgisi olarak tanımlanır. Bu tanıma göre yukarıda verilen tepkimenin entalpisi aynı zamanda  $\text{AX}_n^-$  bazının proton ilgisidir.

$\text{HAX}_n$  asidinde yan grupların asit kuvvetine olan etkisini inceleyebilmek için yukarıda verilen tepkimenin iki basamakta yürüdüğünü düşünmenin yararı vardır. Birinci basamakta



asit proton kaybetmekte, ancak geri kalan anyon, yeni bir elektronik düzenlemeye girmeden dondurulmuş bir halde kalmaktadır.  $\text{AX}_n^{*-}$  halindeki iyon yüksek enerjili olup kararsızdır. Birinci basamaktaki bu tepkime elektrostatik çekme kuvvetinin yenilmesini gerektirdiğinden endotermiktir. İkinci basamakta,

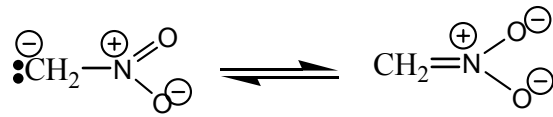


kararsız haldeki iyon yeni bir elektronik düzenlemeye uğramakta ve en düşük enerji kararlı hale dönüşmektedir. Bu basamağa gevşeme (relaksasyon) denir. Gevşeme basamakları ekzotermik olmak zorundadır. Bir asitin iyonlaşması olayında, endotermik olan birinci basamağın enerjisi ne kadar küçük, ekzotermik olan ikinci basamağın enerjisi ne kadar yüksek olursa bileşiğin proton vermesi o kadar kolaylaşır ve asitliği o kadar kuvvetli olur.

Floroform'da elektronegatifliği yüksek olan flor atomları merkezdeki karbon atomu üzerinde artı yük oluşturur. Buna göre bileşiğin kolaylıkla proton vermesi ve asitliğinin yüksek olması beklenir. Gerçekte  $\text{HCF}_3$  oldukça zayıf bir asittir. Merkezdeki karbon atomu üzerinde yüksek bir kısmi artı yükün olması, iyonlaşmanın ikinci basamağını kolaylaştırır ve dolayısıyla asit kuvvetini artırır. Ancak ikinci basamaktaki gevşeme enerjisi de küçüktür. Çünkü elektronegatifliği yüksek, çapı küçük flor

atomlarıyla yine çapı küçük merkez atomunda elektron göçü kolay değildir. Ekzotermik olan gevşeme enerjisinin küçük olması asit kuvvetini azaltıcı yönde etki eder.

Nitrometan ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) oldukça kuvvetli bir asittir. Bunun nedeni protonun kaybedilmesi sonucunda karbon üzerinde kalan ortaklanmamış elektron çiftinin gruptaki  $\pi^*$  orbitali vasıtasıyla kolaylıkla taşınmasıdır.

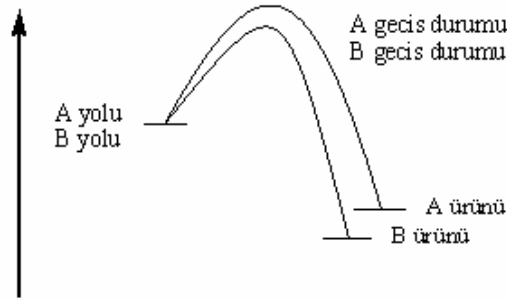


Ekzotermik gevşeme basamağının ağırlığının büyük olması nitrometanın asitliğini yükseltici yönde etki eder. Metil grubu elektron verici olarak bilinir. Merkez atomu üzerinde elektron yoğunluğunu arttıracığından protonun verilmesi güçleşir. Elektrostatik etkileşimle ilgili birinci basamağın enerjisini yükselteceğinden, metil grubunun bulunmasının asitliği azaltıcı yönde etki etmesi beklenir. Merkez atomunun kükürt olması halinde, metil grubunun asitliği azaltıcı etkisinin olduğu görülmektedir. Etil grubu da elektron verici olarak etki eder. Buna göre  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  ve  $\text{CH}_3\text{SH}$ 'nin  $\text{H}_2\text{S}$ 'den daha zayıf asit oldukları görülmektedir. Merkez atomunun oksijen olması halinde durum farklıdır  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ve  $\text{CH}_3\text{OH}$ 'nin  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan daha kuvvetli asit oldukları görülmektedir. Bunun nedeni, oksijen üzerindeki eksi yükün metil grubu üzerine kayabilmesi ve gevşeme enerjisinin yüksek olmasının asitliği yükseltici yönde etki etmesidir.  $\text{CH}_3\text{SH}$ 'de karbon ve kükürt atomlarının çok farklı büyüklükte olmaları nedeniyle baş kuantum sayıları farklı olan ilgili orbitallerin çakışması çok zayıftır. Sonuçta elektron göçü güç olacağından, gevşeme enerjisinin asitliği arttırıcı etkisi yetersiz kalmaktadır. Bu tartışma asitliğin veya proton verme olayının sadece elektrostatik etkileşim ile açıklanamayacağını göstermektedir.

#### 2.4. Sınır Orbitaleri (HOMO – LUMO)

Kimyasal reaktivite probleminde bir yaklaşım modeli oluşturmak üzere, basit ve tek adımlı bir reaksiyonla birleşmek üzere olan iki molekülü düşünelim. Başlangıç

maddelerinin ve olası ürünlerin enerjilerinin ne olduğunun genellikle çok iyi bilindiği kabul edilebilir.



**Şekil 2.1.** İki olası reaksiyon koordinatı boyunca enerji

İki molekülün karşılıklı reaktivitelerinin değerlendirilmesindeki sorunumuz, geçiş durumunun enerjisinin belirlenmesinde düğümlenmektedir. Coulson ve Longuet-Higgins (Coulson and Longuet-Higgins, 1947) tarafından geliştirilen "Pertürbasyon teorisi" (Dewar and Dougherty, 1975) bu noktada uygulanabilir. Her iki bileşenin moleküler orbitallerinin etkileşmesi bir diğeri üzerinde pertürbasyona (tedirginliğe) yol açar. Bu pertürbasyon iki ayrı orbital bir bağ oluşturmak üzere bir araya geldiğinde gözlenen bağ ve antibağ etkileşimlerinin aynısına neden olur. Bununla birlikte pertürbasyon arttıkça, teori böylesine büyük bir değişikliği açıklamakta zorlanır. Bu nedenle geçiş durumunun kavranması için doğrudan bir yol gözükmemekte, yine de reaksiyon koordinatında geçiş durumuna uzanan yolun (A ve B yolları) ilk kısmının eğimi kestirilebilmektedir. Geçiş durumu civarında beklenmedik birşeyler ortaya çıkmadığı takdirde de, eğimlerden, örneğin iki geçiş durumundan hangisine ulaşmanın daha kolay olduğu, kestirilebilecektir. Genellikle daha dik olan yol daha yüksek enerjili bir geçiş durumuna yol açar.

Şekil 2.1.'de gözlenen durum epeyce yaygındır. Yüksek enerjili bir geçiş durumu yine yüksek enerjili bir ürünü doğurmaktadır. Ne var ki bunun olmadığı veya

hangisinin daha yüksek enerjili ürüne yol açacağı bilinmediği pek çok durum vardır. Böylesi durumlarda reaksiyon koordinatının reaktant kısmını inceleyen pertürbasyon teorisi içinden çıkılmasını sağlar. A ve B ürünlerinin göreceli enerjilerinin bulunduğu durumlarda bile, iki geçiş durumunun düzeyinin açıklanmasında A ve B yollarının eğimleri üzerinde orbital etkileşimlerinin ne gibi sonuçlara yol açacağı gözönüne alınması gerekir. Geçiş durumunu reaksiyon koordinatının her iki yanındaki etkiler belirler. Önceleri Organik Kimyacılar daha ziyade ürünler üzerinde dikkatlerini yoğunlaştırmaktaydılar, ancak artık, reaksiyon koordinatının reaktantlar kısmının incelenmesine olanak tanıyan yöntemler ortaya çıkmıştır. Hammond postülatına göre ekzotermik bir reaksiyonun geçiş durumu reaktantımsı iken, endotermik reaksiyonlarda ürünümsüdür (Hammond, 1975). Bu nedenle sınır orbitallerinin ekzotermik reaksiyonlarda özellikle kuvvetli etkilere sahip olması beklenebilir.

## 2.5. Organik Bileşiklerin Asitlikleri ve Bazlıkları

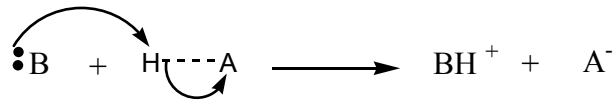
Günümüzde geniş kapsamlı bir organik kimya bilgi birikiminin oluşmasında ve bu dalda yoğun bilimsel çalışmaların sürdürülmesinde, modern elektronik teorilerin katkısı çok büyüktür.

Modern elektronik teorilerin yardımı ile organik kimyaya ilişkin bir çok alanda reaktivite ile moleküler yapı arasında korelasyon kurulması söz konusudur. Modern elektronik teorilerin ışığında, özellikle organik asitlerin ve bazların yapıları ile asitlik ve bazlık kuvvetleri arasında çok başarılı korelasyonlar kurulabilmektedir. Buna göre moleküler yapısı bilinen bir bileşiğin nedenli kuvvetli bir asit (veya baz) olacağı, modern elektronik teorilerin yardımı ile önceden kestirilebilir.

Bilindiği gibi asitlerin ve bazların çok değişik tanımları vardır. Bu tanımların en önemlilerinden biri daha önceden belirtildiği gibi Brønsted-Lowry tanımıdır. Bu tanıma göre proton verebilen bileşikler asit, proton kabul edebilen bileşikler ise baz olarak kabul edilirler. Brønsted-Lowry tanımının kapsamına giren asitlere “proton asitleri” denir.

### 2.5.1. Elektronegativitenin ve atom boyutlarının asitliğe ve bazlığa etkileri

Organik monoprotik asitleri H-A olarak ifade edersek, A atomunun elektronegativitesinin asitliği etkileyen en temel etkenlerin başında geldiğini belirtebiliriz. A atomunun elektronegativitesi ne kadar fazla ise, H-A bileşiklerine ilişkin asitlik o kadar fazla olacaktır. Zira A atomunun elektronegativitesi arttıkça, bağ polarizasyonu artacaktır. Farklı bir ifade ile H-A kovalent bağına ilişkin iyonik karakterin, A atomunun elektronegativitesindeki artışa koşut bir artış göstereceğini biliriz. Buna göre, H-A molekülünden baz görevini üstlenecek bir moleküle (B:), protonun aktarılmasının daha kolay gerçekleşeceğini



Örnek:

Molekül :	H-F	HO-H	H <sub>2</sub> N-H	H <sub>3</sub> C-H
pK <sub>a</sub> :	3,2	15,7	36	49
Hidrojenin bağlı olduğu atomun elektronegativitesi:	4,1	3,5	3,1	2,5

Diğer tarafta kükürt atomunun elektronegativitesinin 2,4 ve oksijen atomunun elektronegativitesinin 3,5 olmasına karşın, H<sub>2</sub>S sudan daha asidiktir. Benzer şekilde alkollere kıyasla tiyoller daha asidiktir.

	HS-H	HO-H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S-H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-H
pK <sub>a</sub> :	7	15,7	10,6	16

Bu durumun hidrojenin bağlı olduğu atomun büyüklüğünde veya farklı bir ifade ile polarizabilite yatkinlığının artışından kaynaklandığını belirtebiliriz. Hidrojenin bağlı olduğu atomun boyutları büyüdükçe (veya polarizabilitesi arttıkça) asitliğinin artması söz konusudur. Zira hidrojenin bağlı olduğu atom büyüdükçe H-A bağına ilişkin bağ enerjisi azalacaktır. Bu durum ise, H-A bağının heterolitik ayrışmasını yani asitliğini arttıracaktır.

### 2.5.2. Asitliği ve bazlığı etkileyen yapısal etkenler

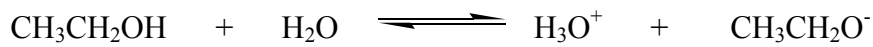
Temel yapıya bağlı olan gruptaki atomların konumları, özellikleri ve düzenlenmeleri asitliği ve bazlığı etkileyen temel etkenlerdir. Bu etkenler “yapısal etkenler olarak” bilinir. Asitliği ve bazlığı etkileyen temel yapısal etkenler beş ana sınıfta yer alırlar.

- Rezonans ( veya delokalizasyon veya konjugasyon ) etkileri,
- İndüktif etkileri,
- Hidrojen bağlanması etkileri,
- Hibritleşme etkileri ( Hibridizasyon ),
- Sterik etkiler,

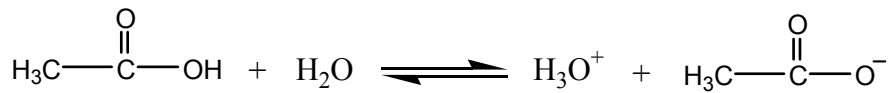
Gerçekte ise bu temel etkenler sadece asitlik ve bazlık için geçerli değildir. Yapısal etkenler diğer tüm bileşiklerin reaktivitelerini etkileyen faktörlerdir.

#### 2.5.2.1. Rezonans veya mezomerik etkiler

Rezonansın, asitlik üzerindeki etkilerini incelemek üzere alkollerin ve karboksilik asitlerin asitliklerini kıyaslayalım.



$$\text{pK}_a = 16$$



$$\text{pK}_a = 4,6$$

Görüldüğü gibi etanol ve etanoik asitte bir protonun ayrılması söz konusu olmasına karşın, etanoik asit etanolden yüz milyar kez daha asidiktir. Bu denli büyük bir asitlik farkı, bu bileşiklere ilişkin konjuge bazları kararlılıklarını farklı olmasından

kaynaklanır. Etoksi anyonun kararlılığını sağlayan özel bir etkenin olmamasına karşın, etanoat anyonun rezonans kararlılığı vardır.

### 2.5.2.2. İndüktif etkiler

İndüktif etki polar bir bağ veya grubun sigma bağları aracılığı ile komşu bağlara polarizasyon kazandırmasıdır. Eksi yüke sahip grup veya atomlarla eksi yükü reaktif merkeze doğru yönelmiş polar grupların, elektron itici ( $I^+$ ) indüktif etkileri vardır. Organik kimyada  $I^+$  indüktif etkiler gösteren grup veya atomların sayıları oldukça fazladır.

**Çizelge 2.1.** Organik kimyada indüktif etki gösteren ( $I^+$  ve  $I^-$ ) gruplar

$I^+$	$I^-$
-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>
-OCH <sub>3</sub>	-Cl ( $I^- > M^+$ )
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-Br ( $I^- > M^+$ )
-CH <sub>3</sub>	
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	

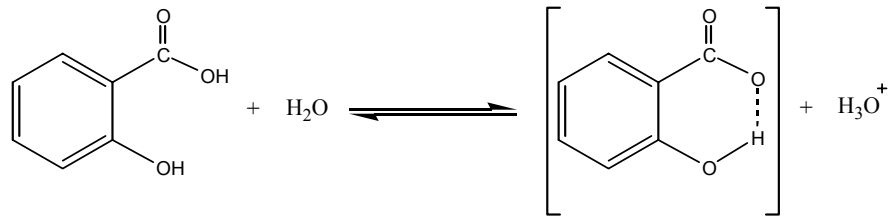
İndüktif olarak elektron çeken gruplar ( $I^-$ ) asitliği arttırırlarken bazikliğide azaltırlar. Asitlik açısından düşünüldüğünde, elektron çeken ( $I^-$ ) grup oluşan anyonun elektron yoğunluğunu kendi üzerine çekerek, elektron yoğunluğunu azaltır ve yapının karalı olmasını sağlar, dolayısı ile anyonun karalı olması asitliğin artması anlamına gelir. Baziklik açısından düşünüldüğünde, elektron çeken ( $I^-$ ) grup yukarıda anlatıldığı gibi anyonun elektron yoğunluğunu azaltacak dolayısı ile elektronların sunulabilirliğide azalacaktır, buda bazikliğin azalmasına anlamına gelmektedir.

Diğer taraftan, indüktif olarak elektron iten gruplar ( $I^+$ ) asitliği azaltırken bazlığı arttırırlar. Bu etki asitlik açısından düşünüldüğünde, elektron iten ( $I^+$ ) grup oluşan anyonun elektron yoğunluğunu daha da arttıracaktır, bu da anyonun kararsız olması dolayısı ile asitliğin azalmasına neden olacaktır. Baziklik açısından düşünüldüğünde ise,

elektron itici ( $I^+$ ) grup tarafından yapının elektron yoğunluğu daha da artacak, yani bir çift elektronun sunulabilirliği artacak dolayısı ile bazikliğide artacaktır.

### 2.5.2.3. Hidrojen bağlanması

Molekül içi H- bağlanması asitliği arttırıcı ve bazlığı ise azaltıcı etki gösterir. Bu etkiyi bir örnekle açıklayabiliriz;

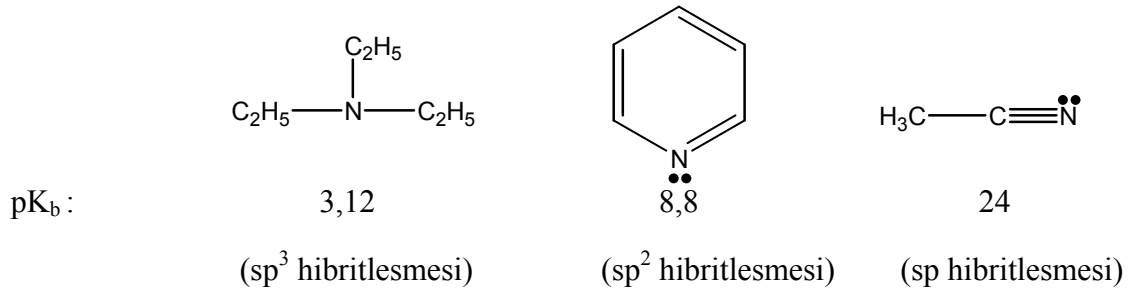


oluşan anyon, molekül içi H- bağlanmasından dolayı daha kararlı hale gelmiştir; sonuçta anyonun kararlı olması asitliğin artmasına neden olur. Baziklik açısından düşünüldüğünde molekül içi H- bağlanması elektron sunulabilirliğini engelleyeceğinden dolayı bazikliğin artmasına neden olur.

### 2.5.2.4. Hibridizasyon etkileri

Organik bir bazın bazikliği, ortaklanmamış elektron çiftinin  $sp^3$ ,  $sp^2$  veya  $sp$  hibrit orbitallerinde yer almasına göre değişir. Ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitallere ilişkin s karakteri arttıkça baziklik azalır. Buna göre ortaklanmamış elektron çiftinin  $sp^3$  hibrit orbitallerde yer alması durumunda baziklik en fazla;  $sp^2$  hibrit orbitallerde yer alması durumunda baziklik daha az ve  $sp$  hibrit orbitallerde yer alması durumunda baziklik en az olacaktır. Bilindiği gibi orbitallerde s karakteri arttıkça bu orbitale ilişkin elektronların daha sıkı bir şekilde tutulmaları söz konusudur. Ortaklanmamış elektron çiftinin merkez atom tarafından daha sıkı tutulması ise, bu elektronların proton veya Lewis asitleri ile bağ kurabilme yatkınlıklarını yani bazikliklerini azaltacaktır. Bu durumu örneklemek üzere alifatik üçüncül bir amin ile piridinin ve nitrillerin bazlıklarını kıyaslayalım,

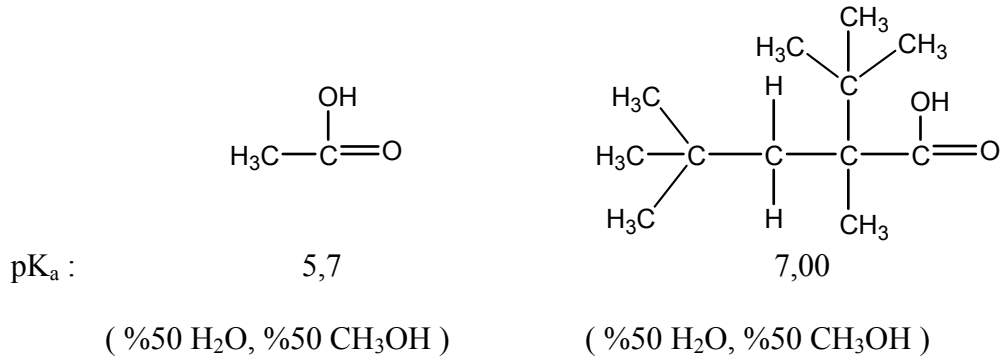




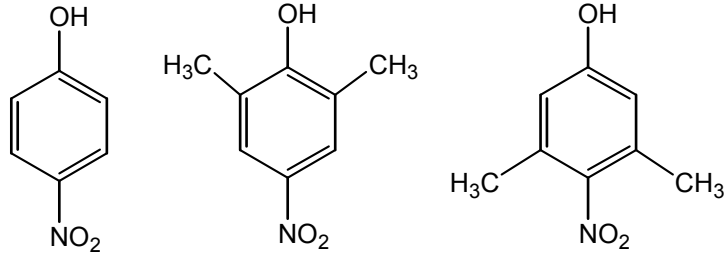
verilen pK<sub>b</sub> değerlerinden anlaşılacağı gibi en bazik olan sp<sup>3</sup> hibritleşmiş üçüncül amin iken en az baziklik sp hibritleşmiş nitrildir. Asitlik açısından düşünüldüğünde en fazla asitliği sp hibritleşmiş nitrilde, en az asitliğin ise, sp<sup>3</sup> hibritleşmiş üçüncül aminde olduğunu söyleyebiliriz.

#### 2.5.2.5. Sterik etkiler

Proton asit-baz reaksiyonları sterik etkilere çok duyarlı değildir. Protonun son derece küçük bir iyon olması nedeniyle, bir molekülden ayrılarak bir ikinci moleküle bağlanması her iki molekül açısından önemli bir hacim değişikliğine neden olmaz. Bu durumda bir bileşiğin birincil, ikincil ve üçüncül olmaları durumundaki asitlik ve bazlıklarının birbirine yakın olduklarını söyleyebiliriz. Ancak sterik yönden oldukça engelli bir bileşikte, protonun ayrılması sonunda oluşan anyonun çözücü molekülleri tarafından iyi solvatize edilememesinden kaynaklanan, dolaylı bir sterik etkide asitlik oldukça azalma gösterir.



Sterik etkinin asit ve bazların kuvvetlerini etkilemelerinin bir diğer dolaylı yolu da rezonansı engellemeleridir (Öğretir ve Demirayak, 1985; Zor, 1988).



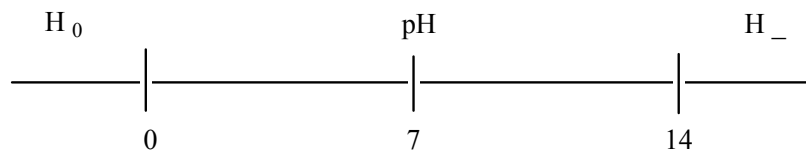
pK<sub>a</sub> :                      7,14                      7,20                      8,2

## 2.6. Asitlik Sabitleri ve Asitlik Fonksiyonları

Asitlik sabitleri, çözeltilerdeki maddelerin proton kaybetme veya kazanma eğilimlerini belirtir. Bir asit veya bazın kuvvetinin ölçüsünü ifade eden asitlik sabiti “K<sub>a</sub>” veya bu sabitin eksi logaritması “pK<sub>a</sub>” ile tanımlanır.

### 2.6.1. Asitlik fonksiyonları

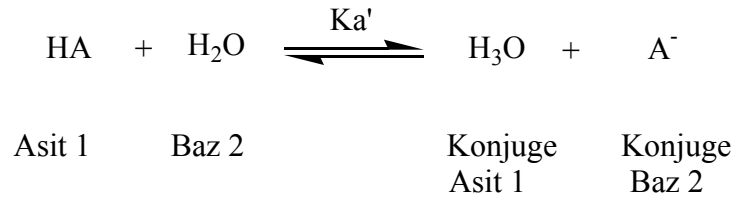
Seyreltik çözeltilerde asitlik ölçüsü olarak kullanılan pH değerleri, sıfır ile ondört arasındadır. Örneğin 0,1 N hidroklorik asit çözeltisinin pH değeri birdir. Ancak daha derişik çözeltiler için pH değerlerinden söz edilemez. Aynı durum baz çözeltileri için de geçerlidir. pH dışında kalan bu bölgelerde, asitlik ve bazlık ölçüsü olarak bazı asitlik fonksiyonları geliştirilmiştir. Bunlardan en tanınmış olanları H<sub>0</sub> ve H<sub>-</sub> fonksiyonlarıdır.



H<sub>0</sub> fonksiyonu üzerinde ilk çalışmayı Hammett ve Deyrup yapmışlardır (Rochester, et al., 1971). Nitroanilinler gibi zayıf organik baz serisinin, değişik asit

çözeltilerindeki protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanması esasına dayanan bu yöntem, kısaca şöyle özetlenebilir.

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



$$K_a' = \frac{[\text{H}_3\text{O}][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.2)$$

Suyun baz görevini üstlenen bileşik olmasının yanı sıra, aynı zamanda çözücü olması söz konusudur. Bu nedenle suyun derişiminin (55,5 M) sabit kaldığını varsaymak çok gerçekçi bir varsayım olacaktır. Buna göre bir organik bileşğin asitlik sabiti  $K_a$ , ayrışmaya ilişkin denge sabiti suyun derişimini içine alan bir sabittir.

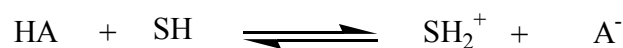
$$K_a = K_a'[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.3)$$

Bir asite ilişkin asitlik sabitinin ( $K_a$ ) sayısal değeri ne kadar büyükse, asitlik o kadar fazladır. Bir asitin kuvveti  $\text{p}K_a$  ile de ifade edilebilir.

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (2.4)$$

Bir asite ilişkin  $\text{p}K_a$ 'nın sayısal değeri ne kadar küçük ise asitlik o kadar fazladır.

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



$$K_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{SH_2^+}}{a_{HA}} \quad \dots \quad (2.5)$$

elde edilir. Burada a, aktifliği ifade eder. Aktivite, konsantrasyon (c) ile aktiflik sabitinin ( $\gamma$ ) çarpımına eşittir.

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

$$K_a = a_{SH_2^+} \frac{[A^-] \gamma_{A^-}}{[HA] \gamma_{HA}} \quad (2.6)$$

elde edilir. Eşitlik 2.6 da

$$H_x = a_{SH_2^+} \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad (2.7)$$

olarak alınırsa 2.6 eşitliği,

$$K_a = H_x \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8 halini alır.  $H_x$  bir asitlik fonksiyonudur.

Seyreltik çözeltilerde aktiflik sabiti bire eşit alınabilir. Bu durumda (3.6) eşitliği,  $[SH_2^+] = [H^+]$  alınarak,

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9 şekline gelir.

Eşitlik 2.9'un logaritması alınarak düzenlenirse,

$$-\log K_a = -\log[H^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2.10)$$

$$pKa = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (2.11)$$

pH =  $H_0$  alınırsa,

$$pK_a = H_0 + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (2.12)$$

şeklini alır.

$pK_a$  değeri bilinen p-nitroanilin'in artan asitliklerdeki protonlanması, yani  $[HA] / [A^-]$  oranları saptanmış, oran çok yükselince aynı seriden daha az bazik bir nitroanilin türevi önceki indikatörün yerini almıştır. Yeni indikatörün  $pK_a$  değeri bir önceki indikatör yardımı ile elde edilmiş olan  $H_0$  değerlerini veren çözeltilerde  $[HA] / [A^-]$  oranlarının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Kuvvetli bazik bölgedeki asitlik fonksiyonu  $H_0$  değerlerinin elde edilmesi için indikatör olarak indoller ve fluorenler kullanılmıştır (Rochester, et al., 1971).

Eşitlik 2.12 ye göre  $\log [HA] / [A^-]$  ile  $H_0$  arasında çizilen grafiğin eğimi birdir.  $[HA] = [A^-]$  olan noktada  $pK_a = H_0$  olacağından, herhangi bir maddenin  $pK_a$ 'sı hesaplanabilir.

Bu duruma uyan maddelere Hammett bazı adı verilir. Diğer asitlik fonksiyonları ile  $[HA] / [A^-]$  grafiğinin eğimi birden küçük veya büyük olabilir. Yates, bütün diğer asitlik fonksiyonları ile  $H_0$  arasında ;

$$H_x = m.H_0 \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13 şeklinde bir ilişkinin bulunduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının  $H_0 = 0$  noktasından geçtiğini saptamıştır. Bu yüzden Hammett bazı dışında kalan bazlar,  $\log [HA] / [A^-]$  değerlerine karşı çizilen  $H_0$  grafiğinde;  $\log [HA] / [A^-] = 0$  değerleri  $pK_a$  yerine yarı protonlanma değerleri verilir. Bu,  $H_0^{1/2}$  ile gösterilir. Buna göre  $pK_a$  değeri Eşitlik 2.14 ile hesaplanabilir.

$$pK_a = m.H_0^{1/2} \quad (2.14)$$

**Çizelge 2.2.** Hammett asitlik fonksiyonlarının yaklaşık değerleri

% (w/w)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		% (w/w)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		% (w/w)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	H <sub>0</sub>		H <sub>0</sub>		H <sub>0</sub>
0,0049	3,03	10	-0,31	60	-4,46
0,0131	2,51	15	-0,66	64	-4,95
0,0590	1,99	20	-1,01	68	-5,50
0,2480	1,43	25	-1,37	72	-6,10
0,6120	1,06	30	-1,72	76	-6,71
2,2600	0,48	35	-2,06	80	-7,34
5,1000	0,09	40	-2,41	84	-7,97
8,3000	-0,23	45	-2,85	88	-8,61
9,1000	-0,27	50	-3,38	92	-9,29
-	-	55	-3,91	96	-10,03

## 2.7. H<sub>-</sub> Fonksiyon

Güçlü bazik çözeltiler, asitleri iyonize edebilme kabiliyeti ile kararlı olarak tanımlanabilirler. Güçlü bazik çözeltiler 0,1 M sulu alkali metal hidroksit çözeltilerinden daha büyük olan çözeltilerdir (Çizelge 2.3). Hammett önce uygun asitlik fonksiyonunu, bu çözeltilerin zayıf asitlerini iyonize etmeleri için ve yakın bağ kabiliyetlerini ölçmek için açıklamıştır. Bu da;



ve asitlik fonksiyonunda şu şekilde tanımlanmıştır:

$$H_- = pK_a - \log\left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}\right)$$

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

$$H_- = -\log (a_{\text{H}} + f_{\text{A}}/ f_{\text{HA}})$$

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

$H_-$  fonksiyonu çözültinin kabiliyetini ölçmede, zayıf asitten bir protonun hareket ettirilmesiyle, kinetik ve mekanik çalışmaların sorgulanmasına, çözültülerin fizikokimyasal kompozisyonlarının araştırılmasına yardımcı olur (Albert and Serjeant, 1971).

### 2.7.1. $H_-$ fonksiyonun ölçümü

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

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{HA}} \quad (2.15)$$

$\epsilon$  = Kısmen iyonize olmuş indikatörün sönüm katsayısı

$\epsilon_{HA}$  = Tamamen anyonize olmuş indikatörün sönüm katsayısı

$\epsilon_A$  = Tamamen iyonize olmuş indikatörün sönüm katsayısı

Eğer iyonize olmamış asit, seçilen dalga boyunda ihmal edilebilir bir absorpsiyona sahip ise, yukarıdaki bağıntı basitleşir. Tabii ki konsantrasyonların düşük

seviyede olması Beer-Lambert kanunu için gerekmektedir. Burada iki önemli faktör incelenmelidir. Çalışma halindeyken tamamlanmış iyonize forma ulaşamayabilir. Bu sönme katsayısı  $\epsilon_A$  şu bağıntı ile açıklanabilir.

$$(\epsilon - \epsilon_{HA})^{-1} = (\epsilon_A - \epsilon)^{-1} + [bK_e(\epsilon - \epsilon_{HA})]^{-1} \quad (2.16)$$

Burdaki  $b$ ; alkoksit konsantrasyonu,  $K_e$  ise denge katsayısını ifade eder.

Bazların sulu çözeltileri için  $H_+$  fonksiyonu değeri Schwarzenbach ve Sulzberger'e göre özel bir teknik ve indikatörler kullanılarak elde edilmiş olan ölçüm değerleridir. Değerler tiyoasetamid iyonizasyona bağlı olarak çıkmıştır. Parantez içindeki değerler p-nitroanilin iyonizasyonuna bağlı olarak elde edilmiştir (Albert and Serjeant, 1971).



**Çizelge 2.3.** Bazların sulu çözeltilerdeki fonksiyonları

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

\*<sup>0</sup>C cinsinden sıcaklık değerleri

\*\*Parantez içindeki değerler p-nitroanilin'in iyonizasyonu temel alınır.

## 2.8. Heteroaromatik Moleküllerde Sübstitüent Etkisi

Aromatik veya heteroaromatik moleküllerin bir kısmındaki değişikliğin reaksiyona olan etkisine sübstitüent etkisi adı verilir. Bir sübstitüent'in komşu atomlara olan etkisini üç şekilde düşünebiliriz: Bunlardan ilki,  $\sigma$  bağları aracılığıyla etkin olan elektron çekici (-I) veya elektron itici (+I) indüktif etkiler; ikincisi  $\pi$  bağları aracılığıyla

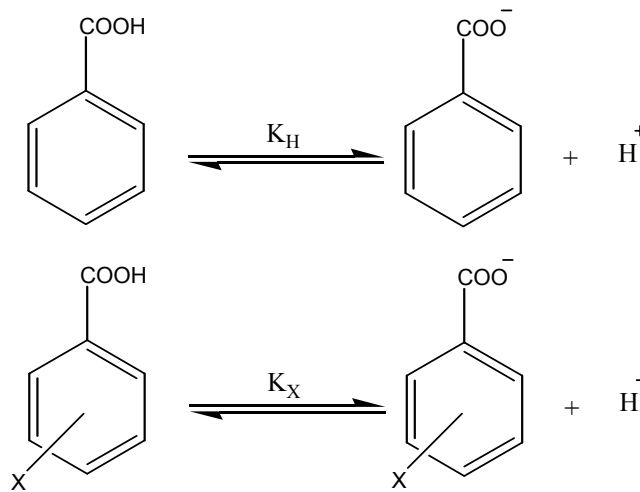
etkin olan elektron çekici (-M) veya elektron itici (+M) rezonans etkileridir. Bunlardan başka bir diğer süstitüent etkisi ise, süstitüentlerin büyüklüğü ve geometrisinden kaynaklanan sterik etkidir. Bilindiği gibi asetik asitin  $\alpha$ -hidrojenleri, siyano, halo, nitro gibi elektron çekici (-I) süstitüentlerle değiştirildiğinde asitliğin artması ve aksine elektron itici (+I) süstitüentlerle değiştirildiğinde asitliğin azalması, indüktif etkinin reaktiviteye olan katkısını açıklayan en klasik örnektir. Reaksiyon mekanizması bilinen birçok reaksiyon için, süstitüent etkisinin reaktiviteye olan katkısı önceden tahmin edilebilir. Hatta süstitüentlerin kısmi elektron itme ve çekme yetenekleriyle reaktivite arasında kantitatif bir korelasyon kurulabilir. Bu tür bir korelasyonun varlığı ilk kez Louis P. Hammett tarafından ortaya atılmıştır.

## 2.9. Hammett Eşitliği

Hammett 25°C sıcaklıkta sulu çözelti içindeki benzoik asitin iyonizasyonunu standart reaksiyon olarak kabul etmiş ve farklı süstitüentler için pKa değerlerini saptamıştır (Şema 2.1).

Bu şekilde Hammett, süstitüent etkilerini kantitatif olarak eşitlik (2.17)'te belirtildiği gibi tanımlamış ve her bir süstitüent için  $\sigma_x$  değerlerini hesaplamıştır.

$$\log \frac{K_x}{K_H} = \sigma_x \quad (2.17)$$



**Şema 2.1.** Benzoik asitin iyonizasyonu

Hammett ayrıca, herhangi bir başka reaksiyon için beklenen süstitüent etkisinin, benzoik asit için elde edilen  $\sigma_x$  değerleriyle orantılı olduğunu varsayarak, Hammett denklemi olarak bilinen (2.18) eşitliğini ileri sürmüştür (Yates and Stevens, 1965).

$$\log ( K_X / K_H ) \text{ herhangi bir denge reaksiyon için} = \rho \cdot \log ( K_X / K_H )_{\text{benzoik asit}} \quad (2.18)$$

$$\sigma = (\log K_X / K_H)_{\text{benzoik asit için}}$$

Reaksiyon standart serbest enerjisi ile denge sabiti arasındaki ilişki eşitlik 2.18 deki gibi olduğundan,

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= - RT \ln K \\ \log K &= - \Delta G^0 / 2,303 \cdot RT \end{aligned} \quad (2.19)$$

Hammett bağıntısı ikinci bir yaklaşımla,

$$\begin{aligned} \log K_X &= - \Delta G_X^0 / 2,303 \cdot RT \\ \log K_H &= - \Delta G_H^0 / 2,303 \cdot RT \\ \log (K_X / K_H) &= - (\Delta G_X^0 - \Delta G_H^0) / 2,303 \cdot RT \end{aligned} \quad (2.20)$$

haline getirilir. Herhangi bir reaksiyon için bir süstitüentin neden olacağı serbest enerji farkı  $(\Delta G_X^0 - \Delta G_H^0)$  bir diğer reaksiyondaki serbest enerji farkı ile orantılıdır yorumu yapılabilir. Hammett bağıntısı, bu yaklaşımla ele alındığında doğrusal serbest enerji bağıntısı olarak adlandırılır (Eşitlik 3.19).

$$\begin{aligned} -(\Delta G_X^0 - \Delta G_H^0) / 2,303 \cdot RT &= \rho \cdot \log (K_X / K_H)_{\text{benzoik asit}} \\ -(\Delta G_X^0 - \Delta G_H^0) / 2,303 \cdot RT &= \rho \cdot \sigma_x \end{aligned} \quad (2.21)$$

Benzer şekilde reaksiyon hız sabitleri ile süstitüent etkileri arasında kantitatif bir korelasyon kurulabilir. Bu durumda hız sabitleri ile aktivasyon enerjilerinin doğrusal serbest enerji bağıntısı gösterdikleri varsayılır.

$$\begin{aligned} \log ( K_X / K_H ) &= - (\Delta G_X^\# - \Delta G_H^\#) / 2,303 \cdot RT \\ -(\Delta G_X^\# - \Delta G_H^\#) / 2,303 \cdot RT &= \rho \cdot \sigma_x \end{aligned} \quad (2.22)$$

Hammett denklemi, doğrusal serbest enerji bağıntısını ortaya koyan ilk denklem olmakla beraber, günümüzde, benzer bağıntılar olduğu da bilinmektedir.

## 2.10. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları

Asitlik sabitlerinin uygulandığı alanlar oldukça geniştir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi, girebileceği reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asitlik sabitleri, bir molekülde bulunan iyonlaşabilen grupların varlığını ve özelliklerini saptamak için kullanılmış, fakat bu uygulama modern yapı aydınlatma yöntemlerinin yaygınlaşmasından sonra azalmıştır (Coochson, 1974). Asitlik sabitleri, asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün stereokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerinde kullanılmaktadır (Brown, et al., 1955; Chilton and Stenlake, 1962). Organik reaksiyonlarda elektrofilik veya nükleofilik atağın yönü ve kuvveti, ara ürünlerin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında yararlı bilgiler verirler (Johnson, 1973). Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinden yararlanılmaktadır (Frey, et al., 1971).

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

İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği göstermesi nedeni ile, ilaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınımı ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'ı ile ilgilidir (Öğretir, Demirayak, 1985; Öğretir, 1979; Güven, YL.Tezi).

## **2.11. Asitlik – Bazlık Ölçümünde Kullanılan Deneysel Yöntemler**

Asitlik-bazlık ölçümlerinde günümüzde birçok deneysel yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler potansiyometrik titrasyon, raman ve NMR spektroskopik yöntemi, UV – görünür bölge spektrofotometrik ve Çözünürlük yöntemleridir.

### **2.11.1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi**

Ölçümde çok madde gerektirmesine rağmen, çalışmaların kısa zaman alması nedeni ile çok kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli, referans elektrodu ile indikatör elektrodu arasındaki potansiyel farkının ölçülmesine ve bu ölçümler kullanılarak çeşitli grafiksel hesaplamalarla titrasyonun dönüm noktasının bulunmasına dayanır. Günümüzde bu titrasyonlarda hem referans hem de indikatör elektrodu bünyesinde bulunduran kombine cam elektrodlar kullanılmaktadır. Ancak cam elektrodun pH = 2–11 aralığının altındaki ve üstündeki değerlerde sapmalar göstermesi nedeniyle bu bölgenin dışında kalan kuvvetli asit ve kuvvetli baz bölgelerinde yapılan çalışmalarda potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmamaktadır.

### **2.11.2. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler**

Bu yöntemler, çok madde gerektirmeleri ve duyarlılıklarının düşük olması nedeniyle çok kullanılmayan yöntemlerdir.

### **2.11.3. Ultraviyole – görünür bölge spektrofotometrik yöntem**

Spektroskopik yöntemler arasında en çok kullanılan ve en duyarlı olanı UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntemdir. Çok zaman almasına rağmen, az madde gerektirmesi duyarlılığının yüksek olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir.

Bu yöntemle bütün pH bölgesinde ve  $-8$ 'e kadar uzanan  $H_0$  ve  $H_-$  alanlarında çalışılabilir. Bir maddenin asitlik sabitinin UV-görünür bölge spektrofotometresiyle saptanabilmesi için maddenin moleküler türü ile iyonlaşmış türünün spektrumlarının farklı olması gerekir. Yöntem moleküler türün iyonlaşmış türe oranının saptanmasına dayanır. Bu yöntem şöyle özetlenebilir: Zayıf bir HA asitinin iyonlaşması eşitlik (2.12)'deki gibi yazılır. Bu eşitlikte  $H_0$ , bir asitlik fonksiyonudur. İndikatör olarak primer aminleri kullanan, Hammett ve Deyrup kuvvetli asit çözeltilerinin asidik ölçü birim cetvelini düzenlemişlerdir. Bu cetvele göre; örneğin %60  $H_2SO_4$   $H_0 = -4,37$ , % 99  $H_2SO_4$   $H_0 = -10,94$  değerlerine eşdeğerdir.

Eşitlik 2.12 den anlaşılacağı gibi,  $\log I = [HA]/[A^-]$  ile  $H_0$  arasında çizilecek bir grafik, eğimi  $m=1$  olan bir doğru verir ve  $\log I=0$  olduğu noktada  $pK_a = H_0$  olacağından herhangi bir organik maddenin  $pK_a$ ' sı bulunabilir.

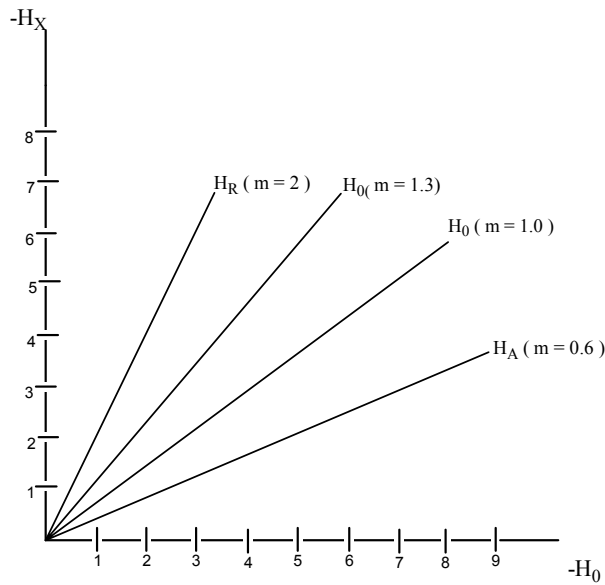
Daha sonraki çalışmalarda sadece  $H_0$  fonksiyonun tek asit fonksiyonu olmadığı, değişik indikatörlerin değişik asit fonksiyonları görülmüştür. Bu değerler için  $m = 1$  yerine daha küçük veya daha büyük değerler bulunmuştur. Triarilkarbinoller için  $H_R$ , tersiyer aromatik aminler için  $H_0$ , amidler için  $H_A$ , indoller için  $H_I$  asitlik fonksiyonları tayin edilmiştir (Bowden, 1966; Schwazzenbach and Sulzburg, 1944; Deno and Schhrieshesheim, 1955; Vates and Stevens, 1965; Hinmon and Long, 1964). Yates (Yates and Stevens, 1965) diğer bütün asitlik fonksiyonları ile  $H_0$  arasında, eşitlik (2.23)'deki gibi bir ilgi olduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının  $H_0 = 0$  noktasından geçtiği ortaya atmıştır. Bu yüzden baz Hammett bazı olmadıkça logaritma I değerlerinin  $H_0$  asidik fonksiyonuna karşı çizilecek grafiği  $\log I=0$  değerinde  $pK_a$ 'yı değil yarı protonlanma değerini ( $H^{1/2}$ ) verir. Böylece daha geniş kapsamlı bir eşitlik elde edilmiştir.

$$pK_a = H_0 + \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (2.23)$$

$$\log I = m.(H_0^{1/2} - H_0) \quad (2.24)$$

Buradan da  $pK_a = m . H_0^{1/2}$  elde edilir ve  $m$  değerinin her asitlik fonksiyonu için değişik olmasının nedeni, çeşitli indikatör serisindeki aktiflik katsayılarının değişik

olması ve katyonlarının farklı ölçümlerde solvasyona uğramasıdır. Örneğin, triarilmetanol protonlandığı zaman meydana gelen pozitif yük aril halkalar üzerinde delokalize olmuştur. Halbuki anilinyum katyonunda böyle bir olanak yoktur. Dolayısıyla triarilmetanol için eğim  $m=2$  bulunmuştur. Genellikle eğimleri  $m=0,85 - 1,15$  arasında olan bazlar “ Hammett Bazları ” olarak kabul edilir. Bu bakımdan  $H_0$ 'ın tayin edilmesi kadar  $m$ 'nin de tayin edilmesi önemlidir.



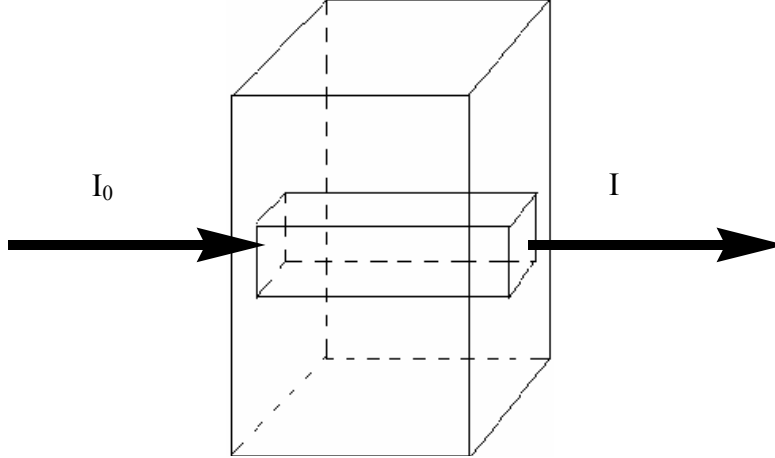
**Şekil 2.2.**  $H_X$ - $H_0$  grafiği

Araştırmalar bu kadarla kalmamış, asitlik fonksiyonlarının sıcaklık ile nasıl değiştiği de incelenmiştir. Shapiro  $H_0$  fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığını incelemiş ve sülfirik asidin proton verme yeteneğinin sıcaklık ile düştüğünü saptamıştır (Albert and Serjeant, 1971). Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajıda ortamın etkisini göz önüne alması ve ortam etkisi hesabı ile gerçek  $pK_a$ 'nın saptanmasını sağlamasıdır(Shapiro, et al., 1969).

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

## 2.12. Lambert Yasası

Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının, ışımının şiddetinden bağımsız olduğunu ifade eden bağıntıdır (Şekil 2.7) (Erdik, 2002)



Şekil 2.3. Işığın maddeden geçişi

$I_0$  : Maddeye giren ışığın şiddeti

$I$  : Maddeden çıkan ışığın şiddeti

$b$  : cm cinsinden maddenin kalınlığı

$dn$  : Işığın geçtiği yol üzerindeki absorbe eden molekül sayısı

$n$  : Işığın şiddeti  $I_0$ 'dan  $I$ 'ya düşüncüye kadar  $1 \text{ cm}^2$  kesitli ışık demetinin geçtiği yoldaki molekül sayısı

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

$$-dl/db = kI \quad (2.25)$$

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



$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k \int_{I_0}^b db$$

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

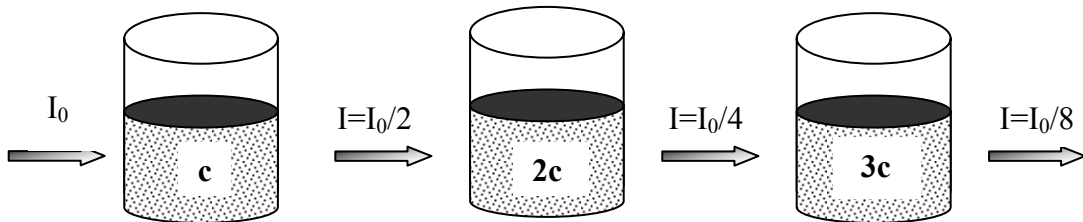
$$K = \frac{k}{2.303}$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -K.b \quad (2.26)$$

şeklinde Lambert denkliği elde edilir.

### 2.13. Beer Yasası

Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır. Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağılıdır (Şekil 2.4) (Erdik, 2002).



**Şekil 2.4.** Beer kanununun şematik olarak gösterilmesi. I<sub>0</sub> ışın demeti şiddetinin logaritmik olarak azalması(Gündüz, 2002).

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

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

olur. Bu diferansiyel denkleminin integrasyonundan,

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k' \int_{I_0}^N dn$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k' N \quad (2.27)$$

bulunur. S cm<sup>2</sup> kesitli bir ışık demeti için,

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

N.S = b.c alınarak,

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k' b.c \text{ elde edilir.} \quad (2.28)$$

b: ışığın kestiği kesit

c: konsantrasyon

Beer kanununa göre atını madde için tabaka kalınlığı b sabit tutulduğunda, absorpsiyon konsantrasyonunun (g/lt)logaritması ile doğru orantılıdır.

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

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot b \cdot c \quad \text{ve}$$

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

$$\varepsilon = \frac{A}{b.c} \quad (2.29)$$

$\varepsilon$  = sönüm katsayısı (ektiksiyon katsayısı)

$\varepsilon$  maddenin bir özelliğidir, A ise çözeltinin bir özelliği olup tabaka kalınlığı ve konsantrasyonla değişmektedir (Özcan ve Dölen, 1976).

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

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

$$\varepsilon = \frac{A}{b.M} \quad : \text{molar ekstiksiyon(sönüm) katsayısı}$$

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

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

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

Lambert-Beer kurallarının her iki türünde uyduğu varsayılarak,

$$A = A_i + A_m \quad (2.30)$$

A : Maddenin seçilen dalga boyundaki soğurması

$A_i$  : İyonize türün soğurması

$A_m$  : Moleküler türün soğurması

Lambert-Beer eşitliğinde A'nın değeri Eşitlik 2.28'de verilmiştir.

$$A = \varepsilon . b . c \quad (2.31)$$

$\varepsilon$  : Molar soğurma katsayısı

b : Ölçümün yapılacağı çözeltinin kalınlığı

c : Çözelti'nin derişimi (molarite)

İyonlaşan kısım  $F_i$  olursa, iyonlaşan türün derişimi  $c.F_i$ ' dir. Böylece iyonlaşan kısmın soğurması Eşitlik 2.32 ile verilebilir.

$$A_i = \varepsilon_i . F_i . b . c \quad (2.32)$$

Aynı eşitlik, moleküler tür içinde yazılıp,

$$A_m = \varepsilon_m . F_m . b . c \quad (2.33)$$

Eşitlik 2.27'de yerine konulursa, Eşitlik 2.31 elde edilir.

$$\begin{aligned} \varepsilon . b . c &= \varepsilon_i . F_i . b . c + \varepsilon_m . F_m . b . c \\ \varepsilon &= \varepsilon_i . F_i + \varepsilon_m . F_m \end{aligned} \quad (2.34)$$

Asitlik sabiti saptanacak olan madde için denge sabiti yazılıp düzenlenirse,

$$[BH^+] = \frac{1}{K_a} [H_3O^+] [B] \quad \text{ve} \quad [B] = K_a \frac{[BH^+]}{[H_3O^+]}$$

elde edilir.

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

eşitliklerinde önce  $[BH^+]$  yerine koyularak Eşitlik 2.31 yazılıp düzenlenirse Eşitlik 2.33 elde edilir.

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

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

$$H^+ (\varepsilon - \varepsilon_i) = K_a (\varepsilon_m - \varepsilon) \quad (2.35)$$

Elde edilen son eşitliğin logaritması alınarak düzenlenirse,

$$pH = pK_a + \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon} \quad (2.36)$$

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

## **2.14. Asitlik Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Bilgisayar Hesaplama Yöntemleri**

### **2.14.1. Teorik hesaplama yöntemleri**

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin bir çok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanmıştır. Hatta bu hesaplamalar ile şimdiye kadar elde edilmemiş veya edilememiş ve gerçek koşullarda var olamayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir.

Bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları, vb. bir çok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bu tür verilerin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan bir çok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilir. Ayrıca bir alkanın perisiklik oluşum ısısının deneysel yöntem ile hesaplanması uzun ve oldukça zor bir iş olup büyük bir deneysel duyarlılık ve örnek saflığı gerektirir. En hassas deneysel çalışmalarda bile elde edilen değerlerin doğruluğunun kişinin gözlem ve hassasiyeti doğrultusunda olacaktır. Reaksiyon ortamında oluşabilecek yan ürünlerin varlığı sonuçların güvenilirliğini daha da azaltacaktır. Ayrıca böyle bir çalışmanın maliyeti kıyaslanacak olursa, bilgisayarla birkaç dakika bilgisayar (computer) süresi ile birkaç dakika data hazırlama ile sonuçlanacaktır. Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları almak oldukça kolaydır. Fakat hiçbir zaman teorik hesaplama deneysel hesaplamaların yerini alamaz. Zira önemli olan sonuçların güncel yaşamda kullanılabilirliği olduğundan, her araştırmacı için gerçek ve güvenilir sonuç deneysel veri olacaktır. Teorik veri her zaman deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olmakta ve birkaç istisna dışında teorik çalışma ile deneysel çalışma kıyaslamalı olarak kullanılmaktadır. İki sonuç yorumlanarak deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem

desteklenmektedir. Ayrıca deneysel çalışmada açıklanamayan veya soru işareti halinde bulunan bir sonuç teorik çalışma ile rahatlıkla yorumlanıp aydınlatılmaktadır.

Heteroaromatik maddelerin yapı-etki ve yapı-enerji ilişkilerinin incelenmesi kimyanın birçok dalında önemli bir yer almaktadır. Heteroaromatik maddelerin birçok fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, maddenin sıvı bir ortamda çözünmesi ve reaktiflerin bu ortama eklenmesi veya ortamda oluşturulmasını gerektirir. Oluşan reaksiyonun birçok fizikokimyasal özellikleri, fiziksel organik kimyanın dönüştürülebilen teknikler ile ölçülmesini gerektirir. Bu teknikler çok miktarda güvenilir veriler elde edilmesine rağmen birçok karmaşa bunların uygulanabilme alanını sınırlamakta ve elde edilen verilerin değerlendirilmesini güçleştirmektedir.

Her şeyden önce verilen bir çözücüde incelenebilen yapısal etkiler heteroaromatik molekül ile reaksiyon ortamının etkileşmesi sonucu oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Örneğin heteroaromatik maddelerin tautomerik dengeleri çözücünün proton donör veya proton akseptör özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Diğer taraftan asitli ortam ve katalizör varlığı normal olarak elektrofilik heteroaromatik süstitüsyonda istenmeyen yan ürün oluşumuna ve bir çok durumda kinetik olarak takip edilemeyecek bir mekanizma izlenmesine neden olur. Hatta birçok heteroaromatik nükleofilik süstitüsyon kuvvetli bazik ortamda bu reaksiyonun konjuge baz ve heteroaromatik substratın arasında oluşacak prototropik dengede etkilenebilir. Farklı çözücü sistemleri heteroaromatik süstitüsyon yönelmeleri saptar, ancak bu etkinin değerlendirilmesi çeşitli fiziksel olaylar tarafından engellenir. Örneğin, dipol moment gibi elektron yoğunluğu dağılımı ile ilgili bir özellik gözlenmek istendiğinde substrat molekülleri arasındaki olası hidrojen bağı göz önüne alınmalıdır.

Tüm bu güçlükleri yenmek için en iyi çözüm heteroaromatik maddelerin fizikokimyasal ölçümlerinin gaz fazında (vakum sistemlerinde) yapılmasıdır. Son yıllarda gaz fazında çok duyarlı incelemelerin yapılmasını sağlayan deneysel yöntemlerin, tatmin edici Moleküler Orbital hesaplama yöntemleri geliştirmek mümkün olmuştur. Gaz fazı reaktifliğinin çalışmasında iki yönlü yarar vardır. Birincisi, reaksiyonun hız sabitleri ve denge sabitlerinin gaz fazı değerleri ile sıvı fazdaki

sabitlerinin direkt karşılaştırılması sonucu iyon solvasyonunun bulunabilmesi, ikincisi ise, gaz fazı reaktivite verileri molekülün temel ve gerçek özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlaması ve yeni moleküllerin yapıları ile diğer özelliklerinin önceden belirlenmesini sağlamasıdır.

### **2.14.2. Bilgisayarla kimya hesaplamaları**

Kimya eğitiminde moleküllerin yapılmasını anlamak için çoğu kez modeller üzerinde çalışılır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarlarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla da yetinilmeyip fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit ederek bilgisayarlarda kimya hesaplamaları adı verilen bir yöntem geliştirmişlerdir. Bilgisayarlarda kimya hesaplamaları kimyacılar reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarlarda çalışma olanağı sağlar. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bu yolla gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bir bilgi elde etmiş oluruz. Bu nedenle bilgisayarla kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hemde deneysel çalışmalara çok önemli katkıları olan bir bilgisayarla kimya hesaplamaları içinde moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır. Moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel ( semi-empirik ) moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi yada kötü olduğu durumlar mevcuttur. Bunlar:

- i) Belli bir molekül yapısının enerjisini hesaplama
- ii) Geometri optimizasyonu gerçekleştirme
- iii) Molekülde atomlar arasındaki titreşim frekanslarını hesaplama



### 2.14.3. Moleküler mekanik

Moleküler mekanikte benzer moleküllerin özelliklerini ve yapısını tahmin etmek için klasik fiziğin kanunları kullanılır. Moleküler mekanik yöntemler bir çok bilgisayar programında mevcuttur. Örneğin, HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCHEM, MACMIMIC, PCMODEL, CHEM3D, MACROMODEL. Birçok farklı moleküller mekanik yöntemler mevcuttur. Her biri kendine özgü 'güç alanı' karakterize edilir. Bir 'güç alanı' şunlardan oluşmuştur.

