

**ÇEŞİTLİ PİRİDİN TÜREVLİ SCHIFF
BAZLARININ ASİTLİK SABİTLERİNİN VE
TAUTOMER DENGESİNİN HESAPLANMASI**

Fadime Fulya TAKTAK
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Temmuz – 2005

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Fadime Fulya TAKTAK'ın **Çeşitli Piridin Türevli Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin ve Tautomer Dengesinin Hesaplanması** başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi.....tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd.Doç.Dr. Hakan DAL
Üye (2. Danışmanı)	:Yrd.Doç.Dr. Halil BERBER
Üye	: Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR
Üye	: Yrd.Doç.Dr. Mehmet POYRAZ
Üye	: Yrd.Doç.Dr. Mustafa YILDIZ

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ PİRİDİN TÜREVLİ SCHIFF BAZLARININ ASİTLİK SABİTLERİNİN VE TAUTOMER DENGESİNİN HESAPLANMASI

FADİME FULYA TAKTAK

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yard.Doç.Dr. Hakan DAL

İkinci Danışman : Yard.Doç.Dr. Halil BERBER

2005, 243 sayfa

Bu çalışmada biyolojik aktiviteye sahip onaltı adet piridin türevi Schiff bazı kullanıldı.

Çalışmanın ilk aşamasında UV-vis spektrofotometrik yöntem kullanılarak asitlik sabitleri ölçüldü. Asitlik sabiti hesaplamaları, pH=1-7, pH=7-14, H₀ ve H₋ bölgesinde olmak üzere dört bölgeye ayrılarak yapıldı. Tüm moleküllere ait, iki proton alma ve bir proton verme asitlik sabiti hesaplandı. H₋ bölgesinde moleküllerin proton verme davranışı göstermediği gözlemlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise moleküllerin DMSO, CH₃CH₂OH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde, saf çözücü, asidik ve bazik ortamda tautomerik özellikleri UV-Görünür Bölge Spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelendi. Her bir moleküle ait keto-amin tautomer yüzdeleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Asitlik sabiti, tautomerizm, Schiff bazı, keto-amin, UV

ABSTRACT**Master of Science Thesis****CALCULATION OF ACIDITY CONSTANTS OF SOME SCHIFF BASES
OF PYRIDYL DERIVATIVES AND TAUTOMERIC BALANCE****FADİME FULYA TAKTAK****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Chemistry Department**

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hakan DAL
Second Supervisor : Assist. Prof. Dr. Halil BERBER
2005, 243 pages

In this study, sixteen biologically active pyridine derivatives Schiff bases were used.

In the first stage of research, acid ionisation constants were examined using UV-vis spectrophotometric technique. Acidity constant (pK_a) calculations were done at $pH=1-7$, $pH=7-14$, H_0 and H_- regions. For all molecules, 2 proton gain and 1 proton loss acid constants could be detected. In H_- region, It was observed that molecules don't show proton loss behavior.

In the second stage, tautomeric properties of molecules in DMSO, CH_3CH_2OH , $CHCl_3$, benzene, cyclohexane solvents, in pure solvent, acidic and basic media were examined using UV-vis spectrophotometric technique. For each molecule keto-amine extend up tautomerisation was determined.

Key words: Acid constants, tautomerism, Schiff bases, keto-amine, UV

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren ve her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hakan DAL'a, çalışmamın tamamlanabilmesi için benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, beni yönlendiren, bana karşı her zaman anlayışlı davranan ve manevi olarak bana güç veren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bölümün her türlü imkânlarını sunarak tezimin zamanında bitmesini sağlayan çok değerli hocam, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a şükranlarımı sunarım. Tezdeki verilerin değerlendirilmesi aşamasında verdiği katkılardan dolayı Sayın Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ' a teşekkür ederim.

Ayrıca bana karşı her zaman özverili ve destek olan sevgili aileme, çalışmam sırasında bana anlayışlı davranarak destek olan sevgili eşim Fatih TAKTAK' a çok teşekkür ederim.

F. Fulya TAKTAK

Temmuz 2005

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR...	iii
İÇİNDEKİLER...	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ...	xv
GRAFİKLER DİZİNİ...	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ...	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Piridinin Yapısı ve Bazikliği	8
1.2. Fenolün Yapısı ve Asitliği.....	9
1.3. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması.....	11
2. MOLEKÜLLERİN PROTON ALMA ve VERME DAVRANIŞLARI 13	
2.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları	13
2.2. Asitlik Denge Sabiti	15
2.3. Asitlik Fonksiyonları.....	19
2.4. H ₊ Fonksiyonu	22
2.4.1. Asitlik fonksiyonunun ölçümü	23
2.5. Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler	26
2.5.1. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik yöntem	26
2.5.2. Potansiyometrik titrasyon yöntemi.....	35
2.5.3. Çözünürlük ölçülmesi	35
2.5.4. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler	36

3. TAUTOMERİZM	37
3.1. Proton Tautomerizmi.....	38
3.2. Heteroaromatik Bileşiklerde Tautomerizm	41
3.3. Altı Üyeli Halkaların Tautomerizmi	43
3.4. Tautomerik Denge Üzerinde Çözücünün Dielektrik Sabitinin Etkisi.....	43
3.5. Schiff Bazlarında Tautomerizm	44
3.6. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı	45
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
4.1. Kullanılan Reaktifler ve Teknikler.....	48
4.2. Çalışmalarda Kullanılan Schiff Bazları ve İsimlendirme.....	48
4.3. Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi.....	51
4.3.1. pH bölgesindeki çalışma	51
4.3.2. % 1-98 H ₂ SO ₄ bölgesindeki çalışma	53
4.3.3. NaOH bölgesindeki çalışma.....	54
4.4. Schiff Bazlarının Tautomerik Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi.....	55
5. SONUÇ.....	56
5.1. Moleküllerin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi	56
5.1.1. Molekül 1'in proton alma ve verme davranışı	56
5.1.2. Molekül 2'nin proton alma ve verme davranışı	63
5.1.3. Molekül 3'ün proton alma ve verme davranışı	70
5.1.4. Molekül 4'ün proton alma ve verme davranışı	77
5.1.5. Molekül 5'in proton alma ve verme davranışı	84
5.1.6. Molekül 6'nın proton alma ve verme davranışı	91
5.1.7. Molekül 7'nin proton alma ve verme davranışı	98
5.1.8. Molekül 8'in proton alma ve verme davranışı	105
5.1.9. Molekül 9'un proton alma ve verme davranışı	112
5.1.10. Molekül 10'un proton alma ve verme davranışı	119
5.1.11. Molekül 11'in proton alma ve verme davranışı	126
5.1.12. Molekül 12'nin proton alma ve verme davranışı	133

5.1.13. Molekül 13'ün proton alma ve verme davranışı.....	140
5.1.14. Molekül 14'ün proton alma ve verme davranışı.....	147
5.1.15. Molekül 15'in proton alma ve verme davranışı.....	154
5.1.16. Molekül 16'nın proton alma ve verme davranışı.....	161
5.2. Moleküllerin Tautomer Özelliklerinin İncelenmesi	172
5.2.1. Molekül 1'in tautomerik çalışması	172
5.2.2. Molekül 2'nin tautomerik çalışması	175
5.2.3. Molekül 3'ün tautomerik çalışması	178
5.2.4. Molekül 4'ün tautomerik çalışması	181
5.2.5. Molekül 5'in tautomerik çalışması	184
5.2.6. Molekül 6'nın tautomerik çalışması	187
5.2.7. Molekül 7'nin tautomerik çalışması	190
5.2.8. Molekül 8'in tautomerik çalışması	193
5.2.9. Molekül 9'un tautomerik çalışması	196
5.2.10. Molekül 10'un tautomerik çalışması	199
5.2.11. Molekül 11'in tautomerik çalışması	202
5.2.12. Molekül 12'nin tautomerik çalışması	205
5.2.13. Molekül 13'ün tautomerik çalışması	208
5.2.14. Molekül 14'ün tautomerik çalışması	211
5.2.15. Molekül 15'in tautomerik çalışması	214
5.2.16. Molekül 16'nın tautomerik çalışması	217
6. TARTIŞMA	220
6.1. Schiff Bazları Serisinde Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi.....	220
6.1.1. Proton verme mekanizması	223
6.1.2. Birinci proton alma mekanizması	224
6.1.3. İkinci proton alma mekanizması	225
6.1.4. Molekül içi hidrojen bağı	225
6.2. Proton Verme	225
6.3. Birinci Proton Alma	227
6.4. İkinci Proton Alma	229
6.5. Schiff Bazları Serisinde Tautomerizm Özelliklerinin İncelenmesi.....	231
KAYNAKLAR	238

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı.....	1
1.2. Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazları	3
1.3. Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazlarının proton alma-verme mekanizmaları	3
1.4. Fotokromik olay	6
1.5. N-salisilidenanilin bileşiklerinde intramoleküler H-transferi ve enol-imin \rightleftharpoons keto-amin dengesi.	7
1.6. Piridinin proton vermesi ve asitlik sabiti	8
1.7. Sikloheksan ile fenol moleküllerinin yapısı ve pKa değerleri	10
1.8. Bazı sübstitüentlerin fenolün pKa değerine etkisi.	10
1.9. Orto, para ve meta nitro fenol için pKa değerleri	11
1.10. Dinitro ve trinitro fenol için pKa değerleri	11
1.11. Schiff bazının oluşum mekanizması	12
2.1. Konjuge asit-baz çiftleri.....	13
2.2. Trialkilamin ve bor triflorürün asit-baz reaksiyonu.....	14
2.3. Kalsiyum oksit ve silisyum oksitin asit-baz reaksiyonu	14
2.4. % (w/w) H ₂ SO ₄ -H ₂ O grafiği.....	22
2.5. NaOH konsantrasyonu-H ₊ grafiği	25
2.6. H _x - H ₀ grafiği*(H _x Fonksiyonunun H ₀ 'a doğrusal bağlılığı)	28
2.7. Işığın maddeden geçişi.....	29
2.8. Beer kanununun şematik olarak gösterilmesi. I ₀ ışın demeti şiddetinin logaritmik olarak azalması	30
3.1. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri	37
3.2. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri	38
3.3. Karbonil grubu içeren bileşiklerde keto-enol tautomerizmi	39
3.4. Prototropik tautomerizm türleri	40
3.5. Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri	41
3.6. Annular ve yan zincir tautomerizmi.....	42
3.7. Altı üyeli halkalarda tautomerizm.....	43

3.8. 6-Kloro-4-metil-2-hidroksipiridin, 6-kloro-4-metil-2-pridinon tautomerizmi	44
3.9. Orto hidroksi grubu içeren Schiff bazlarında enol-imin \rightleftharpoons keto-amin dengesi	45
3.10. İki –OH grubu içeren Schiff bazlarında 6- ve pseudo-6-üyelik halka oluşturan molekül içi H-bağı.....	46
3.11. İki konjuge çift bağ içeren hidrojen bağlı halka	47
3.12. Π elektronları ile yalancı altılı şelat halkasının meydana gelmesi	47
3.13. Bir çift bağ içeren hidrojen bağlı halka.....	47
4.1. Çalışılan schiff bazlarının yapıları	48
4.2. Örnek spektrum.....	51
4.3. Örnek “S” grafiği	52
4.4. Örnek $\log I - pH (H_o, H_-)$ grafiği.....	53
5.1. Molekül 1’in birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafiği (303,60 nm)	57
5.2. Molekül 1’in birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\log I$ grafiği (303,60 nm)	57
5.3. Molekül 1’in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafiği (290,00 nm)	59
5.4. Molekül 1’in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o.\log I$ grafiği (290,00 nm)	59
5.5. Molekül 1’in birinci . proton verme asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafiği (256,60 nm)	61
5.6. Molekül 1’in birinci . proton verme asitlik sabiti için $pH-\log I$ grafiği (256,60 nm)	61
5.7. Molekül 2’nin birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafiği (291,20 nm)	64
5.8. Molekül 2’nin birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\log I$ grafiği (291,20 nm)	64
5.9. Molekül 2’nin ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafiği (256,40 nm)	66

5.10. Molekül 2'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o \cdot \log I$ grafîği (256,40 nm).....	66
5.11. Molekül 2'nin birinci proton verme asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafîği (256,60 nm).....	68
5.12. Molekül 2'nin birinci proton verme asitlik sabiti için $pH-\log I$ grafîği (256,60 nm).....	68
5.13. Molekül 3'ün birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafîği (311,00 nm).....	71
5.14. Molekül 3'ün birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\log I$ grafîği (311,00 nm).....	71
5.15. Molekül 3'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafîği (256,00 nm).....	73
5.16. Molekül 3'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o \cdot \log I$ grafîği (256,00 nm).....	73
5.17. Molekül 3'ün birinci. proton verme asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafîği (377,60 nm).....	75
5.18. Molekül 3'ün birinci proton verme asitlik sabiti için $pH-\log I$ grafîği (377,60 nm).....	75
5.19. Molekül 4'ün birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafîği (299,00 nm).....	78
5.20. Molekül 4'ün birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\log I$ grafîği (299,00 nm).....	78
5.21. Molekül 3'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafîği (255,00 nm).....	80
5.22. Molekül 4'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o \cdot \log I$ grafîği (255,00 nm).....	80
5.23. Molekül 4'ün birinci. proton verme asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafîği (268,20 nm).....	82
5.24. Molekül 4'ün birinci proton verme asitlik sabiti için $pH-\log I$ grafîği (268,20 nm).....	82
5.25. Molekül 5'in birinci proton alma asitlik sabiti için $pH-\epsilon_{max}$ grafîği (346,80 nm).....	85

5.26. Molekül 5'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (346,80 nm).....	85
5.27. Molekül 5'in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafiği (390,00 nm).....	87
5.28. Molekül 5'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o .logI grafiği (390,00 nm).....	87
5.29. Molekül 5'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (410,00 nm).....	89
5.30. Molekül 5'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (410,00 nm).....	89
5.31. Molekül 6'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (405,80 nm).....	92
5.32. Molekül 6'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (405,80 nm).....	92
5.33. Molekül 6'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafiği (387,00 nm).....	94
5.34. Molekül 6'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o .logI grafiği (387,00 nm).....	94
5.35. Molekül 6'nın birinci. proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (286,20 nm).....	96
5.36. Molekül 6'nın birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (286,20 nm).....	96
5.37. Molekül 7'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (310,20 nm).....	99
5.38. Molekül 7'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (310,20 nm).....	99
5.39. Molekül 7'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafiği (390,00 nm).....	101
5.40. Molekül 7'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o .logI grafiği (390,00 nm).....	101
5.41. Molekül 7'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (300,00 nm).....	103

5.42. Molekül 7'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (300,00 nm).....	103
5.43. Molekül 8'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (416,60 nm)	106
5.44. Molekül 8'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (416,60 nm).....	106
5.45. Molekül 8'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H _o - ϵ_{\max} grafiği (391,00 nm).....	108
5.46. Molekül 8'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H _o .logI grafiği (391,00 nm).....	108
5.47. Molekül 8'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (293,60 nm).....	110
5.48. Molekül 8'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (293,60 nm).....	110
5.49. Molekül 9'un birinci. proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (293,60 nm).....	113
5.50. Molekül 9'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (293,60 nm).....	113
5.51. Molekül 9'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H _o - ϵ_{\max} grafiği (264,20 nm).....	115
5.52. Molekül 9'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H _o .logI grafiği (264,20 nm).....	115
5.53. Molekül 9'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (403,00 nm).....	117
5.54. Molekül 9'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (403,00 nm).....	117
5.55. Molekül 10'un birinci. proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (387,40 nm).....	120
5.56. Molekül 10'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (387,40 nm).....	120
5.57. Molekül 10'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H _o - ϵ_{\max} grafiği (258,40 nm).....	122

5.58. Molekül 10'un ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o \cdot \log I$ grafiği (258,40 nm).....	122
5.59. Molekül 10'un birinci proton verme asitlik sabiti için $pH - \epsilon_{max}$ grafiği (299,80 nm).....	124
5.60. Molekül 10'un birinci proton verme asitlik sabiti için $pH - \log I$ grafiği (299,80 nm).....	124
5.61. Molekül 11'in birinci proton alma asitlik sabiti için $pH - \epsilon_{max}$ grafiği (387,20 nm).....	127
5.62. Molekül 11'in birinci proton alma asitlik sabiti için $pH - \log I$ grafiği (387,20 nm).....	127
5.63. Molekül 11'in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o - \epsilon_{max}$ grafiği (266,00nm).....	129
5.64. Molekül 11'in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o \cdot \log I$ grafiği (266,00 nm).....	129
5.65. Molekül 11'in birinci proton verme asitlik sabiti için $pH - \epsilon_{max}$ grafiği (410,00 nm).....	131
5.66. Molekül 11'in birinci proton verme asitlik sabiti için $pH - \log I$ grafiği (410,00 nm).....	131
5.67. Molekül 12'nin birinci. proton alma asitlik sabiti için $pH - \epsilon_{max}$ grafiği (307,00 nm).....	134
5.68. Molekül 12'nin birinci proton alma asitlik sabiti için $pH - \log I$ grafiği (307,00 nm).....	134
5.69. Molekül 12'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o - \epsilon_{max}$ grafiği (264,00 nm).....	136
5.70. Molekül 12'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o \cdot \log I$ grafiği (264,00 nm).....	136
5.71. Molekül 12'nin birinci proton verme asitlik sabiti için $pH - \epsilon_{max}$ grafiği (228,60 nm).....	138
5.72. Molekül 12'nin birinci proton verme asitlik sabiti için $pH - \log I$ grafiği (228,60 nm).....	138
5.73. Molekül 13'ün birinci proton alma asitlik sabiti için $pH - \epsilon_{max}$ grafiği (361,40 nm).....	141

5.74. Molekül 13'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (361,40 nm).....	141
5.75. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafiği (347,00 nm).....	143
5.76. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o\cdot\log I$ grafiği (347,00 nm).....	143
5.77. Molekül 13'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (299,60 nm).....	145
5.78. Molekül 13'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (299,60 nm).....	145
5.79. Molekül 14'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (361,00 nm)	148
5.80. Molekül 14'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (361,00 nm).....	148
5.81. Molekül 14'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafiği (293,00 nm).....	150
5.82. Molekül 14'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o\cdot\log I$ grafiği (293,00 nm).....	150
5.83. Molekül 14'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (295,60 nm).....	152
5.84. Molekül 14'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (295,60 nm).....	152
5.85. Molekül 15'in birinci. proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (361,00 nm).....	155
5.86. Molekül 15'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (361,00 nm).....	155
5.87. Molekül 15'in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o-\epsilon_{max}$ grafiği (308,00 nm)	157
5.88. Molekül 15'in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o\cdot\log I$ grafiği (308,00 nm).....	157
5.89. Molekül 15'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{max} grafiği (309,00 nm).....	159

5.90. Molekül 15'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (309,00 nm).....	159
5.91. Molekül 16'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (360,00 nm).....	162
5.92. Molekül 16'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (360,00 nm).....	162
5.93. Molekül 16'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H _o - ϵ_{\max} grafiği (309,00 nm).....	164
5.94. Molekül 16'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H _o .logI grafiği (309,00 nm).....	164
5.95. Molekül 16'nın birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (307,80 nm).....	166
5.96. Molekül 16'nın birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (307,80 nm).....	166
6.1. Çalışılan moleküllerde proton alma ve verme merkezleri	221
6.2. Çalışılan moleküller 1-16 için olası protonlanma mekanizmaları	222
6.3. Potansiyometrik yöntemle azometin grubunun bazikliği üzerine süstitüent etkisi incelenmiş olan salisilidenanilin bileşiği	223
6.4. Bu çalışmada UV-vis spektroskopik yöntemle asitlik sabitleri belirlenen moleküller	224
6.5. Moleküllerde orto pozisyonunda bulunan -OH ve -NO ₂ grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağı (IHB)	225
6.6. Moleküllere ait genel sınıflandırma ve birinci proton alma için yarı protonlanma değerleri.....	227
6.7. Moleküllere ait genel sınıflandırma ve ikinci proton alma için yarı protonlanma değerleri.....	229
6.8. N-(2-piridil)-salisiliden bileşiğinin tautomer dengesi.....	231
6.9. N-(2-piridil)-2-oxo-1-naftalidenmetilamin bileşiğinin tautomer dengesi.....	231
6.10. (a) Schiff bazının keto-amin formu üzerine asit etkisi	
(b) Schiff bazının keto-amin formu üzerine baz etkisi.....	232

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazlarının pK _a değerleri	4
1.2. Piridin'e ait bazı sübstitüent sabitleri (ρ)	9
1.3. Monosübstitüe piridinlerin pK _a değerleri (Piridinin pK _a =5,2.....)	9
2.1. Hammett asitlik fonksiyonlarının yaklaşık değerleri	22
2.2. Bazların sulu çözeltilerdeki fonksiyonları	25
3.1. Yan zincir tautomerizmi gösteren önemli tautomerik sübstitüentler	42
5.1. Molekül 1'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (303,60 nm)	56
5.2. Molekül 1'in ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (290,00 nm)	58
5.3. Molekül 1'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (256,60 nm)	60
5.4. Molekül 2'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (291,20 nm)	63
5.5. Molekül 2'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (256,40)	65
5.6. Molekül 2'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (256,60 nm)	67
5.7. Molekül 3'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (311,00 nm)	70
5.8. Molekül 3'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (256,00 nm)	72
5.9. Molekül 3'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (377,60 nm)	74
5.10. Molekül 4'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ε _{max} , I ve logI değerleri (299,00 nm)	77

5.11. Molekül 4'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (255,00 nm)	79
5.12. Molekül 4'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (268,20 nm)	81
5.13. Molekül 5'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri (346,80 nm)	84
5.14. Molekül 5'in ikinci proton alma asitlik sabiti İçin pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri (390,00 nm)	86
5.15. Molekül 5'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri (410,00 nm)	88
5.16. Molekül 6'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri (405,80 nm)	91
5.17. Molekül 6'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (387 ,00 nm)	93
5.18. Molekül 6'nın birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (286,20 nm).....	95
5.19. Molekül 7'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (310,20 nm)	98
5.20. Molekül 7'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (390 ,00 nm)	100
5.21. Molekül 7'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (300,00 nm)	102
5.22. Molekül 8'in birinci proton alma asitlik sabiti İçin pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (416,60 nm)	105
5.23. Molekül 8'in ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (391,00 nm)	107
5.24. Molekül 8'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (293,60 nm)	109
5.25. Molekül 9'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (293,60 nm).....	112
5.26. Molekül 9'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H ₀ - ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (264,20 nm)	114

5.27. Molekül 9'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (403,00 nm)	116
5.28. Molekül 10'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (387,40 nm)	119
5.29. Molekül 10'un ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_0\text{-}\epsilon_{\max}$, I ve logI değerleri (258,40 nm)	121
5.30. Molekül 10'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , ve logI değerleri (299,80)	123
5.31. Molekül 11'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (387,20 nm)	126
5.32. Molekül 11'in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_0\text{-}\epsilon_{\max}$, I ve logI değerleri (266 ,00 nm)	128
5.33. Molekül 11'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , ve logI değerleri (410,00 nm)	130
5.34. Molekül 11'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (307,00 nm)	133
5.35. Molekül 12'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_0\text{-}\epsilon_{\max}$, I ve logI değerleri (264 ,00 nm)	135
5.36. Molekül 12'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_0\text{-}\epsilon_{\max}$, I ve logI değerleri (228,60 nm)	137
5.37. Molekül 13'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (361,40 nm)	140
5.38. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_0\text{-}\epsilon_{\max}$, I ve logI değerleri (347,00 nm)	142
5.39. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_0\text{-}\epsilon_{\max}$, I ve logI değerleri (299,60 nm)	144
5.40. Molekül 14'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (361,00 nm)	147
5.41. Molekül 14'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_0\text{-}\epsilon_{\max}$, I ve logI değerleri (293,00 nm)	149
5.42. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_0\text{-}\epsilon_{\max}$, I ve logI değerleri (295,60 nm)	151

5.43. Molekül 15'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (361,00 nm)	154
5.44. Molekül 15'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (308,00 nm)	156
5.45. Molekül 15'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (309,00 nm)	158
5.46. Molekül 16'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (360,00 nm)	161
5.47. Molekül 16'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (309 ,00 nm)	163
5.48. Molekül 16'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (307,80 nm)	165
5.49. Moleküllerin birinci proton alma asitlik sabitleri	169
5.50. Moleküllerin ikinci proton alma asitlik sabitleri	170
5.51. Moleküllerin birinci proton verme asitlik sabitleri	171
5.52. Moleküllerin ikinci proton verme asitlik sabitleri	172
5.53. Molekül 1'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	174
5.54. Molekül 1'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	174
5.53. Molekül 2'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	177
5.55. Molekül 2'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	177
5.56. Molekül 3'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	180
5.57. Molekül 3'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	180
5.58. Molekül 4'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	183
5.59. Molekül 4'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	183

5.60. Molekül 5'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	186
5.61. Molekül 5'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	186
5.62. Molekül 6'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	189
5.63. Molekül 6'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri.....	189
5.64. Molekül 7'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	192
5.65. Molekül 7'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	192
5.66. Molekül 8'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	195
5.67. Molekül 8'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	195
5.68. Molekül 9'un değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	198
5.69. Molekül 9'un değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	198
5.70. Molekül 10'un değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	201
5.71. Molekül 10'un değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	201
5.72. Molekül 11'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	204
5.73. Molekül 11'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	204
5.74. Molekül 12'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	207
5.75. Molekül 12'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	207

5.76. Molekül 13'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	210
5.77. Molekül 13'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	210
5.78. Molekül 14'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	213
5.79. Molekül 14'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	213
5.80. Molekül 15'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	216
5.81. Molekül 15'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	216
5.82. Molekül 16'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri	219
5.83. Molekül 16'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	219
6.1. Bileşiklerin nötr ortamda çeşitli çözücüler içindeki keto-amin tautomer yüzdeleri.....	233
6.2. Bileşiklerin bazik ortamda değişik çözücüler içindeki keto-amin tautomer yüzdeleri.....	233

GRAFİKLER DİZİNİ

5.1. Molekül 1'in pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	56
5.2. Molekül 1'in H ₀ =%1 ve H ₀ =%98 H ₂ SO ₄ ' deki UV spektrumları	58
5.3. Molekül 1'in pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	60
5.4. Molekül 1'in H ₋ =1N ve H ₋ =10N' deki UV spektrumları.....	62
5.5. Molekül 2'nin pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	63
5.6. Molekül 2'nin H ₀ =%1 ve H ₀ =%98 H ₂ SO ₄ ' deki UV spektrumları	65
5.7. Molekül 2'nin pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	67
5.8. Molekül 2'in H ₋ =1N ve H ₋ =10N' deki UV spektrumları.....	69
5.9. Molekül 3'ün pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	70
5.10. Molekül 3'ün H ₀ =%1 ve H ₀ =%98 H ₂ SO ₄ ' deki UV spektrumları.....	72
5.11. Molekül 3'ün pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	74
5.12. Molekül 3'ün H ₋ =1N ve H ₋ =10N' deki UV spektrumları.....	76
5.13. Molekül 4'ün pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	77
5.14. Molekül 4'ün H ₀ =%1 ve H ₀ =%98 H ₂ SO ₄ ' deki UV spektrumları.....	79
5.15. Molekül 4'ün pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	81
5.16. Molekül 4'ün H ₋ =1N ve H ₋ =10N' deki UV spektrumları.....	83
5.17. Molekül 5'in pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	84
5.18. Molekül 5'in H ₀ =%1 ve H ₀ =%98 H ₂ SO ₄ ' deki UV spektrumları	86
5.19. Molekül 5'in pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	88
5.20. Molekül 5'in H ₋ =1N ve H ₋ =10N' deki UV spektrumları.....	90
5.21. Molekül 6'nın pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	91
5.22. Molekül 6'nın H ₀ =%1 ve H ₀ =%98 H ₂ SO ₄ ' deki UV spektrumları	93
5.23. Molekül 6'nın pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	95
5.24. Molekül 6'nın H ₋ =1N ve H ₋ =10N' deki UV spektrumları.....	97
5.25. Molekül 7'nin pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	98
5.26. Molekül 7'nin H ₀ =%1 ve H ₀ =%98 H ₂ SO ₄ ' deki UV spektrumları	100
5.27. Molekül 7'nin pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	102
5.28. Molekül 7'nin H ₋ =1N ve H ₋ =10N' deki UV spektrumları.....	104
5.29. Molekül 8'in pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	105

5.30. Molekül 8'in $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları	107
5.31. Molekül 8'in pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	109
5.32. Molekül 8'in $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	111
5.33. Molekül 9'un pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	112
5.34. Molekül 9'un $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları.....	114
5.35. Molekül 9'un pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	116
5.36. Molekül 9'un $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	118
5.37. Molekül 10'un pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	119
5.38. Molekül 10'un $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları.....	121
5.39. Molekül 10'un pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	123
5.40. Molekül 10'un $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	125
5.41. Molekül 11'in pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	126
5.42. Molekül 11'in $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları	128
5.43. Molekül 11'in pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	130
5.44. Molekül 11'in $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	132
5.45. Molekül 12'nin pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	133
5.46. Molekül 12'nin $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları	135
5.47. Molekül 12'nin pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	137
5.48. Molekül 12'nin $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	139
5.49. Molekül 13'ün pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	140
5.50. Molekül 13'ün $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları.....	142
5.51. Molekül 13'ün pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	144
5.52. Molekül 13'ün $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	146
5.53. Molekül 14'ün pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	147
5.54. Molekül 14'ün $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları.....	149
5.55. Molekül 14'ün pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	151
5.56. Molekül 14'ün $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	153
5.57. Molekül 15'in pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	154
5.58. Molekül 15'in $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları	156
5.59. Molekül 15'in pH=7-pH=14 deki UV spektrumları	158
5.60. Molekül 15'in $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	160
5.61. Molekül 16'nın pH=1-pH=7 deki UV spektrumları	161

5.62. Molekül 16'nın $H_0=1$ ve $H_0=98$ H_2SO_4 ' deki UV spektrumları	163
5.63. Molekül 16'nın $pH=7$ - $pH=14$ deki UV spektrumları	165
5.64. Molekül 16'nın $H_-=1N$ ve $H_-=10N$ ' deki UV spektrumları.....	167
5.65. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi	172
5.66. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi	173
5.67. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi	173
5.68. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	175
5.69. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	176
5.70. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	176
5.71. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	178
5.72. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	179
5.73. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	179
5.74. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	181
5.75. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	182
5.76. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	182
5.77. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	184
5.78. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	185
5.79. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	185
5.80. Molekül 6 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	187
5.81. Molekül 6 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	188
5.82. Molekül 6 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	188
5.83. Molekül 7 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	190
5.84. Molekül 7 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	191
5.85. Molekül 7 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	191
5.86. Molekül 8 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	193
5.87. Molekül 8 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	194
5.88. Molekül 8 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	194
5.89. Molekül 9 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	196
5.90. Molekül 9 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	197
5.91. Molekül 9 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	197
5.92. Molekül 10 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	199
5.93. Molekül 10 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	200

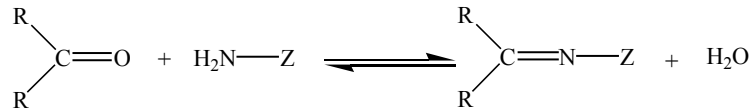
5.94. Molekül 10 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	200
5.95. Molekül 11 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	202
5.96. Molekül 11 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	203
5.97. Molekül 11 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	203
5.98. Molekül 12 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	205
5.99. Molekül 12 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	206
5.100. Molekül 12 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	206
5.101. Molekül 13 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	208
5.102. Molekül 13 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	209
5.103. Molekül 13 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	209
5.104. Molekül 14 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	211
5.105. Molekül 14 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	212
5.106. Molekül 14 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	212
5.107. Molekül 15 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	214
5.108. Molekül 15 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	215
5.109. Molekül 15 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	215
5.110. Molekül 16 üzerinde değişik çözücülerin etkisi.....	217
5.111. Molekül 16 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi	218
5.112. Molekül 16 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi	218

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ρ	: Sübstitüent sabiti
K_a	: Asitlik sabiti
a	: Aktiflik
c	: Konsantrasyon
γ	: Aktiflik katsayısı
ϵ	: Sönüm katsayısı
I_0	: Maddeye gelen ışımaya şiddeti
I	: Maddeden çıkan ışımaya şiddeti
b	: cm cinsinden maddenin kalınlığı
dn	: Işığın geçtiği yol üzerindeki absorbe eden molekül sayısı
N	: Işığın şiddeti I_0 'dan I 'ya düşüncüye kadar 1 cm^2 kesitli ışık demetinin geçtiği yoldaki molekül sayısı
A	: Maddenin soğurması
IHB	: İnamoleküler hidrojen bağı

1.GİRİŞ

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



(R : Alkil, Aril veya H)

Şekil 1.1. Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı

1869 yılında ilk kez Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları, 1930' larda, Pfeiffer [1] tarafından ligand olarak kullanılmıştır. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece (CN⁻, NH₃, C₂O₄²⁻) gibi küçük moleküller kullanılıyordu. Büyük moleküllerin de ligand olarak kullanılmaya başlanması ile, pek çok Schiff bazının metal kompleksleri hazırlanmıştır. Günümüzde ise, Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu haline gelmiştir. Yüklü veya yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar merkez atomuna donör atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler, ve Schiff bazı ligandları, yapılarında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat grubu oluştururlar. Bu özellikler kompleks bileşiklerini vermelerini kolaylaştırmaktadır. Bunun yanında, Schiff bazları hazırlanırken, ligand olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda -OH, -SH, -NH₂ gibi grupların bulunmasına dikkat edilir. Bu gruplar katyonla birlikte altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler [2].

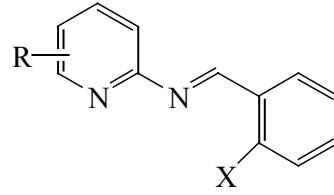
Schiff bazı ve onun metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonların geliştirilmesinde önemli rol oynarlar [3-5]. Bunun yanında, Schiff bazı kompleksleri bir çok uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, Rutenyumlu komplekslerinin, oksijen atomları yardımıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlediği [6,7], alüminyumlu komplekslerinin, etilen [8], metakrilat [9], laktid

[10] ve diğ er heterosiklik monomerlerin polimerizasyonunda kullanıldığı, [11] Pt komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği, Fe komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı, kanser önleyici radyofarmosötik etkisinin bulunduğu [12] ve biyolojik makromoleküllerde model sistemler olarak kullanıldığı bilinmektedir [13,14]. Schiff bazları ve kompleks bileşikleri, kalitatif ve kantitatif analizlerde, boyarmadde endüstrisinde, ilaç ve plastik sanayinde, kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda, sıvı kristal teknolojisinde kullanım alanlarının yaygınlaşması, bu konuda yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Sentezlenen Schiff bazlarının yapı aydınlatması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamış olmasına rağmen, bunların asitlik sabitlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar 1970'li yıllardan itibaren yapılmaya başlanmıştır.

1971 yılında anilin, o-, m- ve p- toluidinlerin salisilaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının dissosiyasyon sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Salisilidenanilin, salisiliden-o-toluidin, salisiliden-toluidin ve salisiliden-p-toluidin'in protonlanmış imin azotunun dissosiyasyonu ile ilgili olan pK_{NH} değerleri sırasıyla 4.16, 4.10, 4.34 ve 4.56; fenol protonunun dissosiyasyonu ile ilgili olan pK_{OH} değerleri ise sırasıyla 9.11, 9.16, 9.31 ve 9.25 olarak bulunmuştur [15].

1979'da yapılan bir çalışmada 2-aminopiridin, anilin, antranilik asit, o-aminofenol ve m-aminofenol' ün salisilaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının protonasyon sabitleri %50 (v/v) alkol-su ortamında ve 30°C de ölçülmüştür. Söz konusu Schiff bazlarının oluşum eğrilerinden yararlanılarak imin protonunun ve fenolik protonun basamaklı olarak dissosiyeye oldukları bulunmuştur [16].

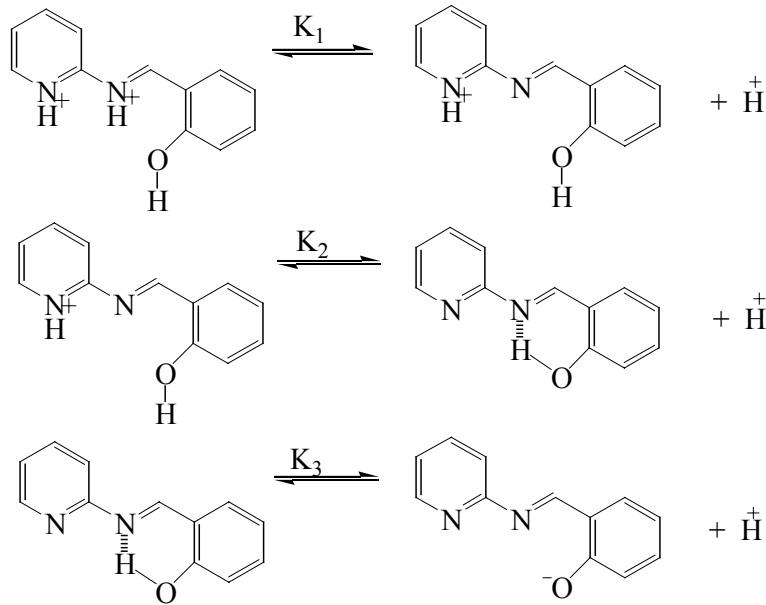
1982 yılında yayınlanan bir çalışmada, salisilaldehid ve 2-aminopiridin türevi Schiff bazı türevlerinin potansiyometrik titrasyon yöntemiyle asitlik sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 1.1). Bu Schiff bazları ile bu tez çalışmasında Ultraviyole –Görünür Bölge Spektrofotometrik yöntemle asitlik sabitleri belirlenen bazı moleküllerin benzer olduğu görülmüştür (Şekil 1.2) [17].



- 1 R = 4-CH₃; X = H (4-MPBI)
- 2 R = 6-CH₃; X = H (6-MPBI)
- 3 R = 4-CH₃; X = OH (4-MPSI)
- 4 R = 6-CH₃; X = OH (6-MPSI)

Şekil 1.2. Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazları

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



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

Çizelge 1.1. Asitlik sabitleri potansiyometrik titrasyonla belirlenen Schiff bazlarının pK_a değerleri

Schiff Bazı	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
4-MPBI	-	6,6±0,1	-
6-MPBI	-	6,7±0,1	-
4-MPSI	1,64±0,03	6,82±0,06	9,18±0,06
6-MPSI	1,72±0,03	6,70±0,06	9,15±0,06

1984'de yapılan bir başka çalışmada, çeşitli aminlerin salisilaldehid ve naftaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının dissosiyasyon sabitleri değişik etanol-su ortamlarında potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Bütün denge sabitleri, konsantrasyonun bir fonksiyonu olan stokiyometrik denge sabiti olarak hesaplanmıştır. Schiff bazlarının pK_a değerlerine süstitüentlerin ve ortamın etkisi araştırılmıştır [18].

1987 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları bir makalede, N-salisiliden-2-hidroksianilin bileşiklerinin asitlik ve bazlığına süstitüentlerin etkileri incelenmiştir. Bu Schiff bazlarında -OH gruplarına göre 4-pozisyonunda -CH₃, -OH, -Br ve NO₂ gruplarının bağlı olması durumunda, imin azotunun bazlığının ve OH grubunun asitliğinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Süstitüentlere göre bazıklığın NO₂>Br>Cl>H sırasına göre azaldığı bulunmuştur [19].

1993 yılında Isabel ve arkadaşları, Pridoxal-5'-fosfat ile heksilaminden oluşan Schiff bazının, dioxan-su ortamındaki iyonlaşma sabitlerini potansiyometrik olarak tayin etmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca nötral ve bazik pH' larda Schiff bazının daha kararlı olduğu bulunmuştur [20].

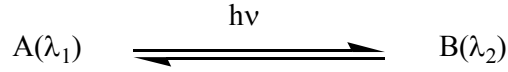
Kimyadaki farklı kullanım alanları nedeniyle böyle moleküllerin asitlik sabitleri önemlidir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi ve oluşabilecek reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün stereokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerde asitlik sabitleri kullanılmaktadır. Aynı zamanda, organik reaksiyonlarda elektrofilik ve nükleofilik atağın yönü, kuvveti, ara ürünlerinin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında bilgiler verirler [21,22]. Asitlik sabitleri, bileşiklerin asitlikleri ve

bazlıkları üzerine çözücü ve süstitüent etkisinin olup olmadığı hakkında da önemli kuramsal temel sağlarlar. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinin bilinmesi önemlidir [23].

İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği gösterir. İlaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınımı ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'sı ile ilgilidir. Aynı durum vücut sıvıları için de geçerlidir. Bu ilişki, Handerson-Hasselbach denklemi ($\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_T}{C_A}$) ile gösterilir [24,25].

Schiff bazları hidrojen bağı ve tautomerizm özellikleri açısından da çok ilgi çeken bileşiklerdir. İmin grubuna orto pozisyonunda OH grubuna sahip Schiff bazlarında tautomerizm, çözelti ve katı halde spektroskopi ve X-ray teknikleri kullanılarak araştırılmıştır [26,27]. Bu tür Schiff bazlarında, O-H...N ve O...H-N molekül içi hidrojen bağlarının bulunması, enol-imin ve keto-amin formları arasındaki tautomerizm ile biyolojik aktif özellik göstermelerine ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına sebep olur [28-32]. Rodopsin, bakteriyorodopsin ve halorodopsinde retinal molekül, lisinin NH₂ ucuna peptid vasıtasıyla bağlanırken ara ürün olarak Schiff bazını oluşturması örnek olarak verilebilir. Aynı zamanda Schiff bazları triptofan, transaminaz, transketolaz gibi birçok enzimde de gözlenmiştir [33].

Biyolojik aktivitelerinin yanında fotokromizm ve termokromizm bu moleküllerin farklı alanlarda kullanılmasına yol açan diğer karakteristik özelliklerdir. Fotokromizm ve termokromizm, özellikle π -elektron dağılımında olmak üzere molekülde önemli yapısal değişikliklere neden olur [34-37]. Fotokromik bileşikler, uygun dalga boyunda elektromanyetik ışımaya maruz kaldıklarında renklerinde yada daha genel olarak absorpsiyon spektrumlarında değişim gösterebilirler ve tersinir olarak karanlıkta bulduklarında yada farklı dalga boyunda ışımaya maruz kaldıklarında orijinal renklerini yeniden kazanırlar. Fotokromik davranış, fotokromik bileşiklerin farklı moleküler yada elektronik konfigürasyonlara sahip iki farklı durumda bulunabilme yeteneklerinden kaynaklanır. Bu olay, aşağıdaki denklem ile gösterilebilir:

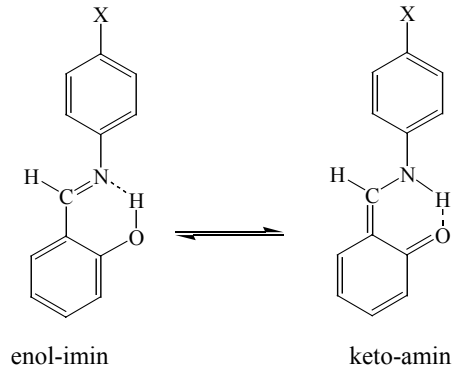


Şekil 1.4. Fotokromik olay [38].

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

Termokromizm ise, ısı değişiminin neden olduğu maddenin renginde meydana gelen tersinir değişimdir. Sıvı kristaller ve löko boyalar termokromiklerin iki tipidir. En ünlü termokromik kullanım alanı 1970' li yıllarda ki sıvı kristaller olmuştur. Bugün likit kristaller akvaryum ve vücut termometrelerinde, stres kontrol cihazlarında ve diğer alanlarda kullanılmaktadır. Fotokromik bileşiklerden ise özellikle son yıllarda, radyasyon şiddetinin ölçümü ve kontrolü, optik bilgisayarlar ve görüntü sistemlerinin elde edilmesinde, lenslerde, faydalanılmaktadır [39].

N-salisilidenanilin Schiff bazlarında gözlenen fotokromizm ve termokromizm özellikleri proton transferi ile doğrudan ilgilidir [40,41]. Fotokromik tautomerizm, elektromagnetik ışmanın etkisiyle iki tautomerik formun dengesinin değişmesidir. Keto-enol tautomerizmi gibi proton transferinin söz konusu olduğu durumlarda, bağlar yeniden düzenlenir, bir yada daha çok atomun valansında değişiklik meydana gelir [39]. İnamoleküler proton transfer reaksiyonları, çeşitli deneysel ve teorik çalışmaların konusu olmuştur. N-salisiliden-p-X-anilin Schiff bazları, Şekil 1.4' te gösterildiği gibi bir enol-imin \rightleftharpoons keto-amin dengesine yol açan, O ve N atomları arasındaki proton transferinin gösterimi için model sistemlerdir [42,43]. İnabe ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, elektronik olarak fonksiyonel materyaller olan bu tür bileşikler kullanarak, çeşitli N-salisilidenanilin türevlerinde H- bağlanmasının yapısını X-ray difraksiyon (XD) ve infrared absorpsiyon (IR) spektroskopisi ile açıklayarak (i) tautomerizmin yönünün, saf OH-formundan, neredeyse saf olan NH-formuna doğru olduğu, (ii) H-bağlanma yapısı intermoleküler yük-transfer etkileşiminden hassas olarak etkilendiği sonucuna varmışlardır (Şekil 1.5) [44,45].



X = NO₂, COMe, CN, H, Me, OMe, NMe₂
N-salisiliden-*p*-X-anilin

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

Proton tautomerizmi, bu bileşiklerin elektronik yapılarına bağlı olarak ilginç fotokromik ve termokromik özellikler sergilemelerine neden olmaktadır. Salisilaldimin türevleri genel olarak iyi birer termokromik bileşiklerdir. Genel olarak termokromik bileşikler düzlemsel sistemlerdir. Düzlemsel olmayan bileşikler ise fotokromizm göstermektedir [46,47].

Salisilidenanilin ve türevlerinin protonasyon dengesi [48,49], tautomerik, [50,51], termo ve fotokromik özellikleri [52,53], ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Ancak, analitiksel ve biyokimyasal uygulamalarının çok ilginç olabilmesine rağmen salisilaldehid ile piridin türevlerinden elde edilen Schiff bazlarına ait çalışmalar azdır [54].

Bu çalışmada salisilaldehid ve piridin türevlerinden sentezlenen 16 adet orto-hidroksi Schiff bazının serisine ait protonasyon sabitleri, UV Spektroskopik Yöntem kullanılarak belirlendi. Sonuçlar değerlendirilerek yapı-reaktivite ilişkisi ve bu moleküllerin protonasyon mekanizmaları yorumlandı.

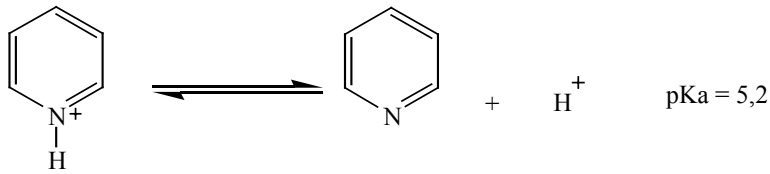
Çalışmanın ikinci kısmında bu Schiff bazlarının polar ve apolar çözücülerde tautomerizm ve H-bağı yapabilme özellikleri UV Spektroskopik yöntemle incelendi. Keto-amin formlarının yüzdeleri hesaplandı.

Çalışma sonucunda elde edilecek verilerin, uluslararası literatüre, kimyasal, biyokimyasal ve tıbbi alandaki bilimsel ve teknolojik uygulamalara katkıda bulunacağı öngörülmüştür.

1.1. Piridinin Yapısı ve Bazikliği

Piridinin yapısı benzen molekülünününe benzemektedir. Düzlemsel olan piridin halkası, beş karbon ve bir azot atomu içerir. Halkada bulunan atomların her biri sp^2 hibritleşmesi yapmış ve p orbitallerinde aromatik π bulutuna katkıda bulunan birer elektrona sahiptir. Azot atomu karbon atomundan daha elektronegatif olmasından dolayı, halkadaki elektronları kendisine doğru çeker ve diğer atomları elektronca zayıflatır. Bu da halkanın elektronca zayıflamasına ve kısmi pozitif yüklü bir halka yapısının oluşması demektir. Bu nedenle piridin halkası elektrofilik yer değiştirmeye benzen kadar yatkın değildir. Elektronegatif azot atomunun halkayı göreceli pozitifleştirmesine karşın, piridin pek çok Lewis asidi ile katyon oluşturur. Katyon oluşumu halkayı daha pozitif yapar.

Halkadaki azotun sp^2 hibrit orbitalinin iki elektrona sahip olması, yani ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle piridin bazik özellik gösterir (Şekil 1.6) [55]. Asitlerin çoğu ile katı piridinyum tuzunu oluşturur. Sulu çözeltide piridin gibi heterosiklik aminler, amonyak ya da non-aromatik aminlerden daha zayıf bazdır.



Şekil 1.6. Piridinin proton vermesi ve asitlik sabiti.

Bazı tipik sübstitüentlerin piridinin bazikliği üzerine etkisi Çizelge 1.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Piridin'e ait bazı süstitüent sabitleri (ρ)

Pozisyon	Me	Ph	NH ₂	OMe	Cl	CN	NO ₂
o-	0.8	-0,7	1.7	-1.9	-4.5	-5.5	-7.8
m-	0.5	-0,4	0.9	-0.3	-2.4	-3.8	-4.4
p-	0.8	+0,3	4.0	1.4	-1.4	-3.3	-3.6

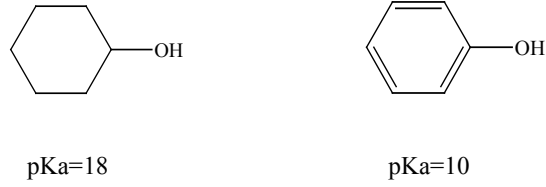
Bu tezde çalışılan piridin türevlerinde süstitüe olarak metil, (-CH₃), grubu kullanılmıştır. Zayıf bir elektron verici grup olan -CH₃, her zaman bazikliği artırır ve bu etkinin büyüklüğü, 2-yada 4-pozisyonunda 3-pozisyonuna göre daha fazladır (Çizelge 1.3) [55].

Çizelge 1.3. Monosüstitüe piridinlerin pKa değerleri (Piridin pKa=5,2)

Pozisyon	Me	Ph	NH ₂	OMe	Cl	CONH ₂
o-	6,0	5,3	6,9	3,3	0,7	-
m-	5,7	4,8	6,1	4,9	2,8	3,4
p-	6,0	5,5	9,2	6,6	3,8	3,6

1.2. Fenolün Yapısı ve Asitliği

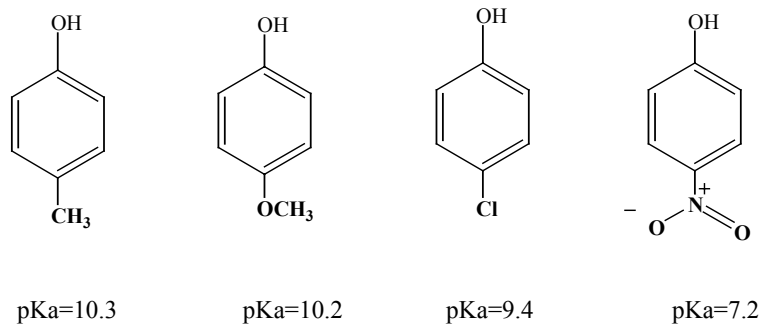
Fenoller (Ar-OH), aromatik halkaya hidroksil grubunun bağlı olduğu bileşiklerdir. Geometrik engel nedeniyle ve karbonun sp² hibritleşmesiyle oluşturacağı bağ, sp³ hibritleşmesine göre daha kuvvetlidir. Bu nedenle, fenolün C-O bağı kolaylıkla parçalanamaz. Buna rağmen, fenol molekülünde O-H bağı kolaylıkla kopabilir. Fenoller yapı olarak alkollere benzemelerine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir. Alkollerin birçoğunun pK_a değeri, 18 dolaylarındadır. Bununla birlikte fenollerin pKa değeri 11' den küçüktür (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Sikloheksanol ile fenol moleküllerinin yapısı ve pK_a değerleri

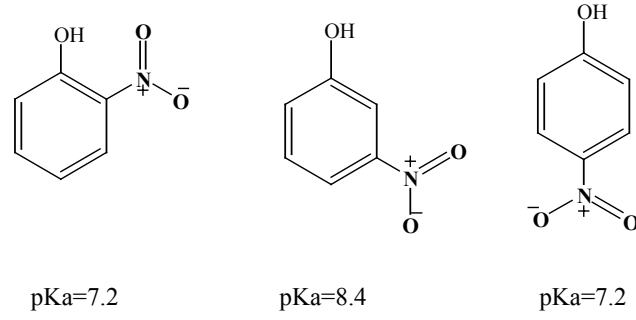
DeneySEL ve teorik sonuçlar, fenolün daha kuvvetli asit olmasının başlıca nedeninin, -OH oksijeninin daha fazla pozitif olmasına yol açan elektrik yükü dağılımı, dolayısıyla protonun daha gevşek tutulması olduğunu göstermektedir. Gerçekte fenolün benzen halkası, sikloheksanolün sikloheksan halkası ile karşılaştırıldığında, elektron çekici bir grupmuş gibi davrandığı görülür. Fenollerin sikloheksanole göre daha asidik olmasının bir diğer açıklaması ise fenoksit iyonunun rezonans kararlılığıdır. Bunu sağlayan da eksi yükün aromatik halkadaki delokalizasyonudur [56].

Elektron verici sübstitüentlerin, fenollerin pK_a değerlerine etkileri çok az iken, elektron çeken sübstitüentler fenollerin pK_a' sını azaltır (Şekil 1.8.), [57].



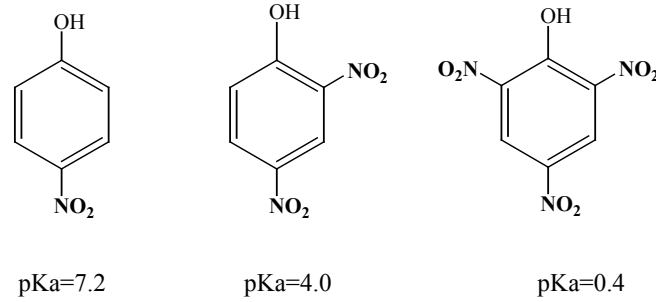
Şekil 1.8. Bazı sübstitüentlerin fenolün pK_a değerine etkisi.

Elektron çeken sübstitüent orto yada para konumunda olduğunda fenolün pK_a' sını üzerinde etkisi daha büyüktür (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Orto, para ve meta NO₂ fenol için pKa değerleri.

Elektron çeken süstitüentlerin fenolün pKa' sı üzerine etkisi kümülatiftir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Dinitro ve trinitro fenol için pK_a değerleri [57]

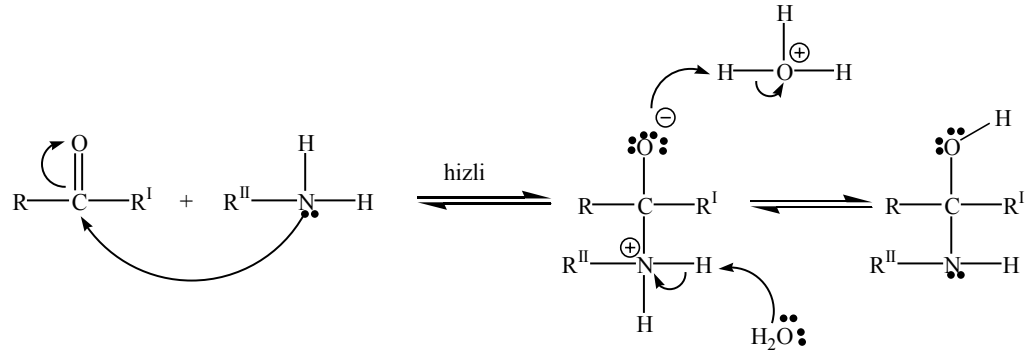
1.3. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması

Schiff bazı oluşum reaksiyonları iki basamaklı bir mekanizma üzerinden meydana gelir. Birinci basamak, aldehitteki karbonil grubuna protonlanmamış amino grubunun katılmasıyla bir tetrahedral karbonilamin ara ürünü oluşmasıdır. İkinci basamak ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır (Şekil 1.11).

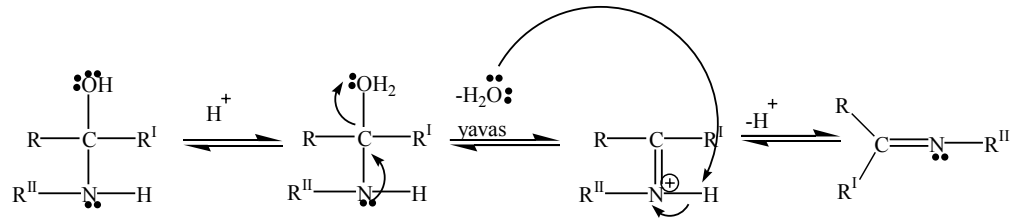
Birinci basamak, genellikle asidik çözeltilerde hız belirleyen basamaktır. İkinci basamak bazik ve nötral çözeltilerde meydana gelir. Bu nedenle imin eldesi ortam pH' sına bağımlı bir reaksiyondur. Çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir [56].

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

1.Basamak :



2.Basamak :



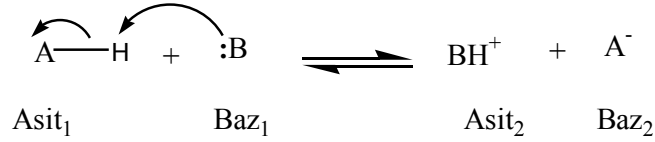
Şekil 1.11.Schiff bazının oluşum mekanizması

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

2. MOLEKÜLLERİN PROTON ALMA VE VERME DAVRANIŞLARI

2.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları

Asitlik ve bazlık tanımını ilk kez Arrhenius yapmıştır. Arrhenius, asitleri, hidrojen içeren ve çözündüklerinde H^+ iyonu verecek şekilde iyonlaşabilen maddeler, bazları ise hidroksit iyonu içeren ve iyonlaştıklarında OH^- iyonu veren maddeler olarak tanımlamıştır. Ancak yapısında proton veya hidroksit taşımayan başka maddeler de asit veya baz özelliği gösterirler. Bu nedenle, bu tanımın yetersiz olduğu anlaşılmıştır. I. N. Brønsted ve T.M. Lowry, 1923 yılında ikinci asitlik ve bazlık tanımı yapmışlardır. Brønsted-Lowry'un tanımına göre proton verebilen maddeler asit, proton kabul edebilen maddeler ise bazdır (Şekil 2.1) [58].



Şekil 2.1. Konjuge asit-baz çiftleri

Bu denge tepkimesinde AH asidi, B ise bazı göstermektedir. Denklemin tersi düşünülürse BH^+ nın bir asit, A^- nin ise bir baz olduğu kolaylıkla görülür. Burada AH ile A^- arasındaki fark, yalnızca protonlanmış olma veya olmamadır. Aynı maddenin protonlanmış haline asit, protonlanmamış haline de baz denir. Böylece oluşan AH ve A^- çiftine yada BH^+ ve B çiftine konjuge asit-baz çifti denir. Bu tanım Arrhenius'un tanımının hemen hemen aynıdır. Sadece biraz daha genişletilerek amonyak ve su gibi proton alabilen maddelerin davranışlarını açıklayabilmiştir [58].

1923 yılında G.N. Lewis, asitlik ve bazlığın en geniş tanımını yapmıştır. Tanıma göre bir çift elektron veren maddeler baz, bir çift elektron alan maddeler ise asittir. Tanım kapsamına giren asitlere Lewis asiti, bazlara ise Lewis bazı denmiştir. Bu tanıma göre proton içermeyen bileşikler arasındaki tepkimeler de

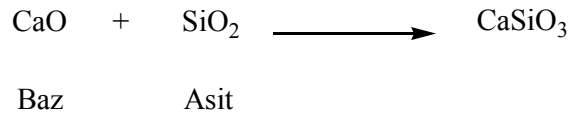
asit-baz tepkimeleridir. Lewis tanımına göre karakteristik asit-baz tepkimesine örnek olarak, trialkilamin ile bor triflorür arasındaki tepkime verilebilir (Şekil 2.2) [58].



Şekil 2.2. Trialkilamin ve bor triflorürün asit-baz reaksiyonu

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

Lux-Flood tarafından geliştirilen bir diğer asitlik ve bazlık tanımına göre, asitler oksit iyonu alan, bazlar da oksit iyonu veren maddelerdir (Şekil 2.3).



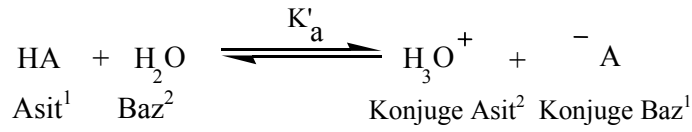
Şekil 2.3. Kalsiyum oksit ve silisyum oksitin asit-baz reaksiyonu

Kalsiyum oksit ile silisyum dioksit arasındaki tepkimede kalsiyum oksit baz, silisyum dioksit asittir [58].

1939 yılında Rus bilim adamı Usanovich ise Lewis'in asit-baz tanımını redoks tepkimelerini de kapsayacak şekilde genişletmiştir. Lewis' e göre asit ve bazlar, ortaklanmamış elektron çiftinin alınıp verilmesi esas alınarak tanımlanmaktadır. Usanovich' e göre asitler, katyon veren, anyon veya elektron alan maddelerdir. Bazlar da anyon veya elektron veren, katyon alan maddelerdir. Ancak bu tanım, asit-baz tepkimelerini bütün kimyasal tepkimeleri içerecek şekilde genişlettiği için, birçok bilim adamı tarafından eleştirilmektedir [58].

2.2. Asitlik Denge Sabiti

Asitlik dengesi, oynak hidrojen içeren bileşiklerin çözücü içerisinde iyonlarına ayrışma yatkinlıkları olarak ifade edilmektedir. Buna göre, sulu ortamda tamamen iyonlaşan asit ve bazlar için iyonlaşma dengesi yazılamaz, fakat organik asit ve bazlar sulu ortamda bir denge içinde iyonlaşırlar. Dolayısı ile monoprotik bir asit HA olarak ifade edilirse, bu asitin su içindeki iyonlarına ayrışmasına ilişkin denge sabiti K'_a aşağıdaki gibi yazılabilir.



$$K'_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]}$$

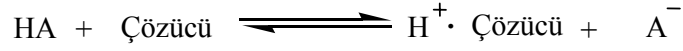
(2.1)

Suyun baz görevini üstlenen bileşik olmasının yanı sıra, aynı zamanda çözücü olması söz konusudur. Bu nedenle suyun derişiminin (55.5M) sabit kaldığını varsaymak çok gerçekçi bir varsayım olacaktır. Buna göre bir organik bileşğin asitlik sabiti K_a , ayrışmaya ilişkin denge sabiti ile suyun derişimini içine alan bir sabittir [59,60].

$$K_a = K'_a \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

(2.2)

Diğer taraftan organik bir asidin sudan başka bir çözücünde çözünmesi de göz önüne alınırsa, asitlik sabiti için aşağıdaki genel ifade daha uygun olacaktır [59,60].



