

BAZI MONOAZO TÜREVLERİNİN PROTON-VERME DAVRANIŞLARI ÜZERİNDE TEORİK BİR İNCELEME

Cemil ÖĞRETİR¹, Hüseyin BERBER²

ÖZET : Beş monoazo bileşiğinin asitlik sabitleri, pK_a , yarı-empirik PM3 yöntemiyle hesaplanmış ve elde edilen asitlik sabitleri ile deneysel olarak elde edilmiş olanlar arasındaki uyum araştırılmıştır. Uyumun en iyi olduğu durumlar seçilerek proton-verme merkezleri ve mekanizmaları saptanmaya çalışılmıştır. Bulunan asitlik sabitleri kullanılarak keto-enol tautomerik denge sabitleri teorik olarak, K_T dengeleri, hesaplanmış ve incelenen tüm monoazo bileşikler için enol formlarının daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Birinci proton-verme iki hidroksil grubu içeren aromatik halkanın para-konumundaki protonunu vermesi, ikinci proton-verme ise aromatik halkanın orto-konumundaki fenolik hidroksil grubundan olmaktadır. Ancak diğer halkada orto konumunda hidroksil grubu içeren iki molekülün farklı mekanizma ile proton verdiği gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Proton-verme, yarı-empirik hesaplamalar, PM3 metodu.

A THEORETICAL STUDY ON PROTON-LOSS BEHAVIOR OF SOME MONOAZO DERIVATIVES

ABSTRACT : The deprotonation acidity constants, (pK_a) of five monoazo derivatives were calculated by using the semi-empirical PM3 method and the obtained pK_a values were compared with the experimental ones. Taking into account of the best fit results, the deprotonation centers and deprotonation patterns were determined. Using the calculated acidity constants the equilibrium constants, for keto-enol tautomerism K_T , were calculated. The evaluation of the tautomeric equilibrium constant values revealed that the enol forms are more stable. It was observed that both deprotonation takes place on the aromatic ring which has two phenolic hydroxy groups. With the exception two molecules which deprotonates at phenolic hydroxy group located at ortho position of the other aromatic ring. The first deprotonation for all seems to take place at the para positioned phenolic hydroxyl group.

KEYWORDS: Proton-donor, semi-empirical calculation, PM3 method.

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, , Meşelik Kampüsü 26040 ESKİŞEHİR. ²Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Yunussemre Kampüsü, 26470 ESKİŞEHİR.

I. GİRİŞ

Azo bileşikleri en geniş boya grubunu oluşturur [1]. Azo polimerleri çeşitli fotonik uygulamalarda kullanımlarından dolayı çok dikkat çekmektedir [2]. Son zamanlarda, pek çok çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik bellek ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [3]. Azo bileşiklerinden boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak da yararlanır [4, 5]. Bu bileşikler mekanistik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır [6, 7].

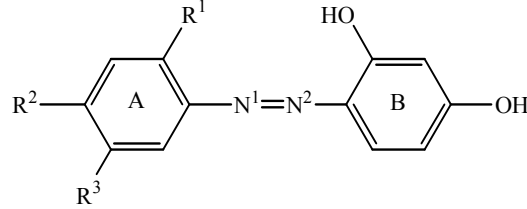
Aromatik azo birimlerini içeren polimerlerin tasarlanması ve sentezi birkaç araştırma alanında önemli derecede ilgi çekmektedir [7, 8]. Büyük konjugasyon gösteren azobenzen grupları etkili doğrusal olmayan optik (NLO) kromoforlar olarak davranabilir. NLO azo polimerlerinin bir türü son on yılda keşfedilmiştir [7, 9, 10]. Heterosiklik temelli azo boyalar, sadece poliester tekstiller için boya olarak kullanımındaki öneminden değil, aynı zamanda onlardan fotodinamik terapi, lazerler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi tekstil dışındaki uygulamalarda yararlanması bakımından da önemlidir [11, 12].

Azo boyar maddeleri tıp alanında da önemli kullanımları bulunmaktadır. Tıpta kullanımı olan iki önemli azo boyarmaddesi Congo Red ve Evans Blue'dır. Evans Blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici yardımcı madde olarak kullanılır. Congo Red karaciğer ve böbrekteki amiloid büyüklükleri saptamak için kullanılmaktadır [13].

Asidik boya yapımında kullanılan azo bileşikleri maddelerin reaktif merkezlerinin ve mekanizmalarının belirlenmesi boyama haslığı ve kararlılığı açısından çok önemlidir. Ayrıca diğer alanlarda kullanımlarında proton alma ve verme merkezlerinin ve mekanizmalarının bilinmesi bu tür maddeleri tanımak açısından çok önemlidir. Bu amaçla, azo boyar moleküllerin UV-görünür bölge spektrumlarından bulunan proton-verme asitlik sabitleri saptanmış olan 5 Schiff bazın asitlik denge sabitleri, K_a , hesaplanmış ve deneysel veriler ile PM3 yarı-empirik yöntemi kullanılarak hesaplanan K_a değeri arasındaki olası korelasyonları araştırılmıştır.

K_a hesaplamalarında kullanılan moleküller (Çizelge 1) literatürdeki sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenmiş [1, 14-19], yapıları aydınlatılmıştır [20]. Başka bir çalışmada bu moleküllerin deneysel K_a değerleri saptanmıştır [21].

Çizelge 1. İncelenen monoazo bileşikleri.



Molekül No	IUPAC İsmi	R ¹	R ²	R ³
1	4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol	H	H	H
2	4-[(2,4-dihidroksifenil)diazenil]benzen-sülfonik asit	H	SO ₃ H	H
3	4-[(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol	OH	H	H
4	4-[(2,4-dihidroksifenil)diazenil]-4-hidroksibenzen-sülfonik asit	OH	H	SO ₃ H
5	4-[(2-klorofenil)diazenil]benzen-1,3-diol	Cl	H	H

II. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Teorik hesaplamada MOPAC 7.0 paket programında [22] Restricted Hartree-Fock seviyesinde PM3 yarı-empirik SCF-MO yöntemleri kullanılarak su fazı (dielektrik sabiti, $\epsilon=78.4$) hesaplamaları yapıldı. Yarı-empirik yöntemler arasında aromatik moleküllerin davranışların yapı-etki ilişkilerini incelemelerinde yaygın olarak PM3 yöntemi kullanılmaktadır. Hesaplamalarda Intel Pentium Pro. 400 MHz kişisel bilgisayar kullanıldı. Atom başına yüzey bölümleri van der Waals yarı çapı için oldukça doğru sonuçlar veren COSMO (Conductorlike Screening Model) [23] kullanıldı. Hesaplamalar sonunda bütün moleküllerin E. F. (eigenvector following) metodunda optimizasyonları yapıldı ve gradient normları 0,1-0,8 arasında bulundu. Başlangıç geometrileri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) moleküler mekanik programla minimize edilerek yapıldı [24]. Bütün moleküllerin mutlak entropileri (ΔS) belli derecelerdeki titreşim

frekanslarının analizi (thermo) yöntemiyle hesaplandı. Serbest enerji değerleri hesaplanmış entalpiler ve entropiler kullanılarak elde edilmiştir (Çizelge 2).