- i) Molekülü meydana getiren atomların yerleşimi ile bu molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitlikler verir.
- ii) Kendine özgü kimyasal şartlar içinde bir elementin karakteristik özelliğini tanımlar, bir karbon atomuna üç hidrojene bağlı bulunana bir karbon atomundan farklı işlem yapar. Atom tiplerini, hibritleşmeye, yüke ve atomun bağlı olduğu diğer atomların tipine bağlı olarak oluşturur.
- iii) Bir veya daha fazla parametre seti. Bu, bağ uzunluğu, bağ açıları, enerji bileşenleri ile ilişkili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tayin eder.

Moleküler mekanik hesaplamalar bir molekül sistemindeki elektronlar ile açıkça ilgilenmez. Bunun yerine, çekirdekler arası etkileşimleri göz önüne alan hesaplamaları yapar. Elektronik etkiler parametreler vasıtasıyla 'güç alanı' içine tamamen dahil edilmişlerdir Bu basitleştirme ve yaklaşım moleküler mekanik hesaplamalarını oldukça ucuz hale getirir. Ayrıca, binlerce atomdan meydana gelmiş çok büyük sistemleri bu yolla inceleme imkanı da vermiştir. Enzimler gibi büyük yapılı sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla beraber bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yada elektronik yapı hakkında bilgi edinilememektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu yada bağ parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz.

#### 2.14.4. Elektronik yapı yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri hesaplamalarda klasik fizikten daha çok kuantum mekaniğinin kanunları kullanılır. Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin çözülmesiyle elde edilebileceğini ifade eder.

$$H\Psi = E\Psi$$

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği çeşitli matematiksel yaklaşımlar ile çözümlenmeye çalışır ve bu yöntemler iki ana gruba ayrılır.

- a) *Ab-initio* yöntemler
- b) Yarı deneysel yöntemler

**a) *Ab-initio* yöntemler:** *Ab-initio* terimi temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Ancak bu tanım tamamen doğru değildir.

*Ab-initio* teoride birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğrudur ve komplikedir. *Ab-initio* teoride Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit olduğu ancak elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınmaktadır. Bu da elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamına gelir. Bu yaklaşım tüm durumlara uygun bir yöntemdir.

*Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküler orbital yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilere ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu

basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Doğru değerden sapmaları çok azdır.

**b) Semi-empirik yöntemler:** Semi-empirik moleküler orbital (SE-MO) yöntemleri ise bu ekstrem durum arasında yer alır. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi SE-MO yöntemleri de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab-initio yöntemlerin hesaplama süresiyle karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler içinde kullanılabilir. SE-MO yöntemlerinden bazıları; AM1, PM3, PM5, MNDO, MINDO/3, CNDO'dur. Bunlar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM, HUCKEL, EXTENDET HUCKEL, HONDO ve GAUSSIAN 92 gibi program isimleri ile bulunmaktadır. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler SE-MO yöntemlerde kullanılmaktadır. Bunlar Schrödinger eşitliğinin yaklaşık formunu çözmektedirler. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekir.

LCAO-SCF (Linear Combinations of Atomic Orbitals-Self Consistent Field) moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk semi-empirik moleküler orbital yöntemi Pople ve arkadaşları (1965) tarafından geliştirilen CNDO'dur. Bundan sonra yine aynı kişiler tarafından INDO ve NDDO yaklaşımları geliştirilmiştir. Bu yöntemler 1975 yılına kadar birçok organik bileşiğin hesaplanmasında kullanılmıştır. CNDO ve INDO yöntemleri moleküler özelliklerin hesaplanmalarında oldukça zayıftır. Dewar ve arkadaşları bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adını verdikleri yeni bir yöntem geliştirmişler (Bingham, et al., 1975). Sadece 10 element için geliştirilen bu yöntem, C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizliklere sahiptir. Diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle Dewar ve arkadaşları (Dewar and Morita, 1977) tarafından NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar

azalmıştır. Bu yöntemde sadece atomik parametre kullanıldığı için, yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydır. Bundan sonraki sekiz yıl içinde C, H, N ve O elementlerine ek olarak 16 element için bu yöntem kullanılabilir hale getirilmiştir.

**Çizelge 2.4.** Semi-empirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler.

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılmalarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin model 1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrisasyonudur. En son geliştirilen semi-empirik moleküler orbital yöntemlerdendir. Parametric Method Number 3
PM5	Modified Neglect of Diatomic Overlap Parametric Method Number 5

Austin model 1 adı verilen AM1 yöntemi de yine Dewar ve arkadaşları [63] tarafından MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdekçekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmak suretiyle oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO'nun üçüncü parametrisasyonu olduğunu göstermek için

PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 gibi semi-empirik moleküler orbital yöntemlerindeki deneysel oluşum ısısını (heat of formation) ve deneysel olarak gözlenen geometrileri 25°C de oluşturmak üzere optimize edilmişlerdir. Kesinlikle denge ve dengedeki geometrisini oluşturmak için değildir.

Semi-empirik moleküler orbital yöntemi olarak ise bu çalışmada MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 kullanılmıştır. Bunlar organik çalışmalarda yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerdir. Bu yöntemler geliştirilmeden önce CNDO, INDO ve NDDO yöntemleri kullanılmaktaydı. Daha önceden kullanılan bu yöntemler moleküler geometri ve oluşum enerjisi hakkında bilgi vermiyordu. Sadece dipol moment hakkında bilgi veriyordu. CNDO, atomik orbitalleri küresel simetri olarak kabul ediyor ve p orbitallerinin yönünü sadece bir elektron rezonans integrali içerdiğini savunuyordu. Elektron rezonans integralinin büyüklüğünü orbitaller arası uzaklığa ve her bir çeşit bağ için belirlenmiş sabite bağlıdır. INDO yaklaşımında ise aynı atom üzerinde atomik orbitaller tek merkezli itme integrali içermektedir. NDDO, itme integrallerinin hesaplaması için de atomik orbitallerinin yönünü hesaba katan ilk yaklaşımdır. Bu durum aynı atom üzerinde atomik orbitaller arasında çakışan üç veya dört merkezli integralleri içermektedir.

MINDO/3, INDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Analitik olarak bir merkezli itme integralini geliştirmekten ziyade bunlara yakın parametreler kullanılır. MINDO/3, MNDO yöntemlerinin sonucusudur ve kimyada birçok hesaplamaların temsilcisidir. Otomatik geometri optimizasyonu ile kullanımı kolay olan ilk paket programdır. MINDO/3 bir çok şekilde tartışıldığı halde, organik kimyasal araştırmalarda yapı ve enerji hesaplamaları inkar edilemez.

MNDO, MINDO/3 versiyonunun daha geliştirilmiş hali değildir, fakat NDDO yaklaşımından daha bağımsız bir metoddur. INDO'dan ziyade NDDO, moleküller için sistematik MINDO/3 hatalarından sakınmak için gereklidir.

*Ab-initio* hesaplamalarının yanında MINDO/3 ve MNDO'nun avantajı hızlı olmasının yanında (MINDO/3, MNDO' dan yaklaşık 1,5 kat hızlıdır) aynı zamanda büyük moleküllerin hesaplamalarını semi-empirik moleküler orbital yöntemlerle mümkün kılar.

MNDO' nun MINDO/3' den en önemli avantajı her bir element için özel parametrelere ihtiyaç duymasıdır. Bunun anlamı, örneğin azot-lityum bağı bileşiklerini hesaplamak için MNDO sadece lityum bileşik gruplarını ve azot bileşik gruplarını parametrize etmeye ihtiyaç duyar. MINDO/3 ikinci sıra elementleri için yanlış sonuç verir. Geniş uygulama alanlarında yapı ve enerji hesaplamalarında çıkan problemlerin yanı sıra, rezonans kapling sabitinde, polarizebiliteler ve doğrusal olmayan optik sabitlerde, titreşim frekanslarının hesaplanmasında problem çıkarır. Yayınlanmasından kısa bir süre sonra MINDO/3 ağır eleştirilere maruz kalmıştır. Çünkü *ab-initio* ile kıyaslandığında düşük performans göstermiştir. İyi sonuç verdiği alanlar ise karbokasyonlar, karbonil bileşiklerinin proton ilgisi ve basit primer aminlerdir. MINDO/3 floropiridinlerin yarı deneysel moleküler orbital yöntemi ile hesaplamalarında MNDO'ya tercih edilir. MINDO/3 üçlü bağların kararlılığı ve aromatik bileşiklerin kararlılığının tahmininde yetersiz kalır. Diğer eksikliği ise MNDO ile ortak olmasıdır. Yeniden hidrojen bağı üretmede başarısızdır. Bu durum biyolojik sistemlerin modellendirilmesini imkansız kılar.

Sistematik MINDO/3 hatalarını düzeltebilmek için sonuçlara düzenleme faktörü uygulanarak çok dallanmış alkan sistemlerinin kararlılığı altında tahmin yapılır. Çünkü dallanma hataları molekülün yapısıyla yakın ilişkilidir. Bu yaklaşım bir çok kere iyi sonuç vermiştir.

MINDO/3 üzerinde en önemli gelişmeler doymamış moleküller bağ açıları hesaplaması ve moleküler orbitallerin sıralanması dikkate alınarak Dewar ve arkadaşları tarafından not edilmiştir. MINDO/3'ün problem teşkil ettiği ikili ve üçlü bağlanmış izomerlerde MNDO nisbi kararlılık gösterir. Dewar ve arkadaşları aynı zamanda bağ açısı hesaplamada MINDO/3'e kıyasla önemli gelişme kaydetmişlerdir. Bunun sebebi NDDO'da yönsel etkinin tanımlanmasıdır. MNDO moleküler orbital diziliminin

tahmininde çok esnektir. Dallanma hataları MNDO' da daha azdır. MNDO küresel moleküller için MINDO/3'den daha iyi performans gösterir. MINDO/3'ten en önemli avantajı daha polar moleküller için uygulanmasıdır.

Dewar'ın semi-empirik moleküler orbital yöntemleri MINDO/1, MINDO/2, MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 organik kimyanın gelişmesinde çok önemli rol oynamıştır. PM3 yöntemi kuantum mekanik olarak AM1 ile aynıdır. Ancak parametrize edilmiştir. Modern NDDO temelli AM1 ve PM3 yöntemleri daha evvelkilerin dezavantajlarını içermediklerinden ve bilgisayar teknolojisinin süratle gelişmesinin sonucu olarak büyük moleküllere uygulanabilme olanakları ortaya çıkmış, deneysel ve teorik olarak kimyacıların odak noktası haline gelmiştir.

NDDO yaklaşımı MNDO, AM1 ve PM3 yarı deneysel teorisinin temelini oluşturmaktadırlar. Bu yaklaşımda farklı atomlardaki yükler arasındaki ikielektron integrali ihmal edilmektedir. CNDO ve INDO'nun aksine NDDO-temelli yöntemler p-orbitallerini içeren itme olayını doğru olarak hesaplama imkanı vermektedir MNDO ise NDDO-temelli yöntem olup AM1 ve PM3' nin oluşmasını sağlamıştır. MNDO daha önceki INDO-temelli MINDO/3'ten birçok kimyasal problemlerin çözümünde ve özellikle moleküler geometri ve enerji hesaplamalarında daha başarılı uygulanmıştır. AM1 metodunun MNDO'ya avantajı çekirdek-çekirdek itmesinin bir seri Gauss çekirdek itme fonksiyonu ile prodifiye edebilecek parametreler içermesidir. AM1 yöntemi sadece C, H, N ve O elementleri içeren organik moleküller için ideal olmakla birlikte komşu atomdaki ortaklanmamış elektron problemi olan NDDO yöntemlerinin bu noksanlığını taşır. P ve S içeren moleküller için ise PM3 yöntemi daha uygundur. PM3 ve AM1 yöntemleri MNDO ve MINDO/3 yöntemlerine göre daha güvenilir, fakat ab-initio SCF hesaplamalarına kıyasla oldukça az güvenilirdir.

PM3 parametreleştirilmesi Stewart tarafından Dewar'ın AM1 için kullandığı parametrelerde farklı bir şekilde yapılmıştır (Stewart, 1989). PM3 yöntemi nitro türevleri ve yüksek değerli moleküller için AM1'dan çok başarılıdır.

**c-) Her iki yöntemin karşılaştırılması:** Semi-empirik moleküler orbital ve *ab-initio* yöntemleri elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklılık gösterirler yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ile hesaplamalar oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan yapılar hakkında oldukça doğru tahmin verir.

*Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri molekülün toplam enerjisini verir. Toplam enerji, moleküllerin ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerine ilişkin izole edilmiş (titreşim olmadığı 0°K ) vakum içindeki toplam enerjidir.

*Ab-initio* yöntemleri ile hesaplamalar ise bir çok sistem için yüksek nitelikte tahminlerde bulunur. İlk *ab-initio* programları ancak küçük moleküller ile uğraşıyordu, bugün oluşturulan *ab-initio* yöntemleri ise daha büyük molekülleri inceleme olanağına sahiptirler.

*Ab-initio* ve semi-empirik moleküler orbital yöntemlerinin her ikisinde orbitalleri hidrojen benzeri orbital olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Hem *ab-initio* hem de semi-empirik moleküler orbital yöntemleri, molekülleri gaz fazında, çözültide, temel hal veya uyarılmış hallerde inceleme yapabilmektedir.

#### **2.14.5. CACHe (MOPAC 2002) paket programının özellikleri**

Son bir kaç yıldır moleküler orbital yöntemlerin yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC VE MNDO88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, James J.P.Stewart tarafından geliştirilen son paket programlarından. Bunlara ilave olarak MOPAC6 ve MOPAC7' de geliştirilen diğer paket programlardır. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. Ancak bunlardan MOPAC7 diğer üç paket programın önemli özelliklerini de bünyesinde toplamıştır.



Bu program kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve MNDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir paket programdır. Böyle bir programla, moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için oluşum ısıları gibi termodinamik özellikler, titreşim frekansı, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri vb. değerler hesaplanabilir. Tepkimeler için geçiş hali yapıları ve bu yapılara ait özellikler bulunabilir. Şimdi kısaca böyle bir paket programla nelerin yapılabileceğini açıklayalım.

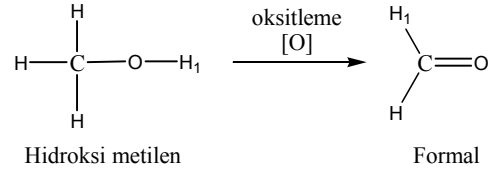
#### **2.14.5.1. Geometri optimizasyonu**

Semi-empirik moleküler orbital hesaplamaların en çok kullanılan fonksiyonu moleküler geometrileri optimize etmek ve bu optimize geometrilere karşın gelen  $\Delta H_f$  (oluşum ısıları) gibi nicelikleri hesaplamaktır. Optimizasyondaki hesaplamalar molekülü tanımlayan kartezyen yada internal koordinatlarla (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) verilmiş yaklaşık bir geometri optimize edilir ve enerji minimuma indirilir. Geometri, enerji değeri değişmeyinceye kadar değiştirilir. Bunun ölçüsü de gradient norm değerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Sıfır gradient değeri geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Gerçek gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. Program çalıştıktan sonra oluşum ısıları, iyonlaşma enerjisi, yük dağılımı ve dipol momenti değerlerini vererek durur. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir.

#### **2.10.5.2. Tepkime yolları**

Geometri optimizasyonunun ve bu geometriye karşın gelen özelliklerin doğal sonucu tepkime şeklinin bulunmasıdır. Yaklaşık tepkime koordinatı olarak alınan belirli bir geometrik koordinat, belirli oranlarda değiştirilir ve sistemin enerjisindeki değişiklikler gözlenir. Örneğin, hidroksimetilenin formaldehite dönüşümünde O-C-H<sub>1</sub> bağ açısı, bu açının hidroksimetilendeki değerinden formaldehitteki değerine kadar

farklı değerlerde verilir. Her bir değere karşın gelen enerji değerlerinin tepkime koordinatına karşı grafiği çizildiğinde yaklaşık bir tepkime profili elde edilir. Buradan aktivasyon enerjisi bulunabilir.

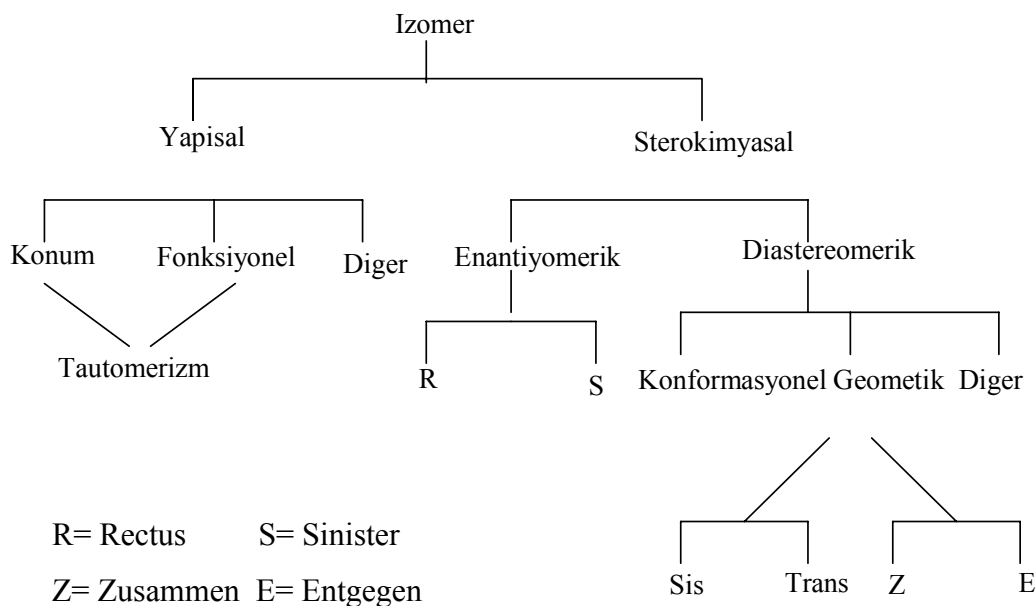


## BÖLÜM 3

### TAUTOMERİZM

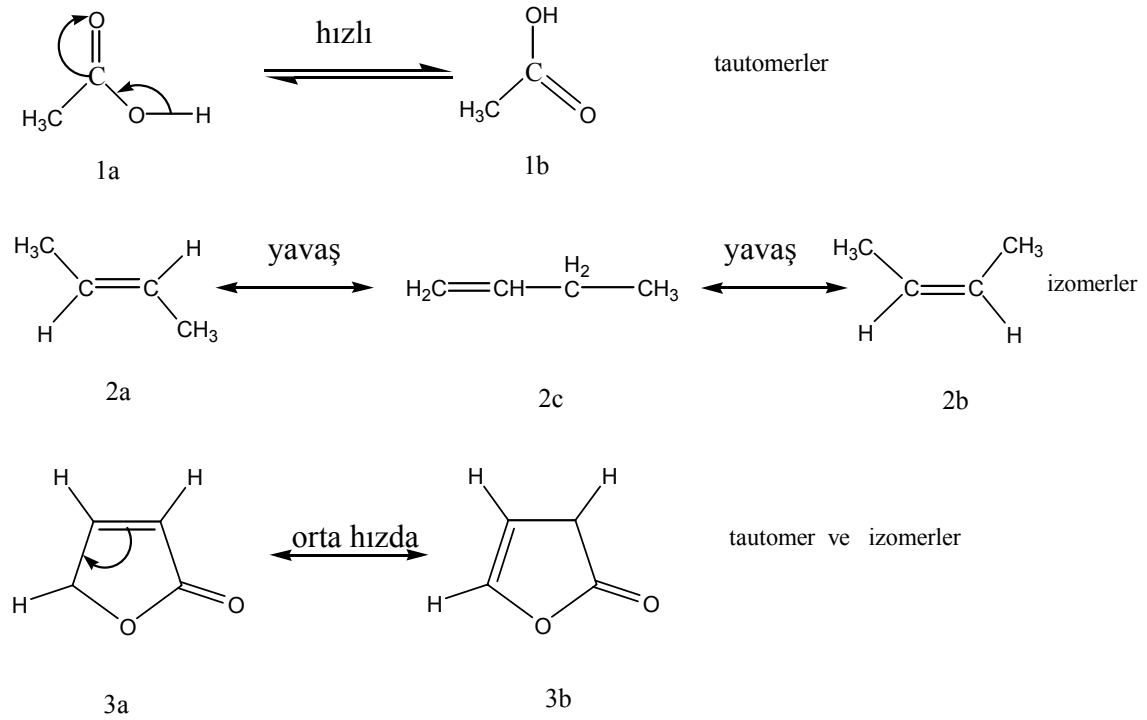
Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir. Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlerdir. Bu tür izomerlerin özelliği, yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır (Şekil 3.1) (McMurry, 1988)

Bir molekül için dengede olan yapısal izomerleri olarak da tanımlanan tautomerizm ile izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak, izomerlerin birbirine dönüşümü , tautomerlerin birbirine dönüşümünden çok daha zor ve yavaştır (Katritzky, 1989). Örneğin, bir karboksilik asidin (1) iki formda tautomerik formda iken, 1-büten (2c) ve 2-büten (2a ve 2b) kolay ayrılacakları için izomer olurlar (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri

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.



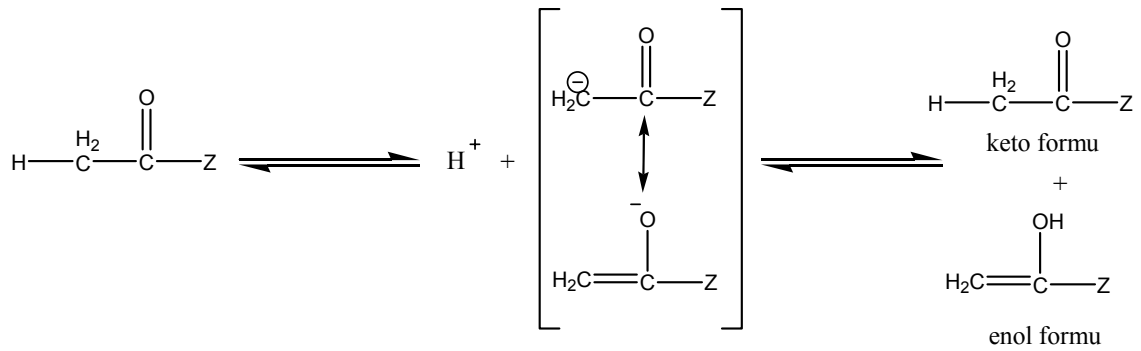
Şekil 3.2. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri

### 3.1. Proton Tautomerizmi

Proton tautomerizmi, oynak hidrojenin birden fazla farklı merkezde yer alabilmesiyle oluşur. Prototropik tautomerizm olarak da bilinen bu olgunun doğal bir sonucu olarak, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkar (Şekil 3.4). Proton tautomerizminde proton asitliği söz konusudur. Söz konusu delokalize sistemde protonun bağlanabileceği iki farklı atom bulunmalıdır. Proton tautomerizmin en belli başlı örneği keto-enol tautomerizmidir. Keto-enol tautomerizminde, karbonil grubuna göre  $\alpha$ -konumundaki H atomu, hem karbon atomuna hemde oksijene

bağlanabilmektedir. Çünkü konjuge baz durumundaki anyon, hem karbanyon hemde oksanyon karakterindedir (Fessenden and Fessenden, 1990).

Keto-enol tautomerizmi, karbonil grubu içeren bişikler için genel olarak şu şekilde gösterilebilir:

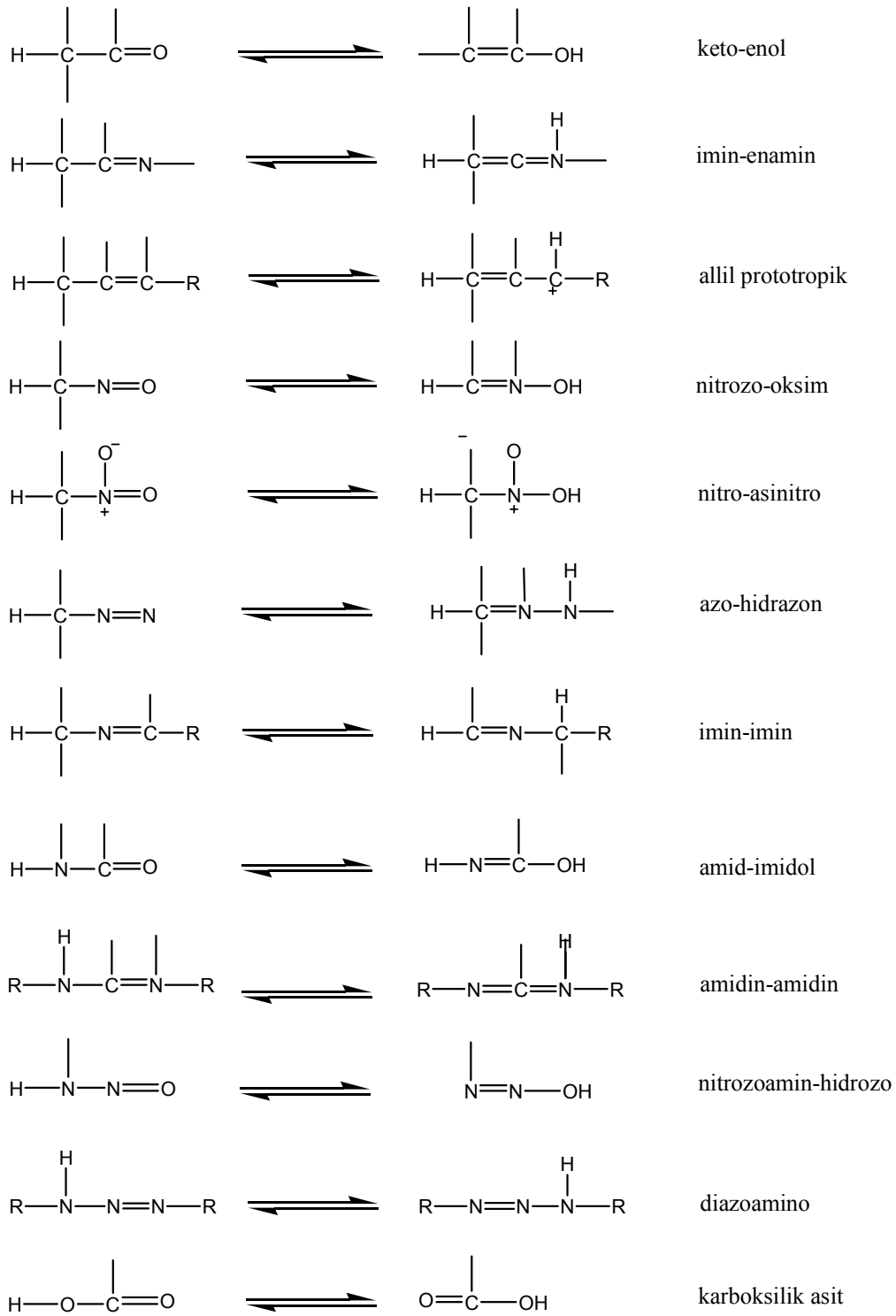


Z= H, Ar, OH, OR, Oph, NH<sub>2</sub>, SR, SH

### Şekil 3.3. Karbonil grubu içeren bileşiklerde keto-enol tautomerizmi

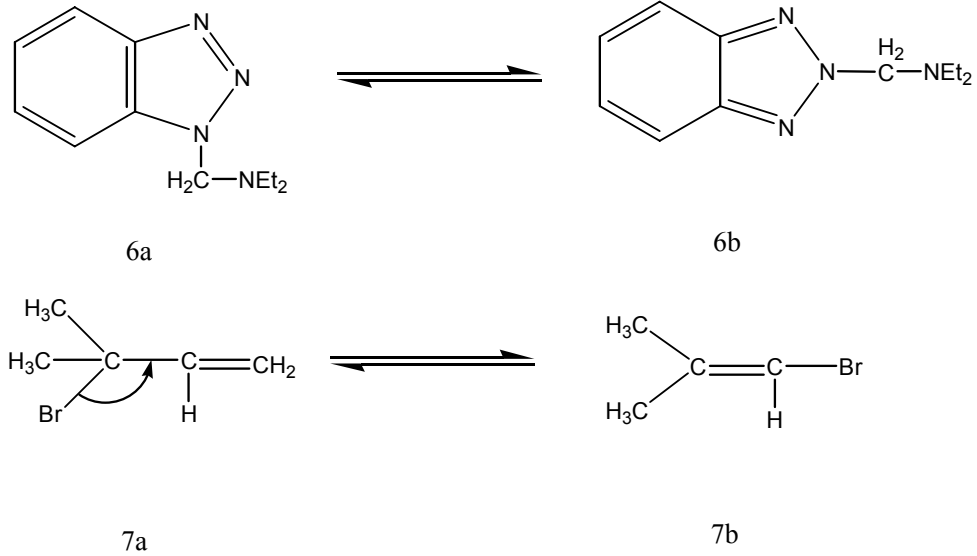
Proton tautomerizminde, genellikle keto ve enol formlarının dengedeki yönü tautomerizm denge sabiti ile ifade edilir.

$$K_T = \frac{[enol]}{[keto]}$$



Şekil 3.4. Prototropik tautomerizm türleri

Proton dışındaki grupların yapıda farklı yerlerde olması ile oluşan tautomerlerde vardır (Şekil 3.5). Sübstitüe olmuş benzotriazollerin (6), 1-sübstitüe (6a) ve 2-sübstitüe (6b) formları arasında tautomerik bir denge vardır (Katritzky, et al., 1989). Diğer taraftan allil katyonunun yer değiştirmesi iyi bilinen bir anyontropi (7) örneğidir.

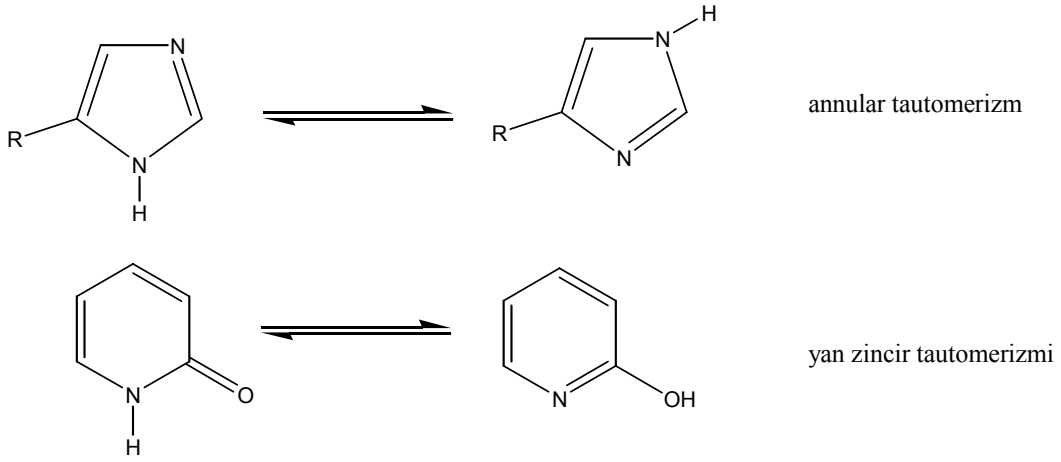


**Şekil 3.5.** Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri

### 3.2. Heteroaromatik Bileşiklerde Tautomerizm

Tautomerik bileşiklerde tautomerizm, annular ve yan zincir tautomerizmi olarak iki şekilde incelenmektedir. Annular tautomerizmde, oynak hidrojen atomu halka atomları üzerinde yer değiştirir. Yan zincir tautomerizmde ise, yer değiştirme bir halka veya yan zincir atomları üzerinde meydana gelir (Katritzky and Amber, 1963).

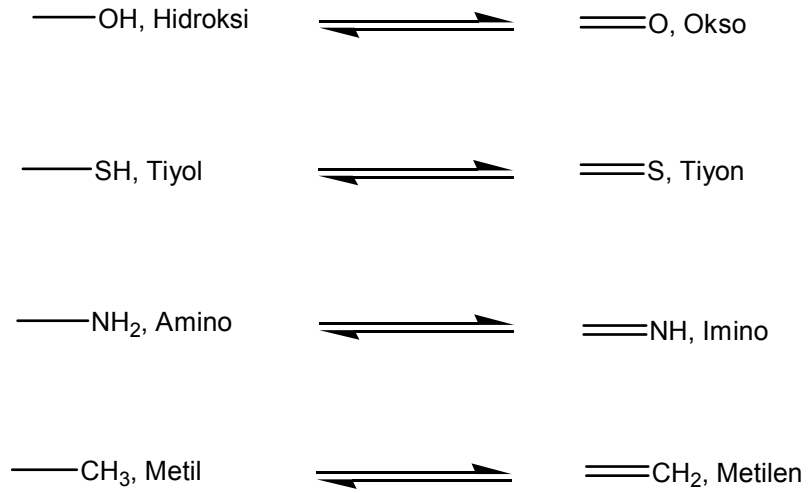
Annular tautomerizmde oynak hidrojenin sadece halka üzerinde bir merkezden diğerine göçü söz konusu olduğundan protonun halka yapısında konumlanmasıyla kısıtlı özel bir durumdur. Beş üyeli heteroaromatik sistemlerde önemli olmasına rağmen, piridin ve diğer halkalı azinler için katkısı önemsizdir (Şekil 3.6)



**Şekil 3.6.** Annular ve yan zincir tautomerizmi

Yan zincir tautomerizmi gösteren önemli tautomerik süstitüentler Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

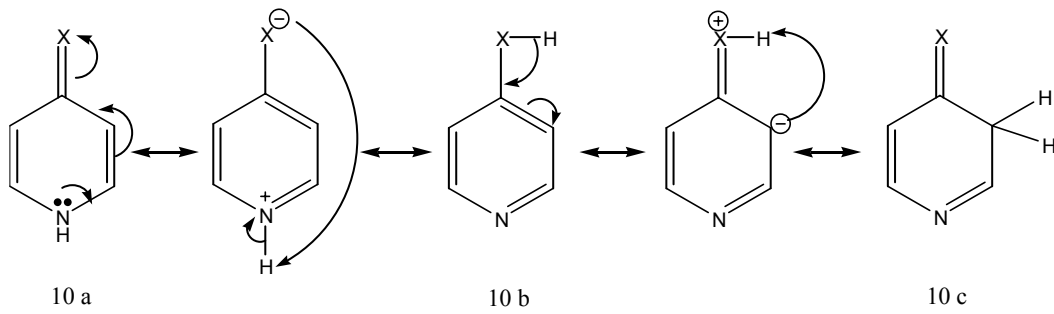
**Çizelge 3.1.** Yan zincir tautomerizmi gösteren önemli tautomerik süstitüentler





### 3.3. Altı Üyeli Halkaların Tautomerizmi

Heteroaromatik bileşiklerde gözlenen tautomerizm çoğunlukla aromatik halkaya direkt bağlı XH süstitüenti (X=O, N veya S) içeren bileşikleri kapsar. Bu bileşiklerdeki tautomerik süreçte, genel olarak XH grubu protonun halka azotuna veya halka karbonuna transferi söz konusudur (Şekil 3.7).



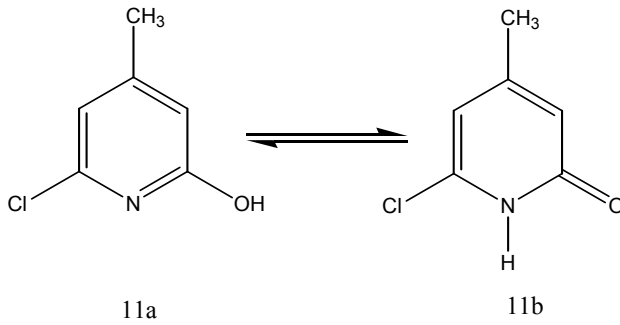
Şekil 3.7. Altı üyeli halkalarda tautomerizm

[10a] [10b] şeklinde süstitüe piridin ve azinlerdeki XH grubu protonun halka azotuna transferi ile oluşan tautomerizm kararlıdır. 10c hali ise, 10b halinden daha kararlıdır. Bunun sebebi, aromatik halkaya ait rezonans enerjisinin kaybedilmiş olmasıdır. Piridin aromatik halkasındaki rezonans enerji kaybı 10c'deki C=N-C=C-C=X zayıf konjugasyonu ile az da olsa karşılanır. [10a] [10b] dengesinde ise 10b'deki piridin rezonans enerji kaybı 10a'da oklarla gösterilen delokalizasyon enerjisini ifade eden mezomerik kararlılıkla önlenmektedir. Diğer taraftan pridonoid halka, 10a, bir aromatik halkadır ve belirli rezonans enerjisi vardır. Böylece XH grubunun neden piridin ve azinlerde halka karbonuna değil de halka azotuna göç ettiği açıklanabilir (Elguero, et al., 1976).

### 3.4. Tautomerik Denge Üzerinde Çözücünün Dielektrik Sabitinin Etkisi

Bir bileşiğin tautomerik bir karışımda denge konumunu etkileyen dış etkenler, faz ve sıcaklık etkisi olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Faz etkisinden kasıt, sistemin katı, gaz yada çözelti (çözeltinin türü, derişimi) olmasının denge üzerinde

meydana getirdiği etkilerdir. Farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerde sistemin denge sabitleri çok büyük farklılıklar gösterir. Çözücünün polar dielektrik sabitinin yüksek olması denge yönünün iyonik karakterdeki tautomerik forma, aksine apolar dielektrik sabitinin düşük olması ise, yüksüz tautomerik forma kaymasına neden olacaktır. Örnek olarak 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin (11a) ve 6-kloro-4-metil-2-pridinon (11b) tautomerik karışımı incelenmiştir (Şekil 3.8).



**Şekil 3.8.** 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin, 6-kloro-4-metil-2-pridinon tautomerizmi

Yüksek polariteye sahip (dielektrik sabiti yüksek) olan  $H_2O$  içinde dengenin yönünün okso-formu (11b) lehine olmasına karşın; EtOH ve  $CCl_4$  içinde hidroksi formu (11a) lehine olduğu saptanmıştır (Simchen, 1978).

### 3.5. Schiff Bazlarında Tautomerizm

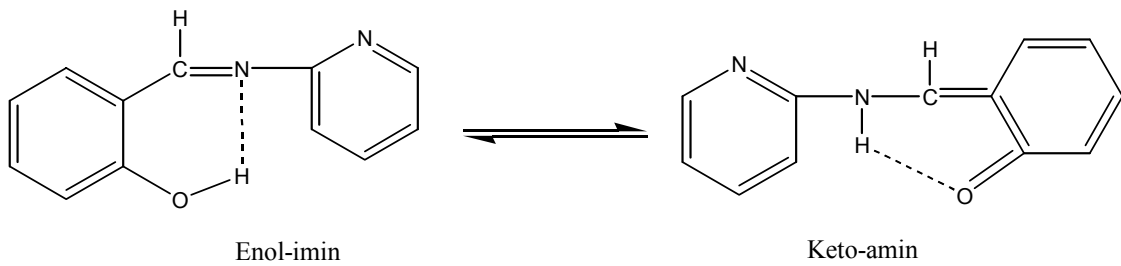
2-Hidroksi Schiff bazlarındaki tautomerizmin varlığı birçok yöntemle belirlenebilmektedir. Katı halde ve çözeltide IR, UV ve  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR spektroskopik ve X-ışınları kristalografik yöntemleri ile belirlenmiştir (Hökelek, et al., 2000; Salman, et al., 1990; Yıldız, et al., 1998; Gavranic, et al., 1996; Walsh and Orme-Johnson, 1987). Buna göre, orto hidroksi süstitüe aldehydlerden elde edilen bu tür bileşiklerde, keto-amin ve fenol-imin formu olmak üzere iki tip tautomerik form bulunduğu belirtilmiştir.

2-Hidroksi naftaldehit ile hazırlanan bileşiklerin polar ve apolar çözücülerde UV-görünür bölge spektrumları alınarak yapılan çalışmalarda (Calligaris, et al., 1975],

polar çözücülerde 400 nm üzerinde yeni bir band gözlenmiştir. Fakat, apolar çözücülerde bu bandın varlığına raslanmamıştır. Keto-amin tautomerisinin, 2-hidroksi naftaldehid ve anilinden hazırlanan Schiff bazlarında gözlenen bir tautomer olduğu, salisilaldehid ve anilinden hazırlanan Schiff bazlarında ise hem polar hem de apolar çözücülerde alınan spektrumlarında 400 nm üzerindeki dalga boylarında bu yeni bandın ortaya çıktığı bulunmuştur. Ancak salisilaldehid türevi Schiff bazlarında asidik çözeltilerde alınan spektrumlarında 400 nm üzerindeki bu bandın çıktığı görülmüştür (Calligaris, et al., 1975; Ledbetter, 1982).

### 3.6. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı

Hidrojen bağları, moleküller arası olduğu gibi molekül içide olabilir. Orto hidroksi grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı (N-H.....O veya N.....H-O)iki tiptir. İmin grubuna göre orto pozisyonunda bulunan OH grubu ile imin azotu arasındaki kısa hidrojen bağları, molekülün sterokimyasına bağlı olarak oluşmaktadır. Hidroen atomu OH grubuna göre bulunduğu bazı mesafelerde, tamamen azot atomuna transfer olmaktadır. Diğer bir deyişle, enol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kaymaktadır (Calligaris, et al., 1975; Ledbetter, 1982).

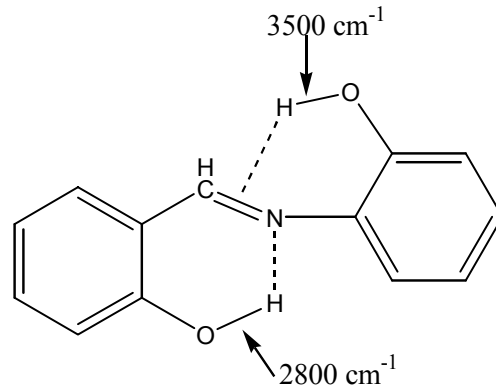


**Şekil 3.9.** Orto hidroksi grubu içeren Schiff bazlarında enol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin dengesi

Hidrojen bağının varlığı  $^1\text{H-NMR}$ , IR spektroskopik yöntemleri ile de belirlenmiştir. IR spektrumlarında hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde  $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  arasında geniş bir band, hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde  $3600\text{ cm}^{-1}$  de O-H gerilme titreşimi gözlenmiştir (Freedman, 1961).

Orto süstitüe hidroksil grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı kanıtlanmıştır (Salman, et al., 1991). Bu seride orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında O-H...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. İki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre, O-H...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise bazlık kuvvetinin azaldığı yani yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü gözlenmiştir.

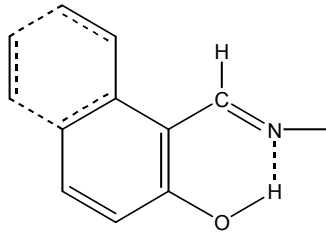
Yapısında iki O-H grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazlarında yukarıda verileden farklı olarak O-H...N arasında bir molekül içi hidrojen bağı ve Şekil 3.10'da görüldüğü gibi çift bağ ile hidrojen arasında yalancı (pseudo) altılı halka oluşturabilecek bir yapıda gözlenmiştir. Bu tür bileşiklerin IR spektrumlarında iki ayrı O-H gerilme titreşimi görülür. Proton verici OH grubu  $2800\text{ cm}^{-1}$  de, proton alıcı OH grubu ise  $3500\text{ cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon yaptığı bildirilmiştir (Freedman, 1961; Köseoğlu, vd., 1991).



**Şekil 3.10.** İki OH grubu içeren Schiff bazlarında 6- ve pseudo-6- üyeli halka oluşturan molekül içi H-bağı

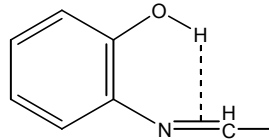
Molekül içi hidrojen bağı beşli yada atılı yalancı (psedo)halka oluşumuna neden olmaktadır. Spektroskopik olarak beşli halkalara göre altılı halkaların daha kuvvetli olduğu bulunmuştur (Garnovskii, et al., 1993). Yapısı O-H...N=CH tipindeki altılı

veya beşli intramoleküler hidrojen bağı yapmaya elverişli Schiff bazlarının karbontetraklorür de alınan IR spektrumlarından çıkarılan sonuca göre,  $O-H \cdots N=CH$  hidrojen bağı, hidrojenin de köşe sayıldığı altılı konjuge bir şelat halkası oluşturuyorsa meydana gelen intramoleküler hidrojen bağı çok kuvvetli olmaktadır (Şekil 3.11) (Gündüz, vd., 1991).



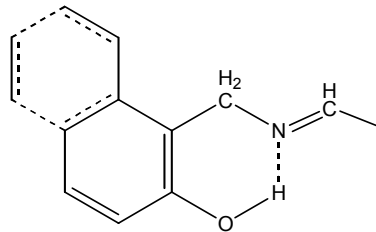
**Şekil 3.11.** İki konjuge çift bağ içeren hidrojen bağlı halka

Bu maddeler, Freedmen ve arkadaşlarının ileri sürdükleri gibi  $O-H \cdots N=CH$  sadece tipinde molekül içi hidrojen bağları değil aynı zamanda  $\pi$  elektronları üzerinden molekül içi hidrojen bağlarıyla meydana gelen yapılardır (Şekil 3.12) (Gündüz, vd., 1991).



**Şekil 3.12.**  $\pi$  elektronları ile yalancı altılı şelat halkasının meydana gelmesi

Molekül içi hidrojen bağının, hidrojenin de köşe sayıldığı altılı şelat bir halka oluşturmasıyla orta  $O-H \cdots N=CH$  kuvvette bir bağ oluşmaktadır (Şekil 3.13) (Gündüz, vd., 1991).



**Şekil 3.13.** Bir çift bağ içeren hidrojen bağlı halka

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1. Materyal

##### 4.1.1 Kullanılan reaktifler ve cihazlar

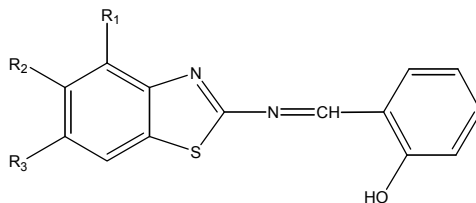
Yapılan bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler Merck, Aldrich ve Riedel marka olup tekrar saflaştırılmamışlardır. Sentezlenen maddelerin erime noktalarının bulunmasında Bibby Stuart Scientific Melting Point SMP1 marka erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Ultraviyole–görünür (UV) bölge spektrofotometrik ölçümleri, Unicam UV2 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapı tayinlerinin araştırılmasında infrared spektrumları Eskişehir Omangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker spektrofotometresi ve  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları için Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (AÜBİBAM) bulunan Bruker AVANCE DPX-400 NMR spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen maddelerin elementel analizleri TÜBİTAK CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı kullanılarak alınmıştır.

Hazırlanan asidik ve bazik çözeltilerin pH ölçümleri ORION pH metre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Bilgisayar hesaplamaları için, PENTINIUM 4 bilgisayar kullanılmış ve program olarak Chem Office ve CAChe paket programları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

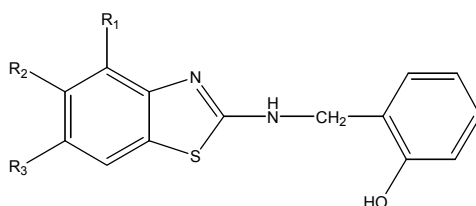
## 4.2. Sentezi Gerçekleştirilen Sübstitüe 2-aminobenzotiyazol'den Hareketle Schiff Bazı ve İdirgenmiş Schiff Bazı Türevleri

**Çizelge 4.1.** Sentezlenen sübstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı türevleri ve IUPAC isimleri



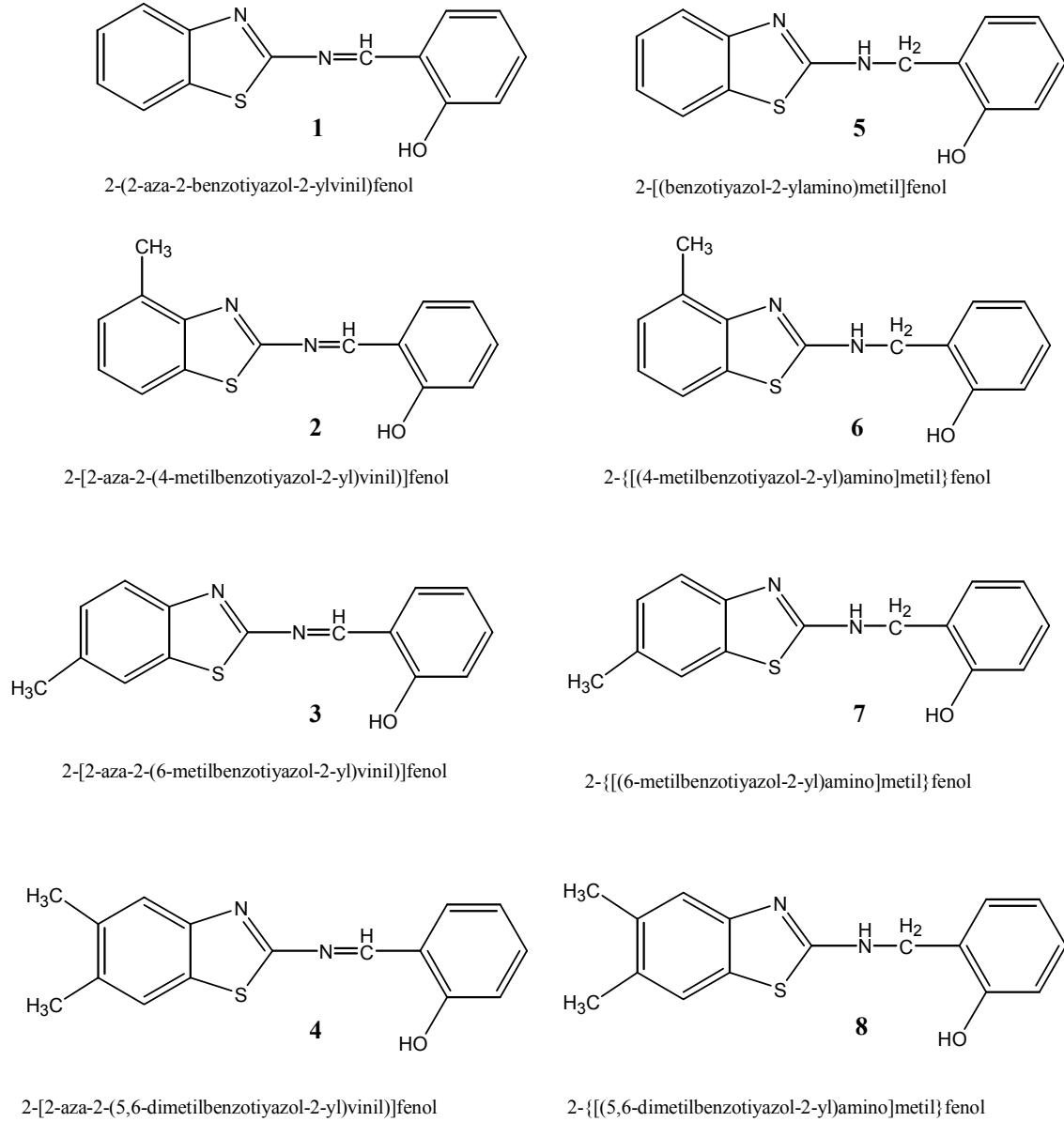
Bileşik	İsim	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol	H	H	H
2	2-[2-aza-2-(4-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol	CH <sub>3</sub>	H	H
3	2-[2-aza-2-(6-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol	H	H	CH <sub>3</sub>
4	2-[2-aza-2-(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

**Çizelge 4.2.** Sentezlenen sübstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı indirgen türevleri ve IUPAC isimleri



Bileşik	İsim	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
5	2-[(benzotiyazol-2-ylamino)metil]fenol	H	H	H
6	2-[[4-metilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol	CH <sub>3</sub>	H	H
7	2-[[6-metilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol	H	H	CH <sub>3</sub>
8	2-[[5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

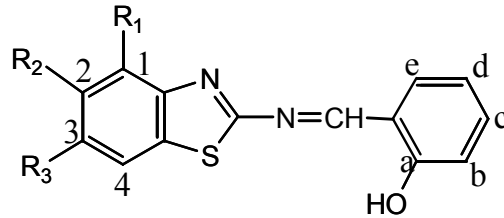
**Şekil 4.1. Sentezlenen Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının yapıları**





#### 4.2.1. Schiff bazlarının genel sentezi

100 ml'lik bir balona 5,0 gr (0.033 mol) süstitüye 2-aminobenzotiyazol türevi alınır 25 ml metanolde çözülür. 3,50 ml salisil aldehyd (0.033 mol) 25 ml metanolde çözdükten sonra deney balonuna ilave edilir. Karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyonun bitip bitmediği ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 1 saat süre ile karıştırılmaya devam edilir. Bu süre sonunda deney balonu içerisinde oluşan çökelek süzülür. Sıcak saf su ile 3 kere yıkanır. Elde edilen çökelek tekrar metanolde çözünür ve tekrar kristallendirilir (Vicini, et al., 2003).



- 1 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H
- 2 R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H
- 3 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>
- 4 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>

Kristallendirme sonucu elde edilen 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol tartılmış ve 6,5g geldiği ve veriminin % 77 olduğu bulunmuştur. Sentezlenen 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol'ün E.n: 128-129 °C (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS) %, teorik : C 66,12; H 3,96; N 11,02; S 12,61; O 6,29, deneysel : C 65,27; H 3,45; N 11,52; S 12,83; O 6,93% FT-IR(KBr, cm<sup>-1</sup>); ν<sub>Ar-H</sub>; 3050 , ν<sub>C=N</sub>; 1609, ν<sub>Ar-C=C</sub>; 1572,1505,1474, ν<sub>Ar-OH</sub>; 3437 <sup>1</sup>H NMR (DMSO, ppm); 7.02 (1H, d, J=7.22 Hz He), 7.05(1H, d, J=8.04 Hz H1), 7.45 (1H, t, J=7.64 J=7.61 Hz Hd), 7.54(2H, t, J= 6.38 J= 6.61 Hz Hc, H3), 7.96 (1H, dxd, J=7.98 Hz H2), 7.96 (1H, dxd J=7.98 Hz Hb), 8.09(1H, d, J=8.05 Hz H4), 9.45 (1H, s CH=N), 11.5 (1H, s, OH) <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): 117.44, 120.09, 120.33, 122.89, 123.07, 125.78, 127.20, 131.54, 134.43, 136.15, 166.33, 151.70, 161.05, 170.91

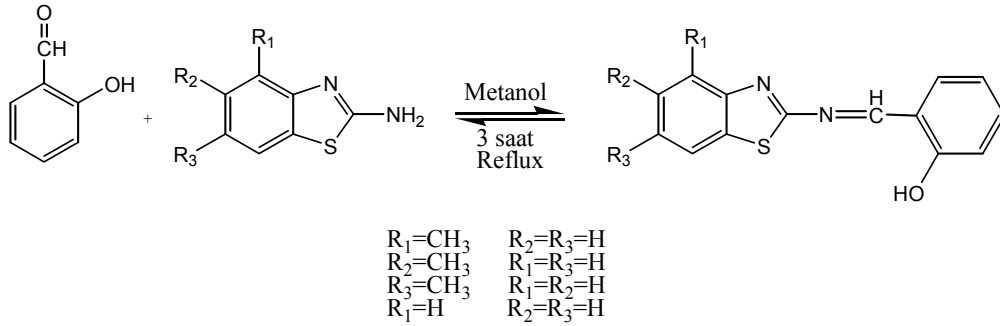
Kristallendirme sonucu elde edilen 2-[2-aza-2-(4-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol tartılmış ve 5,6g geldiği ve veriminin % 69 olduğu bulunmuştur.

Sentezlenen 2-[2-aza-2-(4-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol'ün E.n:103-105<sup>0</sup>C olduğu bulunmuştur. (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS)%,teorik : C 67,14; H 4,51; N 10,44; S 11,95;O 5,96 %, deneysel: C 66,87; H 3,31; N 10,52; S 11,46;O 7,84 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3049 vAr(=CH), 2917, 2846, 1362 CH<sub>3</sub>(C-H), 1604 v(C=N), 1597, 1567, 1472 vAr(C=C); <sup>1</sup>H NMR (DMSO, ppm); 2.66 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.01 (1H, d, J=7.42 Hz He), 7.05(1H, d, J=8.94 Hz H2), 7.33 (2H, m, J= 6.30 Hz Hd, Hb), 7.52 (1H, t, J=7.75 Hz H3), 7.86 (1H, t, J=2.8 Hz Hc), 7,95 (1H, d, J=7.79 Hz H4), 9.40 (1H, s CH=N,), 11.5 (1H, s, OH) <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): 18.55, 117.42, 120.13, 120.19, 120.32, 125.80, 127.58, 131.47, 132.72, 134.07, 136.04, 150.94, 160.94, 166.08, 169.73

Kristallendirme sonucu elde edilen 2-[2-aza-2-(6-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol tartılmış ve 6,2 g geldiği ve veriminin % 77 olduğu bulunmuştur. Sentezlenen 2-[2-aza-2-(6-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol'ün E.n: 114-115 <sup>0</sup>C olduğu bulunmuştur. (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS)%,teorik : C 67,14; H 4,51; N 10,44; S 11,95;O 5,96 %, deneysel: C 66,72; H 3,98; N 10,40; S 11,52;% O 7,38 % FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3395 vOH, 3018 vAr(=CH), 2917, 2854, 1362 vCH<sub>3</sub>(CH), 1620 vC=N, 1597, 1560, 1479 vAr(C=C), 754 v1,2 disubstitue; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm): 2.45 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.01 (1H,t, J=7.47 Hz, Hc), 7.04 (1H, d, J=8.30 Hz, H1), 7.35 (1H, dd, J=8.37 Hz, Hb), 7.52 (1H, dt, J=7.75 Hz, Hd), 7.83 (1H, d, J=8.27 Hz, H2), 7.85 (1H, s, H4), 7.93 (1H, dd, J=7.79 Hz, He), 9.4 (1H, s, CH=N); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): 21.58, 117.41, 120.07, 120.32, 122.42, 122.70, 128.62, 131.63, 134.47, 135.64, 136.01, 149.73, 160.97, 166.03, 169.76.

