

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

Nilüfer AKSU
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ocak-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

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

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

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

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

Nilüfer AKSU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard.Doç.Dr. Halil BERBER
2007, 124 sayfa

Bu çalışmanın ilk aşamasında beş adet sübstitüe anilin bileşiği ile benzen-1,3-diol bileşiği kullanılarak, monoazo boyar maddeleri sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

İkinci aşamasında ise moleküllerin DMSO, CH₃CH₂OH, CHCl₃, benzen, ve sikloheksan çözücülerinde, saf çözücü, asidik ve bazik ortamda tautomerik özellikleri UV-Görünür Bölge Spektrofotometrik yöntem kullanılarak 25±1°C, 35±1°C ve 45±1°C sıcaklıklarda incelendi. Her bir moleküle ait keto-amin tautomer yüzdeleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Sübstitüe Anilin, Benzen-1,3-diol, Monoazo Boyar Madde, Tautomerizm, UV.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS OF MONOAZO COMPOUNDS OF SOME SUBSTITUTED ANILINE WITH BENZENE-1,3 -DIOL AND INVESTIGATION OF THEIR TAUTOMERIC EQUILIBRIUM

Nilüfer AKSU

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program**

**Supervisor: Asst.Prof.Dr. Halil BERBER
2007, 124 pages**

In this study, dyestuffs of monoazo were synthesized by using five substituted aniline and benzene 1,3-diol compounds and characterized.

In the second stage, tautomeric properties of synthesized molecules in pure DMSO, CH₃CH₂OH, CHCl₃, benzene, cyclohexane solutions, in solvent affect, acidic and basic media were examined using UV-vis spectrophotometric technique at 25±1°C, 35±1°C ve 45±1°C. For each molecule keto-amine extend up tautomerisation was determined.

Keywords: Substitued Aniline, Benzene 1,3-diol, Dyestuffs of Monoazo, Tautomerism, UV Spectroscopic Determination

TEŞEKKÜR

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

Deneyisel çalışmalarım sırasında bölümün her türlü imkanlarını sunarak tezimin tamamlanmasını sağlayan çok değerli hocam, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Lale ZOR'a teşekkür ederim.

NMR sonuçları için imkanlarını sunan Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezine teşekkür ederim.

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

Nilüfer AKSU

Ocak-2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii

1. GİRİŞ	1
1.1 Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	1
1.1.1. Trifenilmetan boyarmaddeleri	2
1.1.2. Ksanten boyarmaddeleri	2
1.1.3. Nitro boyarmaddeleri	2
1.1.4. Azo boyarmaddeleri	3
1.1.5. Pirazolon boyarmaddeleri	3
1.1.6. Antrakinin boyarmaddeleri	4
2. AZO BİLEŞİKLERİ.....	6
2.1. Azo Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri	6
2.2. Diazolama Reaksiyonları.....	10
2.3. Kenetlenme Reaksiyonları	12
2.4. Aromatik Azo Bileşiklerinin Sentezleri İçin Diğer Yöntemler.....	14
2.5. Azo Bileşiklerinin Kullanım Alanları	18
2.6. Azo Bileşiklerinin Tautomerik Özellikleri	19
3. TAUTOMERİZM.....	21
3.1. Tautomerizm Kavramı	21
3.2. Prototropik Tautomerizmi	22

3.2.1. Keto Enol Tautomerizmi.....	24
3.2 2. Fenol Keto Tautomerizmi.....	25
3.3. Altı Üyeli Halkaların Tautomerizmi	26
3.4. Halka Zincir Tautomerizmi	30
3.5. Tautomerizmin Kimyadaki Önemi.....	33
3.6. Tautomer Belirleme ve Hesaplama Yöntemleri.....	36
4. SENTEZ İÇİN DENEYSEL KISIM	38
4.1. Materyal.....	38
4.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	38
4.1 2. Aletler ve Analizler.....	38
4.2. Sentezi Gerçekleştirilen Azo Bileşikleri	39
4.3. Azo Bileşiklerinin Sentezi.....	40
4.3.1. Genel Yöntem.....	40
4.3 2. 2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzen	41
4.3.3. 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzen	42
4.3 4. 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzen	42
4.3.5. 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzen	43
4.3.6. 4,2',4'-trihidroksiazobenzen	44
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analizlerine Ait Spektrumlar.....	44
5. SENTEZ İÇİN SONUÇ VE TARTIŞMA.....	56
5.1. Azo Bileşiklerinin Infrared (IR) Spektroskopisi İle Yapılarının Aydınlatılması.....	56
5.2 Azo Bileşiklerinin ¹ H-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹ H-NMR) İle Yapılarının Aydınlatılması	59
5.3 Azo Bileşiklerinin ¹³ C-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹³ C-NMR) İle Yapılarının Aydınlatılması	65

6. MOLEKÜLLERİN TAUTOMERİK ÖZELLİKLERİ.....	71
6.1 Azo Boyarmaddelerinin Tautomerizm Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi.....	71
6.2. Molekül 1'in 25°C'deki Tautomerik Çalışması	72
6.3. Molekül 2'nin 25°C'deki Tautomerik Çalışması	75
6.4. Molekül 3'ün 25°C'deki Tautomerik Çalışması	78
6.5. Molekül 4'ün 25°C'deki Tautomerik Çalışması	81
6.6. Molekül 5'in 25°C'deki Tautomerik Çalışması	84
6.7. Molekül 1'in 35°C'deki Tautomerik Çalışması	87
6.8. Molekül 2'nin 35°C'deki Tautomerik Çalışması	90
6.9. Molekül 3'ün 35°C'deki Tautomerik Çalışması	93
6.10. Molekül 4'ün 35°C'deki Tautomerik Çalışması	96
6.11. Molekül 5'in 35°C'deki Tautomerik Çalışması	99
6.12. Molekül 1'in 45°C'deki Tautomerik Çalışması	102
6.13. Molekül 2'nin 45°C'deki Tautomerik Çalışması	105
6.14. Molekül 3'ün 45°C'deki Tautomerik Çalışması	108
6.15. Molekül 4'ün 45°C'deki Tautomerik Çalışması	111
6.16. Molekül 5'in 45°C'deki Tautomerik Çalışması	114
6.17. Tautomerik Çalışmalar İçin Sonuç ve Tartışma.....	117
KAYNAKLAR.....	121

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Ksilen Mavisi (VS) boyasının kimyasal formülü.....	2
1.2. Lissamine Rhodamine B boyasının kimyasal formülü	2
1.3. Naftol Sarısı boyasının kimyasal formülü	3
1.4. Cloth Kırmızısı 2B boyasının kimyasal formülü	3
1.5. Tartrazin boyasının kimyasal formülü	3
1.6. Solway Mavisi B boyasının kimyasal formülü	4
2.1. Azo benzenin cis ve trans izomerleri	6
2.2. Azobenzen türevlerinin termal Z/E izomerizasyonun dönme ve çevrilme geçiş durumları	8
2.3. 2,2 -azonaftalin için C–N tekli bağı etrafındaki dönme	9
2.4. Azobenzenin konjuge asidi	9
2.5. 4-diaminoazobenzenin konjuge asitleri ve pKa değerleri	10
2.6. Arilaminden diazonyum oluşumuna ait genel reaksiyon	10
2.7. Diazolama reaksiyon mekanizması.....	11
2.8. Azo kenetlenme reaksiyonu	12
2.9. a) Fenoksit iyonu oluşumu b) Diazohidroksit ve diazotat iyonu oluşumu	13
2.10. Amonyum tuzu oluşumu	13
2.11. Orto konumunda azo kenetlenme reaksiyonu	14
2.12. Chloramin Yellow' un dehidrojenasyon ile elde edilmesi	15
2.13. Azo bileşiğinin eldesi için bir reaksiyon örneği.....	15
2.14. Wittig reaksiyonu ile azo bileşiğinin eldesi	17
2.15. Oksidatif azo kenetlenme reaksiyonu	18
2.16. 1-fenilazo-2-naftolün azo-hidrazon tautomerleri	20
3.1. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri	21
3.2. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri.....	22
3.3. Prototropik tautomerizm türleri	23
3.4. Keto ve enol formları arasındaki dönüşüm	24
3.5. Fenol'ün tautomerik formu.....	25
3.6. Piridin-4-on'un tautomerik formu	25

3.7. Sübstitue piridin ve azinlerin tautomerleri.....	26
3.8. 2-Hidroksipiridin (6) ve 2-piridon (7) tautomer dengeleri.....	27
3.9. Monohidrat (8) ve dihidratlı çeşitleri (9) için hidrojen bağı yapıları.....	28
3.10. Amin-imin (11 ve 12) tautomerleri.....	29
3.11. Molekül 14'ün tautomerik yapıları.....	29
3.12. 3-izokinolinler (16a ve 16b) ve kinolin türevlerinin (17a ve 17b) tautomer yapıları	30
3.13. Halka-zincir tautomerizmine örnek.....	30
3.14. Siklik hemiasetal ve hemiaminal halka-zincir tautomerizmi	31
3.15. 1,2,4-triazinon (18a) yan-zincir aldehitlerin aldehitlerin halkalaşma yapısı	31
3.16. α -Azidoazinler tautomer yapıları	32
3.17. 1,2,3-tiazdizoller (20a; R=H) ve 1,2-ditiyoller tautomerik yapıları	32
3.18. Azido-tetrazol tautomerizm yapıları	33
3.19. 5-Alkilamino-1-ariltetrazoller (23a) tautomerik yapıları	33
3.20. 2-Aminopiridin tautomerik ve rezonans formları	34
3.21. 2-Aminopiridin reaktivitesine tautomerizmin etkisi	35
3.22. Nitroz form (a) ile o-nitrozofenollerin hidroksiiminoquinonlar (b) tautomerik yapıları.....	37
4.1. 2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzenin IR spektrumu	45
4.2. 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzenin IR spektrumu.....	45
4.3. 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzenin IR spektrumu.....	46
4.4. 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzenin IR spektrumu	46
4.5. 4,2',4'-trihidroksiazobenzenin IR spektrumu	47
4.6. 2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzenin ¹ H-NMR spektrumu	48
4.7. 2',4',-dihidroksi-2-etilazobenzenin ¹ H-NMR spektrumu	49
4.8. 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzenin ¹ H-NMR spektrumu	50
4.9. 2',4',-dihidroksi-4-kloroazobenzenin ¹ H-NMR spektrumu	51
4.10. 4,2',4'-trihidroksiazobenzenin ¹ H-NMR spektrumu	52
4.11. 2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzenin ¹³ C-NMR spektrumu	53

4.12. 2',4 -dihidroksi-2-etilazobenzenin ¹³ C-NMR spektrumu.....	54
4.13. 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzenin ¹³ C-NMR spektrumu.....	54
4.14. 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzenin ¹³ C-NMR spektrumu	55
4.15. 4,2',4'-trihidroksiazobenzenin ¹³ C-NMR spektrumu	55
6.1. Molekül 1 üzerinde 25°C'de farklı çözücülerin etkisi.....	72
6.2. Molekül 1 üzerinde 25°C'de farklı çözücülerde asit etkisi.....	72
6.3. Molekül 1 üzerinde 25°C'de farklı çözücülerde baz etkisi.....	73
6.4. Molekül 2 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerin etkisi	75
6.5. Molekül 2 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	75
6.6. Molekül 2 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	76
6.7. Molekül 3 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerin etkisi	78
6.8. Molekül 3 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	78
6.9. Molekül 3 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	79
6.10. Molekül 4 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerin etkisi	81
6.11. Molekül 4 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	81
6.12. Molekül 4 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	82
6.13. Molekül 5 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerin etkisi	84
6.14. Molekül 5 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	84
6.15. Molekül 5 üzerinde 25°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	85
6.16. Molekül 1 üzerinde 35°C'de farklı çözücülerin etkisi	87
6.17. Molekül 1 üzerinde 35°C'de farklı çözücülerde asit etkisi.....	87
6.18. Molekül 1 üzerinde 35°C'de farklı çözücülerde baz etkisi.....	88
6.19. Molekül 2 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerin etkisi	90
6.20. Molekül 2 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	90
6.22. Molekül 3 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerin etkisi	93
6.23. Molekül 3 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	93
6.24. Molekül 3 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	94
6.25. Molekül 4 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerin etkisi	96
6.26. Molekül 4 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	96
6.27. Molekül 4 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	97
6.28. Molekül 5 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerin etkisi	99
6.29. Molekül 5 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	99

6.30. Molekül 5 üzerinde 35°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	100
6.31. Molekül 1 üzerinde 45°C'de farklı çözücülerin etkisi	102
6.32. Molekül 1 üzerinde 45°C'de farklı çözücülerde asit etkisi.....	102
6.33. Molekül 1 üzerinde 45°C'de farklı çözücülerde baz etkisi.....	103
6.34. Molekül 2 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerin etkisi	105
6.35. Molekül 2 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	105
6.36. Molekül 2 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	106
6.37. Molekül 3 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerin etkisi	108
6.38. Molekül 3 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	108
6.39. Molekül 3 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	109
6.40. Molekül 4 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerin etkisi	111
6.41. Molekül 4 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	111
6.42. Molekül 4 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	112
6.43. Molekül 5 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerin etkisi	114
6.44. Molekül 5 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerde asit etkisi.....	114
6.45. Molekül 5 üzerinde 45°C'de değişik çözücülerde baz etkisi.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

6.1.	Molekül 1'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbens değerleri.....	74
6.2.	Molekül 1'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	74
6.3.	Molekül 2'nin 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbens değerleri.....	77
6.4.	Molekül 2'nin 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	77
6.5.	Molekül 3'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbens değerleri.....	80
6.6.	Molekül 3'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	80
6.7.	Molekül 4'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbens değerleri.....	83
6.8.	Molekül 4'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	83
6.9.	Molekül 5'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbens değerleri.....	86
6.10.	Molekül 5'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	86
6.11.	Molekül 1'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbens değerleri.....	89
6.12.	Molekül 1'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	89
6.13.	Molekül 2'nin 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbens değerleri.....	92
6.14.	Molekül 2'nin 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	92
6.15.	Molekül 3'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbens değerleri.....	95

6.16.	Molekül 3'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	95
6.17.	Molekül 4'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri.....	98
6.18.	Molekül 4'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	98
6.19.	Molekül 5'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri.....	101
6.20.	Molekül 5'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	101
6.21.	Molekül 1'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri.....	104
6.22.	Molekül 1'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	104
6.23.	Molekül 2'nin 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri.....	107
6.24.	Molekül 2'nin 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	107
6.25.	Molekül 3'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri.....	110
6.26.	Molekül 3'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	110
6.27.	Molekül 4'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri.....	113
6.28.	Molekül 4'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	113
6.29.	Molekül 5'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri.....	116
6.30.	Molekül 5'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki% tautomer değerleri	116

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

1. GİRİŞ

Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkenlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denilmektedir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde sözcüklerini birbirinin yerine kullanılmaktadır. Fakat gerçekte bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boyalar organik yapıda olabilirler. Bunlar, uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişikliğe yol açmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler [1].

Elyaf, kumaş vb. cisimlerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise "boyarmadde" denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Renklendirme, çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile sürekli ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini kimyasal yapı bakımından değiştirirler. Boyanan yüzey; kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

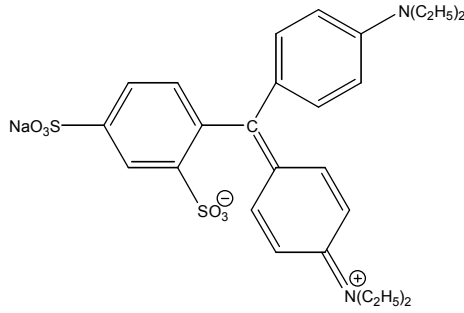
Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler inorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. İnorganik doğal boyalara örnek olarak; Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , MgS , grafit vb. maddeleri verebiliriz. Boyarmaddelerin ise doğal kökenli olanlarının yanında büyük çoğunluğu sentetiktir [1].

1.1. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromofor kısmı da dikkate alınabilir. Boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamaları gözönüne alınarak da bir kimyasal sınıflandırma yapılabilmektedir [2].

1.1.1. Trifenilmetan Boyarmaddeleri

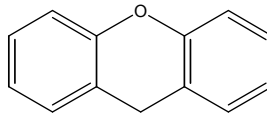
Trifenilmetan boyarmaddeleri suni boyarmaddeler grubunun en eski grubudur. Elyafı genel olarak parlak ve göz alıcı renklerle boyarlar. Bundan dolayı ışıktan çabuk solmalarına karşın bugün bile kullanılmaktadır. Diğer taraftan bu boyarmaddelerin hala kullanılmalarının başka bir sebebi de maliyetlerinin çok düşük olmasıdır. Trifenilmetan boyarmaddelerinden birisi olan Ksilen Mavisi (VS) boyasının kimyasal formülü Şekil 1.1’de verilmektedir [2].



Şekil 1.1. Ksilen Mavisi (VS) boyasının kimyasal formülü

1.1.2. Ksanten Boyarmaddeleri

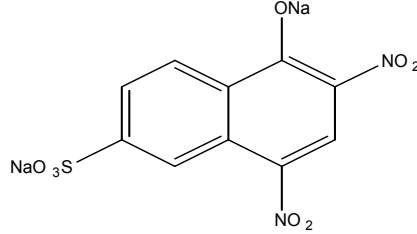
Ksanten Boyarmaddeleri elyafı parlak renklerle boyarlar; fakat trifenilmetan boyarmaddelerine göre dış etkilere daha dayanıklıdır ve kolaylıkla solmazlar. İki aril halkası arasındaki oksijen köprüsü metan karbonuna göre orto konumunda bulunan iki -OH grubundan bir suyun çıkmasıyla oluşur [2]. Ksanten boyarmaddelerine bir örnek olarak Lissamine Rhodamine B’nin kimyasal formülü Şekil 1.2’de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Lissamine Rhodamine B boyasının kimyasal formülü

1.1.3. Nitro Boyarmaddeleri

Nitro boyarmaddeleri, Naftol Sarısı (Şekil 1.3) ve pikrik asit gibi bileşiklerdir.

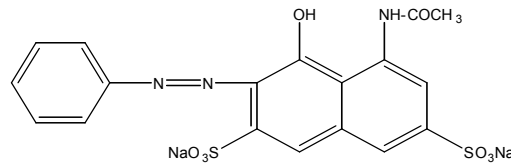


Şekil 1.3. Naftol Sarısı boyasının kimyasal formülü

1.1.4. Azo Boyarmaddeleri

Bütün azo boyarmaddeleri kromofor grup (çift bağ içeren renk verici grup) olarak $-N=N-$ azo grubunu içerirler ve hepsi sentetik olarak elde edilirler (Şekil 1.4).

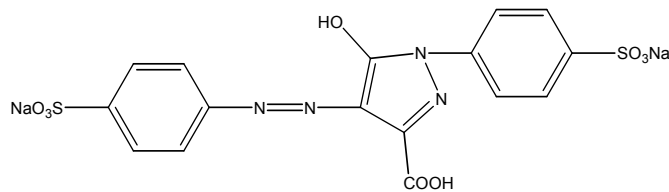
Bir azo bileşiğinin boyarmadde karakterini alabilmesi için, azobenzende bulunan kromofor gruplardan başka, amino, oksı veya substitüe amino ve oksı grupları gibi konjugasyona girebilecek oksokrom grupları da içermelidir [2].



Şekil 1.4. Cloth Kırmızısı 2B boyasının kimyasal formülü

1.1.5. Pirazolon Boyarmaddeleri

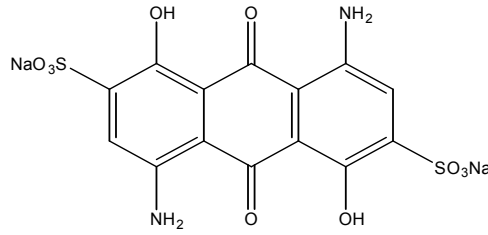
Pirazolon boyarmaddelerine örnek olarak Şekil 1.5'deki sarı renkli Tartrazin boyası verilebilir.



Şekil 1.5. Tartrazin boyasının kimyasal formülü

1.1.6. Antrakinon Boyarmaddeleri

Bu sınıftaki boyarmaddeler antrakinondan türerler. Basit yapıdaki antrakinon boyarmaddeleri oksokrom grup olarak –OH gruplarını içerirler. Antrakinon boyarmaddelerinin incelenmesine, boyacı kökünde glikozit halinde bulunan alizarinin içeriğinin aydınlatılması ve sentetik olarak elde edilmesiyle başlanmıştır [3]. Antrakinon maddelerine örnek olarak Solway Mavisi B verilebilir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Solway Mavisi B boyasının kimyasal formülü

Organik boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre yukarıdaki şekilde sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflandırmanın başında azo boyarmaddeleri gelir; çünkü azo boyarmaddeleri sayıları bakımından diğer bütün sınıflardaki boyarmaddelerin sayıları toplamına ulaşmaktadır. Azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik boyarmadde sınıfıdır.

İlk azo boyar maddeleri, Anilin Sarısı 1861’de Ch. Méne tarafından ve Bismark Kahverengisi 1863’ de C. Martius tarafından üretilmiştir. İlk boyalar iki farklı basamakta diazolama ve azo eşlenme yoluyla üretilmiştir [4].

Azo boyaları sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarına bağlı azo grupları ($-N=N-$) içeren yapılardır. Bu grupların sayısına bağlı olarak bileşikler mono-, di-, tri-, tetrakis- (v.b.) azo bileşikleri olarak adlandırılır [5]. Azo grupları esas olarak benzen veya naftalin halkalarına bağlıdır, fakat bazı durumlarda aromatik heterosiklik (örneğin; pyrazole) veya enollenmiş alifatik gruplarına (örneğin; aseto asetik türevleri) da bağlanabilmektedir. Azo bileşikleri genelde doğada bulunmamalarına karşın birkaç doğal azoksi bileşiği ($-N=N(O)-$) bilinmektedir.

Azo bileşikleri, parlak renkli bileşikler oldukları ve nispeten daha ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildikleri için boya olarak çok sık kullanılırlar.

Parlak renkli olmalarının nedeni; iki aromatik halka azo grubuyla birbirine bağlanmış olması ve bu nedenle konjugasyonun artması nedeniyle genellikle π elektronlarının delokalizasyonu artmasından dolayı ışığın absorpsiyonunun görünür bölgede meydana gelmesidir [6].

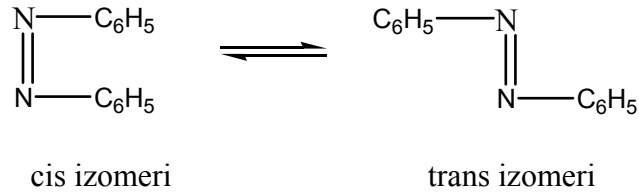
2. AZO BİLEŞİKLERİ

2.1. Azo Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

Azo bileşikleri genel formülleri $R-N=N-R'$ olan (R ve R' aynı da olabilir birbirinden farklı da olabilir) karakteristik $-N=N-$ grubuna sahip organo-nitrojen türevleridir. (Azo grupları köprülü gruplar olarak da tanımlanabilir). Organik, anorganik ve organometalik azo bileşikleri birbirleriyle benzerdir.

En basit azo bileşiği olan azobenzen ($-C_6H_5N=NC_6H_5-$) bir kromogendir, yani henüz boyarmadde değildir. Bir azo bileşiğinin boyarmadde karakterini alabilmesi için, azobenzende bulunan bu kromofor gruplaşmadan başka, mesela amino, oksi veya substitue amino ve oksi grupları gibi oksokrom grupları da konjuge bir konumda içermesi gereklidir [7].

Diazo bileşiklerinde azo grubu fenil'in yalnız bir tarafına bağlanmış olup diğer tarafında her hangi bir değerli asit kalıntısı ($-Cl$, $-NO_3$, $-HSO_4$ vb.) bulunur. Buna karşılık azo bileşiklerinde ise iki hidrokarbon kalıntısı azo grubu ile bağlanmıştır. Azo-benzen turuncu renkte, güzel billurlaşan bir bileşiktir. İki stereoizomeri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [8].



Şekil 2.1. Azo benzenin cis ve trans izomerleri

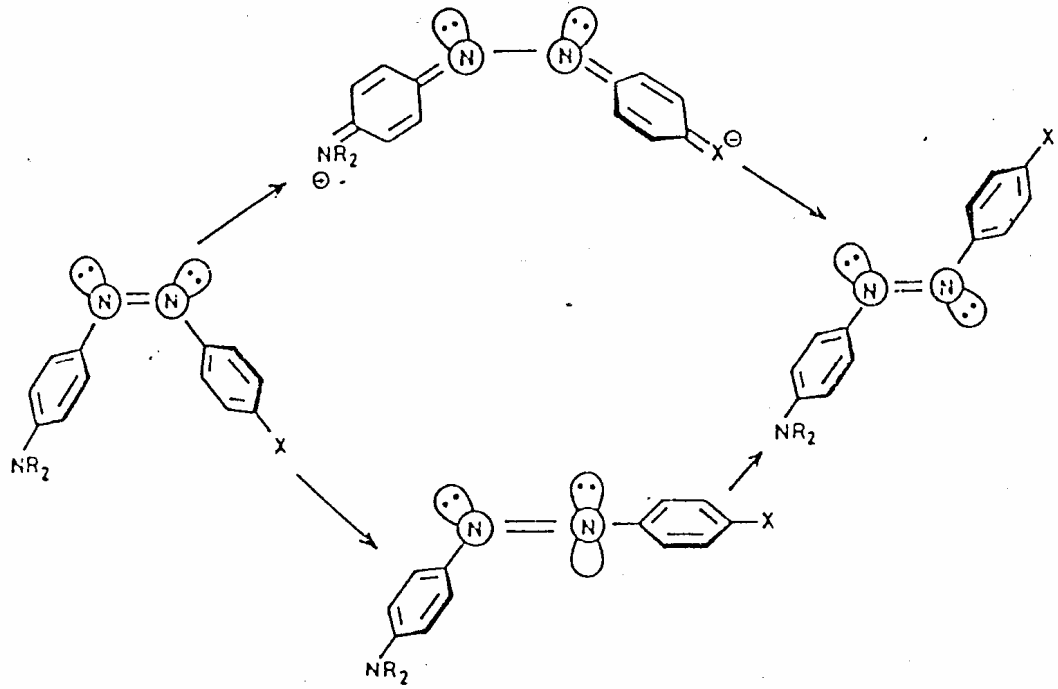
Azo bileşikler genel olarak kararlı bileşiklerdir ve belirlenen bir çok sayıda farklı yapıda azo bileşiği vardır. Azo bileşiklerinde bir çok molekül trans form için tercihen planar yapıdadır. Alifatik bileşiklerin bağ uzunluğu 1,22 Å -1,25 Å arasında bulunmuştur. Fakat basit aromatik bileşiklerin veya karbonil gruplarıyla konjugasyon yapmış bileşiklerin $-N=N-$ bağlarının uzunluğu 1,24 Å-1,26 Å arasındadır.

Bu durum aromatik bileşiklerdeki bazı rezonanslara işaret eder. Yani aromatik azo bileşikler rezonans kararlılığına sahiptir. Bu durumun nedeni; konjugasyon sonucu trans azo benzendeki C–N bağının kısalmasıdır ve değeri 1,47 Å ve 1,41 Å arasındadır. Trans izomerin yanı sıra cis izomeri de izole edilebilir. Fakat azobenzenin kendisi için trans izomerin cis izomerden çok daha kararlı olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni yine bileşiğin coplanar yapısının rezonans kararlılığından kaynaklanır.

Azo gruplarının süstitüent etkileri hakkında mevcut bilgilerin tamamı azobenzenin reaksiyonlardaki meta ve para fenil azo veya aril azo gruplarının etkilerinin ölçümünden elde edilmiştir.

Azobenzenin trans-cis stereoizomerizmi 1937 yılında keşfedilmiştir. Cis azobenzen, azobenzenin ışığa maruz bırakılması sonucu elde edilmiştir. Trans-cis stereoizomerizmi dipol momentlerinin ölçümü ile doğrulanmıştır [9]. Toluendeki azobenzen çözeltisinin 365 nm'deki ışığı absorplaması dengeyi % 91 oranında trans izomerine kaydırmaktadır. Çünkü trans azobenzen spektrumun bu bölgesinde (365 nm) daha büyük absorpsiyon katsayısına sahiptir. 405 ve 436 nm'de ışığa maruz bırakıldığında dengede sırasıyla %12 ve %14 oranında trans izomeri vardır [10].

Karanlıkta trans ve cis azobenzenin termal dengesi yaklaşık olarak %100 trans izomeri lehine olmuştur. 4-Dialkilamino-4-X-azobenzen ($X=NO_2$)'in rekabet halinde olan dönme ve çevrilme geçiş durumuna ait mekanizması Şekil 2.2'de verilmiştir [11-16].

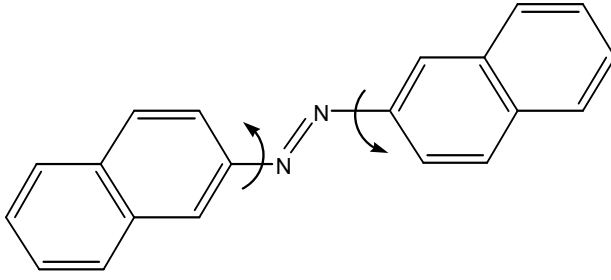


Şekil 2.2. Azobenzen türevlerinin termal Z/E izomerizasyonun dönme ve çevrilme geçiş durumları

Azobenzen, 4 konumunda elektron itici sübstitüent yada 4 ve 4' konumlarında sırasıyla elektron verici ve çekici sübstitüentler içermediği zaman çevrilme mekanizması öne çıkar. Fakat belirtilen konumlarda gerekli sübstitüentleri içerirse deneysel veriler dipolar dönme geçiş durumunun baskın olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 2.2'de azo grubundaki azotlardan biri, geçiş durumundaki gibi yeniden hibritleşmeyle sp hibritlerine dönüşür.

Bu mekanizmada, N-N tekli bağı etrafında dönme gerçekleşebilir. Bu sonuç 4-Dialkilamino-4-nitro türevlerinin izomerizasyon hızının polar çözücülerdeki çözücü polariteleri ve basınç artışı ile hızlandırılması olayına dayanır [17].

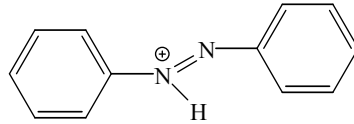
Trans-cis izomerlere ilaveten birkaç C-N tekli bağ izomerleri, orto veya meta konumlarda sübstitüe olan azobenzen türevleri fenilazonaftalinler için mümkündür. Şekil 2.3'de bu durum 2,2'-azonaftalin için verilmiştir.



Şekil 2.3. 2,2'-azonaftalin için C–N tekli bağı etrafındaki dönme

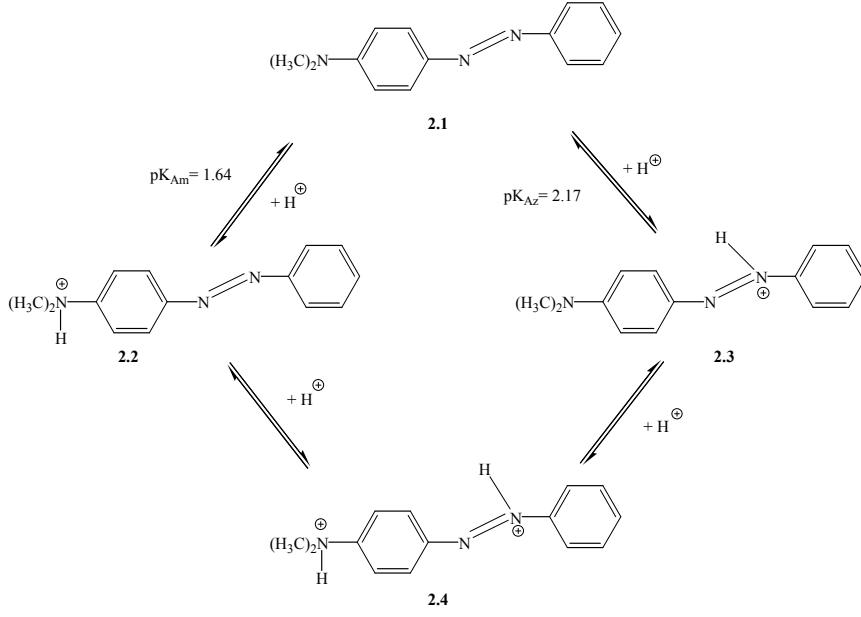
Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri, konjuge asit-bazların oluşmasıyla renkte bir değişikliğe yol açtığından dolayı azo boyaları için çok önemlidir. Bu nedenle, uygulamada tekstil ürünlerini boyamanın yanısıra indikatör olarak da sık kullanılırlar. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur. Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidin pKa değeri -2,93 olarak bulunmuştur [18].

Azo grubundaki azotlardan birinin protonlanmasıyla Şekil 2.4'deki yapı oluşur. Bu konjuge asidin pK_a değeri -2,93'tür [19].



Şekil 2.4. Azobenzenin konjuge asidi

Aminoazobenzenlerin, azo gruplarındaki β-azotunun yanı sıra amino grupları da protonlanır. Şekil 2.5'de 4-dimetilaminoazobenzenin iki konjuge monoasidi (2.2 ve 2.3)'nin pK_a değerleri gösterilmektedir. Azo grubundaki azot amino grubundaki azottan daha baziktir [20]. 2.2 ve 2.3'ün ikinci protonasyonu aynı konjuge asidi (2.4) verir.

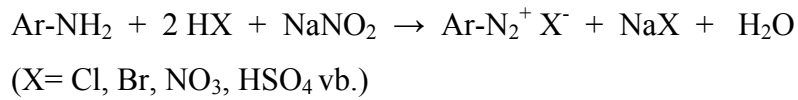


Şekil 2.5. 4-diaminoazobenzenin konjuge asitleri ve pK_a değerleri

2.2. Diazolama Reaksiyonu

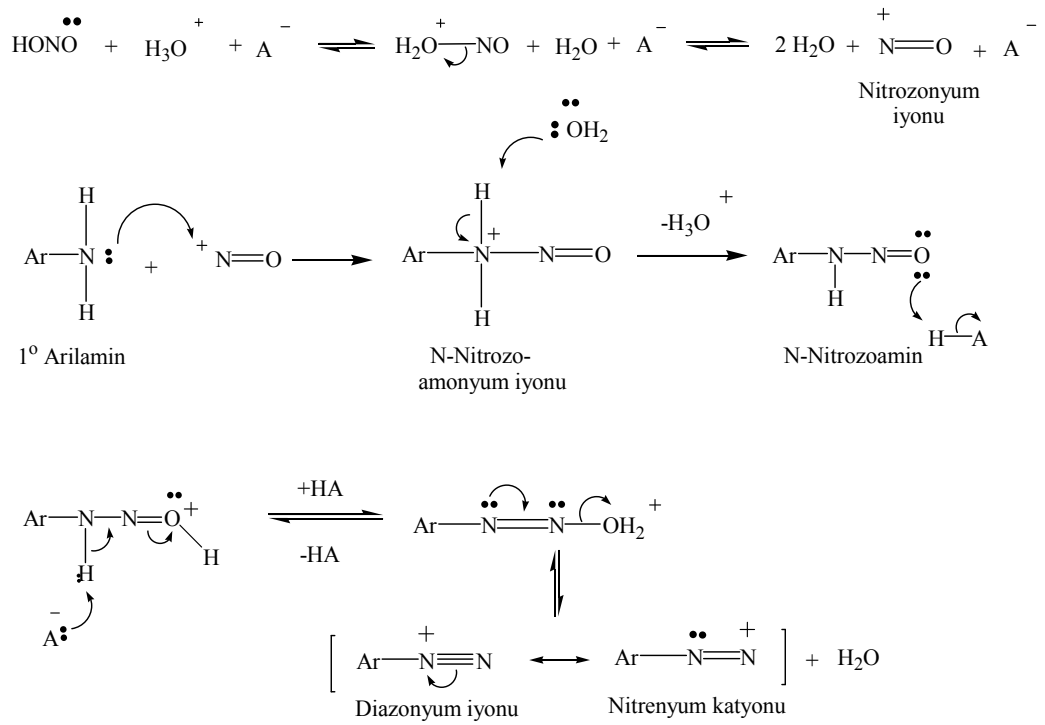
Birincil alifatik aminler ve birincil arilaminler nitrozasetle diazolama olarak bilinen reaksiyonu verirler. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürünler kararsız diazonyum tuzları olarak adlandırılırlar. Alifatik diazonyum tuzları çok daha kararsız oldukları için düşük sıcaklıklarda bile hemen bozunurlar. Arendiazonyum tuzları da çok kararlı olmamakla birlikte, alifatik diazonyum tuzlarına göre daha kararlıdır [21].

Bir aromatik birincil aminin diazolanması, pratik olarak bütün azo boyalarının üretildiği iki reaksiyon adımının ilkidir. Genellikle aminin sulu çözeltisi, mineral asit varlığında sodyum nitritin etkisiyle yaklaşık 0°C sıcaklıkta diazonyum iyonuna dönüştürülür. Şekil 2.6'daki genel reaksiyona göre mineral asidin en az iki eşdeğeri sorunsuz bir reaksiyon için yeterlidir [5].