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

III.1. Tautomerizim;

Çalışılan 5 Schiff bazın deneysel ve teorik olarak asitlik denge sabitlerinin hesaplanmasından önce moleküllerin kararlı formunun belirlenmesi gerekmektedir. Daha önceden yapılan deneysel bir çalışmada 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda, dimetil sülfoksit, etil alkol kloform, sikloheksan ve benzen çözücülerinde tautomerik dengelerin kararlı formları saptanmış ve bu 5 Schiff bazın enol formlarının daha kararlı olduğu belirtilmiştir [21]. Tautomerik denge sabiti K_T , teorik olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

Denge için denklem (1) esas alınır.



Bu eşitlikteki E enol, K ise keto formunu ifade etmektedir. Denklem (1)'den aşağıdaki denklemler türetilebilir.

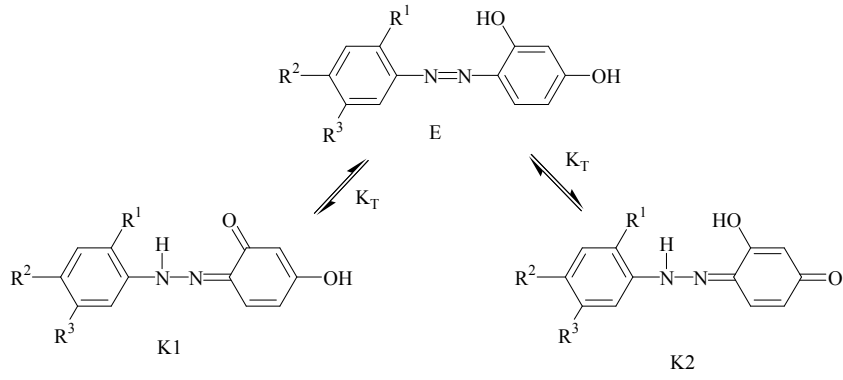
$$\delta\Delta G_f = \Delta G_{f(K)} - \Delta G_{f(E)} \quad (2)$$

$$K_T = e^{(-\delta\Delta G_f/RT)} \quad (3)$$

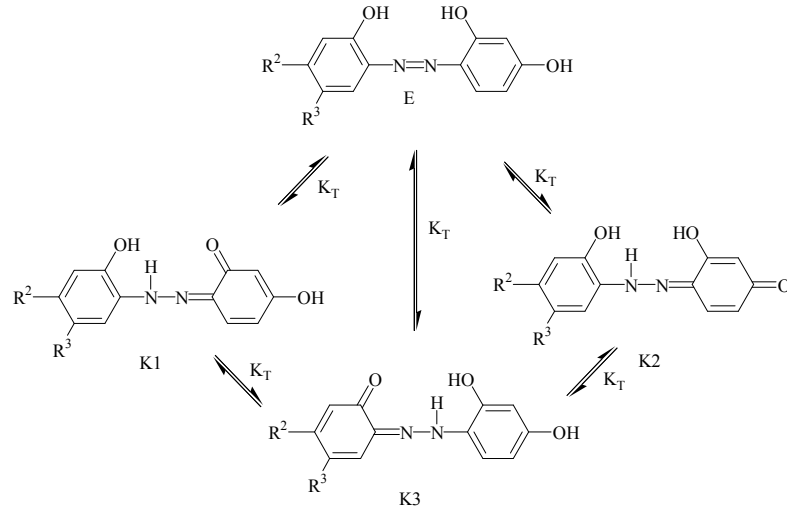
$$pK_T = -\log K_T \quad (4)$$

Böylece K_T ve pK_T değerleri denklem (3) ve (4)'den bulunabilir. Bu çalışmada hesaplanan K_T ve pK_T , değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Ayrıca moleküllerin olası tautomer formları Şema 1 ve 2'de verilmiştir.

Moleküllerin *keto-enol* tautomerik dengesinde, incelenen bütün monoazo bileşikleri için yapılan hesaplamalarda literatüre uygun olarak enol formlarının kararlı olduğu saptandı. Bu nedenle pK_a hesaplamaları enol formları kullanılarak yapıldı (Çizelge 3).



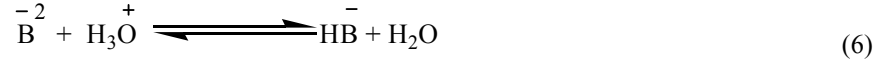
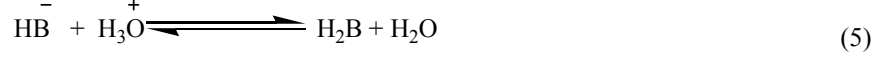
Şema 1. İncelenen moleküllerin olası tautomerik formları.



Şema 2. İncelenen 3 ve 4 molekülleri için olası tautomerik formlar.

III.2. Proton-Verme Merkezleri ve Mekanizmaları;

B^{-2} ve B^{-} , bazlarının proton-alma ve verme denge reaksiyonu için temel denklem (5) ve (6)'deki gibi yazılabilir [25-27].