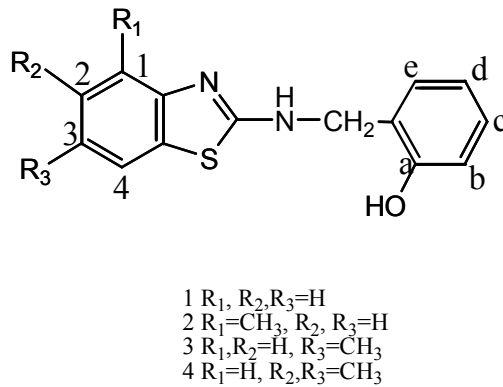
Kristallendirme sonucu elde edilen 2-[2-aza-2-(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol tartılmış ve 5,53g geldiği ve veriminin % 70 olduğu bulunmuştur. Sentezlenen 2-[2-aza-2-(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol'ün E.n: 154-115 <sup>0</sup>C olduğu bulunmuştur. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS)%,teorik: C 68,06; H 5,00; N 9,92; S 11,36;O 5,67%, deneysel: C 67,42; H 5,16; N 10,10; S 11,46 % O 5,86 % FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3410 vOH, 3050 vAr(=CH), 1380, 2922, 2856 vCH<sub>3</sub>(CH), 1608 vC=N, 1575, 1508, 1445 vAr(C=C) <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm): 2.40 (6H, d, J=2.74), 7.02 (1H, t, J=7.54 Hz, Hd), 7.05 (1H, d, J=8.28 Hz, Hb), 7.52 (1H, dd, J=7.83 Hz Hd), 7.74 (1H, s, H1), 7.82

(1H, s, H4), 7.93 (1H, d, J= 7.78 Hz, He), 9.40 (1H, s, CH=N); 11.60 (1H, s, OH); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): 20.16, 20.20, 117.43, 120.09, 120.25, 122.52, 123.2, 131.63, 131.67, 135.15, 135.92, 136.14, 150.36, 161.02, 165.83, 169.65



#### 4.2.2. Schiff bazlarının genel indirgenme sentezleri

Sentezlenen Schiff bazı (2.5g) metanolde çözüldü. Karışan çözeltinin sarı rengi kaybolana kadar NaBH<sub>4</sub> ilave edildi. Karışıma buz ve soğuk su ilave edilerek maddenin çökmesi sağlandı ve madde etanolde kristallendirildi (Ağırbaş vd., 2007)



Kristallenen 2-[(benzotiyazol-2-ylamino)metil]fenol verimi %91. E.n:164–166<sup>0</sup>C. (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO) için; teorik %: C 65,60; H 4,72; N 10,93; S 12,51 , deneysel : C 64,60; H 3,36; N 11,03; S 12,06. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3416 νAr-NH-CH<sub>2</sub>(N-H), 3039 νAr(C-H), 2975, 2877 νAr-CH<sub>2</sub>(C-H), 1594, 1571, 1445 νAr(C=C); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO,

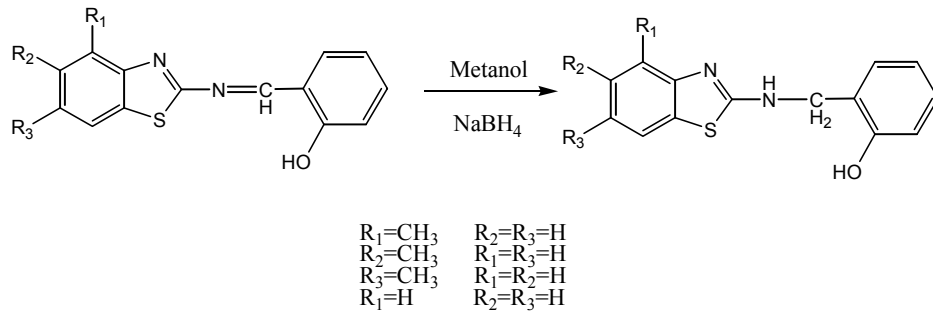
ppm): 4.51 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 6.77 (1H, t, J= 7,30 J= 7,35 Hd), 6,83 (1H, d, J=7,93 Hb), 7,01 (1H, t, J= 7.47, J=7,53 Hc), 7,10 (1H, t, J = 7,09, J=7,36 Hz H3), 7.20 (1H, t, J=7,19, J=7,29 Hz H2), 7,23 (1H, d, J=7,29 He ), 7,37(1H, d, J=7,91, H1), 7,66(1H, d, J=7,71, H4), 8.40 (1H, s, NH), 9,85 (1H, s, OH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): 43.14, 115.79, 118.34, 119.37, 121.42, 121.44, 126.03, 128.69, 129.29, 125.22, 130.75, 152.64, 155.61, 166.92

Kristallinen 2-{{(4-metilbenzotiyazol-2-yl)amino}metil}fenol % 88. E.n: 190-192 °C. (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS) %,teorik : C 67,14; H 4,51; N 10,44; S 11,95; O 5,96 %,deneysel :C 66,28; H 3,70; N 10,40; S 11,54. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3403 vAr-NH-CH<sub>2</sub>(N-H), 2943, 2849 vAr-CH<sub>2</sub>(C-H), 1594, 1553, 1469 vAr(C=C). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm): 2.46 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.52 (2H, d, J=5.72 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.79 (1H, t, J=7.37 Hz Hd), 6.84 (1H, d, J=8.09 Hz, Hb), 6.93 (1H, t, J=7.61 Hz Hc), 7.06 (1H, d, J=7.39 Hz He), 7.11 (1H, t, J=7.84 Hz H3), 7.27 (1H, d, J=6.04 Hz, H2), 7.47 (1H, d, J=7.75 Hz, H4), 8.45 (1H, t, J=5.75 Hz NH), 9.98 (1H, s, OH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): 18.62, 43.32, 116.08, 118.93, 119.42, 121.39, 125.34, 126.83, 127.49, 128.87, 129.90, 130.09, 151.27, 155.71, 166.50

Kristallinen 2-{{(6-metilbenzotiyazol-2-yl)amino}metil}fenol verimi % 90. E.n: 142–148 °C. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS)%,teorik: C 66,64; H 5,22; N 10,36; S 11,86; O 5,92, %,deneysel : C 66,39; H 3,63; N 9,94; S 10,68 . FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3282 vAr-NH-CH<sub>2</sub>(N-H), 1584, 1548, 1469 vAr(C=C), 3025 Ar(=C-H), 2932, 2967, 1344 CH<sub>3</sub>(C-H), 1330 Ar-CH<sub>2</sub>(C-H); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm): 2.32 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.04 (2H, d, J=5.79 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.77 (1H, t, J=7.36 J=7.43 Hz Hd), 6.84 (1H, d, J=7.96 Hz, Hb), 7.03 (1H, d, J=8.25 Hz He), 7.10 (1H, t, J=7.56 Hz Hc), 7.22 (1H, d, J=7.48 Hz H2), 7.27 (1H, d, J=8.11 Hz, H1), 7.47 (1H, s, Hz, H4), 8.30 (1H, t, J=5.75 Hz NH), 9.85 (1H, s, OH); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): 21.22, 43.14, 115.85, 118.00, 119.37, 121.41, 125.34, 128.69, 127.04, 129.36, 130.55, 130.81, 150.45, 155.61, 166.29

Kristallinen 2-{{(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)amino}metil}fenol %88. E.n: 176-178°C olduğu bulunmuştur. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS)%,teorik: C 66,64; H 5,22; N 10,36; S 11,86;

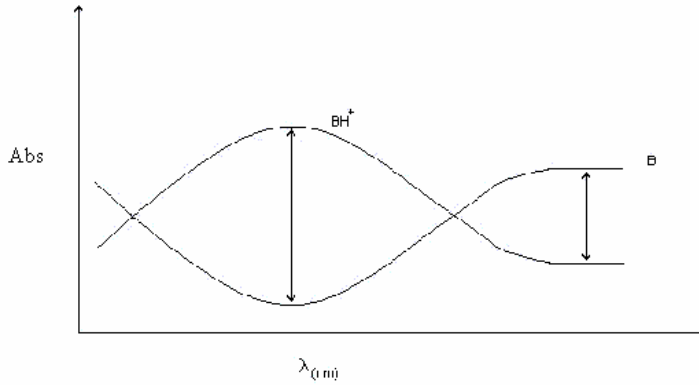
O 5,92, %deneysel: C 67,58; H 5,67; N 9,85; S 11,28. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3381  $\nu_{\text{Ar-NH-CH}_2(\text{N-H})}$ , 1563, 1542, 1455  $\nu_{\text{Ar-C=C}}$ , 2927, 2916  $\nu_{\text{CH}_3}$ , 3071  $\nu_{\text{Ar(C-H)}}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO, ppm): 2.23 (6H, d,  $\text{CH}_3$ ), 4.47 (2H, d,  $J=5.60$  Hz), 6.77 (1H, t,  $J=7.40$ Hz, Hc), 6.83 (1H, d,  $J= 8.01$  Hz, Hb), 7.10 (1H, d,  $J= 7.41$  Hz, Hd), 7.2 (1H, s, H1); 7.22 (1H, d,  $J= 7.50$  Hz, He); 7.41 (1H, s, H4); 8.30 (1H, t,  $J=5.63$  Hz); 9.90 (1H, s, OH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, ppm): 19.72, 20.10, 43.18, 115.95, 119.22, 119.38, 121.62, 125.43, 128.70, 129.48, 127.74, 129.71, 134.18, 150.88, 155.64, 166.45



#### 4.3. 2-Amino Benzotiyazol Schiff Bazı ve İndirgenen 2-Amino Benzotiyazol Schiff Bazı Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Saptanması

Sıfır ile ondört arasında pH'sı bilinen tampon çözeltileri hazırlandı. Deneysel çalışması yapılacak maddenin  $1 \times 10^{-4}$  M'lık stok çözeltisi etanol çözücüsü içinde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltisinden yaklaşık 0,5 ml pipet ile alınarak 10 ml'lik balon jojeye aktarıldı. Çözelti hacmi, pH'sı belli olan çözelti ile 10 ml'ye tamamlandı. Son çözeltinin molar konsantrasyonu ( $M_1.V_1=M_2.V_2$ ) denkleminde hesaplandı ve pH metre ile son pH'sı ölçülerek kaydedildi. Hazırlanan her bir çözeltinin, bu çözeltiyi hazırlamak için kullanılan tampon çözücüsüne karşı UV cihazı ile absorbanları kaydedildi.

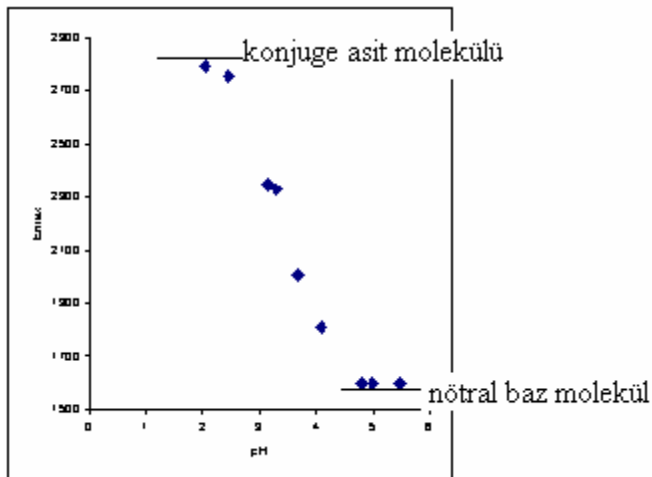
Çalışılacak dalga boyları, molekülün protonlanmış durumdaki molar sönüm katsayısı ile nötral durumdaki molar sönüm katsayısı arasında çok fark olacak şekilde seçilir (Şekil 4.2 benzeri).



**Şekil 4.2.** Örnek spektrum

Spektrumdan maksimum dalga boyları seçildi. Seçilen dalga boyunda, hazırlanan çözeltilerin absorbansları okundu ve 4.2 eşitliğinden molar soğurma ( $\epsilon_{\max}$ ) katsayıları hesaplandı. pH'a karşı  $\epsilon_{\max}$  grafiği çizildi. Grafik spektrumun yapısını yansıtacak şekilde bir "S" eğrisi vermektedir (Şekil 4.3).

$$A = \epsilon_{\max} \cdot b \cdot c \quad (4.2)$$



**Şekil 4.3.** a) 2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] 6-metil-benzotiyazol  $\epsilon_{\max}$ - pH grafiği Örnek "S" grafiği

Oluşturulan “S” eğrisinin uç kısımlarına çizilen bir doğrudan moleküler halin soğurması ( $\epsilon_1 = \epsilon_m$  veya  $\epsilon_2 = \epsilon_m$ ) ile iyonlaşan halin soğurması ( $\epsilon_1 = \epsilon_i$  veya  $\epsilon_2 = \epsilon_i$ ) grafikten okunur. Bulunan bu değerler (4.3) eşitliğinde yerine yazılarak I değerleri hesaplandı.

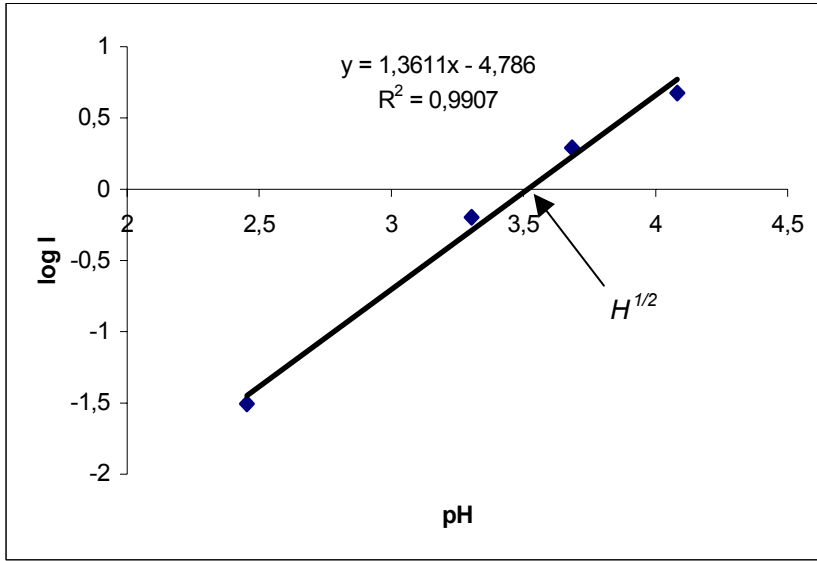
$$I = \frac{\epsilon_{göz} - \epsilon_m}{\epsilon_i - \epsilon_{göz}} \quad (I = \text{Iyonlaşma oranı}) \quad (4.3)$$

**Çizelge 4.3.** 2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] 6-metil-benzotiyazol’ün sabit dalga boyunda ( $\lambda = 294\text{nm}$ ) okunan absorbands değerlerine karşı gelen  $\epsilon$  ve log I değerleri

pH	$A_{294}$	$\epsilon_{\text{max}}$	$\epsilon_{göz} - \epsilon_m / \epsilon_i - \epsilon_{göz}$
2,453	0,689	2756	-1,506
3,304	0,582	2328	-0,195
3,148	0,586	2344	-0,220
3,684	0,501	2004	0,2901
4,082	0,452	1808	0,6749

$$\epsilon_{\text{BH}^+} = 2792, \epsilon_{\text{B}} = 1600$$

log I’ya karşı pH grafiği çizildi (Şekil 4.3). Doğrunun kesim noktası  $\text{pH}^{1/2}$  yani yarı-protonlanma değeri olarak kaydedildi, daha sonra eşitlik (4.4)’ten  $\text{pK}_a$  değeri hesaplandı.



**Şekil 4.4.** 2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] 6-metil-benzotiyazol logI – pH grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2} \quad (4.4)$$

m=Eğim

$pH^{1/2}$ =Yarı protonlanma değeri

$pK_a$ = Asitlik sabiti

Çalışılan moleküllerle ilgili UV spektral verileri Çizelge (4.3), (4.4) ve (4.5) de verilmiştir. Çalışılan moleküllerin sabit dalga boyunda okunan absorbans değerlerine karşı gelen  $\epsilon$  ve log I değerlerinden bulunmuştur.

#### 4.3.1.%1-98 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bölgesindeki çalışma

% 1 ile % 98 arasında değişik yüzdelere sahip H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri hazırlanır. Derişimleri ayarlanan asit çözeltilerinin, derişim - %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grafiğinden yüzdesi bulunur. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 10<sup>-4</sup>M'lık stok çözeltisi hazırlanır.



Hazırlanan stok çözeltilerden yaklaşık 1 mL alınır, 10 mL'lik balon jöjeye aktarılarak %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileriyle 10 mL'lik çözeltiler hazırlanır. UV spektrofotometresinde, absorpsiyonu 0 ile 1 arasında olacak şekilde spektrumu alınır. Bu spektrumdan çalışılacak dalga boyu belirlenir (Spektrum şekil 3.1 benzeri olmalıdır). Çalışma çözeltilerinin son konsantrasyonu hesaplanır, gerçek % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı ise şu şekilde hesaplanır: 10 mL' lik balon jöjelerin boş tartımı alınır (1), yaklaşık 1 mL çalışma çözeltileri ilavesinden sonra tekrar tartılır (2) ve % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri ilavesinden sonra tekrar tartılır (3) ve bu değerler kaydedilir.

Bu verilerden gerçek % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı (4.4) eşitliğinden hesaplanır.

$$\%W = \frac{3-2}{3-1} x \%A \quad (4.4)$$

3- 2 : İlave edilen asidin ağırlığı

3- 1 : Asit ve madde karışımının ağırlığı

% A : İlave edilen % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

% W : 10 mL' lik çalışma çözeltilerinin gerçek % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı

Hesaplanan gerçek % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> değerlerinden H<sub>0</sub> protonlanma değeri % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>0</sub> grafiğinden bulunur. Seçilen dalga boyunda absorpsiyonlar okunarak kaydedilir ve (3-1) eşitliğinden molar sönüm katsayıları hesaplanır. Bu değerlerden ε<sub>max</sub> – H<sub>0</sub> grafiği çizilir, çizilen grafik bir “ S ” eğrisi verir (Şekil 4.2 benzeri). Bu grafikten moleküler halin soğurması (ε<sub>m</sub>) ile iyonik halin soğurması (ε<sub>i</sub>) belirlenir. logI – H<sub>0</sub> grafiği çizilir, Şekil 4.3 benzeri bir doğru verir. Doğrunun kesim noktası (H<sub>0</sub><sup>1/2</sup>) yarı protonlanma değerini verir, buradan pK<sub>a</sub> hesaplanır.

$$pK_a = m.H_0^{1/2}$$

m=Eğim

H<sub>0</sub><sup>1/2</sup>=Yarı protonlanma değeri

pK<sub>a</sub>= Asitlik sabiti

### 4.3.2. KOH bölgesindeki çalışma

1N-10N arasında değişen konsantrasyonlarda KOH çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin konsantrasyonları 1N HCl çözeltisi ile metil kırmızısı indikatörü varlığında yapılan titrasyon ile belirlendi.

Deneysel çalışması yapılacak maddelerin yaklaşık  $1 \times 10^{-4}$ M'lık stok çözeltileri etanol içerisinde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden yaklaşık 0,5 ml alınarak 10 ml lik balon jöjelere aktarılarak KOH çözeltileri ile 10 ml'ye tamamlandı ve 10 ml'lik çözeltileri hazırlandı. Ultraviyole Spektrofotometresinde spektrumları alındı. Bu spektrumdan, çalışılacak dalga boyları belirlendi. Çalışma çözeltisinin son konsantrasyonu ( $M_1.V_1=M_2.V_2$ ) denkleminde hesaplandı. Önceden belirlenen  $H_-$  değerleri alındı. Belirlenen dalga boyunda absorbanlar okunarak kaydedildi. Hesaplamalar diğer yöntemlerde olduğu gibi yapıldı. Eşitlik 4.5'den  $pK_a$  değerleri hesaplandı.

$$pK_a = m.H_-^{1/2}$$

### 4.4. Sübstitüye 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenen Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Saptanmasından Elde Edilen Veriler

Bu çalışmada 2-amino benzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenen türevlerinin deneysel olarak asitlik sabitleri ölçülmüş elde edilen değerler Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6 da verilmiştir. Asitlik sabitlerinin değerlendirilmesi bölgeler halinde tartışılmıştır.

**Çizelge 4.4.** Çalışılan Süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenen Türevlerinin, Protonlanma için UV Spektral Verileri ve Asitlik Sabitleri

Molekül	Spektral maximum $\lambda$ (nm)		Asitlik ölçümleri		
	Nötr Molekül <sup>a</sup> (log $\epsilon_{\max}$ )	Monokatyon <sup>b</sup> (log $\epsilon_{\max}$ )	$\lambda^c$ (nm)	H <sup>1/2d</sup>	Kor. <sup>e</sup>
1	264 (3.21)	255 (3.45)	286	4.57	0.99
2	259 (3.33)	257 (3.28)	258	3.80	0.99
3	262 (3.37)	259 (3.41)	290	3.84	0.99
4	258 (3.82)	257 (4.02)	293	4.45	0.99
5	269 (3.74)	263 (3.68)	243	3.94	0.99
6	271 (3.71)	267 (3.67)	292	3.02	0.99
7	271 (3.74)	266 (3.61)	294	3.50	0.99
8	271 (3.65)	272 (3.59)	294	3.65	0.99

<sup>a</sup> Ölçümler  $pH=7$  tampon çözeltisinde yapıldı, <sup>b</sup> Ölçümler  $pH = 1$  tampon çözeltisinde yapıldı, <sup>c</sup>  $pK_a$  ölçülmesi için analitik dalga boyu, <sup>d</sup> Yarı protonlanma değeri, <sup>e</sup>  $\log I-pH$  grafiğinin korelasyonu

**Çizelge 4.5.** Çalışılan Sübstitue 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazlarının İkinci Protonlanma için UV Spektral Verileri ve Asitlik Sabitleri

Molekül	Spektral maximum $\lambda$ (nm)			Asitlik ölçümleri			
	Nötr molekül <sup>a</sup> (log $\epsilon_{\max}$ )	Dikasyon <sup>b</sup> (log $\epsilon_{\max}$ )	$\lambda^c$ nm	H <sup>1/2d</sup>	m <sup>e</sup>	pK <sub>a1</sub> <sup>f</sup>	Kor. <sup>g</sup>
1	255 (3.45)	256 (3.32)	284	1.30	0.57	0.74	0.90
2	257 (3.28)	258 (3.34)	265	2.18	1.02	2.18	0.98
3	259 (3.41)	258 (3.44)	267	1.86	0.17	0.31	0.93
4	257 (4.02)	258 (3.33)	293	3.10	0.20	0.62	0.99

<sup>a</sup> Ölçümler  $pH=1$  tampon çözeltisinde yapıldı, <sup>b</sup> Ölçümler %50 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tampon çözeltisinde yapıldı, <sup>c</sup>  $pK_a$  incelenmesi için analitik dalga boyu, <sup>d</sup> Yarı protonlanma değeri, <sup>e</sup> log I grafiğinin eğimi, <sup>f</sup> İlk protonlanma için asitlik sabiti değeri, <sup>g</sup> log I-H<sub>0</sub> grafiğinin korelasyonu

**Çizelge 4.6.** Çalışılan Sübstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenen Türevlerinin, Deprotonasyon için UV Spektral Verileri ve Asitlik Sabitleri

Molekül	Spektral maximum $\lambda$ (nm)		Asitlik ölçümleri		
	Nötr molekül <sup>a</sup> (log $\epsilon_{\max}$ )	Anyon <sup>b</sup> (log $\epsilon_{\max}$ )	$\lambda^c$ nm	H <sup>1/2d</sup>	Kor. <sup>e</sup>
1	264 (3.21)	262 (3.35)	264	11.85	0.98
2	259 (3.33)	265 (3.12)	258	8.40	0.99
3	262 (3.37)	264 (3.34)	262	9.44	0.99
4	258 (3.82)	265 (4.00)	265	8.37	0.99
5	269 (3.74)	271 (3.80)	243	12.43	0.99
6	271 (3.71)	275 (3.76)	292	12.26	0.99
7	271 (3.74)	272 (3.70)	294	11.36	0.99
8	271 (3.65)	273 (3.79)	294	12.45	0.99

<sup>a</sup>  $pH = 7$  tampon çözeltisinde, <sup>b</sup>  $pH = 13$  tampon ölçüldü, <sup>c</sup>  $pK_a$  ölçülmesi için analitik dalga boyu, <sup>d</sup> Yarı protonlanma değeri, <sup>e</sup> log  $I - pH$  grafiğinin korelasyonu.

## BÖLÜM 5

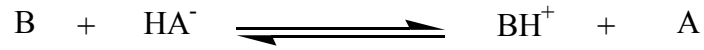
### BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI VE BULGULAR

#### 5.1. Bilgisayar Hesaplamaları Sonucunda Elde Edilen Değerler

Bilgisayar hesaplamaları sonucunda edilen  $\Delta H_f$  ve  $\Delta S$  değerleri Çizelge 5,1 de verilmiştir, Bu değerlerden yararlanılarak asitlik sabiti ( $pK_a$ ) ve tautomerizm ( $K_T$ ) değerleri bulunmuştur. Bazı 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı türevleri ile yapılan moleküler orbital çalışmalarında Cs Chem Office, veri hesaplamaları CAChe paket programında yapılmış, Bu çalışmada AM1, PM5 ve PM3 yöntemleri kullanılmış, Yapılan gaz fazı ve sıvı fazı çalışmalarında bazı süstitüe 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı ve indirgenmiş türevlerinin nötr, olası proton alma hallerinin termodinamik hesaplamaları yapılmış.

#### 5.1.1.Sulu fazda AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel metodla asitlik sabitlerinin bulunması

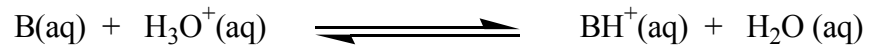
##### a - ) Genel



$$\text{Asitlik : } \delta\Delta G_{BH^+} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(HA^-)}] - [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}]$$

$$\text{Bazlık : } \delta\Delta G_B = [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}] - [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(HA^-)}]$$

##### b - ) Sulu Faz



$$\text{Asitlik : } \delta\Delta G_{BH^+} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(H_3O^+)}] - [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(H_2O)}] \quad (5.1)$$

$$\text{Bazlık : } \delta\Delta G_B = [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(H_2O)}] - [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(H_3O^+)}] \quad (5.2)$$

Sulu fazda B bazının konjuge asiti  $BH^+$  'nın standart serbest enerji değişimi yukarıdaki reaksiyona göre ( 5-1 ) eşitliğinden hesaplanır.

Sulu fazda B bazının standart serbest enerji değişimi yine yukarıdaki reaksiyona göre Eşitlik 5-2'den hesaplanır.

Sulu çözeltilde AM1 hesaplarına göre  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun oluşum ısıları (Heat of formation)  $44,33 \text{ kcalmol}^{-1}$  ve  $-68,49 \text{ kcalmol}^{-1}$ 'dir, Yine  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ ' nun sırasıyla entropi değerleri  $46,12 \text{ cal/K/mol}$  ve  $45,09 \text{ cal/K/mol}$ 'dir, Buna göre  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  için hesaplanan  $\Delta G_f \text{H}_3\text{O}^+ = 30,58 \text{ kcal/mol}$  ve  $\Delta G_f \text{H}_2\text{O} = -81,93 \text{ kcal/mol}$  'dür.

Sulu çözeltilde PM3 hesaplarına göre  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  ' nun oluşum ısıları (Heat of formation)  $61,37 \text{ kcalmol}^{-1}$ ve  $-61,92 \text{ kcalmol}^{-1}$ 'dür, Yine  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun sırasıyla entropi değerleri  $45,00 \text{ cal/K/mol}$  ve  $45,99 \text{ cal/K/mol}$ 'dir, Buna göre  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  için hesaplanan  $\Delta G \text{H}_3\text{O}^+ = 47,66 \text{ kcal/mol}$  ve  $\Delta G \text{H}_2\text{O} = -75,33 \text{ kcal/mol}$  'dür.

Sulu çözeltilde PM5 hesaplarına göre  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun oluşum ısıları (Heat of formation )  $46,30 \text{ kcalmol}^{-1}$  ve  $-59,47 \text{ kcalmol}^{-1}$  'dir, Ve yine  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ ' nun sırasıyla entropi değerleri  $45,85 \text{ cal/K/mol}$  ve  $44,99 \text{ cal/K/mol}$ ' dir, Buna göre  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  için hesaplanan  $\Delta G_f \text{H}_3\text{O}^+ = 32,64 \text{ kcal/mol}$  ve  $\Delta G_f \text{H}_2\text{O} = -72,88 \text{ kcal/mol}$ 'dür.

Çalışılan moleküllerin sulu fazda  $\text{pK}_a$  değerleri, Eşitlik 5,3 ve 5,4'den hesaplanır.

$$pK_{a(BH^+)} = \frac{\delta\Delta G_{(BH^+)}}{2.303RT} \quad (5.3)$$

$$pK_{a(B)} = \frac{\delta\Delta G_{(B)}}{2.303RT} \quad (5.4)$$

**Çizelge 5.1.** İncelenen 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı ve İndirgenen Schiff bazı türevlerinin AM1 sıvı faz hesaplamaları, ile elde edilen asitlik denge sabitleri ( $pK_a$ )<sup>a</sup> değerleri

Protonlanma	$\Delta H_B$	$\Delta S_B$	<sup>a</sup> $\Delta G_B$	$\Delta H_{BH^+}$	$\Delta S_{BH^+}$	<sup>b</sup> $\Delta G_{BH^+}$	$\delta \Delta G_{BH^+}$	<sup>c</sup> $pK_a$ (AM1)
1' $\rightleftharpoons$ 1E	-32,088	122,272	-68,525	52,148	125,896	14,631	29,354	21,526
1E $\rightleftharpoons$ 1Ea	52,148	125,896	14,631	153,460	121,528	117,244	9,897	7,258
1E $\rightleftharpoons$ 1Eb	52,148	125,896	14,631	156,044	17,590	121,002	6,139	4,502
1Ea $\rightleftharpoons$ 1Ed	153,460	121,528	117,244	265,510	119,275	229,966	-0,212	-0,155
1Eb $\rightleftharpoons$ 1Ed	156,044	117,590	121,002	265,510	119,275	229,966	3,546	2,600
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EaMet	61,430	128,647	23,093	161,236	121,377	125,066	10,537	7,727
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EbMet	61,430	128,647	23,093	164,290	127,138	126,403	9,200	6,747
1EaMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	161,236	121,377	125,066	273,912	126,229	236,296	1,280	0,939
1EbMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	164,290	127,138	126,403	273,912	126,229	236,296	2,617	1,919
1K $\rightleftharpoons$ 1Ka	58,538	123,496	21,736	162,028	124,236	125,006	9,24	6,776
1K $\rightleftharpoons$ 1Kb	58,538	123,496	21,736	188,842	118,958	153,392	-19,146	-14,040
1K $\rightleftharpoons$ 1Kc	58,538	123,496	21,736	157,099	118,015	121,930	12,316	9,032
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Kd	162,028	124,236	125,006	302,938	112,422	269,436	-31,92	-23,408
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Ke	162,028	124,236	125,006	266,588	123,879	229,672	7,844	5,752
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kd	188,842	118,958	153,392	302,938	112,422	269,436	-3,534	-2,592
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kf	188,842	118,958	153,392	308,180	113,662	274,309	-8,407	-6,165
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Ke	157,099	118,015	121,930	266,588	123,879	229,672	4,768	3,496
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Kf	157,099	118,015	121,930	308,180	113,662	274,309	-39,869	-29,237
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKa	70,066	129,323	31,527	172,826	129,163	134,335	9,702	7,115
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKb	70,066	129,323	31,527	198,041	119,615	162,396	-18,359	-13,463
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKc	70,066	129,323	31,527	168,298	122,763	131,714	12,323	9,037
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKd	172,826	129,163	134,335	331,493	125,579	294,070	-47,225	-34,631
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKe	172,826	129,163	134,335	279,290	127,320	241,348	5,497	4,031
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKd	215,196	122,104	178,809	331,493	125,579	294,070	-2,751	-2,018
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKf	215,196	122,104	178,809	333,053	132,777	293,485	-2,166	-1,589
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKe	168,298	122,763	131,714	279,290	127,320	241,348	2,875	2,109
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKf	168,298	122,763	131,714	333,053	132,777	293,485	-49,260	-36,124
2' $\rightleftharpoons$ 2E	-39,256	130,457	-78,133	44,807	130,041	6,055	28,321	20,769
2E $\rightleftharpoons$ 2Ea	44,807	130,041	6,055	146,085	128,381	107,828	10,737	7,874
2E $\rightleftharpoons$ 2Eb	44,807	130,041	6,055	148,678	131,681	109,438	9,127	6,693
2Ea $\rightleftharpoons$ 2Ed	146,085	128,381	107,828	258,344	125,026	221,086	-0,748	-0,549
2Eb $\rightleftharpoons$ 2Ed	148,678	131,681	109,438	258,344	125,026	221,086	0,862	0,632
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EaMet	54,080	141,911	11,791	153,848	133,746	113,992	10,309	7,560
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EbMet	54,080	141,911	11,791	156,963	139,284	115,457	8,844	6,485
2EaMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	153,848	133,746	113,992	266,753	129,846	228,060	-1,558	-1,143



Çizelge 5.1 in devamı									
$2EbMet \rightleftharpoons 2EdMet$	156,963	139,284	115,457	266,753	129,846	228,060	-0,093	-0,068	
$2K \rightleftharpoons 2Ka$	51,285	129,576	12,672	154,723	131,054	115,669	9,513	6,976	
$2K \rightleftharpoons 2Kb$	51,285	129,576	12,672	181,627	121,638	145,379	-20,197	-14,811	
$2K \rightleftharpoons 2Kc$	51,285	129,576	12,672	149,790	125,224	112,474	12,708	9,319	
$2Ka \rightleftharpoons 2Kd$	154,723	131,054	115,669	295,901	121,042	259,831	-31,652	-23,211	
$2Ka \rightleftharpoons 2Ke$	154,723	131,054	115,669	259,385	125,985	221,841	6,338	4,648	
$2Kb \rightleftharpoons 2Kd$	181,627	121,638	145,379	295,901	121,042	259,831	-1,942	-1,424	
$2Kb \rightleftharpoons 2Kf$	181,627	121,638	145,379	300,901	121,219	264,779	-6,890	-5,053	
$2Kc \rightleftharpoons 2Ke$	149,790	125,224	112,474	259,385	125,985	221,841	3,143	2,305	
$2Kc \rightleftharpoons 2Kf$	149,790	125,224	112,474	300,901	121,219	264,779	-39,795	-29,182	
$2MK \rightleftharpoons 2MKa$	62,921	131,708	23,672	165,651	137,188	124,768	11,413	8,369	
$2MK \rightleftharpoons 2MKb$	62,921	131,708	23,672	190,659	131,785	151,387	-15,205	-11,150	
$2MK \rightleftharpoons 2MKc$	62,921	131,708	23,672	160,977	129,461	122,397	13,784	10,108	
$2MKa \rightleftharpoons 2MKd$	165,651	137,188	124,768	319,120	137,360	278,187	-40,907	-29,998	
$2MKa \rightleftharpoons 2MKe$	165,651	137,188	124,768	271,031	129,613	232,406	4,872	3,573	
$2MKb \rightleftharpoons 2MKd$	208,554	133,502	168,770	319,120	137,360	278,187	3,093	2,269	
$2MKb \rightleftharpoons 2MKf$	208,554	133,502	168,770	325,586	139,228	284,096	-2,815	-2,065	
$2MKc \rightleftharpoons 2MKe$	160,977	129,461	122,397	271,031	129,613	232,406	2,501	1,834	
$2MKc \rightleftharpoons 2MKf$	160,977	129,461	122,397	325,586	139,228	284,096	-49,188	-36,071	
$3' \rightleftharpoons 3E$	-39,837	133,673	-79,672	44,346	136,091	3,791	29,047	21,301	
$3E \rightleftharpoons 3Ea$	44,346	136,091	3,791	145,705	137,898	104,611	11,69	8,573	
$3E \rightleftharpoons 3Eb$	44,346	136,091	3,791	148,173	128,158	109,982	6,319	4,634	
$3Ea \rightleftharpoons 3Ed$	145,705	137,898	104,611	257,699	121,867	221,382	-4,261	-3,125	
$3Eb \rightleftharpoons 3Ed$	148,173	128,158	109,982	257,699	121,867	221,382	1,11	0,814	
$3EMet \rightleftharpoons 3EaMet$	51,563	142,321	9,151	155,515	138,301	114,301	7,36	5,397	
$3EMet \rightleftharpoons 3EbMet$	51,563	142,321	9,151	156,457	136,325	115,832	5,829	4,275	
$3EaMet \rightleftharpoons 3EdMet$	155,515	138,301	114,301	266,110	127,243	228,192	-1,381	-1,013	
$3EbMet \rightleftharpoons 3EdMet$	156,457	136,325	115,832	266,110	127,243	228,192	0,15	0,110	
$3K \rightleftharpoons 3Ka$	50,770	133,062	11,117	154,304	133,970	114,381	9,246	6,780	
$3K \rightleftharpoons 3Kb$	50,770	133,062	11,117	180,977	123,675	144,122	-20,495	-15,029	
$3K \rightleftharpoons 3Kc$	50,770	133,062	11,117	149,259	127,255	111,337	12,29	9,012	
$3Ka \rightleftharpoons 3Kd$	154,304	133,970	114,381	292,683	123,533	255,870	-28,979	-21,251	
$3Ka \rightleftharpoons 3Ke$	154,304	133,970	114,381	258,777	127,735	220,712	6,179	4,531	
$3Kb \rightleftharpoons 3Kd$	180,977	123,675	144,122	292,683	123,533	255,870	0,762	0,559	
$3Kb \rightleftharpoons 3Kf$	180,977	123,675	144,122	300,287	122,590	263,755	-7,123	-5,223	
$3Kc \rightleftharpoons 3Ke$	149,259	127,255	111,337	258,777	127,735	220,712	3,135	2,299	
$3Kc \rightleftharpoons 3Kf$	149,259	127,255	111,337	300,287	122,590	263,755	-39,908	-29,265	
$3MK \rightleftharpoons 3MKa$	62,288	136,027	21,751	165,117	134,319	125,089	9,172	6,726	
$3MK \rightleftharpoons 3MKb$	62,288	136,027	21,751	190,144	134,482	150,069	-15,808	-11,592	
$3MK \rightleftharpoons 3MKc$	62,288	136,027	21,751	160,615	126,788	122,832	11,429	8,382	

Çizelge 5.1 in devamı									
3MKa ↔ 3MKd	165,117	134,319	125,089	318,240	140,003	276,519	-38,919	-28,540	
3MKa ↔ 3MKe	165,117	134,319	125,089	270,288	132,892	230,686	6,913	5,069	
3MKb ↔ 3MKd	207,396	124,730	170,226	318,240	140,003	276,519	6,217	4,559	
3MKb ↔ 3MKf	207,396	124,730	170,226	325,108	154,798	278,978	3,758	2,756	
3MKc ↔ 3MKe	160,615	126,788	122,832	270,288	132,892	230,686	4,655	3,414	
3MKc ↔ 3MKf	160,615	126,788	122,832	325,108	154,798	278,978	-43,636	-31,999	
4' ↔ 4E	-46,832	133,718	-86,681	37,360	137,712	-3,672	29,501	21,634	
4E ↔ 4Ea	37,360	137,712	-3,672	138,601	137,682	97,572	11,265	8,261	
4E ↔ 4Eb	37,360	137,712	-3,672	141,193	134,832	101,013	7,824	5,738	
4Ea ↔ 4Ed	138,601	137,682	97,572	250,831	132,594	211,318	-1,236	-0,906	
4Eb ↔ 4Ed	141,193	134,832	101,013	250,831	132,594	211,318	2,205	1,617	
4EMet ↔ 4EaMet	46,468	150,857	1,514	146,599	132,729	107,046	6,978	5,117	
4EMet ↔ 4EbMet	46,468	150,857	1,514	149,368	148,704	105,055	8,969	6,577	
4EaMet ↔ 4EdMet	146,599	132,729	107,046	258,922	132,921	219,312	0,244	0,179	
4EbMet ↔ 4EdMet	149,368	148,704	105,055	258,922	132,921	219,312	-1,747	-1,281	
4K ↔ 4Ka	43,763	140,931	1,766	147,177	135,591	106,772	7,504	5,503	
4K ↔ 4Kb	43,763	140,931	1,766	174,053	130,892	135,047	-20,771	-15,232	
4K ↔ 4Kc	43,763	140,931	1,766	142,308	139,168	100,836	13,44	9,856	
4Ka ↔ 4Kd	147,177	135,591	106,772	287,946	130,976	248,916	-29,634	-21,731	
4Ka ↔ 4Ke	147,177	135,591	106,772	251,630	134,994	211,402	7,88	5,779	
4Kb ↔ 4Kd	174,053	130,892	135,047	287,946	130,976	248,916	-1,359	-0,997	
4Kb ↔ 4Kf	174,053	130,892	135,047	293,354	129,825	254,667	-7,11	-5,214	
4Kc ↔ 4Ke	142,308	139,168	100,836	251,630	134,994	211,402	1,944	1,426	
4Kc ↔ 4Kf	142,308	139,168	100,836	293,354	129,825	254,667	-41,321	-30,301	
4MK ↔ 4MKa	55,272	141,686	13,049	158,006	147,377	114,087	11,471	8,413	
4MK ↔ 4MKb	55,272	141,686	13,049	183,147	134,780	142,983	-17,424	-12,777	
4MK ↔ 4MKc	55,272	141,686	13,049	153,158	138,287	111,948	13,611	9,981	
4MKa ↔ 4MKd	158,006	147,377	114,087	311,196	147,386	267,275	-40,677	-29,830	
4MKa ↔ 4MKe	158,006	147,377	114,087	263,091	140,100	221,341	5,256	3,854	
4MKb ↔ 4MKd	197,357	139,890	155,670	311,196	147,386	267,275	0,904	0,663	
4MKb ↔ 4MKf	197,357	139,890	155,670	318,129	147,570	274,153	-5,973	-4,380	
4MKc ↔ 4MKe	153,158	138,287	111,948	263,091	140,100	221,341	3,117	2,286	
4MKc ↔ 4MKf	153,158	138,287	111,948	318,129	147,570	274,153	-49,694	-36,442	
5' ↔ 5A	-51,666	122,33	-88,120	28,774	120,567	-7,1550	31,544	23,132	
5A ↔ 5Aa	28,774	120,567	-7,1550	716,79	131,079	677,728	-572,37	-419,73	
5A ↔ 5Ab	28,774	120,567	-7,1550	138,950	118,404	103,665	1,689	1,239	
5Aa ↔ 5Ad	716,79	131,079	677,728	250,462	114,180	216,436	573,801	420,78	
5Ab ↔ 5Ad	138,950	118,404	103,665	250,462	114,180	216,436	-0,260	-0,191	
5MA ↔ 5MAa	36,915	132,443	-2,553	133,452	126,340	95,803	14,154	10,380	
5MA ↔ 5MAb	36,915	132,443	-2,553	215,532	118,202	180,308	-70,350	-51,590	

Çizelge 5.1 in devamı								
5MAa $\rightleftharpoons$ 5MAd	133,452	126,340	95,803	285,394	136,637	244,676	-36,363	-26,666
5MAb $\rightleftharpoons$ 5MAd	215,532	118,202	180,308	285,394	136,637	244,676	48,141	35,303
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AaMet	35,450	125,683	-2,003	132,115	127,097	94,240	16,266	11,928
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AbMet	35,450	125,683	-2,003	146,829	132,529	107,335	3,171	2,325
5AaMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	132,115	127,097	94,240	258,387	130,815	219,404	-12,654	-9,279
5AbMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	146,829	132,529	107,335	258,387	130,815	219,404	0,441	0,324
5i' $\rightleftharpoons$ 5i	-47,070	116,412	-81,761	32,828	119,406	-2,754	33,503	24,569
5i $\rightleftharpoons$ 5ib	32,828	119,406	-2,754	124,555	122,273	88,117	21,637	15,867
5Mi $\rightleftharpoons$ 5Mib	38,784	134,636	-1,338	128,113	154,825	81,975	29,197	21,411
6' $\rightleftharpoons$ 6A	-58,786	130,133	-97,565	20,756	134,456	-19,311	34,256	25,121
6A $\rightleftharpoons$ 6Aa	20,756	134,456	-19,311	117,477	127,594	79,453	13,744	10,079
6A $\rightleftharpoons$ 6Ab	20,756	134,456	-19,311	131,554	123,863	94,642	-1,443	-1,059
6Aa $\rightleftharpoons$ 6Ad	117,477	127,594	79,453	243,308	120,990	207,252	-15,289	-11,212
6Ab $\rightleftharpoons$ 6Ad	131,554	123,863	94,642	243,308	120,990	207,252	-0,100	-0,073
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAa	29,825	134,198	-10,166	126,348	140,919	84,354	17,989	13,192
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAb	29,825	134,198	-10,166	154,596	136,284	113,983	-11,639	-8,535
6MAa $\rightleftharpoons$ 6MAd	126,348	140,919	84,354	281,203	139,829	239,534	-42,669	-31,291
6MAb $\rightleftharpoons$ 6MAd	154,596	136,284	113,983	281,203	139,829	239,534	-13,040	-9,563
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AaMet	28,303	140,743	-13,638	126,095	135,361	85,757	13,114	9,617
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AbMet	28,303	140,743	-13,638	139,398	134,971	99,176	-0,305	-0,224
6AaMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	126,095	135,361	85,757	251,460	141,677	209,240	-10,972	-8,047
6AbMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	139,398	134,971	99,176	251,460	141,677	209,240	2,446	1,794
6i' $\rightleftharpoons$ 6i	-54,762	131,655	-93,995	24,320	127,861	-13,782	32,296	23,684
6i $\rightleftharpoons$ 6ib	24,320	127,861	-13,782	117,226	128,843	78,830	19,896	14,591
6Mi $\rightleftharpoons$ 6Mib	34,104	133,715	-5,743	137,788	142,613	95,289	29,197	21,411
7' $\rightleftharpoons$ 7A	-59,373	132,145	-98,752	21,054	129,927	-17,664	31,422	23,042
7A $\rightleftharpoons$ 7Aa	21,054	129,927	-17,664	116,985	130,249	78,170	16,674	12,228
7A $\rightleftharpoons$ 7Ab	21,054	129,927	-17,664	131,049	130,026	92,301	2,544	1,866
7Aa $\rightleftharpoons$ 7Ad	116,985	130,249	78,170	242,611	132,463	203,137	-12,457	-9,135
7Ab $\rightleftharpoons$ 7Ad	131,049	130,026	92,301	242,611	132,463	203,137	1,674	1,228
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAa	28,962	147,679	-15,046	126,954	143,388	84,224	13,239	9,709
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAb	28,962	147,679	-15,046	154,267	139,718	112,631	-15,167	-11,123
7MAa $\rightleftharpoons$ 7MAd	126,954	143,388	84,224	278,375	142,932	235,781	-39,046	-28,634
7MAb $\rightleftharpoons$ 7MAd	154,267	139,718	112,631	278,375	142,932	235,781	-10,640	-7,803
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AaMet	27,813	130,840	-11,177	124,423	132,166	85,037	16,295	11,950
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AbMet	27,813	130,840	-11,177	138,896	143,136	96,241	5,091	3,733
7AaMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	124,423	132,166	85,037	250,743	135,880	210,250	-12,703	-9,316
7AbMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	138,896	143,136	96,241	250,743	135,880	210,250	-1,499	-1,099
7i' $\rightleftharpoons$ 7i	-54,705	121,686	-90,967	24,987	128,889	-13,421	34,963	25,639
7i $\rightleftharpoons$ 7ib	24,987	128,889	-13,421	116,827	134,273	76,813	22,274	16,334

**Çizelge 5.1 in devamı**

<b>7Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Mib</b>	31,121	146,276	-12,469	135,151	137,525	94,169	5,872	4,306
<b>8'</b> $\rightleftharpoons$ <b>8A</b>	-66,407	133,487	-106,186	14,015	136,038	-26,524	32,848	24,088
<b>8A</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Aa</b>	14,015	136,038	-26,524	109,86	146,948	66,069	19,916	14,605
<b>8A</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ab</b>	14,015	136,038	-26,524	124,059	137,510	83,081	2,904	2,130
<b>8Aa</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ad</b>	109,86	146,948	66,069	235,340	133,673	195,505	-16,926	-12,412
<b>8Ab</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ad</b>	124,059	137,510	83,081	235,340	133,673	195,505	0,085	0,063
<b>8MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAa</b>	20,988	146,040	-22,532	118,771	144,479	75,716	14,261	10,458
<b>8MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAb</b>	20,988	146,040	-22,532	147,276	144,832	104,116	-14,138	-10,368
<b>8MAa</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAd</b>	118,771	144,479	75,716	271,266	151,295	226,180	-37,953	-27,832
<b>8MAb</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAd</b>	147,276	144,832	104,116	271,266	151,295	226,180	-9,554	-7,006
<b>8AMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AaMet</b>	20,695	136,580	-20,005	117,360	144,480	74,304	18,199	13,346
<b>8AMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AbMet</b>	20,695	136,580	-20,005	131,907	148,782	87,569	4,934	3,618
<b>8AaMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AdMet</b>	117,360	144,480	74,304	243,530	142,047	201,199	-14,385	-10,549
<b>8AbMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AdMet</b>	131,907	148,782	87,569	243,530	142,047	201,199	-1,120	-0,821
<b>8i'</b> $\rightleftharpoons$ <b>8i</b>	-61,823	143,224	-104,504	17,410	137,771	-23,645	31,651	23,210
<b>8i</b> $\rightleftharpoons$ <b>8ib</b>	17,410	137,771	-23,645	109,73	143,154	67,070	21,794	15,982
<b>8Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Mib</b>	24,034	147,213	-19,836	128,061	144,520	84,994	7,680	5,632

$$^a \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T : 298^\circ\text{K})$$

$$^b \delta\Delta G(\text{BH}^+) = [\Delta G(\text{B}) + \Delta G(\text{H}_3\text{O}^+)] - [\Delta G(\text{BH}^+) + \Delta G(\text{H}_2\text{O})]$$

$$^c pK_a = \frac{\delta\Delta G_f(\text{BH}^+)}{2.303RT}$$

**AM1** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -68,49 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,09 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -81,93 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 44,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 46,12 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 30,58 \text{ kcal mol}^{-1}$

**PM3** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -61,92 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,00 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -75,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 61,37 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 47,66 \text{ kcal mol}^{-1}$

**PM5** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -59,47 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 44,99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -72,88 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 46,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 45,85 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 32,64 \text{ kcal mol}^{-1}$

**Çizelge 5.2.** İncelenen 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı türevlerinin ve İndirgenen Schiff bazı PM3 sıvı faz hesaplamaları, ile elde edilen asitlik denge sabitleri ( $pK_a$ )<sup>a</sup> değerleri

Protonlanma	$\Delta H_B$	$\Delta S_B$	<sup>a</sup> $\Delta G_B$	$\Delta H_{BH^+}$	$\Delta S_{BH^+}$	<sup>b</sup> $\Delta G_{BH^+}$	$\delta \Delta G_{BH^+}$	<sup>c</sup> $pK_a$ (PM3)
1' $\rightleftharpoons$ 1E	-37,348	124,532	-74,459	47,994	124,748	10,819	37,712	27,655
1E $\rightleftharpoons$ 1Ea	47,994	124,748	10,819	159,801	111,650	126,529	7,28	5,339
1E $\rightleftharpoons$ 1Eb	47,994	124,748	10,819	162,726	113,338	128,951	4,858	3,562
1Ea $\rightleftharpoons$ 1Ed	159,801	111,650	126,529	271,988	112,609	238,430	11,089	8,132
1Eb $\rightleftharpoons$ 1Ed	162,726	113,338	128,951	271,988	112,609	238,430	13,511	9,908
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EaMet	58,221	134,656	18,093	165,225	121,662	128,970	12,113	8,883
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EbMet	58,221	134,656	18,093	165,225	132,415	128,496	12,587	9,230
1EaMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	165,225	121,662	128,970	284,259	121,554	248,036	3,924	2,878
1EbMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	167,956	132,415	128,496	284,259	121,554	248,036	3,450	2,530
1K $\rightleftharpoons$ 1Ka	63,687	114,659	29,518	167,601	114,815	133,386	19,122	14,023
1K $\rightleftharpoons$ 1Kb	63,687	114,659	29,518	194,481	117,693	159,408	-6,900	-5,060
1K $\rightleftharpoons$ 1Kc	63,687	114,659	29,518	162,410	112,777	128,802	23,706	17,384
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Kd	167,601	114,815	133,386	308,078	112,178	274,649	-18,273	-13,400
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Ke	167,601	114,815	133,386	271,813	115,235	237,473	18,903	13,862
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kd	194,481	117,693	159,408	308,078	112,178	274,649	7,749	5,682
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kf	194,481	117,693	159,408	315,018	118,123	279,817	2,581	1,893
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Ke	162,410	112,777	128,802	271,813	115,235	237,473	14,319	10,500
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Kf	162,410	112,777	128,802	315,018	118,123	279,817	-28,025	-20,551
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKa	78,634	119,478	43,029	181,624	118,434	146,330	19,688	14,438
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKb	78,634	119,478	43,029	205,081	121,670	168,823	-2,804	-2,056
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKc	78,634	119,478	43,029	175,978	122,132	139,582	26,436	19,387
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKd	181,624	118,434	146,330	339,515	125,880	302,003	-32,682	-23,966
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKe	181,624	118,434	146,330	285,360	115,529	250,932	18,388	13,484
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKd	223,422	120,882	187,399	339,515	125,880	302,003	8,386	6,150
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKf	223,422	120,882	187,399	342,281	124,238	305,258	5,131	3,763
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKe	175,978	122,132	139,582	285,360	115,529	250,932	11,640	8,536
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKf	175,978	122,132	139,582	342,281	124,238	305,258	-42,685	-31,302
2' $\rightleftharpoons$ 2E	-45,590	116,929	-80,435	39,594	131,585	0,382	42,172	30,926
2E $\rightleftharpoons$ 2Ea	39,594	131,585	0,382	148,155	116,205	113,526	9,846	7,220
2E $\rightleftharpoons$ 2Eb	39,594	131,585	0,382	149,708	114,063	115,717	7,655	5,614
2Ea $\rightleftharpoons$ 2Ed	148,155	116,205	113,526	266,280	115,632	231,822	4,694	3,442
2Eb $\rightleftharpoons$ 2Ed	149,708	114,063	115,717	266,280	115,632	231,822	6,885	5,049
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EaMet	49,895	146,113	5,848	157,230	124,678	120,077	8,761	6,425
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EbMet	49,895	146,113	5,848	159,493	122,521	122,982	5,856	4,294
2EaMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	157,230	124,678	120,077	276,340	124,627	239,202	3,865	2,834

Çizelge 5.2 in devamı								
$2EbMet \rightleftharpoons 2EdMet$	159,493	122,521	122,982	276,340	124,627	239,202	6,77	4,965
$2K \rightleftharpoons 2Ka$	48,0977	119,256	12,559	156,087	120,568	120,158	15,391	11,287
$2K \rightleftharpoons 2Kb$	48,0977	119,256	12,559	173,820	121,953	137,478	-1,929	-1,415
$2K \rightleftharpoons 2Kc$	48,0977	119,256	12,559	149,822	122,599	113,288	22,261	16,324
$2Ka \rightleftharpoons 2Kd$	156,087	120,568	120,158	291,545	118,496	256,234	-13,086	-9,596
$2Ka \rightleftharpoons 2Ke$	156,087	120,568	120,158	266,621	122,482	230,121	13,027	9,553
$2Kb \rightleftharpoons 2Kd$	173,820	121,953	137,478	291,545	118,496	256,234	4,234	3,105
$2Kb \rightleftharpoons 2Kf$	173,820	121,953	137,478	298,266	115,164	263,947	-3,479	-2,551
$2Kc \rightleftharpoons 2Ke$	149,822	122,599	113,288	266,621	122,482	230,121	6,157	4,515
$2Kc \rightleftharpoons 2Kf$	149,822	122,599	113,288	298,266	115,164	263,947	-27,669	-20,290
$2MK \rightleftharpoons 2MKa$	72,075	119,639	36,422	174,748	124,891	137,530	21,882	16,047
$2MK \rightleftharpoons 2MKb$	72,075	119,639	36,422	198,239	129,114	159,763	-0,351	-0,257
$2MK \rightleftharpoons 2MKc$	72,075	119,639	36,422	169,139	121,924	132,805	26,606	19,511
$2MKa \rightleftharpoons 2MKd$	174,748	124,891	137,530	333,098	128,145	294,911	-34,390	-25,219
$2MKa \rightleftharpoons 2MKe$	174,748	124,891	137,530	279,208	124,283	242,171	9,588	7,031
$2MKb \rightleftharpoons 2MKd$	217,412	128,217	179,203	333,098	128,145	294,911	7,282	5,340
$2MKb \rightleftharpoons 2MKf$	217,412	128,217	179,203	335,504	127,597	297,480	4,713	3,456
$2MKc \rightleftharpoons 2MKe$	169,139	121,924	132,805	279,208	124,283	242,171	13,623	9,991
$2MKc \rightleftharpoons 2MKf$	169,139	121,924	132,805	335,504	127,597	297,480	-41,684	-30,568
$3' \rightleftharpoons 3E$	-46,791	136,116	-87,354	38,493	126,305	0,854	34,782	25,506
$3E \rightleftharpoons 3Ea$	38,493	126,305	0,854	146,701	126,846	108,901	14,943	10,958
$3E \rightleftharpoons 3Eb$	38,493	126,305	0,854	154,546	127,773	116,468	7,376	5,409
$3Ea \rightleftharpoons 3Ed$	146,701	126,846	108,901	264,461	132,538	224,965	6,926	5,079
$3Eb \rightleftharpoons 3Ed$	154,546	127,778	116,468	264,461	132,538	224,965	14,493	10,628
$3EMet \rightleftharpoons 3EaMet$	48,705	137,759	7,653	155,850	138,113	114,692	15,951	11,697
$3EMet \rightleftharpoons 3EbMet$	48,705	137,759	7,653	158,352	136,764	117,596	13,047	9,568
$3EaMet \rightleftharpoons 3EdMet$	155,850	138,113	114,692	274,470	140,504	232,600	5,082	3,727
$3EbMet \rightleftharpoons 3EdMet$	158,352	136,764	117,596	274,470	140,504	232,600	7,986	5,856
$3K \rightleftharpoons 3Ka$	46,748	138,270	5,543	154,795	137,441	113,837	14,696	10,777
$3K \rightleftharpoons 3Kb$	46,748	138,270	5,543	169,840	133,386	130,091	14,696	10,777
$3K \rightleftharpoons 3Kc$	46,748	138,270	5,543	148,697	135,703	108,257	20,276	14,869
$3Ka \rightleftharpoons 3Kd$	154,795	137,441	113,837	291,241	125,586	253,816	-16,989	-12,458
$3Ka \rightleftharpoons 3Ke$	154,795	137,441	113,837	264,700	129,505	226,107	10,72	7,861
$3Kb \rightleftharpoons 3Kd$	169,840	133,386	130,091	291,241	125,586	253,816	-16,989	-12,458
$3Kb \rightleftharpoons 3Kf$	169,840	133,386	130,091	299,809	119,573	264,176	-27,349	-20,056
$3Kc \rightleftharpoons 3Ke$	148,697	135,703	108,257	264,700	129,505	226,107	5,14	3,769
$3Kc \rightleftharpoons 3Kf$	148,697	135,703	108,257	299,809	119,573	264,176	-32,929	-24,147
$3MK \rightleftharpoons 3MKa$	70,725	123,130	34,032	174,530	124,888	137,313	19,708	14,453
$3MK \rightleftharpoons 3MKb$	70,725	123,130	34,032	197,732	122,261	161,298	-4,276	-3,136
$3MK \rightleftharpoons 3MKc$	70,725	123,130	34,032	168,684	120,348	132,820	24,202	17,748