Şekil 2.6 . Arilaminden diazonyum oluşumuna ait genel reaksiyon

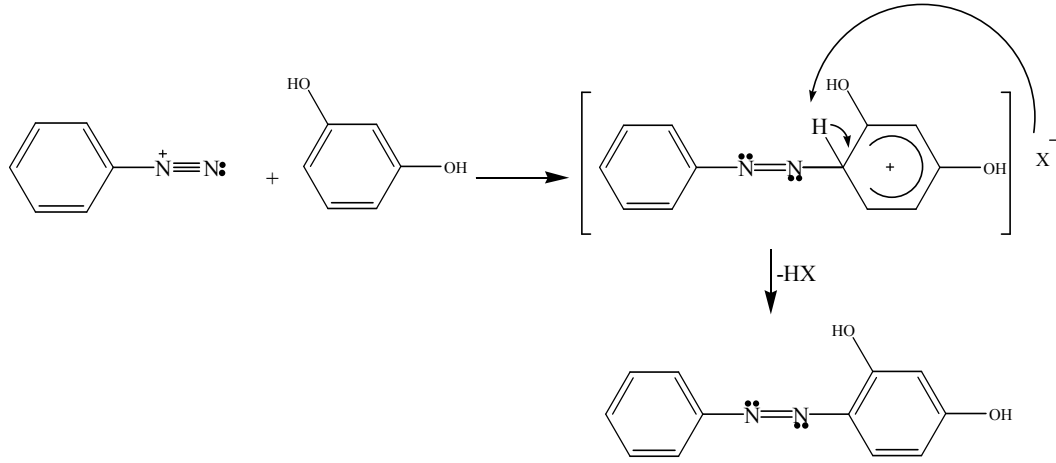
Aromatik aminlerin diazolama reaksiyon mekanizması aslında Hughes, Ingold ve Ridd tarafından 1958 yılında açıklanmıştır [22]. Birincil aminin diazolanması bir dizi basamakta gerçekleşir. Amino gruplarının nitrozasyonu diazlamada temel basamaktır. Nitröz asit, güçlü bir asit etkisiyle nitrozonyum iyonlarına (NO^+)'ya dönüşür. Bu iyonlar aminin azot atomuyla reaksiyona girer ve bir ara ürün olarak kararsız N-nitrozoamonyum iyonunu verir. Bu ara ürün de bir proton kaybeder ve N-nitrozoamine dönüşür. Sonra, N-nitrozoamin, keto-enol tautomerleşmesine benzer şekilde diazohidroksite tautomerleşir. Diazohidroksit de asit varlığında bir su molekülü kaybederek diazonyum iyonunu oluşturur. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.7'de gösterilmiştir:



Şekil 2.7. Diazolama reaksiyon mekanizması

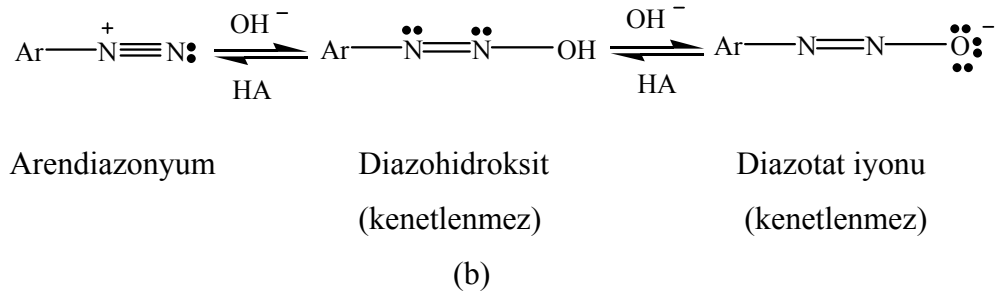
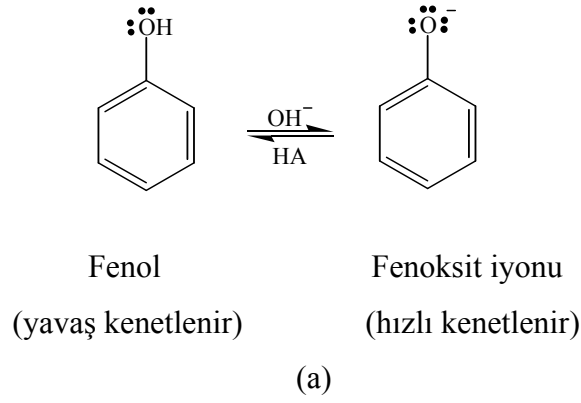
2.3. Kenetlenme Reaksiyonu

Diazolama sırasında oluşan diazonyum iyonları nükleofilik bir sübstratın elektrofilik aromatik sübstitüsyonuyla azo bileşiklerinin oluşumuna neden olur. Diazonyum iyonları nispeten zayıf elektrofilik maddeler olduğu için yalnızca elektron verici sübstitüentleri ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyona girerler. Bu aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonuna çoğu kez diazo kenetlenme reaksiyonu adı verilir [5]. Genel bir azo kenetlenme reaksiyonu Şekil 2.8’de gösterilmiştir:



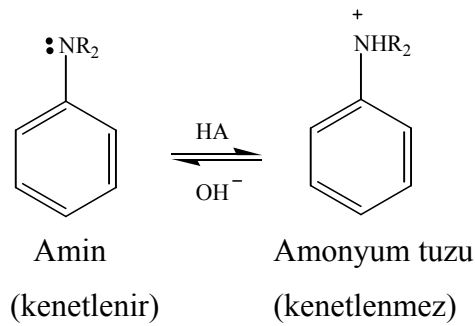
Şekil 2.8. Azo kenetlenme reaksiyonu

Fenoksit iyonu elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında fenolün kendisinden daha etkindir. Arendiazonyum katyonları ile fenoller arasındaki kenetlenme reaksiyonları en hızlı hafif bazik çözeltilerde gerçekleşir. Bazik ortamda fenolün büyük bir kısmı fenoksit iyonu, ArO^- , halinde bulunur. Eğer çözelti çok bazik olursa ($\text{pH} > 10$), arendiazonyum tuzunun kendisi hidroksit iyonu ile etkileşir ve etkinliği nispeten az olan diazohidroksit ya da diazotat iyonuna dönüşür [6]. Bu durum Şekil 2.9’da gösterilmiştir:



Şekil 2.9. a) Fenoksit iyonu oluşumu b) Diazohidroksit ve diazotat iyonu oluşumu

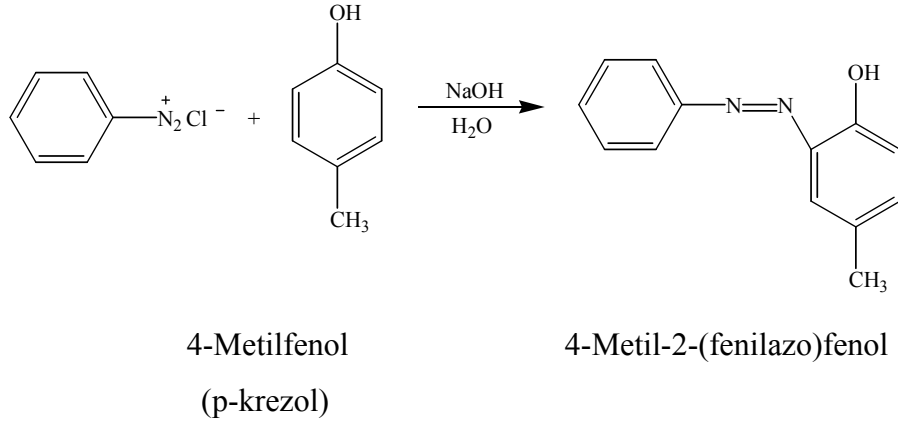
Arendiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlenmeler hafif asidik (pH = 5-7) çözeltilerde en hızlıdır. Bu koşullarda arendiazonyum katyonunun derişimi en yüksektir ve aynı zamanda, aminin etkin olmayan aminyum tuzuna çevrilmemiş kısmı en fazladır. (Şekil 2.10)



Şekil 2.10. Aminyum tuzu oluşumu

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

Fenol ve anilin türevlerinde kenetlenme para konumu açıksa, hemen tümüyle para konumunda meydana gelir. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi para konumu kapalıysa kenetlenme orto konumunda gerçekleşir [6].



Şekil 2.11. Orto konumunda azo kenetlenme reaksiyonu

Arildiazonyum tuzlarının kenetlenme tepkimeleri, anilin ve sübstitüe anilinlerden boyaların elde edilmesinde kullanılır. Bu tepkimelerde diazonyum iyonu elektrophil olarak davranır. Rezonans yapılarında diazonyum iyonunun her iki azotunda kısmi artı yük olduğu görülmektedir.

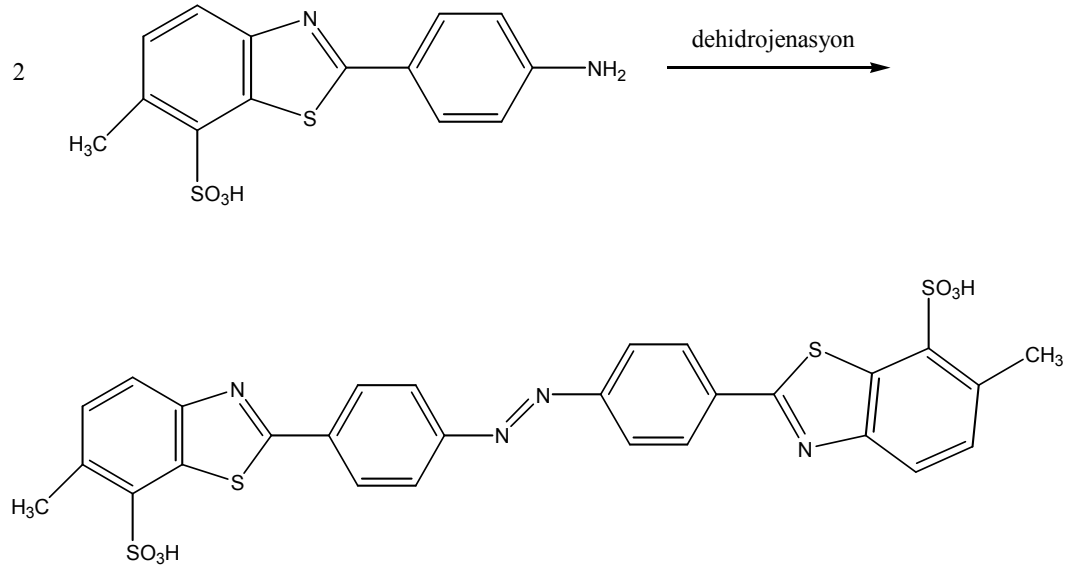
Diazonyum iyonundaki uç azot, etkinleştirici bir grup bağlı benzen halkasının genellikle para konumuna saldırır. Bu etkinleştirici grup $-NH_2$ ya da $-OH$ gibi elektron verici bir grup olabilir. Saldırı sonucunda oluşan kenetlenme ürünü azo grubu ($-N=N-$) içerir ve genellikle azo bileşiği olarak bilinir. Azo bileşiklerinin çoğu boya olarak kullanılır.

2.4. Aromatik Azo Bileşiklerinin Sentezleri için Diğer Yöntemler

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

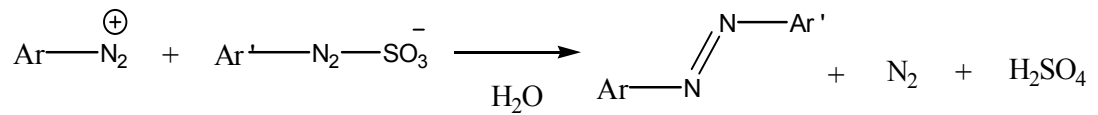
Bugün endüstriyel şekilde başka bir reaksiyon yoluyla üretilen tek azo boyası Chloramin Yellow FF' dir. Bu dehidrotiyotoluidin sülfonik asit olarak adlandırılan bir benzthiazol türevinin sodyum hipoklorit ile dehidrojenasyonu

yoluyla elde edilir [23]. Chloramin Yellow FF' nin oluşum reaksiyonu şekilde gösterilmiştir



şekil.2.12. Chloramin Yellow' un dehidrojenasyon ile elde edilmesi

Yapılan bir çalışmada, azo sentezinin herhangi bir elektron verici ($-OH$, $-NH_2$ gibi) grup taşımayan azo kenetlenme bileşeni ile gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir [24]. Bu sentez şekil 2.12'de gösterildiği gibi bir diazoslfonat ile bir diazonyum iyonunun reaksiyonunu içerir. Ancak, bir mekanistik araştırma bu reaksiyonun uygulama aralığının sınırlı olduğunu göstermiştir [25].



şekil 2.13. Azo bileşiğinin eldesi için bir reaksiyon rneği

1884'de T.Zincke ve H. Bindewald tarafından 1-naftol ile diazobenzenin kenetlenmesiyle üretilen 4-fenilazo-1-naftol aynı zamanda 1,4-naftokinon ile fenilhidrazinin reaksiyonu yoluyla da elde edilmiştir. Bu yöntem,

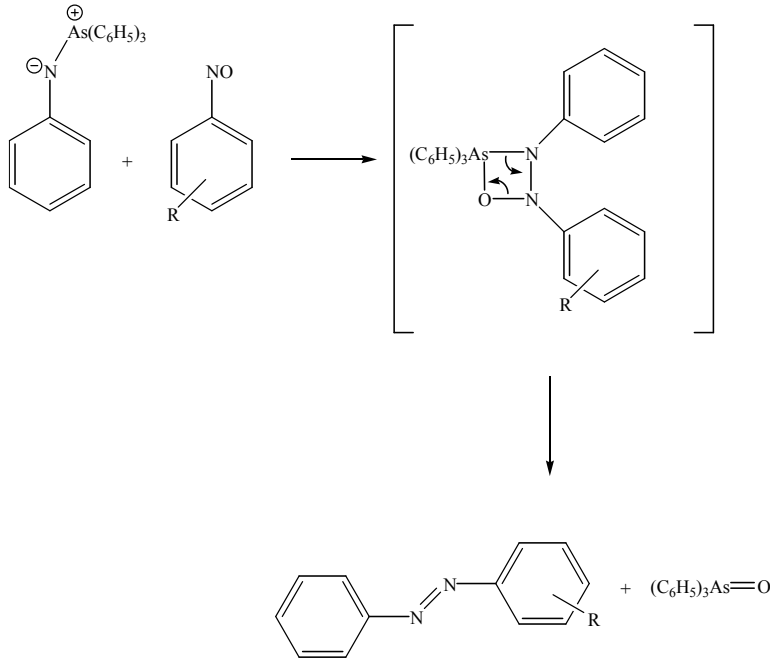
hidroksiazoketohidrazon tautomerizminin yorumlanmasının yanı sıra, azo kenetlenme yoluyla elde edilemeyen ya da elde edilmesi kolay olmayan bazı hidroksi azo bileşiklerinin sentezi için önemlidir [5].

Aminlerle nitrozo bileşiklerinin reaksiyonu azo türevlerini oluşturabilir. Ancak, bu reaksiyonun uygulaması benzen türevleri için sınırlıdır [26-27]

Nitrozobenzen türevi ve NaOH ile aminlerin termolizleri sonucu yüksek verimli azo bileşikleri oluşur. Ancak, reaksiyon mekanizması net değildir [28]. Aromatik Grignard bileşikleriyle aromatik diazonyum tuzlarının reaksiyonu sonucu arilazoarenler oluşur, fakat verim yüksek değildir. Nitrozo ve nitroarenlerle ariliminodimagnezyum $[ArN(MgBr)_2]$ maddelerinden simetrik olmayan arilazoksi ve arilazoarenler elde edilmiştir [29].

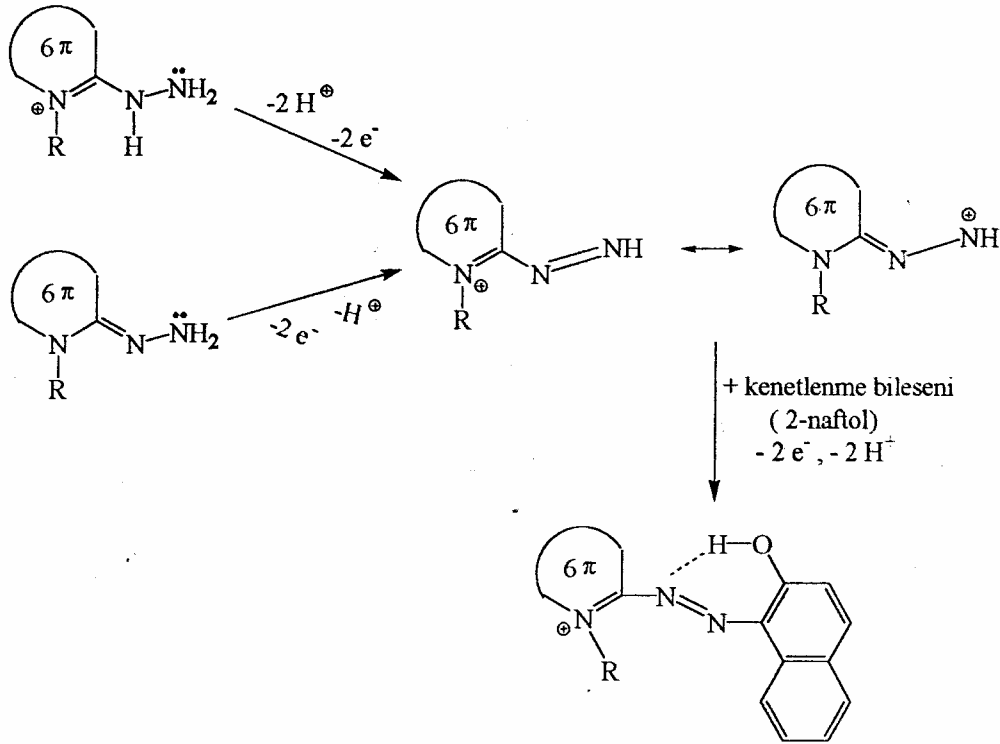
Elektrofilik maddeler organometalik bileşiklerde metallerle yerdeğiştirebildikleri için arendiazonyum iyonları azo bileşiklerini oluşturmak üzere Grignard bileşikleri ile ve arilçinko ve arilciva bileşikleri ile reaksiyon verebilirler [30-31].

Daha iyi azo ürünleri, Şekil 2.14’de gösterildiği şekilde nitrozoarenlerle trifenilarsinariliminlerin Wittig türü reaksiyonuyla elde edilmiştir [32].



Şekil 2.14. Wittig reaksiyonu ile azo bileşiğinin eldesi

Diğer taraftan, Hünig tarafından keşfedilen oksidatif azo kenetleme reaksiyonu pek çok heteroksiklik bileşiğin azo türevinin hazırlanmasını mümkün kılması açısından ilginçtir. Şekil 2.15’de gösterildiği gibi, burada amidrazonlar hidrazonlar bir diazonyum ara ürünü içindeki aromatik heterosikliklerle oksidatif olarak dönüştürülür. Bu ara ürün iki hidrojen atomu kaybederek azo bileşiği oluşturmak için 2-naftol gibi bir kenetlenme bileşeni ile reaksiyon verir [33].



Şekil.2.15. Oksidatif azo kenetlenme reaksiyonu

2.5. Azo Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Heterosiklik temelli azo boyaları, sadece poliester tekstiller için boya olarak özellikle önemli değil, aynı zamanda onlardan fotodinamik terapi, laserler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi non-tekstil uygulamalarda da yararlanılması bakımından da önemlidir [34-37].

Azo bileşiklerden boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak da yararlanır. Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik

özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [38]. Bu bileşikler mekanistik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır [39-41].

Azo bileşiklerini böylesine önemli kılan uygulama alanlarından bir tanesi de polimer sentezidir. Aromatik azo birimlerini içeren polimerlerin tasarlanması ve sentezlenmesi birkaç araştırma alanında önemli derecede ilgi çekmektedir. [42-49].

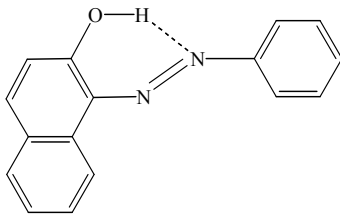
Bahsi geçen bu uygulamalara ilave olarak azo bileşiklerinin metallerle kompleksleri de bulunmaktadır. Monoazo bileşiklerinin metal kompleksleri çoğunlukla protein ve poliamid liflerin boyanması için üç değerlikli krom ve kobalt kompleksleri olarak yararlıdır. Metal kompleks boyalar tekstillerin renklendirilmesine ek olarak, boyalarda, yazıcı ve elle yazmak için kullanılan mürekkeplerde ve tahtaların boyanmasında boya inceltici madde olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, azo boyaları metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonlarında da kullanılır [5].

Azo boyar maddelerinin pamuk, yün ve ipek gibi sentetik lifleri boyama yeteneğinin yanı sıra tıp alanında da önemli kullanımları mevcuttur. Tıpta kullanımı olan önemli iki azo boyası Congo Red ve Evans Blue' dır. Evans Blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici bir yardım olarak kullanılırken, Congo Red karaciğer ve böbrekteki amyloid büyüklükleri saptamak için kullanılır [50].

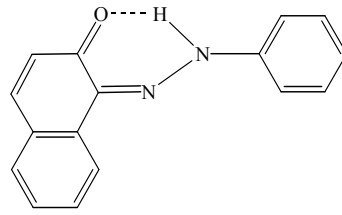
Azo bileşiklerinin sözü edilen bu yararlı kullanımlarının aksine sağlık açısından zararlı olduğunu kanıtlayan yayınlar da bulunmaktadır. Nispeten basit azobenzenlerin genetik toksikolojik değerlendirmeleri üzerine yapılmış bilimsel literatür çalışmasından 4-nitroazobenzen ve 3-metoksi-4-nitroazobenzen gibi hidrofobik (su sevmeyen) monoazobenzenlerin güçlü mutajenler olduğu açıktır [51]. Uluslararası Kanser Enstitüsü tarafından yürütülen bir çalışmada, fareye ağızdan verilen azobenzenin kanserojen etki yarattığı belirtilmiştir. Benzer bir çalışmada, 4-aminoazobenzen fareye ağızdan verildikten sonra farede karaciğer tümörlerinin olduğu gözlenmiştir [52]. Fareler üzerindeki belli başlı uygulamalarda farelerde karaciğer tümörlerinin gözlenmesi ve pek çok türde kanserojenik etkisinden dolayı, o-aminoazotoluenin insan sağlığı açısından önemli bir risk oluşturduğu ifade edilmektedir [53].

2.6. Azo Bileşiklerinin Tautomerik Özellikleri

1883 yılında Liebermann tarafından 1-fenilazo-2-naftol (2.5)'ün hidroksil protonunun kararsız olduğu ve bir hidrazon (2.6) oluşturmak üzere azo köprüsünün bir azot atomuyla bağlanabildiği ileri sürülmüştür [19]. Bu durum Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Daha sonraki çalışmalarda o-hidroksiazo bileşiklerinde her iki tautomerde molekül içi güçlü hidrojen bağlarının olduğu gösterilmiştir [20].



2.5



2.6

Şekil 2.16. 1-fenilazo-2-naftolün azo-hidrazon tautomerleri

T. Zincke ve H. Bindewald tarafından hem 1-naftol ile benzendiazonyum iyonunun kenetlenmesi hem de 1,4-naftokinon ile fenilhidrazin'in birleşmesi sonucu aynı ürünün elde edilmesi Liebermann'ın iddiasını destekleyen bir kanıt olmuştur [20].

o-Hidroksiazo bileşiklerindeki tautomerizm de önemli bir ayrıntıdır. Yapılan çalışmalarda, bir hidroksi grubu içeren diğer heteroaromatik kenetlenme bileşenlerinin azo kenetlenme ürünlerindeki azo/hidrazon dengesi araştırılmıştır [54]. Bu araştırmalar sonucunda 2 ve 4-hidroksiazobenzen dengesinin hidroksiazo tautomeri lehine olduğu, ketohidrazonun nadiren bulunabildiği belirtilmiştir.

Tek bir tautomerin baskınlığı N–N bağ uzunluğunun belirlenmesiyle gösterilebilir. Örneğin 1-(4'-nitrofenilazo)-2-naftilamin ve 1-(4'-nitrofenilazo)-2-naftol için N–N bağ uzunlukları sırasıyla 127.9 pm ve 134.5 pm olarak bulunmuştur [55]. Hidroksiazo ve ketohidrazon formları için MO (Moleküler Orbital) hesaplamalar sırasıyla 126 pm ve 136 pm'dir, E-azobenzendeki –N=N– için deneysel bağ uzunluğu değeri 124.7 pm'dir.

1,2- ve 1,4-fenilazonaftollerin 4'-konumlarında elektron çekici sübstütientlerin artmasıyla denge ketohidrazon yönüne kayar. Diğer taraftan, 4'-konumundaki bir elektron verici grup dengeyi hidroksiazo yönüne kaydırır. Azo grubu ($-N=N-$) elektron çekici bir grup davranışına sahipken, aksine amino grubu ($-NH-$) elektron verici özelliğe sahiptir. Bu yüzden elektron verici sübstütient azo tautomerini kararlı kılar[56].

3. TAUTOMERİZM

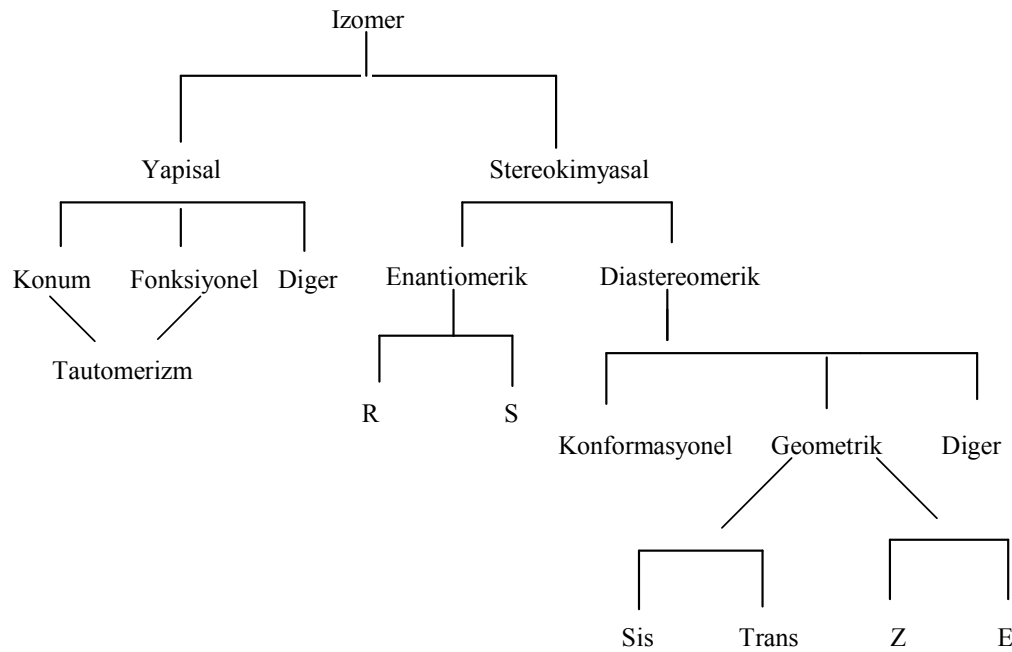
3.1. Tautomerizm Kavramı

Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir [57].

Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlerdir. İzomerler arasındaki farklılık, yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır [58].

Tautomerler, bir molekülün dengede olan yapısal izomerleri olarak da tanımlanabilir.

Tautomerik dönüşüm, (aynı tip atomların varlıklarını ayırmak için farz edilen) kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir, her iki tautomerik formun analizi fizikokimyasal metotlar ile belirlenebilir [59].

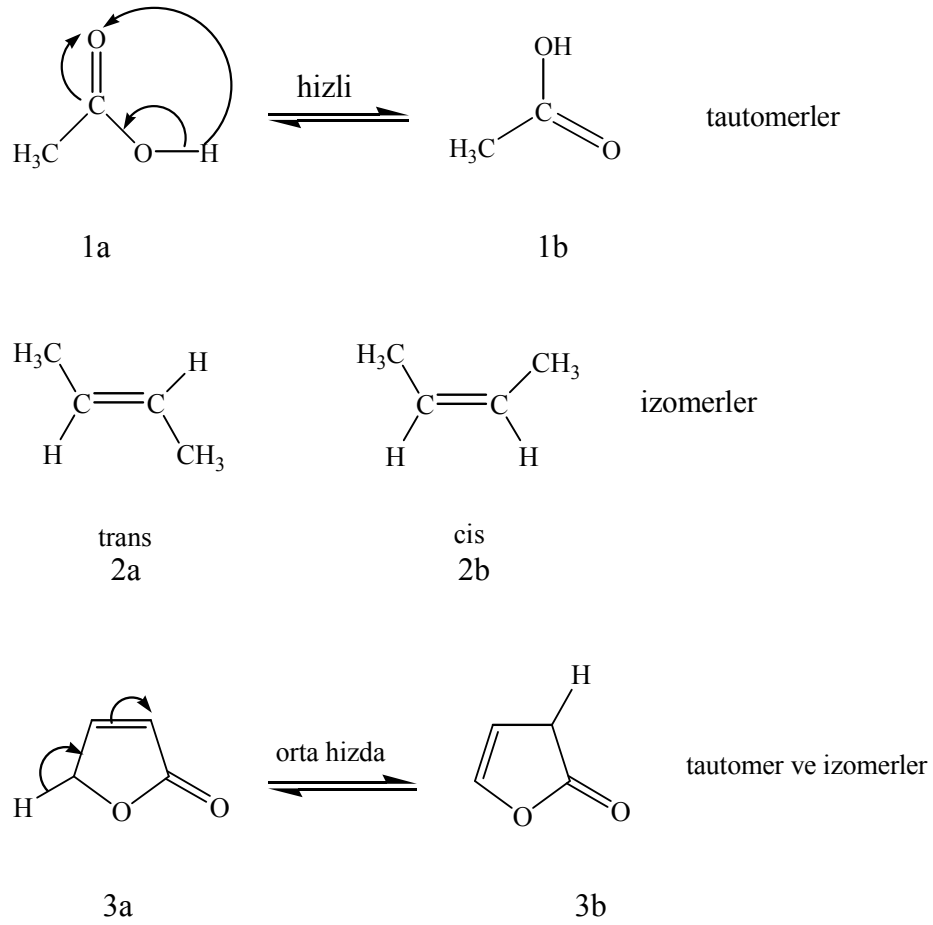


Şekil 3.1. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri

Tautomerizm ve izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak, izomerlerin birbirine dönüşümü, tautomerlerin birbirine dönüşümünden çok daha

zor ve yavaştır [80]. Örneğin, bir karboksilik asitin (1) iki formda tautomerik dengede iken, 1-büten (2c) ve 2-büten (2a ve 2b) kolay ayrılabilirlikleri için izomer oluştururlar (Şekil 3.2) [57].

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

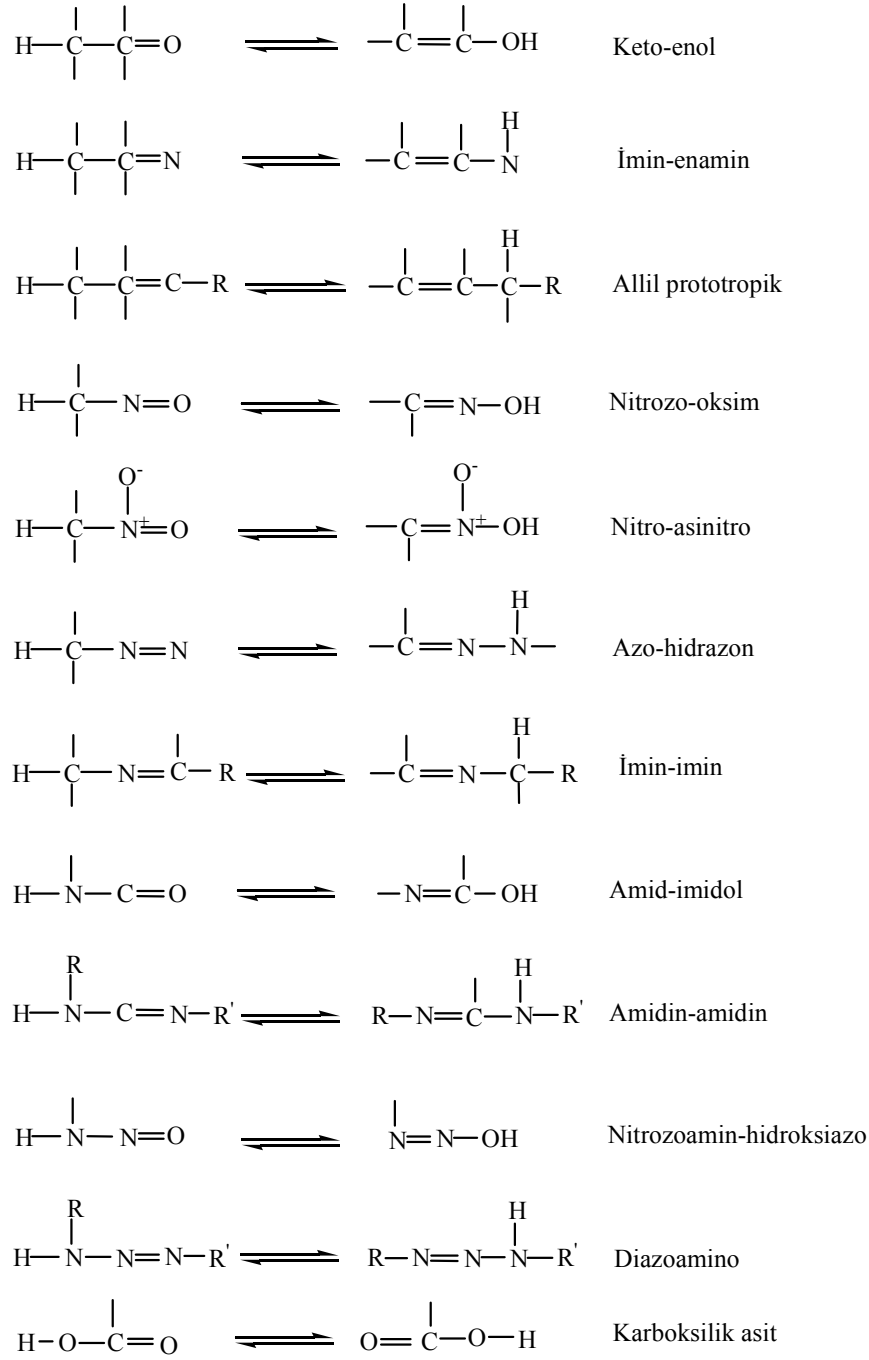


Şekil 3.2. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri

3.2. Prototropik Tautomerizmi

Prototropik tautomerizm (proton tautomerizmi), oynak hidrojenin birden fazla farklı merkezde yer alabilmesiyle oluşur. Prototropik tautomerizm olarak

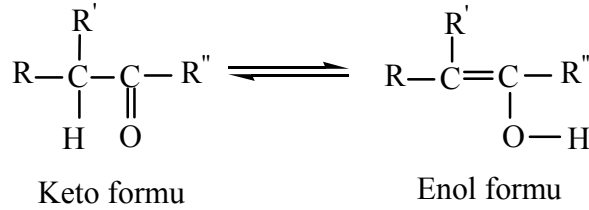
bilinen bu olgunun doğal bir sonucu olarak da, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkmaktadır [57].



Şekil 3.3. Prototropik tautomerizm türleri

3.2.1. Keto-Enol Tautomerizmi

Tautomerizmin çok yaygın formu α -hidrojen içeren karbonil bileşikleri ve onun enol formu arasında olduğudur [59].



Şekil 3.4. Keto ve enol formları arasındaki dönüşüm

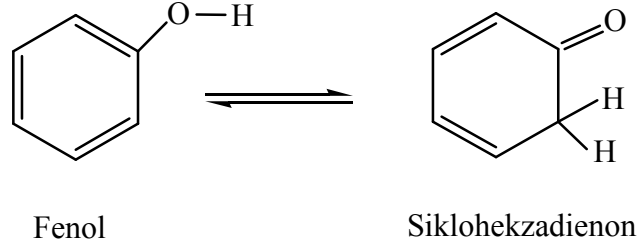
Basit durumda ($\text{R}''=\text{H}$, alkil, OR, vb.) denge genellikle sola kaymaktadır. Enol bir O–H, C=C ve C–O bağına sahiptir ve keto formu ise C–C, C=O ve C–H bağlarına sahip olduğunda enol formundan farklıdır. İlk üç bağın yaklaşık olarak değeri 345 kcal/mol ve ikinci üç bağın değeri ise 360 kcal/mol dür. Bu nedenle keto formu yaklaşık 15 kcal/mol daha karardır. R enolik çift bağ ile konjugasyon olabilen bir çoklu bağ içerdiğinde, büyük bir miktarı enol form gösterir ve daha üstün bir form olabilir. Asetaldehit ve aseton gibi tek karbonilli bileşikler için tautomer dengede bulunan enol halinin miktarı çok azdır. Tek karbonilli bileşiklerin keto şekillerinin daha kararlı oluşu, karbon-karbon π -bağı ile karşılaştırıldığında karbon-oksijen π -bağının daha güçlü (~ 250 kJ/mol'e karşı ~ 364 kJ/mol) olmasıyla ilişkilendirilebilir. Moleküllerdeki karbonil grupları $-\text{CH}_2$ grubu ile ayrılmış bileşiklerde (β -dikarbonil bileşikler olarak adlandırılır) dengede var olan enol miktarı oldukça yüksektir. β -dikarbonil bileşiklerin enol hallerinin daha kararlı olması, konjuge ikili bağların rezonans kararlılığı ve (halka halinde) hidrojen bağından kazanılan kararlılıkla ilişkilendirilebilir [60].

Örneğin, esterler ketonlardan daha az enolik içeriğine sahiptir. Asetoasetik esterler gibi moleküllerde enol formu, keto formunda uygun olmayan molekül içi hidrojen bağı yaptığından dolayı daha karardır.

Genellikle enol formu yüksek olduğunda, her iki formda izole edilebilir. Asetoasetik ester molekülünün enol formu -78°C 'de bile bir sıvı iken, keto formu

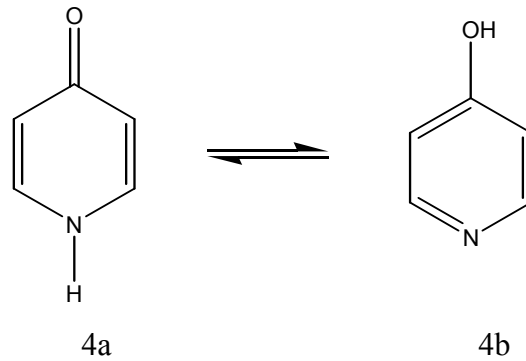
–39°C’de erimektedir. Herbir formu asit ya da baz gibi katalizörler den hariç tutulursa, günlerce oda sıcaklığında tutulabilir [61].

3.2.2. Fenol-Keto Tautomerizmi



Şekil 3.5. Fenol’ün tautomerik formu

Basit fenoller için bu denge, aromatiklik olduğu için fenol yönünde yayılır. Fenol kendisi için keto formunun varlığını açıklayamaz. Buna rağmen, (1) ikinci bir OH grup ya da N=O grup gibi grupların varlığında; (2) eritilmiş aromatik halkalı sistemlerde ve (3) heterosiklik sistemlerde, keto formu önemli ve baskın olabilir. Çözeltide ya da sıvı fazda bazı heterosiklik bileşiklerde, bu bileşiklerin bazıları buhar fazında tersine çevrilmesine rağmen keto formu daha karardır. Örneğin; piridin-4-on (4a) ve 4-hidroksipiridin (4b) arasında dengede, (4b) buhar fazında baskın iken, (4a) yalnızca etenolik çözeltide belirlenebilmektedir [59].