Burada, HB^{-} ve B^{-2} birinci ve ikinci protonunu vermiş asit molekülüdür. Böylece asit-baz dengesi için denklem (7) ve (8) yazılabilir;

$$\delta\Delta G_{ol(H_2B)} = [\Delta G_{ol(HB^{-})} + \Delta G_{ol(H_3O^{+})}] - [\Delta G_{ol(H_2B)} + \Delta G_{ol(H_2O)}] \quad (\text{II. proton-alma}) \quad (7)$$

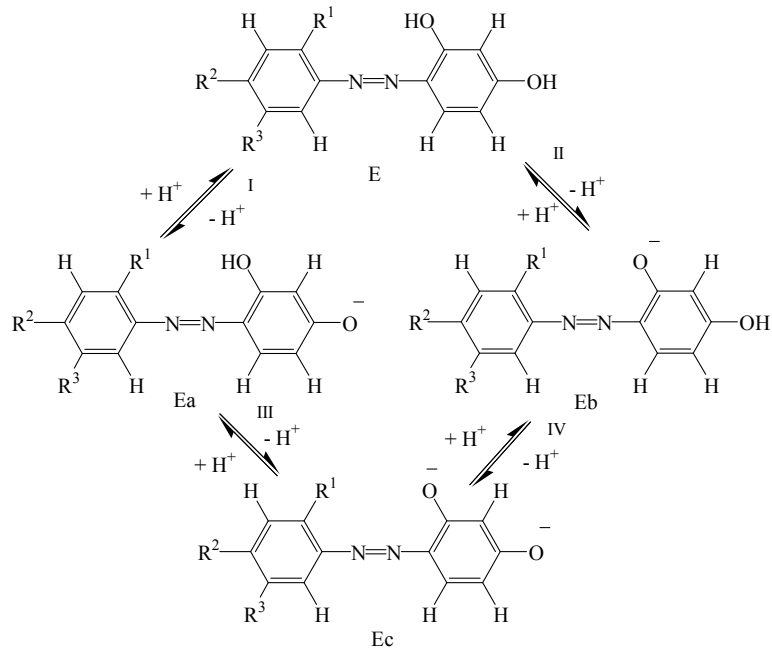
$$\delta\Delta G_{ol(HB^{-})} = [\Delta G_{ol(B^{-2})} + \Delta G_{ol(H_3O^{+})}] - [\Delta G_{ol(HB^{-})} + \Delta G_{ol(H_2O)}] \quad (\text{I. proton-alma}) \quad (8)$$

Asitlik sabitinin, pK_a , hesaplanması için $\Delta G_{ol} = \Delta H_{ol} - T\Delta S = -RT \ln K_a$, denkleminde, denklem (9) ve (10) türetilebilir;

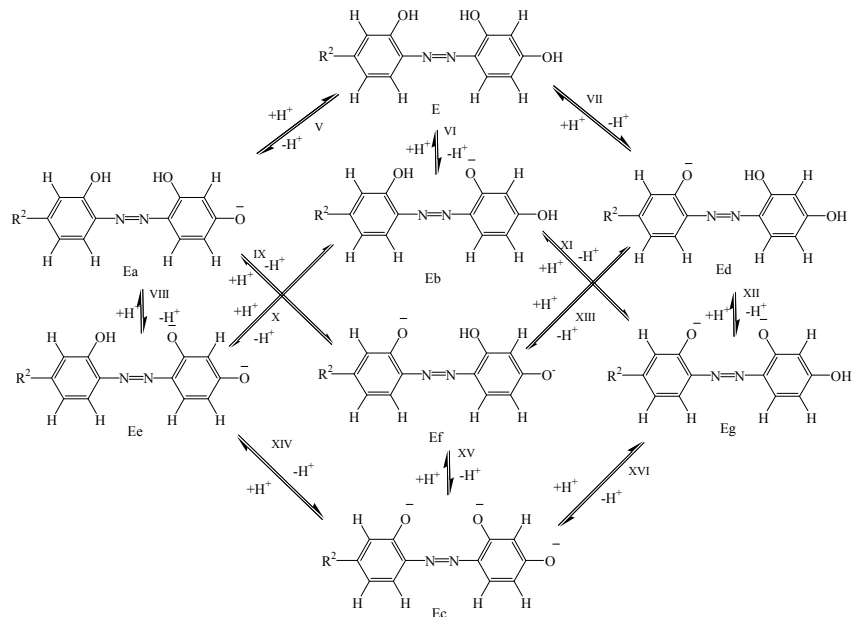
$$pK_{a(BH_2)} = \delta\Delta G_{ol(H_2B)} / (2,303RT) \quad (\text{I. proton-verme veya II. proton-alma}) \quad (9)$$

$$pK_{a(BH^{-})} = \delta\Delta G_{ol(HB^{-})} / (2,303RT) \quad (\text{II. proton-verme veya I. proton-alma}) \quad (10)$$

denklem (9) ve (10)'nun kullanılması ile elde edilen termodinamik büyüklükler Çizelge 2'de verilmiştir. Olası proton-alma ve verme mekanizmaları Şema 3'de ve elde edilen asitlik sabiti, pK_a , değerleri Çizelge 4 ve 5'de verilmiştir.



Şema 3. İncelenen monoazo türevlerinin olası proton-alma ve verme mekanizmaları.



Şema 4. 3. ve 4. Moleküllerin olası proton verme mekanizmaları.

Çizelge 2. Moleküllerin su fazında PM3 yöntemiyle hesaplanan proton-verme termodinamik parametreleri (T=298 K; ε=78.4).

