

Bazı 1-Süstitüe Fenil 3,5-difenilformazanların Asitlik Sabitlerinin ve Tautomer
Dengelerinin Spektroskopik Yöntemle Saptanması

Ercan Özsoy

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2011

Spectroscopic Determination of Acidity Constants and Tautomer Balances of Some 1-Substituted Phenyl-3,5-Diphenylformazans

Ercan Özsoy

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

June 2011

Bazı 1-Süstitüe Fenil 3,5-difenilformazanların Asitlik Sabitlerinin ve Tautomer Dengelerinin Spektroskopik Yöntemle Saptanması

Ercan Özsoy

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

Haziran 2011

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ercan Özsoy'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bazı 1-Süstitüe Fenil 3,5-difenilformazanların Asitlik Sabitlerinin ve Tautomer Dengelerinin Spektroskopik Yöntemle Saptanması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Taner Arslan

Üye : Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erol Açıkkalp

Üye : Yrd. Doç. Dr. Devrim Özögüt

Üye : Yrd. Doç. Dr. Halil Berber

<p>Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.</p> <p style="text-align: right;">Prof. Dr. Nimetullah BURNAK</p> <p style="text-align: right;">Enstitü Müdürü</p>

ÖZET

Bu çalışmada, ilk basamak olarak, daha önce sentezlenmiş olan, 1-konumuna bağlı fenilin *o*-, *m*- ve *p*- konumlarında bulunan Cl, Br, OH, NO₂ ve CH₃ süstitüentli ve TPF olarak adlandırılan süstitüentsiz formazan türevlerinin asitlik sabitleri ve pKa değerleri araştırıldı. 25 °C'de (\pm 0.1 °C) UV-görünür bölge spektroskopik yöntem aracılığıyla değerler saptandı. Çalışılan moleküllerin protonlanma ve deprotonasyon davranışları pH bölgesini de içeren süper bazik-süper asidik bölge aralığında araştırıldı (10N'lik KOH'tan %98'lik H₂SO₄'e kadarki aralık). Deneysel değerlerdeki λ_{\max} kaymaları göz önünde bulundurularak süstitüent etkisi de saptandı. İkinci basamak olarak, aynı bileşiklerin beş farklı çözücüde; DMSO, dimetilsülfoksit; CH₃OH, metanol; CHCl₃, kloroform; C₆H₆, benzen ve C₆H₁₄, *N*-heksanda, 25-35-45 °C'de (\pm 0.1 °C) UV-görünür bölge spektroskopik yöntem aracılığıyla azo-hidrazon dengesi saptandı.

Anahtar Kelimeler: Formazan, spektroskopi, asitlik sabiti, tautomer

SUMMARY

In this study, in the first step, we investigated the acidity constants and pK_a values of the formazans, named as TPF (no-substituent), and substituents Cl, Br, OH, NO_2 and CH_3 *o*, *m*, *p* positions on 1-phenyl ring were synthesized before. We determined by using UV–visible spectroscopic technique at 25 °C (± 0.1 °C). The protonation and deprotonation behaviors of the studied molecules were investigated in the range from the super basic to super acid region (i.e., 10 N KOH to % 98 H_2SO_4) including the pH region. The effect of substituents was also determined by considering λ_{max} shift for experimental values. In second step, we investigated azo-hydrozone balance of the same compounds in five different solvents, which are DMSO, dimethylsulfoxide; CH_3OH , methanol; CHCl_3 , chloroform; C_6H_6 , benzene and C_6H_{14} , *n*-hexane, by using UV-Visible spectra at 25-35-45 °C (± 0.1 °C).

Keywords: Formazan, spectroscopy, acidity constant, tautomer

TEŞEKKÜR

Bu konuyu doktora tezi olarak öneren ve çalışmalarımın her aşamasında önerileri ile beni yönlendiren hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK'e teşekkür ederim.

Çalışmış olduğum bileşiklerin kendisinin sentezlemiş olduğu ve paylaşmakta sakınca görmeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Habibe TEZCAN'a teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım olan ve ayrıca gönül birlikteliğiyle manevi desteklerini esirgemeyen İsmail Utku GÖK'e, Begüm HOŞTUT'a İlkay UYANUSTA'ya, Pelin TABAN'a ve arkadaşım Cihan İSPİR'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gelişimi sürecinde desteklerini gördüğüm canım aileme ve ailemden saydığım Pınar ORSAVAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ercan ÖZSOY

Eskişehir, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Formazanların Yapısı	3
2.2. Formazanların Renkleri	7
2.3. Formazanların Sentezi	8
2.4. Maddenin Proton Alma ve Verme Davranışları	14
2.4.1. Asit ve bazlar	14
2.4.1.1. Brønsted-Lowry asit-baz tanımı.....	14
2.4.2. Organik bileşiklerin asitlikleri ve bazlıkları	15
2.4.2.1. Elektronegativitenin ve atom boyutlarının	
asitliğe ve bazlığa etkileri	16
2.4.3. Asitliği ve bazlığı etkileyen yapısal etkenler	17
2.4.3.1. Rezonans veya mezomerik etkiler	17
2.4.3.2. İndüktif etkiler	18
2.4.3.3. Hidrojen bağlanması.....	19
2.4.3.4. Hibridizasyon etkileri	20
2.4.3.5. Sterik etkiler.....	21
2.4.4. Asitlik sabitleri ve asitlik fonksiyonları	22
2.4.4.1. Asitlik fonksiyonları.....	22
2.4.5. Aromatik moleküllerde süstitüent etkisi	26
2.4.5.1. Hammett eşitliği	27
2.4.5.2. Hammett eşitliğinin uygulanması	30

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa No</u>
2.4.6. Asitlik sabitlerinin önemi	31
2.4.7. Asitlik sabitlerinin kullanım alanları.....	32
2.4.8. Asitlik – Bazlık ölçümünde kullanılan deneysel yöntemler.....	33
2.4.8.1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi	33
2.4.8.2. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler	33
2.4.8.3. Ultraviyole – görünür bölge spektrofotometrik yöntem.....	34
2.5. Tautomerizm	39
2.5.1. Formazanların tautomerizmi	42
2.5.2. Tautomerik bir karışımda denge konumunu etkileyen dış etkenler	44
2.5.3. Tautomer belirleme ve hesaplama yöntemleri.....	45
3. ARAÇ-GEREÇ ve YÖNTEM.....	46
3.1. Araç ve Gereçler	46
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	46
3.1.2. Kullanılan cihazlar	46
3.2. Yöntem.....	47
3.2.1. Asitlik yöntemi	47
3.2.1.1. pH bölgesinde çalışma.....	47
3.2.1.2. %H ₂ SO ₄ bölgesindeki çalışma	49
3.2.1.3. KOH bölgesinde çalışma.....	51
3.2.2. Tautomer yöntemi.....	51
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
4.1. Çalışılan Bileşikler.....	53
4.2. Moleküllerin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi	56
4.2.1. TPF bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	56
4.2.1.1. Birinci protonlanma.....	56
4.2.1.2. İkinci protonlanma	58
4.2.1.3. Birinci proton verme	60
4.2.2. Diğer bileşiklerin proton alma ve verme davranışı.....	62
4.3. Moleküllerin Tautomer Dengesinin Hesaplanması.....	65

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa No</u>
4.3.1. TPF bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	65
4.3.2. TPF bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	67
4.3.3. TPF bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	69
4.3.4. 1 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	71
4.3.5. 1 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	73
4.3.6. 1 nolu bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	75
4.3.7. 2 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	77
4.3.8. 2 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	79
4.3.9. 2 nolu bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	81
4.3.10. 3 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	83
4.3.11. 3 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	85
4.3.12. 3 nolu bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	87
4.3.13. 4 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	89
4.3.14. 4 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	91
4.3.15. 4 nolu bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	93
4.3.16. 5 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	95
4.3.17. 5 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	97
4.3.18. 5 nolu bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	99
4.3.19. 6 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	101
4.3.20. 6 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	103
4.3.21. 6 nolu bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	105
4.3.22. 7 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	107
4.3.23. 7 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	109
4.3.24. 7 nolu bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	111
4.3.25. 8 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	113
4.3.26. 8 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	115
4.3.27. 8 nolu bileşiğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	117
4.3.28. 9 nolu bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	119
4.3.29. 9 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	121

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa No</u>
4.3.30. 9 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	123
4.3.31. 10 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	125
4.3.32. 10 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	127
4.3.33. 10 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	129
4.3.34. 11 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	131
4.3.35. 11 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	133
4.3.36. 11 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	135
4.3.37. 12 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	137
4.3.38. 12 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	139
4.3.39. 12 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	141
4.3.40. 13 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	143
4.3.41. 13 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	145
4.3.42. 13 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	147
4.3.44. 14 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	149
4.3.45. 14 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	151
4.3.46. 14 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	153
4.3.47. 15 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	155
4.3.48. 15 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	157
4.3.49. 15 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	159
5. TARTIŞMA.....	161
5.1. 1-Süstitüe Fenilformazan Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi	161
5.1.1. Proton alma mekanizması	163
5.1.2. Proton verme mekanizması.....	165
5.2. 1-Süstitüe Fenil 3,5-fenildiformazan Türevlerinin Tautomerik Dengelerinin Belirlenmesi	168
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	174

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 1-(2-karboksifenil)-5-fenil-3-(2-pridil)-formazan	3
2.2 Sembolik formazanların tautomerik dengesi	4
2.3 Şelat yapısı.....	4
2.4 Uyarılan bağların form değişim örneği.....	5
2.5 Formazan izomer çeşitleri.....	5
2.6 Trifenilformazanın form değişikliği	6
2.7 Formazan izomer dönüşümü.....	7
2.8 <i>N, N', N'', N'''</i> Tetrafenil-C, C'- <i>p</i> -fenilen diformazan	8
2.9 Kenetleme reaksiyonu.....	9
2.10 Benzaldehitfenilhidrazon eldesi.....	9
2.11 Yan ürün diazo amino benzen	10
2.12 Diazonyum katyonunun oluşum mekanizması	11
2.13 Aldehidrazona indüktif ve mezomerik etkiyle H'lerin asitleşmesi	12
2.14 Formazan eldesi	12
2.15 Molekül içi H-bağlanması	19
2.16 Fenil türevi maddeler için ρ değerleri.....	27
2.17 Benzoik asitin iyonizasyonu	29
2.18 Sübstitüe benzoik asit	31
2.19 H_x-H_0 grafiği.....	38
2.20 Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri	39
2.21 Aseton molekülünün keto enol tautomerizmi	40
2.22 Annular ve yan zincir tautomerizminin örneklendirilmesi	40
2.23 Prototropik tautomerizm türleri	41
2.24 Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri.....	42
2.25 Şelat ve non-şelat formazan yapıların birbiri arasında çevrilimi	43
2.25 1,5-di-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)formazan	44
2.26 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin, 6-kloro-4-metil-2-pridinon tautomerizmi	44
3.1 Absorbans-dalga boyuna karşı çizilen bir UV-Görünür bölge spektrumu	48

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.2 1-(o-klorofenil)-3,5-difenilformazan ϵ_{maks} -pH grafiği.....	48
3.3 1-(o-klorofenil)-3,5-difenilformazan logI-pH grafiği.....	49
4.1 Çalışılan 1-süstitüe fenil 3,5-difenilformazanların bileşikleri.....	54
4.2 TPF bileşiğinin pH=1(iyonik) ve 7(nötr)'deki UV-Görünür bölge spektroskopisi.....	56
4.3 TPF bileşiğinin birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (410 nm).....	57
4.4 TPF bileşiğinin birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (410 nm).....	57
4.5 TPF bileşiğinin pH= 7(nötr) ve %98 H ₂ SO ₄ (iyonik)'teki UV-Görünür bölge Spektroskopisi.....	58
4.6 TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (410 nm).....	59
4.7 TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (410 nm).....	59
4.8 TPF bileşiğinin pH= 7(nötr) ve 13(iyonik)'teki UV-Görünür bölge spektroskopisi.....	60
4.9 TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (410 nm).....	61
4.10 TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (410 nm).....	61
4.11 Konsantrasyonu 4.10 ⁻⁵ olan TPF bileşiğine 25°C'de nötr -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi.....	65
4.12 Konsantrasyonu 4.10 ⁻⁵ olan TPF bileşiğine 25°C'de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi.....	65
4.13 Konsantrasyonu 4.10 ⁻⁵ olan TPF bileşiğine 25°C'de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi.....	66
4.14 Konsantrasyonu 4.10 ⁻⁵ olan TPF bileşiğine 35°C'de nötr -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi.....	67
4.15 Konsantrasyonu 4.10 ⁻⁵ olan TPF bileşiğine 35°C'de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi.....	67
4.16 Konsantrasyonu 4.10 ⁻⁵ olan TPF bileşiğine 35°C'de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.17 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan TPF bileşiğine 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	69
4.18 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan TPF bileşiğine 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	69
4.19 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan TPF bileşiğine 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	70
4.20 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	71
4.21 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	71
4.22 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	72
4.23 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	73
4.24 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	73
4.25 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	74
4.26 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	75
4.27 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	75
4.28 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	76
4.29 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	77
4.30 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	77
4.31 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	78
4.32 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	79
4.33 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	79

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.34 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	80
4.35 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	81
4.36 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	81
4.37 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	82
4.38 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	83
4.39 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	83
4.40 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	84
4.41 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	85
4.42 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	85
4.43 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	86
4.44 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	87
4.45 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	87
4.46 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	88
4.47 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	89
4.48 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	89
4.49 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	90
4.50 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	91

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.51 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	91
4.52 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 35°C’de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	92
4.53 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	93
4.54 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	93
4.55 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 45°C’de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	94
4.56 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	95
4.57 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	95
4.58 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 25°C’de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	96
4.59 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	97
4.60 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	97
4.61 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 35°C’de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	98
4.62 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	99
4.63 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	99
4.64 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 45°C’de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	100
4.65 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	101
4.66 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	101
4.67 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 25°C’de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	102

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.68 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	103
4.69 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	103
4.70 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	104
4.71 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	105
4.72 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	105
4.73 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	106
4.74 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	107
4.75 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	107
4.76 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	108
4.77 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	109
4.78 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	109
4.79 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	110
4.80 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	111
4.81 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	111
4.82 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	112
4.83 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	113
4.84 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	113

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.85 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	114
4.86 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	115
4.87 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan TPF bileşiğine 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	115
4.88 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	116
4.89 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	117
4.90 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	117
4.91 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	118
4.92 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	119
4.93 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	119
4.94 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	120
4.95 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	121
4.96 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	121
4.97 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	122
4.98 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	123
4.99 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	123
4.100 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	124
4.101 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	125

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.102 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	125
4.103 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	126
4.104 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	127
4.105 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	127
4.106 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	128
4.107 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	129
4.108 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	129
4.109 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	130
4.110 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	131
4.111 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	131
4.112 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	132
4.113 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	133
4.114 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	133
4.115 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	134
4.116 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	135
4.117 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	135
4.118 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	136

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.119 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	137
4.120 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	137
4.121 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	138
4.122 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	139
4.123 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	139
4.124 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	140
4.125 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	141
4.126 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	141
4.127 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	142
4.128 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	143
4.129 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	143
4.130 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	144
4.131 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	145
4.132 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	145
4.133 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	146
4.134 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	147
4.135 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	147

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.136 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	148
4.137 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	149
4.138 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	149
4.139 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	150
4.140 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	151
4.141 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	151
4.142 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	152
4.143 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	153
4.144 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 45°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	153
4.145 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	154
4.146 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 25°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	155
4.147 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 25°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	155
4.148 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	156
4.149 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 35°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	157
4.150 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 35°C 'de asidik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	157
4.151 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	158
4.152 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 45°C 'de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 –n Hekzan – CHCl_3 etkisi	159

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.153 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	159
4.154 Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 45°C’de bazik -DMSO –MeOH –C ₆ H ₆ –n Hekzan –CHCl ₃ etkisi	160
5.1 Çalışılan 1-süstitüe fenil 3,5-difenilformazanların olası protonlanma yerleri.....	162
5.2 Çalışılan 1-süstitüe fenil 3,5-difenilformazanların olası proton verme yerleri.....	163

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Organik kimyada indüktif etki gösteren (I^+ ve I^-) gruplar	18
2.2 Bazı süstitüentler için süstitüent sabitleri	28
4.1 Çalışılan formazan bileşikleri	53
4.2 TPF bileşiğinin birinci proton alma asitlik sabiti için pH , ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (410 nm)	56
4.3 TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH , ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (410 nm)	58
4.4 TPF bileşiğinin birinci proton verme asitlik sabiti için pH , ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (498 nm)	60
4.5 Çalışılan bileşiklerin UV-Görünür Bölge ve proton alma değerleri.....	63
4.6 Çalışılan bileşiklerin UV-Görünür Bölge ve proton verme değerleri	64
4.7 TPF bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	66
4.8 TPF bileşiğinin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	66
4.9 TPF bileşiğinin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	68
4.10 TPF bileşiğinin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	68
4.11 TPF bileşiğinin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	70
4.12 TPF bileşiğinin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	70
4.13 1 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	72
4.14 1 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	72
4.15 1 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	74
4.16 1 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	74
4.17 1 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	76
4.18 1 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	76
4.19 2 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	78
4.20 2 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	78
4.21 2 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	80
4.22 2 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	80
4.23 2 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri.....	82

ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.24 2 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	82
4.25 3 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	84
4.26 3 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	84
4.27 3 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	86
4.28 3 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	86
4.29 3 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	88
4.30 3 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	88
4.31 4 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	90
4.32 4 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	90
4.33 4 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	92
4.34 4 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	92
4.35 4 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	94
4.36 4 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	94
4.37 5 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	96
4.38 5 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	96
4.39 5 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	98
4.40 5 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	98
4.41 5 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	100
4.42 5 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	100
4.43 6 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	102
4.44 6 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	102
4.45 6 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	104
4.46 6 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	104
4.47 6 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	106
4.48 6 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	106
4.49 7 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	108
4.50 7 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	108

ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.51 7 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	110
4.52 7 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	110
4.53 7 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	112
4.54 7 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	112
4.55 8 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	114
4.56 8 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	114
4.57 8 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	116
4.58 8 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	116
4.59 8 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	118
4.60 8 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	118
4.61 9 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	120
4.62 9 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	120
4.63 9 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	122
4.64 9 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	122
4.65 9 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	124
4.66 9 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	124
4.67 10 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	126
4.68 10 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	126
4.69 10 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	128
4.70 10 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	128
4.71 10 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	130
4.72 10 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	130
4.73 11 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	132
4.74 11 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	132
4.75 11 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	134
4.76 11 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	134
4.77 11 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	136

ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.78 11 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	136
4.79 12 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	138
4.80 12 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	138
4.81 12 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	140
4.82 12 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	140
4.83 12 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	142
4.84 12 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	142
4.85 13 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	144
4.86 13 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	144
4.87 13 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	146
4.88 13 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	146
4.89 13 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	148
4.90 13 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	148
4.91 14 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	150
4.92 14 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	150
4.93 14 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	152
4.94 14 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	152
4.95 14 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	154
4.96 14 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	154
4.97 15 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	156
4.98 15 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi.....	156
4.99 15 nolu bileşiğin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	158
4.100 15 nolu bileşiğin 35°C’de azo-hidrazon dengesi.....	158
4.101 15 nolu bileşiğin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri.....	160
4.102 15 nolu bileşiğin 45°C’de azo-hidrazon dengesi.....	160

1. GİRİŞ

Formazanlar $\text{—N=N—C} \begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array} \text{=N—N—}$ zinciri içeren bileşiklerdir. İlk aromatik formazan örnekleri 1892 yılında sentezlenmiş ve “formazil bileşikleri” olarak adlandırılmıştır. Formazanlardaki ($\text{—N}^1 = \text{N}^2 - \text{C}^3 = \text{N}^4 - \text{N}^5 \text{H—}$) grubuna, “azohidrazon” da denir. Formazan iskeletinin 1,3,5- konumlarına farklı alifatik veya aromatik sübstitüentlerin bağlanmasıyla çok sayıda yeni formazan bileşikleri elde etmek mümkün olmuştur.

Formazanlar, koyu renkli bileşiklerdir. Renkleri turuncu-kırmızı-erguvan arasında değişir. Formazanlar, hem zayıf asit hem de zayıf baz özelliği gösterirler Çünkü yapıdaki NH protonları, π bağlarının etkisiyle kısmen asidik karakter kazanmıştır; öte yandan NR gruplarının azotu kısmi bazik karakter taşır. Formazanların yapısındaki π elektron sistemindeki rezonans, asidik ve bazik karakteri teşvik eder.

Formazan kimyası, 1940’larda biyokimya ve histolojide yükseltgenme-indirgenme olaylarında formazanlardan elde edilen tetrazolyum tuzlarının kullanılmasına kadar hızlı bir gelişme göstermemiştir. Formazanların “canlılığın test ayırıcı” olduğunun saptanması, bu bileşiğin önemini artırmıştır. Ayrıca formazanların boya, kompleks oluşturma reaksiyonlarında ligand, ve analitik reaktif olarak kullanılabilirliğinin tespiti, formazan kimyasının gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır.

Formazanlar genel olarak ağır metallerle koyu renkli ve suda güç çözünen kompleksler oluştururlar. Boyar madde olarak önemleri, ilk olarak 1946’da Ciba’nın aldığı bir patentten sonra anlaşılmıştır. Bu tarihten sonra, hem formazanlar hem de bunların metallerle oluşturdukları kompleks bileşikler, tekstil elyaf boyamacılığında önemli bir yer edinmiştir (Gökçe, 2004).

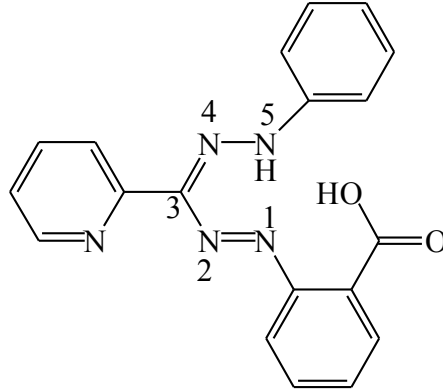
Bu çalışmanın amacı; ilk basamak olarak, H. Tezcan tarafından daha önce sentezlenmiş olan (-N=N-) konumundaki fenil halkasına *orto*, *meta*, *para* konumlarında bağlı olan -Cl, -Br, -CH₃, -NO₂ ve -OH substitüentli formazan moleküllerinin asitlik sabiti (pK_a) değerleri 25 °C'de (± 0.1 °C) UV-Görünür Bölge spektroskopi cihazıyla hesaplamaktır. Ayrıca, deneysel değerler doğrultusunda λ_{max}'lardaki kaymalar göz önünde tutularak substitüent etkisini incelemektir. İkinci basamak olarak, beş farklı çözücü içerisinde (DMSO, dimetilsulfoksit; CH₃OH, metanol; CHCl₃, kloroform; C₆H₆, benzen ve C₆H₁₄, *n*-heksan), değişik sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C (± 0.1 °C)) ve değişik ortamlarda (nötr, asidik ve bazik) bileşiklerin azo-hidrozon tautomerik dengesini aydınlatmaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Formazanların Yapısı

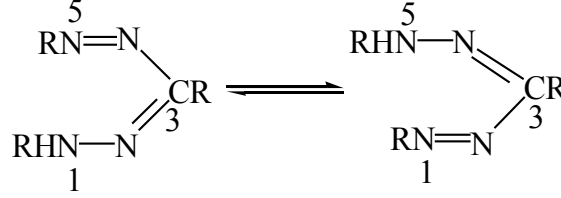
İlk örnekleri Van Pechmann ve Bamberger tarafından sentezlenen ve o zaman “formazil bileşikleri” olarak adlandırılan formazanlar, bir sınıf olarak, azohidrazon grubu ($-N^1 = N^2 - C^3 = N^4 - N^5H-$) taşıyan bileşiklerdir (Nineham, 1954).

Bu bileşiklerde süstitüentlerin yerleri, süstitüent adından önce ya N, N', C harfleri kullanılarak ya da formazan iskelet formülünün beş atomuna verilen numaralarla belirtilir. Şekil 2.1. de *N*-(2-karboksifenil)-*N'*-fenil-C-(2-ridil)-formazan veya 1-(2-karboksifenil)-5-fenil-3-(2-ridil)-formazan şeklinde adlandırılması görülmektedir (Nineham, 1954).



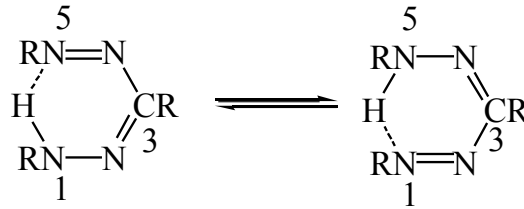
Şekil 2.1. 1-(2-karboksifenil)-5-fenil-3-(2-ridil)-formazan

Formazanlarda tautomerizm ve hidrojen bağının durumu ile ilgili yapılan çalışmada, bağlı gruplar için R kısaltması kullanılarak, tautomerik çifti Şekil 2.2.'deki gibi genel formülle göstermişlerdir (Hunter ve Roberts, 1941).



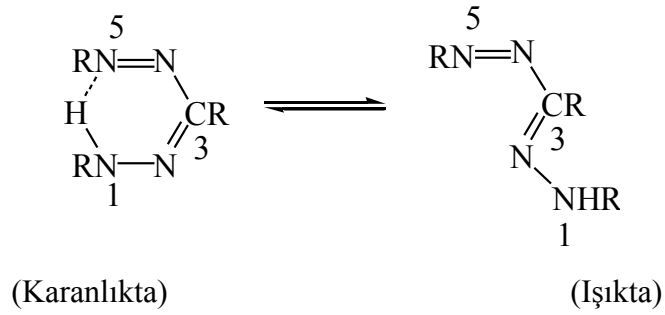
Şekil 2.2. Sembolik formazanların tautomerik dengesi

Birbirinin tautomeri olan bu iki formun, karşılıklı dönüşümü kolay olduğu için, erime noktası ve çözünürlük gibi bazı özellikleri ayrı ayrı tespit edilmiştir. Hunter ve Roberts, formazan zincirindeki hidrojen atomunun, Şekil 2.3.'deki gibi bir hidrojen köprüsüyle “şelat” yapısını oluşturduğunu fark etmişlerdir (Nineham, 1954).



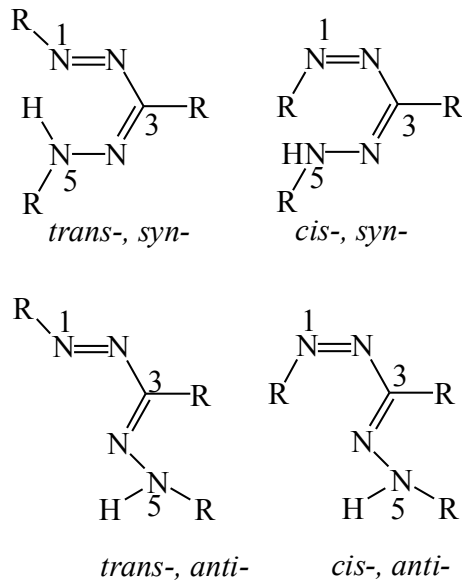
Şekil 2.3. Şelat yapı

Öte yandan formazanlarda etkin bir rezonansın varlığı, absorpsiyon spektrumlarının ve X-ışını difraktogramlarının incelenmesinden anlaşılmıştır (Kuhn ve Jerchel, 1941). Formazanlar ışıkta Şekil 2.4.'teki gibi stereoizomer formlara dönüşürler ki oluşan yeni formun hidrojen köprüsü yapma olasılığı yoktur. Ancak karanlıkta, bileşik orijinal haline dönüşür (Nineham, 1954).



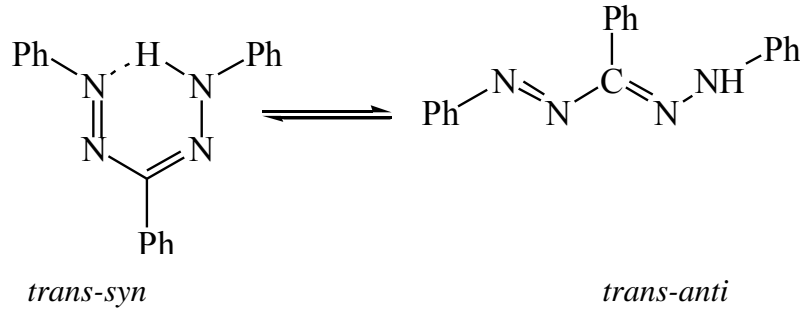
Şekil 2.4 Uyarılan bağların form değişim örneği

Trifenilformazanın iki izomerini bulunmaktadır. Trifenilformazan, ışığa maruz bırakıldığında kırmızı izomer, sarı izomere dönüşmüş, karanlıkta ise tekrar kırmızı izomer elde edilmiştir (Hausser vd., 1949). Bu durumu *cis-*, *trans-* izomerisi ile açıklanmıştır ve formazan molekülleri için Şekil 2.5'deki gibi dört geometrik izomeriyi (stereoizomeri) önermişlerdir (Nineham, 1954). Bu izomerler N=N bağına göre *cis-* ve *trans-*, C=N- bağına göre ise *syn-* ve *anti-* ön ekleri ile adlandırılır:



Şekil 2.5 Formazan izomer çeşitleri

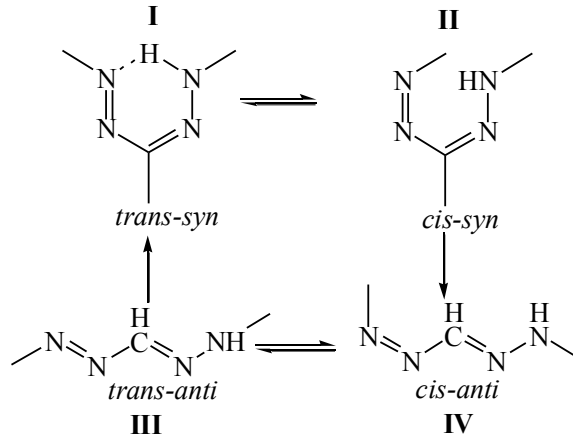
Şekil 2.6'da trifenilformazanın benzendeki çözeltisi UV-Görünür ışığa maruz bırakıldığında şelat yapılı ve kırmızı renkli *trans-syn* formu ($\lambda_{\max}=495$ nm), tersinir bir şekilde sarı renkli *trans-anti* izomer formuna ($\lambda_{\max}=406$ nm) dönüşür.



Şekil 2.6. Trifenilformazanın form değişikliği

Bu dönüşüm trifenilformazan türevleri için de gözlenmiş formazanların UV-Görünür ışınla etkileştiğinde kırmızıdan sarıya döndüğünü, karanlıkta da bunun tersi olduğunu ileri sürülmüştür.

Şekil 2.7.'de gösterilen geometrik izomerler arası dönüşümlerin bir sonucu olan hidrojen bağı köprülü şelat yapısının açılıp kapanmasını da içine aldığı kabul edilmiştir (Nineham, 1954).



Şekil 2.7. Formazan izomer dönüşümü

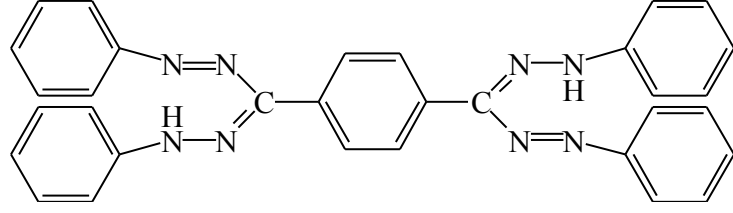
Formazanlar için bir çok konformasyon olsa da minimum enerji *Trans-Syn-s-Cis* (TSSC) konformasyonunda elde edilmiştir (Buemi, et al., 1998; King and Murrin, 2004).

Bu mekanizma, bilinen bileşiklerin farklı izomerlerinin absorpsiyon spektrumlarındaki farklılıklar kullanılarak ispat edilmiştir. Bu ispata göre (I → II) dönüşümü, -N=N- bağının *trans-* formdan *cis-* forma dönüşümünü içerir. (II → IV) dönüşümünde ise, şelat yapı bozulur (Nineham, 1954; Lewis and Sandorfy, 1982).

2.2. Formazanların Renkleri

Formazanlar genellikle kırmızı renkli bileşiklerdir. Bununla birlikte, farklı çıkış maddeleri veya yeni sübstitüentlerin bağlanması ile mavi-mavi siyah renk aralığında formazanlar sentezlenmek istenmiştir.

Değişik renkte bileşikler elde etmek için önce yeni diformazanlar (Jerchel ve Fischer, 1949), sonra di- ve triformazanlar sentezlenmiştir (Kuhn vd., 1966). Ancak bunların renkleri de kırmızı olmuştur.



Şekil 2.8. N, N', N'', N''' Tetrafenil-C, C'-*p*-fenilen diformazan

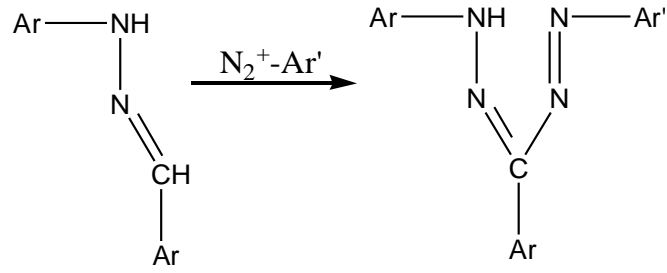
Kenetleme bileşeni olarak aminokinolin, aminotiyazol, aminokarbazol veya dehidro-tiyo-*p*-toluidin gibi heteroaromatik aminlerin kullanılması da yeni boya tonu sağlayamamıştır (Gick and Ried, 1953).

Primidin sınıfı ile elde edilen formazanlarla da renk çeşitliliği sağlanamamıştır (Ludolphi, 1951).

Sonunda, Gick ve Ried benzaldehytfenilhidrazon ve *o*-dianisidinden mavi-eflatun renkte bir formazan sentezlemişlerdir. Daha sonraki çalışmalarında heteroaromatik aldehitlerden elde edilen bazı fenilhidrazonları *o*-anisidin ile kenetlemiş ve mavi renkte diformazanlar sentezlemeyi başarmışlardır.

2.3. Formazanların Sentezi

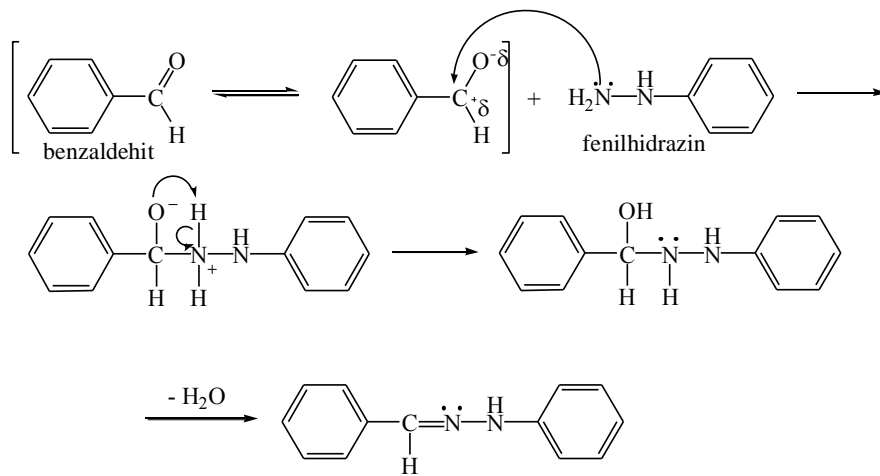
Aromatik formazanların sentezi için en yaygın şekilde kullanılan yöntem, bazik ortamda sübstitüe-aril-diazonyum tuzlarının aril-hidrazonları ile kenetlenmeleridir. Ried, aril veya hetaril diazonyum tuzlarını çeşitli hidrazonlara kenetleyerek, formazanları sentezlemiştir (Nineham, 1954).



Şekil 2.9. Kenetleme reaksiyonu

Sentez, karbonil kondenzasyonu, diazolama ve kenetleme olmak üzere üç aşamada tamamlanır.

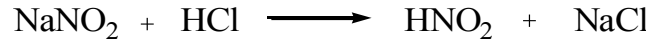
Karbonil Kondenzasyonu: Bilindiği gibi karbonil karbonu indüktif ve mezomerik etkiler nedeniyle nispeten pozitiftir fenil hidrazin ise NH_2 azotunun bağ oluşturmaya elektronları nedeniyle çekirdek seven (nükleofil) durumundadır. Bu nedenle iki madde etkin bir şekilde birleşirler. NH_2 azotunun elektronları karbonil karbonunun oktet boşluğunu doldurur. Gelişen olay dizisi Şekil 2.10'daki gibi gösterilebilir.



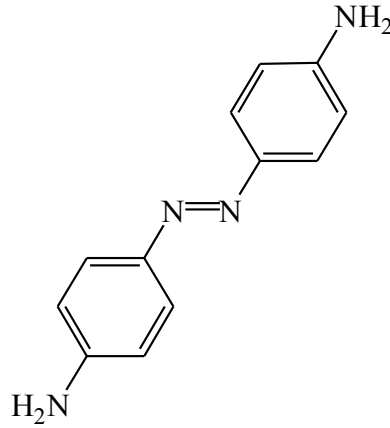
Şekil 2.10. Benzaldehitfenilhidrazon eldesi

Tepkime nükleofilik katılma-ayrılma Şeklinde yürüyen bir kondenzasyon olayıdır.

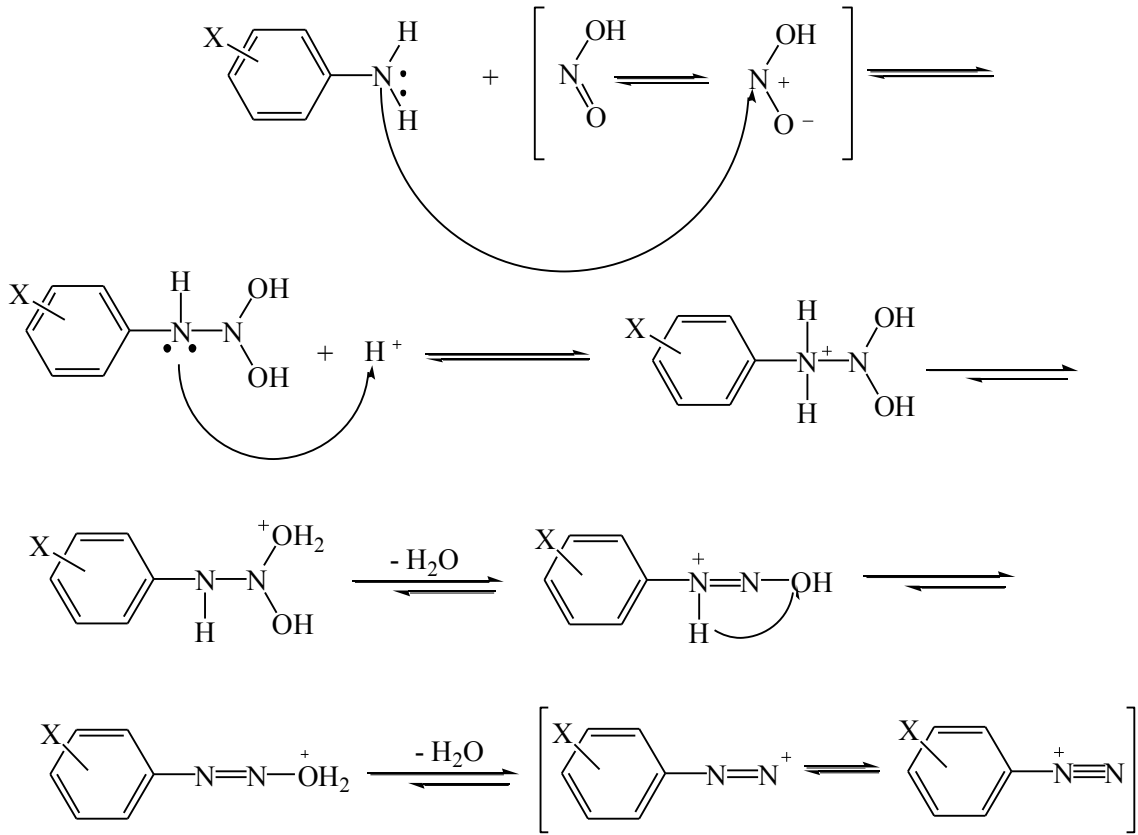
Diazolama: Aromatik diazolama yöntemi ile sentezlenirse, anilin ve sübstitüe anilinler diazolanarak ilgili diazonyum tuzları elde edilebilir. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.12.'deki gibidir. Tepkime asidik ortamda çok hızlı ve ekzotermik olarak gerçekleşir.



Nitröz asit oluŐumundan sonra ortamın asitliği diazonyum tuzunun kararlılığı için önemlidir. Aksi halde ortamda diazonyum tuzu deđiŐmemiŐ anilinle reaksiyona girerek diazo amino benzen oluşur.

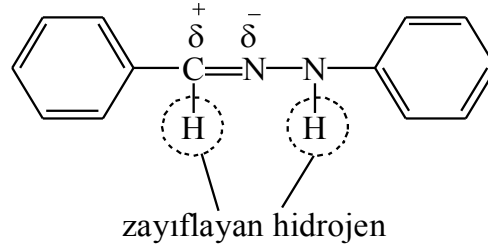


Şekil 2.11. Yan rn diazo amino benzen



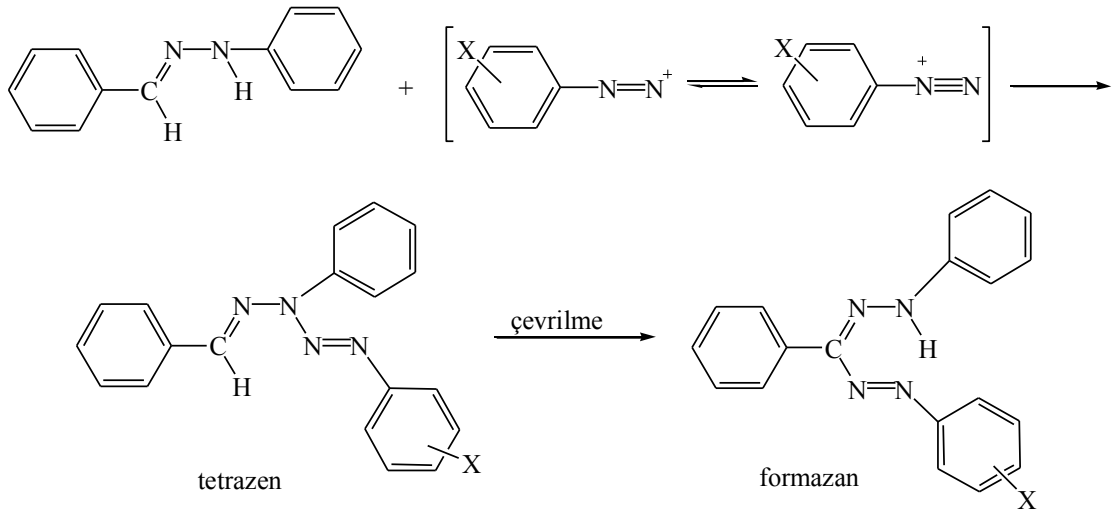
Şekil 2.12. Diazonyum katyonunun oluşum mekanizması

Kenetleme: Aslında kenetleme tepkimeleri, diazonyum bileşiklerinin elektron verici atom veya gruplarla etkinleştirilmiş aromatik halka ile azot kaybetmeden bağlanarak azo bileşiklerini oluşturmasıdır. Şekil 2.12.'de de görüldüğü üzere aldehidrazonun aldehit karbonu imin azotunun ($-C=N-$) ve fenil halkasının indüktif ve mezomerik etkileriyle pozitifleşmiştir. Bu nedenle bu karbona bağlı hidrojen zayıflamıştır. Ancak imin azotundaki hidrojen de aynı nedenlerle zayıflamıştır.



Şekil 2.13. Aldehidrazona indüktif ve mezomerik etkiyle H'lerin asitleşmesi

Aldehidrazon, diazonyum kationu ile etkileştirildiğinde imin azotundaki hidrojen üzerinden kenetlenerek tetrazen verir ve hemen molekül içi bir çevrilme ile formazana dönüşür. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.14.'deki gibidir.



Şekil 2.14. Formazan eldesi

Nükleofilik katılma-ayırılma şeklinde yürüyen karbonil kondenzasyonu aromatik diazolama ve kenetleme reaksiyonları kullanılarak sonuca varılır.

Diazolama sırasında çözeltinin pH'sı 2 civarında olmalıdır. Bu durum aşağıdaki nedenlerden dolayı gereklidir:

- 1- Yüksek pH değerlerinde amonyum iyonu ile amin arasındaki denge amin yönüne doğru gerçekleşir. Bu nedenle amin bileşiği, özellikle karboksil ve sülfü grupları içermiyorsa, suda daha az çözünür.
- 2- Hidrojen iyonu derişimi düşük olduğu zaman, oluşan diazonyum bileşiği henüz reaksiyona girmemiş olan amin bileşiği ile diazoamino bileşiğini oluşturur. Ayrıca sodyum nitritin aşırısı kullanılmamalıdır. Çünkü nitritin aşırısı diazonyum tuzunun kararlılığı üzerine olumsuz etki yapar.

Nitröz asidinin düşük sıcaklıkta çözünürlüğünün daha fazla olması ve mineral asitli ortamda, zehirli azot oksitleri açığa çıkma olasılığının, soğukta daha az olması sebebiyle diazolama işlemi 0 ile -5°C arasındaki sıcaklıklarda yapılır. Ayrıca, bu sıcaklıklarda diazonyum bileşikleri daha kararlıdır (Erdik, 1987).

Formazanların kullanım alanlarının oldukça geniş bir yelpazeye sahip olması, sentezleri ile ilgili farklı çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Trifenilformazanı yüksek verimle elde edebilmek için, arildiazonyum tuzları ile arilaldehit arilhidrazonların kenetlenmesinde faz transfer katalizörü kullanılmıştır (Katrutzky vd., 1995). Bis diazonyum tuzları ile siyanoasetik asidi kenetleyerek, taç yapıllı makrosiklik siyano formazanları sentezlenmiştir (Abbas, 1998).

Yapılan bir çalışmada 1-süstitüeli fenil 3,5-difenil formazanları *-orto*, *-meta* ve *-para* konumlarının her üçünü de sentezlenip, bu bileşiklerin yapılarını hem IR hem de UV-Görünür bölge spektroskopisiyle aydınlatmaya çalışılmış ve deneysel sonuçlarını teorik çalışmalarıyla desteklenmiştir (Tezcan ve Tokay, 2010).

Bazı çift süstitüeli formazanların yapılarını UV-Görünür bölge spektroskopisi, IR, ¹H NMR ve GC Kütle yöntemleriyle aydınlatılmış, süstitüentlerin elektron verici ve elektron çekici olmalarına göre etkilerini incelenmiştir (Tezcan, 2008).

Bazı 3-sübstitüentli formazanların spektral özelliklerine süstitüentlerin etkisini UV-Görünür bölge spektroskopisiyle incelenmiş ve Hammett süstitüent katsayılarıyla süstitüent etkisi arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir (Tezcan ve Özkan, 2003).

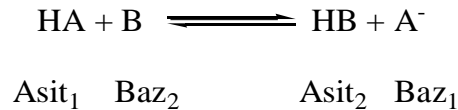
2.4. Maddelerin Proton Alma ve Verme Davranışları

2.4.1. Asitler ve bazlar

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 önemli tanımlardan ziyade üzerinde çalıştığımız Brønsted-Lowry asit-baz tanımının incelenmesinde yarar vardır.

2.4.1.1. 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 nötrleşme, bir asitten bir baza proton aktarımı olayıdır.

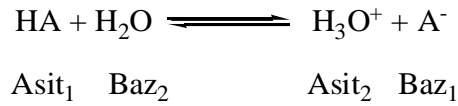


Bu denge tepkimesinde HA asidi, B ise bazı göstermektedir. Geri tepkime düşünüldüğünde HB⁺ 'nın bir asit, A⁻ 'nin bir baz olduğu kolaylıkla görülür. Tepkimede HA ile A⁻ arasındaki fark yalnızca protonlanmış olma veya olmamadır. Aynı maddenin

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 asidin sudaki iyonlaşması,



denge denkleminde göre olur. Burada HA asiti, suyun H₃O⁺ asidi ile yarışmaktadır. HA asidi hidronyum iyonundan daha kuvvetli ise, denge H₃O⁺ oluşması yönünde ilerler ve asidin tümü iyonlaşır.

2.4.2. Organik bileşiklerin asitlikleri ve bazlıkları

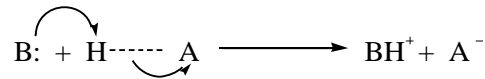
Günümüzde geniş kapsamlı bir organik kimya bilgi birikiminin oluşmasında ve bu dalda yoğun bilimsel çalışmaların sürdürülmesinde, modern elektronik teorilerin katkısı çok büyüktür. Modern elektronik teorilerin yardımı ile organik kimyaya ilişkin bir çok alanda reaktivite ile moleküler yapı arasında korelasyon 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.

2.4.2.1. 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. 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 söyleyebiliriz.



Örnek:

Molekül	: H-F	HO-H	H ₂ N-H	H ₃ C-H
pK _a	: 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, H₂S sudan daha asidiktir. Benzer şekilde alkollere kıyasla tiyoller daha asidiktir.

Molekül:	HS-H	HO-H	CH ₃ CH ₂ S-H	CH ₃ CH ₂ O-H
pK _a :	7	15,7	10,6	16

Bu durumun hidrojenin bağlı olduğu atomun büyüklüğünde veya farklı bir ifade ile polarizabilite yatkınlığının 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.

2.4.3. Asitliği ve bazlığı etkileyen yapısal etkenler

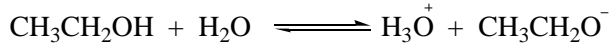
Temel yapıya bağlı olan gruptaki atomların konumları, özellikleri ve düzenlenmeleri asitliği ve bazlığı etkileyen temel etkenlerdir. Bu etkenler “yapısal etkenler olarak” bilinir. Asitliği ve bazlığı etkileyen temel yapısal etkenler beş ana sınıfta yer alırlar.

- 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.

2.4.3.1. 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 bazların kararlılıklarını farklı olmasından kaynaklanır. Etoksi anyonun kararlılığını sağlayan özel bir etkenin olmamasına karşın, etanoat anyonun rezonans kararlılığı vardır.

2.4.3.2. 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

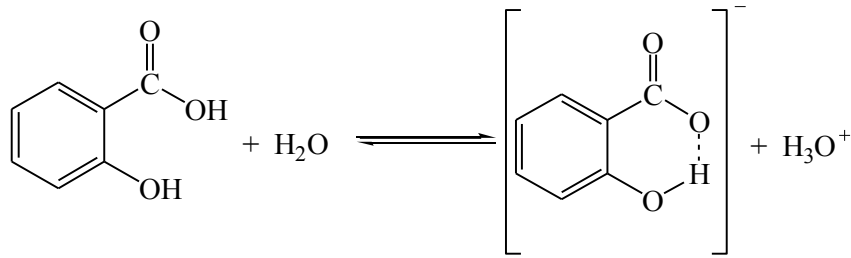
I^+	I^-
-NH ₂	-NO ₂
-OCH ₃	Cl ($I^- > M^+$)
-OCH ₂ CH ₃	Br ($I^- > M^+$)
-CH ₃	
-CH ₂ CH ₃	
-C(CH ₃) ₃	

İndüktif olarak elektron çeken gruplar (I^-) asitliği arttırlarken bazlığı da 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 arttırlar. Bu etki asitlik açısından düşünüldüğünde, elektron iten (I^+) grup oluşan anyonun elektron yoğunluğunu daha da artıracaktır, 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 bazlığı da artacaktır.

2.4.3.3. Hidrojen bağlanması

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



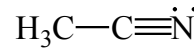
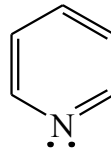
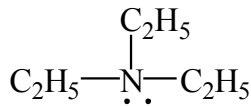
Şekil 2.15. Molekül içi H-bağlanması

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.

