

Monoazo Resorsinol Türevlerinin Spektroskopik Yöntemle Tautomerik Dengelerinin Hesaplanması

Halil Berber¹, Gülşen Türkoğlu¹, Emel Ermiş¹, İlknur Tosun²

Özet

Bu çalışmada bazı süstitüe aminobenzen ve benzen-1,3-diol bileşiklerinin reaksiyonundan monoazo boyar maddeleri sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı. Elde edilen ortohidroksimonoazo bileşiklerinin tautomerik özellikleri UV-Vis. spektrofotometrik metodu ile polar ve apolar (DMSO, dimetil sülfoksit; EtOH, etanol; CHCl₃, kloroform; C₆H₆, benzen ve C₆H₁₂, sikloheksan) saf çözücü ortamları ile bu çözücülerin asidik ve bazik çözeltilerinde 25±1°C, 35±1°C ve 45±1°C sıcaklıklarda incelendi. Tüm bileşiklerdeki yüzde keto-amin tautomerisi hesaplandı.

Anahtar kelimeler: tautomerizm, benzen-1,3-diol, monoazo, spektroskopik yöntem.

Abstract

In this study monoazo dyes were synthesized by diazotation of several substituted aminobenzene and coupling with benzene-1,3-diol compound. The chemical structures of the compounds were characterized by the spectroscopic techniques. Tautomeric properties of the orthohydroxymonoazo compounds were examined by using UV-Vis. spectrophotometric technique in pure polar and apolar solvent media (DMSO, dimethyl sulfoxide; EtOH, ethanol; CHCl₃, chloroform; C₆H₆, benzene and C₆H₁₂, cyclohexane) and, in acidic and basic solutions of these solvents at 25±1°C, 35±1°C and 45±1°C. Percentage of the keto-amine tautomers were calculated for all compounds.

Keywords: tautomerism, benzene-1,3-diol, monoazo, spectroscopic technique.

1 Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir

2 Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir

1. GİRİŞ

Azo bileşikleri boya ve analitik maddeler olarak kullanıldığı gibi bilgilerin depolanmasında yararlı bir materyal olarak da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Little ve ark., 1978, 2921). Bu bileşikler mekanik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Hashim ve ark., 1996, 2951; Prasad ve ark., 1991).

Azo bileşiklerinin önemli uygulama alanlarından bir diğeri polimer sentezidir. Son yirmi yılda aromatik azo birimlerini içeren polimerlerin tasarlanması ve sentezlenmesi üzerine bir çok çalışma yapılmıştır (Dalton ve ark., 1995, 1060; Dalton ve ark., 1995, 519; Xie ve ark. 1993, 403; Kumar, 1993). 4-dimetilaminoazobenzen ve 4'-süstitüe-4-dimetilaminoazobenzen boyar maddelerinin asidik ortamda protonlanmaları durumunda tautomer gösterdiği gözlenmiştir (Sawicki, 1956, 365; Rogers ve ark., 1951, 5122). Süstitüe azobenzen moleküllerinde protonun konumunu belirlemeye ilişkin olarak yapılan bir başka çalışmada asidik ve bazik ortamdaki tautomerizm incelenmiştir (Klotz ve ark., 1954, 5136). Bazı 2- ve 3-monosüstitüe azobenzenlerin baziklikleri tautomerik dengeleri, % 20'lik etanol ve % 80 su-sülfürik asit karışımındaki davranışları araştırılmıştır (Jaffé, 1958, 319). 4'-süstitüe 2- ve 4-arilazo-1-naftolsülfonatlarla yapılan çalışmada, azo-hidrazon tautomerlerinin farklı sulu organik çözücülerdeki davranışları üzerine bir seri deney yapılmış, DMF-su ve DMSO-su karışımlarında belirgin bir kayma gözlenmiştir (Reeves ve ark., 1970, 3670).

o-Hidroksiazo bileşikleri ile yapılan çalışmalarda, bir hidroksi grubu içeren heteroaromatik kenetlenme bileşenlerinin azo kenetlenme ürünlerindeki azo-hidrazon dengesi araştırılmıştır. Bu araştırma sonucunda 2- ve 4-hidroksiazobenzen tautomer dengesinin hidroksi-azo tautomeri lehine olduğu, keto-hidrazonun nadiren bulunabildiği belirtilmiştir (Shawali ve ark. 1985, 1397).

Bu çalışmada kullanılan monoazo resorsinol türevlerinin, spektroskopik yöntem ile asitlik sabitleri (pK_a) hesaplanmıştır (Berber ve ark.2008, 1049). Aynı moleküllere ait tautomerizm ile ilgili benzer bir çalışma yapılmamıştır.

Çalışmamızda, monoazo resorsinol türevlerinin değişik sıcaklıklarda, değişik çözücülerde, asidik ve bazik ortamlarda hangi tautomerik formlarda bulunabileceğinin araştırılması amaçlandı.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

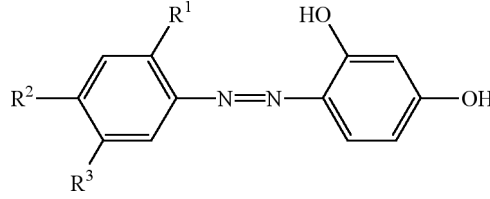
Sentezde kullanılan kimyasal maddeler saflaştırılmadan, çözücüler ise saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

Bileşiklerin UV-Vis. spektroskopi ölçümleri Shimadzu UV 2101 Pc UV-Vis. spektrofotometresi ve IR spektrumları ise Perkin Elmer 100 FT IR spektrometresi ile çalışıldı. Element analizi verileri Vario El III CHNS cihazıyla, erime noktaları ölçümleri ise Stuart Scientific Melting Point SMP1 cihazında ölçüldü. ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker DPX FT-NMR (500 MHz, 5 mm PABBO BB- inverse prob) cihazında Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezinde (BİBAM) alındı. Sıcaklık kontrolü için ise HAAKE DL30W26 marka sirkülatörlü su banyosu kullanıldı.

2.2. Sentez Yöntemi

Bu çalışmadaki bileşikler Vogel's ve Peters referanslarındaki yöntemlere göre sentezlendi (Vogel, Arthur L., 2000, 920; Peters ve ark., 1991, 90). Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle yeniden aydınlatılan, altı adet monoazo bileşiği Tablo 1'de gösterildi.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan bileşikler [1-6].



No	Bileşiğin IUPAC İsmi (Bileşiğin Geleneksel İsmi)	Sübstitüentler		
		R ¹	R ²	R ³
1	4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol (2',4'-dihidroksiazobenzen)	H	H	H
2	4-[(2,4-dihidroksifenil)diazenil]benzen-sülfonik asit (2',4'-dihidroksi-4-sülfonikasitazobenzen)	H	SO ₃ H	H
3	4-[(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol (2,2',4'-trihidroksiazobenzen)	OH	H	H
4	4-[(2,4-dihidroksifenil)diazenil]-3-hidroksibenzen-sülfonik asit (2,2',4'-trihidroksi-5-sülfonikasitazobenzen)	OH	H	SO ₃ H
5	4-[(2-klorofenil)diazenil]benzen-1,3-diol (2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen)	Cl	H	H
6	4-[(2-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol (2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen)	NO ₂	H	H

2.2. Tautomer Hesaplama Yöntemi

Çalışmada kullanılan bileşiklerin 1×10^{-5} M olacak şekilde dimetilsülfoksit (DMSO), etanol (EtOH), kloroform (CHCl_3), benzen (C_6H_6) ve sikloheksan (C_6H_{12}) çözücülerinde ayrı ayrı stok çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin önce sadece saf çözücü ortamında UV-Vis. spektrumları alındı. Daha sonra, küvete alınan her bir çözelti ve saf çözücü üzerine yaklaşık 2 mL CF_3COOH (trifloroasetik asit) ilavesi yapılarak asidik ortamdaki UV-Vis. spektrumları kaydedildi. Yine aynı şekilde küvete alınan her bir çözelti ve saf çözücü üzerine yaklaşık 2 mL $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (triethylamin) bazından ilave edilerek bazik ortamdaki spektrumları kaydedildi.