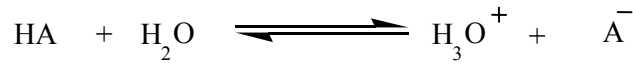
$$K_a = \frac{[H^+ \cdot \text{Çözücü}][A^-]}{[HA]} \quad (2.3)$$

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

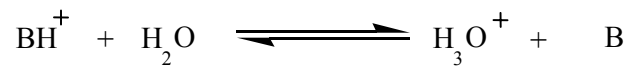
$$pK_a = -\log K_a \quad (2.4)$$

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

Asitlik için denge,

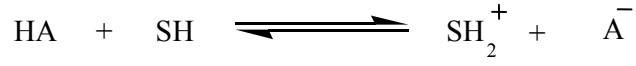


Bazın konjuge asiti için denge,



Bu iki denge ortak bir şekilde yazılabilir;

HA asit, SH ise çözücü olarak alınır,



elde edilir.

$$K_a = \frac{a_{A^-} a_{SH_2^+}}{a_{HA}}$$

(2.5)

a= Aktivlik

c = Konsantrasyon,

γ = Aktivlik sabiti

a=**c**· **γ** eşitlikte yerine yazılırsa,

$$K_a = \frac{\left[A^- \right] \gamma_{A^-}}{\left[HA \right] \gamma_{HA}} \cdot a_{SH_2^+}$$

(2.6)

elde edilir.

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

alınır,

$$K_a = \frac{[A^-]}{[HA]} \cdot \underline{H}_X \quad (2.7)$$

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

Seyreltik çözeltilerde aktiflik sabiti bire eşit alınabilir. Eşitlik 2.6 tekrar yazılırsa,

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

şekline gelir ($SH_2^+ = H^+$ alınmıştır). Eşitlik 2.8'in logaritması alınarak düzenlenirse,

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

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9 elde edilir. Buradan pK_a 'nın çözücüye bağlı olmayıp, termodinamik bir sabit olduğu anlaşılmaktadır.

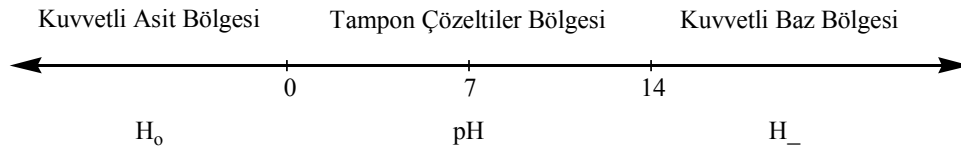
Böylece elde edilen pK_a değerleri maddelerin çeşitli pH'larda ne ölçüde iyonlaştıklarını hesaplamayı kolaylaştırır. İyonlaşma yüzdeleri ise aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [61].

$$\% \text{ İyonlaşma (asit)} = \frac{1}{1 + \text{Antilog}(pK_a - pH)} \cdot 100 \quad (2.10)$$

$$\% \text{ İyonlaşma (baz)} = \frac{1}{1 + \text{Antilog}(pH - pK_a)} \cdot 100 \quad (2.11)$$

2.3. Asitlik Fonksiyonları

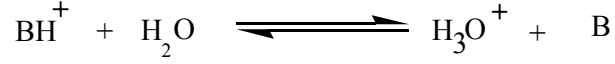
pH, seyreltik çözeltilerde asitlik ölçüsü olarak kullanılan birimdir ve sıfır ile ondört arasındadır. Örneğin; 0.1N hidroklorik asit çözeltisinin pH değeri birdir. Fakat, 0,1 N HCl' den daha derişik çözeltiler için pH değerlerinden söz edilemez. Örneğin; 2N hidroklorik asit çözeltisi pH skalası içinde yer almaz. Aynı durum baz çözeltileri için de geçerlidir. pH dışında kalan bu bölgelerde, asitlik ve bazlık ölçüsü olarak bazı asitlik fonksiyonları geliştirilmiştir. Bunlardan en tanınmış olanları H_0 ve H_- fonksiyonlarıdır [62].



Hammett ve Deyrup H_0 fonksiyonu üzerinde ilk çalışmayı yapanlardır. Nitroanilinler gibi zayıf organik baz serisinin değişik asit çözeltilerindeki protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanması esasına dayanan bu yöntem, kısaca şöyle özetlenebilir:

$$K_a = \frac{[A^-]}{[HA]} \cdot H_X \quad (2.12)$$

2.7. Eşitliği zayıf bir baz olarak, $[BH^+]$ 'nin iyonlaşması için yazılıp düzenlenirse;



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

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

eksi logaritması alınırsa,

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

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

$$pH = H_o$$

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

(2.13)

şeklinde eşitlik 2.13 elde edilir.

pK_a değeri bilinen p-nitroanilin'in artan asitliklerdeki protonlanması, yani $[BH^+]/[B]$ oranları saptanmıştır. Fakat, oran çok yükselince aynı seriden daha az bazik bir diğer nitroanilin türevi önceki indikatörün yerine kullanılmıştır. Yeni indikatörün pK_a değeri bir önceki indikatör yardımı ile elde edilmiş olan H_o değerlerini veren çözeltilerde $[BH^+]/[B]$ oranlarının ölçülmesiyle elde edilmiştir. H_- değerlerinin elde edilmesi için indikatör olarak indoller ve fluorenler kullanılmıştır [63-65].

Asitlik fonksiyonlarını saptamak için yukarıda söz edilenlerden başka değişik yapıda daha bir çok indikatör kullanılmış, her indikatör serisi için farklı asitlik fonksiyonları elde edilmiştir. Triarilkarbinoller için H_R , tersiyer aromatik aminler için H_- , amidler için H_A , indoller H_I asitlik fonksiyonları bilinmektedir [66-68].

Eşitlik 2.13'e göre $\log[BH^+]/[B]$ ile H_- arasında çizilen grafiğin eğimi birdir. $[BH^+]=[B]$ olan noktada $pK_a=H_o$ olacağından, herhangi bir maddenin pK_a 'sı hesaplanabilir.

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

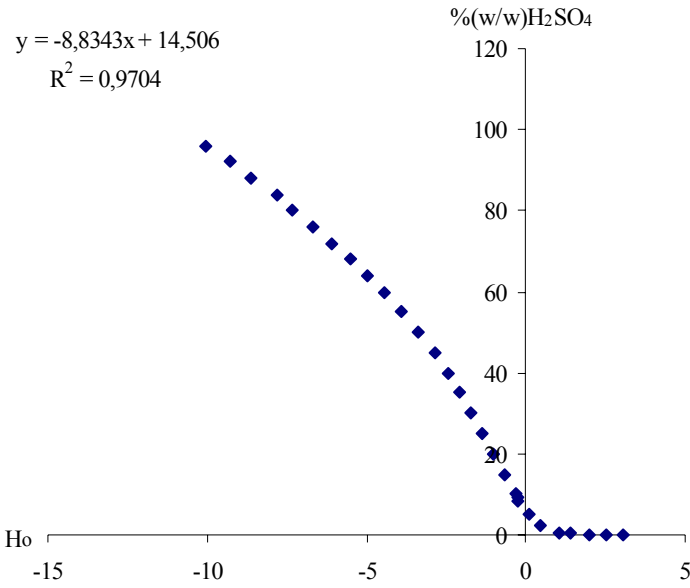
$$H_X = m.H_o \quad (2.14)$$

şeklinde bir ilişkinin bulunduğu ve bütün asitlik fonksiyonlarının $H_o=0$ noktasından geçtiği saptamıştır [69]. Bu yüzden Hammett bazı dışında kalan bazlar, $\log[BH^+]/[B]$ değerlerine karşı çizilen H_o grafiğinde $\log[BH^+]/[B]=0$ değerleri pK_a yerine yarı protonlanma değerleri verilir. Bu, $H_o^{1/2}$ ile gösterilir. Buna göre pK_a değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$pK_a = m.H_o^{1/2} \quad (2.15)$$

Çizelge 2.1. Hammett asitlik fonksiyonlarının yaklaşık değerleri

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

**Şekil 2.4.** % (w/w) H₂SO₄-H₀ grafiği

2.4. H_ Fonksiyon

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



ve asitlik fonksiyonunu da şu şekilde tanımlamıştır:

$$H_- = pK_a - \log([HA]/[A^-]) \quad (2.17)$$

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

$$H_- = -\log(a_{H^+} f_A / f_{HA}) \quad (2.18)$$

Burada a_{H^+} çözültideki hidrojen iyon aktivitesi, f ise indikatörün aktivite katsayılarını işaret eder. H_- fonksiyonu sulu çözültilerdeki pH ile özdeşleşir. Bu hidrojen iyonlarının aktivitelerinin konsantrasyonuna eşit hale gelmesi aktivite katsayılarının indikatörlerine erişmesidir. Asidin yük tipine bağlı olarak diğer asitlik fonksiyonları; H_+ , H_0 ve H_2_- olarak tanımlanabilir. Bu durum çift pozitif, pozitif veya negatif yüklü asitlerden türeyebilir. En çok incelenen H_- fonksiyonu, kuvvetli bazik çözültelerde oluşur.

H_- fonksiyonu çözültinin kabiliyetini ölçmede, zayıf asitten bir protonun hareket ettirilmesiyle, kinetik ve mekanik çalışmaların sorgulanmasına, çözültülerin fizyokimyasal kompozisyonlarının araştırılmasına yardımcı olur [70].

2.4.1. H_- fonksiyonunun ölçümü

H_- ölçümü asidin ve/veya onun konjuge anyonunun oda sıcaklığındaki durumunun spektrofotometrik değerinin absorpsiyonuyla yapılmaktadır. Bu metot yüksek doğruluk ve kararlılığı birleştirir, indikatör konsantrasyonlarının düşük kalmasını sağlar. Ölçümler, suda 200 μm altına kadar yapılabilir veya diğer çözücülerdeki en düşük dalga boylarında da yapılmaktadır. $[HA]/[A^-]$ oranını

ölçmek için solüsyonun verilen dalga boyundaki sönme katsayısı bilinmelidir. İyonizasyon oranı şu bağıntıyla bulunur ;

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{HA}} \quad (2.19)$$

ϵ = Kısmen iyonize olmuş indikatörün sönüm katsayısı

ϵ_{HA} = Tamamen aniyonize olmuş indikatörün sönüm katsayısı

ϵ_A = Tamamen iyonize olmuş indikatörün sönüm katsayısı

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

$$(\epsilon - \epsilon_{HA})^{-1} = (\epsilon_A - \epsilon)^{-1} + [bK_e(\epsilon_A - \epsilon_{HA})]^{-1} \quad (2.20)$$

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

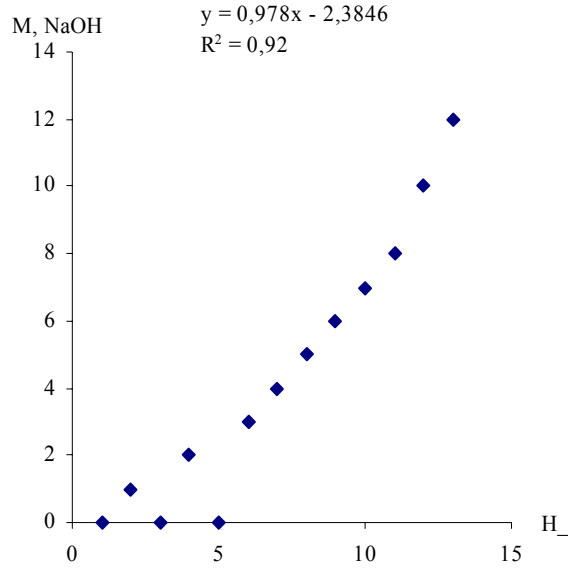
Bazların sulu çözeltileri için H_- fonksiyonu değerleri Schwarzenbach ve Sulzberger'e göre özel bir teknik ve indikatörler kullanılarak elde edilmiş olan ölçüm değerleridir. Değerler tiyoasetamid iyonizasyonuna bağlı olarak çıkmıştır. Parantez içindeki değerler p-nitroanalin iyonizasyonuna bağlı olarak elde edilmiştir [70].

Çizelge 2.2. Bazların sulu çözeltilerdeki fonksiyonları

Baz,M	LiOH(suda)	NaOH(suda)		KOH(suda)
	(61)*	(54)*	(14)*	(54)*
1x10 ⁻²	-	-	12.01	-
2x10 ⁻²	-	-	12.31	-
5x10 ⁻²	-	-	12.71	-
1x10 ⁻¹	-	-	13.01	-
2x10 ⁻¹	-	-	-	-
5x10 ⁻¹	-	13.71	-	-
1	13.48	14.16	14.01	14.17
1.5	-	14.22	-	-
2	13.66	14.52	14.40	14.69
2.4	-	-	-	-
3	13.87	14.85	14.66	15.00
4	14.10	15.08	14.87	15.3
5	14.33	15.34	-	15.64
6	-	15.54	-	15.97
7	-	15.75	-	16.3
8	-	16.00	(15.78)**	16.67
10	-	16.40	(16.14)	17.45
12	-	-	(16.70)	-

*⁰C cinsinden sıcaklık değerleri

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



Şekil 2.5. NaOH konsantrasyonu-H_ grafiği

2.5. Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler

2.5.1. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik yöntem

Asitlik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan spektrofotometrik yöntemler arasında en çok kullanılan ve en duyarlı olanı Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometre yöntemidir [71]. Çok zaman almasına rağmen, az madde gerektirmesi ve çok duyarlı olması nedeni ile tercih edilir. Bu yöntem ile bütün pH bölgesinde, -8'e kadar uzanan H_0 ve H_- bölgelerinde çalışılabilmektedir. Bu yöntem potansiyometrik titrasyondan daha çok vakit alır, fakat çok duyarlı olması ve az madde gerektirmesi tercih sebebidir. Ayrıca az çözünen maddelere uygulanabilmesi ve çok düşük pH ve çok yüksek pH değerleri arasında çalışılabilmesi büyük avantajdır. Eğer protonlanmış ve protonlanmamış halde iken madde aynı dalga boylarında aynı şiddette absorban verirse bu metot uygulanamaz. Hammett asitlik fonksiyonu, H_0 'ı kullanarak -8'e kadar düşen pK_a değerleri ultraviyole yöntemi ile saptanır.

Heterosiklik maddelerin pK_a 'larının saptanmasında önemli bir yeri olan bu yöntemi iyi bir şekilde anlayabilmek için asitlik fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. Normal olarak asitlik-bazlık deyince akla "pH" değerleri gelir ve bu 0-14 arasında değişir. Örneğin, 1N'lik kuvvetli bir asit çözeltisinin pH değeri 0' dır. Acaba aynı asidin daha derişik çözeltilerinin (2N, 5N, v.b.) pH değeri ne olacaktır? Yine sıfır kalacak mı? Uzun zaman yanıtı bulunamayan bu soruyu ilk olarak 1932 yılında Hammett ve Deyrup yanıtlamıştır [62].

Ultraviyole yönteminin diğeri bir avantajı da ortamın etkisini gözönüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır [72].

Çok zayıf bir organik baz (indikatör) serisinin, değışik kuvvetlerdeki asit çözeltilerindeki protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanması esasına dayanan bu yöntem şöyle özetlenebilir;

Zayıf bir BH^+ bazının iyonlaşması Eşitlik 2.13'deki gibi yazılır. Bu eşitlikteki H_0 , bir asitlik fonksiyonudur.

İndikatör olarak primer aminleri kullanan, Hammett ve Deyrup ilk olarak H_o asitlik fonksiyonunu ve dolayısı ile kuvvetli asit çözeltilerinin asidik ölçüsü birim cetvelini düzenlemişlerdir. Bu cetvele göre, örneğin; %20 H_2SO_4 =-1.60, %40 H_2SO_4 =-2.42, %60 H_2SO_4 =-4.37, %90 ve %99 H_2SO_4 =-10.94 H_o değerlerine eşdeğerdir. 2.13 eşitliğinden anlaşılacağı gibi, $\log I = [BH^+/B]$ ile H_o arasında çizilecek bir grafik, eğimi $m=1$ olan bir doğru verir ve $\log I=0$ olduğu noktada $pK_a=H_o$ olacağından herhangi bir organik maddenin pK_a 'sı bulunabilir.

Daha sonra yapılan araştırmalar, H_o fonksiyonunun tek asit fonksiyonu olmadığını, yapıları değişik indikatörlerin, değişik asit fonksiyonları takip ettiklerini ortaya koymuştur. Bu indikatörler için $m=1$ yerine daha küçük veya daha büyük değerler bulunmuştur. Örneğin, triarilkarbinoller için H_R , tersiyer aromatik aminler için H_o , amidler için H_A , indoller için H_I asit fonksiyonları tayin edilmiştir. Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini göz önüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır [66-68,73,74].

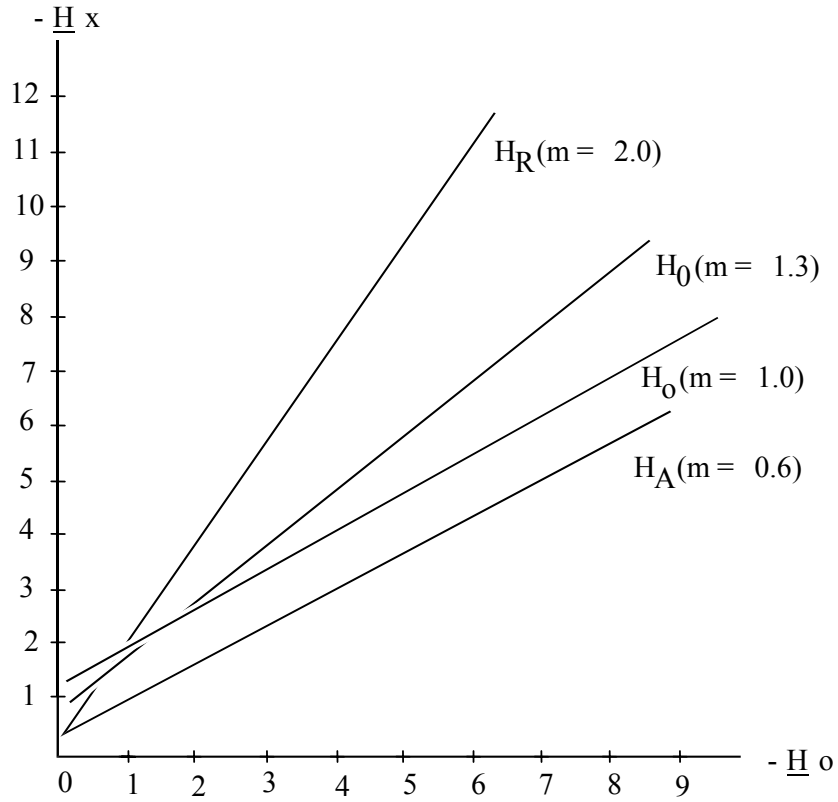
Yates bütün diğer asitlik fonksiyonları ile H_o arasında, Eşitlik 2.14'deki gibi bir ilgi olduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının $H_o=0$ noktasından geçtiğini ortaya atmıştır (Şekil 2.6.). Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini gözönüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır [69]. Bundan dolayı baz Hammett bazı olmadıkça logaritma I değerlerinin H_o asidik fonksiyonuna karşı çizilecek grafiği $\log I=0$ değerinde pK_a 'yı değil yarı protonlanma değerini verir ($H_o^{1/2}$). Böylece daha geniş kapsamlı bir eşitlik elde edilmiştir.

$$\log I = m.(H_o^{1/2} - H_o) \quad (2.21)$$

Buradan da $pK_a = m.H_o^{1/2}$ elde edilir. Formüldeki m değerinin her asitlik fonksiyonu için değişik olmasının nedeni çeşitli indikatör serisindeki aktiflik katsayılarının değişik olması ve katyonlarının farklı ölçümlerde solvasyona uğramasıdır. Örneğin, triarilmetanol protonlandığı zaman meydana gelen pozitif yük aril halkalar üzerinde delocalize olmuştur, halbuki anilinyum katyonunda

böyle bir olanak yoktur. Dolayısı ile triarilmetanol için eğim $m=2$ bulunmuştur. Genellikle eğimleri $m=0.85-1.15$ arasında olan bazlar “Hammett Bazları” olarak kabul edilir. Bu bakımdan $H_o^{1/2}$ 'nin tayin edilmesi kadar m' nin de tayin edilmesi önemlidir.

Araştırmalar bu kadarla kalmamış, asitlik fonksiyonlarının sıcaklık ile nasıl değiştiğide incelenmiştir. Shapiro H_o fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığını incelemiş ve sülfürik asidin proton verme yeteneğinin sıcaklık ile düştüğünü saptamıştır. Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini göz önüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır [75].

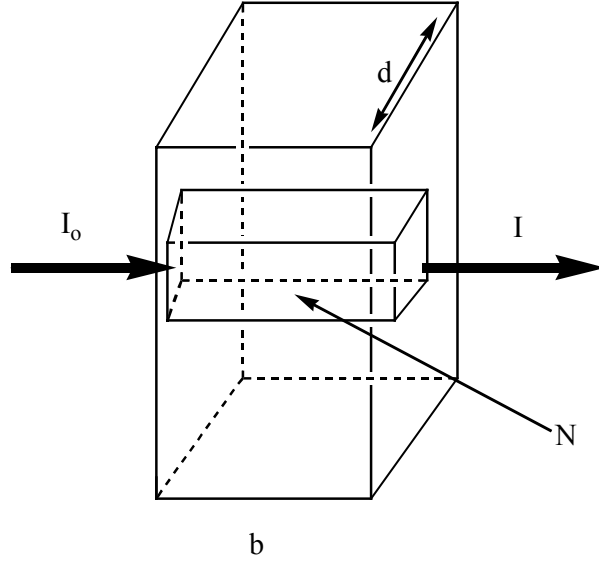


Şekil 2.6. H_x - H_o grafiği (H_x Fonksiyonunun H_o'a doğrusal bağlılığı [68]).

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

Lambert yasası

Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının, ışımının şiddetinden bağımsız olduğunu ifade eden bağıntıdır (Şekil 2.7) [76].



Şekil 2.7. Işığın maddeden geçişi

- I_0 : Maddeye giren ışığın şiddeti
- I : Maddeden çıkan ışığın şiddeti
- b : cm cinsinden maddenin kalınlığı
- dn : Işığın geçtiği yol üzerindeki absorbe eden molekül sayısı
- N : Işığın şiddeti I_0 'dan I 'ya düşünceye kadar 1cm^2 kesitli ışık demetinin geçtiği yoldaki molekül sayısı

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

$$-dI/db = kI \quad (2.22)$$

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

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

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

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

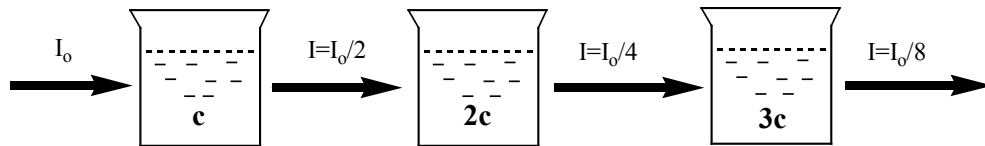
$$\log \frac{I}{I_0} = -K.b$$

(2.23)

şeklinde Lambert denkliği elde edilir.

Beer yasası

Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır. Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağılıdır (Şekil 2.8) [76].



Şekil 2.8. Beer kanununun şematik olarak gösterilmesi. I_0 ışın demeti şiddetinin logaritmik olarak azalması [77].

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

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

olur. Bu diferansiyel denkleminin integrasyonundan,

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

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

(2.24)

bulunur. S cm² kesitli bir ışık demeti için,

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

$$N.S = b.c \quad \text{alınarak,}$$

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

b : ışığın geçtiği kesit

c : konsantrasyon

(2.25)

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

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

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

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

$$\varepsilon = \frac{A}{b \cdot c}$$

ε = sönüm katsayısı (ekstinksiyon katsayısı)

(2.26)

ε maddenin bir özelliğidir, A ise çözeltinin bir özelliği olup tabaka kalınlığı ve konsantrasyonla değişmektedir [78].

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

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

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

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

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

Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresinde asitlik sabiti saptayabilmek için, maddenin moleküler türü ile iyonlaşmış türünün spektrumlarının farklı olması gerekir. Yöntemin esası, moleküler türün iyonlaşmış

türe oranının saptanmasına dayanır. Protonlanmış halde iken madde aynı soğurma verirse bu yöntem uygulanamaz.

Lambert-Beer kurallarının her iki türe de uyduğu varsayılarak,

$$A = A_I + A_m \quad (2.27)$$

A : Maddenin seçilen dalga boyundaki soğurması

A_I : İyonize türün soğurması

A_m : Moleküler türün soğurması

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

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (2.28)$$

ε : Molar soğurma katsayısı

b : Ölçümün yapılacağı çözeltinin kalınlığı

c : Çözeltinin derişimi (molarite)

İyonlaşan kısım F_I olursa, iyonlaşan türün derişimi $c \cdot F_I$ 'dir. Böylece iyonlaşan kısmın soğurması Eşitlik 2.29 ile verilebilir.

$$A_I = \epsilon_i \cdot F_I \cdot b \cdot c \quad (2.29)$$

Aynı eşitlik, moleküler tür için de yazılıp,

$$A_m = \epsilon_m \cdot F_m \cdot b \cdot c \quad (2.30)$$

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

$$\begin{aligned} \epsilon \cdot b \cdot c &= \epsilon_i \cdot F_I \cdot b \cdot c + \epsilon_m \cdot F_m \cdot b \cdot c \\ \epsilon &= \epsilon_i \cdot F_I + \epsilon_m \cdot F_m \end{aligned} \quad (2.31)$$

Asitlik sabiti saptanacak olan madde için denge sabiti yazılıp düzenlenirse,

$$\left[BH^+ \right] = \frac{1}{K_a} \left[H_3O^+ \right] \left[B \right] \quad \text{ve} \quad \left[B \right] = K_a \frac{\left[BH^+ \right]}{\left[H_3O^+ \right]} \quad (2.32)$$

elde edilir.

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

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

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

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

$$H^+ (\varepsilon - \varepsilon_i) = K_a (\varepsilon_m - \varepsilon) \quad (2.33)$$

Elde edilen son eşitliğin logaritması alınarak düzenlenirse,

$$pH = pK_a + \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon} \quad (2.34)$$

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

2.5.2. Potansiyometrik titrasyon yöntemi

Potansiyometrik titrasyonların esası referans elektrodu ile indikatör elektrodu arasındaki potansiyel farkının ölçülmesine dayanır. pH' sı ölçülen bir çözelti asit veya baz ile titre edilirse pilin EMK, yani pH metreden okunacak pH değeri değişecektir. Böyle bir değişme grafik üzerinde gösterilerek asit-baz titrasyonu yapılabilir. Bu bir potansiyometrik titrasyondur. Şayet kullanılan pil belirli değerlikte bulunan herhangi bir iyonla karşı duyarlı ise, çökme veya redoks yolu ile ortamdan çıkartılabiliyor ise, bu iyonu da potansiyometrik olarak tayin etmek mümkündür.

Asit-baz titrasyonlarında indikatör kullanılarak dönüm noktası belirlenir. Günümüzde bu titrasyonlarda hem referans hem de indikatör elektrodu bünyesinde bulunduran kombine cam elektrotlar kullanılmaktadır. Ancak cam elektrodun pH=2-11 aralığının altındaki ve üstündeki değerlerde sapma göstermesi nedeniyle bu bölgenin dışında kalan kuvvetli asit ve kuvvetli baz bölgelerinde yapılan çalışmalarda bu yöntem kullanılmamaktadır.

Diğer yöntemlere göre çabuk ve rahat bir yöntemdir. Bu yöntem çok kısa zaman almasına rağmen çok madde gerektirmektedir [71].

2.6.3. Çözünürlük ölçülmesi

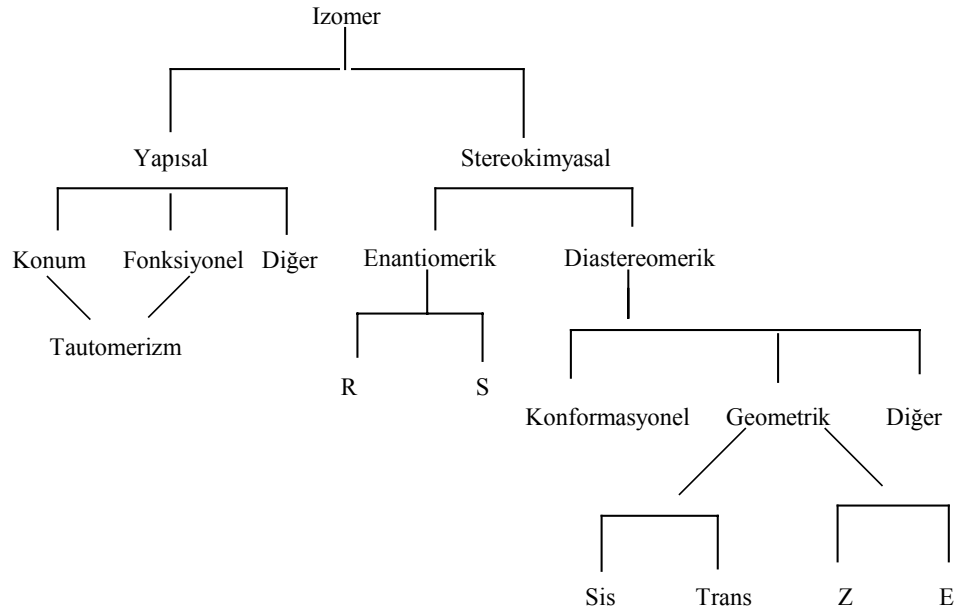
Diğer yöntemlerin uygulanmadığı durumlarda maddenin çeşitli pH değerlerindeki çözünürlüğünün ölçülmesiyle yaklaşık pK_a değerlerini verir [71].

2.6.4. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler

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

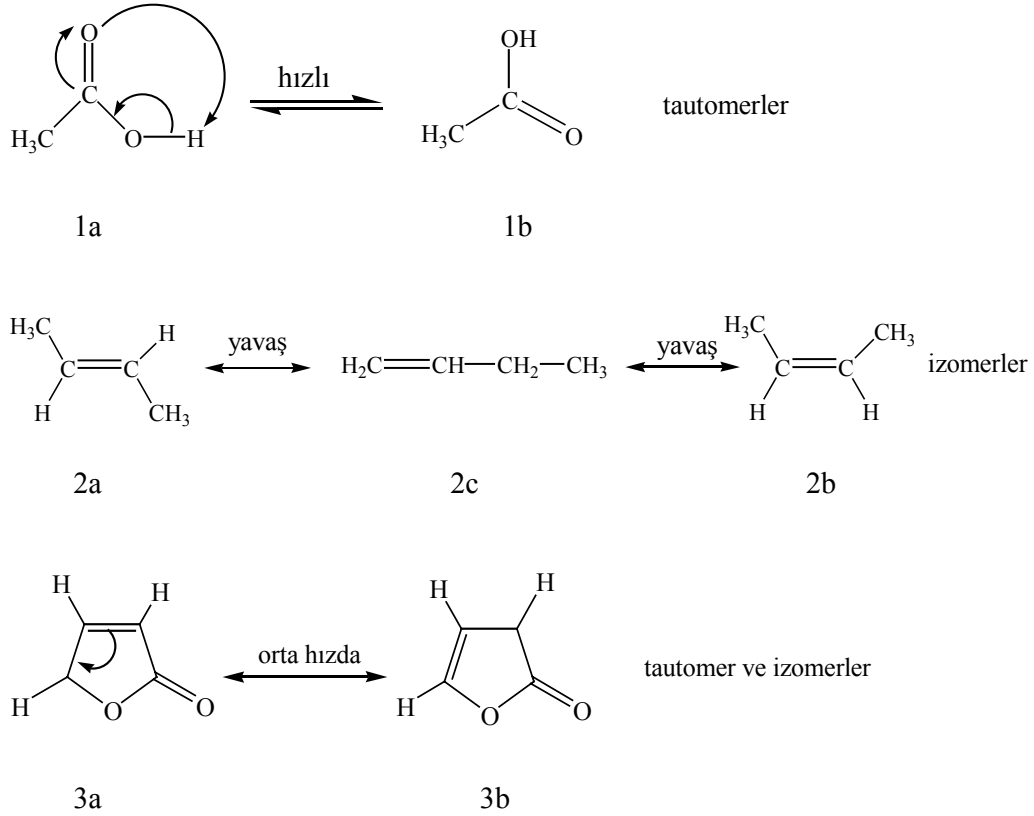
3. TAUTOMERİZM

Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir. Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlerdir. Bu tür izomerlerin özelliği, yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır (Şekil 3.1) [79]. Bir molekül için dengede olan yapısal izomerleri olarak da tanımlanan tautomerizm ile izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak, izomerlerin birbirine dönüşümü, tautomerlerin birbirine dönüşümünden çok daha zor ve yavaştır [80]. Örneğin, bir karboksilik asitin (1) iki formuda tautomerik dengede iken, 1-büten (2c) ve 2-büten (2a ve 2b) kolay ayrılabilirler için izomer oluştururlar (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri

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



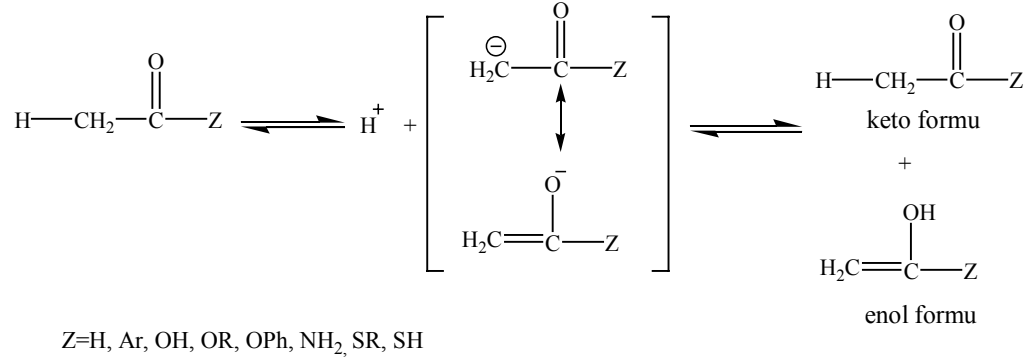
Şekil 3.2. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri

3.1. Proton Tautomerizmi

Proton tautomerizmi, oynak hidrojenin birden fazla farklı merkezde yer alabilmesiyle oluşur. Prototropik tautomerizm olarak da bilinen bu olgunun doğal bir sonucu olarak, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkar. (Şekil 3.4) Proton tautomerizminde proton asitliği sözkonusudur. Bunun yanı sıra, proton ayrıldıktan sonra oluşan konjuge baz delokalize bir sistem olmaktadır. Söz konusu delokalize sistemde protonun bağlanabileceği iki farklı atom bulunmalıdır. Proton tautomerizminin en belli başlı örneği keto-enol tautomerizmidir. Keto-enol

tautomerizminde, karbonil grubuna göre α -konumundaki H atomu, hem karbon atomuna hem de oksijene bağlanabilmektedir. Çünkü konjuge baz durumundaki anyon, hem karbanyon hem de oksanyon karakterindedir [56].

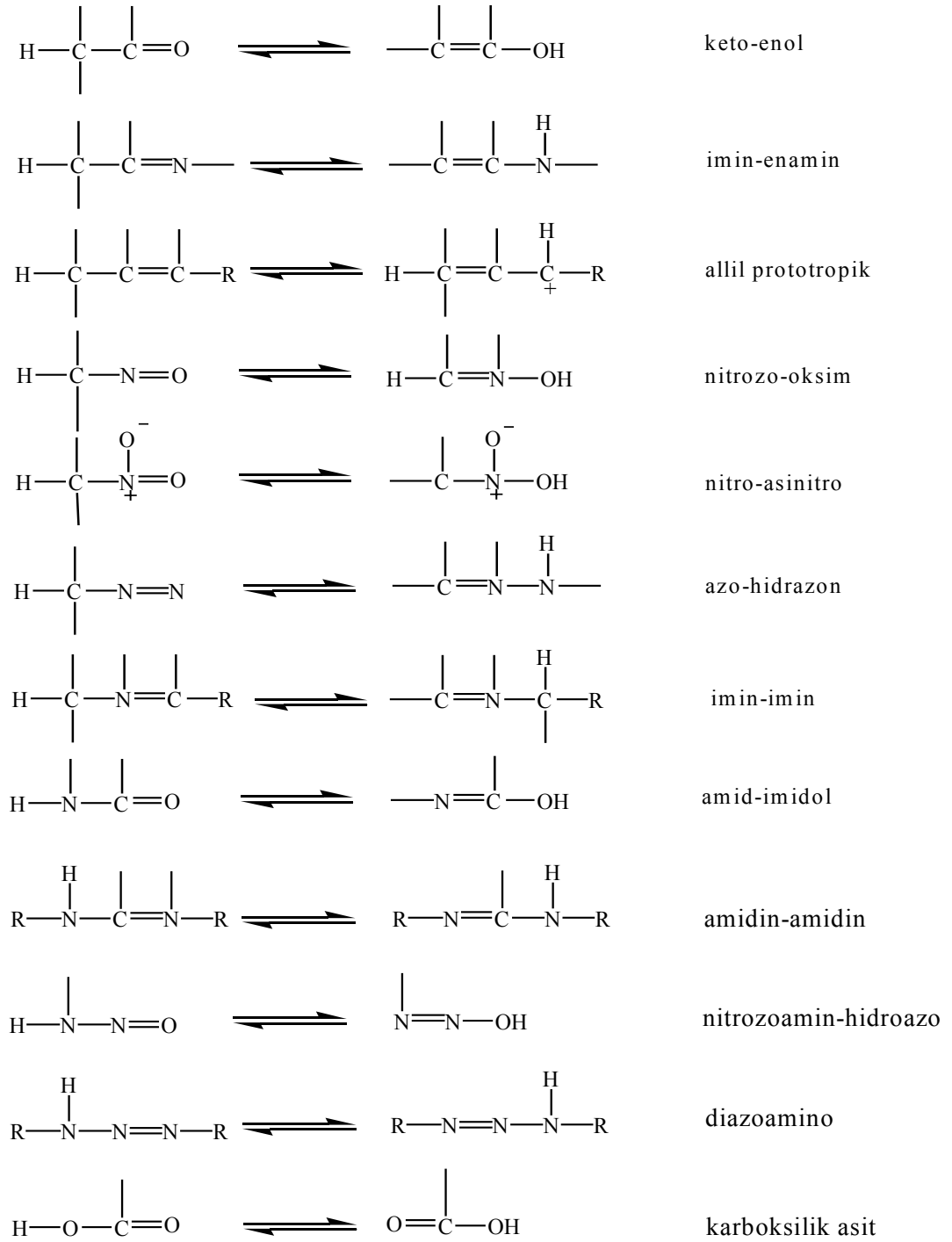
Keto-enol tautomerizmi, karbonil grubu içeren bileşikler için genel olarak şu şekilde gösterilebilir:



Şekil 3.3. Karbonil grubu içeren bileşiklerde keto-enol tautomerizmi

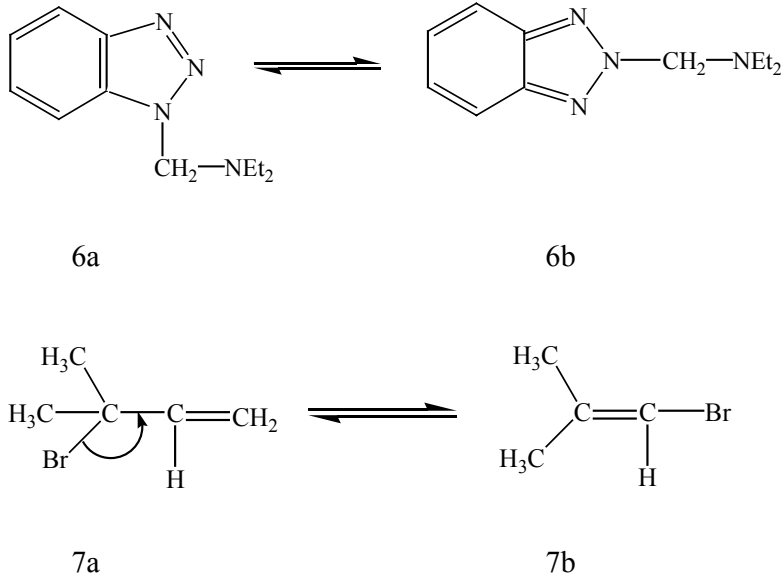
Proton tautomerizminde, genellikle keto ve enol formlarının dengedeki yönü tautomerizm denge sabiti ile ifade edilir.

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



Şekil 3.4. Prototropik tautomerizm türleri

Proton dışındaki grupların yapıda farklı yerlerde olması ile oluşan tautomerlerde vardır (Şekil 3.5). Sübstitüe olmuş benzotriazollerin (6), 1-sübstitüe (6a) ve 2-sübstitüe (6b) formları arasında tautomerik bir denge vardır [80]. Diğer taraftan allil katyonunun yer değiştirmesi iyi bilinen bir anyonotropi (7) örneğidir.

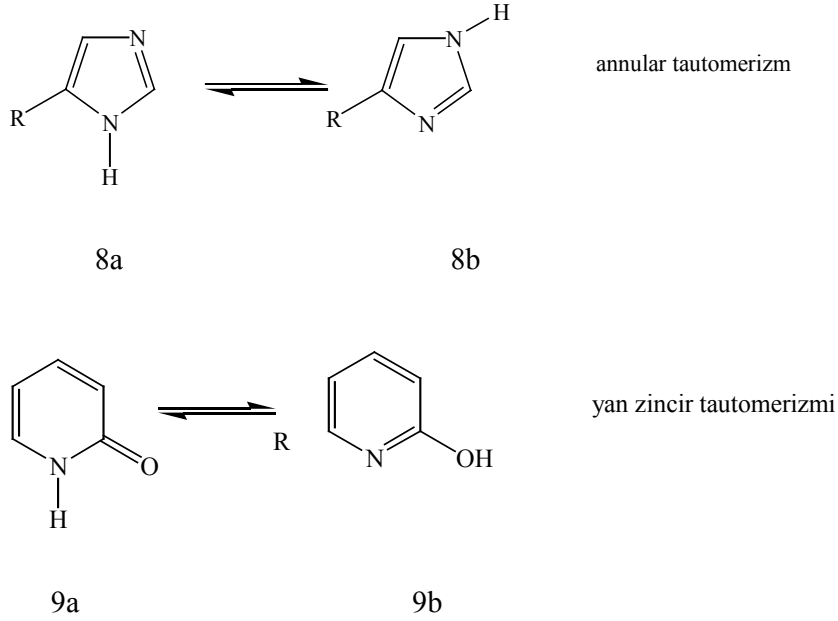


Şekil.3.5. Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri

3.2. Heteroaromatik Bileşiklerde Tautomerizm

Tautomerik bileşiklerde tautomerizm, annular ve yan zincir tautomerizmi olarak iki şekilde incelenmektedir. Annular tautomerizmde, oynak hidrojen atomu halka atomları üzerinde yer değiştirir. Yan zincir tautomerizmde ise, yer değiştirme bir halka veya yan zincir atomları üzerinde meydana gelir [81].

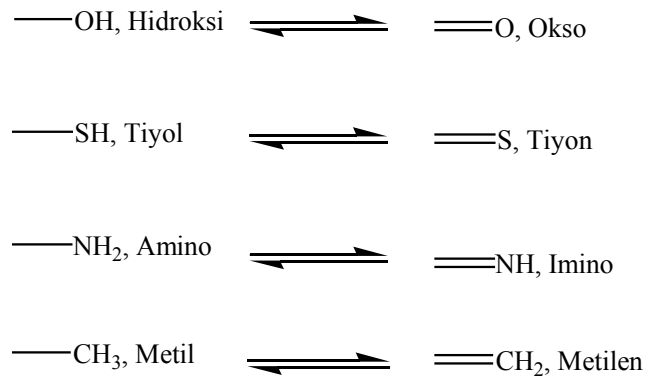
Annular tautomerizmde oynak hidrojenin sadece halka üzerinde bir merkezden diğerine göçü söz konusu olduğundan protonun halka yapısında konumlanmasıyla kısıtlı özel bir durumdur. Beş üyeli heteroaromatik sistemlerde önemli olmasına rağmen, piridin ve diğer halkalı azinler için katkısı önemsizdir. (Şekil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



Şekil 3.6. Annular ve yan zincir tautomerizmi

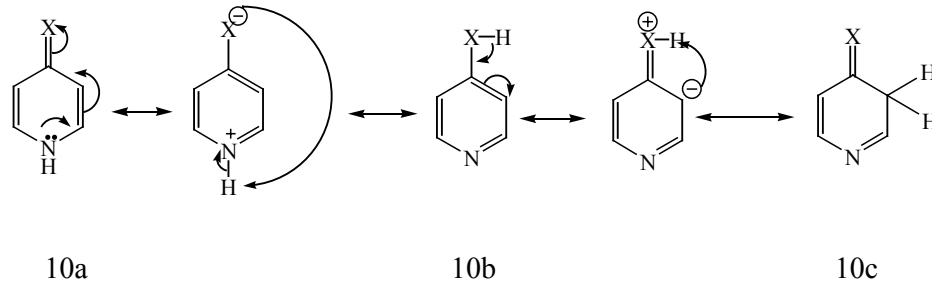
Yan zincir tautomerizmi gösteren önemli tautomerik süstitüentler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yan zincir tautomerizmi gösteren önemli tautomerik süstitüentler



3.3. Altı Üyeli Halkaların Tautomerizmi

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



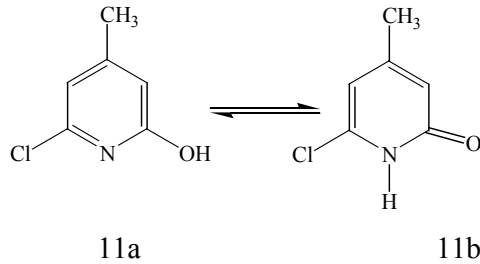
Şekil 3.7. Altı üyeli halkalarda tautomerizm

[10a] \rightleftharpoons [10b] şeklinde süstitüe piridin ve azinlerdeki XH grubu protonunun halka azotuna transferi ile oluşan tautomerizm kararlıdır. 10c hali ise, 10b halinden daha kararlıdır. Bunun sebebi, aromatik halkaya ait rezonans enerjisinin kaybedilmiş olmasıdır. Piridinin aromatik halkasındaki rezonans enerji kaybı 10c'deki C=N-C=C-C=X zayıf konjugasyonu ile az da olsa karşılanır. [10a] \rightleftharpoons [10b] dengesinde ise 10b' deki piridin rezonans enerji kaybı 10a'da oklarla gösterilen delokalizasyon enerjisini ifade eden mezomerik kararlılıkla önlenmektedir. Diğer taraftan pridonoid halka, 10a, bir aromatik halkadır ve belirli rezonans enerjisi vardır. Böylece XH protonunun neden piridin ve azinlerde halka karbonuna değil de halka azotuna göç ettiği açıklanabilir [82].

3.4. Tautomerik Denge Üzerinde Çözücünün Dielektrik Sabitinin Etkisi

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

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



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

Yüksek polariteye sahip (dielektrik sabiti yüksek) olan H₂O içinde dengenin yönünün okso-formu (11b) lehine olmasına karşın; EtOH ve CCl₄ içinde hidroksi formu (11a) lehine olduğu saptanmıştır [83].

3.5. Schiff Bazlarında Tautomerizm

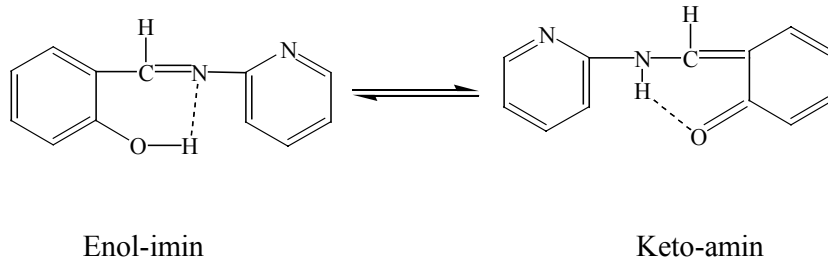
2-Hidroksi Schiff bazlarındaki tautomerizmin varlığı birçok yöntemle belirlenebilmektedir. Katı halde ve çözeltide IR, UV ve ¹H-, ¹³C-NMR spektroskopik ve X-ışınları kristolografik yöntemleri ile belirlenmiştir [26,27,84,85,87]. Buna göre, orto hidroksi sübstitüe aldehytlerden elde edilen bu tür bileşiklerde, keto-amin ve fenol-imin formu olmak üzere iki tip tautomerik form bulunduğu bildirilmiştir.

2-Hidroksi naftaldehyt ile hazırlanan bileşiklerin polar ve apolar çözücülerde UV-görünür bölge spektrumları alınarak yapılan çalışmalarda [86-88], polar çözücülerde 400 nm üzerinde yeni bir band gözlenmiştir. Fakat, apolar çözücülerde bu bandın varlığına rastlanmamıştır. Keto-amin tautomerisinin, 2-

hidroksi naftaldehid ve anilinden hazırlanan Schiff bazlarında gözlenen bir tautomer olduğu, salisilaldehid ve anilinden hazırlanan Schiff bazlarında ise hem polar hem de apolar çözücülerde alınan spektrumlarında 400 nm üzerindeki dalga boylarında bu yeni bandın ortaya çıkmadığı bulunmuştur. Ancak salisilaldehid türevi Schiff bazlarında asidik çözeltilerde alınan spektrumlarında 400 nm üzerindeki bu bandın çıktığı görülmüştür [86-89].

3.6. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı

Hidrojen bağları, moleküller arası olabildiği gibi molekül içide olabilir. Orto hidroksi grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı (N-H...O veya N...H-O) iki tiptir. İmin grubuna göre orto pozisyonunda bulunan OH grubu ile imin azotu arasındaki kısa hidrojen bağları, molekülün stereokimyasına bağlı olarak oluşmaktadır. Hidrojen atomu OH grubuna göre bulunduğu bazı mesafelerde, tamamen azot atomuna transfer olmaktadır. Diğer bir deyişle, enol-imin \rightleftharpoons keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kaymaktadır (Şekil 3.9) [86-89].

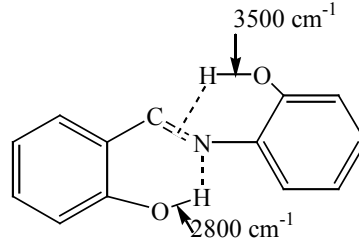


Şekil 3.9. Orto hidroksi grubu içeren Schiff bazlarında enol-imin \rightleftharpoons keto-amin dengesi

Hidrojen bağının varlığı $^1\text{H-NMR}$, IR spektroskopik yöntemleri ile de belirlenmiştir. IR spektrumlarında hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300–3300 cm^{-1} arasında geniş bir band, hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimi gözlenmiştir [90].

Orto süstitüe hidroksil grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağıının varlığı kanıtlanmıştır [91]. Bu seride orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağıının iki OH grubu arasında O-H...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görölmüştür. İki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre, O-H...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise bazlık kuvvetinin azaldığı yani yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğu gözlenmiştir.

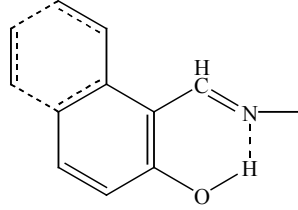
Yapısında iki O-H grubu bulunduran Schiff bazlarında yukarıda verilenden farklı olarak O-H...N arasında bir molekül içi hidrojen bağı ve Şekil 3.10.' da görüldüğu gibi çift bağı ile hidrojen arasında yalancı (pseudo) altılı halka oluşturabilecek bir yapı da gözlenmiştir. Bu tür bileşiklerin IR spektrumlarında iki ayrı O-H gerilme titreşimi görölür. Proton verici OH grubu 2800 cm^{-1} ' de, proton alıcı OH grubu ise 3500 cm^{-1} ' de absorpsiyon yaptığu bildirilmiştir [90,92].



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

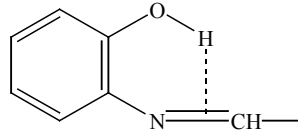
Molekül içi hidrojen bağı beşli yada altılı yalancı (pseudo) halka oluşumuna neden olmaktadır. Spektroskopik olarak beşli halkalara göre altılı halkaların daha kuvvetli olduğu bulunmuştur [93]. Yapısı OH...N=CH tipindeki altılı veya beşli intramoleküler hidrojen bağı yapmaya elverişli Schiff bazlarının karbondioklorür de alınan IR spektrumlarından çıkarılan sonuca göre, OH...N=CH hidrojen bağı, hidrojenin de köşe sayıldığı altılı konjuge bir şelat

halkası oluşturuyorsa meydana gelen intramoleküler hidrojen bağı çok kuvvetli olmaktadır (Şekil 3.11) [94].



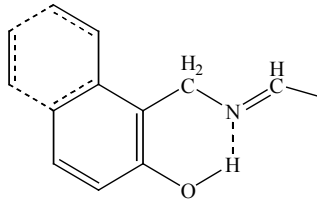
Şekil 3.11. İki konjuge çift bağ içeren hidrojen bağlı halka

Bu maddeler, Freedman ve arkadaşlarının ileri sürdükleri gibi sadece OH...N=CH tipinde molekül içi hidrojen bağları değil aynı zamanda π elektronları üzerinden molekül içi hidrojen bağlarıyla meydana gelen yapılarıdır (Şekil 3.12) [94].



Şekil 3.12. π elektronları ile yalancı altılı şelat halkasının meydana gelmesi

Molekül içi OH...N=CH hidrojen bağının, hidrojenin de köşe sayıldığı altılı şelat bir halka oluşturmasıyla orta kuvvette bir bağ oluşmaktadır (Şekil 3.13) [94].



Şekil 3.13. Bir çift bağ içeren hidrojen bağlı halka

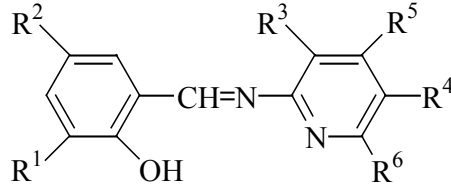
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Reaktifler ve Cihazlar

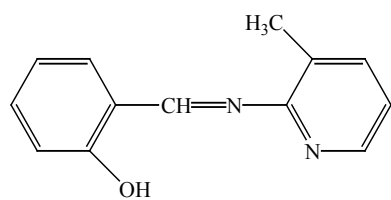
Çalışılan moleküllerin UV-Görünür Bölge spektrumları, SHIMADZU UV-1601 ve SHIMADZU UV2101 PC UV-VIS cihazları kullanılarak kaydedildi. pH değerleri ORION 420 A+ pH metre kullanılarak ölçüldü. Tartım işlemlerinde Ohaus Advanturer marka terazi kullanıldı.

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

4.2. Çalışmalarda Kullanılan Schiff Bazları ve İsimlendirme

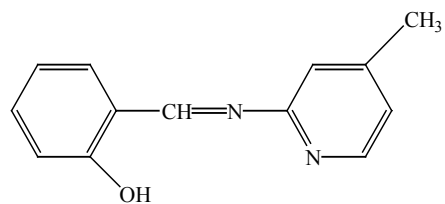


Bileşik	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1	H	H	CH ₃	H	H	H
2	H	H	H	H	CH ₃	H
3	H	H	H	CH ₃	H	H
4	H	H	H	H	H	CH ₃
5	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H
6	NO ₂	H	H	H	CH ₃	H
7	NO ₂	H	H	CH ₃	H	H
8	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃
9	H	NO ₂	CH ₃	H	H	H
10	H	NO ₂	H	H	CH ₃	H
11	H	NO ₂	H	CH ₃	H	H
12	H	NO ₂	H	H	H	CH ₃
13	NO ₂	NO ₂	CH ₃	H	H	H
14	NO ₂	NO ₂	H	H	CH ₃	H
15	NO ₂	NO ₂	H	CH ₃	H	H
16	NO ₂	NO ₂	H	H	H	CH ₃



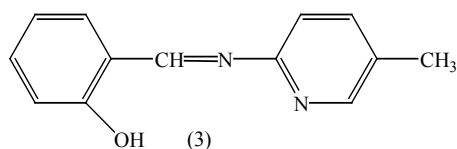
(1)

2-[2-aza-2-(3-metil (2-piridil)) vinil]fenol



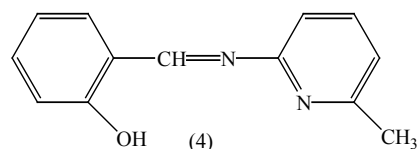
(2)

2-[2-aza-2-(4-metil (2-piridil)) vinil]fenol



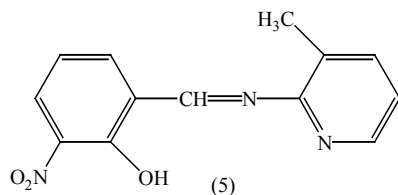
(3)

2-[2-aza-2-(5-metil (2-piridil)) vinil]fenol



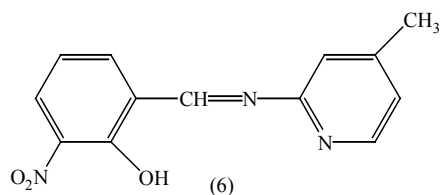
(4)

2-[2-aza-2-(6-metil(2-piridil)) vinil]fenol



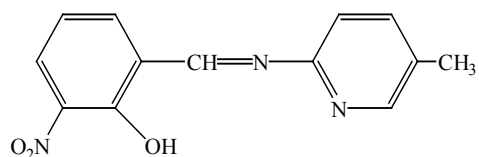
(5)

6-[2-aza-2-(3-metil (2-piridil)) vinil]-2-nitrofenol



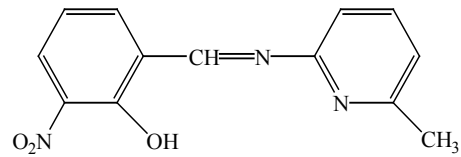
(6)

6-[2-aza-2-(4-metil (2-piridil)) vinil]-2-nitrofenol



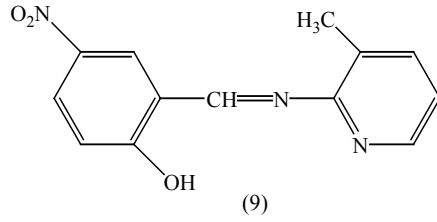
(7)

6-[2-aza-2-(5-metil (2-piridil)) vinil]-2-nitrofenol

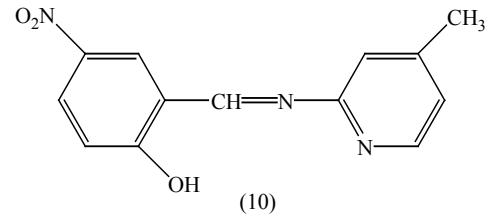


(8)

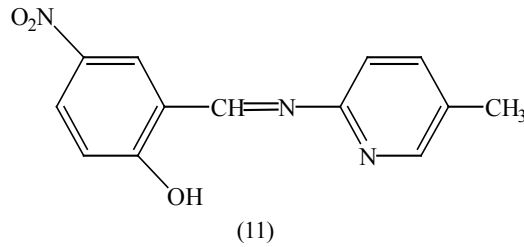
6-[2-aza-2-(6-metil (2-piridil)) vinil]-2-nitrofenol



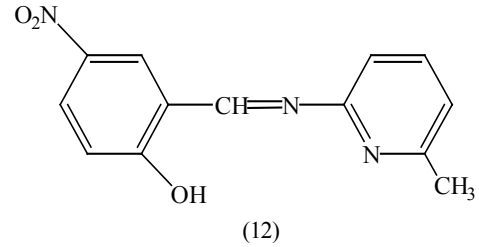
2-[2-aza-2-(3-metil (2-piridil)) vinil]-4-nitrofenol



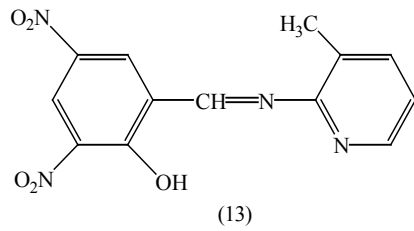
2-[2-aza-2-(4-metil (2-piridil)) vinil]-4-nitrofenol



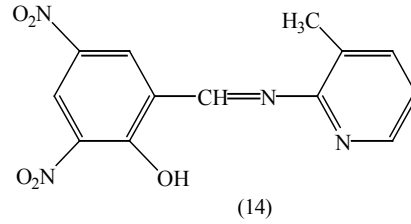
2-[2-aza-2-(5-metil (2-piridil)) vinil]-4-nitrofenol



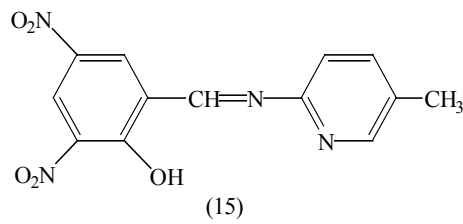
2-[2-aza-2-(6-metil (2-piridil)) vinil]-4-nitrofenol



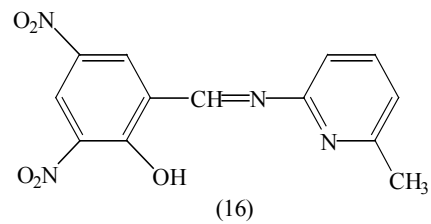
6-[2-aza-2-(3-metil (2-piridil)) vinil]-2,4-dinitrofenol



6-[2-aza-2-(4-metil (2-piridil)) vinil]-2,4-dinitrofenol



6-[2-aza-2-(5-metil (2-piridil)) vinil]-2,4-dinitrofenol



6-[2-aza-2-(6-metil (2-piridil)) vinil]-2,4-dinitrofenol

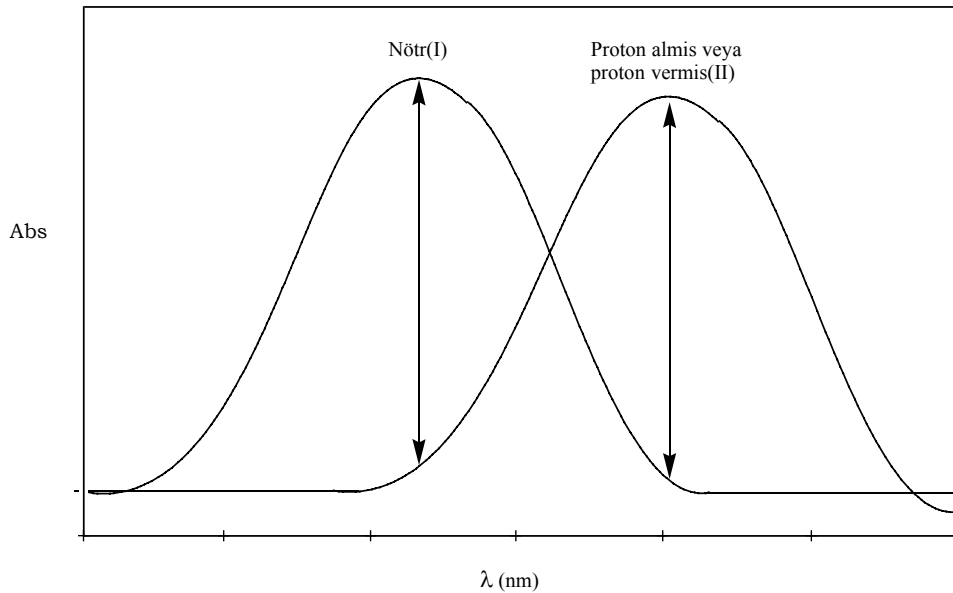
Şekil 4.1. Çalışılan Schiff bazlarının yapıları

4.3. Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

4.3.1. pH bölgesindeki çalışma

Sıfır ile ondört arasında pH'sı bilinen tampon çözeltileri hazırlandı. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 1×10^{-4} M'lık stok çözeltisi etanol çözücüsü içerisinde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden yaklaşık 0.5 ml mikro pipetle alınarak 10 mL'lik balon jöjeye aktarıldı. Çözelti hacmi, pH'sı belli olan çözelti ile 10mL'ye tamamlandı. Son çözeltinin molar konsantrasyonu ($M_1.V_1=M_2.V_2$) denkleminde hesaplandı ve pH metre ile son pH'sı ölçülerek kaydedildi. Hazırlanan her bir çözeltinin, bu çözeltiyi hazırlamak için kullanılan tampon çözücüsüne karşı UV cihazı ile absorbansları kaydedildi.