2.4.3.4. 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 piridin ve nitrillerin bazlıklarını kıyaslayalım,



pK_b :

3.12

8,8

24

sp^3 hibritleşmesi

sp^2 hibritleşmesi

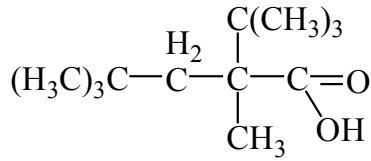
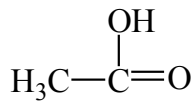
sp hibritleşmesi

verilen pK_b değerlerinden anlaşılacağı gibi en bazik olan sp^3 hibritleşmiş üçüncül amin iken en az baziklik sp hibritleşmiş nitrildir. Asitlik açısından düşünüldüğünde en fazla asitliği sp hibritleşmiş nitrilde, en az asitliğin ise, sp^3 hibritleşmiş üçüncül aminde olduğunu söyleyebiliriz.

2.4.3.5. 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.



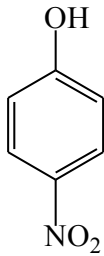
$pK_a:$ 5,7

%50 H₂O, %50 CH₃OH

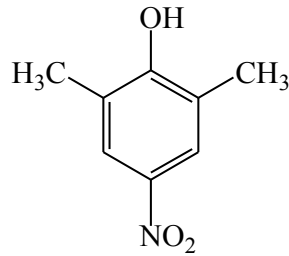
7,0

%50 H₂O, %50 CH₃OH

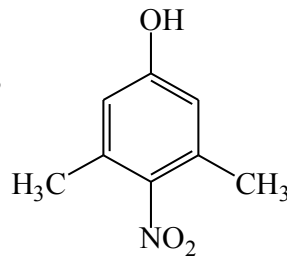
Sterik etkinin asit ve bazların kuvvetlerini etkilemelerinin bir diğer dolaylı yolu da rezonansı engellemeleridir (Öğretir ve Demirayak, 1985; Zor, 1988).



$pK_a:$ 7,14



7,20



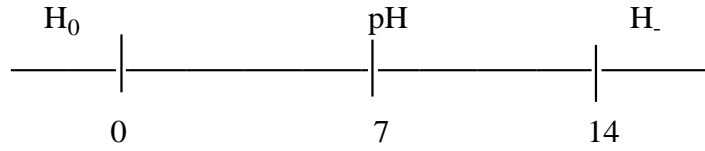
8,20

2.4.4. Asitlik sabitleri ve asitlik fonksiyonları

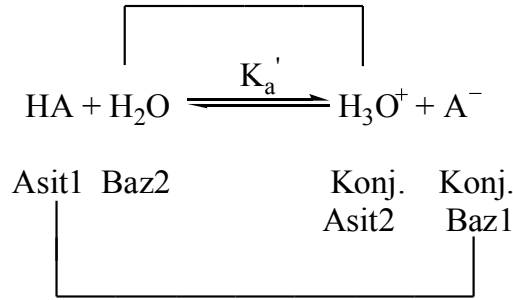
Asitlik sabitleri, çözeltilerdeki maddelerin proton kaybetme veya kazanma eğilimlerini belirtir. Bir asit veya bazın kuvvetinin ölçüsünü ifade eden asitlik sabiti " K_a " veya bu sabitin eksi logaritması " pK_a " ile tanımlanır.

2.4.4.1. Asitlik fonksiyonları

Seyreltik çözeltilerde asitlik ölçüsü olarak kullanılan pH değerleri, sıfır ile on dört 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_0 ve H_- fonksiyonlarıdır.



H_0 fonksiyonu üzerinde ilk çalışmayı Hammett ve Deyrup yapmışlardır (1923). 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.



$$K_a' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad (2.1)$$

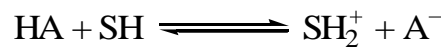
Suyun baz görevini üstlenen bileşik olmasının yanı sıra, aynı zamanda çözücü olması söz konusudur. Bu nedenle suyun derişiminin (55,5 M) sabit kaldığını varsaymak çok gerçekçi bir varsayım olacaktır. Buna göre bir organik bileşimin asitlik sabiti K_a , ayrışmaya ilişkin denge sabiti suyun derişimini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

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

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

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (2.3)$$

Bir aside ilişkin $\text{p}K_a$ 'nın sayısal değeri ne kadar küçük ise asitlik o kadar fazladır. HA'yı asit, SH'yı ise çözücü olarak alırsak;



$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{HA}}} \quad (2.4)$$

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

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

$$K_a = a_{SH_2^+} \frac{[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}} \quad (2.5)$$

elde edilir. Eşitlik 2.5 de

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

olarak alınır 2.6 eşitliği,

$$K_a = H_x \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7 halini alır. H_x bir asitlik fonksiyonudur.

Seyreltik çözeltilerde aktiflik sabiti bire eşit alınabilir. Bu durumda (2.5) eşitliği, $[SH_2^+] = [H^+]$ alınarak,

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

Eşitlik 2.8 şekline gelir.

Eşitlik 2.8'in logaritması alınarak düzenlenirse,

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

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

pH = H₀ alınır,

$$pK_a = H_0 + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (2.11)$$

şeklini alır.

pK_a değeri bilinen *p*-nitroanilin 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 H₀ değerlerini veren çözeltilerde [HA] / [A⁻] oranlarının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Kuvvetli bazik bölgedeki asitlik fonksiyonu H₀ değerlerinin elde edilmesi için indikatör olarak indoller ve fluorenler kullanılmıştır (Rochester, et al., 1971).

Eşitlik 2.11'e göre log [HA] / [A⁻] ile H₀ arasında çizilen grafiğin eğimi birdir. [HA] = [A⁻] olan noktada pK_a = H₀ 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 H₀ arasında;

$$H_x = m \cdot H_0 \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12 şeklinde bir ilişkinin bulunduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının H₀ = 0 noktasından geçtiğini saptamıştır. Bu yüzden Hammett bazı dışında kalan bazıları, log [HA] / [A⁻] değerlerine karşı çizilen H₀ grafiğinde; log [HA] / [A⁻] = 0 değerleri pK_a yerine yarı protonlanma değerleri verilir. Bu, H₀^{1/2} ile gösterilir.

Buna göre pK_a değeri Eşitlik 2.13 ile hesaplanabilir.

$$pK_a = m \cdot H_o^{1/2} \quad (2.13)$$

Bu çalışmada kullanılan H₂SO₄ çözeltilerinin H_o değerleri, literatürde ve el kitaplarında verilen % H₂SO₄ – H_o ve C_{H₂SO₄} – % H₂SO₄ tablolarındaki değerlerin grafiğe dökülmesiyle elde edilen denklemler yardımıyla hesaplanmıştır ve yine bu çalışmada kullanılan NaOH çözeltilerinin H_o değerleri de literatürde verilen C_{NaOH} – H_o tablosundaki değerlerle elde edilen C_{NaOH} – H_o grafiğinin denkleminden hesaplanmıştır (Bowden, 1966).

2.4.5. Aromatik moleküllerde süstitüent etkisi

Aromatik moleküllerin bir kısmındaki değişikliğin reaksiyona olan etkisine süstitüent etkisi adı verilir.

Bir süstitüentin komşu atomlara olan etkisini üç şekilde düşünebiliriz: Bunlardan ilki, σ bağları aracılığıyla etkin olan elektron çekici (-I) veya elektron itici (+I) indüktif etkiler; ikincisi π 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 α -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.

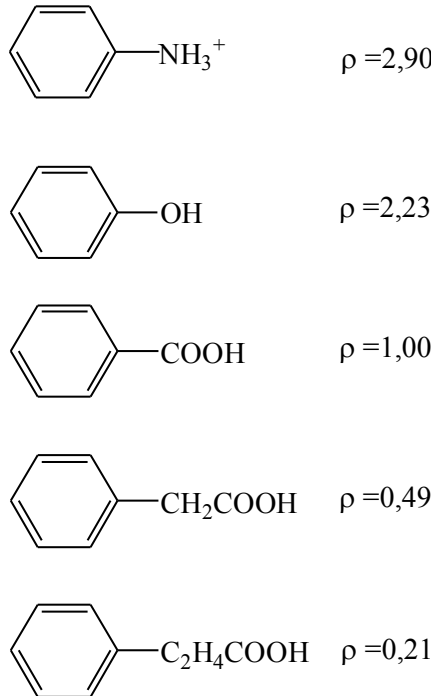
2.4.5.1. Hammett eşitliği

Hammett 25°C sıcaklıkta sulu çözelti içindeki benzoik asidin iyonizasyonunu standart reaksiyon olarak kabul etmiş ve farklı süstitüentler için pK_a değerlerini saptamıştır.

Bu şekilde Hammett, süstitüent etkilerini kantitatif olarak Eşitlik (2.14)'te belirtildiği gibi tanımlamış ve her bir süstitüent için σ_x değerlerini hesaplamıştır.

$$\log \frac{(K_x)}{(K_H)} = \sigma_x \quad (2.14)$$

Serbest enerji, denge sabitinin oransal logaritmasıdır. Bu doğrusal serbest enerji ilişkileri ekstra termodinamik tanımlanır. Bu ilişkileri daha iyi anlamak için, bilgi verici bazı değerler olması gerekir. Bu değerler aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Fenil türevi maddeler için ρ değerleri

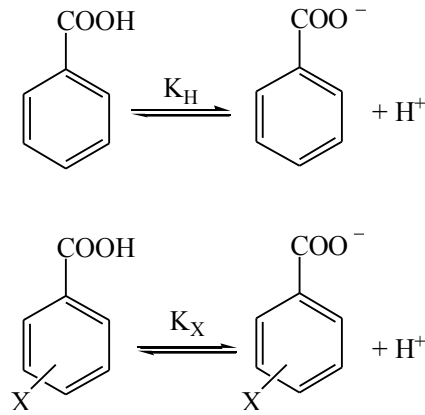
Anilin ve fenol dengesinde, fenil halkasından bir hidrojen iyonu ayrılmıştır. Hâlbuki benzoik asit dengesinde 2 hidrojen iyonu ayrılmıştır. Böylece süstitüentler anilin ve fenoldeki ayrışma üzerinde benzoik asitten daha büyük etki uygularlar ve değer >1 dir. Fenil asetik ve fenil propiyonik asitte sırasıyla fenil halkasından 3 ve 4 hidrojen iyonları ayrılmıştır. Süstitüentler, denge üzerinde benzoik asit dengesinden daha az etki uygularlar ve <1 dir. Benzoik asitin iyonlaşma olayında meta ve para konumlarında bulunan süstitüentler için elde edilen substituent sabiti değerleri aşağıda verilmiştir;

Çizelge 2.2. Bazı süstitüentler için süstitüent sabitleri

Süstitüent	Süstitüent Sabiti	
	σ_m	σ_p
-H	0,0	0,0
-NO ₂	0,71	0,78
-Cl	0,37	0,23
-OCH ₃	0,12	-0,21

Hidrojen için 0 tanımlanmıştır. Nitro grubu için pozitif değerler elektron çeken grup olduğunu belirtir. *Meta* ve *para* pozisyonlarındaki nitro grupları için değerlerin büyüklüklerini anlamada elektron çeken veya elektron veren mekanizmaları düşünelim. *Meta* pozisyonundaki nitro grubu için, azot atomunun elektronegatifliği yoluyla indüktif etki yüzünden elektron çekendir. İndüktif ve rezonans etki her ikisinin birleşimiyle sonuçlanan *para* süstitüent nitro grupları için değerler daha büyüktür. Klor için, indüktif elektron çeken etki yüzünden atomun elektronegativitesi, *para* konumundaki etkinin büyüklüğü ile birlikte, meta konumundakinden daha azdır. Klor için sadece indüktif etki mümkündür. Metoksi grubu, süstitüentin pozisyonuna bağlı elektron veren veya çeken olabilir. *Meta* konumundaki oksijenin elektronegatifliği indüktif elektron çeken etkiye neden olur. *Para* pozisyonunda sadece küçük indüktif etki beklenilir. *para* konumundaki metoksi grup için elektron veren rezonans etki oluşur ve tamamı elektron

veren etki gösterir. Sübstitüentlerin değer tablosu yayınlanmıştır (Hansch and Taft, 1991; Hansch and Hoekman).



Şekil 2.17. Benzoik asitin iyonizasyonu

Hammett ayrıca, herhangi bir başka reaksiyon için beklenen sübstitüent etkisinin, benzoik asit için elde edilen σ_x değerleriyle orantılı olduğunu varsayarak, Hammett denklemi olarak bilinen (2.15) eşitliğini ileri sürmüştür (Yates and Stevens, 1965).

$$\log (K_x / K_H)^a = \rho \cdot \log (K_x / K_H)^b \quad (2.15)$$

a: herhangi bir reaksiyon

b: benzoik asit için

Reaksiyon standart serbest enerjisi ile denge sabiti arasındaki ilişki Eşitlik 2.16 deki gibi olduğundan,

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

$$\log K = - \Delta G^\circ / 2,303 \cdot RT \quad (2.16)$$

Hammett bağıntısı ikinci bir yaklaşımla,

$$\log K_X = - \Delta G_X^\circ / 2,303. RT$$

$$\log K_H = - \Delta G_H^\circ / 2,303. RT$$

$$\log (K_X / K_H) = - (\Delta G_X^\circ - \Delta G_H^\circ) / 2,303. RT \quad (2.17)$$

haline getirilir. Herhangi bir reaksiyon için bir süstitüentin neden olacağı serbest enerji farkı $(\Delta G_X^\circ - \Delta G_H^\circ)$ bir diğer reaksiyondaki serbest enerji farkı ile orantılıdır yorumu yapılabilir. Hammett bağıntısı, bu yaklaşımla ele alındığında doğrusal serbest enerji bağıntısı olarak adlandırılır (Eşitlik 2.18).

$$-(\Delta G_X^\circ - \Delta G_H^\circ) / 2,303. RT = \rho \cdot \log (K_X / K_H)_{\text{benzoik asit}}$$

$$-(\Delta G_X^\circ - \Delta G_H^\circ) / 2,303. RT = \rho \cdot \sigma_x \quad (2.18)$$

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.

$$\log (k_X / k_H) = - (\Delta G_X^\circ - \Delta G_H^\circ) / 2,303 \cdot RT$$

$$-(\Delta G_X^\circ - \Delta G_H^\circ) / 2,303 \cdot RT = \rho \cdot \sigma_x \quad (2.19)$$

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

2.4.5.2. Hammett eşitliğinin uygulanması

İyonlaşma dengesinin pK_a 'sı ilk kez tahmin edilmiş olup bu ilişki hatırlandığında,

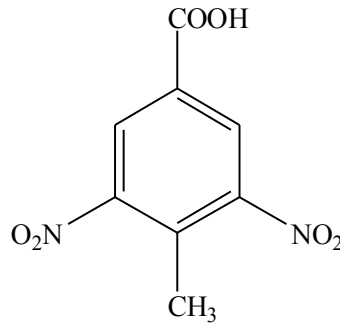
$$\log \frac{K}{K_0} = \rho \sigma \quad (2.20)$$

Bu nedenle,

$$pK_a = pK_a^\circ - \rho\sigma \quad (2.21)$$

Benzoik asit için,

$$pK_a = pK_a^\circ - \rho\sigma$$



Şekil 2.18. Sübstitüe benzoik asit

Sübstitüe benzoik asit için nitro grubu 0,71; metil grubu -0,13 olarak verilmiştir. $pK_a = 2,91$ olarak hesaplanmış ve deneysel değer 2,97 olarak bulunmuştur.

2.4.6. Asitlik sabitlerinin önemi

İyonlaşma sabitlerinin uygulandığı alan oldukça geniştir. Bu sabitler maddelerin küçülen veya büyüyen asitlik derecelerine göre dizilebilmelerini sağlar. İyonlaşma sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi, girebileceği reaksiyonlar arasında yakın bir ilişki vardır. Organik reaksiyonlarda elektrofilik veya nükleofilik atağın yönü ve kuvveti, ara ürünlerin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında yararlı bilgiler verirler. Sentez çalışmalarında elde edilecek olan maddenin iyonlaşma sabiti biliniyorsa, yüksek verim elde edilmesi

sağlanabilir. Sentez çalışmaları sonunda maddeler genellikle çözünmüş tuz halinde bulunurlar. Maddeyi baz şeklinde çöktürme işlemi sırasında ortamın pH'sı maddenin pK_a değerinin iki birim üzerine ayarlanmasıyla en yüksek verim elde edilebilir.

İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğunun zayıf asit veya baz özelliği göstermesi nedeniyle, ilaç molekülünün membranlardan geçişi, dağılımı, taşınması ve reseptörlere bağlanması olaylarında asitlik sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'sı ile ilişkilidir.

2.4.7. 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 steriokimyasal 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. 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 (Zor, 1988; Öğretir, 1979).

2.4.8. 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 yöntemlerdir.

2.4.8.1. 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 elektrotlar 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.

2.4.8.2. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler

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

2.4.8.3. Ultraviyole – görünür bölge spektrofotometrik yöntem

Spektroskopik yöntemler arasında en çok kullanılan ve en duyarlı olanı UV görünür bölge spektrometrik yöntemidir. 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.

Mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromangnetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesinde uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400-800 nm bölgesi görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopi olarak adlandırılır.

Uzak mor ötesi bölgesinde havada soğurma yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbondioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışınmasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir; bunun için uzak mor ötesi bölgesine vakum bölgesi de denir. Diğer taraftan 300 nm'nin altında cam da soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılır ve 200-300 nm bölgesine kuvar bölgesi de denir.

Bütün organik bileşikler mor ötesi ışınmasını soğururlar, bununla beraber bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışınma yaptıklarından sadece 200 nm den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır. Mor ötesi spektrometreleri, kırmızı ötesi, NMR ve kütle spektrometrelerinden önce geliştirilip kullanılmıştır; fakat günümüzde daha çok bu yeni tekniklerin kullanılmasından dolayı mor ötesi analizlerinden yapı aydınlatılmasında yararlanılması oldukça kısıtlıdır.

Elektronik spektroskopi, organik molekülde, özellikle konjügasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Mor ötesi analizi ile konjüge dienler, izole dienlerden ayrılabilirdiği gibi çift bağların sayısı da bulunabilir. α,β -konjüge karbonil

bileşikleri α,γ -konjüge karbonil bileşiklerinden ayrılabilir. Çok halkalı bileşiklerde aromatik konjügasyonun derecesi de yine mor ötesi analizi ile anlaşılabilir.

Lambert-Beer Yasası: Işımanın ortam tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarına iki denel bağıntı ile bağlıdır:

Beer Yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır.

Lambert Yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, ışımının şiddetinden bağımsızdır.

Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda, soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağlıdır.

Beer ve Lambert yasaları birleştirilerek ışımının soğurulan miktarı, çözeltinin derişimine ve çözeltide ışıma yolunun uzunluğuna

$$\log I_0/I = A = \epsilon c l$$

formülü ile bağlanır; I_0 , gelen ışımının şiddeti; I , çözeltiden çıkan ışımının şiddeti; A , soğurganlık; c , çözeltinin molar derişimi, mol dm^{-3} ; l çözeltinin konduğu hücrenin kalınlığı, cm ve ϵ , molar soğuruculuktur.

Kromoforlar: Mor ötesi ışıması, her ne kadar bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkmasıyla soğuruluyorsa da, soğurulan ışımının dalga boyu, atomların bağlanma türüyle ilgilidir. Bağların türü, yani oluşma şekli ve enerjisi, temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerjii belirleyeceğinden, mor ötesi soğurmasına yol açan elektronik uyarmanın enerjisi, elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliğine bağlıdır. Soğurma yapan elektronları bulunan atom gruplarına kromofor denir. Bir kromofor, mor ötesi- görünür bölgede soğurma yapılan izole fonksiyonlu grup olarak tanımlanır. Oksokrom, kromofor üzerinde soğurmanın dalga boyunu veya şiddetini değıştiren substituent olarak tanımlanır; oksokrom gerçekte 200 nm den daha yüksekte soğurma yapmayan bir fonksiyonlu gruptur. Oksokromlar, alkil grupları ve hidroksi, alkoksi, amino, halojen gibi heteroatomlu süstitüentlerdir.

Soğurmanın oksokromun varlığında daha yüksek dalga boyuna kaymasına kırmızıya kayma (batokromik etki) ve daha düşük dalga boyuna kaymasına maviye kayma (hipsokromik etki) denir. Soğurmanın şiddetinin artması, hiperkromik etki; azalması, hipokromik etki olarak bilinir.

Elektronik Geçiş Türleri: Elektronik geçişler izole kromoforlar için sınıflanarak incelenmiştir.

$\sigma \rightarrow \alpha^*$ geçişi için enerji çok yüksek olduğundan, bu geçişler uzak mor ötesi bölgesinde bulunur.

Alkanlardan C-C ve C-H bağlarına ait σ elektronları bu tür geçiş yaparlar ve dolayısıyla alkanların mor ötesi-görünür bölgede soğurma yapmadıkları bilinir.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişi, heteroatomlu doymuş bileşiklerde önemlidir. Oksijen içeren bileşikler 200 nm'nin altında soğurma yaparlar, heteroatomun polarizasyonu arttıkça soğurma daha yüksek dalga boyuna kayar. Doymuş alkoller, eterler, epoksitler, doymuş aminler, doymuş tiyoller, tiyoeterler, doymuş alkil klorürler, doymuş alkil bromürler $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi yaparlar.

Doymamış bileşiklerde gözlenir. İzole çift bağ içeren aklenlerde 170- 200 nm'de gözlenir. Örneğin, etilen için λ_{maks} 165 nm, $\log \epsilon_{maks}$ 4,2. Gerçekte, etilen farklı şiddetle iki $\pi \rightarrow \pi^*$ soğurması yapar, diğeri 210 nm de gözlenir, $\log \epsilon_{maks}$ 3. Üçlü bağ içeren alkinler yaklaşık 180-200 nm'de soğurma yaparlar. İzole C=O, C=S, C=N bağları içeren bileşiklere ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri de 180-220 nm'de bulunur.

Bağ yapmamış n elektronları taşıyan heteroatomarı içeren doymamış bileşikler $n \rightarrow \pi^*$ soğurması yaparlar. $n \rightarrow \pi^*$ soğurması, olanaklı altı tür geçişten en yüksek dalga boyunda olanıdır. Ketonlar ve aldehitler için 275-295 nm'de gözlenir, fakat şiddetleri düşüktür.

Bu geçişler 180 nm'nin altında soğurmaya neden olduklarından fazla araştırılmamıştır.

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 asidinin iyonlaşması Eşitlik (2.11)'deki gibi yazılır. Bu eşitlikte H_o , 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 $H_o = -4.37$, % 99 H_2SO_4 $H_o = -10.94$ değerlerine eşdeğerdir.

Eşitlik 2.11 den anlaşılacağı gibi, $\log I = [HA] / [A^-]$ ile H_o arasında çizilecek bir grafik, eğimi $m=1$ olan bir doğru verir ve $\log I = 0$ olduğu noktada $pK_a = H_o$ olacağından herhangi bir organik maddenin pK_a ' sı bulunabilir.

Daha sonraki çalışmalarda sadece H_o fonksiyonun tek asit fonksiyonu olmadığı, değişik indikatörlerin değişik asit fonksiyonları görülmüştür. Bu değerler için $m = 1$ yerine daha küçük veya daha büyük değerler bulunmuştur.

Yates ve Stevens (1965) diğer bütün asitlik fonksiyonları ile H_o arasında, Eşitlik (2.20)'deki gibi bir ilgi olduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının $H_o = 0$ noktasından geçtiği ortaya atmıştır. Bu yüzden baz Hammett bazı olmadıkça $\log I$ değerlerinin H_o asidik fonksiyonuna karşı çizilecek grafiği $\log I = 0$ değerinde pK_a 'yı değil yarı protonlanma değerini verir ($H_o^{1/2}$). Böylece daha geniş kapsamlı bir eşitlik elde edilmiştir.

$$pK_a = H_o + \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (2.22)$$

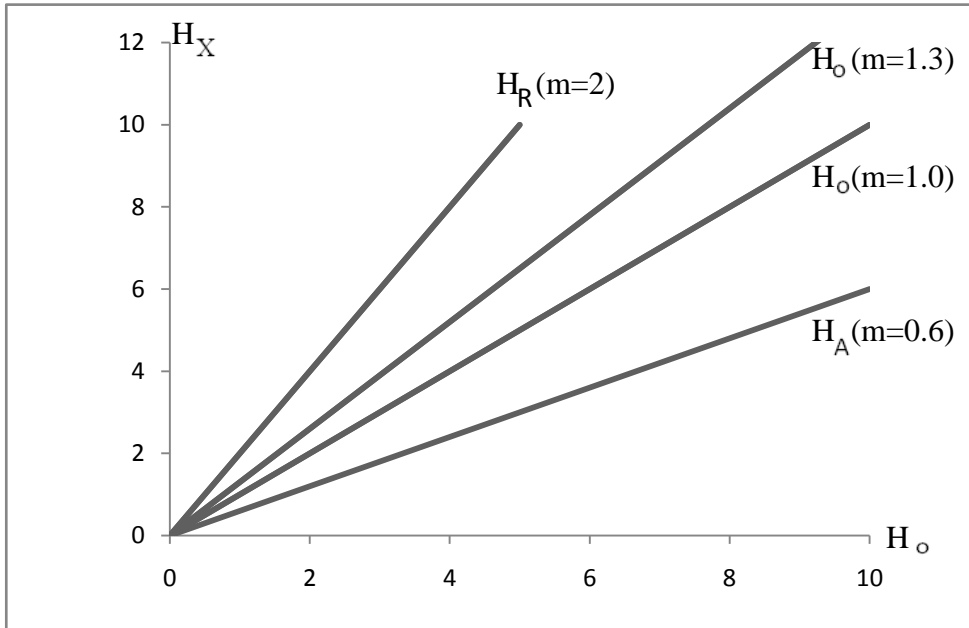
$$\log I = m \cdot (H_o^{1/2} - H_o) \quad (2.23)$$

Buradan da $pK_a = m \cdot H_o^{1/2}$ 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. Hâlbuki 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_o 'ın tayin edilmesi kadar m 'nin de tayin edilmesi önemlidir.

Asitlik sabiti çalışılan 1-süstitüe-3,5-difeniformazan bileşikleri Hammett bazı özelliği gösterdiği için asitlik sabiti denklemi Eşitlik (2.24)'deki hali almıştır.

$$pK_a = H_o^{1/2} \quad (2.24)$$

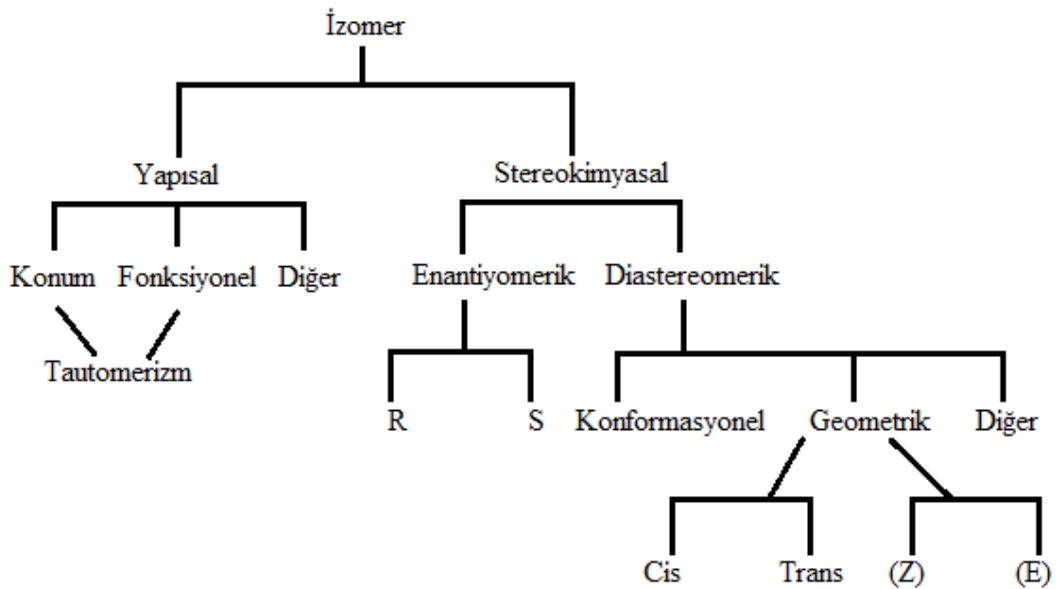


Şekil 2.19 H_X - H_o grafiği

Araştırmalar bu kadarla kalmamış, asitlik fonksiyonlarının sıcaklık ile nasıl değiştiği de incelenmiştir. Shapiro H_0 fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığını incelemiş ve sülfürik asidin proton verme yeteneğinin sıcaklık ile düştüğünü saptamıştır (Albert and Serjeant, 1971).

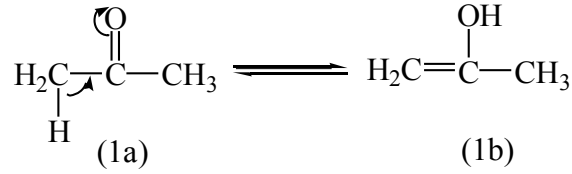
2.5. Tautomerizm

Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir. Tautomerler arasındaki fark yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır. Tautomerizm gerçek anlamda daima bağların kırılıp yeni bağların oluşmasıyla gerçekleşir (Katritzky, et al., 1991) .



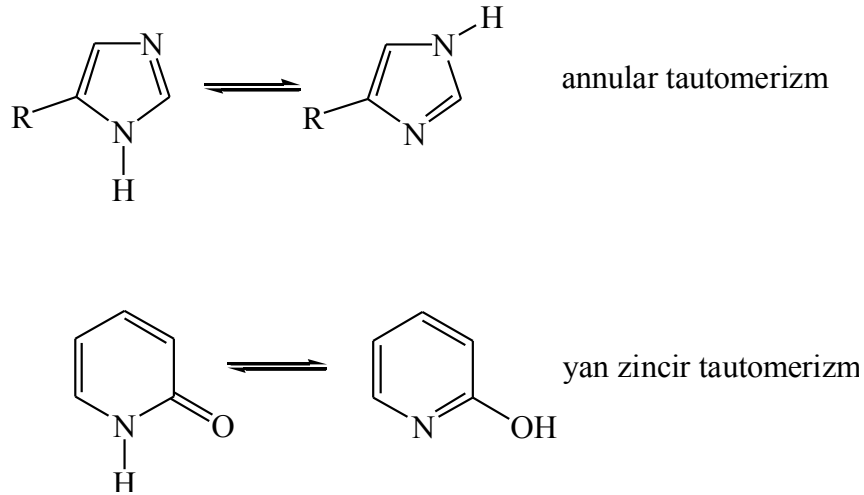
Şekil 2.20. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri

Aseton molekülünün keto (1a) ve enol (1b) formları bu duruma en iyi örnektir (Şekil 2.18.).

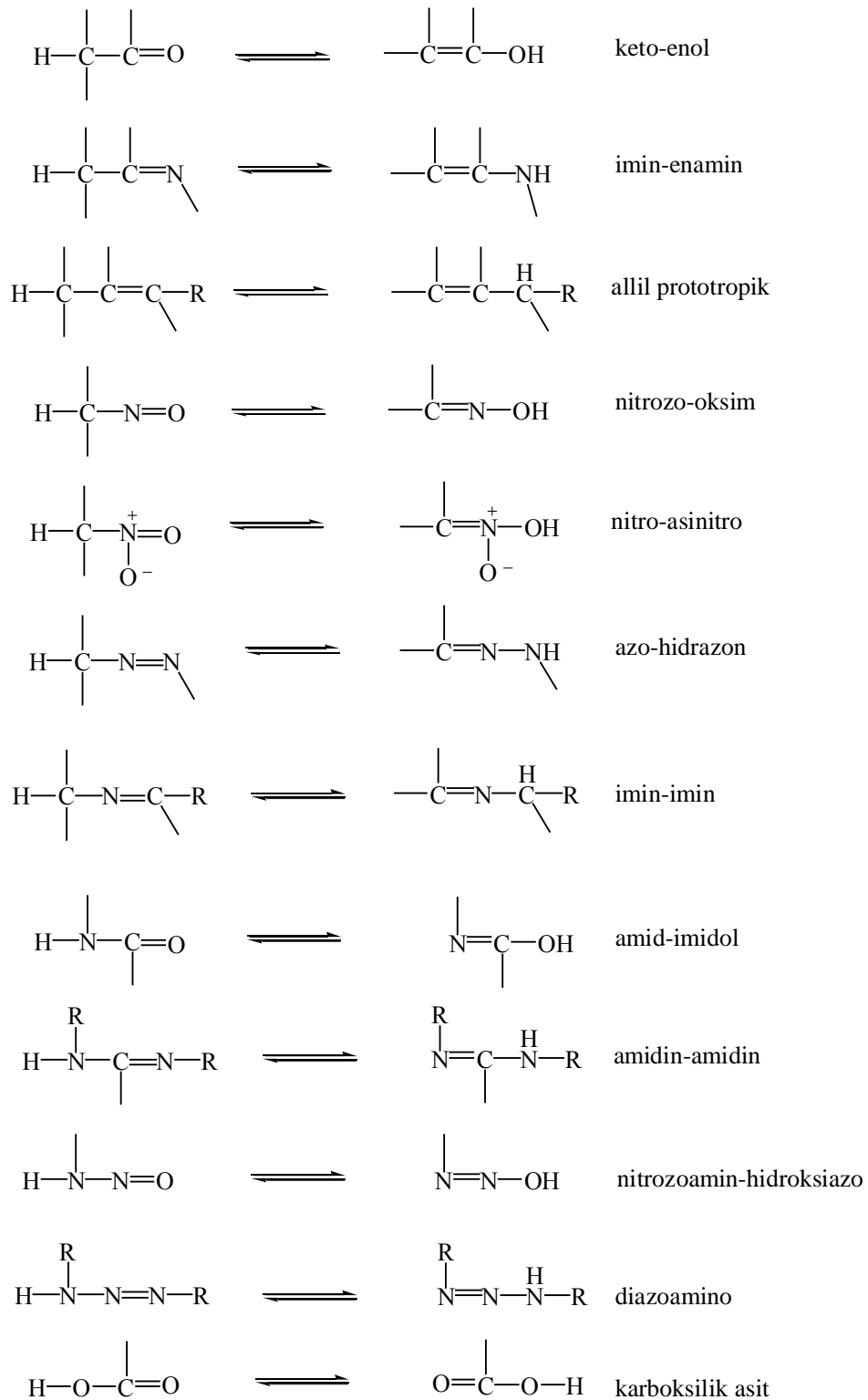


Şekil 2.21. Aseton molekülünün keto enol tautomerizmi

Bir molekülde oynak (devingen) hidrojenin bir merkezden diğer merkeze göç etmesi olayına “ prototropik tautomerizm” denir. Tautomerizm, annular ve yan zincir tautomerizmi olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Şekil 2.26.’da, oynak hidrojen atomu halka atomları üzerinde yer değiştirir. Oysa ikincisi yer değiştirme bir halka ve yan zincir atomları üzerinde meydana gelir (Katritzky and Lagovski, 1963).

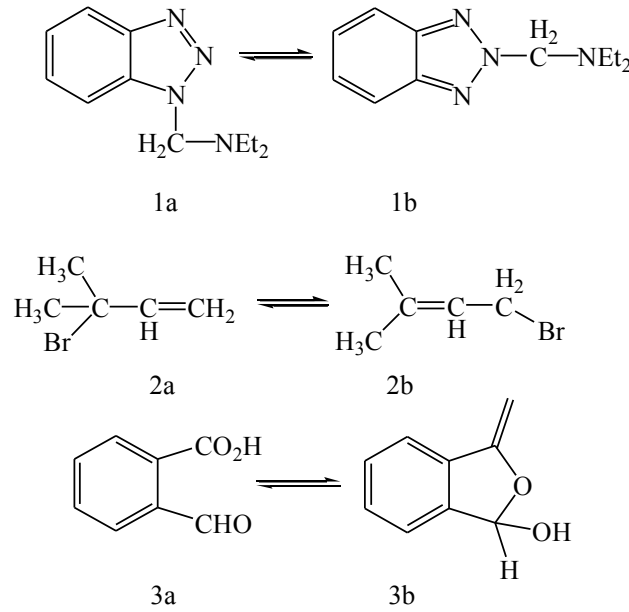


Şekil 2.22. Annular ve yan zincir tautomerizminin örneklendirilmesi



Şekil 2.23. Prototropik tautomerizm türleri

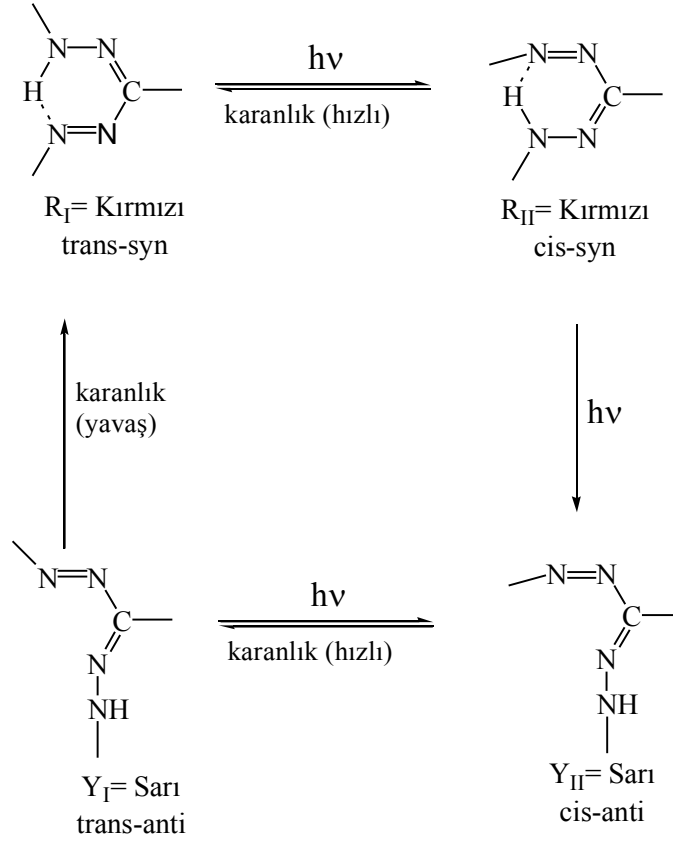
Proton dışındaki grupların yapıda farklı yerlerde olmasıyla meydana gelen tautomerlere Şekil 2.28'deki örnekler verilebilir. Örneklerden görüleceği gibi; süstitüe olmuş benzotriazollerin (1), 1-süstitüe (1a) ve 2-süstitüe (1b) formları arasında tautomerik bir denge vardır. Diğer taraftan allil katyonunun yer değiştirmesi (2a) ve (2b) iyi bilinen bir anyonotropi örneğidir. Son olarak, (3a) ve (3b) bir halka-zincir tautomerizmi göstermektedir (McMurry, 1988).



Şekil 2.24. Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri

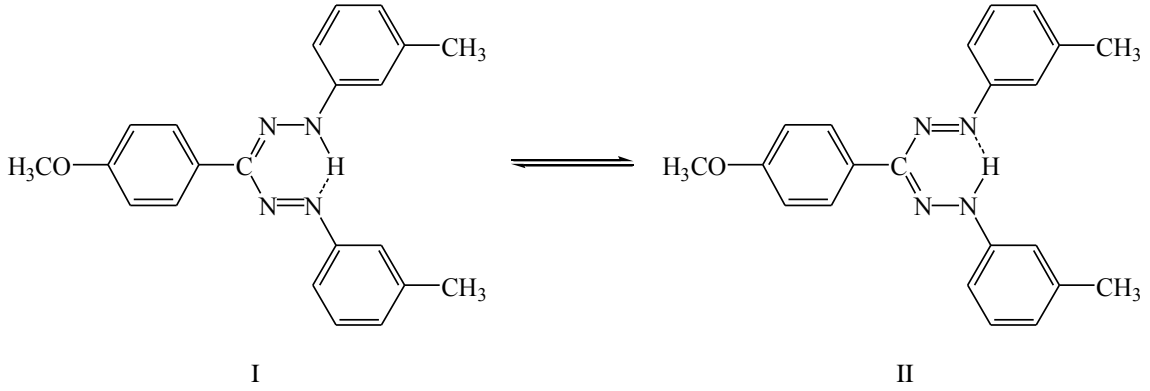
2.5.1. Formazanların tautomerizmi

Önceki çalışmalarda araştırmacılar ayrılan iki tautomer tipinin, asimetrik konumlarda var olan süstitüe grupların tautomer belirlemede sorun çıkardığını ortaya koymuşlardır. Ancak, bunu takip eden çalışmalar, bu iki tautomer tipinden yalnızca birinin ayrılabilceğine, amaçlanan doğrultusunda formazanların şelatlanmaya yakınlığından dolayı halkalı H-köprü yapısına dikkat çekmiştir.



Şekil 2.25. Şelat ve non-şelat formazan yapılarının birbiri arasında çevrilimi

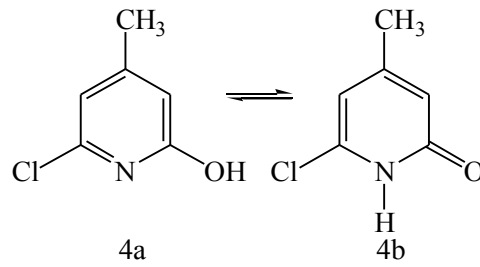
Asimetrik formazanalardan oluşan şelatların ayrımı gerçekleştirilememiştir. Sonuç olarak asimetrik konumlu bileşiklerde şiddetli sterik etki, elektronik durum ve çözücü etkisi tautomerik dengenin konumuna etki eder. Nükleer spin rezonans (NSR) spektroskopisi bu iki denge arasındaki eşitliği belirlemede hassas bir metottur. Şekil 2.26'daki gibi simetrik bileşiklerin çalışmasına oldukça uygundur (Tiers, et al., 1959).



Şekil 2.26. 1,5-di-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)formazan

2.5.2. Tautomerik bir karışımda denge konumunu etkileyen dış etkenler

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



Şekil 2.27. 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin, 6-kloro-4-metil-2-pridinon tautomerizmi

Dielektrik sabiti yüksek olan H₂O içinde dengenin yönünün okso-formu (4b) lehine olmasına karşın; EtOH ve CCl₄ içinde hidroksi formu (4a) lehine olduğu saptanmıştır (Çelik, 2001; Simchen, 1973). Sıcaklığın heteroaromatik sistemlerdeki tautomerik denge üzerindeki etkisine ilişkin bir genelleme yapılamaz. Bu etki heteroaromatik sistemin beş veya altı üyeli oluşu, çözücünün türü vb. gibi diğer dış ve iç etkenlerle bağımlılık göstermektedir (Gupta, et al., 1998).

2.5.3. Tautomer belirleme ve hesaplama yöntemleri

Tautomeriziminin gaz-fazı ve katı durumda çalışmaları mikrodalga spektroskopisi, CPMAS, NMR, X-ray kristalografi gibi metotlarının gelişmesinden dolayı son zamanlarda çok dikkat edilmektedir. Düşük sıcaklık da ¹H-NMR, K_T belirleme metodunun en doğrusu ve en basitidir; o yalnızca proton transfer her iki tautomer içinde ayırım elde edilmesi için yavaş olmasını ve denge tautomerlerinin (küçük tautomerler yaklaşık %5 ile sınırlandırılmıştır) birine doğru çok fazla kaymamasını gerektirir.

Kütle-spektral metotlar gaz fazında organik tautomerlerin tanımlanması ve belirlenmesi için kullanılan bir yöntemdir.

Tautomerik yapılar çözeltide genellikle ¹H-NMR ve UV spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Katı halde toplandığında ise tautomerlerin belirlenmesi için UV, IR ve (kristalin bileşikler için) X-ray kırınım analizleri uygundur. Buna rağmen, çözeltide tautomerik denge, tek moleküler sistemler için uygun olan gaz fazı tautomerik sistemlerde yalnızca geçişi engelleyebilen moleküller arası etkileşimler, çözücü, sıcaklık gibi dış faktörlerin etkisi kaçınılmazdır. Bu nedenle kütle spektrometre (MS) yöntemi gaz fazında tautomerlerin belirlenmesi ve çalışılması için pratik ve doğru bir yöntemdir. Kütle spektrometre ve gaz kromatografi (GC-MS) yöntemleri organik bileşiklerin halka-zincir tautomerlerin belirlenmesinde ve prototropik tautomerizmin çalışmalarında kullanılmaktadır (Gilman,1948).

3. ARAÇ-GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasallar CH_3COOH , H_2SO_4 , HCl , KH_2PO_4 , Na_2CO_3 , NaOH , KOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, metil oranj indikatörü ve standart tampon çözeltileri Merck firmasından satın alınıp saflaştırılmadan kullanıldı. Dimetilsülfoksit, (DMSO), etanol (EtOH), kloroform, (CHCl_3), benzen, sikloheksan, trietilamin (Et_3N) ve CF_3COOH (trifloro asetik asit) Riedel-de Haén firmasından temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Tartım ölçümleri için Denver Instrument'e ait 10^{-5} hassaslığındaki FEDN 22781/1 model terazi kullanılmıştır.

25-35-45°C'de Ultraviyole – Görünür Bölge spektrofotometrik ölçümleri için, sirkülatörlü Heidolph marka su banyosu bağlantılı 1 cm'lik cam quartz ekipmanlı Perkin Elmer Lamda 35 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Hazırlanan asidik ve bazik tamponların pH ölçümleri için ise pH/iyon kapsamlı, cam elektrotlu Mettler Toledo pH metre kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Asitlik yöntemi

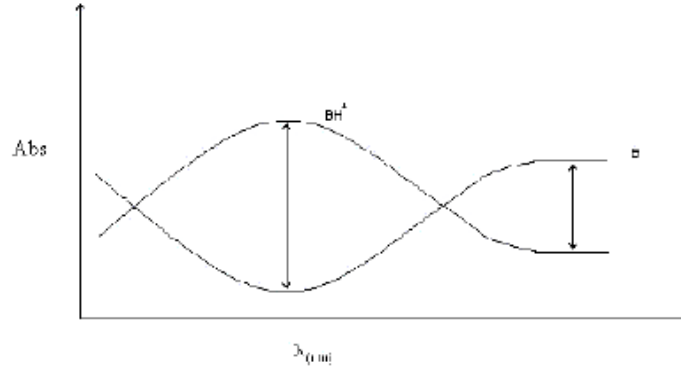
3.2.1.1. pH bölgesinde çalışma

pH aralığının belirlenmesinde kullanılan tampon çözeltiler, hidroklorik asit, asetik asit, sodyum hidroksit, potasyum dihidrojen fosfat çözeltileriyle hazırlandı ve pH metre ile pH değerleri belirlendi.

0-14 arasında pH'ı bilinen tampon çözeltileri hazırlanır. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 4.10^{-4} M'lık stok çözeltisi alkolde hazırlanır. Hazırlanan stok çözeltilerden yaklaşık 1mL alınır, 10 mL'lik balonjojeye aktarılarak pH'ı belli çözelti ile 10 mL'lik çözeltisi hazırlanır. Son çözeltinin molar konsantrasyonu hesaplanır ve pH metre ile son pH'ı ölçülür.

Hazırlanan bu çözeltilerin soğurmaları ölçülür. Çift ışınlı olan spektrofotometrelerde, çözücünden gelebilecek herhangi bir soğurmayı gidermek amacı ile referans olarak aynı çözücü kullanılır.

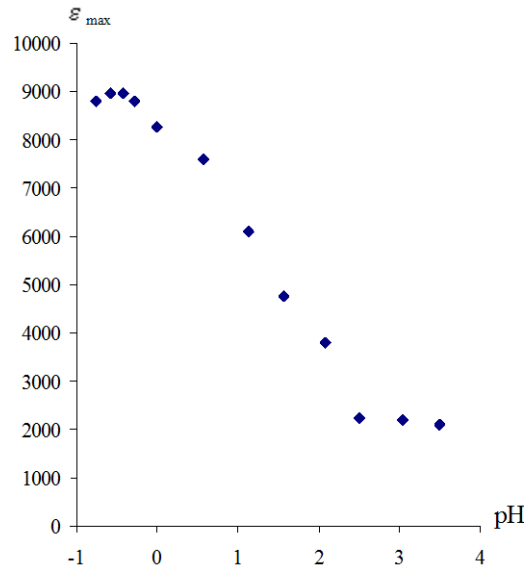
Çalışılacak dalga boyları, maddenin protonlanmış durumdaki molar sönüm katsayısı ile nötral durumdaki molar katsayısı arasında çok fark olacak şekilde seçilir.



Şekil 3.1. Absorbans-dalga boyuna karşı çizilen bir UV-Görünür bölge spektrumu

Seçilen dalga boyunda hazırlanan çözeltilerin absorbansları okunur ve (3.1) eşitliğinden molar soğurma katsayıları hesaplanır. pH' a karşı ϵ_{maks} grafiği çizilir. Grafik spektrumun yapısını yansıtacak şekilde bir 'S' eğrisi verir. (Şekil 3.2 benzeri)

$$A = \epsilon_{\text{maks}} \cdot b \cdot c \quad (3.1)$$



Şekil 3.2. 1-(o-klorofenil)-3,5-difenilformazan ϵ_{maks} -pH grafiği

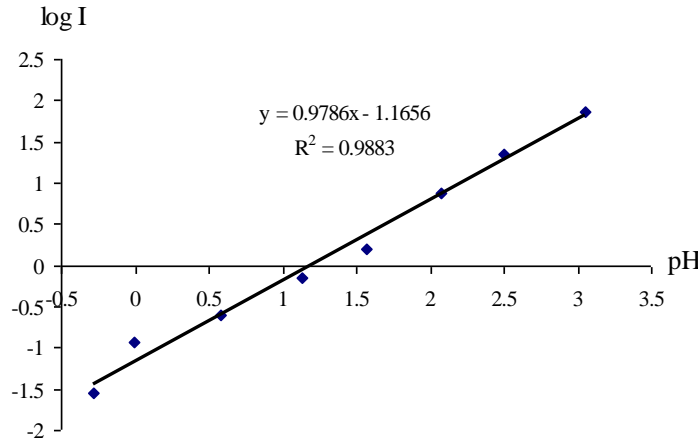
$$I = \frac{\varepsilon_{göz} - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 - \varepsilon_{göz}} \quad (3.2)$$

I = İyonlaşma sabiti

'S' eğrisinin uç kısımlarına doğru çizilen bir doğrudan moleküler halin soğurması ile ($\varepsilon_1 = \varepsilon_m$ veya $\varepsilon_2 = \varepsilon_m$) iyonlaşan halin soğurması ($\varepsilon_1 = \varepsilon_i$ veya $\varepsilon_2 = \varepsilon_i$) grafikten okunur. Bulunan bu değerler (3.2) eşitliğinde yerine yazılarak I değerleri hesaplanır.

$\log I$ 'ya karşı pH grafiği çizilir (Şekil 3.3. benzeri), doğrunun kesim noktası $\text{pH}^{1/2}$ olarak kaydedilir. Eşitlik (3.3)' ten $\text{p}K_a$ değeri hesaplanır.

$$\text{p}K_a = \text{pH}^{1/2} \quad (3.3)$$



Şekil 3.3. 1-(o-klorofenil)-3,5-difenilformazan logI-pH grafiği

3.2.1.2. %H₂SO₄ bölgesindeki çalışma

% 1 ile % 98 arasında değişik yüzdelere sahip H₂SO₄ çözeltileri hazırlanır. Derişimleri ayarlanan asit çözeltilerinin, derişim - % H₂SO₄ grafiğinden yüzdesi

bulunur. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 4.10^{-4} M'lık stok çözeltisi hazırlanır.

Hazırlanan stok çözeltiden yaklaşık 1 mL alınır, 10 mL'lik balonjojeye aktarılarak % H_2SO_4 çözeltileriyle 10 mL'lik çözelti hazırlanır. UV spektrofotometresinde, absorbansı 0 ile 1 arasında olacak şekilde spektrumu alınır. Bu spektrumdan çalışılacak dalga boyu belirlenir. Çalışma çözeltisinin son konsantrasyonu hesaplanır, gerçek % H_2SO_4 miktarı ise şu şekilde hesaplanır: 10 mL' lik balonjojelerin boş tartımı alınır (1), yaklaşık 1 mL çalışma çözeltisi ilavesinden sonra tekrar tartılır (2) ve % H_2SO_4 çözeltisi ilavesinden sonra tekrar tartılır (3) ve bu değerler kaydedilir.