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

Keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlar ve enol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki şiddetli absorpsiyonlar okunarak eşitlik 1'den keto-amin yüzdeleri hesaplandı (Hayvalı ve ark., 2003, 285).

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

Eşitlik 1.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Sentezlenen bileşikler ayrılıp saflaştırıldıktan sonra, yapıları spektroskopik yöntemlerle yeniden aydınlatıldı. Element analiz, IR, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR sonuçlarını Tablo 2-5'te verdik. Spektrum verilerinden sentezlenen bileşiklerin yapılarının doğru olduğu sonucuna varıldı.

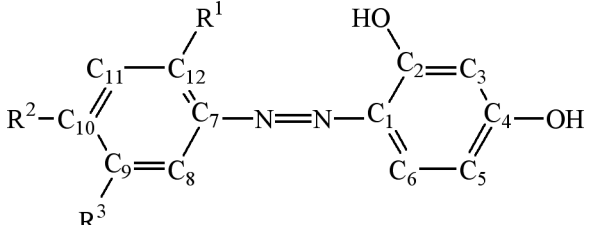
Tablo 2. Bileşiklerin bazı özellikleri ve elementel analiz sonuçları.

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi (g/mol)	Erime Noktası °C	Bulunan (Hesaplanan)				
				%C	%H	%N	%O	%S
1	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂	214,22	155	66,62 (67,28)	4,88 (4,71)	12,73 (13,08)	15,77 (14,94)	-
2	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	294,28	330	40,57 (48,98)	3,34 (3,43)	7,61 (9,52)	39,63 (27,18)	8,85 (10,90)
3	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃	230,22	163	61,74 (62,60)	5,16 (4,38)	8,07 (12,17)	25,03 (20,85)	-
4	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₆ S	310,28	347	44,30 (46,45)	4,03 (3,25)	8,21 (9,03)	33,36 (30,94)	10,10 (10,33)
5	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₂	248,67	165	57,88 (57,96)	3,75 (3,65)	10,97 (11,27)	36,4 _(Cl+O) (12,87)	-
6	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₄	259,22	174	54,81 (55,60)	3,59 (3,50)	15,59 (16,21)	26,01 (24,69)	-

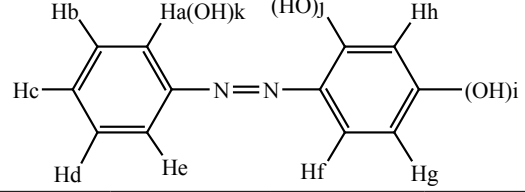
Tablo 3. Bileşiklerin IR spektrum verileri (KBr disk, $\nu(\text{cm}^{-1})$).

Bileşik No	$\nu_{\text{O-H}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-H(aromatik)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=C(aromatik)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{N=N}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-Cl}}$ (cm ⁻¹)	ν_{NO_2} (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{SO}_2\text{H}}$ (cm ⁻¹)
1	3089-3672	3061	1627-1591	1456	-	-	-
2	3249-3794	3068	1619-1545	1397	-	-	1122-1167
3	3687-3326	3216	1625-1583	1466	-	-	-
4	3704-3318	3092	1619-1573	1440	-	-	1115-1159
5	3279-3729	3067	1625-1506	1417	857	-	-
6	3630-3285	3084	1607-1538	1403	-	1341	-

Tablo 4. Bileşiklerin ^{13}C -NMR verileri.

						
	Bileşikler					
	1	2	3	4	5	6
C1	132,73	132,84	122,07	130,05	133,19	130,34
C2	156,85	150,91	157,36	157,35	157,08	160,08
C3	103,46	103,48	103,53	103,54	103,45	103,62
C4	163,47	163,70	163,13	163,19	164,48	165,68
C5	109,59	109,73	109,47	109,62	110,39	111,45
C6	130,60	130,32	132,00	129,33	133,33	125,17
C7	151,09	158,91	137,48	153,86	146,39	143,19
C8	122,12	121,60	132,00	117,11	117,74	118,49
C9	130,52	127,49	120,17	151,38	130,92	134,58
C10	132,73	149,74	132,37	136,14	128,77	134,07
C11	130,52	127,11	118,05	140,45	131,77	130,02
C12	122,12	123,08	153,52	132,66	131,88	143,11

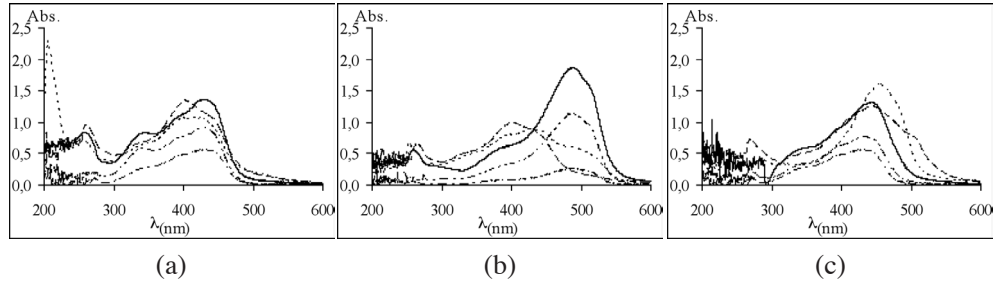
Tablo 5. Bileşiklerin ¹H-NMR verileri.