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

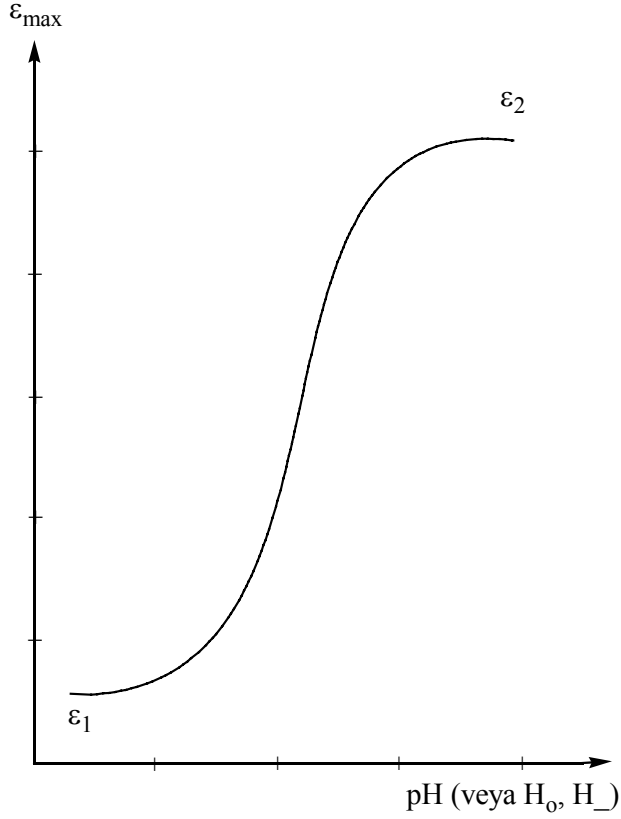


Şekil 4.2. Örnek spektrum

Spektrumdan maksimum dalga boyları seçildi. Seçilen dalga boyunda, hazırlanan çözeltilerin absorbansları okundu ve 2.28 eşitliğinden molar soğurma

(ϵ_{\max}) katsayıları hesaplandı. pH'a karşı ϵ_{\max} grafiği çizildi. Grafik spektrumun yapısını yansıtacak şekilde bir "S" eğrisi vermektedir (Şekil 4.3).

$$A = \epsilon_{\max} \cdot b \cdot c \quad (4.1)$$



Şekil 4.3. Örnek "S" grafiği

Oluşturulan "S" eğrisinin uç kısımlarına çizilen bir doğrudan moleküler halin soğurması ($\epsilon_1 = \epsilon_i$ veya $\epsilon_2 = \epsilon_i$) grafikten okundu. Bulunan bu değerler (4.2) eşitliğinde yerine yazılarak I değerleri hesaplandı.

$$I = \frac{\epsilon_{\text{göz}} - \epsilon_m}{\epsilon_i - \epsilon_{\text{göz}}} \quad (I = \text{Iyonlaşma oranı}) \quad (4.2)$$

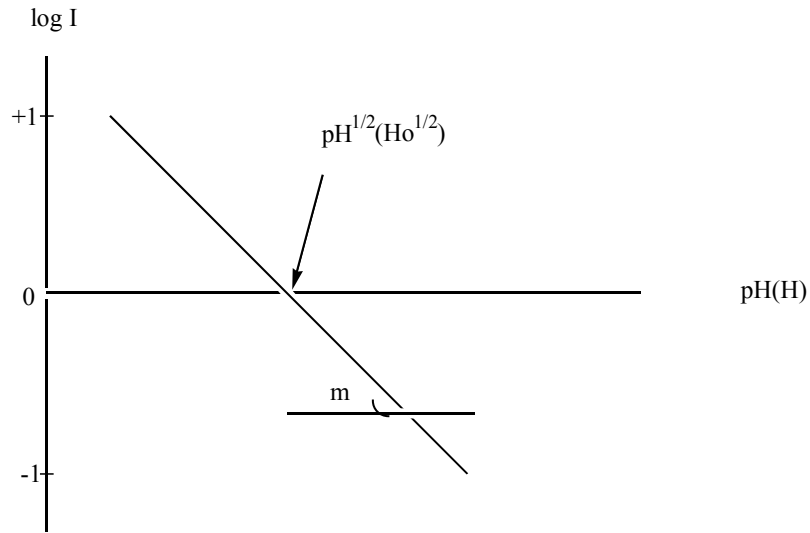
log I'ya karşı pH grafiği çizildi (Şekil 4.4). Doğrunun kesim noktası $\text{pH}^{1/2}$ yani yarı-protonlanma değeri olarak kaydedildi, daha sonra eşitlik (4.3)'ten pK_a değerleri hesaplandı.

$$\text{pK}_a = m \cdot \text{pH}^{1/2} \quad (4.3)$$

$m = \text{Eğim}$

$\text{pH}^{1/2} = \text{Yarı protonlanma değeri}$

$\text{pK}_a = \text{Asitlik sabiti}$



Şekil 4.4. Örnek log I - pH (H_0 , H_-) grafiği

4.3.2. % 1 - 98 H_2SO_4 bölgesindeki çalışma

%1 ile %98 arasında değişik yüzdelerde H_2SO_4 çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler, 1N Na_2CO_3 çözeltilisine karşı fenolftalein indikatörü varlığında titre edilerek derişimleri ayarlandı. Deneysel çalışması yapılacak maddelerin yaklaşık $1 \times 10^{-4} \text{M}$ lık stok çözeltileri etanol içerisinde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden yaklaşık 0,5 ml alınarak 10 mL'lik balon jöjelere aktarıldı. %1-%98 arasında hazırlanan stok H_2SO_4 çözeltileri ile 10 mL'ye tamamlanarak 10 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Çalışma çözeltisinin son konsantrasyonu ($M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$) denkleminde hesaplandı.

UV Spektrofotometresinde, absorbanı 0-1 arasında olacak şekilde spektrumu alındı. Referans çözücü, her bir maddenin 10 mL'lik çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan % H₂SO₄ çözeltileridir. Bu spektrumdan çalışılacak dalga boyları belirlendi (Şekil 4.2).

Önceden hesaplanmış H₀ protonlanma değerleri kullanarak % H₂SO₄-H₀ grafiği bulundu. Seçilen dalga boyunda absorbanlar okunarak kaydedildi. 4.1 eşitliğinden molar sönüm katsayıları hesaplandı. Bu değerlerden ϵ_{\max} -H₀ grafiği çizildi, çizilen grafik bir "S" eğrisi vermektedir. (Şekil 4.3 benzeri). Bu grafikten yararlanarak moleküler halin soğurması (ϵ_m) ile iyonik halin soğurması (ϵ_i) belirlendi. logI-H₀ grafiği çizildi, Şekil 4.4 benzeri bir doğru verdi. Doğrunun kesim noktası (H₀^{1/2}) yarı protonlanma değerini vermektedir. Bu değer ile eğim Eşitlik 4.4 de yerine yazılarak pK_a hesaplandı.

$$pK_a = m \cdot H_0^{1/2} \quad (4.4)$$

m=Eğim

H₀^{1/2}=Yarı protonlanma değeri

pK_a=Asitlik sabiti

4.3.3. NaOH bölgesindeki çalışma

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

Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 1×10^{-4} M'lık stok çözeltisi etanol içerisinde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden mikro pipet ile yaklaşık 0.5 mL alındı, 10 mL'lik balon jöjeye aktarılarak NaOH çözeltileri ile 10 mL'ye tamamlandı ve 10 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Ultraviyole Spektrofotometresinde spektrumları alındı. Bu spektrumdan, çalışılacak dalga boyları belirlendi. Çalışma çözeltisinin son konsantrasyonu ($M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$) denkleminde hesaplandı. Önceden belirlenen H₀ değerleri alındı. Belirlenen dalga boyunda absorbanlar okunarak kaydedildi. Hesaplamalar diğer yöntemlerde olduğu gibi yapıldı. Eşitlik 4.5'den pK_a değerleri hesaplandı.

$$pK_a = m \cdot H_{-}^{1/2} \quad (4.5)$$

$m = \text{Eğim}$

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

$pK_a = \text{Asitlik sabiti}$

4.5. Schiff Bazlarının Tautomerizm Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi

Çalışmada kullanılacak maddelerin 1×10^{-5} M olacak şekilde dimetilsülfoksit (DMSO), etanol (EtOH), kloroform (CHCl_3), benzen (C_6H_6) ve sikloheksan (C_6H_{12}) çözücüleri içinde ayrı ayrı 10 mL' lik çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin önce sadece saf çözücü ortamında UV spektrumları alındı. İkinci aşamada, küvete alınan her bir çözelti ve kör çözücüsü üzerine yaklaşık 30-35 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.

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

Enol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki absorpsiyonlar ile keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlardan şiddetli olanı diğerine oranlanarak keto-amin yüzdeleri hesaplandı.

$$\% \text{Tautomer (keto-imin)} = \frac{\lambda \text{ max' daki (enol-imin) abs. degeri}}{\lambda \text{ max' daki (keto-imin) abs. degeri}} \times 100$$

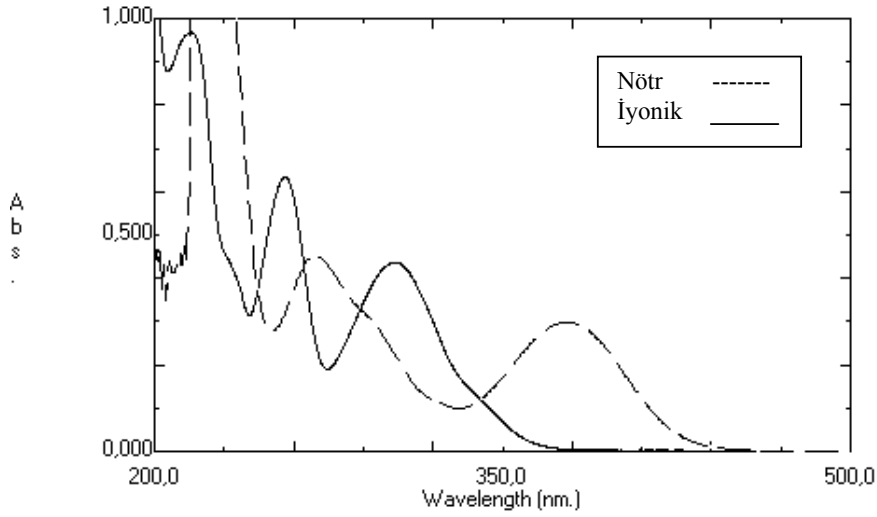
(4.6)

5. SONUÇ

5.1. Moleküllerin Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

5.1.1. Molekül 1'in proton alma ve verme davranışı

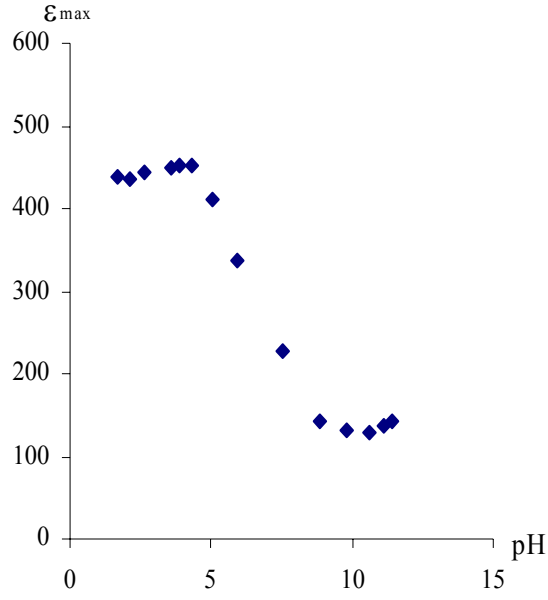
Birinci proton alma



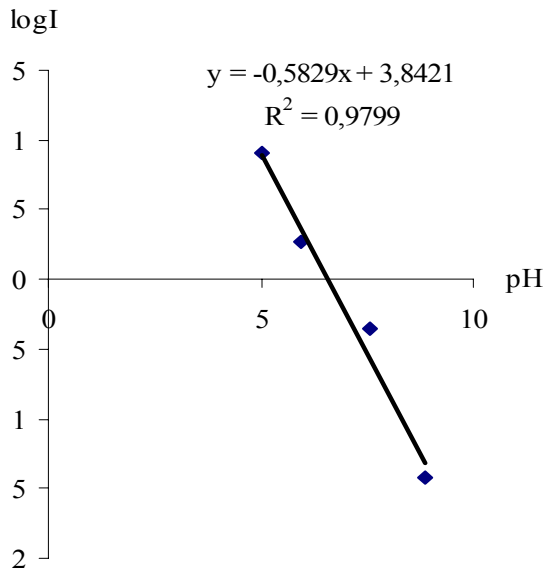
Grafik 5.1. Molekül 1'in pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.1. Molekül 1'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri (303,60 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	log I
1	1,71	439,44	44,521	1,648
2	2,13	435,01	26,796	1,428
3	2,60	443,56	111,177	2,046
4	3,56	449,19	-113,180	
5	3,90	452,81	-50,078	
6	4,32	450,70	-74,047	
7	5,05	411,16	7,974	0,902
8	5,96	336,82	1,884	0,275
9	7,55	226,26	0,435	-0,361
10	8,85	141,85	0,037	-1,424
11	9,81	131,79	0,004	-2,349
12	10,62	128,97	-0,004	
13	11,09	136,32	0,019	-1,718
14	11,44	142,66	0,040	-1,393

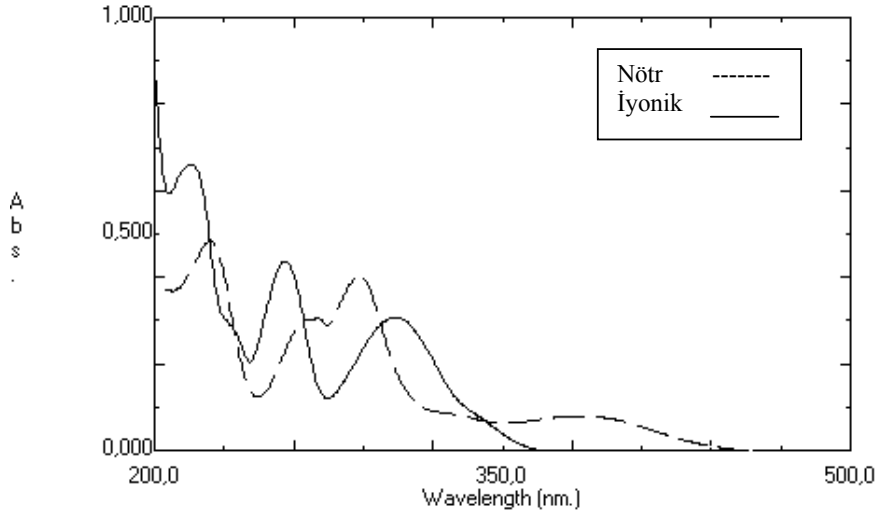


Şekil 5.1. Molekül 1'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (303,60 nm)



Şekil 5.2. Molekül 1'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (303,60 nm)

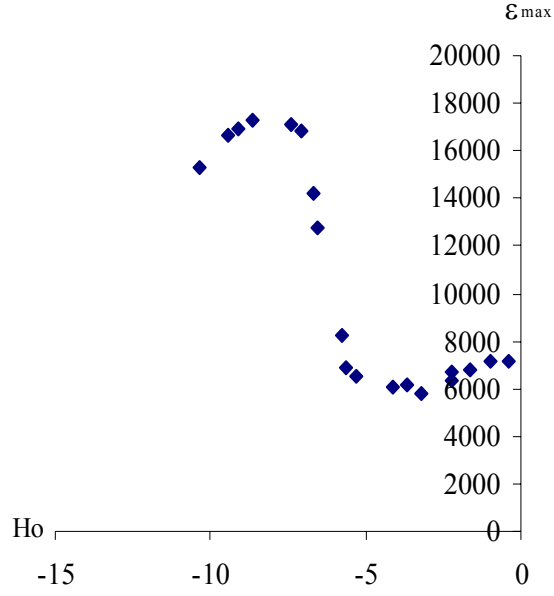
İkinci proton alma



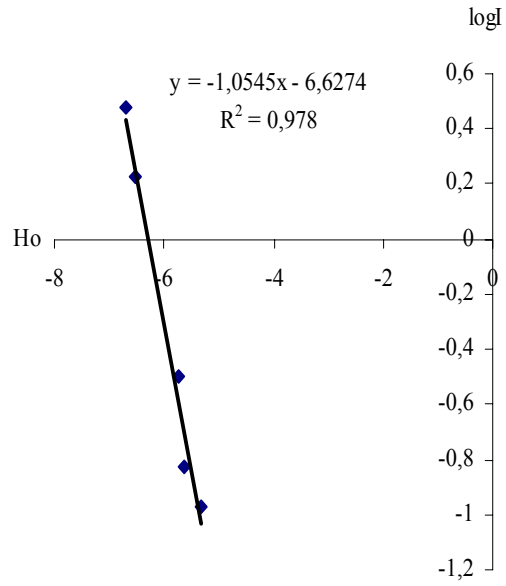
Grafik 5.2. Molekül 1'in $H_0=1$ ve $\%98 H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.2. Molekül 1'in ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{max} , I ve logI değerleri (290,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	logI
1	-0,37276	7122,74	0,177	-0,749
2	-0,97530	7156,94	0,182	-0,740
3	-1,65541	6768,61	0,137	-0,861
4	-2,20089	6722,33	0,133	-0,877
5	-2,24519	6291,75	0,087	-1,057
6	-3,23296	5818,91	0,042	-1,375
7	-3,69085	6154,93	0,074	-1,130
8	-4,14722	6020,12	0,061	-1,214
9	-5,30565	6488,93	0,108	-0,967
10	-5,64270	6873,24	0,149	-0,826
11	-5,74373	8201,21	0,320	-0,494
12	-6,53858	12742,45	1,686	0,226
13	-6,69454	14197,18	3,017	0,479
14	-7,06146	16808,85	35,542	1,551
15	-7,40425	17144,87	-880,159	1,550
16	-8,61562	17295,77	-72,745	1,815
17	-9,10912	16953,72	65,327	1,815
18	-9,41746	16611,67	21,679	1,336
19	-10,36260	15269,62	5,332	0,726

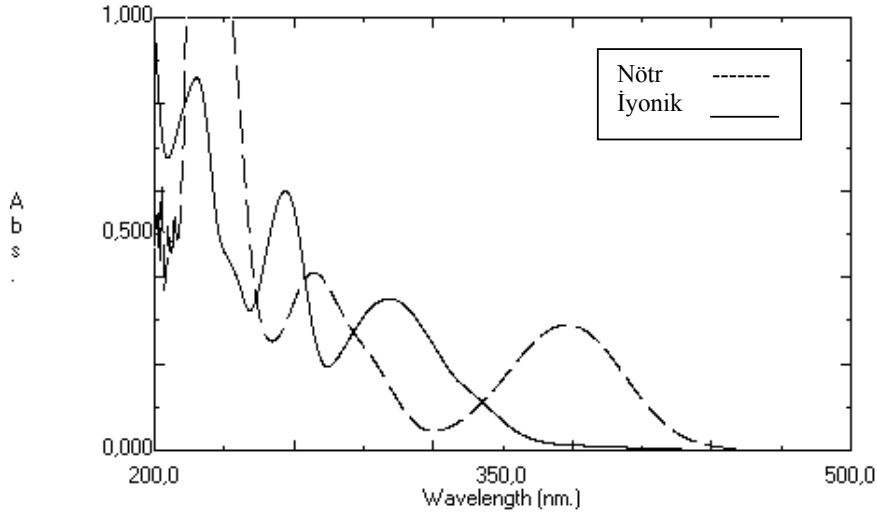


Şekil 5.3. Molekül 1'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (290,00 nm)



Şekil 5.4. Molekül 1'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - $\log I$ grafiği (290,00 nm)

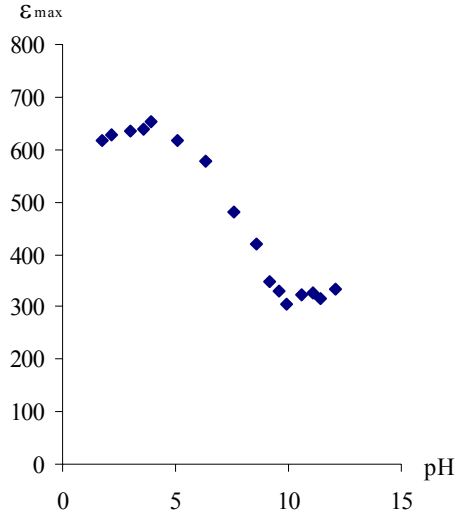
Birinci proton verme



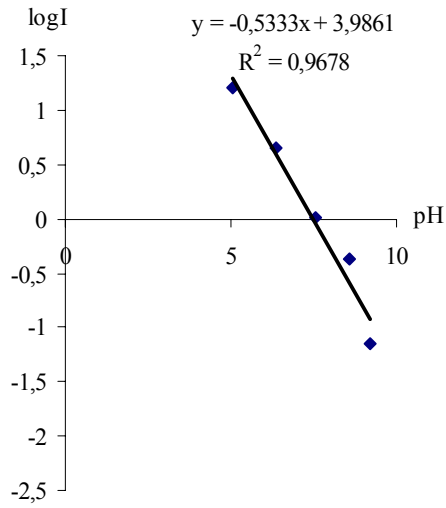
Grafik 5.3. Molekül 1'in pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.3. Molekül 1'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (256,60 nm)

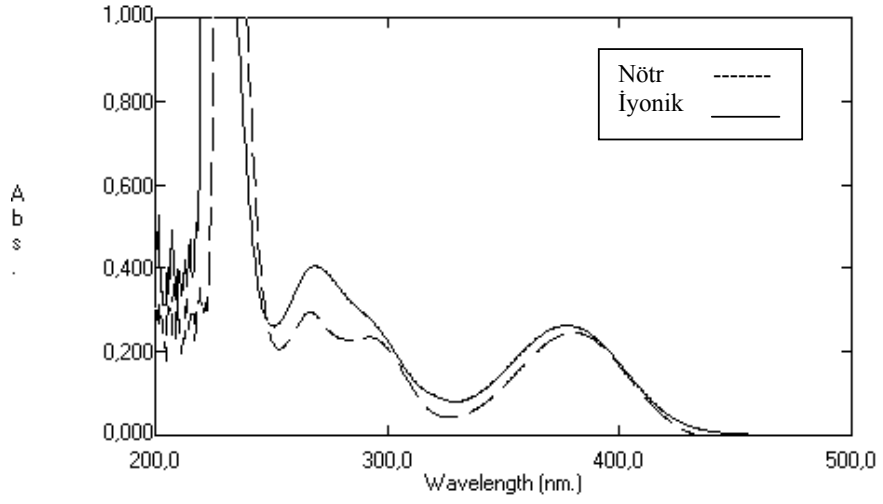
No	pH	ϵ_{\max}	I	log I
1	1,71	618,01	17,452	1,242
2	2,13	626,66	37,288	1,572
3	3,02	635,91	-256,239	
4	3,56	639,84	-61,058	
5	3,90	651,41	-19,452	
6	5,05	616,49	15,922	1,202
7	6,34	579,27	4,558	0,659
8	7,56	482,49	1,024	0,010
9	8,56	418,11	0,423	-0,374
10	9,20	347,18	0,072	-1,144
11	9,93	304,33	-0,067	
12	10,62	321,63	-0,015	
13	11,09	328,17	0,005	-2,279
14	11,44	315,09	-0,036	
15	12,09	333,70	0,024	-1,625



Şekil 5.5. Molekül 1'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (256,60 nm)



Şekil 5.6. Molekül 1'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (256,60 nm)

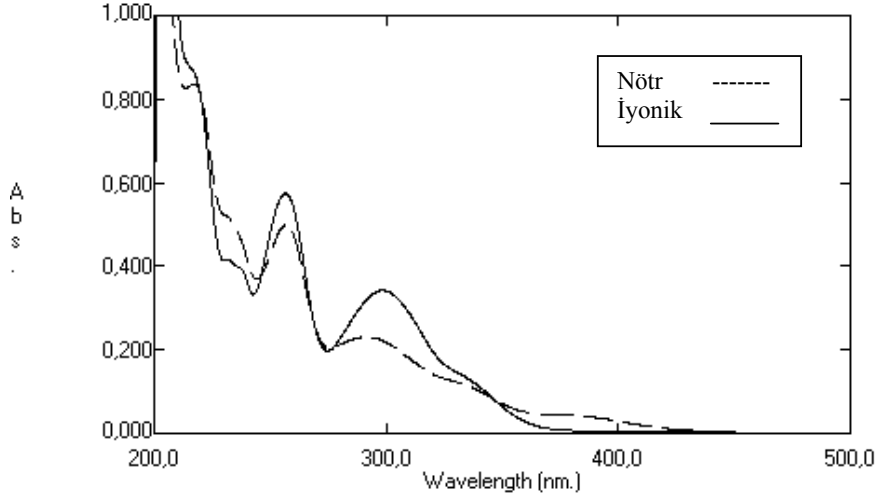
İkinci proton verme

Grafik 5.4. Molekül 1'in H₁-10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur.

5.1.2. Molekül 2'nin proton alma ve verme davranışı

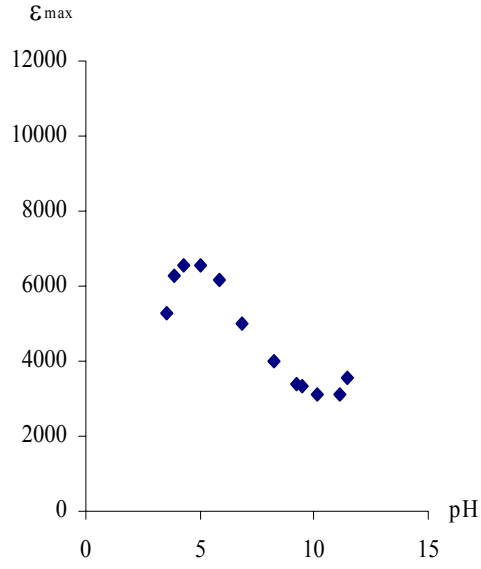
Birinci proton alma



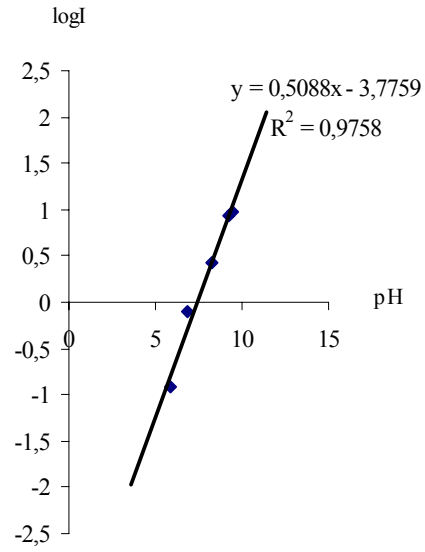
Grafik 5.5. Molekül 2'nin pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.4. Molekül 2'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (291,20 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	3,56	5263,90	0,574	-0,241
2	3,90	6252,40	0,094	-1,025
3	4,32	6543,49	0,004	-2,368
4	5,05	6573,81	-0,004	
5	5,89	6177,60	0,120	-0,920
6	6,85	4999,09	0,783	-0,106
7	8,23	3984,31	2,634	0,421
8	9,20	3377,87	8,575	0,933
9	9,51	3341,49	9,616	0,983
10	10,12	3121,15	30,097	1,479
11	11,09	3121,15	30,097	1,476
12	11,44	3559,80	5,424	0,734

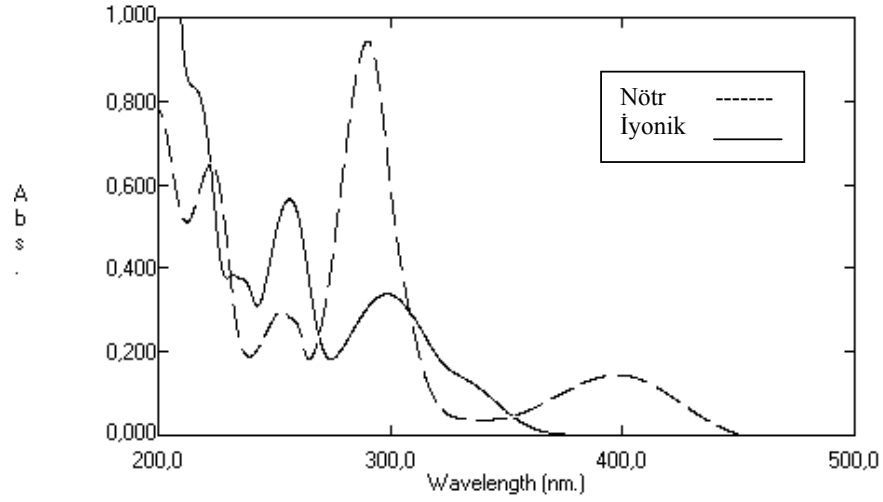


Şekil 5.7. Molekül 2'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (291,20 nm)



Şekil 5.8. Molekül 2'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (291,20 nm)

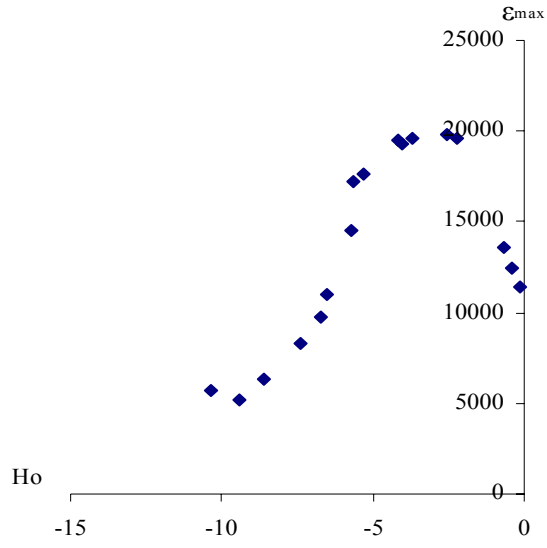
İkinci proton alma



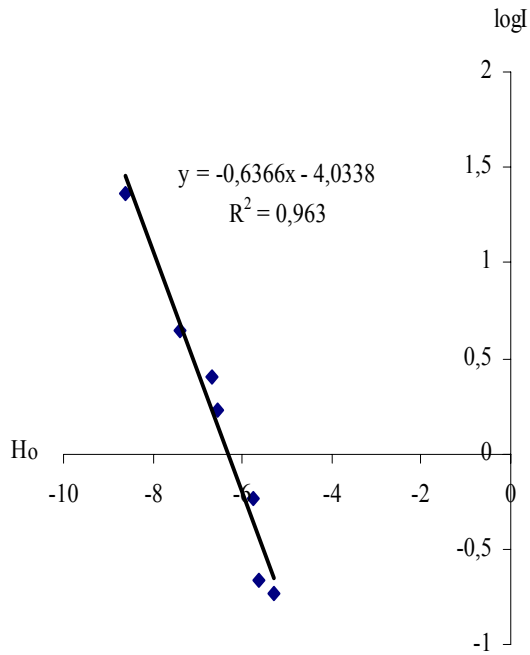
Grafik 5.6. Molekül 2'nin $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ 'deki UV spektrumları

Çizelge 5.5. Molekül 2'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{max} , I ve logI değerleri (256,40)

No	H_0	ϵ_{max}	I	logI
1	-0,14664	11429,38	1,465	0,166
2	-0,37276	12490,65	1,077	0,032
3	-0,64475	13624,69	0,778	-0,108
4	-2,20089	19557,70	0,014	-1,845
5	-2,56027	19832,62	-0,006	
6	-3,70748	19644,63	0,007	-2,099
7	-4,03969	19282,78	0,034	-1,457
8	-4,14722	19472,80	0,020	-1,689
9	-5,30565	17590,81	0,182	-0,738
10	-5,64270	17245,14	0,218	-0,660
11	-5,74373	14568,72	0,588	-0,230
12	-6,53858	10950,29	1,693	0,228
13	-6,69454	9725,28	2,522	0,401
14	7,40425	8330,47	4,426	0,646
15	-9,41746	5193,15	-26,163	
16	-10,3626	5726,82	-612,31	
17	-8,61562	6329,21	23,168	1,364

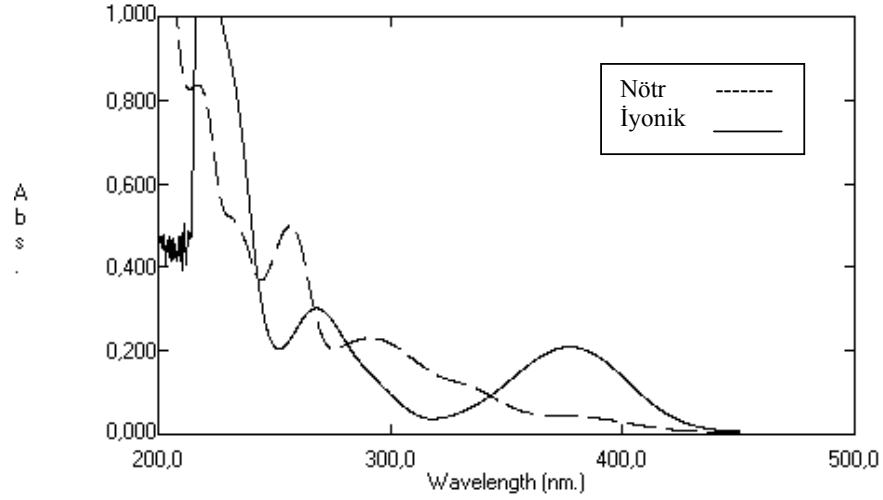


Şekil 5.9. Molekül 2'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{\max} grafiği (256,40 nm)



Şekil 5.10. Molekül 2'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 -logI grafiği (256,40 nm)

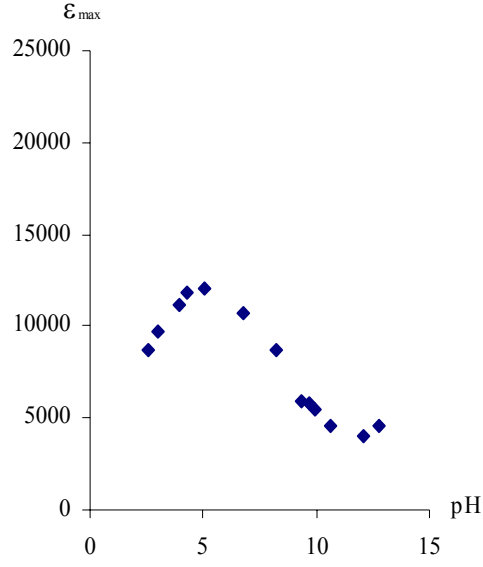
Birinci proton verme



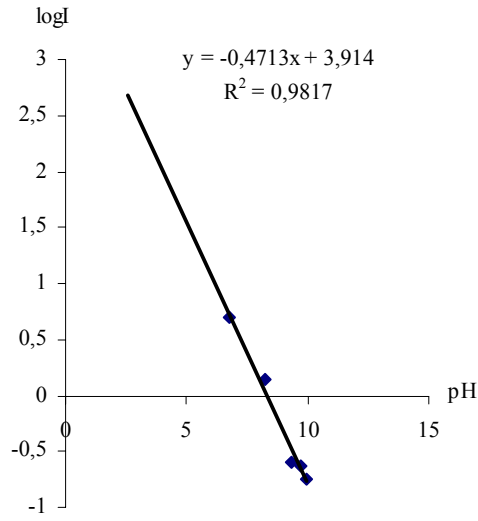
Grafik 5.7. Molekül 2'nin pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.6. Molekül 2'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (256,60 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	3,90	11146,37	8,776	0,943
2	4,32	11813,46	71,441	1,853
3	5,05	12015,61	71,441	1,853
4	6,74	10667,29	-10,775	
5	8,23	8754,97	1,383	0,141
6	9,30	5916,83	0,256	-0,591
7	9,71	5809,69	0,234	-0,630
8	9,93	5520,62	0,178	-0,748
9	11,44	4532,13	0,020	-1,681
10	12,09	4065,17	0,135	-0,868
11	12,76	4538,19	0,021	-1,664

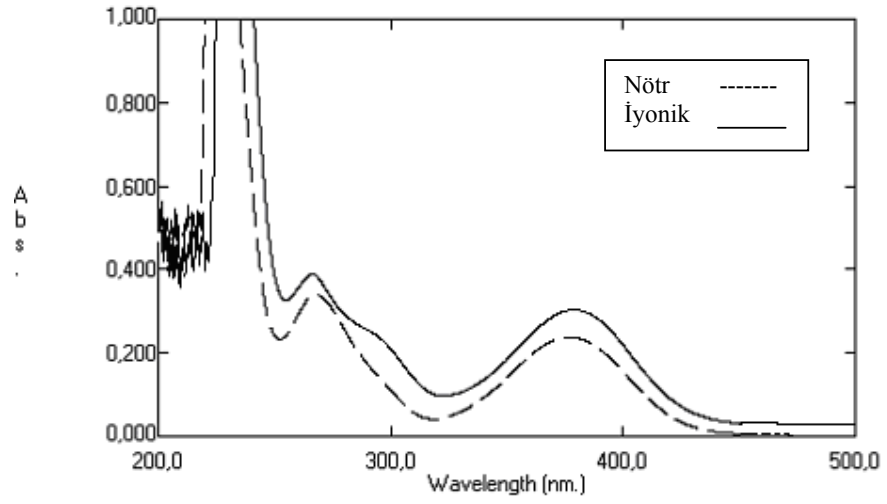


Şekil 5.11. Molekül 2'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (256,60 nm)



Şekil 5.12. Molekül 2'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (256,60 nm)

İkinci proton verme

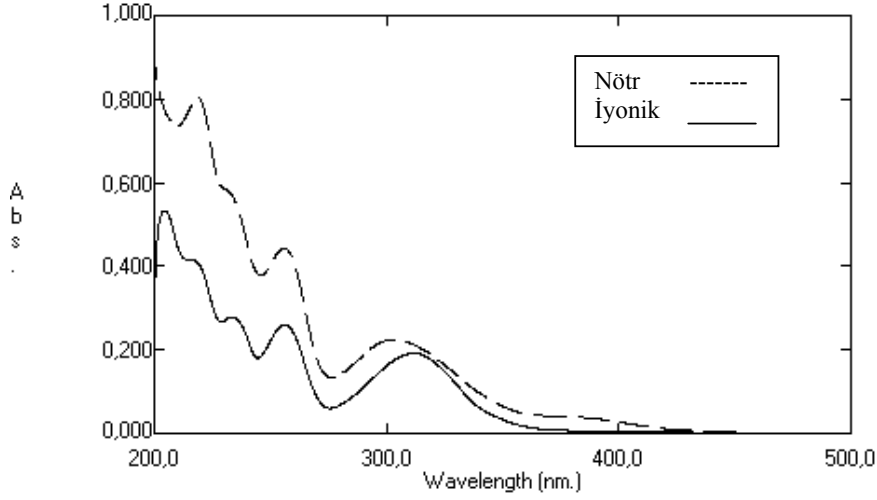


Grafik 5.8. Molekül 2'in H₁N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

5.1.3. Molekül 3'ün proton alma ve verme davranışı

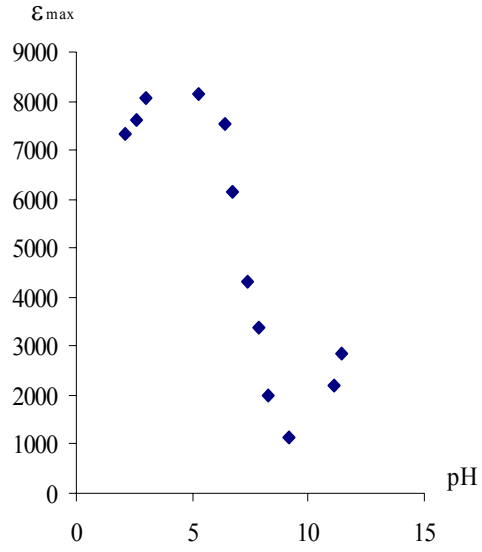
Birinci proton alma



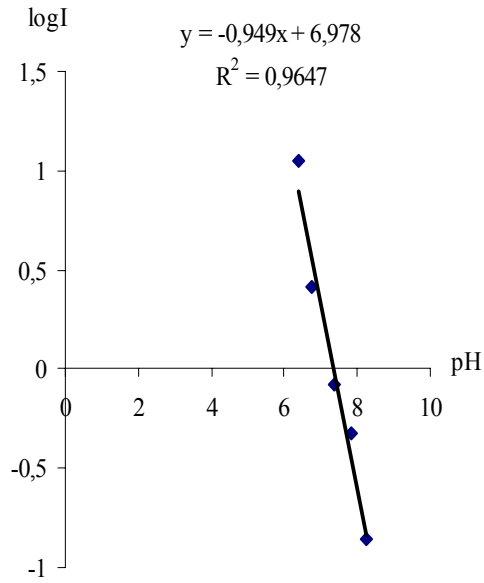
Grafik 5.9. Molekül 3'ün pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.7. Molekül 3'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (311,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	2,13	7338,03	8,047	0,906
2	2,60	7633,80	13,706	1,137
3	3,02	8076,46	229,398	2,360
4	5,27	8136,82	-231,401	
5	6,41	7533,19	11,126	1,046
6	6,74	6167,00	2,585	0,412
7	7,35	4315,89	0,834	-0,078
8	7,83	3374,24	0,469	-0,328
9	8,23	2004,02	0,139	-0,855
10	11,09	2183,09	0,174	-0,759
11	11,44	2851,11	0,323	-0,490

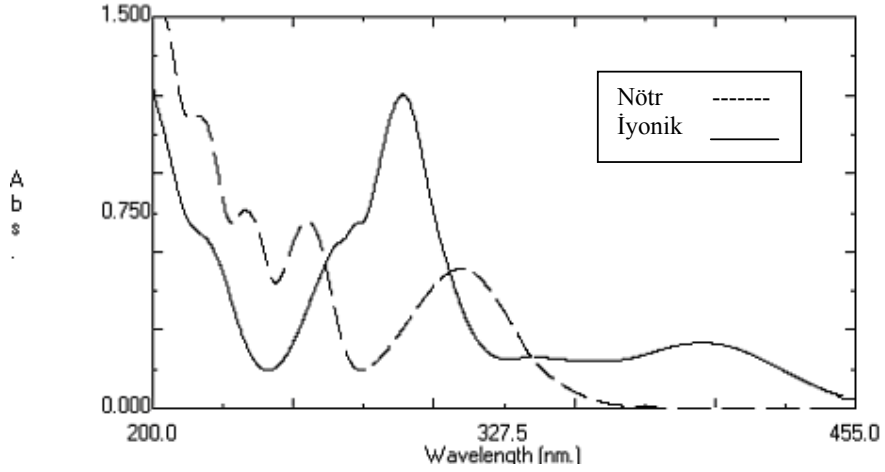


Şekil 5.13. Molekül 3'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (311,00 nm)



Şekil 5.14. Molekül 3'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (311,00 nm)

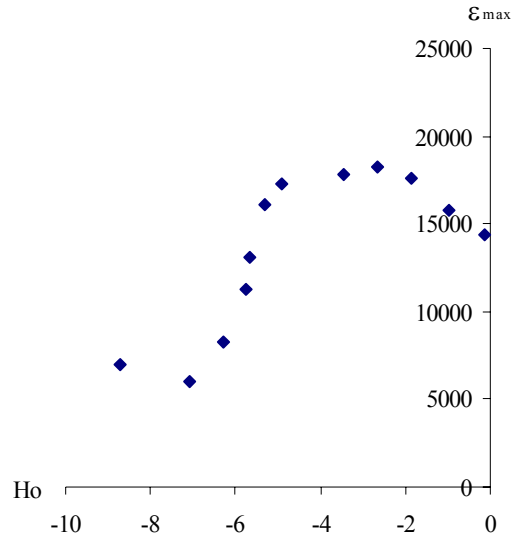
İkinci proton alma



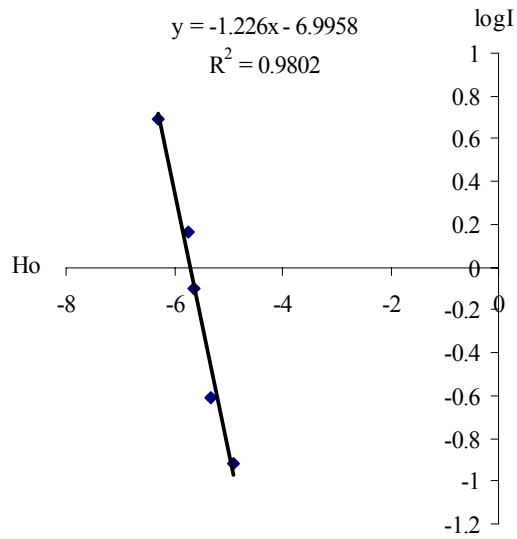
Grafik 5.10. Molekül 3'ün $H_0=1$ ve $98\% H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.8. Molekül 3'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{max} , I ve logI değerleri (256,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	logI
1	-0,14664	14418,51	0,503	-0,298
2	-0,97530	15736,42	0,296	-0,529
3	-1,83877	17617,71	0,083	-1,082
4	-2,64425	18283,70	0,023	-1,636
5	-3,46474	17195,17	0,124	-0,905
6	-4,91376	17241,45	0,119	-0,922
7	-5,30565	16136,82	0,244	-0,613
8	-5,64270	13064,39	0,799	-0,097
9	-5,74373	11223,34	1,457	0,164
10	-6,29436	8265,59	4,953	0,695
11	-7,06146	6044,27	-87,882	
12	-8,69549	6953,72	15,136	1,180

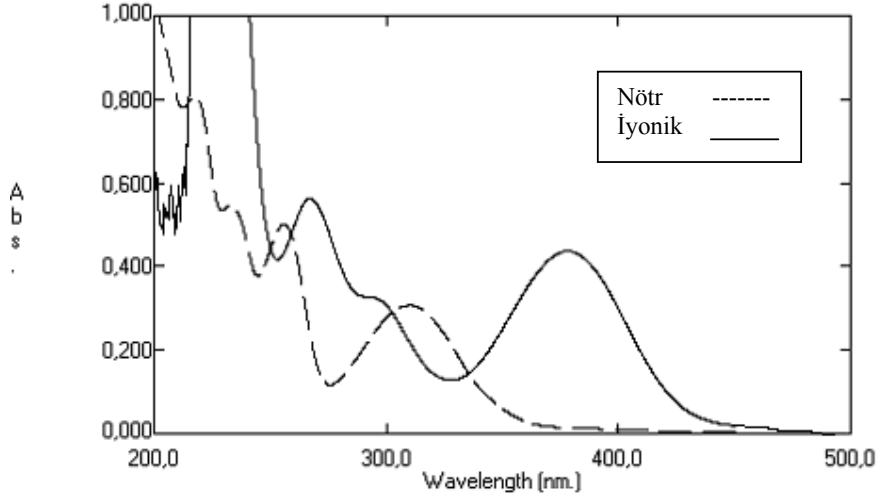


Şekil 5.15. Molekül 3'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (256,00 nm)



Şekil 5.16. Molekül 3'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o -log I grafiği (256,00 nm)

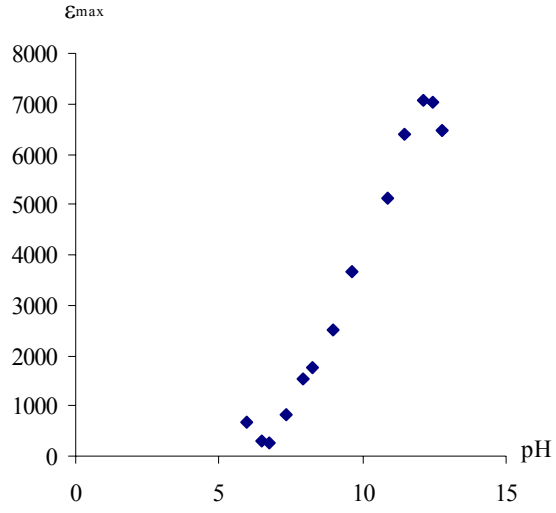
Birinci proton verme



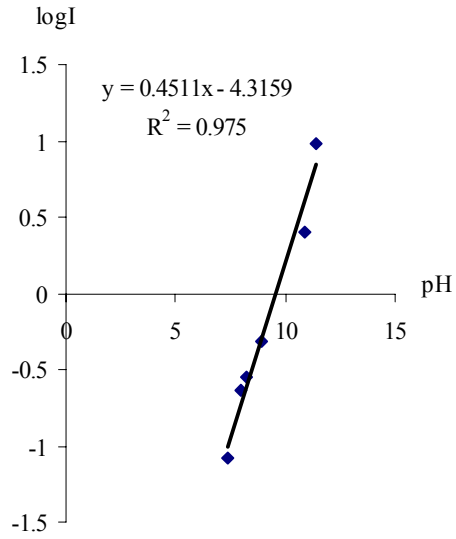
Grafik 5.11. Molekül 3'ün pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.9. Molekül 3'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (377,60 nm)

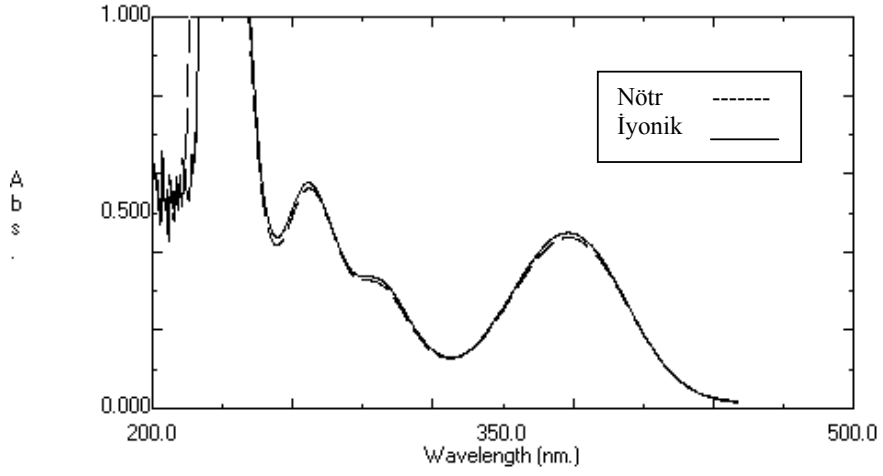
No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	5,96	672,03	0,060	-1,220
2	6,51	301,81	0,002	-2,712
3	6,74	275,65	-0,002	
4	7,35	810,86	0,084	-1,076
5	7,93	1551,31	0,230	-0,638
6	8,23	1758,55	0,278	-0,555
7	8,95	2486,92	0,483	-0,316
8	10,85	5116,70	2,514	0,400
9	11,44	6406,44	9,698	0,987
10	12,09	7062,37	-269,316	
11	12,43	7285,71	-28,158	
12	12,76	7012,07	267,324	2,427



Şekil 5.17. Molekül 3'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (377,60 nm)



Şekil 5.18. Molekül 3'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH-log I grafiği (377,60 nm)

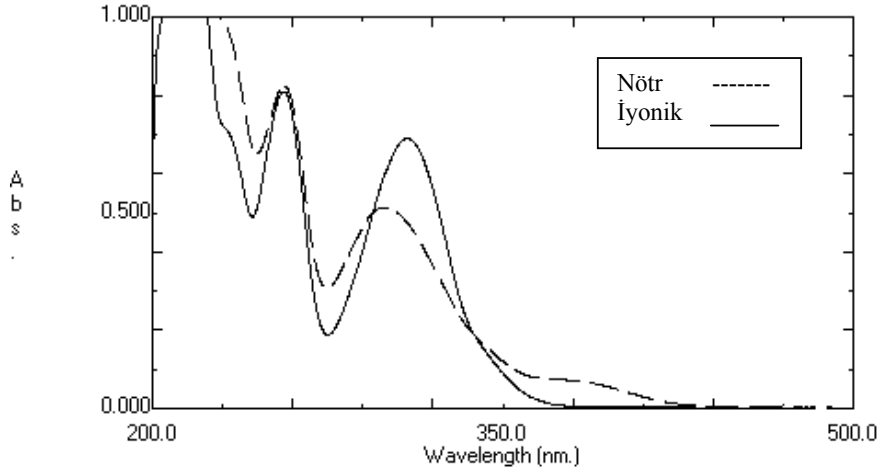
İkinci proton verme

Grafik 5.12. Molekül 3'ün H₂=1N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

5.1.4. Molekül 4'ün proton alma ve verme davranışı

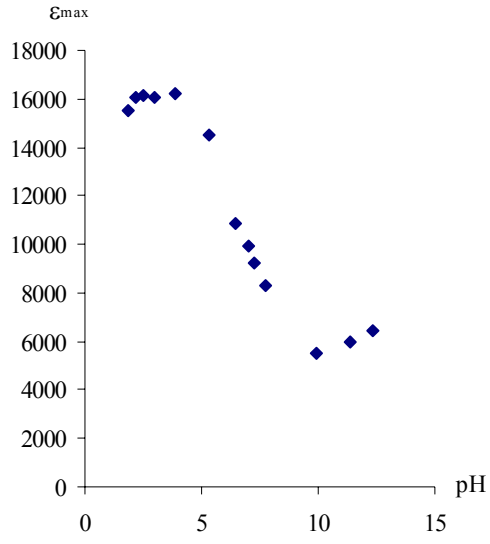
Birinci proton alma



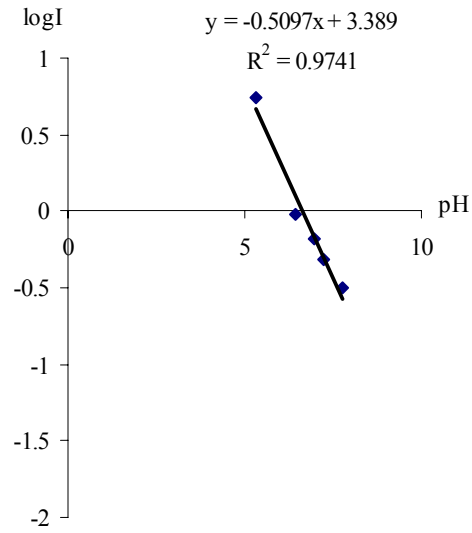
Grafik 5.13. Molekül 4'ün pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.10. Molekül 4'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (299,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	1,82	15506,00	15,694	1,196
2	2,16	16045,14	129,897	2,114
3	2,54	16150,81	-385,011	
4	2,98	16048,72	136,131	2,134
5	3,87	16251,12	-82,123	
6	5,33	14540,57	5,515	0,741
7	6,45	10859,75	0,959	-0,018
8	6,98	9930,14	0,665	-0,177
9	7,24	9197,56	0,489	-0,310
10	7,77	8269,74	0,313	-0,504
11	9,93	5491,67	-0,029	
12	11,41	5957,37	0,015	-1,831
13	12,34	6419,49	0,063	-1,200

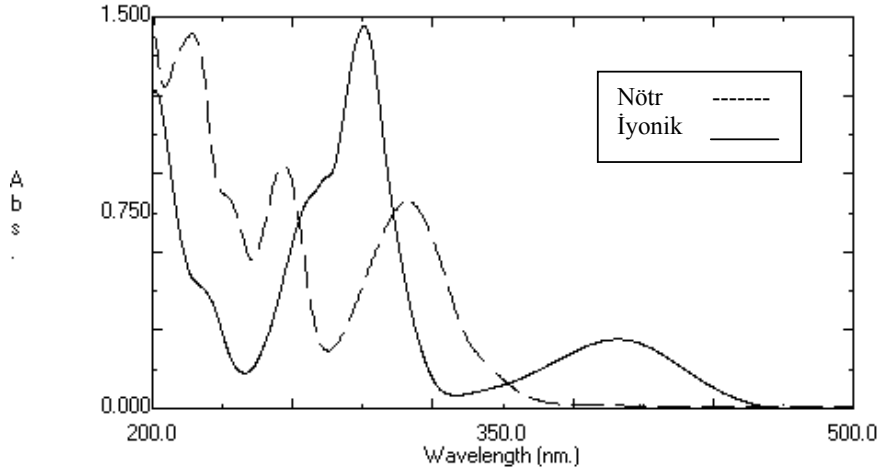


Şekil 5.19. Molekül 4'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (299,00 nm)



Şekil 5.20. Molekül 4'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH-log I grafiği (299,00 nm)

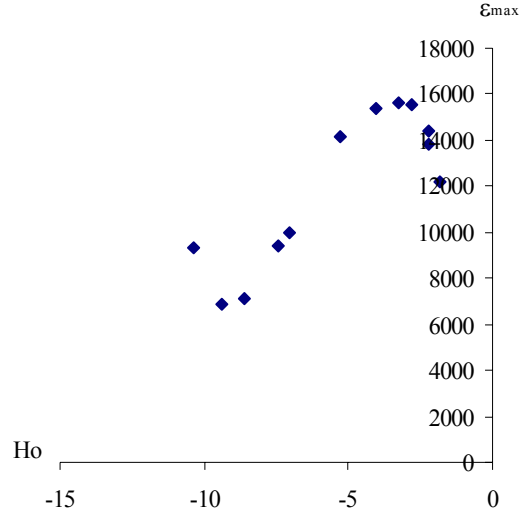
İkinci proton alma



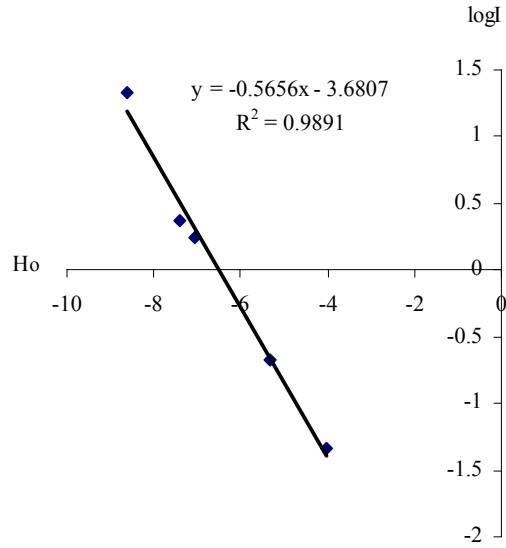
Grafik 5.14. Molekül 4'ün $H_0=1$ ve $98\% H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.11. Molekül 4'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (255,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-1,83877	12199,56	0,648	-0,188
2	-2,20089	13818,76	0,270	-0,567
3	-2,24519	14380,72	0,177	-0,751
4	-2,78298	15520,83	0,024	-1,613
5	-3,23296	15615,84	0,013	-1,873
6	-3,93414	14469,67	0,163	-0,785
7	-4,03969	15340,92	0,045	-1,339
8	-5,30565	14178,58	0,209	-0,679
9	-6,53858	12496,72	0,563	-0,249
10	-7,06146	9973,92	1,784	0,251
11	-7,40425	9432,17	2,346	0,370
12	-8,61562	7143,86	21,608	1,334
13	-9,10912	6660,74	-106,03	
14	-9,41746	6838,62	96,365	1,983
15	-10,36260	9300,77	2,518	0,401

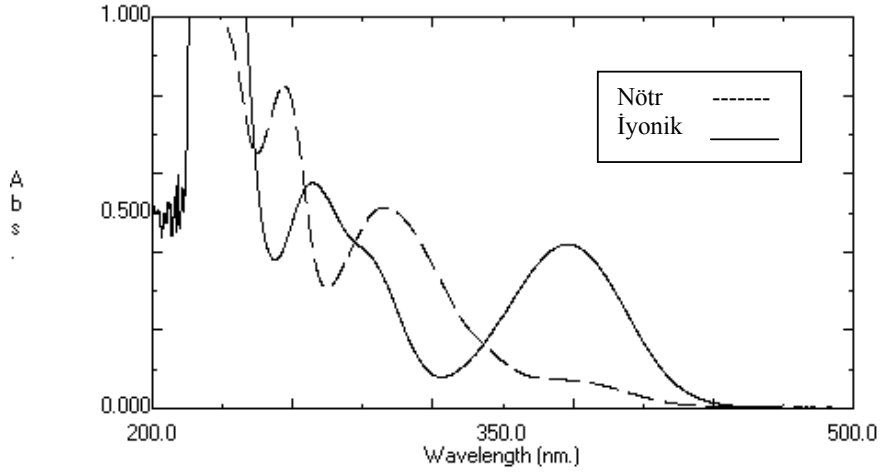


Şekil 5.21. Molekül 4'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (255,00 nm)



Şekil 5.22. Molekül 4'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - $\log I$ grafiği (255,00 nm)

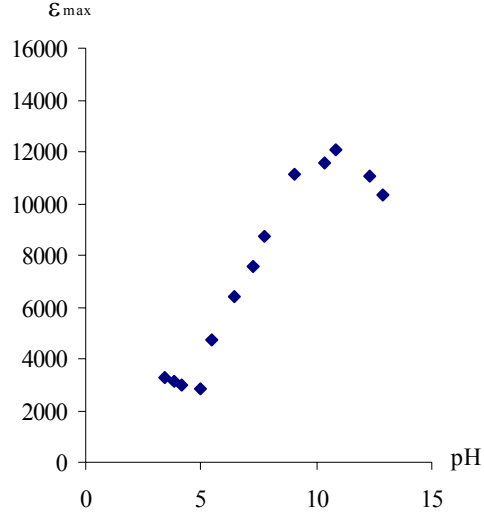
Birinci proton verme



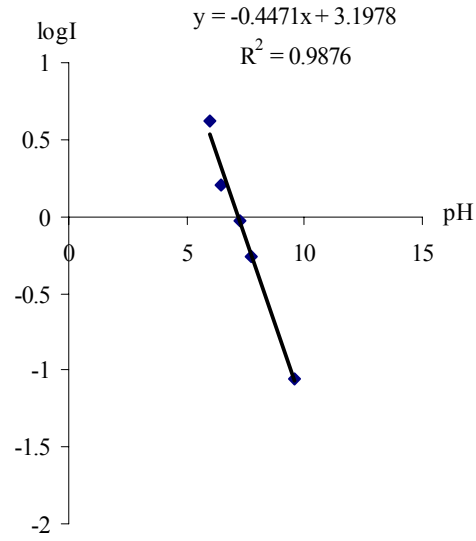
Grafik 5.15. Molekül 4'ün pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.12. Molekül 4'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (268,20 nm)