Molekül	ΔH_{ol} (kcal mol ⁻¹)	ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_{ol}^a (kcal mol ⁻¹)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	η^b
H ₂ O	-61,90	44,99	-75,31	-12,32	4,06	-16,38
H ₃ O ⁺	60,51	46,00	46,80	-15,92	1,73	-17,65
1K1	-4,59	97,05	-33,51	-8,63	-1,51	-7,12
2K1	-151,81	114,50	-185,93	-8,78	-1,64	-7,14
3K1	-48,00	103,58	-78,87	-8,84	-1,48	-7,36
4K1	-197,29	122,88	-233,91	-9,08	-1,60	-7,48
5K1	-8,82	102,98	-39,50	-8,64	-1,60	-7,04
1K2	-1,59	98,04	-30,81	-7,68	0,05	-7,73
2K2	-148,73	113,84	-182,66	-7,76	-1,92	-5,84
3K2	-48,32	102,69	-78,92	-8,46	-1,52	-6,94
4K2	-193,16	118,19	-228,38	-8,89	-1,73	-7,16
5K2	-5,86	103,71	-36,76	-8,50	-1,65	-6,85
3K3	-46,38	105,15	-77,71	-8,85	-1,61	-7,24
4K3	-200,86	117,50	-235,88	-8,68	-1,56	-7,12
1E	-12,45	101,61	-42,73	-9,17	-0,85	-8,32
2E	-161,63	115,91	-196,17	-9,21	-0,88	-8,33
3E	-57,75	106,67	-89,52	-9,04	-1,02	-8,02
4E	-208,71	122,57	-245,24	-9,06	-1,05	-8,01
5E	-18,30	106,19	-49,94	-9,15	-0,95	-8,20
1Ea	-109,36	98,04	-138,58	-9,16	-0,48	-8,68
2Ea	-257,08	114,07	-291,08	-8,28	-1,19	-7,10
3Ea	-154,53	102,66	-185,13	-8,26	-0,82	-7,44
4Ea	-304,02	121,12	-340,11	-8,30	-1,17	-7,13
5Ea	-114,96	107,39	-146,96	-8,41	-0,65	-7,77
1Eb	-108,57	98,60	-137,96	-8,32	-0,76	-7,56
2Eb	-257,97	120,47	-293,87	-8,32	-1,13	-7,19
3Eb	-153,19	106,28	-184,86	-8,20	-0,79	-7,41
4Eb	-301,57	118,65	-336,93	-8,21	-1,16	-7,06
5Eb	-113,72	104,24	-144,79	-8,29	-0,77	-7,53
1Ec	-202,99	96,64	-231,79	-8,07	-0,44	-7,63
2Ec	-454,12	117,24	-489,06	-7,97	-0,81	-7,16
3Ec	-342,83	100,87	-372,89	-7,95	-0,01	-7,95
4Ec	-436,60	113,12	-470,31	-8,22	-3,45	-4,77
5Ec	-205,13	103,38	-235,94	-7,92	-0,68	-7,24
3Ed	-155,05	103,58	-185,92	-8,34	-0,50	-7,84
4Ed	-310,47	120,20	-346,29	-9,12	-1,35	-7,77
3Ee	-245,82	102,38	-276,33	-7,97	-0,45	-7,52
4Ee	-378,52	114,91	-412,77	-5,52	-1,08	-4,45
3Ef	-250,40	102,38	-281,02	-7,95	-0,48	-7,47
4Ef	-404,87	115,33	-439,23	-8,18	-0,98	-7,20
3Eg	-233,35	106,29	-265,02	-6,47	0,29	-6,76
4Eg	-407,36	117,15	-442,27	-8,27	-0,99	-7,28

$$^a\Delta G_{pol} = \Delta H_{ol} - T\Delta S, \quad ^b\eta = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (\eta = \text{Molekölün nükleofilliği})$$

Çizelge 3. Moleküllerin PM3 yöntemiyle hesaplanan serbest enerji ve tautomerik denge sabitleri.

Denge	$\delta\Delta G_{ol}^a$ (kcal mol ⁻¹)	K_{Tr}^b	pK_{Tr}^c
1E-1K1	9,22	1,73x10 ⁻⁰⁷	6,76
2E-2K1	10,23	3,12x10 ⁻⁰⁸	7,50
3E-3K1	10,65	1,53x10 ⁻⁰⁸	7,81
4E-4K1	11,33	4,87x10 ⁻⁰⁹	8,31
5E-5K1	10,44	2,21x10 ⁻⁰⁸	7,66
1E-1K2	11,92	1,82x10 ⁻⁰⁹	8,74
2E-2K2	13,51	1,23x10 ⁻¹⁰	9,91
3E-3K2	10,60	1,68x10 ⁻⁰⁸	7,77
4E-4K2	15,86	2,33x10 ⁻¹²	11,63
5E-5K2	13,18	2,16x10 ⁻¹⁰	9,67
3K1-3K3	1,16	1,40x10 ⁻¹	0,85
3K2-3K3	1,21	0,13x10 ⁻¹	0,89
4K1-4K3	-1,97	2,78x10 ¹	1,44
4K2-4K3	-7,50	3,17x10 ⁵	5,50

$$^a\delta\Delta G_{ol} = \Delta G_{ol(K)} - \Delta G_{ol(E)}, \quad ^bK_{Tr} = e^{(-\delta\Delta G_{ol}/RT)}, \quad ^cpK_{Tr} = -\log K_{Tr}$$

İncelenen moleküller (Çizelge 1) yapılan deneysel çalışmalarda yüksek bazik ortamda moleküllerden proton kopartılmıştır [21]. Moleküllerin proton-vermesi pK_a yönünden değerlendirilmiştir. Bunun için proton-alma asitlik sabitleri denklem (5-10) kullanılarak hesaplanmış ve moleküller için teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılarak proton-verme mekanizmaları önerildi.

Birinci proton-verme olayı için, I. yol dikkate alındığında deneysel veriler ile teorik olarak hesaplanan değerler arasında iyi bir korelasyon olduğu görülmektedir (Şekil 1 ve 3). B, aromatik halkasının *orto*-konumdaki –OH sübstitüentinin ikinci azotun ortaklaşmamış elektronları ile hidrojen bağı yapma olasılığı nedeniyle *para*-konumdaki fenolik –OH'den daha kolay proton koparıldığı görülmektedir. Ancak, **5E** molekülün korelasyon göstermeyip saptığı, protonunu diğer moleküllere göre daha kolay verdiği görülmektedir (Şekil 1a). Nükleofilleğe karşı pK_a , grafiğinde ise **1E**, **2E** ve **5E** ile **3E**, **4E** ve **5E** moleküllerin iki ayrı grup halinde korelasyon vermektedir.

II. yoldan moleküllerin iyi korelasyon olmadıkları görülmektedir. Çizilen grafik sonuçlarında korelasyon bulunamaması bu düşüncüyü desteklemektedir (Şekil 1b

ve 3b). Aynı sonuç nükleofillığe karşı deneysel ve hesaplanan pK_a korelasyon grafiklerinde de görülmektedir (Şekil 3 ve 4).

Çizelge 4. İncelenen moleküllerin PM3 yöntemiyle hesaplanan termodinamik parametrelerin kullanımı ile elde edilen birinci proton-verme (ikinci proton-alma) asitlik sabiti pK_a değerleri.