							
		Bileşikler					
		1	2	3	4	5	6
Ha	7,87 (d, 2H) [³ J _{Ha-Hb} =7,64]	7,82 (d, 2H) [³ J _{Ha-Hb} = 8,45]	-	-	-	-	-
Hb	7,55 (t, 2H) [³ J _{Hb-Ha,c} =7,72]	7,75 (d, 2H) [³ J _{Hb-Ha} = 8,38]	7,02 (d,d, 1H) [³ J _{Hb-Hc} = 8,23] [⁴ J _{Hb-Hd} =1,08]	6,99 (d, 1H) [³ J _{Hb-Ha} = 8,46]	7,50 (m)	7,98 (d,d, 1H) [³ J _{Hb-Hc} = 8,23] [⁴ J _{Hb-Hd} =1,21]	
Hc	7,47 (t, 1H) [³ J _{Hc-Hb,d} =7,08]	-	7,31 (t,d, 1H) [³ J _{Hc-Hb,d} =8,53] [⁴ J _{Hc-Hc} =1,65]	7,53 (d,d, 1H) [³ J _{Hc-Hb,d} =8,46] [⁴ J _{Hc-Hc} =2,15]	7,50 (m)	7,62 (m, 2H)	
Hd	7,55 (t, 2H) [³ J _{Hd-Hc,e} =7,72]	7,75 (d, 2H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,38]	6,97 (t,d, 1H) [³ J _{Hd-Hc,e} =8,21] [⁴ J _{Hd-Hb} =1,17]	-	7,70 (m)	7,83 (t,d, 1H) [³ J _{Hd-Hc,e} =7,78] [⁴ J _{Hd-Hb} =1,21]	
He	7,87 (d, 2H) [³ J _{He-Hd} =7,64]	7,82 (d, 2H) [³ J _{He-Hd} = 8,45]	7,74 (d,d, 1H) [³ J _{He-Hd} =8,05] [⁴ J _{He-Hc} =1,60]	7,97 (d, 1H) [⁴ J _{He-Hc} =2,14]	7,88 (m)	8,11 (d,d, 1H) [³ J _{He-Hd} =8,13] [⁴ J _{He-Hc} =1,27]	
Hf	7,70 (d, 1H) [³ J _{Hf-Hg} =8,80]	7,70 (d, 1H) [³ J _{Hf-Hg} =8,84]	7,69 (d, 1H) [³ J _{Hf-Hg} =8,84]	7,73 (d, 1H) [³ J _{Hf-Hg} =8,83]	7,76 (d, 1H) [³ J _{Hf-Hg} =8,84]	7,62 (m, 2H)	
Hg	6,52 (d,d, 1H) [³ J _{Hg-Hf} = 8,81] [⁴ J _{Hg-Hh} =2,29]	6,52 (d,d, 1H) [³ J _{Hg-Hf} = 8,83] [⁴ J _{Hg-Hh} =2,42]	6,48 (d,d, 1H) [³ J _{Hg-Hf} = 8,85] [⁴ J _{Hg-Hh} =2,48]	6,50 (d,d, 1H) [³ J _{Hg-Hf} = 8,84] [⁴ J _{Hg-Hh} =2,46]	6,48 (d,d, 1H) [³ J _{Hg-Hf} = 8,85] [⁴ J _{Hg-Hh} =2,46]	6,54 (d,d, 1H) [³ J _{Hg-Hf} = 8,99] [⁴ J _{Hg-Hh} =2,47]	
Hh	6,38 (d, 1H) [⁴ J _{Hh-Hg} = 2,34]	6,39 (d, 1H) [⁴ J _{Hh-Hg} = 2,42]	6,38 (d, 1H) [⁴ J _{Hh-Hg} = 2,48]	6,36 (d, 1H) [⁴ J _{Hh-Hg} = 2,46]	6,38 (d, 1H) [⁴ J _{Hh-Hg} = 2,46]	6,34 (d, 1H) [⁴ J _{Hh-Hg} = 2,48]	
-OH_i	10,6 (s, 1H)	-	10,50 (s, 1H)	-	10,90 (s, 1H)	11,10 (s, 1H)	
-OH_j	12,4 (s, 1H)	-	11,40 (s, 1H)	-	13,20 (s, 1H)	12,60 (s, 1H)	
-OH_k	-	-	12,7 (s, 1H)	-	-	-	

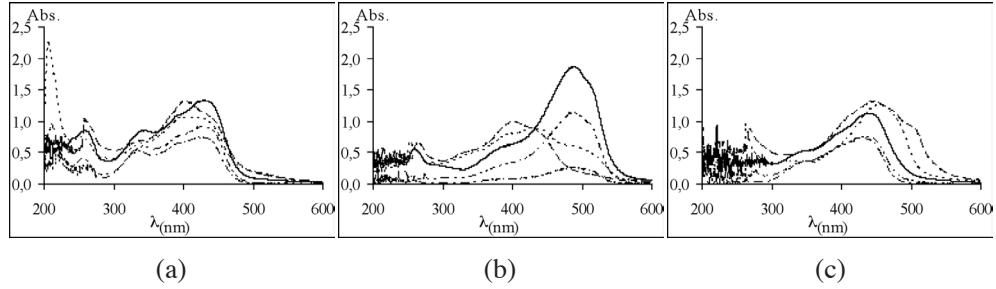
Bileşik 3, çeşitli sıcaklıklarda, değişik polar ve apolar saf çözücülerde, asidik ve bazik çözelti ortamında ölçülen UV-Vis. spektrumlarına örnek, Şekil 1'de gösterildi. Diğer bileşiklerin de aynı şekilde spektrumları alınarak tüm hesaplamalar bu spektrumlar üzerinden yapıldı. Bileşikler için λ_{max} ve buna karşılık gelen absorbans değerleri Tablo 6-8'de verildi.

Bileşiklerin her biri için Tablo 6-8'deki absorbans değerleri kullanılarak eşitlik 1 yardımıyla keto-amin tautomeri yüzdesi polar ve apolar saf çözücülerde, bu çözücülerin asidik ve bazik çözeltilerinde üç sıcaklık değeri için ($25\pm 1^\circ\text{C}$, $35\pm 1^\circ\text{C}$ ve $45\pm 1^\circ\text{C}$) hesaplandı ve değerler Tablo 9 verildi.

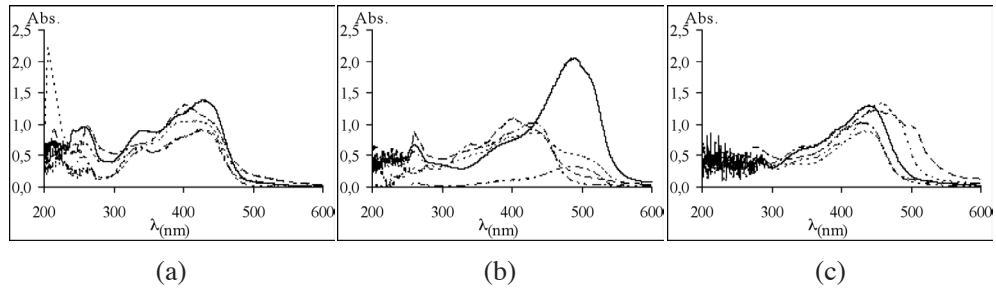
($T=25\pm 1^\circ\text{C}$)



($T=35\pm 1^\circ\text{C}$)



($T=45\pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 1. Bileşik 3'ün UV-Görünür bölge spektrumları. (a) Saf çözücüde (b) Asidik çözeltide (c) Bazik çözeltide.

(DMSO -----, EtOH , CHCl_3 ———, Benzen - · - · - · , Sikloheksan - - - - -)

Tablo 6. Bileşiklerin T=25±1°C sıcaklıkta saf çözücüde, asidik çözeltide ve bazik çözeltideki λ_{max} ve absorpsiyon değerleri

Bileşik	Çözücüler	$\lambda_{max,(nm)}$		
		Saf çözücü ortam	Asidik ortam	Bazik ortam
1	DMSO	385 (A=1,677)	383 (A=1,010)	427 (A=1,784); 303 (A=0,325)
	EtOH	381 (A=1,492)	381 (A=1,057); 262 (A=0,309)	425 (A=1,152); 304 (A=0,131)
	CHCl ₃	378 (A=1,177)	458 (A=1,784); 305 (A=0,095)	390 (A=0,965); 280 (A=0,273)
	Benzen	379 (A=1,053)	464 (A=1,567); 275 (A=0,275)	387 (A=0,899); 267 (A=0,252)
	Sikloheksan	485 (A=0,022); 378 (A=0,740)	459 (A=0,681); 359 (A=0,104)	495 (A=0,036); 386 (A=0,630); 270 (A=0,625)
2	DMSO	387 (A=1,824)	390(A=1,209)	436 (A=1,310); 272 (A=0,243)
	EtOH	388 (A=1,522)	389(A=1,376); 260(A=0,451)	430 (A=1,923); 262(A=1,169)
	CHCl ₃	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
	Benzen	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
	Sikloheksan	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
3	DMSO	403 (A=1,357)	401 (A=0,774); 336 (A=0,421); 289 (A=0,411)	448 (A=0,863); 280 (A=0,693)
	EtOH	423(A=1,070); 402(A=1,076)	427(A=0,885); 254 (A=0,678)	453 (A=1,606); 279 (A=0,454)
	CHCl ₃	430 (A=1,078); 345 (A=0,711)	487 (A=1,875); 254 (A=0,678)	440 (A=0,890); 278 (A=0,394)
	Benzen	430 (A=1,046); 342 (A=0,690)	487 (A=1,147); 274 (A=0,156)	432 (A=0,775); 275 (A=0,199)
	Sikloheksan	424 (A=0,681); 338 (A=0,449)	431 (A=0,126); 308 (A=0,023)	432 (A=0,573); 273 (A=0,116)

