

T.C.
DICLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOİK ASİT, PİRİDİN, ANİLİN VE BAZI TÖREVLERİNİN
DİOKSAN - SU ÇÖZELTİSİNDE pK_a BELİRLEMELERİ VE
HAMMETT İLİŞKİLERİ

(DOKTORA TEZİ)

Mürüvvet YURDAKOÇ

DIYARBAKIR
1992

T. C.
DICLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOİK ASİT, PİRİDİN, ANİLİN VE BAZI TÜREVLERİNİN
DİOKSAN - SU ÇÖZELTİSİNDE pK_a BELİRLEMELERİ VE
HAMMETT İLİŞKİLERİ

(DOKTORA TEZİ)

Mürüvvet YURDAKOÇ

DIYARBAKIR
1992

BENZOİK ASİT, PİRİDİN, ANİLİN VE BAZI TÜREVLERİNİN
DİOKSAN-SU ÇÖZELTİSİNDE pKa BELİRLEMELERİ VE
HAMMETT İLİŞKİLERİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında sayın Prof.Dr. Mustafa Özcan 'ın danışmanlığında yapılmıştır. Bu olanağı sağladıklarından ve yakın ilgilerinden ötürü kendilerine teşekkürü bir borç bilirim. Antranilik Asit türevlerini sağlayan sayın Doç.Dr. Halil Hoşgören ve Öğr. Gör. Giray Topal 'a teşekkür ederim.

Ayrıca DÜAP 88-FF-88 nolu proje ile çalışmamı kısmen destekleyen Dicle Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Arş.Gör.Mürüvvet YURDAKOÇ

Ö Z E T

Benzoik asit, piridin, anilin ve bunların bazı türevlerinin su ve %10 dioksan-su çözücülerinde pKa değerleri, UV spektrofotometrik ve pH ölçme yöntemi ile belirlenmiştir. Belirlenen pKa değerleri yardımıyla Hammett Denklemi kullanılarak süstitüent sabitleri(σ) hesaplanmıştır.

σ -değerleri elektron çekici süstitüentler için pozitif çıkarken, elektron verici süstitüentler için negatif değerler bulunmuştur.

Tepkime sabiti(ρ) değerleri, σ -pKa veya σ - Δ pKa grafiklerinden elde edilen doğruların eğiminden hesaplanmıştır. %10 dioksan-su çözücüsünde benzoik asit, piridin, anilin ve bunların türevlerinin oluşturduğu seriler için, tepkime sabiti(ρ) değerleri, sırasıyla 1.26, 6.15 ve 2.93 olarak bulunurken; bu değerler su da 1, 5.89 ve 2.68 olarak belirlenmiştir. Piridin serisindeki ρ değerinin su da 5.89, %10 dioksan-su çözücüsünde 6.15 olarak daha büyük çıkması, tepkime merkezinin halkada olmasından kaynaklanmaktadır. ρ değerlerinin pozitif çıkması; elektron çeken süstitüentlerin reaktiviteyi arttırdığı, elektron verenlerin ise azalttığını göstermektedir.

Piridin ve anilinin; 2,6-dimetil- , 2,4-dimetil- , 2-metil-, 2-etil- , 2-amino ve 4-siyano süstitüentleri

içeren türevlerinde, σ 'ya karşı pK_a , σ 'ya karşı ΔpK_a ve pK_a 'ya karşı pK_a grafiklerinde Hammett ilişkisinden sapma gözlenmiştir. Bu durum, süstitüentlerin indüktif etkileri, sterik baskıları, çözünmenin sterik olarak engellenmesi, hidrojen bağı oluşturma gibi etkiler açısından değerlendirilmiştir.

Ayrıca iki basamaklı iyonlaşma gösteren piridin karboksilli asitler ve aminobenzoik asitlerinin pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri % 10 dioksan-su çözücüsünde belirlenmiştir.

Antranilik asit ve alkil türevlerinin sudaki çözünürlükleri sınırlı olduğundan, ilk defa sentezlenmiş olan N-oktil-, N-desil-, N-dodesil- ve N-tetradesil antranilik asitlerin pK_a değerleri % 84.2 metanol-su çözücüsünde belirlenmiştir. Bu maddelerin pK_a değerleri; zincir uzunluğu, alkil gruplarının etkisi ve solvasyonla asitin iyonlaşması arasındaki ilişkiler açısından değerlendirilmiştir. Bu maddeler ilk kez sentezlendiğinden sonuçların karşılaştırılacağı ilgili bir literatür bilgisi yoktur. Gelecekte yapılacak çalışmalara bu bilgilerin ışık tutacağını umuyoruz.