Çizelge 5.2 in devamı									
3MKa ↔ 3MKd	174,530	124,888	137,313	332,228	125,433	294,849	-34,545	-25,333	
3MKa ↔ 3MKe	174,530	124,888	137,313	278,064	119,309	242,509	17,794	13,049	
3MKb ↔ 3MKd	216,191	128,109	178,015	332,228	125,433	294,849	6,155	4,514	
3MKb ↔ 3MKf	216,191	128,109	178,015	334,907	129,930	296,188	4,816	3,532	
3MKc ↔ 3MKe	168,684	120,348	132,820	278,064	119,309	242,509	13,300	9,753	
3MKc ↔ 3MKf	168,684	120,348	132,820	334,907	129,930	296,188	-40,377	-29,610	
4' ↔ 4E	-55,444	121,960	-91,789	29,880	144,406	-13,152	44,353	32,526	
4E ↔ 4Ea	29,880	123,564	-13,152	138,048	123,564	101,226	8,611	6,315	
4E ↔ 4Eb	29,880	123,019	-13,152	140,009	123,019	103,350	6,487	4,757	
4Ea ↔ 4Ed	138,048	120,707	101,226	255,958	120,707	219,988	4,228	3,100	
4Eb ↔ 4Ed	140,009	120,707	103,350	255,958	120,707	219,988	6,352	4,658	
4EMet ↔ 4EaMet	39,41851	149,238	-5,054	146,746	132,584	107,236	10,7	7,847	
4EMet ↔ 4EbMet	39,41851	149,238	-5,054	149,693	121,058	113,618	4,318	3,166	
4EaMet ↔ 4EdMet	146,746	132,584	107,236	228,305	125,883	228,305	1,921	1,409	
4EbMet ↔ 4EdMet	149,693	121,058	113,618	228,305	125,883	228,305	8,303	6,089	
4K ↔ 4Ka	38,174	127,075	1,272	146,105	127,075	108,237	16,025	11,751	
4K ↔ 4Kb	38,174	126,088	1,272	164,111	126,088	126,537	-2,275	-1,668	
4K ↔ 4Kc	38,174	123,237	1,272	140,085	123,237	103,361	20,901	15,327	
4Ka ↔ 4Kd	146,105	122,649	108,237	280,931	122,649	244,382	-13,155	-9,647	
4Ka ↔ 4Ke	146,105	126,299	108,237	256,198	126,299	218,562	12,665	9,287	
4Kb ↔ 4Kd	164,111	122,649	126,537	280,931	122,649	244,382	5,145	3,773	
4Kb ↔ 4Kf	164,111	123,491	126,537	288,760	123,491	251,960	-2,433	-1,784	
4Kc ↔ 4Ke	140,085	126,299	103,361	256,198	126,299	218,562	7,789	5,712	
4Kc ↔ 4Kf	140,085	123,491	103,361	288,760	123,491	251,960	-25,609	-18,780	
4MK ↔ 4MKa	66,643	124,736	29,471	169,485	120,559	133,558	18,903	13,862	
4MK ↔ 4MKb	66,643	124,736	29,471	192,958	127,097	155,083	-2,622	-1,923	
4MK ↔ 4MKc	66,643	124,736	29,471	163,892	126,074	126,321	26,139	19,169	
4MKa ↔ 4MKd	169,485	120,559	133,558	327,275	124,078	290,300	-33,751	-24,751	
4MKa ↔ 4MKe	169,485	120,559	133,558	273,565	127,457	235,582	20,966	15,375	
4MKb ↔ 4MKd	212,144	127,115	174,264	327,275	124,078	290,300	6,953	5,099	
4MKb ↔ 4MKf	212,144	127,115	174,264	330,190	130,155	291,404	5,850	4,290	
4MKc ↔ 4MKe	163,892	126,074	126,321	273,565	127,457	235,582	13,729	10,068	
4MKc ↔ 4MKf	163,892	126,074	126,321	330,190	130,155	291,404	-42,091	-30,867	
5' ↔ 5A	-44,123	110,405	-32,900	34,547	114,597	0,397	45,569	33,417	
5A ↔ 5Aa	34,547	114,597	0,397	759,434	116,391	724,749	-601,36	-440,99	
5A ↔ 5Ab	34,547	114,597	0,397	147,452	109,259	114,892	8,494	6,229	
5Aa ↔ 5Ad	759,434	116,391	724,749	259,747	116,446	225,046	622,692	456,633	
5Ab ↔ 5Ad	147,452	109,259	114,892	259,747	116,446	225,046	12,836	9,413	
5MA ↔ 5MAa	45,780	118,436	10,486	140,528	119,316	104,972	28,504	20,903	
5MA ↔ 5MAb	45,780	118,436	10,486	223,360	112,931	189,707	-56,230	-41,235	

Çizelge 5.2 in devamı									
5MAa $\rightleftharpoons$ 5MAd	140,528	119,316	104,972	298,706	123,155	262,006	-34,044	-24,965	
5MAb $\rightleftharpoons$ 5MAd	223,360	112,931	189,707	298,706	123,155	262,006	50,690	37,172	
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AaMet	45,003	117,842	9,886	143,409	116,185	108,785	24,090	17,666	
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AbMet	45,003	117,842	9,886	157,376	111,938	124,018	8,857	6,495	
5AaMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	143,409	116,185	108,785	269,605	118,149	234,396	-2,620	-1,922	
5AbMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	157,376	111,938	124,018	269,605	118,149	234,396	12,611	9,249	
5i' $\rightleftharpoons$ 5i	-41,527	117,196	-76,451	41,882	111,722	8,588	37,950	27,830	
5i $\rightleftharpoons$ 5ib	41,882	111,722	8,588	132,580	118,401	97,296	34,282	25,139	
5Mi $\rightleftharpoons$ 5Mib	49,932	119,062	14,452	139,748	130,012	101,004	36,437	26,720	
6' $\rightleftharpoons$ 6A	-50,665	114,757	-84,862	28,056	119,252	-7,481	45,608	33,446	
6A $\rightleftharpoons$ 6Aa	28,056	119,252	-7,481	126,721	124,384	89,654	25,854	18,959	
6A $\rightleftharpoons$ 6Ab	28,056	119,252	-7,481	140,631	115,259	106,283	9,225	6,765	
6Aa $\rightleftharpoons$ 6Ad	126,721	124,384	89,654	253,109	117,193	218,185	-5,541	-4,064	
6Ab $\rightleftharpoons$ 6Ad	140,631	115,259	106,283	253,109	117,193	218,185	11,088	8,131	
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAa	39,087	122,664	2,533	135,88	119,338	100,317	25,205	18,484	
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAb	39,087	122,664	2,533	163,703	125,976	126,162	-0,639	-0,469	
6MAa $\rightleftharpoons$ 6MAd	135,88	119,338	100,317	294,330	121,975	257,982	-34,674	-25,427	
6MAb $\rightleftharpoons$ 6MAd	163,703	125,976	126,162	294,330	121,975	257,982	-8,829	-6,475	
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AaMet	38,468	124,515	1,362	136,678	118,448	101,380	22,972	16,846	
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AbMet	38,468	124,515	1,362	147,708	126,230	110,091	14,261	10,458	
6AaMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	136,678	118,448	101,380	263,177	119,402	227,595	-3,224	-2,365	
6AbMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	147,708	126,230	110,091	263,177	119,402	227,595	5,486	4,023	
6i' $\rightleftharpoons$ 6i	-49,155	116,303	-83,813	34,323	126,846	-3,477	42,653	31,279	
6i $\rightleftharpoons$ 6ib	34,323	126,846	-3,477	125,792	124,688	88,634	30,878	22,643	
6Mi $\rightleftharpoons$ 6Mib	47,280	118,804	11,876	147,841	123,871	110,927	23,939	17,555	
7' $\rightleftharpoons$ 7A	-51,239	116,735	-86,026	27,424	116,073	-7,165	44,129	32,361	
7A $\rightleftharpoons$ 7Aa	27,424	116,073	-7,165	126,271	112,162	92,846	22,977	16,850	
7A $\rightleftharpoons$ 7Ab	27,424	116,073	-7,165	137,477	123,476	100,681	15,143	11,105	
7Aa $\rightleftharpoons$ 7Ad	126,271	112,162	92,846	252,555	118,460	217,253	-1,417	-1,040	
7Ab $\rightleftharpoons$ 7Ad	137,477	123,476	100,681	252,555	118,460	217,253	6,417	4,706	
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAa	38,264	123,642	1,418	135,823	121,119	99,729	24,678	18,098	
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAb	38,264	123,642	1,418	166,547	122,022	130,184	-5,776	-4,235	
7MAa $\rightleftharpoons$ 7MAd	135,823	121,119	99,729	291,383	135,019	251,147	-28,428	-20,847	
7MAb $\rightleftharpoons$ 7MAd	166,547	122,022	130,184	291,383	135,019	251,147	2,027	1,487	
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AaMet	37,933	125,392	0,566	136,287	116,910	101,447	22,108	16,212	
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AbMet	37,933	125,392	0,566	147,720	119,585	112,083	11,472	8,413	
7AaMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	136,287	116,910	101,447	262,319	119,549	226,693	-2,255	-1,654	
7AbMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	147,720	119,585	112,083	262,319	119,549	226,693	8,380	6,145	
7i' $\rightleftharpoons$ 7i	-49,061	115,831	-83,579	34,838	118,922	-0,600	40,011	29,341	
7i $\rightleftharpoons$ 7ib	34,838	118,922	-0,600	125,459	123,553	88,640	33,749	24,748	



**Çizelge 5.2 in devamı**

<b>7Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Mib</b>	42,609	121,236	6,481	144,652	126,153	107,058	22,412	16,435
<b>8'</b> $\rightleftharpoons$ <b>8A</b>	-56,105	117,810	-91,212	22,585	121,167	-91,212	45,300	33,220
<b>8A</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Aa</b>	22,585	121,1673	-91,212	121,228	123,048	84,559	24,907	18,265
<b>8A</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ab</b>	22,585	121,1673	-91,212	135,329	114,498	101,208	-69,430	-50,915
<b>8Aa</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ad</b>	121,228	123,048	84,559	247,447	117,314	212,487	-4,938	-3,621
<b>8Ab</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ad</b>	135,329	114,498	101,208	247,447	117,314	212,487	11,711	8,588
<b>8MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAa</b>	33,435	122,783	-3,154	130,475	125,505	93,074	26,761	19,625
<b>8MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAb</b>	33,435	122,783	-3,154	161,782	129,105	123,309	-3,473	-2,547
<b>8MAa</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAd</b>	130,475	125,505	93,074	286,445	129,020	247,997	-31,932	-23,417
<b>8MAb</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAd</b>	161,782	129,105	123,309	286,445	129,020	247,997	-1,698	-1,245
<b>8AMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AaMet</b>	33,037	121,070	-3,041	131,385	124,428	94,305	25,642	18,804
<b>8AMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AbMet</b>	33,037	121,070	-3,041	142,728	125,141	105,435	14,512	10,642
<b>8AaMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AdMet</b>	131,385	124,428	94,305	257,438	119,850	221,722	-4,427	-3,247
<b>8AbMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AdMet</b>	142,728	125,141	105,435	257,438	119,850	221,722	6,703	4,916
<b>8i'</b> $\rightleftharpoons$ <b>8i</b>	-53,979	122,932	-90,613	29,452	119,988	-6,304	38,681	28,366
<b>8i</b> $\rightleftharpoons$ <b>8ib</b>	29,452	119,988	-6,304	120,519	121,556	84,295	32,390	23,752
<b>8Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Mib</b>	37,679	121,993	1,325	141,403	124,301	104,361	19,954	14,633

$$^a \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T : 298^\circ\text{K})$$

$$^b \delta\Delta G(\text{BH}^+) = [\Delta G(\text{B}) + \Delta G(\text{H}_3\text{O}^+)] - [\Delta G(\text{BH}^+) + \Delta G(\text{H}_2\text{O})]$$

$$^c pK_a = \frac{\delta\Delta G_f(\text{BH}^+)}{2.303RT}$$

**AM1** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -68,49 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,09 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -81,93 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  
H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 44,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 46,12 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 30,58 \text{ kcal mol}^{-1}$

**PM3** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -61,92 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,00 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -75,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  
H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 61,37 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 47,66 \text{ kcal mol}^{-1}$

**PM5** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -59,47 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 44,99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -72,88 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  
H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 46,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 45,85 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 32,64 \text{ kcal mol}^{-1}$

**Çizelge 5.3.** İncelenen 2-Amino benzotiyazol Schiff bazı türevlerinin ve İndirgenen Schiff bazı PM5 sıvı faz hesaplamaları, ile elde edilen asitlik denge sabitleri ( $pK_a$ )<sup>a</sup> değerleri

Protonlanma	$\Delta H_B$	$\Delta S_B$	<sup>a</sup> $\Delta G_B$	$\Delta H_{BH^+}$	$\Delta S_{BH^+}$	<sup>b</sup> $\Delta G_{BH^+}$	$\delta\Delta G_{BH^+}$	<sup>c</sup> $pK_a$ (PM5)
1' $\rightleftharpoons$ 1E	-60,309	119,0596	-95,789	-60,309	127,4811	4,233	5,498	4,032
1E $\rightleftharpoons$ 1Ea	42,222	127,4811	4,233	42,222	113,4039	123,570	-13,817	-10,132
1E $\rightleftharpoons$ 1Eb	42,222	127,4811	4,233	42,222	113,5464	125,021	-15,268	-11,196
1Ea $\rightleftharpoons$ 1Ed	157,364	113,4039	123,570	157,364	114,9745	234,019	-4,929	-3,615
1Eb $\rightleftharpoons$ 1Ed	158,858	113,5464	125,021	158,858	114,9745	234,019	-3,478	-2,550
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EaMet	50,575	134,6044	10,463	156,416	130,6214	117,491	-1,508	-1,106
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EbMet	50,575	134,6044	10,463	162,779	130,0178	124,034	-8,051	-5,904
1EaMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	156,416	130,6214	117,491	275,700	131,5281	236,505	-13,494	-9,895
1EbMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	162,779	130,0178	124,034	275,700	131,5281	236,505	-6,951	-5,097
1K $\rightleftharpoons$ 1Ka	60,506	116,7611	25,711	60,506	115,3816	129,609	1,622	1,189
1K $\rightleftharpoons$ 1Kb	60,506	116,7611	25,711	60,506	119,2617	155,669	-24,438	-17,921
1K $\rightleftharpoons$ 1Kc	60,506	116,7611	25,711	60,506	114,4307	125,826	5,405	3,964
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Kd	163,993	115,3816	129,609	163,993	121,5598	267,409	-32,28	-23,672
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Ke	163,993	115,3816	129,609	163,993	116,9140	236,223	-1,094	-0,802
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kd	191,209	119,2617	155,669	191,209	121,5598	267,409	-6,22	-4,561
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kf	191,209	119,2617	155,669	191,209	113,9581	277,488	-16,299	-11,952
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Ke	159,926	114,4307	125,826	159,926	116,9140	236,223	-4,877	-3,576
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Kf	159,926	114,4307	125,826	159,926	113,9581	277,488	-46,142	-33,837
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKa	78,331	119,018	42,863	177,636	117,915	142,497	5,456	4,001
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKb	78,331	119,018	42,863	201,461	121,974	165,113	-17,16	-12,584
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKc	78,331	119,018	42,863	177,926	116,029	143,349	4,604	3,376
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKd	177,636	117,915	142,497	330,597	120,071	294,816	-47,229	-34,634
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKe	177,636	117,915	142,497	282,893	120,111	247,099	0,488	0,358
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKd	217,805	123,725	180,935	330,597	120,071	294,816	-8,791	-6,446
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKf	217,805	123,725	180,935	339,623	121,030	303,556	-17,531	-12,856
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKe	177,926	116,029	143,349	282,893	120,111	247,099	1,339	0,982
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKf	177,926	116,029	143,349	339,623	121,030	303,556	-55,117	-40,418
2' $\rightleftharpoons$ 2E	-67,768	120,4815	-103,672	34,6041	129,694	-4,043	5,891	4,320
2E $\rightleftharpoons$ 2Ea	34,604	129,694	-4,043	141,017	118,874	105,593	-4,116	-3,019
2E $\rightleftharpoons$ 2Eb	34,604	129,694	-4,043	145,693	119,135	110,191	-8,714	-6,390
2Ea $\rightleftharpoons$ 2Ed	141,017	118,874	105,593	258,744	116,318	224,082	-12,969	-9,510
2Eb $\rightleftharpoons$ 2Ed	145,693	119,135	110,191	258,744	116,318	224,082	-8,371	-6,139
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EaMet	44,544	147,808	0,498	150,332	125,398	112,963	-6,945	-5,093
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EbMet	44,544	147,808	0,498	154,834	123,470	118,041	-12,023	-8,817
2EaMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	150,332	125,398	112,963	268,309	123,702	231,446	-12,963	-9,506

Çizelge 5.3'ün devamı									
2EbMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	154,834	123,470	118,041	268,309	123,702	231,446	-7,885	-5,782	
2K $\rightleftharpoons$ 2Ka	35,468	120,012	-0,295	145,125	121,205	109,006	-3,781	-2,773	
2K $\rightleftharpoons$ 2Kb	35,468	120,012	-0,295	163,364	122,511	126,856	-21,631	-15,862	
2K $\rightleftharpoons$ 2Kc	35,468	120,012	-0,295	145,751	120,889	109,726	-4,501	-3,301	
2Ka $\rightleftharpoons$ 2Kd	145,125	121,205	109,006	275,967	116,284	241,315	-26,789	-19,645	
2Ka $\rightleftharpoons$ 2Ke	145,125	121,205	109,006	258,799	120,972	222,750	-8,224	-6,031	
2Kb $\rightleftharpoons$ 2Kd	163,364	122,511	126,856	275,967	116,284	241,315	-8,939	-6,555	
2Kb $\rightleftharpoons$ 2Kf	163,364	122,511	126,856	286,359	112,805	252,744	-20,368	-14,936	
2Kc $\rightleftharpoons$ 2Ke	145,751	120,889	109,726	258,799	120,972	222,750	-7,504	-5,503	
2Kc $\rightleftharpoons$ 2Kf	145,751	120,889	109,726	286,359	112,805	252,744	-37,498	-27,498	
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKa	67,628	119,173	32,114	170,547	119,909	134,814	2,390	1,753	
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKb	67,628	119,173	32,114	194,279	126,040	156,719	-19,515	-14,311	
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKc	67,628	119,173	32,114	165,971	123,536	129,157	8,047	5,901	
2MKa $\rightleftharpoons$ 2MKd	170,547	119,909	134,814	324,303	121,035	288,235	-48,330	-35,442	
2MKa $\rightleftharpoons$ 2MKe	170,547	119,909	134,814	275,970	130,341	237,128	2,776	2,036	
2MKb $\rightleftharpoons$ 2MKd	213,116	125,973	175,576	324,303	121,035	288,235	-7,569	-5,550	
2MKb $\rightleftharpoons$ 2MKf	213,116	125,973	175,576	332,422	121,608	296,183	-15,517	-11,379	
2MKc $\rightleftharpoons$ 2MKe	165,971	123,536	129,157	275,970	130,341	237,128	-2,881	-2,113	
2MKc $\rightleftharpoons$ 2MKf	165,971	123,536	129,157	332,422	121,608	296,183	-61,936	-45,419	
3' $\rightleftharpoons$ 3E	-68,399	133,640	-108,22	34,067	138,022	-7,064	4,36	3,197	
3E $\rightleftharpoons$ 3Ea	34,067	138,022	-7,064	140,461	130,893	101,455	-2,999	-2,199	
3E $\rightleftharpoons$ 3Eb	34,067	138,022	-7,064	152,677	123,825	115,777	-17,321	-12,702	
3Ea $\rightleftharpoons$ 3Ed	140,461	130,893	101,455	257,843	126,620	220,110	-13,135	-9,632	
3Eb $\rightleftharpoons$ 3Ed	152,677	123,825	115,777	257,843	126,620	220,110	1,187	0,870	
3EMet $\rightleftharpoons$ 3EaMet	42,114	133,723	2,264	148,252	140,030	106,523	1,261	0,925	
3EMet $\rightleftharpoons$ 3EbMet	42,114	133,723	2,264	154,453	131,555	115,250	-7,466	-5,475	
3EaMet $\rightleftharpoons$ 3EdMet	148,252	140,030	106,523	267,688	135,305	227,367	-15,324	-11,237	
3EbMet $\rightleftharpoons$ 3EdMet	154,453	131,555	115,250	267,688	135,305	227,367	-6,597	-4,838	
3K $\rightleftharpoons$ 3Ka	34,666	136,287	-5,948	144,561	129,957	105,834	-6,262	-4,592	
3K $\rightleftharpoons$ 3Kb	34,666	136,287	-5,948	162,487	125,308	125,145	-25,573	-18,753	
3K $\rightleftharpoons$ 3Kc	34,666	136,287	-5,948	145,146	130,669	106,206	-6,634	-4,865	
3Ka $\rightleftharpoons$ 3Kd	144,561	129,957	105,834	276,656	124,099	239,674	-28,32	-20,768	
3Ka $\rightleftharpoons$ 3Ke	144,561	129,957	105,834	257,957	132,715	218,408	-7,054	-5,173	
3Kb $\rightleftharpoons$ 3Kd	162,487	125,308	125,145	276,656	124,099	239,674	-9,009	-6,606	
3Kb $\rightleftharpoons$ 3Kf	162,487	125,308	125,145	286,662	131,016	247,619	-16,954	-12,433	
3Kc $\rightleftharpoons$ 3Ke	145,146	130,669	106,206	257,957	132,715	218,408	-6,682	-4,900	
3Kc $\rightleftharpoons$ 3Kf	145,146	130,669	106,206	286,662	131,016	247,619	-35,893	-26,321	
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKa	66,744	125,061	29,475	170,232	120,436	134,342	0,223	0,164	
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKb	66,744	125,061	29,475	193,804	121,559	157,580	-23,015	-16,877	
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKc	66,744	125,061	29,475	165,651	120,250	129,816	4,749	3,483	

Çizelge 5.3'ün devamı									
3MKa $\rightleftharpoons$ 3MKd	170,232	120,436	134,342	323,037	123,490	286,237	-46,805	-34,323	
3MKa $\rightleftharpoons$ 3MKe	170,232	120,436	134,342	275,349	126,777	237,569	1,863	1,366	
3MKb $\rightleftharpoons$ 3MKd	210,169	127,399	172,204	323,037	123,490	286,237	-8,943	-6,558	
3MKb $\rightleftharpoons$ 3MKf	210,169	127,399	172,204	331,957	129,836	293,266	-15,972	-11,712	
3MKc $\rightleftharpoons$ 3MKe	165,651	120,250	129,816	275,349	126,777	237,569	-2,662	-1,953	
3MKc $\rightleftharpoons$ 3MKf	165,651	120,250	129,816	331,957	129,836	293,266	-58,359	-42,796	
4' $\rightleftharpoons$ 4E	-76,220	122,230	-112,64	26,231	143,715	-16,595	9,470	6,945	
4E $\rightleftharpoons$ 4Ea	26,231	143,715	95,598	132,625	124,252	95,598	-6,673	-4,894	
4E $\rightleftharpoons$ 4Eb	26,231	143,715	100,720	137,355	122,940	100,720	-11,795	-8,650	
4Ea $\rightleftharpoons$ 4Ed	132,625	124,252	212,152	248,896	123,303	212,152	-11,034	-8,091	
4Eb $\rightleftharpoons$ 4Ed	137,355	122,940	212,152	248,896	123,303	212,152	-5,912	-4,335	
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EaMet	34,068	143,446	-8,678	140,370	129,136	101,887	-5,045	-3,700	
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EbMet	34,068	143,446	-8,678	146,720	127,583	108,700	-11,858	-8,696	
4EaMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	140,370	129,136	101,887	259,813	130,972	220,784	-13,377	-9,810	
4EbMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	146,720	127,583	108,700	259,813	130,972	220,784	-6,564	-4,814	
4K $\rightleftharpoons$ 4Ka	26,955	123,523	99,424	136,684	125,036	99,424	-3,758	-2,756	
4K $\rightleftharpoons$ 4Kb	26,955	123,523	118,066	154,697	122,926	118,066	-22,400	-16,426	
4K $\rightleftharpoons$ 4Kc	26,955	123,523	100,176	137,395	124,899	100,176	-4,510	-3,307	
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Kd	136,684	125,036	232,736	267,158	115,512	232,736	-27,792	-20,380	
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Ke	136,684	125,036	211,747	249,988	128,324	211,747	-6,803	-4,989	
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kd	154,697	122,926	232,736	267,158	115,512	232,736	-9,15	-6,710	
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kf	154,697	122,926	242,022	278,307	121,763	242,022	-18,436	-13,519	
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Ke	137,395	124,899	211,747	249,988	128,324	211,747	-6,051	-4,437	
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Kf	137,395	124,899	242,022	278,307	121,763	242,022	-36,326	-26,639	
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKa	59,938	128,269	21,713	163,363	130,192	124,565	2,238	1,641	
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKb	59,938	128,269	21,713	187,144	130,431	148,276	-21,473	-15,747	
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKc	59,938	128,269	21,713	158,897	124,987	121,650	5,152	3,779	
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKd	163,363	130,192	124,565	316,131	127,244	278,212	-48,557	-35,607	
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKe	163,363	130,192	124,565	268,487	130,456	229,611	0,044	0,032	
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKd	203,530	133,956	163,611	316,131	127,244	278,212	-9,511	-6,975	
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKf	203,530	133,956	163,611	325,304	125,851	287,800	-19,099	-14,006	
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKe	158,897	124,987	121,650	268,487	130,456	229,611	-2,870	-2,105	
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKf	158,897	124,987	121,650	325,304	125,851	287,800	-61,059	-44,776	
5' $\rightleftharpoons$ 5A	-47,706	114,068	-81,698	32,702	114,506	-1,421	24,812	18,196	
5A $\rightleftharpoons$ 5Aa	32,702	114,506	-1,421	673,004	104,027	642,003	-538,33	-394,77	
5A $\rightleftharpoons$ 5Ab	32,702	114,506	-1,421	142,237	112,496	108,713	-5,044	-3,699	
5Aa $\rightleftharpoons$ 5Ad	673,004	104,027	642,003	253,600	112,871	219,964	527,128	386,554	
5Ab $\rightleftharpoons$ 5Ad	142,237	112,496	108,713	253,600	112,871	219,964	-6,161	-4,518	
5MA $\rightleftharpoons$ 5MAa	43,903	120,325	8,046	138,198	121,534	101,981	11,155	8,180	
5MA $\rightleftharpoons$ 5MAb	43,903	120,325	8,046	219,511	116,853	184,689	-71,553	-52,471	

Çizelge 5.3'ün devamı								
5MAa $\rightleftharpoons$ 5MAd	138,198	121,534	101,981	291,480	125,309	254,138	-47,067	-34,515
5MAb $\rightleftharpoons$ 5MAd	219,511	116,853	184,689	291,480	125,309	254,138	35,641	26,136
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AaMet	40,223	121,935	3,886	136,209	120,227	100,381	8,595	6,303
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AbMet	40,223	121,935	3,886	150,336	119,013	114,870	-5,893	-4,322
5AaMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	136,209	120,227	100,381	261,479	115,312	227,116	-21,644	-15,872
5AbMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	150,336	119,013	114,870	261,479	115,312	227,116	-7,155	-5,248
5i' $\rightleftharpoons$ 5i	-42,654	111,610	-75,914	35,916	110,565	2,967	26,209	19,220
5i $\rightleftharpoons$ 5ib	35,916	110,565	2,967	128,300	116,450	93,597	14,459	10,603
5Mi $\rightleftharpoons$ 5Mib	50,039	116,894	15,205	135,329	130,656	96,393	23,902	17,528
6' $\rightleftharpoons$ 6A	-54,588	113,256	-88,338	25,832	114,173	-8,191	24,943	18,291
6A $\rightleftharpoons$ 6Aa	25,832	114,173	-8,191	121,737	118,802	86,333	10,564	7,747
6A $\rightleftharpoons$ 6Ab	25,832	114,173	-8,191	135,360	117,579	100,321	-3,422	-2,510
6Aa $\rightleftharpoons$ 6Ad	121,737	118,802	86,333	246,504	122,814	209,905	-18,482	-13,554
6Ab $\rightleftharpoons$ 6Ad	135,360	117,579	100,321	246,504	122,814	209,905	-4,493	-3,296
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAa	37,027	125,591	-0,399	131,121	122,961	94,479	10,212	7,489
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAb	37,027	125,591	-0,399	160,596	128,627	122,265	-17,574	-12,888
6MAa $\rightleftharpoons$ 6MAd	131,121	122,961	94,479	287,811	127,510	249,813	-50,244	-36,845
6MAb $\rightleftharpoons$ 6MAd	160,596	128,627	122,265	287,811	127,510	249,813	-22,458	-16,469
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AaMet	33,373	118,920	-2,065	129,290	128,068	91,125	11,899	8,726
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AbMet	33,373	118,920	-2,065	143,249	124,396	106,178	-3,154	-2,313
6AaMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	129,290	128,068	91,125	254,621	124,452	217,534	-21,318	-15,633
6AbMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	143,249	124,396	106,178	254,621	124,452	217,534	-6,265	-4,594
6i' $\rightleftharpoons$ 6i	-50,063	115,445	-84,466	28,429	122,953	-8,210	28,834	21,145
6i $\rightleftharpoons$ 6ib	28,429	122,953	-8,210	121,587	120,453	85,691	11,187	8,203
6Mi $\rightleftharpoons$ 6Mib	45,826	122,568	9,301	145,965	122,720	109,394	4,996	3,664
7' $\rightleftharpoons$ 7A	-55,123	117,630	-90,176	25,306	117,864	-9,817	24,730	18,135
7A $\rightleftharpoons$ 7Aa	25,306	117,864	-9,817	121,356	118,123	86,155	9,117	6,686
7A $\rightleftharpoons$ 7Ab	25,306	117,864	-9,817	134,763	116,467	100,055	-4,782	-3,507
7Aa $\rightleftharpoons$ 7Ad	121,356	118,123	86,155	245,909	118,955	210,460	-19,215	-14,091
7Ab $\rightleftharpoons$ 7Ad	134,763	116,467	100,055	245,909	118,955	210,460	-5,314	-3,897
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAa	35,675	120,484	-0,229	132,408	126,163	94,811	10,049	7,369
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAb	35,675	120,484	-0,229	170,554	129,686	131,908	-27,047	-19,834
7MAa $\rightleftharpoons$ 7MAd	132,408	126,163	94,811	283,577	130,159	244,789	-44,888	-32,917
7MAb $\rightleftharpoons$ 7MAd	170,554	129,686	131,908	283,577	130,159	244,789	-7,792	-5,714
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AaMet	32,908	126,033	-4,649	128,843	122,634	92,298	8,142	5,971
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AbMet	32,908	126,033	-4,649	142,829	117,388	107,847	-7,407	-5,432
7AaMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	128,843	122,634	92,298	254,173	120,0659	218,393	-21,005	-15,404
7AbMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	142,829	117,388	107,847	254,173	120,0659	218,393	-5,455	-4,001
7i' $\rightleftharpoons$ 7i	-50,428	119,679	-86,092	28,408	120,697	-7,559	26,556	19,475
7i $\rightleftharpoons$ 7ib	28,408	120,697	-7,559	121,157	119,551	85,530	11,999	8,799

Çizelge 5.3'ün devamı

$7Mi \rightleftharpoons 7Mib$	42,684	122,404	6,207	142,114	125,597	104,686	6,612	4,848
$8' \rightleftharpoons 8A$	-61,860	121,932	-98,195	18,587	121,167	-13,522	24,994	18,329
$8A \rightleftharpoons 8Aa$	18,587	121,167	-13,522	114,405	121,106	78,315	8,674	6,361
$8A \rightleftharpoons 8Ab$	18,587	121,167	-13,522	127,968	122,989	91,317	0,250	0,184
$8Aa \rightleftharpoons 8Ad$	114,405	121,106	78,315	239,229	123,934	202,296	-18,891	-13,854
$8Ab \rightleftharpoons 8Ad$	127,968	122,989	91,317	239,229	123,934	202,296	-5,889	-4,319
$8MA \rightleftharpoons 8MAa$	27,479	124,452	-9,608	123,722	123,321	86,972	8,509	6,241
$8MA \rightleftharpoons 8MAb$	27,479	124,452	-9,608	153,274	130,792	114,298	-18,816	-13,798
$8MAa \rightleftharpoons 8MAd$	123,722	123,321	86,972	276,293	137,027	235,459	-43,397	-31,824
$8MAb \rightleftharpoons 8MAd$	153,274	130,792	114,298	276,293	137,027	235,459	-16,071	-11,785
$8AMet \rightleftharpoons 8AaMet$	26,204	123,563	-10,617	122,074	129,800	83,393	11,0786	8,124
$8AMet \rightleftharpoons 8AbMet$	26,204	123,563	-10,617	135,967	127,195	98,062	-3,590	-2,633
$8AaMet \rightleftharpoons 8AdMet$	122,074	129,800	83,393	247,040	122,580	210,511	-22,027	-16,153
$8AbMet \rightleftharpoons 8AdMet$	135,967	127,195	98,062	247,040	122,580	210,511	-7,358	-5,396
$8i' \rightleftharpoons 8i$	-56,719	127,549	-94,729	21,670	124,529	-15,439	25,800	18,920
$8i \rightleftharpoons 8ib$	21,670	124,529	-15,439	114,526	124,725	77,357	12,292	9,014
$8Mi \rightleftharpoons 8Mib$	35,907	128,987	-2,531	135,281	131,614	96,060	6,499	4,766

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T : 298^\circ K)$$

$${}^b \delta \Delta G(BH^+) = [\Delta G(B) + \Delta G(H_3O^+)] - [\Delta G(BH^+) + \Delta G(H_2O)]$$

$${}^c pK_a = \frac{\delta \Delta G_f(BH^+)}{2.303RT}$$

**AM1** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -68,49 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,09 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -81,93 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 44,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 46,12 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 30,58 \text{ kcal mol}^{-1}$

**PM3** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -61,92 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,00 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -75,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 61,37 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 45,99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 47,66 \text{ kcal mol}^{-1}$

**PM5** ; H<sub>2</sub>O  $\Delta H_f = -59,47 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 44,99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = -72,88 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> için  $\Delta H_f = 46,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 45,85 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G_f = 32,64 \text{ kcal mol}^{-1}$

### 5.1.2. Sulu fazda tautomerler arası dengenin incelenmesi

Çalışılan moleküllerdeki olası tautomer dengeleri Şekil 3,4'de gösterilmiştir, Bu dengeler için  $K_T$  değerlerini hesaplamak amacıyla, bilgisayar hesaplamaları sonucu elde edilen  $\Delta H_f$  ve  $\Delta S$  değerlerinden, herbir yapı için  $\Delta G_f$  değerleri hesaplanır (Eşitlik 5-5).

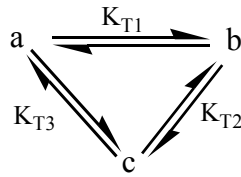
$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S \quad (T = 298 \text{ } ^\circ\text{K}) \quad (5.5)$$

Moleküllerin hesaplanan  $\Delta G_f$  değerleri Çizelge 5.10 da verilmiştir.

Çalışılan moleküllerdeki olası tautomerik denge sabitleri Eşitlik 5.6 ile hesaplanmıştır.

$$K_T = e^{(-\delta\Delta G_f / RT)} \quad (5.6)$$

Burada  $K_T$ , tautomerler arasındaki tautomerik denge sabitidir,  $\delta\Delta G_f$ , tautomerlerin Gibbs serbest enerjilerinin farkıdır (Eşitlik 5.7).



$$\begin{aligned} \delta\Delta G_{f(1)} &= \Delta G_{f(b)} - \Delta G_{f(a)} \\ \delta\Delta G_{f(2)} &= \Delta G_{f(c)} - \Delta G_{f(b)} \\ \delta\Delta G_{f(3)} &= \Delta G_{f(c)} - \Delta G_{f(a)} \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$R = 1,987 \times 10^{-3} \text{ kcal / mol}^\circ\text{K ve } T = 298^\circ\text{K}$$

a, b ve c tautomerleri mol kesirleri (5.8) eşitliklerinden hesaplanır.

$$K_{T_1} = N_b / N_a, K_{T_2} = N_c / N_b, K_{T_3} = N_c / N_a \text{ ve } N_a + N_b + N_c = 1$$

$$N_a = \frac{1}{1 + K_{T_1} + K_{T_3}}, N_b = \frac{K_{T_1}}{1 + K_{T_1} + K_{T_3}}, N_c = \frac{K_{T_3}}{1 + K_{T_1} + K_{T_3}} \quad (5.8)$$

**Çizelge 5.4.** 2-Aminobenzotiyazol Schiff bazı ve İndirgen 2-aminobenzotiyazol Schiff bazı türevlerinin tautomerik denge sabitleri ( $K_T$ ) ve mol kesirleri ve oransal kararlılık (RS) değerleri

Tautomerik Denge	$\delta\Delta G^a$	$K_T^b$	$K_T^c$	$K_T^d$	RS <sup>e</sup>	Mol Kesri <sup>f</sup>	
			N(3)tiyazol	N(iminschiff azı)		N <sub>1</sub> (a)	N <sub>2</sub> (b)
<b>AM1</b>							
1E $\rightleftharpoons$ 1K	7,105	$6,134 \times 10^{-6}$	$3,296 \times 10^{-1}$	$2,870 \times 10^{-19}$	-6,390	1	0
1E MET $\rightleftharpoons$ 1MK	8,434	$6,498 \times 10^{-7}$	$2,443 \times 10^{-1}$	$6,166 \times 10^{-21}$	-8,636	1	0
2E $\rightleftharpoons$ 2K	6,617	$1,399 \times 10^{-5}$	$1,264 \times 10^{-1}$	$3,133 \times 10^{-22}$	-6,478	1	0
2E MET $\rightleftharpoons$ 2MK	11,881	$1,923 \times 10^{-9}$	$0,644 \times 10^{-1}$	$2,317 \times 10^{-18}$	-8,841	1	0
3E $\rightleftharpoons$ 3K	7,326	$4,223 \times 10^{-6}$	$1,610 \times 10^{-2}$	$4,965 \times 10^{-20}$	-6,424	1	0
3E MET $\rightleftharpoons$ 3MK	12,6	$5,709 \times 10^{-10}$	$0,213 \times 10^2$	$1,358 \times 10^{-16}$	-10,725	1	0
4E $\rightleftharpoons$ 4K	5,438	$1,025 \times 10^{-4}$	$1,745 \times 10^{-3}$	$1,071 \times 10^{-21}$	-6,403	1	0
4E MET $\rightleftharpoons$ 4MK	11,535	$3,450 \times 10^{-9}$	$1,976 \times 10^3$	$4,425 \times 10^{-20}$	-8,804	1	0
5A $\rightleftharpoons$ 5İ	4,401	$5,907 \times 10^{-4}$	-	$4,246 \times 10^{-14}$	-4,054	1	0
5MA $\rightleftharpoons$ 5Mİ	1,215	$1,284 \times 10^{-1}$	-	$1,002 \times 10^{-73}$	-1,869	1	0
6A $\rightleftharpoons$ 6İ	5,529	$8,788 \times 10^{-5}$	-	$4,466 \times 10^{-15}$	-3,564	1	0
6MA $\rightleftharpoons$ 6Mİ	4,423	$5,692 \times 10^{-4}$	-	$8,831 \times 10^{-29}$	-4,279	1	0
7A $\rightleftharpoons$ 7İ	4,243	$7,714 \times 10^{-4}$	-	$2,937 \times 10^{-14}$	-3,933	1	0
7MA $\rightleftharpoons$ 7Mİ	2,577	$0,128 \times 10^{-1}$	-	$2,685 \times 10^{-15}$	-2,159	1	0
8A $\rightleftharpoons$ 8İ	2,879	$7,725 \times 10^{-3}$	-	$7,112 \times 10^{-13}$	-3,395	1	0
8MA $\rightleftharpoons$ 8Mİ	3,172	$4,709 \times 10^{-3}$	-	$1 \times 10^{-16}$	-3,046	1	0
<b>PM3</b>							
1E $\rightleftharpoons$ 1K	18,699	$1,915 \times 10^{-14}$	$4,830 \times 10^{-8}$	$2,387 \times 10^{-9}$	-15,693	1	0
1E MET $\rightleftharpoons$ 1MK	24,936	$5,091 \times 10^{-19}$	$3,589 \times 10^{-5}$	$5,176 \times 10^{-12}$	-20,413	1	0
2E $\rightleftharpoons$ 2K	12,177	$1,166 \times 10^{-9}$	$1,166 \times 10^{-4}$	$9,354 \times 10^{-8}$	-8,503	1	0
2E MET $\rightleftharpoons$ 2MK	30,574	$3,721 \times 10^{-23}$	$4,187 \times 10^{-9}$	$2,811 \times 10^{-5}$	-22,18	1	0
3E $\rightleftharpoons$ 3K	4,689	$3,631 \times 10^{-4}$	$6,591 \times 10^{-1}$	$2,333 \times 10^{-5}$	-8,255	1	0
3E MET $\rightleftharpoons$ 3MK	26,379	$4,448 \times 10^{-20}$	$5,701 \times 10^{-2}$	$5,807 \times 10^{-12}$	-22,02	1	0
4E $\rightleftharpoons$ 4K	14,424	$2,621 \times 10^{-11}$	$2,728 \times 10^{-5}$	$3,758 \times 10^{-7}$	-8,294	1	0
4E MET $\rightleftharpoons$ 4MK	34,525	$4,701 \times 10^{-26}$	$1,035 \times 10^{-6}$	$8,147 \times 10^{-6}$	-27,225	1	0
5A $\rightleftharpoons$ 5İ	8,191	$9,795 \times 10^{-7}$	-	$8,128 \times 10^{-18}$	-7,335	1	0
5MA $\rightleftharpoons$ 5Mİ	3,965	$1,233 \times 10^{-3}$	-	$9,015 \times 10^{-67}$	-4,152	1	0
6A $\rightleftharpoons$ 6İ	4,004	$1,155 \times 10^{-3}$	-	$7,550 \times 10^{-15}$	-6,267	1	0
6MA $\rightleftharpoons$ 6Mİ	9,343	$1,399 \times 10^{-7}$	-	$1,056 \times 10^{-18}$	-8,193	1	0
7A $\rightleftharpoons$ 7İ	6,565	$1,527 \times 10^{-5}$	-	$4,395 \times 10^{-13}$	-7,414	1	0
7MA $\rightleftharpoons$ 7Mİ	5,423	$1,051 \times 10^{-4}$	-	$4,677 \times 10^{-20}$	-4,345	1	0
8A $\rightleftharpoons$ 8İ	84,908	$5,140 \times 10^{-63}$	-	$4,645 \times 10^{-74}$	-6,867	1	0
8MA $\rightleftharpoons$ 8Mİ	4,479	$5,178 \times 10^{-4}$	-	$1,513 \times 10^{-17}$	-4,244	1	0



Çizelge 5.4'ün devamı

		PM5						
1E $\rightleftharpoons$ 1K	21,478	$1,752 \times 10^{-16}$	$2,094 \times 10^{+11}$	$1,883 \times 10^{-7}$	-18,284	1	0	
1E MET $\rightleftharpoons$ 1MK	32,4	$1,702 \times 10^{-24}$	$1,279 \times 10^{+5}$	$2,089 \times 10^{-7}$	-27,756	1	0	
2E $\rightleftharpoons$ 2K	3,748	$1,780 \times 10^{-3}$	$0,176 \times 10^{+1}$	$3,372 \times 10^{-10}$	-0,864	1	0	
2E MET $\rightleftharpoons$ 2MK	31,616	$6,402 \times 10^{-24}$	$7,014 \times 10^{-6}$	$3,206 \times 10^{-6}$	-23,084	1	0	
3E $\rightleftharpoons$ 3K	1,116	$1,518 \times 10^{-1}$	$4,045 \times 10^{-3}$	$8,892 \times 10^{-7}$	-0,599	1	0	
3E MET $\rightleftharpoons$ 3MK	27,211	$1,091 \times 10^{-20}$	$1,733 \times 10^{-1}$	$3,962 \times 10^{-12}$	-24,63	1	0	
4E $\rightleftharpoons$ 4K	3,826	$1,560 \times 10^{-3}$	$1,374 \times 10^{+1}$	$1,674 \times 10^{-8}$	-0,724	1	0	
4E MET $\rightleftharpoons$ 4MK	30,391	$5,069 \times 10^{-23}$	$2,192 \times 10^{+5}$	$8,892 \times 10^{-8}$	-25,87	1	0	
5A $\rightleftharpoons$ 5İ	4,388	$6,038 \times 10^{-4}$	-	$2,004 \times 10^{-14}$	-3,214	1	0	
5MA $\rightleftharpoons$ 5Mİ	7,159	$5,599 \times 10^{-6}$	-	$9,977 \times 10^{-69}$	-6,136	1	0	
6A $\rightleftharpoons$ 6İ	-0,019	$0,103 \times 10^{-1}$	-	$5,164 \times 10^{+10}$	-2,597	1	0	
6MA $\rightleftharpoons$ 6Mİ	9,7	$7,656 \times 10^{-8}$	-	$3,564 \times 10^{-16}$	-8,799	1	0	
7A $\rightleftharpoons$ 7İ	2,258	$2,205 \times 10^{-2}$	-	$2,023 \times 10^{+12}$	-3,102	1	0	
7MA $\rightleftharpoons$ 7Mİ	6,436	$1,898 \times 10^{-5}$	-	$4,808 \times 10^{-24}$	-7,009	1	0	
8A $\rightleftharpoons$ 8İ	-1,917	$2,548 \times 10^{+1}$	-	$6,760 \times 10^{-8}$	-3,083	1	0	
8MA $\rightleftharpoons$ 8Mİ	7,077	$6,430 \times 10^{-6}$	-	$3,664 \times 10^{+18}$	-8,428	1	0	

$${}^a\delta\Delta G = \Delta G_{(\text{keto-amin})} - \Delta G_{(\text{enol-imin})}$$

$${}^bK_T = e^{-\delta\Delta G/RT}$$

${}^c pK_T = pK_a(\text{keto-amin}) - pK_a(\text{enol-imin})$  (Tiyazol halkasından protonlanmalar ve Carton Eşitliği kullanılarak)

$$K_T = 10^{-pK_T}$$

${}^d pK_T = pK_a(\text{keto-amin}) - pK_a(\text{enol-imin})$  (İmin Schiff Bazından protonlanmalar ve Carton Eşitliği kullanılarak)

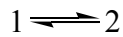
$$K_T = 10^{-pK_T}$$

${}^d pK_T = pK_a(\text{imin}) - pK_a(\text{amin})$  (İmin İndirgenmiş Schiff Bazından protonlanmalar ve Carton Eşitliği kullanılarak)

$$K_T = 10^{-pK_T}$$

${}^e RS = \Delta H_{(\text{keto-amin})} - \Delta H_{(\text{enol-imin})}$  (RS nin eksi işaretli olması enol formunun kararlı olduğunu göstermektedir.)

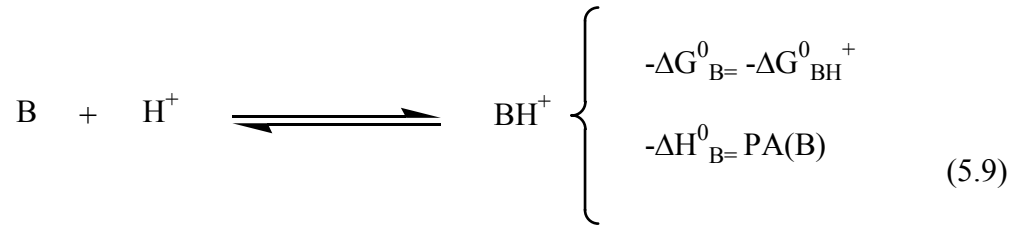
2 tautomer için



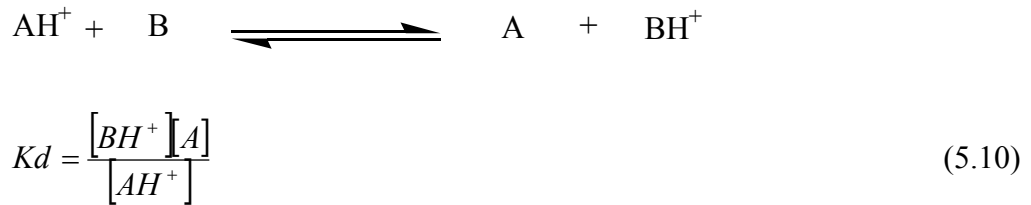
$${}^f N_1 = 1/(1+K_T), N_2 = K_T/(1+K_T)$$

### 5.1.3. Gaz fazında proton affinite değerlerinin bulunması

Moleküler orbital hesaplamalarının gaz fazında, AM1, MNDO ve PM3 modlarında yapıldığı daha önce belirtilmişti. Moleküler orbital hesaplamalarında, gaz fazı asitlik ve bazlık çalışmaları için nötr bir bazı B olarak alındığında protonlanma reaksiyonu eşitlik 5.9 'daki gibi yazılabilir.



Eşitlikten bazın negatif serbest enerji değişiminin konjuge asitin serbest enerji değişimine eşit olduğu, diğer taraftan bazın negatif entalpi değişiminin proton ilgisine eşit olduğu görülmüştür. Proton transfer reaksiyonu ise Eşitlik 5.10 'daki gibi yazılır.



Gaz fazındaki bazlıklar için bazları A ve B veya asitler için asitleri aynı bazların konjuge asitleri olan  $AH^+$  ve  $BH^+$  olarak hayali değerlerle ifade edelim. A ve B bazları için Eşitlik 5.11 ve 5.12 asitler için ise Eşitlik 5.13 yazılır (Speranza, 1985).

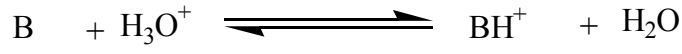
$$\delta\Delta G^0 = \delta\Delta G_A^0 - \Delta G_B^0 \quad (5.11)$$

$$\delta\Delta H^0 = PA_{(B)} - PA_{(A)} \quad (5.12)$$

$$\delta\Delta G^0 = \delta\Delta G_{AH^+}^0 - \Delta G_{BH^+}^0 \quad (5.13)$$

Moleküllerin proton affiniteleri, proton-alma ve proton-verme ( $pK_a$ ) için hesaplamalar, aşağıda verilen formüller yardımı ile bulunmuştur.