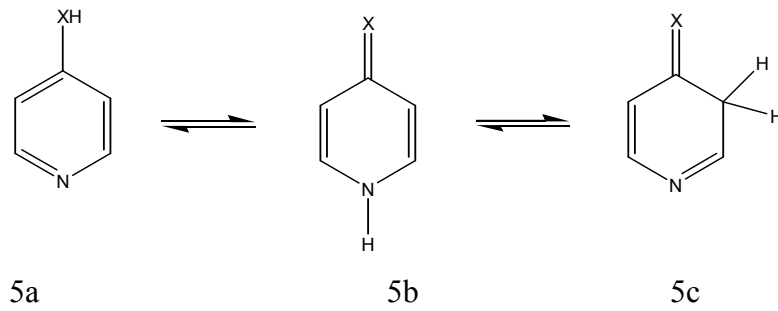


Şekil 3.6. Piridin-4-on’un tautomerik formu

3.3. Altı Üyeli Halkaların Tautomerizmi

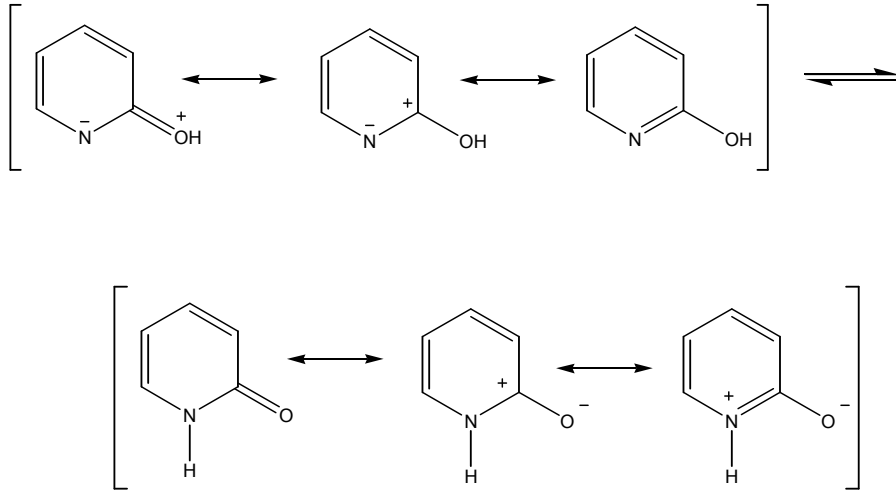
Substitue piridin ve azinlerde tautomerizm genellikle XH grubu protonunun halka azot atomuna transferi ile gerçekleşir. Diğer bir deyişle, (5a)-(5c) formüle edilen, non-aromatik form (5c) önemli bir tautomerik denge göstermemektedir. Buna rağmen, örneğin, polihidroksi-piridinler ve azinler de istisnaları vardır [62].

Bu nedenle, (5a) ve (5b) yapıları arasında çeşitliliğin büyük bir sebebi tautomerizmdir.



Şekil 3.7. Sübstitue piridin ve azinlerin tautomerleri

2-Hidroksipiridin (6) ve 2-piridon (7) önemli kanonikal formları oluşur, gerçekte pozitif yüklü azot ve negatif yüklü oksijen tercih edilmesi yük-ayrık kanonikal formlardan (7c)nin (6c)den daha önemli olduğunu göstermektedir. (7)nin karbonil oksijeni daha az negatif atomla yer değiştirdiğinde, amino heterosikliklerin imin tautomerleri, ya da metil türevlerinin metilen tautomerleri gibi, (7c) ve (7b) karışık formlarında polarizasyon yönü amino ve metil tautomerler oldukça azdır. Bu yüzden çoğu örnekleri tanımlanmaktadır.

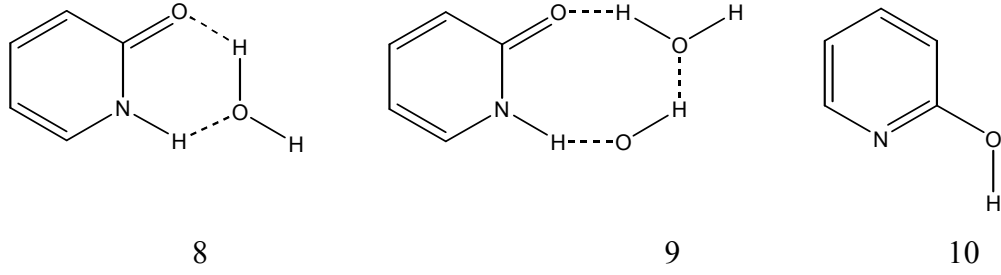


Şekil 3.8. 2-Hidroksipiridin (6) ve 2-piridon (7) tautomer dengeleri

Polar çözücüler polar formları dengede tutarlar. Buhar fazında 2- ve 4-hidroksipiridinler her iki formu piridon formundan ziyade daha çok dengede bulunmaktadır.

Suda NH ve OH formlarının karışımı yaklaşık 1:1 olan 3-hidroksipiridin buhar fazında OH formu olarak bulunmaktadır. Buna rağmen, 2- ve 4-kinolinonlar buhar fazında bile NH (okso) formlarında baskın bir şekilde kalmaktadır. Polaritesi çok düşük hidrokarbonlar ve diğer çözücüler buhar fazında bunlara benzer sonuçlar vermesi beklenilmektedir, ama hidrojen bağları tarafından moleküller arası birleşmesi sonucu polar tautomerler önceden bilinen miktarlarından daha büyüktür.

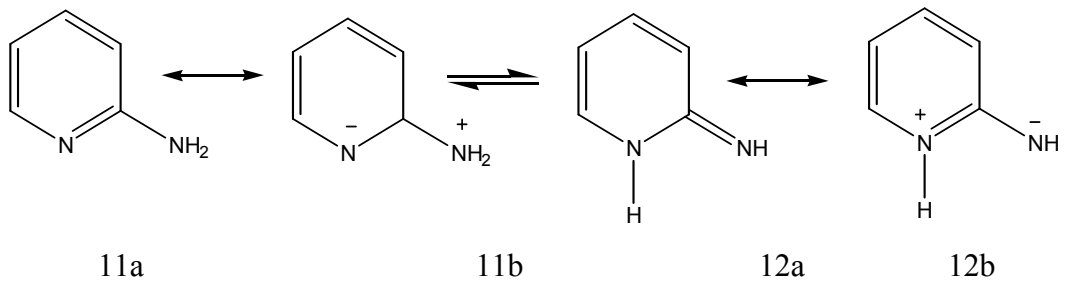
Sulu solvasyon karmaşıklık ve önem belirlidir. 2-piridon- H_2O ve 2-piridon- $2H_2O$ da hidrojen bağları tanımlanabilen özel etiketlenmiş hidrojen ve oksijen kullanıldığında S_0 ve S_1 her iki elektronik durumda dönüşümlü bir şekilde kararlı flurosans uyarma tarafından incelenmiştir. Monohidrat (8) onun rezonans hibrit katılması uyarmada azalmasına rağmen, susuz özellik üzerinde zivitter iyonu kanonikal formunun artan bir önemini göstermektedir. Monohidrat (8) uyarma şiddetinde azalma ve uzunluğunda artma olan karbonil oksijen ve amin ile düzlemsel olmayan iki hidrojen bağları içermektedir. Dihidratlı çeşitleri (9) güçlü hidrojen bağları gösterir [63].



Şekil 3.9. Monohidrat (8) ve dihidratlı çeşitleri (9) için hidrojen bağı yapıları

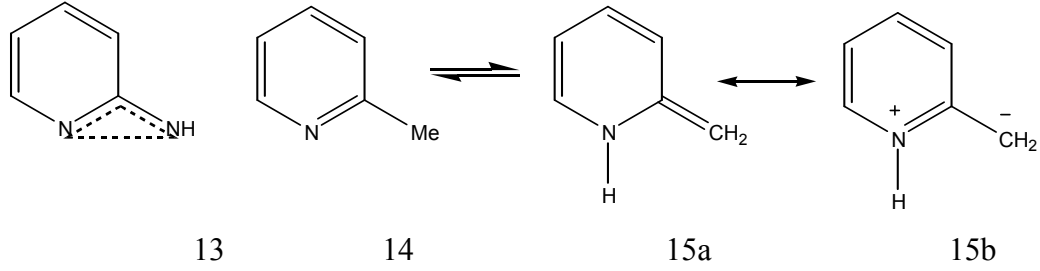
Sikloheksan ve asetonitril çözeltide 2-piridon ve türevlerinin küçük hidroksi tautomerinin konsantrasyonunun deneysel verileri flüresans spektroskopisi kullanılarak gösterilebilir. Bu tip bileşikler için sikloheksanda piridinol bileşimi %4, asetonitrilde %1.2 olduğu tahmin edilmektedir; bu ilk önce hidroksi formu varlığında daha sonra çözücü üzerinde çeşitli substitue edilmiş piridonların uygun oranlarında tutulmaktadır. Sulu çözeltide küçük tautomer 4-hidroksipiridinde *Ab initio* hesaplamaları tahminen 92 su molekülü içermektedir, ve bu nedenle mikrodalga spektroskopisinin deneysel tekniğini, sadece gaz fazında 2-hidroksipiridin/2-piridon oranı 3:1 doğru tahminini değil aynı zamanda (Z)-form (9) da ilk izomerin baskın bir şekilde olduğunu vermektedir, ve her iki izomerde planar dır [63].

Örneğin; amin-imin (11 ve 12) sistemlerde hareketli proton (13) anyonunda her iki bazal azot alanlarına yerleştirilmiş olabilir. Aromatik yapı ile kanonikal form (12b) imin de polar ve (11a) amin de ise non-polardır, amin yapısı özellikle non-polar çözücülerde tanımlanmaktadır.



Şekil 3.10. Amin-imin (11 ve 12) tautomerleri

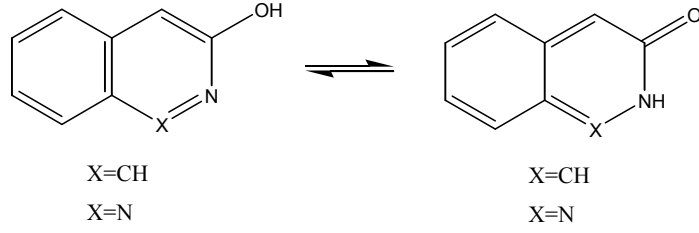
Bir halka azotuna α ya da γ metil gruplarının tautomerizmi (14-15) amin den daha az olumludur; basit valens ve elektronegatiflik metilen tautomeri (15b) ile birleşmesiyle aromatikliğin azaldığı görülmektedir. Bu tautomerler bu nedenle yalnızca çok küçük miktarda dengede bulunmaktadır [63].



Şekil 3.11. Molekül 14'ün tautomerik yapıları

Tautomerik dengede diğer substituent etkileri genellikle genel kimyasal ilkelerden bilinmektedir. Bu nedenle halka azot atomuna bitişik bir elektron-çekici grup dengeyi basitçe azaltma eğilimindedir, ve bu yüzden bir proton ile bir tautomer karışık bir şekilde kararsızdır ve denge alternatif formlara doğru yer değiştirir. Substituentler moleküller arası hidrojen bağları ile tautomer ya da başka olaylara da uygun olabilir. Tautomerizm (örneğin, bir amino ya da metil grup) içeren bir grup da substituentlerin etkisi çok şiddetli olabilir, örneğin; dengede metil grubunda karbanyon kararlı bir gruptur (yapı 15b) [63].

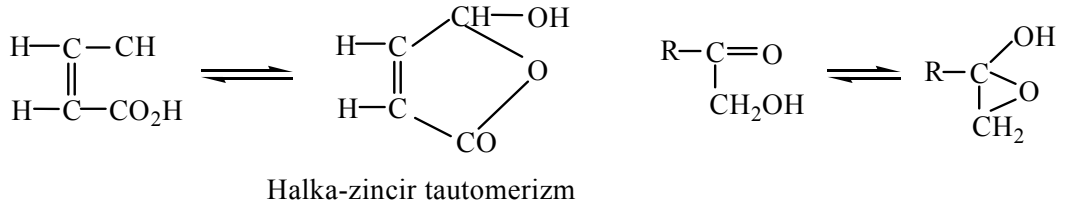
Heterosiklik halka içeren benzo-füzyon benzen halkasının tüm aromatikliğin tutma eğiliminde olan yöntemlerde denge sterik gruplardan etkilenir. Bu nedenle 3-hidroksi izokinoline karşı 3-izokinolinler (16a ve 16b) dengesi ve okso formlarına uygun (16b, 17b) kinolin türevleri (17a ve 17b), hidroksi tautomerlerinin miktarı eritilmemiş karışık sistemlerden oldukça daha büyüktür. 2- ve 4-kinolinon ve 1-izokinolinon da benzo-füzyon aksine heterosiklik halkanın aromatikliğini azaltma etkisine sahiptir, ve sonuç olarak hidroksi tautomerlerin miktarlarını düşürürler.



Şekil 3.12. 3-izokinolinler (16a ve 16b) ve kinolin türevlerinin (17a ve 17b) tautomer yapıları

3.4. Halka-Zincir Tautomerizmi

Halka-zincir tautomerizmi halka formu açıkça katılma ürünü olduğu için, tersine çevrilebilir katılma reaksiyonu ve tautomerik değişim arasında analogunun gösterilmesini sağlar. En sık karşılaşılan halkalar bir çift bağ içeren beş üyeli siklikler ve 5- ya da 6-üyeli siklikler ve bazen de 3-üyeli halkalar oluşabilir [64].

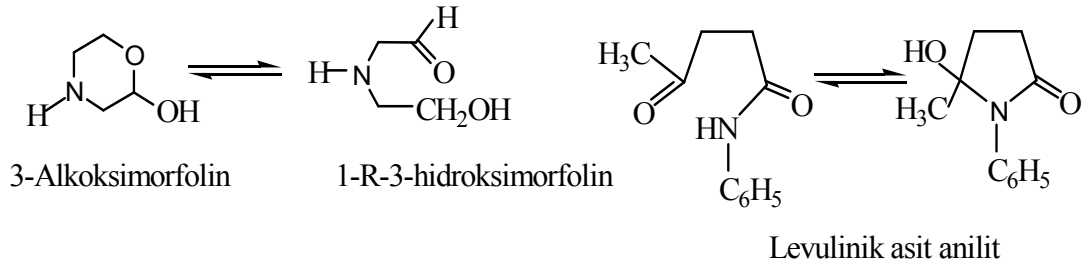


Şekil 3.13. Halka-zincir tautomerizmine örnek

Halka-zincir tautomerizmi genellikle elektron yoksunu karbon ile polar $C=X$ fonksiyonel gruplar ve nükleofilik YH gruplar ($Y=O, S, NR$) ile yeteri kadar uzun ara levhası Z_n ($n= 3-5$) arasında olan asiklik sistemlerde elde edilebilir [65].

Karışık halka-zincir tautomerizmi hemiasetaller ($X=OH, Y=O$), tiyohemiasetaller ($X=S, O; Y=O, S$), heminaller ($X=O, N; Y=N, O$) tiyoheminaller ($X=S, N; Y=N, S$) ve aminaller ($X, Y=N$) içerirler [63].

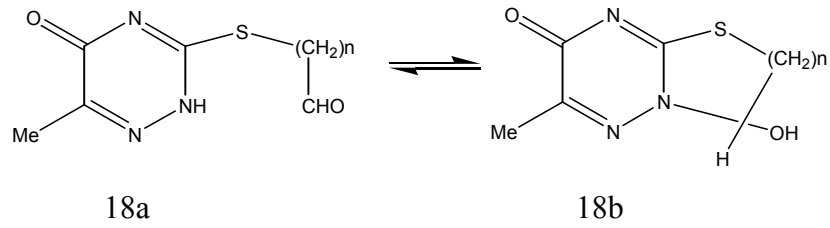
Siklik hemiasetal ve hemiaminallere aşağıdaki örnekler verilebilir. Burada halkalaşma karbonil grubuna moleküller arası nükleofilik saldırması sonucu gerçekleşmektedir.



Şekil 3.14. Siklik hemiasetal ve hemiaminal halka-zincir tautomerizmi

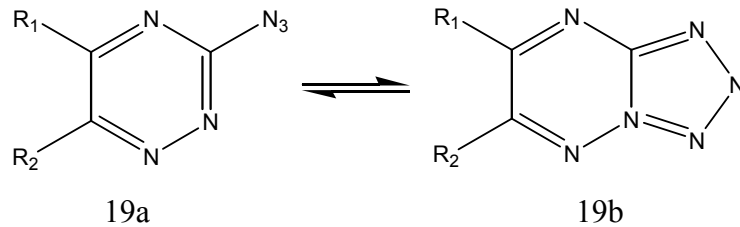
Halka-zincir tautomerizm, bir substitüent grup ile heterosiklik halkanın azot atomu ya da NH grubu etkileştiğinde oluşabilir [63].

İlk durumda örneğin, halkalaşmış formları (18b) dengede bulunan 1,2,4-triazinon (18a) yan-zincir aldehitler ile sağlanmaktadır.



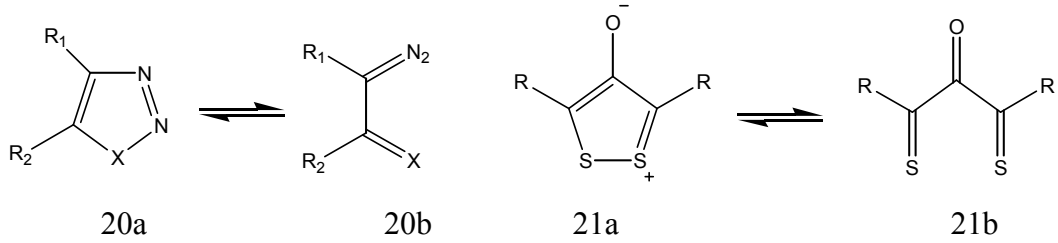
Şekil 3.15. 1,2,4-triazinon (18a) yan-zincir aldehitlerin halkalaşma yapısı

İkinci olasılık ise tetrazol ergitilmiş sistemler ile dengede bulunan α -azidoazinler tarafından gösterilmiştir: bu nedenle 3-azido-1,2,4-triazinler tetrazoltriazinler (19b) olarak baskın bir şekilde bulunmaktadır [66].



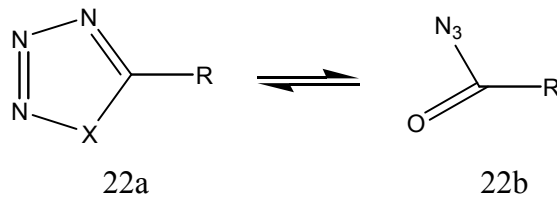
Şekil 3.16. α -Azidoazinler tautomer yapıları

1,2,3-tiazdizoller (20a; R=H) dikkat çekecek derecede kararlı nötral aromatik bileşik olarak bulunmaktadır. Halka açılmış α -diazoketonlar (20b) ile izomeriktir ve o ara ürün olarak (20b) içinde etkileşebildiği kanıtlanmıştır. Mezo iyonik için, 1,2-ditiyoller IR çalışmaları ile siklik yapı (21a) R bir amino substitüent olan asiklik yapı (21b) üzerinde uygun olduğu gösterilmiştir [67].



Şekil 3.17. 1,2,3-tiazdizoller (20a; R=H) ve 1,2-ditiyoller tautomerik yapıları

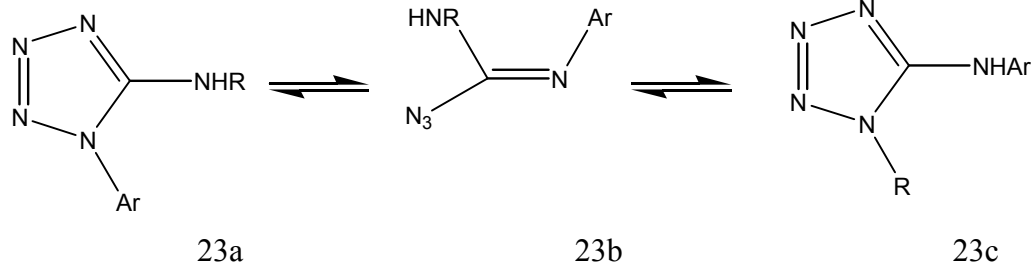
Azido-tetrazol tautomerizm monosiklik tetrazoller için ve kısmen hidrojenlenmiş azoller için elde edilmektedir. Daha sonraki (22a, X=NR') asiklik imidol azit (22b, X=NR') ile dengede bulunabilir. bu (22a) sistemler için X=O ve S olduğu durumlarda tetrazol yapılarını ve davranışlarını etkilemektedir. (22a, X=O) ile azido form (22b) baskın olduğunda ve genelde imidol azitte de güçlü elektron-çekici gruplar varlığında, tetrazol halkalaşması elde edilemez. (22a, X=S) sistemde (22a) siklik formda bulunmaktadır. Elektron-verici substitüentler varlığında, imidol azitte (22b) tetrazol (22a, X=NH) hızlı bir şekilde halka kapanır, bu terazollerin sentezi için temel bir yöntemdir.



Şekil 3.18. Azido-tetrazol tautomerizm yapıları

Yüksek sıcaklıklarda (23a) ile dengede azido form (23b) tanımlanmıştır ve bu halka açılması 5-alkilamino-1-ariltetrazoller (23a) 180-200°C ısıtıldığında

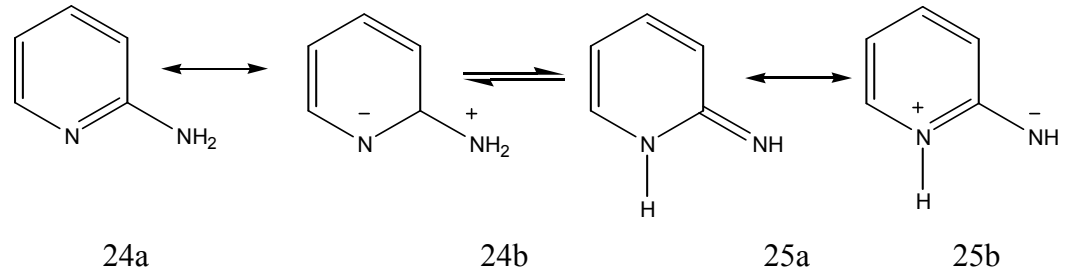
5-arilamino-1-alkiltetrazoller (23c) içinde düzenlenen substitüe edilmiş 5-aminotetrazollerin Dimroth düzenlenmesi için gereklidir.



Şekil 3.19. 5-Alkilamino-1-ariltetrazoller (23a) tautomerik yapıları

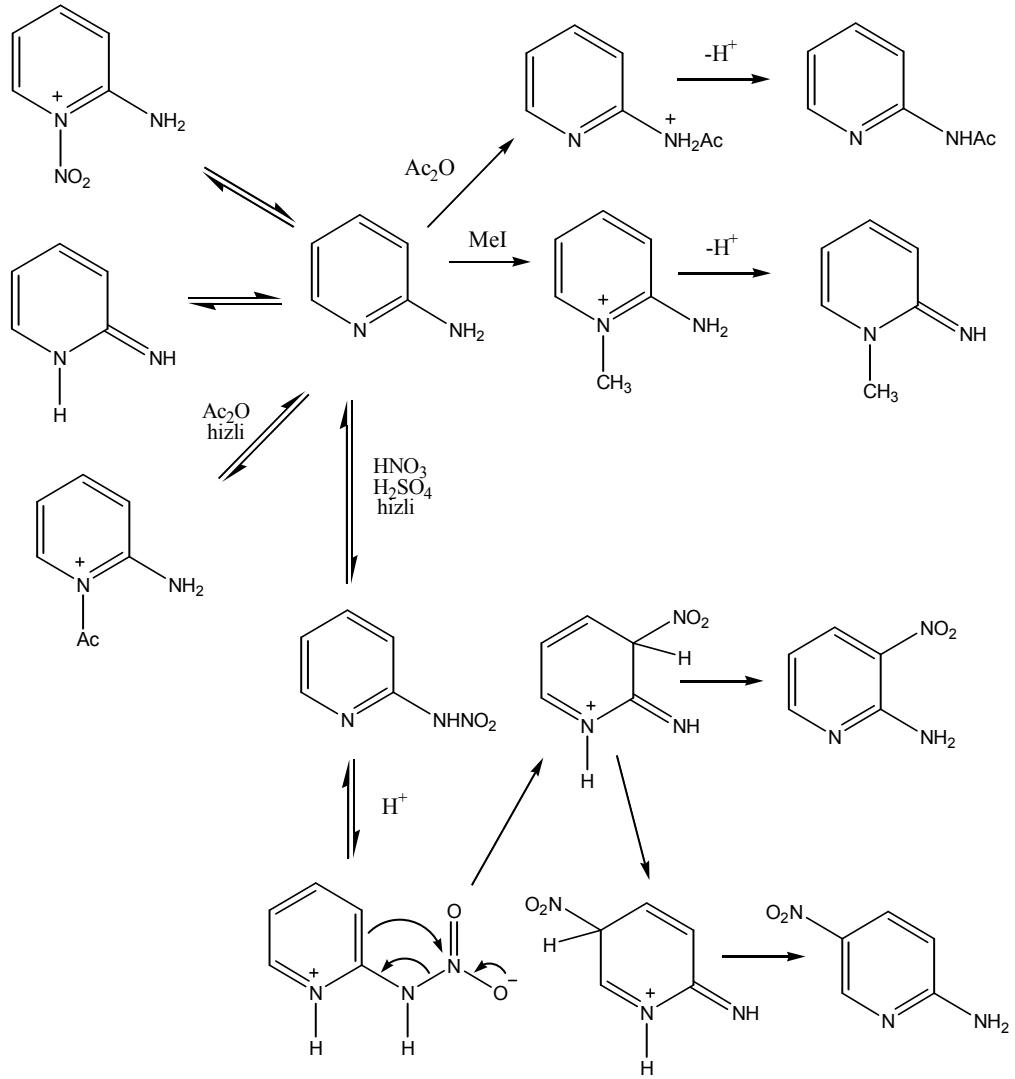
3.5. Tautomerizmin Kimyadaki Önemi

Heterosiklik kimyada reaktivite ve reaksiyon mekanizmalarının doğru şekilde yorumlanabilmesi ancak bileşiklerin tautomerik yapıları bilindiğinde mümkün olabilir [62].



Şekil 3.20. 2-Aminopiridinin tautomerik ve rezonans formları

2-Aminopiridinin amino formunda, halkadaki azot atomu elektrofillere saldırırken, tautomerik imino formunda halka dışındaki (ekzosiklik) azot atomu elektrofillere saldırır [62].



Şekil 3.21. 2-Aminopiridin'in reaktivitesine tautomerizmin etkisi

Tautomerik etkilerin önemini anlatan bir örnek yukarıda Şekil 3.21'de 2-aminopiridin'in reaktivitesi üzerinde gösterilmiştir.

2-Aminopiridin genelde amino formundadır. Elektrofillerle reaksiyonunda, halka azotu ve yan zincir azotunun her ikisiyle veya halka karbonlarıyla reaksiyon ürünleri verebilir. Örneğin, metiliyodür, halka azotunun reaksiyon ürününü verir. Oysa asetik asit anhidrit yan zincir azotundan reaksiyon ürünü verir. Ayrıca yeterince nitrik asit ve sülfirik asit karışımında ürün 5-nitro bileşiğidir. Bununla birlikte, 2-amino formuna zivitter iyonik yapının mezomerik katkısından beklenildiği gibi bütün bu reaktifler ilk olarak halka azotuyla reaksiyona girer.

Reaktifin metil iyodür olduğu durumda reaksiyon hızlı fakat geri dönüşümsüzdür ve bu ürünü belirler. Asetik anhidritle annular azot atomu arasındaki reaksiyon hızlı fakat geri dönüşümlüdür ve daha yavaş olan geri dönüşümsüz reaksiyon, yan zincir azot atomu üzerinden meydana gelir. Nitrik asit (nitronyum katyonu) reaktif olduğu durumda, reaksiyon her iki azot atomu üzerinden gerçekleşir, geri dönüşümsüz ve kinetik tercihlidir. Fakat termodinamik olarak 2-nitroamino piridin üzerinden yeniden düzenlemeyle çok kararlı 2-amino-5-nitropiridin (a) ve 2-amino-3-nitropiridin (b) oluşur.

3.6. Tautomer Belirleme ve Hesaplama Yöntemleri

Genel olarak keto ve enol formlarının dönüşümleri, bazı durumda bir karbon-hidrojen bağı kırıldığı için ölçülecek şekilde yavaştır. Dengelenmiş sistemlere bazı çalışmalar uygulandığında tautomerizasyon sabitleri ölçülür. Bu sabitler aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi, tautomerizasyon sabiti karbonil formunu enol formuna oranıdır.

$$\text{Tautomerizasyon Sabiti: } K_T = \frac{K_a \text{ Karbonil formu}}{K_a \text{ enol formu}}$$

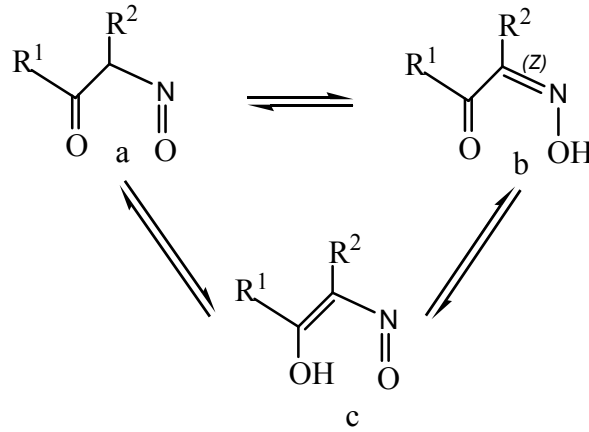
Basit aldehit ve ketonların enol formları saf halde izole edilemez. Çünkü daha kararlı karbonil formları içinde dönüşüm daha kolaydır. Bu çeşit dönüşümler polar yüzeyler tarafından, baz ve asitlerin her ikisi ile katalizlenmiştir. β -dikarbonil bileşiklerinin her iki β -tautomerik formları izole edilmiştir.

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 $^1\text{H-NMR}$, 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 metodlar gaz fazında organik tautomerlerin tanımlanması ve belirlenmesi için kullanılan bir yöntemdir.

Tautomerik yapılar çözeltide genellikle $^1\text{H-NMR}$ 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, çözeltilerde 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 [68].

UV, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi çalışmaları ile, çözeltide nitroz form (a) ile dengede bulunmasına rağmen, o-nitrozofenollerin hidroksiiminoquinonlar (b) olarak kristalin halde tercihen bulunduğunu gösterilmiştir. Katı o-nitrozohidroksiarenlerin quinit yapısı onların kimyasal özellikleri tarafından önerilmiştir. Bu nedenle, asit katalizörü varlığında o-nitrozonaftoller o-siyanosinamik asitlerim oluşturan Beckman düzenlenmesine uğrarlar [64].



Şekil 3.22. Nitroz form (a) ile o-nitrozofenollerin hidroksiiminoquinonlar (b) tautomerik yapıları

4. SENTEZ İÇİN DENEYSEL KISIM

4.1. Materyal

4.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Bu çalışmada kullanılan hidroklorik asit, sodyum hidroksit kimyasalları J.T. Baker, sodyum nitrit Riedel-de Haén, resorsinol, 2-etilanilin, 4-kloroanilin, 2-iyodoanilin Acros-Organics, 4-aminofenol Fluka ve o-anisidin Merck firmasından temin edilmiştir. Reaksiyon ortamının pH kontrolü için kullanılan (Universal indikatör pH=0-14) pH kağıdı Merck firmasından sağlanmıştır.

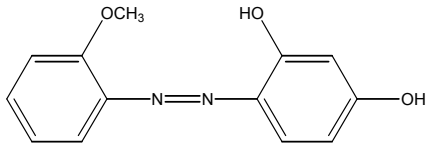
4.1.2. Aletler ve Analizler

Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu UV 2101 Pc UV-VIS spektrofotometre ve IR (infrared) analizleri Perkin Elmer spektrum 100 FT IR Spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Maddelerin erime noktaları Stuart Scientific Melting Point SMP1 tayin cihazı ile belirlenmiştir. Moleküllerin Elementel analizi Vario El III CHNS cihazında belirlenmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) analizi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezinde yaptırılmıştır. Tautomer çalışmalarında ısı ayarlamaları Sirkülatörlü Su Banyosu HAAKE DL 30 W 26 cihazı ile yapılmıştır.

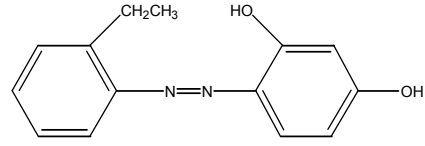
Ayrıca laboratuarlarda bulunan kuş yuvası, ısıtıcı-karıştırıcı, terazi, etüv gibi ekipman ile çeşitli cam malzemeler kullanılmıştır.

4.2. Sentezi Gerçekleştirilen Azo Bileşikleri

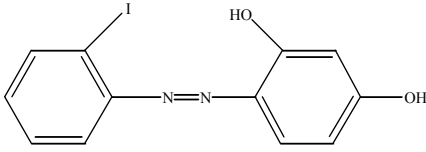
Yapılan literatür araştırmaları sonucu literatürde 2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzen(1), 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzen(4), 4,2',4'-trihidroksiazobenzen(5) bileşiklerinin sentezlerine ait literatür çalışmasına rastlanmıştır.[69-71]. Fakat 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzen(2), 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzen(3) ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bütün moleküllerle ilgili herhangi bir tautomer çalışmasına rastlanmamıştır.



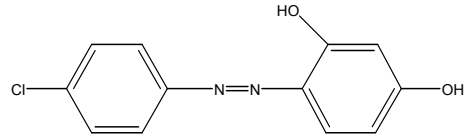
2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzen (1)



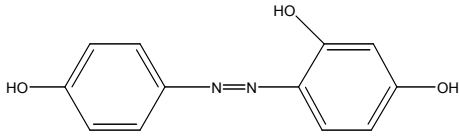
2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzen (2)



2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzen (3)



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

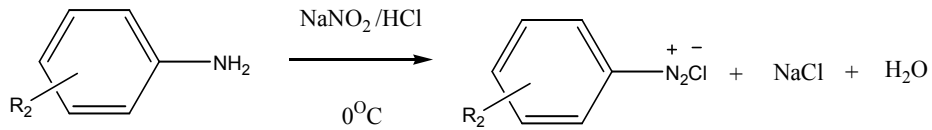


4,2',4'-trihidroksiazobenzen (5)

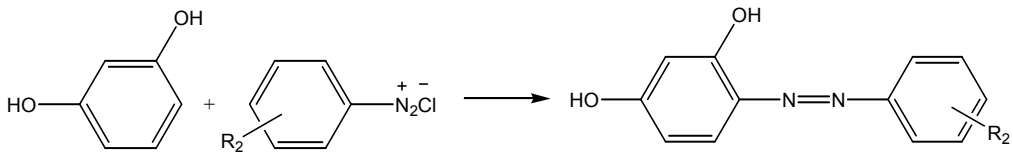
4.3. Azo Bileşiklerinin Sentezi

4.3.1. Genel Yöntem

2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzen (1), 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzen (2), 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzen (3), 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzen (4), 4,2',4'-trihidroksiazobenzen (5) bileşikleri sırasıyla 2-iyodoanilin, 2-etilanilin, 2-metoksianilin, 4-kloroanilin ve 4-aminofenol ile benzen-1,3-diol (rezorsinol) kullanılarak aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir.



$\text{R}_1 = \text{OH}, \text{Cl}, \text{I}, \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$



2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzen, 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzen, 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzen, 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzen ve 4,2',4'-trihidroksiazobenzenin sentezinde diazonyum oluşumu için HCl/NaNO_2 kullanılmıştır.

a) Diazonyum tuzu eldesi

Toz NaNO_2 (0,01 mol) derişik hidroklorik aside (2,5 ml) oda sıcaklığında bir saatlik periyotta, nitroz asidi oluşturmak amacıyla yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme bittikten sonra karışıma ~ 1 ml saf su ilave edildi. Karışım 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı ve sonra bu karışım 0°C 'ye soğutuldu. Bu karışımın üzerine bir saatte karıştırmak suretiyle, buz banyosunda 0,01 mol süstitüe anilin yavaş yavaş ilave edildi. Ortamdaki nitroz asit miktarı nişastalı kağıt ile kontrol edildi. Mavi renk vermeyen nişastalı kağıt nitroz asidin tükendiğini göstermektedir. Oluşan diazonyum tuzu 0°C sıcaklıkta muhafaza edildi (Çözelti A).

b) Azo kenetlenme reaksiyonu

0,01 mol rezorsinol en az hacimdeki (10 ml) suda çözüldü. Çözeltiyi hafif bazik hale getirmek için %10'luk NaOH eklenerek pH = 8'e ayarlandı. Bu çözelti buz banyosunda 0°C 'ye soğutuldu ve üzerine sürekli karıştırılarak bir saatte çözelti A ilave edildi. Çözelti A ilavesi bittikten sonra çözelti buz banyosunda 0°C 'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltili buz banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen çökelek süzöldü ve kurutuldu. Ham ürün 1:1 etil alkol : su karışımında yeniden kristallendirildi. Kristaller vakum desikatörde CaCl_2 üzerinde kurutuldu.

4.3.2. 2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzen

2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzen 4.3.1'deki gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol: su karışımında yeniden kristallendirildi.

Verim: %60, kırmızı toz kristal, e.n. 187°C . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=14.11$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=10.75$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=7.82$ ppm (d, 1H), $\delta=7.59$ ppm (d, 1H), $\delta=7.35$ ppm (t, 1H), $\delta=7.02$ ppm (m, 1H), $\delta=6.97$ ppm (d, 1H), $\delta=6.49$ ppm (d, 1H), $\delta=6.40$ (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=55.9$ ppm (s, 1C),

$\delta=153.3$ ppm (s, 1C), $\delta=114.6$ ppm (s, 1C), $\delta=132$ ppm (s, 1C), $\delta=121.4$ ppm (s, 1C), $\delta=124$ ppm (s, 1C), $\delta=123.6$ ppm (s, 1C), $\delta=119.5$ ppm (s, 1C), $\delta=155$ ppm (s, 2C), $\delta=96.5$ ppm (s, 2C), $\delta=163.5$ ppm (s, 1C), FT-IR (KBr): 3674 cm^{-1} (yayvan band, aromatik-OH), 1482 ve 1525 cm^{-1} (fenil halkası), 1406 cm^{-1} (-N=N-gerilmesi), 824 cm^{-1} (1,2,4-trisübstitüe benzen), 750 cm^{-1} (ortosübstitüe benzen). $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ için elementel analiz sonuçları: C, 63.45; H,3.916; N, 11.49; O,21.1. Hesaplanan: C,63.93; H,4.95; N,11.47; O,19.65.

4.3.3. 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzen

2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzen 4.3.1'deki gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol: su karışımında yeniden kristallendirildi.

Verim: %65, açık kırmızı toz kristal, e.n. 143°C . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=14.11$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=10.75$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=7.82$ ppm (d, 1H), $\delta=7.59$ ppm (d, 1H), $\delta=7.35$ ppm (t, 1H), $\delta=7.02$ ppm (m, 1H), $\delta=6.97$ ppm (d, 1H), $\delta=6.49$ ppm (d, 1H), $\delta=6.40$ (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=14.6$ ppm (s, 1C), $\delta=23.3$ ppm (s, 1C), $\delta=134.5$ ppm (s, 1C), $\delta=128.1$ ppm (s, 1C), $\delta=130.9$ ppm (s, 1C), $\delta=126.3$ ppm (s, 1C), $\delta=122.9$ ppm (s, 1C), $\delta=150.8$ ppm (s, 1C), $\delta=117.8$ ppm (s, 1C), $\delta=153.6$ ppm (s, 1C), $\delta=103.9$ ppm (s, 1C), $\delta=162.1$ ppm (s, 1C), $\delta=108.8$ ppm (s, 1C), $\delta=125.8$ ppm (s, 1C). FT-IR (KBr): 3672 cm^{-1} (yayvan band, aromatik -OH), 1530 ve 1594 cm^{-1} (fenil halkası), 1406 cm^{-1} (-N=N-gerilmesi), 830 cm^{-1} (1,2,4-trisübstitüe benzen), 764 cm^{-1} (ortosübstitüe benzen). $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ için elementel analiz sonuçları: C, 71.10; H,5.014; N, 11.38; O,12.497. Hesaplanan: C,69.41; H,5.82; N,11.56; O,13.21.