Proton alma Dengesi	$\delta\Delta G_{ol(BH_2)}^a$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(ol)(BH_2)}^b$	$pK_{a(deneysel)}^c$
1Ea-1E	26,26	19,26	3,23
2Ea-2E	27,20	19,94	6,38
3Ea-3E	26,51	19,43	4,69
4Ea-4E	27,24	19,96	7,26
5Ea-5E	25,09	18,39	6,27
1Eb-1E	26,88	19,70	3,23
2Eb-2E	24,41	17,89	6,38
3Eb-3E	26,77	19,62	4,69
4Eb-4E	30,42	22,30	7,26
5Eb-5E	27,27	19,99	6,27
3Ed-3E	25,71	18,85	4,69
4Ed-4E	21,06	15,43	7,26

$$^a\delta\Delta G_{ol(H_2B)} = [\Delta G_{ol(HB^-)} + \Delta G_{ol(H_3O^+)}] - [\Delta G_{ol(H_2B)} + \Delta G_{ol(H_2O)}], \quad ^b pK_{a(ol)(H_2B)} = \delta\Delta G_{ol(H_2B)} / (2,303RT),$$

^cDeneysel asitlik sabitleri kaynak [21]'den alınmıştır.

İkinci proton-verme olayında B, aromatik halkasının *para*-konumundaki birinci protonunu vermiş olan moleküller, *orto*-konumundaki fenolik protonunu verdiği gözlenmiştir. İkinci protonun koparılmasında öncelikle hidrojen bağı yapmış protonun hidrojen bağının kırılması gerekir, hidrojen bağının kuvveti ölçüsünde moleküllerin pK_a 'sını arttırmaktadır, Çizelge 4'de teorik ve deneysel sonuçlar desteklemektedir. A, aromatik halkasındaki elektron çekici sübstitüentlerin olması, örneğin **5Ea** molekülündeki -Cl sübstitüenti ve **2Ea** ve **4Ea** moleküllerde -SO₃H sübstitüenti, ki bu ortamda tuzu halindedir, hidrojen bağının enerjisini arttırmaktadır.

Bu beş Schiff bazı moleküllerinin farklı proton verme merkezleri ve farklı sübstitüentlerin olması grup halinde korelasyonu zorlaştırmaktadır. Bu yüzden molekül **2E-4E**'in bir grup ve molekül **1E, 4E ve 5E**'nin bir grup oluşturduğu ve

korelasyonlarının iyi olduğu görülmektedir (Şekil 2a). Aynı sonuç nükleofillığe karşı deneysel ve hesaplanan pK_a korelasyon grafikleri de desteklemektedir (Şekil 5a ve 6a). Ancak (III. yol), (η) karşı $pK_{a(ol)HB^-}$ grafiğinde molekül **4E**, korelasyondan sapmaktadır (Şekil 5a ve 6a).

Sonuç olarak birinci proton-verme çoğunlukla B, aromatik halkanın *para*-konumundan (I. yol), ikinci proton-verme B, aromatik halkanın *orto*-konumundaki –OH süstitüentinden (III. yol) verdiği düşünülmektedir. Ancak molekül **3E** ve **4E**'nin A aromatik halkasında *orto*-konumunda –OH süstitüentinin olması buradan da proton verebilmesi ihtimali ile yapılan hesaplamalar sonucunda ilk protonu A aromatik halkasında *orto*-konumundaki fenolik hidroksil grubundan verdiği gözlenmiştir. Aynı zamanda az da olsa B, aromatik halkasının *para*-konumundaki –OH süstitüentinden, ikinci protonunu ise çoğunlukla yine B, aromatik halkasının *para*-konumundaki ve daha az *orto*-konumundaki –OH süstitüentindeki protonunu verdiği düşünülmektedir. Bu sonuç molekül **3E** ve **4E**'nin korelasyondan saptırmaktadır.

Molekül **3E** ve **4E**'nin üç proton verme merkezi olduğundan, bu iki molekülün teorik olarak olası proton verme yolları ve mekanizmaları ayrıca inceledi (Şema 4). Deneysel pK_a çalışmasında kullanılan baz, **3E** ve **4E** moleküllerin, birinci ve ikinci protonunu kopardıktan sonra oluşan ara üründen bir üçüncü protonu koparması için bazın pK_a 'sı çok küçük olması gerektiği açıkça görülmektedir. Bu moleküllerle yapılan deneysel çalışmada da moleküllerden üçüncü proton kopartılamamıştır [21]. Bu moleküllerin birinci ve ikinci, proton-verme teorik ve deneysel korelasyon ve mekanizmaları yukarıda incelenmiştir. Ancak burada üçüncü proton-verme merkezi göz önüne alınarak proton-verme mekanizması üzerinde teorik yorumlar yapıldı. Bu moleküllerden öncelikle molekül **3E**'yi incelediğimizde, birinci proton vermede V. yol ve VI. yol'un pK_a ve $\delta\Delta G_{ol}$ değerleri (Çizelge 5), birbirine yakın ve biraz düşük olmak üzere VII. yolu olduğu görülmektedir. Oluşan ara ürünlerden yüzdesi yüksek **3Ed** ve daha az **3Ea** ve **3Eb** molekülleri oluştuğu görülmektedir. Oluşan ara ürün **3Ed** molekülünün ikinci protonu, iki yoldan verebileceği bunlardan çoğunlukla XIII. yolundan proton vererek **3Ef** molekülünü ve daha az XII. yolundan **3Eg** molekülünü oluşturmakta ve **3Ee** molekülünün ise çok az oluştuğu hesaplanmıştır. Üçüncü proton-verme ise, oluşan ara ürünler, **3Ef** ve **3Eg**

moleküllerinin pK_a 'sı (XVI. yolun) daha düşük olduğundan çoğunlukla bu yoldan proton vererek **3Ec** molekülünü oluşturmaktadır.

Molekül **3E**'nin proton-verme mekanizması birinci proton verme VII. yoldan, ikinci proton-verme XIII. yoldan ve XII. yoldan, üçüncü proton-verme ise daha fazla XVI. yolunu ve XV. yolunu izlediğini söyleyebiliriz (Şema 4, Çizelge 4 ve 5). Bu sonuç **3E** molekülün korelasyondan sapması A aromatik halkasından da proton verdiğini doğrulamaktadır.