Birinci proton-alma için aşağıdaki denklik ve eşitlikleri yazabiliriz,



Bu eşitlikten aşağıdaki denklik yazılabilir.

$$\delta\Delta H^0 = \left[ (\Delta H^0_{(BH^+)}) + \Delta H^0_{(H_2O)} - (\Delta H^0_{(B)} + \Delta H^0_{(H_3O^+)}) \right] \quad (5.14)$$

$$\delta\Delta H^0 = \left[ (\Delta H^0_{(BH^+)}) + \Delta H^0_{(H_2O)} - (\Delta H^0_{(B)} - \Delta H^0_{(H_3O^+)}) \right] \quad (5.15)$$

$$\delta\Delta H^0 = \left[ (\Delta H^0_{(H_2O)} + \Delta H^0_{(H_3O^+)}) - (\Delta H^0_{(BH^+)}) + \Delta H^0_{(B)} \right] \quad (5.16)$$

$$-\Delta H^0_B = PA \quad (5.17)$$

$$PA = \left[ (\Delta H^0_{(H_3O^+)}) - \Delta H^0_{(H_2O)} \right] + (\Delta H^0_{(B)} - \Delta H^0_{(BH^+)}) \quad (5.18)$$

denkliği türetilir. Bu denklikten proton affinitesi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$PA = 367.2 + \Delta H^0_{(B)} - \Delta H^0_{(BH^+)} \quad (5.19)$$

**Çizelge 5.5.** 2-Amino benzotiyazol Schiff bazı ve İndirgen 2-Amino benzotiyazol Schiff bazı türevlerinin AM1, PM3, MNDO ve PM5 gaz fazı hesaplamaları ile elde edilen oluşum ısısı ( $\Delta H_f$ , kcal mol<sup>-1</sup>) ve Proton Affinite (PA)<sup>a</sup> değerleri

Protonlanma	$\Delta H_B$	$\Delta H_{BH^+}$	PA <sup>a</sup>
<b>AM1</b>			
1' $\rightleftharpoons$ 1E	26,074	59,220	334,054
1E $\rightleftharpoons$ 1Ea	59,220	201,012	225,408
1E $\rightleftharpoons$ 1Eb	59,220	202,752	223,668
1E $\rightleftharpoons$ 1Ed	59,220	425,057	1,363
1Ea $\rightleftharpoons$ 1Ed	201,012	425,057	143,155
1Eb $\rightleftharpoons$ 1Ed	202,752	425,057	144,895
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EaMet	77,728	218,068	226,86
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EbMet	77,728	229,781	215,147
1EaMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	218,068	431,227	154,041
1EbMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	229,781	431,227	165,754
1K $\rightleftharpoons$ 1Ka	71,888	216,788	222,3
1K $\rightleftharpoons$ 1Kb	71,888	247,138	191,95
1K $\rightleftharpoons$ 1Kc	71,888	205,426	233,662
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Kd	216,788	482,232	101,756
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Ke	216,788	426,845	157,143
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kd	247,138	482,232	132,106
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kf	247,138	480,483	133,855
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Ke	205,426	426,845	145,781
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Kf	205,426	480,483	92,143
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKa	86,107	228,672	224,635
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKb	86,107	248,738	86,107
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKc	86,107	217,415	235,892
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKd	228,672	492,893	102,979
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKe	228,672	437,859	158,013
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKd	248,738	492,893	123,045
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKf	248,738	491,307	124,631
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKe	217,415	437,859	146,756
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKf	217,415	491,307	93,308
2' $\rightleftharpoons$ 2E	18,814	51,739	334,275
2E $\rightleftharpoons$ 2Ea	51,739	192,604	226,335
2E $\rightleftharpoons$ 2Eb	51,739	194,817	224,122
2E $\rightleftharpoons$ 2Ed	51,739	415,852	3,087
2Ea $\rightleftharpoons$ 2Ed	192,604	415,852	143,952
2Eb $\rightleftharpoons$ 2Ed	194,817	415,852	146,165
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EaMet	70,274	209,660	227,814

Çizelge 5.5'in devamı			
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EbMet	70,274	221,839	215,635
2EaMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	209,660	422,058	154,802
2EbMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	221,839	422,058	166,981
2K $\rightleftharpoons$ 2Ka	64,318	208,219	223,299
2K $\rightleftharpoons$ 2Kb	64,318	238,827	192,691
2K $\rightleftharpoons$ 2Kc	64,318	197,478	234,04
2Ka $\rightleftharpoons$ 2Kd	208,219	472,378	103,041
2Ka $\rightleftharpoons$ 2Ke	208,219	417,654	157,765
2Kb $\rightleftharpoons$ 2Kd	238,827	472,378	133,649
2Kb $\rightleftharpoons$ 2Kf	238,827	472,011	134,016
2Kc $\rightleftharpoons$ 2Ke	197,478	417,654	147,024
2Kc $\rightleftharpoons$ 2Kf	197,478	472,011	92,667
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKa	79,095	220,875	225,42
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKb	79,095	254,885	191,41
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKc	79,095	210,036	236,259
2MKa $\rightleftharpoons$ 2MKd	220,875	483,744	104,331
2MKa $\rightleftharpoons$ 2MKe	220,875	429,283	158,792
2MKb $\rightleftharpoons$ 2MKd	254,885	483,744	138,341
2MKb $\rightleftharpoons$ 2MKf	254,885	483,386	138,699
2MKc $\rightleftharpoons$ 2MKe	210,036	429,283	147,953
2MKc $\rightleftharpoons$ 2MKf	210,036	483,386	93,85
3' $\rightleftharpoons$ 3E	18,654	51,520	334,334
3E $\rightleftharpoons$ 3Ea	51,520	192,432	226,288
3E $\rightleftharpoons$ 3Eb	51,520	208,413	210,307
3E $\rightleftharpoons$ 3Ec	51,520	194,251	224,469
3Ea $\rightleftharpoons$ 3Ed	192,432	415,127	144,505
3Eb $\rightleftharpoons$ 3Ed	208,413	415,127	160,486
3EMet $\rightleftharpoons$ 3EaMet	70,037	209,516	227,721
3EMet $\rightleftharpoons$ 3EbMet	70,037	221,271	215,966
3EaMet $\rightleftharpoons$ 3EdMet	209,516	421,381	155,335
3EbMet $\rightleftharpoons$ 3EdMet	221,271	421,381	167,09
3K $\rightleftharpoons$ 3Ka	64,174	208,186	223,188
3K $\rightleftharpoons$ 3Kb	64,174	238,366	193,008
3K $\rightleftharpoons$ 3Kc	64,174	196,936	234,438
3Ka $\rightleftharpoons$ 3Kd	208,186	471,396	103,99
3Ka $\rightleftharpoons$ 3Ke	208,186	416,932	158,454
3Kb $\rightleftharpoons$ 3Kd	238,366	471,396	134,17
3Kb $\rightleftharpoons$ 3Kf	238,366	470,720	134,846
3Kc $\rightleftharpoons$ 3Ke	196,936	416,932	147,204
3Kc $\rightleftharpoons$ 3Kf	196,936	470,720	93,416

Çizelge 5.5'in devamı			
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKa	78,487	220,188	225,499
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKb	78,487	254,083	191,604
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKc	78,487	209,073	236,614
3MKa $\rightleftharpoons$ 3MKd	220,188	482,523	104,865
3MKa $\rightleftharpoons$ 3MKe	220,188	428,119	159,269
3MKb $\rightleftharpoons$ 3MKd	254,083	482,523	138,76
3MKb $\rightleftharpoons$ 3MKf	254,083	481,867	139,416
3MKc $\rightleftharpoons$ 3MKe	209,073	428,119	148,154
3MKc $\rightleftharpoons$ 3MKf	209,073	481,867	94,406
4' $\rightleftharpoons$ 4E	12,057	44,695	334,562
4E $\rightleftharpoons$ 4Ea	44,695	184,541	227,354
4E $\rightleftharpoons$ 4Eb	44,695	201,027	210,868
4E $\rightleftharpoons$ 4Ec	44,695	186,906	224,989
4Ea $\rightleftharpoons$ 4Ed	184,541	423,610	128,131
4Eb $\rightleftharpoons$ 4Ed	201,027	423,610	144,617
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EaMet	63,208	201,639	228,769
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EbMet	63,208	213,898	216,51
4EaMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	201,639	412,368	156,471
4EbMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	213,898	412,368	168,73
4K $\rightleftharpoons$ 4Ka	57,262	200,231	224,231
4K $\rightleftharpoons$ 4Kb	57,262	230,894	193,568
4K $\rightleftharpoons$ 4Kc	57,262	189,591	234,871
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Kd	200,231	461,760	105,671
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Ke	200,231	407,874	159,557
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kd	230,894	461,760	136,334
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kf	230,894	462,751	135,343
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Ke	189,591	407,874	148,917
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Kf	189,591	462,751	94,04
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKa	73,669	214,357	226,512
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKb	73,669	248,780	192,089
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKc	73,669	203,901	236,968
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKd	214,357	475,297	106,26
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKe	214,357	421,283	160,274
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKd	248,780	475,297	140,683
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKf	248,780	476,156	139,824
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKe	203,901	421,283	149,818
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKf	203,901	476,156	94,945
5MA $\rightleftharpoons$ 5MAa	47,391	178,104	236,487
5MA $\rightleftharpoons$ 5MAb	47,391	259,917	154,674
5MAa $\rightleftharpoons$ 5MAd	178,104	470,509	74,795

Çizelge 5.5'in devamı			
5MAb $\rightleftharpoons$ 5MAd	259,917	470,509	156,608
5' $\rightleftharpoons$ 5A	6,895	38,065	336,03
5A $\rightleftharpoons$ 5Aa	38,065	735,87	-330,605
5A $\rightleftharpoons$ 5Ab	38,065	189,587	215,678
5Aa $\rightleftharpoons$ 5Ad	735,87	421,726	681,344
5Ab $\rightleftharpoons$ 5Ad	189,587	421,726	135,061
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AaMet	44,392	183,720	227,872
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AbMet	44,392	201,726	209,866
5AaMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	183,720	435,562	115,358
5AbMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	201,726	435,562	133,364
5i' $\rightleftharpoons$ 5i	27,811	44,315	350,696
5i $\rightleftharpoons$ 5ib	44,315	174,304	237,211
5Mi $\rightleftharpoons$ 5Mib	49,730	177,697	239,233
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAa	37,825	169,556	235,469
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAb	37,825	220,369	184,656
6MAa $\rightleftharpoons$ 6MAd	169,556	434,931	101,825
6MAb $\rightleftharpoons$ 6MAd	220,369	434,931	152,638
6' $\rightleftharpoons$ 6A	0,291	30,714	336,777
6A $\rightleftharpoons$ 6Aa	30,714	163,114	234,8
6A $\rightleftharpoons$ 6Ab	30,714	182,000	215,914
6Aa $\rightleftharpoons$ 6Ad	163,114	412,429	117,885
6Ab $\rightleftharpoons$ 6Ad	182,000	412,429	136,771
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AaMet	37,101	176,094	228,207
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AbMet	37,101	194,094	210,207
6AaMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	176,094	426,418	116,876
6AbMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	194,094	426,418	134,876
6i' $\rightleftharpoons$ 6i	21,225	37,541	350,884
6i $\rightleftharpoons$ 6ib	37,541	166,666	238,075
6Mi $\rightleftharpoons$ 6Mib	50,748	177,533	240,415
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAa	37,564	169,457	235,307
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAb	37,564	219,432	185,332
7MAa $\rightleftharpoons$ 7MAd	169,457	440,943	95,714
7MAb $\rightleftharpoons$ 7MAd	219,432	440,943	145,689
7' $\rightleftharpoons$ 7A	-0,440	30,443	336,317
7A $\rightleftharpoons$ 7Aa	30,443	163,033	234,61
7A $\rightleftharpoons$ 7Ab	30,443	183,842	213,801
7Aa $\rightleftharpoons$ 7Ad	163,033	411,647	118,586
7Ab $\rightleftharpoons$ 7Ad	183,842	411,647	139,395
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AaMet	39,771	175,337	231,634
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AbMet	39,771	193,159	213,812

Çizelge 5.5'in devamı

7AaMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	175,337	425,021	117,516
7AbMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	193,159	425,021	135,338
7i' $\rightleftharpoons$ 7i	20,455	36,769	350,886
7i $\rightleftharpoons$ 7ib	36,769	165,930	238,039
7Mi $\rightleftharpoons$ 7Mib	42,158	169,342	240,016
8MA $\rightleftharpoons$ 8MAa	33,017	161,718	239,499
8MA $\rightleftharpoons$ 8MAb	33,017	214,114	186,103
8MAa $\rightleftharpoons$ 8MAAd	161,718	431,517	97,401
8MAb $\rightleftharpoons$ 8MAAd	214,114	431,517	149,797
8' $\rightleftharpoons$ 8A	-5,031	23,606	338,563
8A $\rightleftharpoons$ 8Aa	23,606	155,214	235,592
8A $\rightleftharpoons$ 8Ab	23,606	173,527	238,499
8Aa $\rightleftharpoons$ 8Ad	155,214	401,882	217,279
8Ab $\rightleftharpoons$ 8Ad	173,527	401,882	120,532
8A Met $\rightleftharpoons$ 8AaMet	30,004	161,160	138,845
8A Met $\rightleftharpoons$ 8AbMet	30,004	187,879	236,044
8AaMet $\rightleftharpoons$ 8AdMet	161,160	417,592	209,325
8AbMet $\rightleftharpoons$ 8AdMet	187,879	417,592	110,768
8i' $\rightleftharpoons$ 8i	15,643	31,736	351,107
8i $\rightleftharpoons$ 8ib	31,736	160,158	238,778
8Mi $\rightleftharpoons$ 8Mib	37,137	163,616	240,721
	<b>PM3</b>		
1' $\rightleftharpoons$ 1E	19,385	53,468	333,117
1E $\rightleftharpoons$ 1Ea	53,468	205,764	214,904
1E $\rightleftharpoons$ 1Ed	53,468	437,007	-16,339
1Ea $\rightleftharpoons$ 1Ed	205,764	437,007	135,957
1Eb $\rightleftharpoons$ 1Ed	203,640	437,007	133,833
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EaMet	74,871	225,821	216,25
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EbMet	74,871	211,166	230,905
1EaMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	225,821	443,154	149,867
1EbMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	211,166	443,154	135,212
1K $\rightleftharpoons$ 1Ka	67,494	217,360	217,334
1K $\rightleftharpoons$ 1Kb	67,494	235,988	198,706
1K $\rightleftharpoons$ 1Kc	67,494	205,366	229,328
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Kd	217,360	478,049	106,511
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Ke	217,360	437,576	146,984
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kd	235,988	478,049	125,139
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kf	235,988	478,563	124,625
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Ke	205,366	437,576	134,99
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Kf	205,366	478,563	94,003
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKa	74,281	221,402	220,079



Çizelge 5.5'in devamı			
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKb	74,281	234,675	206,806
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKc	74,281	210,218	231,263
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKd	221,402	478,501	110,101
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKe	221,402	441,431	147,171
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKd	234,675	478,501	123,374
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKf	234,675	478,363	123,512
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKe	210,218	441,431	135,987
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKf	210,218	478,363	99,055
2' $\rightleftharpoons$ 2E	11,033	44,826	333,407
2E $\rightleftharpoons$ 2Ea	44,826	196,302	215,724
2E $\rightleftharpoons$ 2Eb	44,826	194,511	217,515
2E $\rightleftharpoons$ 2Ec	44,826	426,616	-14,59
2Ea $\rightleftharpoons$ 2Ed	196,302	426,616	136,886
2Eb $\rightleftharpoons$ 2Ed	194,511	426,616	135,095
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EaMet	66,282	216,318	217,164
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EbMet	66,282	202,045	231,437
2EaMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	216,318	432,800	150,718
2EbMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	202,045	432,800	136,445
2K $\rightleftharpoons$ 2Ka	58,815	207,826	218,189
2K $\rightleftharpoons$ 2Kb	58,815	226,548	199,467
2K $\rightleftharpoons$ 2Kc	58,815	196,225	229,79
2Ka $\rightleftharpoons$ 2Kd	207,826	466,985	108,041
2Ka $\rightleftharpoons$ 2Ke	207,826	427,231	147,795
2Kb $\rightleftharpoons$ 2Kd	226,548	466,985	126,763
2Kb $\rightleftharpoons$ 2Kf	226,548	468,978	124,77
2Kc $\rightleftharpoons$ 2Ke	196,225	427,231	136,194
2Kc $\rightleftharpoons$ 2Kf	196,225	468,978	94,447
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKa	65,794	212,193	220,801
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKb	65,794	231,200	201,794
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKc	65,794	201,311	231,683
2MKa $\rightleftharpoons$ 2MKd	212,193	467,675	111,718
2MKa $\rightleftharpoons$ 2MKe	212,193	431,309	148,084
2MKb $\rightleftharpoons$ 2MKd	231,200	467,675	130,725
2MKb $\rightleftharpoons$ 2MKf	231,200	468,934	129,466
2MKc $\rightleftharpoons$ 2MKe	201,311	431,309	137,202
2MKc $\rightleftharpoons$ 2MKf	201,311	468,934	99,577
3' $\rightleftharpoons$ 3E	10,399	43,992	333,607
3E $\rightleftharpoons$ 3Ea	43,992	195,336	215,856
3E $\rightleftharpoons$ 3Eb	43,992	204,464	206,728
3E $\rightleftharpoons$ 3Ec	43,992	193,330	217,862

Çizelge 5.5'in devamı			
3Ea $\rightleftharpoons$ 3Ed	195,336	424,931	137,605
3Eb $\rightleftharpoons$ 3Ed	204,464	424,931	146,733
3EMet $\rightleftharpoons$ 3EaMet	56,530	215,385	208,345
3EMet $\rightleftharpoons$ 3EbMet	56,530	200,878	222,852
3EaMet $\rightleftharpoons$ 3EdMet	215,385	431,165	151,42
3EbMet $\rightleftharpoons$ 3EdMet	200,878	431,165	136,913
3K $\rightleftharpoons$ 3Ka	58,058	207,011	218,247
3K $\rightleftharpoons$ 3Kb	58,058	225,463	199,795
3K $\rightleftharpoons$ 3Kc	58,058	195,063	230,195
3Ka $\rightleftharpoons$ 3Kd	207,011	464,852	109,359
3Ka $\rightleftharpoons$ 3Ke	207,011	425,568	148,643
3Kb $\rightleftharpoons$ 3Kd	225,463	464,852	127,811
3Kb $\rightleftharpoons$ 3Kf	225,463	467,059	125,604
3Kc $\rightleftharpoons$ 3Ke	195,063	425,568	136,695
3Kc $\rightleftharpoons$ 3Kf	195,063	467,059	95,204
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKa	64,921	211,131	220,99
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKb	64,921	230,100	202,021
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKc	64,921	200,037	232,084
3MKa $\rightleftharpoons$ 3MKd	211,131	465,753	112,578
3MKa $\rightleftharpoons$ 3MKe	211,131	429,56	148,771
3MKb $\rightleftharpoons$ 3MKd	230,100	465,753	131,547
3MKb $\rightleftharpoons$ 3MKf	230,100	467,098	130,202
3MKc $\rightleftharpoons$ 3MKe	200,037	429,560	137,677
3MKc $\rightleftharpoons$ 3MKf	200,037	467,098	100,139
4' $\rightleftharpoons$ 4E	2,063	35,456	333,807
4E $\rightleftharpoons$ 4Ea	35,456	185,921	216,735
4E $\rightleftharpoons$ 4Eb	35,456	184,304	218,352
4E $\rightleftharpoons$ 4Ec	35,456	184,278	218,378
4Ea $\rightleftharpoons$ 4Ed	185,921	428,105	125,016
4Eb $\rightleftharpoons$ 4Ed	184,304	428,105	123,399
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EaMet	48,559	205,958	209,801
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EbMet	48,559	191,832	223,927
4EaMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	205,958	420,706	152,452
4EbMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	191,832	420,706	138,326
4K $\rightleftharpoons$ 4Ka	49,476	197,548	219,128
4K $\rightleftharpoons$ 4Kb	49,476	216,310	200,366
4K $\rightleftharpoons$ 4Kc	49,476	186,010	230,666
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Kd	197,548	453,964	110,784
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Ke	197,548	415,106	149,642
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kd	216,310	453,964	129,546

Çizelge 5.5'in devamı			
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kf	216,310	457,465	126,045
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Ke	186,010	415,106	138,104
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Kf	186,010	457,465	95,745
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKa	56,321	201,663	221,858
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKb	56,321	220,921	202,6
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKc	56,321	190,988	232,533
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKd	201,663	454,979	113,884
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKe	201,663	419,125	149,738
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKd	220,921	454,979	133,142
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKf	220,921	457,519	130,602
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKe	190,988	419,125	139,063
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKf	190,988	457,519	100,669
5MA $\rightleftharpoons$ 5MAa	35,970	178,303	224,867
5MA $\rightleftharpoons$ 5Mab	35,97	245,134	158,036
5MAa $\rightleftharpoons$ 5MAd	178,303	461,809	83,694
5Mab $\rightleftharpoons$ 5MAd	245,134	461,809	150,525
5' $\rightleftharpoons$ 5A	-1,911	34,098	331,191
5A $\rightleftharpoons$ 5Aa	34,098	727,047	-325,749
5A $\rightleftharpoons$ 5Ab	34,098	208,580	192,718
5Aa $\rightleftharpoons$ 5Ad	727,047	459,407	634,84
5Ab $\rightleftharpoons$ 5Ad	208,580	459,407	116,373
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AaMet	44,705	187,660	224,245
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AbMet	44,705	201,195	210,71
5AaMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	187,660	447,244	107,616
5AbMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	201,195	447,244	121,151
5i' $\rightleftharpoons$ 5i	6,220	32,250	341,17
5i $\rightleftharpoons$ 5ib	32,250	179,017	220,433
5Mi $\rightleftharpoons$ 5Mib	32,382	176,822	222,76
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAa	27,754	167,168	227,786
6MA $\rightleftharpoons$ 6Mab	27,754	205,917	189,037
6MAa $\rightleftharpoons$ 6MAd	167,168	455,225	79,143
6Mab $\rightleftharpoons$ 6MAd	205,917	455,225	117,892
6' $\rightleftharpoons$ 6A	-9,928	25,609	331,663
6A $\rightleftharpoons$ 6Aa	25,609	169,794	223,015
6A $\rightleftharpoons$ 6Ab	25,609	199,343	193,466
6Aa $\rightleftharpoons$ 6Ad	169,794	448,428	88,566
6Ab $\rightleftharpoons$ 6Ad	199,343	448,428	118,115
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AaMet	36,204	178,607	224,797
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AbMet	36,204	192,053	211,351
6AaMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	178,607	436,409	109,398

Çizelge 5.5'in devamı

<b>6AbMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>6AdMet</b>	192,053	436,409	122,844
<b>6i'</b> $\rightleftharpoons$ <b>6i</b>	-2,117	23,866	341,217
<b>6i</b> $\rightleftharpoons$ <b>6ib</b>	23,866	169,965	221,101
<b>6Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>6Miib</b>	28,718	172,221	223,697
<b>7MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>7MAa</b>	28,625	198,036	197,789
<b>7MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>7MAB</b>	28,625	204,635	191,19
<b>7MAa</b> $\rightleftharpoons$ <b>7MAD</b>	198,036	449,047	116,189
<b>7MAB</b> $\rightleftharpoons$ <b>7MAD</b>	204,635	449,047	122,788
<b>7'</b> $\rightleftharpoons$ <b>7A</b>	-10,924	27,032	329,244
<b>7A</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Aa</b>	27,032	182,518	211,714
<b>7A</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Ab</b>	27,032	182,518	211,714
<b>7Aa</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Ad</b>	182,518	446,009	103,709
<b>7Ab</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Ad</b>	182,518	446,009	103,709
<b>7A Met</b> $\rightleftharpoons$ <b>7AaMet</b>	35,384	177,479	225,105
<b>7A Met</b> $\rightleftharpoons$ <b>7AbMet</b>	35,384	190,778	211,806
<b>7AaMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>7AdMet</b>	177,479	434,272	110,407
<b>7AbMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>7AdMet</b>	190,778	434,272	123,706
<b>7i'</b> $\rightleftharpoons$ <b>7i</b>	-2,690	22,916	341,594
<b>7i</b> $\rightleftharpoons$ <b>7ib</b>	22,916	168,850	221,266
<b>7Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Miib</b>	23,084	166,692	223,592
<b>8MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAa</b>	18,622	188,572	197,25
<b>8MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAB</b>	18,622	195,482	190,34
<b>8MAa</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAD</b>	188,572	438,252	117,52
<b>8MAB</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAD</b>	195,482	438,252	124,43
<b>8'</b> $\rightleftharpoons$ <b>8A</b>	-19,176	17,041	330,983
<b>8A</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Aa</b>	17,041	173,023	211,218
<b>8A</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ab</b>	17,041	169,420	214,821
<b>8Aa</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ad</b>	173,023	407,834	132,389
<b>8Ab</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Ad</b>	169,420	407,834	128,786
<b>8A Met</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AaMet</b>	26,853	168,073	225,98
<b>8A Met</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AbMet</b>	26,853	181,630	212,423
<b>8AaMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AdMet</b>	168,073	422,360	112,913
<b>8AbMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>8AdMet</b>	181,630	422,360	126,47
<b>8i'</b> $\rightleftharpoons$ <b>8i</b>	-11,119	14,190	341,891
<b>8i</b> $\rightleftharpoons$ <b>8ib</b>	14,190	159,441	221,949
<b>8Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>8Miib</b>	14,396	157,308	224,288
<b>MNDO</b>			
<b>1'</b> $\rightleftharpoons$ <b>1E</b>	13,531	46,752	333,979
<b>1E</b> $\rightleftharpoons$ <b>1Ea</b>	46,752	195,945	218,007
<b>1E</b> $\rightleftharpoons$ <b>1Eb</b>	46,752	201,485	212,467
<b>1E</b> $\rightleftharpoons$ <b>1Ed</b>	46,752	431,231	-17,279

Çizelge 5.5'in devamı			
1Ea ↔ 1Ed	195,945	431,231	131,914
1Eb ↔ 1Ed	201,485	431,231	137,454
1EMet ↔ 1EaMet	54,082	214,314	206,968
1EMet ↔ 1EbMet	54,082	211,827	209,455
1EaMet ↔ 1EdMet	214,314	439,842	141,672
1EbMet ↔ 1EdMet	211,827	439,842	139,185
1K ↔ 1Ka	68,201	221,848	213,553
1K ↔ 1Kb	68,201	249,577	185,824
1K ↔ 1Kc	68,201	202,156	233,245
1Ka ↔ 1Kd	221,848	494,884	94,164
1Ka ↔ 1Ke	221,848	430,912	158,136
1Kb ↔ 1Kd	249,577	494,884	121,893
1Kb ↔ 1Kf	249,577	480,301	136,476
1Kc ↔ 1Ke	202,156	430,912	138,444
1Kc ↔ 1Kf	202,156	480,301	89,055
1MK ↔ 1MKa	86,582	239,351	214,431
1MK ↔ 1MKb	86,582	252,507	201,275
1MK ↔ 1MKc	86,582	219,112	234,67
1MKa ↔ 1MKd	239,351	518,127	88,424
1MKa ↔ 1MKe	239,351	448,272	158,279
1MKb ↔ 1MKd	252,507	518,127	101,58
1MKb ↔ 1MKf	252,507	502,317	117,39
1MKc ↔ 1MKe	219,112	448,272	138,04
1MKc ↔ 1MKf	219,112	502,317	83,995
2' ↔ 2E	5,876	39,342	333,734
2E ↔ 2Ea	39,342	188,953	217,589
2E ↔ 2Eb	39,342	194,056	212,486
2E ↔ 2Ec	39,342	423,885	-17,343
2Ea ↔ 2Ed	188,953	423,885	132,268
2Eb ↔ 2Ed	194,056	423,885	137,371
2EMet ↔ 2EaMet	47,435	207,329	207,306
2EMet ↔ 2EbMet	47,435	204,403	210,232
2EaMet ↔ 2EdMet	207,329	432,515	142,014
2EbMet ↔ 2EdMet	204,403	432,515	139,088
2K ↔ 2Ka	58,815	214,872	211,143
2K ↔ 2Kb	58,815	242,023	183,992
2K ↔ 2Kc	58,815	194,732	231,283
2Ka ↔ 2Kd	214,872	487,216	94,856
2Ka ↔ 2Ke	214,872	423,580	158,492
2Kb ↔ 2Kd	242,023	487,216	122,007

Çizelge 5.5'in devamı			
2Kb ↔ 2Kf	242,023	472,686	136,537
2Kc ↔ 2Ke	194,732	423,580	138,352
2Kc ↔ 2Kf	194,732	472,686	89,246
2MK ↔ 2MKa	79,665	233,078	213,787
2MK ↔ 2MKb	79,665	269,755	177,11
2MK ↔ 2MKc	79,665	212,193	234,672
2MKa ↔ 2MKd	239,351	511,160	95,391
2MKa ↔ 2MKe	239,351	441,577	164,974
2MKb ↔ 2MKd	269,755	511,160	125,795
2MKb ↔ 2MKf	269,755	495,185	141,77
2MKc ↔ 2MKe	212,193	441,577	137,816
2MKc ↔ 2MKf	212,193	495,185	84,208
3' ↔ 3E	5,472	39,143	333,529
3E ↔ 3Ea	39,143	188,167	218,176
3E ↔ 3Eb	39,143	206,197	200,146
3E ↔ 3Ec	39,143	220,913	185,43
3Ea ↔ 3Ed	188,167	422,860	132,507
3Eb ↔ 3Ed	206,197	422,860	150,537
3EMet ↔ 3EaMet	46,607	206,545	207,262
3EMet ↔ 3EbMet	46,607	204,164	209,643
3EaMet ↔ 3EdMet	206,545	431,503	142,242
3EbMet ↔ 3EdMet	204,164	431,503	139,861
3K ↔ 3Ka	60,617	214,037	213,78
3K ↔ 3Kb	60,617	241,827	185,99
3K ↔ 3Kc	60,617	194,492	233,325
3Ka ↔ 3Kd	214,037	486,029	95,208
3Ka ↔ 3Ke	214,037	422,547	158,69
3Kb ↔ 3Kd	241,827	486,029	122,998
3Kb ↔ 3Kf	241,827	472,114	136,913
3Kc ↔ 3Ke	194,492	422,547	139,145
3Kc ↔ 3Kf	194,492	472,114	89,578
3MK ↔ 3MKa	79,062	231,583	214,679
3MK ↔ 3MKb	79,062	269,157	177,105
3MK ↔ 3MKc	79,062	211,533	234,729
3MKa ↔ 3MKd	231,583	509,503	89,28
3MKa ↔ 3MKe	231,583	439,999	158,784
3MKb ↔ 3MKd	269,157	509,503	126,854
3MKb ↔ 3MKf	269,157	494,278	142,079
3MKc ↔ 3MKe	211,533	439,999	138,734
3MKc ↔ 3MKf	211,533	494,278	84,455

Çizelge 5.5'in devamı

4' $\rightleftharpoons$ 4E	0,633	34,414	333,419
4E $\rightleftharpoons$ 4Ea	34,414	183,212	218,402
4E $\rightleftharpoons$ 4Eb	34,414	188,964	212,65
4E $\rightleftharpoons$ 4Ec	34,414	216,138	185,476
4Ea $\rightleftharpoons$ 4Ed	183,212	413,951	136,461
4Eb $\rightleftharpoons$ 4Ed	188,964	413,951	142,213
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EaMet	41,895	201,531	207,564
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EbMet	41,895	199,329	209,766
4EaMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	201,531	425,899	142,832
4EbMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	199,329	425,899	140,63
4K $\rightleftharpoons$ 4Ka	55,902	208,950	214,152
4K $\rightleftharpoons$ 4Kb	55,902	236,917	186,185
4K $\rightleftharpoons$ 4Kc	55,902	189,656	233,446
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Kd	208,950	479,996	96,154
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Ke	208,950	416,922	159,228
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kd	236,917	479,996	124,121
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kf	236,917	467,006	137,111
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Ke	189,656	416,922	139,934
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Kf	189,656	467,006	89,85
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKa	76,133	228,274	215,059
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKb	76,133	266,082	177,251
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKc	76,133	208,536	234,797
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKd	228,274	505,450	90,024
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKe	228,274	436,226	159,248
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKd	266,082	505,450	127,832
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKf	266,082	491,028	142,254
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKe	208,536	436,226	139,51
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKf	208,536	491,028	84,708
5MA $\rightleftharpoons$ 5MAa	38,701	184,439	221,462
5MA $\rightleftharpoons$ 5MAb	38,701	280,419	125,482
5MAa $\rightleftharpoons$ 5MAd	184,439	509,325	42,314
5MAb $\rightleftharpoons$ 5MAd	280,419	509,325	138,294
5' $\rightleftharpoons$ 5A	10,064	32,308	344,956
5A $\rightleftharpoons$ 5Aa	32,308	773,221	-373,713
5A $\rightleftharpoons$ 5Ab	32,308	194,138	205,37
5Aa $\rightleftharpoons$ 5Ad	773,221	435,221	705,2
5Ab $\rightleftharpoons$ 5Ad	194,138	435,221	126,117
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AaMet	41,840	214,134	194,906
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AbMet	41,840	212,079	196,961
5AaMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	214,134	456,506	124,828

Çizelge 5.5'in devamı

<b>5AbMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>5AdMet</b>	212,079	456,506	122,773
<b>5i'</b> $\rightleftharpoons$ <b>5i</b>	13,964	37,532	343,632
<b>5i</b> $\rightleftharpoons$ <b>5ib</b>	37,532	181,644	223,088
<b>5Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>5Mib</b>	42,647	186,122	223,725
<b>6MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>6MAa</b>	66,008	174,788	258,42
<b>6MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>6MAB</b>	66,008	229,542	203,666
<b>6MAa</b> $\rightleftharpoons$ <b>6MAd</b>	174,788	511,862	30,126
<b>6MAB</b> $\rightleftharpoons$ <b>6MAd</b>	229,542	511,862	84,88
<b>6'</b> $\rightleftharpoons$ <b>6A</b>	2,994	24,927	345,267
<b>6A</b> $\rightleftharpoons$ <b>6Aa</b>	24,927	189,109	203,018
<b>6A</b> $\rightleftharpoons$ <b>6Ab</b>	205,614	24,927	186,513
<b>6Aa</b> $\rightleftharpoons$ <b>6Ad</b>	189,109	427,679	128,63
<b>6Ab</b> $\rightleftharpoons$ <b>6Ad</b>	186,513	427,679	126,034
<b>6A Met</b> $\rightleftharpoons$ <b>6AaMet</b>	34,374	176,749	224,825
<b>6A Met</b> $\rightleftharpoons$ <b>6AbMet</b>	34,374	205,039	196,535
<b>6AaMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>6AdMet</b>	176,749	458,951	84,998
<b>6AbMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>6AdMet</b>	205,039	458,951	113,288
<b>6i'</b> $\rightleftharpoons$ <b>6i</b>	7,718	31,431	343,487
<b>6i</b> $\rightleftharpoons$ <b>6ib</b>	31,431	175,303	223,328
<b>6Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>6Mib</b>	46,143	189,557	223,786
<b>7MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>7MAa</b>	31,152	213,800	184,552
<b>7MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>7MAB</b>	31,152	228,915	169,437
<b>7MAa</b> $\rightleftharpoons$ <b>7MAd</b>	213,8	500,602	80,398
<b>7MAB</b> $\rightleftharpoons$ <b>7MAd</b>	228,915	500,602	95,513
<b>7'</b> $\rightleftharpoons$ <b>7A</b>	2,179	24,795	344,584
<b>7A</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Aa</b>	24,795	167,009	224,986
<b>7A</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Ab</b>	24,795	210,123	181,872
<b>7Aa</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Ad</b>	167,009	458,951	75,258
<b>7Ab</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Ad</b>	210,123	458,951	118,372
<b>7A Met</b> $\rightleftharpoons$ <b>7AaMet</b>	34,307	175,938	225,569
<b>7A Met</b> $\rightleftharpoons$ <b>7AbMet</b>	34,307	204,426	197,081
<b>7AaMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>7AdMet</b>	175,938	447,810	95,328
<b>7AbMet</b> $\rightleftharpoons$ <b>7AdMet</b>	204,426	447,810	123,816
<b>7i'</b> $\rightleftharpoons$ <b>7i</b>	6,468	29,908	343,76
<b>7i</b> $\rightleftharpoons$ <b>7ib</b>	29,908	173,916	223,192
<b>7Mi</b> $\rightleftharpoons$ <b>7Mib</b>	34,931	178,312	223,819
<b>8MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAa</b>	62,411	168,797	260,814
<b>8MA</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAB</b>	62,411	225,849	203,762
<b>8MAa</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAd</b>	168,797	455,414	80,583
<b>8MAB</b> $\rightleftharpoons$ <b>8MAd</b>	225,849	455,414	137,635



Çizelge 5.5'in devamı			
8' $\rightleftharpoons$ 8A	-0,785	19,990	346,425
8A $\rightleftharpoons$ 8Aa	19,990	162,009	225,181
8A $\rightleftharpoons$ 8Ab	19,990	181,544	205,646
8Aa $\rightleftharpoons$ 8Ad	162,009	420,511	108,698
8Ab $\rightleftharpoons$ 8Ad	181,544	420,511	128,233
8A Met $\rightleftharpoons$ 8AaMet	29,384	170,941	225,643
8A Met $\rightleftharpoons$ 8AbMet	29,384	201,371	195,213
8AaMet $\rightleftharpoons$ 8AdMet	170,941	443,632	94,509
8AbMet $\rightleftharpoons$ 8AdMet	201,371	443,632	124,939
8i' $\rightleftharpoons$ 8i	0,928	26,658	341,47
8i $\rightleftharpoons$ 8ib	26,658	170,621	223,237
8Mi $\rightleftharpoons$ 8Mib	31,988	175,141	224,047
	<b>PM5</b>		
1' $\rightleftharpoons$ 1E	7,204	52,769	321,635
1E $\rightleftharpoons$ 1Ea	52,769	197,715	222,254
1E $\rightleftharpoons$ 1Eb	52,769	201,608	218,361
1E $\rightleftharpoons$ 1Ed	52,769	426,666	-6,697
1Ea $\rightleftharpoons$ 1Ed	197,715	426,666	138,249
1Eb $\rightleftharpoons$ 1Ed	201,608	426,666	142,142
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EaMet	63,603	215,643	215,16
1EMet $\rightleftharpoons$ 1EbMet	63,603	209,665	221,138
1EaMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	215,643	432,677	150,166
1EbMet $\rightleftharpoons$ 1EdMet	209,665	432,677	144,188
1K $\rightleftharpoons$ 1Ka	62,121	211,148	218,173
1K $\rightleftharpoons$ 1Kb	62,121	231,543	197,778
1K $\rightleftharpoons$ 1Kc	62,121	203,487	225,834
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Kd	211,148	467,069	111,279
1Ka $\rightleftharpoons$ 1Ke	211,148	427,468	150,88
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kd	231,543	467,069	131,674
1Kb $\rightleftharpoons$ 1Kf	231,543	466,315	132,428
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Ke	203,487	427,468	143,219
1Kc $\rightleftharpoons$ 1Kf	203,487	466,315	104,372
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKa	74,914	221,570	220,544
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKb	74,914	232,618	209,496
1MK $\rightleftharpoons$ 1MKc	74,914	213,339	228,775
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKd	221,570	472,106	116,664
1MKa $\rightleftharpoons$ 1MKe	221,570	436,651	152,119
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKd	232,618	472,106	127,712
1MKb $\rightleftharpoons$ 1MKf	232,618	471,661	128,157
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKe	213,339	436,651	143,888
1MKc $\rightleftharpoons$ 1MKf	213,339	471,661	108,878

Çizelge 5.5'in devamı

2' $\rightleftharpoons$ 2E	-0,231	44,942	322,027
2E $\rightleftharpoons$ 2Ea	44,942	188,870	223,272
2E $\rightleftharpoons$ 2Eb	44,942	193,131	219,011
2E $\rightleftharpoons$ 2Ec	44,942	416,714	-4,572
2Ea $\rightleftharpoons$ 2Ed	188,870	416,714	139,356
2Eb $\rightleftharpoons$ 2Ed	193,131	416,714	143,617
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EaMet	57,231	206,832	217,599
2EMet $\rightleftharpoons$ 2EbMet	57,231	201,184	223,247
2EaMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	206,832	422,783	151,249
2EbMet $\rightleftharpoons$ 2EdMet	201,184	422,783	145,601
2K $\rightleftharpoons$ 2Ka	60,823	202,122	225,901
2K $\rightleftharpoons$ 2Kb	60,823	222,535	205,488
2K $\rightleftharpoons$ 2Kc	60,823	194,955	233,068
2Ka $\rightleftharpoons$ 2Kd	202,122	456,253	113,069
2Ka $\rightleftharpoons$ 2Ke	202,122	417,544	151,778
2Kb $\rightleftharpoons$ 2Kd	222,535	456,253	133,482
2Kb $\rightleftharpoons$ 2Kf	222,535	457,115	132,62
2Kc $\rightleftharpoons$ 2Ke	194,955	417,544	144,611
2Kc $\rightleftharpoons$ 2Kf	194,955	457,115	105,04
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKa	67,220	213,343	221,077
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKb	67,22	233,066	201,354
2MK $\rightleftharpoons$ 2MKc	67,220	205,142	229,278
2MKa $\rightleftharpoons$ 2MKd	213,343	462,119	118,424
2MKa $\rightleftharpoons$ 2MKe	213,343	427,411	153,132
2MKb $\rightleftharpoons$ 2MKd	233,066	462,119	138,147
2MKb $\rightleftharpoons$ 2MKf	233,066	462,874	137,392
2MKc $\rightleftharpoons$ 2MKe	205,142	441,577	130,765
2MKc $\rightleftharpoons$ 2MKf	205,142	462,874	109,468
3' $\rightleftharpoons$ 3E	-0,436	44,669	322,095
3E $\rightleftharpoons$ 3Ea	44,669	188,578	223,291
3E $\rightleftharpoons$ 3Eb	44,669	205,074	206,795
3E $\rightleftharpoons$ 3Ec	44,669	192,503	219,366
3Ea $\rightleftharpoons$ 3Ed	188,578	415,783	139,995
3Eb $\rightleftharpoons$ 3Ed	205,074	415,783	156,491
3EMet $\rightleftharpoons$ 3EaMet	56,969	206,545	217,624
3EMet $\rightleftharpoons$ 3EbMet	56,969	200,602	223,567
3EaMet $\rightleftharpoons$ 3EdMet	206,545	421,915	151,830
3EbMet $\rightleftharpoons$ 3EdMet	200,602	421,915	145,887
3K $\rightleftharpoons$ 3Ka	54,005	201,956	219,249
3K $\rightleftharpoons$ 3Kb	54,005	222,097	199,108

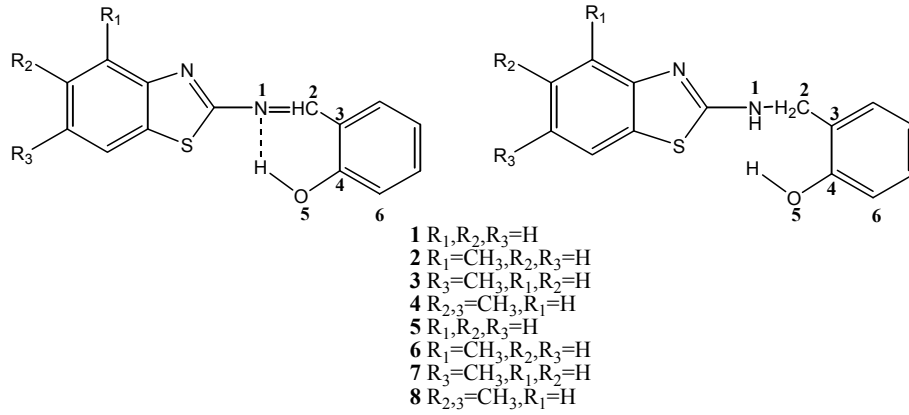
Çizelge 5.5'in devamı			
3K $\rightleftharpoons$ 3Kc	54,005	194,390	226,815
3Ka $\rightleftharpoons$ 3Kd	201,956	454,974	114,182
3Ka $\rightleftharpoons$ 3Ke	201,956	416,632	152,524
3Kb $\rightleftharpoons$ 3Kd	222,097	454,974	134,323
3Kb $\rightleftharpoons$ 3Kf	222,097	455,693	133,604
3Kc $\rightleftharpoons$ 3Ke	194,390	416,632	144,958
3Kc $\rightleftharpoons$ 3Kf	194,390	455,693	105,897
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKa	66,860	212,514	221,546
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKb	66,86	232,520	201,54
3MK $\rightleftharpoons$ 3MKc	66,860	204,378	229,682
3MKa $\rightleftharpoons$ 3MKd	212,514	460,653	119,061
3MKa $\rightleftharpoons$ 3MKe	212,514	439,999	139,715
3MKb $\rightleftharpoons$ 3MKd	232,520	460,653	139,067
3MKb $\rightleftharpoons$ 3MKf	232,520	461,451	138,269
3MKc $\rightleftharpoons$ 3MKe	204,378	439,999	131,579
3MKc $\rightleftharpoons$ 3MKf	204,378	461,451	110,127
4' $\rightleftharpoons$ 4E	-7,829	37,061	322,31
4E $\rightleftharpoons$ 4Ea	37,061	179,919	224,342
4E $\rightleftharpoons$ 4Eb	37,061	184,365	219,896
4E $\rightleftharpoons$ 4Ec	37,061	184,339	219,922
4Ea $\rightleftharpoons$ 4Ed	179,919	405,682	141,437
4Eb $\rightleftharpoons$ 4Ed	184,365	405,682	145,883
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EaMet	49,465	201,639	215,026
4EMet $\rightleftharpoons$ 4EbMet	49,465	192,450	224,215
4EaMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	201,639	412,155	156,684
4EbMet $\rightleftharpoons$ 4EdMet	192,450	412,155	147,495
4K $\rightleftharpoons$ 4Ka	46,291	193,206	220,285
4K $\rightleftharpoons$ 4Kb	46,291	213,820	199,671
4K $\rightleftharpoons$ 4Kc	46,291	189,656	223,835
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Kd	193,206	444,684	115,722
4Ka $\rightleftharpoons$ 4Ke	193,206	406,835	153,571
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kd	213,820	444,684	136,336
4Kb $\rightleftharpoons$ 4Kf	213,820	446,909	134,111
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Ke	189,656	406,835	150,021
4Kc $\rightleftharpoons$ 4Kf	189,656	446,909	109,947
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKa	61,005	205,651	222,554
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKb	61,005	226,177	202,028
4MK $\rightleftharpoons$ 4MKc	61,005	198,129	230,076
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKd	205,651	452,525	120,326
4MKa $\rightleftharpoons$ 4MKe	205,651	418,175	154,676

Çizelge 5.5'in devamı			
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKd	226,177	452,525	140,852
4MKb $\rightleftharpoons$ 4MKf	226,177	454,663	138,714
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKe	198,129	418,175	147,154
4MKc $\rightleftharpoons$ 4MKf	198,129	454,663	110,666
5MA $\rightleftharpoons$ 5MAa	40,574	173,247	234,527
5MA $\rightleftharpoons$ 5Mab	40,574	247,052	160,722
5MAa $\rightleftharpoons$ 5MAd	173,247	440,688	99,759
5Mab $\rightleftharpoons$ 5MAd	247,052	440,688	173,564
5' $\rightleftharpoons$ 5A	-17,012	32,321	317,867
5A $\rightleftharpoons$ 5Aa	32,321	734,239	-334,718
5A $\rightleftharpoons$ 5Ab	32,321	182,532	216,989
5Aa $\rightleftharpoons$ 5Ad	734,239	414,307	687,132
5Ab $\rightleftharpoons$ 5Ad	182,532	414,307	135,425
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AaMet	45,279	176,601	235,878
5A Met $\rightleftharpoons$ 5AbMet	45,279	196,435	216,044
5AaMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	176,601	430,735	113,066
5AbMet $\rightleftharpoons$ 5AdMet	196,435	430,735	132,900
5i' $\rightleftharpoons$ 5i	-3,572	35,600	328,028
5i $\rightleftharpoons$ 5ib	35,600	176,929	225,871
5Mi $\rightleftharpoons$ 5Mib	40,978	180,220	227,958
6MA $\rightleftharpoons$ 6MAa	32,149	165,816	233,533
6MA $\rightleftharpoons$ 6Mab	32,149	196,372	202,977
6MAa $\rightleftharpoons$ 6MAd	165,816	419,896	113,12
6Mab $\rightleftharpoons$ 6MAd	196,372	419,896	143,676
6' $\rightleftharpoons$ 6A	-23,945	24,592	318,663
6A $\rightleftharpoons$ 6Aa	24,592	182,456	209,336
6A $\rightleftharpoons$ 6Ab	24,592	174,073	217,719
6Aa $\rightleftharpoons$ 6Ad	182,456	403,894	145,762
6Ab $\rightleftharpoons$ 6Ad	174,073	403,894	137,379
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AaMet	34,359	167,901	233,658
6A Met $\rightleftharpoons$ 6AbMet	34,359	187,940	213,619
6AaMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	167,901	420,778	114,323
6AbMet $\rightleftharpoons$ 6AdMet	187,940	420,778	134,362
6i' $\rightleftharpoons$ 6i	-10,814	27,973	328,413
6i $\rightleftharpoons$ 6ib	27,973	168,949	226,224
6Mi $\rightleftharpoons$ 6Mib	39,093	177,151	229,142
7MA $\rightleftharpoons$ 7MAa	31,901	200,581	198,52
7MA $\rightleftharpoons$ 7Mab	31,901	208,033	191,068
7MAa $\rightleftharpoons$ 7MAd	200,581	429,457	138,324
7Mab $\rightleftharpoons$ 7MAd	208,033	429,457	145,776

Çizelge 5.5'in devamı

7' $\rightleftharpoons$ 7A	-24,618	24,355	318,227
7A $\rightleftharpoons$ 7Aa	24,355	181,499	210,056
7A $\rightleftharpoons$ 7Ab	24,355	173,326	218,229
7Aa $\rightleftharpoons$ 7Ad	181,499	402,853	145,846
7Ab $\rightleftharpoons$ 7Ad	173,326	402,853	137,673
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AaMet	37,289	176,964	227,525
7A Met $\rightleftharpoons$ 7AbMet	37,289	187,203	217,286
7AaMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	176,964	419,007	125,157
7AbMet $\rightleftharpoons$ 7AdMet	187,203	419,007	135,396
7i' $\rightleftharpoons$ 7i	-11,060	27,649	328,491
7i $\rightleftharpoons$ 7ib	27,649	168,035	226,814
7Mi $\rightleftharpoons$ 7Miib	33,024	171,356	228,868
8MA $\rightleftharpoons$ 8MAa	33,017	193,768	206,449
8MA $\rightleftharpoons$ 8MAb	33,017	153,274	246,943
8MAa $\rightleftharpoons$ 8MAd	193,768	421,581	139,387
8MAb $\rightleftharpoons$ 8MAd	153,274	421,581	98,893
8' $\rightleftharpoons$ 8A	-30,155	16,672	320,373
8A $\rightleftharpoons$ 8Aa	16,672	174,632	209,24
8A $\rightleftharpoons$ 8Ab	16,672	165,051	218,821
8Aa $\rightleftharpoons$ 8Ad	174,632	392,465	149,367
8Ab $\rightleftharpoons$ 8Ad	165,051	392,465	139,786
8A Met $\rightleftharpoons$ 8AaMet	24,792	170,199	221,793
8A Met $\rightleftharpoons$ 8AbMet	24,792	180,871	211,121
8AaMet $\rightleftharpoons$ 8AdMet	170,199	410,683	126,716
8AbMet $\rightleftharpoons$ 8AdMet	180,871	410,683	137,388
8i' $\rightleftharpoons$ 8i	-18,592	21,052	327,556
8i $\rightleftharpoons$ 8ib	21,052	161,252	227,00
8Mi $\rightleftharpoons$ 8Miib	27,041	164,644	229,597

$${}^a\text{PA} = 367,2 + (\Delta\text{H}_B - \Delta\text{H}_{\text{BH}^+})$$



**Şekil 5.1.** 2-Aminobenzotiyazol Schiff bazları ve İndirgenmiş Schiff bazlarının olası molekül içi H-bağı

**Çizelge 5.6.** Sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 de hesaplanan Schiff bazları ve İndirgenen Schiff Bazlarının Dihedral açıları

Dihedral açıları		Molekül	Nötr	N...H Bağı (°A)
$\alpha$	$\beta$	AM1		
C2-C3-C4-O5		1	0,063	2,110
	C2-C3-C4-C6	1	-179,989	2,110
C2-C3-C4-O5		2	0,017	2,115
	C2-C3-C4-C6	2	179,864	2,115
C2-C3-C4-O5		3	0,0655	2,110
	C2-C3-C4-C6	3	-179,992	2,110
C2-C3-C4-O5		4	0,075	2,110
	C2-C3-C4-C6	4	-179,989	2,110
C2-C3-C4-O5		5	-1,814	2,680
	C2-C3-C4-C6	5	178,649	2,680
C2-C3-C4-O5		6	1,869	3,840
	C2-C3-C4-C6	6	-177,952	3,840
C2-C3-C4-O5		7	-1,847	2,680
	C2-C3-C4-C6	7	178,622	2,680
C2-C3-C4-O5		8	-1,799	2,680
	C2-C3-C4-C6	8	178,658	2,680
		PM3		
C2-C3-C4-O5		1	0,024	1,825
	C2-C3-C4-C6	1	-179,960	1,825
C2-C3-C4-O5		2	0,027	1,825

Çizelge 5.6'nın devamı

	C2-C3-C4-C6	2	-179,951	1,825
C2-C3-C4-05		3	0,018	1,825
	C2-C3-C4-C6	3	-179,970	1,825
C2-C3-C4-05		4	-0,010	1,825
	C2-C3-C4-C6	4	179,997	1,825
C2-C3-C4-05		5	-0,161	3,310
	C2-C3-C4-C6	5	179,822	3,310
C2-C3-C4-05		6	-2,082	3,320
	C2-C3-C4-C6	6	177,571	3,320
C2-C3-C4-05		7	0,147	3,320
	C2-C3-C4-C6	7	179,833	3,320
C2-C3-C4-05		8	0,121	3,310
	C2-C3-C4-C6	8	178,658	3,310
		PM5		
C2-C3-C4-05		1	-0,937	1,969
	C2-C3-C4-C6	1	179,043	1,969
C2-C3-C4-05		2	-0,027	1,953
	C2-C3-C4-C6	2	179,989	1,953
C2-C3-C4-05		3	-0,008	1,953
	C2-C3-C4-C6	3	-179,987	1,953
C2-C3-C4-05		4	-0,009	1,952
	C2-C3-C4-C6	4	-179,984	1,952
C2-C3-C4-05		5	-2,314	2,690
	C2-C3-C4-C6	5	178,664	2,690
C2-C3-C4-05		6	-2,342	2,660
	C2-C3-C4-C6	6	178,594	2,660
C2-C3-C4-05		7	-2,391	2,690
	C2-C3-C4-C6	7	178,656	2,690
C2-C3-C4-05		8	-2,317	2,680
	C2-C3-C4-C6	8	178,643	2,680

**Çizelge 5.7.** Sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 de hesaplanan Schiff bazları ve İndirgenen Schiff Bazlarının nukleofilisiteleri

Molekül	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	ΔE <sup>a</sup> (eV)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	ΔE <sup>a</sup> (eV)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	ΔE <sup>a</sup> (eV)
	AM1			PM3			MNDO		
<b>1e</b>	-9,032	-1,340	-7,692	-9,169	-1,521	-7,648	-9,112	-1,571	-7,541
<b>1k</b>	-8,523	-1,374	-7,149	-8,428	-1,567	-6,861	-8,722	-1,721	-7,001
<b>2e</b>	-8,971	-1,333	-7,638	-9,127	-1,510	-7,617	-9,040	-1,551	-7,489
<b>2k</b>	-8,523	-1,374	-7,149	-8,428	-1,567	-6,861	-8,722	-1,721	-7,001
<b>3e</b>	-8,969	-1,343	-7,626	-9,115	-1,521	-7,594	-8,990	-1,566	-7,424
<b>3k</b>	-8,512	-1,381	-7,131	-8,430	-1,579	-6,851	-8,701	-1,735	-6,966
<b>4e</b>	-8,920	-1,341	-7,579	-9,111	-1,518	-7,593	-8,949	-1,568	-7,381
<b>4k</b>	-8,507	-1,380	-7,127	-8,430	-1,577	-6,853	-8,689	-1,737	-6,952
<b>5a</b>	-8,893	-0,522	-8,371	-8,987	-0,738	-8,249	-8,904	-0,923	-7,981
<b>5i</b>	-8,575	-0,144	-8,431	-8,777	-0,617	-8,16	-8,543	-0,829	-7,714
<b>6a</b>	-8,860	-0,534	-8,326	-8,926	-0,725	-8,201	-8,838	-0,885	-7,953
<b>6i</b>	-8,569	-0,149	-8,420	-8,781	-0,612	-8,169	-8,511	-0,815	-7,696
<b>7a</b>	-8,798	-0,548	-8,250	-8,899	-0,752	-8,147	-8,446	-0,951	-7,495
<b>7i</b>	-8,529	-0,176	-8,353	-8,721	-0,616	-8,105	-8,446	-0,835	-7,611
<b>8a</b>	-8,761	-0,542	-8,219	-8,884	-0,738	-8,146	-8,728	-0,913	-7,815
<b>8i</b>	-8,463	-0,202	-8,261	-8,694	-0,606	-8,088	-8,442	-0,888	-7,5537

$$^a\eta = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$



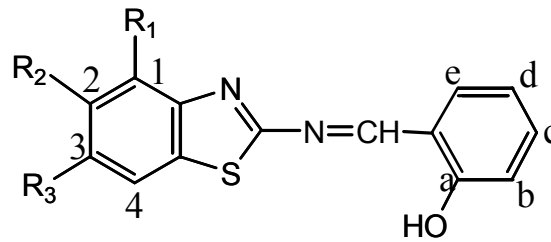
## BÖLÜM 6

### SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 6.1. 2-Aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve İndirgenmiş Türevlerinin Yapılarının Aydınlatılması

Bu çalışmada süstitüe 2-aminobenzotiyazol ile Salisil aldehitin reaksiyona sokulması ile Schiff bazlarının sentezlenmesi ve sentezlenen Schiff bazlarının  $\text{NaBH}_4$  indirgenme ürünlerinin eldesi amaçlanmıştır.

Sentezlenen 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol bazının, yapılan spektroskopik analizleri IR 'de  $1609 \text{ cm}^{-1}$  de C=N pikinin varlığını,  $3050 \text{ cm}^{-1}$  de aromatik CH geriliminin bulunması;  $1572,1505,1474 \text{ cm}^{-1}$  de Ar-C=C, gerilimlerinin bulunması ve  $^1\text{H NMR}$  'da  $7,02[1\text{H}]$ ,  $7,05[1\text{H}]$ ,  $7,45[1\text{H}]$ ,  $7,54[2\text{H}]$ ,  $7,96[1\text{H}]$ ,  $7,96[1\text{H}]$ ,  $8,09[1\text{H}]$  ppm 'de 8H lık aromatik bölgeye ait He, H1, Hd, H3, Hc, H2, Hb, H4 protonlarına ait pikler,  $9,45[1\text{H}]$  ppm 'de bir singletin imin pikine (CH=N) ait protonun,  $11,50[1\text{H}]$  ppm'de görülen bir singletin hidroksi (OH) protonuna ait sinyaller olup, sentezlenen molekülün H 'larının numaralandırılması aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



- 1  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$
- 2  $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$
- 3  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CH}_3$
- 4  $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{CH}_3$

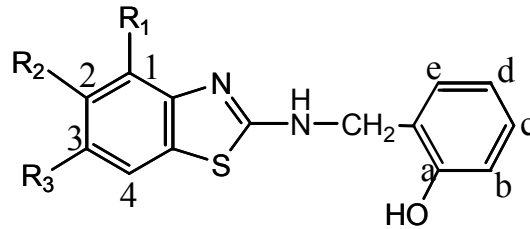
Sentezlenen 2-[2-aza-2-(4-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının, yapılan spektroskopik analizleri IR 'de  $1604 \text{ cm}^{-1}$  de C=N pikinin varlığını,  $3049 \text{ cm}^{-1}$

de aromatik CH geriliminin bulunması; 1597, 1567, 1472  $\text{cm}^{-1}$  de Ar-C=C, gerilimlerinin bulunması; 1362  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CH}_3(\text{C-H})$  geriliminin bulunması ve  $^1\text{H}$  NMR 'da 2,66 [3H] ppm 'de benzotiyazol halkasındaki metil grubuna ait protonlar 7,01[1H], 7,05[1H], 7,33[2H], 7,52[1H], 7,86[1H], 7,95[1H], ppm 'de 7H lık aromatik bölgeye ait He, H2, Hb, Hd, H3, Hc, H4, protonlarına ait pikler, 9,40[1H] ppm 'de bir singletin imin pikine (CH=N) ait protonun, 11,50[1H] ppm'de görülen bir singletin hidroksi (OH) protonuna ait sinyaller olup, sentezlenen molekülün H 'larının numaralandırılması 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol gibidir.

Sentezlenen 2-[2-aza-2-(6-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının, yapılan spektroskopik analizleri IR 'de 1620  $\text{cm}^{-1}$  de C=N pikinin varlığını, 3018  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik CH geriliminin bulunması; 1597, 1560, 1479  $\text{cm}^{-1}$  de Ar-C=C, gerilimlerinin bulunması; 1362  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CH}_3(\text{C-H})$  geriliminin bulunması ve  $^1\text{H}$  NMR 'da 2,45 [3H] ppm 'de benzotiyazol halkasındaki metil grubuna ait protonlar, 7,01 [1H], 7,04[1H], 7,35[1H], 7,52[1H], 7,83[1H], 7,85[1H], 7,93[1H] 7H lık aromatik bölgeye ait Hc, H1, Hb, Hd, H2, H4, He protonlarına ait pikler, 9,40[1H] ppm 'de bir singletin imin pikine (CH=N) ait protonun, 11,60[1H] ppm'de görülen bir singletin hidroksi (OH) protonuna ait sinyaller olup, sentezlenen molekülün H 'larının numaralandırılması 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol gibidir.

Sentezlenen 2-[2-aza-2-(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının, yapılan spektroskopik analizleri IR 'de 1608  $\text{cm}^{-1}$  de C=N pikinin varlığını, 3050  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik CH geriliminin bulunması; 1575, 1508, 1445  $\text{cm}^{-1}$  de Ar-C=C, gerilimlerinin bulunması; 2922, 2856  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CH}_3(\text{C-H})$  geriliminin bulunması ve  $^1\text{H}$  NMR 'da 2,40 [6H] ppm 'de benzotiyazol halkasındaki metil gruplarına ait protonlar, 7,02 [1H], 7,05[1H], 7,52[1H], 7,74[1H], 7,82[1H], 7,93[1H], 6H lık aromatik bölgeye ait Hd, Hb, Hd, H1, H4, He protonlarına ait pikler, 9,40[1H] ppm 'de bir singletin imin pikine (CH=N) ait protonun, 11,60[1H] ppm'de görülen bir singletin hidroksi (OH) protonuna ait sinyaller olup, sentezlenen molekülün H 'larının numaralandırılması 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol deki gibidir.

Sentezlenen 2-[(benzotiyazol-2-ylamino)metil]fenol'ün, yapılan spektroskopik analizleri IR 'de  $3416\text{ cm}^{-1}$  de Ar-NH-CH<sub>2</sub>(N-H) pikinin varlığını,  $3039\text{ cm}^{-1}$  de aromatik CH geriliminin bulunması;  $2975, 2877\text{ cm}^{-1}$  Ar-CH<sub>2</sub>(CH),  $1594, 1571, 1445\text{ cm}^{-1}$  de Ar-C=C, gerilimlerinin bulunması ve <sup>1</sup>H NMR 'da  $4,51\text{ [2H] ppm}$  'de amin grubuna bağlı CH<sub>2</sub>'ye ait protonlar,  $6,77\text{[1H]}, 6,83\text{[1H]}, 7,01\text{[1H]}, 7,10\text{[1H]}, 7,20\text{[1H]}, 7,23\text{[1H]}, 7,37\text{[1H]}, 7,66\text{[1H]}$  8H lık aromatik bölgeye ait Hd, Hb, Hc, H3, H2, He, H1, H4 protonlarına ait pikler,  $8,40\text{[1H] ppm}$  'de bir singletin amin pikine (CH<sub>2</sub>-NH) ait,  $9,85\text{[1H] ppm}$ 'de bir singletin ise (OH) protonuna ait sinyaller olup sentezlenen molekülün H 'larının numaralandırılması aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



- 1 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H
- 2 R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H
- 3 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>
- 4 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>

Sentezlenen 2-[(4-metilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil}fenol'ün, yapılan spektroskopik analizleri IR 'de  $3403\text{ cm}^{-1}$  de Ar-NH-CH<sub>2</sub>(N-H) pikinin varlığını,  $3038\text{ cm}^{-1}$  de aromatik CH geriliminin bulunması;  $2943, 2849\text{ cm}^{-1}$  Ar-CH<sub>2</sub>(CH),  $1594, 1553, 1469\text{ cm}^{-1}$  de Ar-C=C, gerilimlerinin bulunması ve <sup>1</sup>H NMR 'da  $2,46\text{[3H] ppm}$ 'de 2-amino-4-metil benzotiyazol halkasında bulunan metil protonuna ait protonlar,  $4,52\text{[2H] ppm}$  'de amin grubuna bağlı (CH<sub>2</sub>-NH) metilen grubuna ait protonlar,  $6,79\text{[1H]}, 6,84\text{[1H]}, 6,93\text{[1H]}, 7,06\text{[1H]}, 7,11\text{[1H]}, 7,27\text{[1H]}, 7,47\text{[1H]}$  7H lık aromatik bölgeye ait Hd, Hb, Hc, He, H3, H2, H4 protonlarına ait pikler,  $8,45\text{[1H] ppm}$  'de bir tripletin amin pikine (CH<sub>2</sub>-NH) ait protonuna ait pikler,  $9,98\text{[1H] ppm}$ 'de görülen bir singletin hidroksi (OH) protonuna ait sinyaller olup sentezlenen molekülün H 'larının numaralandırılması 2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] benzotiyazoldeki gibidir.