Bu verilerden gerçek % H_2SO_4 miktarı (3.4) eşitliğinden hesaplanır.

$$\%W = \frac{3-2}{3-1} \cdot \%A \quad (3-4)$$

3-2: İlave edilen asitin ağırlığı

3- 1 : Asit ve madde karışımının ağırlığı

% A : İlave edilen % H_2SO_4

% W : 10 mL' lik çalışma çözeltisinin gerçek % H_2SO_4 miktarı

Hesaplanan gerçek % H_2SO_4 değerlerinden H_0 protonlanma değeri % $H_2SO_4 - H_0$ grafiğinden bulunur. Seçilen dalga boyunda absorbanslar okunarak kaydedilir ve (3.1) eşitliğinden molar sönüm katsayıları hesaplanır. Bu değerlerden $\epsilon_{maks} - H_0$ grafiği çizilir, çizilen grafik bir " S " eğrisi verir (Şekil 3.2 benzeri). Bu grafikten moleküler halin soğurması (ϵ_m) ile iyonik halin soğurması (ϵ_i) belirlenir. $\log I - H_0$ grafiği çizilir, Şekil 3.3 benzeri bir doğru verir. Doğrunun kesim noktası ($H_0^{1/2}$) yarı protonlanma değerini verir, buradan pK_a hesaplanır. (bkz. Eşitlik 3.5)

$$pK_a = H_0^{1/2} \quad (3.5)$$

$H_0^{1/2}$: Yarı protonlanma değeri

pK_a : Asitlik sabiti

3.2.1.3. KOH bölgesinde çalışma

0.1 M – 10 M arasında değişen konsantrasyonlarda KOH çözeltileri hazırlanır. Çözeltilerin konsantrasyonları titrasyon ile ayarlanır.

Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık $4 \cdot 10^{-4}$ M'lık stok çözeltisi, metil alkolde hazırlanır. Hazırlanan stok çözeltilerden yaklaşık 1 mL alınır, 10 ml. lik balonjojelere aktarılarak NaOH çözeltileriyle 10 ml. ye tamamlanır.

Ultraviyole spektrofotometresinde, absorbansları 0 ile 1 arasında olacak şekilde spektrumu alınır. Bu spektrumdan, çalışılacak dalga boyu belirlenir. Çalışma çözeltisinin son konsantrasyonu hesaplanır. Hesaplanan son konsantrasyonlar NaOH-H. grafiğinden H_{-} değerleri bulunur. Belirlenen dalga boyunda absorbanslar okunarak kaydedilir. Hesaplamalar diğer yöntemlerde olduğu gibi yapılır. Eşitlik 3.6'dan pK_a hesaplanır.

$$pK_a = H_{-}^{1/2} \quad (3.6)$$

$H_{-}^{1/2}$: Yarı proton verme değeri

pK_a : Asitlik sabiti

3.2.2. Tautomer yöntemi

Çalışmada kullanılacak maddelerin $4 \cdot 10^{-5}$ M olacak şekilde dimetilsülfoksit (DMSO), metanol (CH_3OH), kloroform ($CHCl_3$), benzen (C_6H_6) ve sikloheksan (C_6H_{12}) çözücüleri içinde ayrı ayrı 10 mL' lik çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin önce sadece saf çözücü ortamında UV spektrumları alındı. İkinci aşamada, küvete alınan her bir çözelti ve kör çözücüsü üzerine yaklaşık 40 damla CF_3COOH (trifloroasetik asit) ilavesi yapılarak asidik ortamdaki UV spektrumları kaydedildi. Sonra küvete alınan her bir çözelti ve kör çözücüsü üzerine Et_3N (triethylamin) bazından ilave edilerek bazik ortamdaki spektrumları 25, 35 ve $45^\circ C$ için kaydedildi.

Saf çözücü, asidik ve bazik ortamda kaydedilen spektrumlarından λ_{max} değerlerine karşılık gelen absorpsiyonları okundu. UV-Görünür Bölge bizim için yapının dört tautomerik formdan sadece şelat veya non-şelat yapısından hangisinin daha kararlı olacağını saptamada yardımcı olmaktadır. *Syn-s-cis* (non-şelat, A_1) yapısındaki formazan non-şelat azo-hidrazon tautomerizmi 270-350 nm arasındaki absorpsiyonlar ile *trans-s-cis* (şelat, A_2) yapıdaki formazan şelat azo-hidrazon tautomerizmi ise 400 nm üzerindeki absorpsiyonlardan şiddetli olanı diğerine oranlanarak tautomer yüzdeleri hesaplandı.

$$\%Tautomer = \frac{A_2 \lambda_{max}}{A_1 \lambda_{max} + A_2 \lambda_{max}}$$

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

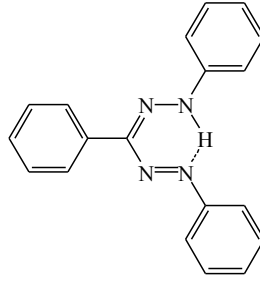
Çalışmamızda trifenil formazan (TPF) molekülü ve türevlerinin UV-Görünür bölgede asit spektroskopik yöntemle asitlik sabitleri (pK_a) ve tautomerik dengesi aydınlatılmıştır.

4.1. Çalışılan Bileşikler

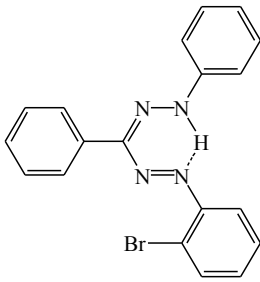
Çalışılan formazan bileşiklerin IUPAC isimleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışılan 1-süstitüe fenil 3,5-difenilformazanların bileşikleri

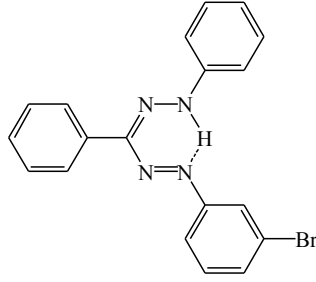
Bileşik	IUPAC Adı	Substituent\R
TPF	1,3,5-trifenilformazan	H
1	1-(<i>o</i> -bromofenil)-3,5-difenilformazan	<i>o</i> -Br
2	1-(<i>m</i> - bromofenil)-3,5-difenilformazan	<i>m</i> -Br
3	1-(<i>p</i> - bromofenil)-3,5-difenilformazan	<i>p</i> -Br
4	1-(<i>o</i> -nitrofenil)-3,5-difenilformazan	<i>o</i> -NO ₂
5	1-(<i>m</i> - nitrofenil)-3,5-difenilformazan	<i>m</i> - NO ₂
6	1-(<i>p</i> - nitrofenil)-3,5-difenilformazan	<i>p</i> - NO ₂
7	1-(<i>o</i> -metilfenil)-3,5-difenilformazan	<i>o</i> -CH ₃
8	1-(<i>m</i> - metilfenil)-3,5-difenilformazan	<i>m</i> -CH ₃
9	1-(<i>p</i> - metilfenil)-3,5-difenilformazan	<i>p</i> -CH ₃
10	1-(<i>o</i> - hidroksifenil)-3,5-difenilformazan	<i>o</i> -OH
11	1-(<i>m</i> - hidroksifenil)-3,5-difenilformazan	<i>m</i> -OH
12	1-(<i>p</i> - hidroksifenil)-3,5-difenilformazan	<i>p</i> -OH
13	1-(<i>o</i> -klorofenil)-3,5-difenilformazan	<i>o</i> -Cl
14	1-(<i>m</i> - klorofenil)-3,5-difenilformazan	<i>m</i> -Cl
15	1-(<i>p</i> - klorofenil)-3,5-difenilformazan	<i>p</i> -Cl



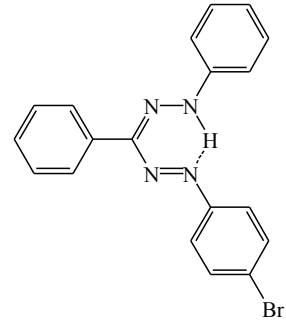
1,3,5-trifenilformazan



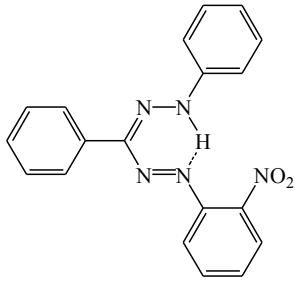
1-(o-bromofenil)-3,5-difenilformazan



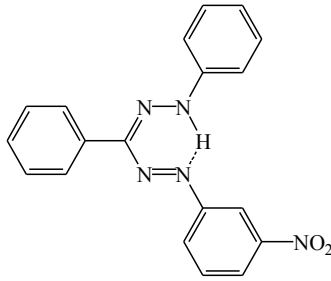
1-(m- bromofenil)-3,5-difenilformazan



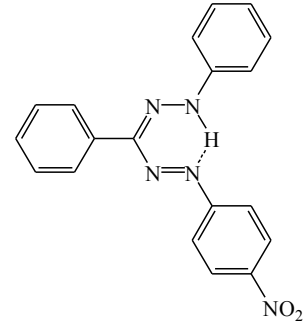
1-(p- bromofenil)-3,5-difenilformazan



1-(o-nitrofenil)-3,5-difenilformazan

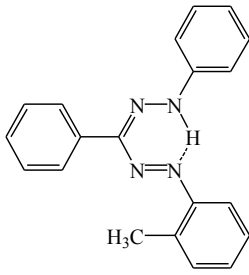


1-(m- nitrofenil)-3,5-difenilformazan

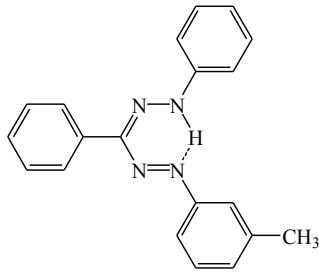


1-(p- nitrofenil)-3,5-difenilformazan

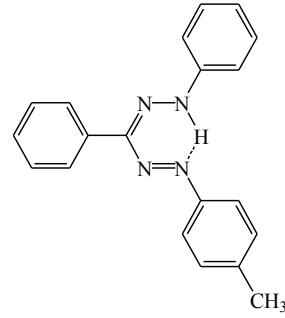
Şekil 4.1. Çalışılan formazan bileşiklerin açık formül ve adları



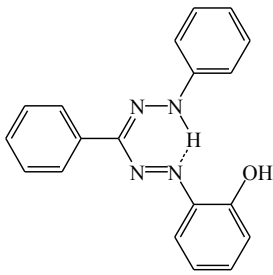
1-(o-metilfenil)-3,5-difenilformazan



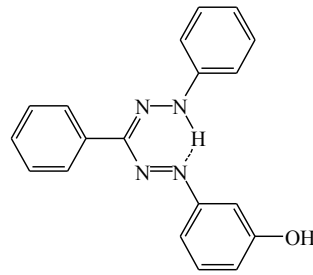
1-(m- metilfenil)-3,5-difenilformazan



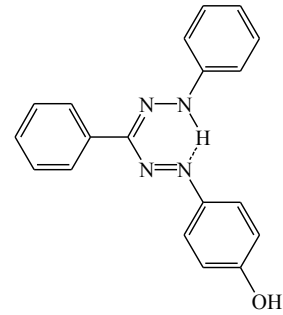
1-(p- metilfenil)-3,5-difenilformazan



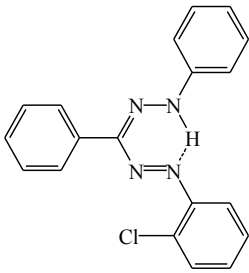
1-(o- hidroksifenil)-3,5-difenilformazan



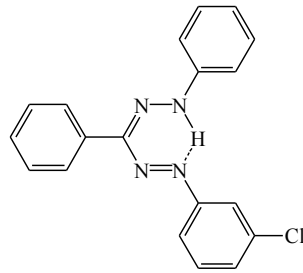
1-(m- hidroksifenil)-3,5-difenilformazan



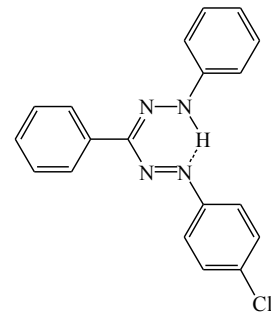
1-(p- hidroksifenil)-3,5-difenilformazan



1-(o- klorofenil)-3,5-difenilformazan



1-(m- klorofenil)-3,5-difenilformazan



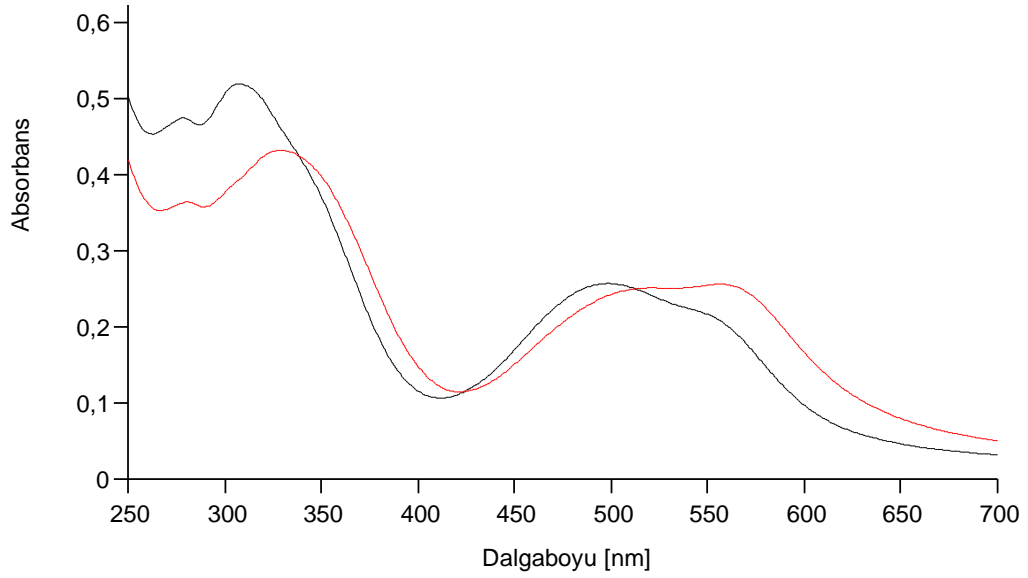
1-(p- klorofenil)-3,5-difenilformazan

Şekil 4.1. Çalışılan formazan bileşiklerin açık formül ve adları(devam ediyor)

4.2. Moleküllerin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

4.2.1. TPF bileşiğinin proton alma ve verme davranışı

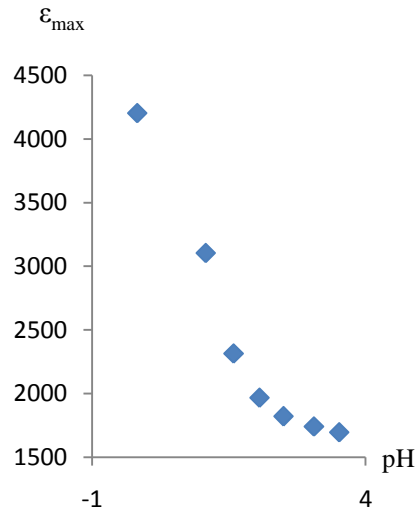
4.2.1.1. Birinci protonlanma



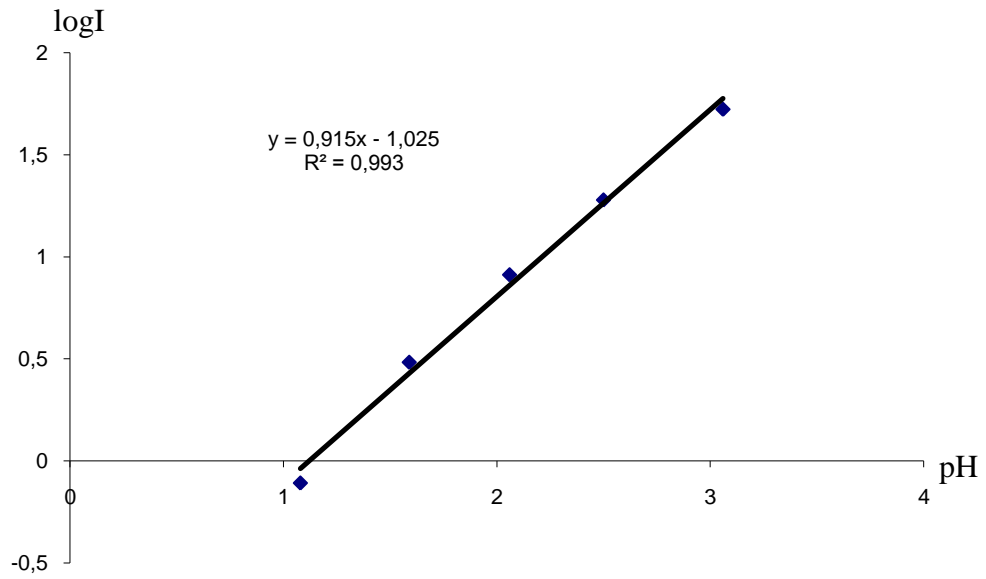
Şekil 4.2. TPF bileşiğinin pH=1(iyonik) ve 7(nötr)'deki UV-Görünür bölge spektroskopisi

Çizelge 4.2. TPF bileşiğinin birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (410 nm)

pH	ϵ_{\max}	I	logI
-0,18	4205	-	-
1,08	3105	-0,10783	-0,10783
1,59	2315	0,48407	0,48407
2,06	1968,25	0,913057	0,913057
2,5	1820,25	1,279665	1,279665
3,06	1741,5	1,7241	1,7241
3,52	1695	-	-

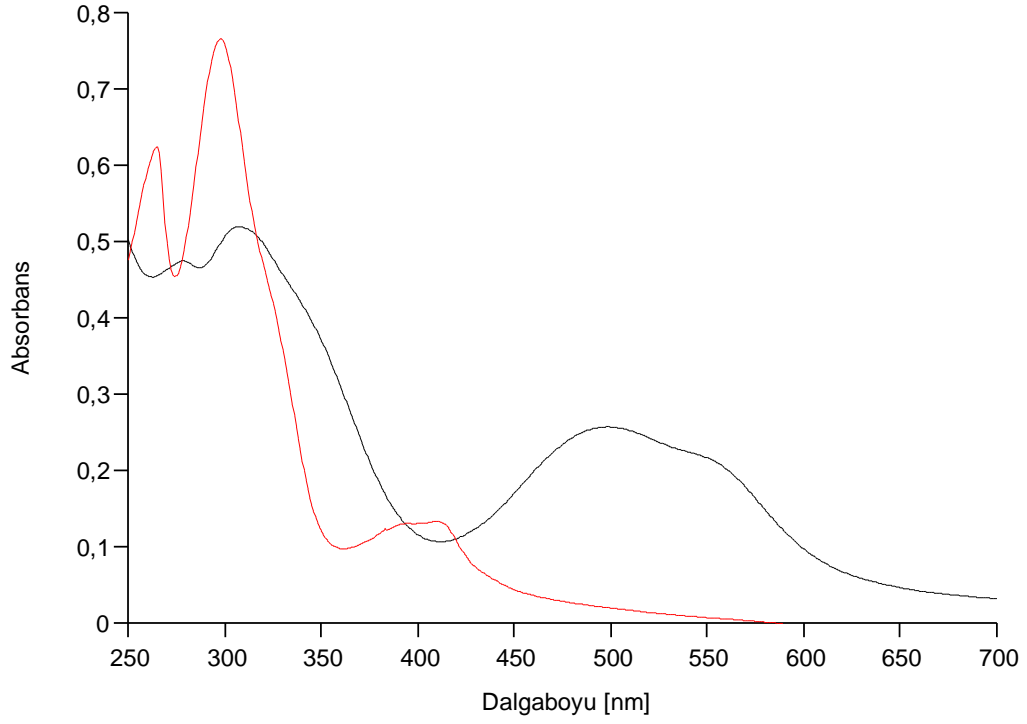


Şekil 4.3. TPF bileşiğinin birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (410 nm)



Şekil 4.4. TPF bileşiğinin birinci proton alma asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (410 nm)

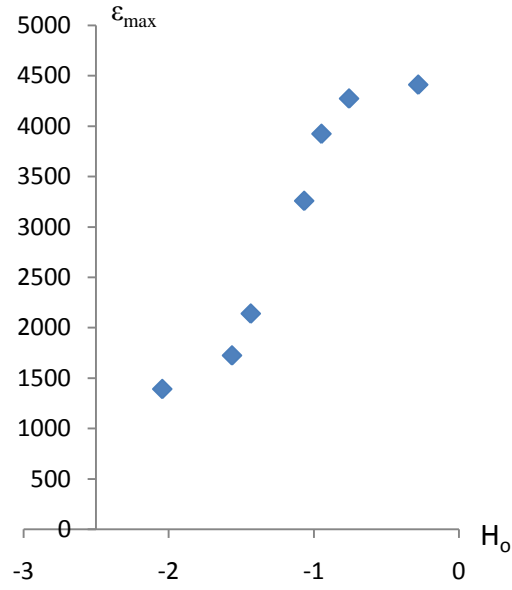
4.2.1.2. İkinci protonlanma



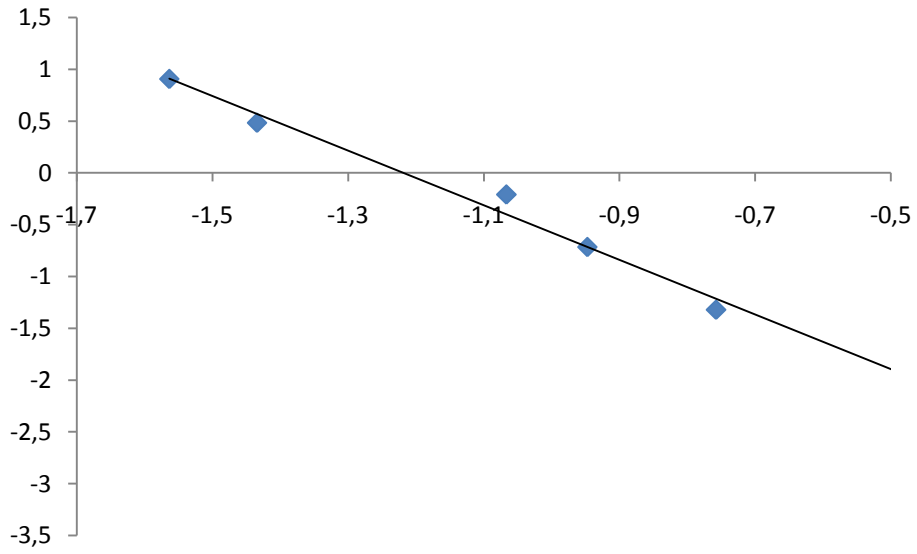
Şekil 4.5. TPF bileşiğinin pH= 7(nötr) ve %98 H₂SO₄(iyonik)'teki UV-Görünür bölge spektroskopisi

Çizelge 4.3. TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (498 nm)

pH	ϵ_{\max}	I	logI
-2,04	1394	-	-
-1,56	1726,5	8,07	0,91
-1,43	2141,5	3,04	0,48
-1,06	3260	0,62	-0,21
-0,94	3925	0,19	-0,72
-0,75	4275	0,05	-1,32
-0,28	3587,5	-	-

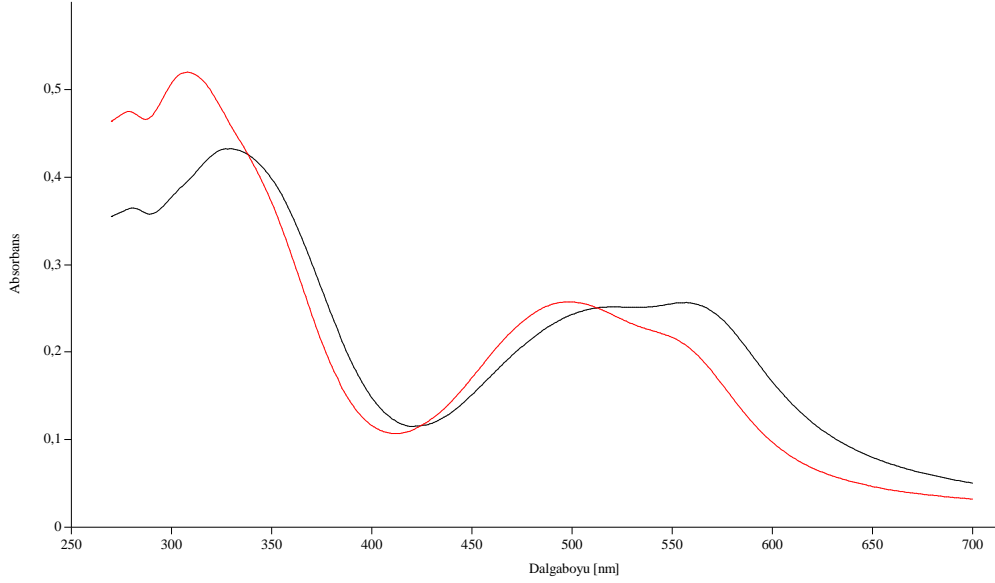


Şekil 4.6. TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (498 nm)



Şekil 4.7. TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (498 nm)

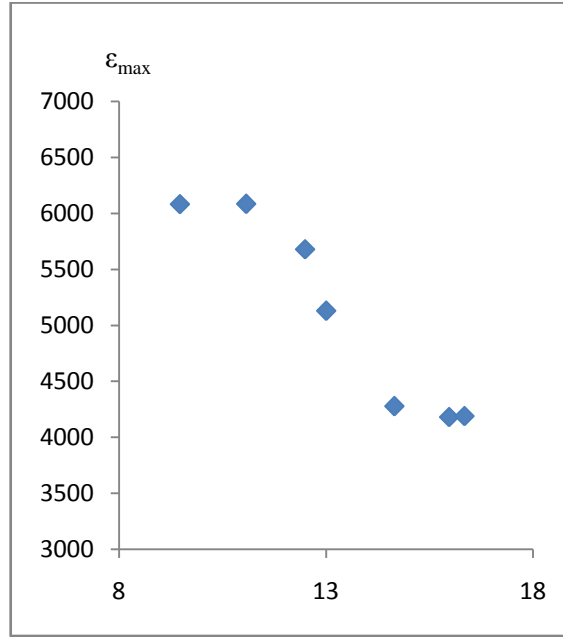
4.2.1.3. Birinci proton verme



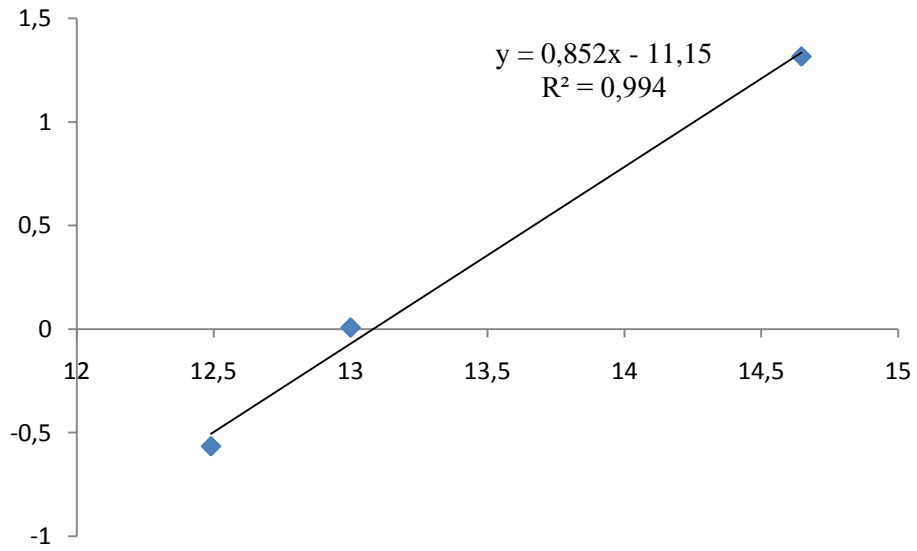
Şekil 4.8. TPF bileşiğinin pH= 7(nötr) ve 1(iyonik)'deki UV-Görünür bölge spektroskopisi

Çizelge 4.4. TPF bileşiğinin birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (498 nm)

pH	ϵ_{\max}	I	logI
11,07	6085	-	-
12,49	5680	0,27	-0,56
13	5130	1,02	0,01
14,65	4278	20,7	1,31
15,97	4182	-254	-
16,34	4190	-	-



Şekil 4.9. TPF bileşiğinin birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (498 nm)



Şekil 4.10. TPF bileşiğinin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (498 nm)

4.2.2. Diğer bileşiklerin proton alma ve verme davranışı

Çalışmış olduğumuz 1-sübstitüe formazanların proton alma ve verme davranışlarını incelediğimiz grafiklerden elde edilen veriler Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Çalışılan bileşiklerin UV-Görünür Bölge ve proton alma değerleri

Molekül No	$A_{\max} \text{ (nm)} / (\log \epsilon)$			pK_a^d		m^e		$\lambda(\text{nm})^g$	R^{2h}	
	Nötral ^a	Mono Katyon ^b	Dikasyon ^c	pK_a^b	pK_a^c	m^b	m^c		R^{2b}	R^{2c}
TPF	498(3.81)	557(3.81)	410(3.52)	1.50	-1.50	0.915	-2,64	410 ^b /498 ^c	0.993	0.982
1	497(3.98)	586(4.02)	413(3.77)	1.42	-1.89	0.563	0.531	594	0.989	0.990
2	247(4.38)	246(4.40)	412(3.53)	1.48	-1.64	1.015	0.708	412	0.990	0.995
3	503(4.16)	599(4.09)	414(3.81)	1.41	-1.51	0.886	0.861	414	0.998	0.989
4	504(3.94)	580(4.00)	391(3.64)	6.78	0.61	1.493	-0.654	432	0.998	0.978
5	506(3.66)	505(3.65)	393(3.69)	6.12	0.65	-0.747	0.823	546	0.998	0.990
6	419(3.73)	422(3.84)	260(4.30)	4.72	-1.10	-1.734	-2.839	429	0.960	0.983
7	501(4.04)	511(4.04)	412(3.72)	2.00	-1.59	0.837	-0.518	413	0.980	0.991
8	495(4.04)	553(4.09)	414(3.69)	1.67	-1.49	0.902	-0.605	387	0.995	0.994
9	504(4.09)	572(4.09)	408(3.78)	1.61	-1.47	0,924	-0.947	399	0.931	0,984
10	238(4.33)	618(3.35)	409(3.42)	7.85	1.06	0.575	0.934	393 ^b /318 ^c	0.958	0.995
11	440(4.40)	466(4.45)	459(4.13)	7.30	2.19	0.708	0.731	468	0.979	0.993
12	232(3.93)	239(3.88)	255(3.86)	7.11	0.58	0.627	-0.540	434	0.998	0.965
13	504(4.06)	594(4.03)	413(3.77)	1.19	-2.30	0.979	0.601	596 ^b /412 ^c	0.988	0.995
14	500(4.06)	594(4.02)	416(3.74)	1.46	-1.86	0.829	0.810	414	0.998	0.995
15	562(4.04)	582(4.03)	399(3.86)	1.08	-1.76	0.749	0.819	408	0.996	0.990

^apH 7 tampon çözeltisinde ölçülen değer. ^bpH 1 tampon çözeltisinde ölçülen değer(1. Proton alma). ^c%98'lik H₂SO₄ içinde ölçülen değer(2. Proton alma). ^d1. ve 2. proton alma asitlik sabiti değerleri ^e her iki proton alma değerleri için log I – pH grafiği eğimleri ^fpK_a belirlemede seçilen dalgaboyu. ^hlog I için korelasyon değerleri.

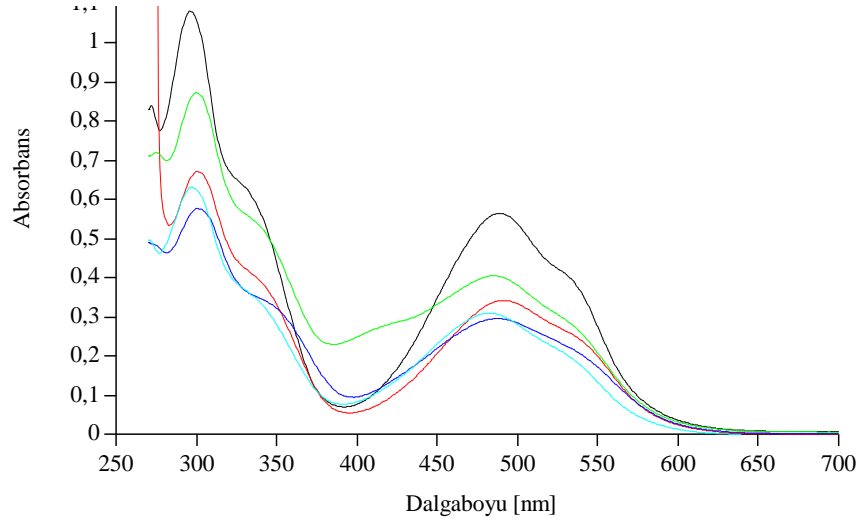
Çizelge 4.6 Çalışılan bileşiklerin UV-Görünür Bölge ve proton verme değerleri

Molekül No	$A_{\max}(\text{nm}) / (\log \epsilon)$		pK_a^d	m^e	$\lambda(\text{nm})^f$	R^{2g}
	Nötral ^a	Mono anyon ^b				
TPF	498(3.81)	498(3.71)	13.50	0.852	498	0.994
1	497(3.98)	500(3.97)	13.30	0.535	359	0.986
2	247(4.38)	246(4.42)	13.44	0.612	328	0.988
3	503(4.16)	574(4.06)	13.30	0.729	324	0.989
4	504(3.94)	507(3.94)	13.85	-0.799	432	0.998
5	506(3.66)	499(3.49)	13.48	-0.508	634	0.998
6	419(3.73)	415(3.92)	14.37	1.041	429	0.993
7	501(4.04)	497(3.99)	13.88	0.872	314	0.997
8	495(4.04)	497(4.06)	14.09	0.968	312	0.985
9	504(4.09)	501(4.08)	14.10	1.091	313	0.998
10	238(4.33)	499(3.38)	13.30	-0.501	318	0.991
11	440(4.40)	468(4.14)	15.18	1.399	369	0.991
12	232(3.93)	218(4.55)	13.57	-0.661	356	0.957
13	504(4.06)	507(4.06)	13.29	0.780	306	0.996
14	500(4.06)	502(4.07)	13.46	0.632	309	0.997
15	562(4.04)	515(4.06)	13.28	0.545	310	0.989

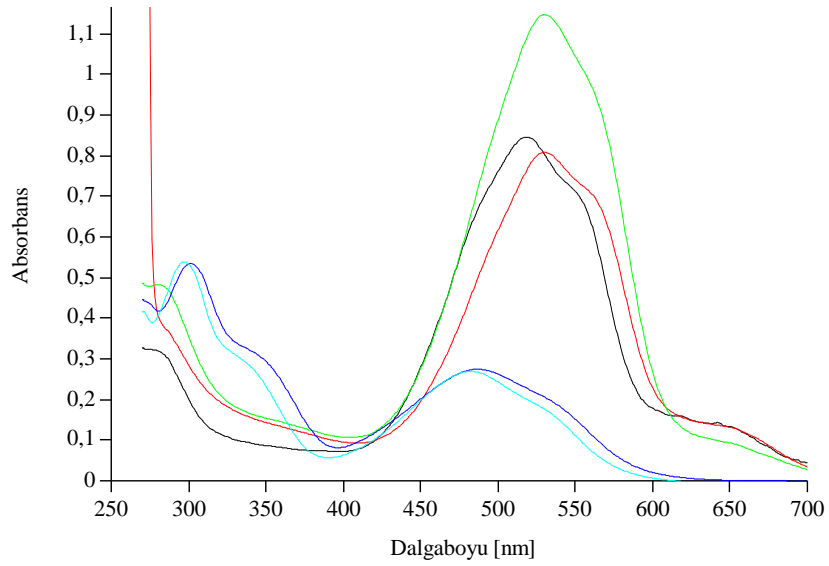
^apH 7 tampon çözeltisinde ölçülen değer. ^b0.1 mol dm⁻³ NaOH (pH 13) çözeltisinde ölçülen değer(1. Proton verme).
^c2. proton verme değeri. ^dproton verme asitlik sabiti değerleri . ^elog I – pH grafiği eğimleri. ^fpKa belirlemede seçilen dalgaboyu. ^g log I için korelasyon değerleri.

4.3. Moleküllerin Tautomer Dengesinin Hesaplanması

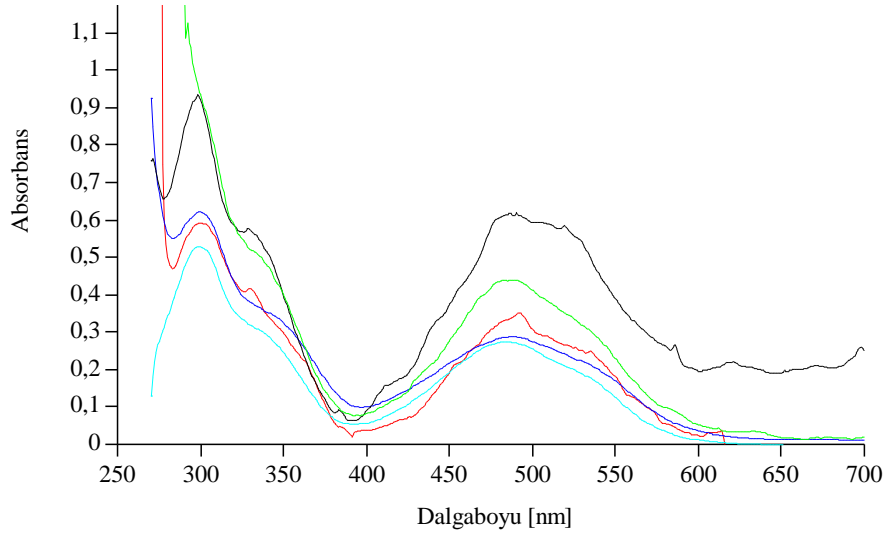
4.3.1. TPF bileşiğinin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.11. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan TPF bileşiğine 25°C'de nötr -DMSO -MeOH -
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.12. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan TPF bileşiğine 25°C'de asidik -DMSO -MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.13. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan TPF bileşiğine 25°C’de bazik - DMSO - MeOH - C₆H₆ - nHekzan - CHCl₃ etkisi

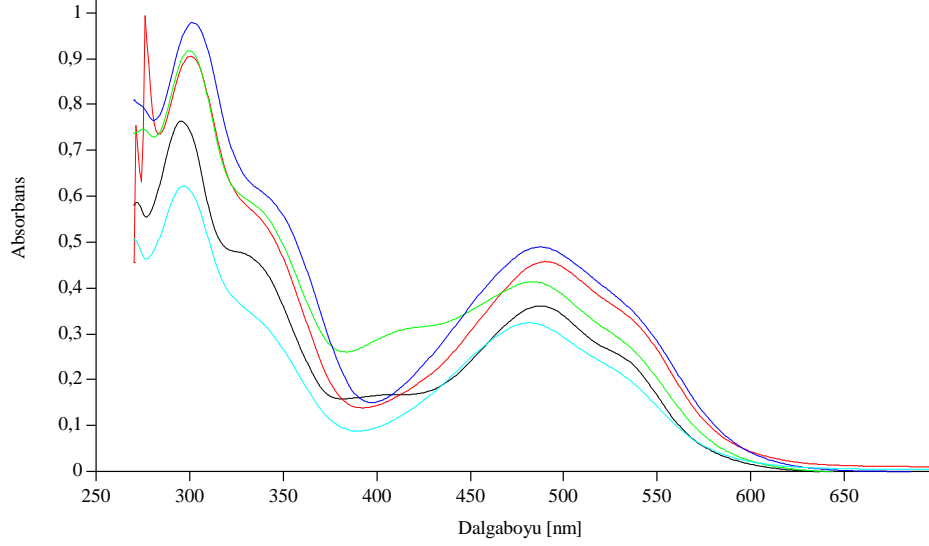
Çizelge 4.7 TPF bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{max.}(nm)$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	482(0,3105)	482(0,2703)	484(0,2769)
	297(0,6322)	297(0,5396)	299(0,5316)
DMSO	488(0,2965)	486(0,2755)	488(0,2885)
	301(0,578)	301(0,5353)	300(0,6226)
CHCl ₃	485(0,4063)	530(1,148)	489(0,4425)
	300(0,8741)	281(0,4839)	293(1,077)
Benzen	491(0,3429)	Gözlenmedi	492(0,3543)
	301(0,6725)		301(0,5922)
N-hekzan	489(0,5656)	Gözlenmedi	490(0,6198)
	296(1,082)		298(0,9353)

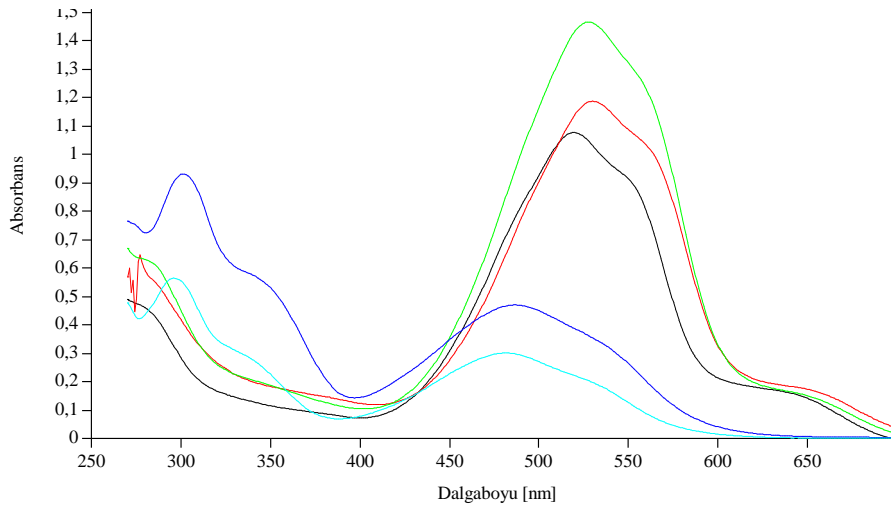
Çizelge 4.8 TPF bileşiğinin 25°C’de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	32.9	33.4	34.2
DMSO	33.9	34	31.7
CHCl ₃	31.7	70.3	29.1
Benzen	33.8	-	37.4
N-hekzan	34.3	-	39.9

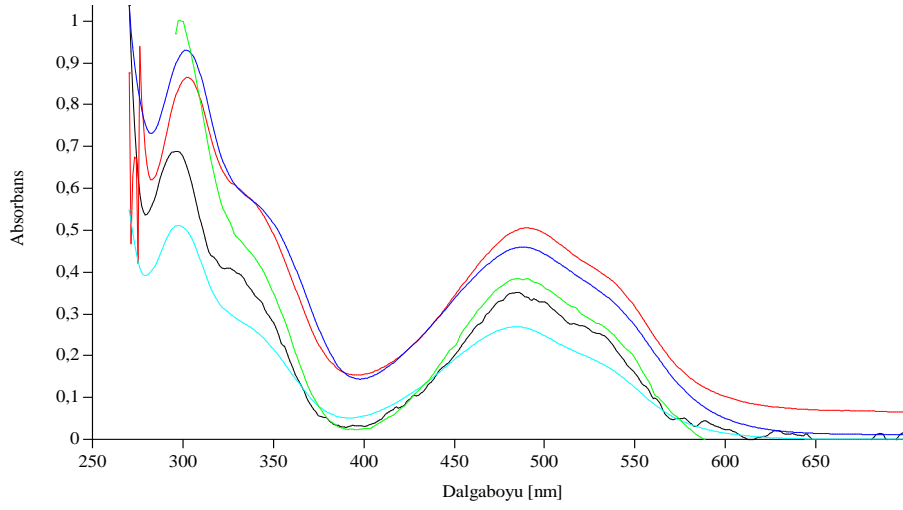
4.3.2. TPF bileşiminin 35°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.14. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan TPF bileşimine 35°C'de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.15. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan TPF bileşimine 35°C'de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.16. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan TPF bileşiğine 35°C’de bazik - DMSO – MeOH – C₆H₆ – nHekzan – CHCl₃ etkisi

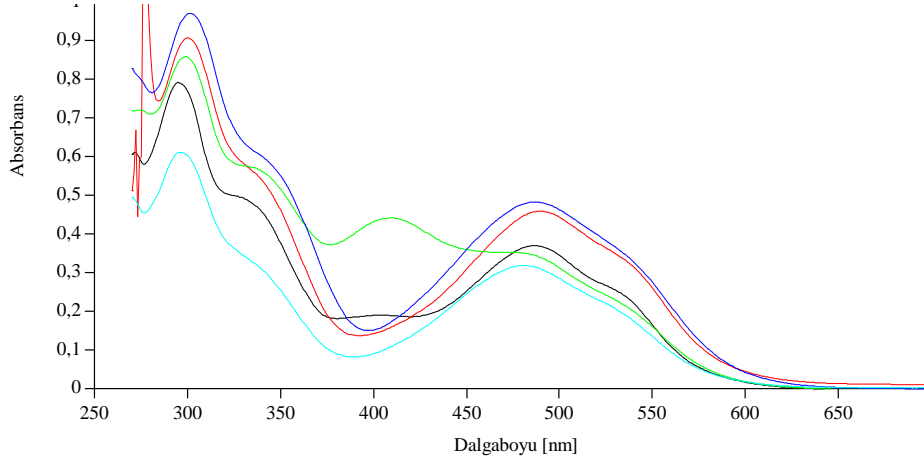
Çizelge 4.9 TPF bileşiğinin 35°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{max.(nm)}$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	482(0,3248)	481(0,3019)	484(0,2698)
	297(0,6225)	296(0,5652)	298(0,5114)
DMSO	487(0,4900)	487(0,4710)	488(0,4603)
	301(0,9794)	301(0,9317)	302(0,9311)
CHCl ₃	483(0,4143)	Gözlenmedi	485(0,3850)
	300(0,9176)		298(1,0020)
Benzen	490(0,4582)	530(1,1880)	490(0,5059)
	300(0,9061)	277(0,6472)	302(0,8656)
N-hekzan	487(0,3615)	Gözlenmedi	486(0,3514)
	295(0,7639)		296(0,6892)

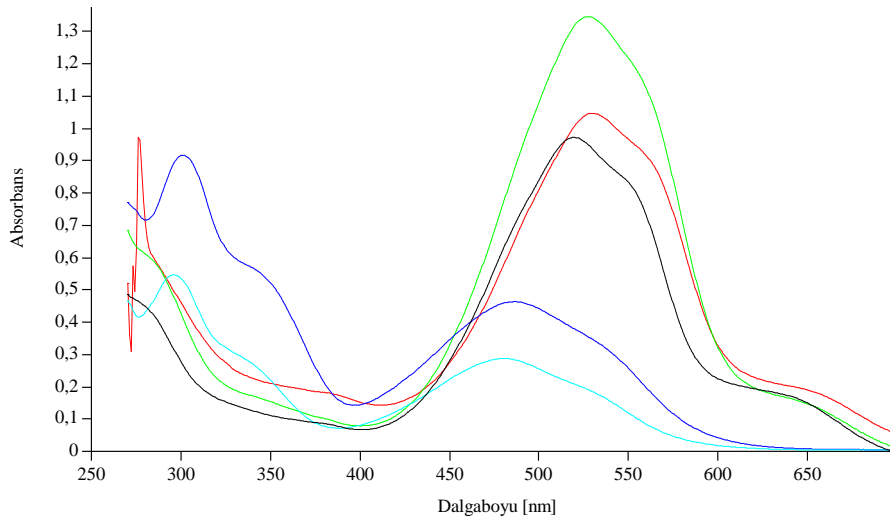
Çizelge 4.10 TPF bileşiğinin 35°C’de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	34.3	34.8	34.5
DMSO	33.3	33.6	33.1
CHCl ₃	31.1	-	27.8
Benzen	33.6	64.7	36.9
N-hekzan	32.1	-	33.8

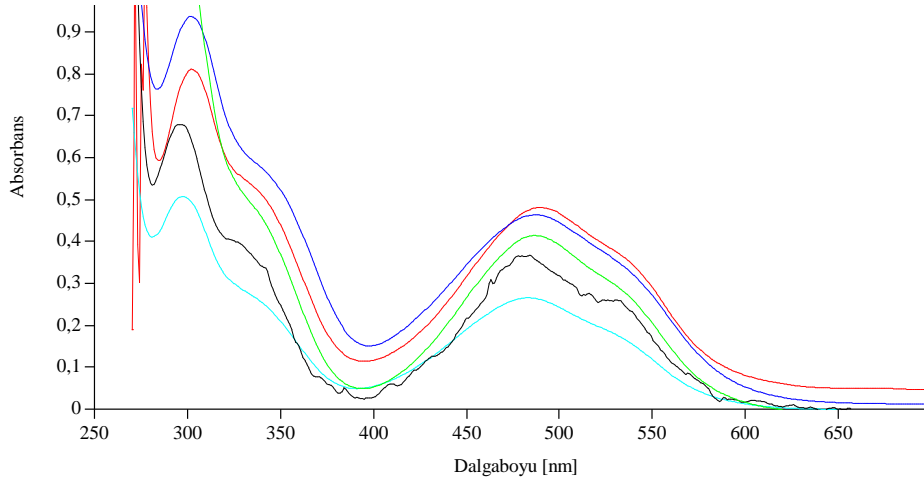
4.3.3. TPF bileşğinin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.17. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan TPF bileşğine 45°C’de nötr -DMSO -MeOH -
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.18. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan TPF bileşğine 45°C’de asidik -DMSO -MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.19. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan TPF bileşiğine 45°C’de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – $CHCl_3$ etkisi

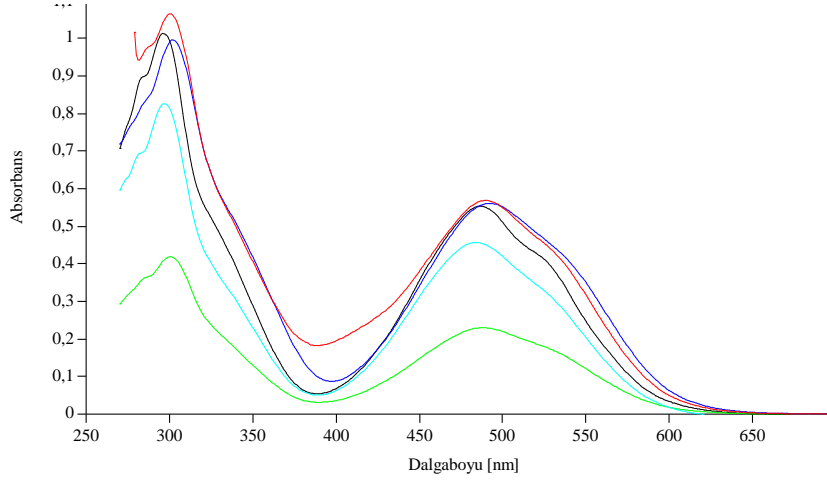
Çizelge 4.11 TPF bileşiğinin 45°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{max.(nm)}$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	481(0,3191)	480(0,2885)	483(0,2664)
	296(0,6117)	296(0,5472)	297(0,5076)
DMSO	487(0,4831)	486(0,4643)	487(0,4642)
	302(0,9707)	301(0,9184)	302(0,9373)
$CHCl_3$	409(0,4419)	Gözlenmedi	Gözlenmedi
	299(0,8586)		
Benzen	490(0,4591)	530(1,0480)	489(0,4817)
	300(0,9073)	276(0,9738)	302(0,8113)
N-hekzan	487(0,3700)	Gözlenmedi	484(0,3675)
	295(0,7920)		296(0,6798)