4.3.4. 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzen

2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzen 4.3.1'deki gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol: su karışımında yeniden kristallendirildi.

Verim: %68, koyu kırmızı parlak iğne biçimli kristal, e.n. 182°C . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=8$ ppm (d, 1H), $\delta=7.23$ ppm (t, 1H), $\delta=7.50$ ppm (t, 1H),

δ = 7.75 ppm (d, 1H), δ =12.70 ppm (-OH piki, 1H), δ =6.40 ppm (d, 1H), δ =10.80 ppm (-OH piki, 1H), δ =6.60 ppm (dd, 1H), δ =7.50 (t, 1H). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ =156.16 ppm (s, 1C), δ =100.80 ppm (s, 1C), δ =140.06 ppm (s, 1C), δ =133.30 ppm (s, 1C), δ =132.16 ppm (s, 1C), δ =117.74 ppm (s, 1C), δ =150.28 ppm (s, 1C), δ =103.43 ppm (s, 1C), δ =164.29 ppm (s, 1C), δ =110.60 ppm (s, 1C), δ =132.70 ppm (s, 1C). FT-IR (KBr): 3672 cm^{-1} (yayvan band, aromatik -OH), 1472 ve 1600 cm^{-1} (fenil halkası), 1472 cm^{-1} (-N=N-gerilmesi), 841 cm^{-1} (1,2,4-trisüstitüe benzen), 815 cm^{-1} (ortosüstitüe benzen). $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{I}$ için elementel analiz sonuçları: C, 43.17; H, 1.166; N, 8.336; O-I; 47.328. Hesaplanan: C, 42.38; H, 2.67; N, 8.24; O, 9.41; I, 37.31.

4.3.5. 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzen

2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzen 4.3.1'deki gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol: su karışımında yeniden kristallendirildi.

Verim: %70, turuncu toz kristal, e.n. 196°C. ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ =12.1 ppm (-OH piki, 1H), δ =10.8 ppm (-OH piki, 1H), δ =7.87 ppm (d, 2H), δ = 7.59 ppm (d, 1H), δ =7.47 ppm (d, 2H), δ =6.49 ppm (dd, 1H), δ =6.40 ppm (s, 1H). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ =150.8 ppm (s, 1C), δ =124.4 ppm (s, 2C), δ =129.2 ppm (s, 2C), δ =136.5 ppm (s, 1C), δ =117.8 ppm (s, 1C), δ =153.6 ppm (s, 1C), δ =125.8 ppm (s, 1C), δ =108.8 ppm (s, 1C), δ =162.1 ppm (s, 1C), δ =103.9 ppm (s, 1C). FT-IR (KBr): 3668 cm^{-1} (yayvan band, aromatik-OH), 1489 ve 1614 cm^{-1} (fenil halkası), 1472 cm^{-1} (-N=N-gerilmesi), 815 cm^{-1} (1,2,4-trisüstitüe benzen), 607 cm^{-1} (parasüstitüe benzen). $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ için elementel analiz sonuçları: C, 43.17; H, 1.166; N, 8.336; O-I; 47.328. Hesaplanan: C, 42.38; H, 2.67; N, 8.24; O, 9.41; I, 37.31.

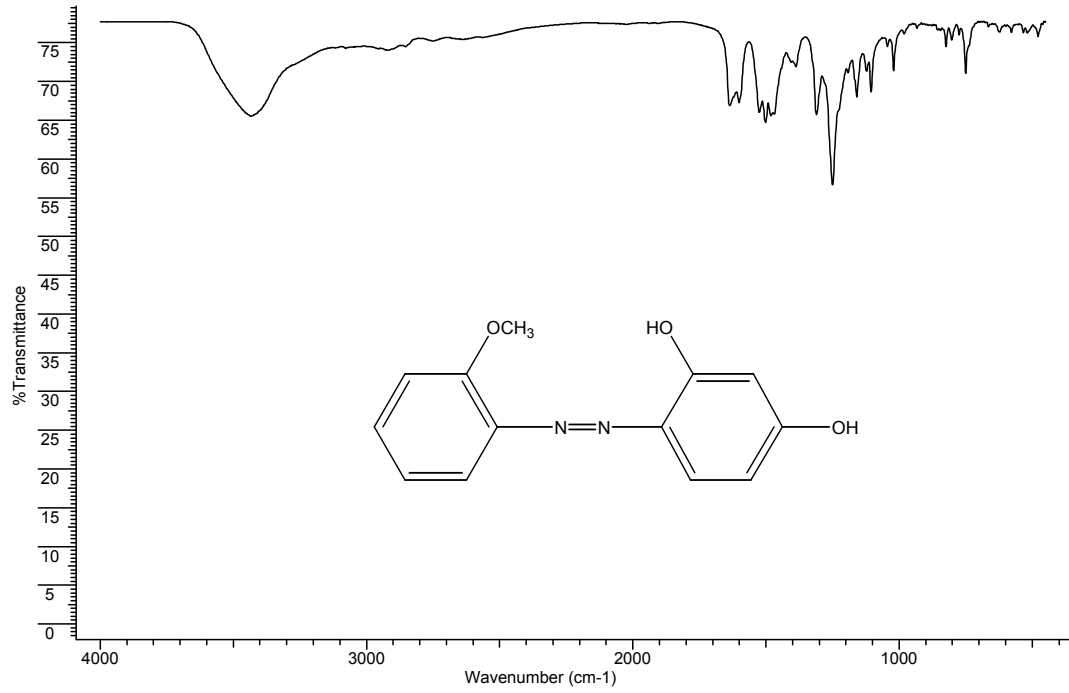
4.3.6. 4,2',4'-trihidroksiazobenzen

4,2',4'-trihidroksiazobenzen 4.3.1'deki gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol: su karışımında yeniden kristallendirildi.

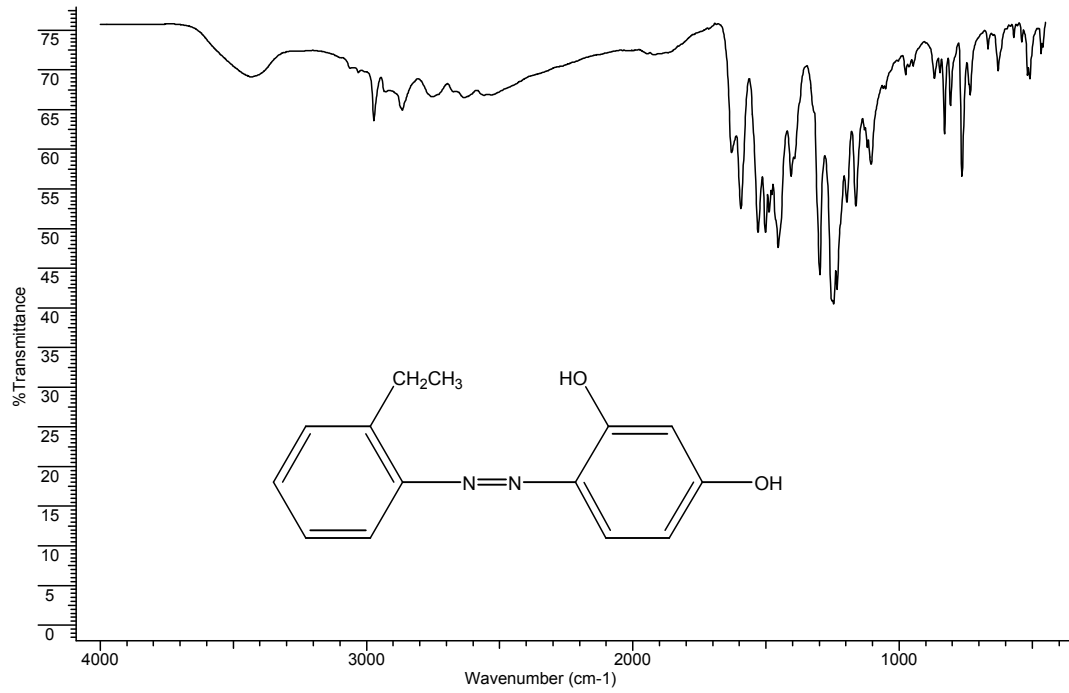
Verim: %54, açık kahverengi toz kristal, e.n. 226°C. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ=7.76 ppm (d, 2H), δ=6.96 ppm (d, 2H), δ=10.25 ppm (-OH piki, 1H), δ=12.50 ppm (-OH piki, 1H), δ=6.35 ppm (s, 1H), δ=10.50 ppm (-OH piki, 1H), δ=6.50 ppm (dd, 1H), δ=7.60 ppm (d, 1H). ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ=143.97 ppm (s, 1C), δ=124 ppm (s, 2C), δ=116.42 ppm (s, 2C), δ=160.3 ppm (s, 1C), δ=130.82 ppm (s, 1C), δ=155.81 ppm (s, 1C), δ=103.44 ppm (s, 1C), δ=162.21 ppm (s, 1C), δ=109.07 ppm (s, 1C), δ=133.81 ppm (s, 1C). FT-IR (KBr): 3667 cm⁻¹ (yayvan band, aromatik -OH), 1472 ve 1591 cm⁻¹ (fenil halkası), 1383 cm⁻¹ (-N=N-gerilmesi), 833 cm⁻¹ (1,2,4-trisüstitüe benzen), 645 cm⁻¹ (parasüstitüe benzen). C₁₂H₁₀N₂O₃ için elementel analiz sonuçları: C, 58.93; H, 3.782; N, 11.31; O, 25.978; . Hesaplanan: C, 62.60; H, 4.38; N, 12.17; O, 20.85.

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analizlerine Ait Spektrumlar

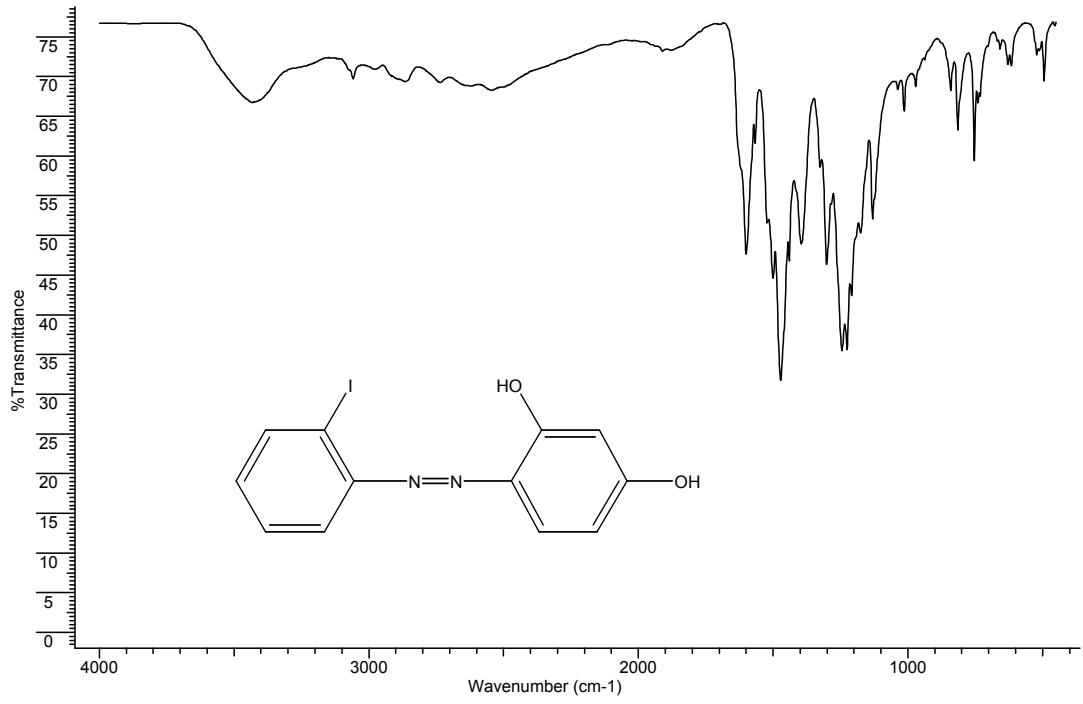
Sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak amacıyla IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) spektrumları kaydedilmiştir. Tüm moleküllere ait, IR ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.1'den başlayarak sırasıyla verilmiştir.



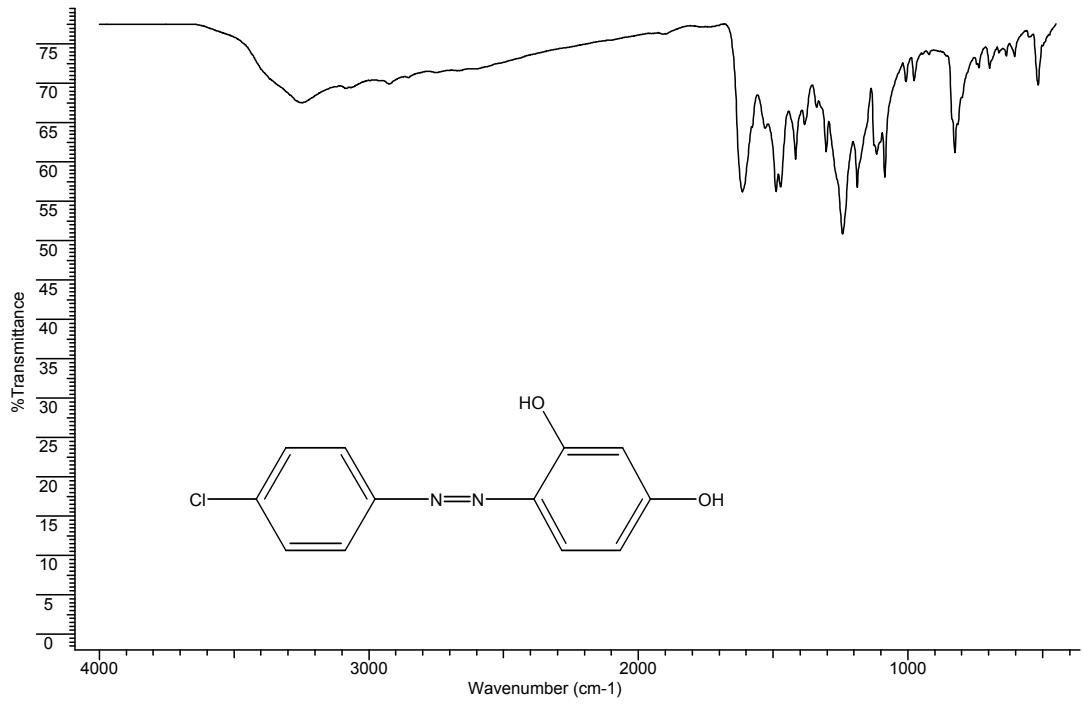
Şekil 4.1. 2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzenin IR spektrumu



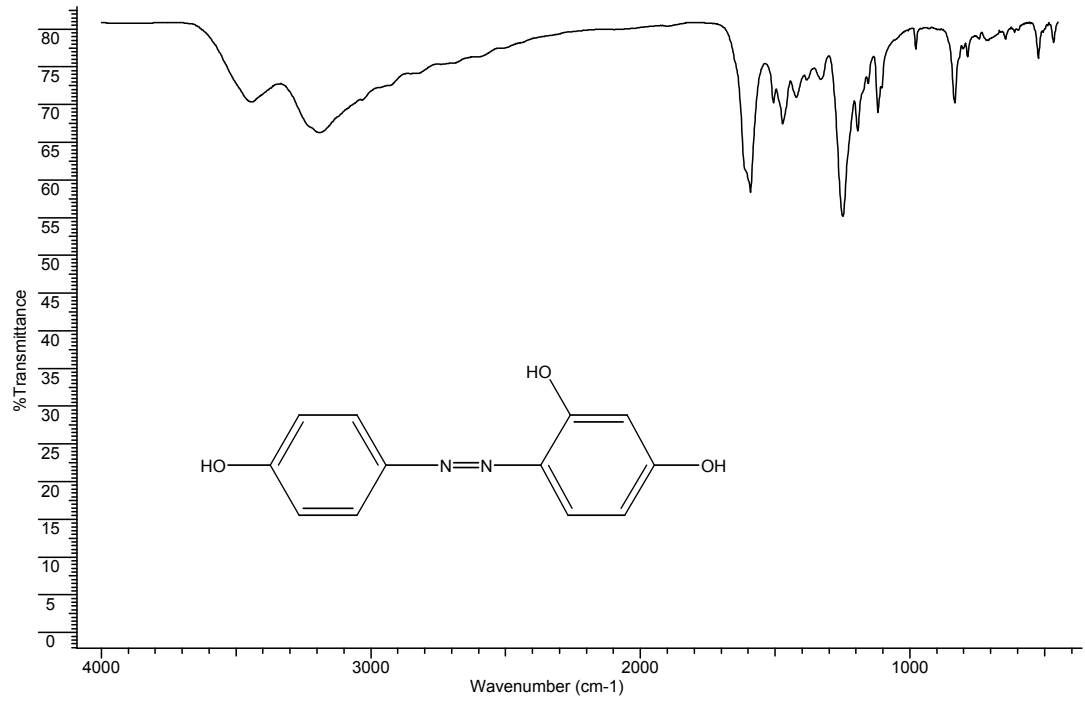
Şekil 4.2. 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzenin IR spektrumu



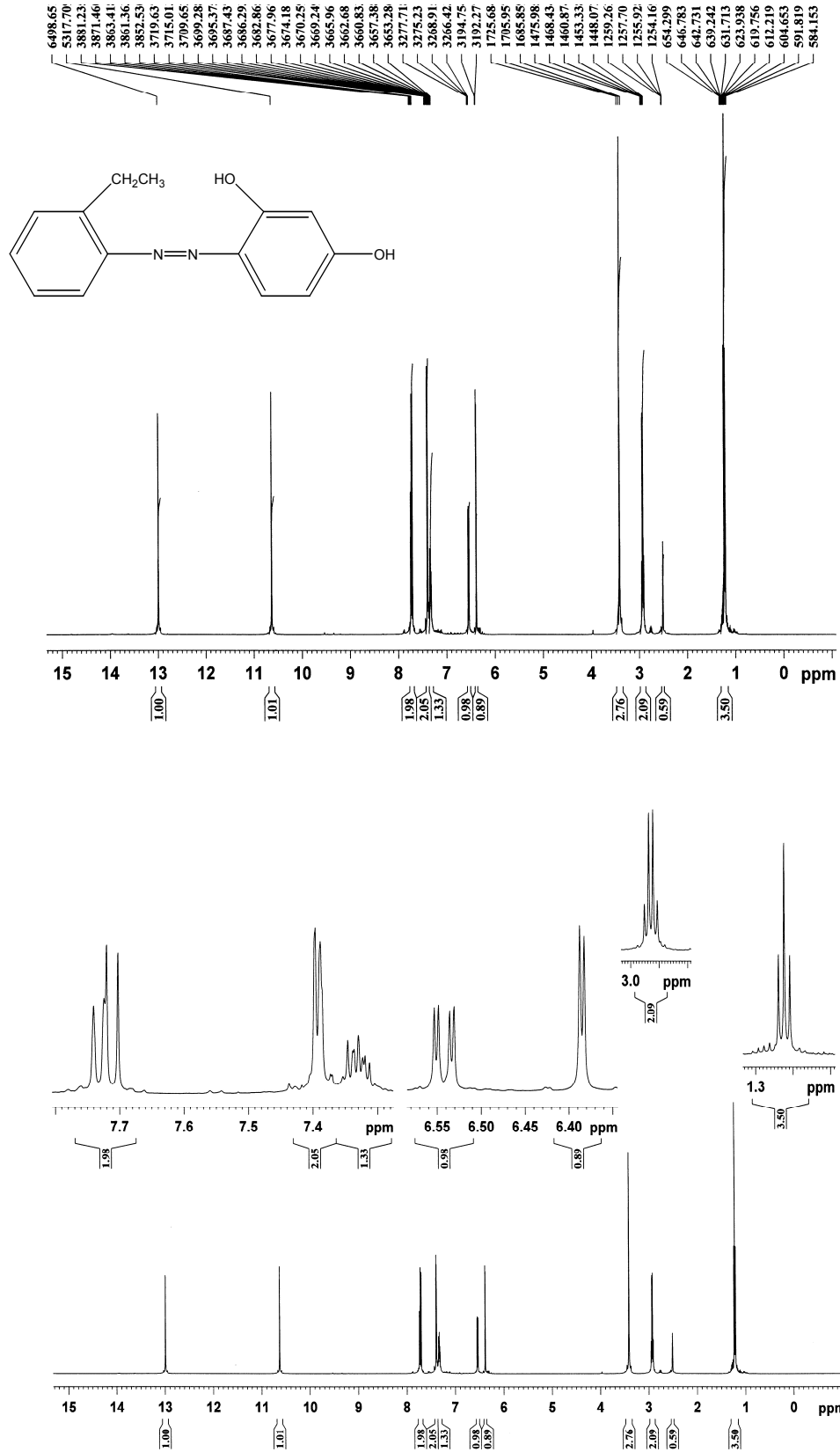
Şekil 4.3. 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzenin IR spektrumu



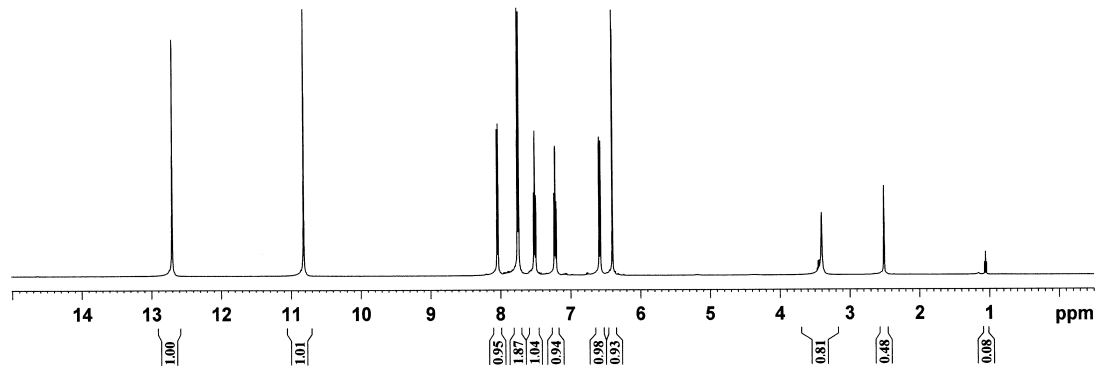
Şekil 4.4. 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzenin IR spektrumu

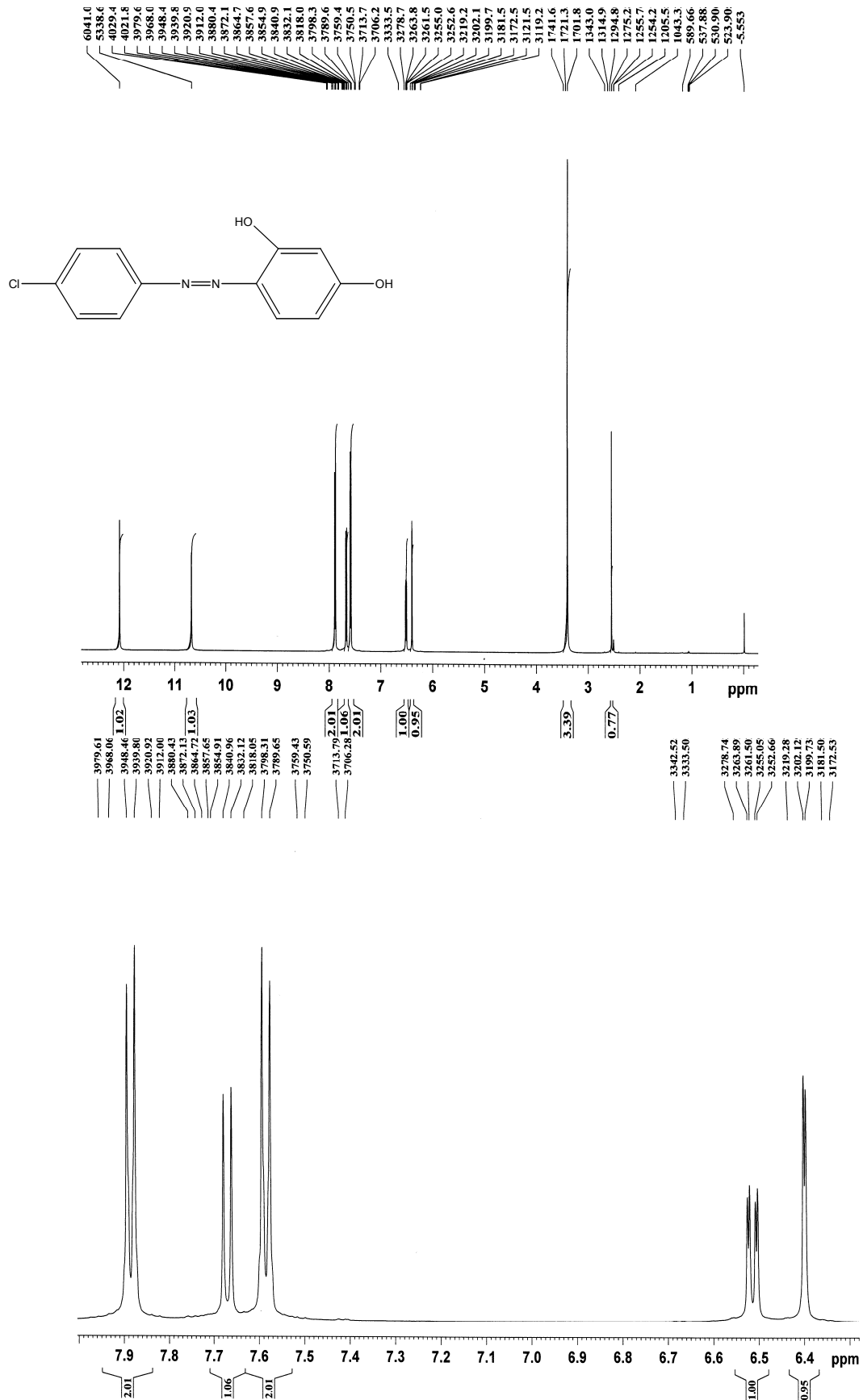


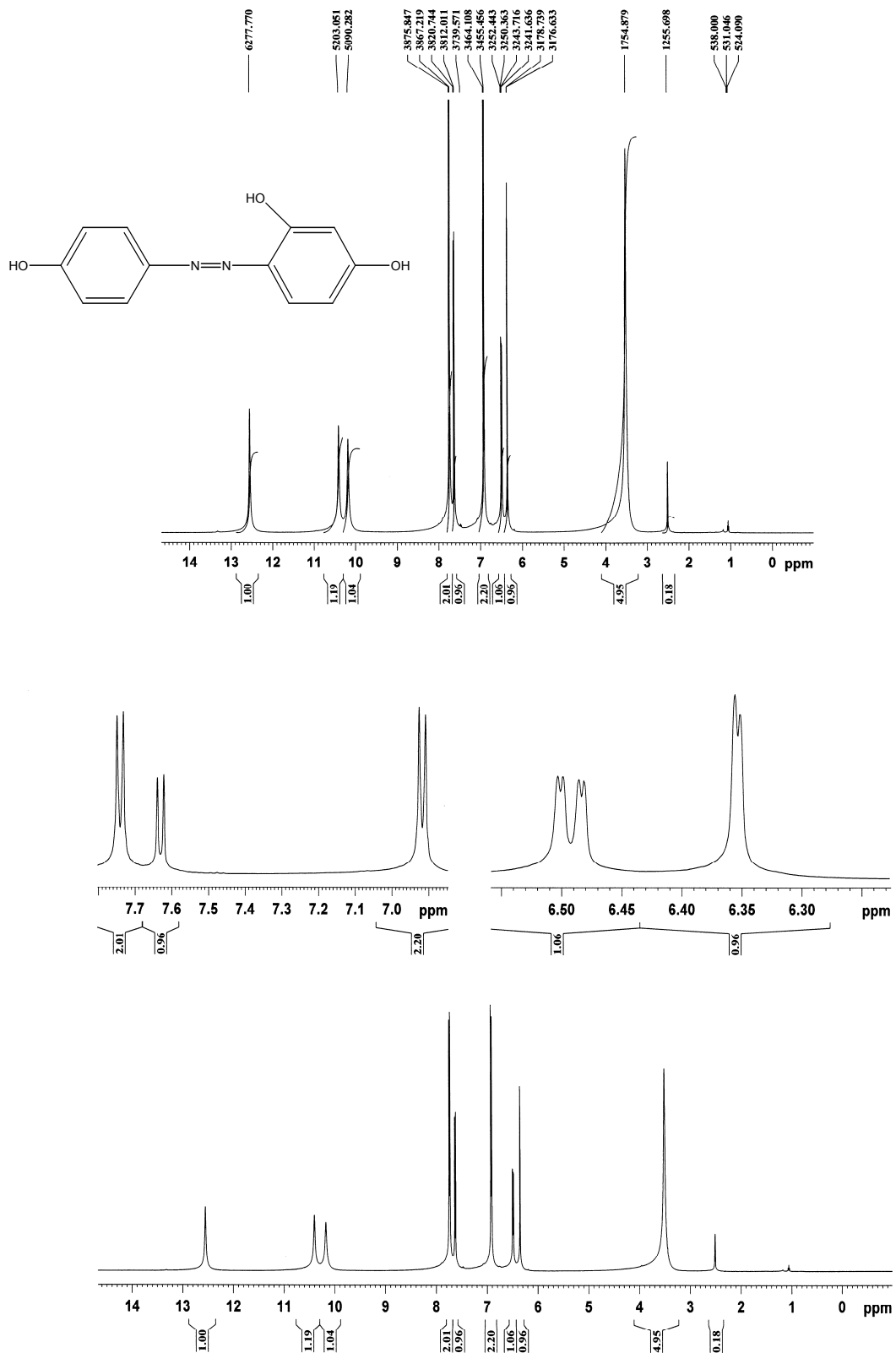
Şekil 4.5. 4,2',4'-trihidroksiazobenzenin IR spektrumu



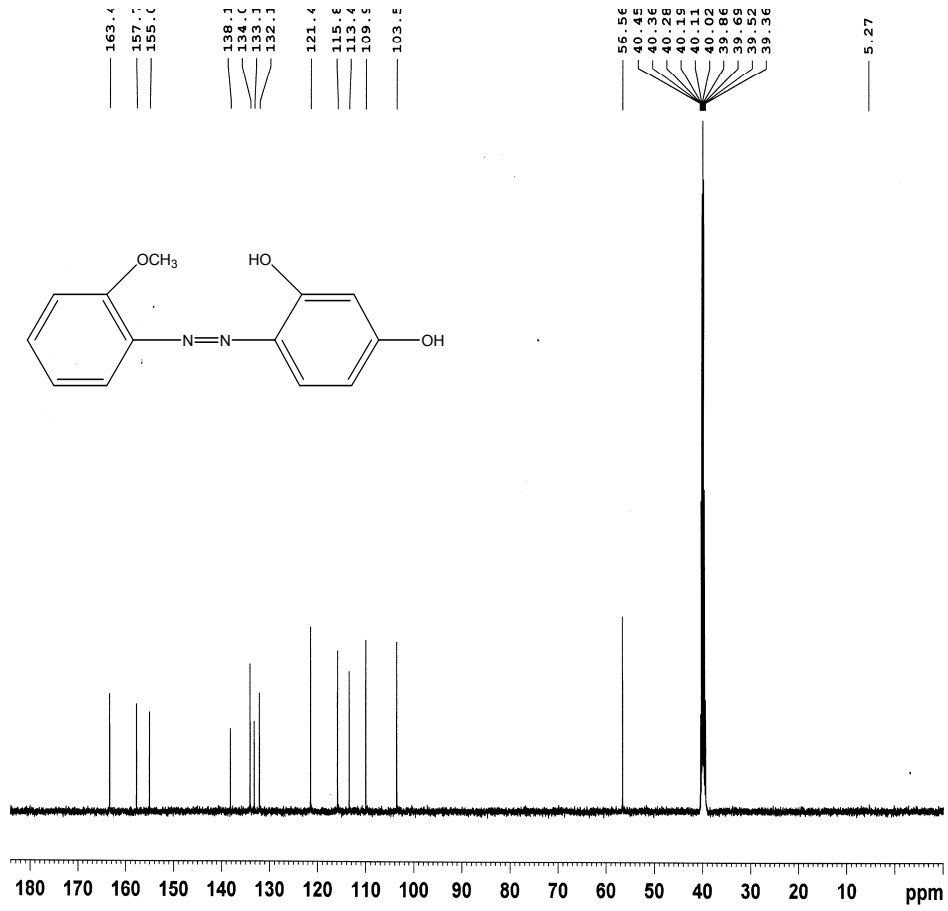
Şekil 4.7. 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzenin ¹H-NMR spektrumu



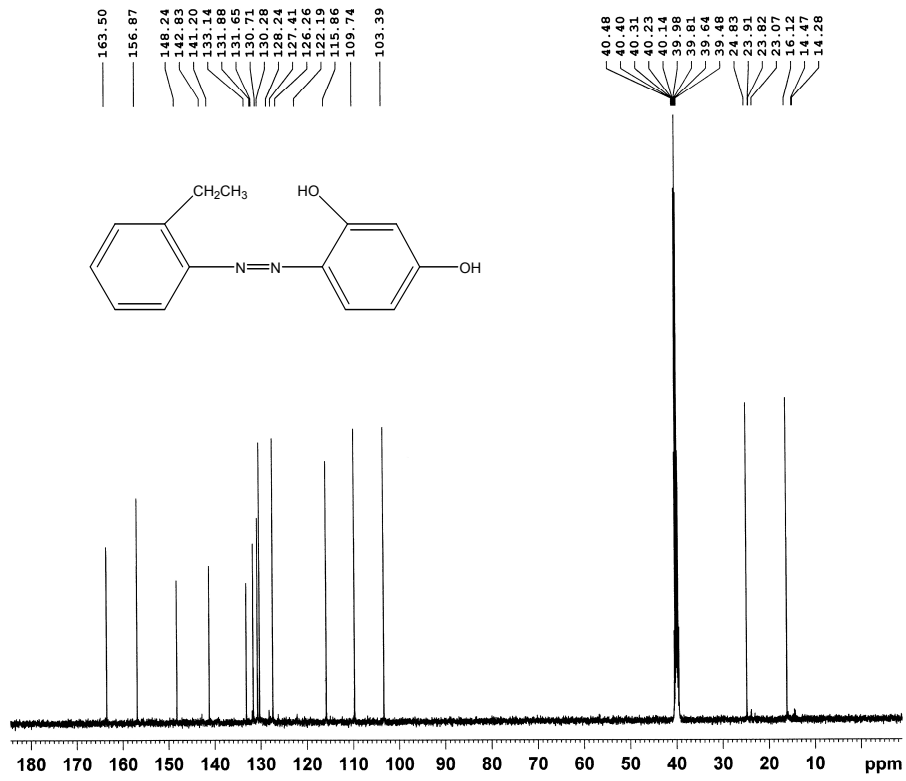




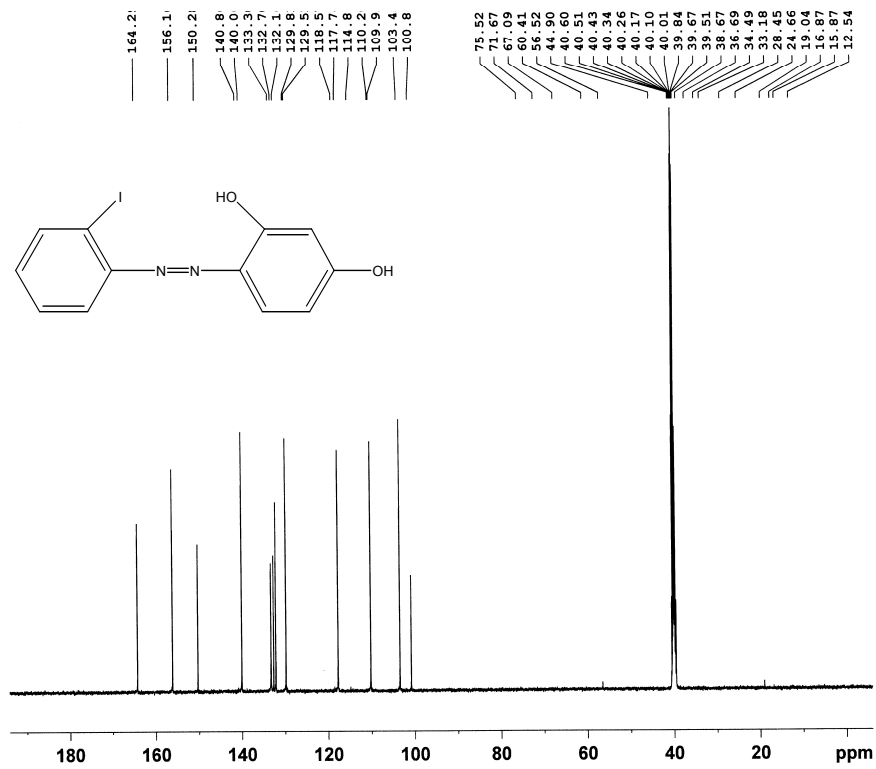
Şekil 4.10. 4,2',4'-trihidroksiazobenzenin ¹H-NMR spektrumu