Sentezlenen 2-{{(6-metilbenzotiyazol-2-yl)amino}metil} fenol'ün, yapılan spektroskopik analizleri IR 'de  $3282\text{ cm}^{-1}$  de Ar-NH-CH<sub>2</sub>(N-H) pikinin varlığını,  $3025\text{ cm}^{-1}$  de aromatik CH geriliminin bulunması;  $2932, 2967\text{ cm}^{-1}$  Ar-CH<sub>2</sub>(CH),  $1344\text{ cm}^{-1}$  CH<sub>3</sub>(CH),  $1584, 1548, 1469\text{ cm}^{-1}$  de Ar-C=C, gerilimlerinin bulunması ve <sup>1</sup>H NMR 'da  $2,32[3\text{H}]$  ppm'de 2-amino-6-metil benzotiyazol halkasında bulunan metil protonuna ait protonlar,  $4,04[2\text{H}]$  ppm 'de amin grubuna bağlı (CH<sub>2</sub>-NH) metilen grubuna ait protonlar,  $6,77[1\text{H}], 6,84[1\text{H}], 7,03[1\text{H}], 7,10[1\text{H}], 7,22[1\text{H}], 7,27[1\text{H}], 7,47[1\text{H}]$  7H lık aromatik bölgeye ait Hd, Hb, He, Hc, H2, H1, H4 protonlarına ait pikler,  $8,30[1\text{H}]$  ppm 'de bir tripletin amin pikine (CH<sub>2</sub>-NH) ait protonuna ait pikler,  $9,85[1\text{H}]$  ppm'de görülen bir singletin hidroksi (OH) protonuna ait sinyaller olup sentezlenen molekülün H 'larının numaralandırılması 2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] benzotiyazoldeki gibidir.

Sentezlenen 2-{{(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)amino}metil} fenol'ün, yapılan spektroskopik analizleri IR 'de  $3381\text{ cm}^{-1}$  de Ar-NH-CH<sub>2</sub>(N-H) pikinin varlığını,  $3071\text{ cm}^{-1}$  de aromatik CH geriliminin bulunması;  $2927, 2916\text{ cm}^{-1}$  CH<sub>3</sub>(CH),  $1563, 1542, 1455\text{ cm}^{-1}$  de Ar-C=C, gerilimlerinin bulunması ve <sup>1</sup>H NMR 'da  $2,23[6\text{H}]$  ppm'de 2-amino-5,6-dimetil benzotiyazol halkasında bulunan metil protonuna ait protonlar,  $4,47[2\text{H}]$  ppm 'de amin grubuna bağlı (CH<sub>2</sub>-NH) metilen grubuna ait protonlar,  $6,77[1\text{H}], 6,83[1\text{H}], 7,10[1\text{H}], 7,20[1\text{H}], 7,22[1\text{H}], 7,41[1\text{H}]$  6H lık aromatik bölgeye ait Hc, Hb, Hd, H1, He, H4 protonlarına ait pikler,  $8,30[1\text{H}]$  ppm 'de bir tripletin amin pikine (CH<sub>2</sub>-NH) ait protonuna ait pikler,  $9,90[1\text{H}]$  ppm'de görülen bir singletin hidroksi (OH) protonuna ait sinyaller olup sentezlenen molekülün H atomlarının numaralandırılması 2-[2-amino-(1-(2-hidroksi fenil) metilen)] benzotiyazoldeki gibidir.

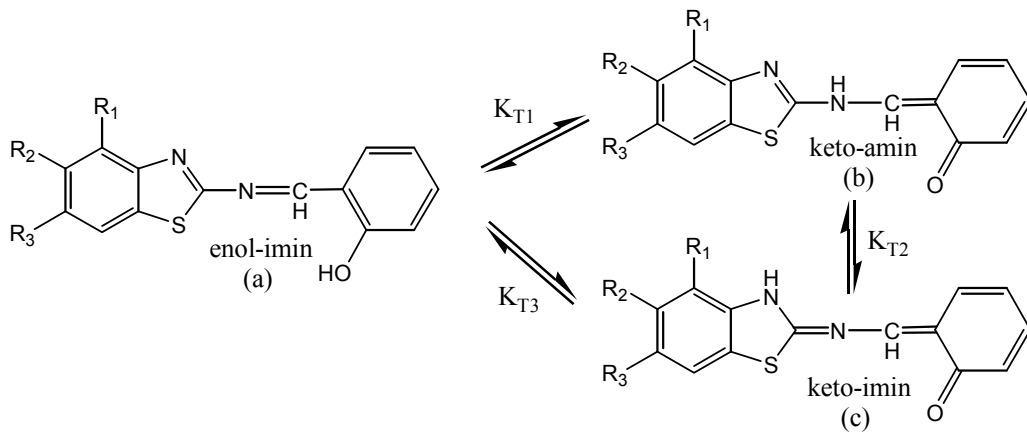
## 6.2. Teorik ve Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu bölümde 2-aminobenzotiyazol Schiff Bazları ve indirgenmiş türevleri üzerinde yapılan çalışmalar tartışılmıştır. Moleküllerin asitlik-bazlık ve nükleofilik-elektrofilik karakterleri ile aktiviteleri, girdiği reaksiyon tipleri arasında yakın bir ilişki olduğu göz önüne alınarak sözü edilen fiziksel parametre ve analitik sabitlerin deneysel



semiempirik AM1, PM3 ve PM5 yöntemleri ile bilgisayarda hesaplama yapılarak tam olarak aydınlatılmaya çalışılmıştır (Çizelge 5.4).

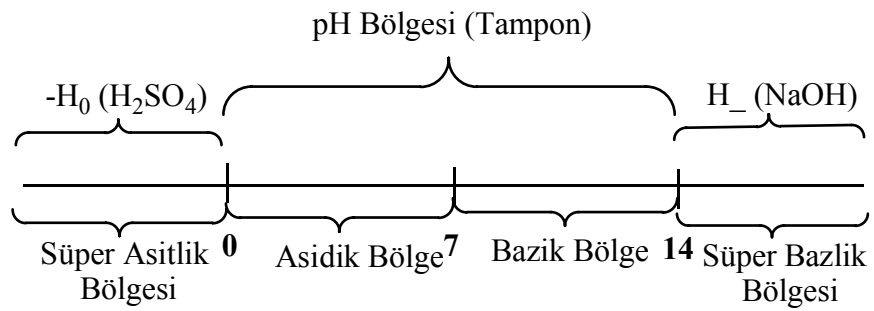
Proton alma veya verme mekanizmalarının ve bulunan asitlik sabitlerinin sağlıklı bir şekilde yorumabilmesi için molekülün yapısını, geometrisini açıklayacak bazı fiziksel parametrelerin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle çalışılan moleküllerin geometrisini (yapısını) açıklayacak parametreler ve fiziksel sabitler kuantum kimyasal olarak da bulunmuş ve teorik sonuçlar ile deneysel veriler arasındaki uyum araştırılarak yorumlara varılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen Schiff bazlarının tautomerik denge gösterebileceği olasılığı göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmış elde edilen Schiff bazlarının tautomerik denge sabiti ( $K_T$ ), oransal kararlılık (RS) ve mol kesri değerleri tek tek incelenerek amino formu yönünde değerler verdikleri gözlenmiştir (Çizelge 5.4) (Şekil 6.2). AM1, PM3 ve PM5 yapılan hesaplamalar **c** formunun oluşma olasılığının “0” a yakın olduğunu ve **b** formu oluşumu olasılığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durumu mol kesri değerleri ve tatomerik denge sabiti ( $K_T$ ) değerleri desteklemektedir. Bu nedenle tatomerizm ile yapılan hesaplamalarda sadece **b** formunun oluşabileceği göz önüne alınarak tüm hesaplamalar  $K_{T1}$  üzerinden yapılmıştır.



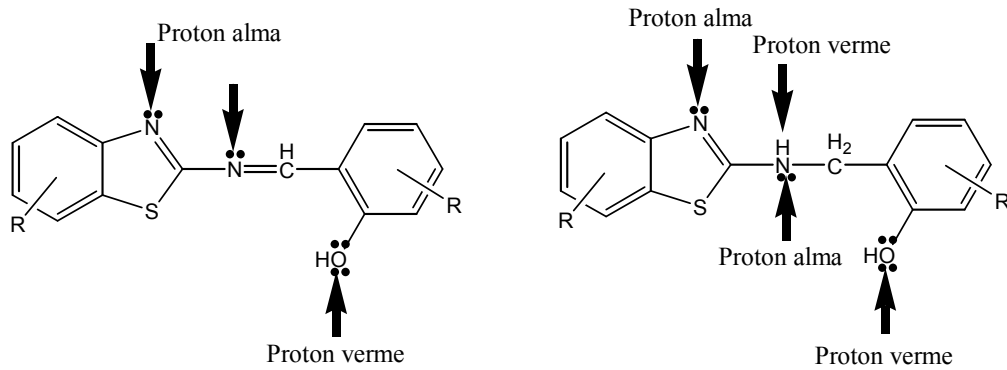
Şekil 6.2. Schiff Bazları için olası tatomerik formlar

### 6.2.1.2. Asitlik sabitleri

2-Aminobenzotiyazol türevi Schiff bazları ve indirgenmiş türevleri ile yapılan bu çalışmada, tüm moleküllere ait proton alma ve proton verme asitlik sabitleri aşağıdaki cetvele göre tartışılmıştır.



Yapılan çalışmalarda Schiff bazlarında iki proton alma ve bir proton verme, indirgenmiş türevlerde ise iki proton alma ve iki proton verme merkezi olduğu öngörülebilir (Şekil 6.3).



**Şekil 6.3.** Çalışılan moleküllerde olası proton alma ve verme merkezleri

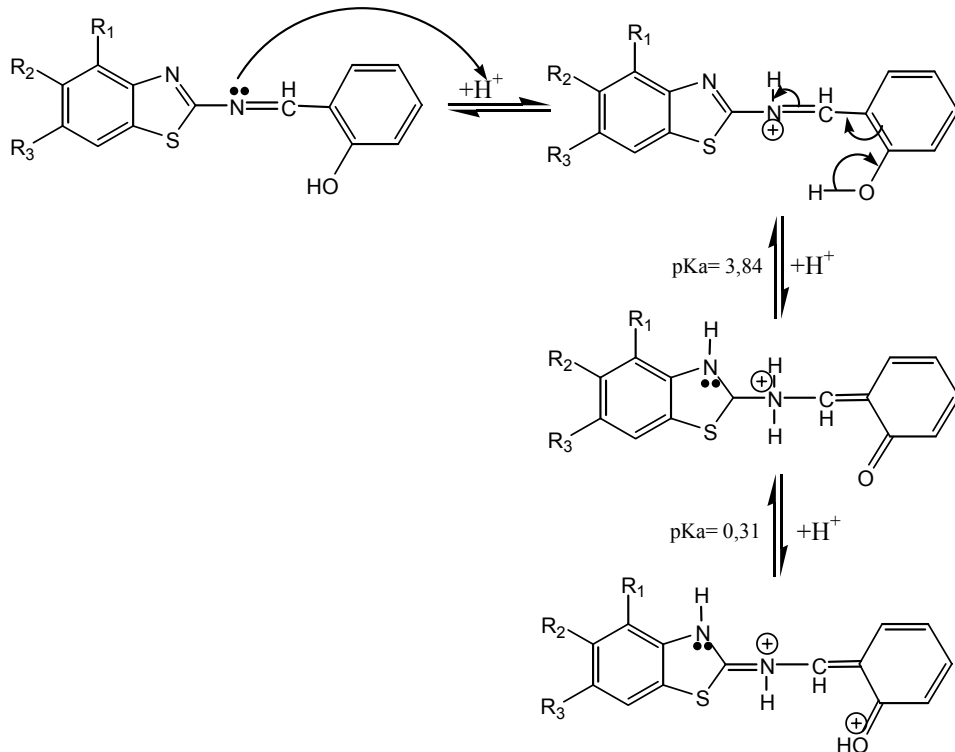
### 6.2.1.2.1 Proton alma süreci

İlk proton almayı yaparak mono katyon haline gelen moleküller bu bölgede ikinci proton almayı yaparlar. Protonlanma ilk önce imin azotu üzerinden gerçekleşmekte fakat protonlanma olduktan sonra molekül tautomer gösterdiği için amin formuna dönmektedir. Bu bölgedeki  $pK_a$  değerleri Çizelge 4.4 verilmiştir. Bu değerler artan asitlik (azalan bazlık) kuvvetine göre dizildiğinde aşağıdaki sıralama elde edilir;

Molekül :      **2**    **1**    **4**    **3**  
 $pK_a$         :    2,18 < 0,74 < 0,62 < 0,31

—————> azalan bazlık  
 —————> artan asitlik

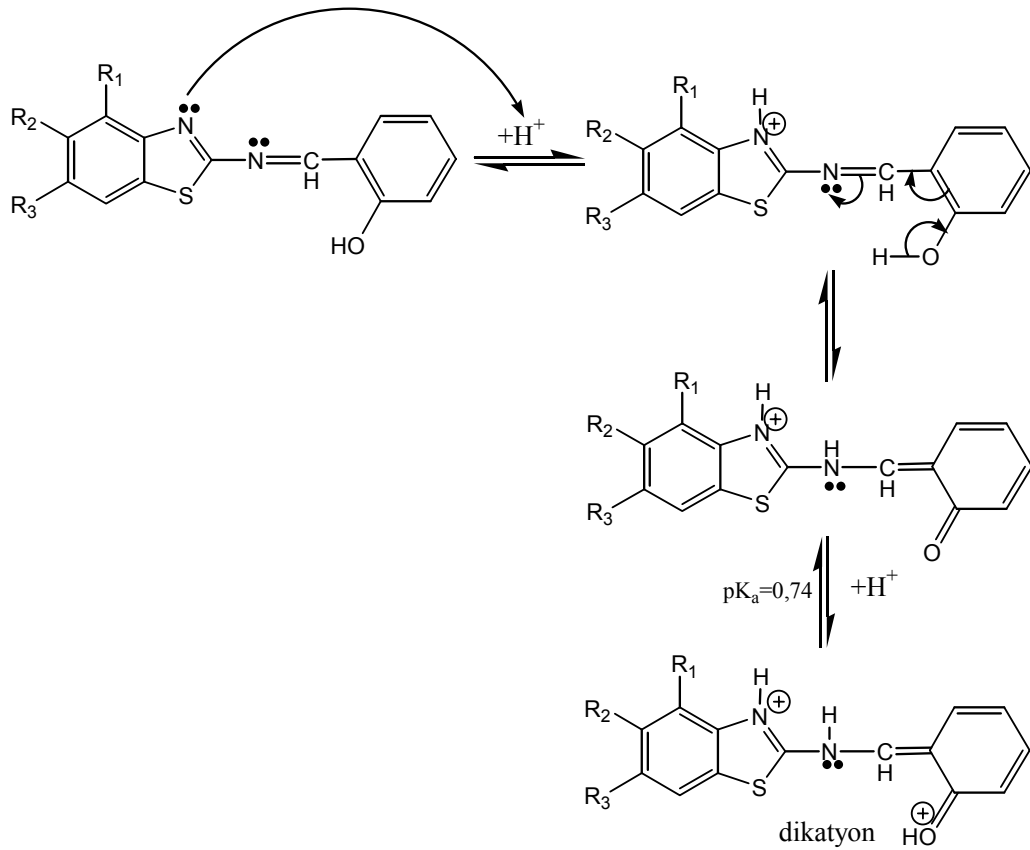
Molekül **3** ün en kuvvetli asit olmasının nedeni ilk protonlanmanın amin grubu üzerinden olması ve eğimin 0,17 olması ise ikinci proton almanın okzo protonlanması olduğunu açıklamaktadır.





Benzer şekilde molekül 4'de aynı mekanizma ile protonlanmış olabilir. Bu olay için de eğim 0,20 okzo protonlanmasını göstermektedir. İlk protonlanma amin azotu üzerinde olmuş ve elektronik ikinci proton alma okzo üzerinden olmuştur.

Molekül 1 de ise eğim 0,57 olup okzo protonlanmasını göstermektedir. Birinci protonlanma bu kez tiyazol halkasında olup ikinci protonlanma okzo grubu üzerinden olmuştur (Katritzky A. R., Öğretir C., et al., 1975).



Molekül 2 de ise eğim 1,02 olduğundan Hammett bazı gibi davranmış olup birinci protonlanma amin grubu üzerinden ikincisi ise tiyazol halkası üzerinden olabilir. İkinci protonlanma için  $pK_a$  değeri 2,18 olup bu değer 2-aminobenzotiyazolün halka protonlanması olan 4,51 değerine yakın olup doğruluğu kanıtlanabilir.  $pK_a$  değerindeki düşüş imin azonyum grubunun (s) elektron çekmesinden kaynaklanmaktadır.



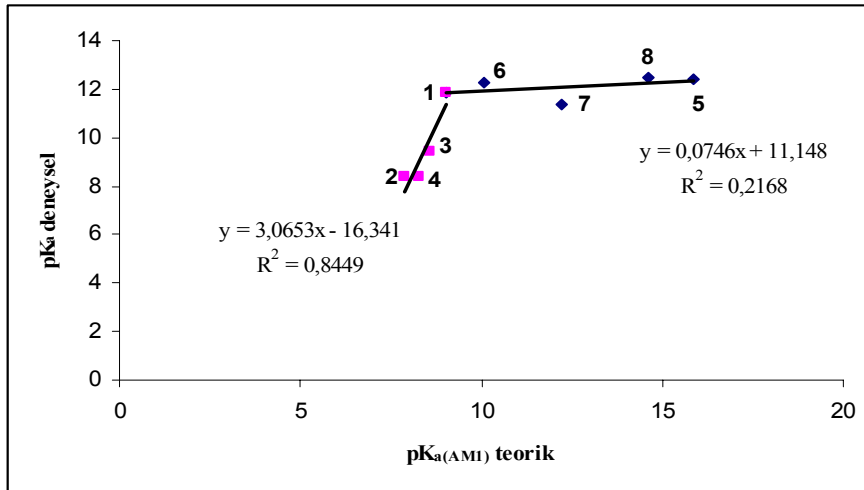


asitliđi dūřürmektedir. Molekül **2,3,4** için ise benzotiyazol halkasının elektron çeken grup haline geldiđi görülmektedir. Bu durum benzotiyazol halkası üzerindeki substitüenlerden veya H-bađı nedeni ile olabilir.

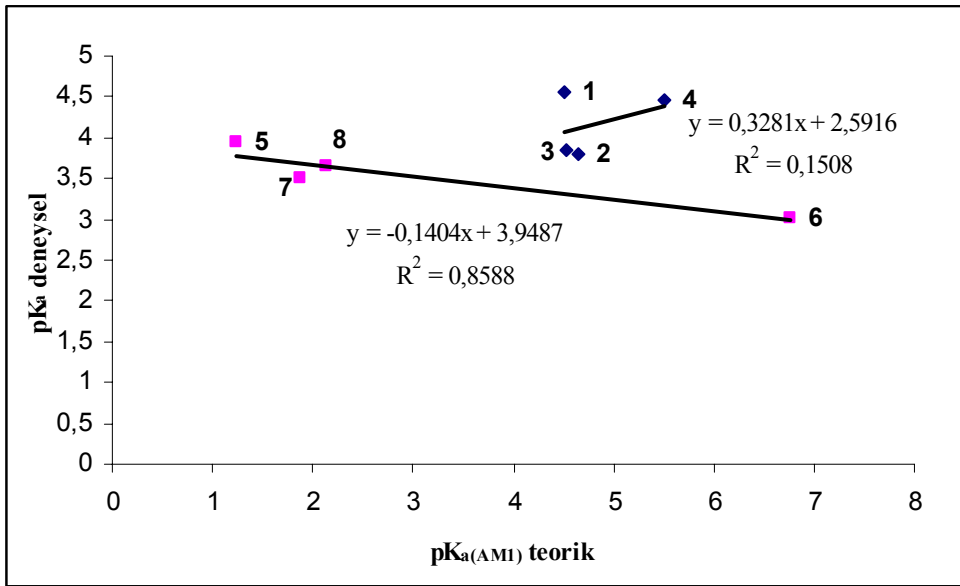
Bu bölge deneysel olarak çalışılmıştır. Ancak yapılan deneysel yöntemlerden elde edilen verilerin grafiğe aktarılması sonucunda anlamlı bir S grafiğinin elde edilememesi ile çalışılan moleküllerin ikinci proton verme olasılığının deneysel olarak olmadığı sonucuna varılmıştır.

### 6.2.1.2.3 pK<sub>a</sub> teorik- pK<sub>a</sub> deneysel korelasyon ve uyum değerlendirmesi

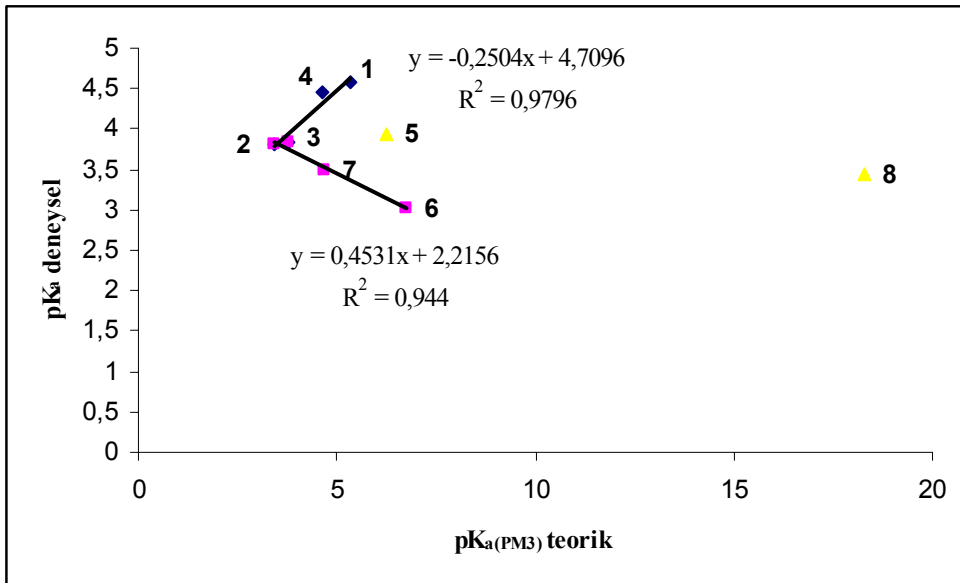
Aşağıdaki grafiklerde görüldüğu gibi pK<sub>a</sub> teorik- pK<sub>a</sub> deneysel (molekül **1-4**) Schiff bazlarına ait ve (molekül **5-8**) indirgenmiş Schiff bazlarına ait birinci proton verme grafiği ve proton alma grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler arasında gruplar arası en iyi uyum ve elde edilen en iyi korelasyon AM1 yöntemine göre çizilen grafikte gözlenmiştir.



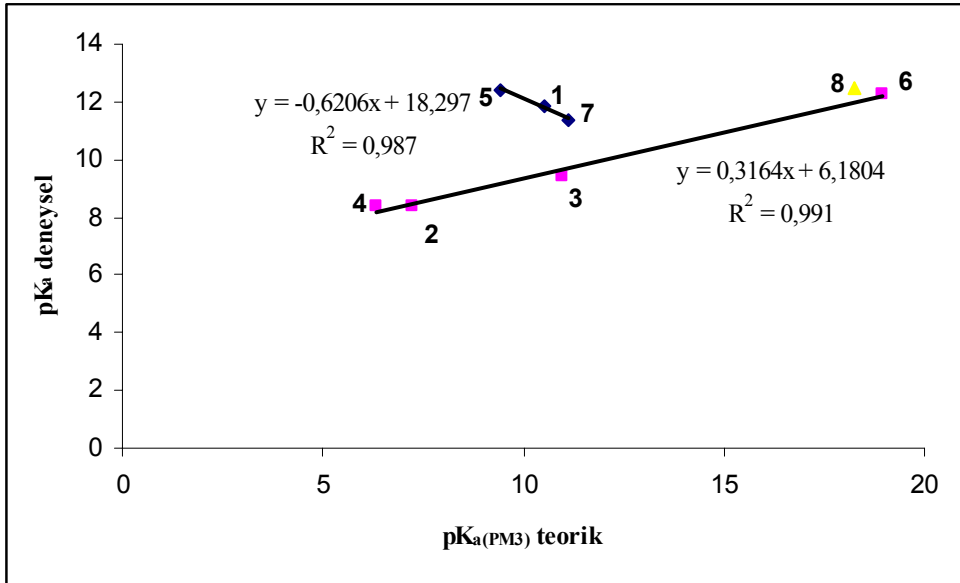
**Şekil 6.4.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının pK<sub>a</sub>(AM1)teorik- pK<sub>a</sub> deneysel birinci proton verme grafiği



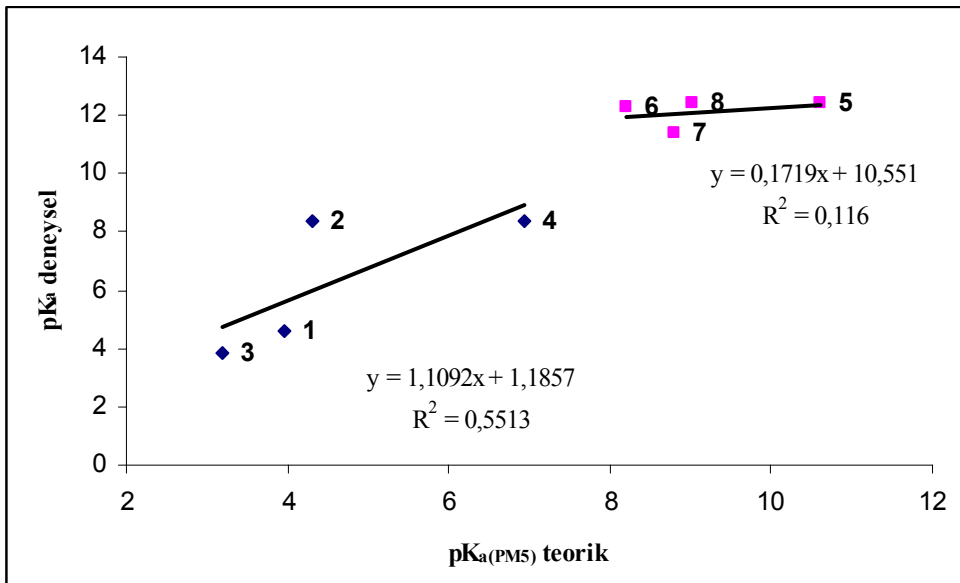
Şekil 6.5. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_{a(Am1)}$  teorik-  $pK_a$  deneysel birinci proton alma grafiği



Şekil 6.6. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_{a(PM3)}$  teorik-  $pK_a$  deneysel birinci proton alma grafiği



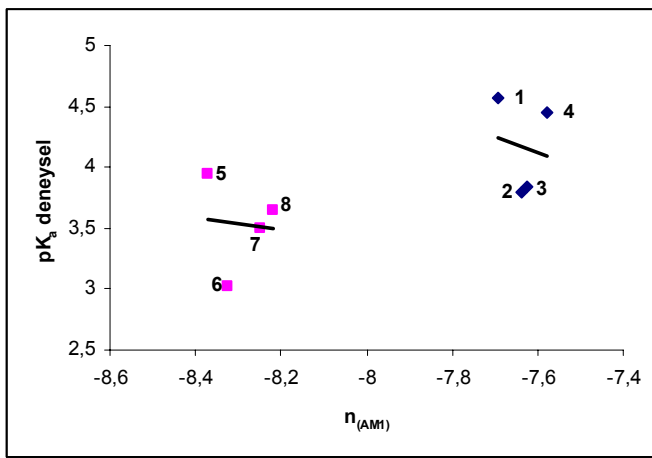
Şekil 6.7. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_{a(PM3)}$  teorik- $pK_a$  deneysel birinci proton verme grafiği



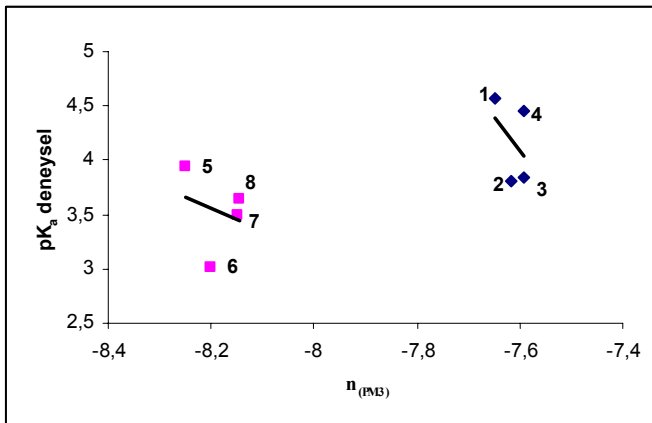
Şekil 6.8. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_{a(PM5)}$  teorik- $pK_a$  deneysel birinci proton alma grafiği

#### 6.2.1.2.4 Nükleofilisite ve deneysel $pK_a$ arasındaki uyum değerlendirilmesi

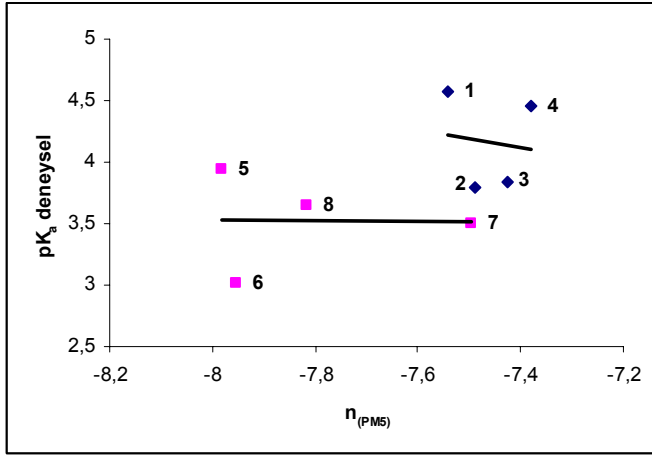
Aşağıdaki grafiklerde görüldüğü gibi  $n$ - $pK_a$  deneysel (molekül 1-4) Schiff bazlarına ait ve (molekül 5-8) indirgenmiş Schiff bazlarına ait birinci proton verme grafiği ve proton alma grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerde hem proton vermede hemde proton alma grafiklerinde Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarında AM1 yönteminin uyumlu olduğu ve gruplar arasında bir uum olduğu görülmüştür.



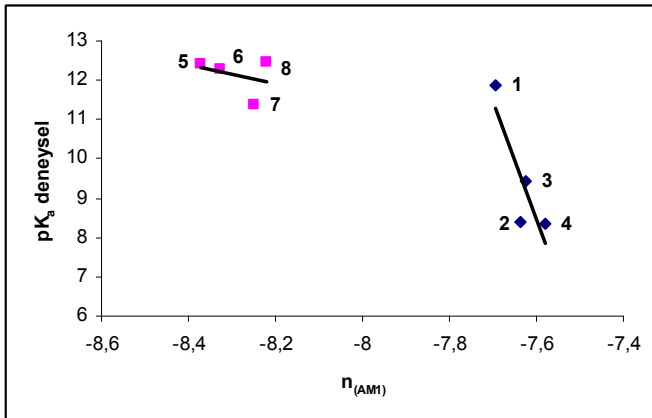
**Şekil 6.9.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n_{(AM1)}$ - $pK_a$  deneysel birinci protonlanma grafiği



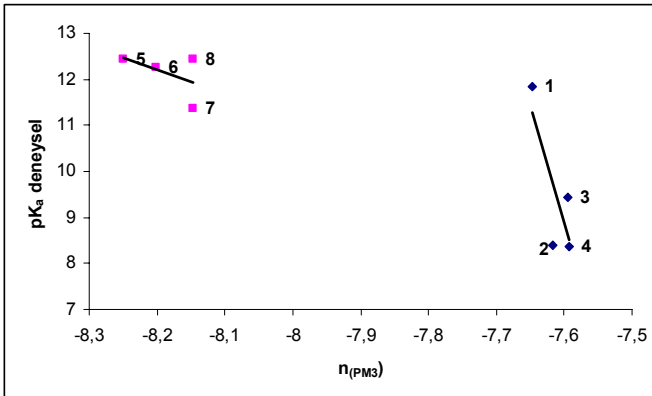
**Şekil 6.10.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n_{(PM3)}$ - $pK_a$  deneysel birinci protonlanma grafiği



Şekil 6.11. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n_{(PM5)}$ - $pK_a$ deneyysel birinci protonlanma grafiği

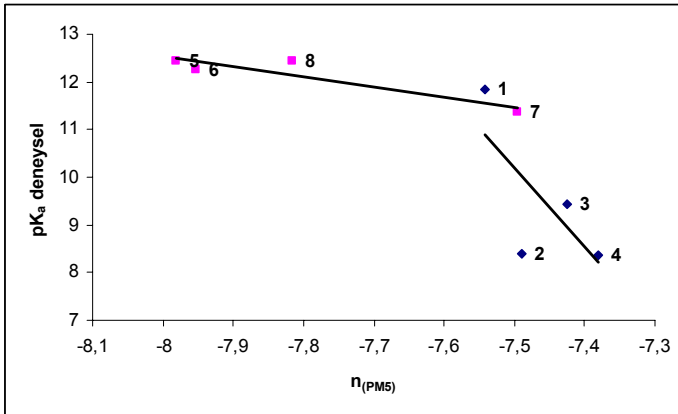


Şekil 6.12. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n_{(AM1)}$ - $pK_a$ deneyysel proton verme grafiği



Şekil 6.13. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n_{(PM3)}$ - $pK_a$ deneyysel proton verme grafiği

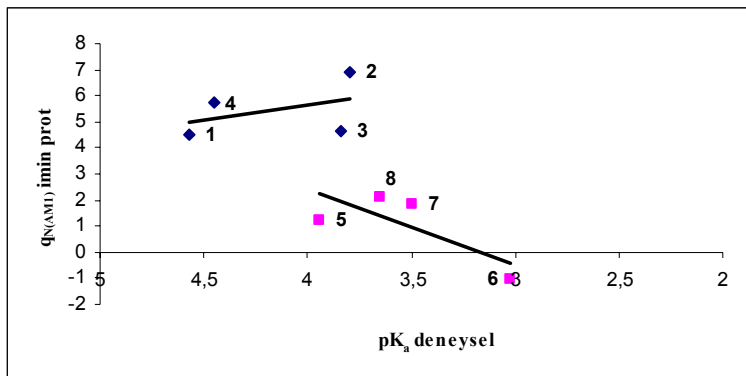




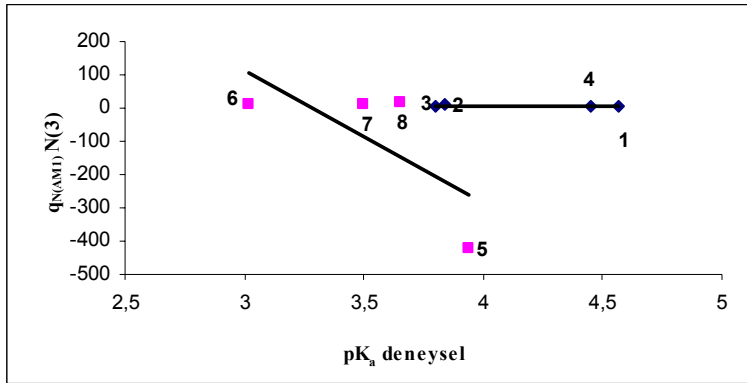
Şekil 6.14. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n_{(PM5)}$ - $pK_a$  deneyssel proton verme grafiği

#### 6.2.1.2.5 Deneyssel $pK_a$ ve azot üzerindeki yükler( $q_N$ ) arasındaki uyum değerlendirmesi

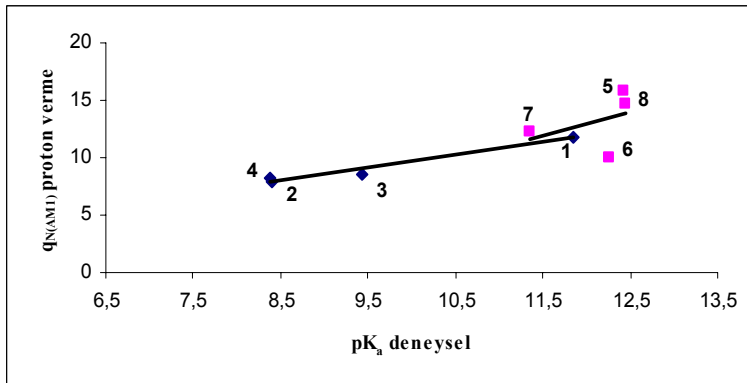
Aşağıdaki grafiklerde görüldüğü gibi  $pK_a$  deneyssel- $q_N$  (molekül 1-4) Schiff bazlarına ait ve (molekül 5-8) indirgenmiş Schiff bazlarına ait azot üzerindeki protonlanmalar incelenerek deneyssel verilerle uyum içinde olup olmadığı araştırmaya çalışılmıştır. Her üç hesaplama yönteminde de benzotiyazol halkası üzerindeki azot atomunun ( $3N$ ) protonlaması daha olası olduğu grafiklerden görülmektedir.



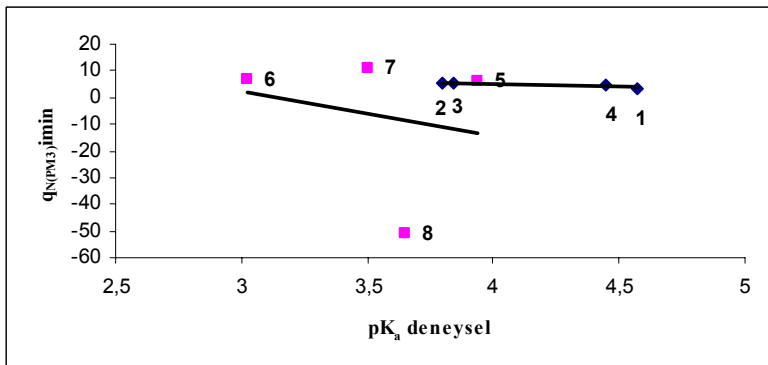
Şekil 6.15. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_a$  deneyssel- $q_{N(AM1)}$  imin protonlanması grafiği



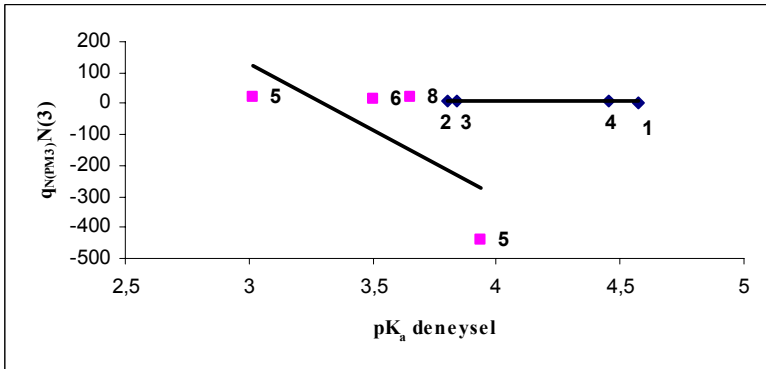
Şekil 6.16. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının pKa deneyssel-qN(AM1) N(3) protonlanması grafiği



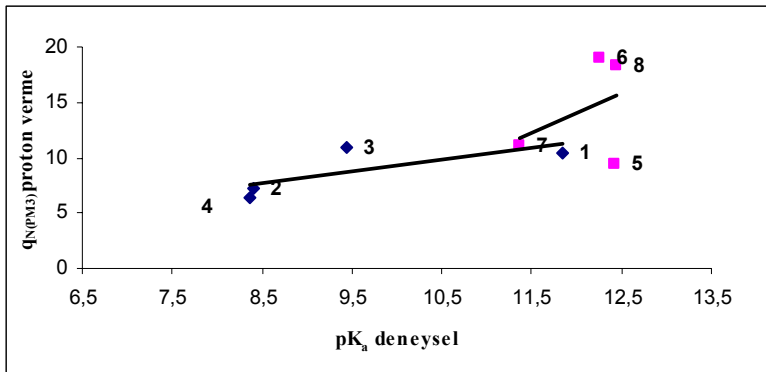
Şekil 6.17. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının pKa deneyssel-qN(AM1) proton verme grafiği



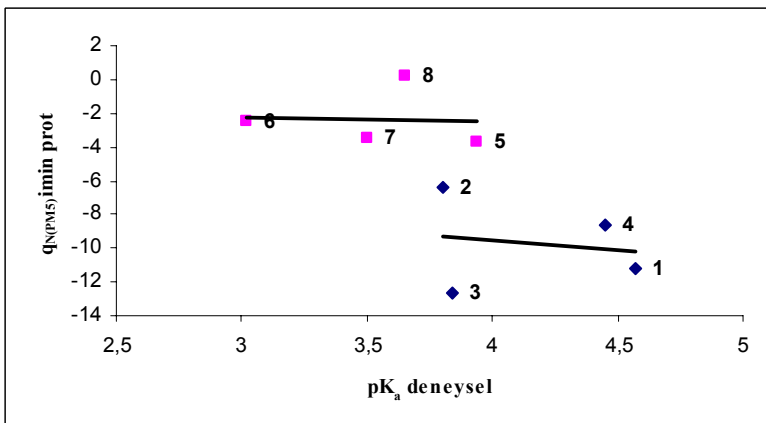
Şekil 6.18. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının pKa deneyssel-qN(PM3) imin protonlanması grafiği



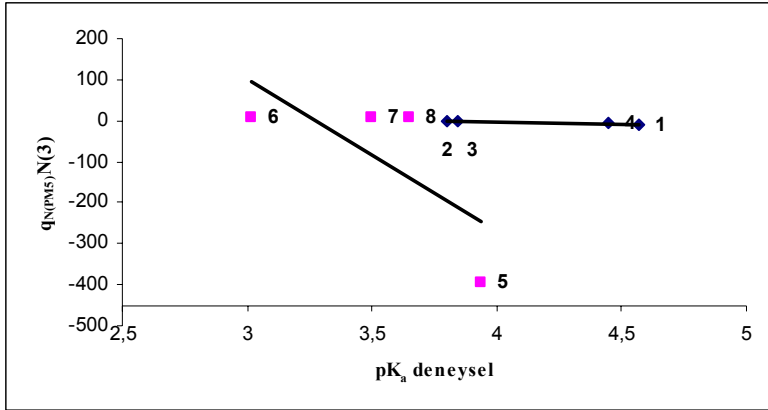
**Şekil 6.19.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_a$  deneyssel- $q_{N(PM3)} N(3)$  protonlanması grafiği



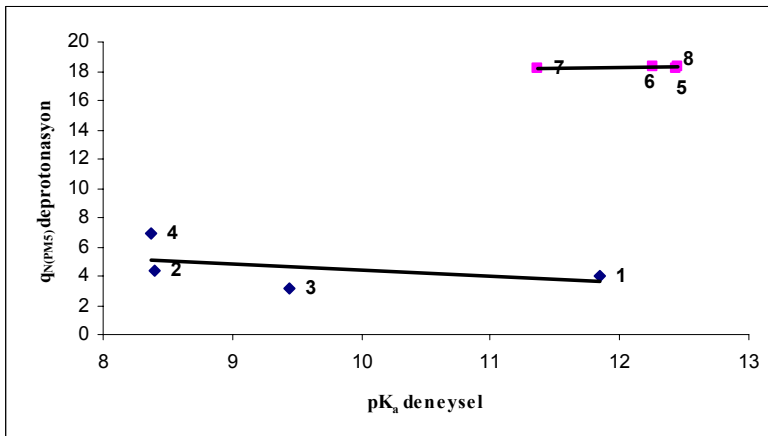
**Şekil 6.20.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_a$  deneyssel- $q_{N(PM3)}$  proton vermesi grafiği



**Şekil 6.21.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_a$  deneyssel- $q_{N(PM5)}$  imin protonlanması grafiği



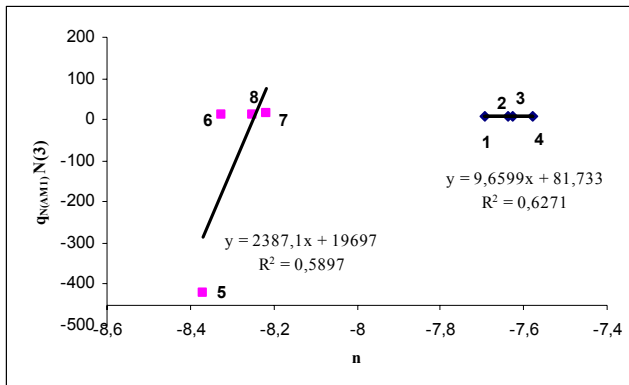
Şekil 6.22. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_a$  deneyssel- $q_{N(PM5)} N(3)$  protonlanması grafiği



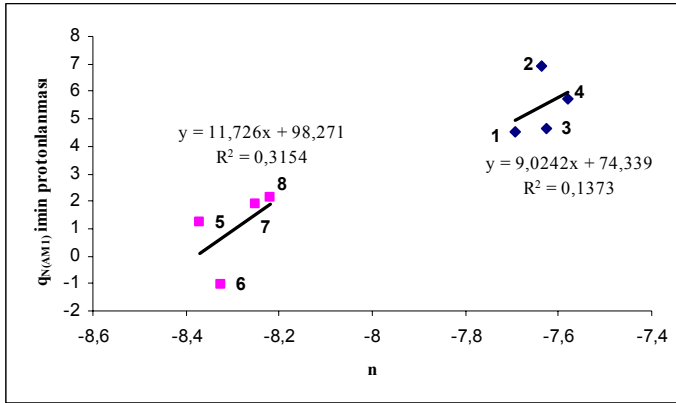
Şekil 6.23. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $pK_a$  deneyssel- $q_{N(PM5)} N(3)$  proton vermesi grafiği

### 6.2.1.2.6 Nükleofilisite(n) ve azot üzerindeki( $q_N$ ) yükler arasındaki korelasyon değerlendirmesi

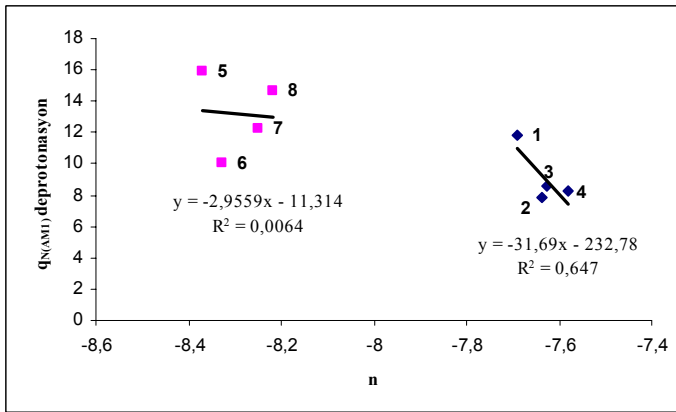
Aşağıdaki grafiklerde görüldüğü gibi  $n-q_N$  (molekül 1-4) Schiff bazlarına ait ve (molekül 5-8) indirgenmiş Schiff bazlarına ait proton verme grafiği ile  $N(3)$  ve imin protonlanması grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler arasında gruplar arası en iyi uyum ve elde edilen en iyi korelasyon AM1 yöntemine göre çizilen grafikte gözlenmiştir. AM1 yöntemine göre birinci proton alma bölgesinde çizilen bu grafiklerde hem Schiff bazlarında heme indirgenmiş Schiff bazlarında protonlanmanın tiyazol halkasındaki 3N den protonlandığı hem deneysel verilerle hemde teorik verilerle kanıtlanmıştır. Ayrıca AM1, PM3 ve PM5 yöntemleri arasında altı halkalı heterosiklik bileşiklerde AM1 yönteminde daha uygun olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür.



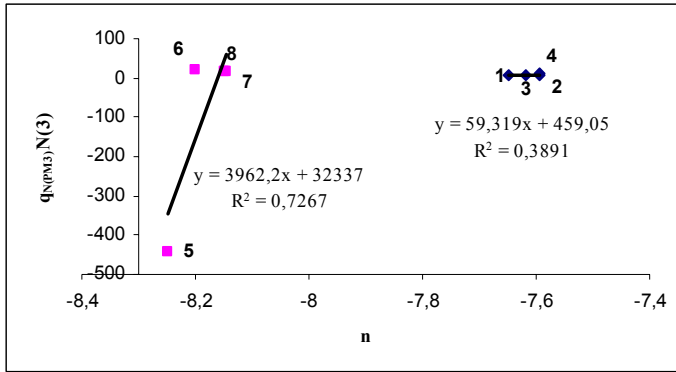
**Şekil 6.24.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n-q_{N(AM1)}N(3)$  protonlanması grafiği



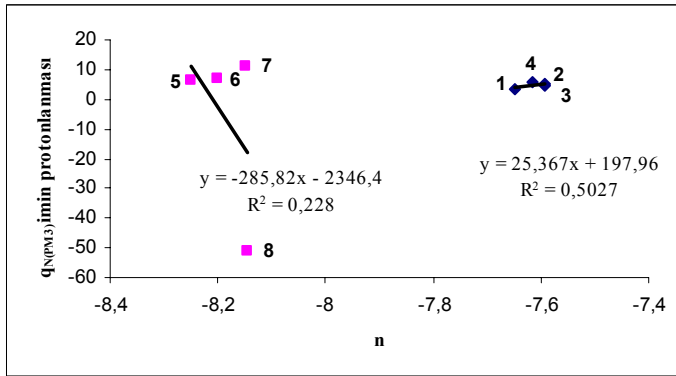
**Şekil 6.25.** Substitue 2-aminobenzotriazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n$ - $q_{N(AM1)}$  imin protonlanması grafiği



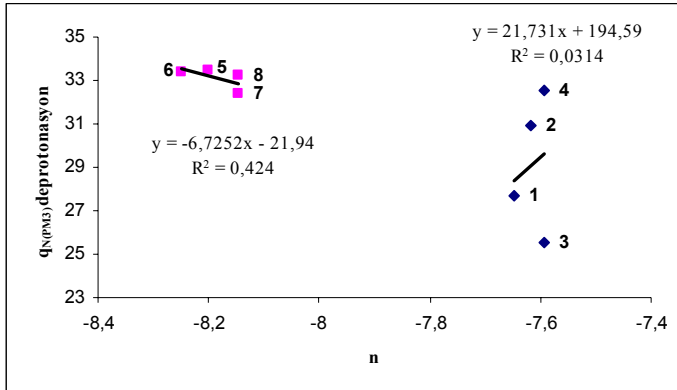
**Şekil 6.26.** Substitue 2-aminobenzotriazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n$ - $q_{N(AM1)}$  proton verme grafiği



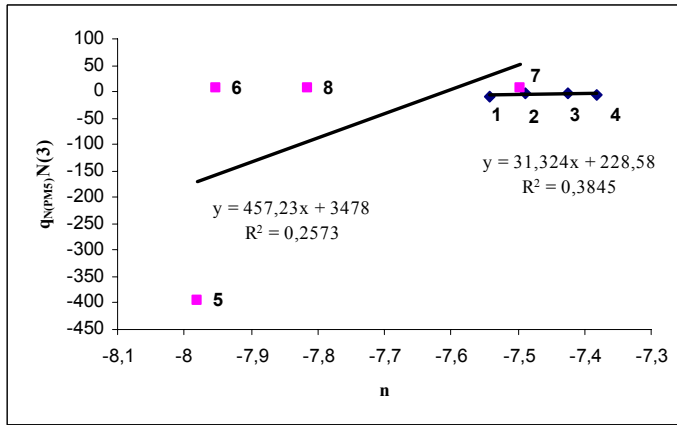
Şekil 6.27. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n$ - $q_{N(PM3)}N(3)$  protonlanması grafiği



Şekil 6.28. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n$ - $q_{N(PM3)}$  imin protonlanması grafiği

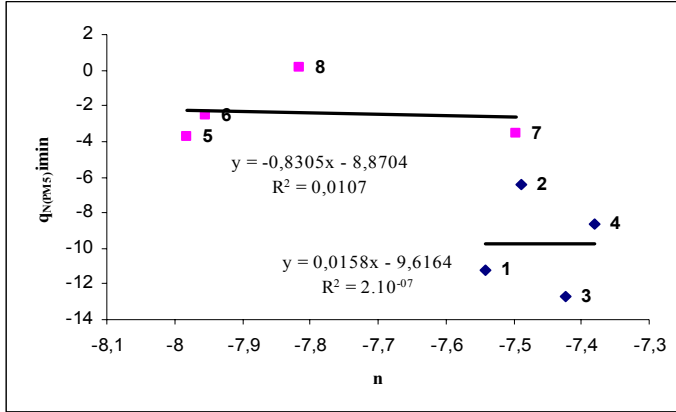


**Şekil 6.29.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n$ - $q_{N(PM3)}$  proton verme grafiği

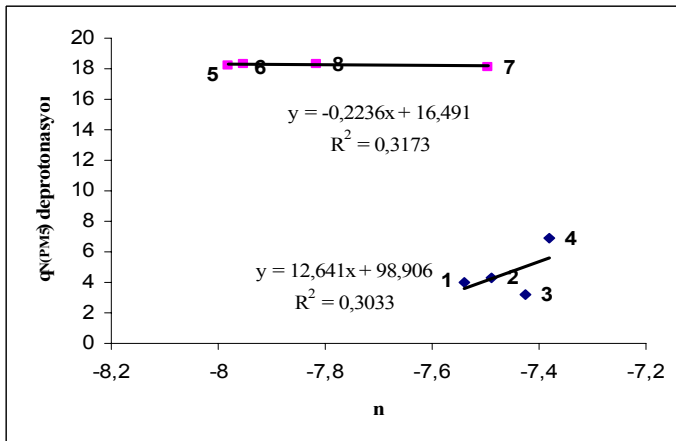


**Şekil 6.30.** Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n$ - $q_{N(PM5)} N(3)$  protonlanması grafiği

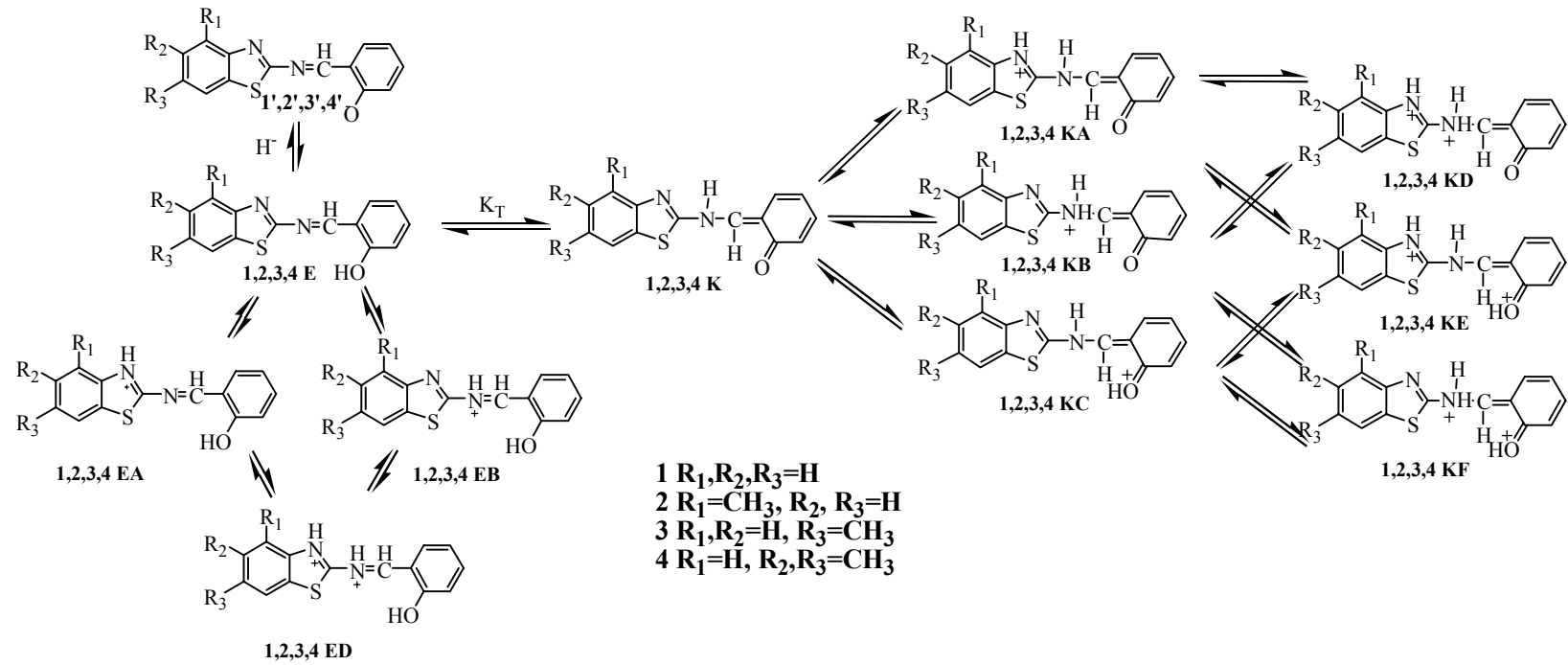




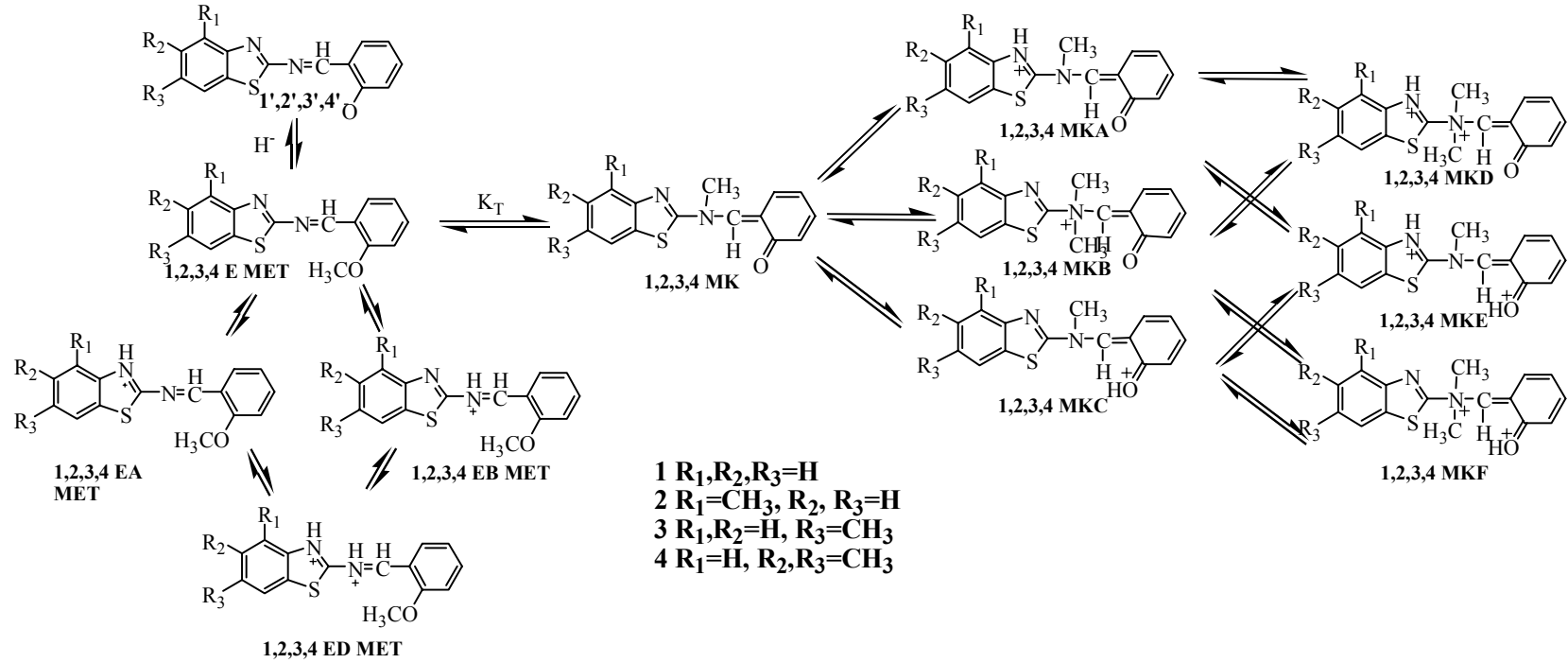
Şekil 6.31. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n$ - $q_{N(PM5)imin}$  protonlanması grafiği