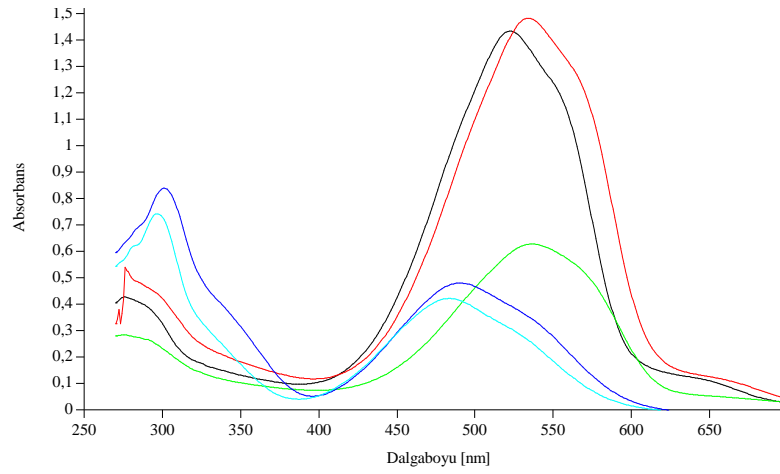
Çizelge 4.12 TPF bileşiğinin 45°C’de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	34.3	34.5	34.4
DMSO	33.2	33.6	33.1
$CHCl_3$	34	-	-
Benzen	33.6	51.8	37.3
N-hekzan	31.8	-	35.1

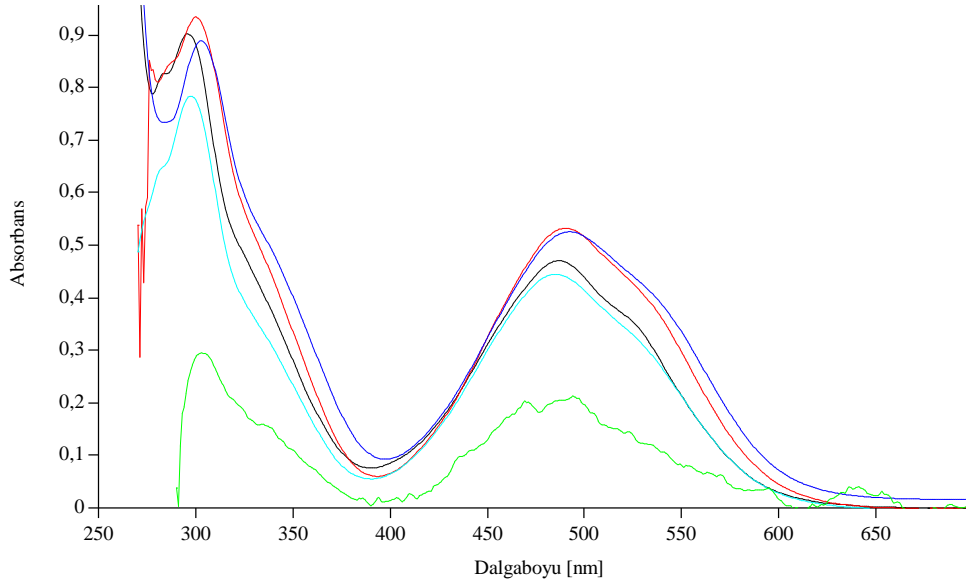
4.3.4. 1 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.20. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 1 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO -MeOH -
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.21. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 1 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO -MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.22. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 25°C’de bazik - DMSO – MeOH – C₆H₆ – nHekzan – CHCl₃ etkisi

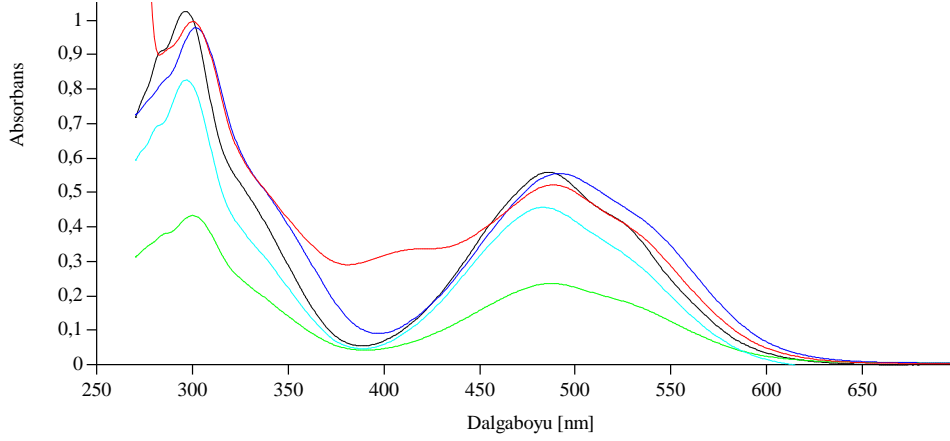
Çizelge 4.13 1 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	Çözücü Ortamı	$\lambda_{max.(nm)}$ (Absorbans)	
		Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	484 (0,4578)	483 (0,4224)	485(0,4451)
	297 (0,8269)	297(0,7429)	297(0,7842)
DMSO	492(0,5618)	490 (0,4808)	492(0,5259)
	302(0,997)	301(0,8411)	303(0,8897)
CHCl ₃	488 (0,2308)	Gözlenmedi	641 (0,0408)
	300 (0,4198)		303(0,2962)
Benzen	490 (0,5694)	534 (1,4830)	490 (0,533)
	301 (1,066)	276 (0,5398)	300 (0,9347)
N-hekzan	487 (0,5541)	522 (1,4350)	487 (0,4715)
	296 (1,014)	276 (0,4280)	296 (0,9027)

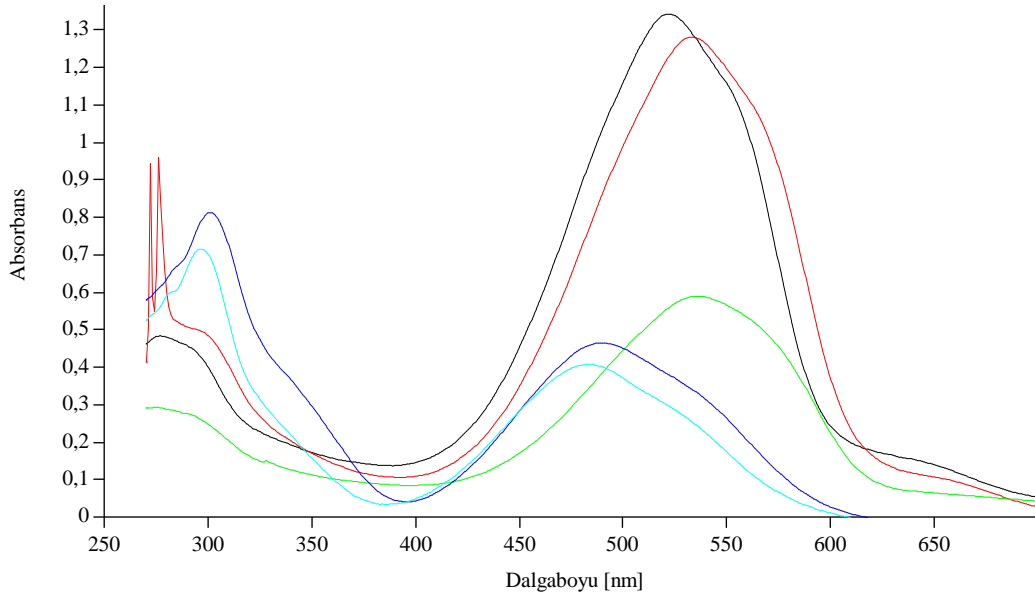
Çizelge 4.14 1 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	Çözücü Ortamı	%Azo-hidrazon Izomer	
		Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	35.6	36.2	36.2
DMSO	36	36.4	37.2
CHCl ₃	35.5	-	12.1
Benzen	34.8	73.3	36.3
N-hekzan	35.3	77	34.3

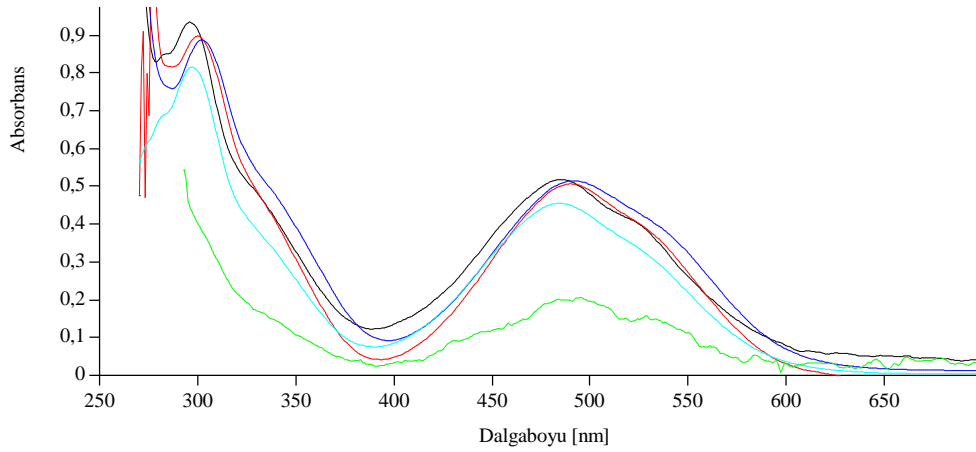
4.3.5. 1 nolu bileşiğinin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.23. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO -MeOH -
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.24. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO -MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.25. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

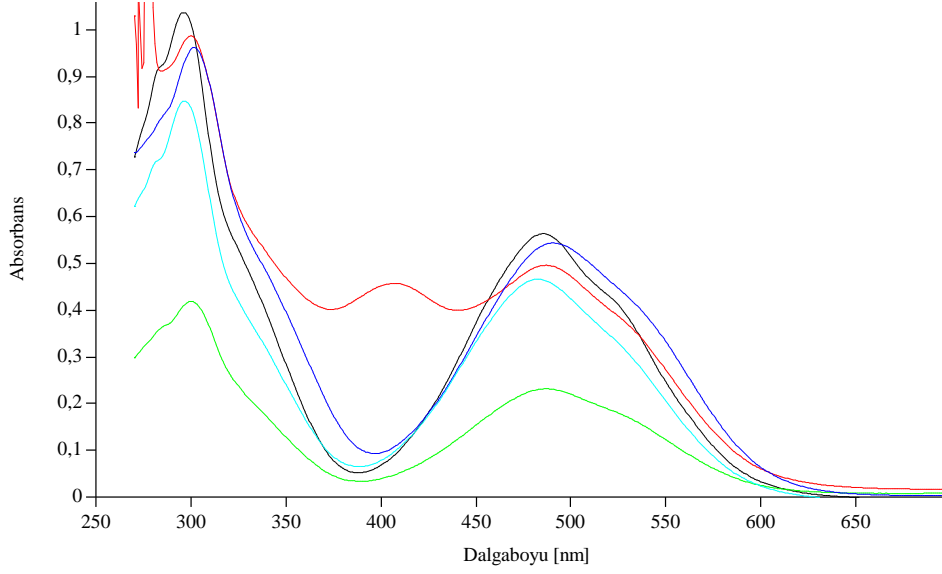
Çizelge 4.15 1 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	483 (0,4575)	483 (0,4077)	484(0,4556)
	297 (0,8268)	297(0,7165)	297(0,8161)
DMSO	492(0,5559)	490(0,4657)	492(0,5151)
	302(0,9798)	301(0,8137)	302(0,8882)
CHCl_3	487(0,2368)	536 (0,5904)	Gözlenmedi
	300(0,4338)	274 (0,2937)	
Benzen	489 (0,5228)	533 (1,2820)	490 (0,5075)
	300 (0,9977)	276(0,9600)	300 (0,8984)
N-hekzan	486 (0,5596)	522 (1,3440)	486 (0,5187)
	296 (1,0260)	277 (0,4841)	296 (0,9349)

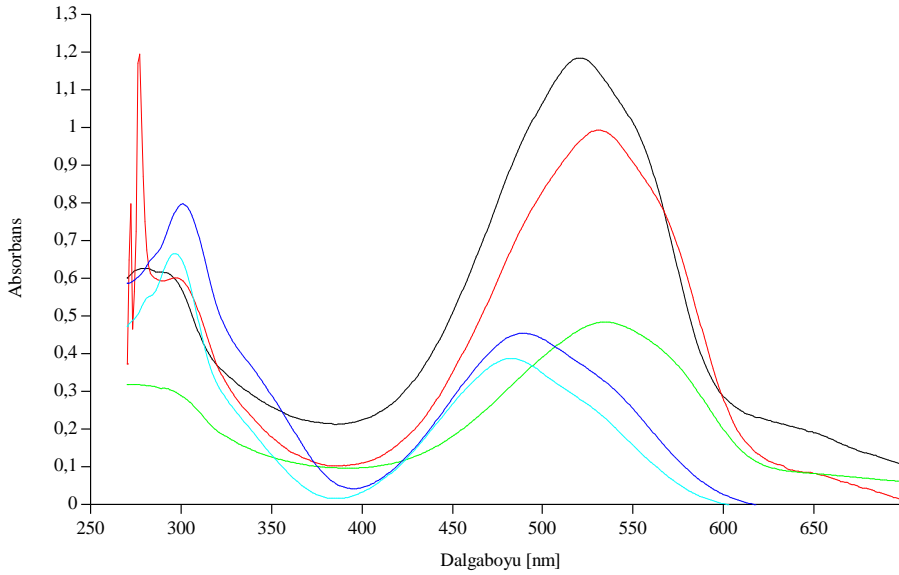
Çizelge 4.16 1 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	35.6	36.3	35.8
DMSO	36.2	36.4	36.7
CHCl_3	35.3	66.8	27.5
Benzen	34.4	57.2	36.1
N-hekzan	35.3	73.5	35.7

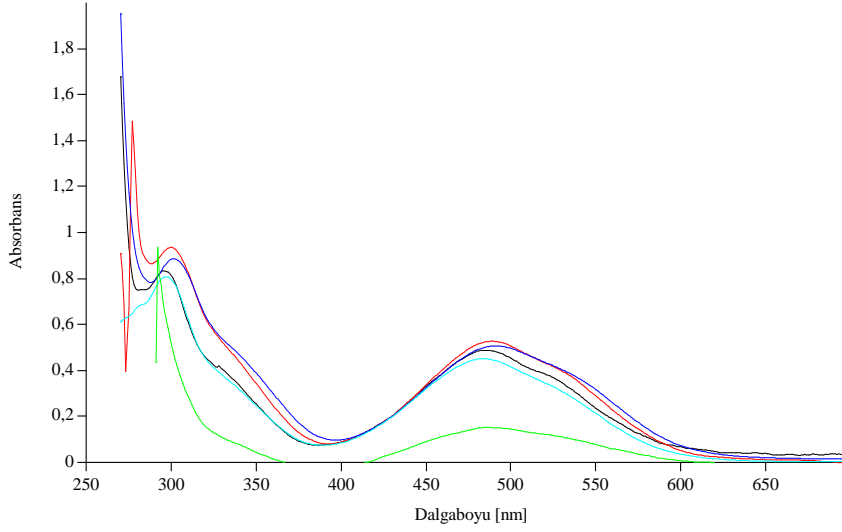
4.3.6. 1 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.26. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.27. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 1 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.28. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 1 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

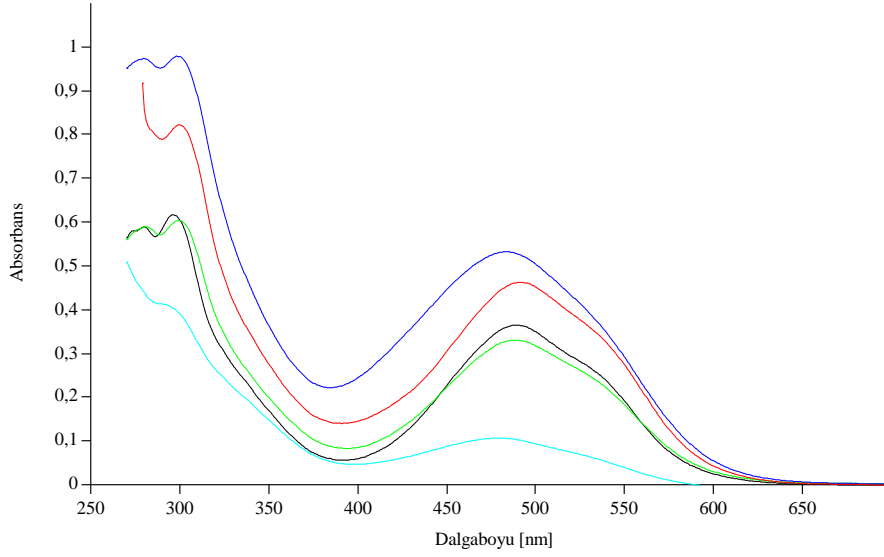
Çizelge 4.17 1 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	483(0,4667)	483(0,3879)	484(0,4520)
	297(0,8480)	296(0,6658)	297(0,8084)
DMSO	491(0,5442)	490(0,4548)	491(0,5080)
	301(0,9622)	301(0,7977)	302(0,8878)
CHCl_3	487(0,2322)	Gözlenmedi	486(0,1533)
	300(0,4193)		292(0,9375)
Benzen	487(0,4965)	531(0,9943)	489(0,5281)
	300(0,9877)	297(0,6021)	300(0,9366)
N-hekzan	485(0,5642)	520(1,1850)	485(0,4884)
	296(1,0370)	280(0,6272)	296(0,8338)

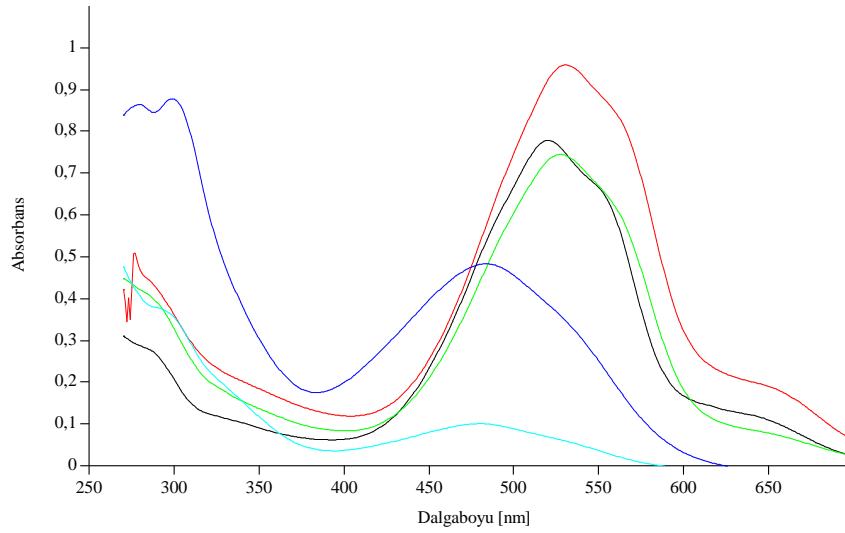
Çizelge 4.18 1 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	35.5	36.8	35.9
DMSO	36.1	36.3	36.4
CHCl_3	35.6	-	14
Benzen	33.5	62.3	36.1
N-hekzan	35.2	65.4	36.9

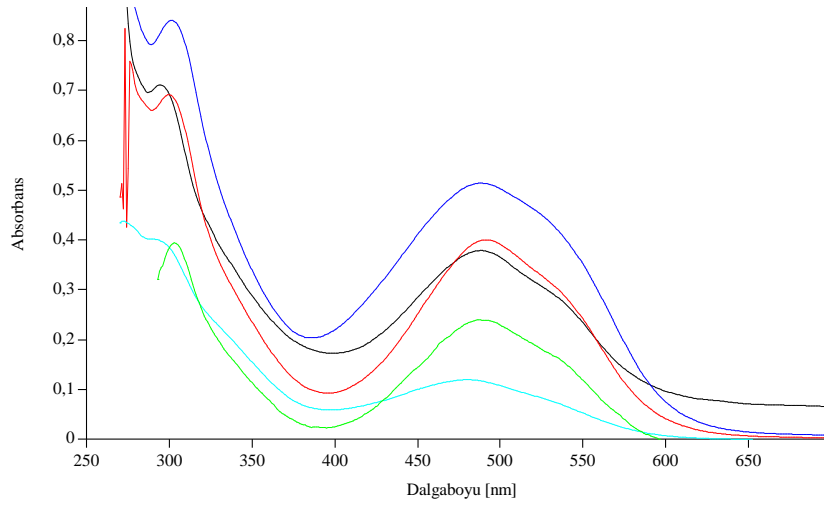
4.3.7. 2 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.29. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 2 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.30. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 2 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.31. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 25°C’de bazik - DMSO – MeOH – C₆H₆ – nHekzan – CHCl₃ etkisi

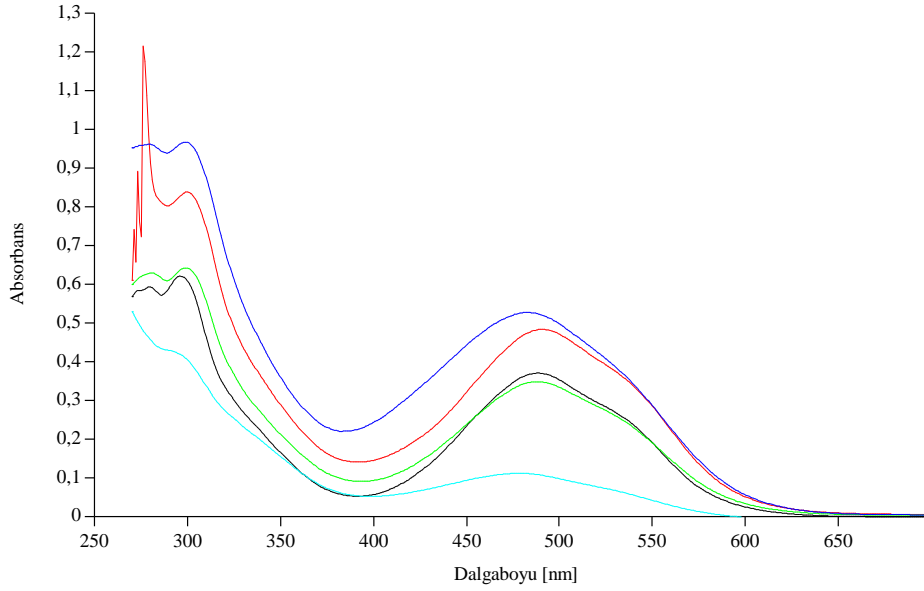
Çizelge 4.19 2 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{max.}(nm)$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	481(0,1198)
			272(0,4386)
DMSO	484(0,5328)	484(0,4839)	489(0,5145)
	298(0,9791)	299(0,8784)	301(0,8416)
CHCl ₃	488(0,3309)	Gözlenmedi	486(0,2399)
	299(0,6042)		303(0,3946)
Benzen	491 (0,4629)	530 (0,9596)	491 (0,4005)
	300 (0,8227)	277 (0,5084)	300 (0,6920)
N-hekzan	489(0,3654)	Gözlenmedi	488(0,3793)
	296(0,6170)		295(0,7118)

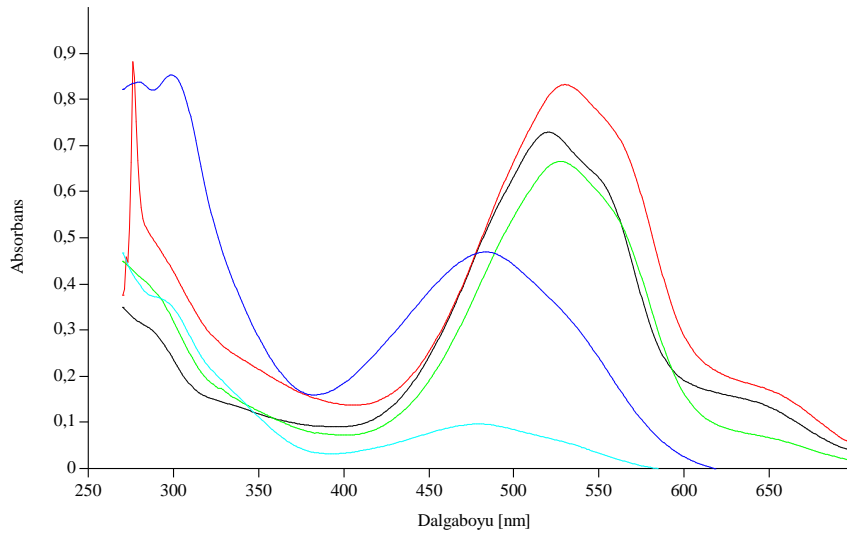
Çizelge 4.20 2 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	-	-	21.5
DMSO	35.2	35.5	37.9
CHCl ₃	35.4	-	37.8
Benzen	36	65.4	36.7
N-hekzan	37.2	-	34.8

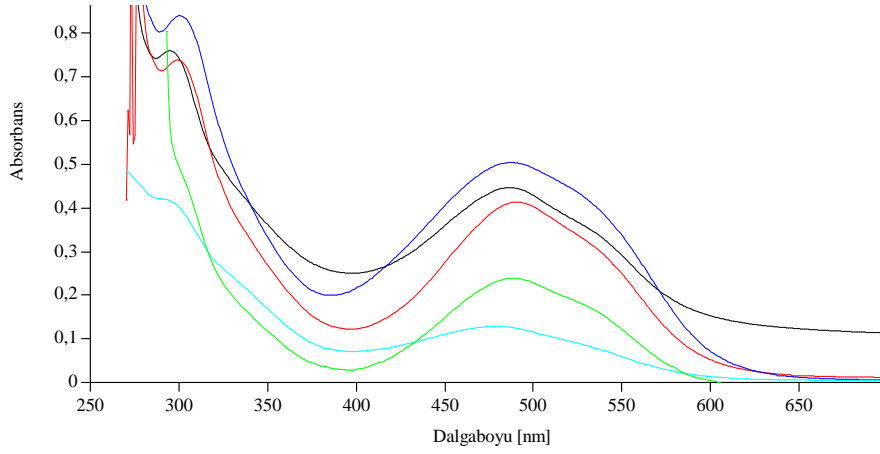
4.3.8. 2 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.32. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 2 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.33. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 2 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.34. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

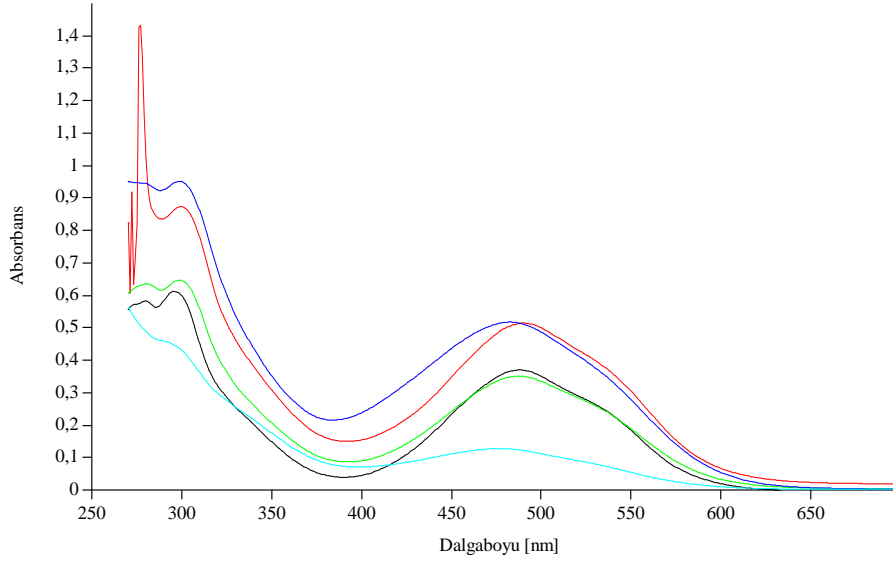
Çizelge 4.21 2 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	488(0,3713)	Gözlenmedi	487(0,4471)
	296(0,6213)		295(0,7612)
DMSO	483(0,5278)	483(0,4698)	487(0,5047)
	299(0,9676)	299(0,8530)	300(0,8415)
CHCl_3	488(0,3490)	Gözlenmedi	Gözlenmedi
	299(0,6426)		
Benzen	491(0,4840)	530(0,8324)	490(0,4141)
	300(0,8385)	276(0,8821)	299(0,7397)
N-hekzan	488(0,3713)	Gözlenmedi	487(0,4471)
	296(0,6213)		295(0,7612)

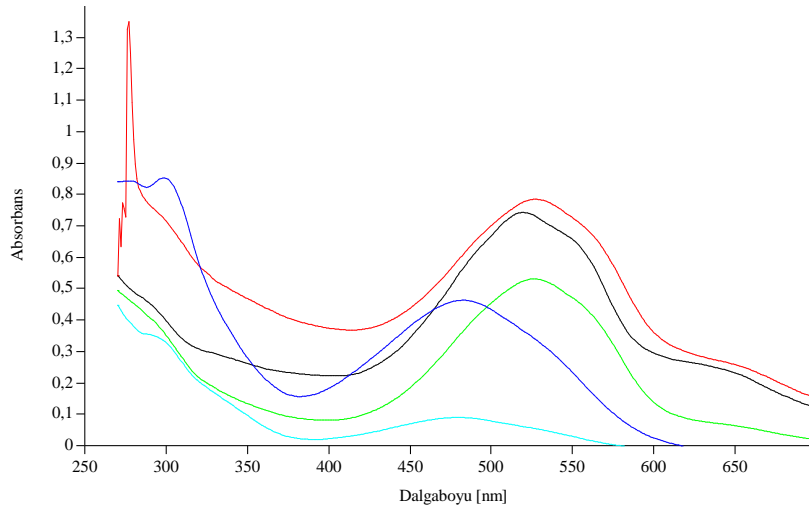
Çizelge 4.22 2 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	11.9	-	20.9
DMSO	35.3	35.5	37.5
CHCl_3	35.2	-	-
Benzen	36.6	48.6	35.9
N-hekzan	37.4	-	37

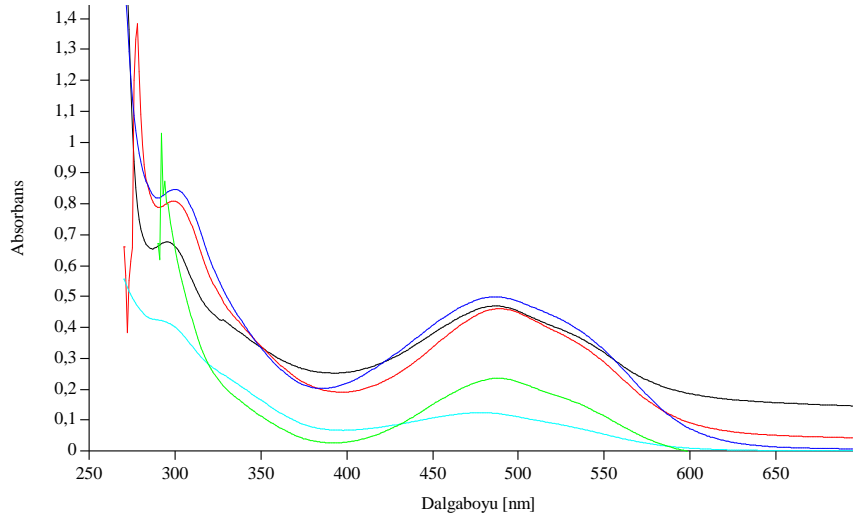
4.3.9. 2 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.35. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 2 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.36. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 2 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.37. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 2 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

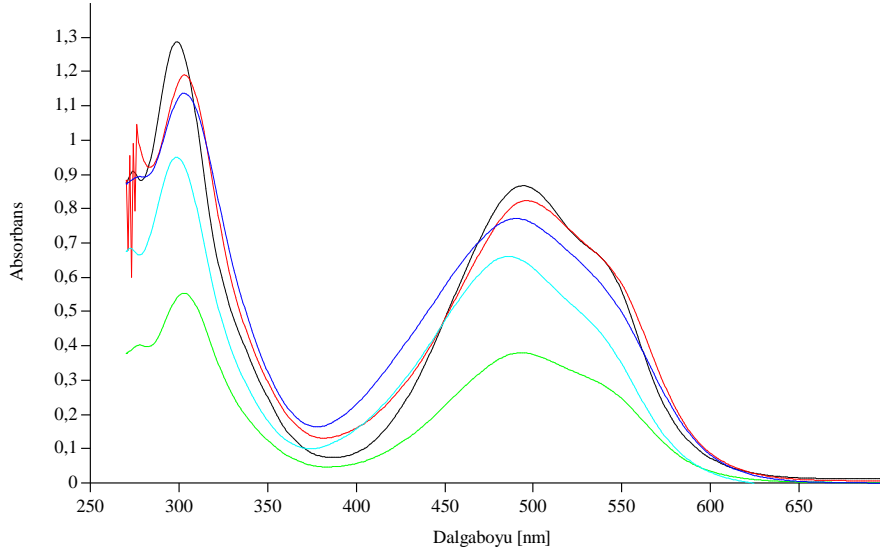
Çizelge 4.23 2 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	483(0,5185)	483(0,4638)	486(0,4999)
	298(0,9517)	298(0,8530)	300(0,8480)
CHCl_3	487(0,3519)	Gözlenmedi	488(0,2360)
	298(0,6479)		294(0,8740)
Benzen	490(0,5150)	527(0,7855)	489(0,4617)
	299(0,8751)	277(1,3520)	299(0,8101)
N-hekzan	488(0,3708)	Gözlenmedi	487(0,4702)
	296(0,6134)		295(0,6782)

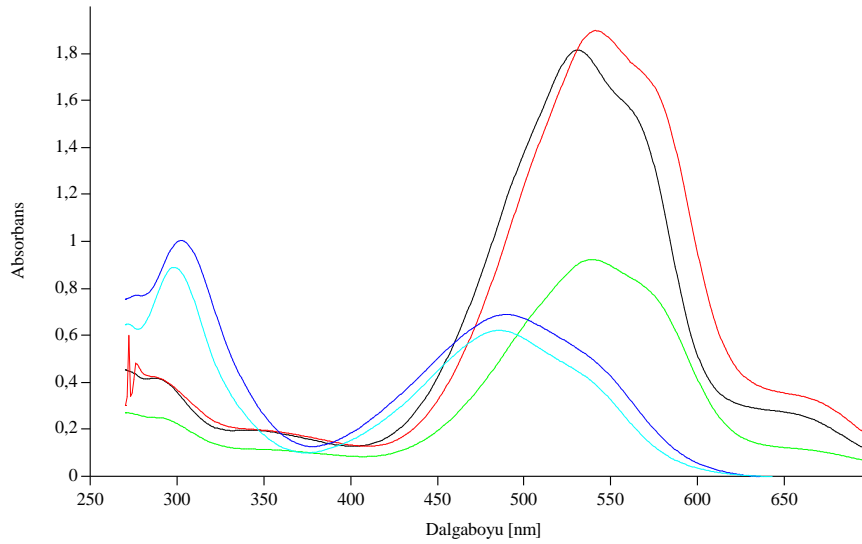
Çizelge 4.24 2 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	-	-	-
DMSO	35.3	35.2	37.1
CHCl_3	35.2	-	21.3
Benzen	37.1	36.7	36.3
N-hekzan	37.7	-	40.9

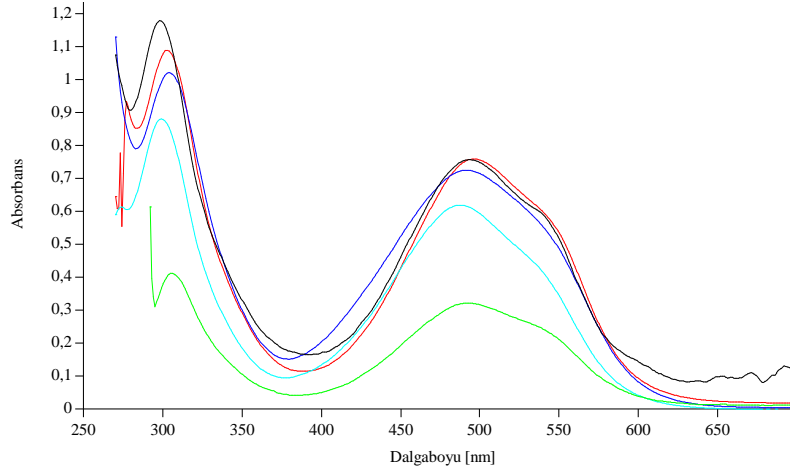
4.3.10. 3 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.38. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.39. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.40. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 25°C 'de bazık - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

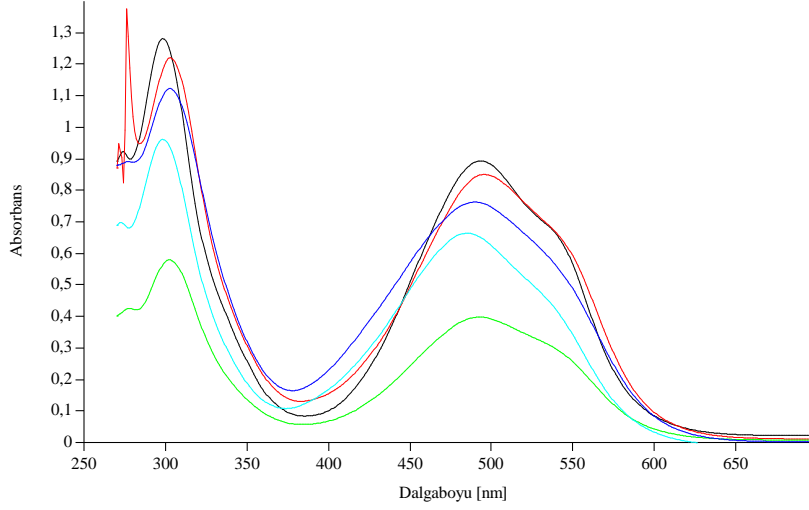
Çizelge 4.25 3 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	485(0,6620)	486(0,6223)	487(0,6195)
	298(0,9511)	298(0,8905)	299(0,8813)
DMSO	490(0,772)	490(0,6896)	492(0,7256)
	303(1,138)	302(1,005)	304(1,022)
CHCl_3	493(0,3805)	Gözlenmedi	493(0,3223)
	303(0,5542)		306(0,4129)
Benzen	496(0,8242)	541(1,898)	496(0,7595)
	303(1,191)	272(0,602)	302(1,0900)
N-hekzan	494(0,8678)	Gözlenmedi	494(0,7574)
	298(1,2870)		298(1,1790)

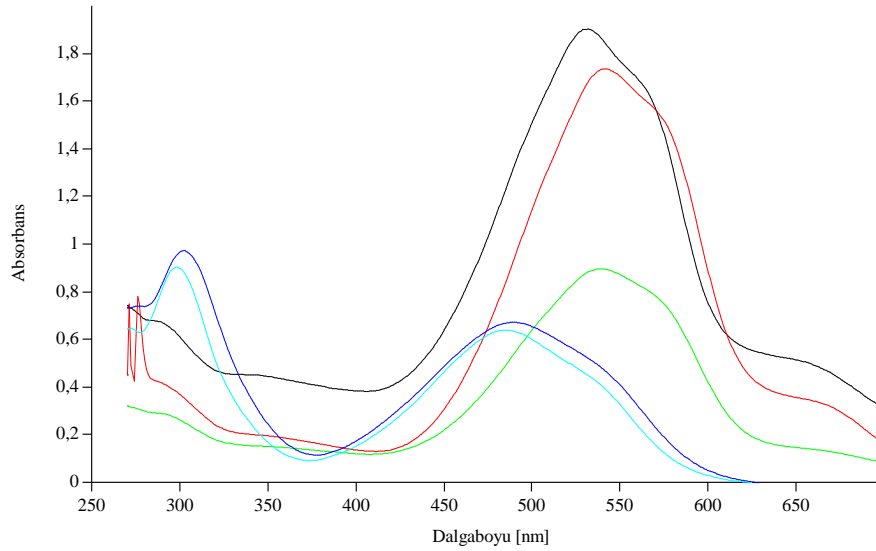
Çizelge 4.26 3 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	41	41.1	41.3
DMSO	40.4	40.7	41.5
CHCl_3	40.7	-	43.8
Benzen	40.9	75.9	41.1
N-hekzan	40.3	-	39.1

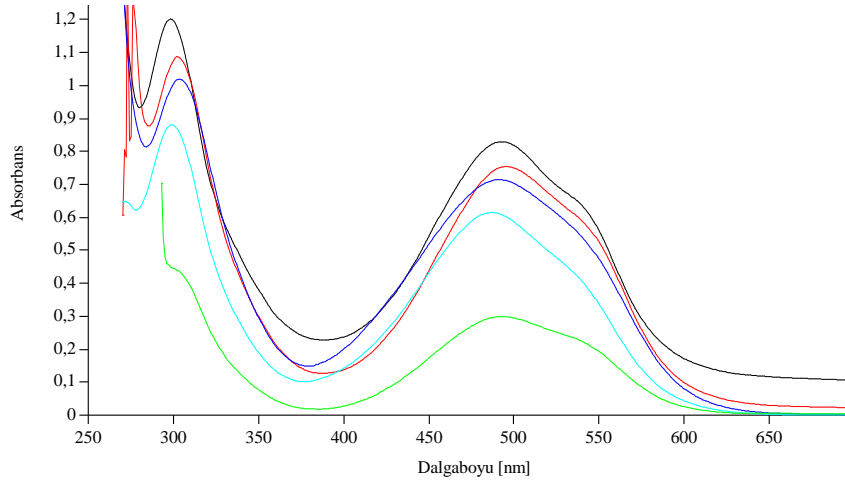
4.3.11. 3 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.41. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 3 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.42. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 3 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.43. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 3 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

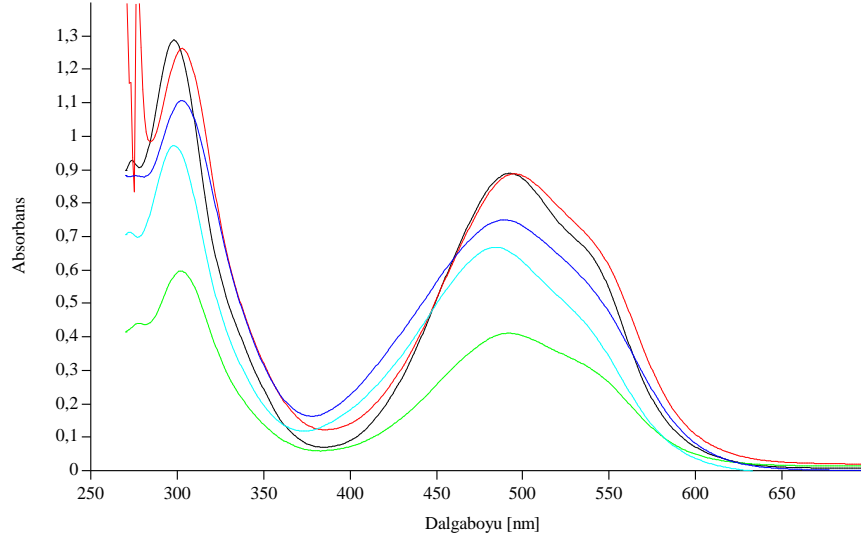
Çizelge 4.27 3 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	485(0,6646)	485(0,6398)	487(0,6157)
	298(0,9624)	298(0,9035)	299(0,8814)
DMSO	490(0,7636)	489(0,6724)	491(0,7152)
	303(1,1240)	302(0,9735)	303(1,0200)
CHCl_3	493(0,3986)	Gözlenmedi	493(0,2999)
	303(0,5804)		293(0,4501)
Benzen	496(0,8509)	541(1,7360)	496(0,7550)
	303(1,2210)	276(0,7820)	302(1,0880)
N-hekzan	493(0,8935)	Gözlenmedi	492(0,8303)
	298(1,2820)		298(1,2020)

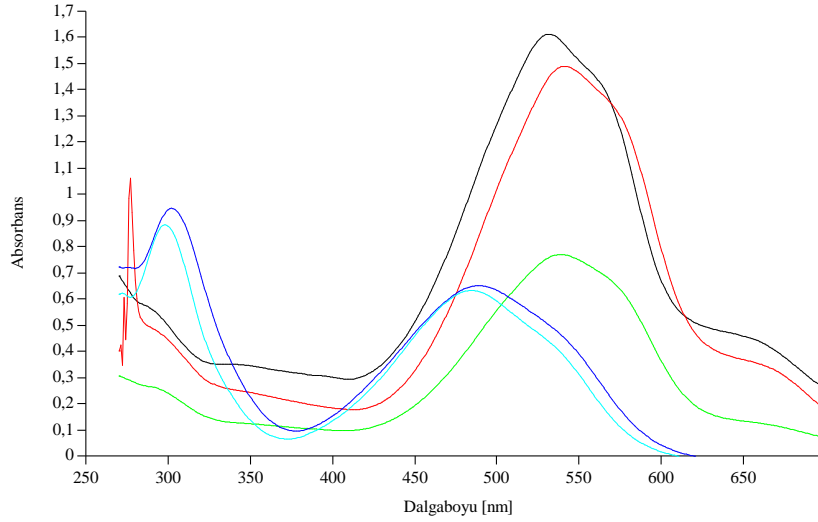
Çizelge 4.28 3 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	40.8	41.5	41.1
DMSO	40.5	40.9	41.2
CHCl_3	40.7	-	40
Benzen	41.1	68.9	41
N-hekzan	41.1	-	40.9

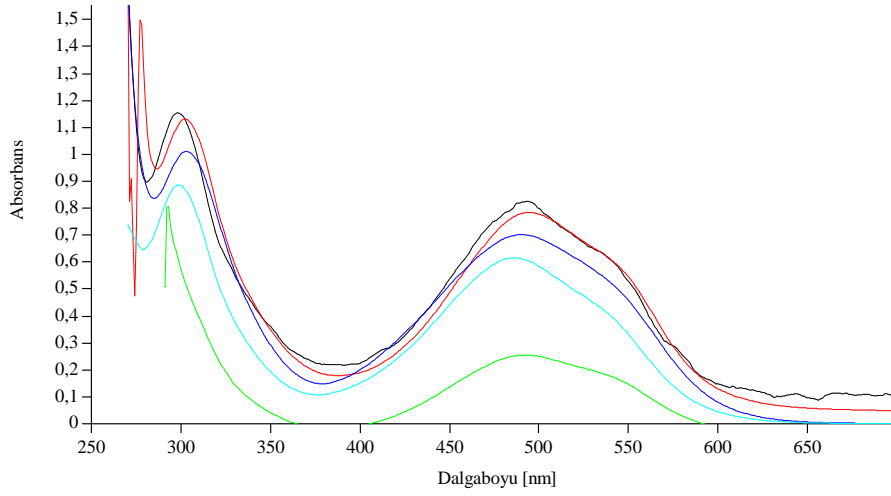
4.3.12. 3 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.44. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 3 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.45. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 3 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.46. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 3 nolu bileşiğe 45°C 'de bazık - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

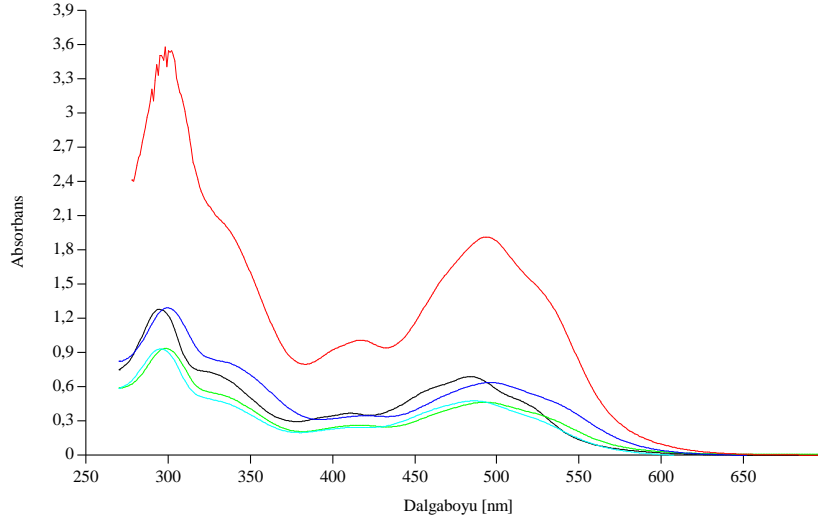
Çizelge 4.29 3 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	484(0,6688)	484(0,6335)	486(0,6166)
	298(0,9732)	298(0,6335)	298(0,8863)
DMSO	489(0,7506)	489(0,6521)	490(0,7029)
	302(1,1080)	302(0,9473)	303(1,0120)
CHCl_3	492(0,4116)	Gözlenmedi	493(0,2561)
	302(0,5977)		293(0,8074)
Benzen	495(0,8883)	541(1,4900)	494(0,7854)
	303(1,2630)	277(1,0630)	302(1,1320)
N-hekzan	492(0,8896)	Gözlenmedi	644(0,1130)
	298(1,2880)		298(1,1550)

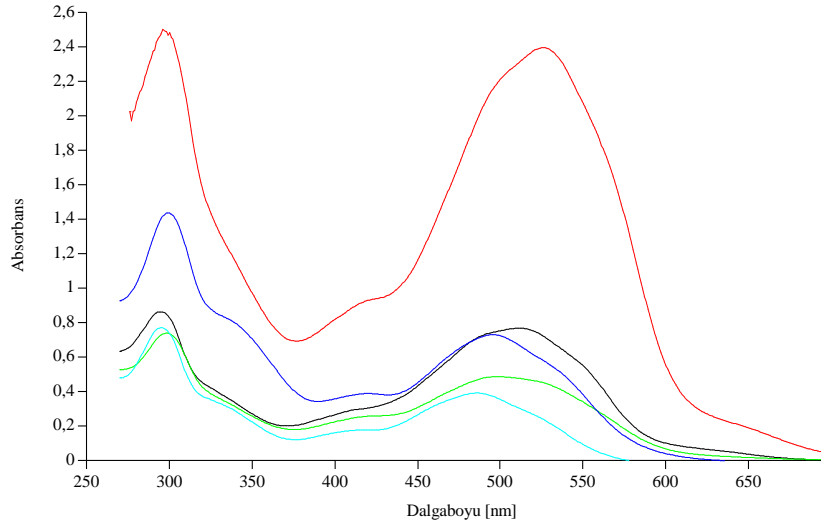
Çizelge 4.30 3 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	40.7	41.7	41
DMSO	40.4	40.8	41
CHCl_3	40.8	-	24.1
Benzen	41.3	58.4	41
N-hekzan	40.9	-	41.7

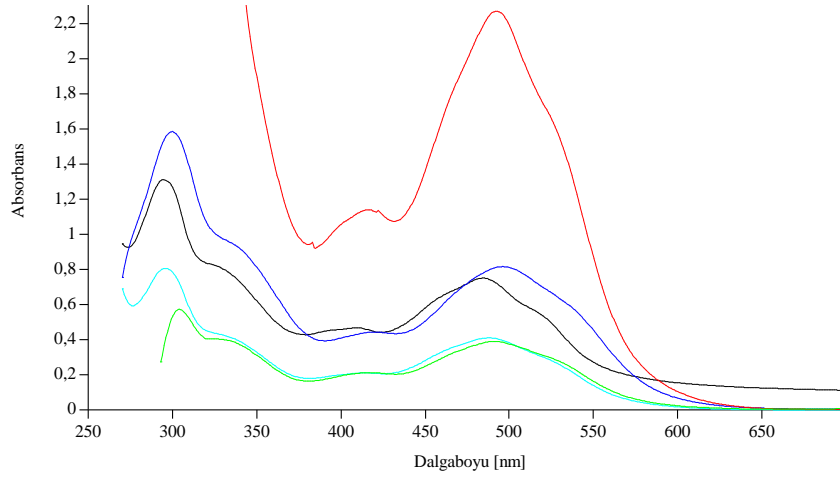
4.3.13. 4 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.47. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 4 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO –MeOH –
 C_6H_6 -nHekzan – $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.48. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 4 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO –MeOH
– C_6H_6 -nHekzan – $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.49. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 4 nolu bileşiğe 25°C’de bazik - DMSO – MeOH – C₆H₆ – nHekzan – CHCl₃ etkisi