4	DMSO	405 (A=1,361)	408 (A=1,222)	450 (A=1,273); 275 (A=0,322)
	EtOH	405 (A=1,541)	433 (A=1,305); 260 (A=0,736)	455 (A=2,050); 273 (A=0,570)
	CHCl ₃	Ölçülemedi	Ölçülemedi	444 (A=0,390); 361 (A=0,160)
	Benzen	Ölçülemedi	Ölçülemedi	277 (A=0,252); 244 (A=0,090)
	Sikloheksan	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
5	DMSO	399 (A=1,507)	399 (A=1,296)	476 (A=1,474); 411 (A=1,237)
	EtOH	397 (A=1,667)	395 (A=1,468); 260 (A=0,500)	425 (A=2,106); 279 (A=0,155)
	CHCl ₃	393(A=1,154)	468 (A=1,939); 306 (A=0,111)	404 (A=1,258); 285 (A=0,234)
	Benzen	399 (A=1,501)	468 (A=2,103); 308 (A=0,173)	402 (A=1,380); 240 (A=0,221)
	Sikloheksan	398 (A=1,142); 258 (A=0,525)	463 (A=0,614); 307 (A=0,043)	401 (A=1,090); 272 (A=0,068)
6	DMSO	410 (A=1,142)	409(A=0,918); 265(A=0,481)	474 (A=0,990); 367 (A=0,977); 279 (A=0,511)
	EtOH	431(A=0,877); 376 (A=0,721); 280 (A=0,306)	412 (A=0,969); 285 (A=0,317)	449 (A=1,191); 370 (A=0,872); 281 (A=0,332)
	CHCl ₃	412 (A=0,829); 285 (A=0,320)	468 (A=1,922); 303 (A=0,447)	459 (A=0,883); 404 (A=0,489); 378 (A=0,767); 296 (A=0,481)
	Benzene	410 (A=1,023); 276 (A=0,449)	471 (A=1,632); 303 (A=0,296); 275 (A=0,505)	447 (A=0,860); 382 (A=0,830); 276 (A=0,496)
	Sikloheksan	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi

Tablo 7. Bileşiklerin T=35±1°C sıcaklıkta saf çözücüde, asidik çözeltide ve bazik çözeltideki λ_{\max} ve absorbans değerleri.

Bileşik	Çözücüler	$\lambda_{\max,(\text{nm})}$		
		Saf çözücü ortam	Asidik ortam	Bazik ortam
1	DMSO	381 (A=1,215)	381 (A=1,026); 262 (A=0,425)	428 (A=1,371); 416 (A=1,394); 305 (A=0,218)
	EtOH	380 (A=1,460)	378 (A=1,062)	427 (A=1,652); 265 (A=0,426)
	CHCl ₃	378 (A=1,522); 259 (A=0,627)	459 (A=1,927); 303 (A=0,102)	389 (A=0,922); 285 (A=0,333)
	Benzen	381 (A=1,014); 258 (A=0,218)	464 (A=1,521); 319 (A=0,119); 275 (A=0,274)	388 (A=0,723)
	Sikloheksan	380 (A=1,063); 256 (A=0,486)	457 (A=0,348); 303 (A=0,025)	385 (A= 0,919)
2	DMSO	389 (A=1,429)	389 (A=1,291)	428 (A=1,300); 296 (A=0,219); 270 (A=0,395)
	EtOH	389 (A=1,464)	389 (A=1,263); 252 (A=0,808)	427 (A=1,982); 282 (A=0,175)
	CHCl ₃	Ölçülemedi	459 (A=0,112); 363 (A=0,023); 335 (A=0,010)	397 (A=1,125); 290 (A=0,524)
	Benzen	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
	Sikloheksan	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
3	DMSO	404 (A=0,749); 360 (A=0,482)	401 (A=1,127)	453 (A=0,733); 351 (A=0,321); 293 (A=0,564)
	EtOH	419 (A=1,068); 409 (A=1,065)	435 (A=0,881); 266 (A=0,476)	454 (A=1,074); 333 (A=0,290); 281 (A=0,466)
	CHCl ₃	427 (A=1,334); 344 (A=0,847)	487 (A=1,869); 393 (A=0,652)	441 (A=0,917); 299 (A=0,764)
	Benzen	426 (A=0,917); 342 (A=0,601)	492 (A=1,348); 301 (A=0,176); 276 (A=0,354)	436 (A=0,905); 292 (A=0,760)
	Sikloheksan	423 (A=0,747); 336 (A=0,524)	486 (A=0,471); 306 (A=0,055)	435 (A=0,728); 403 (A=0,623); 278 (A=0,042)

4	DMSO	407 (A=1,380); 263 (A=0,825)	405(A=1,227); 262 (A=0,715)	449 (A=1,259); 277 (A=0,387)
	EtOH	414 (A=1,411); 259 (A=0,787)	433 (A=1,180); 261 (A=0,617)	452 (A=1,909); 263 (A=0,940)
	CHCl ₃	Ölçülemedi	Ölçülemedi	445 (A=0,292); 358 (A=0,128); 290 (A=1,313)
	Benzen	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
	Sikloheksan	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
5	DMSO	397 (A=1,552)	398 (A=1,388)	476 (A=1,517); 414 (A=1,229); 296 (A=0,199)
	EtOH	395 (A=1,547)	392 (A=1,287); 254 (A=0,994)	427 (A=2,103); 304 (A=0,130)
	CHCl ₃	394 (A=1,143)	467 (A=1,742); 248 (A=0,953)	403 (A=1,220); 273 (A=0,323)
	Benzen	395 (A=1,512); 270 (A=0,223)	472 (A=2,190); 322 (A=0,157); 275 (A=0,164)	400 (A=1,401); 277 (A=0,293)
	Sikloheksan	393 (A=1,290); 257 (A=0,643)	464 (A=0,441); 300 (A=0,051)	400 (A=1,249); 269 (A=0,255)
6	DMSO	408 (A=1,132); 259 (A=0,738)	409 (A=0,985); 260 (A=0,607)	453 (A=0,733); 351 (A=0,321); 293 (A=0,564); 270 (A=0,850)
	EtOH	419 (A=1,099); 379 (A=0,941)	410 (A=0,948); 285 (A=0,316)	449 (A=1,122); 369 (A=0,818); 264 (A=0,455)
	CHCl ₃	412 (A=1,231); 284 (A=0,455)	467 (A=1,950); 302 (A=0,441)	457 (A=0,770); 380 (A=0,693); 302 (A=0,622)
	Benzene	409 (A=0,867); 283 (A=0,321)	470 (A=1,958); 302 (A=0,425); 275 (A=0,473)	445 (A=0,999); 383 (A=0,920); 277 (A=0,442)
	Sikloheksan	442 (A=0,040); 360 (A=0,047)	Ölçülemedi	410 (A= 0,084)

Tablo 8. Bileşiklerin T=45±1°C sıcaklıkta saf çözücüde, asidik çözeltide ve bazik çözeltideki λ_{\max} ve absorbans değerleri.