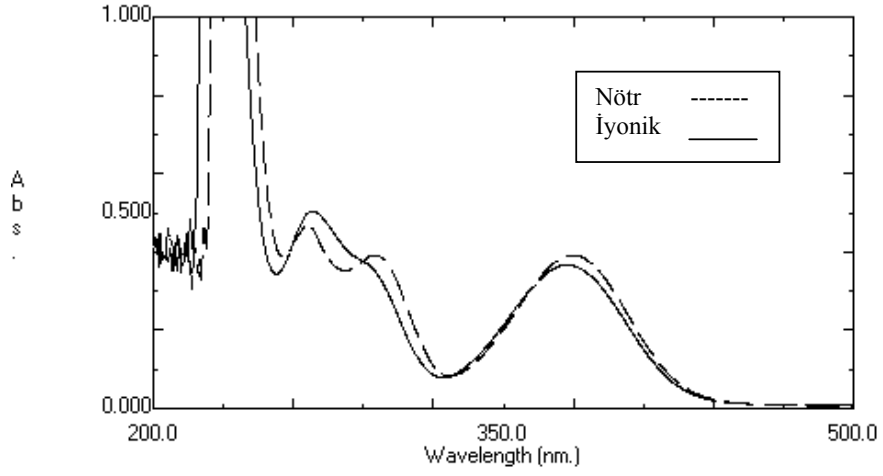
No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	3,45	3272,43	34,584	1,538
2	3,87	3129,14	83,878	1,923
3	4,12	2994,81	-285,160	
4	4,95	2860,46	-54,135	
5	5,95	4719,68	4,183	0,621
6	6,45	6403,36	1,599	0,203
7	7,24	7569,40	0,932	-0,030
8	7,77	8708,58	0,544	-0,263
9	9,54	11103,35	0,086	-1,060
10	10,35	11572,63	0,027	-1,564
11	12,34	11042,45	0,095	-1,021
12	12,87	10317,03	0,204	-0,690



Şekil 5.23. Molekül 4'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (268,20 nm)



Şekil 5.24. Molekül 4'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (268,20 nm)

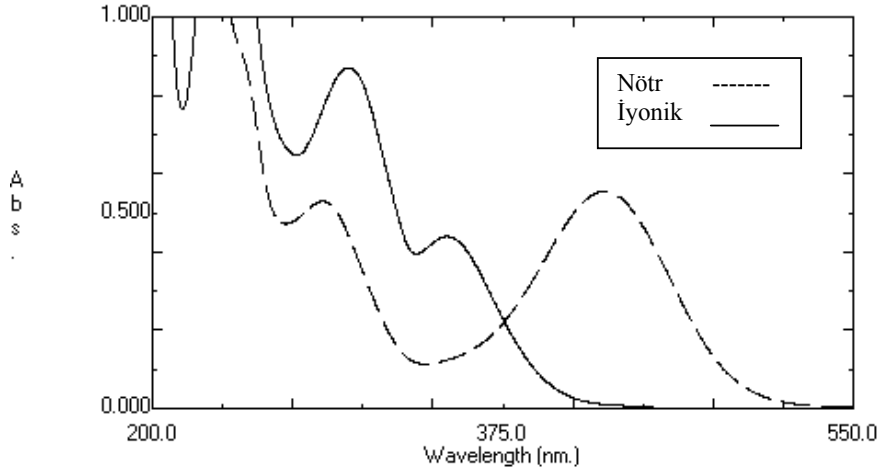
İkinci proton verme

Grafik 5.16. Molekül 4'ün H₁N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

5.1.5. Molekül 5'in proton alma ve verme davranışı

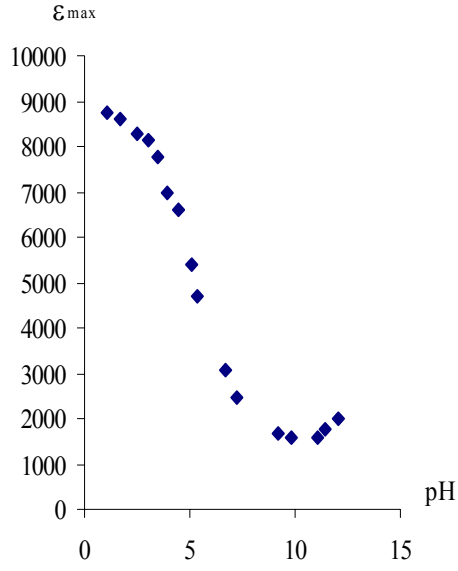
Birinci proton alma



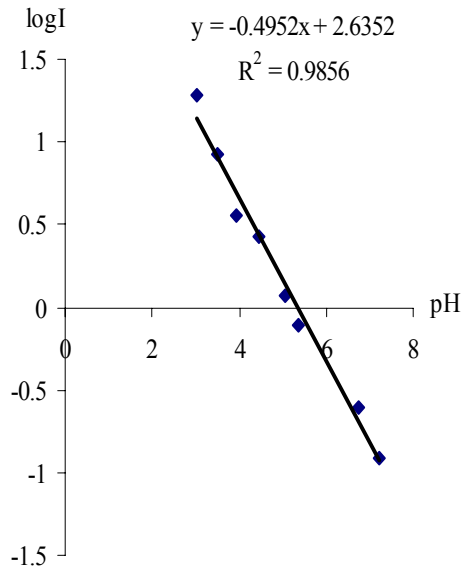
Grafik 5.17. Molekül 5'in pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.13. Molekül 5'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (346,80 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	1,05	8580,34	6898,867	3,838
2	1,71	8582,33	-6903,800	
3	2,50	8283,23	22,081	1,344
4	3,02	8131,68	14,302	1,155
5	3,49	7752,81	7,304	0,863
6	3,95	6989,10	3,321	0,521
7	4,46	6620,20	2,508	0,399
8	5,05	5389,88	1,155	0,062
9	5,37	4697,95	0,771	-0,112
10	6,74	3066,83	0,247	-0,605
11	7,20	2462,63	0,124	-0,904
12	9,20	1686,95	-0,002	
13	9,81	1575,29	-0,018	
14	9,93	1790,64	0,013	-1,877
15	11,09	1579,28	-0,022	
16	11,44	1764,72	0,005	-2,296
17	12,09	1988,06	0,039	-1,401

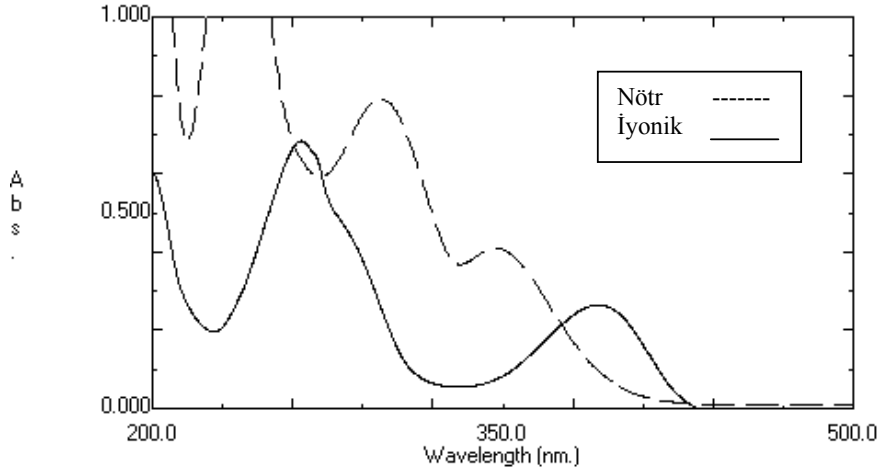


Şekil 5.25. Molekül 5'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (346,80 nm)



Şekil 5.26. Molekül 5'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (346,80 nm)

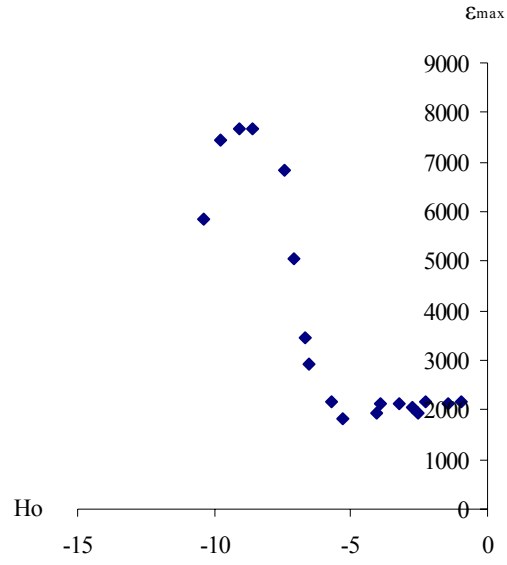
İkinci proton alma



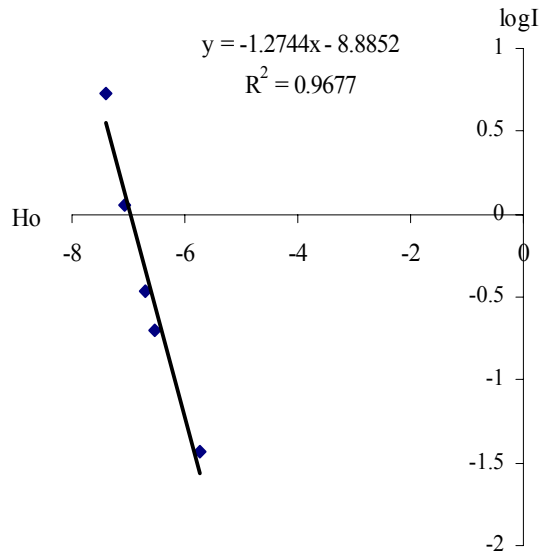
Grafik 5.18. Molekül 5'in $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.14. Molekül 5'in ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (390,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-3,23296	2119,66	0,028	-1,555
2	-4,03969	1944,19	-0,003	
3	-5,30565	1826,54	-0,023	
4	-5,74373	2169,51	0,037	-1,431
5	-6,53858	2935,22	0,202	-0,695
6	-6,89757	3437,72	0,342	-0,466
7	-7,06146	5056,88	1,148	0,059
8	-7,70742	6837,55	5,332	0,727
9	-8,79970	7661,09	62,806	1,798
10	-9,10912	7673,06	72,498	1,860
11	-10,07950	7443,74	17,791	1,250
12	-11,08680	5862,47	2,064	0,315

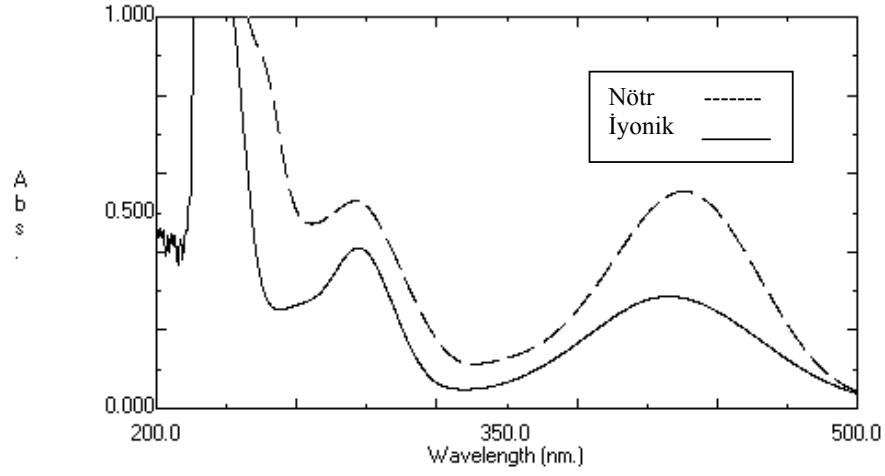


Şekil 5.27. Molekül 5'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (390,00 nm)



Şekil 5.28. Molekül 5'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o .logI grafiği (390,00 nm)

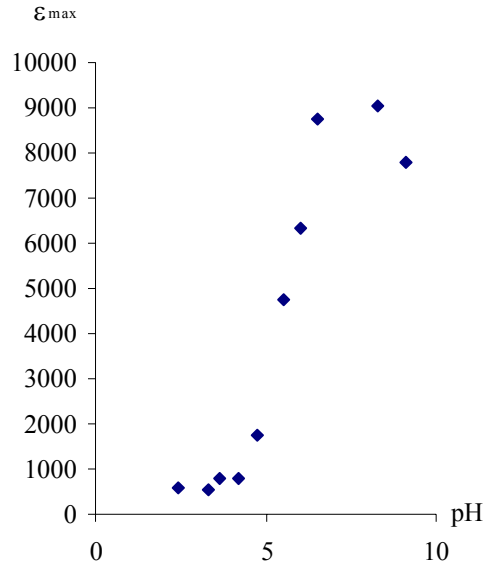
Birinci proton verme



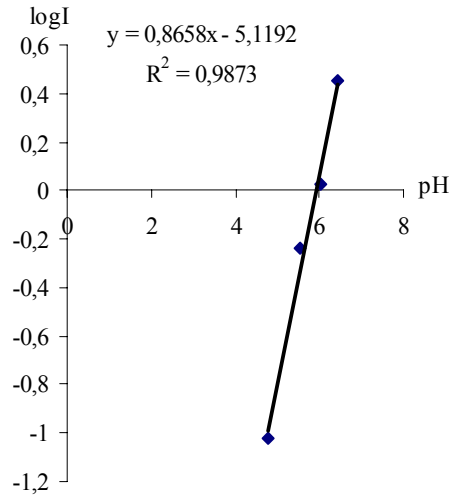
Grafik 5.19. Molekül 5'in pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.15. Molekül 5'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (410,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	2,41	583,72	-0,019	
2	3,30	561,95	-0,021	
3	3,66	787,53	-0,001	
4	4,21	807,31	0,001	-3,036
5	4,77	1733,35	0,095	-1,021
6	5,53	4737,03	0,576	-0,239
7	6,02	6325,93	1,054	0,023
8	6,52	8751,83	2,821	0,450
9	8,31	9045,55	8,654	0,937
10	9,14	7780,28	1,842	0,265

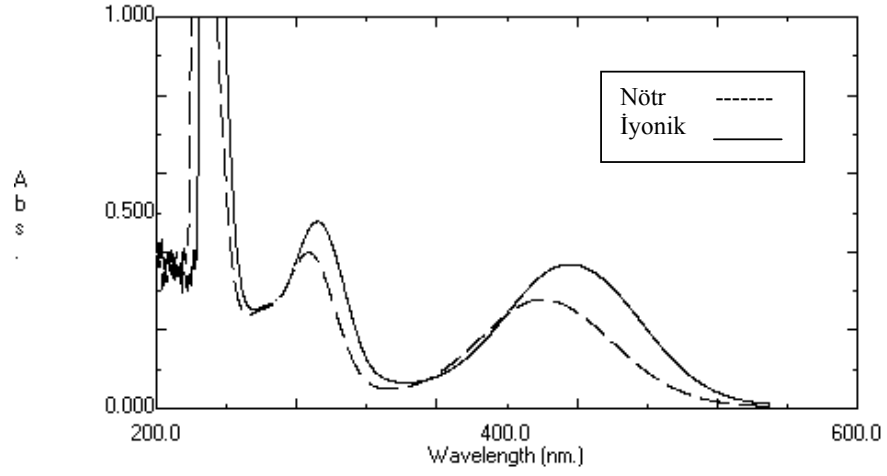


Şekil 5.29. Molekül 5'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (410,00 nm)



Şekil 5.30. Molekül 5'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH-log I grafiği (410,00 nm)

İkinci proton verme

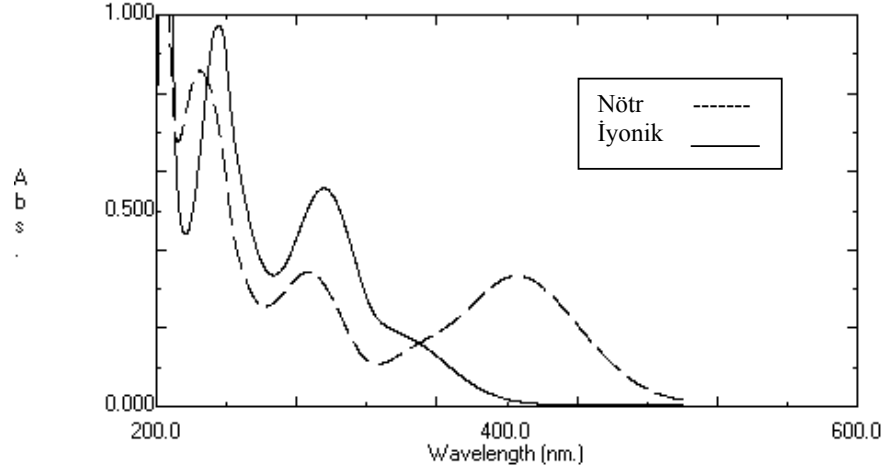


Grafik 5.20. Molekül 5'in H₊=1N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur.

5.1.6. Molekül 6'nın proton alma ve verme davranışı

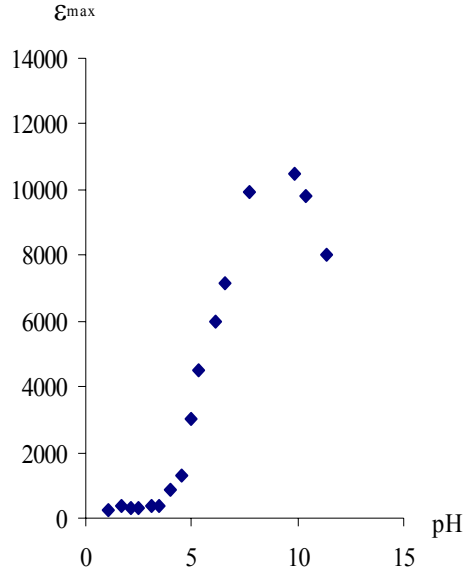
Birinci proton alma



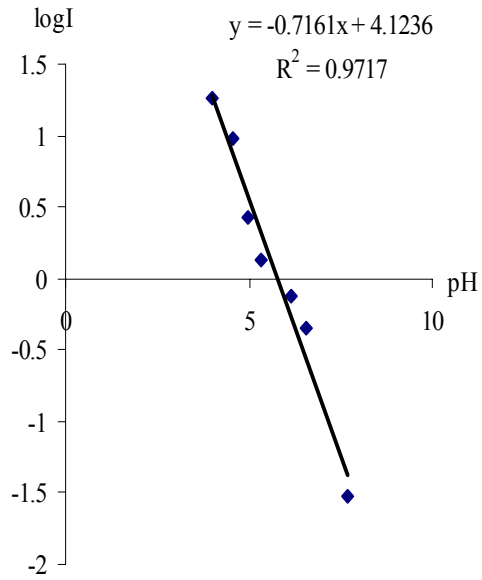
Grafik 5.21. Molekül 6'nın pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.16. Molekül 6'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (405,80 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	1,08	261,22	-91,413	
2	1,65	372,88	3283,983	3,516
3	2,15	283,15	-114,276	
4	2,45	331,01	-253,693	
5	3,10	386,84	578,705	2,762
6	3,49	388,83	517,684	2,714
7	3,98	881,36	18,210	1,260
8	4,54	1312,07	9,428	0,974
9	4,98	3022,96	2,703	0,431
10	5,33	4520,48	1,367	0,135
11	6,14	5982,11	0,750	-0,124
12	6,54	7158,59	0,447	-0,349
13	7,68	9912,36	0,029	-1,527
14	9,89	10478,67	-0,028	
15	10,38	9802,69	0,041	-1,380
16	11,40	8004,06	0,287	-0,542

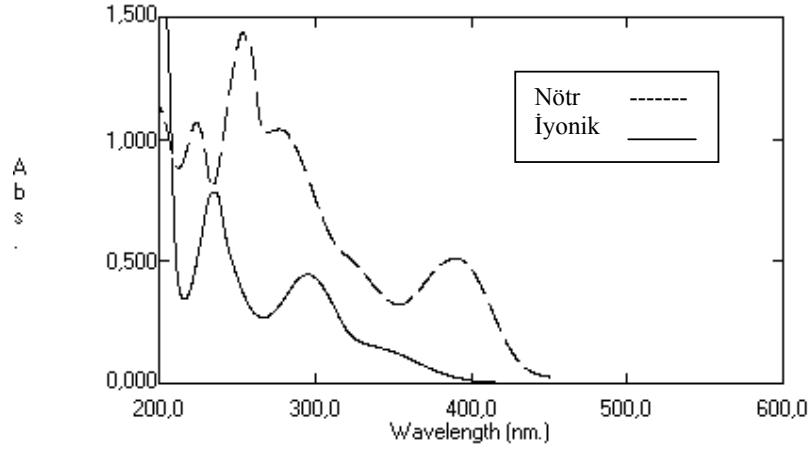


Şekil 5.31. Molekül 6'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (405,80 nm)



Şekil 5.32. Molekül 6'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (405,80 nm)

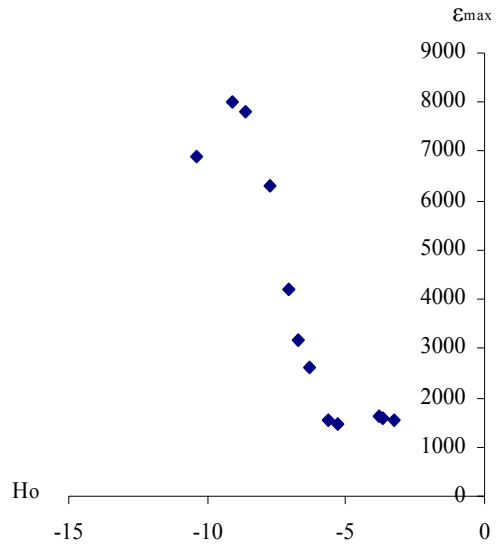
İkinci proton alma



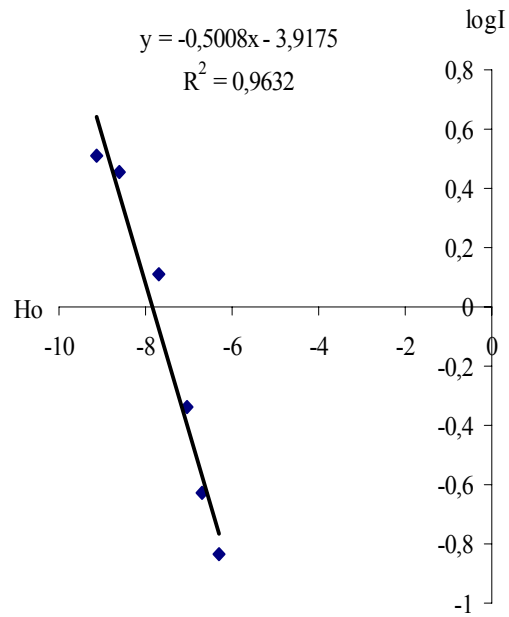
Grafik 5.22. Molekül 6'nın $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ 'deki UV spektrumları

Çizelge 5.17. Molekül 6'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (387,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-3,23296	1535,41	-0,003	
2	-3,69085	1575,29	0,001	-2,812
3	-3,81462	1607,19	0,005	-2,271
4	-5,30565	1486,75	-0,009	
5	-5,64270	1531,42	-0,004	
6	-6,29436	2636,11	0,146	-0,835
7	-6,69454	3178,49	0,237	-0,624
8	-7,06146	4201,43	0,456	-0,340
9	-7,70742	6293,18	1,280	0,107
10	-8,61562	7804,66	2,860	0,456
11	-9,10912	8000,67	3,241	0,510
12	-10,36260	6891,39	1,721	0,235

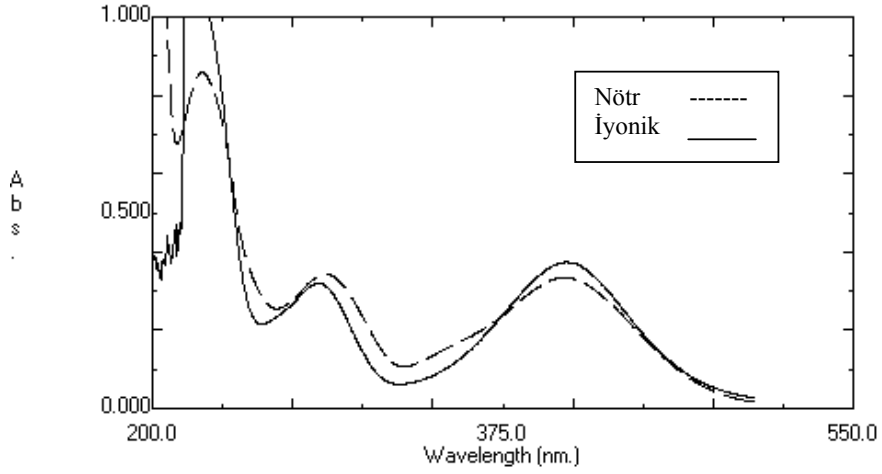


Şekil 5.33. Molekül 6'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (387,00 nm)



Şekil 5.34. Molekül 6'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o .logI grafiği (387,00 nm)

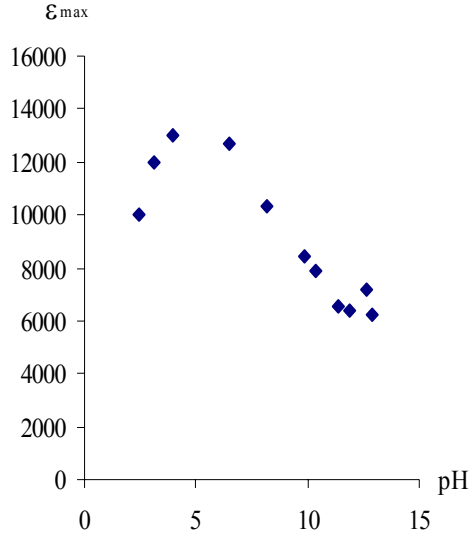
Birinci proton verme



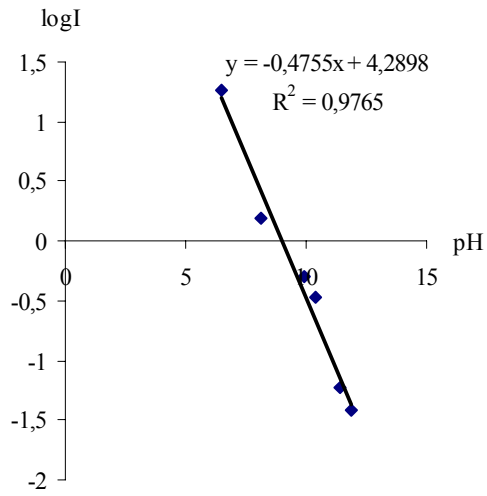
Grafik 5.23. Molekül 6'nın pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.18. Molekül 6'nın birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (286,20 nm)

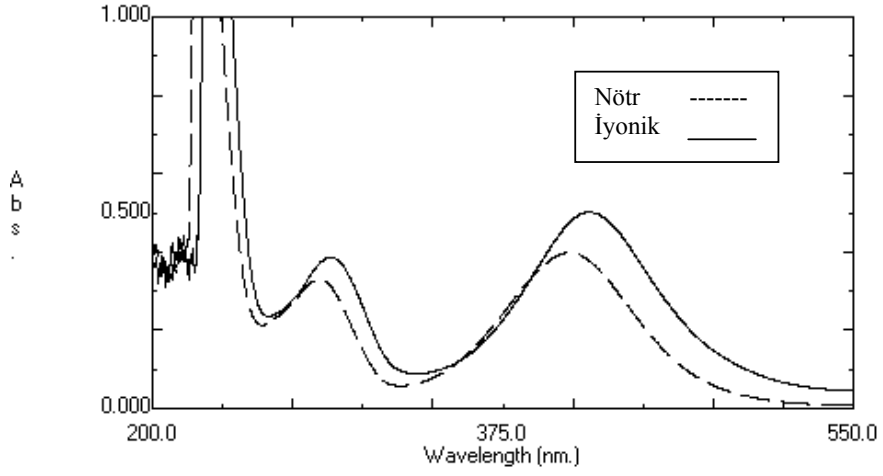
No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	2,45	9994,12	1,262	0,101
2	3,10	11944,29	5,201	0,716
3	3,98	13025,06	173,231	2,238
4	6,51	12706,01	18,360	1,263
5	8,14	10359,03	1,568	0,195
6	9,89	8460,70	0,509	-0,293
7	10,38	7886,42	0,341	-0,466
8	11,40	6506,54	0,059	-1,224
9	11,89	6372,94	0,038	-1,415
10	12,66	7156,60	0,176	-0,754
11	12,89	6257,29	0,020	-1,682



Şekil 5.35. Molekül 6'nın birinci. proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (286,20 nm)



Şekil 5.36. Molekül 6'nın birinci proton verme asitlik sabiti için pH-log I grafiği (286,20 nm)

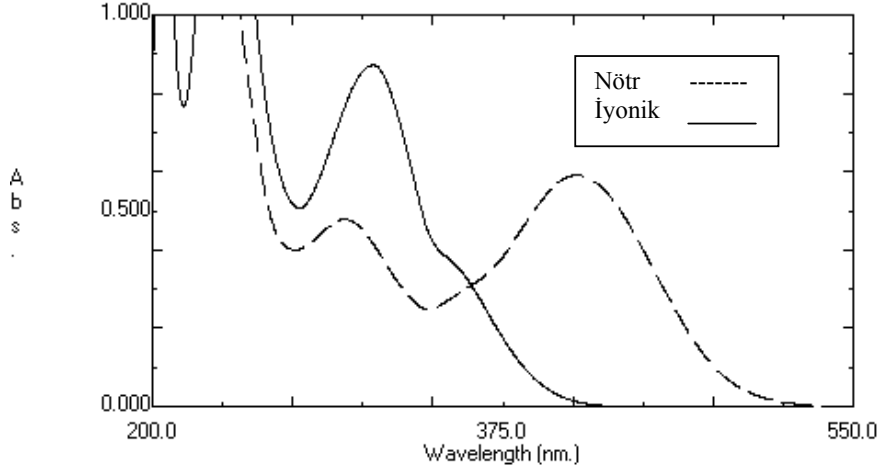
İkinci proton verme

Grafik 5.24. Molekül 6'nm H₁N ve H₁₀N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur.

5.1.7. Molekül 7'nin proton alma ve verme davranışı

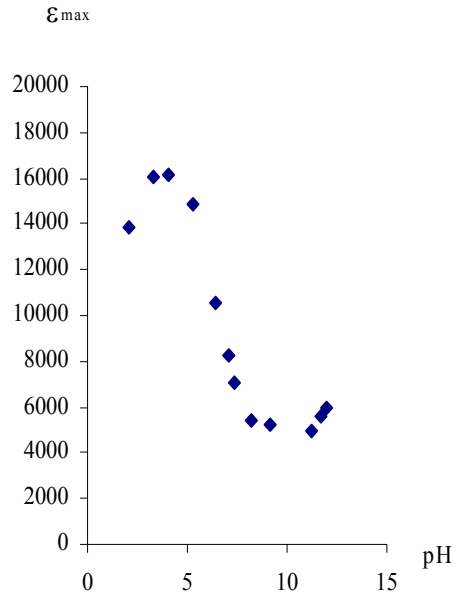
Birinci proton alma



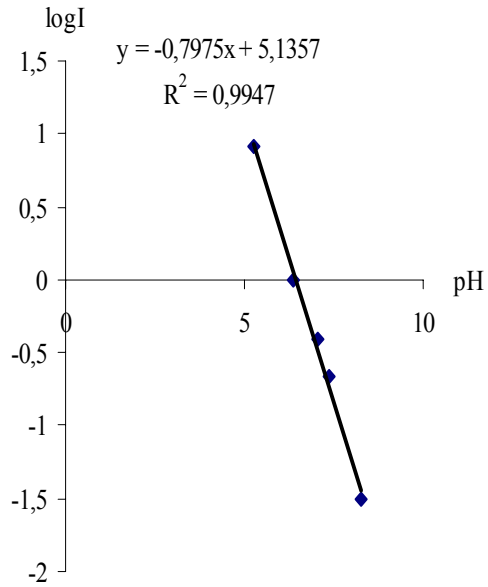
Grafik 5.25. Molekül 7'nin pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.19. Molekül 7'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (310,20 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	2,07	13880,64	3,983	0,600
2	3,30	16035,45	234,934	2,370
3	4,10	16128,46	-236,895	
4	5,27	14895,72	8,248	0,916
5	6,38	10570,26	0,990	-0,004
6	7,04	8229,45	0,397	-0,401
7	7,35	7046,18	0,214	-0,669
8	8,25	5439,47	0,031	-1,510
9	9,14	5233,68	0,011	-1,946
10	11,20	4988,32	-0,011	
11	11,70	5566,11	0,043	-1,364
12	11,94	5963,83	0,084	-1,074

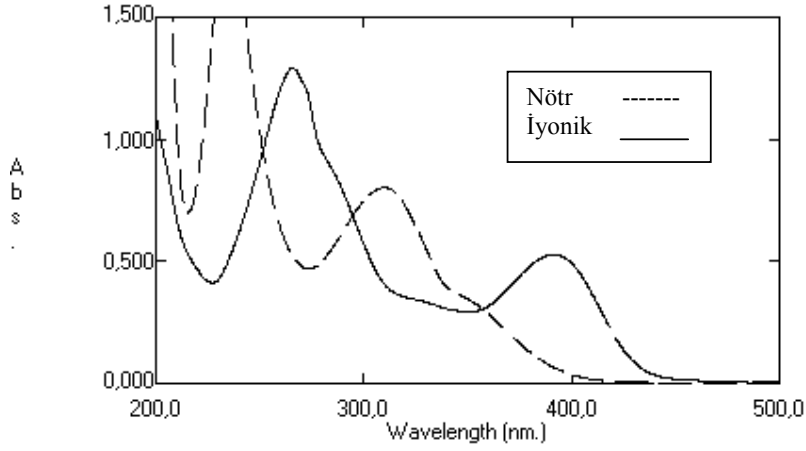


Şekil 5.37. Molekül 7'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (310,20 nm)



Şekil 5.38. Molekül 7'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (310,20 nm)

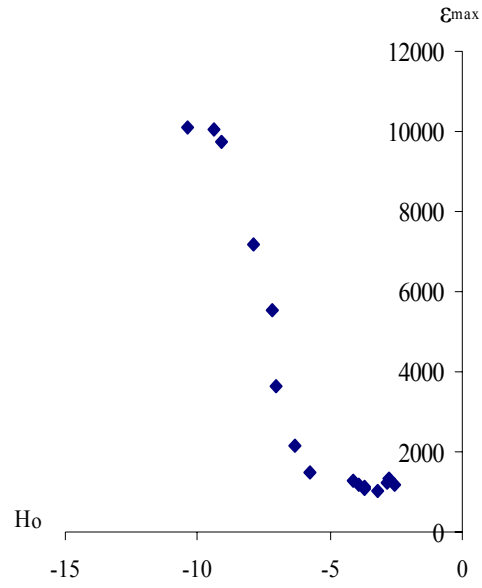
İkinci proton alma



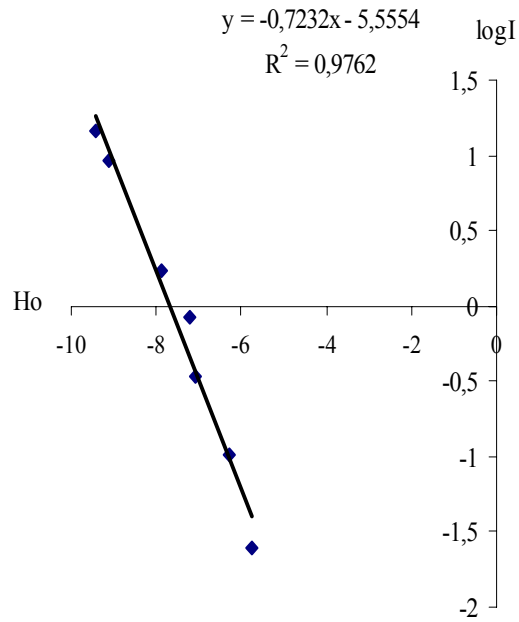
Grafik 5.26. Molekül 7'nin $H_0= \%1$ ve $\%98 H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.20. Molekül 7'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (390 ,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-2,56027	1160,53	-0,009	
2	-2,78298	1332,01	0,009	-2,045
3	-2,86855	1220,35	-0,003	
4	-3,23296	1044,88	-0,021	
5	-3,69085	1084,76	-0,017	
6	-3,70748	1120,65	-0,013	
7	-3,93414	1178,48	-0,007	
8	-4,14722	1264,22	0,002	-2,760
9	-5,74373	1475,58	0,024	-1,606
10	-6,29436	2135,61	0,103	-0,983
11	-7,06146	3631,14	0,338	-0,470
12	-7,19781	5559,37	0,842	-0,074
13	-7,86891	7204,45	1,716	0,234
14	-9,10912	9746,85	9,156	0,961
15	-9,41746	10063,91	14,424	1,159
16	-10,3626	10089,83	15,108	1,179

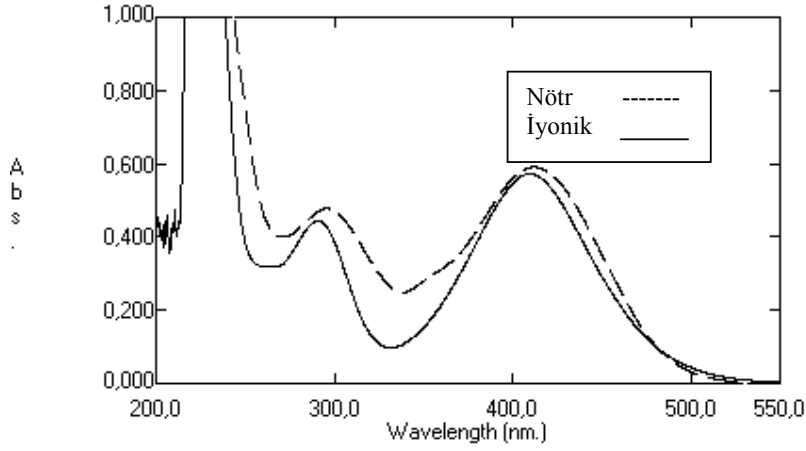


Şekil 5.39. Molekül 7'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{\max} grafiği (390,00 nm)



Şekil 5.40. Molekül 7'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 -log I grafiği (390,00 nm)

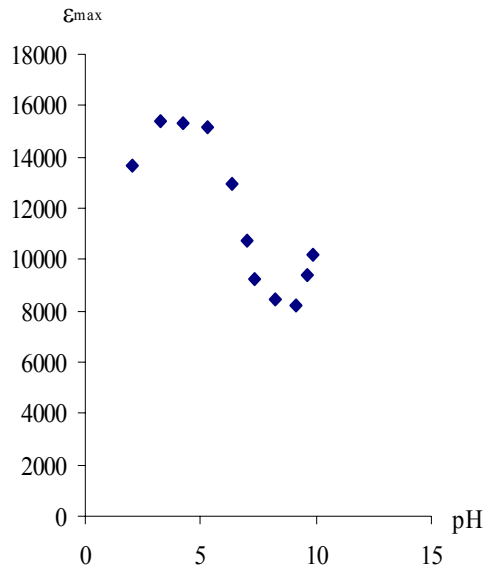
Birinci proton verme



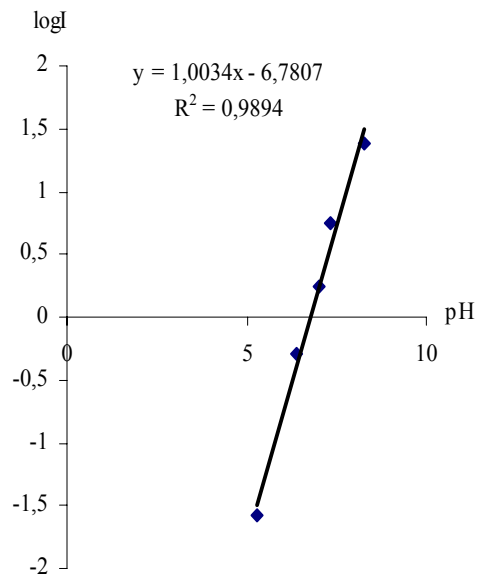
Grafik 5.27. Molekül 7'nin pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.21. Molekül 7'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (300,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	2,07	13682,77	0,297	-0,526
2	3,30	15390,40	-0,007	
3	4,21	15281,57	0,008	-2,118
4	5,27	15149,00	0,026	-1,574
5	6,38	12930,86	0,501	-0,299
6	7,04	10756,26	1,746	0,242
7	7,35	9212,87	5,673	0,754
8	8,25	8421,386	24,017	1,380
9	9,14	8231,43	72,535	1,860
10	9,58	9381,06	4,773	0,679
11	9,89	10158,69	2,556	0,408

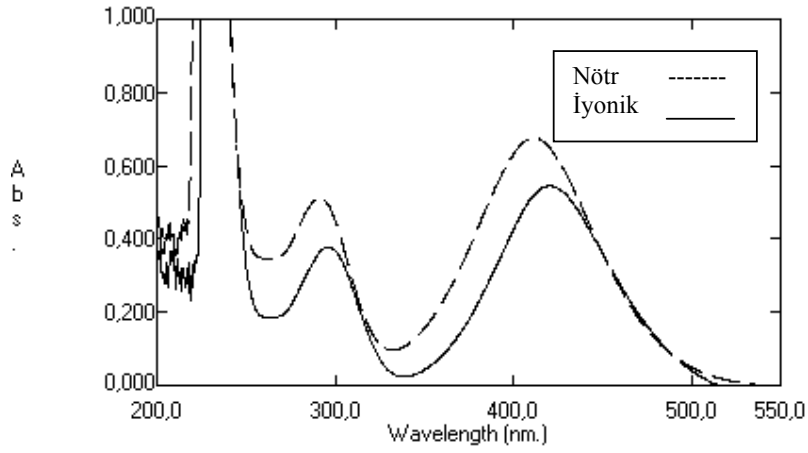


Şekil 5.41. Molekül 7'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (300,00 nm)



Şekil 5.42. Molekül 7'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (300,00 nm)

İkinci proton verme

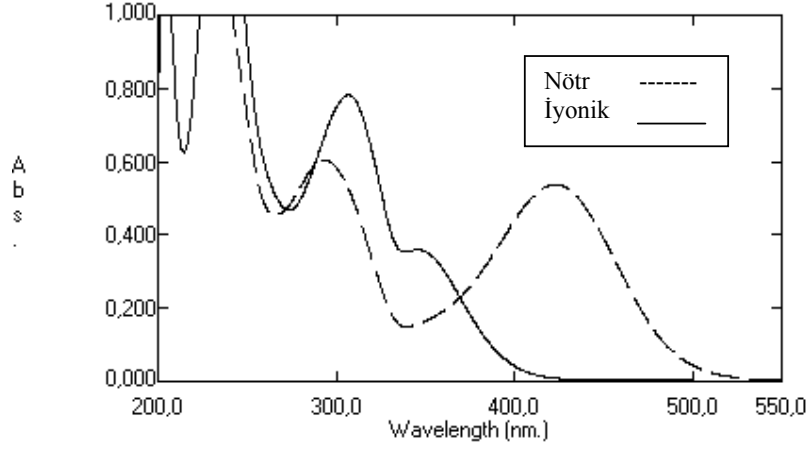


Grafik 5.28. Molekül 7'nin H₁N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

5.1.8. Molekül 8'in proton alma ve verme davranışı

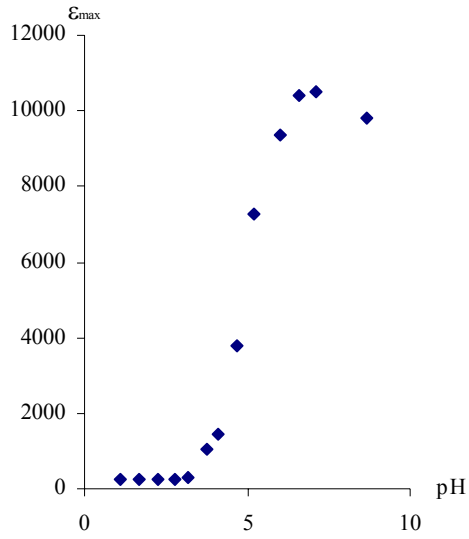
Birinci proton alma



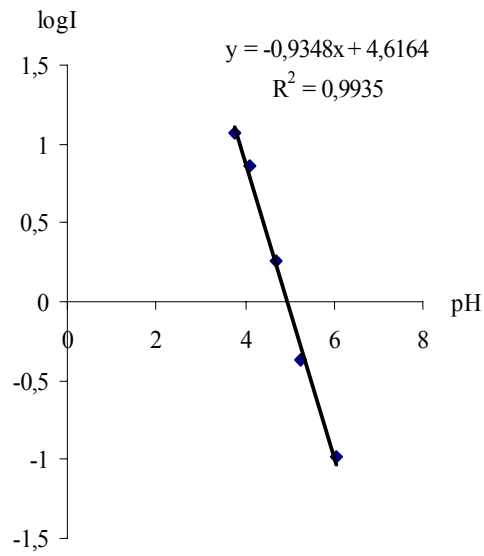
Grafik 5.29. Molekül 8'in pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.22. Molekül 8'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (416,60 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	1,12	263,168	1266,004	3,102
2	1,65	229,530	-397,905	
3	2,25	259,210	2533,017	3,403
4	2,78	243,381	-860,960	
5	3,16	280,976	388,846	2,589
6	3,75	1046,737	11,670	1,067
7	4,10	1468,202	7,267	0,861
8	4,68	3807,036	1,823	0,260
9	5,23	7269,777	0,429	-0,366
10	6,04	9349,400	0,102	-0,988
11	6,61	10417,903	0,005	-2,33
12	7,13	10497,052	-0,003	
13	8,69	10093,400	0,019	-1,714

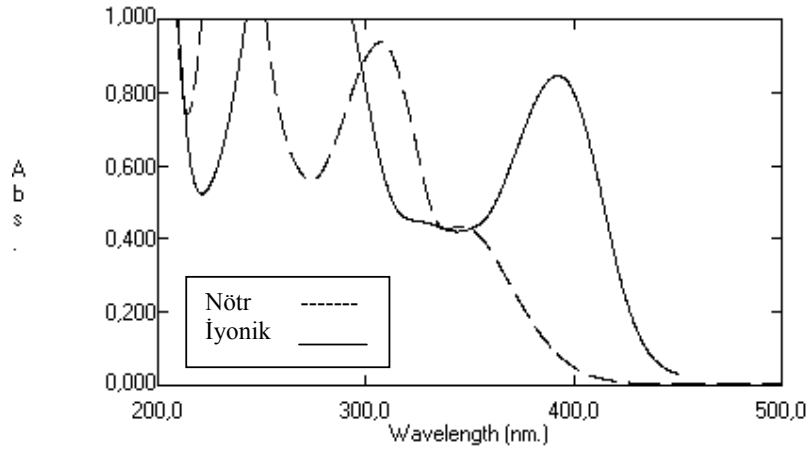


Şekil 5.43. Molekül 8'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (416,60 nm)



Şekil 5.44. Molekül 8'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (416,60 nm)

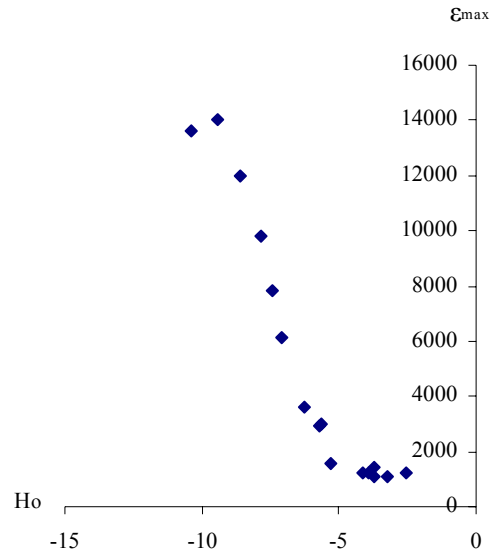
İkinci proton alma



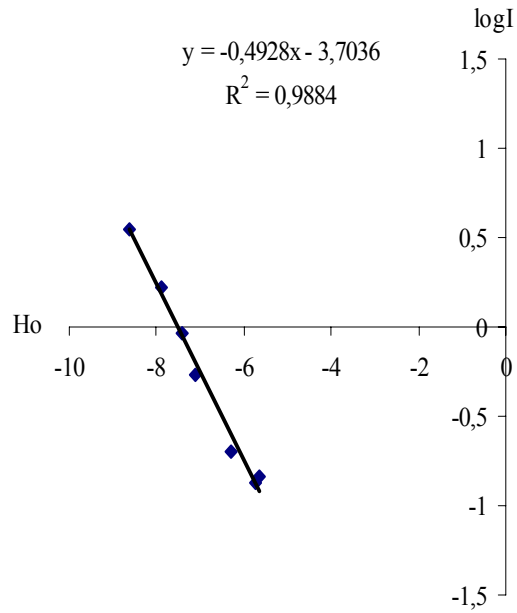
Grafik 5.30. Molekül 8'in $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.23. Molekül 8'in ikinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (391,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-2,56027	1220,35	-0,004	
2	-3,23296	1062,82	-0,015	
3	-3,69085	1425,73	0,011	-1,940
4	-3,70748	1080,76	-0,014	
5	-3,93414	1210,38	-0,004	
6	-4,14722	1246,27	-0,002	
7	-5,30565	1595,23	0,024	-1,615
8	-5,64270	3001,02	0,144	-0,840
9	-5,74373	2909,30	0,135	-0,867
10	-6,29436	3575,31	0,201	-0,694
11	-7,09941	6093,78	0,542	-0,265
12	-7,40425	7810,64	0,910	-0,040
13	-7,86891	9808,67	1,646	0,216
14	-8,61562	11988,16	3,566	0,552
15	-9,41746	14030,05	13,248	1,122
16	-10,36260	13639,22	9,135	0,960

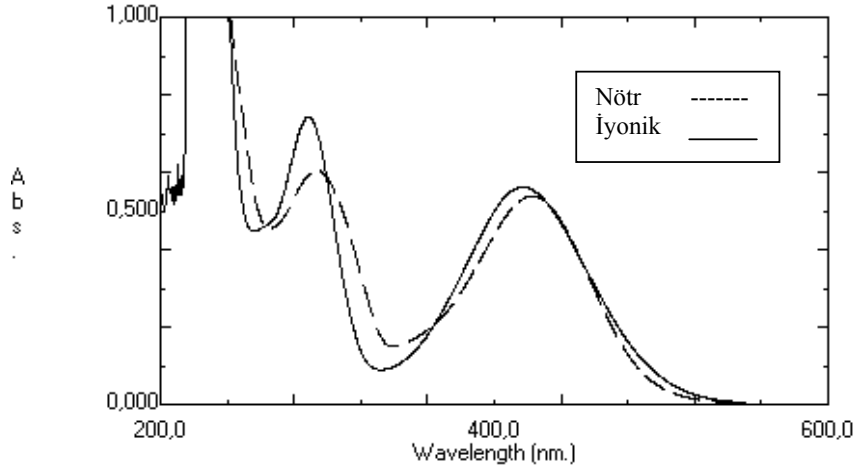


Şekil 5.45. Molekül 8'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{\max} grafiği (391,00 nm)



Şekil 5.46. Molekül 8'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 -logI grafiği (391,00 nm)

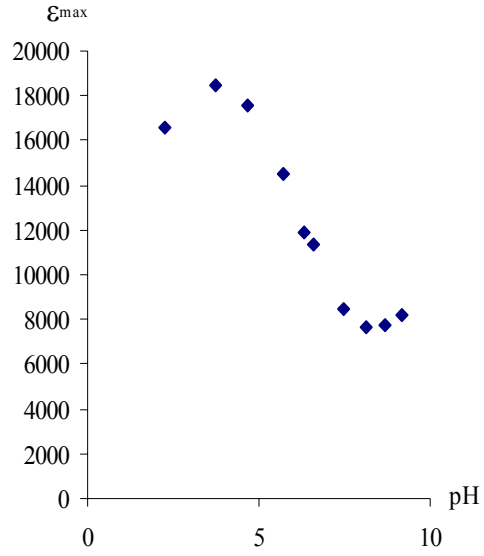
Birinci proton verme



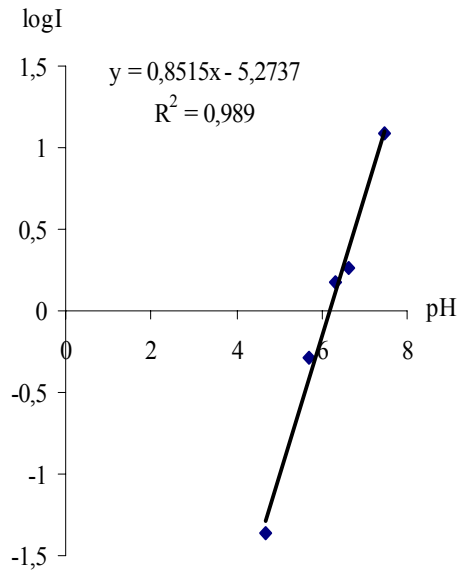
Grafik 5.31. Molekül 8'in pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.24. Molekül 8'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (293,60 nm)

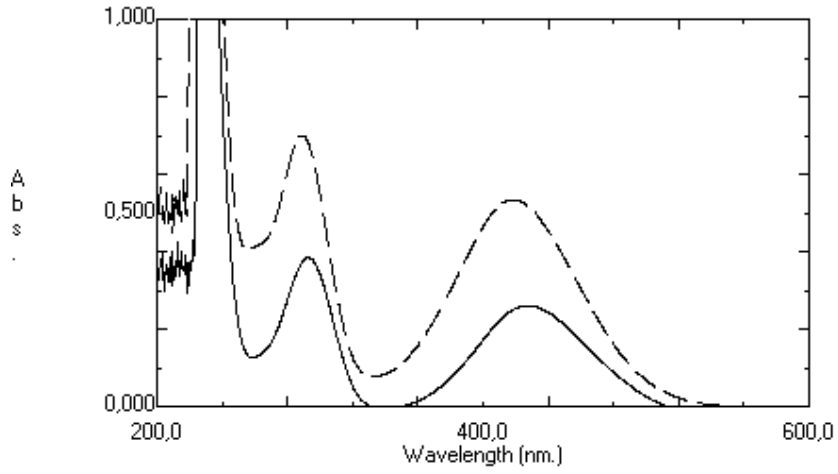
No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	2,25	16593,45	0,159	-0,796
2	3,75	18441,57	-0,039	
3	4,68	17590,72	0,043	-1,366
4	5,69	14513,83	0,513	-0,289
5	6,34	11860,38	1,475	0,168
6	6,61	11322,17	1,841	0,265
7	7,49	8462,93	12,316	1,090
8	8,12	7635,83	-201,769	
9	8,69	7738,73	199,770	2,300
10	9,17	8217,57	18,477	1,266



Şekil 5.47. Molekül 8'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (293,60 nm)



Şekil 5.48. Molekül 8'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH-log I grafiği (293,60 nm)

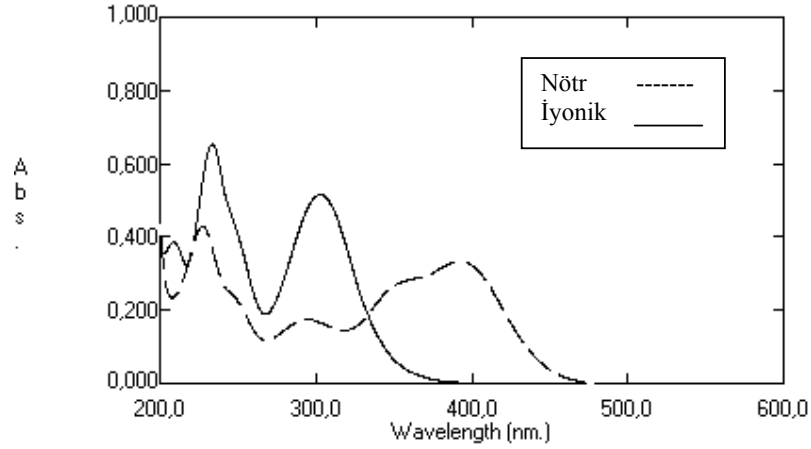
İkinci proton verme

Grafik 5.32. Molekül 8'in H₁=1N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

5.1.9. Molekül 9'un proton alma ve verme davranışı

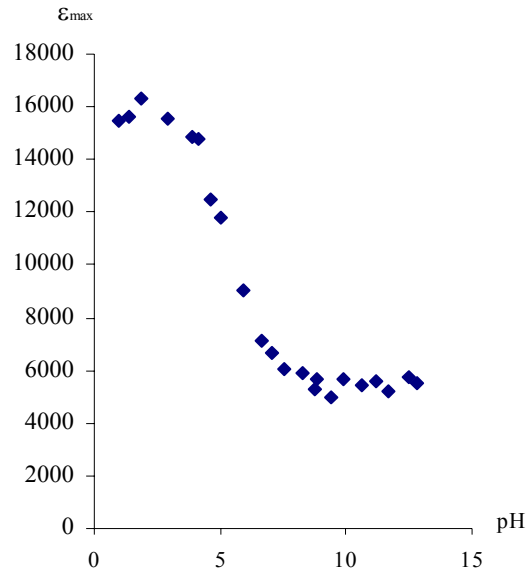
Birinci proton alma



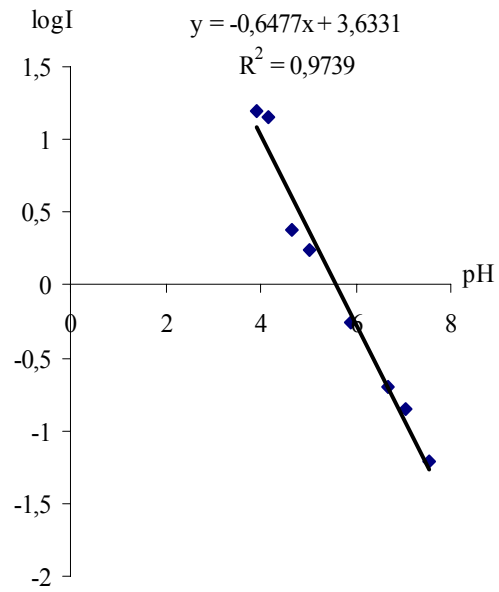
Grafik 5.33. Molekül 9'un pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.25. Molekül 9'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (293,60 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	0,94	15493,61	-174,933	
2	1,40	15635,97	-50,967	
3	1,87	16291,47	-12,669	
4	2,92	15576,38	-72,214	
5	3,93	14838,11	15,686	1,195
6	4,16	14781,83	14,251	1,153
7	4,65	12490,90	2,388	0,378
8	5,05	11762,56	1,716	0,234
9	5,89	9031,31	0,558	-0,253
10	7,01	6697,34	0,142	-0,847
11	6,67	7101,23	0,197	-0,704
12	7,56	6041,84	0,062	-1,204
13	8,25	5935,90	0,050	-1,296
14	8,81	5671,05	0,022	-1,656
15	9,42	4992,38	-0,044	
16	9,92	5671,05	0,022	-1,656
17	10,59	5412,83	-0,004	
18	11,18	5608,15	0,015	-1,809
19	12,49	5743,89	0,029	-1,527

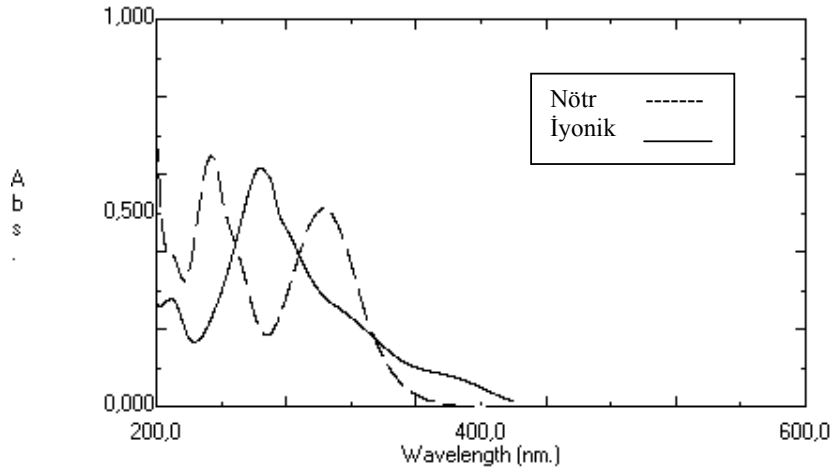


Şekil 5.49. Molekül 9'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (293,60 nm)



Şekil 5.50. Molekül 9'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (293,60 nm)

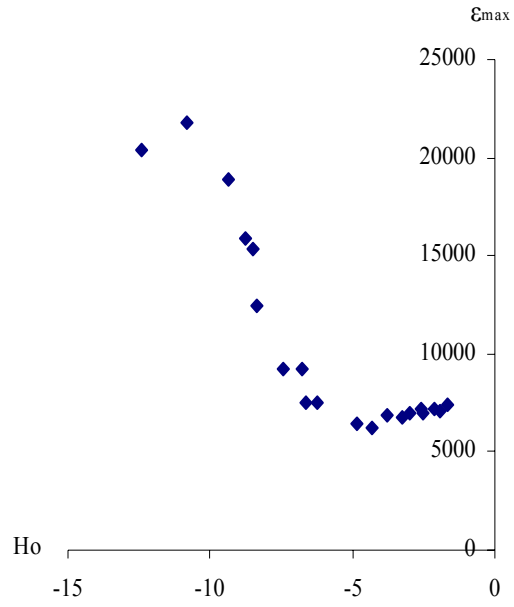
İkinci proton alma



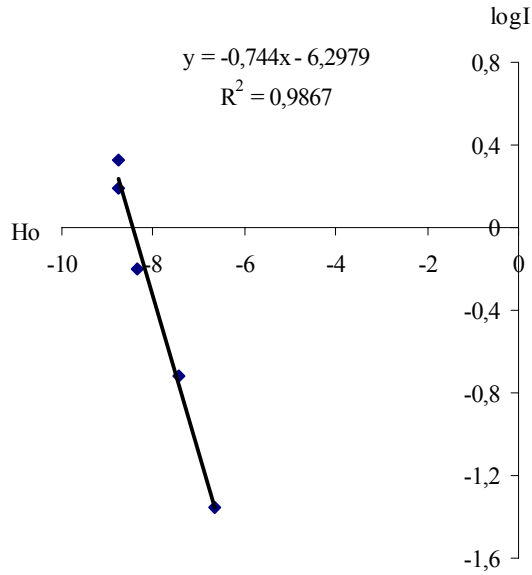
Grafik 5.34. Molekül 9'un $H_0=1$ ve $98 H_2SO_4$ 'deki UV spektrumları

Çizelge 5.26. Molekül 9'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (264,20 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-1,65482	7356,15	0,032	-1,489
2	-1,90514	7104,54	0,013	-1,858
3	-2,11989	7193,93	0,020	-1,690
4	-2,54525	6965,50	0,003	-2,410
5	-2,59739	7164,14	0,018	-1,740
6	-2,96888	6988,67	0,005	-2,256
7	-3,23210	6793,35	-0,008	
8	-3,76541	6886,04	-0,002	
9	-4,30994	6260,34	-0,044	
10	-4,85433	6392,77	-0,035	
11	-6,24274	7488,57	0,042	-1,372
12	-6,64826	7508,44	0,043	-1,356
13	-6,76994	9239,88	0,196	-0,707
14	-7,43405	9180,29	0,190	-0,720
15	-8,36174	12427,99	0,636	-0,196
12	-8,70580	19638,48	8,678	0,938
13	-8,74145	15553,20	1,556	0,192
14	-8,77716	16553,00	2,118	0,325
15	-9,34105	18863,80	5,333	0,726
16	-10,8502	21793,68	-21,613	
17	-12,3806	20416,47	19,613	1,292

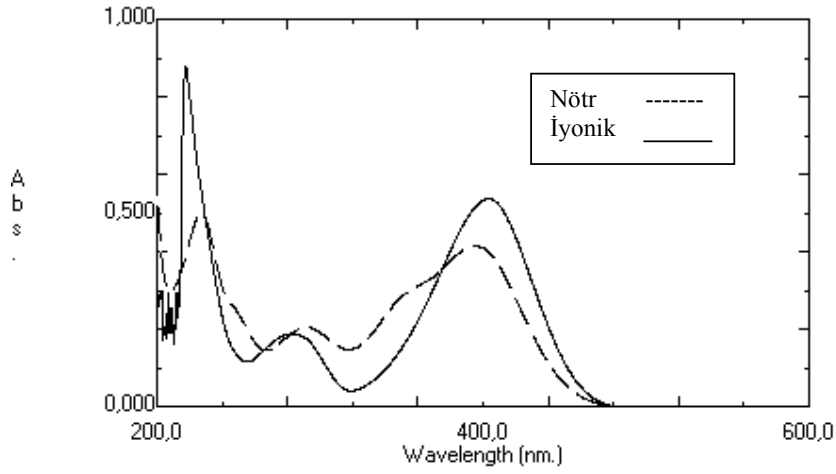


Şekil 5.51. Molekül 9'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (264,20 nm)



Şekil 5.52. Molekül 9'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o -logI grafiği (264,20 nm)

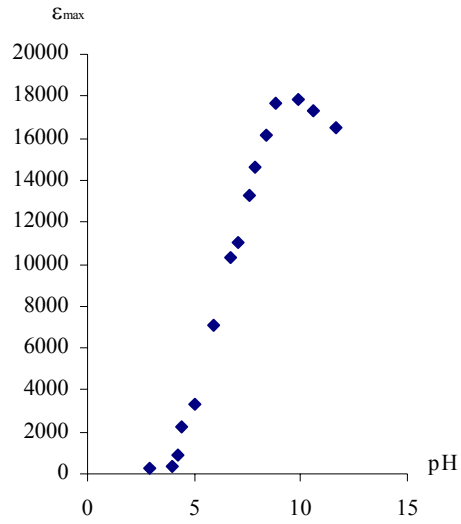
Birinci proton verme



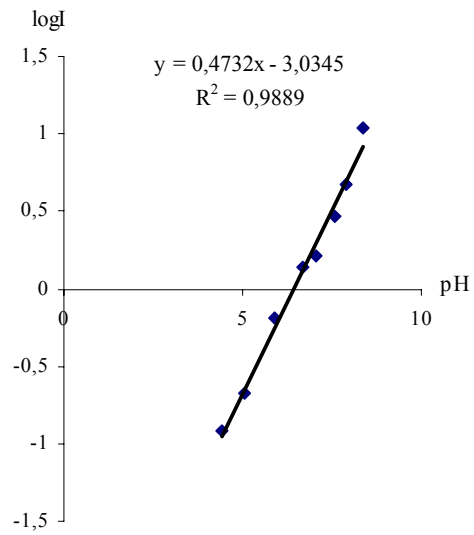
Grafik 5.35. Molekül 9'un pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.27. Molekül 9'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (403,00 nm)

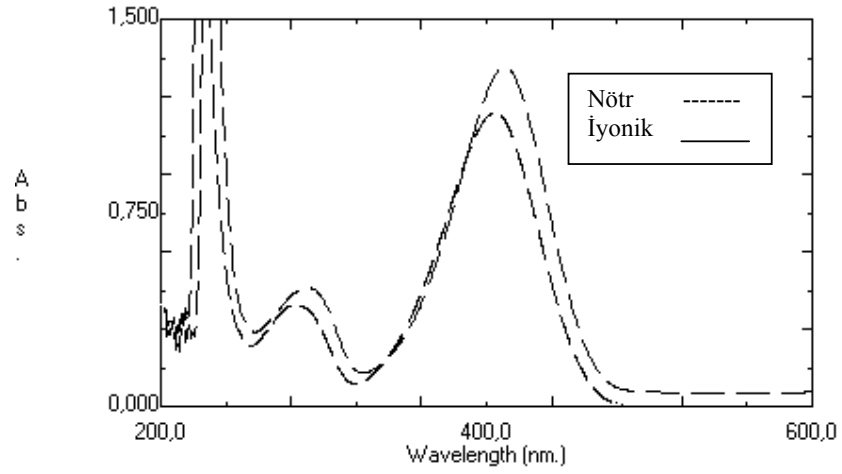
No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	2,92	241,67	-0,004	
2	3,93	390,65	0,004	-2,364
3	4,26	860,75	0,032	-1,488
4	4,41	2201,54	0,122	-0,913
5	5,05	3317,22	0,209	-0,678
6	5,89	7087,99	0,642	-0,192
7	7,04	10997,82	1,609	0,206
8	6,67	10342,32	1,374	0,138
9	7,56	13242,40	2,942	0,468
10	7,89	14596,44	4,698	0,671
11	8,35	16172,28	10,835	1,034
12	8,81	17681,92	-374,686	
13	9,92	17877,24	-72,665	
14	10,59	17347,55	59,132	1,771
15	11,66	16539,76	14,8051	1,170



Şekil 5.53. Molekül 9'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (403,00 nm)



Şekil 5.54. Molekül 9'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (403,00 nm)

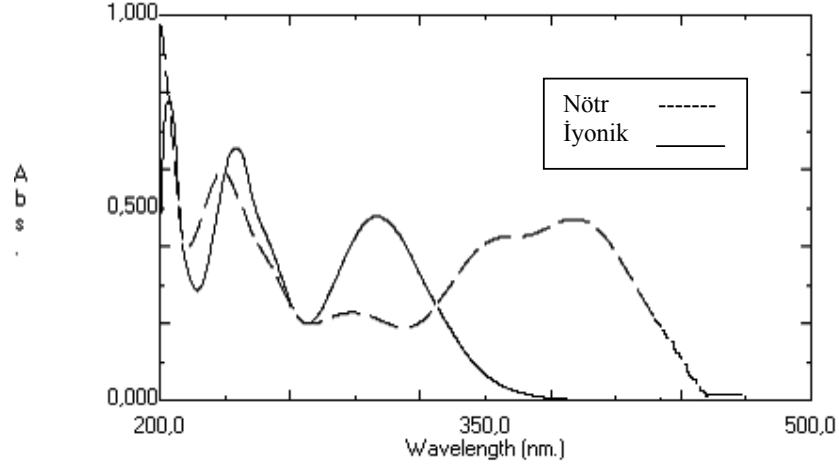
İkinci proton verme

Grafik 5.36. Molekül 9'un H₊=1N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur.