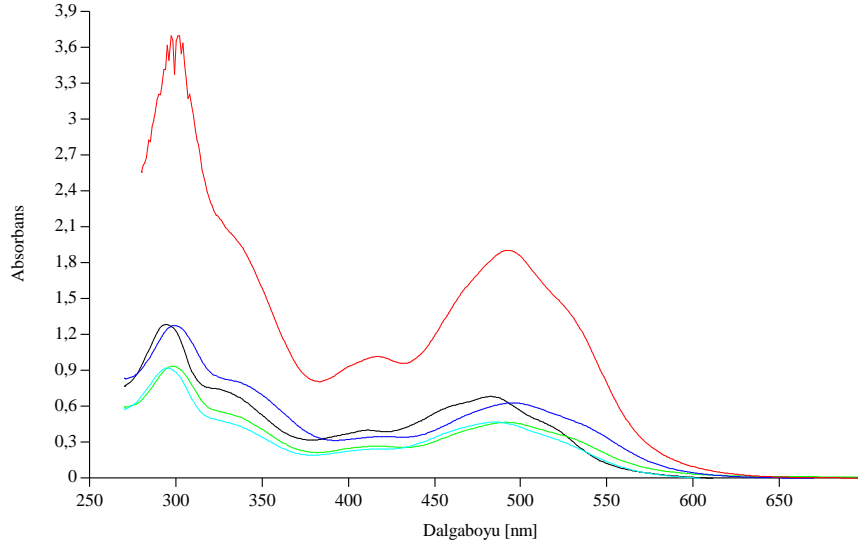
Çizelge 4.31 4 nolu bileşiğin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	486(0,4774)	486(0,3925)	488(0,4113)
	295(0,9330)	295(0,7719)	296(0,8074)
DMSO	496(0,6376)	496(0,7308)	496(0,8172)
	300(1,2950)	300(1,4390)	300(1,5880)
CHCl ₃	492(0,4660)	498(0,4879)	491(0,3921)
	298(0,9370)	298(0,7403)	304(0,5735)
Benzen	494(1,9140)	525(2,3980)	Gözlenmedi
	298(3,5830)	296(2,5020)	
N-hekzan	484(0,6894)	511(0,7693)	484(0,7519)
	295(1,2780)	295(0,8638)	295(1,3120)

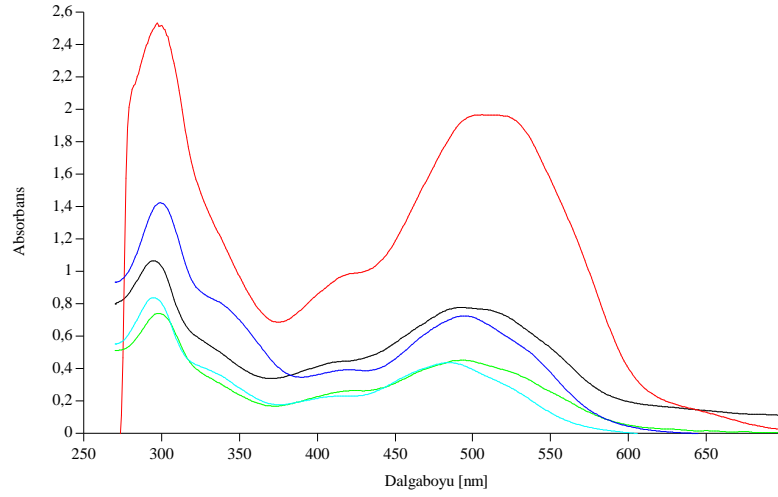
Çizelge 4.32 4 nolu bileşiğin 25°C’de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	33.8	33.7	33.7
DMSO	33	33.7	34
CHCl ₃	33.2	39.7	40.6
Benzen	34.8	48.9	-
N-hekzan	35	47.1	36.4

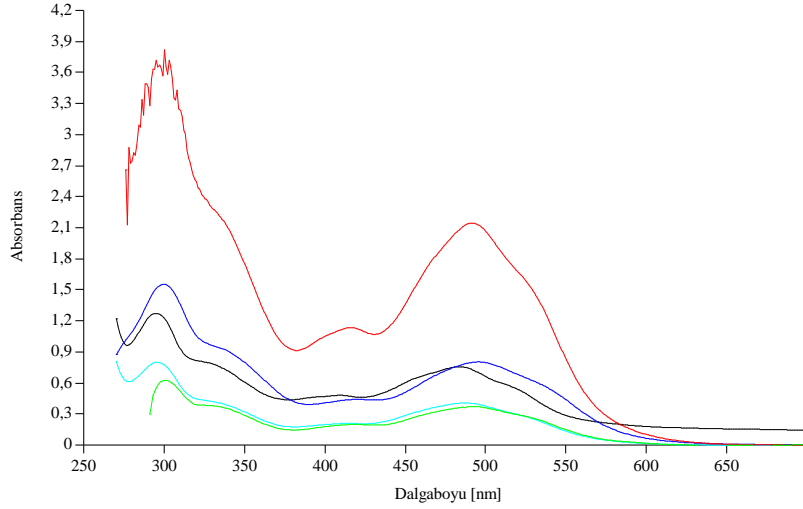
4.3.14. 4 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.50. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 4 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO –MeOH –
 C_6H_6 -nHekzan – $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.51. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 4 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH –
 C_6H_6 -nHekzan – $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.52. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 4 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

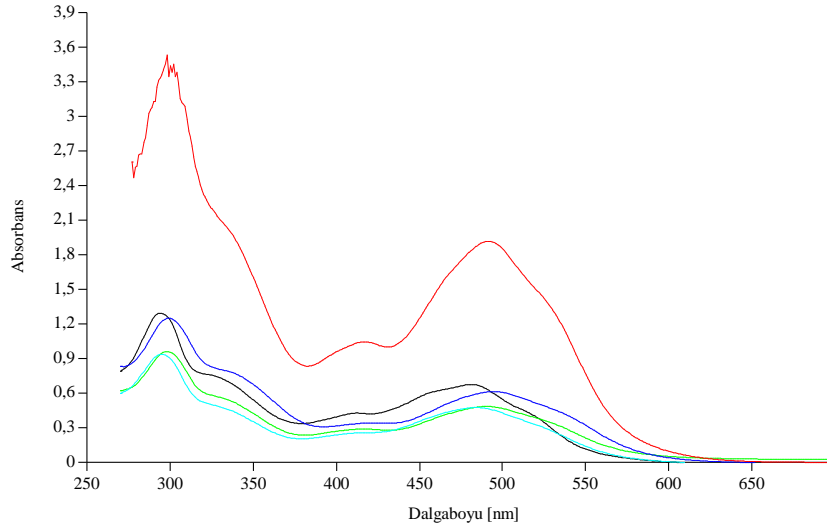
Çizelge 4.33 4 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	485(0,4688)	485(0,4374)	487(0,4089)
	295(0,9186)	295(0,8382)	296(0,8003)
DMSO	495(0,6289)	495(0,7261)	495(0,8052)
	299(1,2770)	299(1,425)	300(1,5570)
CHCl_3	491(0,4668)	493(0,4521)	492(0,3751)
	298(0,9353)	298(0,7420)	301(0,6275)
Benzen	492(1,9040)	506(1,968)	492(2,1470)
	302(3,6970)	297(2,534)	300(3,8230)
N-hekzan	483(0,6824)	492(0,7784)	483(0,7591)
	294(1,2850)	295(1,0660)	295(1,2730)

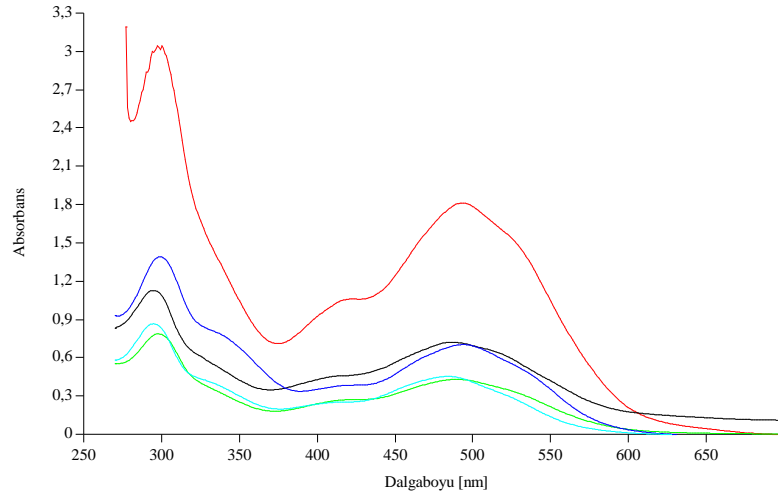
Çizelge 4.34 4 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	33.8	34.3	33.8
DMSO	33	33.8	34.1
CHCl_3	33.3	37.9	37.4
Benzen	34	43.7	36
N-hekzan	34.7	42.2	37.4

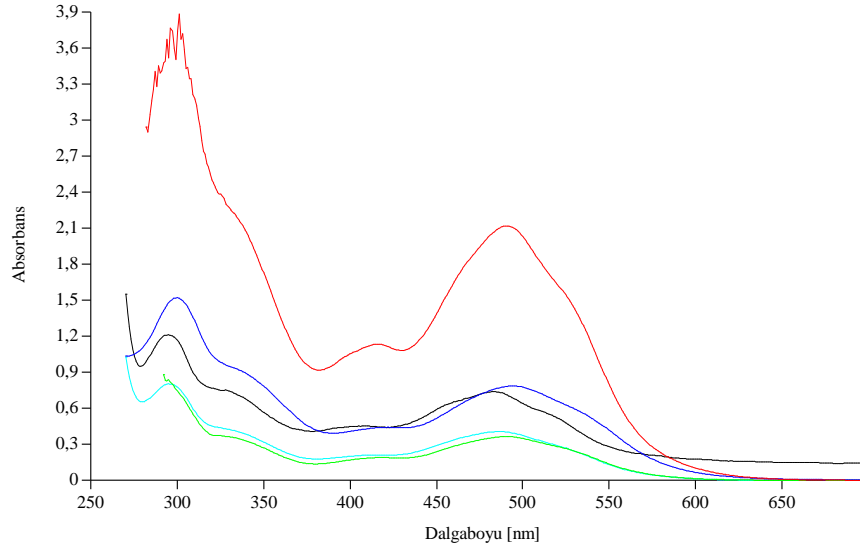
4.3.15. 4 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.53. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 4 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.54. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 4 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.55. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 4 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

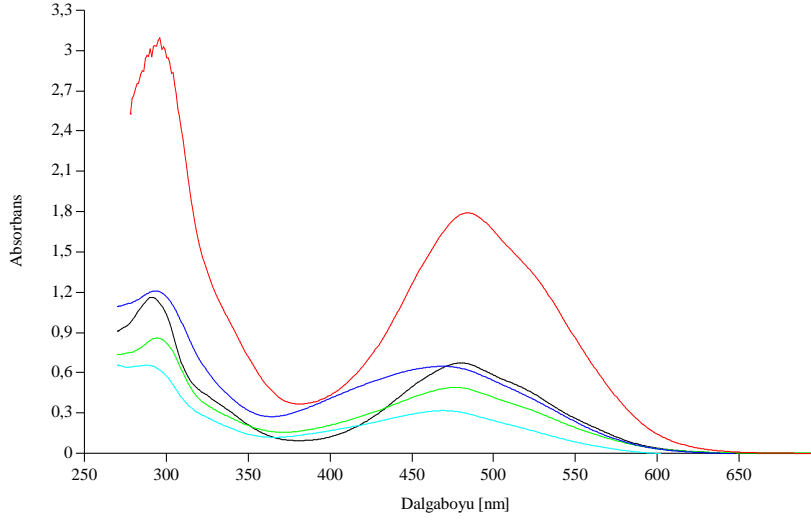
Çizelge 4.35 4 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	484(0,4771)	484(0,4555)	486(0,4072)
	295(0,9391)	295(0,8668)	295(0,8041)
DMSO	495(0,6146)	494(0,7048)	494(0,7868)
	300(1,2510)	299(1,3930)	300(1,5220)
CHCl_3	490(0,4868)	490(0,4327)	Gözlenmedi
	298(0,9623)	298(0,7887)	
Benzen	492(1,9190)	493(1,8140)	490(2,1200)
	298(3,5350)	300(3,0460)	301(3,8850)
N-hekzan	481(0,6768)	487(0,7236)	483(0,7388)
	294(1,2950)	295(1,1280)	295(1,2130)

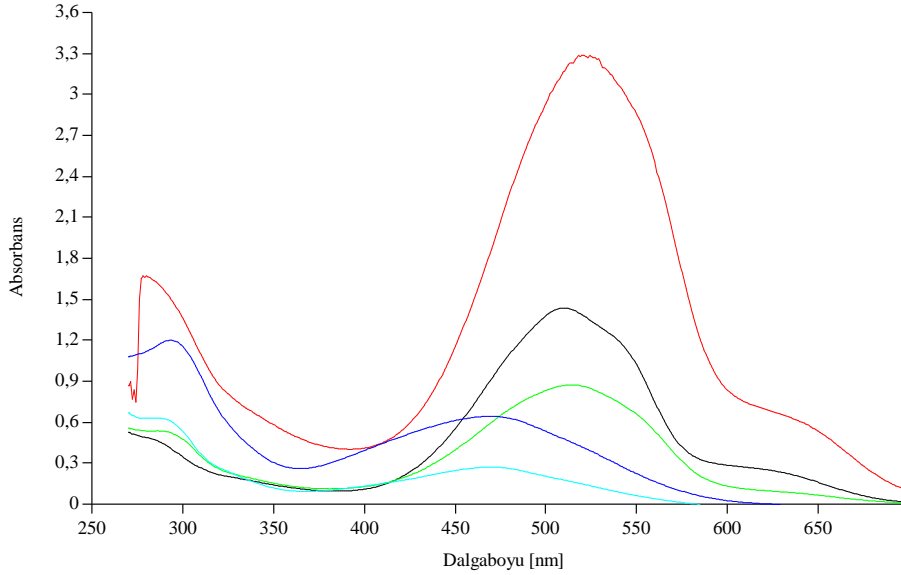
Çizelge 4.36 4 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	33.7	34.4	33.6
DMSO	32.9	33.6	34.1
CHCl_3	33.6	35.4	-
Benzen	35.2	37.3	35.3
N-hekzan	34.3	39.1	37.8

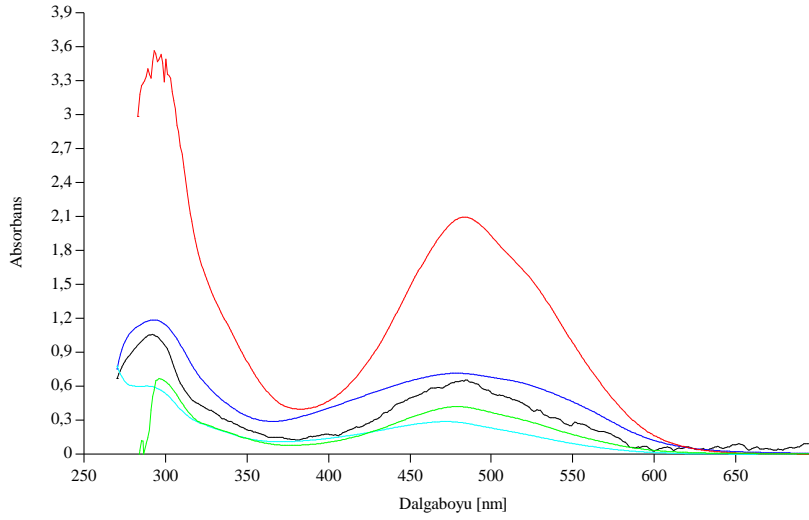
4.3.16. 5 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.56. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.57. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.58. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

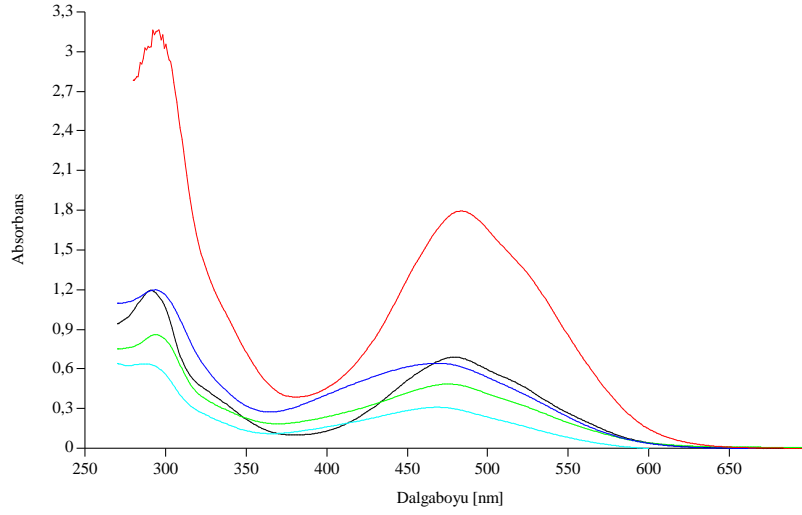
Çizelge 4.37 5 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	469(0,3195) 288(0,6575)	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	469(0,6499) 294(1,2110)	470(0,6452) 293(1,2030)	478(0,7164) 292(1,1880)
CHCl_3	476(0,4921) 294(0,8605)	Gözlenmedi	479(0,4219) 296(0,6703)
Benzen	484(1,7930) 296(3,1000)	518(3,2890) 280(1,6740)	483(2,0940) 293(3,5670)
N-hekzan	480(0,6749) 291(1,1640)	Gözlenmedi	484(0,6549) 292(1,0580)

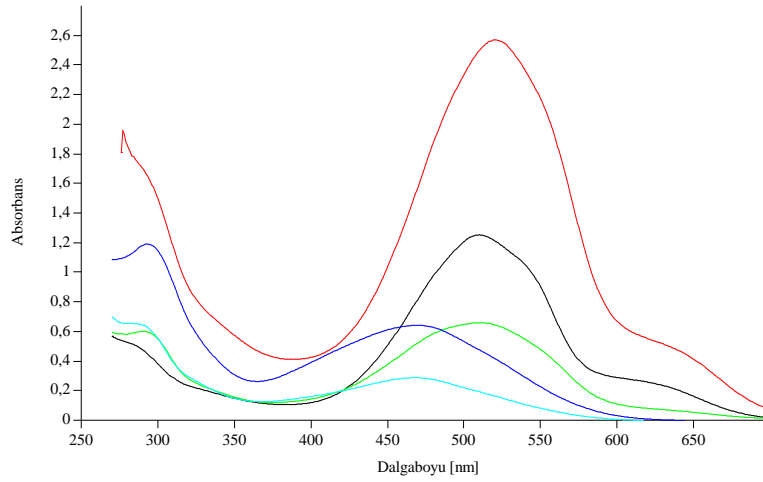
Çizelge 4.38 5 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	32.7	-	-
DMSO	34.9	34.9	37.6
CHCl_3	36.4	-	38.6
Benzen	36.6	66.3	66.4
N-hekzan	36.7	-	38.2

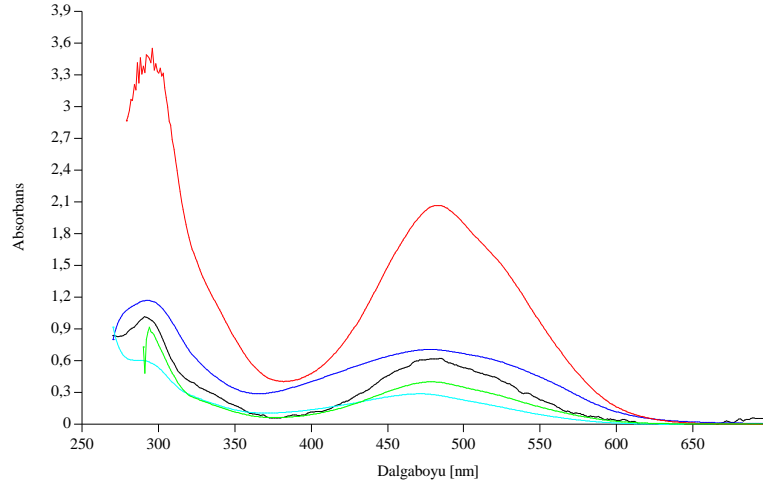
4.3.17. 5 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.59. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 5 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO -MeOH -
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.60. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 5 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO -MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.61. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 5 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

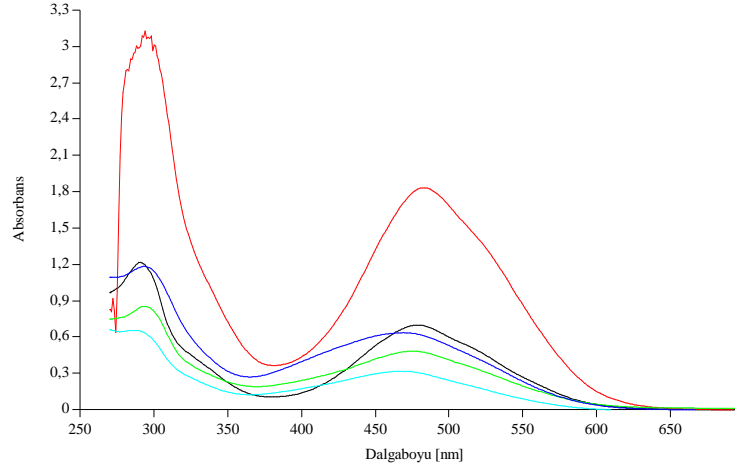
Çizelge 4.39 5 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	469(0,3119) 288(0,6405)	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	469(0,6443) 294(1,2000)	469(0,6432) 293(1,1910)	478(0,7078) 293(1,1710)
CHCl_3	475(0,4879) 294(0,8608)	511(0,6606) 291(0,6024)	479(0,4026) 294(0,9182)
Benzen	484(1,7960) 296(3,1650)	Gözlenmedi	484(2,0690) 296(3,5520)
N-hekzan	479(0,6907) 291(1,1960)	Gözlenmedi	484(0,6241) 291(1,0170)

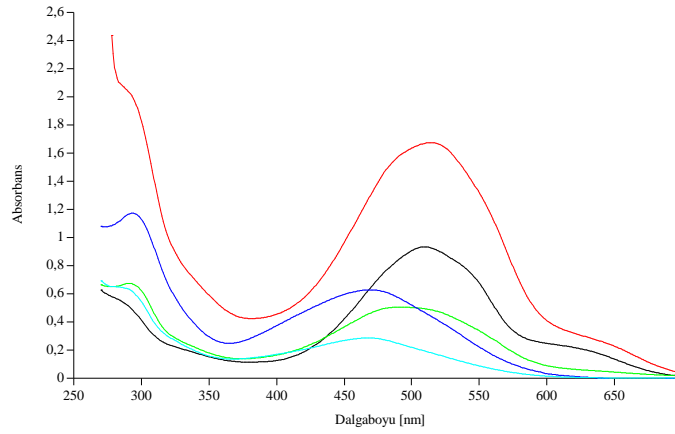
Çizelge 4.40 5 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	32.7	-	-
DMSO	34.9	35.1	37.7
CHCl_3	36.2	52.3	30.5
Benzen	36.2	-	36.8
N-hekzan	36.6	-	38

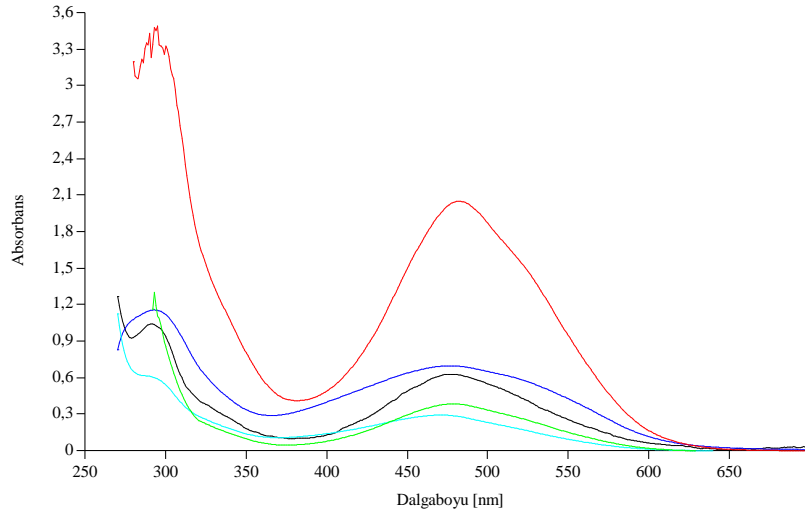
4.3.18. 5 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.62. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 5 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.63. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 5 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



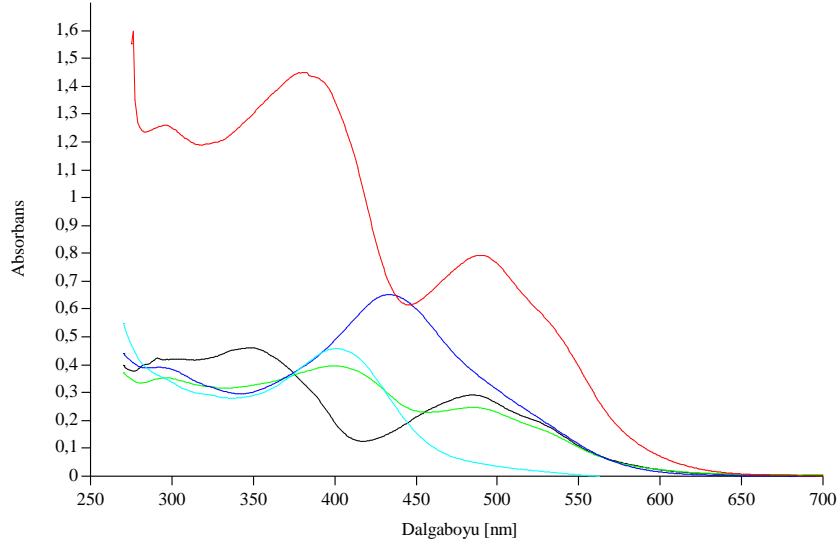
Şekil 4.64. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 5 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.41 5 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

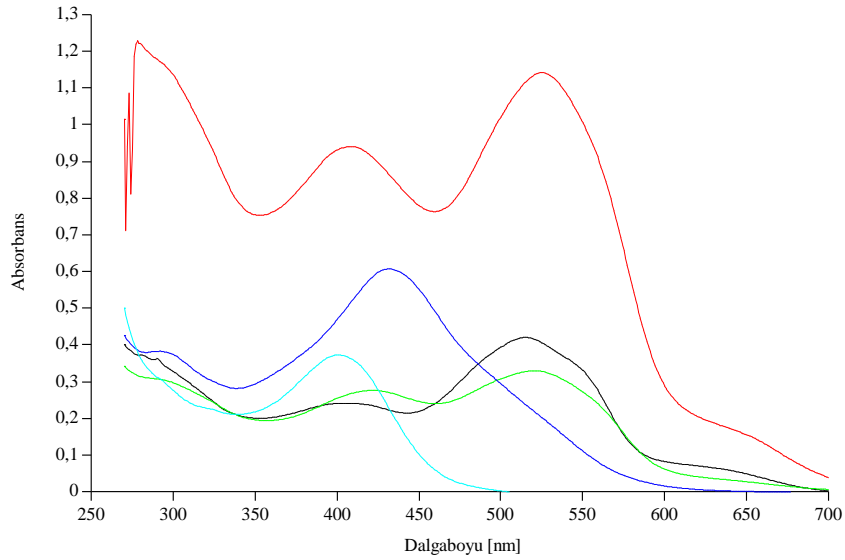
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	469(0,3190) 287(0,6561)	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	469(0,6366) 293(1,1840)	470(0,6297) 293(1,1750)	476(0,6985) 293(1,1580)
CHCl_3	475(0,4847) 294(0,8545)	490(0,5068) 291(0,6761)	Gözlenmedi
Benzen	483(1,8330) 294(3,1280)	Gözlenmedi	481(2,0510) 295(3,4930)
N-hekzan	478(0,7000) 291(1,2180)	Gözlenmedi	477(0,6283) 292(1,0420)

Çizelge 4.42 5 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

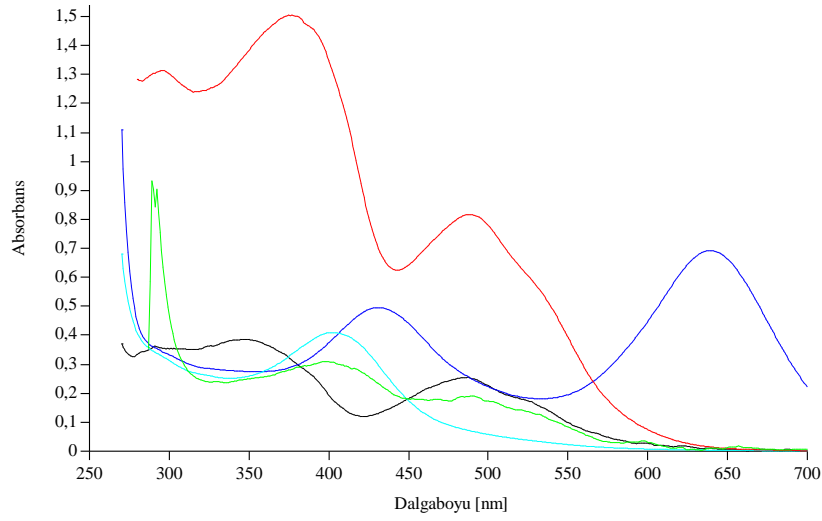
Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	32.7	-	-
DMSO	35	34.9	37.6
CHCl_3	36.2	42.8	-
Benzen	36.9	-	37
N-hekzan	36.5	-	37.6

4.3.19. 6 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.65. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 6 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO -MeOH -
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.66. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 6 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO -MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.67. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

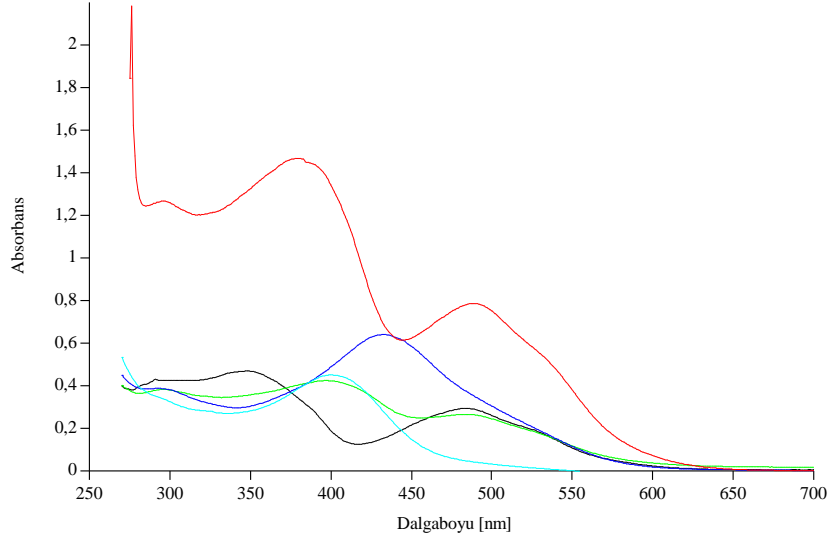
Çizelge 4.43 6 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	433(0,6528)	432(0,6075)	Gözlenmedi
	292(0,3917)	292(0,3835)	
CHCl_3	485(0,2479)	Gözlenmedi	490(0,1912)
	399(0,3975)		284(2,6310)
Benzen	490(0,7939)	525(1,1420)	489(0,8180)
	380(1,4500)	278(1,2300)	377(1,5060)
N-hekzan	485(0,2926)	Gözlenmedi	487(0,2561)
	348(0,4616)		348(0,3863)

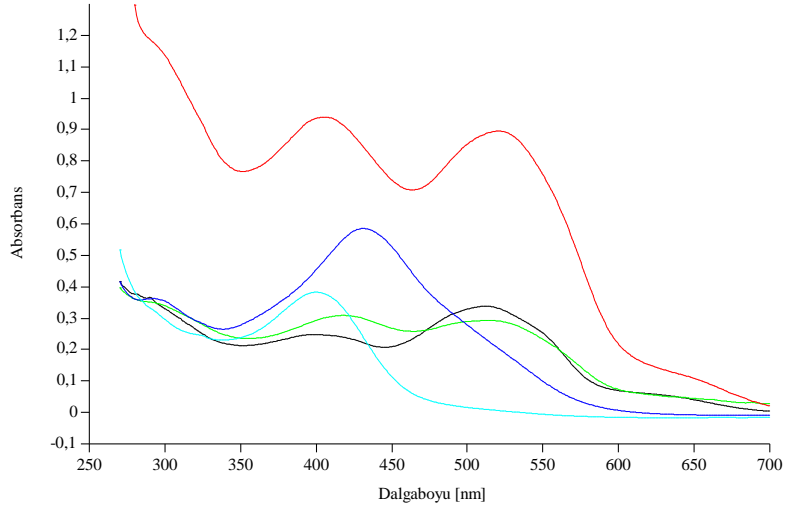
Çizelge 4.44 6 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	-	-	-
DMSO	62.5	61.3	-
CHCl_3	38.4	-	6.8
Benzen	35.4	48.1	35.2
N-hekzan	38.8	-	39.9

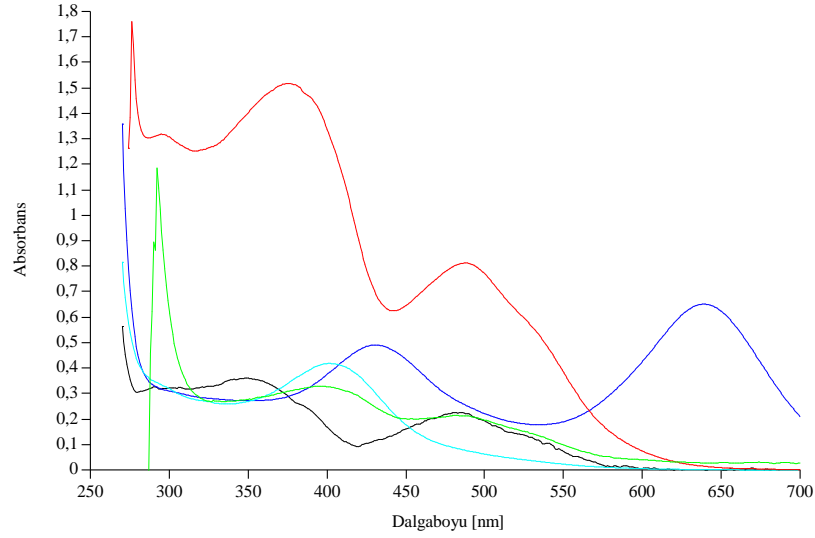
4.3.20. 6 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.68. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 6 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.69. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 6 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.70. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğin 35°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

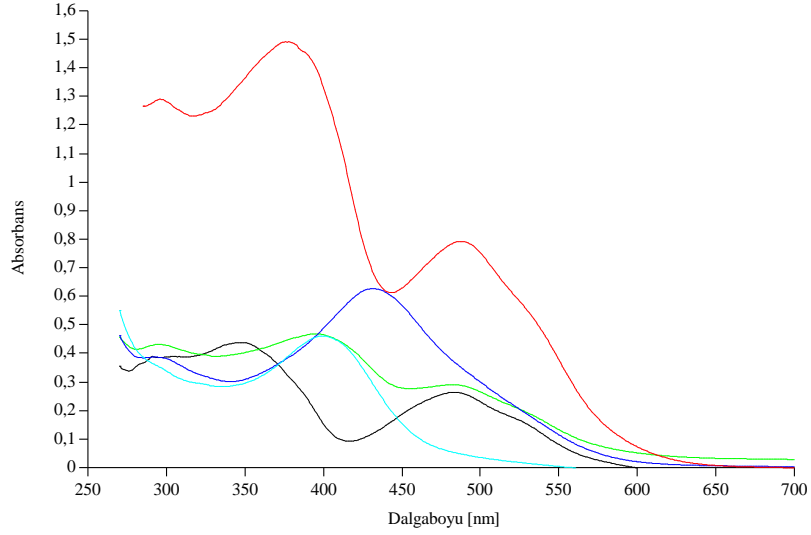
Çizelge 4.45 6 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	432(0,6413)	432(0,5861)	Gözlenmedi
	293(0,3888)	292(0,3633)	
CHCl_3	484(0,2670)	Gözlenmedi	481(0,2153)
	397(0,4254)		397(0,3301)
Benzen	489(0,7874)	Gözlenmedi	488(0,8133)
	381(1,4700)		374(1,5190)
N-hekzan	484(0,2945)	512(0,3387)	486(0,2265)
	348(0,4701)	399(0,2481)	350(0,3612)

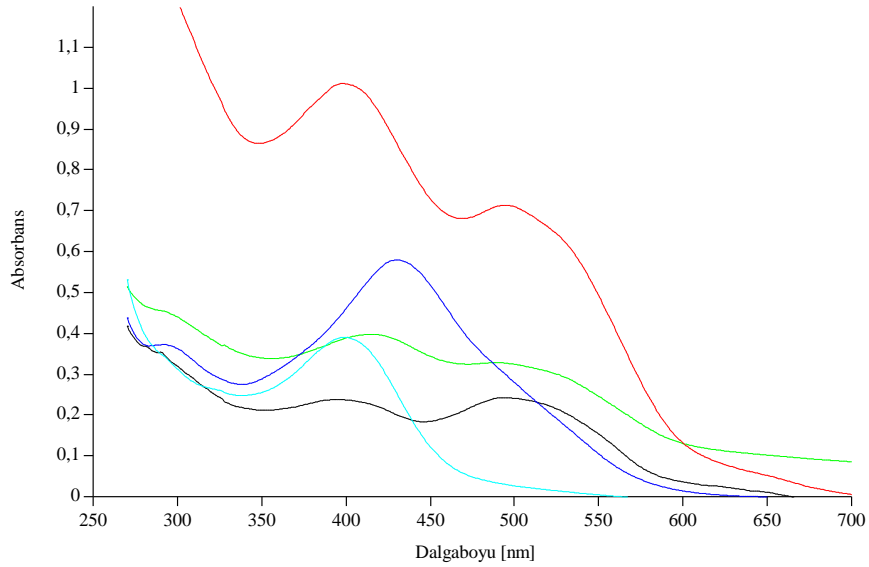
Çizelge 4.46 6 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	-	-	-
DMSO	62.3	61.7	-
CHCl_3	38.6	-	39.5
Benzen	34.9	-	34.9
N-hekzan	38.5	57.7	38.5

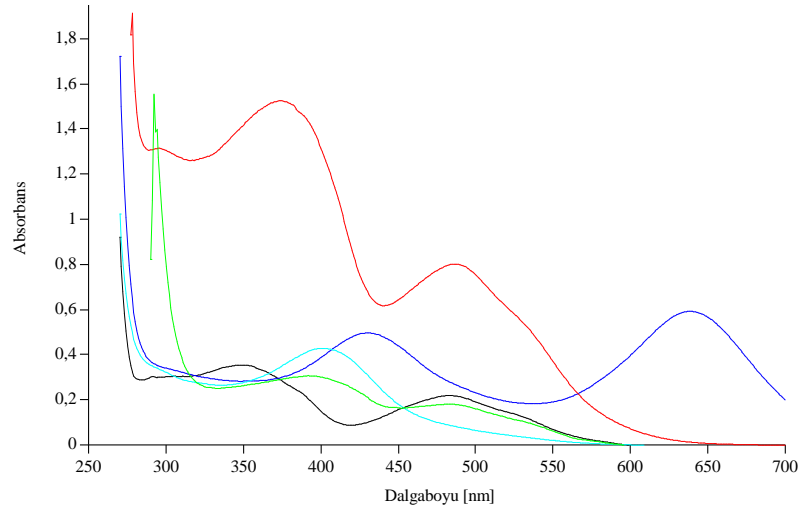
4.3.21. 6 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.71. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 6 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –
 C_6H_6 -nHekzan – $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.72. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 6 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH
– C_6H_6 -nHekzan – $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.73. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 6 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

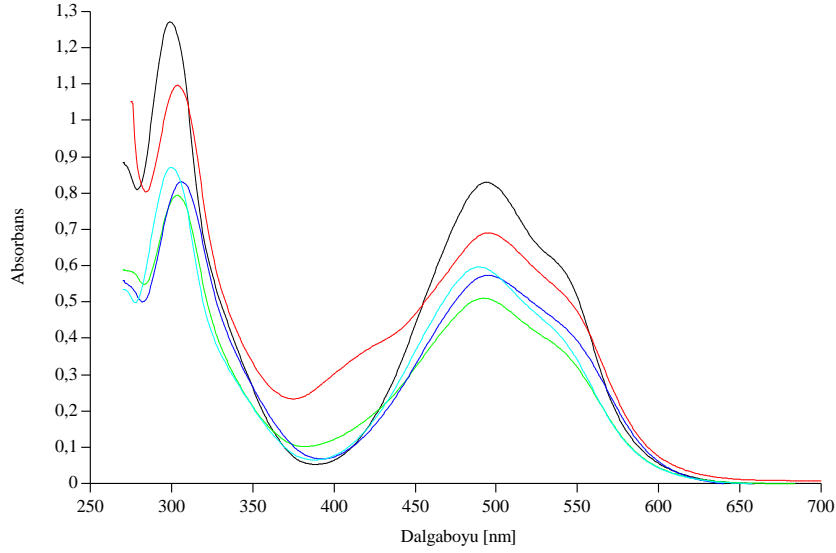
Çizelge 4.47 6 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	432(0,6278)	431(0,5800)	Gözlenmedi
	293(0,3882)	293(0,3726)	
CHCl_3	482(0,2916)	Gözlenmedi	485(0,1809)
	395(0,4694)		392(0,3075)
Benzen	487(0,7932)	495(0,7138)	487(0,8023)
	378(1,4930)	398(1,0120)	374(1,5260)
N-hekzan	483(0,2647)	493(0,2431)	482(0,2196)
	348(0,4391)	394(0,2382)	349(0,3548)

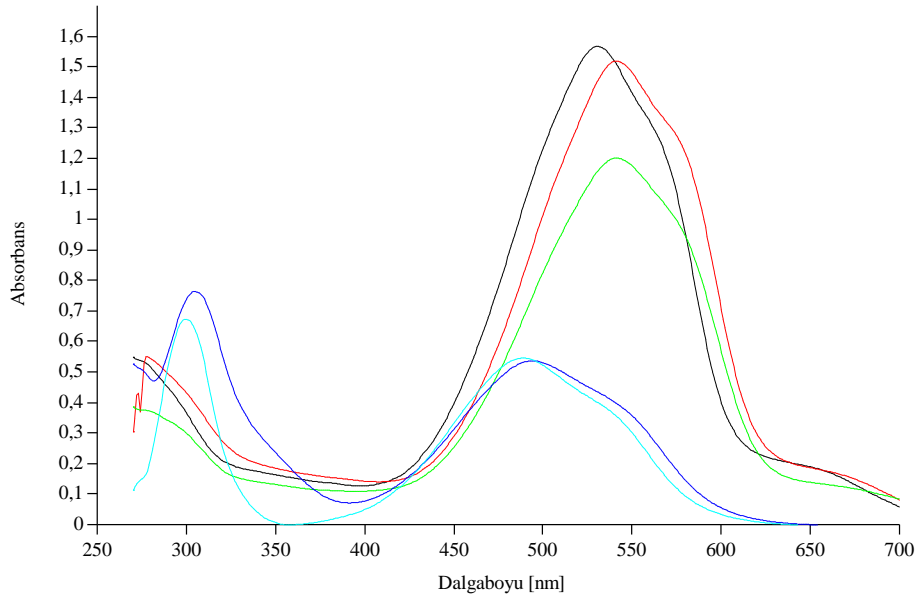
Çizelge 4.48 6 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	-	-	-
DMSO	61.8	60.9	-
CHCl_3	38.3	-	37
Benzen	34.7	41.4	34.5
N-hekzan	37.6	50.5	38.2

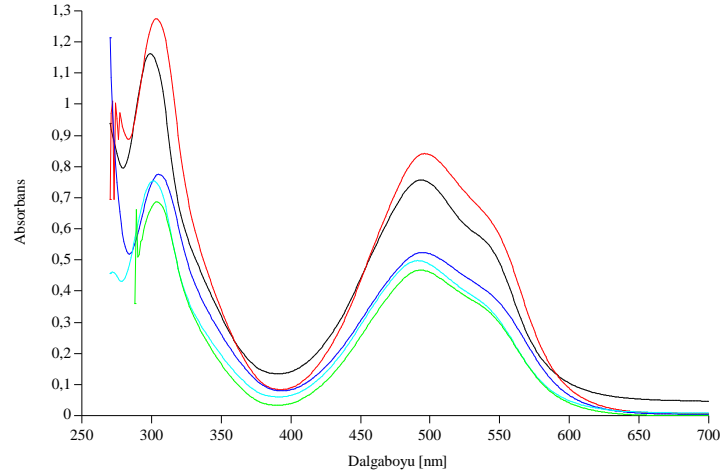
4.3.22. 7 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.74. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 7 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO –MeOH –
C₆H₆ –nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.75. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 7 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO –MeOH
–C₆H₆ –n-hekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.76. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 25°C 'de bazık - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

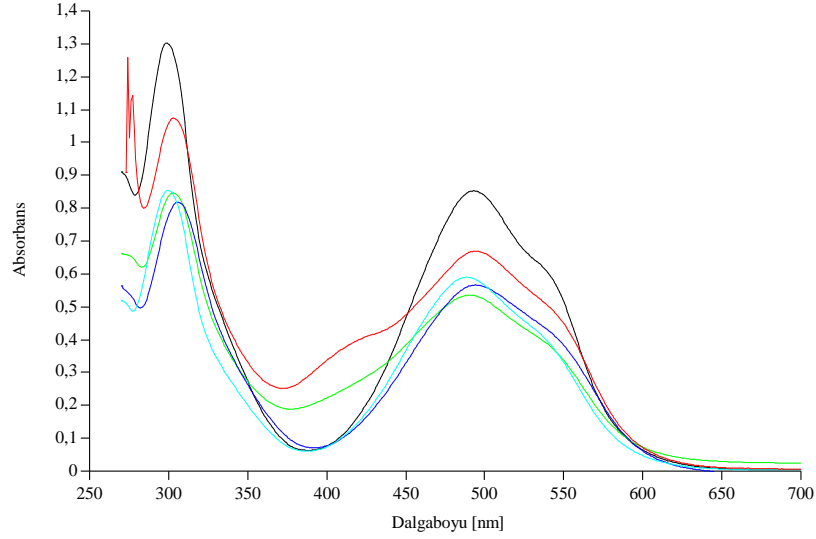
Çizelge 4.49 7 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	489(0,5970)	489(0,5464)	491(0,4984)
	300(0,8712)	300(0,6738)	301(0,7544)
DMSO	495(0,5740)	494(0,5374)	495(0,5245)
	306(0,8315)	305(0,7655)	305(0,7761)
CHCl_3	492(0,5109)	Gözlenmedi	493(0,4680)
	303(0,7945)		304(0,6870)
Benzen	496(0,6910)	541(1,5190)	496(0,8424)
	304(1,0970)	277(0,5512)	303(1,2750)
N-hekzan	494(0,8301)	Gözlenmedi	494(0,7574)
	299(1,2720)		299(1,1640)

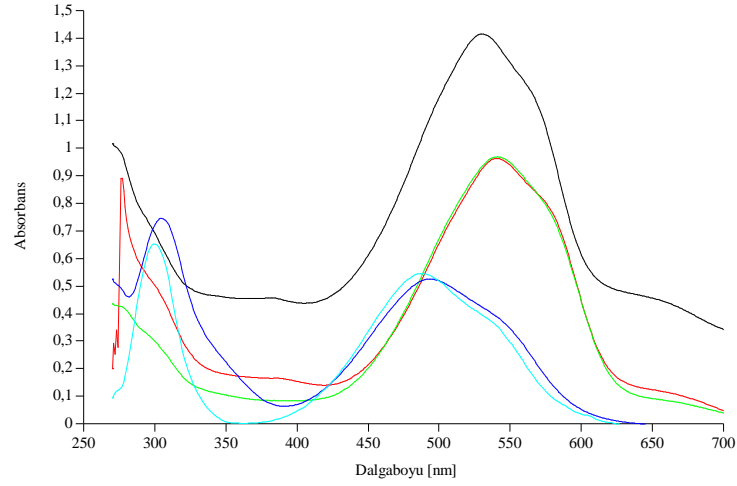
Çizelge 4.50 7 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	40.7	44.8	39.8
DMSO	40.8	41.2	40.3
CHCl_3	39.1	-	40.5
Benzen	38.6	73.4	39.8
N-hekzan	39.5	-	39.4

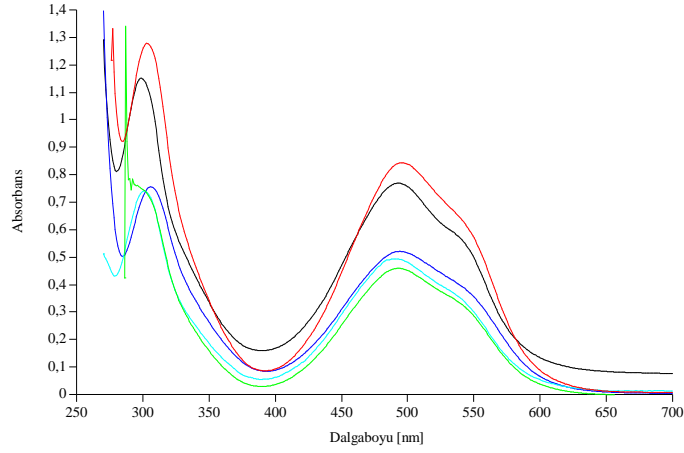
4.3.23. 7 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.77. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 7 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.78. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 7 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.79. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

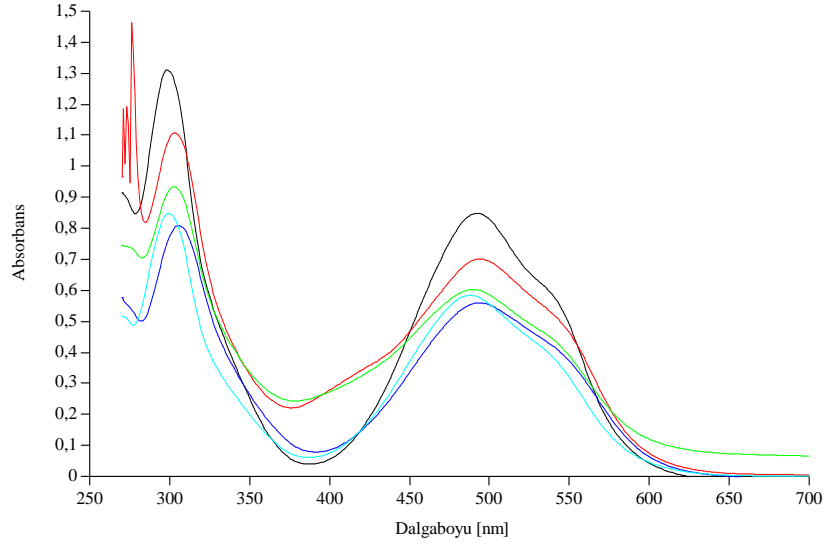
Çizelge 4.51 7 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	488(0,5905)	488(0,5460)	492(0,4944)
	300(0,8545)	300(0,6530)	301(0,7410)
DMSO	494(0,5664)	493(0,5264)	494(0,5217)
	306(0,8189)	305(0,7467)	306(0,7565)
CHCl_3	490(0,5366)	Gözlenmedi	493(0,4600)
	303(0,8476)		292(0,7846)
Benzen	494(0,6698)	541(0,9643)	496(0,8446)
	303(1,0760)	277(0,8920)	303(1,2790)
N-hekzan	493(0,8534)	530(1,4150)	493(0,7700)
	299(1,3030)	382(0,4581)	298(1,1520)

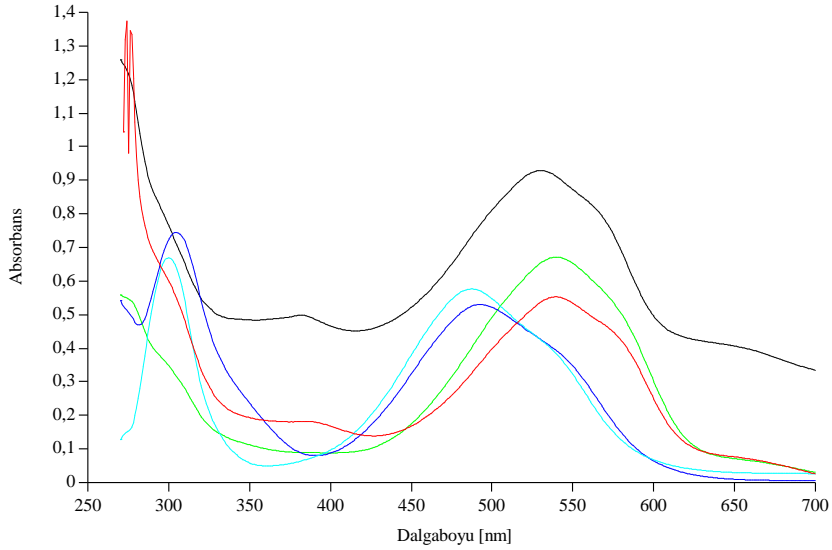
Çizelge 4.52 7 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	40.9	45.5	40
DMSO	40.9	41.3	40.8
CHCl_3	38.8	-	25.5
Benzen	38.4	51.9	39.8
N-hekzan	39.6	75.5	40.1