Bileşik	Çözücüler	$\lambda_{\max,(\text{nm})}$		
		Saf çözücü ortam	Asidik ortam	Bazik ortam
1	DMSO	381 (A=1,207); 262 (A=0,497)	385 (A=1,035); 262 (A=0,451)	416 (A=1,131); 305 (A=0,163)
	EtOH	389 (A=1,438); 258 (A=0,532)	380 (A=1,251); 262 (A=0,355)	426 (A=1,574); 266 (A=0,338)
	CHCl ₃	381 (A=1,541); 259 (A=0,633)	462 (A=1,867); 308 (A=0,080)	387 (A=1,310); 286 (A=0,502)
	Benzen	382 (A=1,047); 374 (A=1,029)	464 (A=1,514); 306 (A=0,125); 291 (A=0,128)	383 (A=0,937); 277 (A=0,404)
	Sikloheksan	386 (A=1,706); 259 (A=0,644)	459 (A=0,097); 357 (A=0,011)	387 (A=1,460); 241 (A=0,359)
2	DMSO	389 (A=1,424)	393 (A=1,282)	434 (A=1,302); 269 (A=0,660)
	EtOH	387 (A=1,443)	386 (A=1,286); 261 (A=0,320)	428 (A=1,966); 282 (A=0,172)
	CHCl ₃	Ölçülemedi	455 (A=0,201); 249 (A=0,490)	398 (A=0,778); 282 (A=0,282)
	Benzen	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
	Sikloheksan	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
3	DMSO	402 (A=1,314); 263 (A=0,980)	403 (A=1,090); 261 (A=0,879)	467 (A=1,120); 448 (A=1,186); 270 (A=0,707)
	EtOH	414(A=1,052); 255(A=0,732)	434 (A=0,863); 394 (A=0,786)	459 (A=1,338); 333 (A=0,373); 279 (A=0,465)
	CHCl ₃	427(A=1,380); 343(A=0,903)	489 (A=2,051); 261 (A=0,670)	440 (A=1,296); 262 (A=0,537)
	Benzen	435(A=1,014); 417(A=0,976); 342(A=0,681); 277(A=0,406)	491 (A=1,454); 276 (A=0,641)	434 (A=0,885); 360 (A=0,469); 288 (A=0,444)
	Sikloheksan	428 (A=0,892); 337 (A=0,637)	486 (A=0,330); 401 (A=0,113); 306 (A=0,029); 280 (A=0,031)	428 (A=1,028); 361 (A=0,670); 353 (A=0,646); 275 (A=0,447)

4	DMSO	405 (A=1,264)	407(A=1,159); 263 (A=0,646)	448 (A=1,268); 269 (A=0,823)
	EtOH	418 (A=1,415); 410 (A=1,423)	431 (A=1,245); 251 (A=0,875)	452 (A=1,944); 263 (A=0,783)
	CHCl ₃	Ölçülemedi	470 (A=1,072); 353 (A=0,023)	442 (A=0,513); 289 (A=0,320); 281 (A=0,146)
	Benzen	Ölçülemedi	460 (A=0,277); 344 (A=0,053); 299 (A=0,046)	Ölçülemedi
	Sikloheksan	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
5	DMSO	399 (A=1,438)	400 (A=1,361); 264 (A=0,483)	476 (A=1,515); 413 (A=1,230); 269 (A=0,467)
	EtOH	394 (A=1,670)	396 (A=1,518); 260 (A=0,527)	424 (A=2,060); 304 (A=0,146)
	CHCl ₃	392(A=1,214)	469 (A=1,926); 304 (A=0,126)	403 (A=1,218); 291 (A=1,173)
	Benzen	397 (A=1,477); 277 (A=0,245)	470 (A=2,140); 276 (A=0,261)	400 (A=1,413); 277 (A=0,312)
	Sikloheksan	395 (A=1,201); 257 (A=0,581)	463 (A=0,734); 302 (A=0,077)	398 (A=1,024); 270 (A=0,633)
6	DMSO	404 (A=1,099); 261 (A=0,690)	405 (A=0,962); 261 (A=0,589)	480 (A=0,938); 368 (A=0,915); 271 (A=0,703)
	EtOH	411 (A=1,054); 204 (A=1,224)	424 (A=1,305); 285 (A=0,463)	448 (A=1,119); 371(A=0,840)
	CHCl ₃	410 (A=1,156); 261 (A=0,960)	470 (A=1,834); 303 (A=0,351)	456 (A=1,161); 381 (A=1,023); 292 (A=0,415)
	Benzene	405 (A=1,374); 280 (A=0,541)	471 (A=2,229); 299 (A=0,490)	447 (A=1,172); 379 (A=1,075); 283 (A=0,832)
	Sikloheksan	427 (A=0,075); 408 (A=0,084)	405 (A=0,016); 294 (A=0,010)	418 (A=0,191); 374 (A=0,181); 267 (A=0,152)

Tablo 9. Bileşiklerin T=25±1°C, T=35±1°C ve T=45±1°C sıcaklıklarda saf çözücüde, asidik çözeltide ve bazik çözeltideki keto-amin tautomer yüzdeleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer ^a								
	25±1°C			35±1°C			45±1°C		
	Saf çözücü	Asidik Çözelti ^b	Bazik Çözelti ^c	Saf çözücü	Asidik Çözelti ^b	Bazik Çözelti ^c	Saf çözücü	Asidik Çözelti ^b	Bazik Çözelti ^c
Bileşik 1									
DMSO	-	-	84,6	-	-	86,3	-	-	87,4
EtOH	-	-	89,8	-	-	-	-	-	-
CHCl ₃	-	94,9	-	-	95,0	-	-	96,0	-
Benzen	-	85,1	-	-	92,7	-	-	92,4	-
Sikloheksan	-	86,8	5,5	-	93,3	-	-	89,8	-
Bileşik 2									
DMSO	-	-	84,4	-	-	85,6	-	-	-
EtOH	-	-	-	-	-	92,0	-	-	92,0
CHCl ₃	-	-	-	-	91,8	-	-	-	-
Benzen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bileşik 3									
DMSO	-	65,3	55,5	60,9	-	69,5	-	-	62,7
EtOH	-	-	78,0	-	-	78,7	-	-	78,2
CHCl ₃	60,3	-	69,3	61,2	-	54,5	60,5	-	-
Benzen	60,3	88,0	79,6	60,4	88,5	54,4	71,4	69,4	66,6
Sikloheksan	60,3	84,6	83,2	58,8	89,5	94,5	58,3	92,0	69,7
Bileşik 4									
DMSO	-	-	79,8	-	-	76,5	-	-	-
EtOH	-	-	78,2	-	-	-	-	-	-
CHCl ₃	-	-	-	-	-	69,5	-	-	77,9
Benzen	-	-	-	-	-	-	-	85,8	-
Sikloheksan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bileşik 5									
DMSO	-	-	-	-	-	88,4	-	-	-
EtOH	-	-	93,2	-	-	94,2	-	-	93,4
CHCl ₃	-	94,6	84,3	-	-	79,1	-	93,9	50,9
Benzen	-	92,4	-	-	93,3	82,7	-	89,1	81,9
Sikloheksan	-	93,5	94,1	-	89,6	-	-	90,5	-

Bileşik 6									
DMSO	-	-	66,0	-	-	56,5	-	-	57,2
EtOH	74,1	75,4	78,2	-	75,0	57,8	-	73,8	-
CHCl ₃	72,2	81,1	64,7	73,0	81,6	55,3	-	83,9	73,7
Benzen	70,0	84,7	63,4	73,0	82,2	78,3	71,8	82,0	58,5
Sikloheksan	-	-	66,0	-	-	-	-	61,5	-

^a $A_2/A_1 = x/(100-x)$. A_1 = Fenol-diazen tautomerinin absorpsansı. (π - π^*); A_2 = Keto-amin tautomerinin absorpsansı (n - π^*); x = Keto-amin tautomer yüzdesi.