Molekül **4E**'yi incelediğimizde birinci proton-verme mekanizması, daha fazla VII. yolundan, daha az V. yolundan ve en az VI. yolundan proton vererek **4Ea**, **4Eb** ve **4Ed** moleküllerini oluşturduğu, **4Eb** molekülünün çok az oluşabileceği görülmektedir. İkinci proton-verme, **4Ed** molekülünden protonunu vererek **4Eg** ve **4Ef** molekülünü oluşturan XII. ve XIII yollarının, XII. yolun pK_a sı biraz daha düşük olması bu yolun daha olanaklı olmasını sağlamaktadır. Ara ürün **4Ea** molekülünün IX. yolundan proton verdiği, VIII. yolundan ise pK_a 'nın büyük olmasından dolayı proton veremeyeceği görülmektedir. Üçüncü proton verme mekanizması ise en düşük pK_a , XIII. yoluna aittir fakat ara ürün **4Ee** çok az yada hiç oluşmayacağı, derişimi en yüksek **4Eg** molekülünden XVI. yolla, derişimi daha az XVI. yolla proton vererek **4Ec** molekülünü oluşturduğu görülmektedir (Şema 4, Çizelge 4, 5).

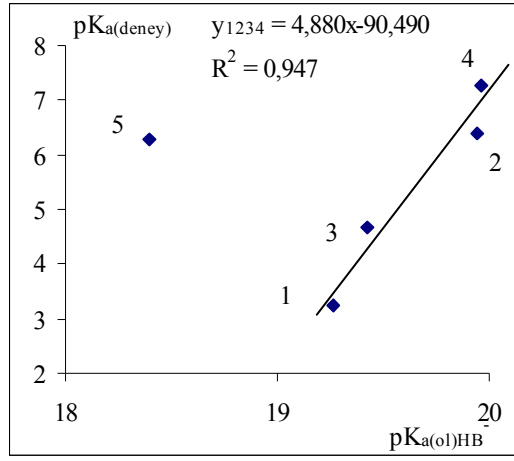
Genel olarak molekül **4E**'nin proton-verme mekanizması, birinci proton-verme VII. yolundan, ikinci proton verme XIII. yolundan, oluşan ara ürün, XV. yoldan, üçüncü protonunu vererek **4Ec** molekülünü oluşturmaktadır (Şema 4, Çizelge 4, 5). Bu mekanizma **4E** molekülünün korelasyondan sapmasını doğrulamaktadır.

Çizelge 5. İncelenen moleküllerin PM3 yöntemiyle hesaplanan termodinamik parametreler ve termodinamik parametreler kullanımı ile elde edilen ikinci proton-verme (birinci proton-alma) ve 3 ve 4 moleküllerin üçüncü proton-verme asitlik sabiti pK_a değerleri.

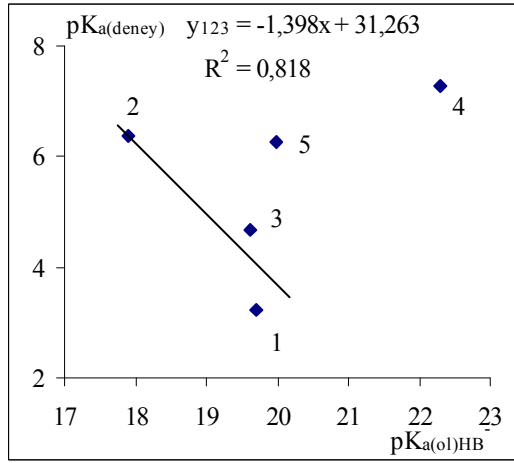
Proton alma Dengesi	$\delta\Delta G_{ol(BH^-)}$ ^a (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(ol)(BH^-)}$ ^b	$pK_{a(deneysel)}$ ^c
1Ec-1Ea	35,51	26,03	1,79
2Ec-2Ea	-75,87	-55,61	16,52
3Ec-3Ea	-65,65	-48,12	11369
4Ec-4Ea	-8,08	-5,92	31,89
5Ec-5Ea	33,13	24,28	15,49
1Ec-1Eb	28,28	20,73	1,74
2Ec-2Eb	-73,08	-53,56	16,52
3Ec-3Eb	-65,91	-48,31	11,69
4Ec-4Eb	-11,27	-8,26	31,89
5Ec-5Eb	30,96	22,69	15,49
3Ee-3Ea	30,91	22,66	11,69
3Ef-3Ea	26,22	19,22	11,69
3Ee-3Eb	30,65	22,46	11,69
3Eg-3Eb	41,95	30,75	11,69
3Ef-3Ed	27,02	19,80	11,69
3Eg-3Ed	43,01	31,52	11,69
4Ee-4Ea	64,57	47,35	31,89
4Ef-4Ea	91,04	66,76	31,89
4Ee-4Eb	94,07	68,99	31,89
4Eg-4Eb	16,77	12,29	31,89
4Ef-4Ed	29,17	21,38	31,89
4Eg-4Ed	26,14	19,16	31,89
3Ec-3Ee	25,55	18,74	-
3Ec-3Ef	30,24	22,18	-
3Ec-3Eg	14,25	10,45	-
4Ec-4Ee	64,57	47,35	-
4Ec-4Ef	91,04	66,76	-
4Ec-4Eg	94,07	68,98	-

$${}^a\delta\Delta G_{ol(HB^-)} = [\Delta G_{ol(B^{2-})} + \Delta G_{ol(H_3O^+)}] - [\Delta G_{ol(HB^-)} + \Delta G_{ol(H_2O)}], \quad {}^b pK_{a(ol)(HB^-)} = \delta\Delta G_{ol(HB^-)} / (2,303RT),$$

^cDeneysel asitlik sabitleri kaynak [21]'den alınmıştır.