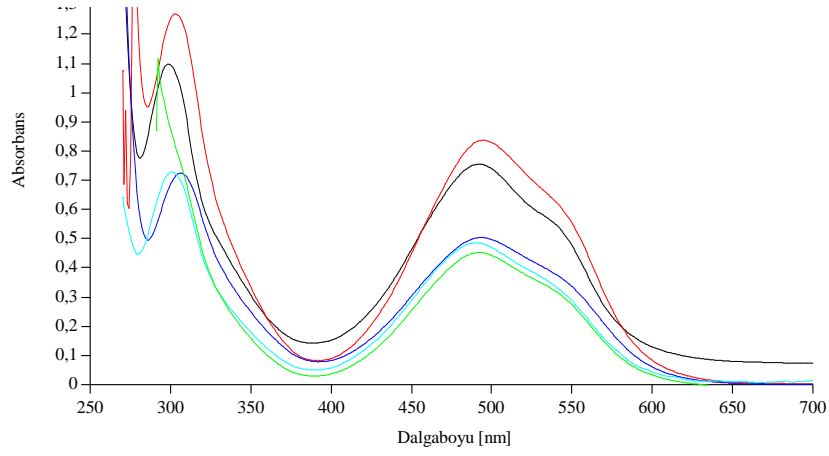
4.3.24. 7 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.80. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 7 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.81. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 7 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.82. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 7 nolu bileşiğe 45°C 'de bazık - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

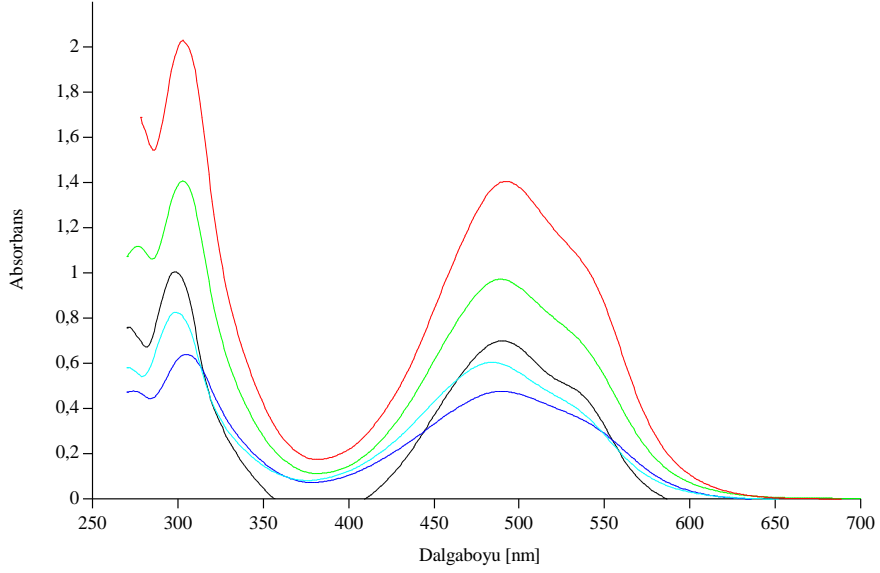
Çizelge 4.53 7 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	488(0,5845)	487(0,5771)	490(0,4874)
	299(0,8479)	300(0,6698)	301(0,7289)
DMSO	493(0,5607)	492(0,5309)	493(0,5048)
	305(0,8099)	305(0,7459)	306(0,7251)
CHCl_3	490(0,6034)	Gözlenmedi	492(0,4534)
	303(0,9351)		292(1,1170)
Benzen	494(0,7020)	539(0,5535)	495(0,8380)
	303(1,1090)	276(1,3460)	303(1,2720)
N-hekzan	492(0,8493)	530(0,9301)	492(0,7562)
	298(1,3120)	381(0,4993)	299(1,0980)

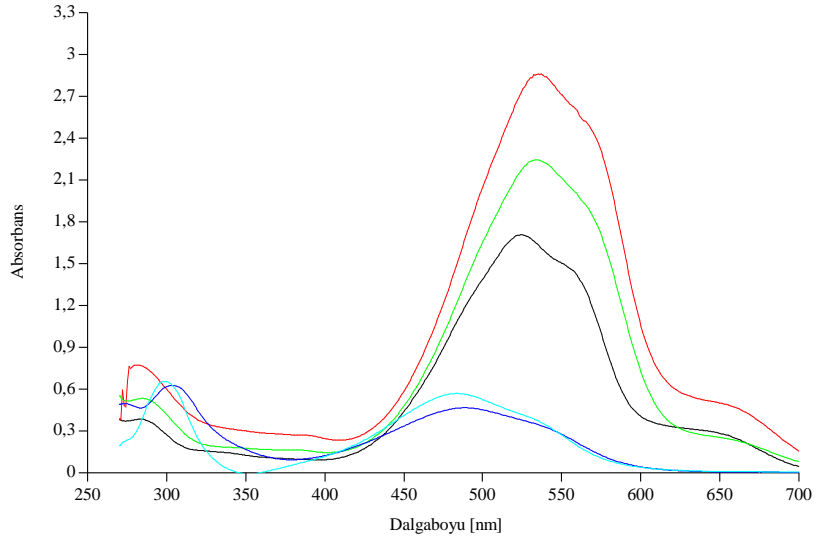
Çizelge 4.54 7 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	40.8	46.3	40.1
DMSO	40.9	41.6	41
CHCl_3	39.2	-	28.9
Benzen	38.8	29.1	39.7
N-hekzan	39.3	65.1	40.8

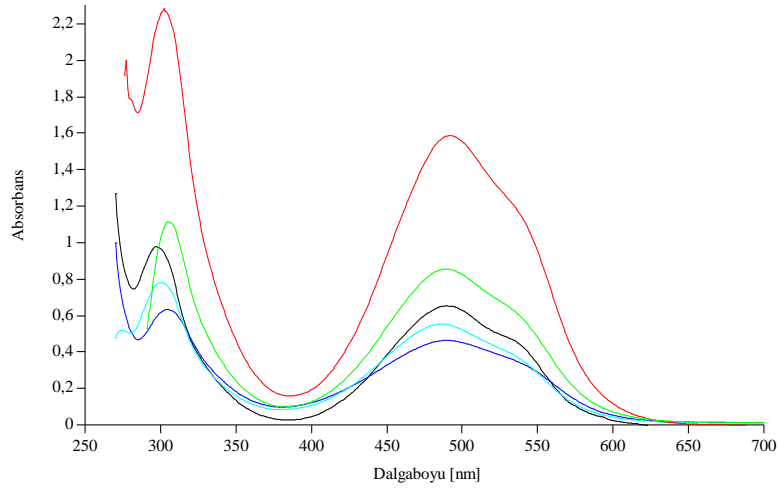
4.3.25. 8 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.83. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 8 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO –MeOH –
C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.84. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 8 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO –MeOH
–C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.85. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğin 25°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

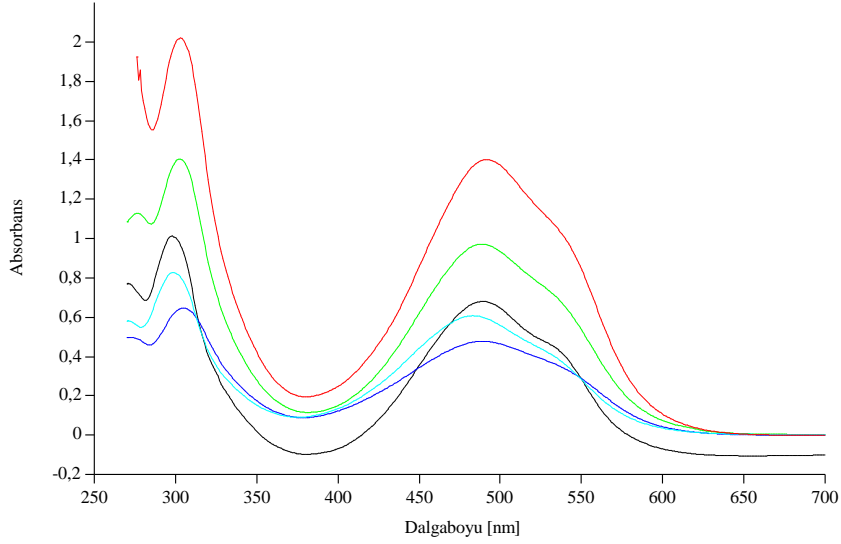
Çizelge 4.55 8 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	484(0,6053)	483(0,5706)	486(0,5547)
	299(0,8260)	299(0,6572)	300(0,7815)
DMSO	490(0,4774)	489(0,4684)	490(0,4646)
	305(0,6403)	303(0,6295)	305(0,6336)
CHCl_3	489(0,9731)	533(2,2480)	489(0,8563)
	303(1,4080)	384(0,1657)	306(1,1140)
Benzen	492(1,4060)	535(2,8620)	492(1,5880)
	303(2,0320)	281(0,7737)	302(2,2850)
N-hekzan	490(0,7007)	524(1,7080)	489(0,6534)
	298(1,0060)	284(0,3867)	297(0,9779)

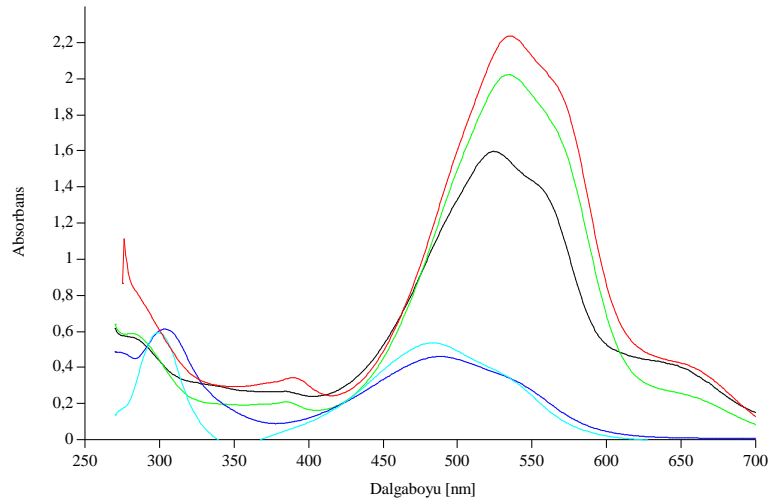
Çizelge 4.56 8 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	42.3	46.5	41.5
DMSO	42.7	42.7	42.3
CHCl_3	40.9	93.1	43.5
Benzen	40.9	78.7	41
N-hekzan	41.1	81.5	40.1

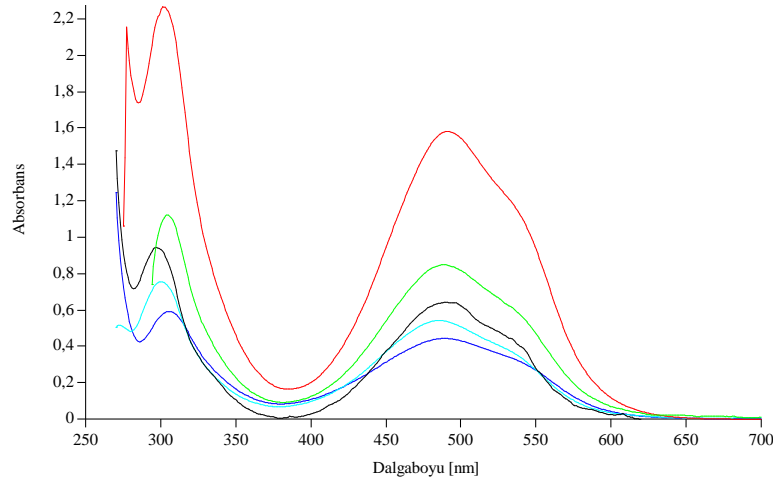
4.3.26. 8 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.86. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 8 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO -MeOH -
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.87. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 8 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO -MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.88. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

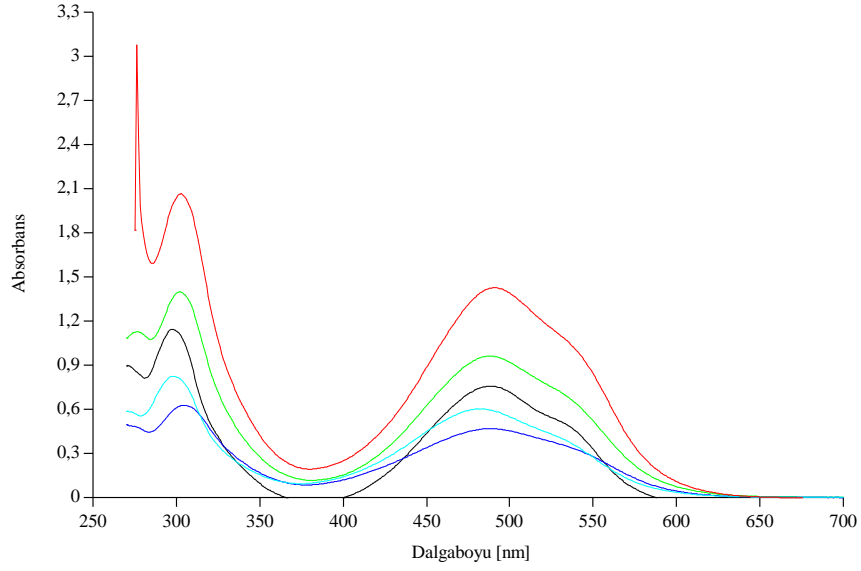
Çizelge 4.57 8 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	483(0,6082)	483(0,5370)	486(0,5425)
	298(0,8267)	299(0,5930)	300(0,7555)
DMSO	489(0,4787)	488(0,4620)	489(0,4442)
	305(0,6476)	303(0,6140)	305(0,5920)
CHCl_3	488(0,9727)	535(2,0230)	489(0,8496)
	302(1,4060)	385(0,2112)	304(1,1240)
Benzen	492(1,4020)	535(2,2370)	492(1,5810)
	303(2,0220)	390(0,3445)	301(2,2670)
N-hekzan	489(0,6813)	524(1,5980)	490(0,6427)
	298(1,0130)	384(0,2695)	297(0,9437)

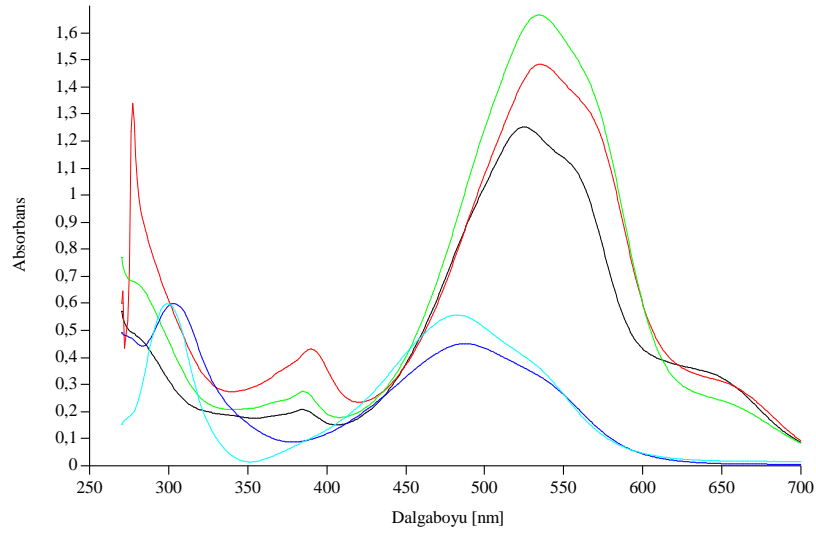
Çizelge 4.58 8 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	42.4	47.5	41.8
DMSO	42.5	42.9	42.9
CHCl_3	40.9	69.6	43
Benzen	40.9	86.7	41.1
N-hekzan	40.2	67.4	40.5

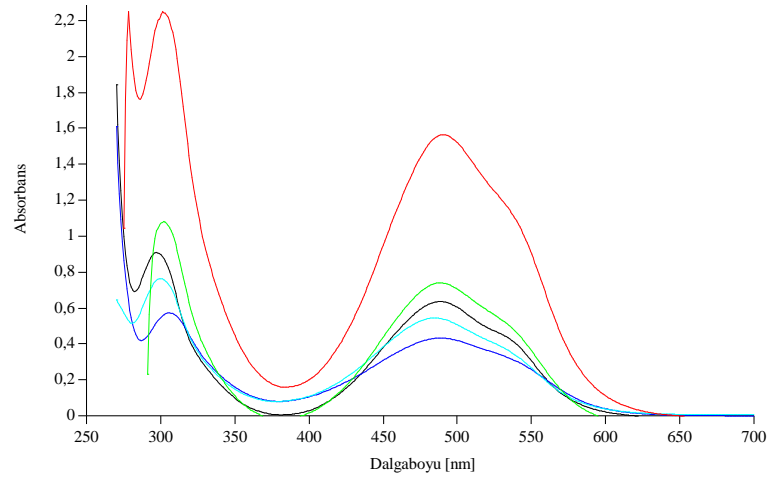
4.3.27. 8 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.89. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 8 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.90. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 8 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.91. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 8 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

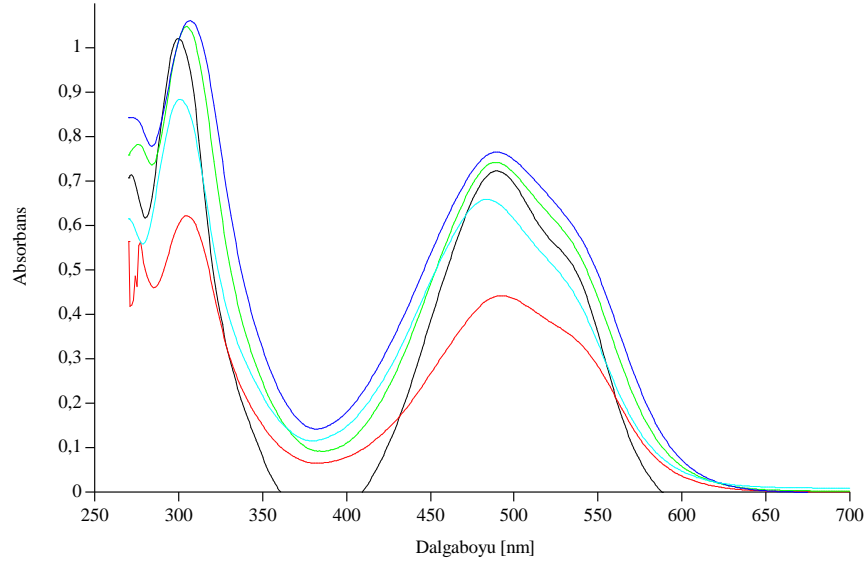
Çizelge 4.59 8 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	482(0,6045)	483(0,5581)	485(0,5454)
	298(0,8266)	299(0,5591)	300(0,7636)
DMSO	488(0,4702)	487(0,4524)	488(0,4340)
	305(0,6295)	303(0,6002)	306(0,5740)
CHCl_3	488(0,9633)	534(1,6670)	488(0,7411)
	302(1,4000)	385(0,2758)	302(1,0820)
Benzen	490(1,4280)	535(1,4850)	490(1,5640)
	303(2,0680)	390(0,4325)	301(2,2490)
N-hekzan	489(0,7592)	525(1,2530)	489(0,6371)
	298(1,1440)	384(0,2090)	297(0,9105)

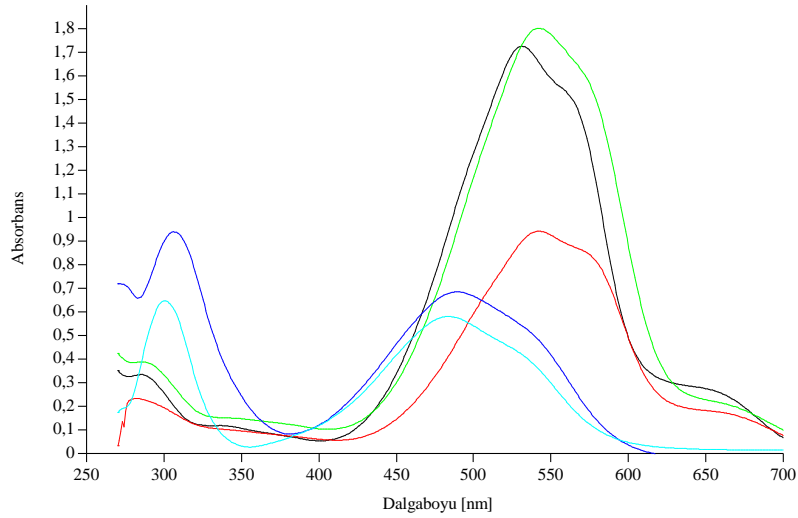
Çizelge 4.60 8 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	42.2	48.2	41.7
DMSO	42.8	43	43.1
CHCl_3	40.8	57.7	40.7
Benzen	40.8	77.4	41
N-hekzan	39.9	59.2	41.2

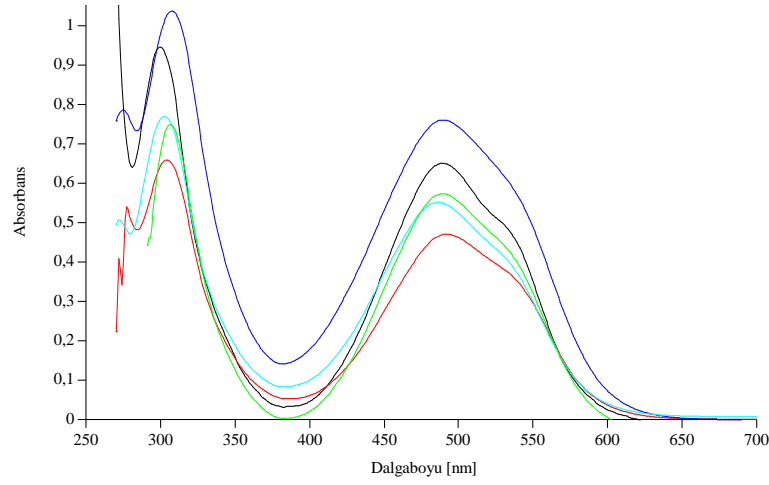
4.3.28. 9 nolu bileşiğin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.92. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 9 nolu bileşiğe 25°C'de nötr -DMSO -MeOH -
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.93. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 9 nolu bileşiğe 25°C'de asidik -DMSO -MeOH
-C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.94. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

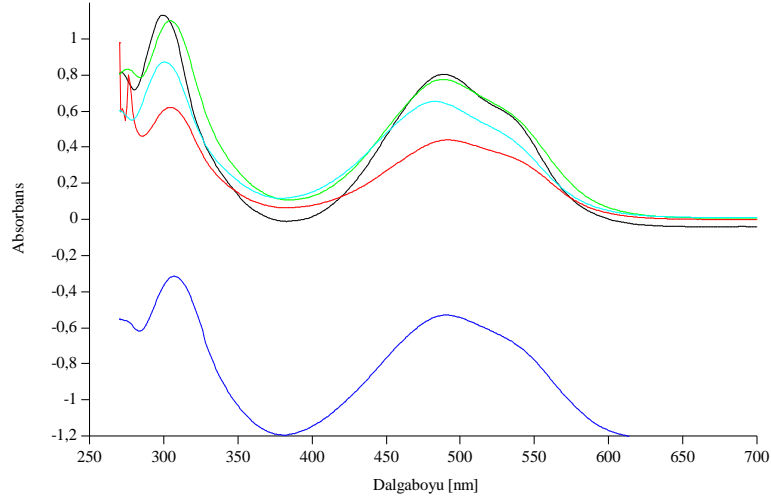
Çizelge 4.61 9 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	484(0,6593)	484(0,5815)	486(0,5522)
	301(0,8845)	300(0,6470)	302(0,7699)
DMSO	490(0,7659)	489(0,6859)	490(0,7612)
	307(1,0620)	306(0,9399)	308(1,0380)
CHCl_3	489(0,7426)	Gözlenmedi	489(0,5738)
	305(1,0480)		306(0,7497)
Benzen	492(0,4426)	542(0,9430)	492(0,4713)
	305(0,6221)	282(0,2334)	304(0,6496)
N-hekzan	490(0,7232)	531(1,7260)	489(0,6512)
	300(1,0220)	285(0,3357)	299(0,9466)

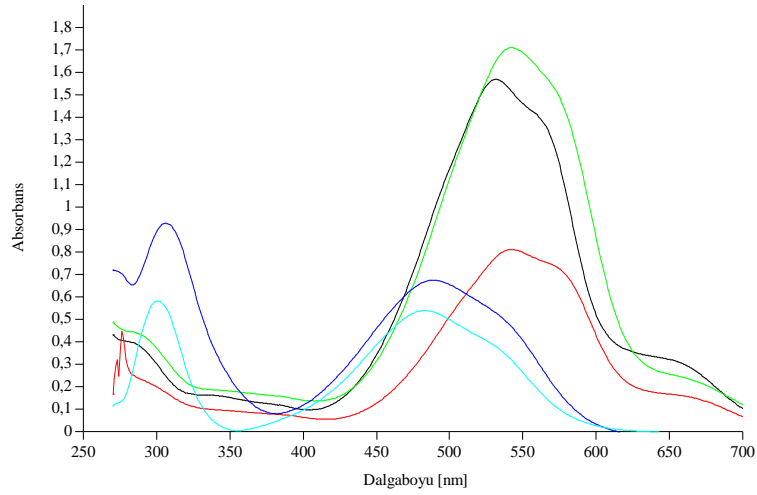
Çizelge 4.62 9 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	42.7	47.3	41.8
DMSO	41.9	42.2	42.3
CHCl_3	41.5	-	43.4
Benzen	41.6	80.2	42
N-hekzan	41.4	83.7	40.8

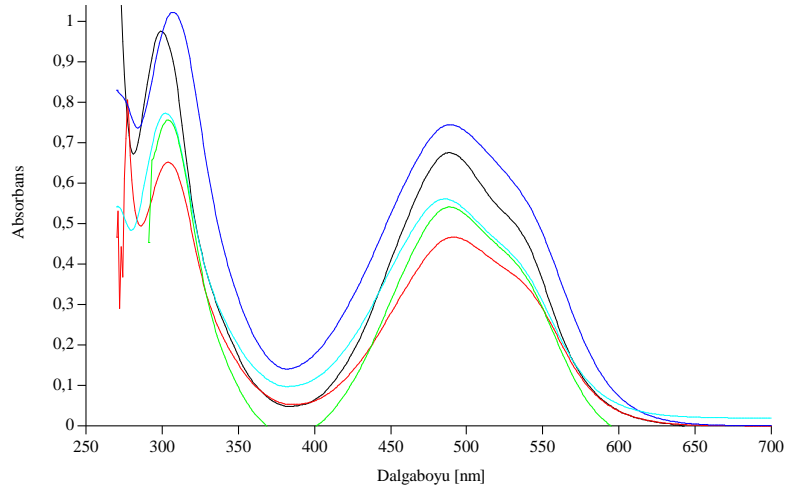
4.3.29. 9 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.95. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 9 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO -MeOH -
 C_6H_6 -nHekzan - $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.96. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 9 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO -MeOH
- C_6H_6 -nHekzan - $CHCl_3$ etkisi



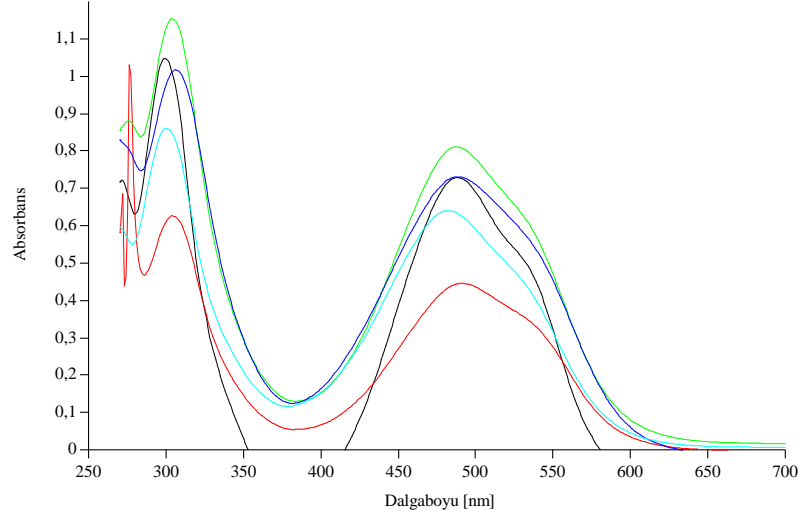
Şekil 4.97. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.63 9 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

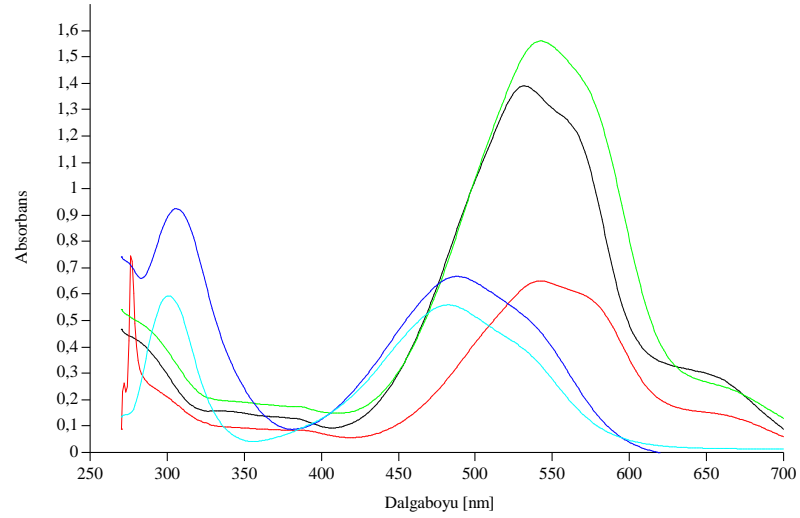
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	483(0,6543)	483(0,5403)	485(0,5615)
	300(0,8726)	301(0,5825)	302(0,7741)
DMSO	Gözlenmedi	489(0,6757)	489(0,7453)
		306(0,9290)	307(1,0230)
CHCl_3	488(0,7765)	Gözlenmedi	489(0,5415)
	304(1,1020)		303(0,7566)
Benzen	492(0,4410)	542(0,8116)	491(0,4671)
	304(0,6213)	276(0,4484)	304(0,6527)
N-hekzan	489(0,8046)	Gözlenmedi	488(0,6759)
	299(1,1320)		299(0,9765)

Çizelge 4.64 9 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

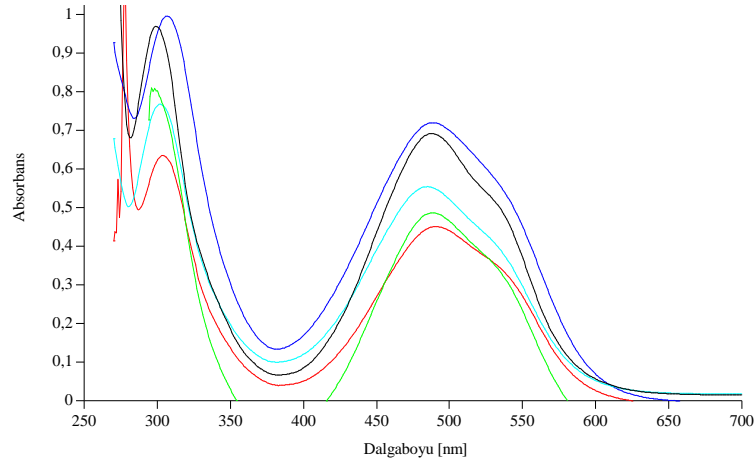
Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	42.9	48.1	42
DMSO	-	42.1	42.1
CHCl_3	41.3	-	41.7
Benzen	41.5	64.4	41.7
N-hekzan	41.5	-	40.9

4.3.30. 9 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.98. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 9 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH –
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.99. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 9 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO –MeOH
-C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.100. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 9 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

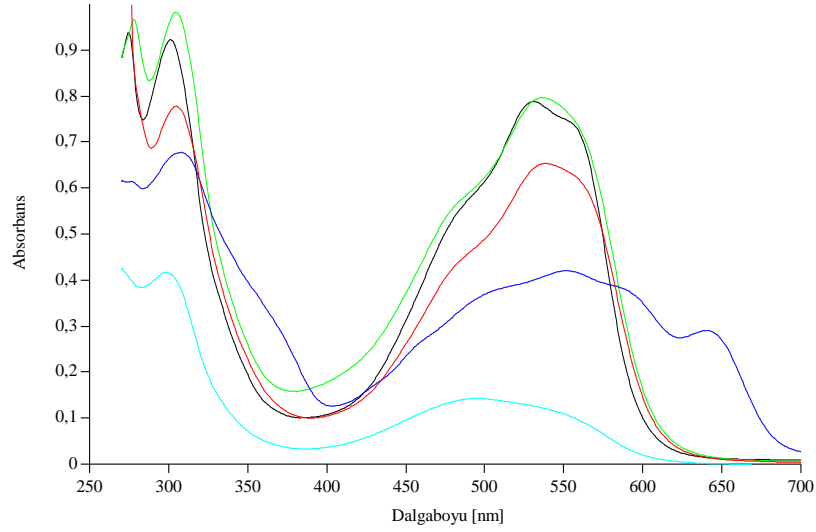
Çizelge 4.65 9 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	483(0,6408)	482(0,5604)	485(0,5547)
	300(0,8606)	301(0,5939)	302(0,7684)
DMSO	488(0,7313)	488(0,6682)	488(0,7203)
	306(1,0170)	306(0,9251)	307(0,9960)
CHCl_3	488(0,8110)	Gözlenmedi	488(0,4872)
	304(1,1540)		296(0,8099)
Benzen	491(0,4462)	542(0,6513)	491(0,4514)
	304(0,6273)	276(0,7462)	304(0,6356)
N-hekzan	488(0,7293)	Gözlenmedi	488(0,6925)
	299(1,0480)		299(0,9698)

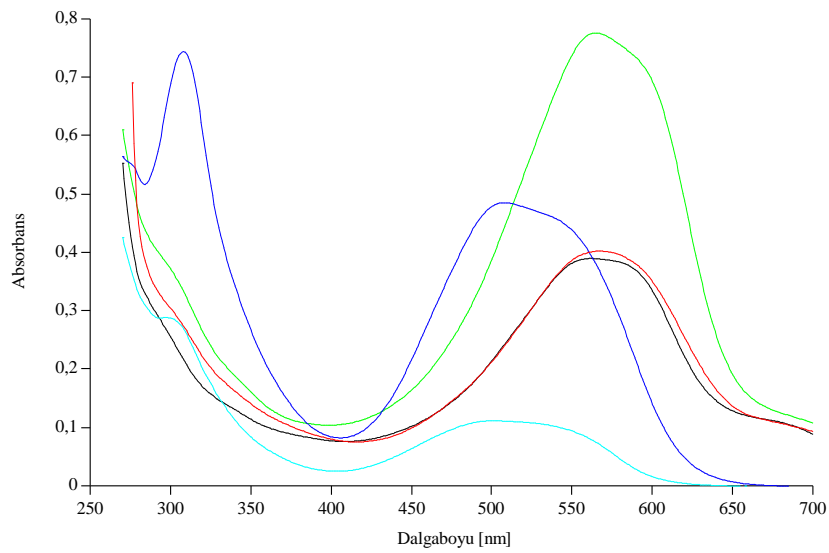
Çizelge 4.66 9 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	42.7	48.5	41.9
DMSO	41.8	41.9	42
CHCl_3	41.3	-	37.6
Benzen	41.6	46.6	41.5
N-hekzan	41	-	41.7

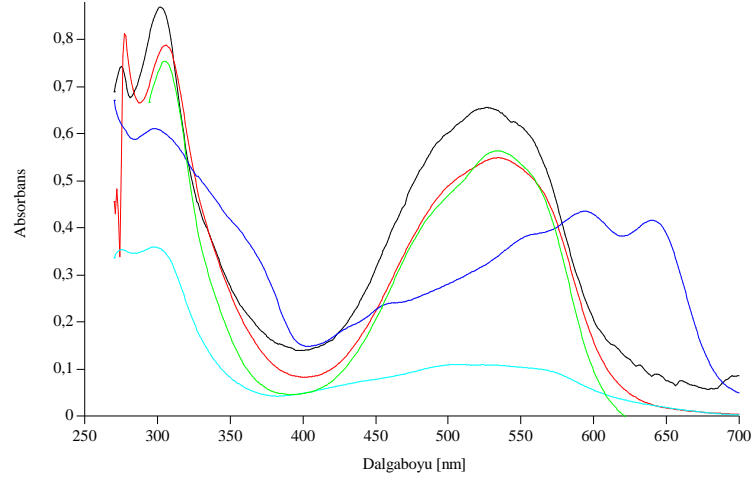
4.3.31. 10 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.101. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 10 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO -MeOH - C_6H_6 -nHekzan - $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.102. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 10 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO -MeOH - C_6H_6 -nHekzan - $CHCl_3$ etkisi



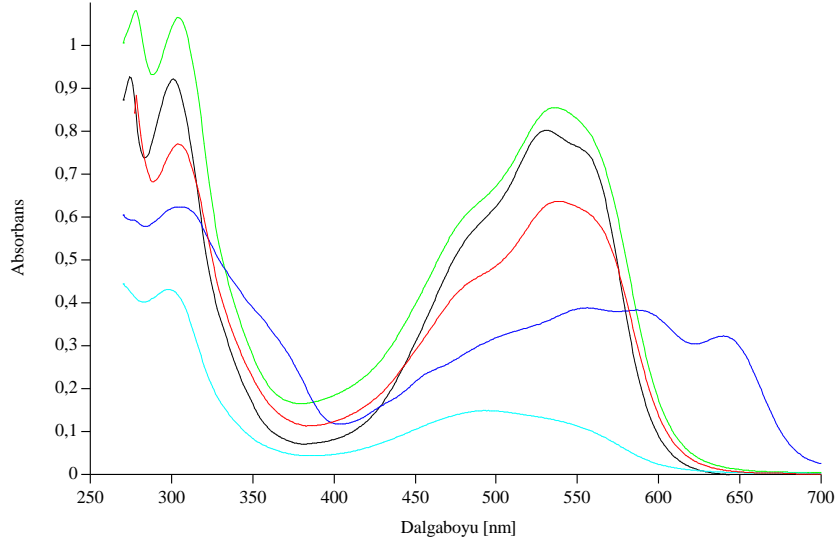
Şekil 4.103. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.67 10 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

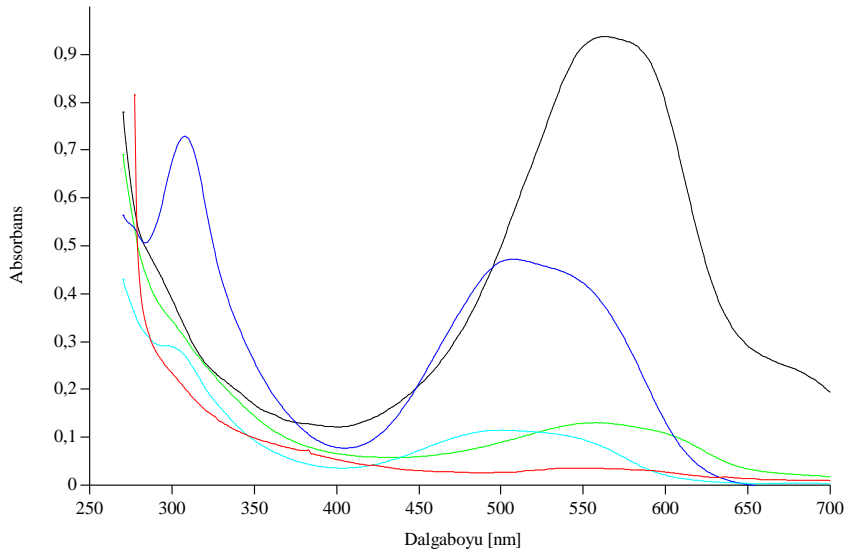
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	495(0,1433)	500(0,1120)	523(0,1094)
	298(0,4172)	298(0,2888)	298(0,3597)
DMSO	640(0,2909)	508(0,4856)	640(0,4167)
	308(0,6780)	308(0,7444)	298(0,6117)
CHCl_3	536(0,7970)	Gözlenmedi	534(0,5644)
	304(0,9822)		305(0,7550)
Benzen	538(0,6539)	Gözlenmedi	534(0,5497)
	305(0,7782)		306(0,7887)
N-hekzan	531(0,7883)	Gözlenmedi	527(0,6563)
	301(0,9232)		302(0,8700)

Çizelge 4.68 10 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

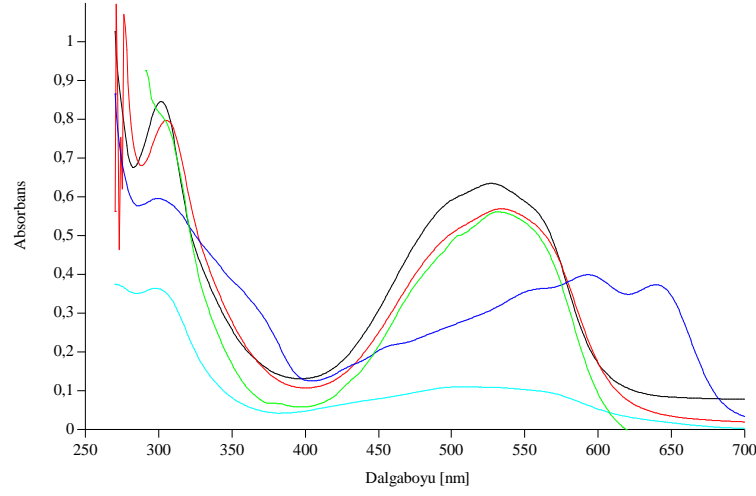
Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	25.6	27.9	23.3
DMSO	30	39.5	40.5
CHCl_3	44.8	-	42.8
Benzen	45.7	-	41.1
N-hekzan	46.1	-	43

4.3.32. 10 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.104. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 10 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO -MeOH - C_6H_6 -nHekzan - $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.105. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 10 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO -MeOH - C_6H_6 -nHekzan - $CHCl_3$ etkisi



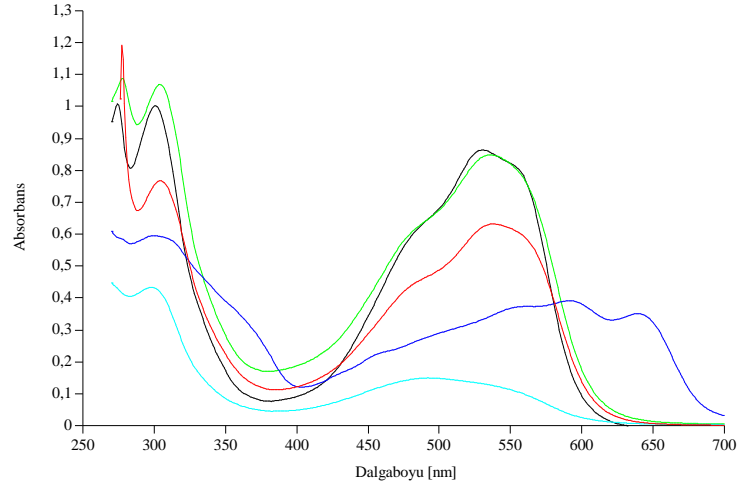
Şekil 4.106. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.69 10 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

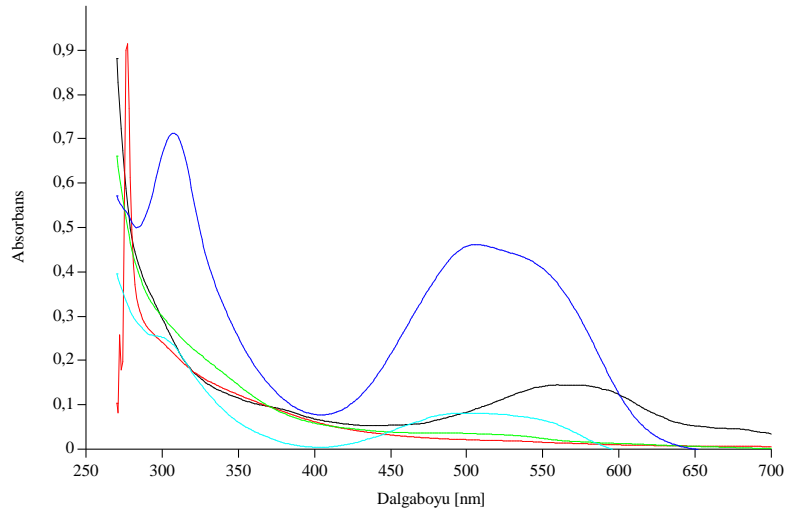
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	493(0,1494)	Gözlenmedi	507(0,1106)
	298(0,4321)		298(0,3648)
DMSO	640(0,3231)	508(0,4729)	639(0,3741)
	305(0,6243)	308(0,7293)	300(0,5966)
CHCl_3	536(0,8558)	Gözlenmedi	Gözlenmedi
	304(1,0660)		
Benzen	538(0,6375)	Gözlenmedi	534(0,5696)
	304(0,7705)		305(0,7978)
N-hekzan	530(0,8024)	Gözlenmedi	527(0,6354)
	301(0,9219)		302(0,8466)

Çizelge 4.70 10 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

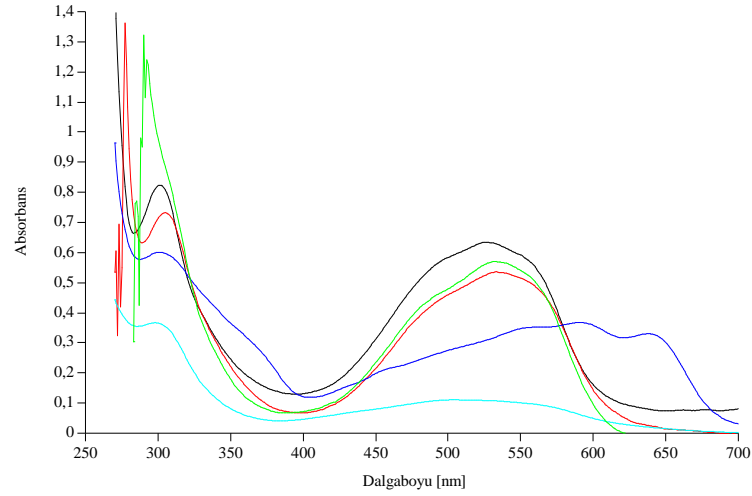
Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	25.7	-	23.3
DMSO	34.1	39.3	38.5
CHCl_3	44.5	-	-
Benzen	45.3	-	41.7
N-hekzan	46.5	-	42.9

4.3.33. 10 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.107. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 10 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO -MeOH - C_6H_6 -nHekzan - $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.108. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 10 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO - MeOH - C_6H_6 -nHekzan - $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.109. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 10 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

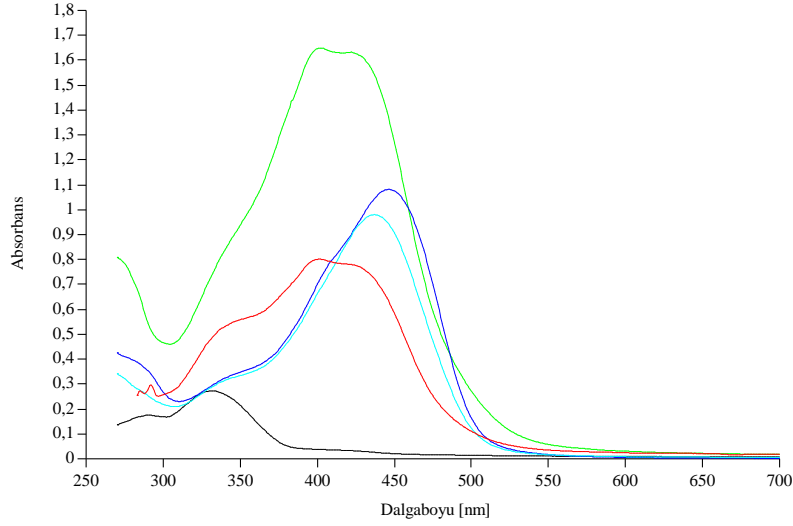
Çizelge 4.71 10 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	492(0,1501)	Gözlenmedi	504(0,1116)
	298(0,4341)		298(0,3676)
DMSO	639(0,3516)	506(0,4622)	638(0,3312)
	300(0,5963)	308(0,7129)	301(0,6020)
CHCl_3	536(0,8492)	Gözlenmedi	Gözlenmedi
	304(1,0700)		
Benzen	538(0,6326)	Gözlenmedi	533(0,5371)
	304(0,7676)		305(0,7330)
N-hekzan	530(0,8643)	Gözlenmedi	525(0,6352)
	301(1,0030)		301(0,8247)

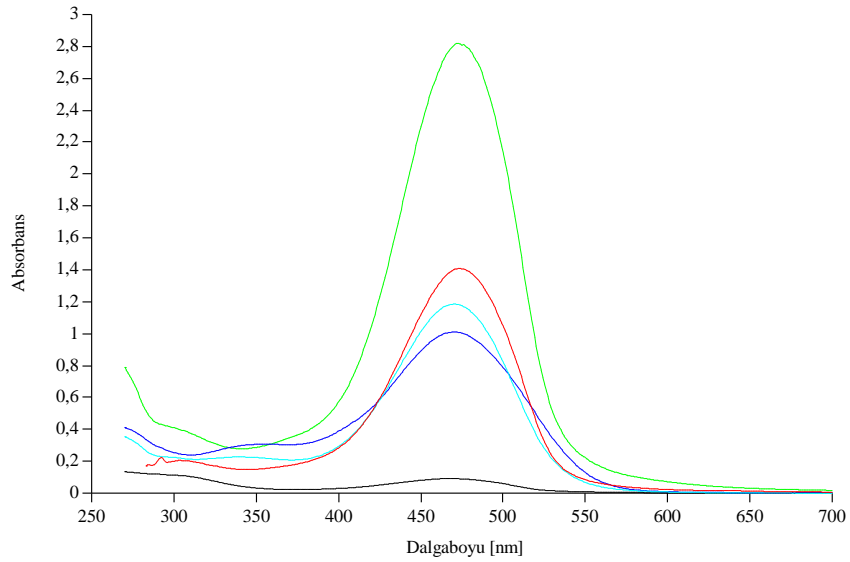
Çizelge 4.72 10 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	25.7	-	23.3
DMSO	37.1	39.3	35.5
CHCl_3	44.2	-	-
Benzen	45.2	-	42.3
N-hekzan	46.3	-	43.5

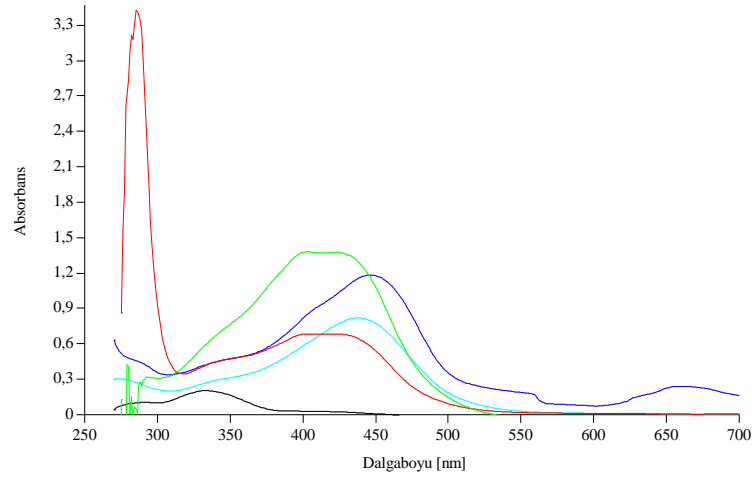
4.3.34. 11 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.110. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 11 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.111. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 11 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.112. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