^b Asidik ortam CF₃COOH (2 mL) ilavesi ile yapıldı (bileşiklerin derişimi 1×10^{-5} molL⁻¹).

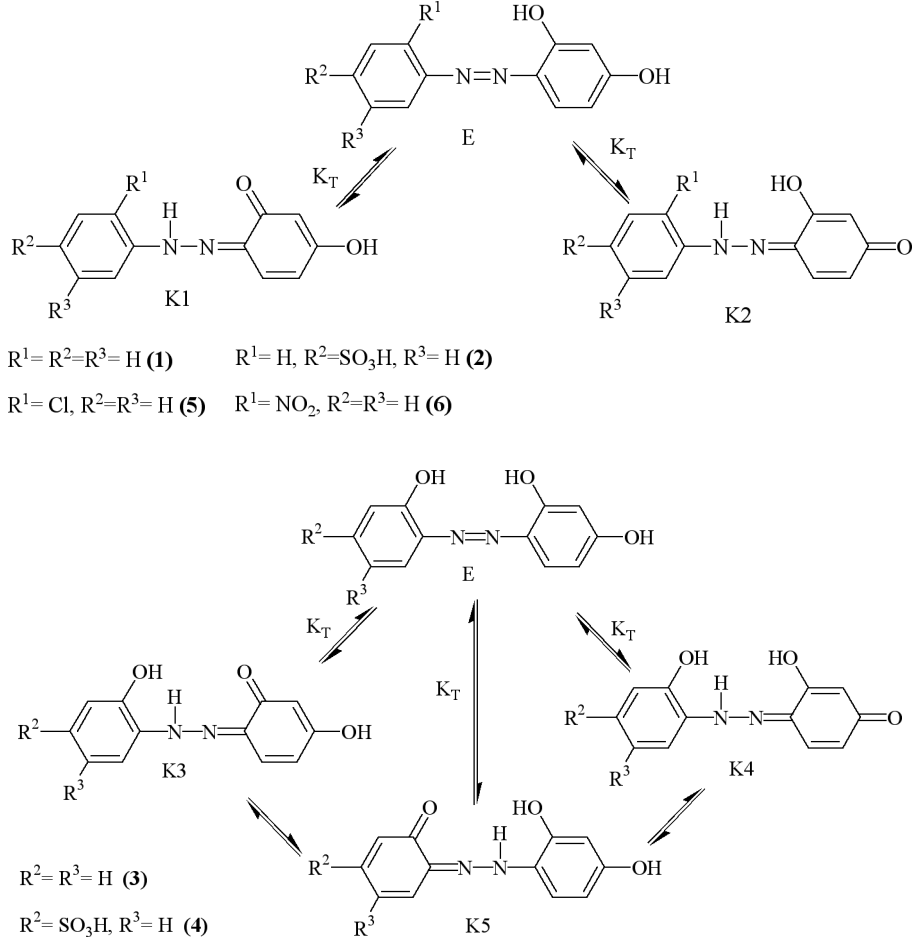
^c Bazik ortam (CH₃CH₂)₃N (2 mL) ilavesi ile yapıldı (bileşiklerin derişimi 1×10^{-5} molL⁻¹).

3.1. Saf çözücü ortamında tautomerizm

Tablo 9 incelendiğinde keto-amin tauotomerisi saf çözücü ortamında ve üç farklı sıcaklıkta sadece bileşik **3** ve **6** için gözlemlendi.

Bileşik **3**, CHCl₃, benzen ve sikloheksanda 25±1°C, 35±1°C ve 45±1°C'de keto-amin tautomerisi gösterirken, DMSO için sadece 35±1°C'de tautomeri gösterdiği bulundu. Bileşik **6**, 25±1°C'de EtOH, CHCl₃ ve benzende, 35±1°C'de CHCl₃ ve benzende, 45±1°C'de ise sadece benzende keto-amin tautomerizmi gösterdiği bulundu. Saf çözücü ortamında keto-amin tautomeri gösteren bileşik **3** ve **6**'nın değişik sıcaklık ve çözücü ortamlarındaki keto-amin tautomer yüzdeleri incelendiğinde aralarında büyük fark olmadığı görüldü (Tablo 9).

Bu durum, bileşiklerdeki R¹, R² ve R³ sübstüentlerinin elektron itme ve çekme yatınlığı (sübstüent sabitleri, σ) ile ilgilidir. Bileşiklerin R¹, R² ve R³ pozisyonlarında ki sübstüentlerin sübstüent sabitleri $\sigma_{NO_2} = 0,78$; $\sigma_{Cl} = 0,23$; $\sigma_{SO_3^-} = 0,35$; $\sigma_{SO_3H} = 0,50$ ve $\sigma_{OH} = -0,37$ 'dir (Corwin ve ark. 1991, 5; Johnson, 1973). Bunlardan -NO₂, -Cl ve -SO₃H elektron çekici, -OH ise elektron itici özelliktedirler. Bu sübstüentler **3** ve **6** bileşikliklerinin polaritesini ve dipol momentini değiştirmesi söz konusudur. Bileşiklerin polarite ve dipol moment değerlerinin bazı çözücülerde ve sıcaklıklarda çözücü-çözünen etkileşimini etkileyecek değere ulaştığında tautomer göstermesine neden olduğu düşünülmektedir. Bu etkileşimin sonunda bileşik **3** ve **6**'nın K₁, K₂, K₃ ve K₄ olası tautomer formlarından birine sahip olduğu söylenebilir. Diğer bileşikler için ise asidik ve bazik çözeltide K5 yapısının daha olası olduğu söylenebilir (Şekil 2).



Şekil 2. Moleküllerin saf çözücü ortamında olası tautomerik formlarının kimyasal yapıları.

3.2. Asidik ortamda tautomerizm

Bileşik **1**, her üç sıcaklıkta, $CHCl_3$, benzen ve sikloheksan ortamında keto-amin tautomer formunda olduğu belirlendi.

Bileşik **2**, $35\pm 1^\circ C$ 'de ve $CHCl_3$ çözücü ortamında keto-amin tautomer formunda olduğu gözlemlendi.

Bileşik **3**, 35 ± 1 ve $45\pm 1^\circ C$ 'de benzen ve sikloheksanda, $25\pm 1^\circ C$ 'de DMSO, benzen ve sikloheksanda keto-amin tautomerizmi gösterdi.

Bileşik 4'ün $45\pm 1^\circ\text{C}$ 'de ve benzen ortamında keto-amin tautomer formunda olduğu gözlemlendi.