5.1.10. Molekül 10'un proton alma ve verme davranışı

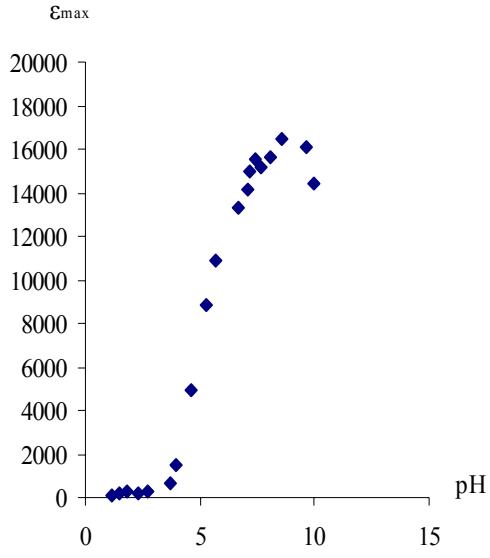
Birinci proton alma



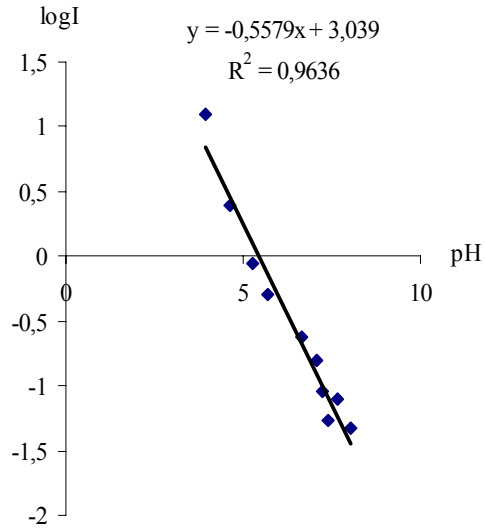
Grafik 5.37. Molekül 10'un pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.28. Molekül 10'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (387,40 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	1,17	66,21	-81,881	
2	1,45	201,94	-256,415	
3	1,83	251,60	-1214,230	
4	2,31	165,53	-162,763	
5	2,72	268,15	4851,824	3,685
6	3,69	635,63	42,329	1,626
7	4,09	1459,97	12,442	1,090
8	4,63	4896,37	2,468	0,392
9	5,24	8855,85	0,870	-0,060
10	5,68	10915,05	0,508	-0,293
11	6,65	13272,20	0,235	-0,628
12	7,07	14179,30	0,154	-0,810
13	7,21	15013,57	0,089	-1,049
14	7,41	15510,16	0,053	-1,268
15	7,64	15165,86	0,078	-1,106
16	8,05	15602,86	0,047	-1,323
17	8,58	16427,20	-0,006	
18	9,61	14444,15	0,133	-0,875
19	9,95	16059,72	0,017	-1,765

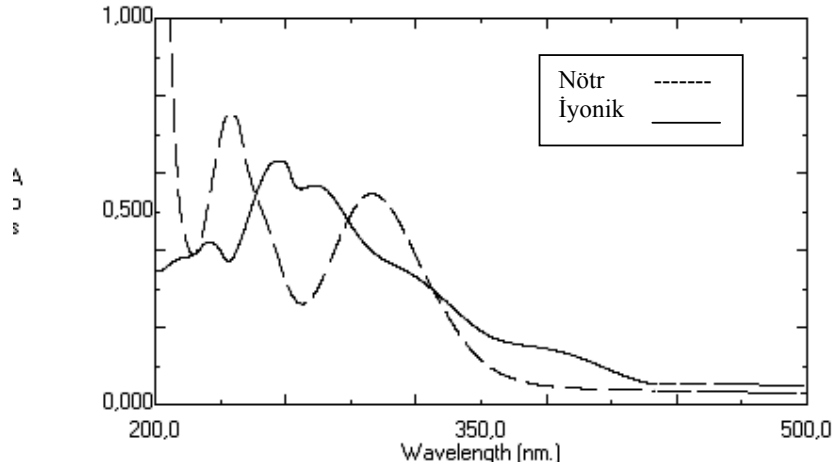


Şekil 5.55. Molekül 10'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (387,40 nm)



Şekil 5.56. Molekül 10'un birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (387,40 nm)

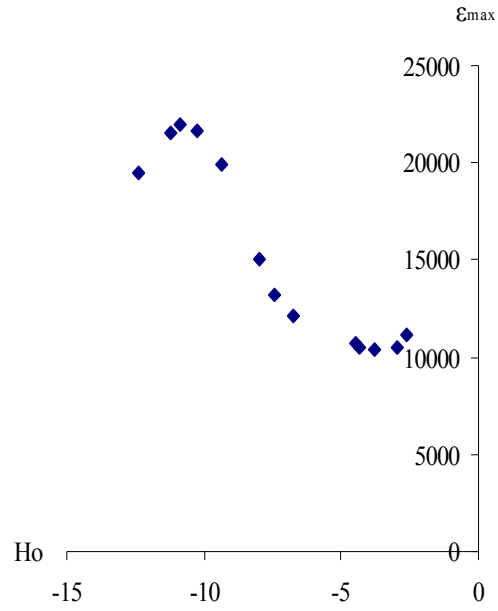
İkinci proton alma



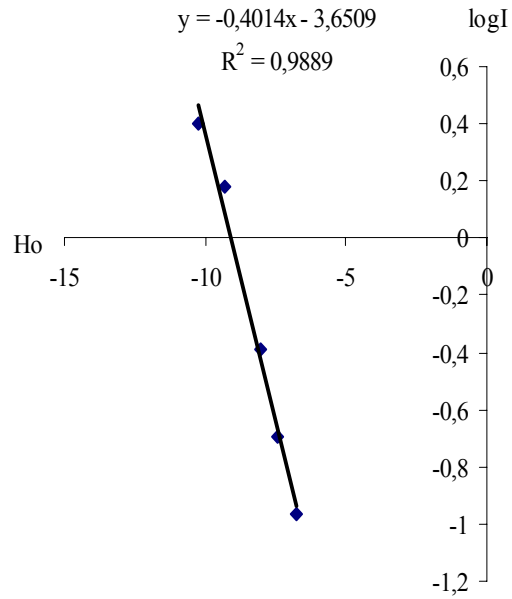
Grafik 5.38. Molekül 10'un $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ 'deki UV spektrumları

Çizelge 5.29. Molekül 10'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (258,40 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-2,59739	11173,28	0,040	-1,397
2	-3,76541	10365,49	-0,013	
3	-4,30994	10544,26	-0,002	
4	-4,45742	10670,07	0,006	-2,210
5	-6,76994	12103,56	0,109	-0,962
6	-7,43405	13196,05	0,202	-0,692
7	-8,01331	15083,10	0,408	-0,388
8	-9,34105	19913,26	1,504	0,177
9	-10,25790	21674,50	2,496	0,397
10	-10,85020	21998,94	2,771	0,442
11	-11,22620	21585,12	2,427	0,385
12	-12,38060	19525,92	1,357	0,132

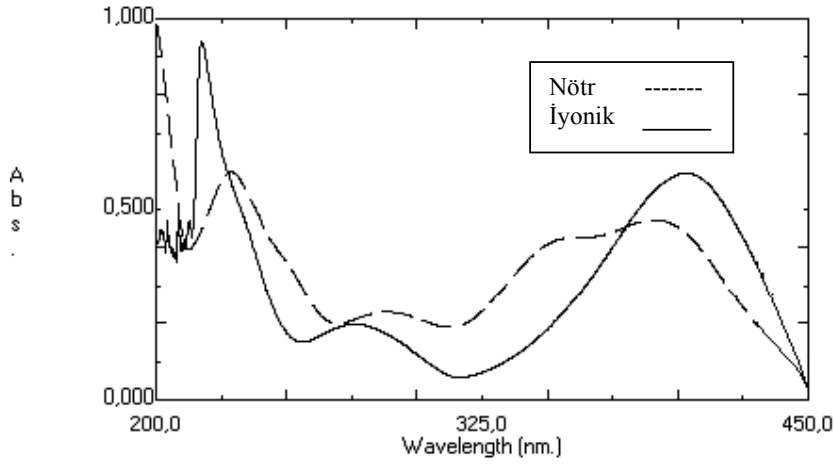


Şekil 6.57. Molekül 10'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (258,40 nm)



Şekil 5.58. Molekül 10'un ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - $\log I$ grafiği (258,40 nm)

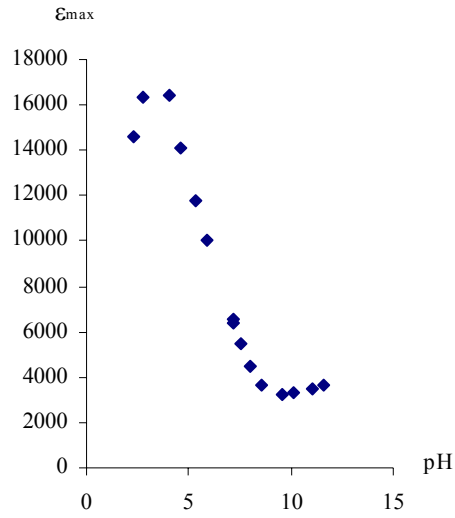
Birinci proton verme



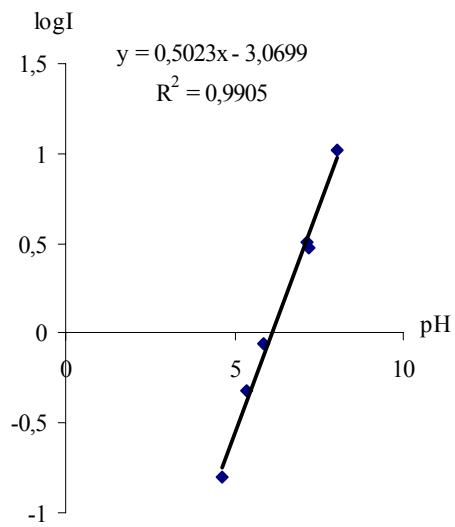
Grafik 5.39. Molekül 10'un pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.30. Molekül 10'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , ve $\log I$ değerleri (299,80)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	5,88	11153,41	0,546	-0,262
2	6,65	13070,25	0,017	-1,756
3	7,17	13123,22	0,008	-2,097
4	7,21	13311,92	-0,024	
5	7,64	12411,44	0,153	-0,815
6	8,25	10309,21	1,005	0,002
7	8,75	8710,19	3,577	0,553
8	9,14	8160,63	7,186	0,856
9	9,70	7144,27	-18,856	
10	9,92	7783,22	16,856	1,227
11	10,59	8144,07	7,385	0,868
12	11,18	8789,64	3,302	0,519

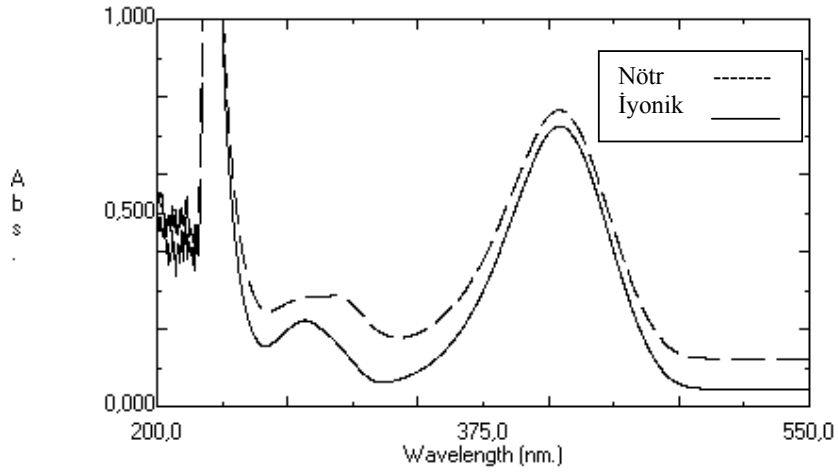


Şekil 5.59. Molekül 10'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (299,80 nm)



Şekil 5.60. Molekül 10'un birinci proton verme asitlik sabiti için pH-log I grafiği (299,80 nm)

İkinci proton verme

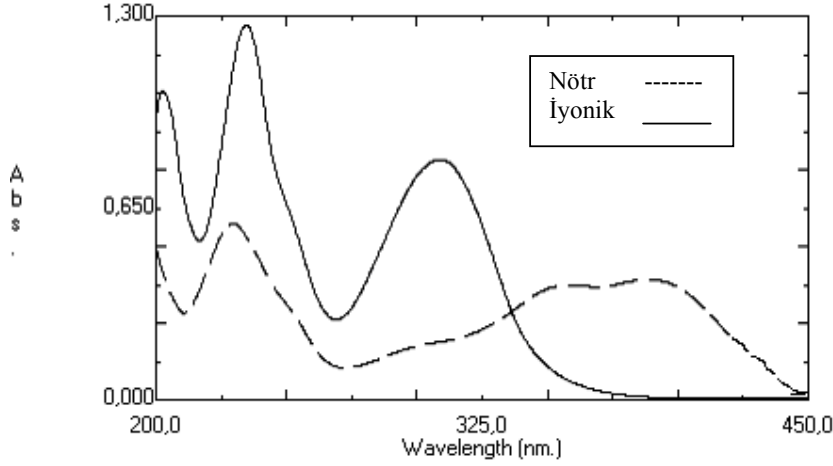


Grafik 5.40. Molekül 10'un H₁N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur.

5.1.11. Molekül 11'in proton alma ve verme davranışı

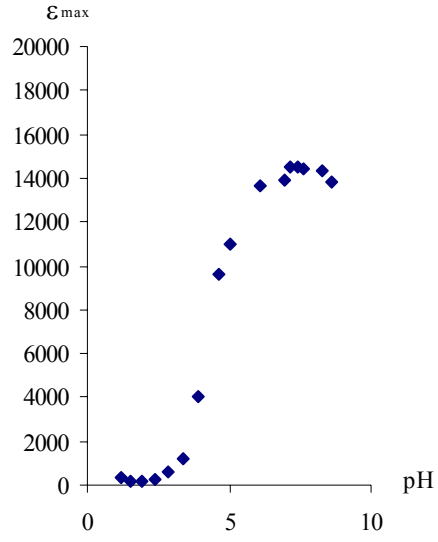
Birinci proton alma



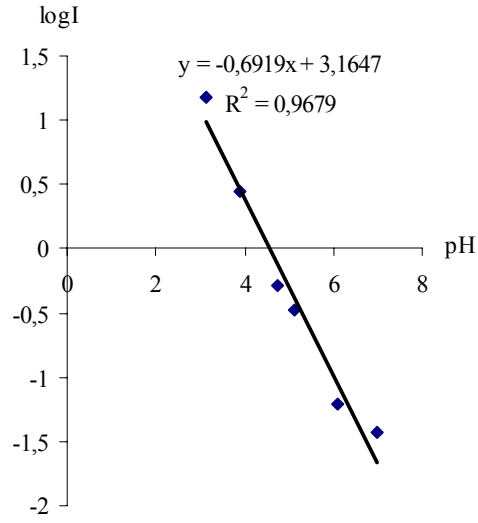
Grafik 5.41. Molekül 11'in pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.31. Molekül 11'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (387,20 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	1,20	344,48	602,499	2,779
2	1,54	207,35	-125,250	
3	1,93	207,35	-125,250	
4	2,40	247,49	-193,023	
5	2,83	598,66	49,897	1,698
6	3,15	1200,66	15,062	1,177
7	3,91	4063,54	2,775	0,443
8	4,65	9652,17	0,514	-0,288
9	5,03	10959,87	0,328	-0,484
10	6,98	13936,45	0,037	-1,423
11	6,11	13635,45	0,061	-1,213
12	7,18	14528,43	-0,005	
13	7,40	14521,74	-0,005	
14	7,63	14448,16	0,0001	-3,927
15	8,25	14301,00	0,010	-1,972
16	8,58	13812,71	0,047	-1,325

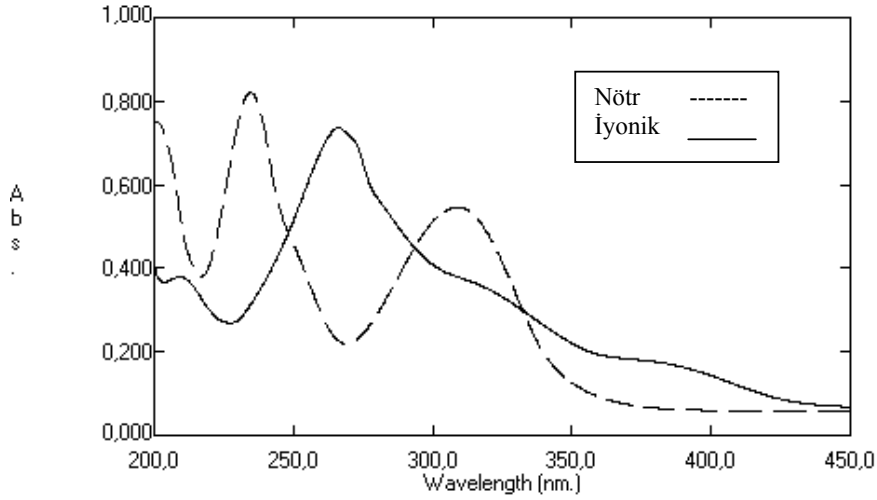


Şekil 5.61. Molekül 11'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (387,20 nm)



Şekil 5.62. Molekül 11'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (387,20 nm)

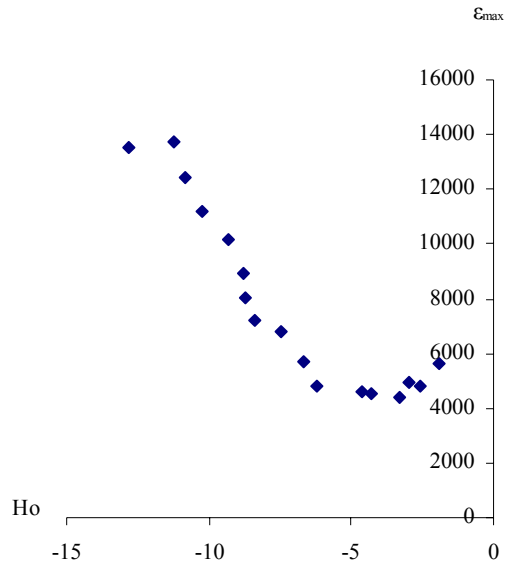
İkinci proton alma



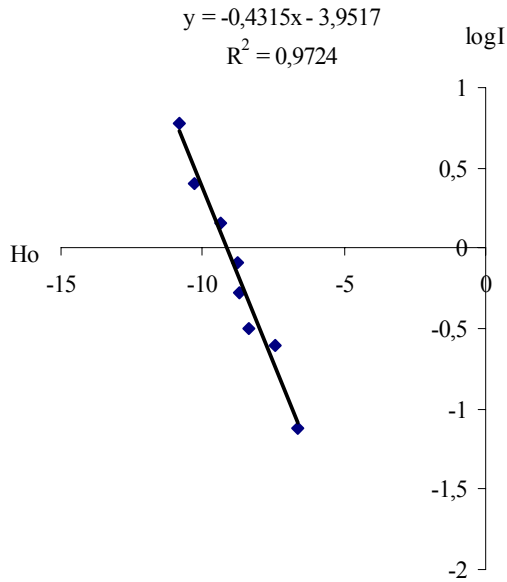
Grafik 5.42. Molekül 11'in $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.32. Molekül 11'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 , ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (266,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-1,90514	5601,60	0,060	-1,219
2	-2,54525	4820,82	-0,034	
3	-2,96888	4948,95	-0,019	
4	-3,33337	4416,42	-0,076	
5	-4,30994	4536,54	-0,064	
6	-4,59995	4608,61	-0,056	
7	-6,64826	5717,71	0,075	-1,119
8	-7,43405	6806,80	0,247	-0,605
9	-8,36174	7179,17	0,320	-0,494
10	-8,70580	8068,06	0,531	-0,274
11	-8,77201	8928,92	0,812	-0,090
12	-9,34463	10146,15	1,448	0,160
13	-10,25790	11189,19	2,499	0,397
14	-10,85020	12412,41	6,052	0,781
15	-11,22620	13725,73	-79,619	
16	-12,79070	13509,51	77,616	1,889

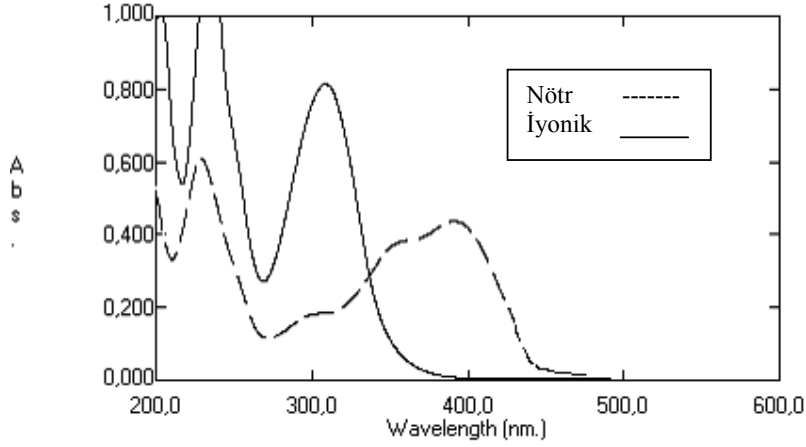


Şekil 5.63. Molekül 11'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (266,00nm)



Şekil 5.64. Molekül 11'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o -log I grafiği (266,00 nm)

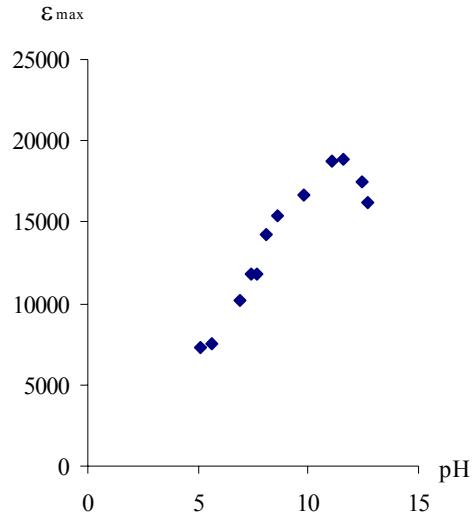
Birinci proton verme



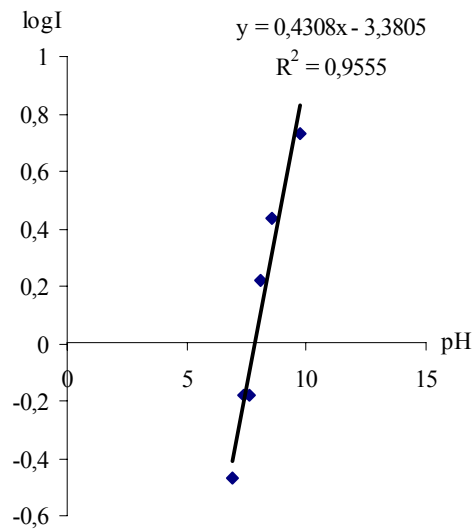
Grafik 5.43. Molekül 11'in pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.33. Molekül 11'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , ve $\log I$ değerleri (410,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	5,10	7314,38	-0,010	
2	5,60	7528,43	0,009	-2,006
3	6,89	10197,32	0,339	-0,469
4	7,40	11789,30	0,663	-0,178
5	7,63	11789,30	0,663	-0,178
6	8,12	14250,84	1,656	0,219
7	8,58	15444,82	2,738	0,437
8	9,77	16665,55	5,409	0,733
9	11,10	18725,75	-32,190	
10	11,59	18879,60	-22,689	
11	12,42	17518,39	11,793	1,072
12	12,74	16153,85	3,932	0,595

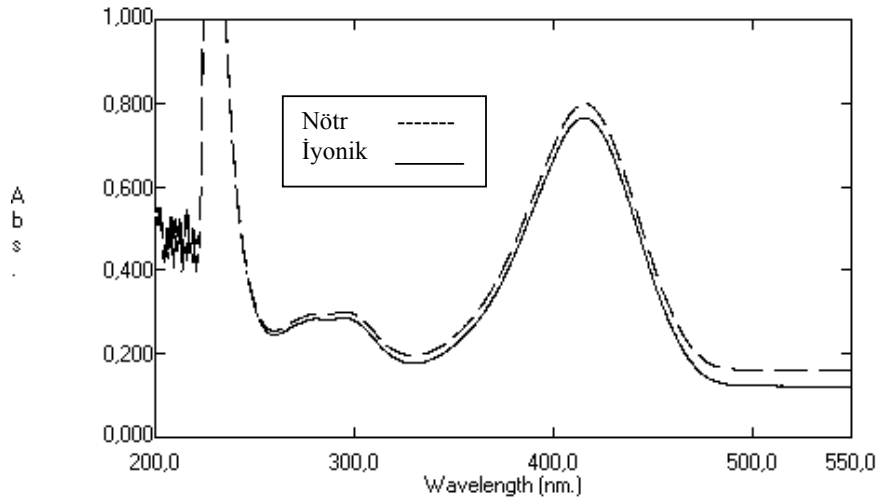


Şekil 5.65. Molekül 11'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (410,00 nm)



Şekil 5.66. Molekül 11'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (410,00 nm)

İkinci proton verme

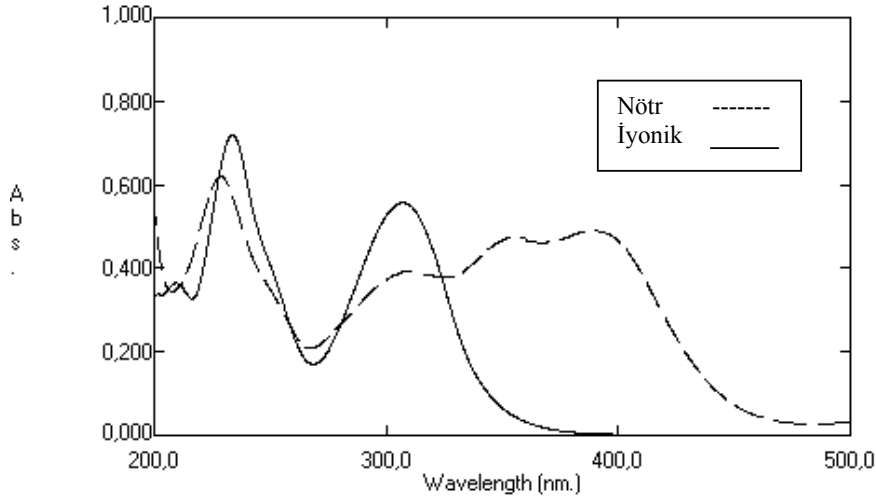


Grafik 5.44. Molekül 11'in $H_{-1}N$ ve $10N'$ deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur.

5.1.12. Molekül 12'nin proton alma ve verme davranışı

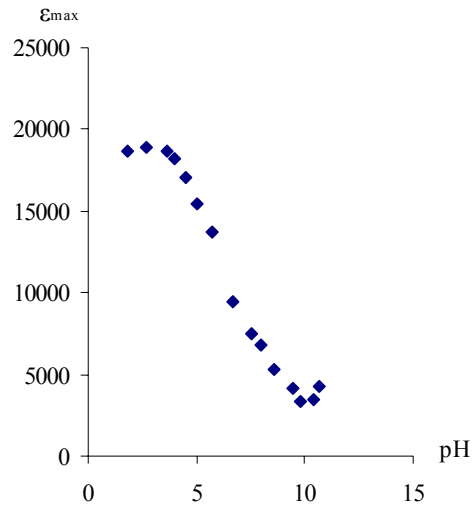
Birinci proton alma



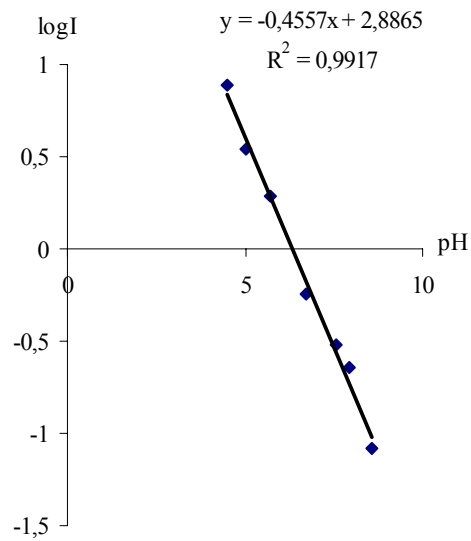
Grafik 5.45. Molekül 12'nin pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.34. Molekül 11'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (307,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	1,85	18655,32	162,899	2,211
2	2,72	18862,20	-124,698	
3	3,68	18678,68	221,236	2,345
4	3,99	18181,51	24,913	1,396
5	4,49	17073,74	7,729	0,888
6	5,04	15468,80	3,452	0,538
7	5,74	13763,76	1,928	0,285
8	6,71	9429,43	0,565	-0,247
9	7,55	7530,86	0,300	-0,522
10	7,96	6853,52	0,226	-0,645
11	8,58	5271,94	0,082	-1,084
12	9,44	4200,87	0,003	-2,560
13	9,77	3303,30	-0,055	
14	10,37	3413,41	-0,048	
15	10,64	4317,65	0,011	-1,964

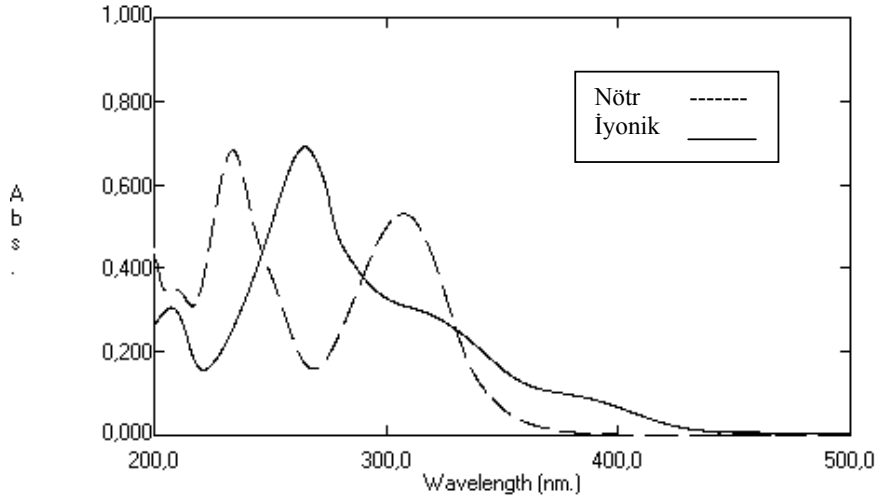


Şekil 5.67. Molekül 12'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (307,00 nm)



Şekil 5.68. Molekül 12'nin birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (307,00 nm)

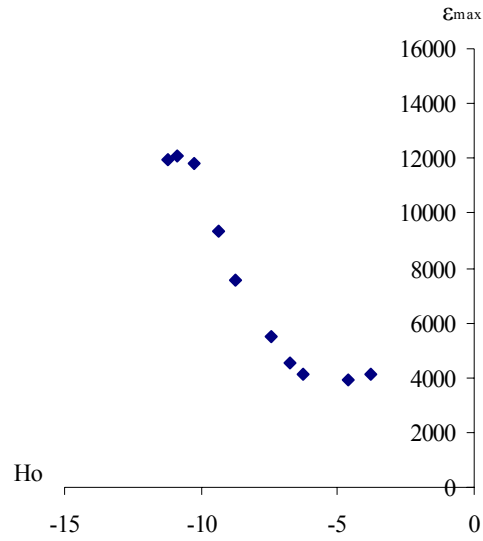
İkinci proton alma



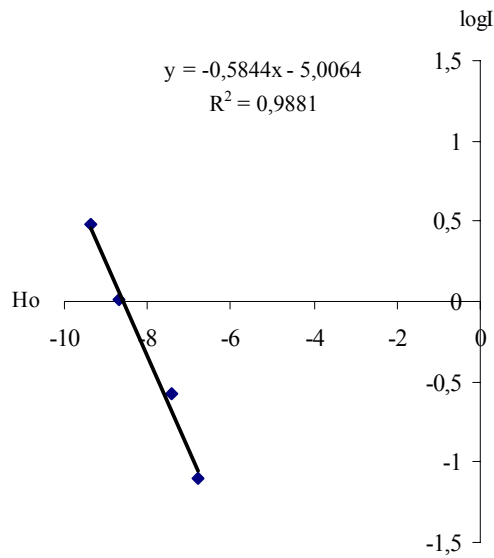
Grafik 5.46. Molekül 12'nin $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ 'deki UV spektrumları

Çizelge 5.35. Molekül 12'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 -, ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (264,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-3,76541	4148,14	0,021	-1,658
2	-4,59995	3899,90	-0,013	
3	-6,24274	4116,11	0,017	-1,762
4	-6,76994	4516,51	0,079	-1,100
5	-7,43405	5495,49	0,268	-0,570
6	-8,70580	7571,57	1,021	0,009
7	-9,34463	9327,32	3,055	0,485
8	-10,2579	11803,80	-10,675	
9	-10,8502	12114,11	-7,793	
10	-11,22620	11981,98	-8,780	

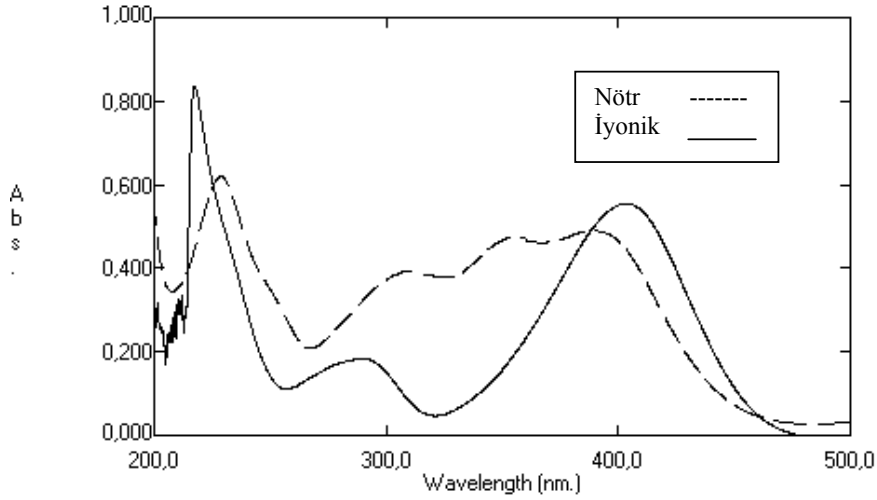


Şekil 5.69. Molekül 12'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (264,00 nm)



Şekil 5.70. Molekül 12'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o . $\log I$ grafiği (264,00 nm)

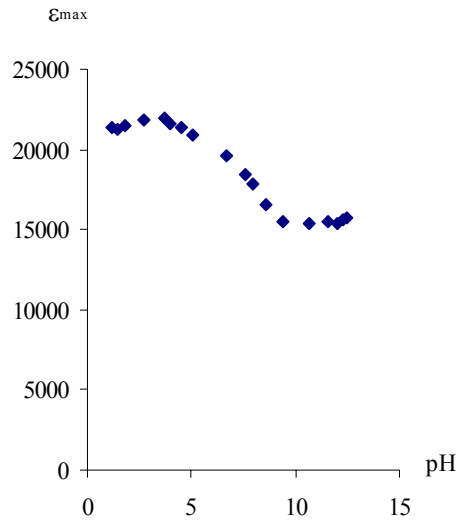
Birinci proton verme



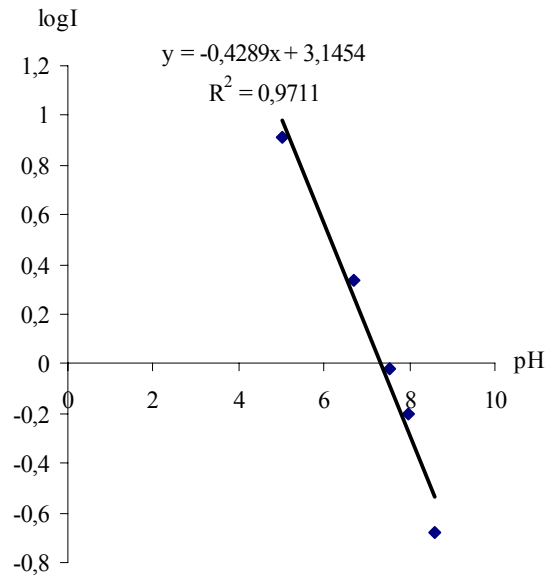
Grafik 5.47. Molekül 12'nin pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.36. Molekül 12'nin ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o \cdot \epsilon_{max}$, I ve $\log I$ değerleri (228,60 nm)

No	pH	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	1,16	21387,96	35,860	1,554
2	1,47	21257,53	19,501	1,290
3	1,85	21518,39	181,727	2,259
4	2,72	21802,68	-24,970	
5	3,68	21923,08	-17,206	
6	3,99	21605,35	-112,579	
7	4,49	21364,55	31,246	1,494
8	5,04	20896,32	8,196	0,913
9	6,71	19652,17	2,1719	0,336
10	7,55	18474,92	0,958	-0,018
11	7,96	17862,88	0,633	-0,198
12	8,58	16568,56	0,208	-0,679
13	9,44	15451,51	-0,012	
14	10,64	15411,37	-0,018	
15	11,54	15484,95	-0,007	
16	12,02	15431,44	-0,015	
17	12,30	15645,48	0,020	-1,698
18	12,47	15739,13	0,036	-1,438

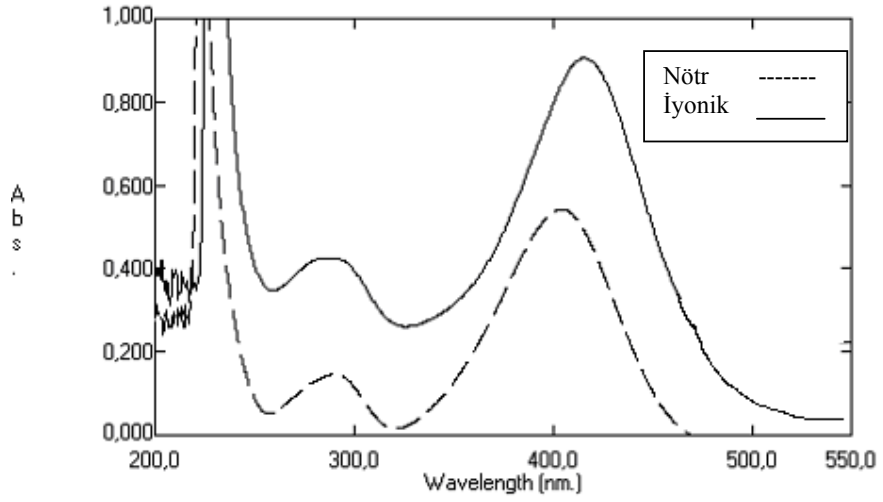


Şekil 5.71. Molekül 12'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (228,60 nm)



Şekil 5.72. Molekül 12'nin birinci proton verme asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (228,60 nm)

İkinci proton verme

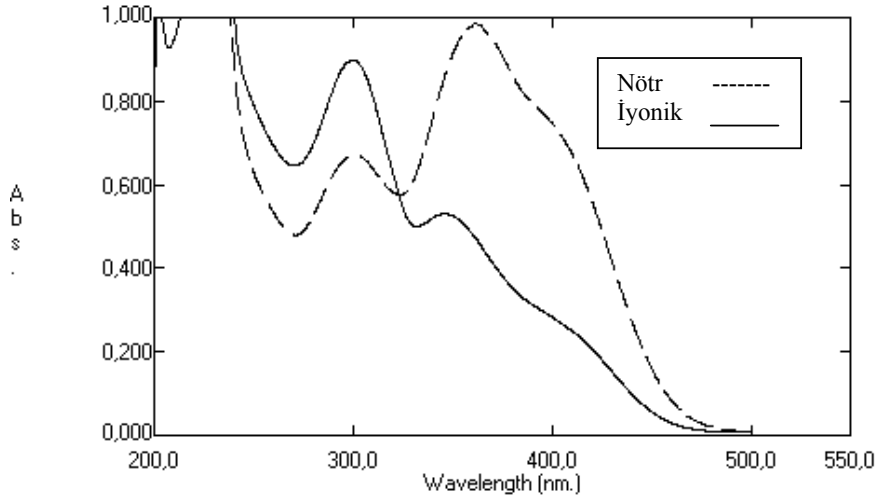


Grafik 5.48. Molekül 12'nin $H_{-} = 1N$ ve $H_{-} = 10N$ ' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

5.1.13. Molekül 13'ün proton alma ve verme davranışı

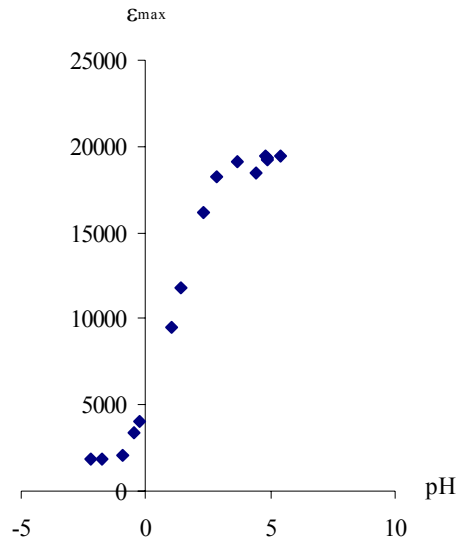
Birinci proton alma



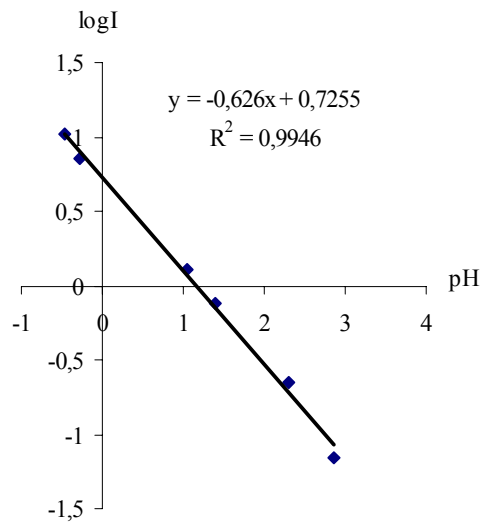
Grafik 5.49. Molekül 13'ün pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.37. Molekül 13'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (361,40 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	-2,19	1905,90	-0,002	
2	-1,74	1871,87	-0,004	
3	-0,96	2060,06	0,006	-2,172
4	-0,47	3431,43	0,095	-1,020
5	-0,27	4018,02	0,138	-0,859
6	1,05	9481,48	0,790	-0,102
7	1,39	11751,75	1,349	0,130
8	2,31	16118,12	4,891	0,689
9	2,86	17595,60	11,020	
10	3,67	19133,13	-146,332	
11	4,41	18290,29	22,531	1,352
12	4,81	19403,40	-45,025	
13	5,40	19403,40	-45,025	
14	4,87	19353,35	-51,551	

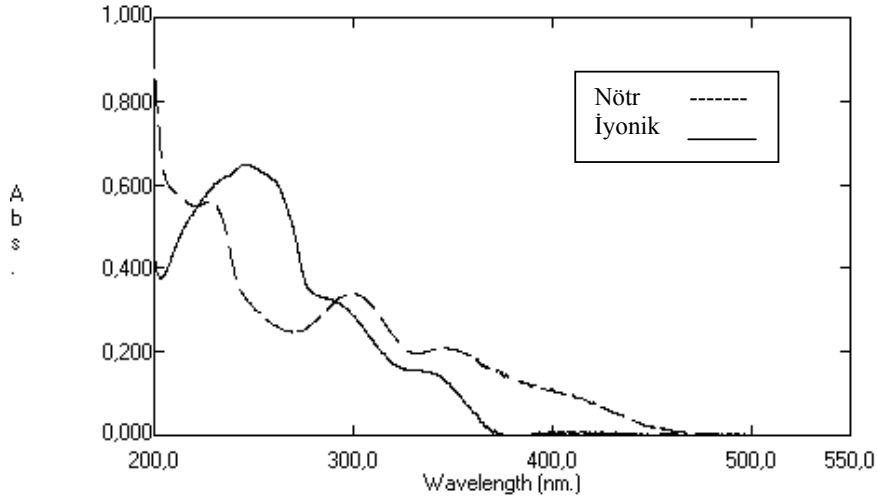


Şekil 5.73. Molekül 13'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (361,40 nm)



Şekil 5.74. Molekül 13'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (361,40 nm)

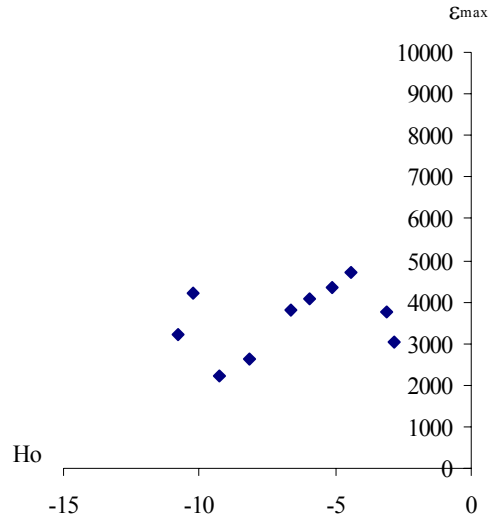
İkinci proton alma



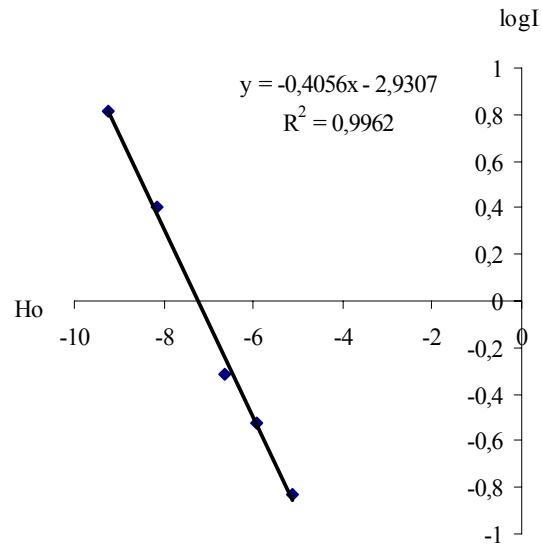
Grafik 5.50. Molekül 13'ün $H_0=1$ ve $98 H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.38. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (347,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-2,83758	3013,01	1,437	0,157
2	-3,12371	3736,24	0,522	-0,282
3	-4,40447	4712,21	0,009	-2,003
4	-5,11837	4361,86	0,148	-0,828
5	-5,91039	4064,06	0,300	-0,522
6	-6,62583	3783,78	0,485	-0,314
7	-8,14617	2635,14	2,554	0,407
8	-9,23829	2199,70	6,531	0,815
9	-9,84920	1421,42	-8,531	
10	-10,25840	4229,23	0,212	-0,675
11	-10,75000	3230,73	1,063	0,027

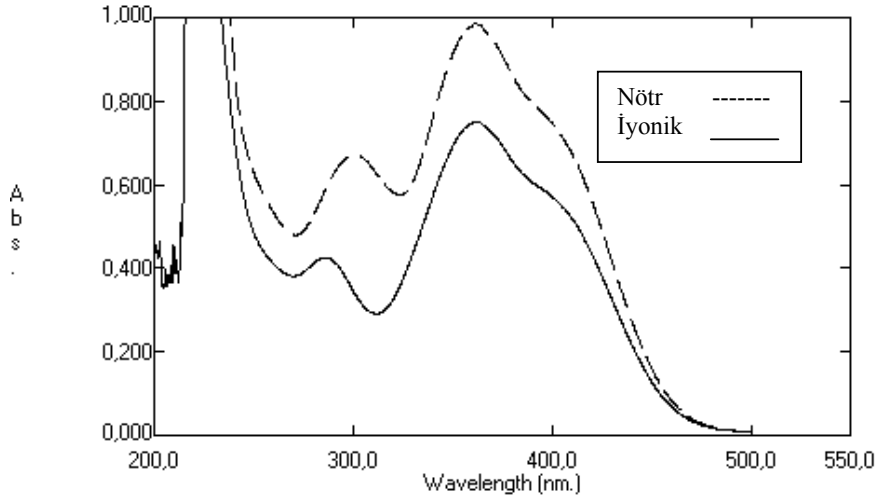


Şekil 5.75. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{max} grafiği (347,00 nm)



Şekil 5.76. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o -logI grafiği (347,00 nm)

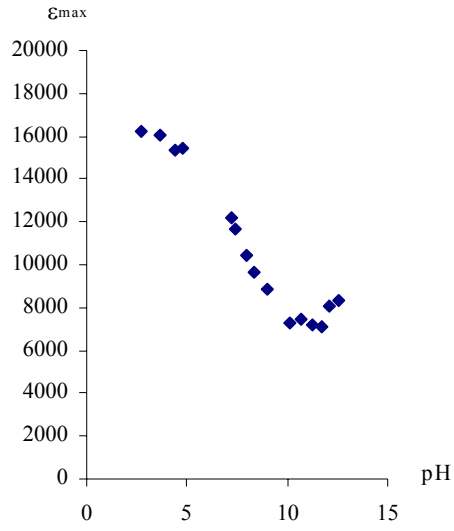
Birinci proton verme



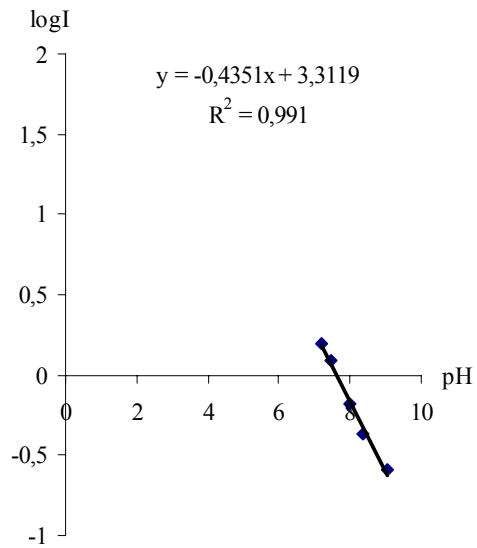
Grafik 5.51. Molekül 13'ün pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.39. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (299,60 nm)

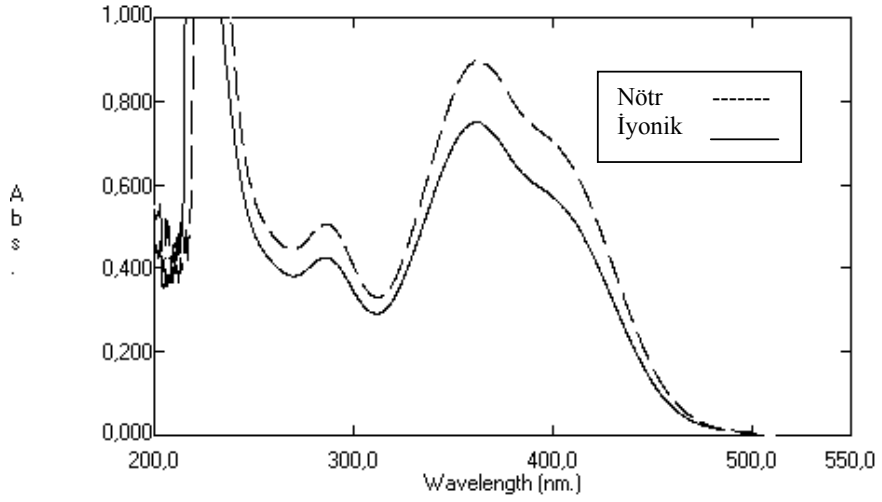
No	pH	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	2,76	16196,20	-9,884	
2	3,67	16070,07	-11,322	
3	4,41	15353,35	-130,530	
4	4,81	15405,41	-71,447	
5	7,18	12154,15	1,563	0,194
6	7,45	11705,71	1,242	0,094
7	7,98	10450,45	0,661	-0,180
8	8,35	9681,68	0,433	-0,363
9	9,04	8894,89	0,257	-0,590
10	10,15	7287,28	0,004	-2,358
11	10,71	7477,48	0,029	-1,540
12	11,24	7157,16	-0,012	
13	11,69	7087,09	-0,020	
14	12,12	8046,05	0,109	-0,960
15	12,60	8342,34	0,157	-0,804



Şekil 5.77. Molekül 13'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (299,60 nm)



Şekil 5.78. Molekül 13'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH-log I grafiği (299,60 nm)

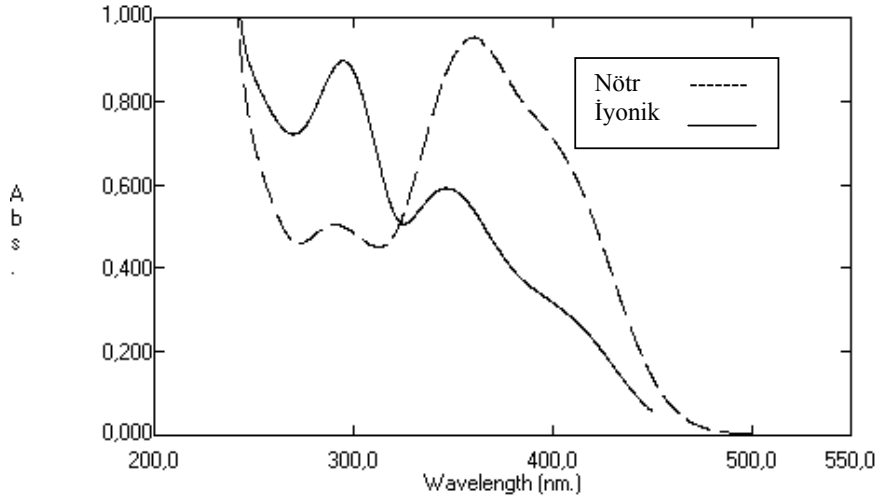
İkinci proton verme

Grafik 5.52. Molekül 13'ün H₁N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

5.1.14. Molekül 14'ün proton alma ve verme davranışı

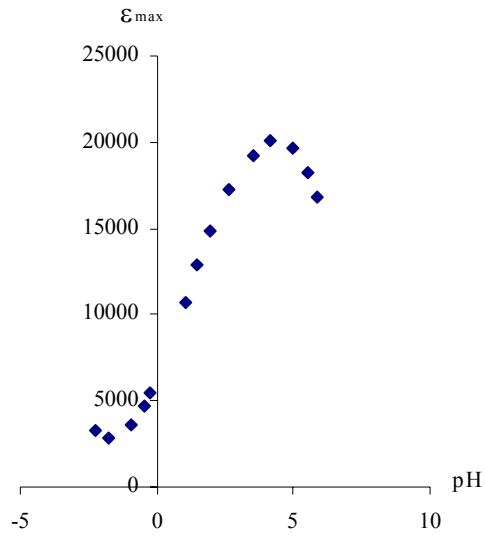
Birinci proton alma



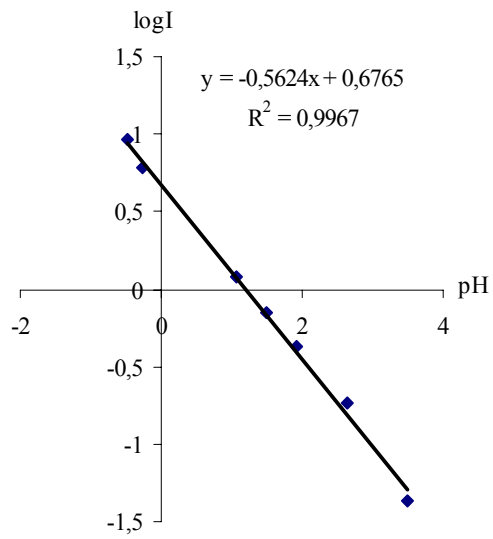
Grafik 5.53. Molekül 14'ün pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.40. Molekül 14'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve logI değerleri (361,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	-2,45	2356,90	-26,110	
2	-2,22	3232,32	81,803	1,913
3	-1,76	2824,91	-83,802	
4	-0,97	3602,69	28,381	1,453
5	-0,48	4676,76	9,234	0,965
6	-0,28	5410,77	6,080	0,784
7	1,06	10714,71	1,194	0,077
8	1,48	12932,93	0,703	-0,153
9	1,93	14884,88	0,422	-0,374
10	2,63	17285,29	0,183	-0,737
11	3,50	19193,19	0,043	-1,361
12	4,12	20118,12	-0,013	
13	4,98	19673,67	0,013	-1,874
14	5,54	18212,21	0,110	-0,955
15	5,85	16842,84	0,221	-0,655