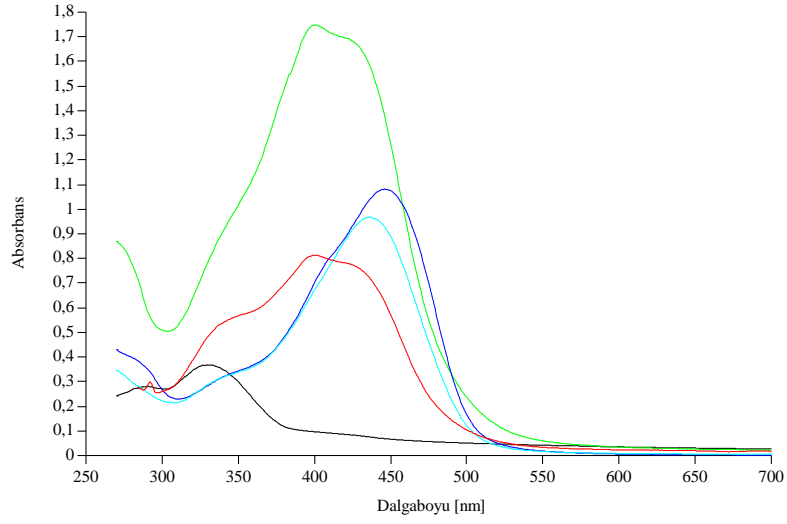
Çizelge 4.73 11 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	Çözücü Ortamı	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)	
		Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	Gözlenmedi	470(1,1860)	438(0,8221)
		341(0,2287)	273(0,3075)
DMSO	Gözlenmedi	470(1,0120)	Gözlenmedi
		357(0,3086)	
CHCl ₃	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
Benzen	401(0,8022)	473(1,4100)	422(0,6865)
	292(0,2979)	292(0,2257)	285(3,4280)
N-hekzan	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi

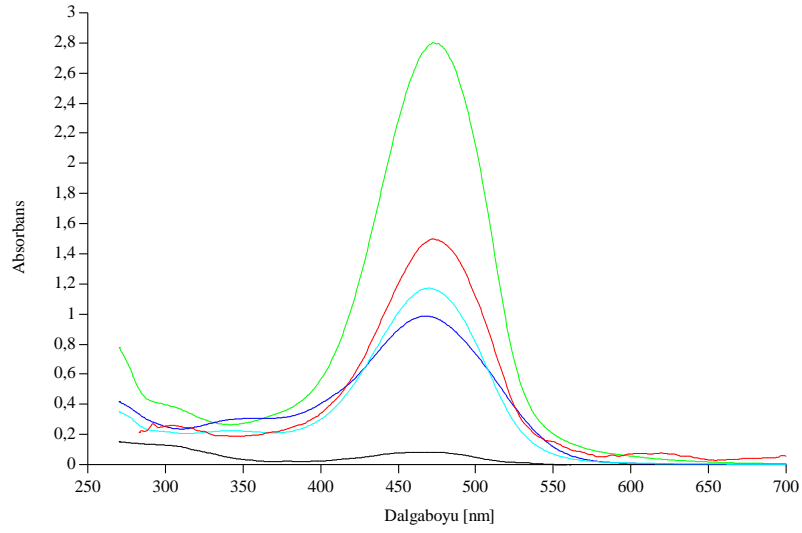
Çizelge 4.74 11 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	Çözücü Ortamı	%Azo-hidrazon İzomer	
		Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	-	83.8	67.4
DMSO	-	76.6	-
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	72.9	86.2	16.7
N-hekzan	-	-	-

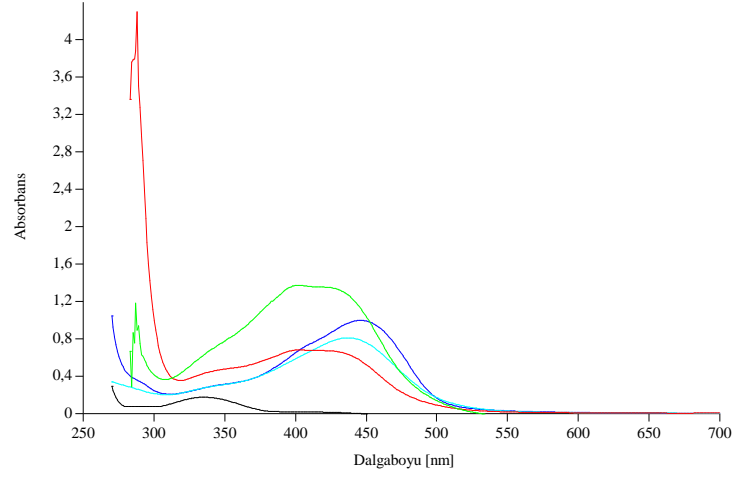
4.3.35. 11 nolu bileşiğin 35°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.113. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 11 nolu bileşiğe 35°C'de nötr -DMSO –MeOH –C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.114. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 11 nolu bileşiğe 35°C'de asidik -DMSO –MeOH –C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.115. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

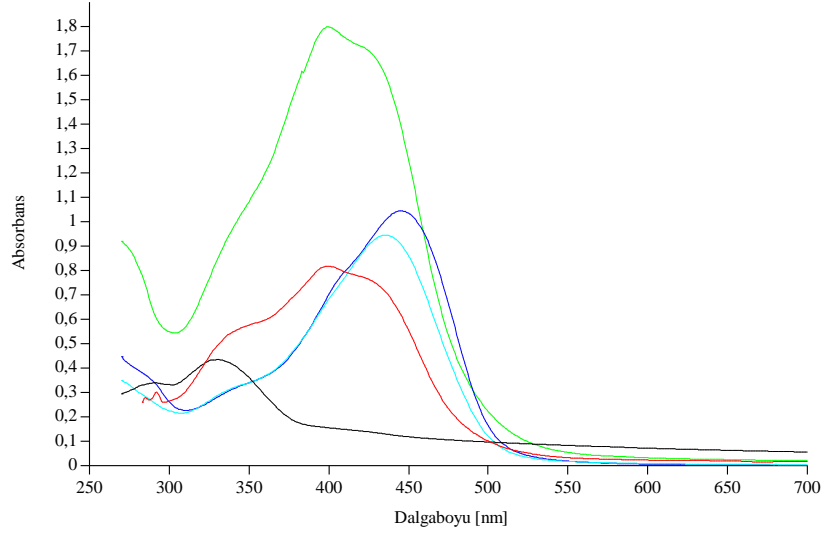
Çizelge 4.75 11 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	Gözlenmedi	470(1,1730) 343(0,2259)	Gözlenmedi
DMSO	Gözlenmedi	468(0,9874) 357(0,3090)	Gözlenmedi
CHCl_3	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
Benzen	Gözlenmedi	619(0,0759) 304(0,2614)	402(0,6833) 288(4,2980)
N-hekzan	Gözlenmedi	464(0,0843) 378(0,0238)	Gözlenmedi

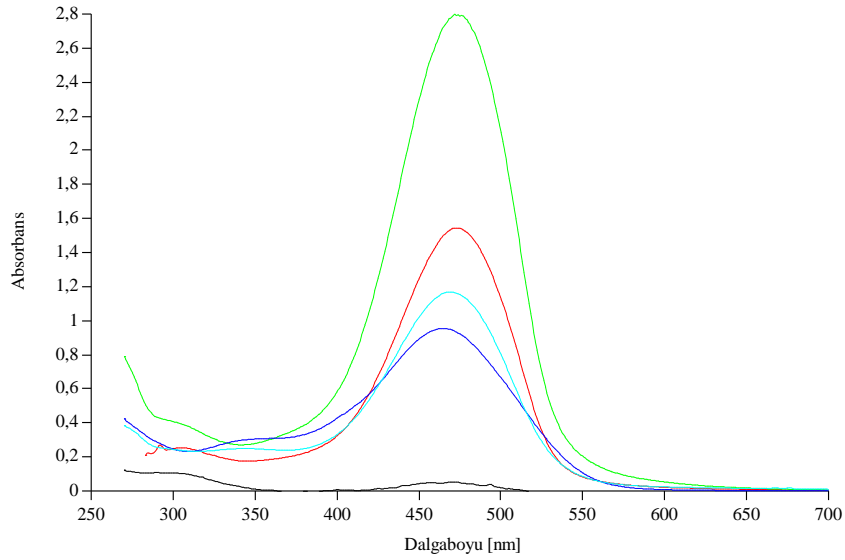
Çizelge 4.76 11 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	-	83.9	-
DMSO	-	59.6	-
CHCl_3	-	-	-
Benzen	--	22.5	13.7
N-hekzan	-	78	-

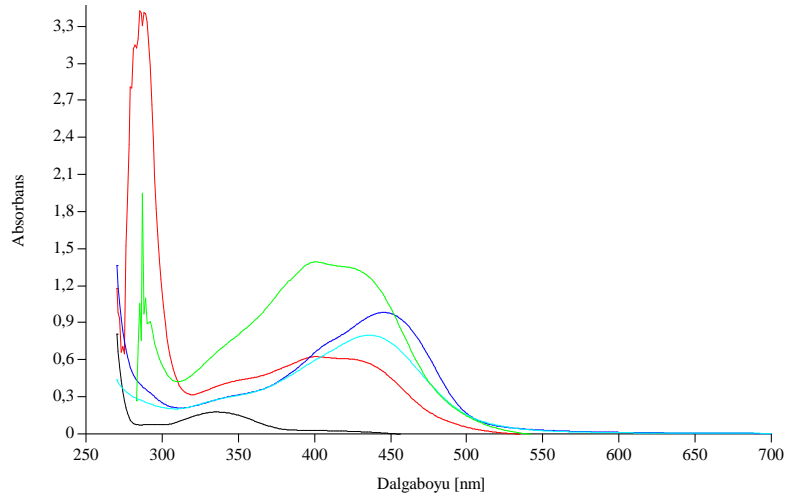
4.3.36. 11 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.116. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 11 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.117. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 11 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



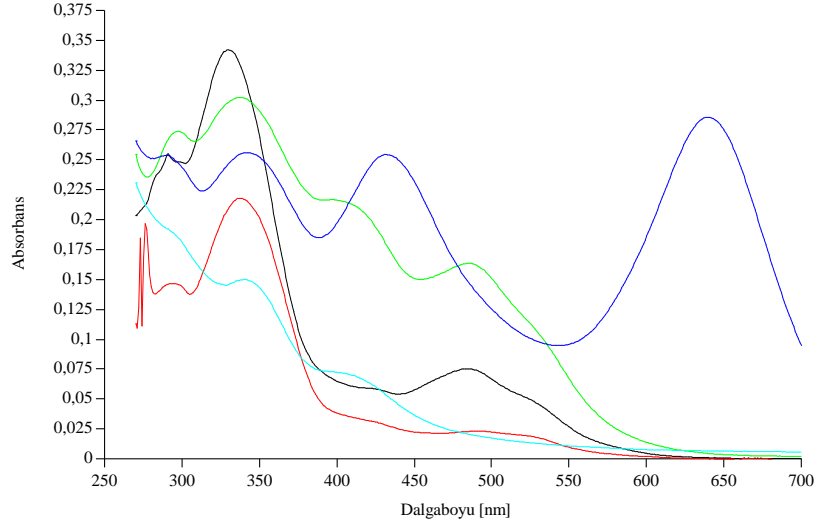
Şekil 4.118. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 11 nolu bileşiğe 45°C 'de bazık - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.77 11 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

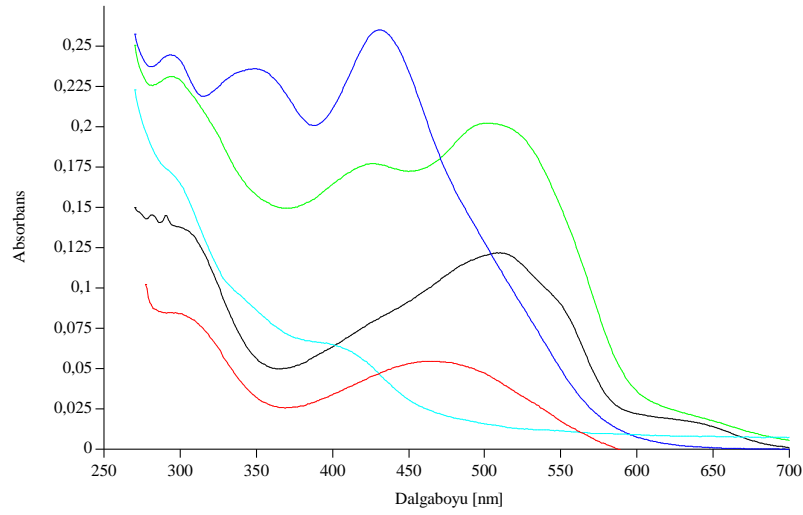
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	Gözlenmedi	469(1,1700) 344(0,2505)	Gözlenmedi
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
CHCl_3	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
Benzen	Gözlenmedi	473(1,5450) 304(0,2548)	401(0,6270) 285(3,4280)
N-hekzan	Gözlenmedi	471(0,0547) 290(0,1106)	Gözlenmedi

Çizelge 4.78 11 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

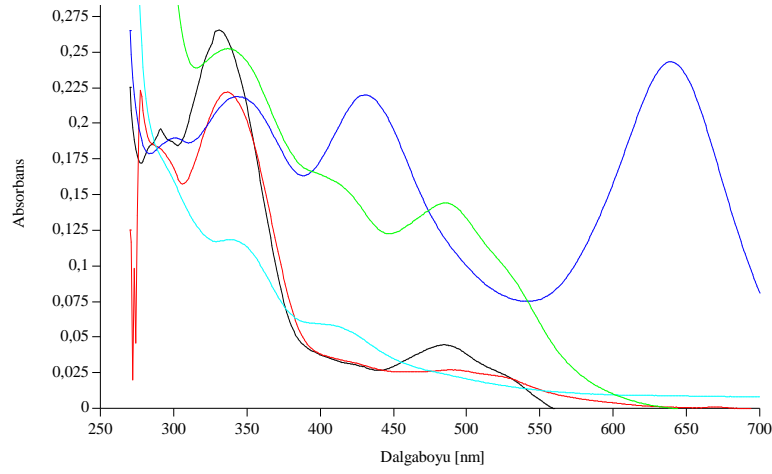
Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	-	82.4	-
DMSO	-	-	-
CHCl_3	-	-	-
Benzen	-	85.8	15.5
N-hekzan	-	33.1	-

4.3.37. 12 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.119. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 12 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.120. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 12 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



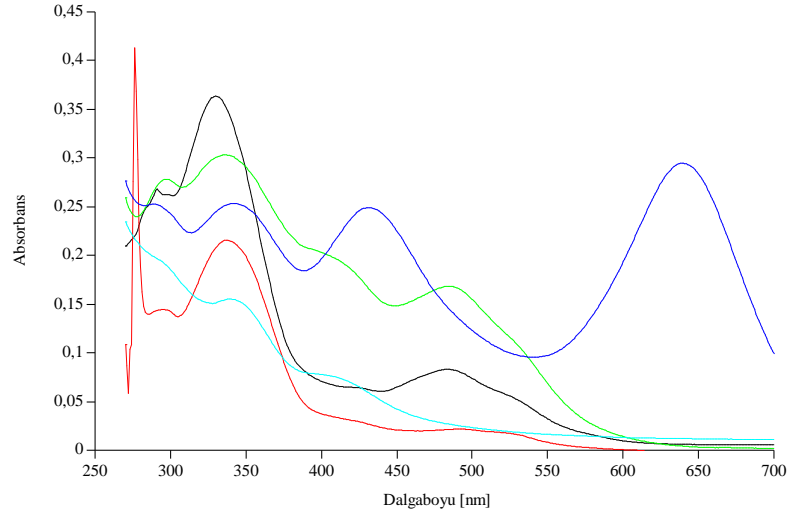
Şekil 4.121. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 25°C 'de bazık - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.79 12 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

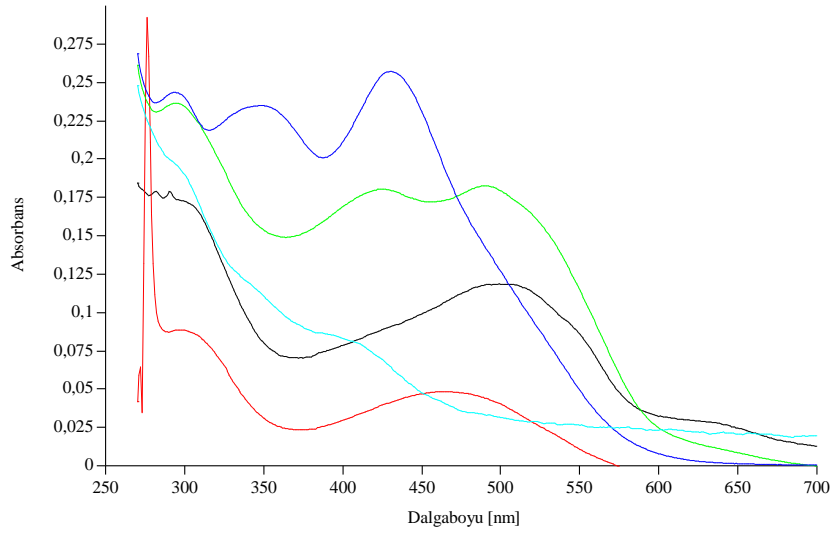
$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)			
Çözücü	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	640(0,2859)	431(0,2601)	639(0,2432)
	342(0,2563)	350(0,2362)	343(0,2188)
CHCl_3	486(0,1637)	503(0,2025)	Gözlenmedi
	337(0,3024)	294(0,2313)	
Benzen	491(0,0234)	463(0,0547)	490(0,0272)
	338(0,2181)	277(0,1024)	337(0,2221)
N-hekzan	484(0,0755)	Gözlenmedi	484(0,0448)
	330(0,3421)		331(0,2654)

Çizelge 4.80 12 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

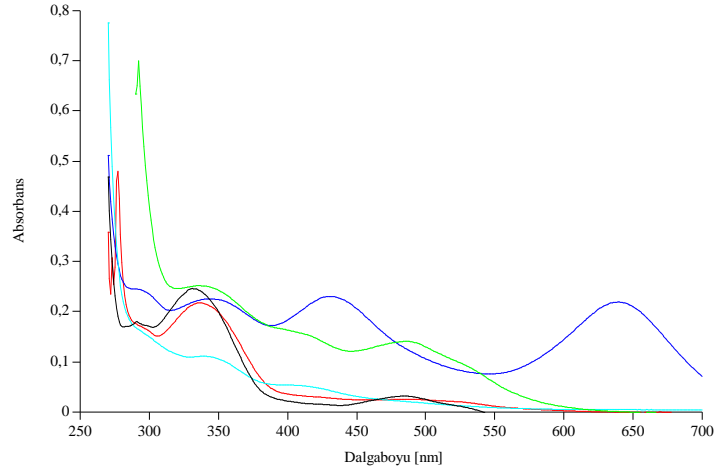
%Azo-hidrazon Izomer			
Çözücü	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	-	-	-
DMSO	52.7	52.4	52.6
CHCl_3	35.1	46.7	-
Benzen	9.69	34.8	10.9
N-hekzan	18.1	-	14.4

4.3.38. 12 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.122. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 12 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO –MeOH –C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.123. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 12 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH –C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.124. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 35°C 'de bazık - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

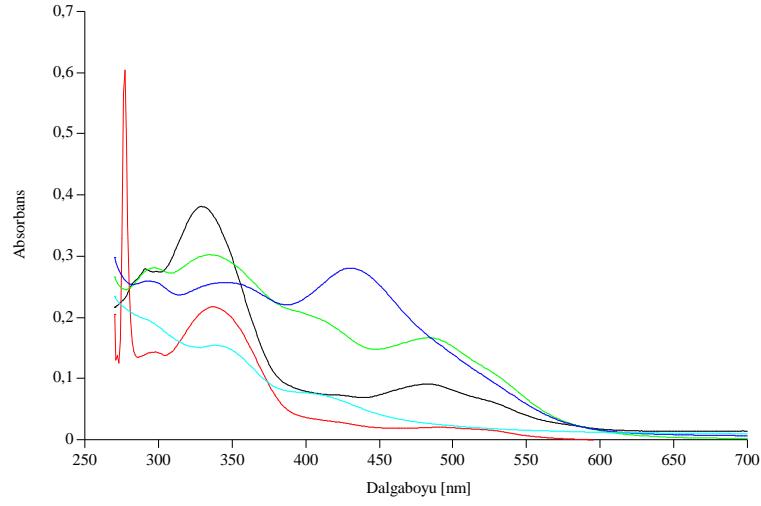
Çizelge 4.81 12 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	640(0,2950)	430(0,2573)	639(0,2197)
	342(0,2536)	349(0,2350)	342(0,2260)
CHCl_3	484(0,1687)	491(0,1827)	487(0,1416)
	336(0,3037)	294(0,2366)	337(0,2524)
Benzen	491(0,0220)	467(0,0484)	Gözlenmedi
	337(0,2160)	297(0,0888)	
N-hekzan	484(0,0833)	Gözlenmedi	485(0,0323)
	330(0,3637)		331(0,2465)

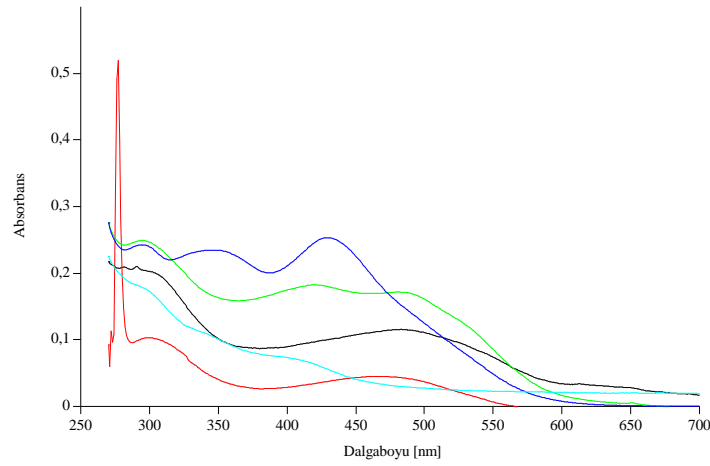
Çizelge 4.82 12 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazık Ortam
MeOH	-	-	-
DMSO	53.8	52.3	49.3
CHCl_3	35.7	43.6	35.9
Benzen	9.2	35.3	-
N-hekzan	18.6	-	11.6

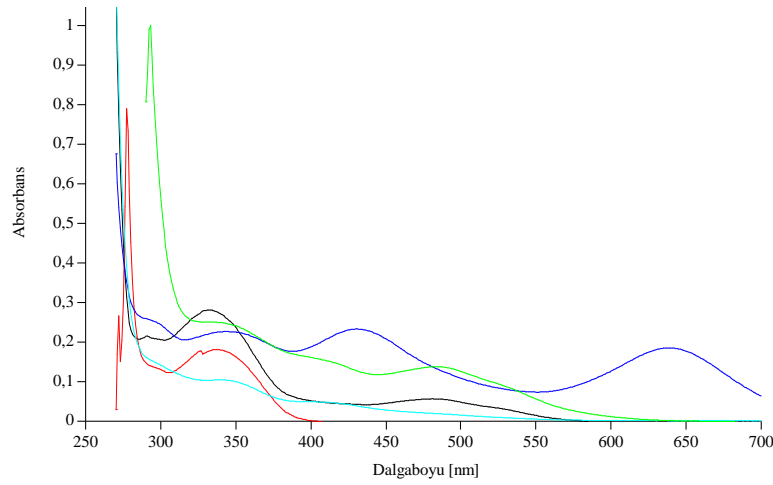
4.3.39. 12 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.125. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 12 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.126. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 12 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.127. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 12 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

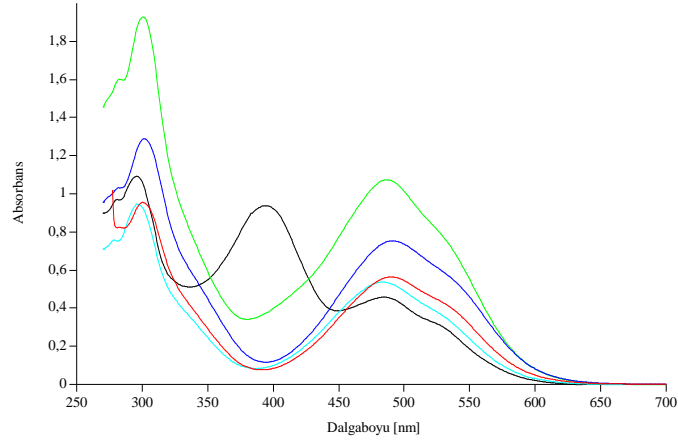
Çizelge 4.83 12 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi
DMSO	431(0,2809)	430(0,2534)	430(0,2336)
	346(0,2572)	347(0,235)	343(0,2271)
CHCl_3	483(0,1671)	480(0,1720)	Gözlenmedi
	334(0,3028)	296(0,2494)	
Benzen	Gözlenmedi	468(0,0453)	Gözlenmedi
		299(0,1034)	
N-hekzan	482(0,0914)	483(0,1160)	Gözlenmedi
	329(0,3814)	290(0,2104)	

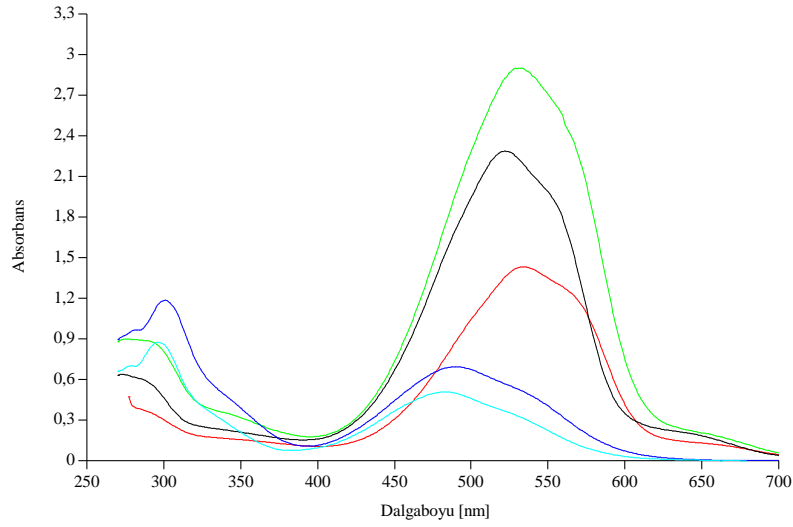
Çizelge 4.84 12 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	-	-	-
DMSO	52.2	51.9	45
CHCl_3	35.6	40.8	-
Benzen	-	30.5	-
N-hekzan	19.3	35.5	-

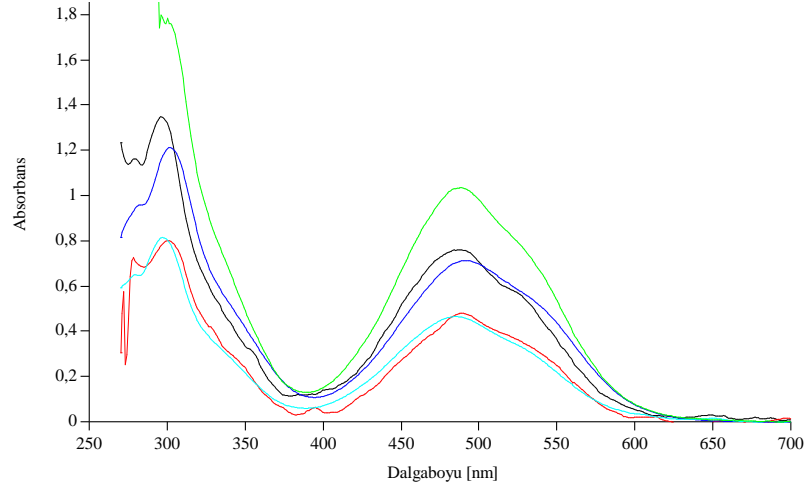
4.3.40. 13 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.128. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 13 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.129. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 13 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



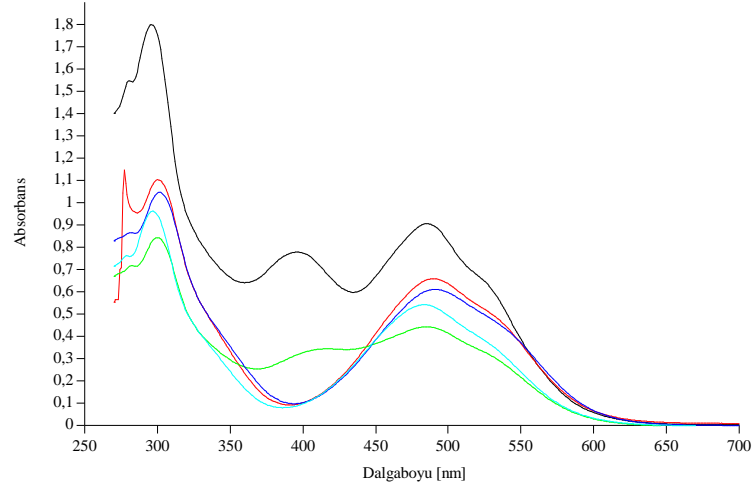
Şekil 4.130. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.85 13 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

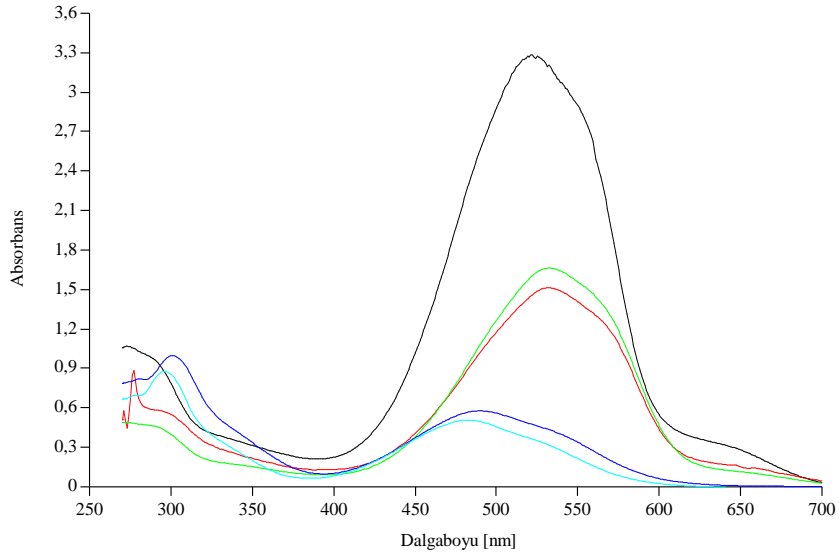
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	484(0,5382)	483(0,5100)	485(0,4658)
	296(0,9464)	296(0,8775)	297(0,8156)
DMSO	491(0,7543)	490(0,6958)	491(0,7138)
	301(1,2900)	301(1,1860)	301(1,2130)
CHCl_3	487(1,0750)	529(2,9030)	488(1,0350)
	300(1,9280)	275(0,9008)	300(1,7860)
Benzen	490(0,5651)	Gözlenmedi	489(0,4815)
	300(0,9559)		395(0,0643)
N-hekzan	485(0,4588)	522(2,2890)	488(0,7615)
	394(0,9383)	273(0,6400)	296(1,3480)

Çizelge 4.86 13 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

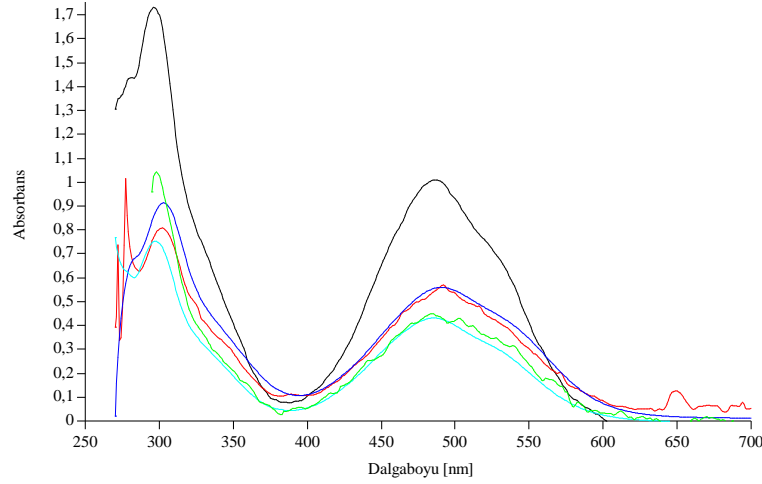
Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	36.3	36.8	36.4
DMSO	36.9	37	37
CHCl_3	35.8	76.3	36.7
Benzen	37.2	-	88.2
N-hekzan	32.8	78.1	36.1

4.3.41. 13 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.131. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 13 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.132. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 13 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.133. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 13 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

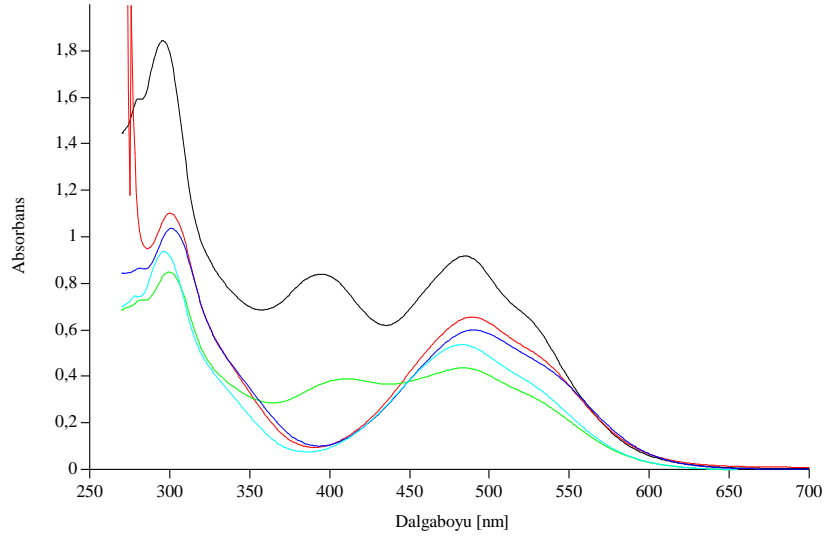
Çizelge 4.87 13 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	483(0,5429)	482(0,5096)	486(0,4321)
	297(0,9627)	296(0,8796)	297(0,7542)
DMSO	491(0,6117)	490(0,5798)	491(0,5604)
	301(1,0470)	301(0,9991)	303(0,9146)
CHCl_3	485(0,4442)	533(1,6650)	484(0,4509)
	300(0,8441)	297(0,4268)	298(1,0440)
Benzen	490(0,6599)	532(1,5160)	492(0,5701)
	300(1,1040)	277(0,8869)	302(0,8088)
N-hekzan	485(0,9065)	522(3,2870)	487(1,0110)
	396(0,7789)	273(1,0710)	296(1,7340)

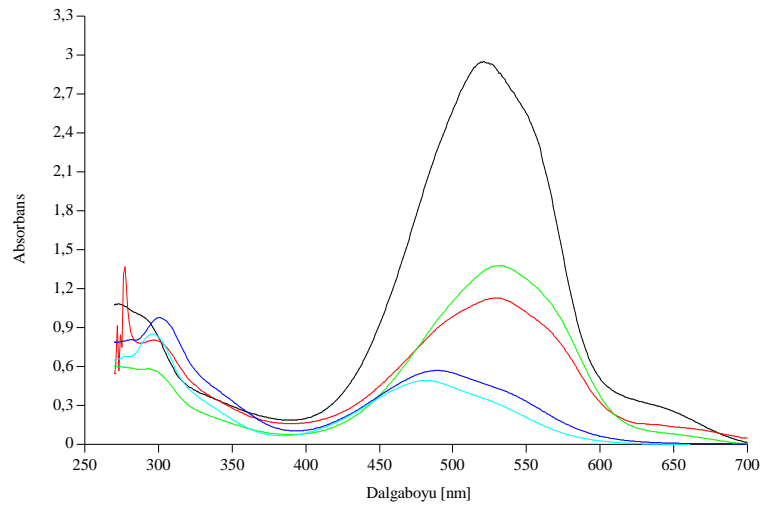
Çizelge 4.88 13 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	36.1	36.7	36.4
DMSO	36.9	36.7	38
CHCl_3	34.5	71.2	29.2
Benzen	37.4	63.1	41.3
N-hekzan	53.8	75.4	36.8

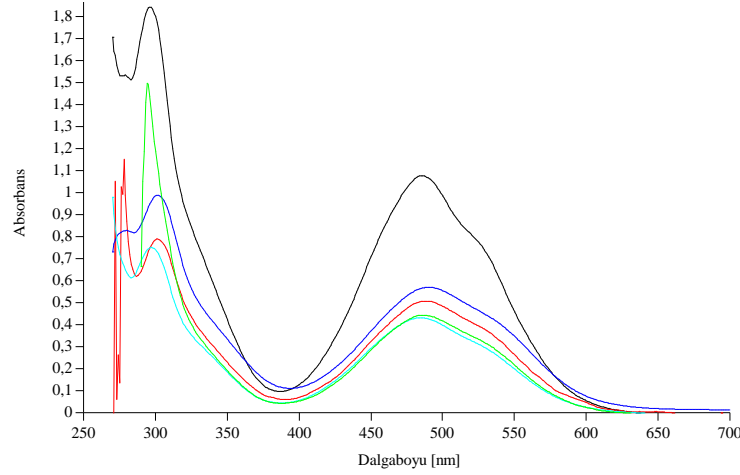
4.3.42. 13 nolu bileşiğin 45°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.134. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 13 nolu bileşiğe 45°C'de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.135. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 13 nolu bileşiğe 45°C'de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.136. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 13 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

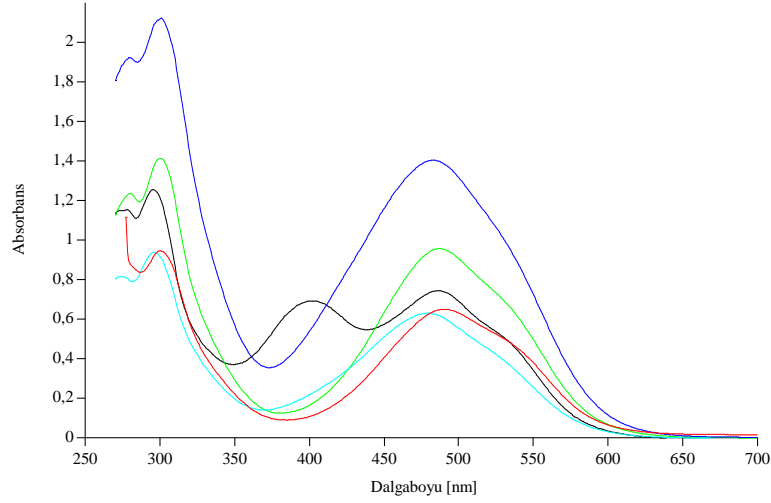
Çizelge 4.89 13 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	482(0,5374)	481(0,4941)	484(0,4321)
	297(0,9372)	296(0,8515)	297(0,7519)
DMSO	490(0,6003)	490(0,5712)	490(0,5707)
	301(1,0370)	301(0,9775)	301(0,9894)
CHCl_3	484(0,4378)	531(1,3790)	486(0,4440)
	300(0,8499)	293(0,5831)	294(1,4990)
Benzen	489(0,6561)	530(1,1290)	489(0,5077)
	300(1,1020)	297(0,8060)	301(0,7899)
N-hekzan	485(0,9182)	521(2,9550)	485(1,0780)
	395(0,8403)	273(1,0840)	297(1,8430)

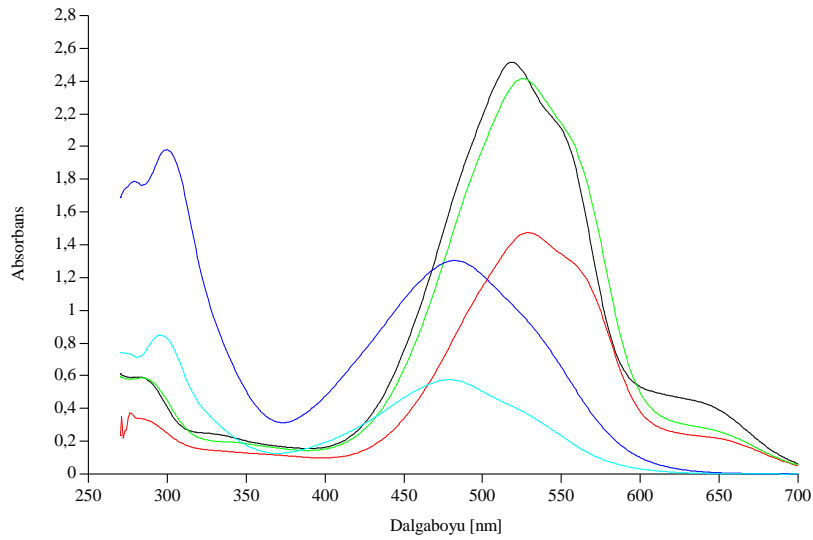
Çizelge 4.90 13 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	36.4	36.7	36.5
DMSO	36.7	36.9	36.6
CHCl_3	34	55.5	22.9
Benzen	37.3	58.3	39.1
N-hekzan	52.2	73.2	36.9

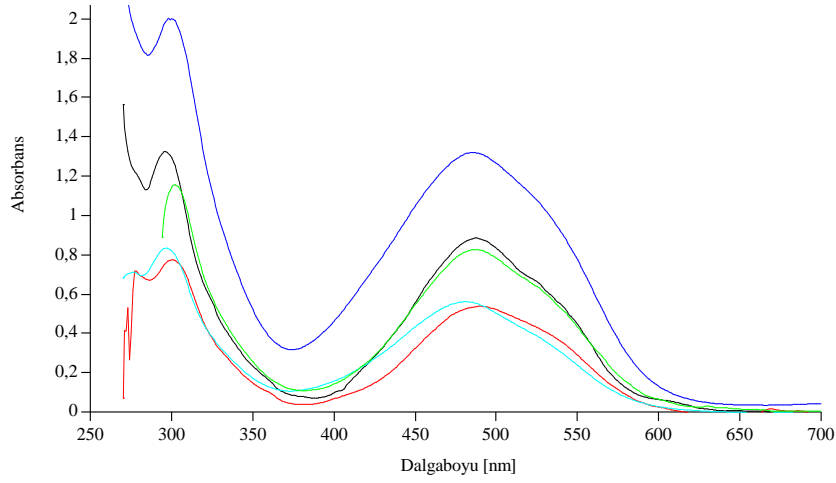
4.3.44. 14 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.137. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 14 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.138. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 14 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.139. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

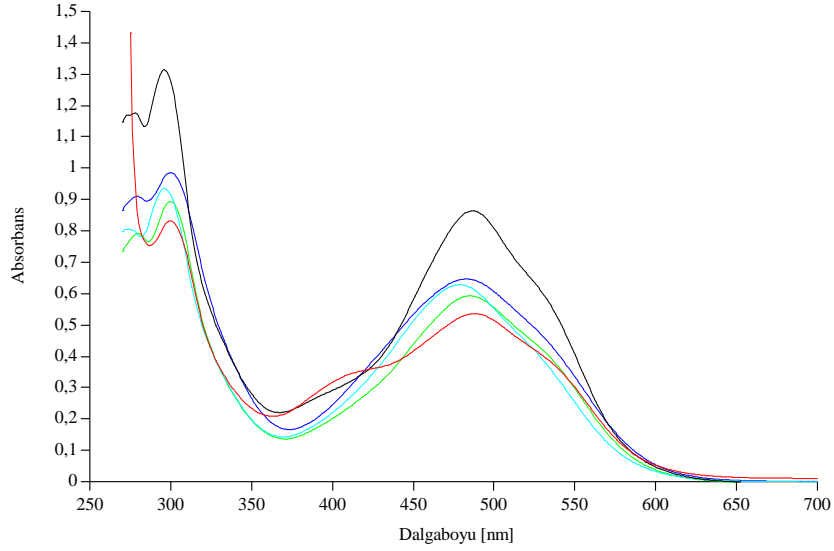
Çizelge 4.91 14 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	479(0,6309)	479(0,5781)	481(0,5619)
	296(0,9389)	296(0,8509)	297(0,8342)
DMSO	483(1,4050)	482(1,3050)	485(1,3200)
	301(2,1230)	300(1,9830)	298(2,0030)
CHCl_3	487(0,9574)	525(2,4170)	487(0,8274)
	300(1,4140)	284(0,5885)	302(1,1570)
Benzen	490(0,6507)	529(1,4760)	490(0,5388)
	300(0,9468)	276(0,3755)	300(0,7755)
N-hekzan	486(0,7450)	Gözlenmedi	488(0,8862)
	295(1,2560)		296(1,3260)

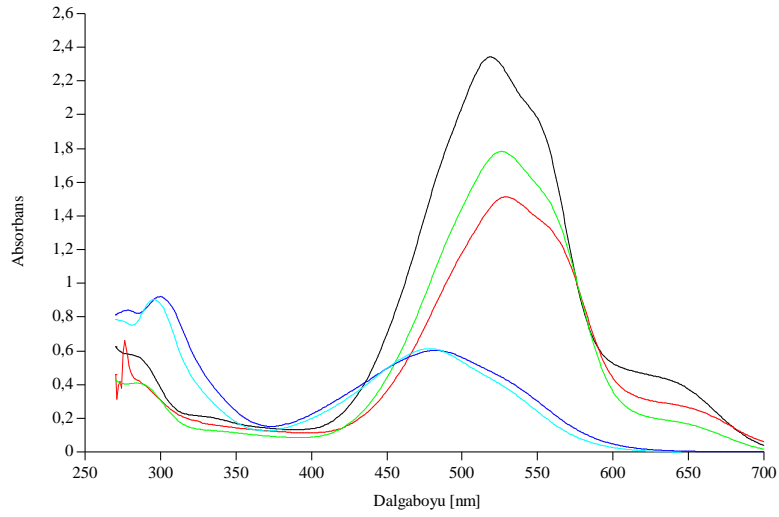
Çizelge 4.92 14 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	40.2	40.5	40.2
DMSO	39.8	39.7	39.7
CHCl_3	40.4	80.4	41.7
Benzen	40.7	79.7	41
N-hekzan	37.2	-	40.1

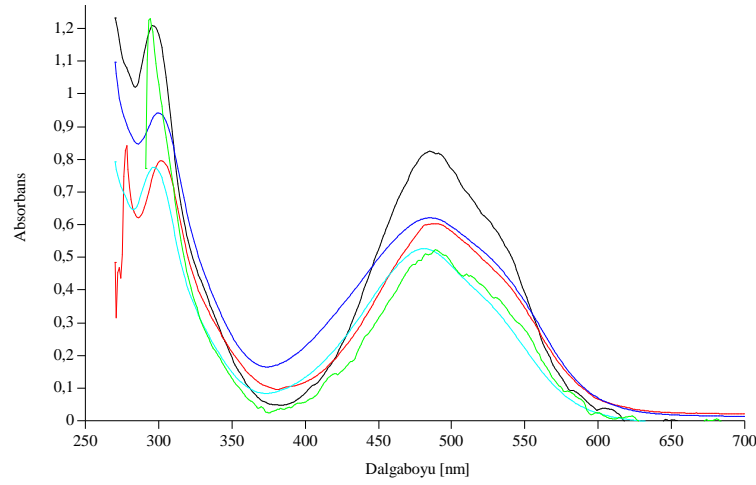
4.3.45. 14 nolu bileşiğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.140. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 14 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.141. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 14 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



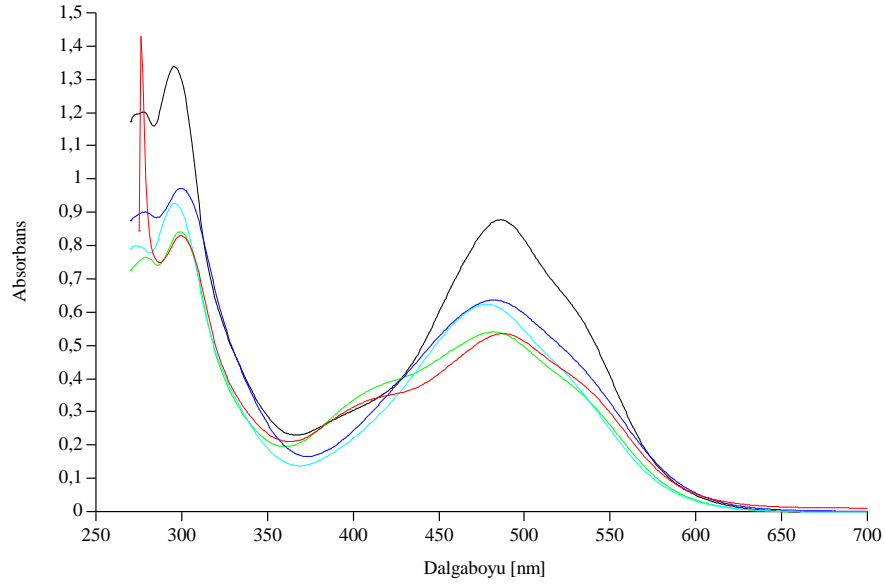
Şekil 4.142. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3

Çizelge 4.93 14 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

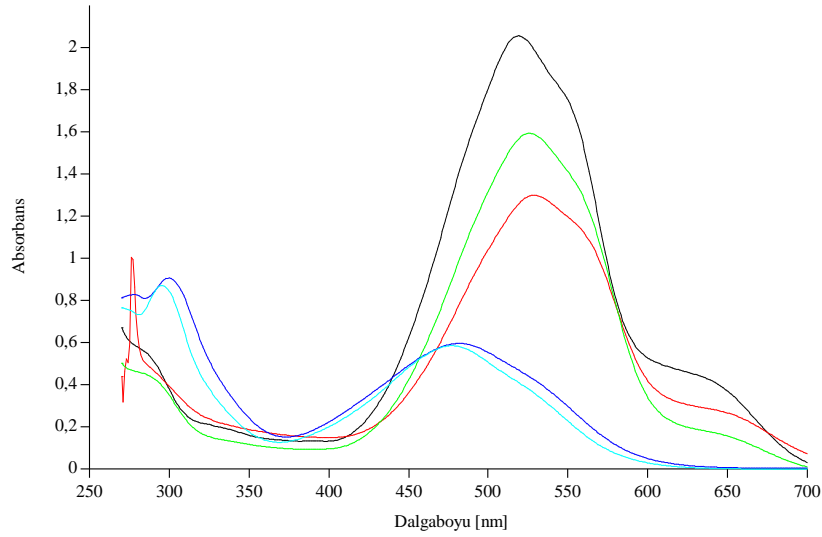
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	479(0,6293)	478(0,6142)	481(0,5274)
	296(0,9358)	296(0,9053)	297(0,7765)
DMSO	483(0,6474)	482(0,6033)	485(0,6218)
	300(0,9871)	300(0,9224)	300(0,9429)
CHCl_3	485(0,5935)	526(1,7840)	489(0,5239)
	300(0,8941)	285(0,4097)	294(1,2310)
Benzen	488(0,5370)	529(1,5150)	489(0,6037)
	300(0,8321)	276(0,6613)	302(0,7967)
N-hekzan	487(0,8647)	Gözlenmedi	485(0,8257)
	296(1,3150)		296(1,2100)

Çizelge 4.94 14 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

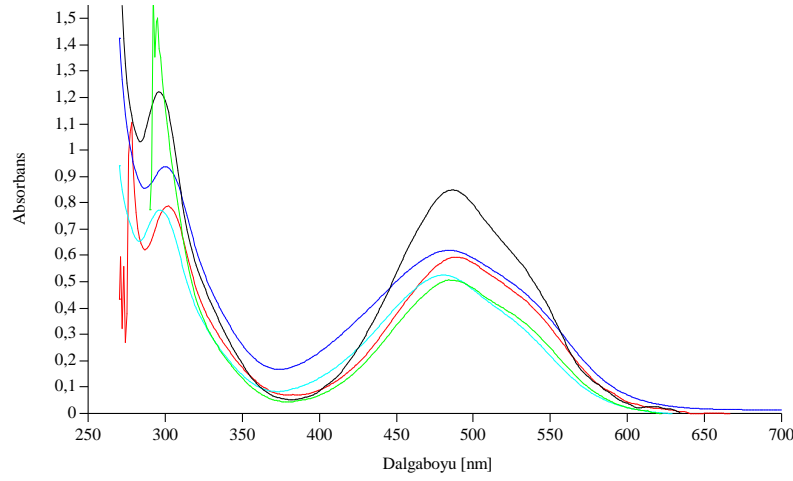
Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	40.2	40.4	40.4
DMSO	39.6	39.5	39.7
CHCl_3	39.9	81.3	29.9
Benzen	39.2	69.6	43.1
N-hekzan	39.7	-	40.6