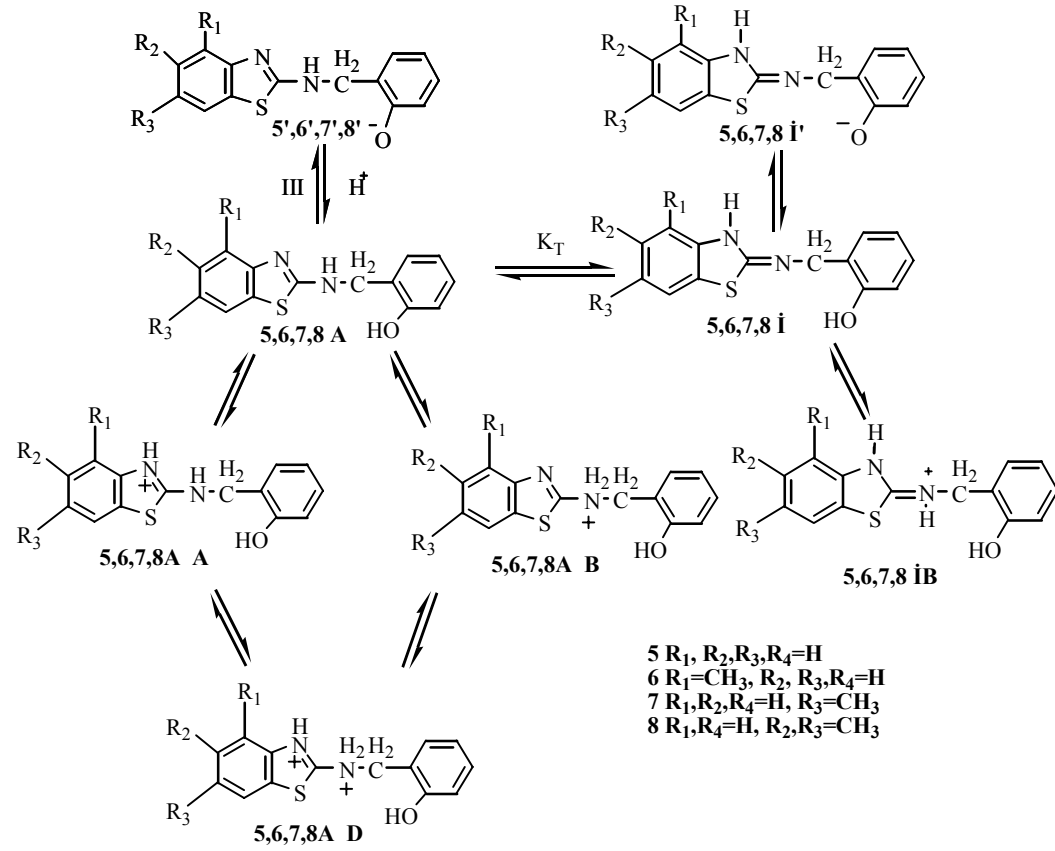
Şekil 6.32. Substitue 2-aminobenzotiyazol Schiff bazları ve indirgenmiş Schiff bazlarının  $n$ - $q_{N(PM3)}$  proton verme grafiği



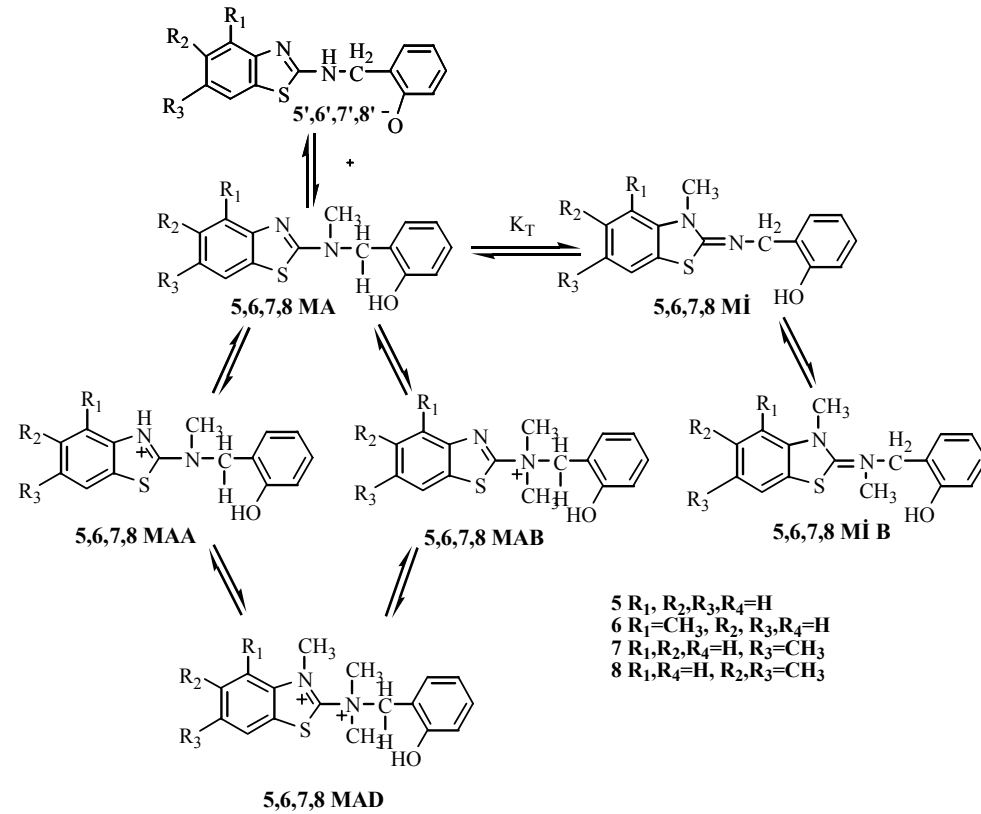
**Şekil 6.33.** Çalışılan moleküller 1-4 için olası protonlanma mekanizmaları



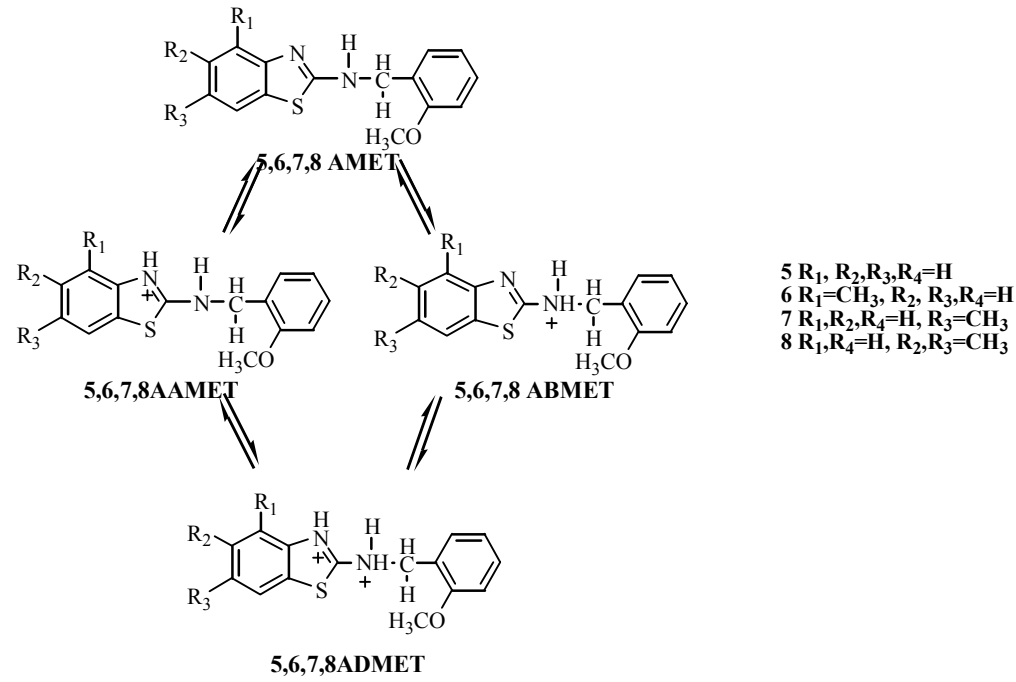
Şekil 6.34. Çalışılan model moleküller 1-4 için olası protonlanma mekanizmaları



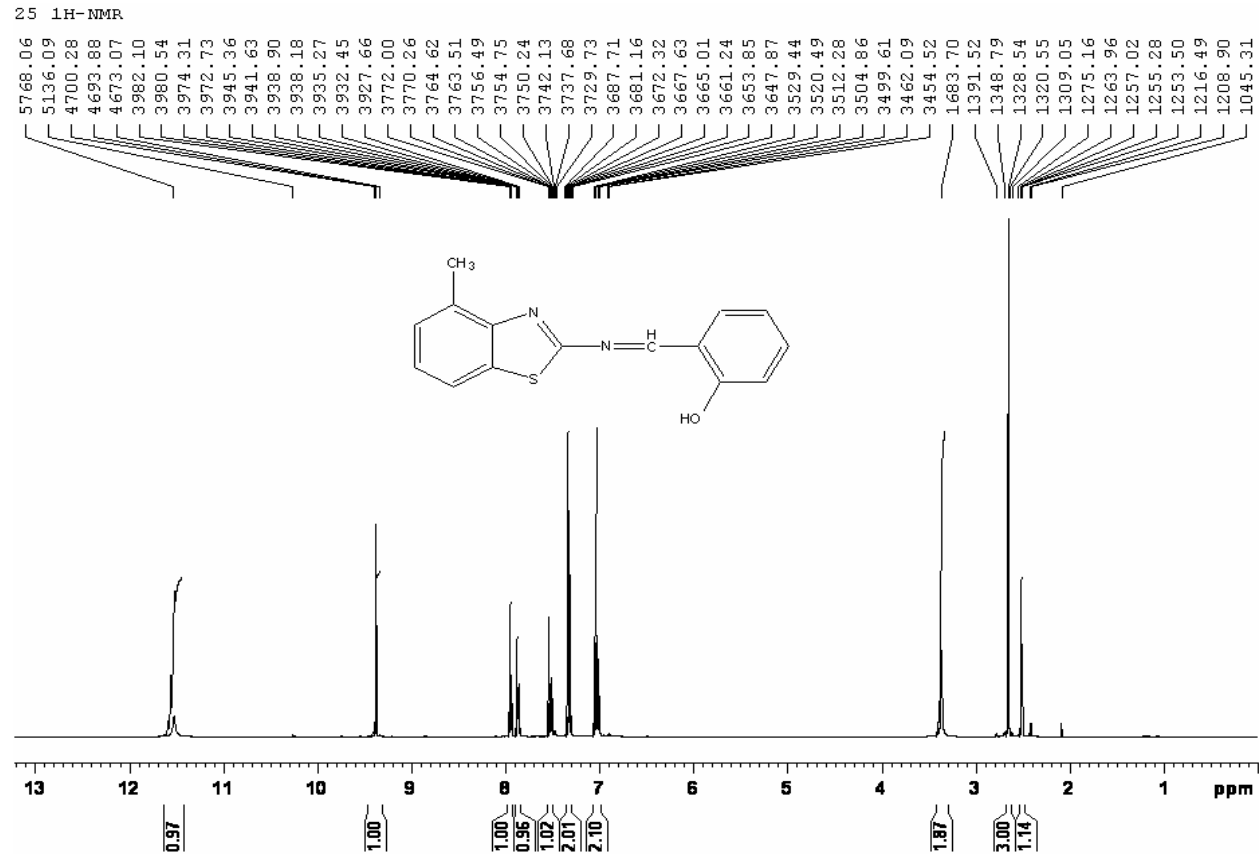
Şekil 6.35. Çalışılan moleküller 5-8 için olası protonlanma mekanizmaları



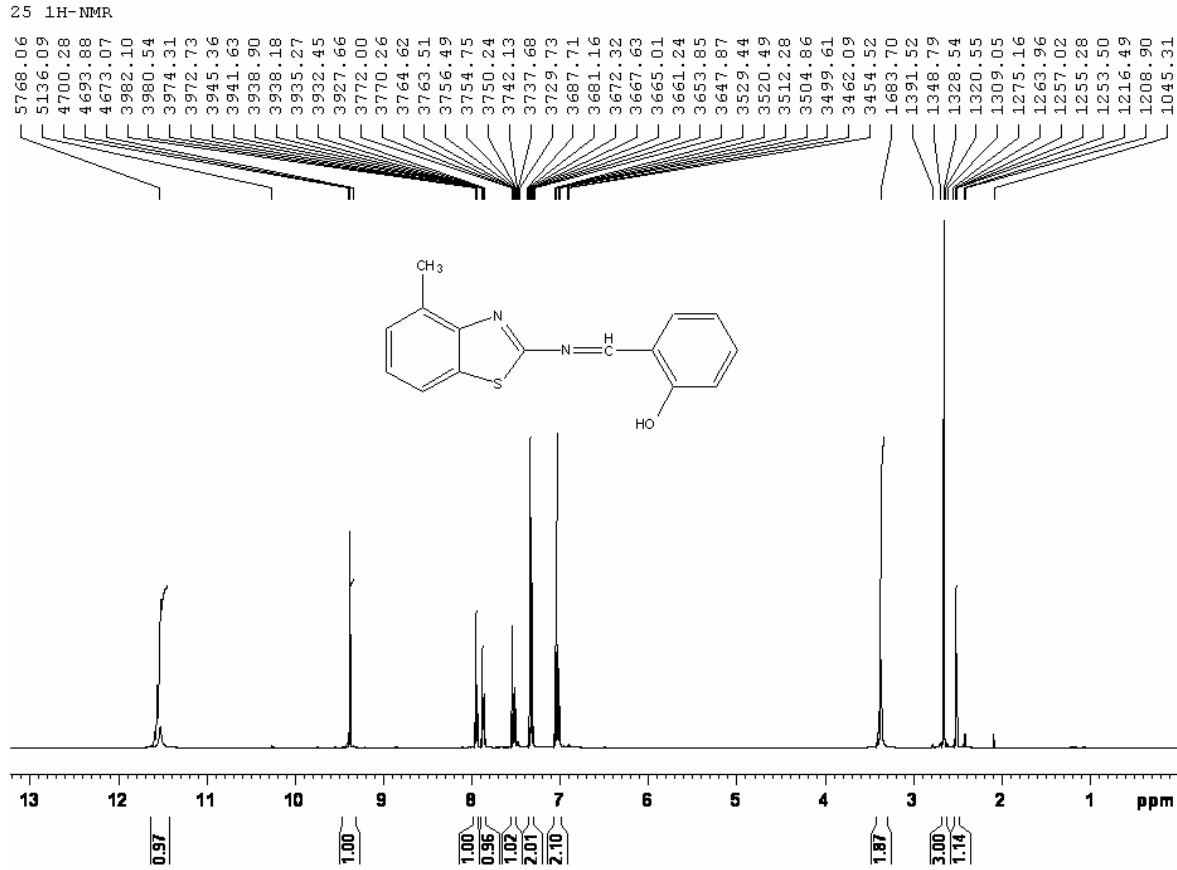
**Şekil 6.36.** Çalışılan model moleküller 5-8 için olası protonlanma mekanizmaları



**Şekil 6.37.** Çalışılan model moleküller 5-8 için olası protonlanma mekanizmaları

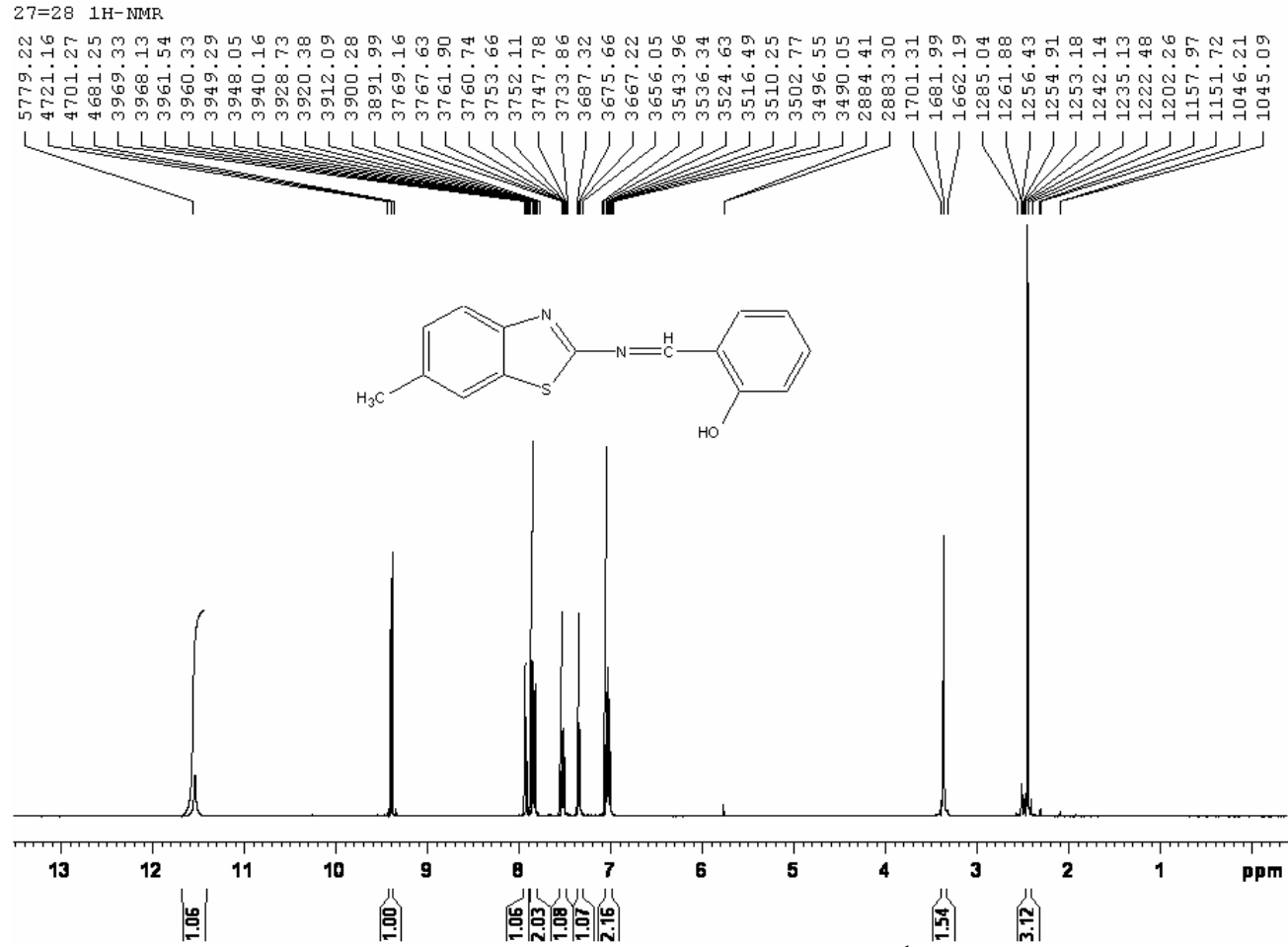


Şekil 6.38. 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol Schiff bazını <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



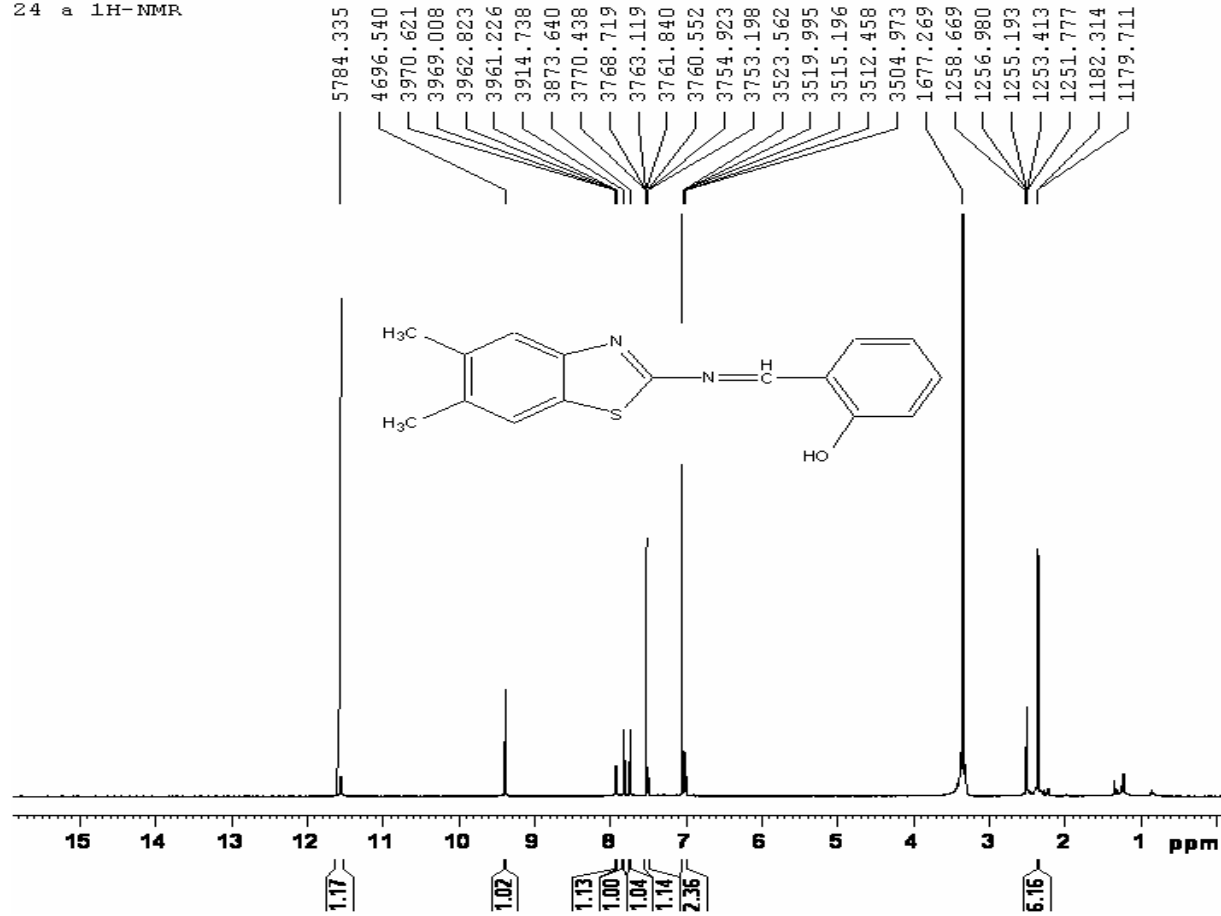
Şekil 6.39. 2-[2-aza-2-(4-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu





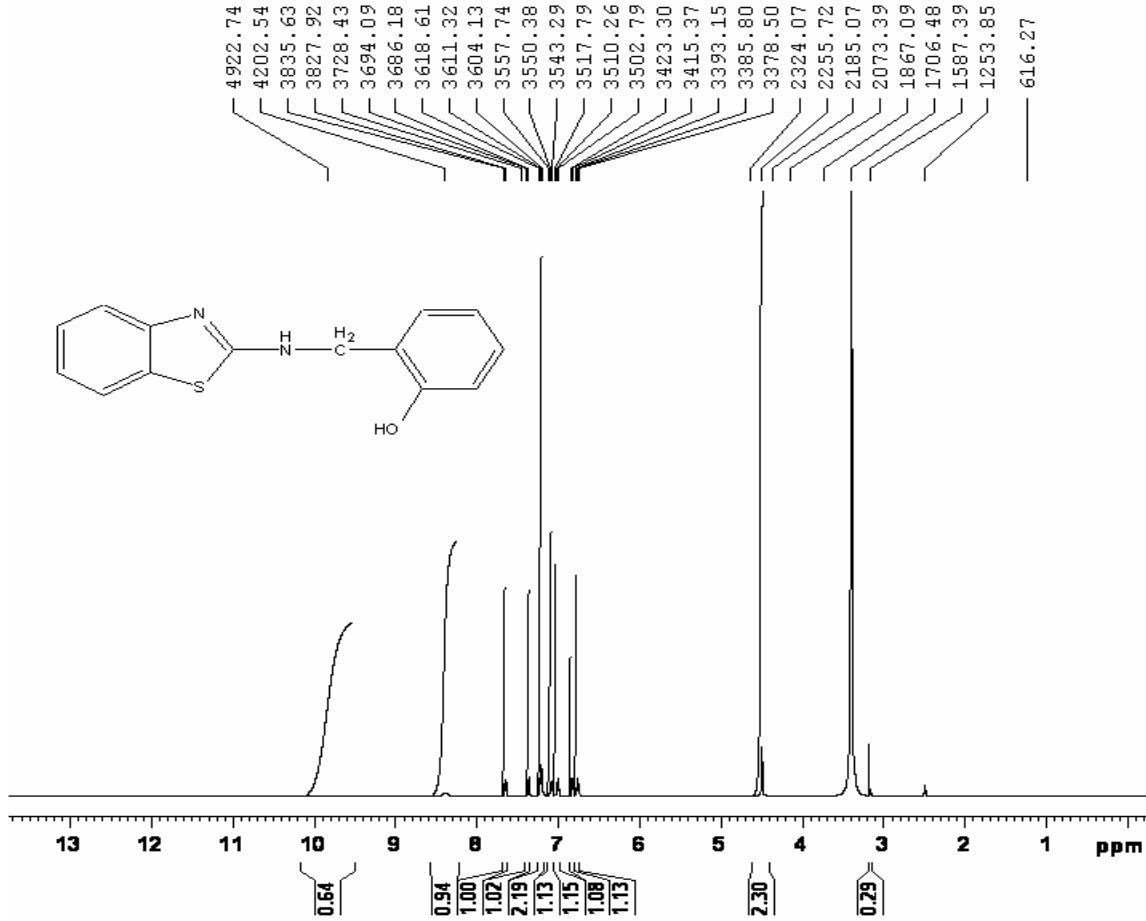
Şekil 6.40. 2-[2-aza-2-(6-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazınıın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

24 a <sup>1</sup>H-NMR

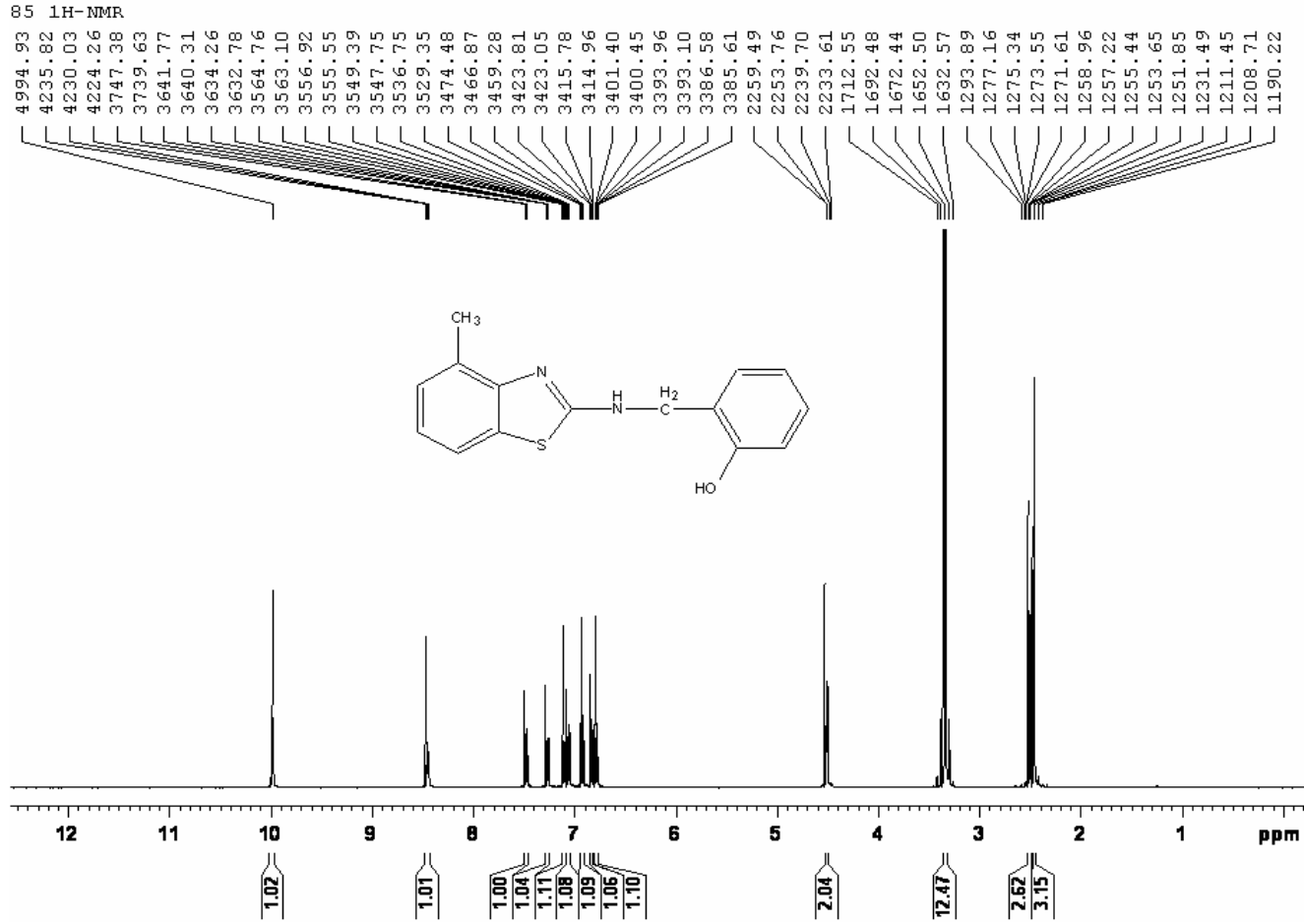


Şekil 6.41. 2-[2-aza-2-(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

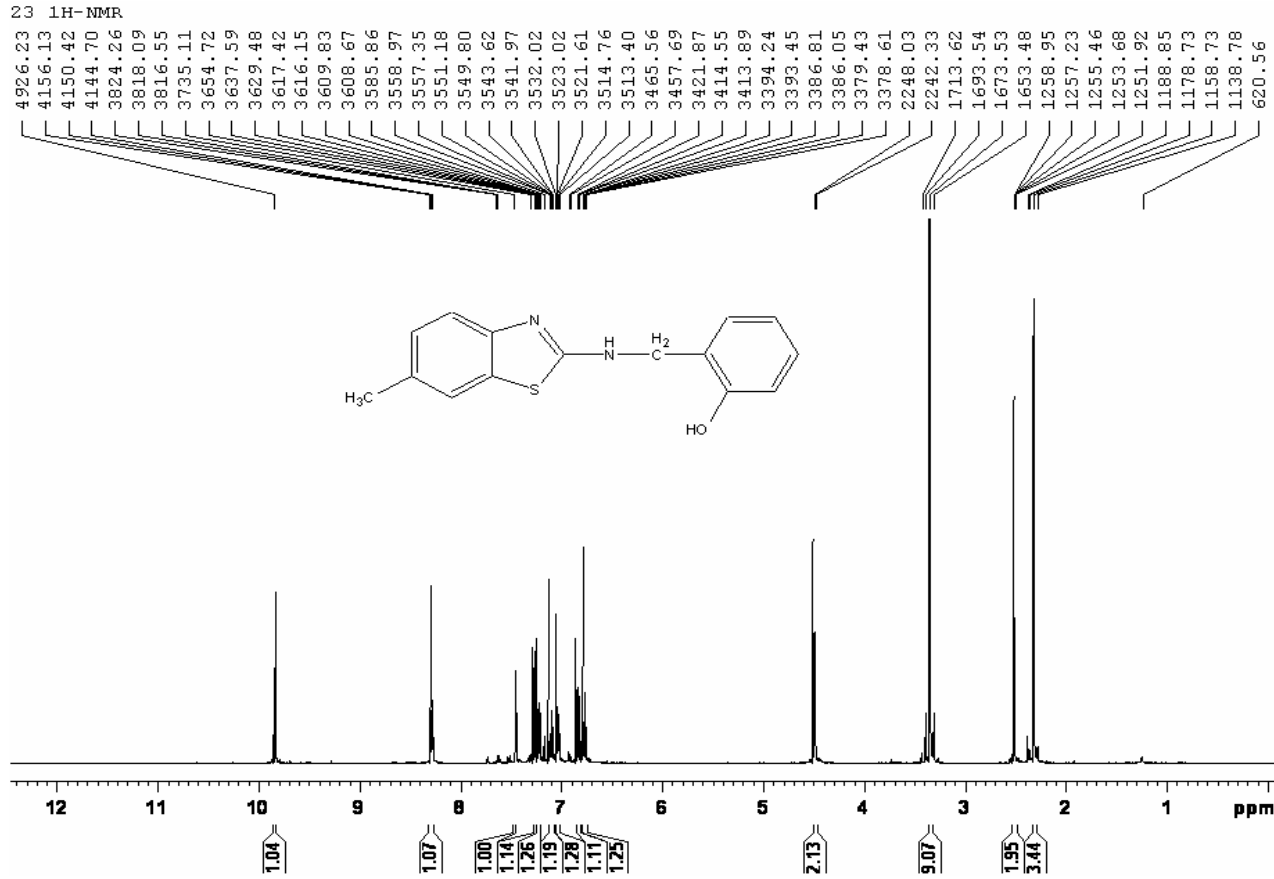
91 <sup>1</sup>H-NMR



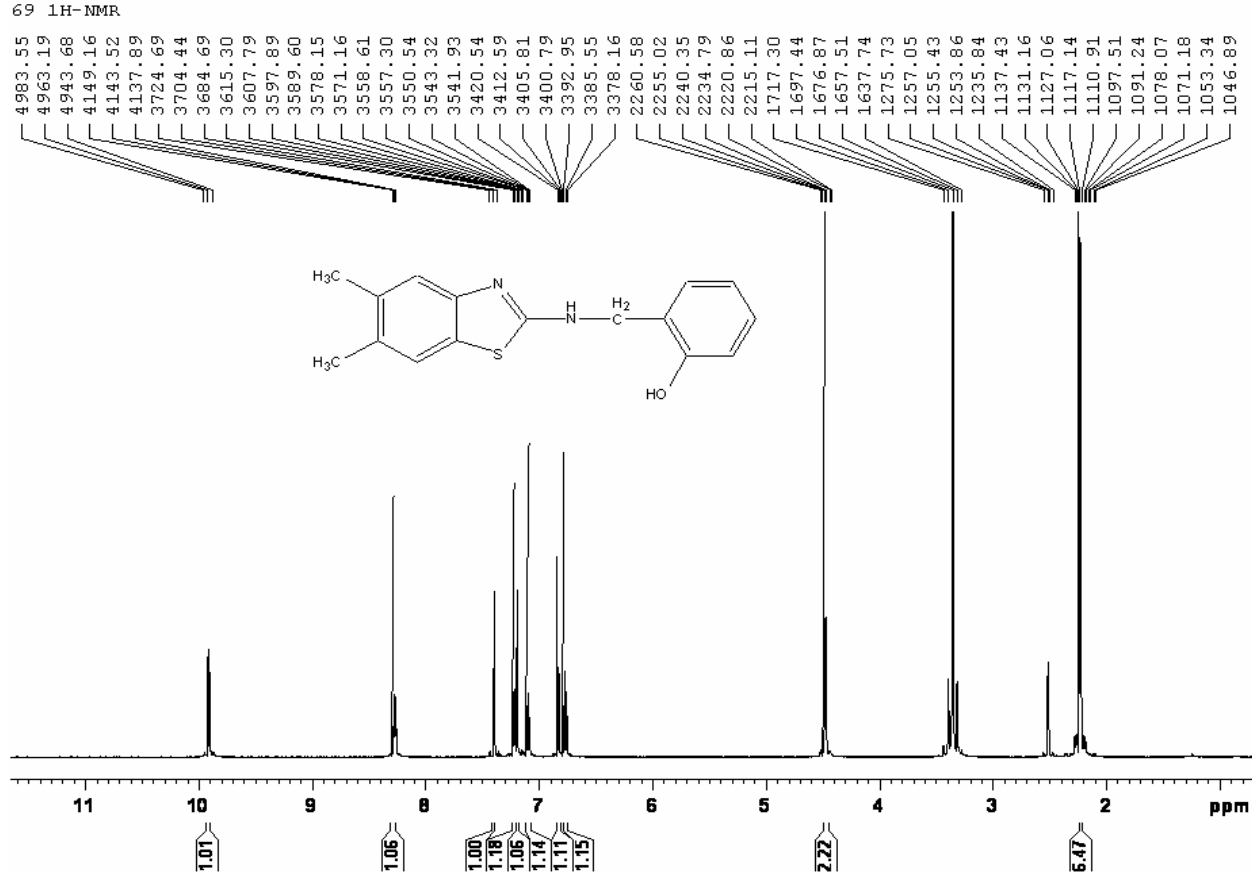
Şekil 6.42. 2-[(benzotiyazol-2-ylamino)metil]fenol indirgenmiş Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 6.43. 2-[[4-metilbenzotriazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

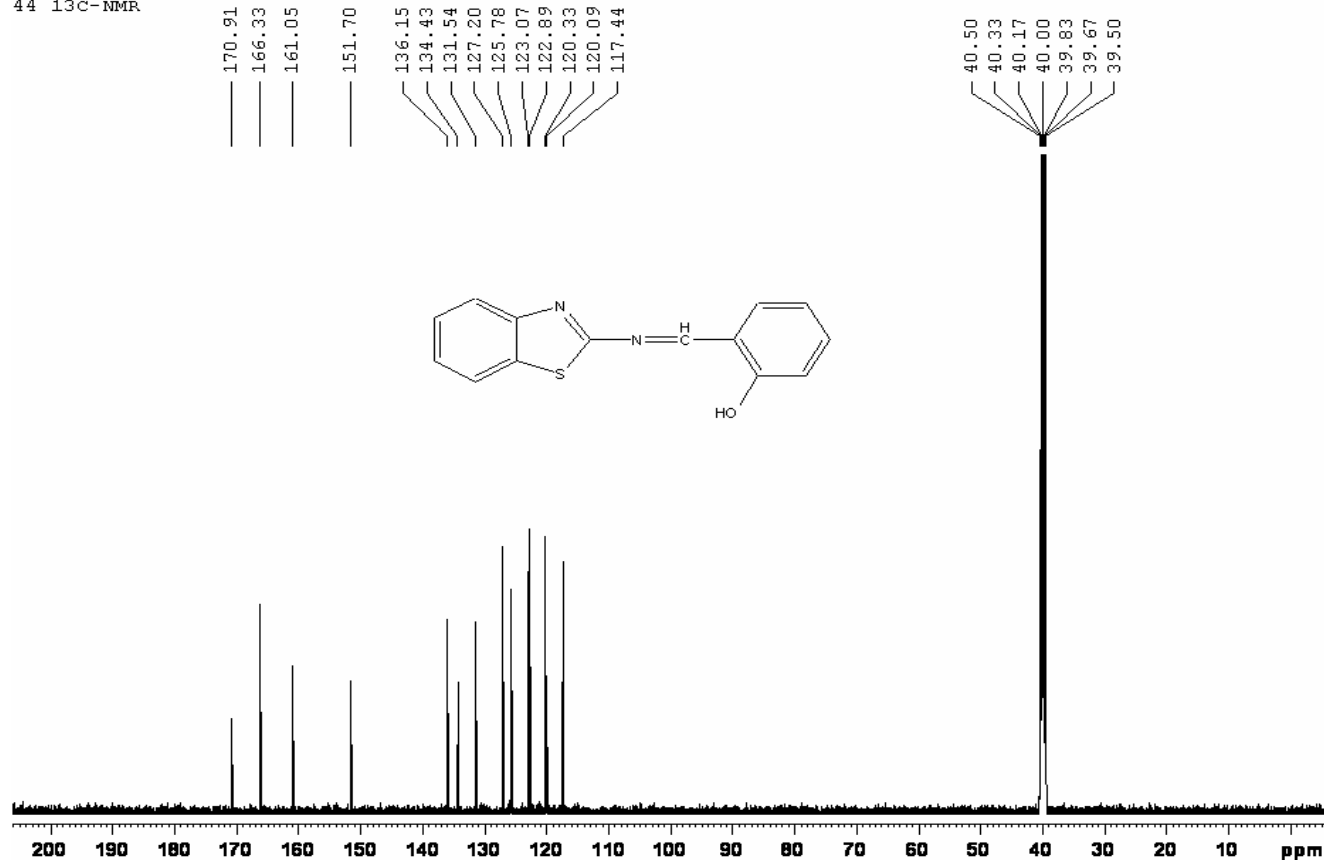


Şekil 6.44. 2-[[6-metilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



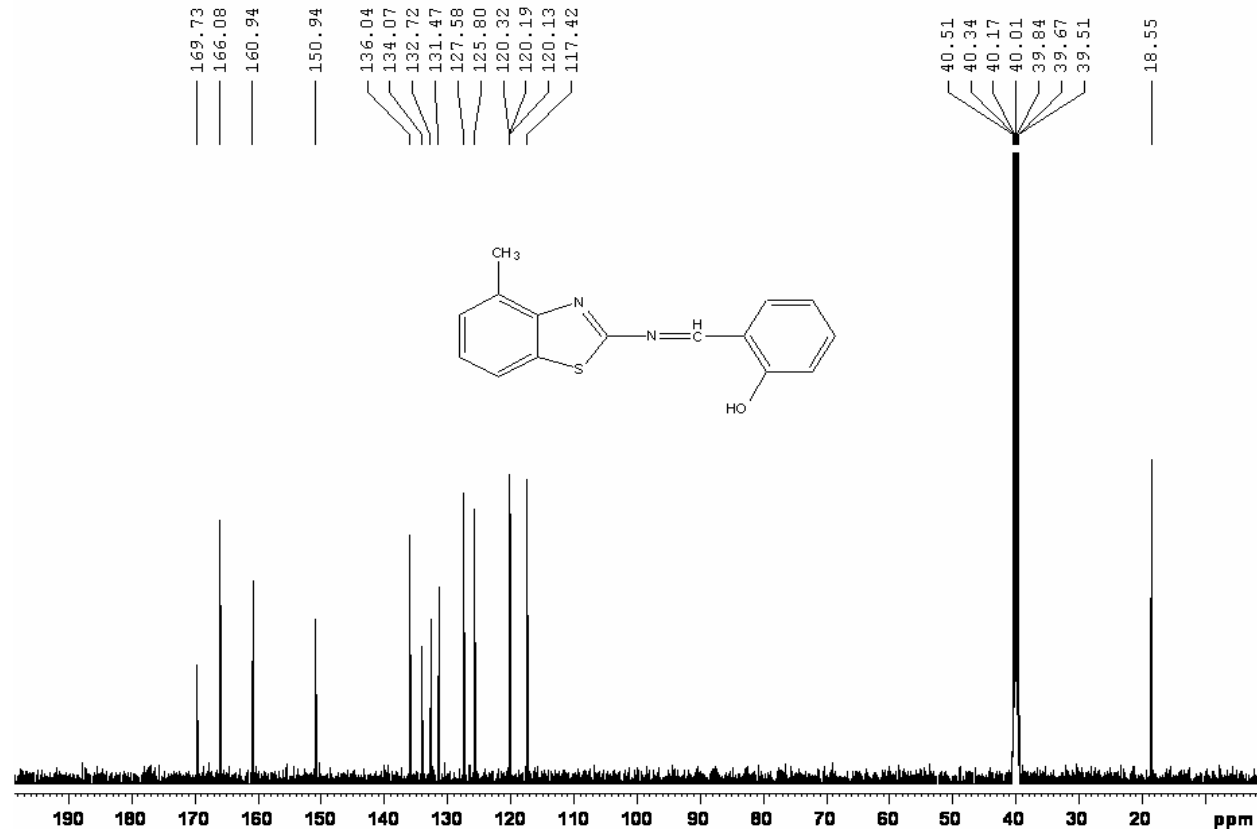
Şekil 6.45. 2-[[5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

44 <sup>13</sup>C-NMR



Şekil 6.46. 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol Schiff bazının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

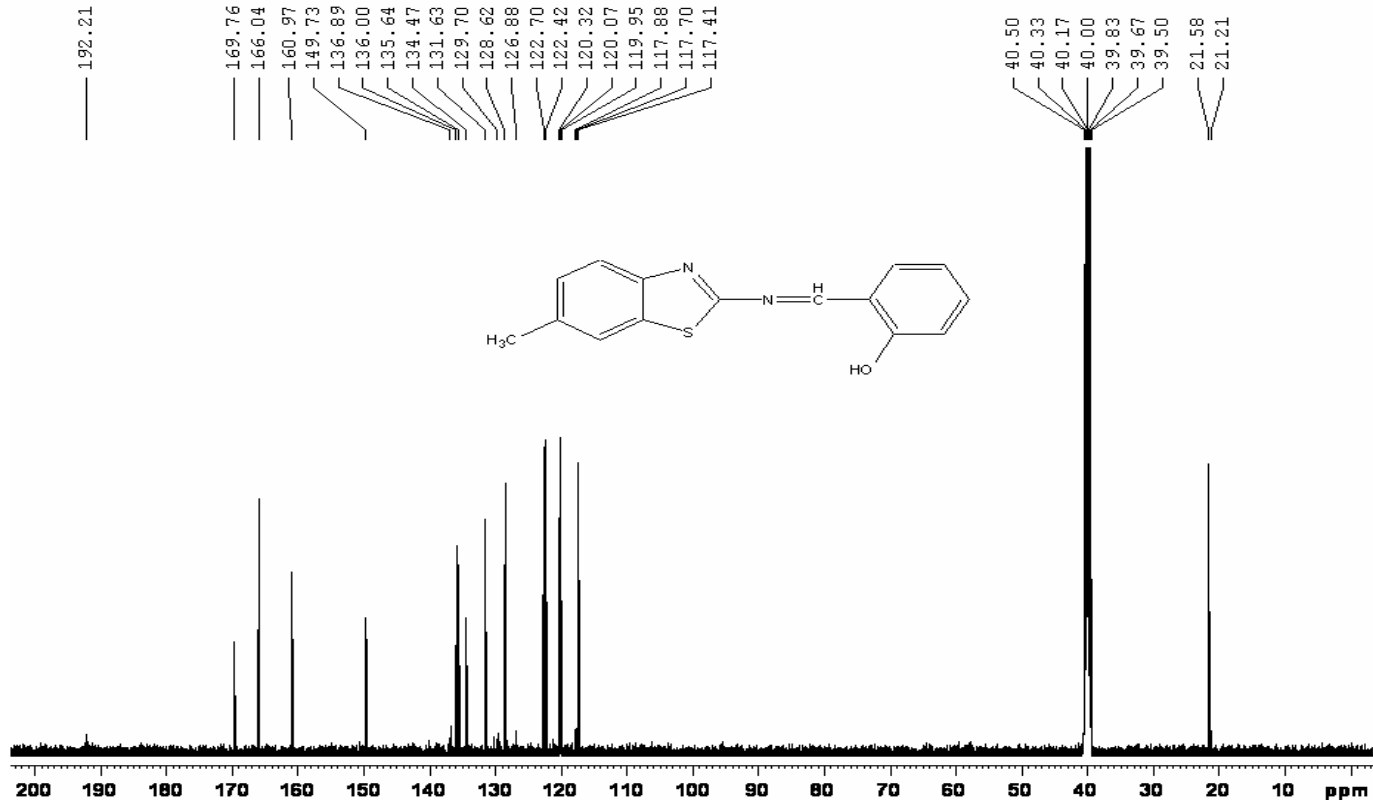
25 <sup>13</sup>C-NMR



Şekil 6.47. 2-[2-aza-2-(4-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

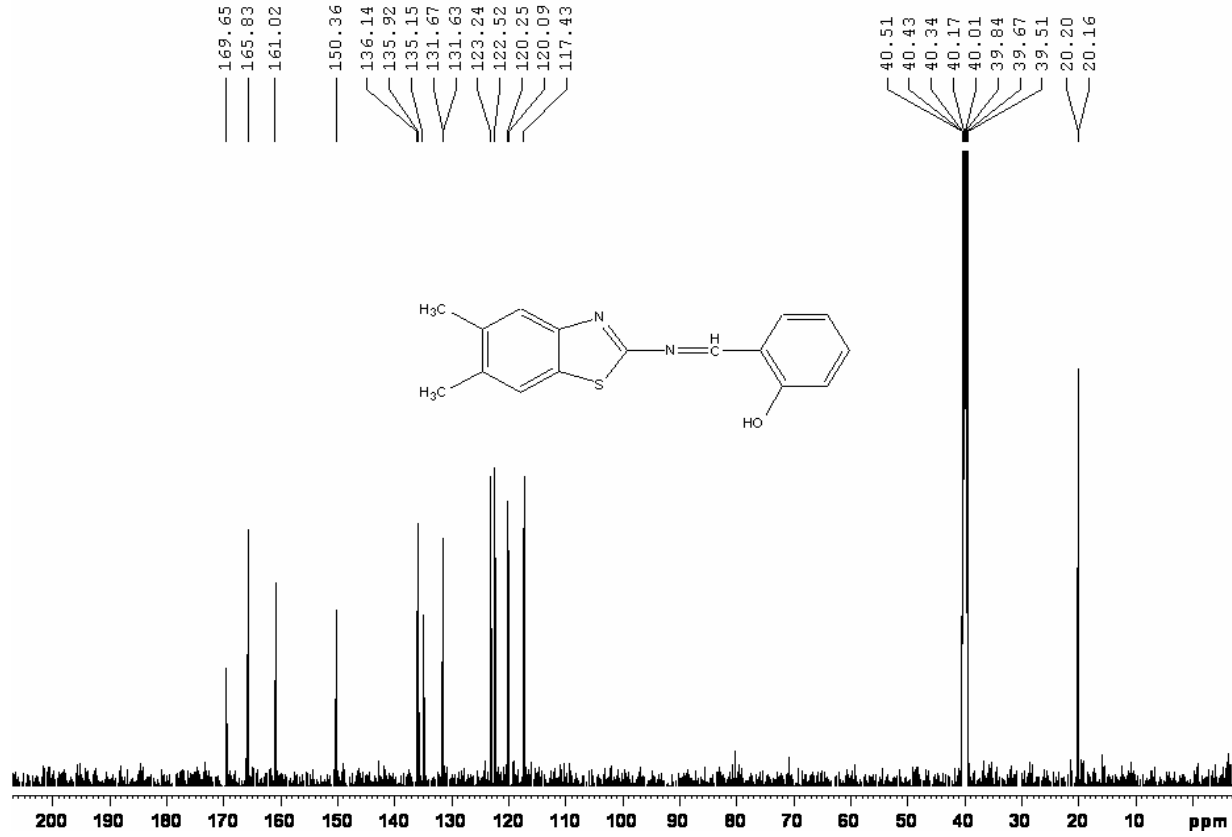


27=28  $^{13}\text{C}$ -NMR



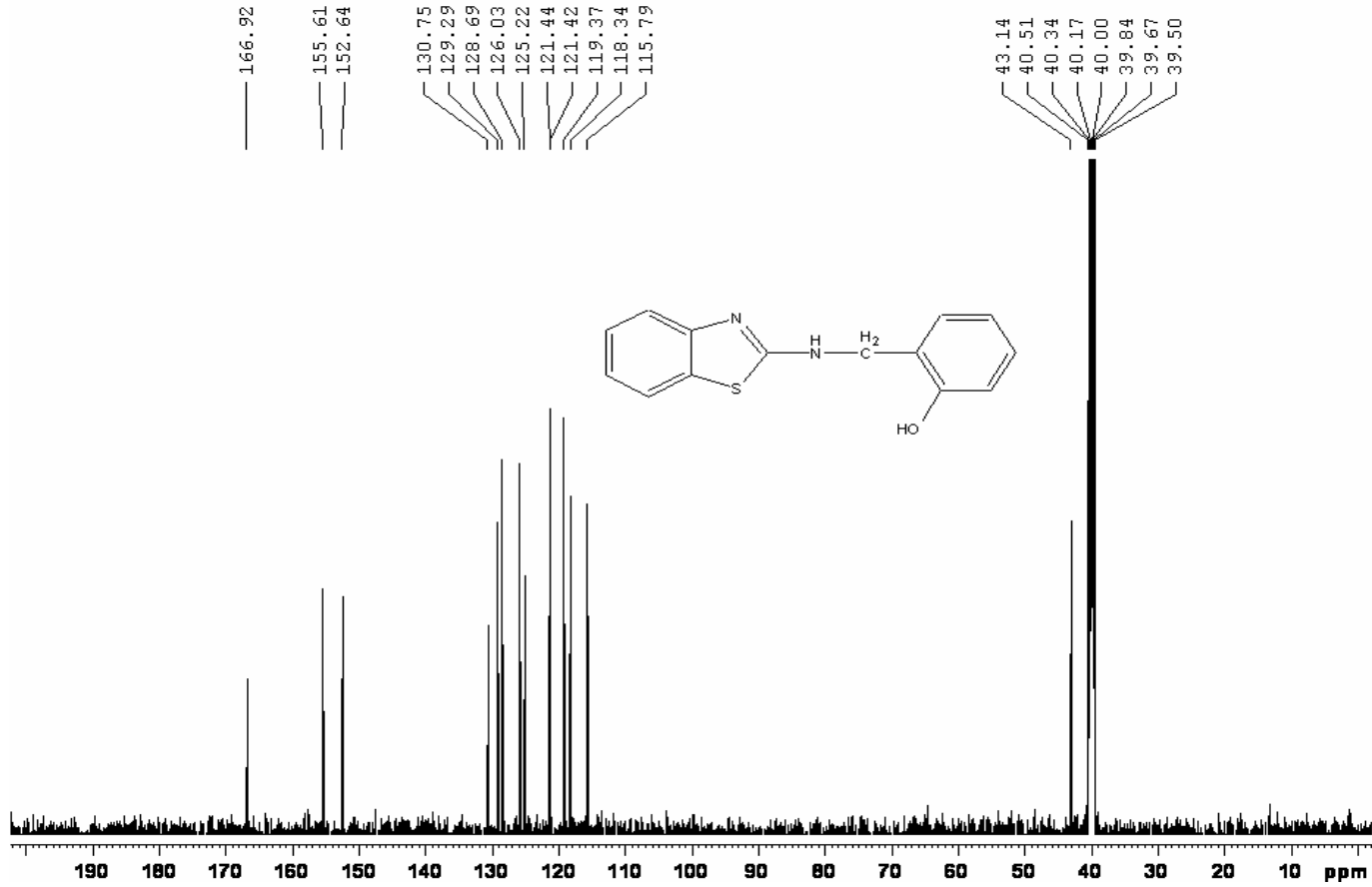
Şekil 6.48. 2-[2-aza-2-(6-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

24 <sup>13</sup>C-NMR



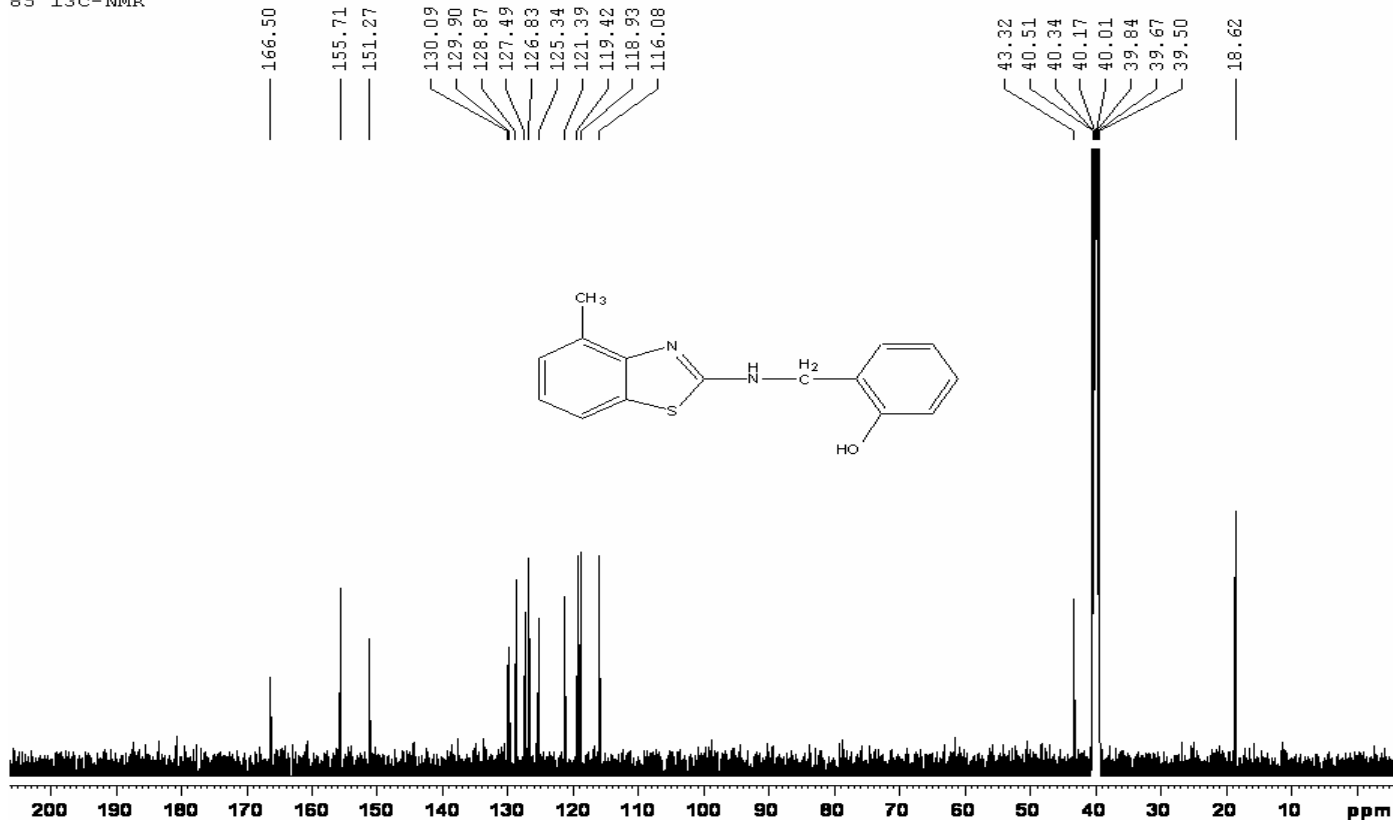
Şekil 6.49. 2-[2-aza-2-(5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazını <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