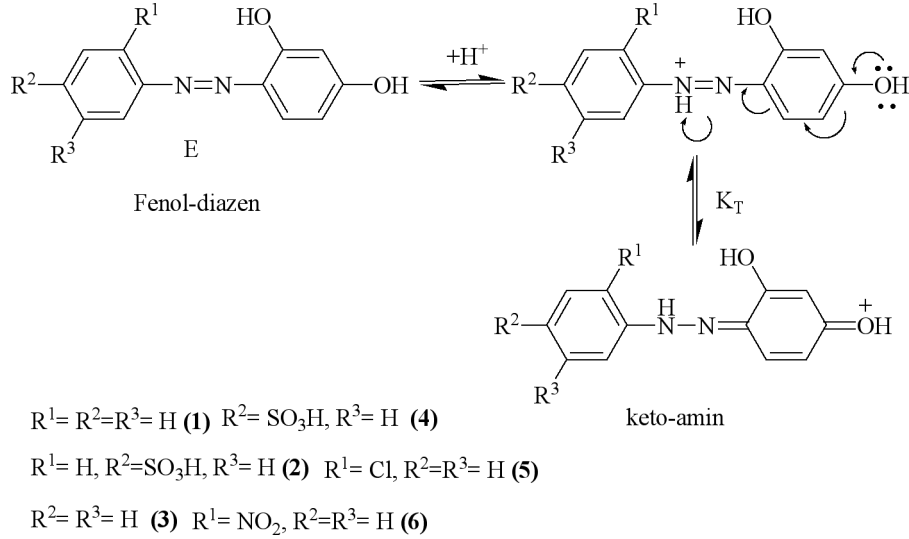
Bileşik 5, 25 ± 1 ve $45\pm 1^\circ\text{C}$ 'de CHCl_3 , benzen ve sikloheksanda, $35\pm 1^\circ\text{C}$ 'de ise benzen ve sikloheksanda, keto-amin tautomerizmi gösterdi.

Bileşik 6, 25 ± 1 ve $35\pm 1^\circ\text{C}$ 'de EtOH, CHCl_3 ve benzen'de, $45\pm 1^\circ\text{C}$ EtOH, CHCl_3 , benzen ve sikloheksanda keto-amin tautomerizmi gösterdi.

Asidik ortamında keto-amin tautomeri gösteren bileşiklerin değişik sıcaklık ve çözücü ortamlarındaki keto-amin tautomer yüzdeleri yaklaşık %60-95 arasında değiştiği görüldü (Tablo 9).

Keto-amin tautomerizminin asidik ortamda, saf çözücü ortama göre daha fazla gerçekleştiği görülmektedir (Tablo 9). Asit ilavesi ile bileşikler aza ($-\text{N}=\text{N}-$) azotundan (fenol-diazen formunda, (E)) protonlandıktan sonra keto-amin tautomeri gerçekleştiği düşünülmektedir. (Sawicki, 1956, 365; Rogers ve ark., 1951, 5122; Klotz ve ark., 1954, 5136). Bu duruma ilişkin mekanizma Şekil 3'teki gibi önerilmektedir.

Bileşiklerdeki R^1 , R^2 ve R^3 sübstitüentlerinin elektron itme ve çekme etkileri aza ($-\text{N}=\text{N}-$) azotundan protonlanmayı etkileyecek en temel etkidir. Aynı zamanda sübstitüentlerin etkisi bileşiklerin polarite ve dipol moment değerlerinin bazı çözücülerde ve sıcaklıklardaki çözücü-çözünen etkileşimini de değiştirecektir. Bu etkileşimler tautomer oluşumunu ve yüzdesini değiştiren etkiler olduğu düşünülmektedir. Elektron çeken sübstitüentler ($\sigma_{\text{NO}_2}=0,78$; $\sigma_{\text{Cl}}=0,23$; $\sigma_{\text{SO}_3^-}=0,35$ ve $\sigma_{\text{SO}_3\text{H}}=0,50$ (Corwin ve ark. 1991, 5; Johnson, 1973)) aza ($-\text{N}=\text{N}-$) azotunun elektron yoğunluğunu azaltırken elektron itici sübstitüentler ($\sigma_{\text{OH}}=-0,37$ (Corwin ve ark. 1991, 5) ise artırır. Bu durumda elektron iten sübstitüentlerin (R^1 , R^2 ve R^3) bulunduğu bileşikler daha bazik, elektron çeken sübstitüentlerin (R^1 , R^2 ve R^3) bulunduğu bileşiklerin bazik karakterleri daha az olurlar. Bu durumda $\text{pH}=3,07$ olan CF_3COOH 'in asitlik gücü (Dippy ve ark.. 1959, 2492) bazı çözücülerde bazı bileşikleri protonlamaya yetmeyebilir (Berber ve ark. 2008, 1049). Tautomer göstermeyen bileşiklerde bu durumun etken olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. Moleküllerin asidik ortamdaki olası tautomerik formlarının kimyasal yapıları.

3.3. Bazık ortamda tautomerizm

Bileşik 1, 35 ± 1 ve $45 \pm 1^\circ C$ 'de sadece DMSO'da, $25 \pm 1^\circ C$ 'de ise DMSO, EtOH ve sikloheksanda keto-amin tautomerisi gösterdiği gözlemlendi.

Bileşik 2, $25 \pm 1^\circ C$ ve $35 \pm 1^\circ C$ 'de DMSO, $35 \pm 1^\circ C$ ve $45 \pm 1^\circ C$ 'de ise sadece EtOH keto-amin tautomerisi hesaplanabildi.

Bileşik 3, benzen ve sikloheksanda $25 \pm 1^\circ C$, $35 \pm 1^\circ C$ ve $45 \pm 1^\circ C$ 'de, DMSO'da ise sadece $25 \pm 1^\circ C$ 'de keto-amin tautomerisi gösterdi.

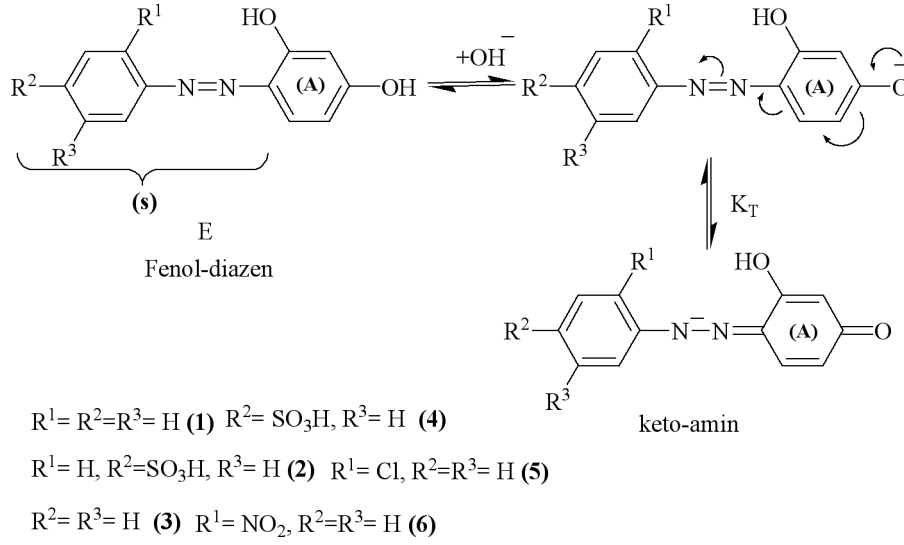
Bileşik 4, $25 \pm 1^\circ C$ 'de DMSO ve EtOH'de $35 \pm 1^\circ C$ 'de DMSO ve $CHCl_3$ 'da $45 \pm 1^\circ C$ 'de ise sadece $CHCl_3$ ortamında keto-amin tautomeri gösterdiği gözlemlendi.