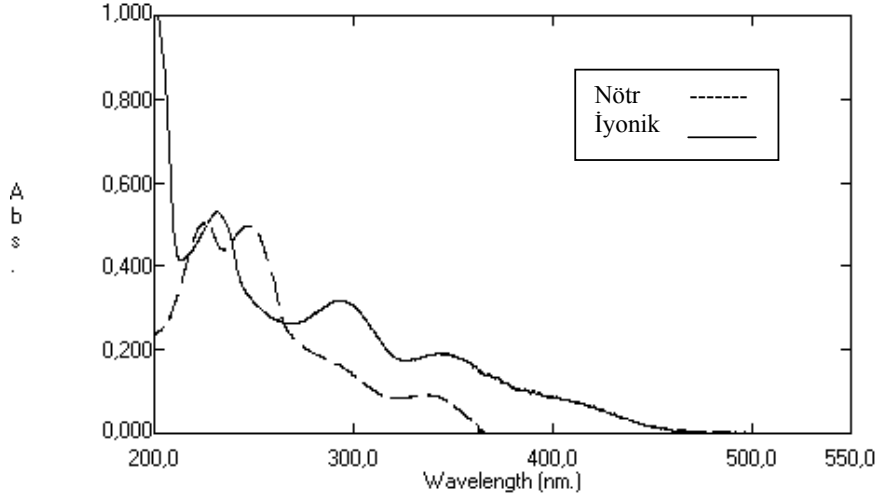


Şekil 5.79. Molekül 14'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (361,00 nm)



Şekil 5.80. Molekül 14'ün birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (361,00 nm)

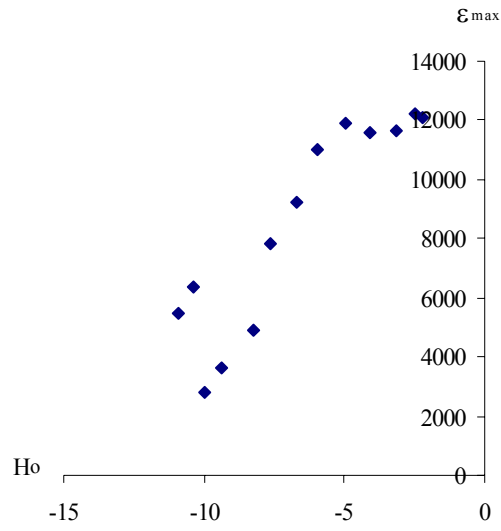
İkinci proton alma



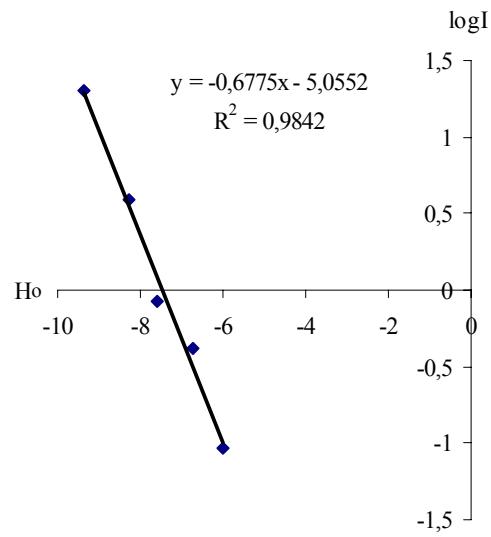
Grafik 5.54. Molekül 14'ün $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ ' deki UV spektrumları

Çizelge 5.41. Molekül 14'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{max} , I ve logI değerleri (293,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	logI
1	-2,22055	12068,74	-0,037	
2	-2,45782	12212,21	-0,052	
3	-3,16081	11634,97	0,012	-1,911
4	-4,10724	11574,91	0,019	-1,709
5	-4,93820	11901,90	-0,018	
6	-5,98664	11004,34	0,094	-1,026
7	-6,71263	9222,55	0,417	-0,379
8	-7,60146	7857,85	0,832	-0,079
9	-8,25588	4931,59	3,923	0,594
10	-9,36483	3596,93	20,333	1,308
11	-9,98527	2796,13	-22,333	
12	-10,40080	6393,06	1,672	0,223
13	-10,90030	5465,46	2,765	0,442

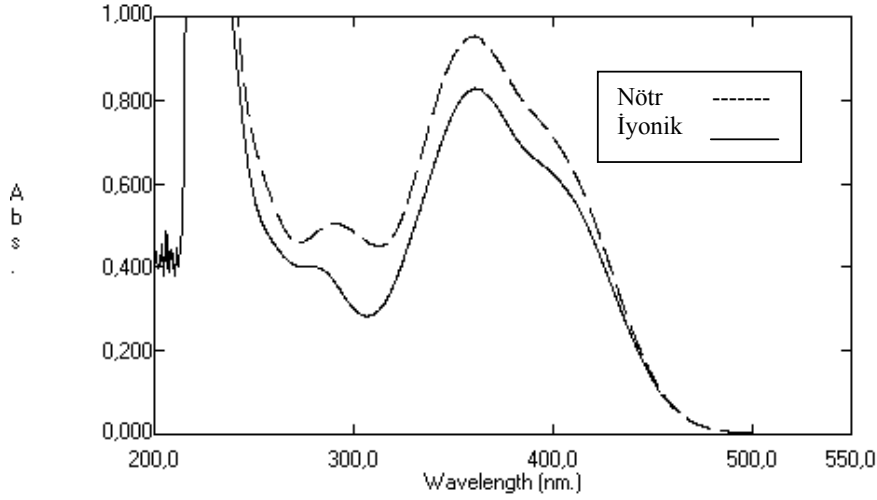


Şekil 5.81. Molekül 14'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{\max} grafiği (293,00 nm)



Şekil 5.82. Molekül 14'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 -logI grafiği (293,00 nm)

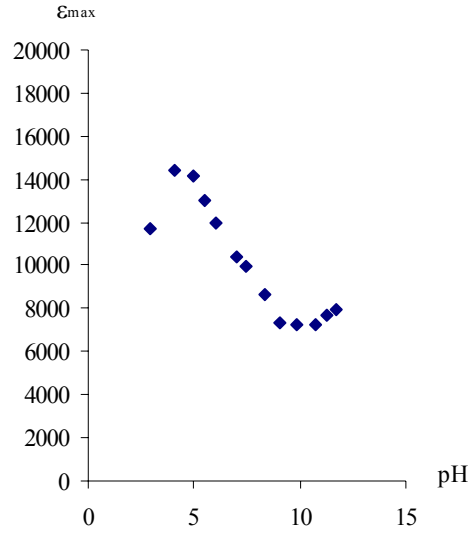
Birinci proton verme



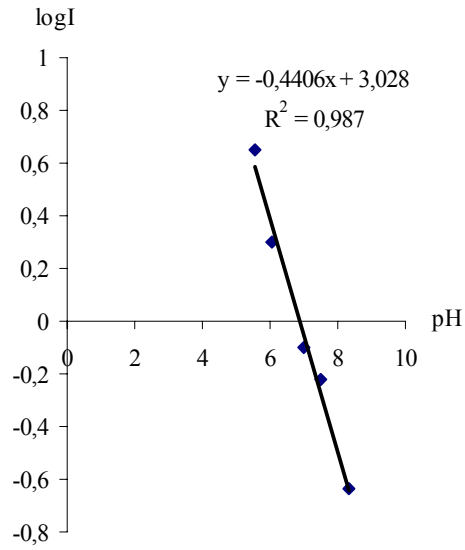
Grafik 5.55. Molekül 13'ün pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.42. Molekül 13'ün ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{max} , I ve logI değerleri (295,60 nm)

No	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	2,91	11689,69	1,657	0,219
2	4,98	14152,15	49,032	1,690
3	5,54	13025,03	4,462	0,649
4	6,05	11987,99	2,001	0,301
5	6,98	10432,43	0,791	-0,101
6	7,48	9969,97	0,599	-0,222
7	8,33	8680,68	0,232	-0,634
8	11,27	7703,70	0,049	-1,307
9	11,74	7929,93	0,086	-1,062

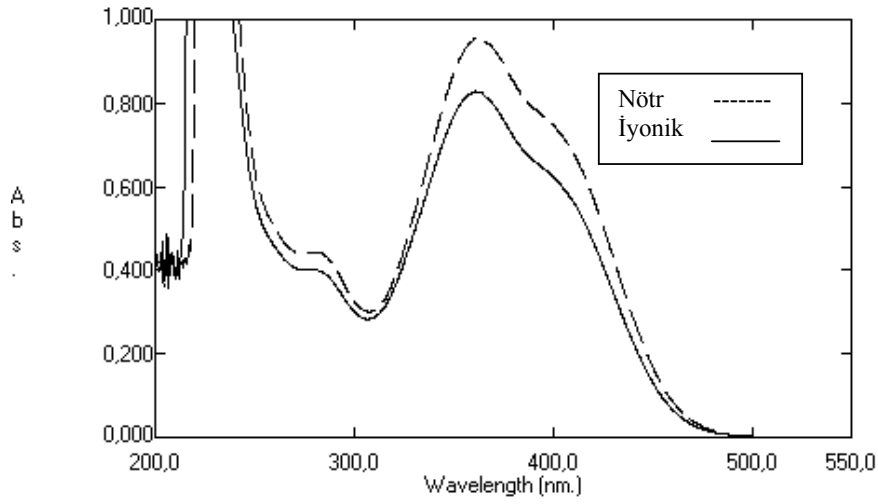


Şekil 5.83. Molekül 14'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (295,60 nm)



Şekil 5.84. Molekül 14'ün birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (295,60 nm)

İkinci proton verme

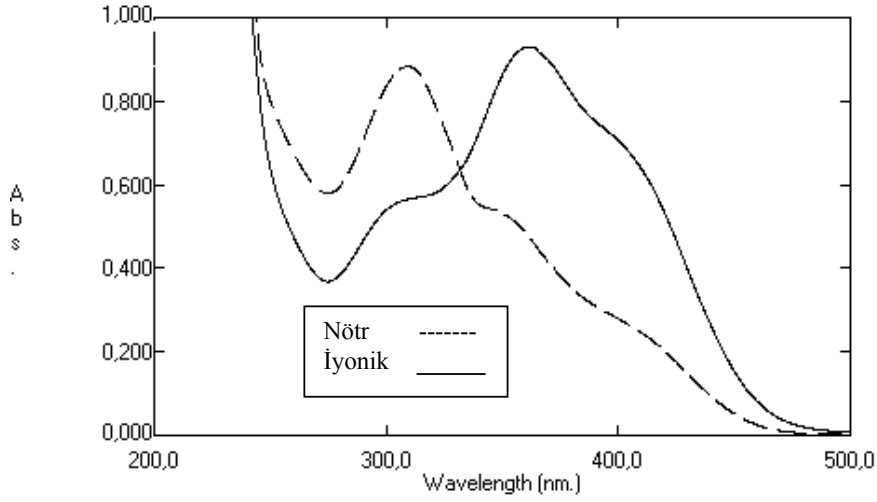


Grafik 5.56. Molekül 14'ün H₁N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

5.1.15. Molekül 15'in proton alma ve verme davranışı

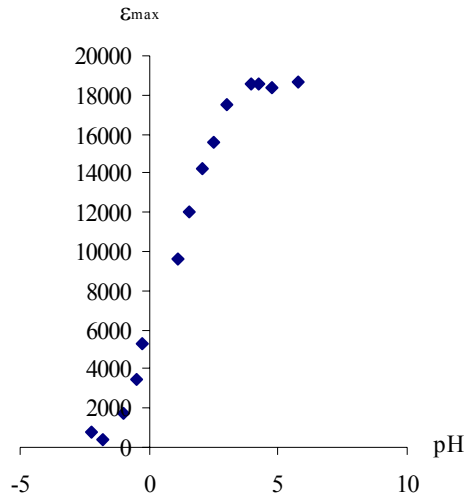
Birinci proton alma



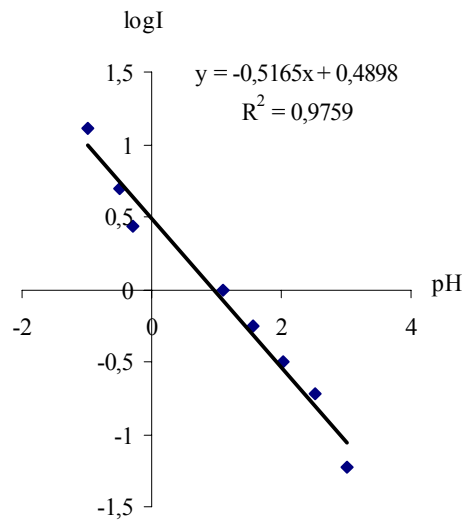
Grafik 5.57. Molekül 15'in pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge.5.43. Molekül 15'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (361,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	-2,22	740,74	56,067	1,748
2	-0,97	1728,39	12,865	1,109
3	-0,48	3483,48	4,912	0,691
4	-0,28	5265,26	2,736	0,437
5	1,11	9581,58	0,975	-0,011
6	1,57	11987,99	0,564	-0,248
7	2,03	14214,21	0,311	-0,506
8	2,51	15611,61	0,191	-0,718
9	3,01	17497,50	0,059	-1,225
10	3,93	18598,60	-0,005	
11	4,28	18590,59	-0,004	
12	4,77	18350,35	0,009	-2,040
13	5,77	18692,69	-0,009	

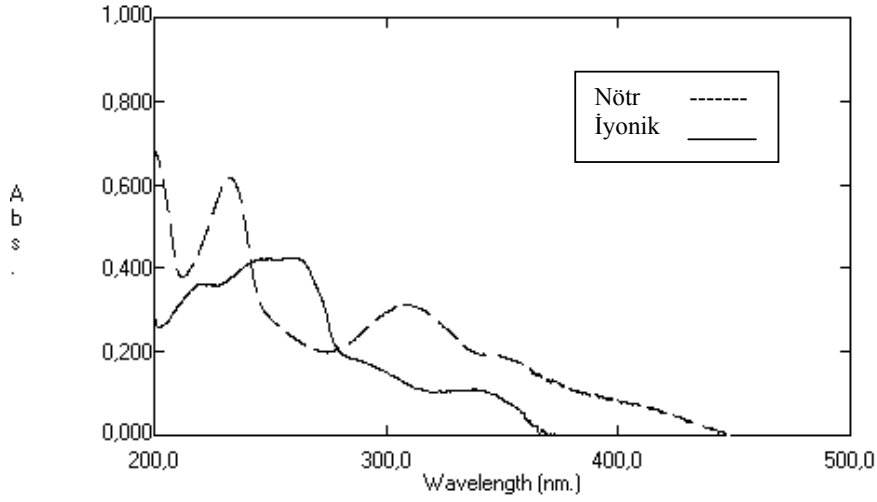


Şekil 5.85. Molekül 15'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (361,00 nm)



Şekil 5.86. Molekül 15'in birinci proton alma asitlik sabiti için pH-logI grafiği (361,00 nm)

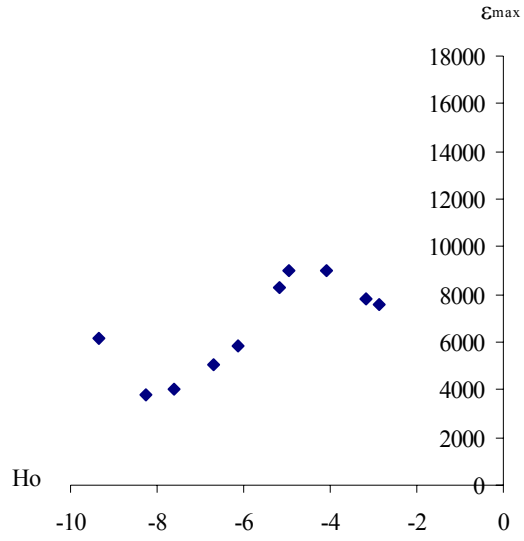
İkinci proton alma



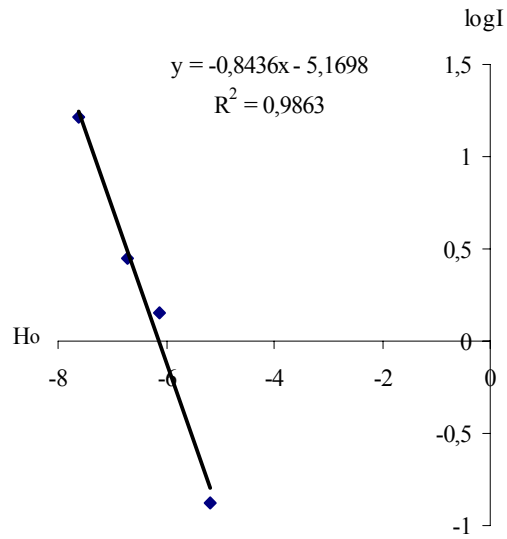
Grafik 5.58. Molekül 15'in $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ ' deki UV Spektrumları

Çizelge 5.44. Molekül 15'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 , ϵ_{max} , I ve logI değerleri (308,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	logI
1	-2,87088	7557,56	0,345	-0,461
2	-3,16081	7847,85	0,249	-0,602
3	-4,10724	9039,04	-0,032	
4	-4,93820	8968,97	-0,019	
5	-5,18316	8264,93	0,134	-0,873
6	-6,13595	5862,53	1,430	0,155
7	-6,71263	5091,76	2,837	0,453
8	-7,60146	4057,39	16,205	1,209
9	-8,25588	3760,43	-102361	
10	-9,36483	6189,52	1,103	0,043

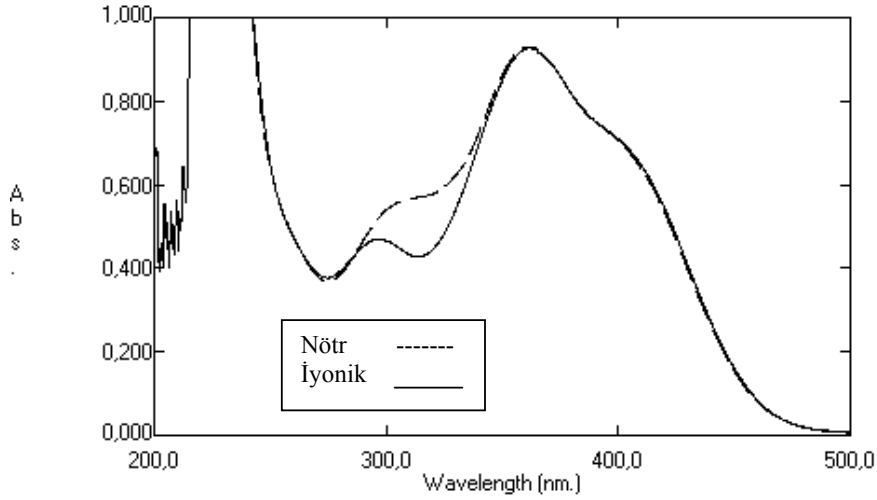


Şekil 5.87. Molekül 15'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o - ϵ_{\max} grafiği (308,00 nm)



Şekil 5.88. Molekül 15'in ikinci proton alma asitlik sabiti için H_o -logI grafiği (308,00 nm)

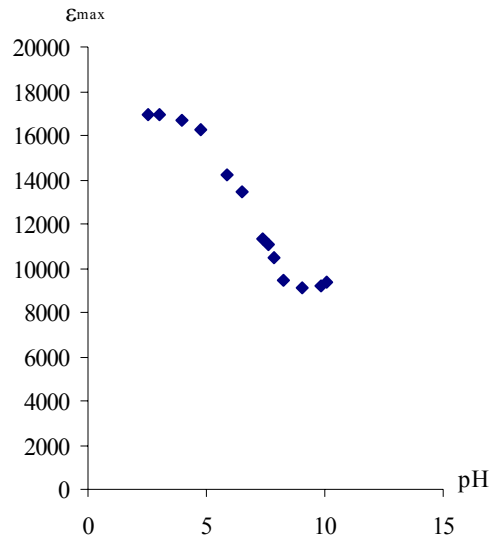
Birinci proton verme



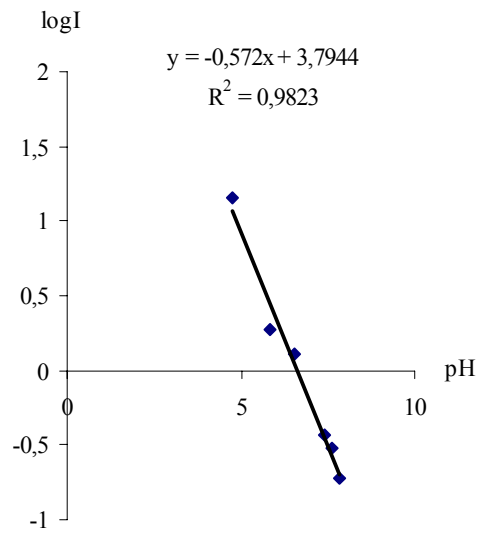
Grafik 5.59. Molekül 15'in pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.45. Molekül 15'in ikinci proton alma asitlik sabiti için $H_o \cdot \epsilon_{max}$, I ve $\log I$ değerleri (309,00 nm)

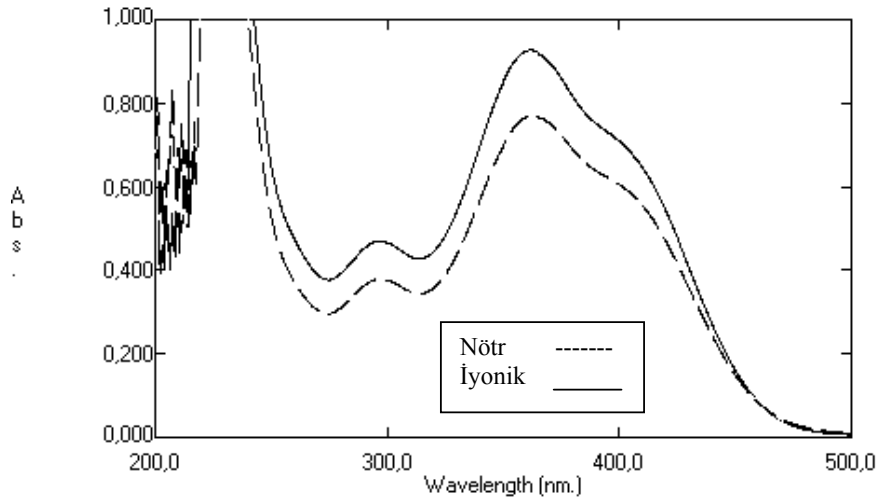
No	pH	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	2,51	16930,93	-50,929	
2	3,05	16928,93	-51,604	
3	3,93	16682,68	75,424	1,877
4	4,77	16286,29	14,161	1,151
5	5,86	14174,17	1,876	0,273
6	6,54	13477,48	1,269	0,104
7	7,38	11307,31	0,369	-0,432
8	7,64	11031,03	0,304	-0,517
9	7,86	10484,48	0,190	-0,719
10	8,25	9423,42	0,018	-1,722
11	9,07	9143,14	-0,018	
12	9,87	9203,20	-0,011	
13	10,08	9365,36	0,011	-1,958



Şekil 5.89. Molekül 15'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (309,00 nm)



Şekil 5.90. Molekül 15'in birinci proton verme asitlik sabiti için pH-logI grafiği (309,00 nm)

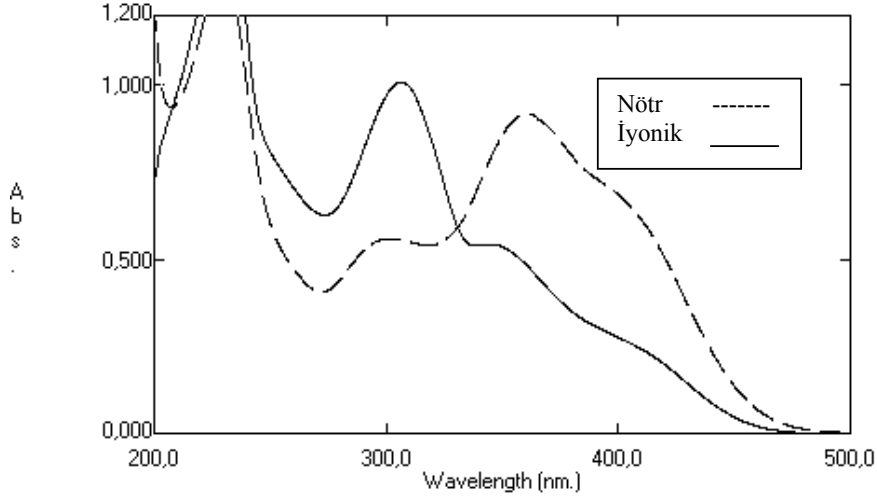
İkinci proton verme

Grafik 5.60. Molekül 15'in H₁N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur.

5.1.16. Molekül 16'nın proton alma ve verme davranışı

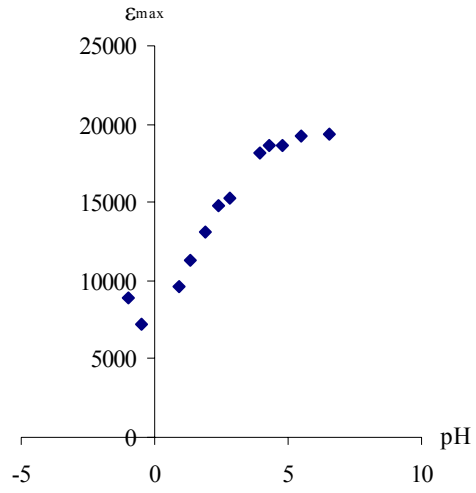
Birinci proton alma



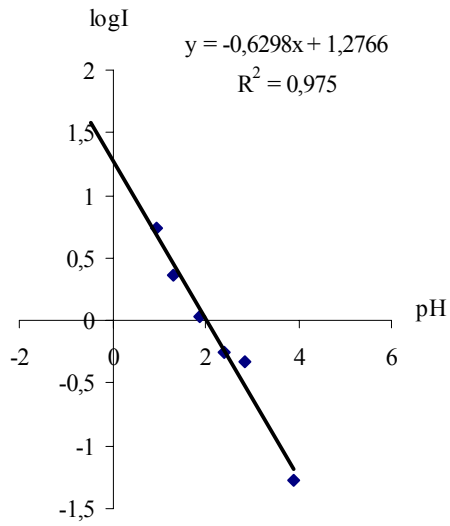
Grafik 5.61. Molekül 16'nın pH=1 ve 7 deki UV spektrumları

Çizelge 5.46. Molekül 16'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH, ϵ_{\max} , I ve $\log I$ değerleri (360,00 nm)

No	pH	ϵ_{\max}	I	$\log I$
1	-0,97	8855,52	11,983	1,078
2	-0,48	7223,89	-13,983	
3	0,95	9663,66	5,522	0,742
4	1,31	11283,28	2,265	0,355
5	1,87	13121,12	1,084	0,035
6	2,42	14824,82	0,561	-0,251
7	2,85	15267,27	0,465	-0,332
8	3,91	18094,09	0,053	-1,272
9	4,31	18604,60	0,002	-2,592
10	4,78	18658,66	-0,002	
11	5,48	19279,28	-0,057	
12	6,54	19363,36	-0,064	

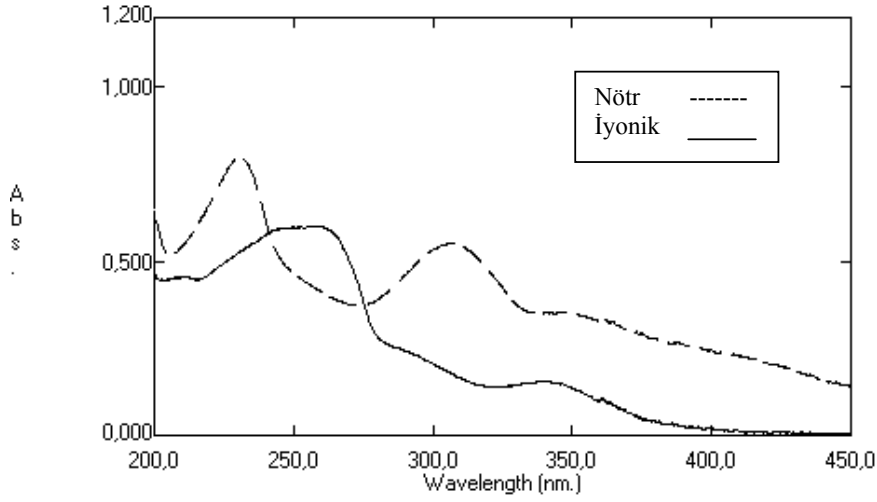


Şekil 5.91. Molekül 16'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (360,00 nm)



Şekil 5.92. Molekül 16'nın birinci proton alma asitlik sabiti için pH-log I grafiği (360,00 nm)

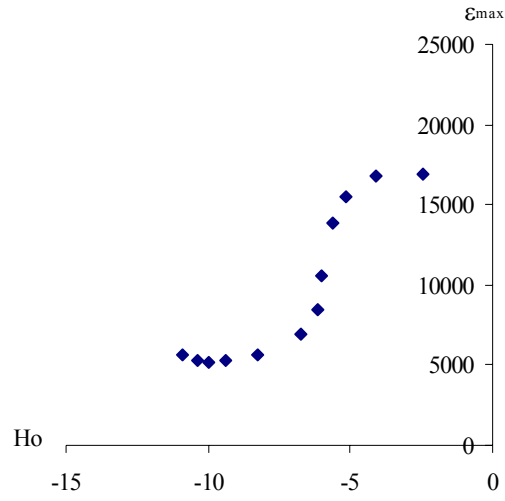
İkinci proton alma



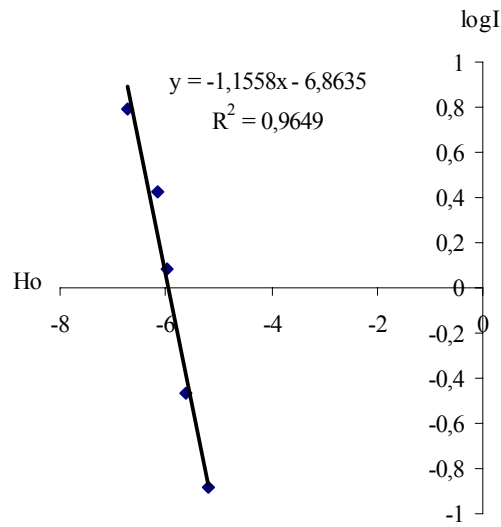
Grafik 5.62. Molekül 16'nın $H_0=1\%$ ve $98\% H_2SO_4$ 'deki UV spektrumları

Çizelge 5.47. Molekül 16'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 -, ϵ_{max} , I ve $\log I$ değerleri (309,00 nm)

No	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-2,45782	16860,19	-0,003	
2	-4,10724	16786,79	0,003	-2,493
3	-5,18316	15498,83	0,130	-0,884
4	-5,63013	13900,57	0,342	-0,465
5	-5,98664	10530,53	1,216	0,085
6	-6,13595	8485,15	2,666	0,425
7	-6,71263	6963,63	6,140	0,788
8	-8,25588	5575,57	51,662	1,713
9	-9,36483	5335,33	-510,071	
10	-9,98527	5181,85	-66,142	
11	-10,40080	5338,67	-598,604	
12	-10,90030	51,66	1,713	

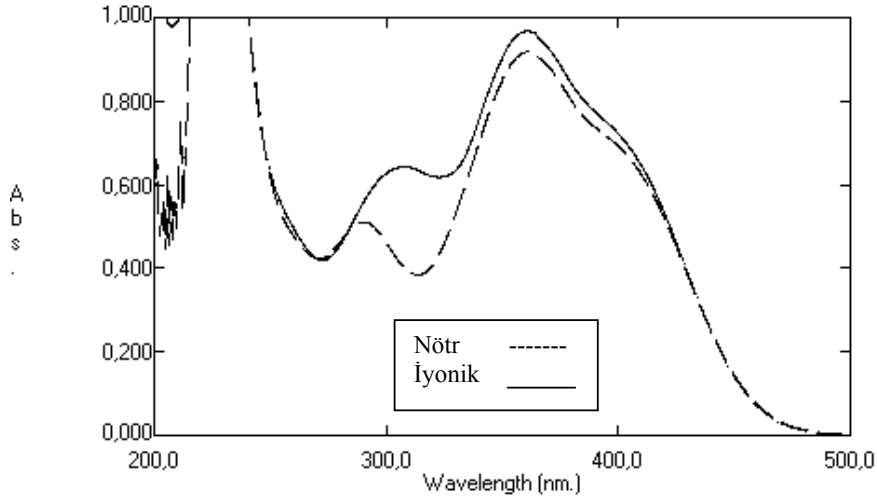


Şekil 5.93. Molekül 16'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{\max} grafiği (309,00 nm)



Şekil 5.94. Molekül 16'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 .logI grafiği (309,00 nm)

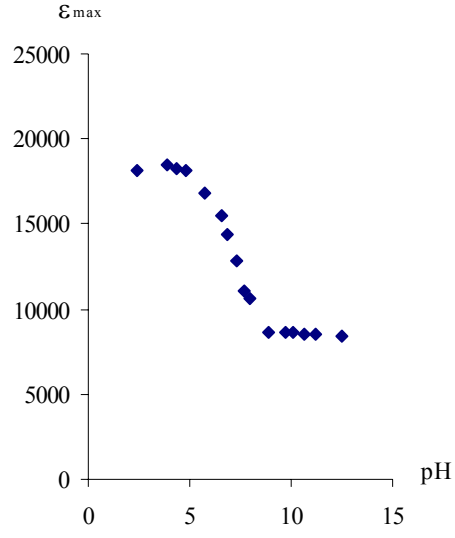
Birinci proton verme



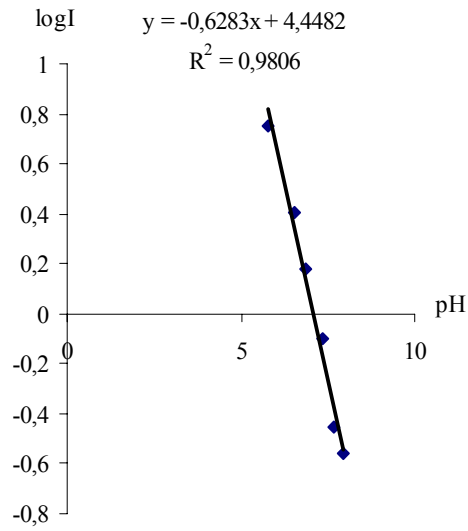
Grafik 5.63. Molekül 16'nın pH=7 ve 14 deki UV spektrumları

Çizelge 5.48. Molekül 16'nın ikinci proton alma asitlik sabiti için H_0 - ϵ_{max} , I ve logI değerleri (307,80 nm)

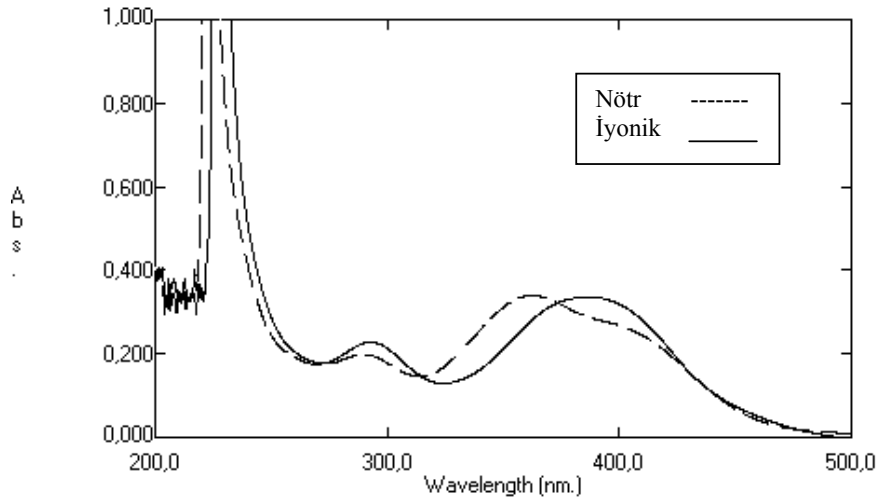
No	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	2,42	18170,17	84,088	1,924
2	4,31	18252,25	298,803	2,475
3	4,78	18192,19	104,3261	2,018
4	5,77	16812,81	5,625089	0,750
5	6,88	14386,39	1,501521	0,176
6	6,54	15533,53	2,544544	0,405
7	7,33	12870,87	0,80127	-0,096
8	7,65	11085,09	0,35449	-0,450
9	7,95	10636,64	0,275069	-0,560
10	8,89	8632,63	0,010336	-1,985
11	9,73	8574,57	0,004295	-2,367
12	10,07	8606,61	0,007619	-2,118



Şekil 5.95. Molekül 16'nın birinci proton verme asitlik sabiti için pH- ϵ_{\max} grafiği (307,80 nm)



Şekil 5.96. Molekül 16'nın birinci proton verme asitlik sabiti için pH- $\log I$ grafiği (307,80 nm)

İkinci proton verme

Grafik 5.64. Molekül 16'nın H₊=1N ve 10N' deki UV spektrumları

Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur

Çizelge 5.49. Moleküllerin birinci proton alma asitlik sabitleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\epsilon_{\max}(\text{nm}) (\log \epsilon)$		$H^{1/2a}$	m^b	pK_{a1}^c	Korelasyon ^d	$\lambda_{\max}(\text{nm})^e$
	$\lambda_{\max(N)}^f$	$\lambda_{\max(I)}^g$	$\epsilon_{\max(N)} (\log \epsilon_N)$	$\epsilon_{\max(I)} (\log \epsilon_I)$					
1	377,00	303,60	7042,25(3,85)	8792,76(3,94)	6,59	0,5829	3,8421	0,980	303,60
	269,00	256,20	12736,42(4,10)	12072,438(4,08)					
2	291,20	298,40	4647,89(3,67)	6923,07(3,84)	7,42	0,5088	3,7759	0,976	291,20
	256,60	256,40	10020,12(4,00)	11619,43(4,06)					
3	302,80	311,00	6177,06(3,79)	3863,18(3,59)	7,35	0,9490	6,9780	0,965	311,00
	255,80	256,00	10060,36(4,00)	5211,27(3,72)					
4	307,20	309,00	10800,64(4,03)	12358,94(4,09)	6,65	0,5097	3,3890	0,974	299,00
	256,00	256,20	14150,09(4,15)	14508,33(4,16)					
5	425,60	346,80	12981,06(4,11)	8753,91(3,94)	5,32	0,4952	2,6352	0,986	346,80
	291,40	297,80	13300,09(4,12)	17347,96(4,24)					
6	403,20	295,40	7178,61(3,86)	11106,90(4,04)	5,76	0,7161	4,1236	0,972	405,80
	291,60	235,40	9152,54(3,96)	19381,85(4,29)					
7	411,60	310,20	11694,17(4,07)	17254,34(4,24)	6,44	0,7975	5,1357	0,995	310,20
	295,40		9457,86(3,96)						
8	422,40	345,60	10708,09(4,03)	7158,67(3,85)	4,94	0,9348	4,6164	0,994	416,60
	293,60	306,40	12043,87(4,08)	15593,22(4,19)					
9	391,40	303,00	10991,19(4,04)	17049,6(4,23)	5,61	0,6477	3,6331	0,974	293,60
	293,60	233,40	5793,55(3,76)	21585,11(4,33)					
10	387,40	299,80	14169,37(4,15)	15791,56(4,20)	5,45	0,5579	3,0390	0,964	387,40
	360,60	235,00	13738,99(4,14)	21651,33(4,34)					
11	388,40	308,40	13645,48(4,13)	27224,08(4,43)	4,57	0,6919	3,1647	0,968	387,20
	359,20		12976,66(4,11)						
12	388,60	307,00	16387,96(4,21)	18628,76(4,27)	6,33	0,4557	2,8865	0,992	307,00
	309,00	233,60	13110,37(4,12)	24013,38(4,38)					
13	361,40	345,60	19923,92(4,30)	10610,61(4,03)	1,16	0,6260	0,7255	0,995	361,40
	292,80	299,60	12052,05(4,08)	17957,96(4,25)					
14	360,60	346,40	18878,88(4,28)	11851,85(4,07)	1,20	0,5624	0,6765	0,997	361,00
	295,60	295,20	10790,79(4,03)	17937,94(4,25)					
15	361,60	309,00	18558,56(4,27)	17677,68(4,25)	0,95	0,5165	0,4898	0,976	361,00
16	360,60	343,80	19379,38(4,29)	10870,87(4,04)	2,03	0,6298	1,2766	0,975	360,00
	307,80		12872,87(4,11)						

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

Çizelge 5.50. Moleküllerin ikinci proton alma asitlik sabitleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\epsilon_{\max}(\text{nm}) (\log \epsilon)$		$H^{1/2a}$	m^b	pK_{a2}^c	Korelasyon ^d	$\lambda_{\max}(\text{nm})^e$
	$\lambda_{\max(N)}^f$	$\lambda_{\max(I)}^g$	$\epsilon_{\max(N)}(\log \epsilon_N)$	$\epsilon_{\max(I)}(\log \epsilon_I)$					
1	303,50	382,00	6197,18(3,79)	1589,54(3,20)	-6,2848	1,0545	-6,6274	0,978	290,00
	256,50	288,00	8812,88(3,94)	8068,41(3,90)					
2	298,20	397,40	6832,56(3,83)	2897,38(3,46)	-6,3365	0,6366	-4,0338	0,963	256,40
	256,40	290,20	11414,14(4,06)	19050,51(4,28)					
3	311,80	399,00	10784,71(4,03)	24164,99(4,38)	-5,7062	1,2260	-6,9958	0,980	256,00
	256,00	290,60	14426,56(4,16)	5070,42(3,71)					
4	309,00	398,60	14203,83(4,15)	4746,55(3,68)	-6,5076	0,5656	-3,6807	0,989	255,00
	256,00	290,40	16657,71(4,22)	26222,46(4,22)					
5	347,00	391,20	8135,59(3,91)	5264,21(3,72)	-6,9720	1,2744	-8,8852	0,968	390,00
	297,50	263,60	15753,05(4,20)	13619,41(4,13)					
6	295,20	389,80	8893,50(3,95)	10209,58(4,00)	-7,8225	0,5008	-3,9175	0,963	387,00
	235,40		15633,10(4,19)						
7	309,80	390,80	15869,25(4,20)	10427,80(4,02)	-7,6817	0,7232	-5,5554	0,976	390,00
8	345,20	265,20	8567,47(3,93)	37049,59(4,57)	-7,5154	0,4928	-3,7036	0,988	391,00
	307,20		18684,32(4,27)						
9	303,00	264,20	16917,17(4,23)	20426,40(4,31)	-8,4649	0,7440	-6,2979	0,987	264,20
	233,60		21419,59(4,33)						
10	299,80	273,60	18042,77(4,26)	18771,10(4,27)	-9,0954	0,4014	-3,6509	0,989	258,40
	234,60	258,40	25028,14(4,40)	20856,78(4,32)					
11	308,80	266,00	18260,87(4,26)	24615,38(4,39)	-9,1580	0,4315	-3,9517	0,972	266,00
	234,60		27424,75(4,34)						
12	307,20	264,20	17725,75(4,25)	23110,37(4,36)	-8,5667	0,5844	-5,0064	0,988	264,00
	233,60		22775,92(4,36)						
13	347,20	336,60	5863,36(3,77)	3808,80(3,58)	-7,2256	0,4056	-2,9307	0,996	347,00
	299,40	331,00	8508,51(3,93)	3928,93(3,59)					
14	347,20	337,00	6346,35(3,80)	3063,06(3,49)	-7,4615	0,6775	-5,0552	0,984	293,00
	293,60	247,00	10977,65(4,04)	9909,91(3,99)					
15	308,60	340,80	10387,05(4,02)	4197,53(3,62)	-6,1283	0,8436	-5,1698	0,986	308,00
	232,80	259,20	20620,62(4,31)	14180,85(4,15)					
16	306,20	342,00	18418,42(4,27)	5205,21(3,72)	-5,9383	1,1558	-6,8635	0,965	309,00
	231,00	256,60	26593,26(4,42)	20020,02(4,30)					

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

Çizelge 5.51. Moleküllerin birinci proton verme asitlik sabitleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\epsilon_{\max}(\text{nm}) (\log \epsilon)$		$H^{1/2a}$	m^b	pK_{a3}^c	Korelasyon ^d	$\lambda_{\max}(\text{nm})^e$
	$\lambda_{\max(N)}^f$	$\lambda_{\max(I)}^g$	$\epsilon_{\max(N)}(\log \epsilon_N)$	$\epsilon_{\max(I)}(\log \epsilon_I)$					
1	377,00	301,20	7042,25(3,85)	5855,13(3,77)	7,47	0,5333	3,9861	0,968	256,60
	256,20	268,40	12072,43(4,08)	8269,62(3,92)					
2	297,00	376,60	6448,48(3,81)	4224,87(3,63)	8,30	0,4713	3,9140	0,982	256,60
	256,40	268,00	4224,87(3,63)	6113,36(3,79)					
3	310,00	377,60	6177,06(3,79)	8792,76(3,94)	9,57	0,4511	4,3159	0,975	377,60
	255,80	267,00	10060,36(4,00)	11307,85(4,05)					
4	307,20	377,40	10800,64(4,03)	7504,93(3,86)	7,15	0,4471	3,1978	0,988	268,20
	256,00	268,20	14150,09(4,15)	10317,03(4,01)					
5	425,60	418,00	12981,06(4,11)	5702,89(3,76)	5,91	0,8658	5,1192	0,987	410,00
	291,40	286,00	13300,09(4,12)	8175,47(3,91)					
6	403,20	406,80	7178,61(3,86)	7437,69(3,87)	9,02	0,4755	4,2898	0,977	286,20
	291,60	282,40	9152,54(3,96)	6360,92(3,80)					
7	411,60	409,40	11694,17(4,07)	11317,77(4,05)	6,76	1,0034	6,7807	0,989	300,00
	295,40	290,80	9457,86(3,96)	8785,12(3,94)					
8	422,40	416,60	10708,09(4,03)	10189,43(4,01)	6,19	0,8515	5,2737	0,989	293,60
	293,60	288,60	12043,87(4,08)	14795,61(4,17)					
9	391,40	403,00	10991,19(4,04)	17744,82(4,25)	6,41	0,4732	3,0345	0,989	403,00
	293,60	281,80	5793,55(3,76)	6190,82(3,79)					
10	387,40	403,00	14169,37(4,15)	19565,65(4,29)	6,11	0,5023	3,0699	0,990	299,80
	360,60	276,60	13738,99(4,14)	6521,88(3,81)					
11	388,40	403,20	13645,48(4,13)	16688,96(4,22)	7,85	0,4308	3,3805	0,955	410,00
	359,20	217,40	12976,66(4,11)	5083,61(3,71)					
12	388,60	403,40	16387,96(4,21)	18494,98(4,27)	7,33	0,4249	3,1454	0,971	228,60
	309,00	289,20	13110,37(4,12)	6153,85(3,79)					
13	361,40	361,40	19923,92(4,30)	15015,01(4,18)	7,61	0,4351	3,3119	0,991	299,60
	292,80	286,00	12052,05(4,08)	8528,53(3,93)					
14	360,60	361,00	18878,88(4,28)	16576,58(4,22)	6,87	0,4406	3,0280	0,987	295,60
	295,60		10790,79(4,03)						
15	361,60	361,40	18558,56(4,27)	18558,56(4,27)	6,63	0,5720	3,7944	0,982	309,00
		296,80		9409,41(3,97)					
16	360,60	360,60	19379,38(4,29)	18378,38(4,26)	7,08	0,6283	4,4482	0,981	307,80
	307,80	290,00	12872,87(4,11)	10230,23(4,01)					

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

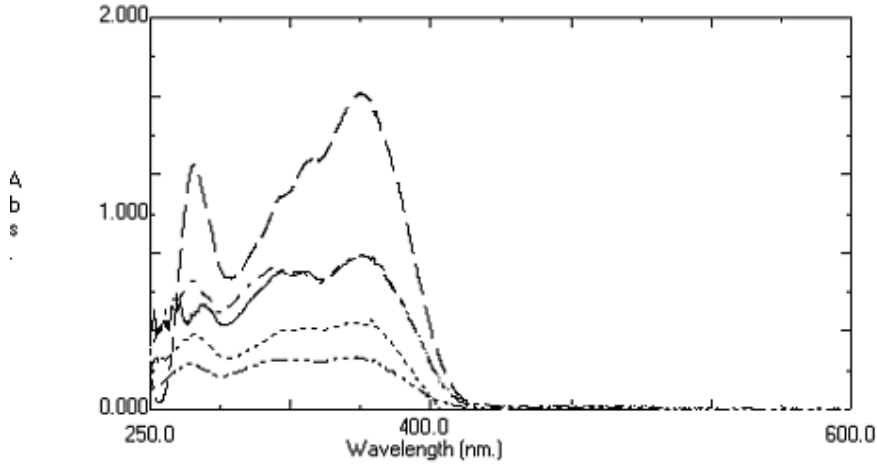
Çizelge 5.52. Moleküllerin ikinci proton verme asitlik sabitleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\epsilon_{\max}(\text{nm}) (\log \epsilon)$		$H^{1/2a}$	m^b	pK_{a4}^c	Korelasyon ^d	$\lambda_{\max}(\text{nm})^e$
	$\lambda_{\max(N)}^f$	$\lambda_{\max(i)}^g$	$\epsilon_{\max(N)}(\log \epsilon_N)$	$\epsilon_{\max(i)}(\log \epsilon_i)$					
1	377,00	377,40	264(2,42)	184(2,26)	}			Bu bölgede çalışılabilecek uygun dalga boyu yoktur	
	268,50	271,50	405(2,61)	337(2,53)					
2	376,40	378,40	4808(3,68)	6121(3,79)					
	267,40	266,20	6848(3,84)	7858(3,89)					
3	378,00	377,60	9034(3,96)	8792(3,94)					
	266,60	299,40	11609(4,06)	11307(4,05)					
4	377,00	379,60	6559(3,82)	7025(3,85)					
	268,00	294,80	9032(3,96)	7025(3,85)					
		266,00		8405(3,92)					
5	419,20	418,00	5563(3,75)	5703(3,76)					
	286,60	286,00	7936(3,90)	8175(3,91)					
6	408,60	417,40	7936(3,90)	9990(3,99)					
	283,00	288,80	6580(3,82)	7696(3,89)					
7	411,60	420,60	13366(4,13)	15533(4,19)					
	291,20	296,00	10138(4,00)	11980(4,08)					
8	417,40	427,20	10554(4,02)	5148(3,71)					
	288,80	292,80	13861(4,14)	7603(3,88)					
9	404,80	411,00	37715(4,58)	43543(4,64)					
	282,60	292,00	12980(4,11)	15165(4,18)					
10	404,40	416,20	19966(4,30)	23973(4,38)					
	277,80	279,00	6059(3,78)	7351(3,87)					
11	404,00	416,00	20301(4,31)	25585(4,41)					
	294,00	294,80	5919(3,77)	9565(3,98)					
12	404,20	416,00	18127(4,26)	30301(4,48)					
	290,40	285,00	4882(3,69)	14247(4,15)					
13	363,00	361,40	17995(4,25)	15030(4,18)					
	286,00	286,00	10110(4,00)	8537(3,93)					
14	362,60	361,00	19551(4,29)	16897(4,23)					
	279,80		9061(3,96)						
15	363,00	361,40	15734(4,20)	18918(4,28)					
	296,60	296,80	7734(3,89)	9592(3,98)					
16	362,00	385,80	6938(3,84)	6857(3,84)					
	289,40	292,40	4061(3,61)	4653(3,67)					

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

5.2. Moleküllerin Tautomer Özelliklerinin İncelenmesi

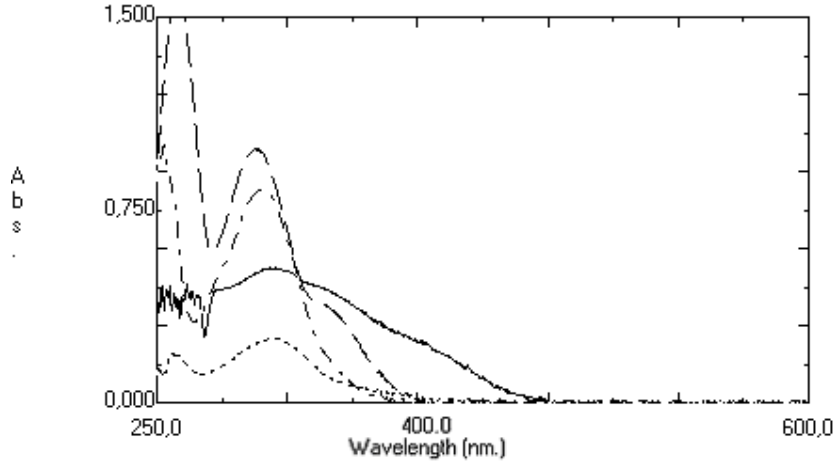
5.2.1. Molekül 1'in tautomerik çalışması



Grafik 5.65. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 5×10^{-5} mol.dm⁻³

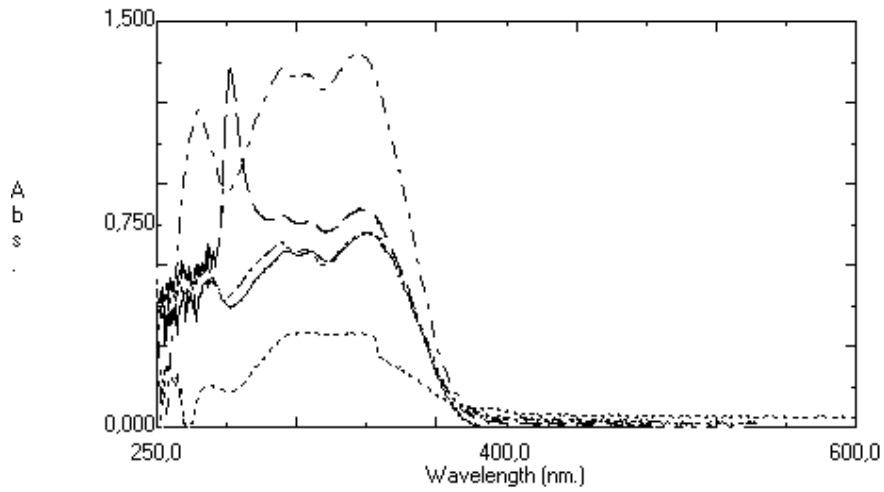
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.66. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 5×10^{-5} mol.dm⁻³

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



Grafik 5.67. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 5×10^{-5} mol.dm⁻³

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

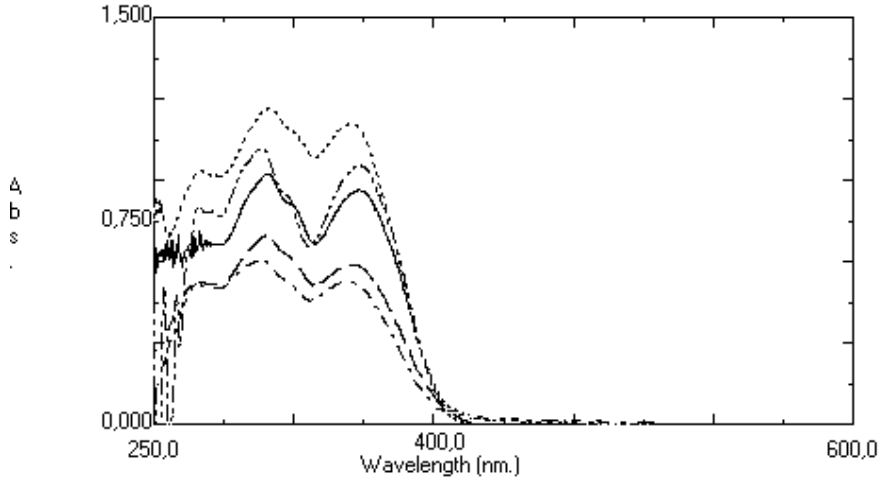
Çizelge 5.53. Molekül 1'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ_{\max} , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	360 (15740) A=0,787-328 (14700) A=0,735	311 (13980) A=0,699-258 (12800) A=0,640	352 (6940) A=0,347-327 (7060) A=0,353
EtOH	349 (27920) A=1,396-314 (26680) A=1,334 277 (23720) A=1,186	307 (16620) A=0,831-254 (20120) A=1,006 271 (23420) A=1,171	351 (27740) A=1,387-313 (26560) A=1,328
CHCl ₃	355 (32300) A=1,615-328 (25420) A=1,271 271 (25020) A=1,251	304 (19720) A=0,986-261 (3258) A=1,629 286 (27000) A=1,350	352 (16120) A=0,806-312 (15660) A=0,783
Benzen	356 (15780) A=0,789-327 (14060) A=0,703 315 (14060) A=0,703	392 (7780) A=0,389-327 (12520) A=0,626 315 (13040) A=0,652	355 (14380) A=0,719-327 (13020) A=0,651
Sikloheksan	354 (15700) A=0,785-324 (14160) A=0,708 312 (14640) A=0,732-271 (13180) A=0,659	Ölçülemedi	355 (14380) A=0,719-312 (13640) A=0,682

Çizelge 5.54. Molekül 1'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri.

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	-
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

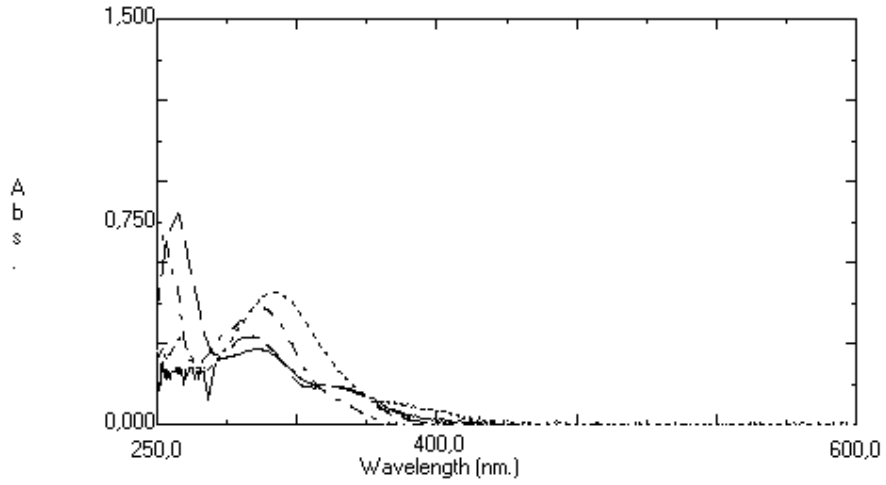
5.2.2. Molekül 2'in tautomerik çalışması



Grafik 5.68. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

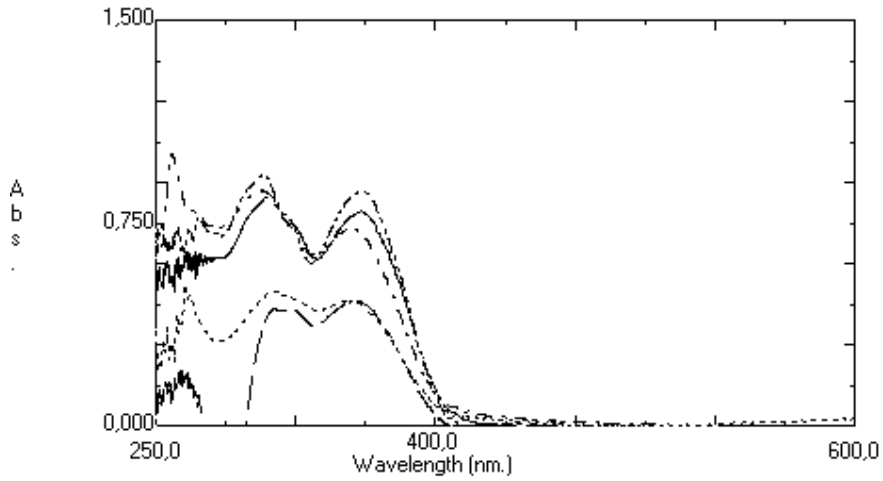
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.69. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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



Grafik 5.70. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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

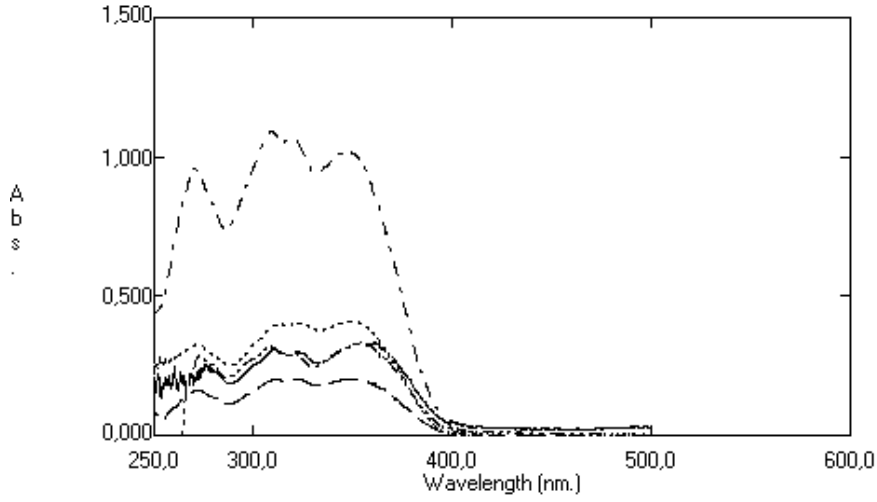
Çizelge 5.55. Molekül 2'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbands ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	347 (79000) A=1,106-307 (83214) A=1,165 273 (66786) A=0,935	310 (60571) A=0,848-262 (37214) A=0,521	344 (32714) A=0,458 309 (35286) A=0,494
EtOH	346 (37643) A=0,527-303 (43214) A=0,605 270 (37286) A=0,522	301 (24929) A=0,349	348 (51857) A=0,726-303 (62143) A=0,870 258 (71857) A=1,006
CHCl ₃	348 (36857) A=0,516-305 (46643) A=0,653 272 (33357) A=0,467	299 (27000) A=0,378-259 (46714) A=0,654	350 (32929) A=0,461-317 (30643) A=0,429 309 (30714) A=0,430
Benzen	353 (61714) A=0,864-307 (66000) A=0,924	344 (32714) A=0,458-309 (35286) A=0,494	352 (56714) A=0,794-306 (60786) A=0,851
Sikloheksan	354 (56071) A=0,785-324 (50571) A=0,708 312 (52286) A=0,732-271 (47071) A=0,659	Ölçülemedi	352 (61929) A=0,867-303 (66286) A=0,928

Çizelge 5.56. Molekül 2'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri.