4.3.46. 14 nolu bileşiğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.143. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 14 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO –MeOH – C_6H_6 -nHekzan – $CHCl_3$ etkisi



Şekil 4.144. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 14 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO – MeOH – C_6H_6 -nHekzan – $CHCl_3$ etkisi



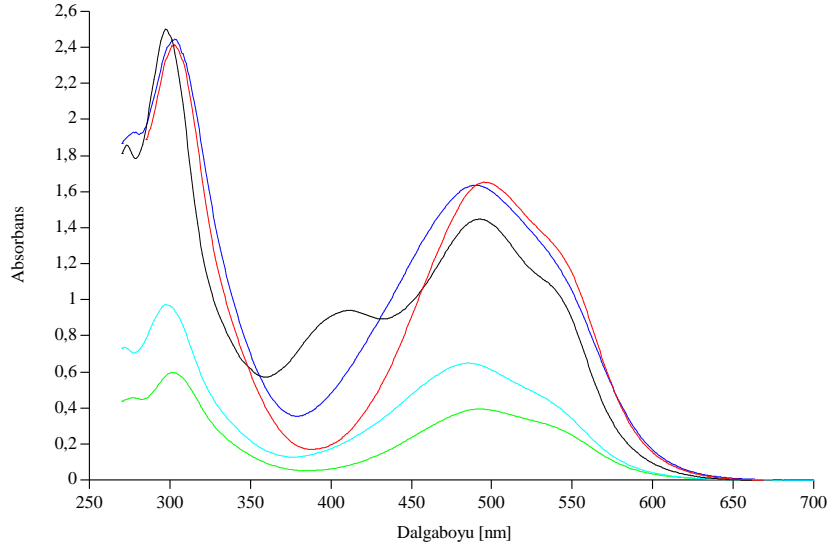
Şekil 4.145. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 14 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.95 14 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

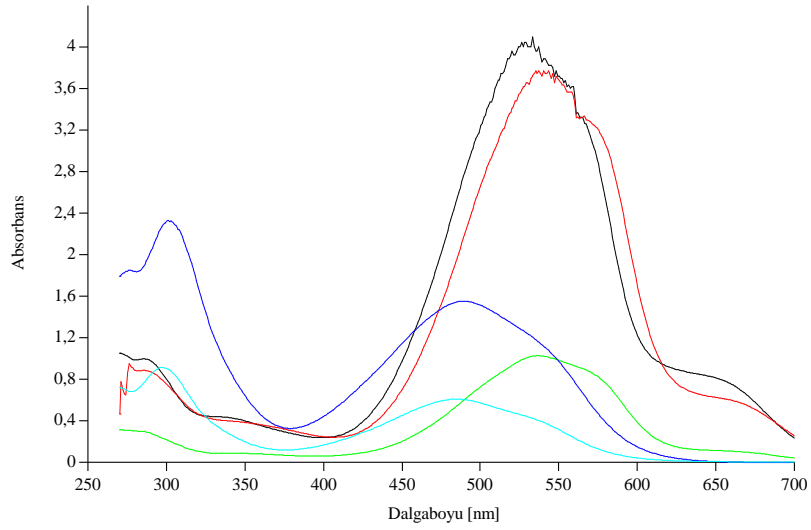
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	478(0,6245)	478(0,5861)	481(0,5263)
	296(0,9278)	295(0,8716)	296(0,7731)
DMSO	482(0,6369)	481(0,5969)	484(0,6205)
	300(0,9727)	300(0,9066)	300(0,9376)
CHCl_3	482(0,5411)	Gözlenmedi	484(0,5075)
	299(0,8422)		292(1,5900)
Benzen	487(0,5361)	529(1,3000)	488(0,5946)
	300(0,8304)	276(1,0050)	302(0,7885)
N-hekzan	486(0,8785)	519(2,0580)	486(0,8497)
	295(1,3400)	389(0,1339)	296(1,2220)

Çizelge 4.96 14 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

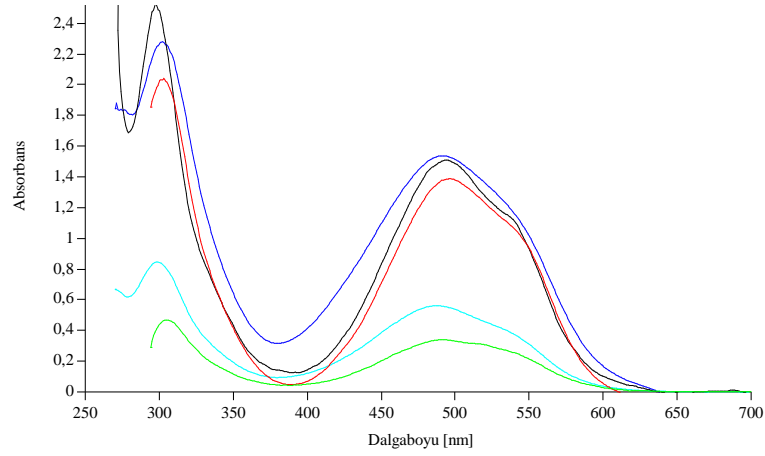
Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	40.2	40.2	40.5
DMSO	39.6	39.7	39.8
CHCl_3	39.1	-	24.2
Benzen	39.2	56.4	43
N-hekzan	39.6	93.9	41

4.3.47. 15 nolu bileşiğin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.146. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 15 nolu bileşiğe 25°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ - nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.147. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 15 nolu bileşiğe 25°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ - nHekzan -CHCl₃ etkisi



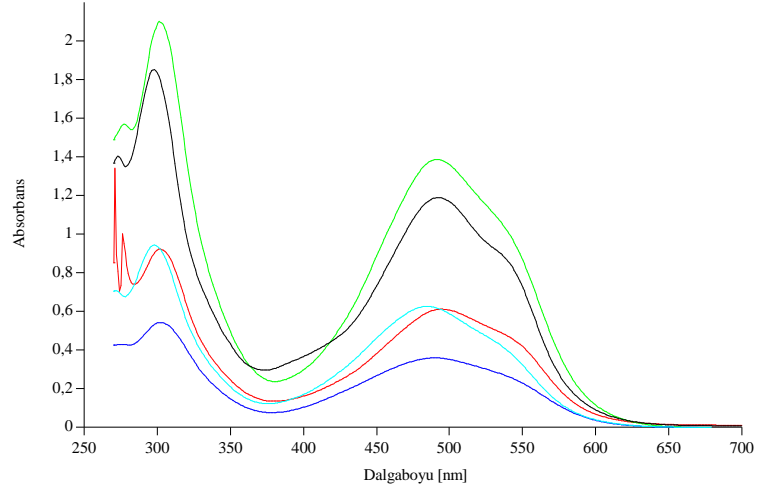
Şekil 4.148. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 15 nolu bileşiğe 25°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.97 15 nolu bileşiğin 25°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

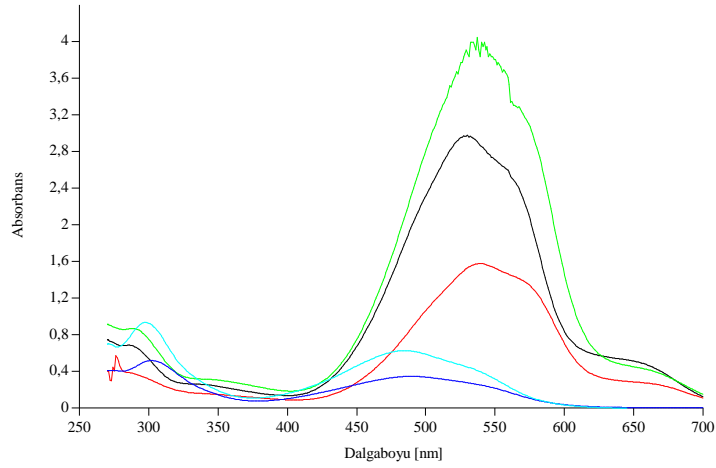
Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	485(0,6489)	485(0,6110)	488(0,5625)
	298(0,9735)	297(0,9161)	298(0,8468)
DMSO	490(1,6370)	489(1,5550)	492(1,5380)
	303(2,4480)	301(2,3320)	302(2,2810)
CHCl_3	493(0,3947)	537(1,0300)	493(0,3411)
	302(0,5974)	345(0,0887)	304(0,4689)
Benzen	495(1,6530)	535(3,7720)	497(1,3900)
	303(2,4180)	276(0,9535)	303(2,0440)
N-hekzan	493(1,4480)	Gözlenmedi	495(1,5120)
	297(2,5040)		297(2,5220)

Çizelge 4.98 15 nolu bileşiğin 25°C 'de azo-hidrazon dengesi

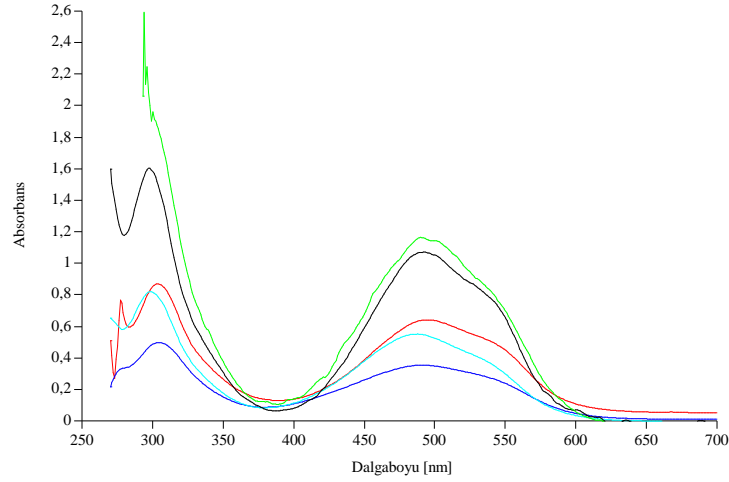
Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	40	40	39.9
DMSO	40.1	40	40.3
CHCl_3	39.8	92.1	42.1
Benzen	40.6	79.8	40.5
N-hekzan	36.6	-	37.5

4.3.48. 15 nolu bileşğin 35°C’de tautomer dengesinin hesaplanması

Şekil 4.149. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 15 nolu bileşiğe 35°C’de nötr -DMSO –MeOH –C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.150. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 15 nolu bileşiğe 35°C’de asidik -DMSO –MeOH –C₆H₆ -nHekzan –CHCl₃ etkisi



Şekil 4.151. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 35°C 'de bazik - DMSO – MeOH – C_6H_6 – nHekzan – CHCl_3 etkisi

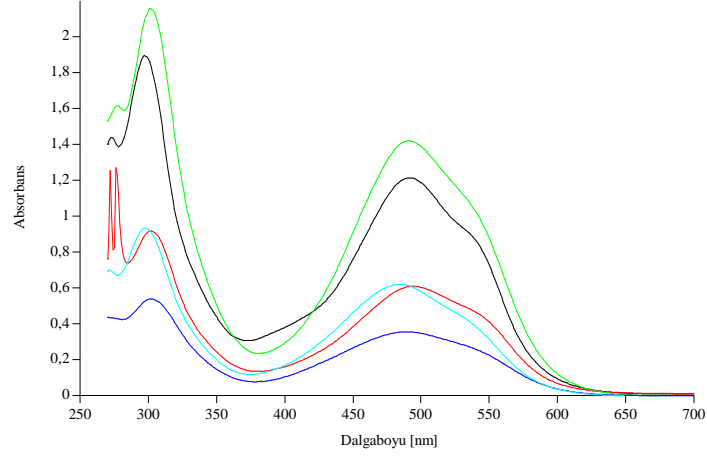
Çizelge 4.99 15 nolu bileşiğin 35°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	485(0,6267)	485(0,6288)	488(0,5521)
	298(0,9436)	297(0,9356)	299(0,8200)
DMSO	490(0,3602)	490(0,3478)	491(0,3551)
	302(0,5433)	302(0,5193)	304(0,4991)
CHCl_3	491(1,3870)	537(4,0470)	490(1,1650)
	301(2,1020)	288(0,8710)	300(1,9630)
Benzen	494(0,6120)	540(1,5780)	495(0,6418)
	302(0,9241)	276(0,5719)	304(0,8699)
N-hekzan	492(1,1900)	Gözlenmedi	492(1,0720)
	298(1,8540)		298(1,6030)

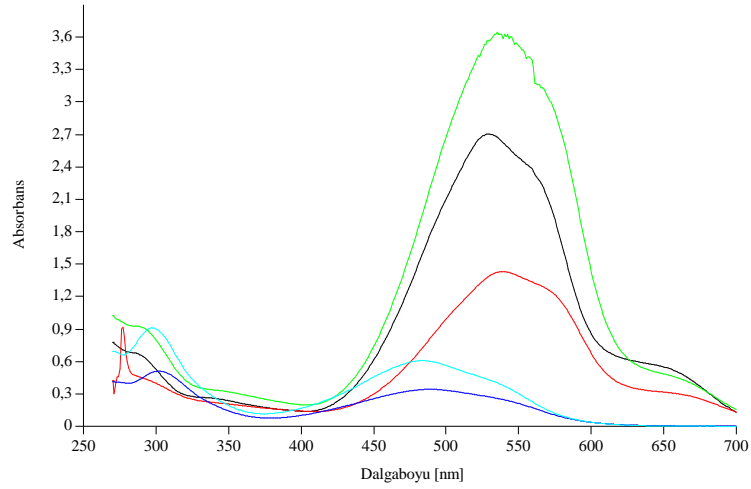
Çizelge 4.100 15 nolu bileşiğin 35°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon İzomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	39.9	40.2	40.2
DMSO	39.9	40.1	41.6
CHCl_3	39.8	82.3	37.2
Benzen	39.8	73.4	42.5
N-hekzan	39.1	-	40.1

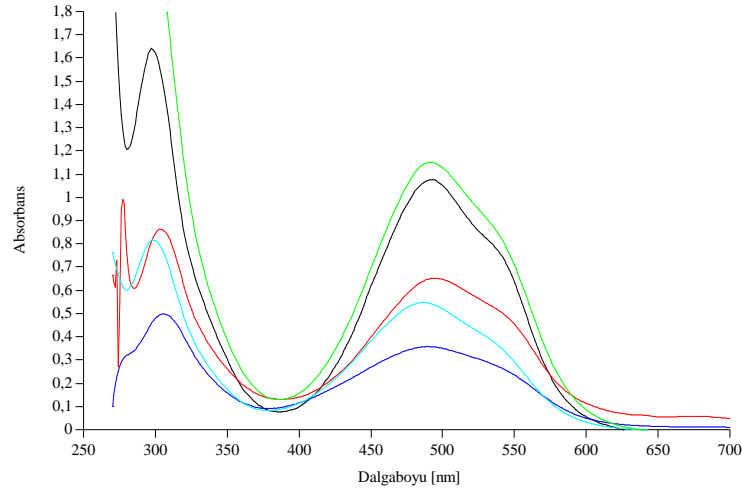
4.3.49. 15 nolu bileşğin 45°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 4.152. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 15 nolu bileşiğe 45°C’de nötr -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.153. Konsantrasyonu $4 \cdot 10^{-5}$ olan 15 nolu bileşiğe 45°C’de asidik -DMSO -MeOH -C₆H₆ -nHekzan -CHCl₃ etkisi



Şekil 4.154. Konsantrasyonu 4.10^{-5} olan 15 nolu bileşiğe 45°C 'de bazik - DMSO - MeOH - C_6H_6 - nHekzan - CHCl_3 etkisi

Çizelge 4.101. 15 nolu bileşiğin 45°C 'de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{max} değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm})$ (Absorbans)		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	484(0,6215)	483(0,6092)	486(0,5486)
	298(0,9338)	297(0,9122)	298(0,8181)
DMSO	490(0,3564)	489(0,3444)	490(0,3586)
	302(0,5391)	302(0,5118)	306(0,4991)
CHCl_3	491(1,4210)	Gözlenmedi	Gözlenmedi
	301(2,1610)		
Benzen	494(0,6095)	539(1,4320)	494(0,6529)
	302(0,9191)	277(0,9193)	304(0,8643)
N-hekzan	492(1,2140)	Gözlenmedi	492(1,0770)
	297(1,8960)		297(1,6420)

Çizelge 4.102 15 nolu bileşiğin 45°C 'de azo-hidrazon dengesi

Çözücü	%Azo-hidrazon Izomer		
	Çözücü Ortamı	Asidik Ortam	Bazik Ortam
MeOH	40	40	40.1
DMSO	39.8	40.2	41.8
CHCl_3	39.7	-	-
Benzen	39.9	60.9	43
N-hekzan	39	-	39.6

5. TARTIŞMA

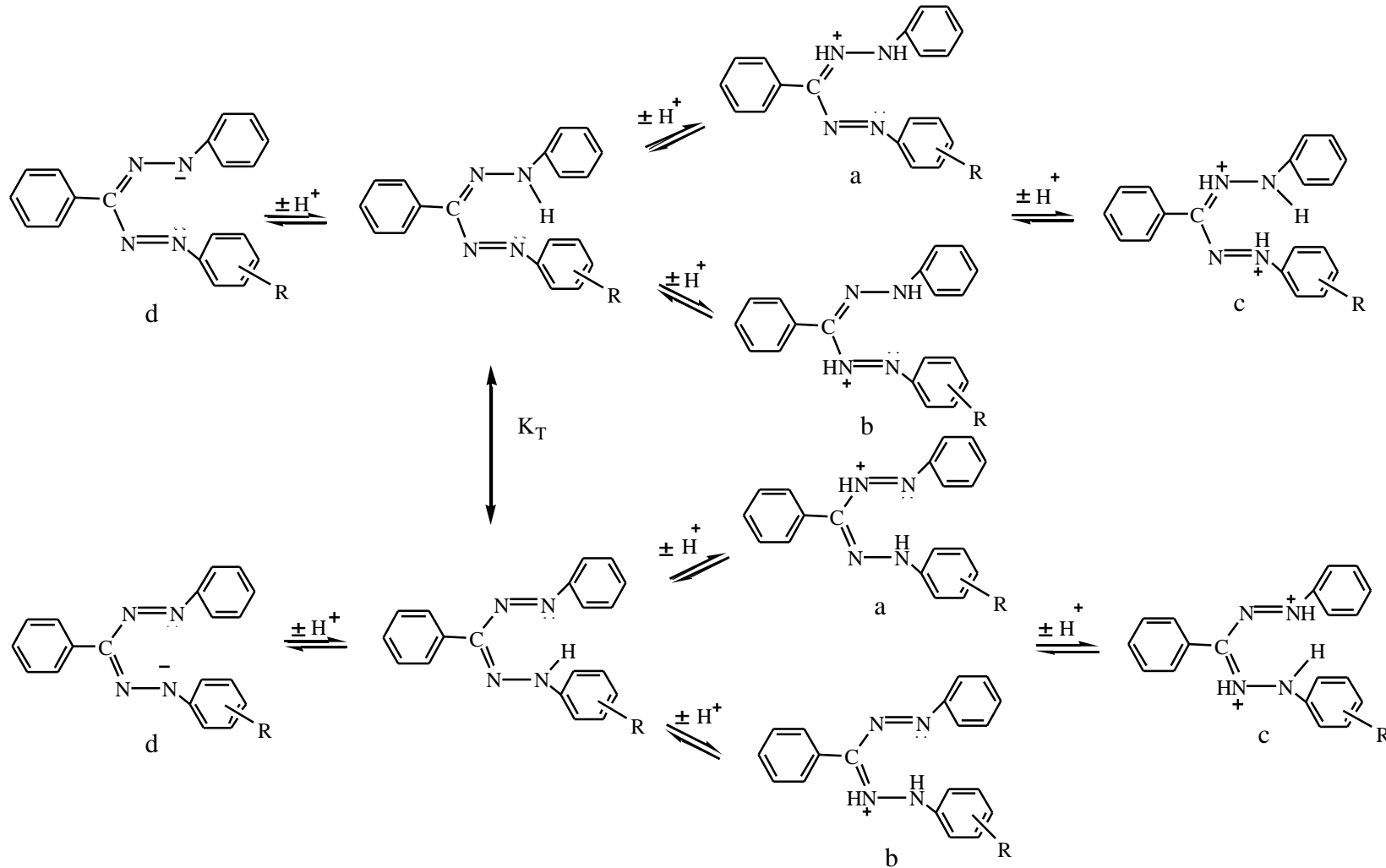
5.1. 1-Süstitüe Fenil 3,5-difenilformazan Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

Fenilformazan türevleri ile yapılan çalışmalarda, tüm moleküllere ait proton alma ve proton verme asitlik sabitleri pK_{a1} , pH 1-7; pK_{a2} , % 1-98 H_2SO_4 ; pK_{a3} , pH 7-13 ve pK_{a4} , 0.1N-10N NaOH bölgeleri olmak üzere dört asidik ve bazik bölgeye ayrılarak hesaplamalar yapıldı. Yapılan çalışmalarda –OH süstitüenti hariç tüm moleküllerde iki proton alma ve bir proton verme asitlik sabiti olduğu görüldü. Çünkü ortamın artan bazikliği ile –OH grubu proton kaybetmektedir.

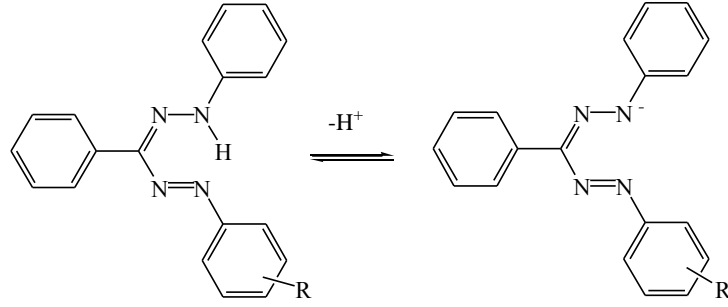
Literatürde çalışılan moleküllere ait spektrofotometrik yöntemle hesaplanmış asitlik sabitleri üzerine yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmazken, spektrofotometrik titrasyon ile TPF bileşiği için asitlik sabitinin farklı çözücü ortamlarında hesaplandığı görüldü (Gill and et al., 1977).

Moleküllerin hesaplanan birinci ve ikinci proton alma asitlik sabitleri (pK_{a1} , pK_{a2}) Çizelge 4.5, birinci proton verme asitlik sabitleri (pK_{a3}) Çizelge 4.6' da verildi.

Şekil 5.1'de görülen çalışılan 1-süstitüe fenil 3,5-difenilformazanların genel formülüne bakıldığında, moleküllere ait imin-azotu ve azo-azotu üzerinden gerçekleşebilecek iki proton alma merkezi ile Şekil 5.2'de görülen hidrazon üzerinden bir proton verme merkezinin bulunduğu görülmektedir. Ayrıca –OH süstitüenti için de bir proton verme merkezinin bulunduğunu söyleyebiliriz. Literatür incelemelerinde, benzer moleküllerdeki proton alma ve proton vermenin aynı merkezlerden gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.1. Çalışılan 1-süstitüe fenil 3,5-difenilformazanların olası protonlanma yerleri



Şekil 5.2. Çalışılan 1-süstitüe fenil 3,5-difenilformazanların olası proton verme yerleri

5.1.1. Proton alma mekanizması

Çalışılan bileşiklerin protonlanma davranışları incelendi ve ilk protonlanmanın asidik ortamda (pH 1-7) imin grupta gerçekleştiği ($-C=N-$), ikinci protonlanmanın ise süper asidik ortamda (1-98% H_2SO_4) azo gruptaki ($-N=N-$) azot atomlarında gerçekleştiği saptandı. Çünkü azo gruptaki azot atomların protonlanması için daha kuvvetli asidik bir ortama ihtiyaç duyulmaktadır. TPF molekülü simetrik bir forma sahiptir. Bu sebepten dolayı da birinci ve ikinci protonlanma değerleri aynı rakamsal değerde olup ikinci protonlanma değeri süper asidik bölgede olduğundan bu değer Çizelge 4.5’de de belirtildiği gibi -1.50’dir. Süstitüe formazan bileşiklerinde ise, azo grubuna bağlı süstitüentler yapının geometrisini değiştirmekte, bundan dolayı proton asitlik sabiti değerlerinde kaymalara sebebiyet vermektedir.

Çalışılan bileşiklerin 1. Proton alma değerlerinin artan asitlik sıralaması aşağıdaki gibidir;

Bileşik:	<i>o</i> -OH	<i>m</i> -OH	<i>p</i> -OH	<i>o</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂	<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃	TPF	<i>m</i> -Br	<i>m</i> -Cl	<i>o</i> -Br	<i>p</i> -Br	<i>o</i> -Cl	<i>p</i> -Cl
pK _{a1} :	7.85	7.30	7.11	6.78	6.12	4.72	2.00	1.67	1.60	1.50	1.48	1.46	1.42	1.41	1.19	1.08
	Artan asitlik \longrightarrow															

Yukarıda sıralamadan da görüldüğü üzere indüktif olarak elektron-çekici özellikte olan –OH ve –NO₂ grupları mezomerik etkiden dolayı yapının asitliğini azaltıcı etkide bulunmuşlardır. Genel sıralama *m*->*o*->*p*- şeklinde olması beklenirken *orto*- konumundaki sübstütientlerin hidrazo azotundaki hidrojen atomuyla hidrojen bağı yapması sonucu sapmalar meydana geldiği görülmüştür.

Çalışılan bileşiklerin 2. Proton alma değerlerinin artan asitlik sıralaması aşağıdaki gibidir;

Bileşik:	<i>m</i> -OH	<i>o</i> -OH	<i>m</i> -NO ₂	<i>o</i> -NO ₂	<i>p</i> -OH	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	TPF	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Br	<i>m</i> -Cl	<i>o</i> -Br	<i>o</i> -Cl
pK _{a2}	2.19	1.06	0.65	0.61	0.58	-1.10	-1.47	-1.48	-1.49	-1.50	-1.51	-1.64	-1.76	-2.00	-2.29	-2.60
	Artan asitlik \longrightarrow															

Bilindiği gibi formazanların UV-Visible spektrumlarında başlıca iki pik görülür. Bazen de 3 pik görülür. Hidrazona özgü $\lambda_{\max 1}$ dik ve dar dalga boyundaki pik 270-350 nm arasında gözlenir. Formazana özgü $\lambda_{\max 2}$ yayvan ve uzun dalga boyundaki pik 400-600 nm arasında gözlenir. Bileşiklerin değişik pH lardaki λ_{\max} kaymalarına inceleyecek olursak;

TPF için; pH 1'den pH 4'e $\lambda_{\max 1}$ değerlerinde $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerinden dolayı hafif bir düşme söz konusudur. pH 4'den pH 7'ye kadar pH arttıkça absorpsiyon değerlerinde hafif bir düşme gözlenmiştir. pH-12'de $\lambda_{\max 1}$ değerinin yükselmesine rağmen pH 7 ve 14'de $\lambda_{\max 2}$ ise aynı değerine sahiptir. Elektron-çekici grup olan Br ve Cl'da pH 1'den pH 4'e doğru $\lambda_{\max 2}$ değeri düşerken pH 5'te yükselmiştir. Fakat elektron-verici grup olan CH_3 de ise durum farklıdır ve pH 5'te $\lambda_{\max 1}$ değeri düşmüştür. -Br'da pH 7'den pH 14'e doğru çok az artarken, -Cl'da ise yaklaşık 2nm kadar azaldığı görülmüştür. Fakat elektron-verici grup olan $-\text{CH}_3$ 'in orto ve meta konumunda bulunduğu fakat para konumunda ise $\lambda_{\max 2}$ değerinin arttığı gözlenmiştir.

Süper asidik ortamda (1 to 98%) TPF bileşiğinin hem ilk maksimum dalgaboyu $\lambda_{\max 1}$, hem de absorbans $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı büyük bir ölçüde batokromik bölgeye kaymıştır. Fakat, $\lambda_{\max 2}$ hipsokromik bölgedeki düşüşler sebebiyle $n-\pi^*$ geçişlerine uymuştur. Hatta TPF ve 9 (*p*- CH_3) de 98% lik çözelti içinde $\lambda_{\max 2}$ kaybolmaktadır.

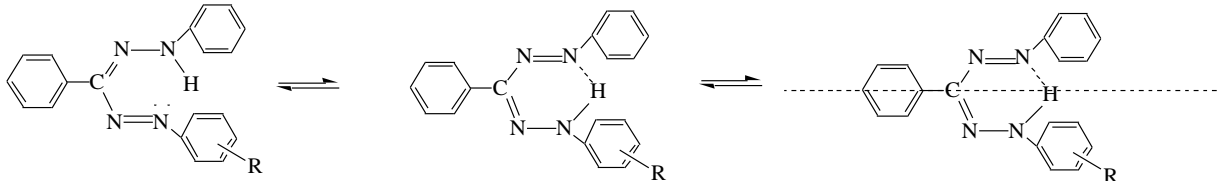
5.1.2. Proton verme mekanizması

Asitlik veya bazlık davranışı molekülün elektron yoğunluğu ile ilgilidir. Molekül elektron verici bir süstitüe grup içeriyorsa, molekülün elektron yoğunluğu artar, dolayısıyla süstitüentsiz moleküle göre protonlanma kolaylaşırken, proton vermek güçleşecektir. Diğer bir ifadeyle de baziklik artacak asitlik ise azalacaktır. Örneğin, CH_3 grubu formazan sistemine hiperkonjugasyon ile benzen halkasındaki karbon atomları arası indüktif etki sebebiyle elektron-verici olarak davranır. Metil süstitüentli fenil 3,5-diformazanların Lewis bazı özelliklerinin artması bundan kaynaklanır. Yüksek elektronegatifliklerinden dolayı $-\text{Cl}$ ve $-\text{Br}$ gibi elektron-çekici süstitüe gruplar molekülün elektron yoğunluğunu azaltır. Böylece, proton verme (asitlik) kuvveti artarken $-\text{Br}$ ve $-\text{Cl}$ süstitüentli moleküller için bazlık kuvveti azalır. Ayrıca, klor atomu brom atomundan daha elektronegatif olduğu için $-\text{Cl}$ süstitüentli moleküller daha az elektron-verici olarak davranır.

Çalışılan bileşiklerin 1. Proton verme değerlerinin artan asitlik sıralaması aşağıdaki gibidir;

Bileşik:	<i>m</i> -OH	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	<i>o</i> -NO ₂	<i>p</i> -OH	TPF	<i>m</i> -NO ₂	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -Br	<i>o</i> -OH	<i>o</i> -Br	<i>p</i> -Br	<i>o</i> -Cl	<i>p</i> -Cl
p <i>K</i> _{a3}	15.18	14.37	14.10	14.09	13.88	13.85	13.57	13.50	13.48	13.46	13.44	13.30	13.30	13.30	13.29	13.28
	Artan asitlik \longrightarrow															

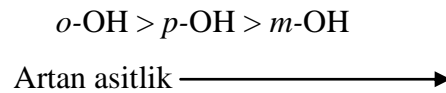
Çalışılan bileşiklerde proton verme yeri bir tek hidrazon azotundan gerçekleşmiştir. TPF bileşiği için proton verme asitlik sabiti değeri olan 13.50 oldukça yüksek bir değer olmasına rağmen, formazan bileşiklerin yapısında bulunan kararlı şelat konfigürasyonundan ileri gelmektedir. Elektron-verici grup olan -CH₃ süstitüentli 7, 8 ve 9 nolu bileşikler, molekülün elektron yoğunluğunu arttırdığı için bu bileşiklerin proton verme asitlik sabitleri TPF bileşiğinden daha büyüktür. *p*-CH₃ süstitüeli formazan bileşiğinin proton verme asitlik sabiti değerinin yüksek olması protonunu yalnızca şiddetli bazik ortamda kaybetmesinden ileri gelmektedir. Aslına bakılacak olunursa en büyük deprotonasyon değerinin indüktif etki gereğince *orto*- konumunda gerçekleşmesi bekleniyordu. İndüktif olarak elektron-verici özellikte olan CH₃ grubunun deprotonasyon değerleri teoride *orto*- konumdan *para*- konuma zayıflamasıyla kıyaslanmamalıdır. Şekil 5.3'de görüldüğü gibi formazan bileşiklerindeki şelat oluşumu rezonans kararlılığını da getirmektedir. Bundan dolayı, simetrik yapıda *para*- konumu diğer formlardan daha kararlı hale gelebilmektedir.



Şekil 5.3 Moleküler şelat yapı ve simetri

-Br ve -Cl gibi elektron-çekici süstitüent içeren bileşiklerin yukarıda da görüldüğü üzere proton verme asitlik sabitleri TPF molekülünden oldukça yüksektir. Bileşiğin elektron yoğunluğunu üzerlerine çektiklerinden bazik çevrimlerde kolayca proton kaybedebilirler. *p*-Cl hidrazon yapısının asitliğini artırır, dolayısıyla bileşik 15 en düşük deprotonasyon asitlik değerine sahip olduğu görülmektedir. -Cl süstitüentine sahip 13 ve 15 nolu bileşikler -Br süstitüentine sahip 1 ve 3 nolu bileşiklerden daha asidik yapıda olur ve bunun nedeni de -Cl atomunun daha elektronegatif atom olmasından kaynaklanır.

İkinci proton verme asitlik sabiti değeri gösteren 10, 11 ve 12 nolu bileşiklerin farklı konumlarına -OH grubunun bağlanmasıyla fenol halkasına benzemektedir. Aslında bu moleküller ilk olarak bu fenol halkasında -OH grubunda olan hidrojen atomunu vermesiyle anyonu oluşur. Bundan dolayı, bu molekülleri fenol ($pK_a = 10$) ile karşılaştırmak gerekir.



5.2. 1-Süstitüe Fenil 3,5-difenilformazan Türevlerinin Tautomerik Dengelerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada, TPF ve bileşik 1-15 serisinin polar ve non-polar çözücülerde saf, asidik ve bazik ortamlarda, ayrıca farklı sıcaklıklarda UV-Görünür Bölge spektrumları çalışıldı. UV-Görünür Bölgedeki geçişler formazan yapısındaki olası 400 nm üzeri gözlenen şelat yapının (*syn-s-cis-*) veya 270-350 nm arası bulunan non-şelat yapının (*trans-s-cis-*) tautomerik dengede baskın olduğunu göstermektedir.

UV-Görünür Bölge spektrumlarında TPF bileşiğinin 25°C'de benzen ve *n*-hekzan asidik çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapının olduğu görülmektedir. CHCl₃ asidik çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. Sıcaklık 35°C olduğunda CHCl₃ ve *n*-hekzan asidik çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı olduğu görülmektedir. Asidik ortamda benzen çözücüsünde çok az farkla şelat yapı baskındır. Sıcaklık 45°C'de, asidik ve bazik ortamda CHCl₃ çözücülerinde ve asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı bulunmaktadır. Asidik ortamda benzen çözücüsünde çok az farkla şelat yapı bulunmaktadır.

1 nolu bileşik olan 1-(*orto*-bromfenil)-3,5-difenilformazan, 25°C'de asidik ortamda CHCl₃ çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapının olduğu görülmektedir. Asidik ortamda benzen ve *n*-hekzan çözücülerinde çok az farkla şelat yapı baskındır. Sıcaklık 35°C'de, bazik ortamda CHCl₃ çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı bulunmaktadır. Asidik ortamda benzen CHCl₃ ve *n*-hekzan çözücülerinde az farkla şelat yapı görülmektedir. Sıcaklık 45°C olduğunda, asidik ortamda CHCl₃ çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı görülmektedir. Asidik ortamda benzen çözücüsünde çok az farkla şelat yapı bulunmaktadır.

2 nolu bileşik olan 1-(*meta*-bromfenil)-3,5-difenilformazan, 25°C'de CHCl₃ *N*-hekzan asidik ve CH₃OH nötr asidik çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş

olmadığından bu durumda %100 şelat yapı baskındır. Benzen asidik çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. 35°C'de *N*-hekzan CH_3OH asidik CHCl_3 asidik bazik çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı baskındır. 45°C'de CHCl_3 *N*-hekzan asidik çözücüsünde CH_3OH nötr asidik bazik çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı baskındır.

3 nolu bileşik 1-(*para*-bromfenil)-3,5-difenilformazan, sıcaklık 25°C'de asidik ortamda CHCl_3 *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapının bulunduğunu göstermektedir. Asidik ortamda benzen çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. 35°C'de asidik ortamda CHCl_3 *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı bulunmaktadır. Asidik ortamda benzen çözücüsünde çok az farkla şelat yapı baskındır. 45°C'de ise asidik ortamda CHCl_3 ve *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapının bulunduğunu göstermektedir. Asidik ortamda benzen çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır.

4 nolu bileşik olan, 25°C'de bazik ortamda benzen çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapının olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 35°C ye çıkarıldığında tüm çözümlerde non-şelat yapının olduğu bulunmuştur. Çünkü bu sıcaklıkta NO_2 grubunun oksijen atomları ile hidrazo azotundaki hidrojenin, hidrojen bağı bozulmuştur. Sadece 45°C'de bazik ortamda CHCl_3 çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı görülmüştür. Bu durum olasılıkla, çözücü etkisiyle hidrojen bağının meydana geldiğini gösterir. Diğer çözücülerde ise non-şelat yapı baskın olduğu bulunmuştur.

5 nolu bileşik olan 1-(*meta*-nitrofenil)-3,5-difenilformazan, 25°C'de asidik ve bazik ortamlarda CHCl_3 *n*-hekzan ve CH_3OH çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapıda olduğunu gösterir. Asidik ve bazik ortamda benzen çözücüsünde çok az farkla şelat yapı baskındır. 35°C'de asidik ve bazik ortamda CH_3OH çözücüsünde, asidik ortamda benzen ve *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı görülmektedir. Asidik ortamda

CHCl_3 çözücüsünde çok az farkla şelat yapı baskındır. 45°C 'de asidik ve bazik ortamda CH_3OH çözücüsünde, asidik ortamda benzen ve *n*-hekzan çözücülerinde ve bazik ortamda CHCl_3 çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapının görüldüğü bulunmuştur.

6 nolu bileşik olan 1-(*para*-nitrofenil)-3,5-difenilformazan, 25°C 'de asidik ortamda CHCl_3 ve *n*-hekzan; bazik ortamda DMSO; saf, asidik ve bazik ortamlarda metanol çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı görülmektedir. Saf ve asidik ortamda DMSO çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. 35°C 'de asidik ortamda CHCl_3 ve benzen, bazik ortamda DMSO, saf, asidik ve bazik ortamda metanol çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı görülmektedir. Saf ve asidik ortamlarda DMSO, asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. 45°C 'de asidik ortamda CHCl_3 , bazik ortamda DMSO, saf, asidik ve bazik ortamda metanol çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat azo-hidrazon yapı görülmektedir. Saf ve asidik ortamda DMSO, asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır.

7 nolu bileşik olan 1-(*orto*-tolil)-3,5-difenilformazan, 25°C 'de asidik ortamda CHCl_3 ve *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat azohidrazon yapı görülmektedir. Asidik ortamda benzen çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. 35°C 'de asidik ortamda CHCl_3 çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı görülmektedir. Asidik ortamda benzen ve *n*-hekzan çözücülerinde az farkla şelat yapı baskındır. Bu durum olasılıkla, ortamın polaritesinin azalmasından kaynaklanmaktadır. 45°C 'de asidik ortamda CHCl_3 çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı görülmektedir. Asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır.

8 nolu bileşik olan 1-(*meta*-tolil)-3,5-difenilformazan, 25°C 'de asidik ortamda CHCl_3 , benzen ve *n*-hekzan çözücülerinde sırasıyla %93, %79 ve %82 şelat yapı baskındır. 35°C 'de asidik ortamda CHCl_3 ve *n*-hekzan çözücülerinde az farkla şelat yapı baskındır. Asidik ortamda benzen çözücüsünde %87 şelat yapı baskındır. 45°C 'de asidik

ortamda CHCl_3 ve *n*-hekzan çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. Asidik ortamda benzen çözücüsünde %77 şelat yapı baskındır.

9 nolu bileşik olan 1-(*para*-tolil)-3,5-difenilformazan, 25°C’de asidik ortamda CHCl_3 çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı görülmektedir. Asidik ortamda benzen ve *n*-hekzan çözücüsünde sırasıyla %80 %84 şelat yapı baskındır. 35°C’de asidik ortamda CHCl_3 ve *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat azohidrazon yapı görülmektedir. Asidik ortamda benzen çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. 45°C’de asidik ortamda CHCl_3 ve *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı bulunmaktadır. Diğer çözücülerde ise hidrojen bağı oluşmadığı için non-şelat yapının olduğu görülmektedir.

10 nolu bileşik olan 1-(*orto*-hidroksifenil)-3,5-difenilformazan, 25°C’de asidik ortamda CHCl_3 , benzen ve *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı bulunmaktadır. Polaritesi düşük olan çözücülerde orto konumundaki hidroksi grubunun hidrojeniyle azo grubundaki azot atomunun ortaklanmamış elektronlar arasında hidrojen bağı oluşumuyla şelat azohidrazon yapı oluşur. Diğer çözücülerde ise non-şelat yapı baskındır. Bu durum olasılıkla, çözücü-çözünen etkileşiminden kaynaklanmaktadır 35°C’de asidik ortamda CH_3OH , benzen ve *n*-hekzan, asidik ve bazik ortamda CHCl_3 çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapının olduğu bulunmuştur. Diğer çözücülerde ise non-şelat yapı baskındır. 45°C’de asidik ortamda CH_3OH , benzen ve *n*-hekzan, asidik ve bazik ortamlarda CHCl_3 çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapının bulunduğu görülmektedir. Diğer çözücülerde ise non-şelat yapı baskındır.

11 nolu bileşik olan 1-(*meta*-hidroksifenil)-3,5-difenilformazan, 25°C’de asidik ve bazik ortamda CHCl_3 ve *n*-hekzan çözücülerinde, saf ve bazik ortamda DMSO çözücüsünde, asidik ortamda metanol çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı bulunmaktadır. Bazik ortamda benzen çözücüsü hariç şelat yapı baskındır. 35°C’de asidik ve bazik ortamda benzen çözücüsü hariç şelat yapı

baskındır. 45°C’de bazik ortamda benzen, asidik ortamda ise *n*-hekzan çözücüsü hariç şelat yapı baskındır. *meta*-hidroksi grubundaki formazan bileşiğinde sıcaklık yükseldiğinde ve çözücünün polaritesi düştüğünde kararlı olan şelat yapının hidrojen bağı koptuğundan şelat olmayan yapı görülmektedir.

12 nolu bileşik olan 1-(*para*-hidroksifenil)-3,5-difenilformazan, 25°C’de saf, asidik ve bazik ortamda metanol DMSO çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı baskındır. Bazik ortamda benzen ve asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. 35°C’de saf, asidik ve bazik ortamda metanol çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı bulunmaktadır. Saf ve asidik ortamda DMSO, bazik ortamda benzen, asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır. 45°C’de saf, asidik ve bazik ortamda metanol çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı baskındır. saf ve asidik ortamda DMSO, saf ve bazik ortamda benzen, bazik ortamda *n*-hekzan ve CHCl₃ çözücülerinde az farkla şelat yapı baskındır.

13 nolu bileşik olan 1-(*orto*-klorfenil)-3,5-difenilformazan, 25°C’de asidik ortamda benzen çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı bulunmaktadır. Bazik ortamda benzen çözücüsünde %88; asidik ortamda CHCl₃ ve *n*-hekzan çözücülerinde az farkla şelat yapı baskındır. 35°C’de asidik ortamda benzen, CHCl₃ ve *n*-hekzan çözücülerinde az farkla şelat yapı baskındır. 45°C’de asidik ortamda benzen, CHCl₃ ve *n*-hekzan çözücüsünde ve saf *n*-hekzan çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır.

14 nolu bileşik olan 1-(*meta*-klorfenil)-3,5-difenilformazan, 25°C’de asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı bulunmaktadır. Asidik ortamda benzen ve CHCl₃ çözücülerinde %80 şelat yapı baskındır. 35°C’de asidik ortamda *n*-hekzan çözücülerinde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı baskındır. Asidik ortamda benzen çözücüsünde az farkla ve CHCl₃ çözücüsünde %81 şelat yapı baskındır. 45°C’de asidik ortamda CHCl₃ çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat

yapı bulunmaktadır. Asidik ortamda benzen çözücüsünde %94 ve *n*-hekzan çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır.

15 nolu bileşik olan 1-(*para*-klorfenil)-3,5-difenilformazan, 25°C'de asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı bulunmaktadır. Asidik ortamda benzen ve CHCl₃ çözücülerinde sırasıyla %80 ve %92 şelat yapı baskındır. 35°C'de asidik ortamda *n*-hekzan çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından %100 şelat yapı bulunmaktadır. Asidik ortamda Benzen ve CHCl₃ çözücülerinde sırasıyla %73 ve %82 şelat yapı baskındır. 45°C'de asidik ortamda *n*-hekzan, asidik ve bazik ortamda CHCl₃ çözücüsünde hidrazon bölgesinde geçiş olmadığından bu durumda %100 şelat yapı bulunmaktadır. Asidik ortamda benzen çözücüsünde az farkla şelat yapı baskındır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abbas, A. A., 1998, New synthesis of 28- and 30- crown-formazans and bis formazans., *Tetrahedron.*, 54, 12421-12428.
- Albert, A., and Serjeant, 1971, The determination of ionization constant, Chapman and Hall Ltd., London
- Bamberger, E. and Wheelright, E., 1892, *Chem. Ber.* 25, 3201
- Borman, S., 1993, *Chem. Eng. News.*, 68, 20-23
- Bowden, K., 1966, *Chem. Rev.*, 66, 199
- Brown, H.C., Daniel, Mc.O.H., and Hafliger, O., 1955, Determination of organic structure by physical methods, Academic Press Newyork, 1
- Buemi, G., Zuccarello, Venuvanalingam, P., Ramalingam, M. and Ammal, S.S.C., 1998, *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.*, 94, 3313–3319.
- Chilton, J. and Stenlake, J.B., 1962, *Pharma. J.*, 14, 367
- Coochson, R.F., 1974, *Chem. Rev.*, 74, 5
- Çelik, İ., 2001, Bazı 1,2,4-Triazin türevlerinin asitlik sabitlerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- Elguero, J., Merzin, C., Katritzky, A.R., and Linda, P., 1976 , The Tautomerism of Heterocycles, *Supp. J. Adv. Heterocycl Chem.*, 1-655, Academic Press, London
- Erdik, E., 1987, *Denel Organik Kimya.*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi., 145
- Frey, P.A., Kokesh, F.D., and Westheimer, F.H., 1971, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7266-7270
- Fuhner, H. and Neubauer, E., 1907, *Arch. Exp. Path. Pharm.*, 56, 335-345
- Gilman, H., *Organic Chemistry*, 7.Edition, 1948
- Gick, H., and Ried, W., 1953, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 581, 16
- Gill, J.B., Irving, H.M.N.H. and Prescott, A., 1977, Acid Strengths of various Substitued Formazans in Ethanolic Solution, *J. Chem. Soc.*, 1683-1687
- Gupta, R.R., Kumar, M. and Gupta, V., 1998, *Heterocyclic Chemistry*, Cilt II, 416-420
- Gökçe, G., 2004, Trifenilformazan ve Bazı Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarına Kompleks oluşumunun Etkisinin İncelenmesi, Ankara

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hammett, L.P., 1970, Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria and Mechanism, 2nd Ed., Mc Graw-Hill, New York
- Hammett, L.P. and Deyrup, A.J., 1923, J. Amer. Chem., 54, 2721
- Hansch, C., 1969, Acct. Chem. Res., 2, 232-239
- Hansch, C., 1974, J. Chem. Ed., 51, 360-365
- Hansch, C., Maloney, P.P. and Fujita, T., 1962, Nature, 198, 178-180
- Hansch, C., Leo, A. and Hoekman, D., 1995, Hydrophobic, electronic and steric constant, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Hansch, C., Leo, A. and Taft, R.W., 1991, Chem. Rev., 91, 165-195
- Hausser, I. D., Jerchel D. and Kuhn R., 1949, Chem. Ber., 82, 195
- Hunter, L. and Roberts, C.B., 1941, The azo group as a chelating group. Part V. Metallic derivatives of arylazo-oximes and of formazyl compounds, J. Chem. Soc., 823-826.
- Jerchel, D. and Fischer, H., 1949, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 563, 208-211
- Katritzky, A. R., Belyakov, S. A., Cheng, D. and Durst, H. D., 1995, Synthesis of formazans under phase – transfer conditions., Synthesis, 577-581
- Katritzky, A.R., Karelson, M. and Harris, P.A., 1991, Heterocycles, 32, 329
- Katritzky, A.R. and Lagowski, J.M., 1963, Adv. Heterocycl. Chem. 1 and 2
- King, R.A. and Murrin, B., 2004, J. Phys. Chem. A, 108, 4961–4965.
- Kubinyi, H., 1979, Fortschr. Arzneimittelforsch. (Prog. Drug. Res.), 23, 97- 198
- Kuhn, R. and Jerchel, D., 1941, Chem. Ber. 74, 941-949
- Kuhn, R., Neugebauer, F.A. and Trischmann, H., 1966, Monatsh Chem., 97(2) 525-553
- Kuhn R. and Weitz, H. M., 1953, Chem. Ber. 86, 1189
- Kumar, R., Wang, L., Wiebe, L. and Knaus, E.E., 1994, J. Med. Chem., 37, 497
- Lewis, J. W. and Sandorfy, C., 1983, Infrared absorption and resonance Raman scattering of photochromic triphenylformazans, Can. J. Chem., 61, 809-816.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Lipnick, R.L., 1986, Trends Pharmacol Sci., 7, 161-164
- Ludolphi, E., 1951, Chem. Ber., 84, 385
- McMurry, J., 1988, Organic Chemistry, 87
- Meyer, H., 1899, Arch. Exp. Path. Farm., 42, 109-118
- Nineham, A. W., 1954, The chemistry of formazans and tetrazolium salts., Chem Rev., 55, 355-436.
- Overton, E., 1901, Studien uber die Narkose, Zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie., G. Fischer
- Öğretir, C., 1979, Değişik Pirolo [3,4-d] Piridoizin türevlerinin asitlik sabitlerinin bulunması ve değerlendirilmesi, Eskişehir Devlet Mühendislik Mimarlık Akademisi, Doçentlik Tezi, Eskişehir
- Öğretir, C., ve Demirayak, Ş., 1985, Bazı benzimidazol türevlerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, TBAG., Proje Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Eskişehir
- Rochester, C.H., Cockerill, A.F. and Lamper, J.E., 1971, Acidity Function, Academic Press, London
- Seydel, J.K., 1966, Mol. Pharmacol., 2, 259-265
- Simchen, G., 1973, Chem. Ber., 103, 398
- Tezcan H., 2008, Synthesis and spectral properties of some bis-substituted formazans, Spectrochimica acta. PartA, Mol. and biomolecular spectroscopy, 69(3), 971-979.
- Tezcan, H. and Özkan, N., 2003, Substituent effects on the spectral properties of some 3-substituted formazans, Dyes and Pigments, 56(2), 159-166
- Tezcan, H. and Tokay, N., 2010, A computational study of the absorption spectra of 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans, International Journal of Quantum Chemistry, 110, 2140-2146
- Tiers, G. V.D., Plovan S. and Searles Jr.S., 1960, Proton Nuclear Resonance Spectroscopy X. Rapid Tautomerization of Formazans, 285, 25
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Van Pechmann, H., 1892, Chem. Ber., 25, 3175

Yates, K. and Stevens, J.B., 1965, Canad. J. Chem., 529, 43

Zahradnik, R., 1962, Arch. Int. Pharmacodyn. Ther., 135, 311-329

Zahradnik, R. and Chuapil, M., 1960, Experientia, 16, 511-512

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