91 <sup>13</sup>C-NMR



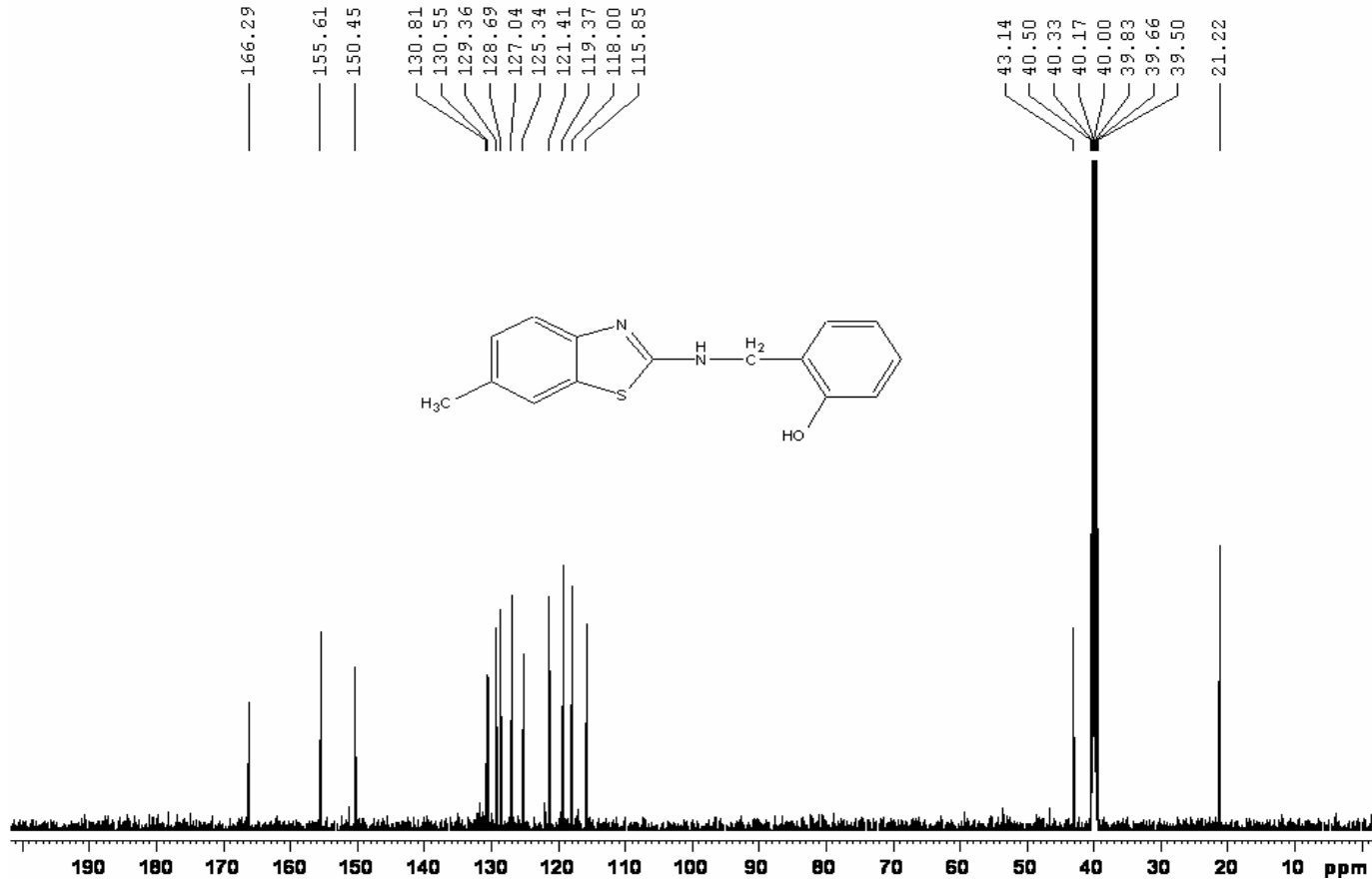
Şekil 6.50. 2-[(benzotriazol-2-ylamino)methyl]fenol indirgenmiş Schiff bazının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

85 <sup>13</sup>C-NMR



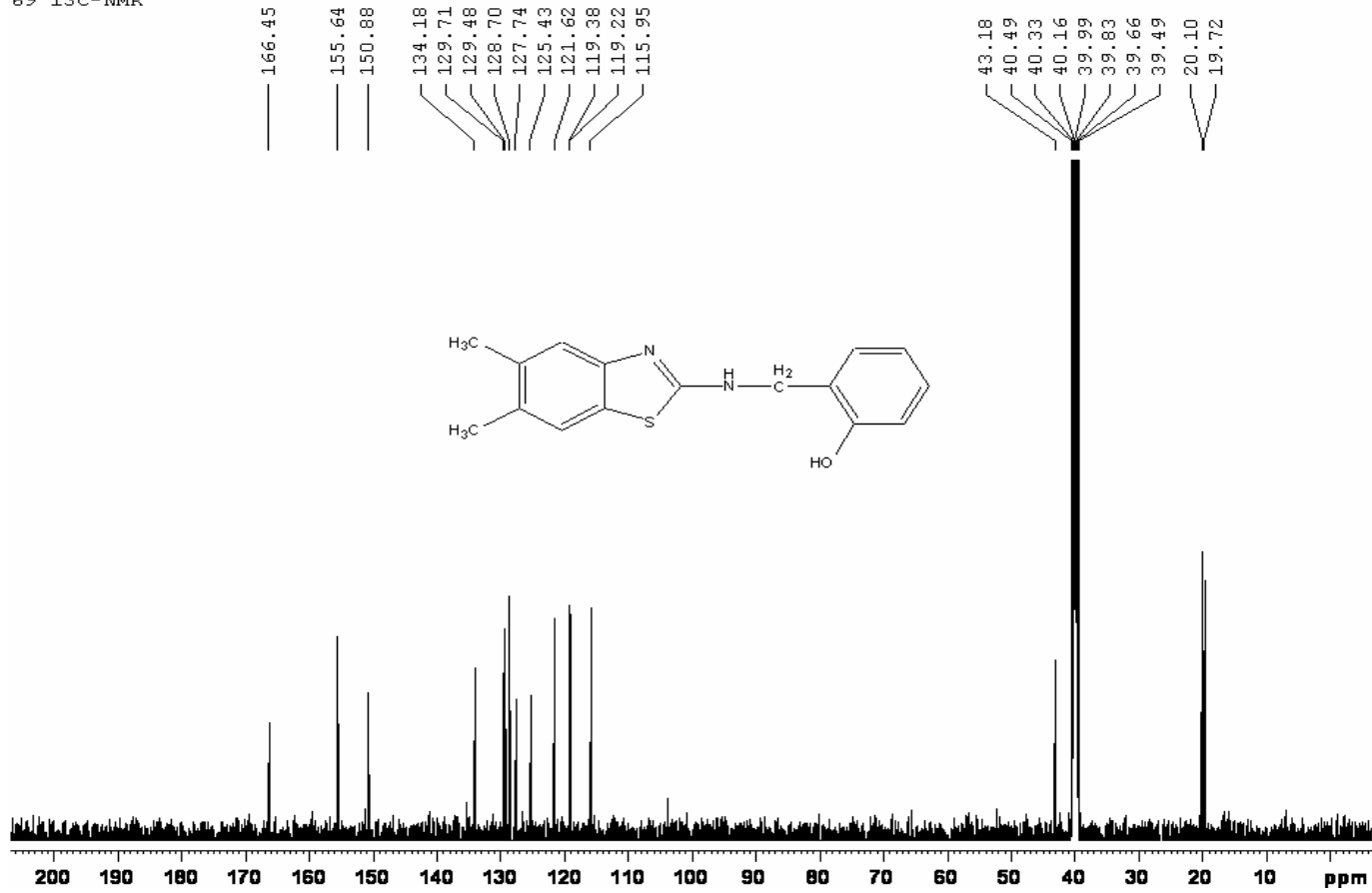
Şekil 6.51. 2-[[[4-metilbenzotiyazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

23 <sup>13</sup>C-NMR

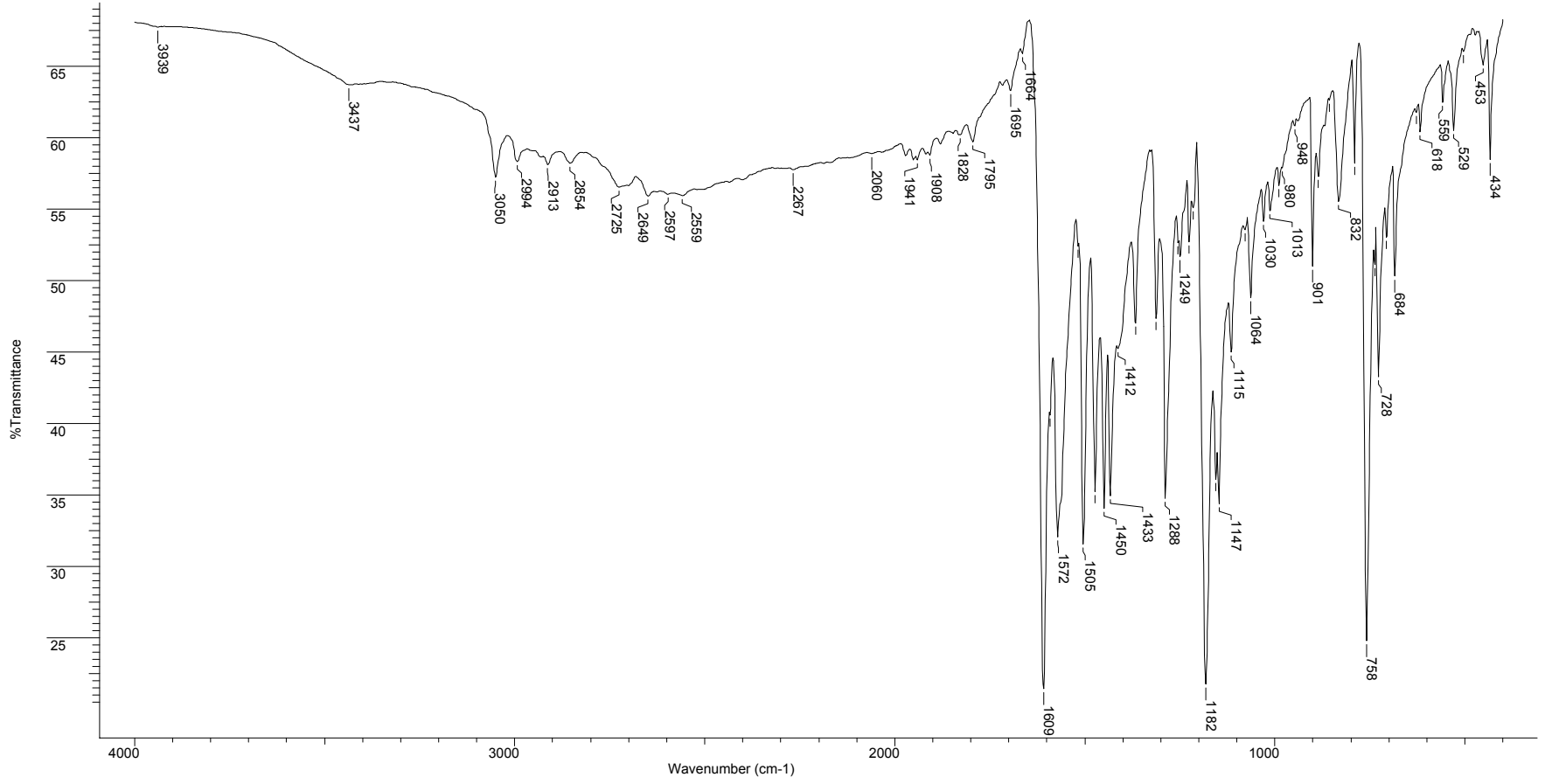


Şekil 6.52. 2-[[6-metilbenzotriazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

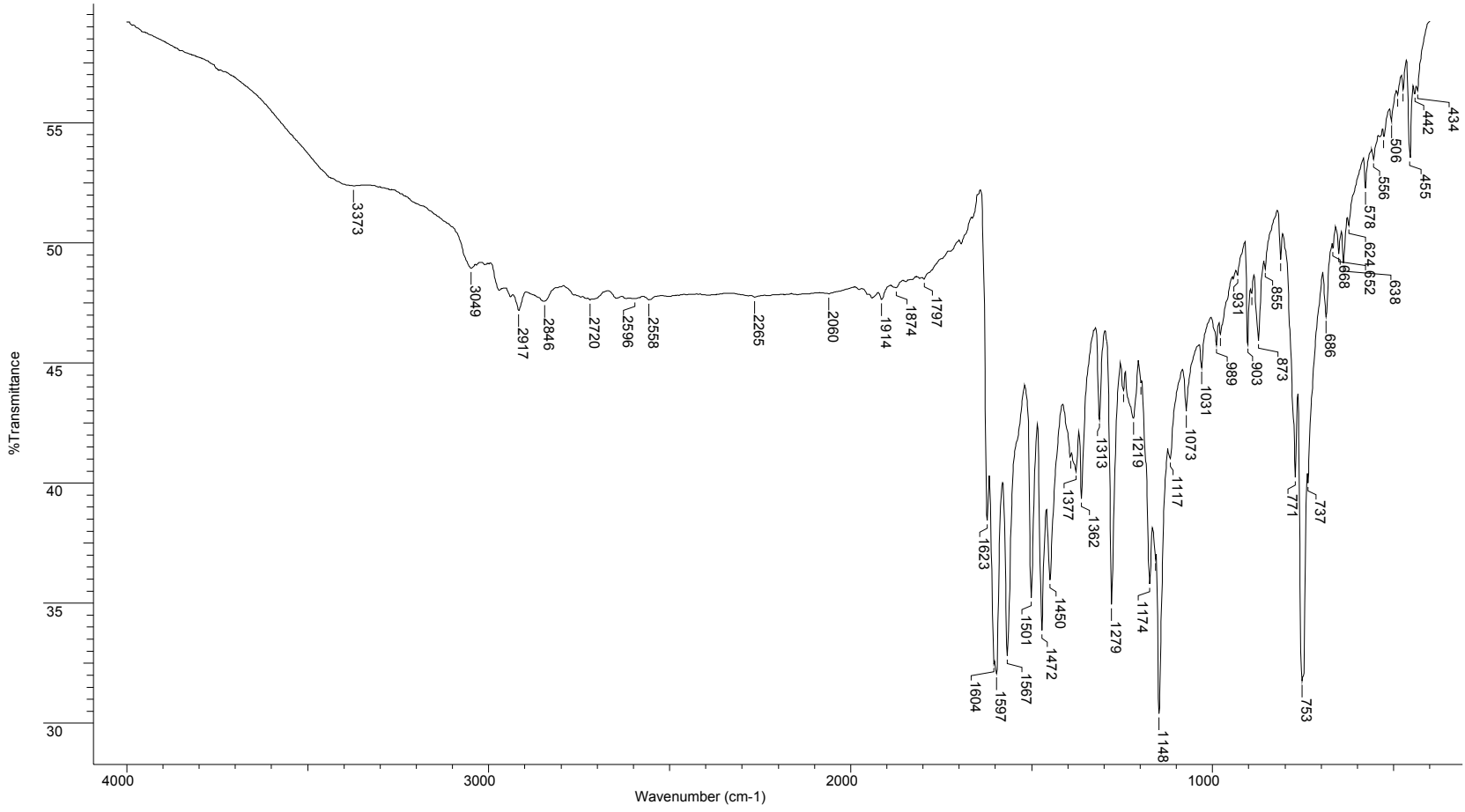
69 <sup>13</sup>C-NMR



Şekil 6.53. 2-[[5,6-dimetilbenzotiyazol-2-yl]amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

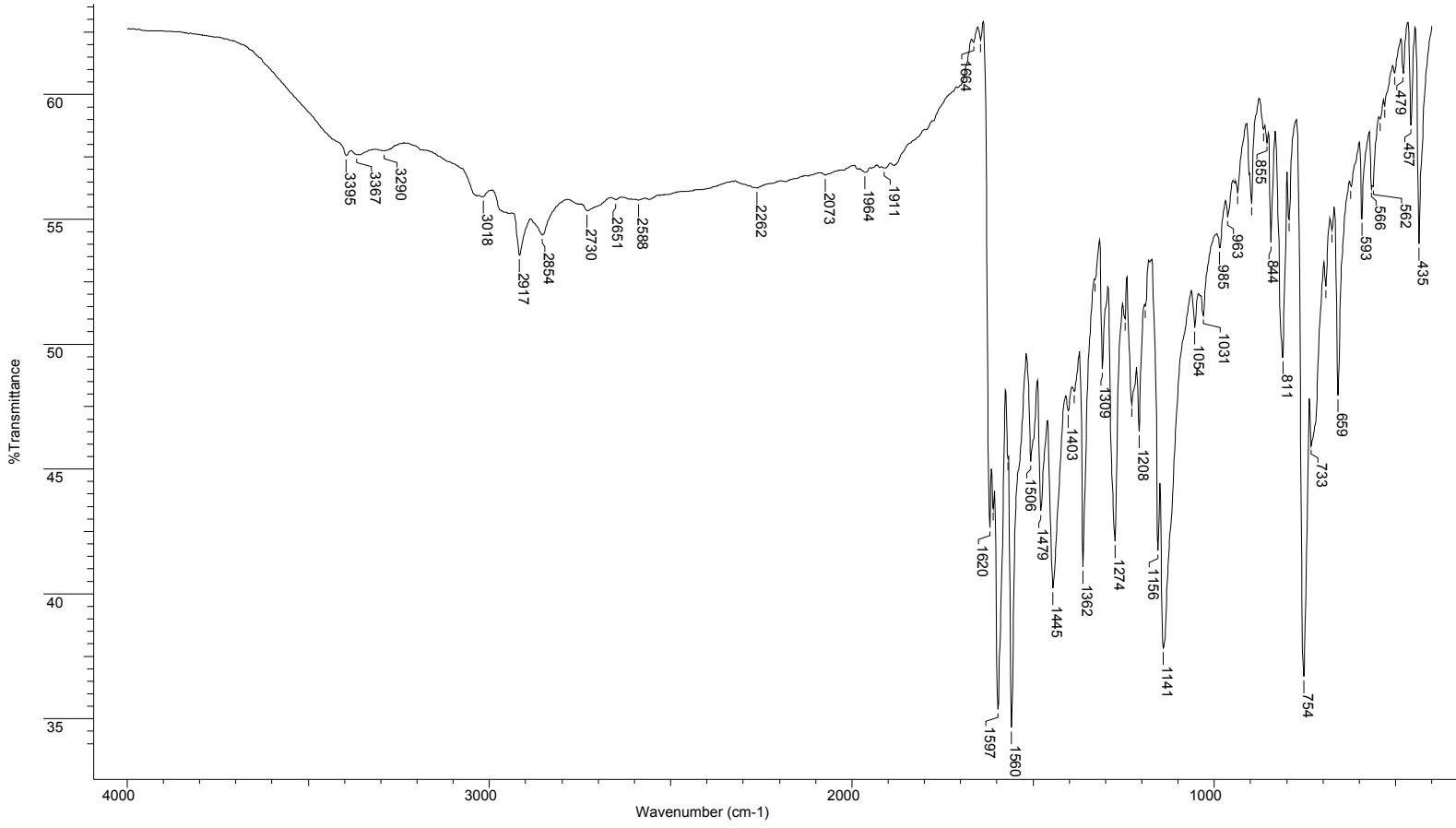


Şekil 6.54. 2-(2-aza-2-benzotiyazol-2-ylvinil)fenol Schiff bazının FT-IR spektrumu

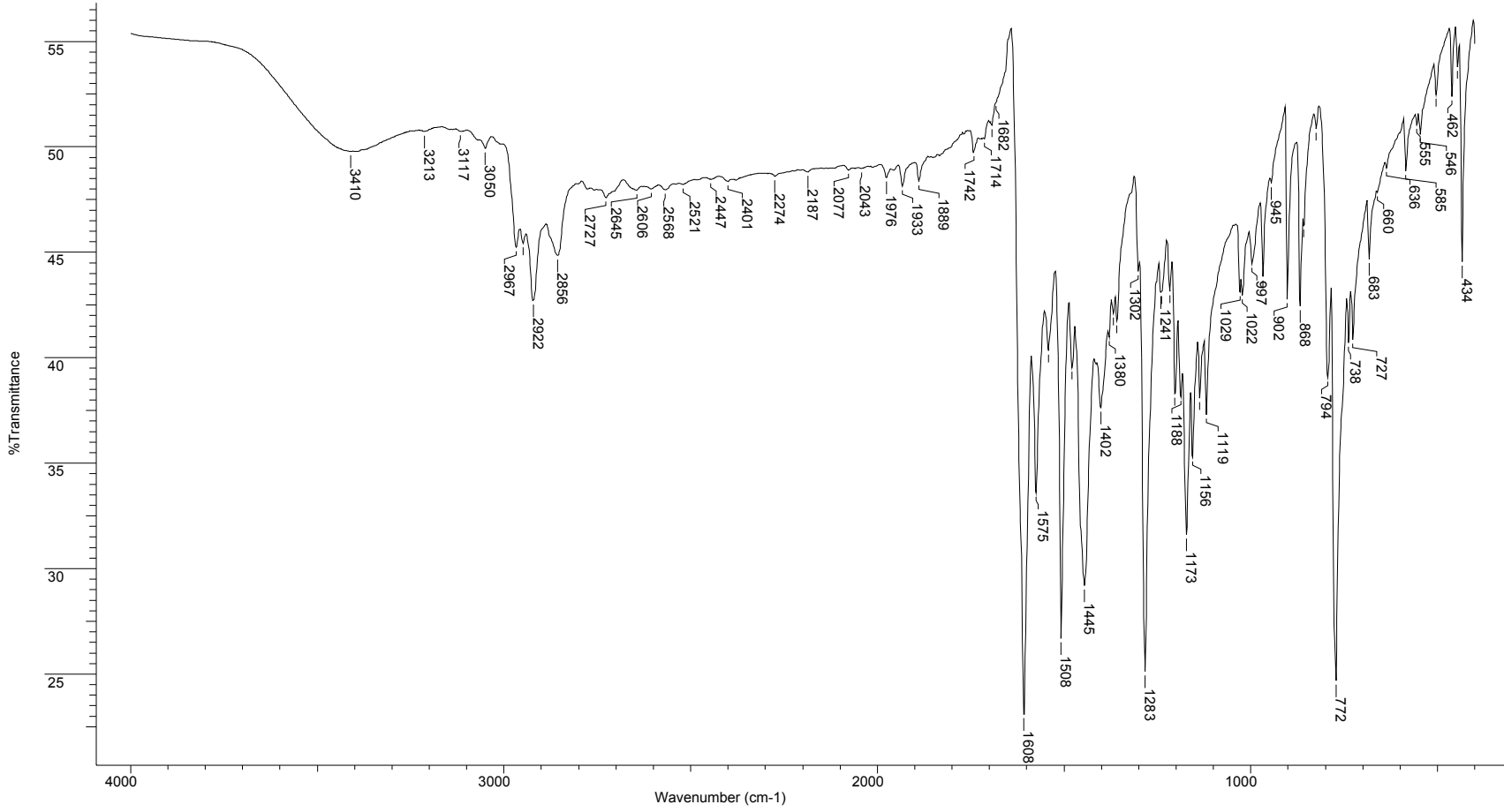


6.55. 2-[2-aza-2-(4-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının FT-IR spektrumu

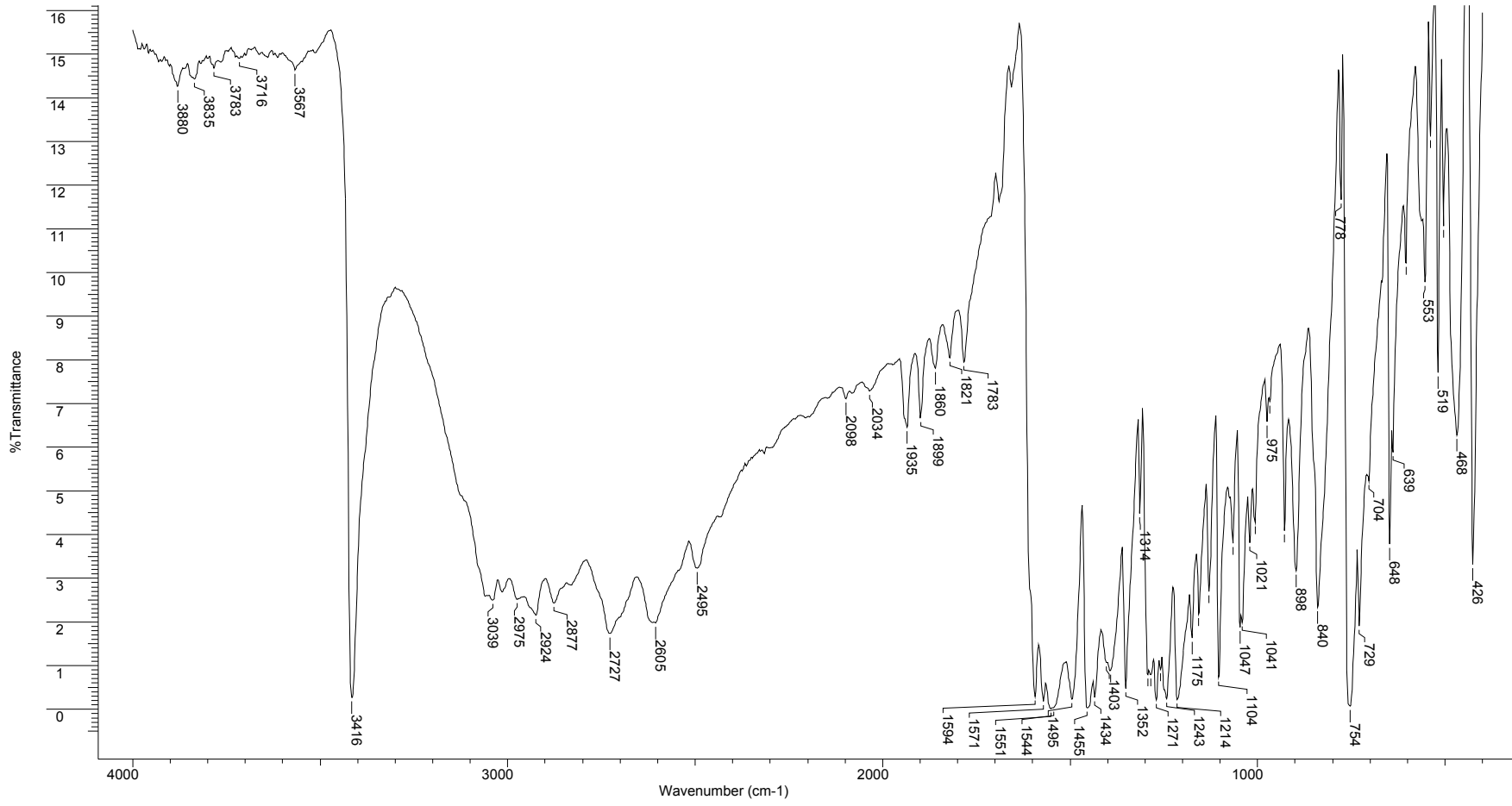




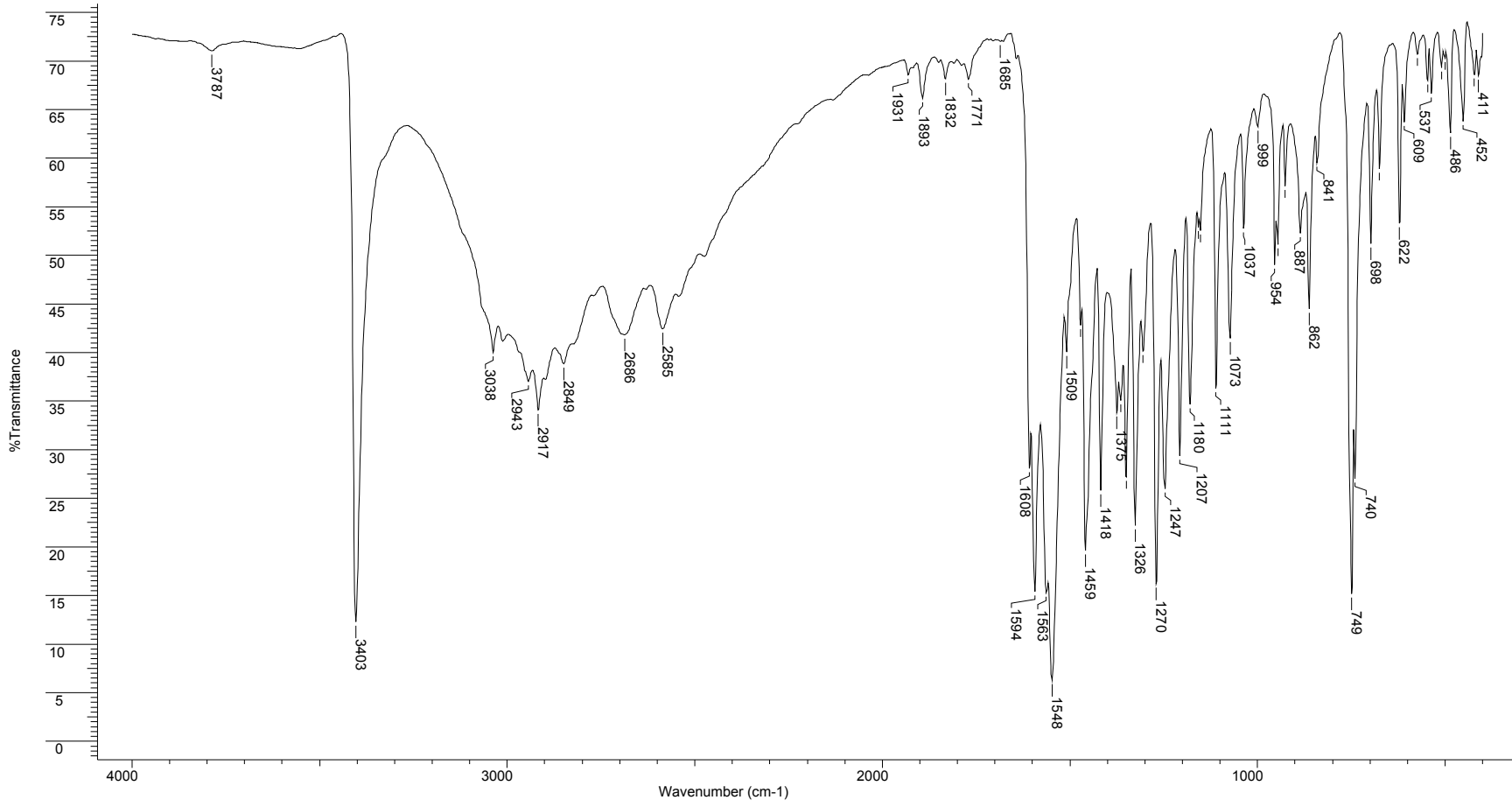
Şekil 6.56. 2-[2-aza-2-(6-metilbenzotiyazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının FT-IR spektrumu



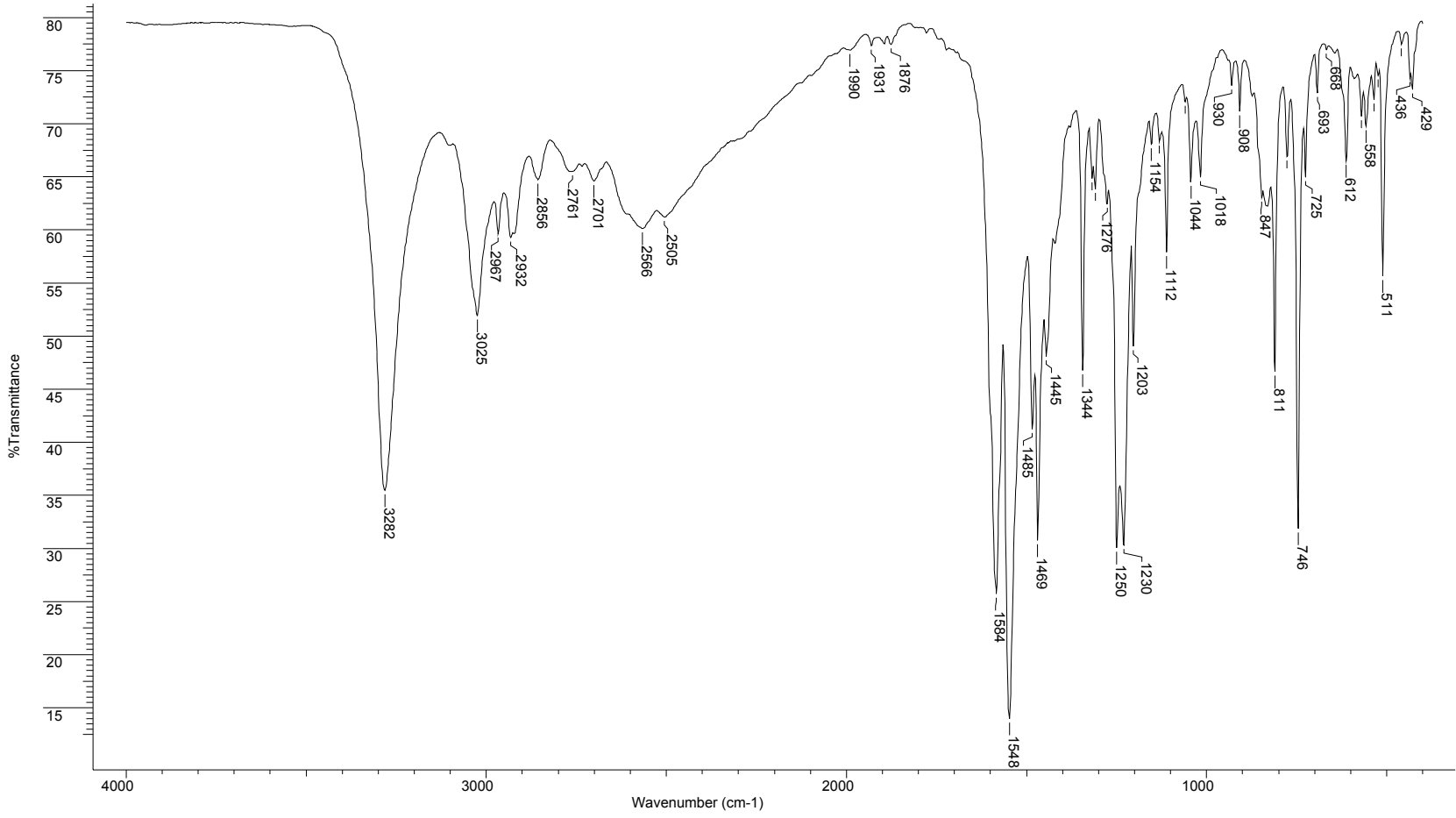
Şekil 6.57. 2-[2-aza-2-(5,6-dimetilbenzotriazol-2-yl)vinil]fenol Schiff bazının FT-IR spektrumu



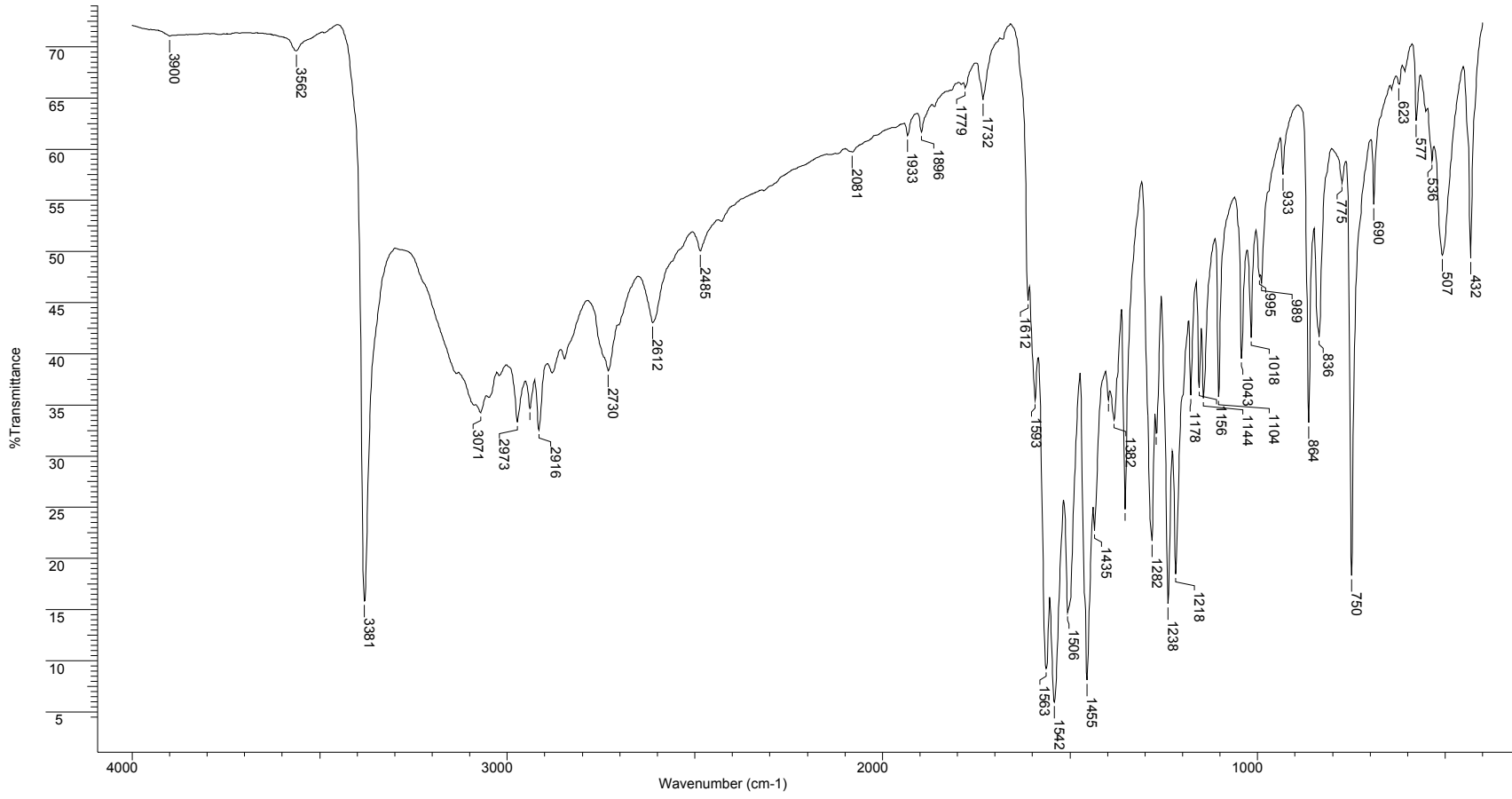
Şekil 6.58. 2-[(benzotiazol-2-ylamino)metil]fenol indirgenmiş Schiff bazının FT-IR spektrumu



Şekil 6.59. 2-[[4-metilbenzotiyazol-2-yl]amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının FT-IR spektrumu



Şekil 6.60. 2-[[[(6-metilbenzotriazol-2-yl)amino]metil]fenol indirgenmiş Schiff bazının FT-IR spektrumu



Şekil 6.61. 2-[(5,6-dimetilbenzotriazol-2-yl)amino]metil} fenol indirgenmiş Schiff bazının FT-IR spektrumu

## **BÖLÜM 7**

### **ÖNERİLER**

Yapmış olduğum bu çalışmadan sonraki aşamada deneysel olarak sentezlenen her bir molekülün farklı çözücüler kullanılarak tatomerik yapılarının incelenme çalışmaları yapılabilir.

Asitlik sabitleri( $pK_a$ ) ile yapılan çalışmalar Journal of Chemical&Engineering Data dergisine yayımlanması için gönderilmiştir. Bundan sonra teorik hesaplamalarla ilgili çalışmalar Arkivoc dergisine gönderilmek üzere hazırlanmaktadır. Sentezlenen Schiff bazları ve İndirgenmiş Schiff bazları için ise 200419032 no'lu proje kapsamında sentezlenen diğer maddelerle birlikte yayımlanması için gönderilecektir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

Ağırbaş, H., Sağdıç, S., Kandemirli, F., Öztürk D., 2007 Journal of Molecular Structure, 830, 116-125

Al-allaf, T.A.K. ve Sheet,A.Z.M., 1995 Polyhedron, 14, 239.

Albert, A., Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Academic Press, 1963 Ed. Katritzky, R, A., 1,2-107, London.

Albert, A., Serjeant, The Determination of Ionization Constants, 1971 Chapman and Hall Ltd., London.

Albert, A., ve Serjeant, “The Determination of Ionization Constant”, Chapman and Hall Ltd., 1971 London.

Archer,R.A.,Coord. Chem. Rev., 1993 128, 49.

Anderson, O.P., Cour, A.L., Findeisen, M., Hennig, L., Simonsen, O., Taylor, L. ve Toftlund, H., 1997 J. Chem. Soc., Dalton Trans. 111.

Aumgrass, R., Weiwad, M., Edmann, F., 2001 J. Biol. Chem. 276 47914.

Bera, C.R., Chattopadhyay, S. ve Sengupta, G.P., J.Indian Chem. Soc., 1979 LVI, 416-418.

Bingham, R.C., Dewar, M.J.S. ve LO, D.C., J. Am. Chem. Soc., 1975 97, 1285.

Blower, P.J., 1998 Transi Met. Chem., 23, 109.

Brown, H.C., Daniel, O.H., Mc. ve Haflıger, O., 1955 “Determination of Organic Structure by Physical Methods”, Academic Press Newyork, Vol 1.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Brown, H.C., Daniel, O.H.Mc ve Haflinger, O., 1985 Determination of organic structure by physical methods, Academic Press, New York.

Bowden, 1966, Schwazzenbach ve Sulzburg, 1944, Deno, V., ve Schhrieshesheim, 1955, Vates ve Stevens, 1965, 1964 Hinmon ve Long.

Bowden, K., Chem. Rev., 1966, 199.

Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., 1975 Coord. Chem. Rev. 7, 385.

Calligaris, M. ve Randaccio, L., 1987 Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press, 2, 715-738 .

Cameron, P.A., Gibson, V.C., Redshaw, C., Segal, J.A., Bruce, M.D., White, A.J.P. ve Williams, D.J. 1999 Chem. Comm., 1883.

Cameron P.A., Gibson, V.C., Irvine, D.J. 2000 Angew. Chem. Int. Ed.39, 2141.

Capitan-Vallvey, L.F., Salinas, F., Jimenez et L. Cuadros, C., 1982 Etude des bases de Schiff derives de la salicylaldehyde et de la 2-aminopyridine, Proprietes et capacite de complexation, Can. J. Chem., 60, 1706.

Chilton, X. ve Stenlake, J.B., 1962 J. Pharm. Pharmacol., 14, 367.

Chilton, J. ve Stenlake, J.B., 1962 Pharma. J., 14, 367.

Cohen M.D., G.M.J. Schmidt, S. Flavian, 1964 J. Chem. Soc. 2041-2051

Coohson, R.F., Chem. Rev., 1974 74, 5.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Coulson, C.A., ve Languet- Higgins, H.C., 1947 Pros. Roy. Soc. A., 192, 16.

Hendawy, A.M.EL., Alkubaisi, A.H., 1993 Polyhedron, 12, 2343.

Hormnirun, P., E.L., Marshall, V.C., Gibson, A,J,P., White ve Williams, 2004 D.J.J. Am. Chem.Soc., 126, 2688.

Garnovskii, A,D., Nivorozhkin, A,L., Minkin, V,I., 1993 Coordination Chemistry Reviews, 126, 1-69.

Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. ve Gürkan, P., 1987 Analyst, 112, 1057.

Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., TakoL, O., Köseoğlu, F., 1991 Analytica Chimica Acta, 249, 427-431.

Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Canel, E., 1993 Anal. Chim. Acta, 282, 489.

Gündüz, T., Instrumental Analiz, 2002 Gazi Üniv. Yay., Ankara.

Dewar, M.J.S., ve Dougherty, R.C., 1975 The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, Newyork.

Dewar, M.J.S. ve Morita, T., J. 1977 Am. Chem. Soc., 99, 4899.

Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1965 Chem Commun, 464.

Dudek, G.O. ve Dudek, E.P., 1966 J. Am. Chem. Soc., 88, 2407.

Dziembowzka, T., 1998 Pol. J. Chem., 72, 193.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2002 Gazi Büro Kitabevi, Ankara.

Elguero, J., Merzin, C., Katritzky, A, R. ve Linda, P., 1976 The tautomerism of Heterocycles, Supp. 1. Adv. Heterocyclic Chem., Academic Press, London.

Exelby, R., Grnter R., 1965 Chem. Rew., 65(2), 247.

Brown G.H., 1971 Photochromism, John Willey&Sons Inc.

Fessenden Ralph J., Fessenden Joan S, 1990 Organic Chemistry, 610.

Flack, M.R., Pyle, R.G., Mullen, N.M., Lorenzo, B, WU, Y.W. Knazek, R.A., Nusule, B.C ve Reidenberg, M.M. J. Clin. 1993 Endocrinol. Metab. 76, 1019.

Freedman, H,H., 1961 J. American Chemical Society. 83, 2900-2905.

Fleming, I., 1976 Frohtier Orbital and Organic Chemical Reactions, Wiley, London.

Frey, P.A., Kokesh, F. O., Westheimer, F.H., 1971 J. Amer. Chem. Soc., 93, 7266 ve 7270.

Gavranic, M., Kaitner, B., Mesrovic, E., 1996 J. Chem. Crystallogr., 26, 23-28.

Güven, A., “Bazı İndol Türevleri Üzerine Kimyasal Çalışmalar”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.

Hadjoudis, E., 1995 Mol. Engng, 5, 301.

Hammett, L.P. ve Deyrup, A.J., 1923 J. Amer. Chem., 54, 2721.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Hammond, G.S., 1975 J. Am. Chem. Soc., 77, 334.

Higelin, D. ve Sixl, H., 1983 Chem. Phys., 77, 391.

Hoshino, N., Inabe, T., Mitani T. ve Maruyama, Y., 1988 Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 4207.

Hökelek, T., Akduran, N., Yıldız, M. ve Kılıç, Z., 2000 Anal. Sci., 16, 553-554.

Inabe, T., 1991 New J. Chem., 15, 129-136.

Inabe, T., Luneau, I., T., Mitani, Maruyama Y., ve Takeda, S., 1994 Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 612.

Inabe, T., Okaniwa, K., Okamoto, H., Mitani, T., Maruyama, Y., 1992 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 216, 229-234.

Inabe, T., Gautier-Luneau, L., Hoshino, N., Okaniwa, K., Okamoto, H., Mitani, T., Nagashima, U., ve Maruyama, Y., 1991 Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 801.

Inabe, T., Hoshino, N., T., Mitani VE Maruyama Y., 1989 Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2245.

Isabel, M., Plaza Delpino ve Jose M. Sanchez-Ruil., 1993 J. Chem. Soc. Perkin Trans. II., 573-579.

Johnson, (1973).

Kaliyappan, T., ve Kannan, P., 2000 Prog. Polm. Sci., 25, 343.

Katritzky, A, R., ve Amber, A.P., Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, (Katritzky, A, R., Ed.), 1963 Acedemic Press, New York.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Katritzky A. R., Öğretir C., Tarhan H. O., 1975 Dou H. M. and Metzger J. V., J.Chem. Soc. Perkin II, 1614.

Katritzky, A. R., Karelson, M. ve Harris, P.A., 1989 Heterocyclic and References cited therein, 32, 329.

Klopman, G., 1968 J. Am. Chem. Soc., 90, 223.

Klopman, G., 1974 In. Chemical Reactivity and Reaction Paths, New York, Chap. 4.

Köseoğlu, F., Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O., 1991Potansiyometric Investigations of intramolecular nine and ten-membered ring hydrogen bonds observed in Schiff bases, Anal. Chim. Acta, 249, 427-431.

Kumar, R., Wang, L., Wiebe, L. ve Knaus, E.E., 1994 J. Med. Chem., 37, 497.

Ledbetter, J.W., 1982 Resonance raman spectra of the tautomers of pyridoxal and salicylaldehyde Schiff bases, J. Phys. Chem. 86, 2449-2451.

Masoud, M.S. ve Eızawawy, F.M., 1984 Indian J. Of Chem., 23 A, 149-151.

McMurry, J., 1988 Organic Chemistry.

Munoz-Hernandez, M.A., Mckee, M.L., Keizer, T.S., Yearwood, B.C., Adwood, D.A. J. Chem. Soc., 2002 Dalton Trans., 410.

Nakagaki, R., Kobajyashi, T., Nakamura, J. ve Nagakura, S., 1977 Bull. Chem. Soc. Jpn., 50,1909.

Öğretir, C., 1979 Değişik Pirolo[3,4-d]Piridazin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bulunması ve Değerlendirilmesi, Doçentlik Tezi, E.D.M.M.A.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Öğretir, C., Demirayak Ş., 1985 Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerin İncelenmesi, TBAG-578 Nolu Proje.
- Özcan, E. ve Dölen E., 1976 Anorganik Kimya Laboratuvarı, I. Cilt, İstanbul.
- Palashar, R.K., Sharma, R.C., Kumar, A. ve Mohan, G., 1998 Inorg. Chim. Acta, 151,201.
- Patai, S., 1970 Chemistry of the carbon-nitrogen double bond, Willey, New York.
- Perrin, D.D. 1972 Dissociation constants of organic bases in aqueous solution. Butterworths Publ., London., U.K.
- Perrin, D.D., B. Dempsey, and E.P. Sergeant. 1981 pK<sub>a</sub> prediction by for organic acids and bases. Chapman and Hall, London.
- Pfeiffer et al, Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe, 1932 Ann. Chem. 492, 81-127.
- Pieroni, O., Fissi, A., Popova, G., 1998 Photochromic polypeptides, Prog. Polymer. Sci., 23, 81-123.
- Quintana, P.J.E., Peyster, DE A., Klatzke, S., ve Park, H.J., 2000 Toxicol. Lett. 117.
- Razakantoanina V., Phung, N.K.P., Jaureguiberry, G., 2000 Parasitol. Res. 86, 665.
- Rochester, C.H., Cockerill ve Lamper, 1971 Acidity Function, Academic Press, London.
- Royer, R.E., Deck, L.M., Jagt, T.J.V., Martinez, F.J., Mills, R.G., Young, S.A. ve Jagt, D.L.V., 1995 J. Med. Chem. 38, 2427.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Salman, S.R., Shawkat, S.H., Al-obaidi, G.M., Can., 1990 J. Anal. Sci. Spectros. 35 (2), 25-27.

Salman, S.R., Fooront, R.D., Lindon, J.C., 1991 Studies of tautomerizm in 2-hydroxynaphtaldehyde Schiff bases by multinuclea magnetic resonance Spectroscopy letters, 24(9), 1071-1078.

Selim, M.A., Raslan M.A., Khalil, M.A., Sayed S.M., 2000 J.Chim. Chem. Soc., 47, 527-533

Shapiro, S.A., Johnson, C. D., Katrizky, R.A., 1969 J. Amer. Chem. Soc., 91, 6654, 85.

Shori, N., Garg, B.S., Dutty, Y. ve Singh, R.P., 1971 Indian J. Of Chem., 9, 1661-1664.

Siepak, J., Polish J., 1985 Chem., 59, 651.

Simchen, G., Chem. Ben., 1978 103, 398.

Stewart, J.J.P., 1989 J. Camp. Chem., 10, 209-221.

Speranza, M., Adv. Het. Chem., 40, 25.

Şireci, N., 2003 Benzimidazol, benzoksazol ve benzotiyazol türevlerinin fosforillenmesi, Doktora tezi, s 131.

Thronback, J.R., Wilkinson, G., 1978 J. Chem. Soc., Dalton Trans., 110.

Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 1993 Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları.

Uhlenbrock, S., Wgner, R., ve Krebs, B., J.Chem.Soc., 1996 Dalton Trans., 3731.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Vicini, P., Geronikaki, A., Incerti, M., Busonera, B., Poni, G., Cabras, C.A., La Colla P., 2003 Bioorganic&Medicinal Chemistry 11, 4785-4789.

Wojciechowski, G., Przybylski, P., Schilf, W. Kamien'ski, B. ve Brzezinski, B., 2003 J. Molecular Structure 649, 197-205.

Walsh, C.T., Orme-Johnson, 1987 Biochemistry, 26, 4901.

Yates ve Stevens, J.B., 1965 Canad. J. Chem., 529, 43.

Yıldız, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., 1998 J.Mol.Stuct. 441, 1-10.

Ziesel, R., Coord. 1993 Chem. Rev. 195, 216-217.

Zor, D.L., 1988 Temel Organik Kimya, Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Eskişehir.

<http://www.chem.uic.edu/wardrop/teaching/chem234/files/1>



## Özgeçmiş

### Kamuran GÖRGÜN

**Ünvanı ve Adresi:** Araştırma Görevlisi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 26040 Eskişehir, Türkiye.

**Tel:** +90 222 239 37 50 / 2869-2376 **Fax:** +90 222 239 35 78

**E-mail:** kgorgun@ogu.edu.tr

**Doğum Tarihi :** 10 Ocak 1977 Türkiye

#### **Eğitimi (derece, yıl, üniversite)**

Kimya Lisans Temmuz 1998 Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye  
Kimya Yüksek Lisans Ocak 2001 Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

#### **Kariyer/ iş (Çalıştığı yer ve pozisyonu, gün)**

Kimya Öğretmeni Final ve Boğaziçi Dershanesi (1998-2000)  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi Şubat 2000

#### **Katıldığı Kongreler:**

4-7 Eylül 2001 XV. Ulusal Kimya Kongresi, Boğaziçi Üniversitesi İstanbul, Türkiye  
17-19 Eylül 2003 IV.Ulusal Kromatografi Kongresi, Hacettepe Üniversitesi Ankara, Türkiye  
30 Eylül- 4 Ekim 2005 XIX.Ulusal Kimya Kongresi, Ege Üniversitesi İzmir, Türkiye  
5-7 Temmuz 2006 III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale, Türkiye  
3-8 September 2006 XXVIIIth European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXVIII), İstanbul, Türkiye

5-9 Haziran 2007 International Conference on Organic Chemistry Erzurum , Türkiye

19-28 Haziran 2007 Encontro Nacional de Quimica-Fisica, 8ENQF Coimbra Üniversitesi-Luso, Portekiz

#### **Yayımları:**

1- Quantum chemical studies on prototropic tautomerisation and protonation behaviour of 6-propyl-2-thiouracil, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 679 (2004) 33-43,

Cemil Öğretir, Temir Ali Demir, Müjgan (Özkütük) Yaman, Kamuran Görgün.

2- Quantum chemical studies on tautomerization of uric acid *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Volume 684, Issues 1-3, 27 September 2004, Pages 149-157*

T. A. Demir,

C. Öğretir, K. Görgün and M. Yaman (Özkütük)

3- Spectroscopic Determination of Acid Dissociation Constants of Some Benzothiazole Schiff Bases and Their Reduced Derivatives, *Journal of Engineering Data*, In press, Cemil Öğretir, Kamuran Görgün, Müjgan (Özkütük) Yaman, Handan Can Sakarya

#### **Posterler:**

1- Synthesis of the 4,5-dihydro-N-(o-methoxyphenil)-1,4-Napht(6,7-b)oxazepines. **4-7 Eylül 2001 XV. Ulusal Kimya Kongresi, Boğaziçi Üniversitesi İstanbul, Türkiye**

2- Temir Ali Demir, Cemil Öğretir, **Kamuran Görgün**, Müjgan Yaman “6-propil-2-tiourasil’in tautomerik dengelerinin ve protonlanma yollarının semi-empirik yöntemlerle incelenmesi’ **XIX.Ulusal Kimya Kongresi 30 Eylül- 4 Ekim 2005**

3- Cemil Öğretir, Temir Ali Demir, **Kamuran Görgün**, Müjgan Yaman “Kuantum kimyasal çalışmaları ile Ürik Asidin tautomerik dengesinin incelenmesi’ **XIX.Ulusal Kimya Kongresi 30 Eylül- 4 Ekim 2005**

4- Cemil Öğretir, **Kamuran Görgün**, Handan Can Sakarya, Müjgan Yaman 4-Metil Benzotiyazol Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Teorik ve Spektroskopik Yöntemle Saptanması 5-7 Temmuz 2006 III. Ulusal **Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale**

5-Cemil Öğretir, **Kamuran Görgün**, Handan Can Sakarya, Müjgan Yaman **5,6**-dimetil Benzotiyazol Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Teorik ve Spektroskopik Yöntemle Saptanması 5-7 Temmuz 2006 III. Ulusal **Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale**

6- Cemil Öğretir, **Kamuran Görgün**, Handan Can Sakarya, Müjgan Yaman Spectroscopic and Theoretical Determination of Acid Dissociation Constants of some Benzothiazole Schiffbases XXVIIIth European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXVIII) 3-8 September 2006, Istanbul

7- **Kamuran Görgün**, Cemil Öğretir, Handan Can Sakarya, Müjgan Yaman Spectroscopic Determination of Acid Dissociation Constants of 2-[2-aza-(1-(2-methyl phenyl) vinyl)] 6-methyl benzothiazole and 2-[2-aza-(1-(2-methyl phenyl) vinyl)] benzothiazole Schiff Bases, 5-9 Haziran 2007 International Conference on Organic Chemistry Erzurum , Türkiye

8- Müjgan Özkütük, **Kamuran Görgün**, Handan Can Sakarya, Cemil Öğretir “Spectroscopic Determination of Acid Dissociation Constants of 2-[2-aza-(1-(4-methyl phenyl) vinyl)] 6-methyl benzothiazole and 2-[2-aza-(1-(4-methoxy phenyl) vinyl)] 6-methyl benzothiazole Schiff Bases” International Conference on Organic Chemistry (ICOC), 5-9 June 2007 Erzurum-Turkey

9- Handan Can Sakarya, **Kamuran Görgün**, Müjgan Özkütük, Cemil Öğretir “Spectroscopic Determination of Acid Dissociation Constants of 2-[2-aza-(1-(3-hydroxy phenyl) vinyl)] 6-methyl benzothiazole and 2-[2-aza-(1-(4-hydroxy phenyl) vinyl)] 6-methyl benzothiazole Schiff Bases” International Conference on Organic Chemistry (ICOC), 5-9 June 2007 Erzurum-Turkey

10- **Kamuran Görgün**, Cemil Öğretir, Handan Can Sakarya, Müjgan Yaman “A Theoretical and Experimental Investigation on FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of Molecule 2-[2-aza-(1-(4-methyl phenyl) vinyl)] 6 methyl benzothiazole Schiff Base” 19-28 Haziran

2007 Encontro Nacional de Quimica-Fisica, 8ENQF Coimbra Üniversitesi-Luso, Portekiz

11- **Kamuran Görgün**, Cemil Öğretir, Handan Can Sakarya, Müjgan Yaman “A Tehoretical and Experimental Investigation on FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of Molecule 2-[2-aza-(1-(4-methoxy phenyl) vinyl] 6-methyl benzothiazole Schiff Base” 19-28 Haziran 2007 Encontro Nacional de Quimica-Fisica, 8ENQF Coimbra Üniversitesi-Luso, Portekiz

### **Araştırma Projeleri**

Cemil Öğretir, Nick Hadjilıadıs, Handan Can Sakarya, Gerasimos Malandrinos, Müjgan Özkütük, **Kamuran Görgün** “İlaç Öncüsü Bazı Benzotiyazol Schiff Bazı Analogları Üzerinde Kimyasal Çalışmalar” OGÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Devam Ediyor. (Proje No: 200419032)

**Language:** English (intermediate level)