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	-
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

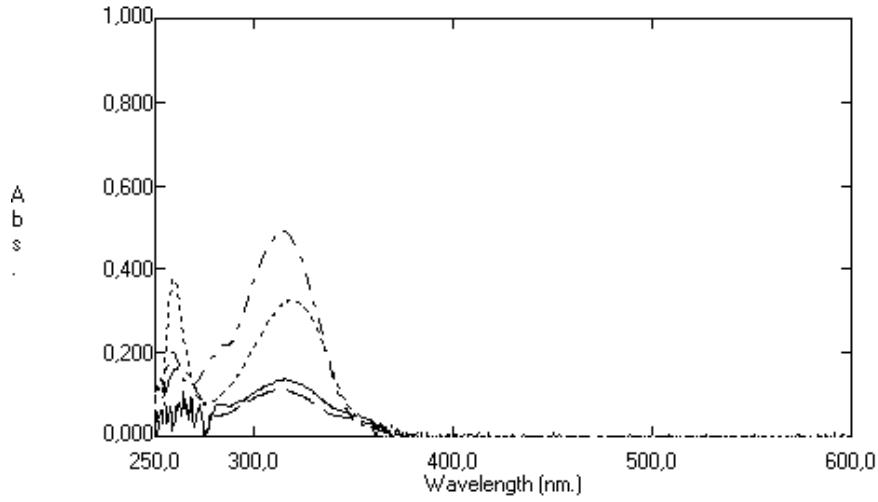
5.2.3. Molekül 3'ün tautomerik çalışması



Grafik 5.71. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $5,6 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

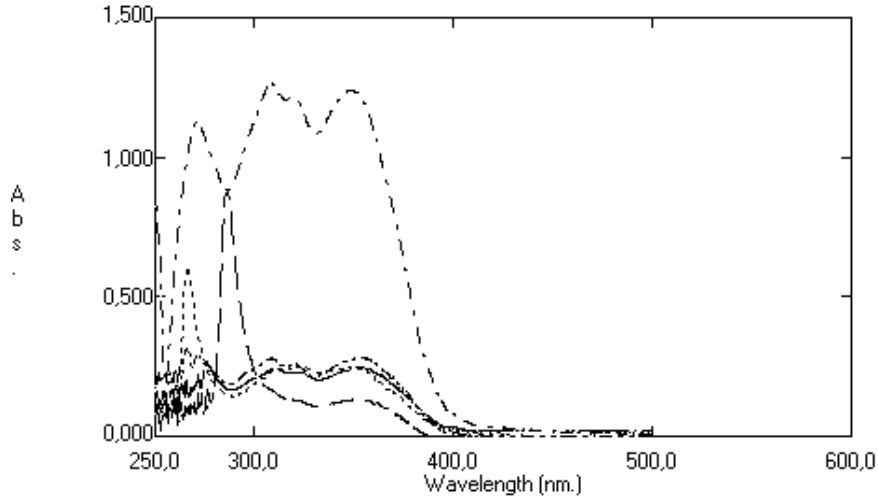
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.72. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $5,6 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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



Grafik 5.73. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $5,6 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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

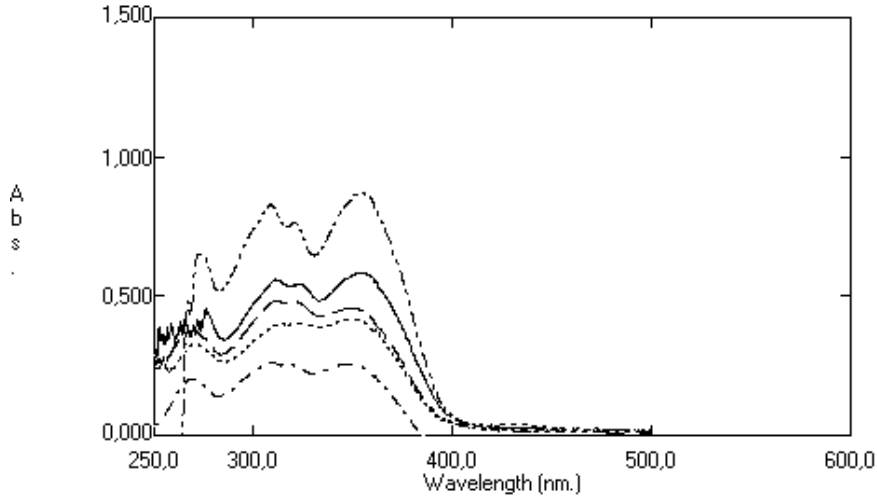
Çizelge 5.57. Molekül 3'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	$\lambda, \text{nm} (\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	350 (7321) A=0,410-324 (7196) A=0,403 312 (7143) A=0,400	318 (6286) A=0,352-258 (4161) A=0,233	347 (4375) A=0,245 323 (4411) A=0,247
EtOH	348 (18232) A=1,021-318 (19071) A=1,068 308 (19482) A=1,091-270 (17071) A=0,956	314 (12107) A=0,678-283 (6768) A=0,379 247 (18000) A=1,008	348 (22143) A=1,240-320 (21786) A=1,220 308 (22589) A=1,265-271 (20163) A=1,128
CHCl ₃	351 (3643) A=0,204-321 (3643) A=0,204 310 (3607) A=0,202	315 (2304) A=0,129-258 (3696) A=0,207	352 (2375) A=0,133-286 (15786) A=0,884
Benzen	360 (5964) A=0,334-322 (5321) A=0,298 276 (4679) A=0,262	316 (2732) A=0,153-300 (1964) A=0,110	356 (4321) A=0,242-309 (4357) A=0,244
Sikloheksan	352 (5857) A=0,328-320 (5286) A=0,296 308 (5696) A=0,319-273 (5107) A=0,286	Ölçülemedi	353 (5018) A=0,281-320 (4607) A=0,258 308 (4982) A=0,279

Çizelge 5.58. Molekül 3'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	-
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

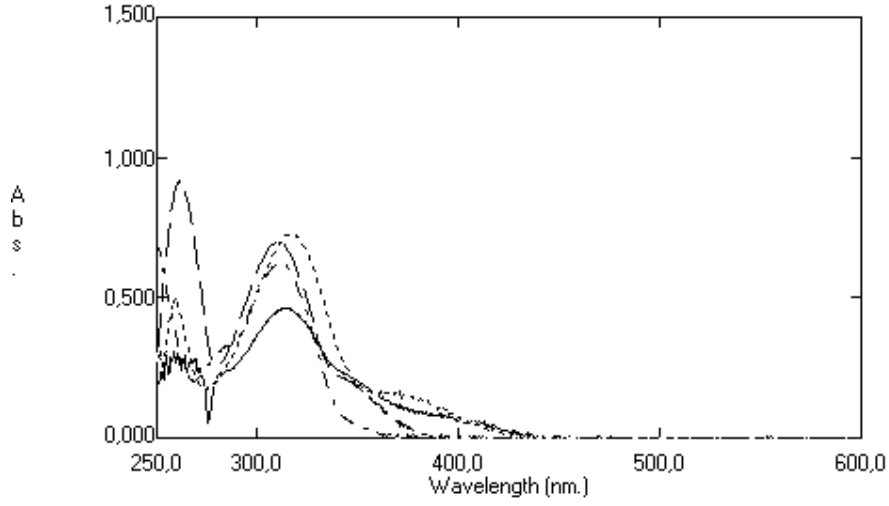
5.2.4. Molekül 4'ün tautomerik çalışması



Grafik 5.74. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

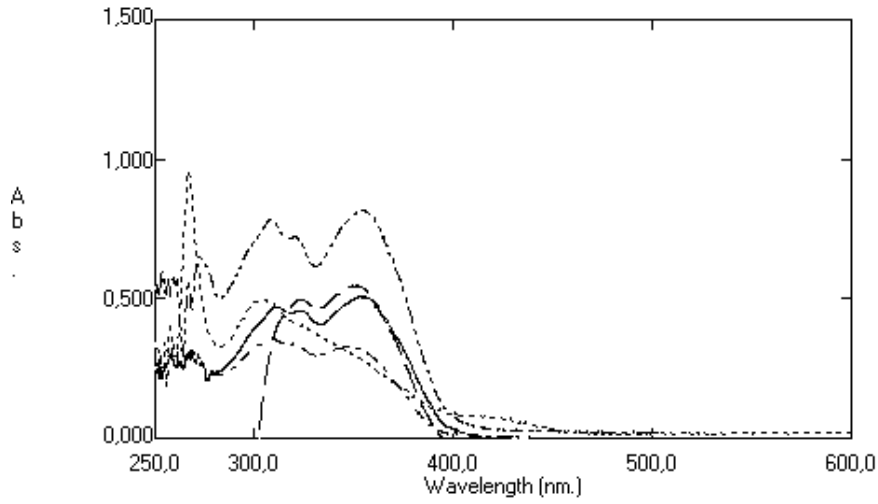
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.75. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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



Grafik 5.76. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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

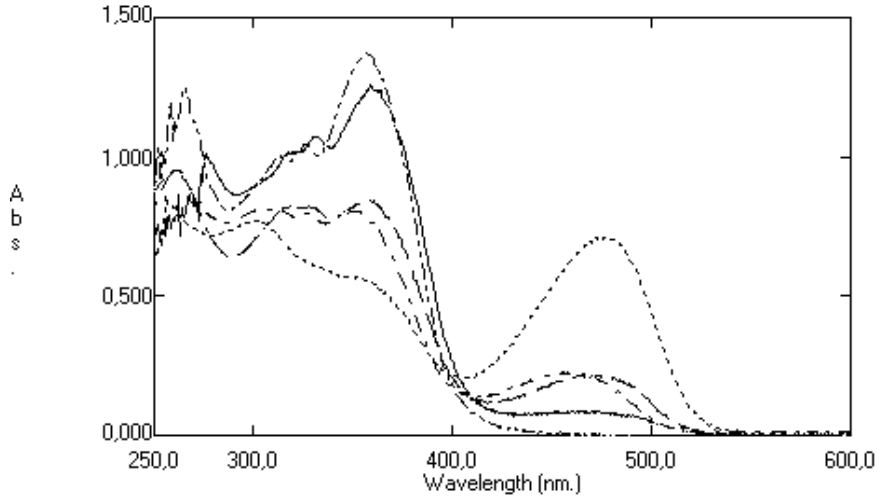
Çizelge 5.59. Molekül 4'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	349 (34833) A=0,418-315 (33333) A=0,400 271 (27500) A=0,330	316 (32250) A=0,387-257 (25750) A=0,309	303 (41500) A=0,498 267 (47950) A=0,959
EtOH	347 (21500) A=0,258-308 (21833) A=0,262 269 (17000) A=0,204	313 (20417) A=0,245-245 (19917) A=0,239	349 (27167) A=0,326-308 (29500) A=0,354
CHCl ₃	348 (38085) A=0,457-311 (40333) A=0,484 269 (31417) A=0,377	310 (32083) A=0,385-259 (42000) A=0,504	349 (45583) A=0,547-324 (41333) A=0,496
Benzen	355 (48750) A=0,585-324 (45250) A=0,543 310 (46583) A=0,559	313 (32085) A=0,385	355 (42167) A=0,506-323 (0,458) 310 (39250) A=0,471
Sikloheksan	353 (72666) A=0,872-320 (63583) A=0,763 308 (69083) A=0,829-272 (54250) A=0,651	Ölçülemedi	355 (68000) A=0,816-320 (60250) A=0,723 309 (65167) A=0,782

Çizelge 5.60. Molekül 4'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	-
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

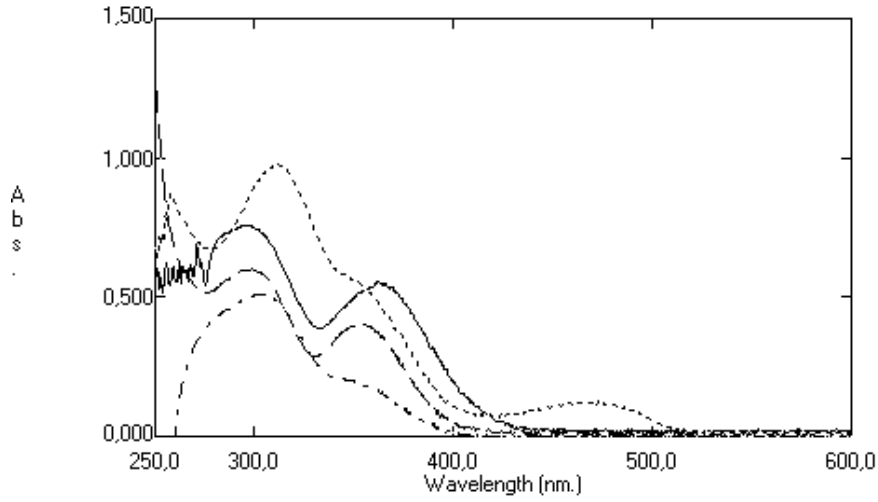
5.2.5. Molekül 5'in tautomerik çalışması



Grafik 5.77. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

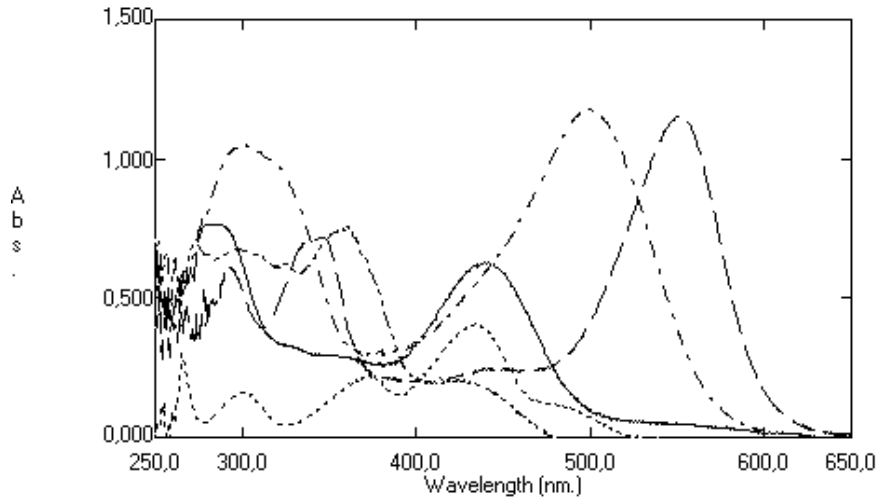
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - -, benzen ———
sikloheksan - - - - -



Grafik 5.78. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 2×10^{-5} mol.dm⁻³

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



Grafik 5.79. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 2×10^{-5} mol.dm⁻³

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

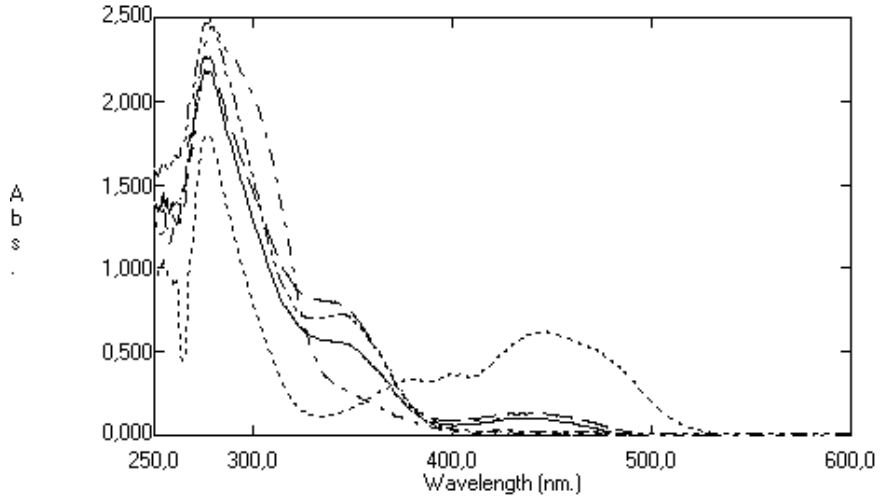
Çizelge 5.61. Molekül 5'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	474 (35550) A=0,711-298 (38500) A=0,770	310 (48850) A=0,977	494 (57250) A=1,145 317 (13050) A=0,261
EtOH	455 (11350) A=0,227-351 (40200) A=0,804 327 (39850) 0,797-311 (40800) A=0,816	301 (45550) A=0,911-244 (53750) A=1,075	498 (59000) A=1,180 302 (52450) A=1,049
CHCl ₃	470 (10800) A=0,216-358 (42100) A=0,842 261 (47600) A=0,952	352 (21800) A=0,436-296 (33150) A=0,663	551 (57800) A=1,156-461 (12100) A=0,242 345 (36000) A=0,720
Benzen	331 (0000) A=1,072-276 (0000) A=1,011	360 (32400) A=0,648-295 (47050) A=0,941	441 (31450) A=0,629-344 (14950) A=0,299
Sikloheksan	357 (68600) A=1,372-326 (52400) A=1,048 313 (50100) A=1,002	Ölçülemedi	424 (10450) A=0,209-360 (38100) A=0,762 298 (33750) A=0,675

Çizelge 5.62. Molekül 5'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	92	-	23
EtOH	28	-	88
CHCl ₃	26	-	62
Benzen	-	-	48
Sikloheksan	-	-	31

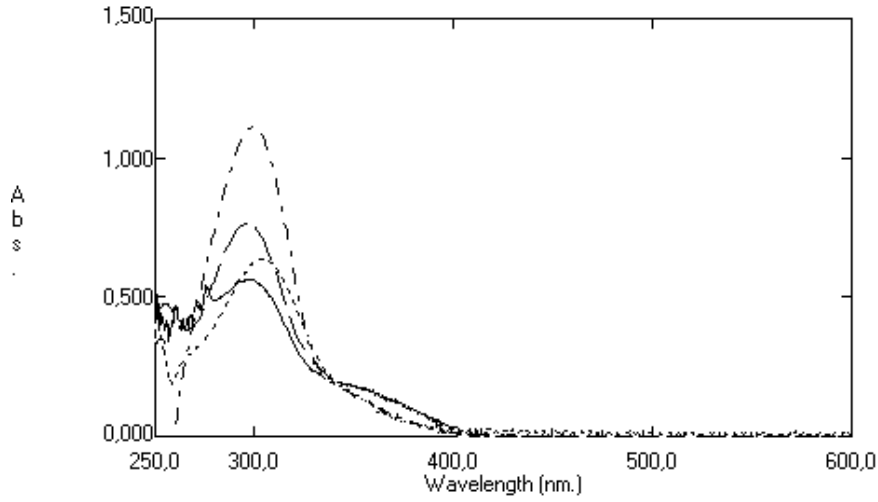
5.2.6. Molekül 6'nın Tautomerik Çalışması



Grafik 5.80. Molekül 6 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 2×10^{-5} mol.dm⁻³

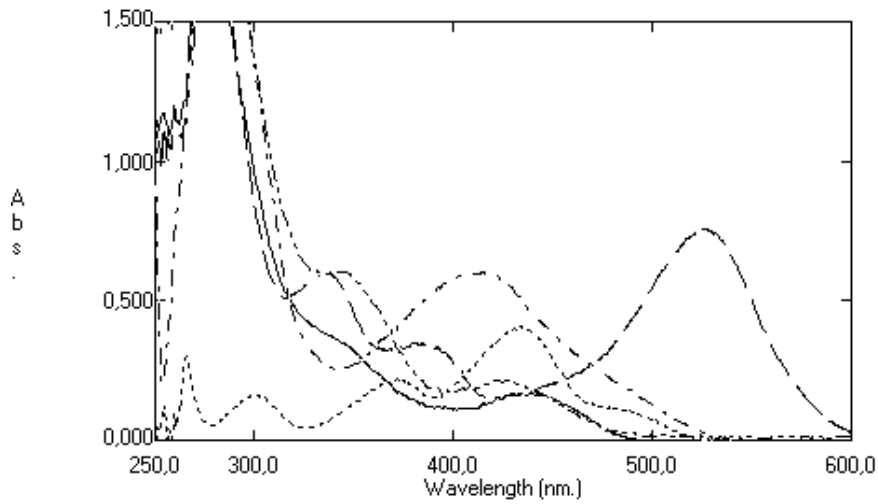
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - -, benzen ——
sikloheksan - - - -



Grafik 5.81. Molekül 6 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 2×10^{-5} mol.dm⁻³

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



Grafik 5.82. Molekül 7 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 2×10^{-5} mol.dm⁻³

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

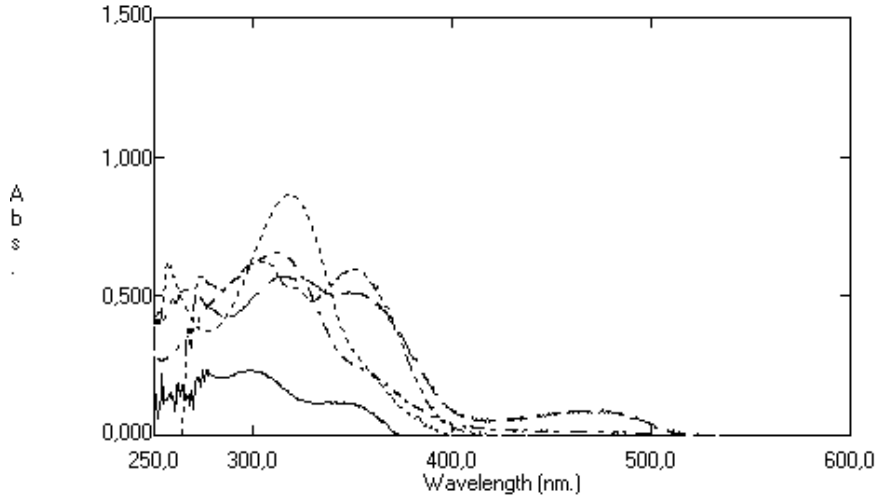
Çizelge 5.63. Molekül 6'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	$\lambda, \text{nm} (\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	446 (31050) A=0,621-275(89550) A=1,791	304 (31950) A=0,639	435 (20450) A=0,409-371 (11000) A=0,222 301 (8050) A=0,161
EtOH	279 (122300) A=2,446	368 (4450) A=0,089-299 (55550) A=1,111	414 (30150) A=0,603-406 (29950) A=0,599 278 (106300) A=2,126
CHCl ₃	429(6600) A=0,132-275(113200) A=2,264	296 (38300) A=0,766	526 (37850) A=0,757-384 (17350) A=0,347 337 (29900) A=0,598
Benzen	429 (5100) A=0,102-278 (109050) A=2,181	297 (28200) A=0,564-275 (27050) A=0,541	438 (8300) A=0,166-275 (95400) A=1,908
Sikloheksan	343 (36250) A=0,725-278 (124000) A=2,480	Ölçülemedi	426 (10650) A=0,213-341 (30300) A=0,606 275 (115850) A=2,317

Çizelge 5.64. Molekül 6'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	35	-	54
EtOH	-	-	99
CHCl ₃	6	-	79
Benzen	5	-	9
Sikloheksan	-	-	35

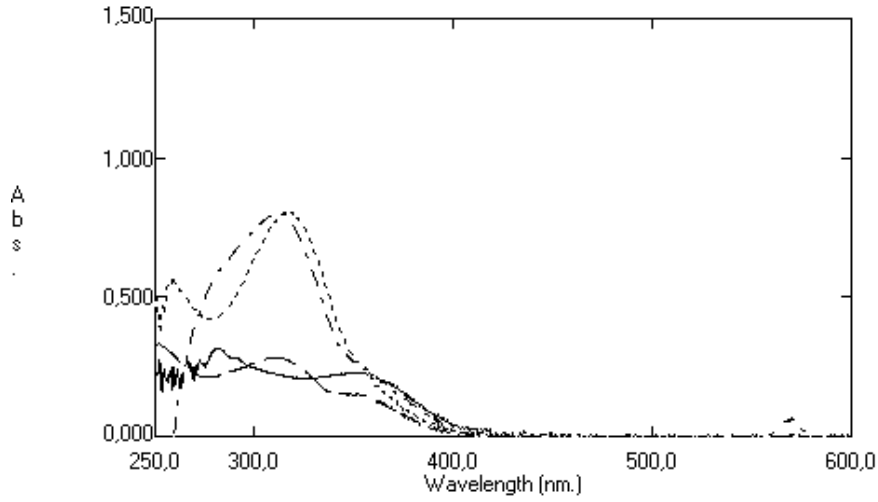
5.2.7. Molekül 7'nin tautomerik çalışması



Grafik 5.83. Molekül 7 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 2×10^{-5} mol.dm⁻³

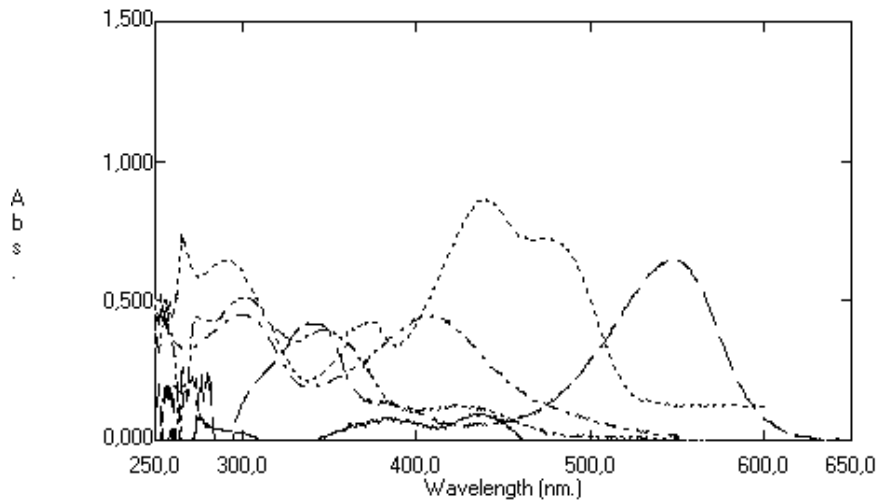
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - -, benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.84. Molekül 7 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 2×10^{-5} mol.dm⁻³

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



Grafik 5.85. Molekül 7 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= 2×10^{-5} mol.dm⁻³

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

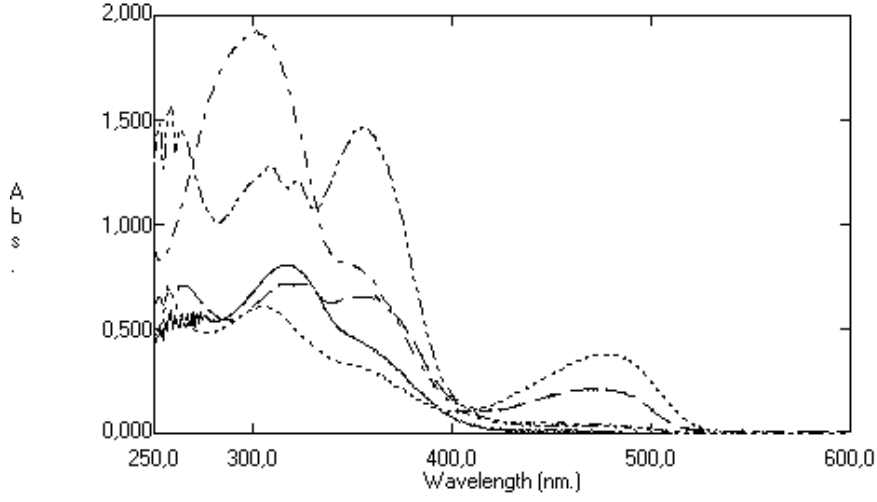
Çizelge 5.65. Molekül 7'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	319 (43350) A=0,867	318 (0,833) A=0,833	440 (40050) A=0,801-374 (21250) A=0,425 290 (32000) A=0,640
EtOH	312 (32800) A=0,656	361 (9350) A=0,187-313 (31350) A=0,627	405 (22350) A=0,447-302 (22500) A=0,450
CHCl ₃	347 (25650) A=0,513-315 (28450) A=0,569	313 (18400) A=0,368	549 (32750) A=0,655-336 (20950) A=0,419
Benzen	340 (5950) A=0,119-298 (11650) A=0,233	313 (12650) A=0,253	438 (4800) A=0,096-381 (4150) A=0,083
Sikloheksan	351 (29950) A=0,599-302 (31150) A=0,623	Ölçülemedi	421 (0,127) A=0,127-348 (19850) A=0,397 302 (25700) A=0,514

Çizelge 5.66. Molekül 7'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	80
EtOH	-	-	99
CHCl ₃	-	-	64
Benzen	-	-	86
Sikloheksan	-	-	25

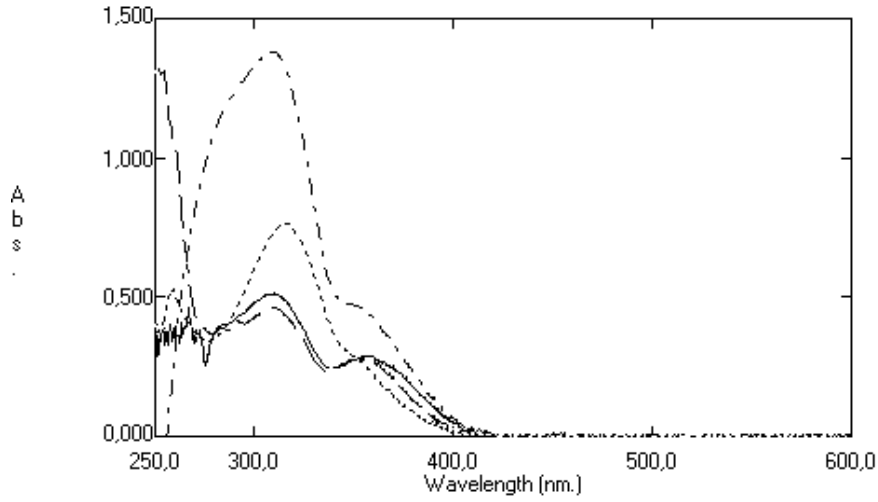
5.2.8. Molekül 8'nin Tautomerik Çalışması



Grafik 5.86. Molekül 8 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

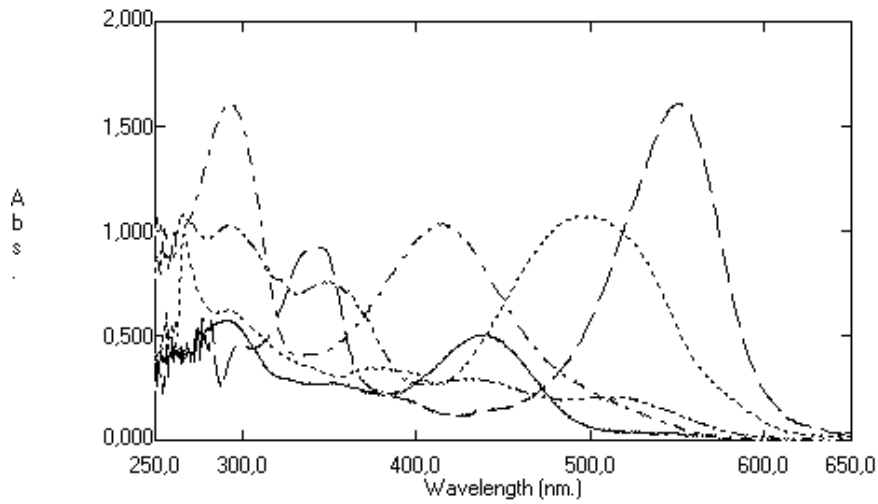
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan - - - - ·



Grafik 5.87. Molekül 8 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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



Grafik 5.88. Molekül 8 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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

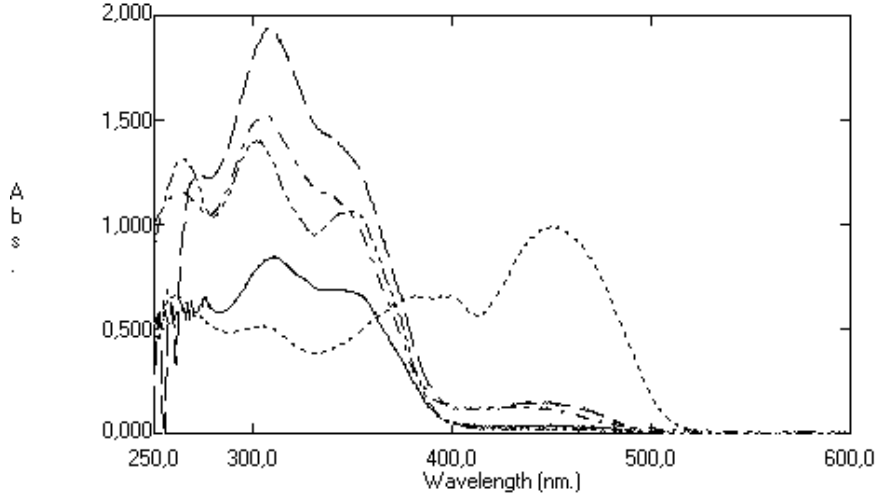
Çizelge 5.67. Molekül 8'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	479 (15958) A=0,383-305 (25417) A=0,61	314 (32625) A=0,783-258 (23250) A=0,558	490 (51458) A=1,235-376 (0,398)
EtOH	490 (1417) A=0,034-301 (80250) A=1,926	309 (79250) A=1,902 251 (55083) A=1,322	416 (43125) A=1,035-293 (67000) A=1,608
CHCl ₃	470 (8917) A=0,214-361 (25792) A=0,659 324 (29833) A=0,716	352 (11500)A=0,276-309(19542)A=0,469	550 (67042) A=1,609-345 (38375) A=0,921 300 (19125) A=0,459
Benzen	315 (33667) A=0,808	356 (15417) A=0,370-309 (27333) A=0,656	439 (21000) A=0,504-353 (11417) A=0,274
Sikloheksan	355 (61500) A=1,476-322 (50458) A=1,211 307 (53167) A=1,276	Ölçülemedi	513 (8625) A=0,207-434 (12333) A=0,296 349 (31542) A=0,757-292 (42917) A=1,030

Çizelge 5.68. Molekül 8'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	63	-	32
EtOH	2	-	64
CHCl ₃	32	-	57
Benzen	-	-	54
Sikloheksan	-	-	27

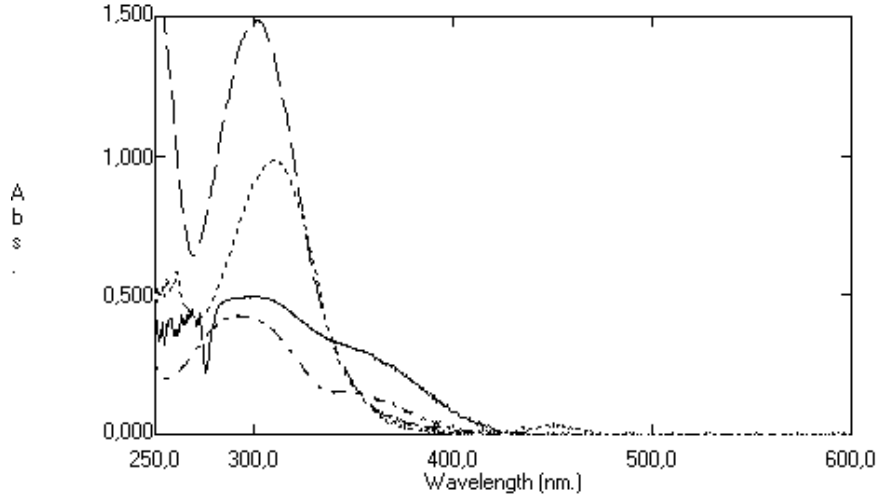
5.2.9. Molekül 9'un Tautomerik Çalışması



Grafik 5.89. Molekül 9 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

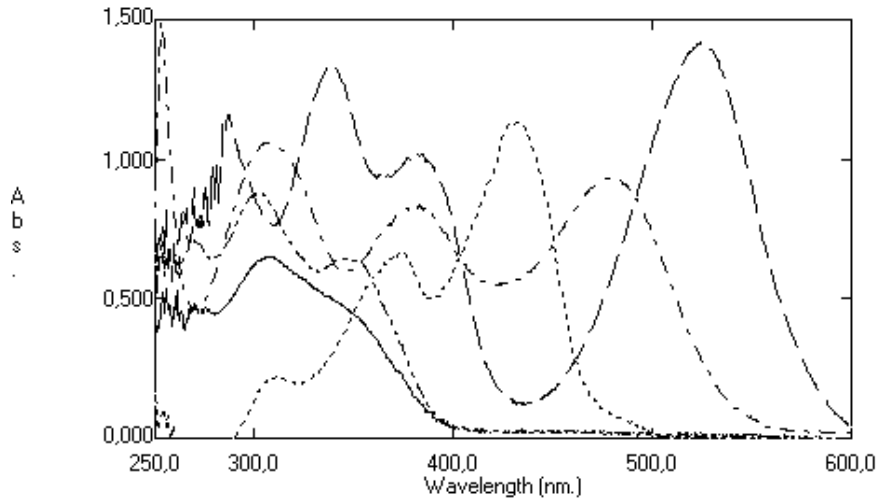
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - -, benzen ——
sikloheksan - - - -



Grafik 5.90. Molekül 9 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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



Grafik 5.91. Molekül 9 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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

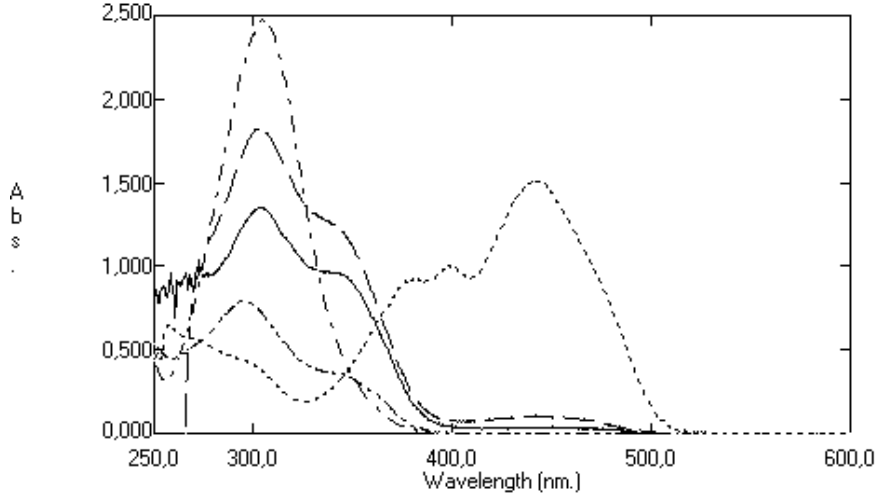
Çizelge 5.69. Molekül 9'un değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbens ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	449 (41542) A=0,997-398 (27500) A=0,660 305 (21417) A=0,514	310 (40917) A=0,982	428 (47208) A=1,133-374 (28125) A=0,675 311 (9083) A=0,218
EtOH	435(5321) A=0,1277-306 (63333) A=1,520 263 (48333) A=1,160	306 (31667) A=0,760	479 (38917) A=0,934-381 (34875) A=0,837 306 (44208) A=1,061
CHCl ₃	448 (6250) A=0,150-309 (80708) A=1,937 272 (51958) A=1,247	302 (70875) A=1,701	524 (59042) A=1,417-379 (42542) A=1,021 339 (55708) A=1,337
Benzen	310 (87167) A=0,845	361 (11625) A=0,279-288 (21666) A=0,520	307 (27167) A=0,652-419 A=0,029
Sikloheksan	350 (30042) A=0,721-300 (39583) A=0,95 264 (37500) A=0,900	Ölçülemedi	345 (26750) A=0,642-302 (36583) A=0,878 270 (29458) A=0,707

Çizelge 5.70. Molekül 9'un değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	63	-	62
EtOH	11	-	64
CHCl ₃	12	-	28
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

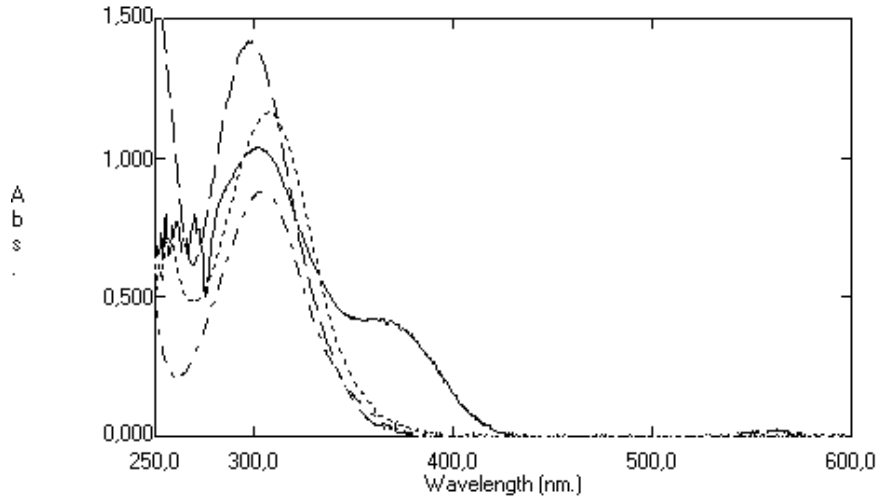
5.2.10. Molekül 10'un tautomerik çalışması



Grafik 5.92. Molekül 10 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

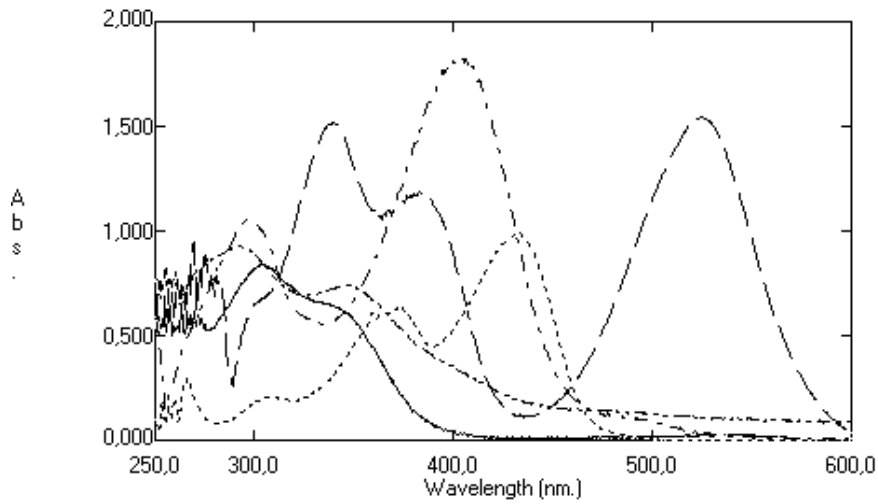
DMSO....., etanol - · - · - , kloroform - - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - - -



Grafik 5.93. Molekül 10 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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



Grafik 5.94. Molekül 10 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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

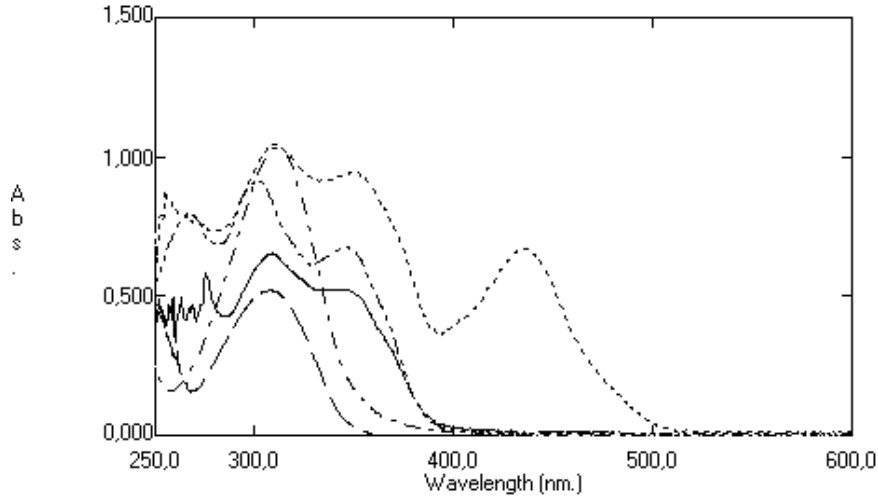
Çizelge 5.71. Molekül 10'un değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	441 (63042) A=1,513-400 (41667) A=1,000 378 (385883) A=0,926	307 (44417) A=1,066	433 A=0,988-374 A=0,630- 310 A=0,205
EtOH	304 (103375) A=2,481	304 (36667) A=0,880	403 (76125) A=1,827-297 (43917) A=1,054
CHCl ₃	442 (4458) A=0,107-303 (76292) A=1,831	296 (59042) A=1,417-251 (63875)A=1,533	524 (64333) A=1,544-382 (49458) A=1,187 339 (63417) A=1,522
Benzen	303 (56458) A=1,355	300 (45208) A=1,085	303 (34958) A=0,839
Sikloheksan	294 (33000) A=0,792 441 (63042) A=1,513-400 (41667) A=1,000	Ölçülemedi	345 (30833) A=0,740-292 (38583) A=0,926

Çizelge 5.72. Molekül 10'un değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	61	-	64
EtOH	-	-	58
CHCl ₃	6	-	77
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

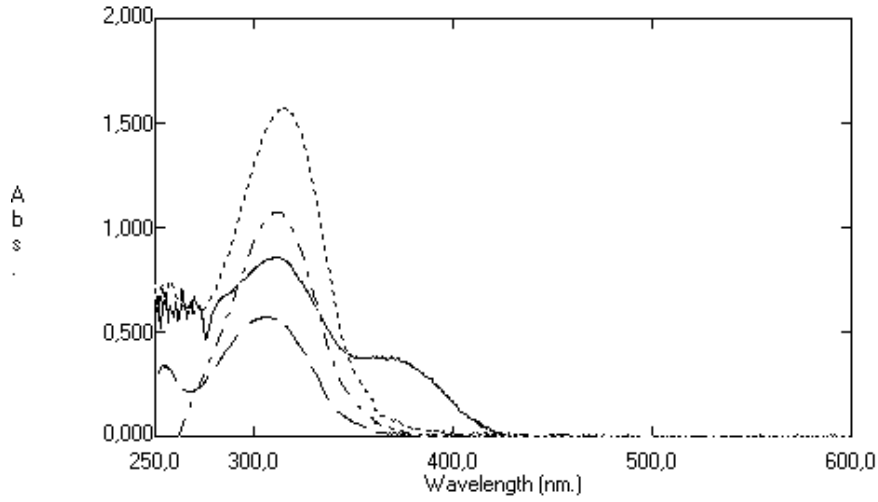
5.2.11. Molekül 11'in Tautomerik Çalışması



Grafik 5.95. Molekül 11 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

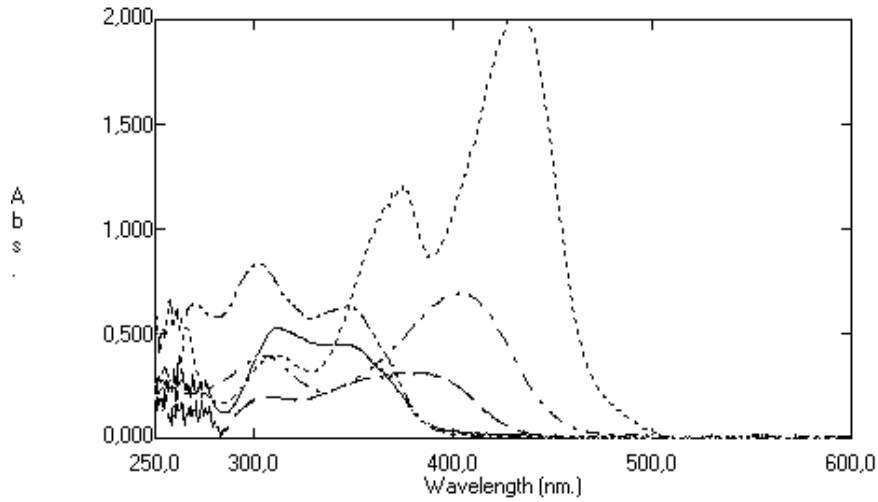
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan - - - - ·



Grafik 5.96. Molekül 11 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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



Grafik 5.97. Molekül 11 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

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

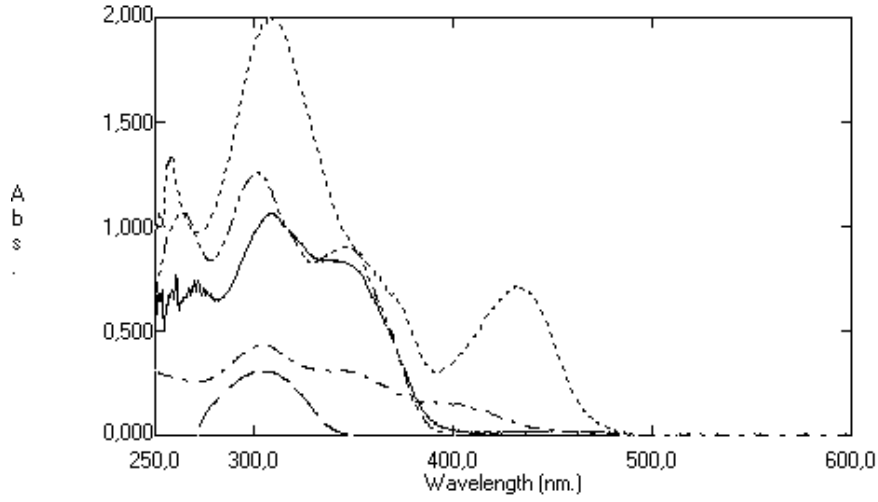
Çizelge 5.73. Molekül 11'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbands ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	437 (27958) A=0,671-348 (39458) A=0,947 311 (43667) A=1,048	313 (65417) A=1,570	435 (86083) A=2,066 374 A=1,208 310 A=0,400
EtOH	312 (43125) A=1,035	312 (40833) A=0,980	403 (28875) A=0,693-303 (16292) A=0,391
CHCl ₃	307 (21708) A=0,521	304 (21042) A=0,505	379 (13208) A=0,317-357 (12000) A=0,288 309 (8375) A=0,201
Benzen	343 (21833) A=0,524-308 (27208) A=0,653	365 (14583) A=0,350-309 (25917) A=0,622	348 (18625) A=0,447-312 (21625) A=0,529
Sikloheksan	346 (28083) A=0,674-302 (38042) A=0,913 266 (33250) A=0,798	Ölçülemedi	347 (26417) A=0,634-302 (34750) A=0,834

Çizelge 5.74. Molekül 11'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	70	-	50
EtOH	-	-	56
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

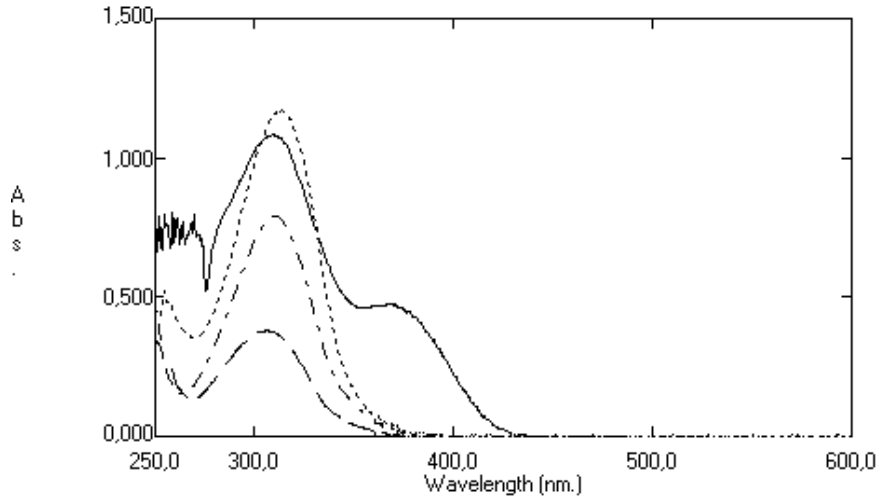
5.2.12. Molekül 12'nin tautomerik çalışması



Grafik 5.98. Molekül 12 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

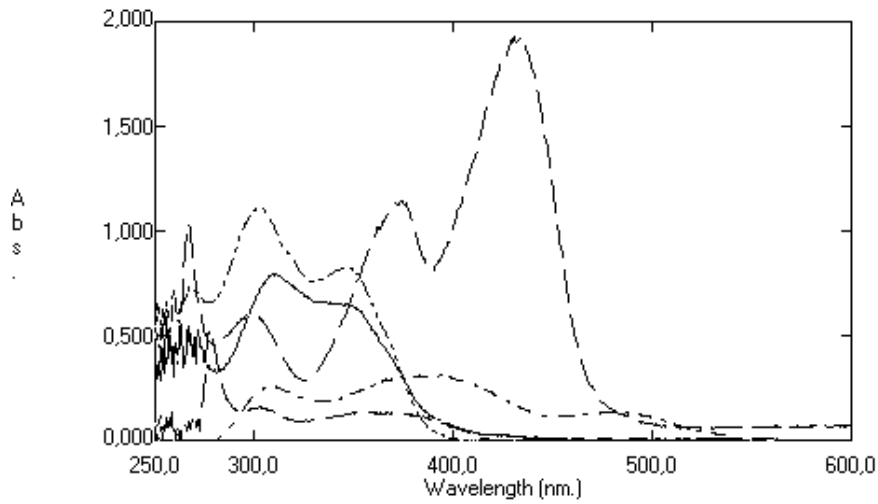
DMSO....., etanol — · —, kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.99. Molekül 12 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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



Grafik 5.100. Molekül 12 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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

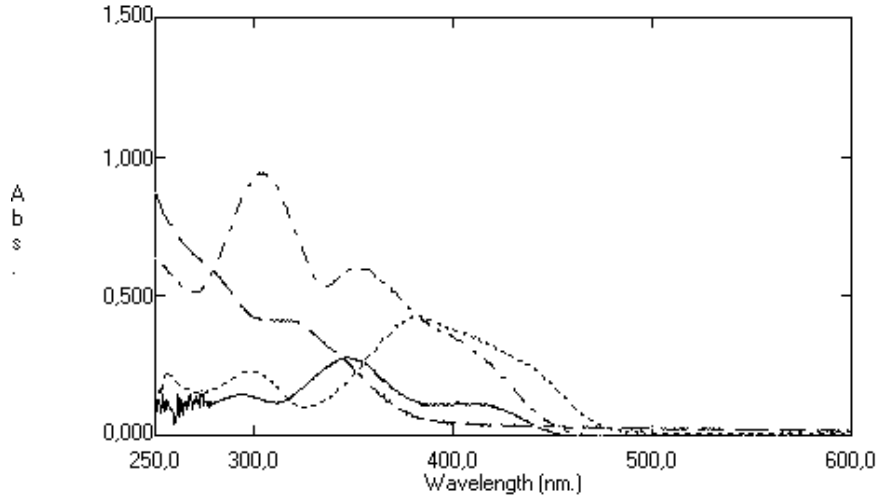
Çizelge 5.75. Molekül 12'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	431 (29583) A=0,710-310 (83458) A=2,003	312 (77083) A=1,850	430 (80208) A=1,925-374 (47792) A=1,147 299 (24958) A=0,599
EtOH	402 (6417) A=0,154-303 (17958) A=0,431	311 (32958) A=0,791	480 (5667) A=0,136-388 (13042) A=0,313 376 (12875) A=0,309-309 (10750) A=0,258
CHCl ₃	304 (12875) A=0,309	306 (12792) A=0,307	354 (5667) A=0,136-303 (6583) A=0,158
Benzen	308 (44250) A=1,062	372 (16125) A=0,387-308 (38875) A=0,933	310 (33042) A=0,793
Sikloheksan	346 (37708) A=0,905-302 (52417) A=1,258 264 (44417) A=1,066	Ölçülemedi	348 (34292) A=0,823-303 (46333) A=1,112

Çizelge 5.76. Molekül 12'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	35	-	60
EtOH	36	-	43
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-

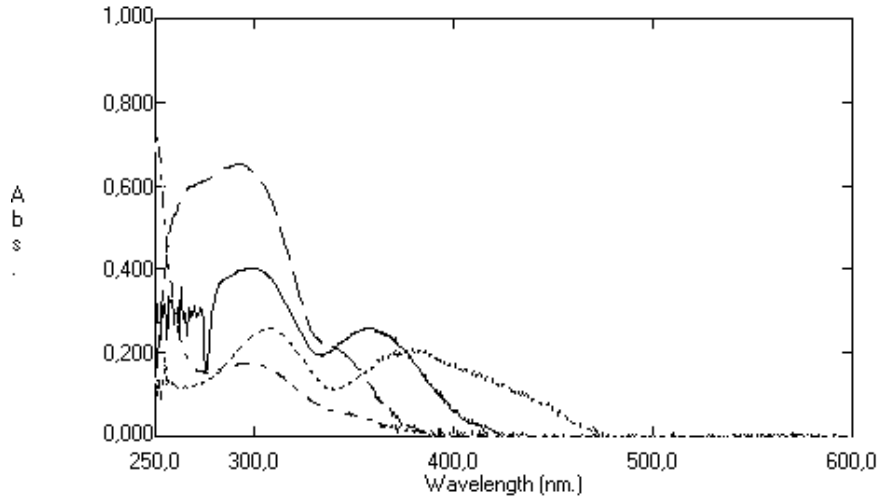
5.2.13. Molekül 13'ün tautomerik çalışması



Grafik 5.101. Molekül 13 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,3 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

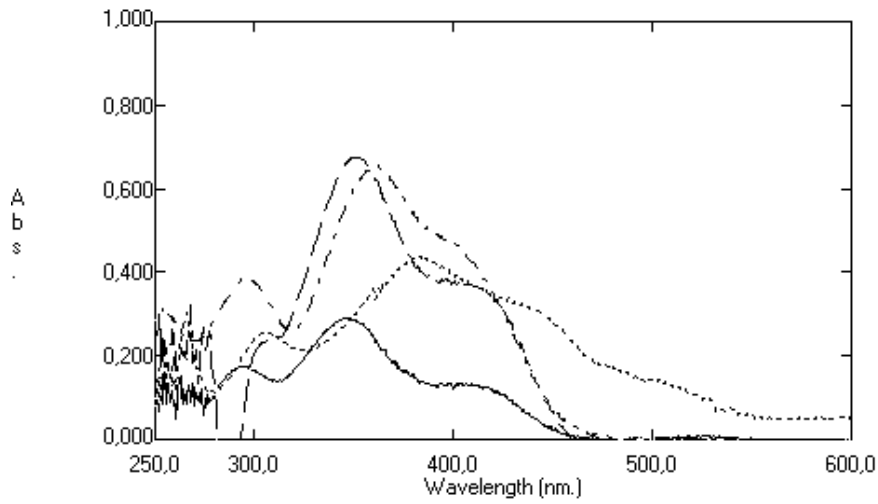
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.102. Molekül 13 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,3 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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



Grafik 5.103. Molekül 13 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $2,3 \times 10^{-5}$ mol.m⁻³

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

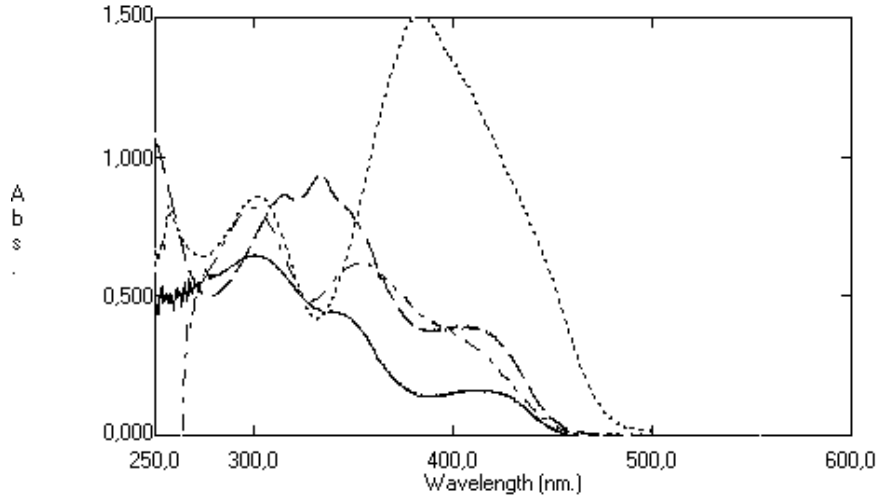
Çizelge 5.77. Molekül 13'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	381(18609)A=0,428-297(10000)A=0,230	380(14739)A=0,339-309(17826)A=0,410	381(19130)A=0,440 306(11174)A=0,257
EtOH	356(18696)A=0,430-304(27869)A=0,641	298(46087)A=0,650	362(28435)A=0,654-294(16739)A=0,385
CHCl ₃	553(956)A=0,022-235(82217)A=1,891	290(27957)A=0,643	351(29391)A=0,676
Benzen	402(5130)A=0,118-347(12174)A=0,280	342(3391)A=0,078-295(11869)A=0,273	347(5826)A=0,291
Sikloheksan	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi

Çizelge 5.78. Molekül 13'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	-
CHCl ₃	-	-	-
Benzen	42	-	-
Sikloheksan	-	-	-

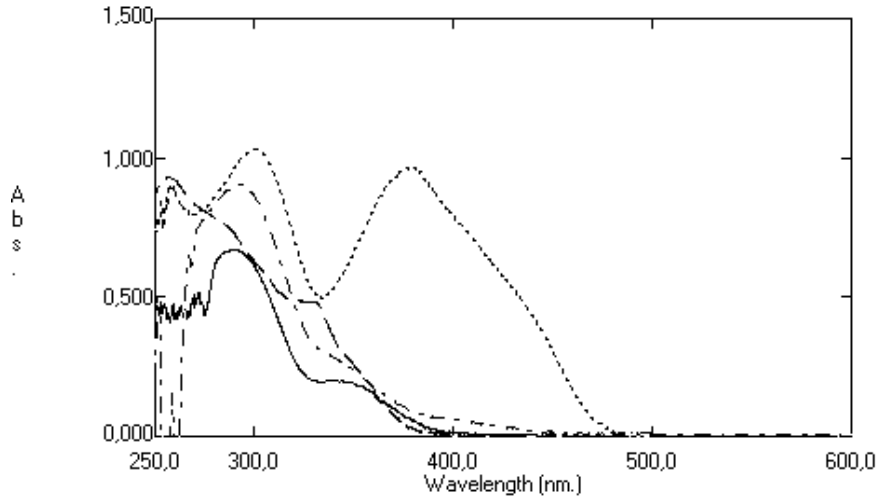
5.2.14. Molekül 14'ün tautomerik çalışması



Grafik 5.104. Molekül 14 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

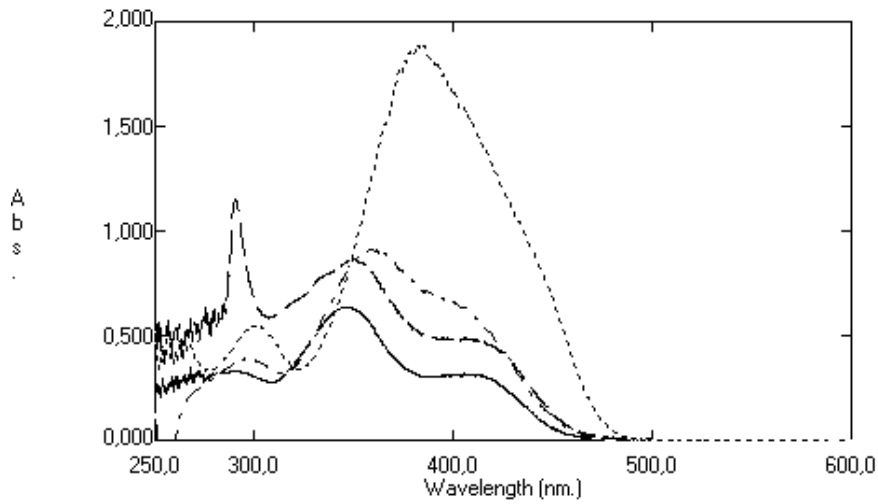
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.105. Molekül 14 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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



Grafik 5.106. Molekül 14 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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