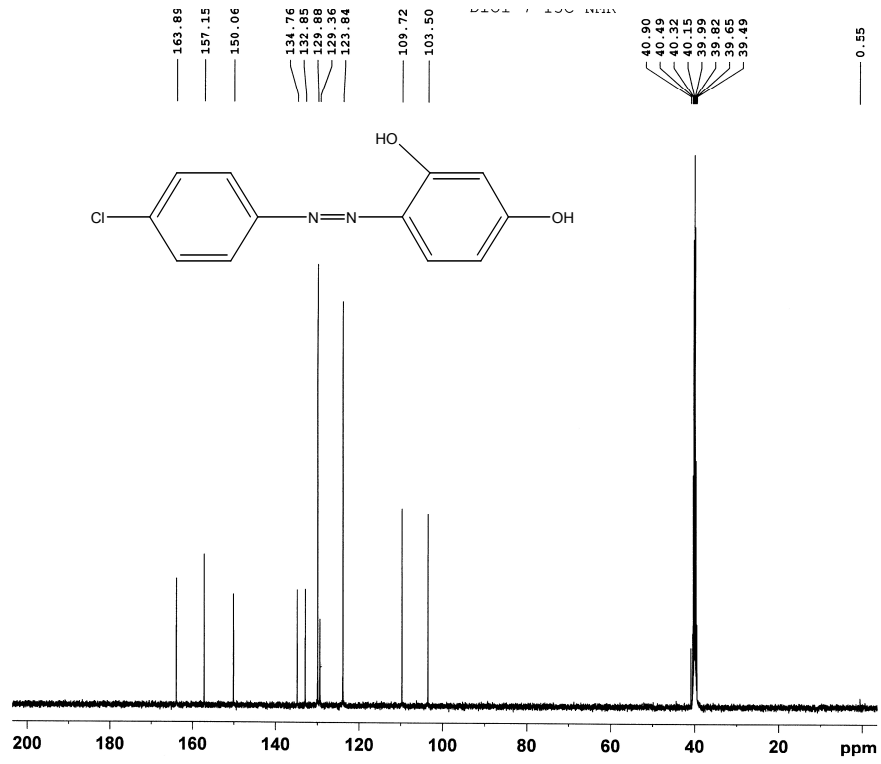
Şekil 4.11. 2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzenin ¹³C-NMR spektrumu



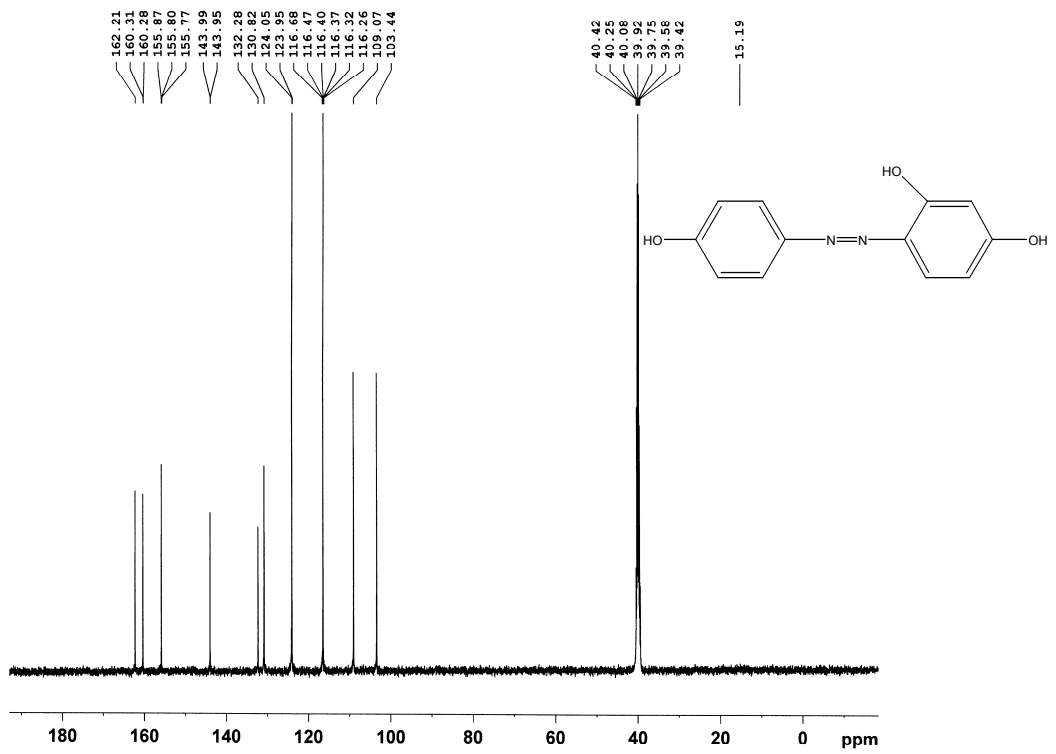
Şekil 4.12. 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzenin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.13. 2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzenin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.14. 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzenin ¹³C-NMR spektrumu

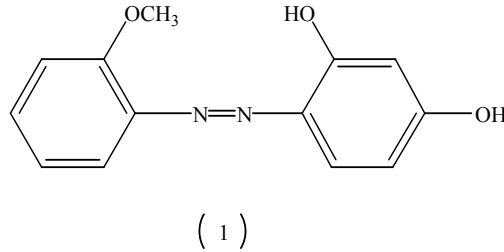


Şekil 4.15. 4,2',4'-trihidroksiazobenzenin ¹³C-NMR spektrumu

5. SENTEZ İÇİN SONUÇ VE TARTIŞMA

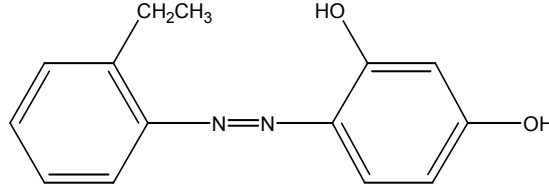
5.1. Azo Bileşiklerinin Infrared (IR) Spektroskopisi İle Yapılarının Aydınlatılması

2',4'-dihidroksi-2-metoksiazobenzen (1)' in Şekil 4.1'de görülen IR spektrumu incelendiğinde 1406 cm^{-1} ' de --N=N-- gerilmesine ait tipik pik gözlenmiştir. Spektrumda 3156 cm^{-1} ' den başlayıp 3674 cm^{-1} ' e kadar uzanan yayvan band --OH grubunun varlığını göstermektedir. Aromatik halkalardaki süstituentlerin konumlarının belirlenmesinde 750 cm^{-1} ' deki ve 824 cm^{-1} ' deki piklerden yararlanılabilir. 750 cm^{-1} ' deki pik benzen halkasında monosüstitüsyonun yani 5 komşu H' in bulunduğunu göstermektedir. 824 cm^{-1} ' deki pik ise aromatik halkada 1,2,4- trisüstitüe grupların olduğuna işaret etmektedir. 1525 ve 1482 cm^{-1} ' deki bandlar fenil halkalarının varlığını gösteren temel piklerdir. Aromatik halkadaki C–O gerilmesi için düşünülen band 1250 cm^{-1} ' de gelmiştir. Bu nedenle, molekül 1' e ait bu IR sonuçlarına dayanılarak molekülün yapısının aşağıdaki şekilde olabileceği düşünülmüştür.



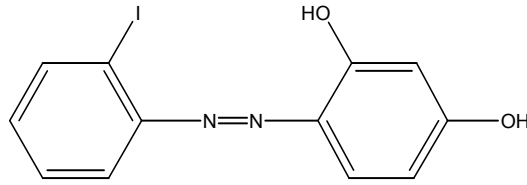
Şekil 4.2'deki 2',4'-dihidroksi-2-etilazobenzen (2)' nin IR spektrumu incelendiğinde 1406 cm^{-1} ' deki pikin tipik --N=N-- bandının olduğu düşünülmüştür. $3202\text{--}3672\text{ cm}^{-1}$ ' deki geniş band --OH grubunun varlığını göstermektedir. Aromatik --CH gerilmelerine ait olduğu düşünülen band 2972 cm^{-1} ' de gelmiştir. 1594 ve 1530 cm^{-1} ' de fenil halkalarının varlığını belirten pikler gözlemlenmektedir. 764 cm^{-1} ' deki pik benzen halkasında para süstitüsyona işaret etmektedir. 830 cm^{-1} ' de gözlenen pik ise aromatik halkanın

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



(2)

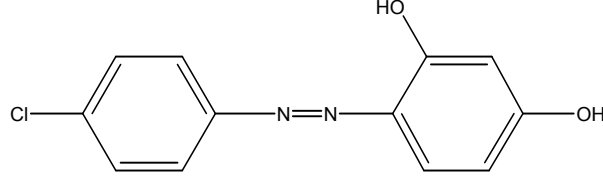
2',4'-dihidroksi-2-iyodoazobenzen (3)' ün Şekil 4 3'deki IR spektrumu incelendiğinde -N=N- gerilmesine ait pikin 1472 cm^{-1} ' de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin yüksek bölgede gelmesinin nedeni I' un elektron çekici özelliğinden kaynaklanmaktadır. 1600 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} ' deki pikler fenil halkalarının varlığını gösteren temel piklerdir. Spektrumda ortaya çıkan 815 cm^{-1} ' deki pikin aromatik halkadaki orto süstitüsüyonu yani dört komşu H' i gösterdiği söylenebilir. 841 cm^{-1} ' deki pik ise benzen halkasındaki 1,2,4-trisüstitüsüyonu belirtmektedir. Spektrumda 1014 cm^{-1} ' de görünen pikin -C-I bağına ait gerilmeyi gösterdiği söylenebilir. Bu açıklamalar ışığında molekül 3'ün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünölmüştür.



(3)

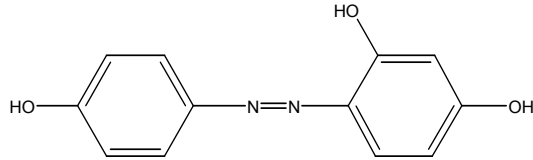
Şekil 4.4'deki 2',4'-dihidroksi-4-kloroazobenzen (4)' ün IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda -N=N- gerilme bandının 1472 cm^{-1} ' de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin yüksek bölgede gelmesinin nedeni Cl' un elektron çekici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Yine spektrumda -OH gerilmelerine ait yayvan pik $3086\text{-}3668\text{ cm}^{-1}$ ' de ortaya çıkmıştır. Fenil halkalarının varlığını gösteren bandlar 1614 cm^{-1} ve 1489 cm^{-1} ' de gözlenmiştir. Spektrumda

826 cm^{-1} ’ de görünen pikin $-\text{C}-\text{Cl}$ bağına ait gerilmeyi gösterdiği söylenebilir. Bu açıklamalar ışığında molekül 4’ün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



(4)

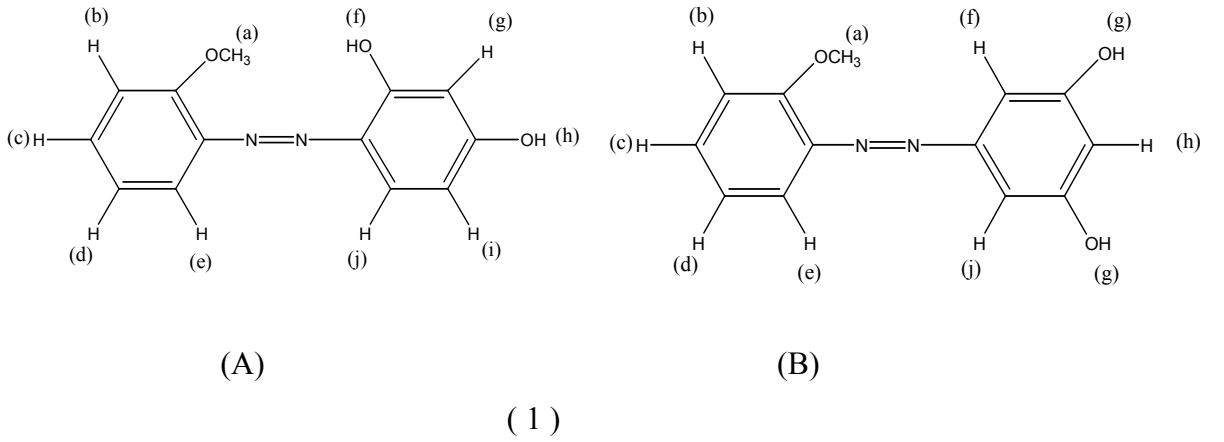
4,2',4'-trihidroksiazobenzen (5)' in IR spektrumu incelendiğinde $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme bandının 1383 cm^{-1} ’ de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin düşük alanda gelmesinin nedeni molekülde mezomerik elektron itici özelliği olan $-\text{OH}$ grubunun bulunmasından kaynaklanabilir. Halkalardaki $-\text{OH}$ gruplarına ait pik geniş bir band halinde ortaya çıkmış ve 2930 cm^{-1} ’ deki aromatik $-\text{C}-\text{H}$ gruplarının spektrumu ile örtüşerek 3667 cm^{-1} ’ e kadar uzandığı gözlemlenmiştir. 1591 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} ’ deki pikler fenil halkalarının varlığını gösteren piklerdir. Bu açıklamalar ışığında (5) molekülünün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



(5)

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

Molekül 1'in Şekil 4.6'daki ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde moleküle ait temel piklerin $-\text{OH}$ gruplarına ait protonlara ve iki farklı kimyasal çevreye sahip aromatik protonlara ait olduğu görüldü. Azo kenetlenme reaksiyonunda benzen-1,3-diol kenetlenme bileşeninin dizaobileşeni ile oluşturabileceği iki olası yapı bulunmaktadır. Olası iki molekül aşağıda verilmiştir.



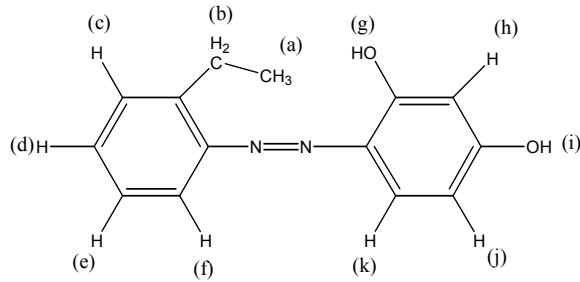
Eğer (B) yapısı doğru olsaydı iki $-\text{OH}$ grubu aynı kimyasal çevreye sahip olduğu için üst üste çakışmış tek pik vermeliydi. Ancak 1-A molekülüne ait ^1H -NMR spektrumunda iki farklı yerde $-\text{OH}$ protonları gözlenmektedir; çünkü (A) yapısında kimyasal çevresi farklı iki adet $-\text{OH}$ protonları bulunmaktadır. Öte yandan ^1H -NMR spektrumunda aromatik bölgede (h) ve (g) protonları için gözlenen sırasıyla dublet ve double dublet yerine, (B) yapısında söz konusu (d) protonları için 2H integrasyonuna sahip tek bir dublet gelmesi gerekirdi. Dolayısıyla sentezlenen tüm monoazo bileşikleri için söz konusu olan iki olası izomer (A ve B)'den, NMR verilerine dayanarak, (A) yapısının doğru olduğunu sonucuna ulaşılmaktadır. Sonuç olarak benzen -1,3- diol ile kenetlenme $-\text{OH}$ grubuna orto konumundan gerçekleşmektedir.

Bu molekülde (a) protonu proton içermeyen oksijen atomuna bağlı olduğu için 3.75 ppm civarında singlet bir pik vermiştir. (Bu protona ait pik en yukarı alanda rezonans olmuştur). Bunun nedeni elektron verici özelliğe sahip metoksi

(–OCH₃) grubuna bağlı olmasıdır. Metoksi grubunun elektron verici özelliğinden dolayı metoksi grubuna orto konumunda komşu olan (b) protonu da normalden daha yukarı alanda rezonans olmuştur. (b) protonu üzerinde aril-azo grubunun elektron çekiciliğinden ziyade metoksi grubunun elektron verici özelliği etkili olmuştur. Çünkü (b) protonu aril-azo grubuna göre meta konumunda yer alırken metoksi grubuna göre orto konumunda yer almıştır.

En aşağı alanda gözlenen proton (e) protonu olmuştur ve kimyasal kayma değeri 7.75 ppm civarındadır. Bunun nedeni aril-azo grubuna göre orto konumunda bulunmasıdır. (e) protonu (d) protonuna komşu olduğu için dublete ayrılmıştır. (j) protonu aril-azo grubuna orto konumundan komşu olduğu için (i) protonuna göre daha aşağı alanda rezonans olmuştur. (g) protonu elektro itici iki-OH grubuna komşu olduğu için elektron itici metoksi grubuna komşu (b) protonundan daha yukarı alanda rezonans olmuştur. Bu açıklamalardan yararlanılarak molekül 1 için önerilen A yapısının doğruluğu kanıtlanmıştır.

Molekül 2 için aşağıda verilen yapı önerilmiştir.



(2)

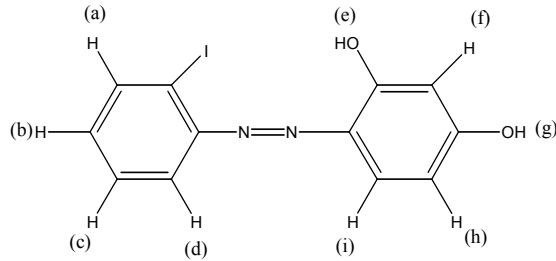
Bu molekülde (a) ve (b) protonları alifatik karbon atomlarına ait protonlardır. Bu nedenle alifatik bölgede rezonans olmuşlardır. Yani aromatik protonlara kıyasla oldukça yukarı alanda kimyasal kayma değerlerine sahiptirler. (a) protonuna ait kimyasal kayma değeri 1.25 ppm'dir. (a) protonu komşu atomu iki protona sahip olduğu için triplete ayrılmıştır. (b) protonu ise komşu karbon atomu üç protona sahip olduğu için dubletin dubleti şeklinde ayrılmıştır. (b) protonunun kimyasal kayma değeri ise 2.75 ppm'dir. (a) ve (b) protonlarında sırasıyla üç ve iki proton bulunmasına rağmen bunlar aynı bölgelere sahip

oldukları için spektrumda tek bir pik olarak gözlenmişlerdir. (a) ve (b) protonlarına komşu olan (c) protonu 7.32 ppm'de rezonans olmuştur. Bu pik multiplet olarak yarılmıştır. Bu durum komşu karbon atomlarının sayısından kaynaklanmaktadır. (c) protonuna altı tane komşu proton bulunmaktadır ve böylece çoklu yarıлма olan multiplet yarıлма gözlenmiştir.

7.41 ppm'de (d) protonunun rezonans olduğu görülmüştür. (d) protonuna (c) ve (e) protonlarına komşu olduğu için dublet yarıлма söz konusu olmuştur. Burada (f) protonu (c) protonuna göre oldukça aşağı alanda rezonans olmuştur. Bunun nedeni (f) protonunun halkanın elektron yoğunluğunu azaltan aril-azo ($-N=N-Ar-$) grubuna orto konumunda komşu olmasıdır. Etil grubunun halkanın elektron yoğunluğunu artırma özelliği vardır ve orto konumundaki (c) protonunun kimyasal kayma değerini 0.14 ppm kadar yukarı alana kaydırır. Fakat aril-azo grubunun elektron iticiliği daha fazla olduğu için pik 7.32 ppm'de gözlenmiştir.

(g) ve (i) protonları en aşağı alanda rezonans olmuşlardır ve kimyasal kayma değerleri sırasıyla 13 ppm ve 10.7 ppm'dir. Bunlar tipik $-OH$ grubundaki protona ait piklerdir. Molekül 2 için önerilen olası yapının doğru olduğu bu sonuçların değerlendirilmesi sonucunda anlaşılmıştır.

Molekül 3 için ^1H -NMR spektrumu şekil 4.8'de verilmiştir.



(3)

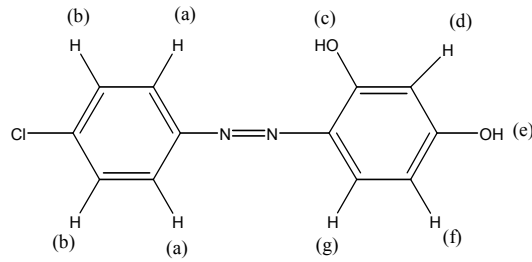
Molekül 3 aril-azo ($-N=N-Ar$) grubuna göre orto konumunda iyot içermektedir. İyot elektron çekici özelliğe sahiptir. Bu özelliğinden dolayı çevresindeki protonların aromatik bölgeden daha aşağı alanda rezonans olmasına neden olmuştur.

(a) protonunun yaklaşık olarak kimyasal kayma değeri 8 ppm'dir ve dublete ayrılmıştır. Bu molekülde (a) protonu en aşağı alanda gözlenen proton olmuştur. Bu durum iyodun halkanın elektron yoğunluğunu azaltma özelliğinden kaynaklanmıştır.

(b) protonu triplet olarak ayrılmıştır. Çünkü (a) ve (c) protonları olmak üzere iki komşu protona sahiptir. (b) protonunun kimyasal kayma değeri 7.23ppm'dir. (d) protonu aril-azo grubuna orto konumunda komşu olduğu için (c) protonuna göre daha aşağı alanda rezonans olmuştur. (e) ve (g) protonları yine en aşağı alanda rezonans olmuşlardır. Kimyasal kayma değerleri sırasıyla 12.7 ppm ve 10.8 ppm'dir. Yani yaklaşık olarak diğer moleküllerle aynı kimyasal kayma değerlerinde rezonans olmuşlardır. Zaten sentezlenen bütün mono azo bileşiklerinde $-N=N-$ grubunun sağ tarafındaki aromatik bölgedeki protonların konumları daima sabit bırakılmış her molekülde değişen azo grubunun solundaki aromatik halka olmuştur. Çünkü bu aromatik yapılarda süstitüentler her seferinde değiştirilmiştir.

(d) protonu 7.75 ppm'de rezonans olurken, (a) protonunun kimyasal kayma değeri yaklaşık olarak 8.00 ppm civarındadır. Bu durum iyodun elektron çekme özelliğinin aril-azo grubundan fazla olmasından kaynaklanmıştır. Molekül 3 için elde edilen bu ^1H -NMR verileri sayesinde yukarıda önerilen açık yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

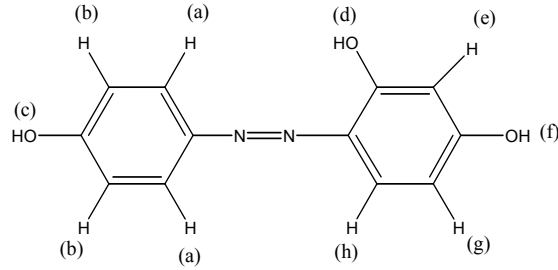
Molekül 4 için aşağıda verilen yapı önerilmiştir



Açık yapısı yukarıda verilen molekül 4'de $-Cl$ süstitüenti aril-azo ($-N=N-Ar$) grubuna göre para konumunda yer aldığı için aynı bölgeye sahip iki ayrı proton oluşmuştur (a ve b protonları). Aril-azo grubuna göre sağ taraftaki benzen halkası ise aynen korunmuştur. Bu molekülde (a) protonu komşu (b)

protonu tarafından dublete yarılmış ve 7.8 ppm’de kimyasal kayma vermiştir. (b) protonu ise 7.58 ppm civarında rezonans olmuştur. (b) protonu da (a) protonu tarafından dublete yarılmıştır. (a) protonu aril-azo grubuna orto konumunda komşu olduğu için (b) protonuna kıyasla 0.22 ppm aşağı alanda gelmiştir. (d) protonu elektron itici iki hidroksil grubu arasında yer aldığı için (f) protonuna kıyasla daha yukarı alanda gözlenmiştir ve komşu protonu olmadığı için 6.40ppm’de singlet vermiştir. Molekül 4 için elde edilen bu ^1H -NMR verileri yardımıyla yukarıda önerilen açık yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Molekül 5 için ^1H -NMR spektrumu şekil 4.10’da verilmiştir.



(5)

Bu molekül için en aşağı alanda gözlenen üç pik (c), (d) ve (f) protonlarına aittir ve kimyasal kayma değerleri sırasıyla 12.63, 10.2 ve 10.5 ppm’dir. Bu üç protona ait pikler herhangi bir protona komşu olmadıklarından singlet olarak gözlenmektedir. Pikleri zayıf ve hafif olarak yayvandır. (d) protonunun diğerlerine göre daha da aşağı alanda kimyasal kayma vermesinin nedeni elektron çekici özelliğe sahip aril-azo ($-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$) grubuna orto konumundan komşu olmasıdır.

(a) protonuna ait kimyasal kayma değeri 7.76 ppm’de dublet olarak gözlenmiştir. (a) protonunun benzene ait protonlardan daha aşağı alanda gözlenmesinin nedeni orto konumunda elektron çekici aril-azo grubuna komşu olmasıdır. (h) protonu da yaklaşık olarak (a) protonu ile bölgede rezonans olmuştur ve kimyasal kayma değeri 7.6 ppm’dir. Bunun nedeni de yine aril-azo grubudur şeklinde yorumlanabilir.

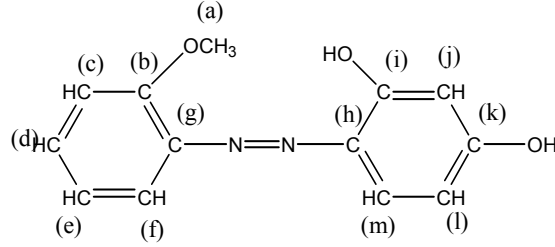
(b) protonu için gözlenen kimyasal kayma değeri 6.96 ppm'dir ve pik dublete ayrılmıştır. (b) protonunun (a) protonuna kıyasla daha yukarı alanda bulunmasının nedeni elektron çekici aril-azo grubundan daha az etkilenmesi ve halkanın elektron yoğunluğunu arttıran –OH grubuna orto konumunda komşu olmasıdır. (e) protonu ise (b) protonundan da daha yukarı alanda rezonans olmuştur. Bu durum (e) protonun iki –OH grubuna komşu olmasından kaynaklanmaktadır. (e) protonu aynı zamanda en yukarı alanda gözlenen piktir.

(g) protonu (h) protonuna göre daha yukarı alanda rezonans olmuştur. Bunun nedeni (h) protonun aril-azo grubuna orto konumundan komşu olmasıdır. (g) protonu için kimyasal kayma değeri 6.50 ppm iken (h) protonu için kimyasal kayma değeri 7.60 ppm'dir. (g) protonu double dublet şeklinde ve (h) protonu da dublet şeklinde ayrılmıştır. Molekül 2 için yukarıda önerilen yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Molekül 5'de aril-azo grubuna göre para konumunda –OH yer alırken, molekül 4'de para konumunda –Cl süstitüenti yer almıştır. Bu iki molekül arasında gözlenen fark, 4. molekülde –OH grubuna göre orto konumunda yer alan (b) protonunun molekül 5'de –Cl süstitüentine göre para konumunda yer alan (b) protonuna kıyasla oldukça yukarı alanda gelmesidir. Bu durum –Cl'un elektron çekici bir grup olmasına karşın, –OH grubunun elektron itici bir grup olmasından kaynaklanmaktadır.

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

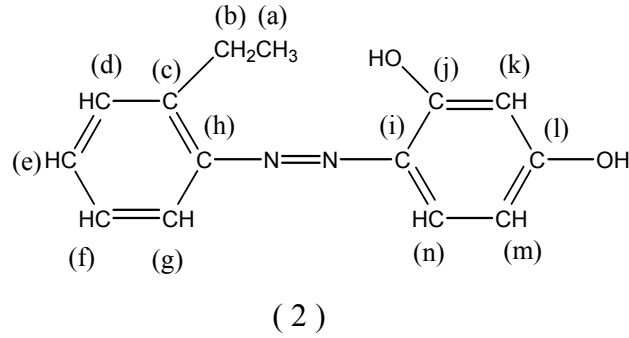
Molekül 1 için ^{13}C -NMR spektrumu şekil 4.11’de verilmiştir.



(1)

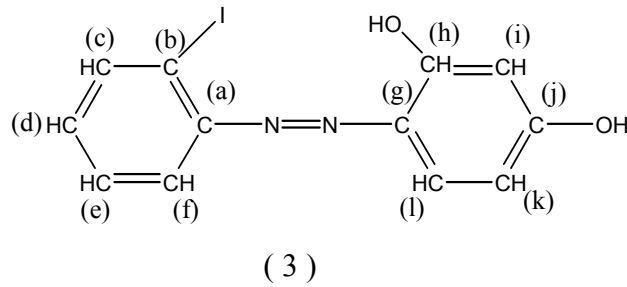
Bu molekülde 13 farklı bölgeye sahip karbon atomu bulunmaktadır. Spektrum incelendiğinde de 13 pik gözlenmiştir. (a) karbonu metoksi grubuna ait karbondur. Metoksi grubu elektron itici özelliğe sahip olduğu için (a) karbonu oldukça yukarı alanda gözlenmiştir. Bu karbona ait kimyasal kayma değeri 56.6ppm’dir. (b) karbonuna ait kimyasal kayma değeri oldukça aşağı alanda gözlenmiştir. Metoksi grubu (b) karbonunu konumundan dolayı 33.5 ppm aşağı alana kaydırmıştır. (c) karbonuna orto konumunda metoksi grubu ve meta konumunda aril-azo ($-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$) grubu bağlanmıştır. Bu karbon atomunda meta konumundaki aril-azo grubu çok da etkili değildir. (c) karbonunu metoksi grubu 14.4 ppm yukarı alana kaydırmıştır. (g) karbonunda ipso konumundaki aril-azo grubu ve orto konumundaki metoksi grubu kimyasal kayma değerini belirlemiştir. Molekül 1 için elde edilen bu ^{13}C -NMR verileri sayesinde yukarıda önerilen açık yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Molekül 2 için aşağıda verilen yapı önerilmiştir.



(a) ve (b) karbon atomları alifatik bölgede rezonans olmuşlardır ve bunlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 14.4 ve 23.86 ppm'dir. (c) karbon atomu ise ipso konumunda etil grubuna ve orto konumunda aril-azo ($-N=N-Ar$) grubuna bağlanmıştır. Burada etil grubu kimyasal kaymayı 11.7 ppm aşağı alana kaydırırken aril-azo grubu 5.8 ppm yukarı alana kaydırmış ve (c) karbon atomunun kayma değeri 133.14 ppm olmuştur. (k) karbon atomu diğer aromatik karbon atomlarına kıyasla yukarı alanda rezonans olmuştur. Çünkü (k) karbon atomu orto konumlarında iki hidroksil grubuna sahiptir ve hidroksil grupları (k) karbon atomunun güçlü bir şekilde yukarı alana kaymasına neden olmuşlardır. (h) karbon atomu aril-azo grubuna ipso konumunda bağlı olduğu için aşağı alanda rezonansa uğramıştır. (m) karbon atomu (n) karbon atomuna kıyasla yukarı alanda rezonans olmuştur. Bunun nedeni, (m) karbon atomu orto konumunda hidroksil grubuna komşu iken, (n) karbon atomunun orto konumunda aril-azo grubuna komşu olmasıdır. Bu bilgiler yardımıyla molekül 2 için yukarıda yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Molekül 3'ün ^{13}C -NMR spektrumu şekil 4.13'de verilmiştir.



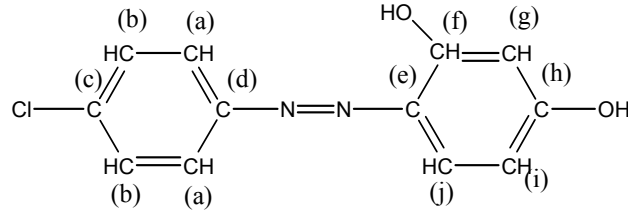
Molekül 3'ün ^{13}C -NMR verileri incelendiğinde 12 ayrı pikin varlığı gözlenmiştir. Bu durumda farklı çevreye sahip oniki karbon atomunun varlığını gösterir. Burada (a) karbon atomu oldukça aşağı alanda gözlenmiştir. Bunun nedeni ipso konumunda elektron çekici özelliğe sahip aril-azo grubunu ve orto konumunda da yine elektron çekici özelliğe sahip iyodu içermesidir. (b) karbon atomu iyoda ipso konumundan bağlanmıştır ve en yukarı alanda rezonans olan karbon atomudur.

(c) karbon atomu (b) karbon atomuna kıyasla oldukça aşağı alanda rezonans olmuştur. (c) karbon atomuna orto konumunda iyot ve meta konumunda aril-azo grubu bağlanmıştır. Burada iyot ve aril-azo kimyasal kaymayı aşağı alana kaydıracak şekilde etki göstermişler ve böylece (c) karbon atomu 140 ppm'de rezonansa uğramıştır. (b) karbon atomunda ise ipso konumundaki iyot ve orto konumundaki aril-azo grubu yukarı alana kaydıracak şekilde bir etki göstermişlerdir. (d) karbon atomu meta konumunda iyot atomunu ve para konumunda aril-azo grubunu içermektedir. Burada hem aril-azo grubu hem de iyot atomu aşağı alana kaymaya neden olacak şekilde etki göstermişler ve (d) karbon atomu 133.3 ppm de rezonans olmuştur. Aril-azo grubunun sağ tarafındaki benzen halkasına ait pikler ise yaklaşık olarak molekül 2'deki kimyasal kayma değerleriyle rezonansa uğramışlardır. (h) karbon atomu en yukarı alanda rezonans olmuştur. Bunun nedeni orto konumlarında iki hidroksil grubuna sahip olmasıdır. (h) karbon atomu için aril-azo grubu meta konumunda yer aldığı için çok da etkili değildir.

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

Molekül 3 için elde edilen bu ^{13}C -NMR verileri sayesinde yukarıda önerilen açık yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

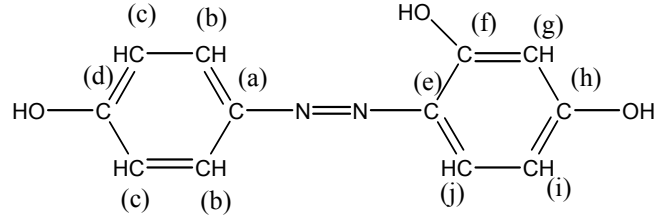
Molekül 4 için aşağıda verilen yapı önerilmiştir.



(4)

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

Molekül 5'in Şekil 4.15'deki ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde aynı bölgeye sahip yani üst üste çakışan 2 ayrı karbon atomu bulunduğu görülmüştür. Bunlar b ve c olarak isimlendirilmiştir. (b) karbon atomuna ait pik 124 ppm'de oldukça şiddetli bir şekilde rezonans olmuştur.(c) karbon atomuna ait pik de yine iki karbon atomunun üst üste çakışmasından dolayı şiddetli bir şekilde 116.42ppm'de rezonans olmuştur.



(5)

(a) karbon atomu elektron çekici aril-azo ($-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$) grubuna göre ipso konumundadır ve aril-azo grubunun elektron çekme özelliğinden dolayı oldukça aşağı alana kaymıştır. Kimyasal kayma değeri yaklaşık olarak 144 ppm'dir.

(b) karbon atomu orto konumundan aril-azo grubuna ve meta konumundan da $-\text{OH}$ grubuna bağlıdır. $-\text{OH}$ grubu meta konumunda bulunduğu için toplam kimyasal kayma değerini fazla etkilememiştir. Aril-azo grubu ise kimyasal kayma değerini 5.8 ppm yukarı alana kaydırmıştır. Böylece (b) karbon atomu 124ppm'de rezonans olur. (c) karbon atomunda aril-azo grubunun toplam kimyasal kaymaya katkısı yok denecek kadar azdır. Çünkü aril-azo grubu (c) karbon atomuna göre meta konumunda bulunmaktadır. Burada etkili olan grup orto konumundaki $-\text{OH}$ grubudur. $-\text{OH}$ grubu kimyasal kayma değerini 12.8 ppm kadar yukarı alana kaydırmış ve toplam kimyasal kayma değeri 116.42 ppm olmuştur. (d) karbon atomunun ipso konumunda $-\text{OH}$ grubu ve para konumunda aril-azo grubu bulunmaktadır. $-\text{OH}$ grubu elektron çekici özelliğinden dolayı (d) karbon atomu oldukça aşağı alanda rezonans olmuştur ve kimyasal kayma değeri 160.3 ppm'dir.

(e) karbon atomu ipso konumundan aril-azo grubuna, orto ve para konumlarından- OH gruplarına bağlıdır. İki $-\text{OH}$ grubu orto ve para konumlarında yukarı alana kaymaya neden olurken ipso konumundaki aril-azo grubu aşağı alana kaymaya neden olmuştur. ve. (f) karbon atomu ipso konumunda $-\text{OH}$ grubuna bağlıdır. Buradaki $-\text{OH}$ grubu (f) karbon atomunun 28.8 ppm aşağı alana kaymasına neden olmuştur. Meta konumundaki $-\text{OH}$ grubu çok da etkili değildir. orto konumundaki aril-azo grubu 5.8 ppm kadar (f) karbon atomunu yukarı alana kaydırır ve toplam kimyasal kayma değeri 155.81 ppm olarak gözlenmiştir.

(g) ve (i) karbon atomları en yukarı alanda rezonans olan karbon atomlarıdır. Bunun nedeni aril-azo grubunun meta konumunda bulunması ve etkili olmamasıdır. (g) karbon atomu (i) ye göre daha da yukarı alanda rezonans olmuştur. Çünkü (i) karbon atomunda orto konumunda bir tane $-\text{OH}$ grubu

bulunurken (g) karbon atomunda iki tane –OH grubu bulunmaktadır ve böylece değer daha yukarı alana kaymıştır.

(h) karbon atomu ise en aşağı alanda görülmüştür. Çünkü ipso konumunda –OH grubunu içermektedir –OH grubu 28.8 ppm kadar (h) karbon atomunu aşağı alana kaydirmiştir. Aynı zamanda da para konumunda aril-azo grubunu ve az da etkili olsa meta konumunda –OH grubunu içermektedir.

(a) karbon atomu (e) karbon atomuna göre daha aşağı alanda rezonans olmuştur. Bunun nedeni (e) karbon atomunun (a) karbon atomuna kıyasla orto konumunda ilave olarak –OH grubu içermesi ve bu grubun kimyasal kayma değerini yukarı alana kaydıracak şekilde etki göstermesidir. Böylece molekül 5 için yukarıda önerilen yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

6. MOLEKÜLLERİN TAUTOMERİK ÖZELLİKLERİ

6.1. Azo Boyar Maddelerinin Tautomerik Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi

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

Moleküllerin DMSO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CHCl_3 , benzen, ve sikloheksan çözücülerinde, saf çözücü, asidik ve bazik ortamda tautomerik özellikleri UV-Görünür Bölge Spektrofotometrik yöntem kullanılarak $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ve $45 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda incelendi. Isı ayarlamaları Sirkülatörlü Su Banyosu ile yapıldı. Her bir moleküle ait keto-amin tautomer yüzdeleri hesaplandı.

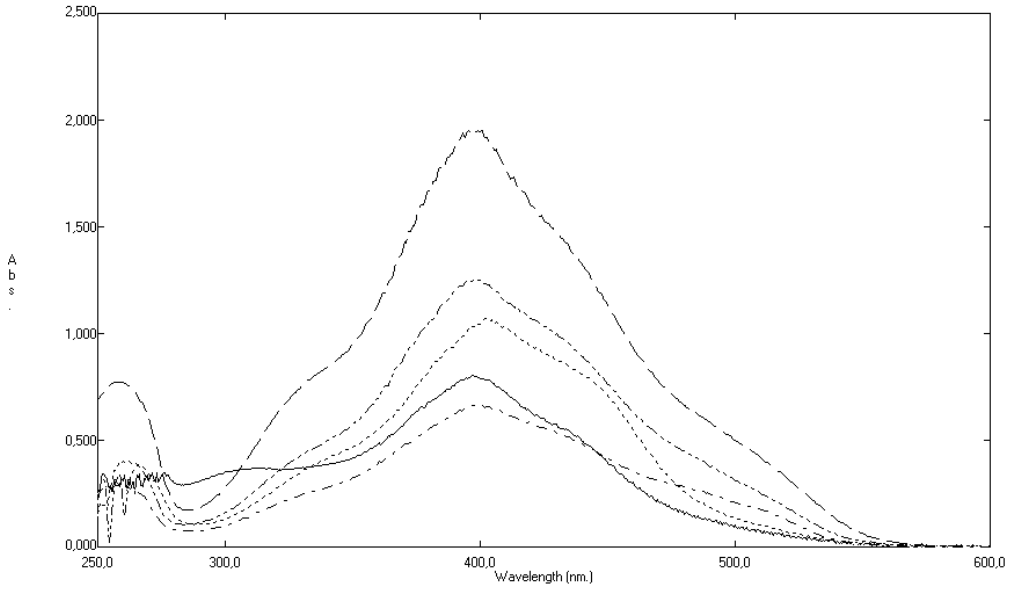
Saf çözücü, asidik ve bazik ortamda kaydedilen spektrumlardan λ_{max} değerlerine karşılık gelen absorpsiyonları okundu.

Keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonların, fenol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki şiddetli absorpsiyonlar ve keto-amin formuna ait absorpsiyonların toplamına oranlanmasıyla keto-amin yüzdeleri eşitlik 6.1'e göre hesaplandı. Formülü;

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

şeklinde gösterilebilir.

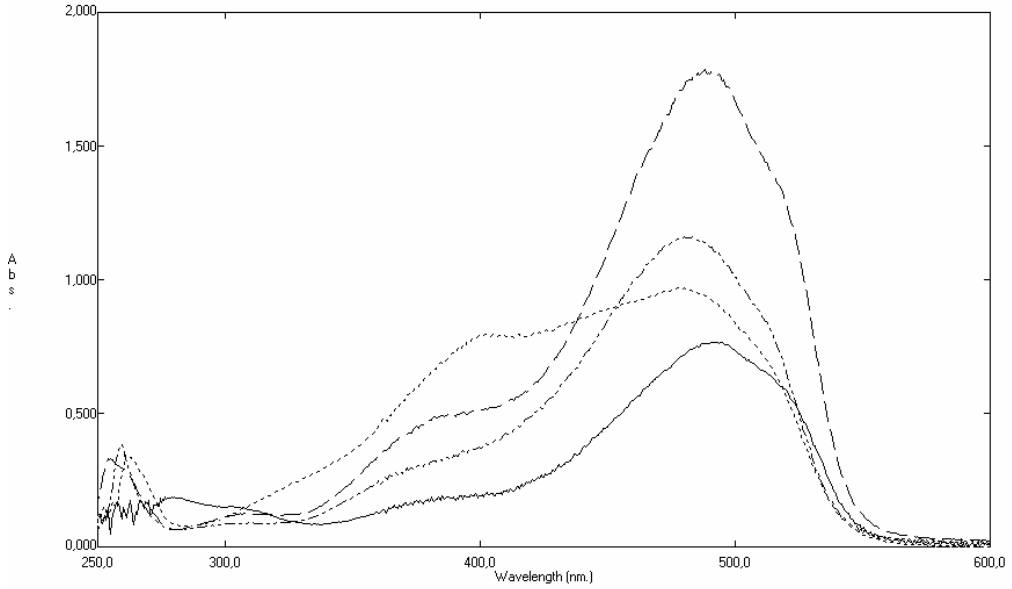
6.2. Molekül 1'in 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.1. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

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

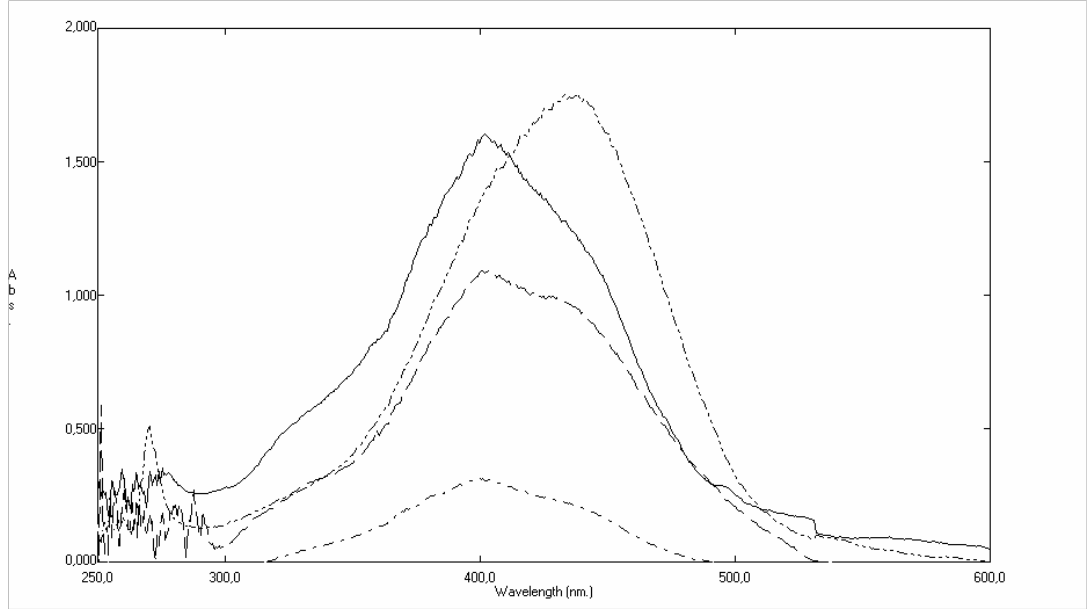
DMSO; etanol — · —, kloroform — — —, benzen ———
sikloheksan — . — .



Şekil 6.2. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.3. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

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

etanol — · · — , kloroform - - - - - , benzen ————— , siklohekzan - · - · -

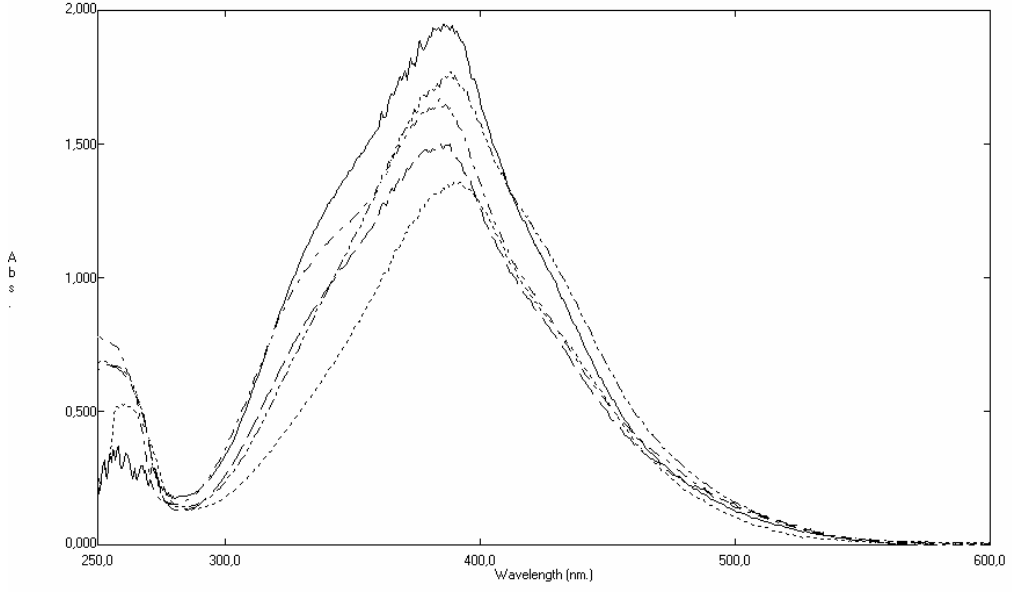
Çizelge 6.1. Molekül 1'in 25°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbands değerleri

Çözücü	$\lambda_{\max}$, nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	402 A=1,070-250 A=0,405	480 A=0,969-261 A=0,343	Ölçülemedi
EtOH	398 A=1,262-266 A=0,379 265 A=0,332	480 A=1,161-260 A=0,384	438 A=1,755-271 A=0,511
CHCl ₃	399 A=1,953-258 A=0,773	488 A=1,786-308 A=0,125 254 A=0,330	401 A=1,092
Benzen	397 A=2,595-314 A=0,370	491 A=0,766	402 A=1,606
Sikloheksan	400 A=0,667-259 A=0,289	Ölçülemedi	401 A=0,313

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	70
CHCl ₃	-	93	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

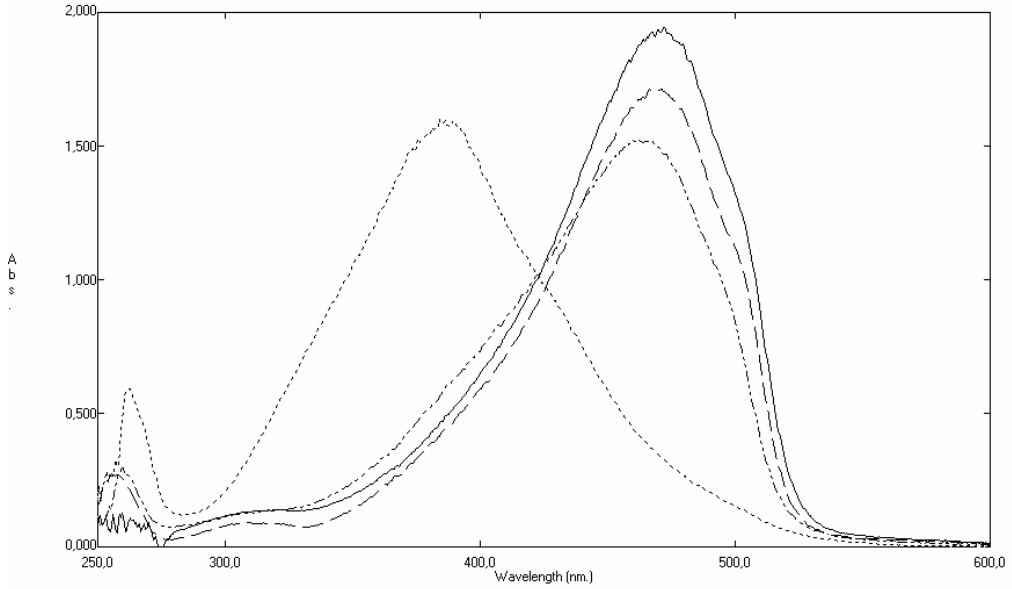
6.3. Molekül 2'nin 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.4. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

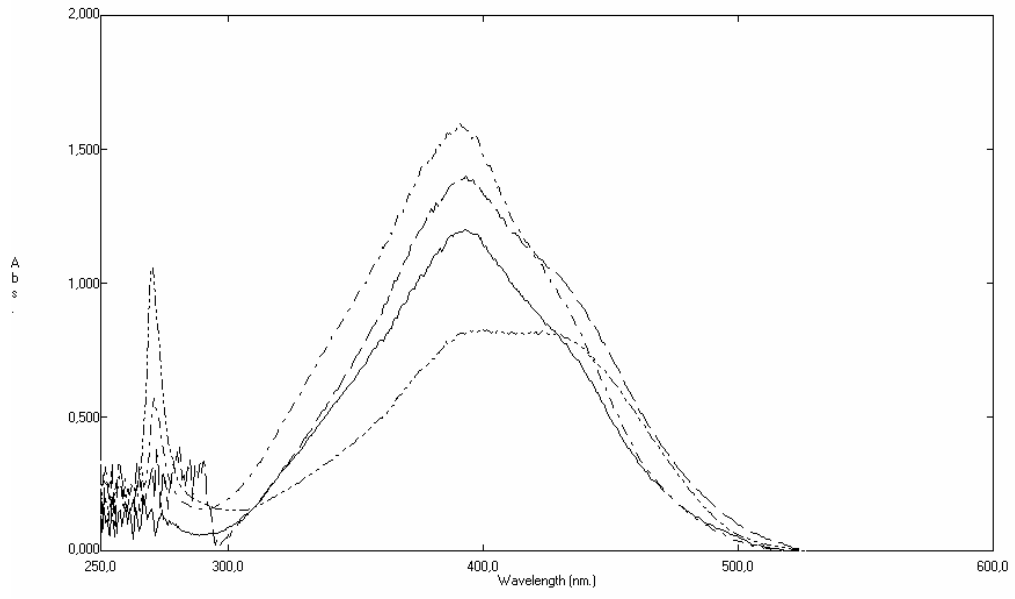
DMSO , etanol — · — , kloroform — — — , benzen ———
sikloheksan — . — .



Şekil 6.5. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.6. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

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

etanol — · · — , kloroform - - - - , benzen ——— , siklohekzan — · — ·

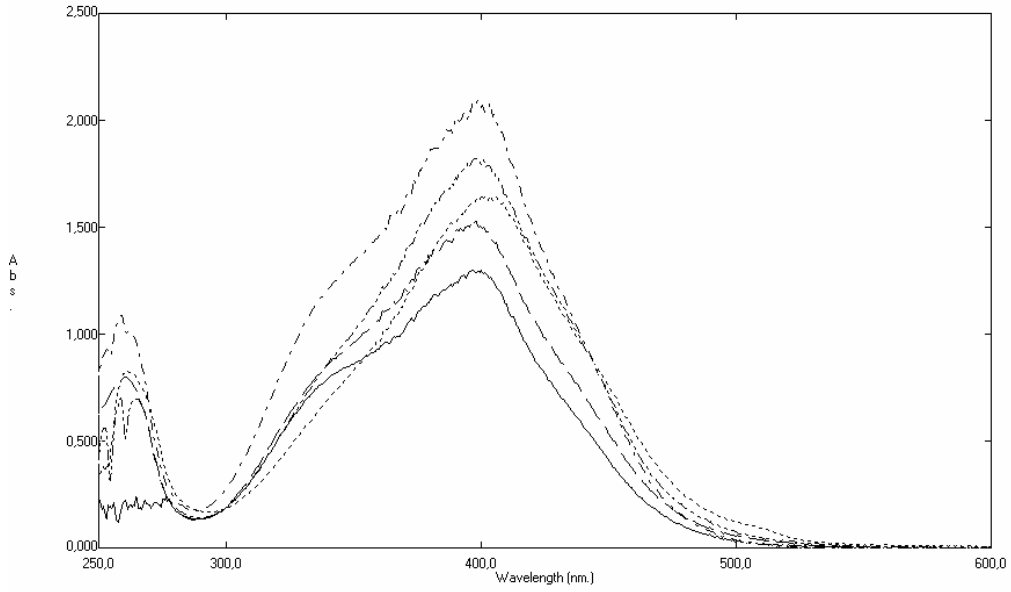
Çizelge 6.3. Molekül 2'nin 25°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	390 A=1,362-260 A=0,535	384 A=1,598-262 A=0,592	Ölçülemedi
EtOH	388 A=1,771-252 A=0,686	462 A=1,526-260 A=0,294	402 A=0,825-270 A=1,057
CHCl ₃	385 A=1,502-254 A=0,673	472 A=1,714-309 A=0,091 258 A=0,270	393 A=1,400
Benzen	386 A=1,948	472 A=1,943-321 A=0,140	393 A=1,202
Sikloheksan	384 A=1,668-251 A=0,781	Ölçülemedi	391 A=1,599

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

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

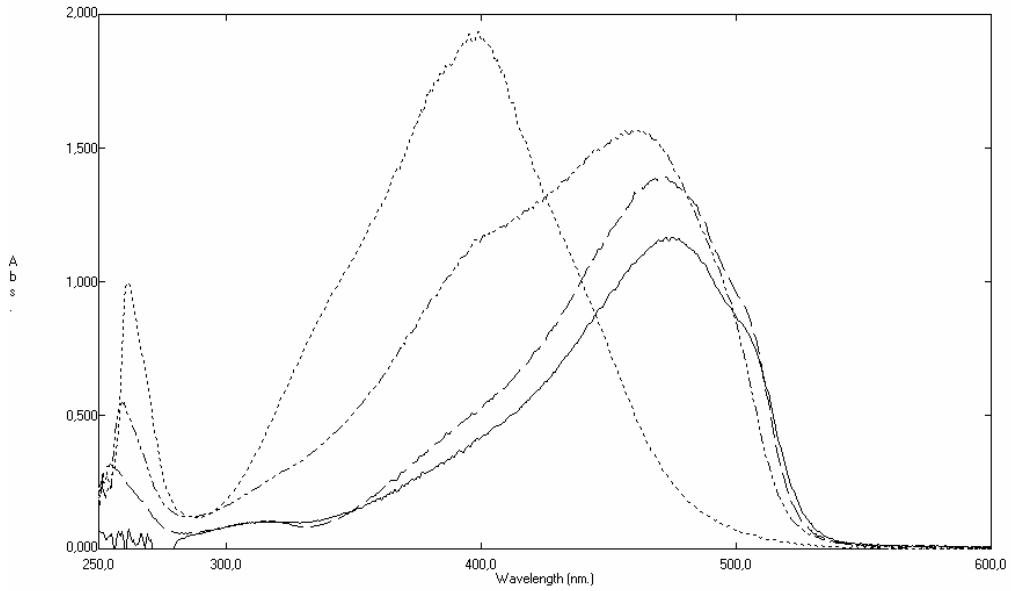
6.4. Molekül 3'ün 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.7. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

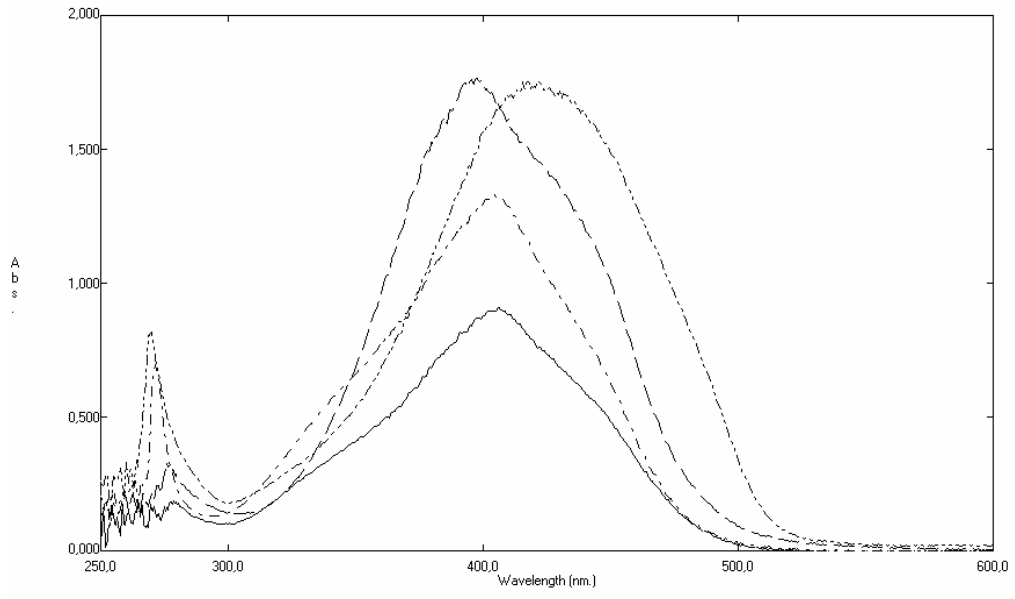
DMSO , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan _ _ _ .



Şekil 6.8. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.9. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

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

etanol — · · — , kloroform — — — — , benzen ———, siklohekzan — · — ·

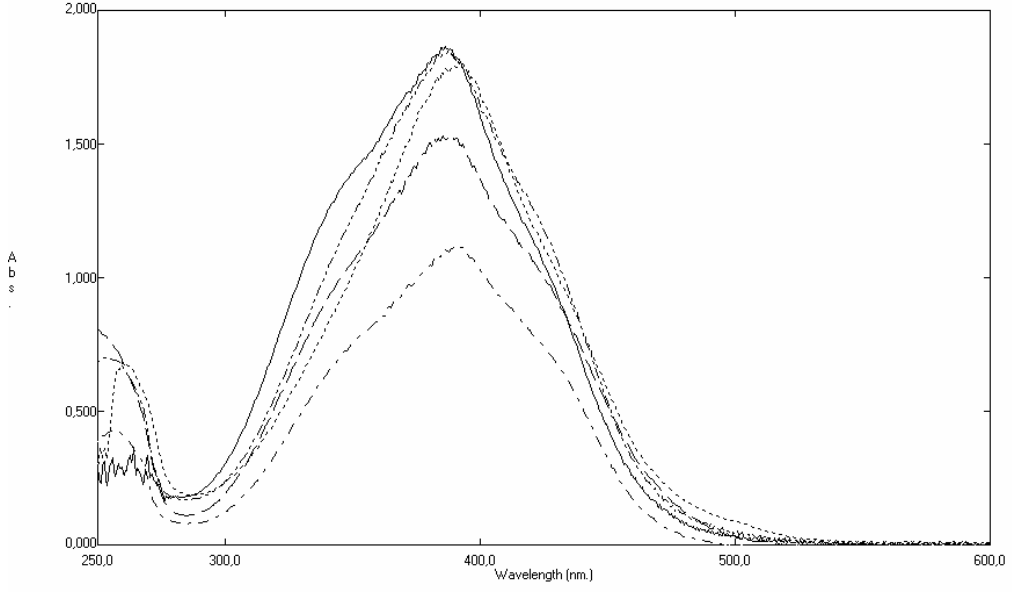
Çizelge 6.5. Molekül 3'ün 25°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	400 A=1,650-262 A=0,824	399 A=1,936-262 A=0,997	Ölçülemedi
EtOH	398 A=1,821-264 A=0,697	462 A=1,567-260 A=0,547	418 A=1,762-270 A=0,819
CHCl ₃	398 A=1,529-261 A=0,799	471 A=1,393-315 A=0,103 255 A=0,317	398 A=1,765-276 A=0,330
Benzen	397 A=1,301	475 A=1,167-318 A=0,102	407 A=0,911
Sikloheksan	399 A=2,093-259 A=1,086	Ölçülemedi	406 A=1,332-272 A=0,694

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

Çözücü	%Tautomer		
Nötr Ortam	Asidik Ortam		
Bazik Ortam			
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	68
CHCl ₃	-	93	-
Benzen	-	92	-
Sikloheksan	-	-	66

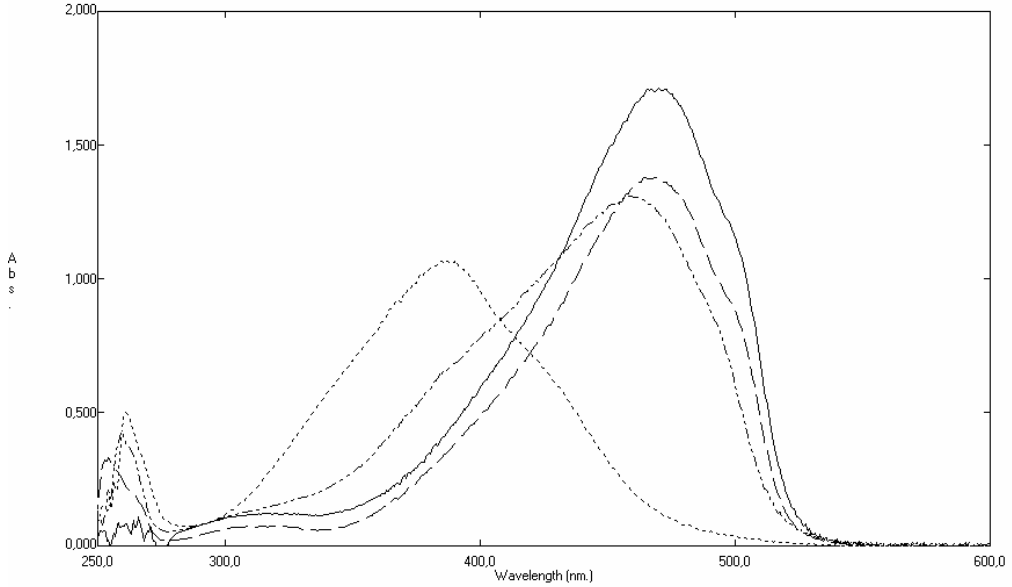
6.5. Molekül 4'ün 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.10. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

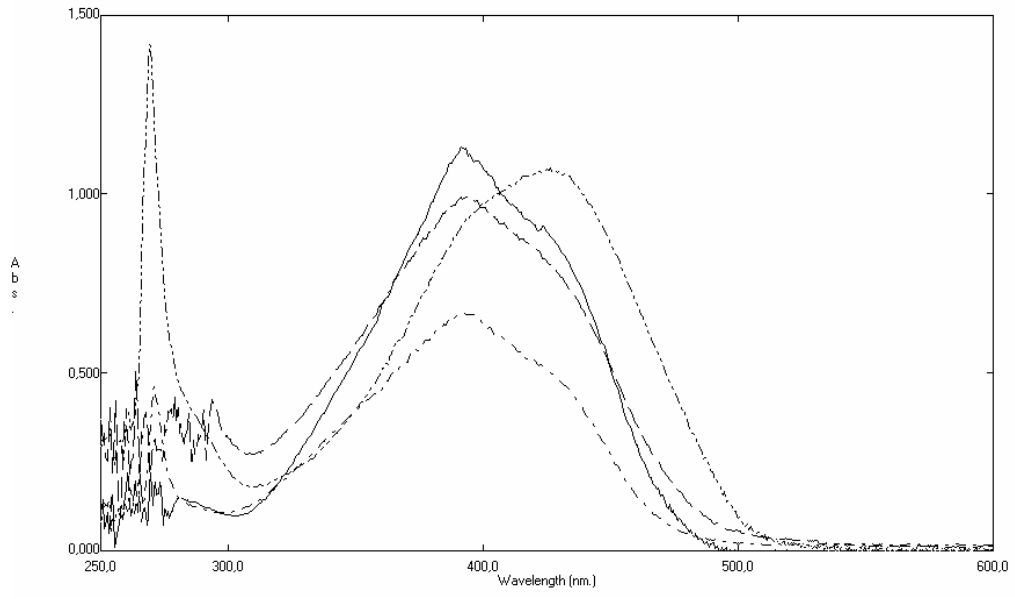
DMSO..... , etanol — . . — , kloroform - - - - - , benzen _____
sikloheksan — . . — .



Şekil 6.11. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.12. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

$$C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$$

etanol _ _ _ _ , kloroform _ _ _ _ , benzen _ _ _ _ , sikloheksan _ _ _ _ .

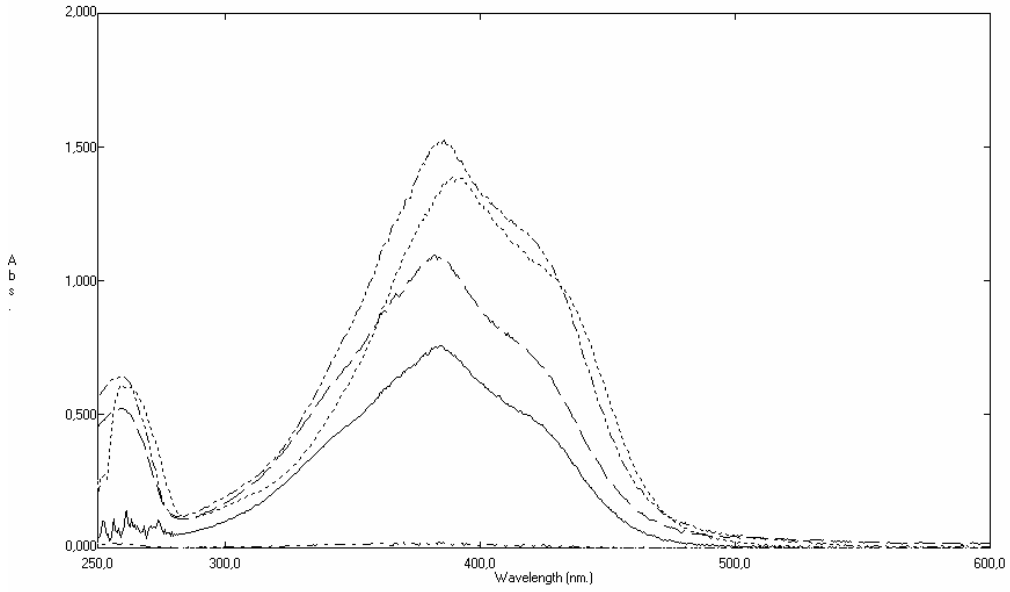
Çizelge 6.7. Molekül 4'ün 25°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

λ , nm			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	392 A=1,807-260 A=0,684	387 A=1,071-261 A=0,499	Ölçülemedi
EtOH	388 A=1,854-253 A=0,698	459 A=1,310-259 A=0,424	427 A=1,072-270 A=1,419
CHCl ₃	389 A=1,534	470 A=1,382-322 A=0,074 254 A=0,329	395 A=0,994
Benzen	387 A=1,866	470 A=1,713-324 A=0,121	392 A=1,131
Sikloheksan	393 A=1,114-256 A=0,428	Ölçülemedi	393 A=0,664-271 A=0,460

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

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

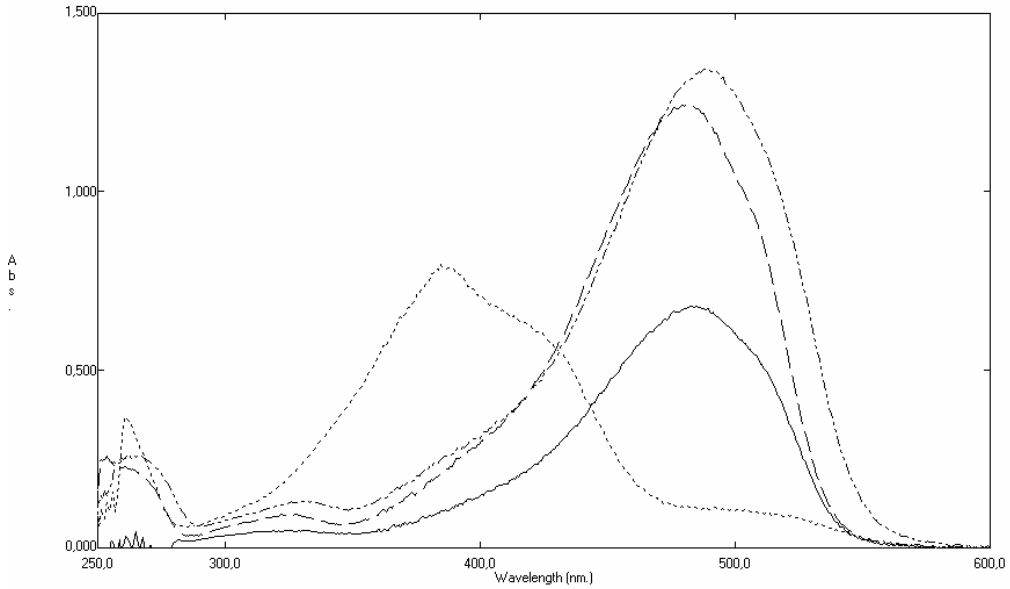
6.6. Molekül 5'in 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.13. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

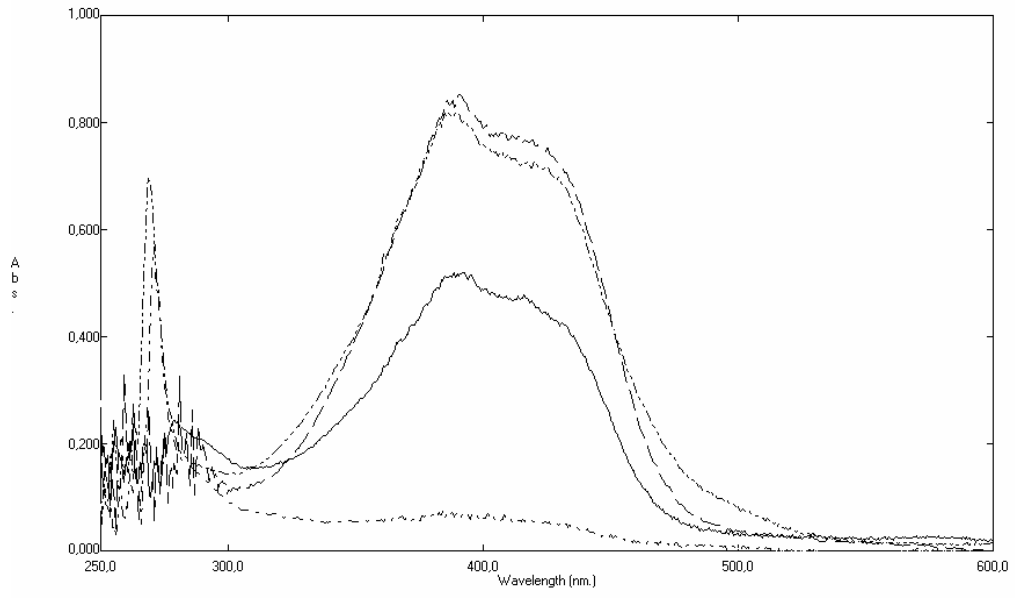
DMSO..... , etanol — . . — , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan — . . .



Şekil 6.14. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.15. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

$$C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$$

etanol _ _ _ _ , kloroform _ _ _ _ , benzen _ _ _ _ , sikloheksan _ _ _ _ .

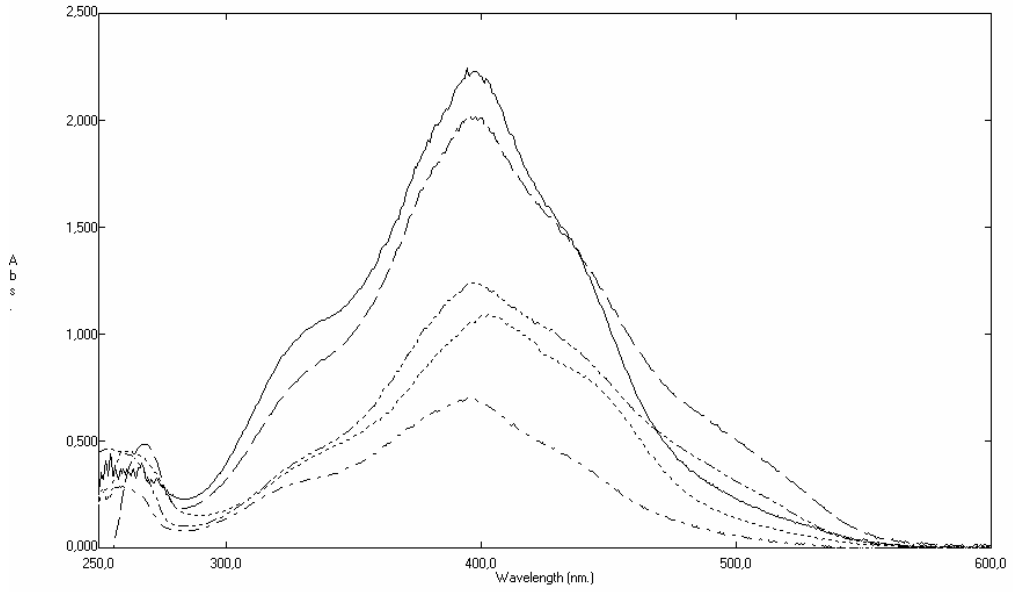
Çizelge 6.9. Molekül 5'in 25°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbands değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	389 A=1,386-260 A=0,610	385 A=0,794-261 A=0,368	Ölçülemedi
EtOH	386 A=1,524-260 A=0,642	489 A=1,348-332 A=0,131 262 A=0,258	421 A=0,727-270 A=0,697
CHCl ₃	382 A=1,095-260 A=0,521	481 A=1,245-328 A=0,093 254 A=0,257	412 A=0,775-391 A=0,852
Benzen	385 A=0,756	483 A=0,678-326 A=0,050	393 A=0,519
Sikloheksan	378 A=0,028-261 A=0,018	Ölçülemedi	384 A=0,074-271 A=0,567

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	91	51
CHCl ₃	-	93	-
Benzen	-	93	-
Sikloheksan	-	-	-

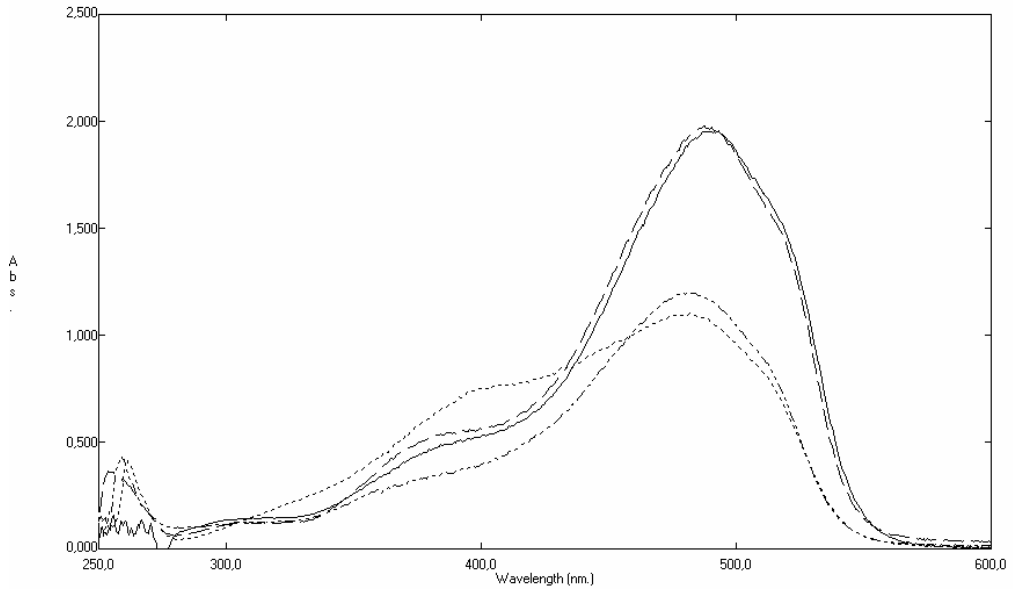
6.7. Molekül 1'in 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.16. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

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

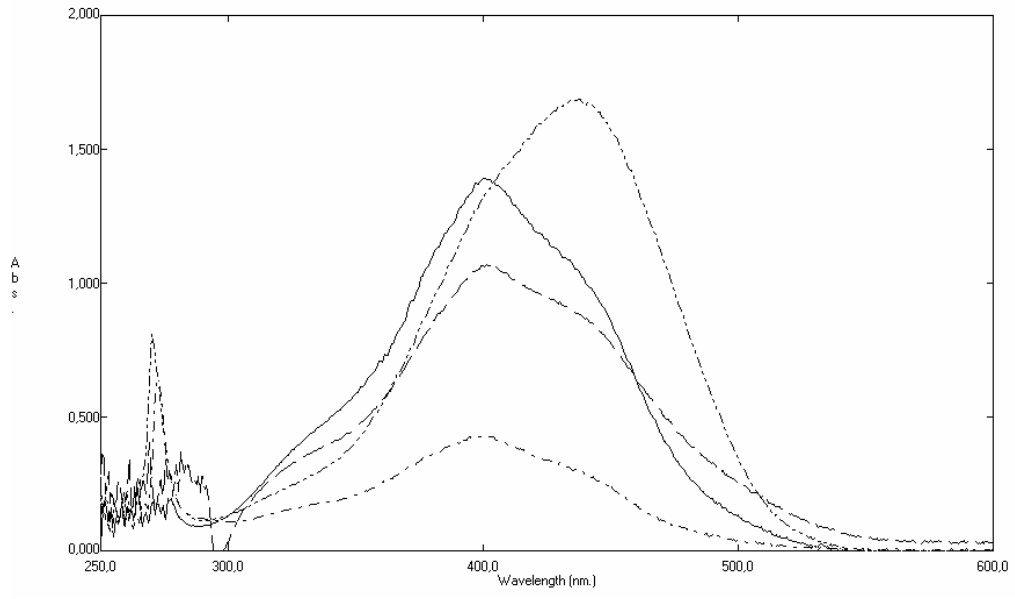
DMSO..... , etanol — · — , kloroform — — — — , benzen ———
sikloheksan _ _ _ _ .