Bileşik 5, $25 \pm 1^\circ C$, $35 \pm 1^\circ C$ ve $45 \pm 1^\circ C$ EtOH ve $CHCl_3$ 'da, $35 \pm 1^\circ C$ 'de DMSO'da, $35 \pm 1^\circ C$, $45 \pm 1^\circ C$ ve $25 \pm 1^\circ C$ sıcaklıklarda ise benzen ve sikloheksanda değişik oranlarda keto-amin tautomeri gösterdi.

Bileşik 6, $25 \pm 1^\circ C$ 'de tüm çözücü ortamlarında, $35 \pm 1^\circ C$ 'de sikloheksan hariç tüm çözücü ortamlarında ve $45 \pm 1^\circ C$ 'de ise EtOH ve sikloheksan hariç tüm çözücü ortamlarında değişik oranlarda keto-amin tautomeri gösterdiği görüldü.

Keto-amin tautomerizminin en fazla bazık ortamda gerçekleşmiş olduğu Tablo 9'dan görülmektedir. Bazık ortamda moleküllerin fenol-diazen formundaki (E) -OH'tan protonun kopması ve sonra keto-amin tautomeri oluştuğu düşünülmektedir. (Sawicki,

1956, 365; Rogers ve ark., 1951, 5122; Klotz ve ark., 1954, 5136). Bu duruma ilişkin mekanizma Şekil 4 önerilmektedir.



Şekil 4. Moleküllerin bazik ortamdaki olası tautomerik formlarının kimyasal yapıları.

Şekil 4'te (A) grubu olarak işaretlenen resorsinol'dür ($pK_a=9,4$) (Wang, ve ark., 2006, 311–315). Bu durumda resorsinol'deki $-OH$ 'lardan ilk proton, pH bazik bölgede kopmaktadır (Berber ve ark. 2008, 1049). (S) Olarak işaretlenen grup resorsinol halkasına bağlı süstitüent olarak düşünüldüğünde, bu grubun net olarak elektron itici veya çekici olması (S) grubundaki süstitüentlerin süstitüent etkilerine bağlı olur. (S) grubunun net olarak elektron itmesi asitliği azaltırken elektron çekmesi ise asitliği artırır. Bu durumda çözücü ortamını bazik yapmak için kullanılan $(CH_3CH_2)_3N$ 'nin ($pK_a=10,75$, (Perrin, 1972)) bazlık gücü, bazı bileşiklerde çözücü ve sıcaklıklarda proton koparmaya yeterken bazı bileşiklerde çözücü ve sıcaklıklarda yetmeyebilir. Tautomer göstermeyen bileşikler için bu durumun etken olduğu düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmada kullanılan bileşikler, Emel Ermiş'in Yüksek Lisans tezi kapsamındaki 011070'nolu Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma projesince desteklenen çalışmasından alındı. Üniversitemize bilimsel destekten dolayı teşekkür ederiz. Bileşiklerin 1H - ve ^{13}C -NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) analizlerinin alınmasında desteklerini esirgemeyen Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezine de (BİBAM) teşekkür ederiz.

4. KAYNAKLAR

- Berber, H.; Öğretir, C.; Lekesiz E. Ç. S., and Ermiş E., 'Spectroscopic Determination of Acidity Constants of Some Monoazo Resorcinol Derivatives', *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 1049–1055.
- Corwin, H., Leo, A., and Taft, R. W. 'A survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters', *Chem. Rev.*, (1991), 91 (2), pp.168.
- Dalton, L.R.; Harper, A.W.; Ghosn, R.; Steier, W.H.; Ziari, M.; Fetterman, H.; Shi, Y.; Mustacich, R.V.; Jen, A.K.Y. and Shea, K., 'Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics', *J. Chem. Mater.*, 7 (1995), pp.1060-1081.
- Dalton, L.R.; Harper, A.W.; Wu B.; Ghosn, R.; Laquindanum, J.; Liang, Z.; Hubbel, A. and Xu, C., *Adv. Mater.*, 7 (1995), pp.519-540.
- Dippy, J.F.J.; Hughes, S.R.C.; Rozanski, A., 'The dissociation constants of some symmetrically disubstituted succinic acids' *J. Chem. Soc.* (1959), 2492-2498.
- Hashim, A.B.; Elie, A.J. and Noel, C., 'Unusual and Efficient (Z)-Steroselective Peterson Synthesis of 2-Diethoxyphosphonyl-1-Alkoxy 3-Methylpenta-1,3-Diens. Their Use in The Diels-Alder Reaction', *Tetrahedron Lett.*, 37 (1996), pp.2951-2954.
- Hayvalı, Z.; Hayvalı, M. Kılıç, Z.; Hökelek, T. and Weber, E., '**New Benzo-15-Crown-5 Ethers Featuring Salicylic Schiff Base Substitutions –Synthesis, Complexes And Structural Study**' *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 45 (2003), pp.285–294.
- Jaffé H. H. and Gardner, R. W., 'Tautomeric Equilibria. IV. The Basicities of Monosubstituted Azobenzenes. An Acidity Scale in 20% Ethanolic Aqueous Sulfuric Acid' *J. Am. Chem. Soc.*; 80(2) (1958), pp.319-323.
- Johnson, C. D. *The Hammett Equation*; (Cambridge University Press: New York, 1973).
- Klotz, I. M., Fiess, H. A., Chen Ho, J. Y., and Melody, M. 'The Position of the Proton in Substituted Azobenzene Molecules', *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5136-5140.
- Kumar, G.S., *Azo Functional Polymers: Functional Group Approach in Macromolecular Design* (Basel, Technomic Publishing co. Inc: Lancaster, 1999).
- Little, R.D. and Venegas, G., 'A new, mild method for the synthesis of azo compounds', *J. Org. Chem.*, 43 (1978), pp.2921-2923.
- Peters, A.T. and Freeman, H.S., *Colour Chemistry: The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments* (Elsevier Applied Science, London and New York 1991, pp.90-103).
- Perrin, D. D., *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, (Butterworths, London, 1965; Supplement, 1972).
- Prasad, P. and Williams, D., *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers* (New York USA: John Wiley and Sons, 1991).
- Reeves, R. L. ve Kaiser, R. S., 'Selective Solvation of Hydrophobic Ions in Structured Solvents. Azo-Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes in Aqueous Organic Solvents', *J. Org. Chem.*; 35(11) (1970), pp.3670-3675.
- Rogers, M. T., Campbell, T. W. and Maatman, R. W., 'The Ionization Constants of Some p-Substituted p'-Dimethylaminoazobenzenes!', *J. Am. Chem. Soc.*; 73(11) (1951), pp.5122-5124.

- Sawicki, E. 'Physical Properties of the Aminoazobenzene Dyes. IV. The Position of Proton Addition', *J. Org. Chem.* 22 (4), (1957), pp 365–367.
- Shawali, A.S.; Harb, N.M.S. and Badahdah, K.O., *J. Heterocycl. Chem.* 22 (1985), pp.1397.
- Vogel, A. I., *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis* (Revised by J. Mendham [et al.],–6th ed.– Harlow, England: Prentice Hall, 2000, pp.920-945).
- Wang, W.; Gong, S.; Chen, Y.; Meng, I. 'The Effects of Intramolecular Hydrogen Bonding on the Reaction of Phenols with Epoxide in the Presence of Nano Calcium Carbonate', *Supramol. Chem.* 18 (4), (2006), 311–315.
- Xie, S.; Natansohn, A. and Rochon, P., 'Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research', *Chem. Mater.*, 5 (1993), pp.403-411.