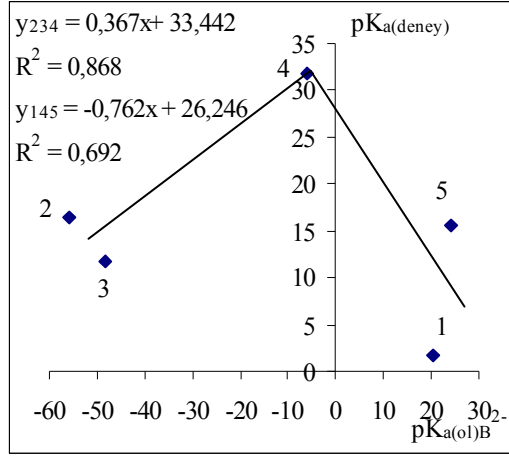


(a)

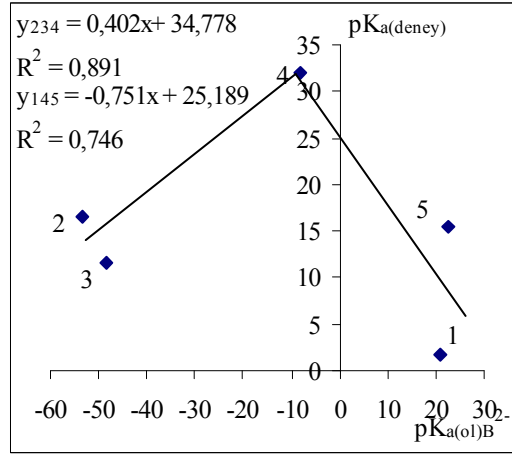


(b)

Şekil 1. Birinci proton-verme $pK_{a(ol)(H_2B)}$ ve $pK_{a(deney)}$ grafikleri
(a)= I. yol, (b) II. yol.

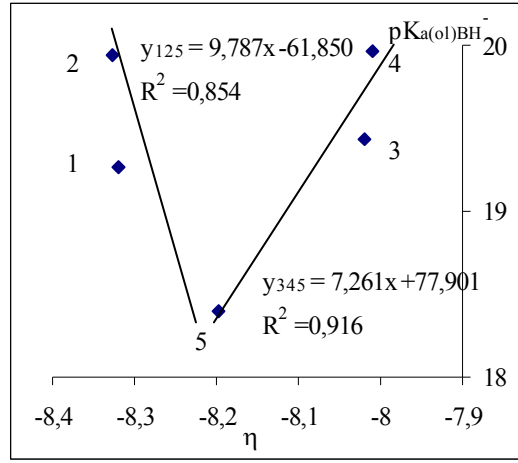


(a)

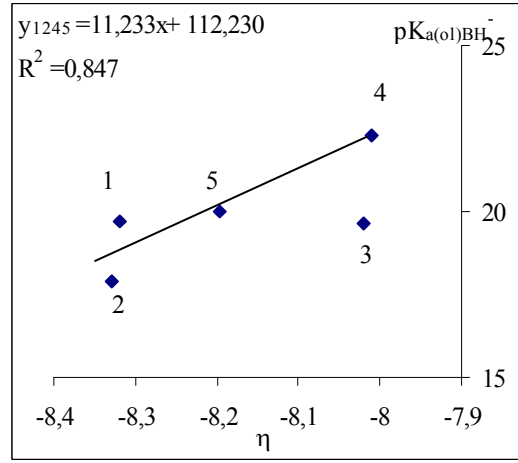


(b)

Şekil 2. İkinci proton-verme $pK_{a(ol)(HB^-)}$ ve $pK_{a(deney)}$ grafikleri
 (a)= III. yol, (b)= IV. yol..

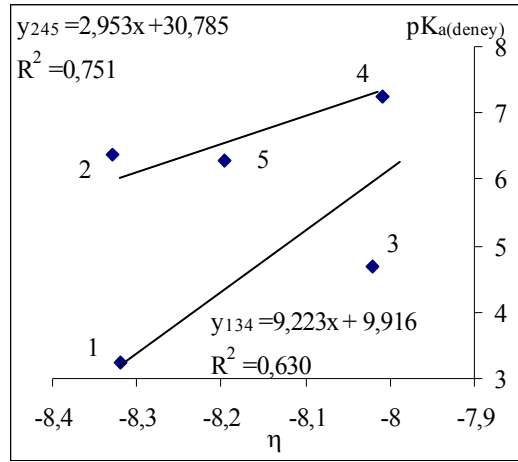


(a)

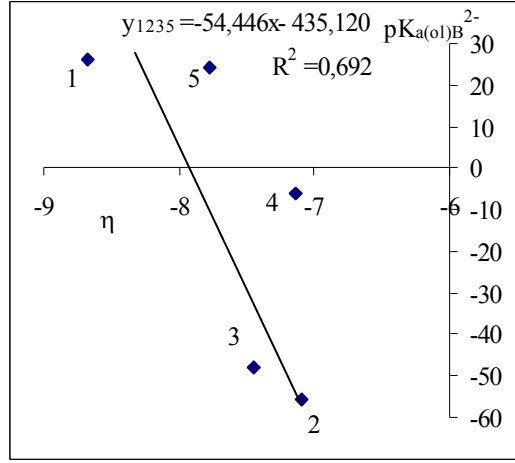


(b)

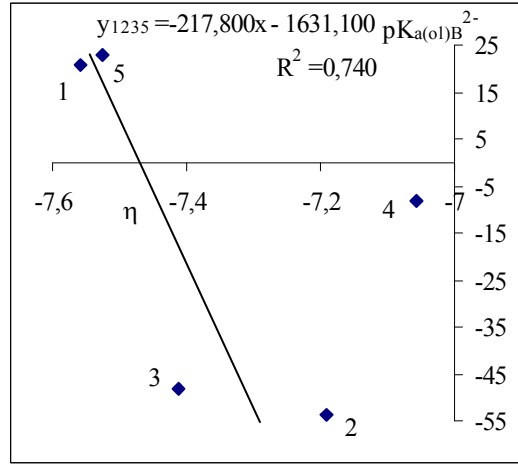
Şekil 3. Birinci proton-verme $pK_{a(ol)(H_2B)}$ ve η grafikleri
(a)= I. yol (b)= II. yol.



Şekil 4. Birinci proton-verme $pK_{a(deneysel)}$ ve η grafiği, I. ve II. yol.