Şekil 6.17. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.18. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

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

etanol , kloroform , benzen , sikloheksan .

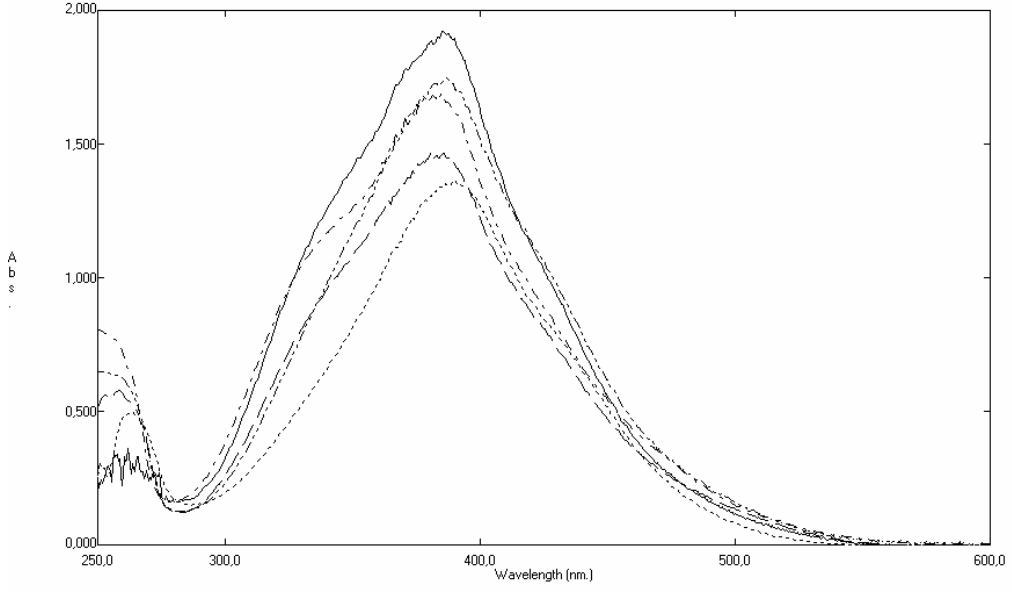
Çizelge 6.11. Molekül 1'in 35°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	$\lambda_{\max}$, nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	403 A=1,095-260 A=0,458	482 A=1,101-261 A=0,418	Ölçülemedi
EtOH	397 A=1,237	481 A=1,196-259 A=0,431	438 A=1,688-270 A=0,809
CHCl ₃	395 A=2,025-268 A=0,485	488 A=1,979-254 A=0,362	402 A=1,067
Benzen	398 A=2,229	493 A=1,955	401 A=1,392
Sikloheksan	395 A=0,701-260 A=0,287	Ölçülemedi	400 A=0,435-272 A=0,632

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

Çözücü	% Keto-amintautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	68
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	41

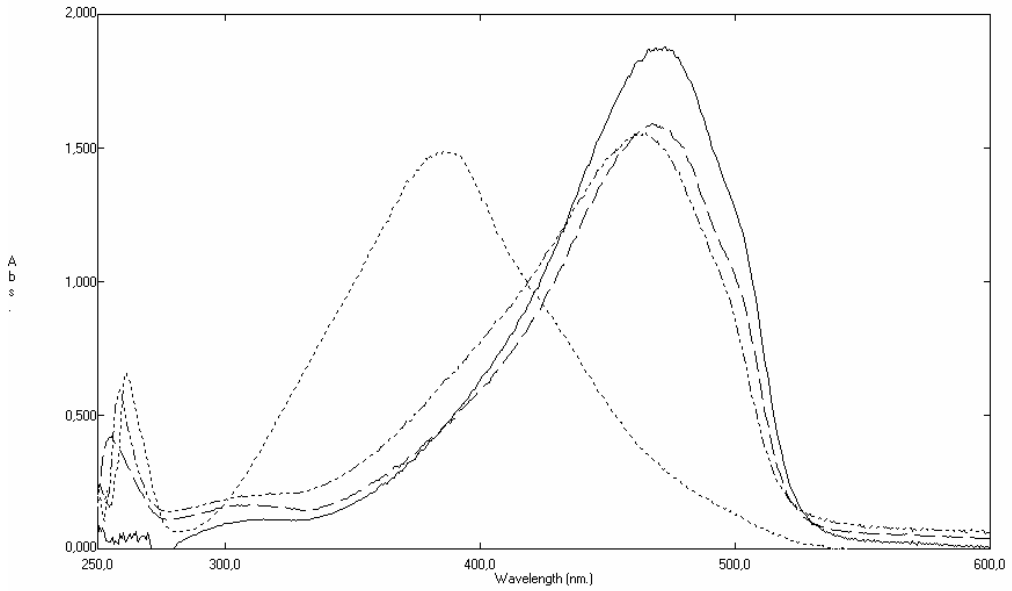
6.8. Molekül 2'nin 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.19. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

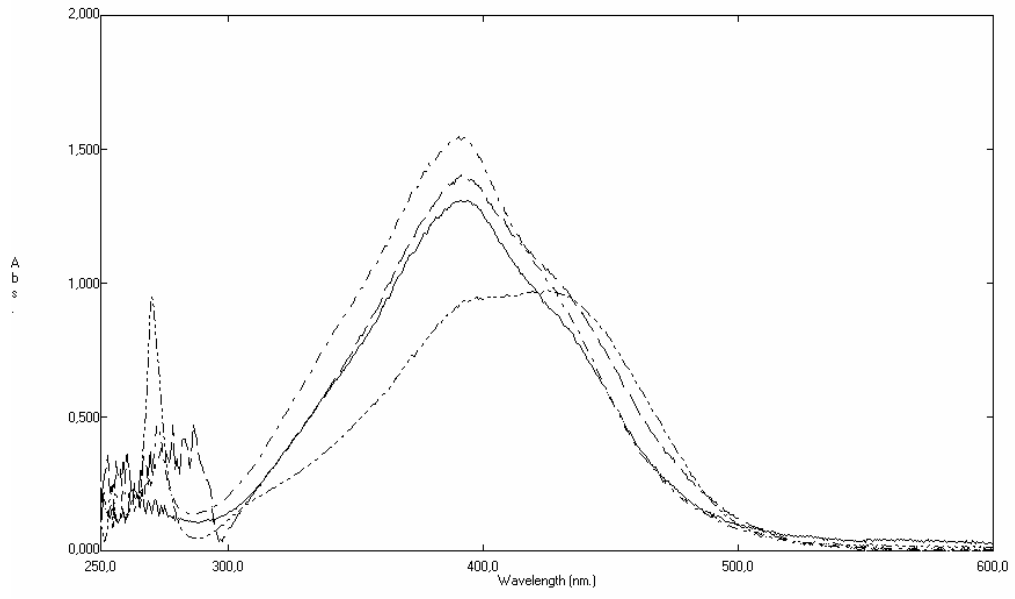
DMSO..... , etanol — · — , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan — · — ·



Şekil 6.20. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.21. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

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

etanol _ _ _ _ , kloroform _ _ _ _ , benzen _ _ _ _ , sikloheksan _ _ _ _ .

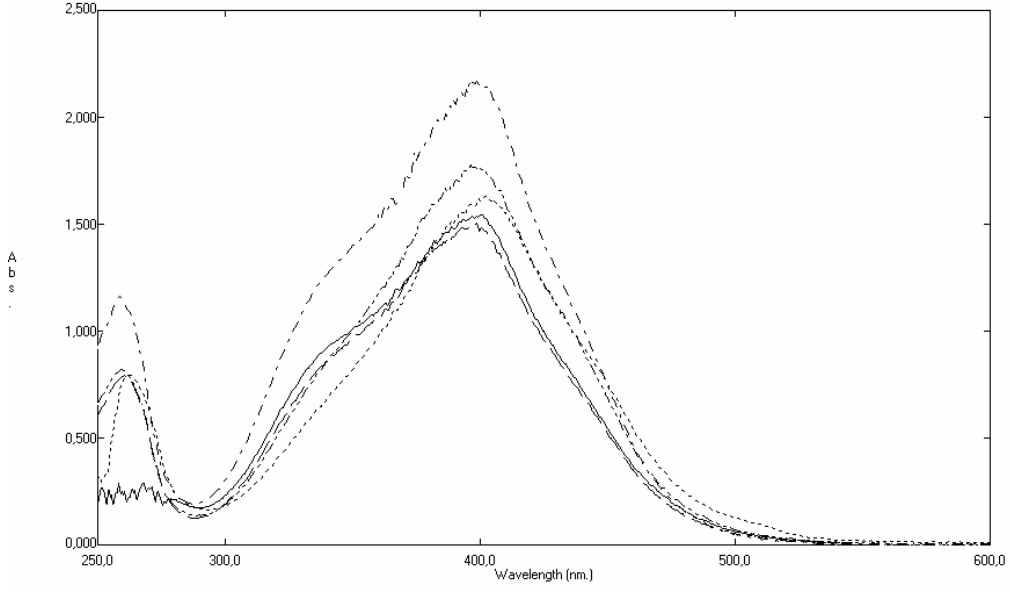
Çizelge 6.13. Molekül 2'nin 35° de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	390 A=1,365-264 A=0,495	386 A=1,487-261 A=0,658	Ölçülemedi
EtOH	387 A=1,749-251 A=0,650	465 A=1,555-259 A=0,596	426 A=0,973-270 A=0,946
CHCl ₃	386 A=1,466-259 A=0,578	468 A=1,591-309 A=0,164 256 A=0,420	392 A=1,403
Benzen	385 A=1,921	473 A=1,876-315 A=0,112	392 A=1,310
Sikloheksan	385 A=1,693-250 A=0,806	Ölçülemedi	391 A=1,546-272 A=0,466

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	51
CHCl ₃	-	91	-
Benzen	-	94	-
Sikloheksan	-	-	-

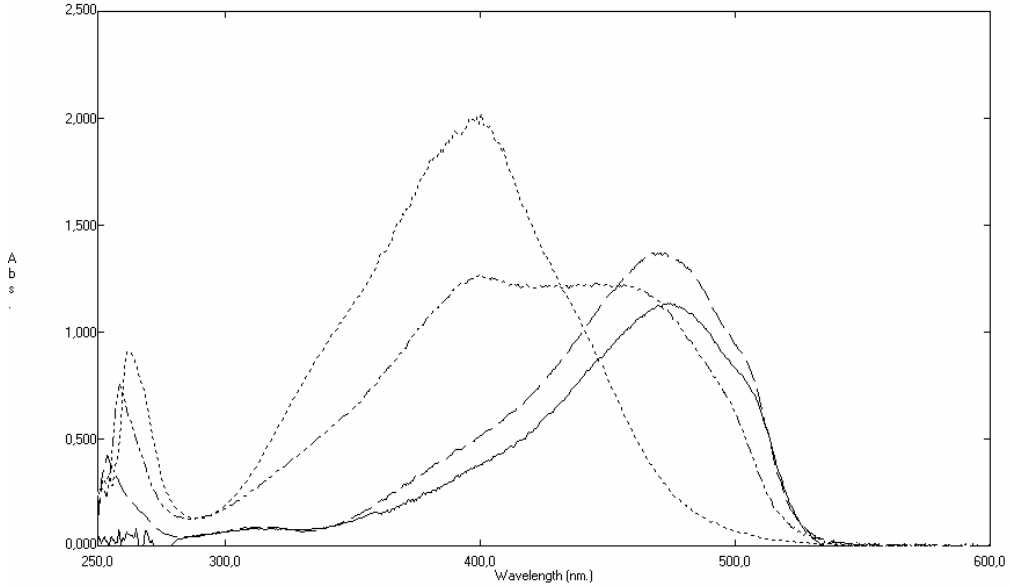
6.9. Molekül 3'ün 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.22. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

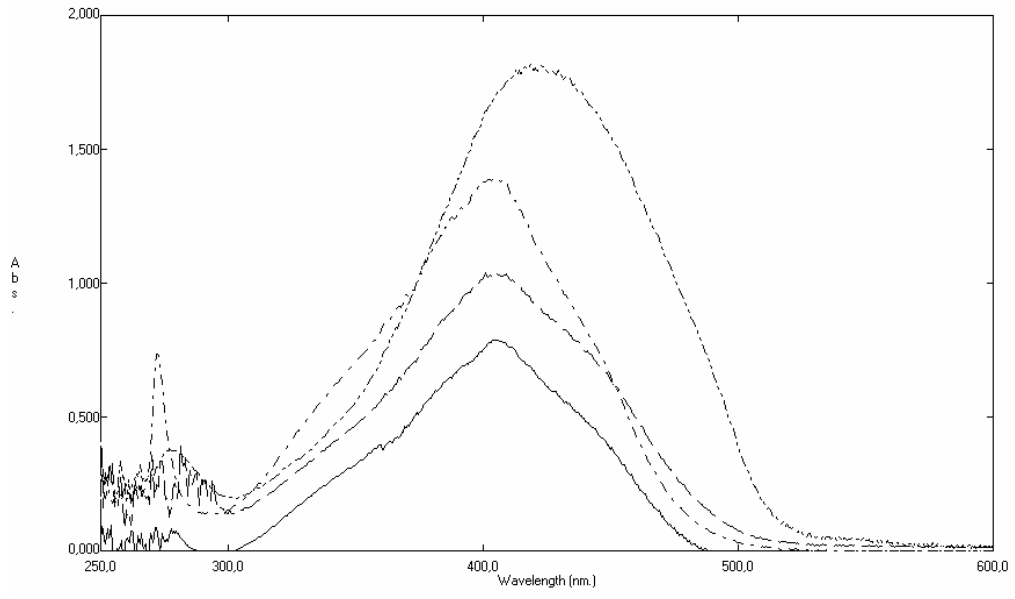
DMSO , etanol — . . — , kloroform _ _ _ _ _ , benzen _____
sikloheksan _ . . _ .



Şekil 6.23. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

DMSO..... , etanol — . . — , kloroform _ _ _ _ _ , benzen _____



Şekil 6.24. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

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

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

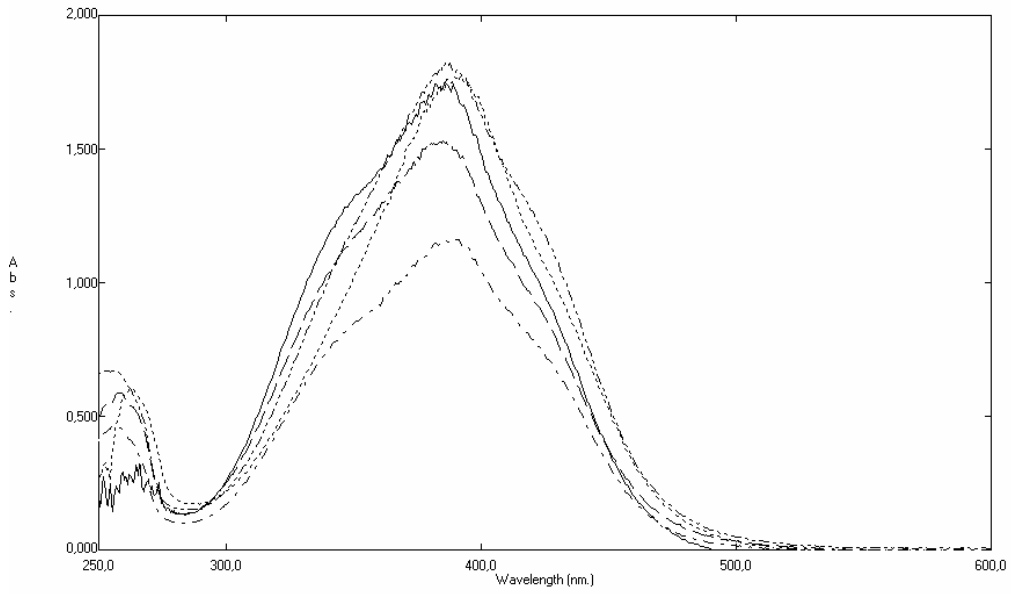
Çizelge 6.15. Molekül 3'ün 35°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	403 A=1,632-263 A=0,794	401 A=2,020-262 A=0,912	Ölçülemedi
EtOH	397 A=1,779-260 A=0,819	445 A=1,227-259 A=0,754	419 A=1,819-277 A=0,376
CHCl ₃	399 A=1,507-261 A=0,791	468 A=1,372-314 A=0,089 254 A=0,426	409 A=1,033
Benzen	401 A=1,545	474 A=1,135-311 A=0,081	406 A=0,787
Sikloheksan	396 A=2,180-259 A=1,160	Ölçülemedi	405 A=1,396-272 A=0,735

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	83
CHCl ₃	-	94	-
Benzen	-	93	-
Sikloheksan	-	-	66

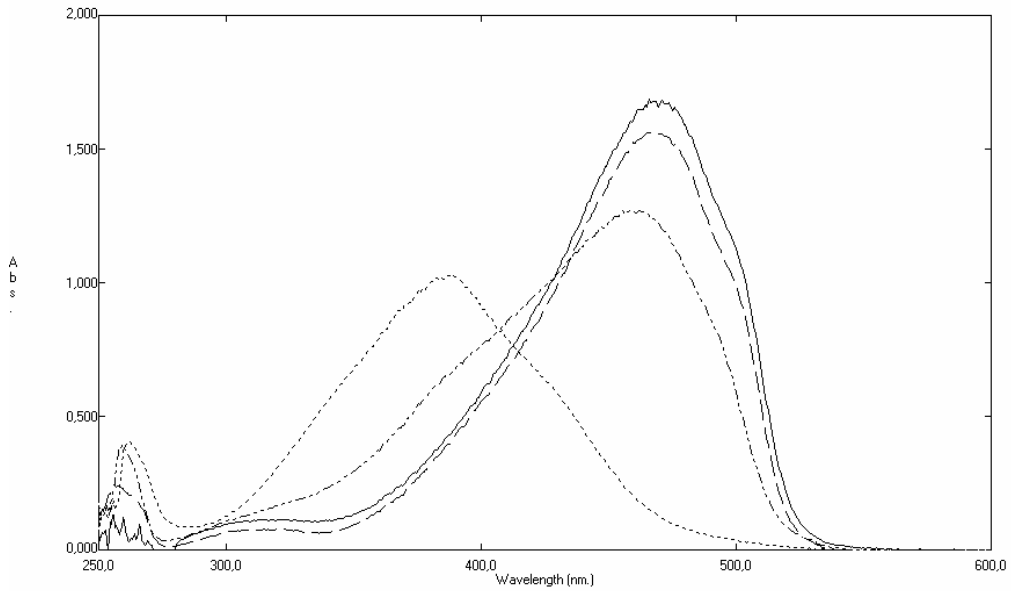
6.10. Molekül 4'ün 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.25. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

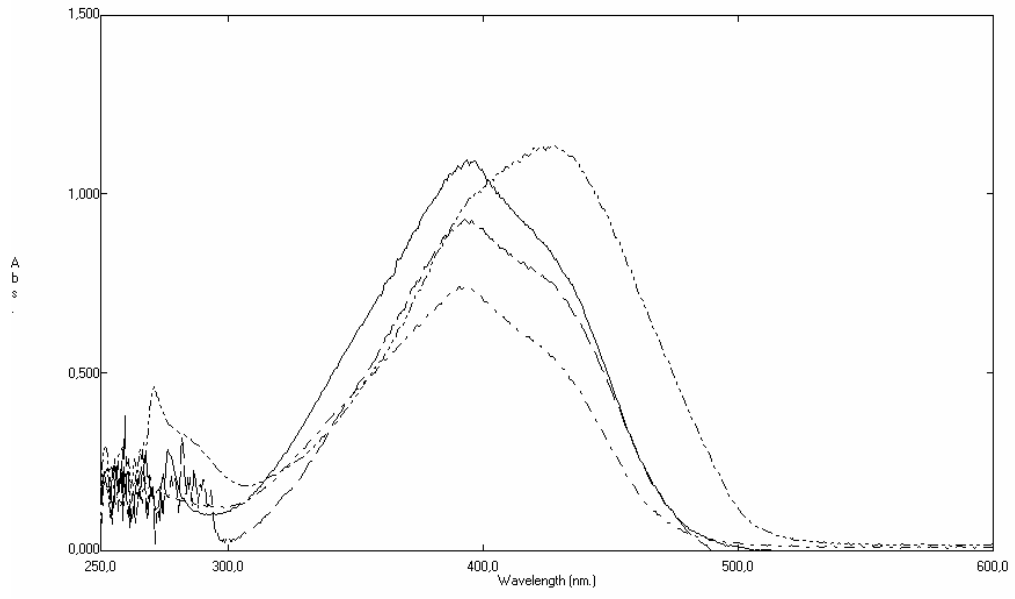
DMSO..... , etanol — . . — , kloroform - - - - , benzen ———
siklohekzan — . — .



Şekil 6.26. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.27. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

$$C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$$

etanol _ _ _ _ , kloroform _ _ _ _ , benzen _ _ _ _ , sikloheksan _ _ _ _ .

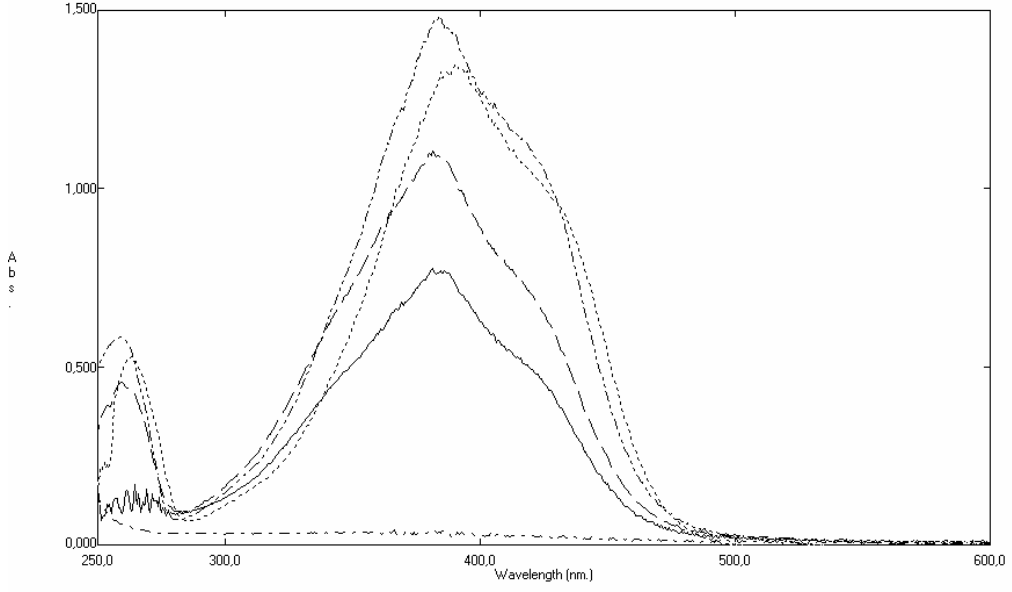
Çizelge 6.17. Molekül 4'ün 35°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	392 A=1,774-263 A=0,605	387 A=1,027-262 A=0,406	Ölçülemedi
EtOH	388 A=1,822-254 A=0,672	459 A=1,271-260 A=0,394	428 A=1,136-271 A=0,461
CHCl ₃	385 A=1,529-259 A=0,588	468 A=1,565-320 A=0,078 257 A=0,242	393 A=0,928
Benzen	386 A=1,750	466 A=1,685-315 A=0,115	394 A=1,096
Sikloheksan	389 A=1,165-257 A=0,461	Ölçülemedi	391 A=0,741

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	71
CHCl ₃	-	95	-
Benzen	-	94	-
Sikloheksan	-	-	-

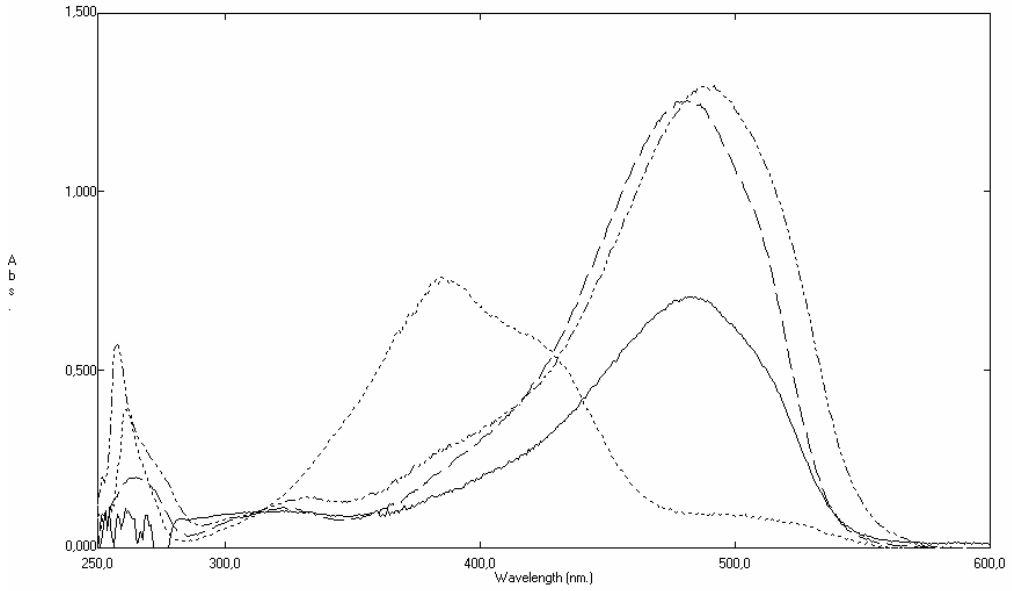
6.11. Molekül 5'in 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.28. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

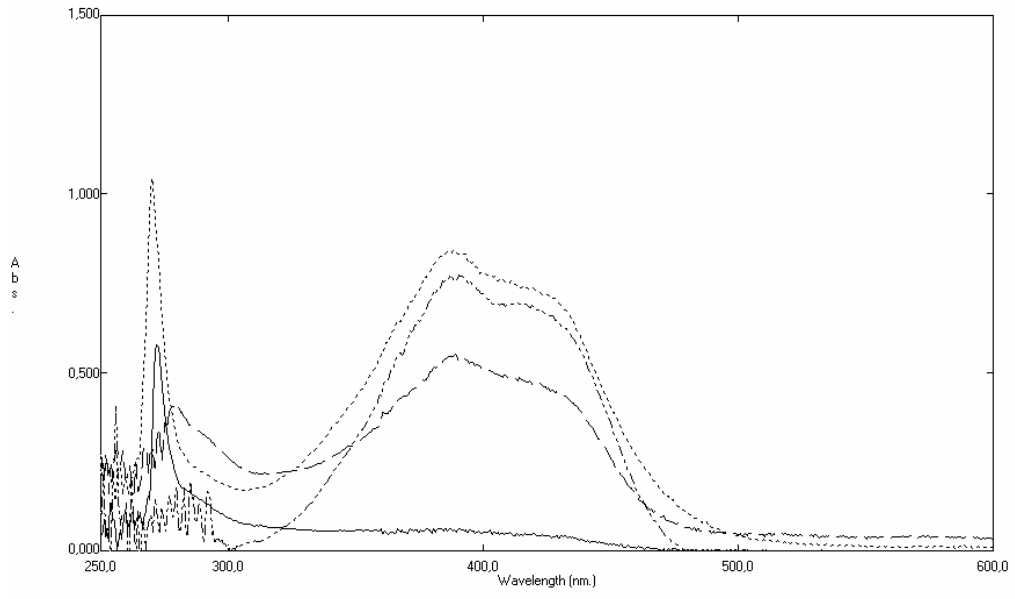
DMSO , etanol — · — , kloroform — — — — , benzen ———
sikloheksan — . — .



Şekil 6.29. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.30. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

$$C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$$

etanol _ _ _ _ , kloroform _ _ _ _ , benzen _ _ _ _ , sikloheksan _ _ _ _ .

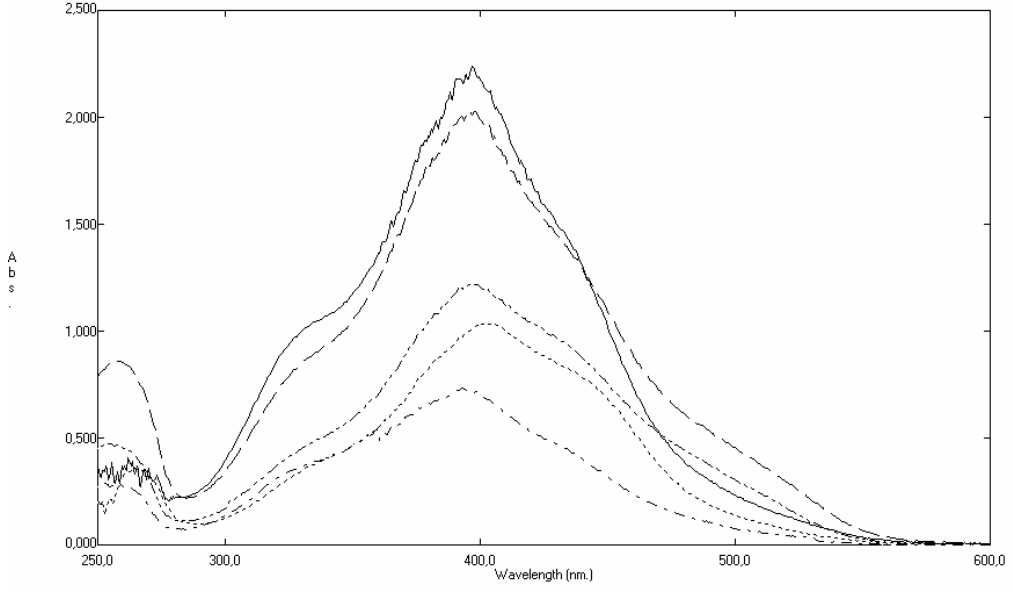
Çizelge 6.19. Molekül 5'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	391 A=1,350-263 A=0,528	385 A=0,761-261 A=0,389	Ölçülemedi
EtOH	384 A=1,484-259 A=0,582	492 A=1,297-335 A=0,142 258 A=0,569	416 A=0,743-270 A=1,043
CHCl ₃	382 A=1,105-260 A=0,457	482 A=1,257-323 A=0,113	509 A=0,021-432 A=0,674
Benzen	385 A=0,770	483 A=0,706-324 A=0,104	391 A=0,772
Sikloheksan	385 A=0,040-312 A=0,034	Ölçülemedi	391 A=0,044-272 A=0,576

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	BazikOrtam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	90	42
CHCl ₃	-	92	-
Benzen	-	87	53
Sikloheksan	-	-	-

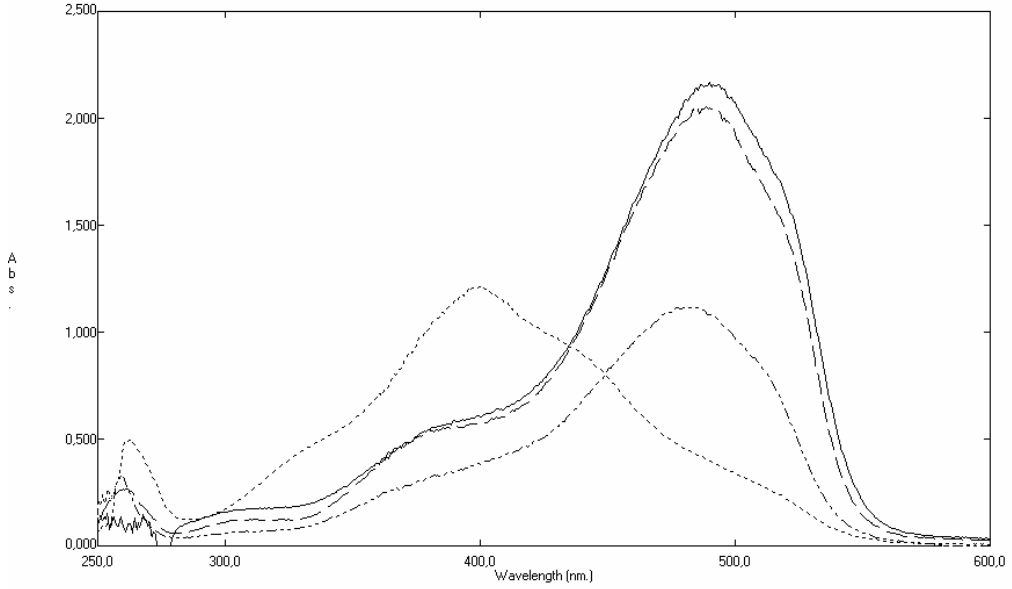
6.12. Molekül 1'in 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.31. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

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

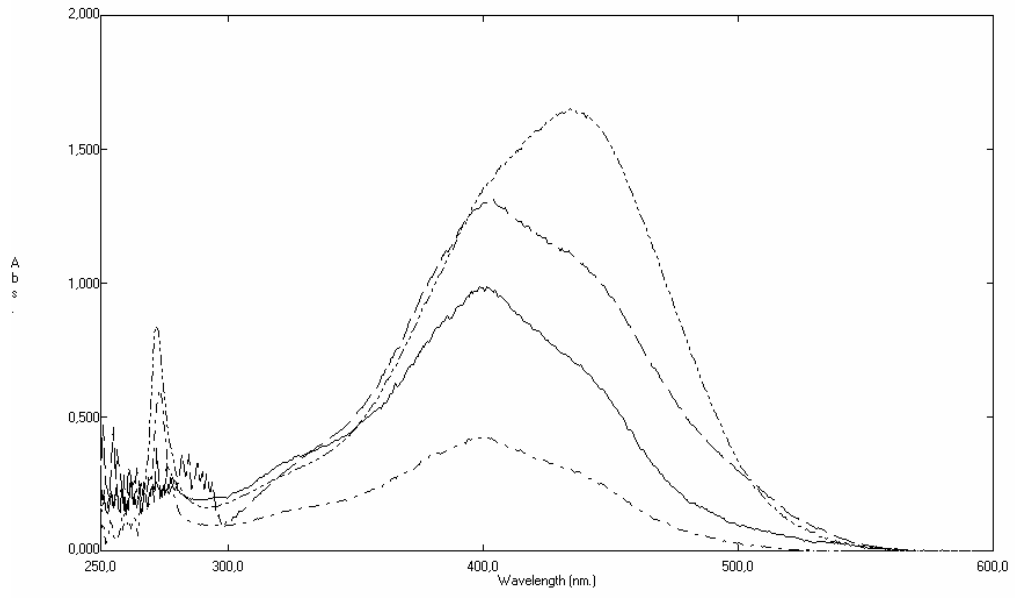
DMSO..... , etanol — . . — , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan — . . — .



Şekil 6.32. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.33. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

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

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

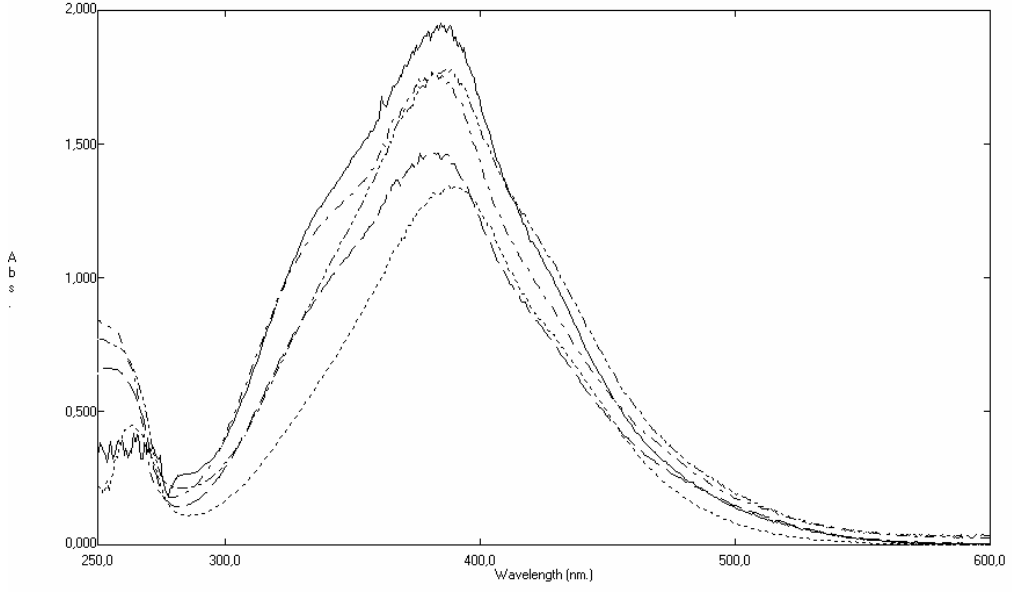
Çizelge 6.21 Molekül 1'in 45°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	$\lambda_{\max}$, nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	400 A=1,036-264 A=0,358	402 A=1,212-261 A=0,495	Ölçülemedi
EtOH	399 A=1,219-253 A=0,474	481 A=1,122-260 A=0,333	434 A=1,652-272 A=0,841
CHCl ₃	398 A=2,029-257 A=0,860	489 A=2,057-323 A=0,125 260 A=0,269	404 A=1,312
Benzen	396 A=1,485	490 A=2,167-268 A=0,145	399 A=0,987
Sikloheksan	393 A=0,733-260 A=0,286	Ölçülemedi	396 A=0,424-273 A=0,604

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	66
CHCl ₃	-	94	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

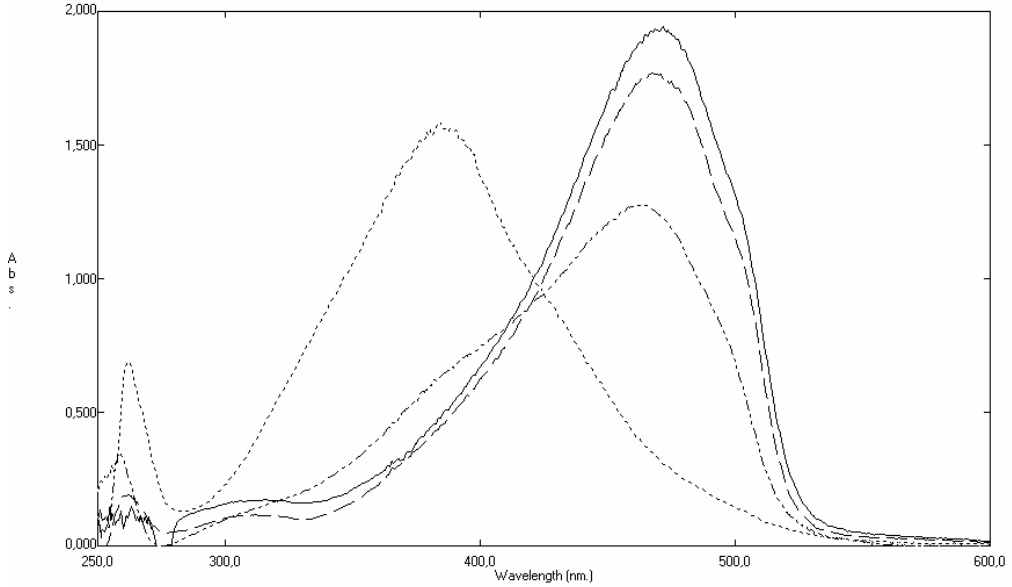
6.13. Molekül 2'nin 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.34. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

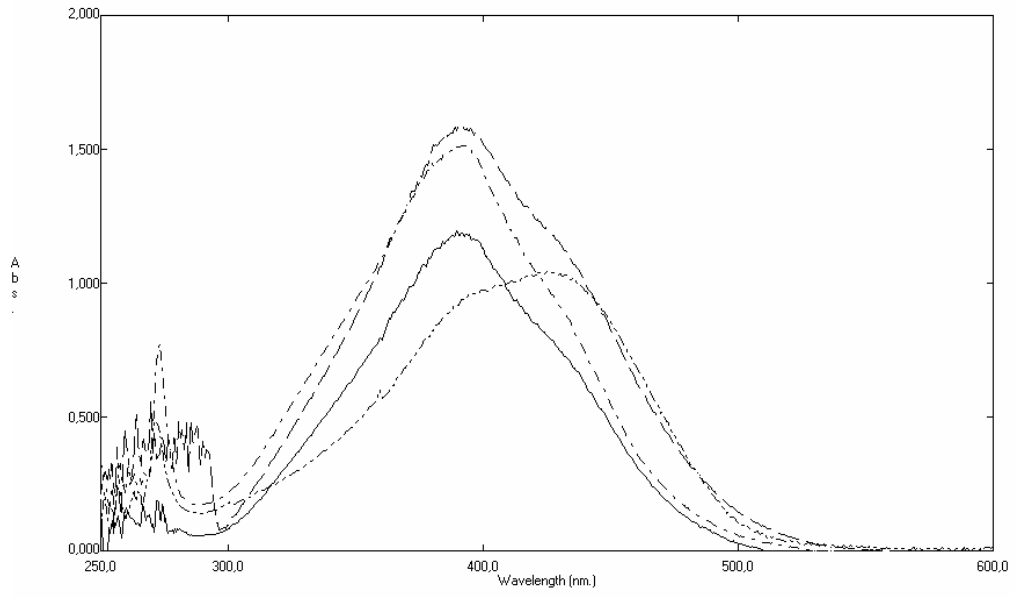
DMSO..... , etanol — . . — , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan — . — .