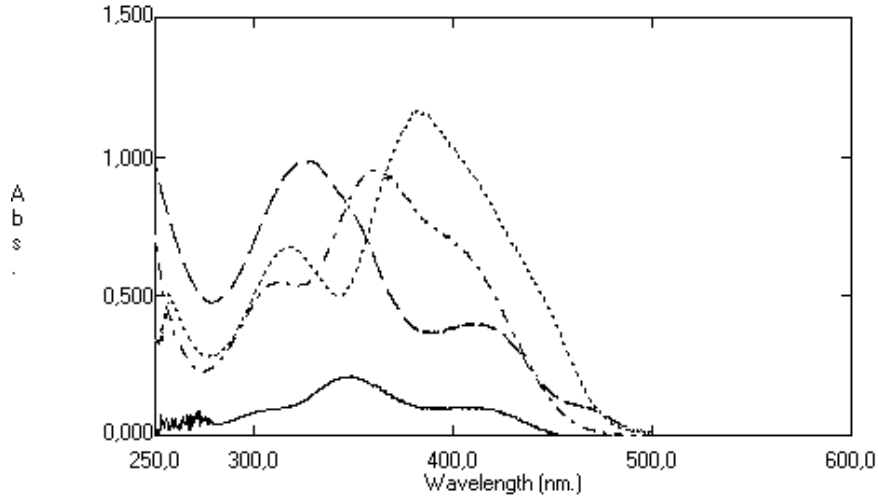
Çizelge 5.79. Molekül 14'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	$\lambda, \text{nm} (\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	383(20527)A=1,519-301(11622)A=0,860	376(13040)A=-0,965-299(13932)A=1,031	393(25567)A=1,892
EtOH	353(8365)A=0,619-298(11040)A=0,817	293(12230)A=0,905	400(10486)A=0,776-359(12351)A=0,914 296(5237)A=0,389
CHCl ₃	407(5324)A=0,394-333(12689)A=0,939 314(11689)A=0,865	385(243)A=0,018-256(0000)A=0,933	405(4297)A=0,318-346(8621)A=0,638
Benzen	408(1405)A=0,164-338(6027)A=0,446 300(8743)A=0,647	336(2689)A=0,199-289(9054)A=0,670	406(6608)A=0,489-350(11594)A=0,858
Sikloheksan	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi

Çizelge 5.80. Molekül 14'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	50
CHCl ₃	42	-	50
Benzen	-	-	57
Sikloheksan	-	-	-

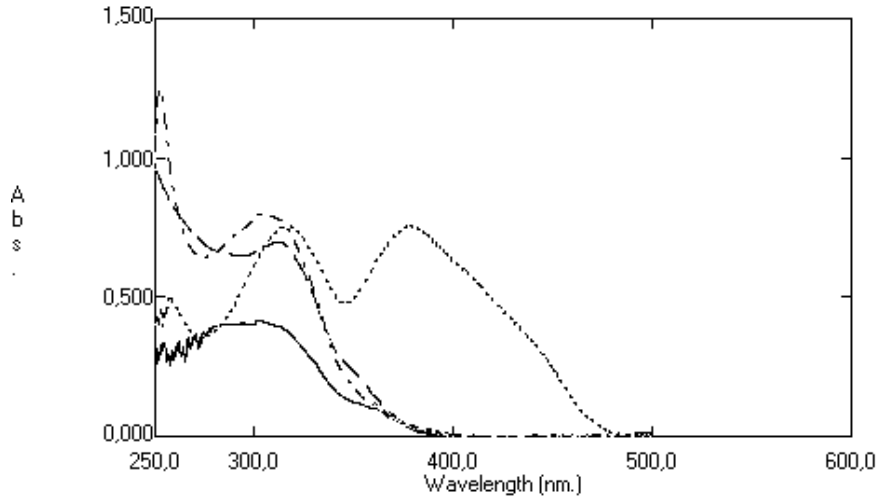
5.2.15. Molekül 15'in Tautomerik Çalışması



Grafik 5.107. Molekül 15 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$

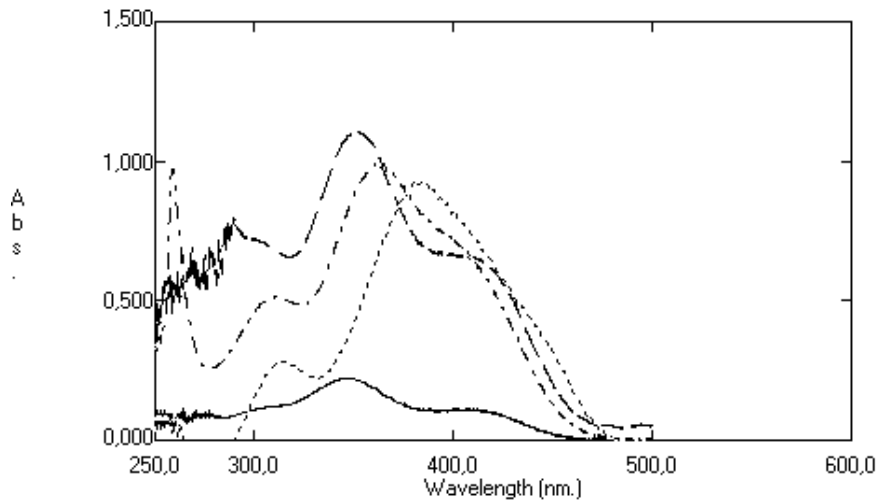
DMSO....., etanol - · - · -, kloroform -----, benzen ———
sikloheksan - - - - -



Grafik 5.108. Molekül 15 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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



Grafik 5.109. Molekül 15 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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

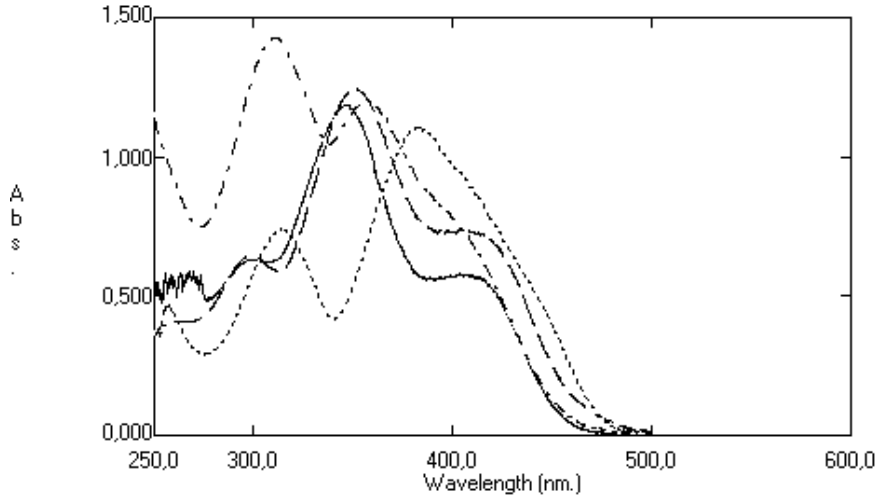
Çizelge 5.82. Molekül 15'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} degerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	406(8905)A=0,659-381(15757)A=1,166 316(9162)A=0,678	376(10257)A=0,759-316(10243)A=0,758	384(12527)A=0,927-314(3824)A=0,283
EtOH	362(16743)A=0,956-313(7432)A=0,550	305(10824)A=0,801-252(17311)A=1,281	393(10216)A=0,756-362(13473)A=0,997 310(6946)A=0,514
CHCl ₃	412(5662)A=0,419-327(13297)A=0,984	311(9419)A=0,697-290(8689)A=0,643	404(8959)A=0,663-350(14986)A=1,109
Benzen	406(1391)A=0,103-348(2865)A=0,212 406(8905)A=0,659	301(5622)A=0,416-295(3689)A=0,273	406(1540)A=0,114-349(3014)A=0,223
Sikloheksan	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi

Çizelge 5.83. Molekül 15'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer degerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	57	-	-
EtOH	-	-	-
CHCl ₃	43	-	60
Benzen	49	-	51
Sikloheksan	-	-	-

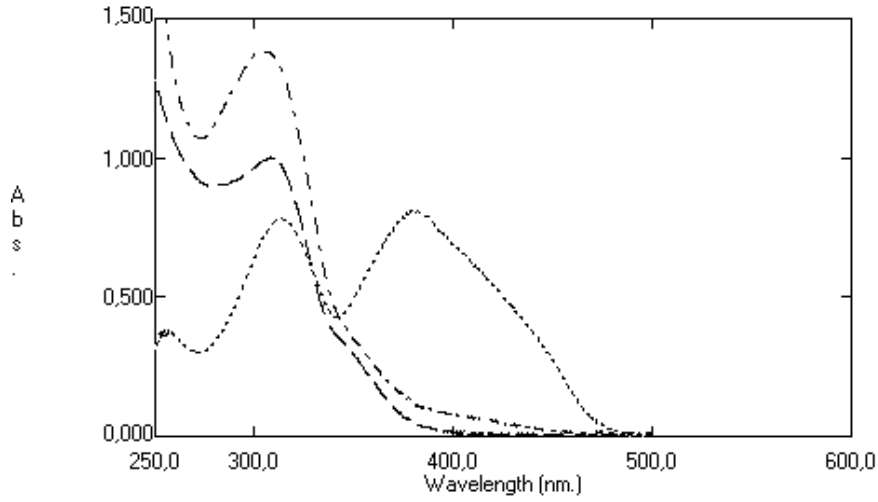
5.2.16. Molekül 16'nın Tautomerik Çalışması



Grafik 5.110. Molekül 16 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

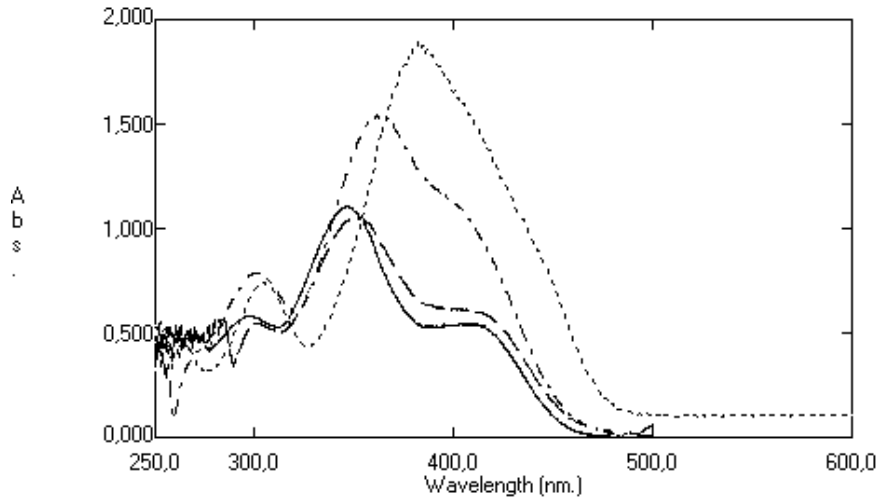
DMSO....., etanol - · - ·, kloroform - - - - ·, benzen ———
sikloheksan — · — ·



Grafik 5.111. Molekül 16 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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



Grafik 5.112. Molekül 16 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu= $7,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³

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

Çizelge 5.84. Molekül 16'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbans ve ϵ_{\max} değerleri

Çözücü	λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
DMSO	408(12351)A=0,914-382(14986)A=1,109-314(10013)A=0,741	394(9932)A=0,735-379(10986)A=0,813 313(10567)A=0,782	381(25527)A=1,889-305(8513)A=0,630
EtOH	404(10040)A=0,743-388(11864)A=0,878 356(16189)A=1,198-310(19310)A=1,429	304(18689)A=1,383	365(20743)A=1,535-301(10676)A=0,790
CHCl ₃	408(9905)A=0,733-351(16810)A=1,244 298(8730)A=0,646	310(13540)A=1,002	408(8230)A=0,609-351(14243)A=1,054 300(7351)A=0,544
Benzen	405(7811)A=0,578-345(16027)A=1,186 300(8554)A=0,633	359(2959)A=0,219-301(15810)A=1,170	408(7351)A=0,544-346(14959)A=1,107 297(7838)A=0,580
Sikloheksan	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi

Çizelge 5.85. Molekül 16'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri

Çözücü	%Tautomer		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	82	-	-
EtOH	-	-	-
CHCl ₃	59	-	58
Benzen	49	-	49
Sikloheksan	-	-	-

6. TARTIŞMA

6.1. Schiff Bazları Serisinde Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

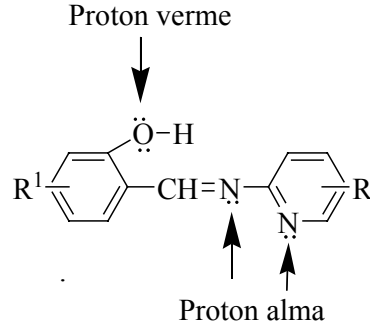
Piridin türevi Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda, tüm moleküllere ait proton alma ve proton verme asitlik sabitleri pK_{a1} , pH 1-7; pK_{a2} , %1-98 H_2SO_4 ; pK_{a3} , pH 7-14 ve pK_{a4} , 1N-10N NaOH bölgeleri olmak üzere dört asidik ve bazik bölgeye ayrılarak hesaplamalar yapıldı. Yapılan çalışmalarda tüm moleküllerde iki proton alma ve bir proton verme asitlik sabiti olduğu görüldü.

Literatürde çalışılan moleküllere ait spektrofotometrik yöntemle hesaplanmış asitlik sabitleri üzerine yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmazken, potansiyometrik olarak bazı moleküllerin asitlik sabitlerinin farklı çözücü ortamlarında hesaplandığı görüldü [17,95,96].

Moleküllerin hesaplanan birinci proton alma asitlik sabitleri, pK_{a1} , Çizelge 5.49, ikinci proton alma asitlik sabitleri, pK_{a2} , Çizelge 5.50, birinci proton verme asitlik sabitleri, pK_{a3} , Çizelge 5.51' de verildi.

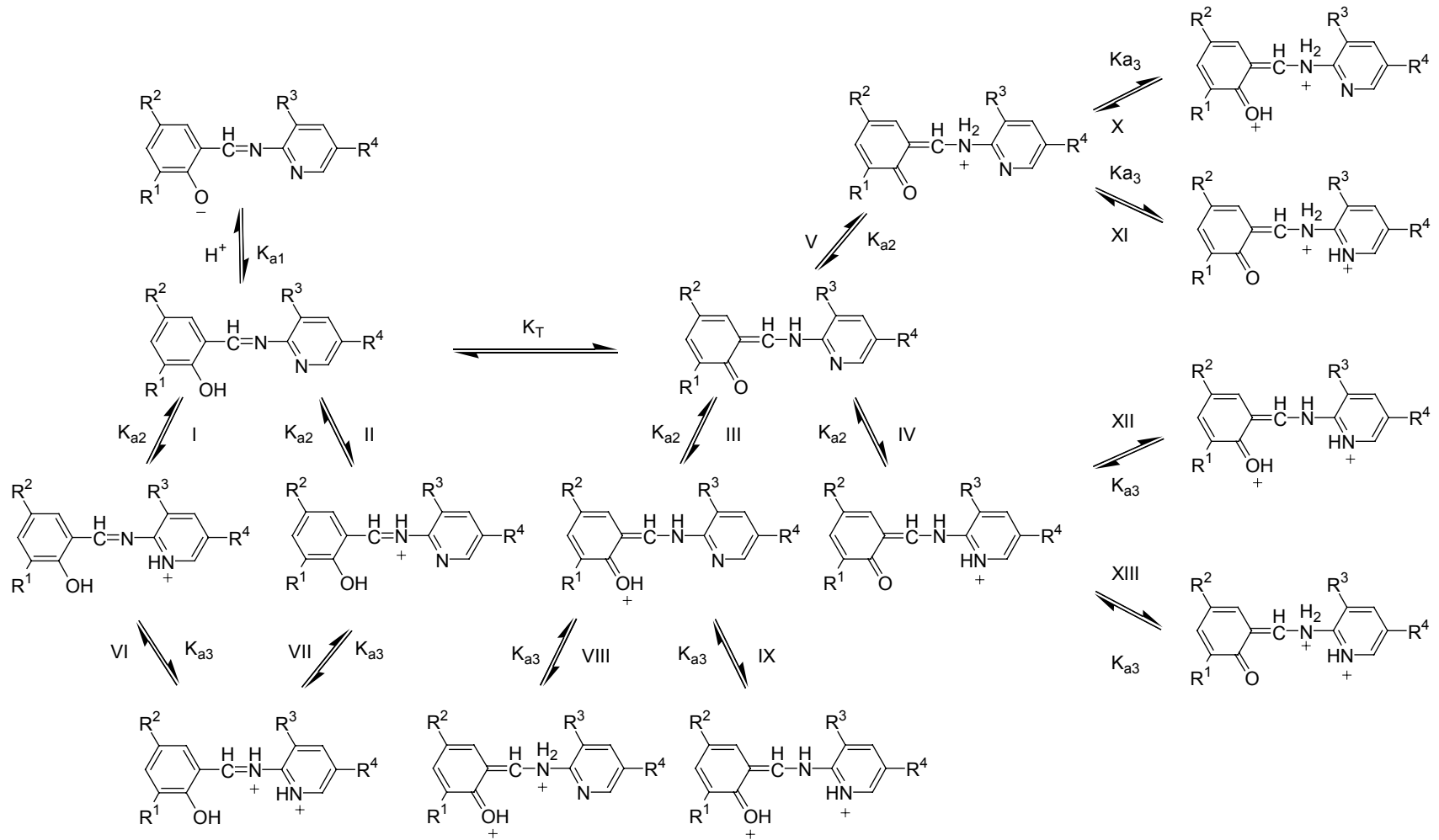
İkinci proton verme asitlik sabitleri için bölge incelenmiş, moleküllerde ikinci bir proton verme merkezi bulunmadığından hesaplama yapılmamıştır (Çizelge 5.52).

Çalışmada kullanılan Schiff bazlarının genel formülüne bakıldığında, moleküllere ait imin azotu ve piridin azotu üzerinden gerçekleşebilecek iki proton alma merkezi ile fenolik OH üzerinden bir proton verme merkezinin bulunduğu görülmektedir. (Şekil 6.1) Literatür incelemelerinde, benzer moleküllerdeki proton alma ve proton vermenin aynı merkezlerden gerçekleştiği yer anlaşılmaktadır [95].



Şekil 6.1. Çalışılan moleküllerde proton alma ve verme merkezleri

Ancak spektrofotometrik yöntemde proton alma ve verme mekanizmalarını belirleyebilmek için log I-pH (yada H₀ yada H₋) grafiklerinin eğimlerine bakmak gerekir. Tüm moleküllere ait grafiklerin eğimleri incelendiğinde, proton verme için farklı proton verme mekanizmalarının olduğu ve proton alma içinde yine farklı proton alma mekanizmalarının olduğu anlaşılmaktadır. Bundan dolayı moleküllerin proton alma ve proton verme mekanizmalarına ve keto-amin tautomerik formların katkısına da bağlı olarak Şekil 6.1' de belirtilen merkezlerden farklı yerlerden proton alma ve vermenin gerçekleşeceği söylenebilir.

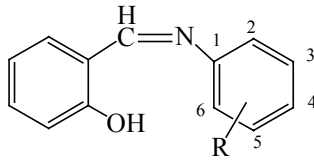


Şekil 6.2. Çalışılan moleküller 1-16 için olası protonlanma mekanizmaları

6.1.1. Proton verme mekanizması

Proton verme asitlik sabitleri, pK_{al} , 3' den 7' ye değişen bir aralığa sahiptir ve bazı benzer salisilaldehid Schiff bazlarına göre daha az baziklik göstermektedir [94]. Çalışılan molekül 1-16'nın daha az bazik olması (yada kuvvetli asidik), bu moleküllerde fenolik halkaya bağlı olan kuvvetli elektron çekici $-NO_2$ gruplarının bulunması ile açıklanabilir. Aynı zamanda piridin halkasında bulunan metil gruplarının bulunduğu konum da, bu moleküllerin bazikliğini etkilemektedir.

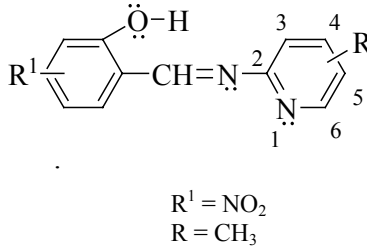
Çalışılan moleküllere benzer Schiff bazlarının azometin gruplarının bazikliği üzerine metil gruplarının indüktif olarak oldukça etkili olduğu 1989 yılında yayımlanan bir çalışmada açıklanmıştır [96]. Burada, bazı süstitüe 2-hidroksi 1-salisilidenanilinlerin azometin gruplarının bazikliği üzerine çeşitli elektron çekici ve elektron verici süstitüentlerin etkisi potansiyometrik olarak incelenmiştir (şekil 6.3.)



şekil 6.3. Potansiyometrik yöntemle azometin grubunun bazikliği üzerine süstitüent etkisi incelenmiş olan salisilidenanilin bileşiği

Alkil türevlerinin farklı süstitüsyon modelleri karşılaştırıldığında sıralama $2-R < referans, (R=H) < 3-R < 4-R$ bulunmuştur. Bu sıralama, alkil gruplarının azometin azot atomunun bazikliğine katkısının bir ölçüsüdür. Bununla birlikte alkil gruplarının elektronik ve sterik etkileri de bu sıralamadan anlaşılabilir. Metil grubu 2-R (orto) ve 4-R (para) konumunda bulunduğunda rezonans mekanizması üzerinden elektron verici olup, kararlı bir pozitif merkez olabilmektedir. Bu etki hiperkonjugasyon olarak bilinir. Ancak, hiperkonjugasyon azometin azot atomunun bazikliği üzerinde tek etki değildir.

Sıralamada, 2-R türevi referans molekülünden daha az baziktir. Çünkü burada sterik etki rezonans etkiden daha baskın gelmiştir. 4-R türevi, ise 3-R (meta) türevinden daha baziktir. Çünkü 4-R türevinde metil grubunun azometin grubunun elektron yoğunluğunu daha çok arttırdığı açıktır [96].



Şekil 6.4. Bu çalışmada UV-vis spektroskopik yöntemle asitlik sabitleri belirlenen moleküller

Bu çalışmada, proton verme davranışları incelenen moleküller için de bu yaklaşımla yorum yapılabilir (Şekil 6.4). Moleküllerin elektron çekici bir sübstitüent olarak davranan imin grubunun bazikliği fenolik hidrojenin asitliğini de etkilemektedir. İmin grubunun en bazik olduğu moleküllerde fenolik protonun asitliği en az olması beklenir. Çünkü elektron vericiliğin artması fenolik protonun ayrılmasını güçleştirir. İmin grubunun bazikliğinin en az olduğu moleküllerde ise fenolik protonun asitliği en fazla olması gerekir. Buna göre, piridin halkasındaki metil grubu 5-R konumunda olduğunda moleküllerin asitliğinin düşük, 3-R konumunda bulunduğu ise moleküllerin asitliğinin yüksek olması beklenir.

6.1.2. Birinci proton alma mekanizması

Çalışılan moleküller 1-16'da, imin azotunun piridin halkasına 2-konumundan sübstitüsyonu bu grubun bazikliğini elektron çekici piridin azotundan dolayı oldukça azaltmıştır. Bununla birlikte piridin azotunun bazikliği ise artmıştır [95].

Birinci proton alma için "m" değerleri incelendiğinde, log I-asitlik garfiklerinin eğimleri yaklaşık 0,5 değerinde olan moleküllerde keto-amin

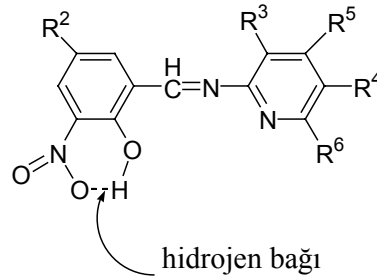
tautomerik formunun katkısı önemlidir. m değerinin 0,5 olduğu moleküller için Şekil 6.2'deki III nolu yol ile okso grubundan protonlandığı, $m=1$ değerinde olan moleküllerin ise, I nolu yol ile piridin azotundan protonlanmaları görülmektedir.

6.1.3. İkinci proton alma mekanizması

İkinci proton alma için, log I-asitlik grafiklerinin eğimleri yaklaşık 1 olan moleküller için Şekil 6.2'deki IX nolu yol ile piridin azotundan protonlandığı, $m=1,3$ olan moleküller için XIII nolu yol üzerinden amino grubundan, $m=0,5$ olan moleküllerde ise Şekil 6.2'deki XII nolu yol üzerinden okso grubundan protonlandığı görülmektedir.

6.1.4. Molekül içi hidrojen bağı

Moleküllerin $-OH$ ' a göre orto konumunda- NO_2 grubu içermesi durumunda molekül içi hidrojen bağı oluşmaktadır. Bu durum aşağıda özetlenmiştir (Şekil 6.5). Oluşan hidrojen bağı, fenolik hidrojenin asitliğini azaltmaktadır.



Şekil 6.5. Moleküllerde orto pozisyonunda bulunan $-OH$ ve $-NO_2$ grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağı (IHB)

6.2. Proton Verme

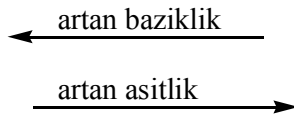
Daha önce bahsedilen ve moleküllere göre farklı değerler alan logI-pH grafiklerinin eğimlerinin, m , bazık ortamda güvenilir olmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle sadece moleküllerdeki $-CH_3$ gruplarının indüktif etkisi ve $-NO_2$

grubunun elektron çekici etkisi göz önünde bulundurularak moleküller için bulunan yarı protonlanma değerleri karşılaştırılarak moleküllerin baziklikleri yorumlanabilir.

Molekül 1-4 için asitlik sıralaması yapıldığında, piridin halkasındaki –R grubunun konumuna göre asitlik-bazlığın değiştiği görülmüştür. (Bölüm 6.1.1)

$$\text{pH}^{1/2} : 9,57 > 8,30 > 7,47 > 7,15$$

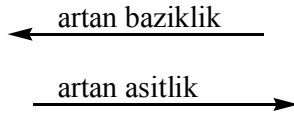
$$\text{Molekül} : 3 \quad 2 \quad 1 \quad 4$$



Fenolik halka üzerinde nitro sübstitüentinin orto konumunda bulunduğu molekül 5-8 için asitlik sıralamasına bakıldığında, sıralamanın piridin halkasındaki –R grubunun konumuna göre değiştiği görülmektedir (Bölüm 6.1.1).

$$\text{pH}^{1/2} : 9,02 > 6,76 > 6,19 > 5,91$$

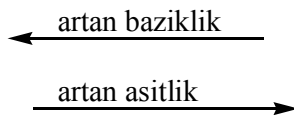
$$\text{Molekül} : 6 \quad 7 \quad 8 \quad 5$$



Fenolik halka üzerinde nitro sübstitüentinin para konumunda bulunduğu molekül 9-12 için asitlik sıralaması da piridin halkasındaki –R grubunun konumuna göre değişmektedir (Bölüm 6.1.1).

$$\text{pH}^{1/2} : 7,85 > 7,33 > 6,41 > 6,11$$

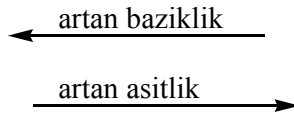
$$\text{Molekül} : 11 \quad 12 \quad 9 \quad 10$$



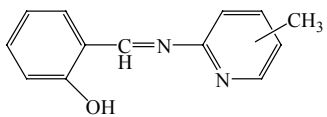
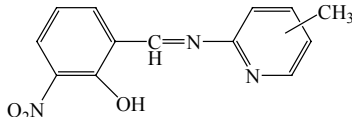
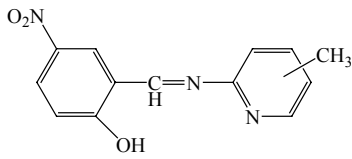
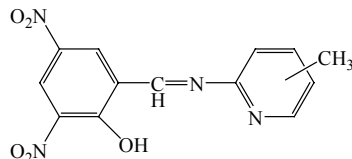
Fenolik halka üzerinde nitro sübstitüentinin orto ve para konumlarında bulunduğu molekül 13-16 için asitlik sıralamasına bakıldığında, sıralamanın piridin halkasındaki -R grubunun konumuna göre değiştiği görülmektedir (Bölüm 6.1.4).

$$\text{pH}^{1/2} : 7,61 > 7,08 > 6,87 > 6,63$$

Molekül : 13 16 14 15



6.3. Birinci Proton Alma

	Moleküllere Ait $\text{pH}^{1/2}$ Degerleri			
	I	II	III	IV
 Form A	6,59	7,42	7,35	6,65
	1	2	3	4
 Form B	5,32	5,76	6,44	4,94
	5	6	7	8
 Form C	5,61	5,45	4,57	6,33
	9	10	11	12
 Form D	1,16	1,20	0,95	2,03
	13	14	15	16

Şekil 6.6. Moleküllere ait genel sınıflandırma ve birinci proton alma için yarı protonlanma değerleri

Moleküllerde fenol halkasında NO₂ gruplarının bulunmasının asitlik üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. (Şekil 6.6) Molekül 1, 5, 9 ve 13' ün log I-pH grafiklerinin eğimleri yaklaşık 0,5 değerinde olduğundan (Çizelge 5.49, Şekil 5.2, 5.26, 5.50 ve 5.74), proton alma mekanizmasının Şekil 6.2' deki III nolu yol üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Molekül 1'de elektron çekici NO₂ grubu bulunmamaktadır. Molekül 5 ve 9' da sırasıyla orto ve para konumunda bir NO₂ grubu bulunmasından dolayı bu moleküller daha kuvvetli asitte protonlanmıştır. Molekül 13' te ise iki NO₂ grubu bulunmaktadır. Bu nedenle bu moleküllerin protonlanması diğer moleküllere göre oldukça kuvvetli asit ortamında gerçekleşmektedir.

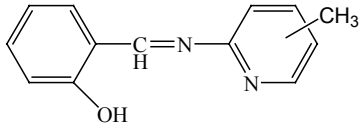
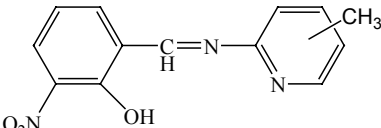
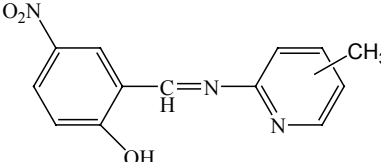
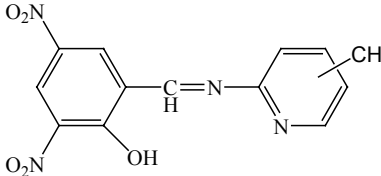
Molekül 2, 6, 10 ve 14' ün log I-pH grafiklerinin eğimleri yaklaşık 0,5 değerinde olduğundan (Çizelge 5.49, Şekil 5.8, 5.32, 5.56 ve 5.80), proton alma mekanizmasının Şekil 6.2'deki III nolu yol üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Molekül 2'de elektron çekici NO₂ grubu bulunmamaktadır. Molekül 6 ve 10' da sırasıyla orto ve para konumunda bir NO₂ grubu bulunmasından dolayı bu moleküller daha kuvvetli asitte protonlanmıştır. Molekül 14' te ise iki NO₂ grubu bulunmaktadır. Bu nedenle bu moleküller, diğer moleküllere göre oldukça kuvvetli asit ortamında protonlanmıştır.

Molekül 3 ile 7'nin log I-pH grafiklerinin eğimleri yaklaşık 1 değerinde olduğundan (Çizelge 5.49, Şekil 5.14 ve 5.38), proton alma mekanizmasının Şekil 6.2'deki I nolu yol üzerinden gerçekleştiği, molekül 11 ile 15'in ise log I-pH grafiklerinin eğimleri yaklaşık 0,5 değerinde olduğundan (Çizelge 5.49, Şekil 5.62 ve 5.86), proton alma mekanizmasının Şekil 6.2'deki III nolu yol üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Molekül 3'de elektron çekici NO₂ grubu bulunmadığından 7. molekül ve diğer moleküllere göre, zayıf asit ortamında protonlanmıştır. Molekül 7 ve 11'de sırasıyla orto ve para konumunda bir NO₂ grubu bulunmasından dolayı bu moleküller daha kuvvetli asitte protonlanmıştır. Molekül 15' te ise iki NO₂ grubu bulunmaktadır. Bu nedenle bu moleküller, diğer moleküllere göre oldukça kuvvetli asit ortamında protonlanmıştır.

Molekül 4, 12 ile 16'nın log I-pH grafiklerinin eğimleri yaklaşık 0,5 değerinde olduğundan (Çizelge 5.49, Şekil 5.20, 5.68 ve 5.92), proton alma mekanizmasının Şekil 6.2'deki III yoluyla gerçekleştiği, molekül 8'in ise log I-pH

grafığının eğimi yaklaşık 1 değerinde olduğundan (Çizelge 5.49, Şekil 5.44), proton alma mekanizmasının Şekil 6.2'deki I yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Molekül 4'de elektron çekici NO₂ grubu bulunmadığından diğer moleküllere göre zayıf asit ortamında protonlanmıştır. Molekül 8 ve 12'nin sırasıyla orto ve para konumunda bir NO₂ grubu bulundurması bu moleküllerin daha kuvvetli asitte protonlanmalarına sebep olmuştur. Molekül 16'da ise iki NO₂ grubu bulunmaktadır. Bu nedenle bu moleküller, diğer moleküllere göre oldukça kuvvetli asit ortamında protonlanmıştır.

6.4. İkinci Proton Alma

	Moleküllere Ait $pH^{1/2}$ Değerleri			
	I	II	III	IV
 <p>Form A</p>	-6,28	-6,34	-5,70	-6,51
	1	2	3	4
 <p>Form B</p>	-6,97	-7,82	-7,68	-7,52
	5	6	7	8
 <p>Form C</p>	-8,46	-9,09	-9,16	-8,57
	9	10	11	12
 <p>Form D</p>	-7,22	-7,46	-6,13	-5,94
	13	14	15	16

Şekil 6.7. Moleküllere ait genel sınıflandırma ve ikinci proton alma için yarı protonlanma değerleri

Bu moleküller, farklı konsantrasyonlardaki kuvvetli asit çözeltilerinde protonlandıkları için, farklı tautomerik formların yüzdelerinin de her bir molekülde farklı olacağı düşünülmektedir. Bundan dolayı, ikinci proton alma davranışının farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleştiği söylenebilir.

Molekül 1 ile 9'un log I-pH grafiklerinin eğimleri yaklaşık 1 değerinde olduğundan (Çizelge 5.50, Şekil 5.4 ve Şekil 5.52), proton alma mekanizmasının Şekil 6.2'deki IX yoluyla gerçekleştiği, molekül 13' ün log I-pH grafik eğimi (Çizelge 5.50, Şekil 5.76), yaklaşık 0.5 değerinde olduğundan proton almanın Şekil 6.2'deki mekanizmalardan XII yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Molekül 5'in ise log I-pH grafik eğimi (Çizelge 5.50, Şekil 5.28), yaklaşık 1,3 değerinde olduğundan proton almanın Şekil 6.2'deki mekanizmalardan XIII yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir.

Molekül 2, 6, 10 ile 14'ün log I-pH grafiklerinin eğimleri yaklaşık 0,5 olduğundan (Çizelge 5.50, Şekil 5.10, 5.34, 5.58 ve 5.82), proton almanın Şekil 6.2'deki mekanizmalardan XII yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir.

Molekül 3 'ün log I-pH grafik eğimi yaklaşık 1,3 değerinde olduğundan (Çizelge 5.50, Şekil 5.16), proton almanın Şekil 6.2'deki mekanizmalardan XIII yoluyla gerçekleştiği, molekül 7 ile 15' in log I-pH grafiklerinin eğimleri (Çizelge 5.50, Şekil 5.40 ve 5.88) yaklaşık 1 değerinde olduğundan proton almanın Şekil 6.2'deki mekanizmalardan IX yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Molekül 11' in ise log I-pH grafik eğimi yaklaşık 0,5 değerinde olduğundan (Çizelge 5.50, Şekil 5.64), proton almanın Şekil 6.2'deki mekanizmalardan XII yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir.

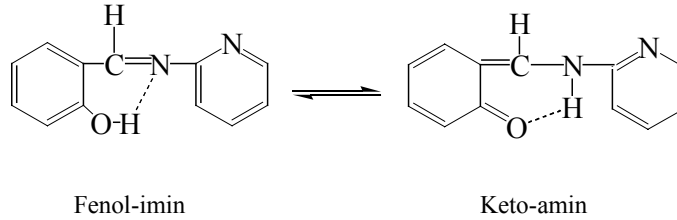
Molekül 4, 8 ile 12' nin log I-pH grafiklerinin eğimleri yaklaşık 0,5 değerinde olduğundan (Çizelge 5.50, Şekil 5.22, 5.46 ve 5.70), proton almanın Şekil 6.2'deki mekanizmalardan XII yoluyla gerçekleştiği, molekül 16'nın ise log I-pH grafik eğimi (Çizelge 5.50, Şekil 5.94) yaklaşık 1,3 değerinde olduğundan proton almanın Şekil 6.2'deki mekanizmalardan XIII yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, ikinci proton alma verilerine bakıldığında, birinci proton alma için yapılan yorumlara uymadığı görülmektedir. Bu durumun, ikinci proton almada farklı asit çözeltilerinde ve birinci proton alma mekanizmasına göre

molekül geometrilerinin değişmiş olmasından kaynaklandığı, farklı çözelti konsantrasyonlarında ve farklı protonlanmalarda, moleküllerin tek bir tautomerik form yerine tautomerik bir karışım halinde olduğu anlaşılmaktadır. Bu moleküllerin asitliklerinin yorumlanması süstitüent etkilerine göre yapılamayacağı görülmüştür.

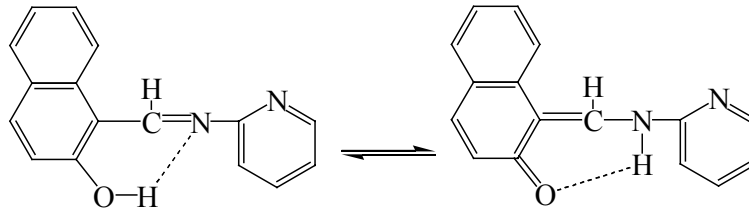
6.5. Schiff Bazları Serisinde Tautomerizm Özelliklerinin İncelenmesi

Literatürde, çalışılan moleküllere benzer moleküllerin tautomer çalışmalarına rastlanmaktadır. Buna göre, N-(2-piridil)-salisiliden bileşiğinde (Şekil 6.8), tautomerizm özellikleri çalışılmış ve bu bileşiğin UV-vis spektrumlarında, 400 nm üzerinde hiç absorpsiyon yapmadığı bulunmuştur. Bu durum ¹HNMR yöntemi ile de desteklenmiştir [97]. Bu tür moleküllerde keto-amin tautomerizminin olmadığını ifade etmektedir.



Şekil 6.8. N-(2-piridil)-salisiliden bileşiğinin tautomer dengesi.

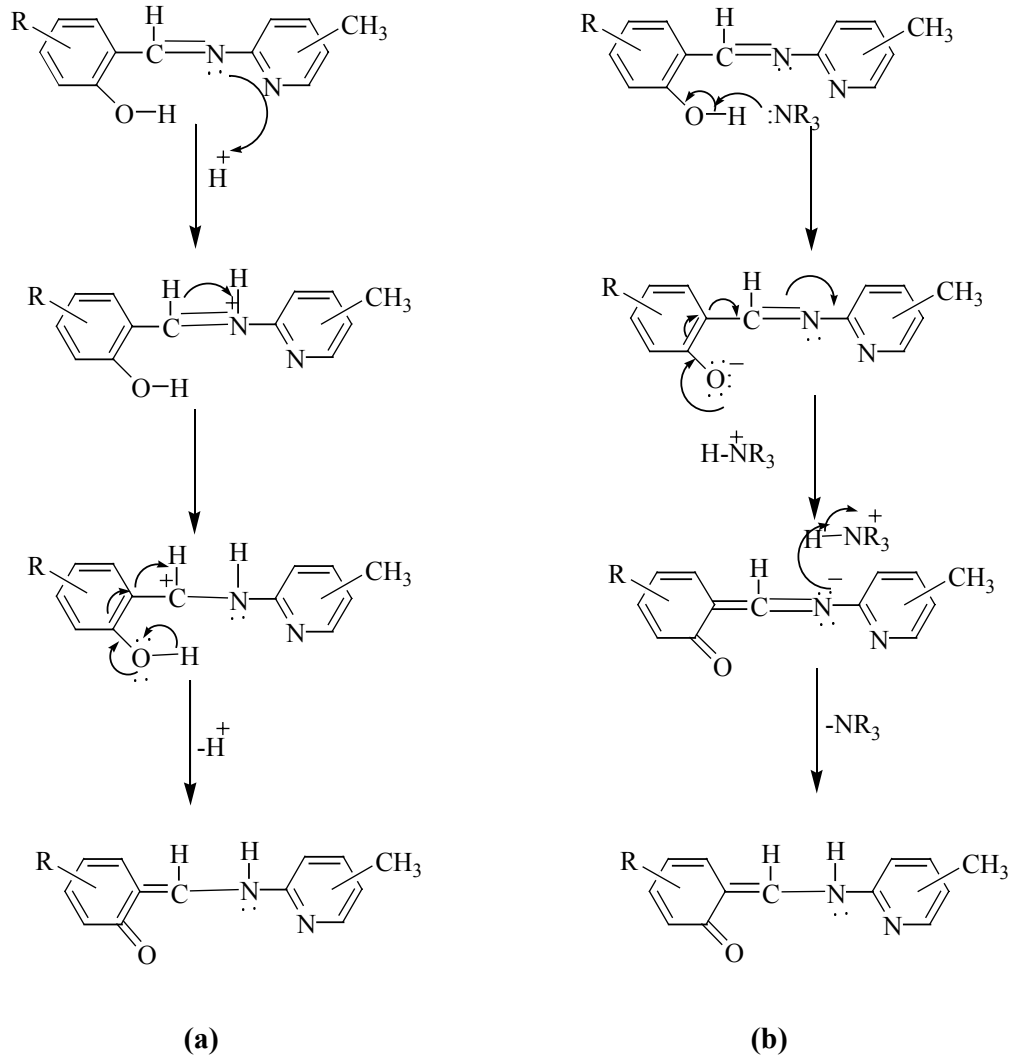
Aynı çalışmada, N-(2-piridil)-2-oxo-1-naftalidenmetilamin bileşiğinin (Şekil 6.9) UV-vis spektrumlarında, 400 nm üzerinde yeni bir band gözlenmiş ve bu absorpsiyon bandının Schiff bazının keto-amin formuna ait olduğu belirtilmiştir [97].



Şekil 6.9. N-(2-piridil)-2-oxo-1-naftalidenmetilamin bileşiğinin tautomer dengesi.

Bu çalışmada, molekül 1-16 serisinin, polar ve non-polar çözücülerde asidik ve bazik ortamlarda UV-vis spektrumları çalışıldı. Keto-amin formuna ait tautomer yüzdeleri hesaplandı (Çizelge 6.1)

Şekil 6.10'da Schiff bazı moleküllerinin keto formu üzerine asit ve baz etkisi verilmektedir [98].



Şekil 6.10. (a) Schiff bazının keto-amin formu üzerine asit etkisi

(b) Schiff bazının keto-amin formu üzerine baz etkisi

Moleküllerin saf çözücülerdeki keto-amin tautomer yüzdeleri Çizelge 6.1'de; bazik ortamlardaki tautomer yüzdeleri Çizelge 6.2'de verilmektedir. Asidik ortamda bu moleküller için keto-amin tautomeri görülmemiştir.

Çizelge 6.1. Bileşiklerin nötr ortamda farklı çözücüler içindeki keto-amin tautomer yüzdeleri.

Keto-amin tautomer (%)					
<u>Saf çözücü</u>					
Bileşik	DMSO	EtOH	CHCl ₃	Benzen	Sikloheksan
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	92	28	26	-	-
6	35	-	6	5	-
7	-	-	-	-	-
8	63	2	32	-	-
9	66	8	10	-	-
10	61	-	6	-	-
11	70	-	-	-	-
12	35	36	-	-	-
13	-	-	-	42	-
14	-	-	42	-	-
15	57	-	43	49	-
16	82	-	59	49	-

Çizelge 6.2. Bileşiklerin bazik ortamda farklı çözücüler içindeki keto-amin tautomer yüzdeleri.

Keto-amin tautomer (%)					
<u>Bazik çözücü</u>					
Bileşik	DMSO	EtOH	CHCl ₃	Benzen	Sikloheksan
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	23	88	62	48	31
6	54	99	79	9	35
7	80	99	64	86	25
8	32	64	28	-	-
9	60	88	72	-	-
10	64	-	58	-	77
11	50	56	-	-	-
12	60	43	-	-	-
13	-	-	-	-	-
14	-	50	50	57	-
15	-	-	60	51	-
16	-	-	58	49	-

Molekül 1-4'ün UV-vis spektrumlarında DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde asidik ve bazik ortamda, 400 nm üzerinde absorpsiyon yapmadığı görüldü (Çizelge 6.1ve Çizelge 6.2). Bu moleküllerin UV-vis spektrumları, N-(2-piridil)-salisiliden (Şekil 6.8) bileşiğinin UV-vis spektrumlarıyla uyum halindedir. Buna göre molekül 1-4'ün sadece fenol-imin formunda bulunduğu söylenebilir.

Molekül 5- 16' nın UV-vis spektrumlarında DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan saf çözücülerinde ve bazik ortamda moleküllere göre değişen oranlarda 400 nm üzerindeki bu band gözlemlendi (Çizelge 6.1ve Çizelge 6.2). Buna göre molekül 5-16' nın saf çözücü ve bazik ortamlardaki değişen oranlarda keto-amin \rightleftharpoons fenol-imin dengesinde bulunduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2). Molekül 5-16' nın keto tautomeri göstermesi, bu molekül yapılarının nitro sübtitüe olması ile açıklanabilir. Elektron çekici sübtitüent olan –NO₂ grubunun, Schiff bazının molekül ile olan etkileşimlerinde, -OH grubundan protonun ayrılmasını kolaylaştırarak aynı zamanda oluşan anyonun da daha kararlı olmasını sağlamaktadır.

Molekül 5' in saf çözücü ortamında DMSO, EtOH, CHCl₃ çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %92, %28 ve %36' dır. Benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik ortamda keto-amin tautomer yüzdeleri sırası, %23, %88, %62, %48 ve % 31 şeklindedir.

Molekül 6' nın saf çözücü ortamında DMSO ve CHCl₃ çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %35 ve % 6' dır. EtOH, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %54, % 99, %79, %9 ve %35' tir.

Molekül 7' nin saf çözücü ortamında DMSO, EtOH, CHCl₃ çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %80, %99, %64, % 86 ve% 25' dir.

Molekül 8' in saf çözücü ortamında DMSO, EtOH, CHCl₃ çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %63, %2 ve %32' dir. Benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO,

EtOH, CHCl₃, çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %32, %64 ve %28' dir. Benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 9' un saf çözücü ortamında DMSO, EtOH, CHCl₃ çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %66, %8 ve %10' dur. Benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO, EtOH, CHCl₃, çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %60, %88 ve %72' dir. Benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 10' un saf çözücü ortamında DMSO ve CHCl₃ çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %61, %6' dır. EtOH, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO, CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %64, %58 ve %77' dir. EtOH ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 11' in saf çözücü ortamında DMSO çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi; %70' dir. EtOH, CHCl₃ benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO ve EtOH çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %50 ve %56' dır. CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 12' nin saf çözücü ortamında DMSO ve EtOH çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %35 ve %36' dır. CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO ve EtOH çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %60 ve %43' tür. CHCl₃, benzen ve sikloheksan ve çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 13' ün saf çözücü ortamında benzen çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi; %42' dir. DMSO, EtOH CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik DMSO, EtOH CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 14' ün saf çözücü ortamında CHCl₃, çözücüsünde keto-amin tautomer yüzdesi; %42' dir. DMSO, EtOH, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, CHCl₃ ve benzen

çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %50, %50 ve %57' dir. DMSO ve sikloheksan ve çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır

Molekül 15' in saf çözücü ortamında DMSO, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %57, %43 ve %49' dur. EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %60 ve %51' dir. DMSO EtOH, ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 16' nın saf çözücü ortamında DMSO, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %82, %59 ve %49' dur. EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %60 ve %51' dir. DMSO EtOH, ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Çizelge 6.1 ve 6.2 incelendiğinde, saf çözücü ortamında keto-amin tautomeri DMSO' da dokuz molekülde, CHCl₃' te sekiz molekülde, EtOH ve benzende dört molekülde gözlemlendi. Sikloheksanda ise hiç keto-amin tautomeri gözlenmedi.

Bazik ortamda ise, keto-amin tautomeri CHCl₃' te dokuz molekülde, DMSO ve EtOH' da sekiz molekülde, benzende altı ve sikloheksanda ise dört molekülde keto-amin tautomeri gözlemlendi.

Molekül 1-16 için çalışılan bütün çözücülerdeki (DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan) 400 nm üzerinde ve altında elde edilen kaymaların çözücü polaritesine bağlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada, moleküllerin bulunduğu tautomer formlara göre proton almaları veya vermelerinin ölçülen pK_a değerleri ile bir bağ kurulamayacağı sonucuna varılmıştır. Farklı çözücülerde değişen polaritelere bağlı olarak moleküllerin tautomer oranlarında paralellik gözlenmemiştir [99]. Aynı şekilde pK_a çalışmasında da bu duruma rastlanmıştır. Değişen pH, H₋ ve H_o değerlerinde tautomer oranları da farklı olmuştur, bu durum proton alma ve verme merkezlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Önerilen proton alma ve verme mekanizmaları da bu durumu açıklamaktadır.

Yapılan bu çalışmaların teorik olarak incelenmesi planlanmaktadır. Yapılacak teorik hesaplamalarla, gerek tautomer oranlarının, gerekse pKa hesaplamalarındaki proton alma-verme merkezleri ile proton alma-verme mekanizmalarının daha ayrıntılı açıklanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. PFEIFFER et al, *Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe*, Ann. Chem. **492**, 81-127(1932).
2. PATAI, S., *Chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, Wiley, New York (1970).
3. ARCHER, R.A., *Coord. Chem. Rev.*, **128**, 49 (1993).
4. KALIYAPPAN, T., ve KANNAN, P., *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 343 (2000)
5. ZIESEL, R., *Coord. Chem. Rev.* **195**, 216–217 (1993).
6. THRONBACK, J.R., WILKINSON, G., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 110 (1978).
7. HENDAWY, A.M.EL., ALKUBAISI, A.H., *Polyhedron*, **12**, 2343 (1993).
8. CAMERON, P.A., GIBSON, V.C., REDSHAW, C., SEGAL, J.A., BRUCE, M.D., WHITE, A.J.P. ve WILLIAMS, D.J., *Chem. Comm.*, 1883. (1999)
9. CAMERON, P.A., GIBSON, V.C., IRVINE, D.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2141 (2000).
10. HORMNIRUN, P., E.L., MARSHALL, V.C., GIBSON, A.J.P., WHITE ve WILLIAMS, D.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2688 (2004).
11. MUNOZ-HERNANDEZ, M.A., MCKEE, M.L., KEIZER, T.S., YEARWOOD, B.C., ATWOOD, D.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 410 (2002)
12. BLOWER, P.J., *Transi Met. Chem.*, **23**, 109 (1998)
13. ANDERSON, O.P., COUR, A.L., FINDEISEN, M., HENNIG, L., SIMONSEN, O., TAYLOR, L. ve TOFTLUND, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 111 (1997)
14. UHLENBROCK, S., WEGNER, R., ve KREBS, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3731 (1996)
15. SHORI, N., GARG, B.S., DUTTY, Y. ve SINGH, R.P., *Indian J. of Chem.*, **9**, 1661-1664 (1971)
16. BERA, C.R., CHATTOPADHYAY, S. ve SENGUPTA, G.P., *J. Indian Chem. Soc.*, **LVI**, 416-418 (1979).

17. CAPITÀN-VALLVEY, L.F., SALINAS, F., JIMÉZ ET L. CUADROS, C., *Étude des bases de Schiff dérivés de la salicylaldehyde et de la 2-aminopyridine. Propriétés et capacité de complexation*, Can. J. Chem., **60**, 1706 (1982)
18. MASOUD, M.S. ve EIZAWAWY, F.M., Indian J. of Chem., **23 A**, 149-151 (1984)
19. GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E. ve GÜRKAN, P., Analyst, **112**, 1057 (1987).
20. ISABEL, M., PLAZA DEL PINO ve JOSE M. SANCHEZ-RUIJL, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **II.**, 573-579 (1993).
21. BROWN, H.C., DANIEL, O.H.Mc. ve HAFLINGER, O., *Determination of organic structure by physical methods*, Academic Press, New York, (1985)
22. CHILTON, X. ve STENLAKE, J.B., J. Pharm. Pharmacol., **14**, 367 (1962).
23. FREY, P. A., KOKESH, F. O., WESTHEIMER, F. H., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 7266 ve 7270, (1971).
24. ÖĞRETİR, C., DEMİRAYAK, Ş., *Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerin İncelenmesi*, TBAG-578 Nolu Proje, 1985.
25. ÖĞRETİR, C., *Değişik Pirolo[3,4-d]Piridazin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bulunması ve Değerlendirilmesi*, Doçentlik Tezi, E.D.M.M.A., 1979.
26. HÖKELEK, T., AKDURAN, N., YILDIZ, M. ve KILIÇ, Z., Anal. Sci., **16**, 553-554 (2000).
27. SALMAN, S.R., SHAWKAT, S.H., AL-OBAİDİ, G.M., Can. J. Anal. Sci. Spectros. **35 (2)**, 25-27 (1990)
28. RAZAKANTOANINA V., PHUNG, N.K.P., JAUREGUIBERRY, G., Parasitol. Res. **86**, 665 (2000).
29. ROYER, R.E., DECK, L.M., JAGT, T.J.V., MARTINEZ, F.J., MILLS, R.G., YOUNG, S.A. ve JAGT, D.L.V., J. Med. Chem. **38**, 2427 (1995).

30. FLACK, M.R., PYLE, R.G., MULLEN, N.M., . LORENZO, B, WU, Y.W. KNAZEK, R.A., NUSULE, B.C. ve REIDENBERG, M.M. J. Clin. Endocrinol. Metab. **76**, 1019 (1993).
31. BAUMGRASS, R., WEIWAD, M., EDMANN, F., J. Biol. Chem. **276** 47914 (2001)
32. QUINTANA, P.J.E., PEYSTER, de A., KLATZKE, S., ve PARK, H.J. Toxicol. Lett. **117**, (2000).
33. WOJCIECHOWSKI, G., PRZYBYLSKI, P., SCHILF, W. KAMIEN'SKI, B. ve BRZEZINSKI, B. J. Molecular Structure **649**, 197–205 (2003).
34. INABE, T., GAUTIER-LUNEAU, L., HOSHINO, N., OKANIWA, K., OKAMOTO, H., MITANI, T., NAGASHIMA, U. ve MARUYAMA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **64**, 801 (1991).
35. INABE, T., LUNEAU, I., T., MITANI, MARUYAMA, Y. ve TAKEDA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **67**, 612 (1994).
36. INABE, T., HOSHINO, N., T., MITANI, ve MARUYAMA, Y. , Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, 2245 (1989).
37. EXELBY, R., GRINTER ve R., Chem. Rew., 65(2), 247 (1965)
38. PIERONI, O., FISSI, A., POPOVA, G., *Photochromic polypeptides*, Prog. Polymer. Sci., **23**, 81-123 (1998)
39. G.H. Brown, *Photochromism*, John Wiley & Sons Inc., (1971)
40. HIGELIN, D.ve SIXL, H., Chem. Phys., **77**, 391 (1983).
41. HADJODIS, E., Mol. Engng, **5**, 301 (1995).
42. DZIEMBOWZKA, T., Pol. J. Chem., **72**, 193 (1998).
43. CALLIGARIS, M. ve RANDACCIO, L., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, **2**, 715-738 (1987)
44. INABE, T. New J. Chem., **15**, 129-136 (1991).
45. INABE, T.; OKANIWA, K.; OKAMOTO, H.; MITANI, T.; MARUYAMA, Y., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **216**, 229-234 (1992).
46. HOSHINO, N., INABE, T., T., MITANI ve MARUYAMA, Y. , Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, 4207 (1988).
47. GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., KÖSEOĞLU, F. ve CANEL, E., Anal. Chim. Acta, **282**, 489 (1993).

48. DUDEK, G. O. ve DUDEK, E. P., J. Am. Chem. Soc., **88**, 2407 (1966).
49. DUDEK, G. O., DUDEK, E. P., Chem. Commun., 464 (1965).
50. M.D. COHEN, G.M.J. SCHMIDT, S. FLAVIAN, J. Chem. Soc. (1964) 2041-2051
51. NAKAGAKI, R., KOBAYASHI, T., NAKAMURA, J. ve NAGAKURA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 1909 (1977).
52. SIEPAK, J., Polish J. Chem., **59**, 651 (1985).
53. AL-ALLAF, T.A.K. ve SHEET, A.Z.M., Polyhedron, **14**, 239. (1995).
54. PARASHAR, R.K., SHARMA, R.C., KUMAR, A. ve MOHAN, G., Inorg. Chim. Acta, **151**, 201 (1988).
55. KATRITZKY, A.R., ve POZHARSKI, A.F., *References at foot of pages are to corresponding sections in "Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2nd Edition, Pergamon/Elsevier (2000).
56. FESSENDEN Ralph J., FESSENDEN Joan S, *Organic Chemistry*, 610. (1990)
57. [http:// www.chem.uic.edu/wardrop/teaching/chem234/files/1](http://www.chem.uic.edu/wardrop/teaching/chem234/files/1)
58. TUNALI N.K. ve ÖZKAR S., *Anorganik Kimya*, Gazi Üniv. Yay., (1993)
59. SARIKAYA Y., *Fizikokimya*, Gazi Üniv., Yay., (1997)
60. SKOOG, A.D., WEST, M.D., HOLLER, J.F., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Seventh edition, Saunders College Publishing, (1991)
61. ALBERT, A., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, Ed. Katritzky, R. A., 1, 2-107, London, 1963.
62. HAMMETT, L. P. and DEYRUP, A. J., J., Amer. Chem., **54**, 2721, 4239, (1923 ve 1934).
63. ROCHESTER, C. H., *Acidity Function*, Academic, Press, London, (1970).
64. BOWDEN, K., COCKERILL, A. F., J., Chem. Soc., (B), 173, (1970)
65. STEVART, R., O'DONNELL, J., J., Amer. Chem. Soc., **84**, 493 (1962).
66. BOWDEN, K., Chem. Rev., **66**, 199 (1966).
67. SCHWARZENBACH, G., SULZBERGER, R., Helv. Chim. Acta, **27**, 348 (1944).
68. YATES, K., STEVENS, J. B., CANAD. J., Chem, **43**, 529 (1965).

69. YATES, K., CLELLAND, R. A., Mc., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 2686 (1967).
70. BOWDEN, K., Chem. Rev., **66**, 2 (1966).
71. ALBERT, A., SERJEANT, *The Determination of Ionization Constants*, Chapman and Hall Ltd., London, (1971).
72. JOHNSON, C.D., KATRIZKY, A.R., RIDGEWELL, B.J., SHAKIR, N., WHITE, A.M., *Tetrahedron*, **21**, 1055 (1965).
73. DENO, N. C., VARUZELSKI, J. J., SCHRIESHEIM, A., J., Amer. Chem. Soc., **77**, 3044 (1955).
74. HINMAN, R. L., LANG, L., J., Amer. Chem. Soc., **86**, 3796, (1964)
75. SHAPIRO, S. A., JOHNSON, C. D., KATRIZKY, R. A., J., Amer. Chem. Soc., **91**, 6654(85) (1969).
76. ERDİK, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara (1993)
77. GÜNDÜZ, T., *İnstrümental Analiz*, Gazi Üniv. Yay., Ankara (2002).
78. ÖZCAN, E. ve DÖLEN, E., *Anorganik Kimya Laboratuvarı*, I.Cilt, İstanbul, 1976.
79. McMURRY, J., *Organic Chemistry* (1988)
80. KATRITZKY, A.R., KARELSON, M. Ve HARRIS, P.A., *Heterocyclic and References cited therein*, **32**, 329 (1989)
81. KATRITZKY, A.R., ve AMBER, A.P., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, (KATRITZKY, A.R., Ed.), Academic Press, New York, (1963)
82. ELGUERO, J., MERZIN, C., KATRITZKY, A.R. ve LINDA, P., *The Tautomerism of Heterocycles*, Supp. 1. Adv. Heterocyclic Chem., Academic Press, London (1976).
83. SIMCHEN, G., *Chem. Ben.*, **103**, 398 (1978).
84. YILDIZ, M., KILIÇ, Z., HÖKELEK, T., *J. Mol. Struct.* **441**, 1-10 (1998)
85. GAVRANIC, M., KAITNER, B., MESTROVIC, E., *J. Chem. Crystallogr.*, **26**, 23-28 (1996)
86. CALLIGARIS, M., NARDIN, G., RANDACCIO, L., *Coord. Chem. Rev.* **7**, 385 (1972)
87. WALSH, C.T., ORME-JOHNSON, *Biochemistry*, **26**, 4901 (1987)

88. COSTAMAGNA, J., VARGAS, J., LATORRE, R., ALVARADO, A., MENA, G., *Coord. Chem. Rev.*, **67**, 119 (1992)
89. LEDBETTER, J.W., *Resonance raman spectra of the tautomers of pyridoxal and salicylaldehyde Schiff bases*, *J. Phys. Chem.* **86**, 2449-2451 (1982)
90. FREEDMAN, H.H., *J. American Chemical Society*, **83**, 2900-2905 (1961)
91. SALMAN, S.R., FORRONT, R.D., LINDON, J.C., *Studies of tautomerism in 2-hydroxynaphthaldehyde schiff bases by multinuclear magnetic resonance*, *Spectroscopy letters*, **24(9)**, 1071-1078. (1991).
92. KÖSEOĞLU, F., GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., ATAKOL, O., *Potentiometric investigations of intramolecular nine and ten-membered ring hydrogen bonds observed in schiff bases*, *Anal. Chim. Acta*, **249**, 427-431 (1991)
93. GARNOVSKII, A.D., NIVOROZHKIN, A.L., MINKIN, V.I., *Coordination Chemistry Reviews*, **126**, 1-69 (1993)
94. GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., ATAKOL, O., KÖSEOĞLU, F., *Analytica Chimica Acta*, **249**, 427-431 (1991)
95. GALIĆ, N., CIMERMAN, Z., TOMIŠIĆ, V., *Tautomeric and protonation equilibria of Schiff bases of salicylaldehyde with aminopyridines*, *Analytica Chimica Acta* **343** 135-143 (1997)
96. KÖSEOĞLU, F., KILIÇ, E., UYSAL, D., *Protonation constants of some substituted 2-hydroxy-1-naphthalideneanilines in dioxan-water mixtures*, *Talanta*, **42**, 1875-1882 (1995)
97. NAZIR, H., YILDIZ, M., YILMAZ, H., TAHİR, M.N., ÜLKÜ, D., *J. Molecular Structure*, **524**, 241-250 (2000).
98. YILDIZ, M., *Synthesis and spectroscopic studies of some new polyether ligands of the Schiff base type*, *Spectroscopy Letters*, **37**, 367-381 (2004).