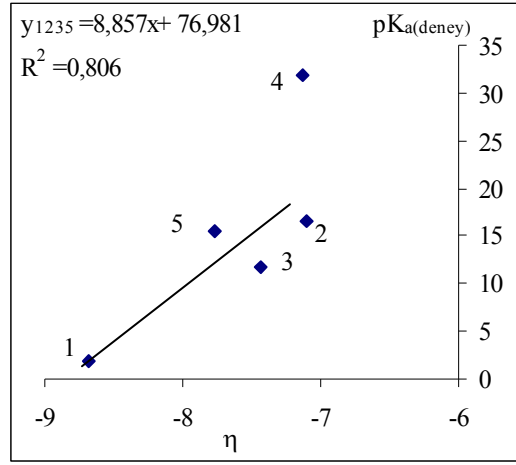


(a)

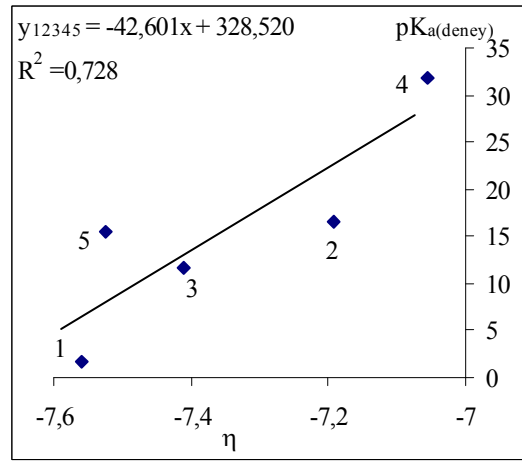


(b)

Şekil 5. İkinci proton-verme $pK_{a(a)(ol)HB}^-$ ve η grafikleri
(a)= III. yol, (b) IV. yol.



(a)



(b)

Şekil 6. İkinci proton-verme $pK_a(\text{deney})$ ve η grafikleri
(a)= III. yol, (b)= IV. yol.

IV. KAYNAKLAR

- [1] H., Zolinger, "Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Color chemistry" 2 nd ed., VCH, Weinheim, 1991.
- [2] G.S., Kumar, "Azo Functional Polymers: Functional Group Approach in Macromolecular Design", Tecnomomic Publishing Co. Inc.: Lancaster, Basel, 1993.
- [3] Z.F., Liu, K., Hashimoto, and A., Fujishima, "Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative", *Nature*, Vol.347, 658-660, 1990.
- [4] H.W., Russ, and H., Tappe, *Eur. Pat. Appl., EP.* 629, 667, 1994.
- [5] X.J., Peng, and J.Z., Yang, *Chin. Image Sci. Practise*, 4, 5, 1998.
- [6] R.D., Little, and G., Venegas, "A New, mild method for the synthesis of azo compounds", *J. Org. Chem*, Vol.43, No. 14, 2921-2923, 1978.
- [7] A.B., Hashim, A.J., Elie, and C., Noel, "Unusual and efficient (Z)-stereoselective peterson synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy-3-methylpenta-1,3-dienes. their use in the diels-alder reaction", *Tetrahedron Lett.*, Vol.37, Issue 17, 2951-2954, 1996.
- [8] S., Xie, A., Natansohn, and P., Rochon, "Recent developments in aromatic azo polymers research", *Chem. Mater.*, Vol.5, Issue 4, 403-411, 1993.
- [9] T.J., Marks, and M.A., Ratner, "Desing, synthesis, and properties of molecule- based assemblies with large second order optical nonlinearities", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol.34, Issue 2, 155-173, 1995.
- [10] DM., Burland, RD., Miller, and C.H., Walsh, "Second-order nonlinearity in poled-polymer systems", *Chem. Rev.*, Vol. 94, No. 1, 31-75, 1994.
- [11] E., Stenberg, and D., Dolphin, "Infrared Absorbing Dyes", Chapter 15, NewYork:Plenum, USA, 1990.
- [12] P., Gregory, P., *Rev. Prog. Coloration*, 24, 1, 1994.
- [13] J.N., Bair, In: A.R., Gennaro, (ed), "Remington: The science and practice of pharmacy", Chapter 79, p.1366, Easton, Pennsylvania, 1995.
- [14] E.D., Huhges, C.K., Ingold, and J.H. Ridd "Nitrosation, diazotization, and deamination Part I. Principles, background and method for kinetic study of diazotization", *J. Chem. Soc.* 58-65, 1958.

- [15] E.D., Hughes, C.K., Ingold, and J.H., Ridd “Nitrosation, diazotization, and deamination Part II. second- and third-order diazotization of aniline in dilute perchloric acid”, *J. Chem. Soc.* 65-69, 1958.
- [16] E.D., Hughes, C.K., Ingold, and J.H., Ridd “Part III. Zero-order diazotization of aromatic amines in carboksilic acid buffers”, *J. Chem. Soc.* 70-76, 1958.
- [17] E.D., Hughes, C.K., Ingold, and J.H., Ridd “Part IV. Hydrogen-ion catalysis in the diazotization of o-chloroaniline in dilute perchloric acid”, *J. Chem. Soc.* 77-82, 1958.
- [18] E.D., Hughes, C.K., Ingold, and J.H., Ridd “Part V. Catalysis by anions of acids the diazotization of aniline and of o-chloroaniline in dilute perchloric acide”, *J. Chem. Soc.* 82-88, 1958.
- [19] E.D., Hughes, C.K., Ingold, and J.H., Ridd “Part VI. Comperative discussion of the mechanism of N- and O-nitrosation whit special referance to diazotization”, *J. Chem. Soc.* 88-98, 1958.
- [20] E., Ermiş, “*Bazı Monoazo Bileşiklerinin Spektrofotometrik Yöntemle Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması*”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.
- [21] E. Ç. S., Lekesiz, “*Bazı Monoazo Bileşiklerinin Spektrofotometrik Yöntemle Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması*”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004.
- [22] J.J.P., Stewart, MOPAC 7.0 QCPE, *University of Indiana, Bloomington IN, USA*.
- [23] A., Klamt, G. J. Schueuermann, “COSMO: A New approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* Vol.2, Issue 5 799, 1993.
- [24] CS Chemoffice Pro for Microsoft Windows, Cambridge Scientific Computing, Inc., 875 Massachusetts Avenue, Suite 61, Cambridge MA 2139, USA.
- [25] E., Açıklalp, K., Yıldız, S., Yarlıgan, C. Öğretrir, “Semiempirical gas phase study on tautomerizm of 2-hydroxy amino and mercapto

benzimidazoles”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Vol.536, Issues 1-3, 155-160, 2000.

- [26] S., Yarlıgan, C., Öğretir, B., Kaynak, E., Esenoğlu, “A Study on acid-base properties and hydrogen bonding of some 2-substitued benzimidazoles in aquas phase using semi-empirical methods”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Vol.586, Issues 1-3, 9-16, 2002.
- [27] C., Öğretir, T.A., Demir, M., Yaman (Özkütük) And K., Görgün “Quantum chemical studies on prototropic tautomerisation and protonation behaviour of 6-propyl-2-thiouracil”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 679, Issues 1-2, 33-43, 2004.