Şekil 6.35. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.36. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

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

etanol _ _ _ _ , kloroform _ _ _ _ , benzen _ _ _ _ , sikloheksan _ _ _ _ .

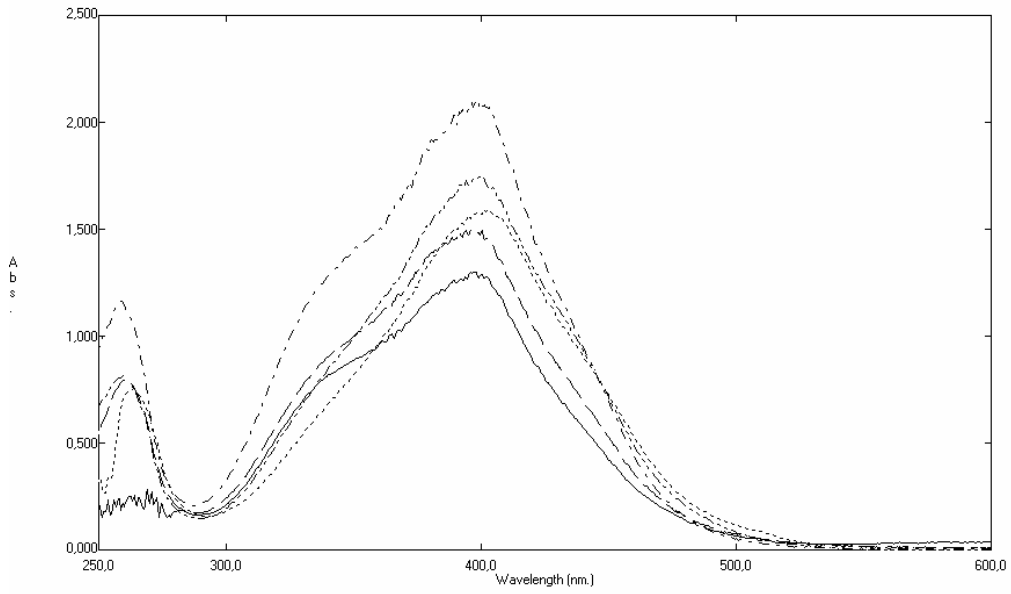
Çizelge 6.23. Molekül 2'nin 45°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	388 A=1,344-264 A=0,448	385 A=1,581-263 A=0,688	Ölçülemedi
EtOH	387 A=1,779-251 A=0,769	463 A=1,278-258 A=0,347	425 A=1,043-272 A=0,488
CHCl ₃	387 A=1,462-254 A=0,663	468 A=1,769-315 A=0,115	392 A=1,596
Benzen	385 A=1,953	472 A=1,945-316 A=0,174	390 A=1,196
Sikloheksan	383 A=1,775-251 A=0,839	Ölçülemedi	389 A=1,516-273 A=0,772

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	68
CHCl ₃	-	94	-
Benzen	-	92	-
Sikloheksan	-	-	-

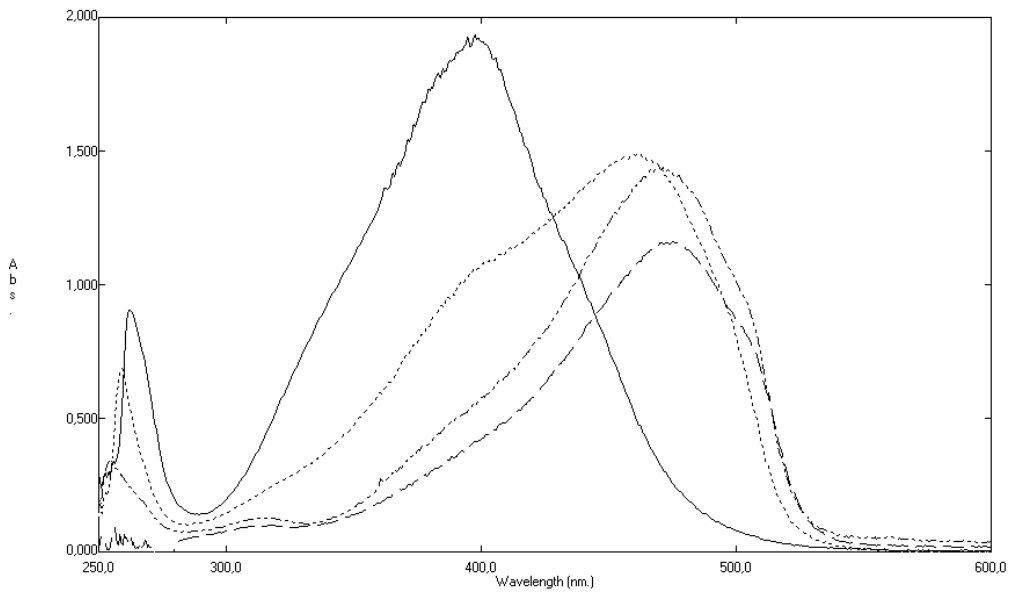
6.14. Molekül 3'ün 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.37. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

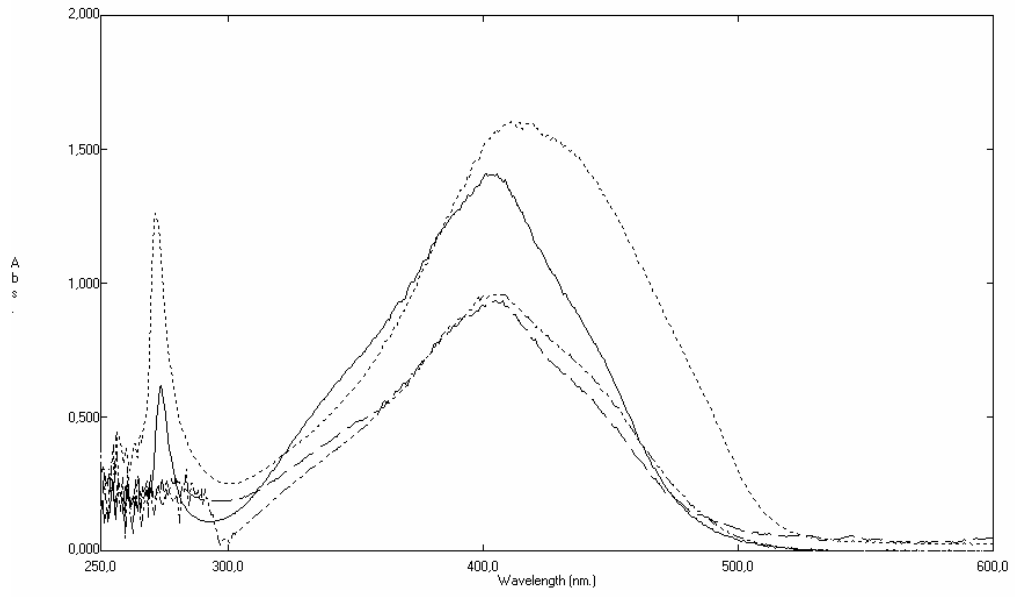
DMSO , etanol - . . - , kloroform - - - - , benzen _____
sikloheksan - - - .



Şekil 6.38. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

DMSO..... , etanol- . . - , kloroform - - - - , benzen_____



Şekil 6.39. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

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

etanol — . . — , kloroform — , benzen ———, sikloheksan — . . — .

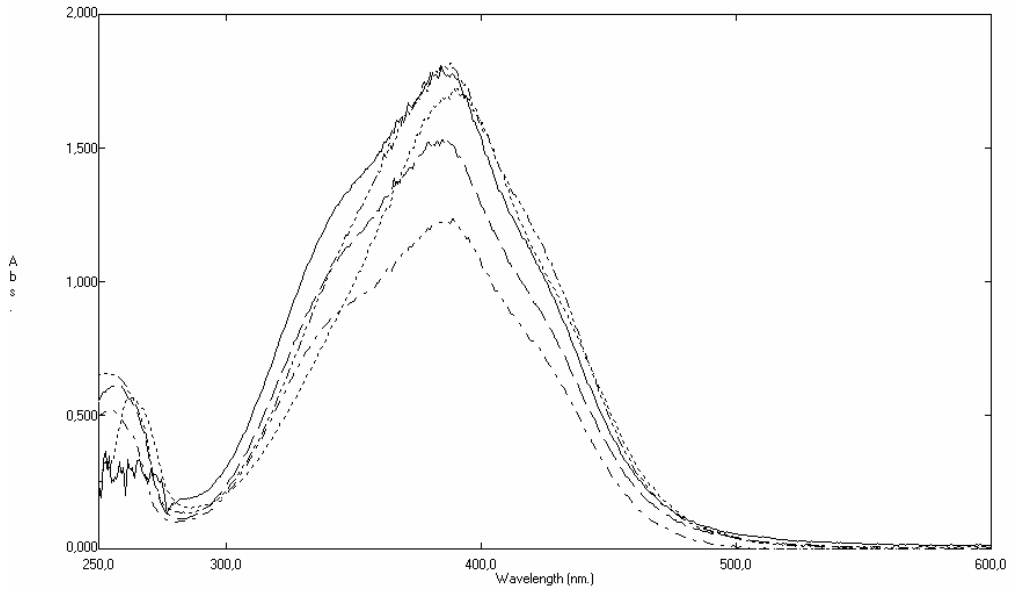
Çizelge 6.25. Molekül 3'ün 45°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	403 A=1,592-264 A=0,752	398 A=1,936-262 A=0,903	Ölçülemedi
EtOH	401 A=1,748-260 A=0,814	462 A=1,490-259 A=0,687	418 A=1,598-272 A=1,260
CHCl ₃	397 A=1,506-261 A=0,799	470 A=1,447-313 A=0,126 255 A=0,346	407 A=0,959
Benzen	398 A=1,301-281 A=0,283	476 A=1,161-318 A=0,100	405 A=0,936
Sikloheksan	400 A=2,097-259 A=1,162	Ölçülemedi	401 A=1,411-274 A=0,616

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	56
CHCl ₃	-	92	-
Benzen	-	92	-
Sikloheksan	-	-	7

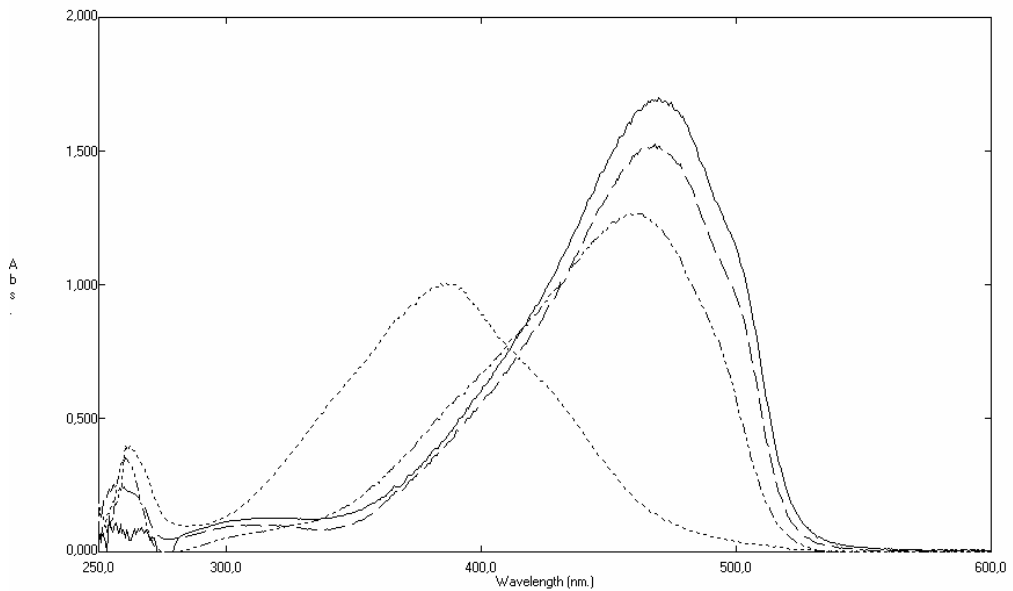
6.15. Molekül 4'ün 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.40. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

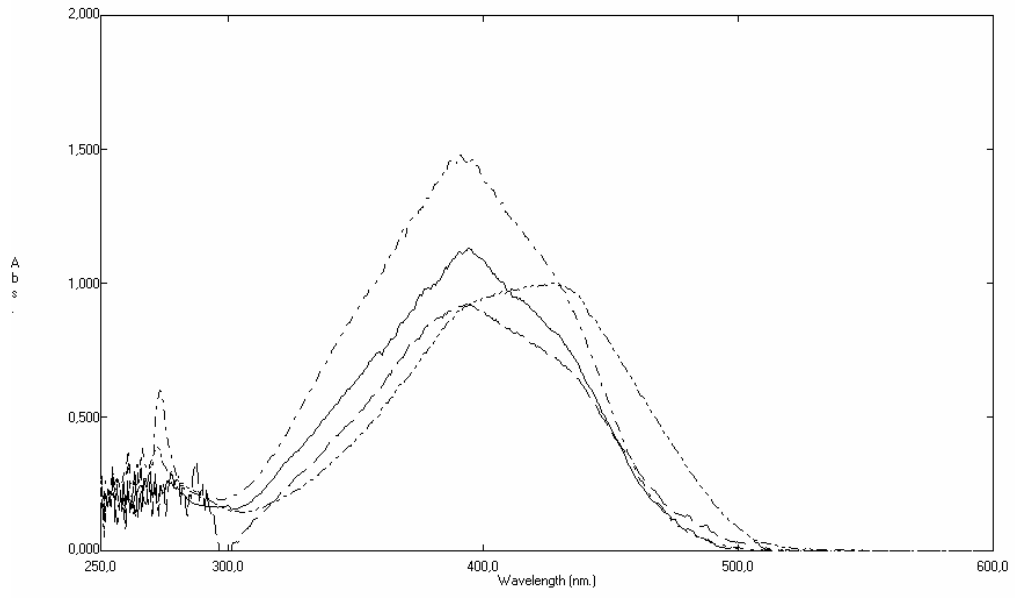
DMSO..... , etanol — · — , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan — · — ·



Şekil 6.41. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.42. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

$$C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$$

etanol _ _ _ _ , kloroform _ _ _ _ , benzen _ _ _ _ , sikloheksan _ _ _ _ .

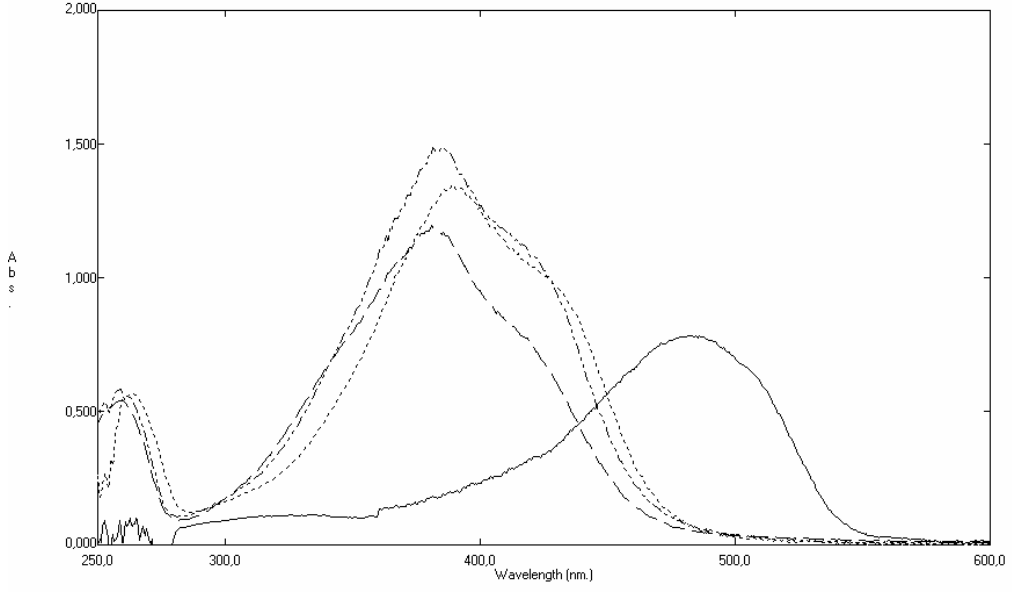
Çizelge 6.27. Molekül 4'ün 45°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki $\lambda_{\max}$ ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	391 A=1,723-263 A=0,567	387 A=1,007-261 A=0,399	Ölçülemedi
EtOH	388 A=1,819-254 A=0,659	461 A=1,272-261 A=0,350	429 A=1,000-272 A=0,389
CHCl ₃	387 A=1,537-257 A=0,614 270 A=1,233	468 A=1,526-310 A=0,101 257 A=0,252	393 A=0,923
Benzen	385 A=1,805	470 A=1,698-322 A=0,128	395 A=1,130
Sikloheksan	389 A=1,236-255 A=0,520	Ölçülemedi	391 A=1,479-273 A=0,602

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	BazikOrtam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	72
CHCl ₃	-	94	-
Benzen	-	93	-
Sikloheksan	-	-	71

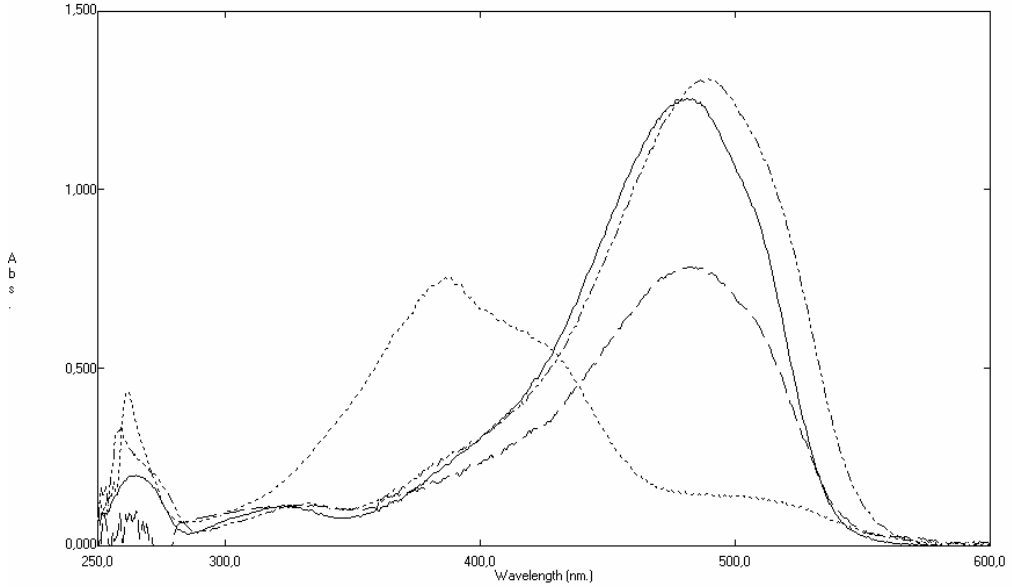
6.16. Molekül 5'in 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.43. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

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

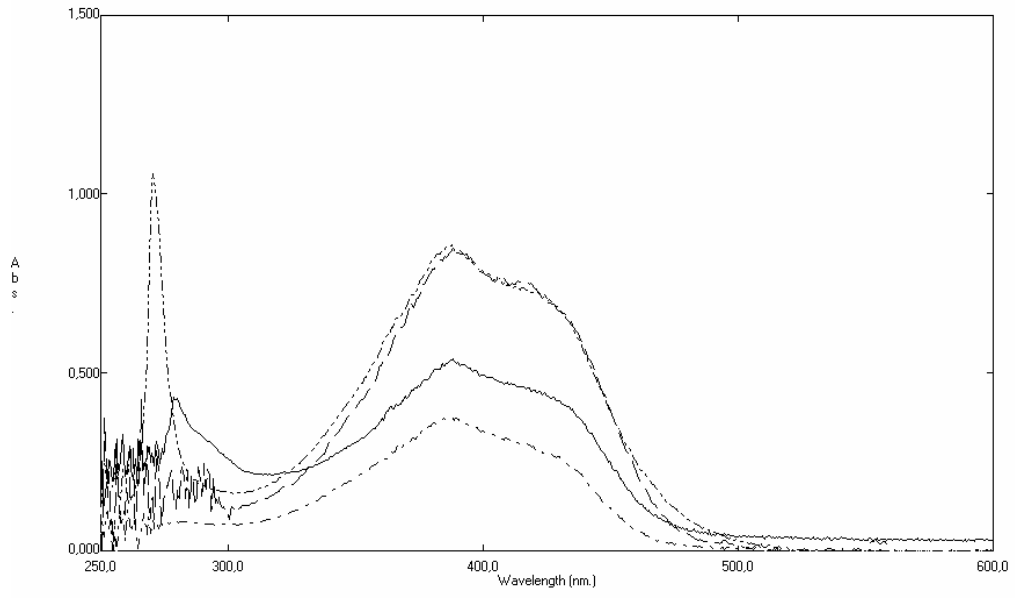
DMSO..... , etanol — . . — , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan — . . — .



Şekil 6.44. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

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

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



Şekil 6.45. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

$$C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$$

etanol _ _ _ _ , kloroform _ _ _ _ , benzen _ _ _ _ , sikloheksan _ _ _ _ .

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

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	396 A=1,348-264 A=0,568	387 A=0,754-262 A=0,434	Ölçülemedi
EtOH	382 A=1,485-259 A=0,585	490 A=1,311-333 A=0,120 259 A=0,334	388 A=0,857-271 A=1,057
CHCl ₃	381 A=1,194-260 A=0,541	479 A=0,847-315 A=0,077 253 A=0,131	388 A=0,846
Benzen	385 A=0,796	483 A=0,783-334 A=0,115	388 A=0,537-279 A=0,430
Sikloheksan	380 A=0,033-261 A=0,035	Ölçülemedi	388 A=0,373

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

Çözücü	% Keto-amin tautomer değerleri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	92	-
CHCl ₃	-	92	-
Benzen	-	87	-
Sikloheksan	-	-	-

6.17. Tautomerik Çalışmalar İçin Sonuç ve Tartışma

Molekül 1-5'in UV-vis spektrumlarında DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde nötr ortamda, 400 nm üzerinde absorpsiyon yapmadığı görüldü. Buna göre molekül 1-5'in sadece fenol-imin formunda bulunduğu söylenebilir.

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

Molekül 1'in 25°C'de asidik ortamda CHCl₃ çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi %93' dür. DMSO, EtOH, benzen ve sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi %70' dir. DMSO, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 2'nin 25°C' de asidik ortamda CHCl₃ ve Benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %95 ve %93' dür. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi %44' dir. DMSO, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 3'ün 25°C' de asidik ortamda CHCl₃ ve Benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %93 ve %92'dir. DMSO, EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %68, ve %66'dır. DMSO, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 4'ün 25°C'de asidik ortamda CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %95 ve %93'dir. DMSO, EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla, %43'dir. DMSO, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 5'in 25°C' de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %91, %93 ve %93'dür. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla, %51'dir. DMSO, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır

Molekül 1'in 35°C' de asidik ortamda DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi %68 ve %41'dir. DMSO, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 2'nin 35°C'de asidik ortamda CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %91 ve %94'dür. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi %51'dir. DMSO, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 3'ün 35°C'de asidik ortamda CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %94 ve %93'dür. DMSO, EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %83 ve %66'dır. DMSO, CHCl₃ ve Benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 4'ün 35°C'de asidik ortamda CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %95 ve %94'dür. DMSO, EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla, %71'dir. DMSO, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 5'in 35°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %90, %92 ve %87'dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla, %42 ve %53'dür. DMSO, CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır

Molekül 1'in 45°C'de asidik ortamda CHCl_3 çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi %94'dür. DMSO, EtOH, benzen ve sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi %66'dır. DMSO, CHCl_3 , benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 2'nin 45°C'de asidik ortamda CHCl_3 ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %94 ve %92'dir. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi %68'dir. DMSO, CHCl_3 , benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 3'ün 45°C'de asidik ortamda CHCl_3 ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %92 ve %92'dir. DMSO, EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %56 ve %70'dir. DMSO, CHCl_3 ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 4'ün 45°C' de asidik ortamda CHCl_3 ve Benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %94 ve %93' dir. DMSO, EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla, %72 ve %71' dir. DMSO, CHCl_3 ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 5'in 45°C' de asidik ortamda EtOH, CHCl_3 ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %92, %92 ve %87' dür. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO,EtOH, CHCl_3 , benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır

Saf çözücü ortamında ve DMSO' nun asitinde ve sikloheksan'ın ise bazında hiç keto-amin tautomeri gözlenmemektedir.

Asidik ortamda ise, keto-amin tautomeri CHCl_3 ' te ondört değerde, EtOH'da iki değerde, benzende sekiz değerde keto-amin tautomeri gözlenmemektedir.

Bazik ortamda ise, keto-amin tautomeri sikloheksan' da beş değerde, EtOH' da ondört değerde, benzende bir değerde keto-amin tautomeri gözlenmemektedir.

Sonuç olarak, çalışılan bütün çözücülerdeki (DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan) 400 nm üzerinde ve altındaki kaymalar molekül 1-5 için çözücü polaritesine bağlı olmadığı görülmektedir. Aynı zamanda çalışılan bütün sıcaklıklar ($25\pm 1^{\circ}\text{C}$, $35\pm 1^{\circ}\text{C}$, $45\pm 1^{\circ}\text{C}$) için molekül 1-5'in sıcaklığa bağlı olmadığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Eyüboğlu, Ü., Okaygün, I., Yaraş, F., *Doğal boyalarla yün boyama*, İstanbul, 1983.
- [2] Başer, İ. ve İnancı, Y., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniv. Yayınları, No: 482, 1990.
- [3] Özcan, Y., *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniv. Yayınları, İstanbul, 1978.
- [4] Pohland, H.W., In: Hampel, C.E., Hawley, G.G., (eds.), *The encyclopedia of chemistry*, 3. ed., Van Nostrand Reinhold Co., 1973.
- [5] Zollinger, H., *Color chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2 nd ed., VCH, Weinheim, 1991.
- [6] Solomons, T.W., ve Fryhle, C.B., *Organik kimya*, Literatür yayıncılık, İstanbul, 2002.
- [7] Seyhan, M., *Organik boyarmaddeler*, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İstanbul, 25, 1946.
- [8] Okay, M., *Organik kimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 257, 1965.
- [9] Hunig, S., Ballı, H., Fritsch, K.H., Herrmann, H., Kobrich, G., Werner, H., Grigat, E., Muller, F. Nother, H., ve Oette, K.-H., *Angew. Chem.*, **70**, 215, 1958.
- [10] Hartley, F.R., *Austr.J.Chem.*, **21**, 2277, 1968.
- [11] Asano, T., ve Okada, T., *Thermal Z-E isomerization of azobenzenes. The pressure, solvent and substituent effects*, *J. Org. Chem.*, **49**, 4387-4391, 1984.
- [12] Asano, T., ve Okada, T., *Further kinetic evidence for the competitive rotational and inversional Z-E isomerization of substituted azobenzenes*, *J.Org. Chem.*, **51**, 4454-4458, 1986.
- [13] Nishimura, N., ve Motoyama, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1, 1984.
- [14] Nishimura, N., Kosako, S., ve Sueishi, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1617, 1984.

- [15] Nishimura, N., Tanaka, T., ve Sueishi, Y., J. Chem. Soc. Commun., 903, 1985.
- [16] Nishimura, N., Tanaka, T., Asano, M., ve Sueishi, Y., J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 1839, 1986.
- [17] Anderson, J.A., J. Photochem., **22**, 245, 1983.
- [18] Marcandalli, B., Seves, A., Dubini-Paglia, E., ve Beltrame, P.L., *Photochemical trans-cis isomerization of some 4-diethylaminoazobenzenes, Dyes and Pigments*, **14**, 79-88, 1990.
- [19] Haselbach, E., Helv. Chim. Acta, **53**, 1526, 1970.
- [20] Liebermann, H., Kirchhoff, H., Gliksman, W., Loewy, L., Gruhn, A., Hammerich, T., Anitschkoff, N., ve Schulze, B., Liebigs Ann. Chem., 518, 245, 1935.
- [21] Kuhn, R., ve Bar, F., Liebigs Ann. Chem., 516, 143, 1935.
- [22] Hughes, E.D., Ingold, C.K., ve Ridd, J.H., J. Chem. Soc., 58, 65, 70, 77, 82, 86, 1958.
- [23] Fierz-David, H.E., ve Blangey, I., *Fundamental processes of dye chemistry Interscience*, New York, USA, 1949.
- [24] Suckfull, F., ve Dittmer, H., Chimia, **15**, 137, 1961.
- [25] Christen, M., Funderburk, L., HALEVI, E.A., LEWIS, G.E., ve Zollinger, H., Helv. Chim. Acta, **49**, 1376, 1966.
- [26] Schmitt, C.C., Moritz, C.A., Pizzolatti, M.G., ve Yunes, R.A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, 3684, 1989.
- [27] Martynoff, M., Bull. Soc. Chim. France, 214, 1951.
- [28] Okubo, M., Aratani, H., Gondo, T., Takahashi, T., ve Koga, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 199, 203, 788, 1983.
- [29] Nomura, Y., Anzai, H., Tarao, R., ve Shiomi, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **37**, 967, 1964.
- [30] Curtin, D.Y., ve Tveten, J.L., J. Org. Chem., **14**, 411, 1961.
- [31] Froyen, P., Acta Chem. Scand., 25, 983, 2781, 1971.
- [32] Hunig, S., Balli, H., Breither, E., Bruhne, F., Geiger, H., Grigat, E., Muller, F., ve Quast, H., Angew. Chem., **74**, 818, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1**, 640, 1962.

- [33] Stenberg, E., ve Dolphin, D., *Infrared absorbing dyes*, Chapter 15, New York, Plenum, USA, 1990.
- [34] Hallas, G., ve Towns, AD., In: Ansell, MF., editor, *Rodd's chemistry of carbon compounds*, Chapter 45, vol. IV, 2 nd ed., Amsterdam:Elsevier.
- [35] Gordon, PF., In: Warning, DR. , Hallas, G., editors, *The chemistry and application of dyes*, Chapter 8, New York:Plenum, USA, 1990.
- [36] Gregory, P., Rev. Prog. Coloration, **24**, 1, 1994.
- [37] Singh, K., Singh, S., ve Taylor, J.A., *Monoazo disperse dyes-part 1: synthesis, spectroscopic studies and technical evalution of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazoles*, Dyes and Pigments **54**, 189-200, 2002.
- [38] Moylan, CR., Twieg, RJ., Lee, VY., ve Swanson, SA., *Nonlinear optical chromophores with large hyperpolarizabilities and enhanced thermal stabilities*, J. Am. Chem. Soc., **115**, 12599-12600, 1993.
- [39] Burland, DM., Miller, RD., ve Walsh, CH., *Second-order nonlinearity in poled-polymer systems*, Chem. Rev., **94**, 31-75, 1994.
- [40] Hendrix, E., Wang, JF., Maldonado, J.L., ve Peyghambarian, *Synthesis and characterization of highly efficient photorefractive polymer composites with long phase stability*, Macromolecules, **31**, 734-739, 1998.
- [41] Russ, H.W., ve Toppe, H., Eur. Pat. Appl., EP. 629, 667, 1994.
- [42] Ikeda, T., ve Tsutumi, O., Science, **268**, 1873, 1995.
- [43] Peng, X.J., ve Yang, J.Z., Chin. Image Sci. Practise, **4**, 5, 1998.
- [44] Liu, Z.F., Hashimoto, K., ve Fujishima, A. Nature, **347**, 658, 1990.
- [45] Little, R.D., ve Venegas G., *A new, mild method for the synthesis of azo compounds*, J. Org. Chem, **43**, 2921-2923, 1978.
- [46] Hashim, A.B., Elie, A.J., ve Noel, C., *Unusal and efficient (Z)- steroselective peterson synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy 3-methylpenta-1,3-diens. Their use in the diels-alder reaction*, Tetrahedron Lett., **37**, 2951-2954, 1996.
- [47] Prasad, P., ve Williams, D., *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley and Sons: New York, USA, 1991.
- [48] Dalton, L.R., Harper, A.W., Ghosn, R., Steier, W.H., Ziari, M., Fetterman, H., Shi, Y., Mustacich, R.V., Jen, A.K.Y., ve Shea, K., *Synthesis and*

- processing of improved organic second-order nonlinear optical materials for applications in photonics*, J. Chem. Mater., **7**, 1060-1081, 1995.
- [49] Dalton, L.R., Harper, A.W., Wu, B., Ghosn, R., Laquindanum, J., LIANG, Z., Hubbel, A., ve Xu, C., Adv. Mater., **7**, 519-540, 1995.
- [50] Marks, T.J., ve Ratner, M.A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **34**, 155-173, 1995.
- [51] Mcardle, C.B., *Side chain liquid crystal polymers*, Plenum and Hall: Glasgow, 1989.
- [52] Kumar, G.S., ve Neckers, D.C., Chem. Rev., **89**, 915-1925, 1989.
- [53] Xie, S., Natansohn, A. ve Rochon, P., *Recent developments in aromatic azo polymers research*, Chem. Mater., **5**, 403-411, 1993.
- [54] Kumar, G.S., *Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design*, Technomic publishing co. Inc: Lancaster, Basel, 1993.
- [55] Bair, J.N., In: Gennaro, A.R., (ed), Remington: *the science and practice of pharmacy*, Chapter 79, p.1366, Easton, Pennsylvania, 1995.
- [56] Hashimoto, Y.H., Watanabe, H., ve Degawa, M., Gann., **68**, 373, 1977.
- [57] National CANCER INSTITUTE, *Bioassay of azobenzene for possible carcinogenicity*, Tech. Pep. Ser. No 154; Dhew publ. No. (NIH79-1710) US Government printing Office, Washington, USA, 1979.
- [58] INTERNATIONAL AGENCY for RESEARCH on CANCER, *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; some aromatic azo compounds*, vol. 8, 1-357, 1975.
- [59] Longstaff, E. *An assessment and categorisation of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extrapolation of those data to evaluation of the relative carcinogenic risk to men*, Dyes and Pigments, **4**, 243-304, 1983.
- [60] Bersier, P., Valpiana, L., ve Zubler, H., Chem. Ing. Tech., **43**, 1311, 1971.
- [61] Hughes, E.D., Ingold, C.K., ve Ridd, J.H., J. Chem. Soc., 58, 65, 70 77, 82, 86, 1958.
- [62] Mcmurry, J., Organic Chemistry, 87-15835, 1988.
- [63] Katritzky, A.R., ve Lagowski, J.M., Adv. Heterocycle Chem., **1 ve 2**, 1963.

- [64] Kalandarishvili, A. G., Terent'ev, P.B., *Application Of Mass Spectrometry For The Analysis Of Organic Tautomeric Compounds*, Mass Spectrometry Reviews, **15**, 339-363, 1996.
- [65] March, J. Advanced Organic Chemistry, 7. Edition, 71-74, 1047-1050, 1977
- [66] Katritzky, A.R., Pozharskii, A.F., Handbook Of Heterocyclic Chemistry, **85-90**, 47-53, 137-140, 2nd Edition, 2000.
- [67] Solomons, G., Fryhle, C., *Organic Chemistry*, 7. Edition. 769-1102, Literatur Yayıncılık, 2002.
- [68] Gilman, H., Organic Chemistry, 7.Edition, 1948.
- [69] Teruko, K., Rept. Fac. Pharm. Kanazawa Univ., *Synthesis of azophenols*, **54**, 1956.
- [70] Ukponmwan, D. O.; Osaze-Amayaevbo, A.; Oviave, A. P, Journal of the Chemical Society of Pakistan, *Mono-azo disperse dyes derived from 4-amino-3-nitrotoluene and 4-amino phenol*, 179-183, 1999.
- [71] Borsche, W.; Frank, R., Ann., American Chemical Society, *Relation between quinonehydrazones and p-hydroxyazo compounds*, 1927:489, 1926.