İÇİNDEKİLER	Sayfa No
BÖLÜM 1	1
1.1.GİRİŞ	1
1.2.1. m- VE p- SÜBSTİTÜYE BENZEN TÜREVLERİYLE HAMMETT İLİŞKİLERİ	5
1.2.2. TEPKİME SABİTİ (ρ)	10
1.2.3. SÜBSTİTÜENT SABİTİ (σ)	12
1.3. BENZOİK ASİT VE SÜBSTİTÜYE BENZOİK ASİTLER	16
1.4. PİRİDİN VE SÜBSTİTÜYE PİRİDİNLER	24
1.5. ANİLİN VE SÜBSTİTÜYE ANİLİNLER	33
1.6. ÇALIŞMANIN AMACI	41
BÖLÜM 2. DENEYSEL KISIM	42
2.1. KİMYASAL MADDELER	42
2.2. KULLANILAN ALET VE MALZEMELER	44
2.3. DENEYİN YAPILIŞI	45
2.3.1. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI	45
2.3.2. pH VE pKa BELİRLEMELERİ	46
BÖLÜM 3.	48
3.1. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	48
3.2. BULGULAR	62
3.2.1. BENZOİK ASİT,PİRİDİN,ANİLİN VE TÜREVLERİNİN SU VE %10 DİOKSAN-SU ÇÖZÜCÜSÜNDEKİ pKa DEĞERLERİ	62
3.2.2. İKİ BASAMAKLI İYONLAŞMA GÖSTEREN BİLEŞİKLERİN pKa DEĞERLERİ	64
3.2.3. HAMMETT İLİŞKİLERİ	65

	Sayfa No
3.3. TARTIŞMA VE SONUÇ	77
EK 1. BAZI MADDELERİN UV SPEKTRUMLARI	82
EK 2. VERİLERİN HESAPLANMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER	
ÇOK BASAMAKLI ASİT-BAZ DENGELERİ	89
EK 3. TEK BASAMAKLI ASİT-BAZ DENGELERİ	96
KAYNAKLAR	98

BÖLÜM 1.

1.1.GİRİŞ

Organik asit ve bazların iyonlaşmaları basit tersinir tepkimeler olduklarından deneysel çalışmalar için çok uygundur. Bu iyonlaşma tepkimeleri,Denklem (1.1) ve (1.2) de gösterilebilir.



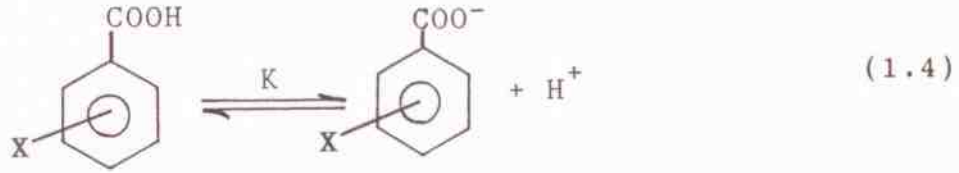
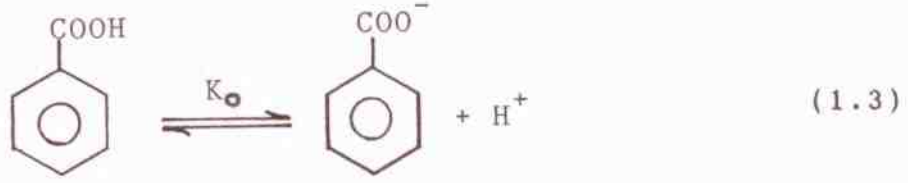
Asit ve bazların iyonlaşma tepkimeleri aslında böyle basit olmayıp daha karmaşıktır. Özellikle iyonlaşma ile molekül yapısı arasında yakın ilişkiler vardır. Bu ilişkiler, bir ölçüde organik kimyada asit ve bazların sulu ve çeşitli organik çözücülerdeki davranışlarının açıklanması için geliştirilen kuram ve kavramlara da temel oluşturur. Ayrıca asit ve bazların iyonlaşmaları ile ilgili çalışmalar iyon-iyon ve iyon-çözücü etkileşmelerini de kapsar. Son olarak bu alan,yapısal parametrelerden hareketle iyonlaşma sabitlerinin dolaylı olarak hesaplanabilmesi için nicel kuramların gelişmesine de yol açar. Yakın zamana kadar, asit ve bazların iyonlaşmaları sulu çözeltilerde incelenmiştir. Bu çalışmalarda polar ve elektriksel etmenlerin iyonlaşmaya olan etkileri vurgulanmış ve sterik etmenlerin önemi ya azaltılmış ya da tamamen ihmal edilmiştir (1,2).

Son yıllarda kimyasal bağlar üzerinde ortaya atılan görüşlerin değer kazanması, aletli analiz yöntemlerinin gelişmesi ve çoğalmaları ve de özellikle atom pilleri ile roketlerin yapımlarında çok saf maddelerin kullanılması susuz ortamda asit-baz tepkimelerinin güncelleşmesini sağlamıştır⁽³⁾.

Asit ve bazların iyonlaşmalarında molekül yapısının rolü ve etkisinin su ve çeşitli susuz ortam çözücülerinde incelenmesi uygulama açısından bir çok çalışmaya temel oluşturmuştur. Molekül yapısı ve iyonlaşma sabiti arasındaki ilişkinin anlaşılmasıyla, yapısı tam olarak bilinmeyen maddelerin iyonlaşma sabitleriyle ilgili denel veriler kullanılarak bu maddelerin yapılarının aydınlatılması ve çeşitli çözücü sistemlerindeki davranışlarının kavranması olasıdır⁽¹⁻⁴⁾.

1.2. HAMMETT DENKLEMİ

Tepkime mekanizması bilinen bir çok tepkime için, sübstitüent etkisinin etkinliğe (:reaktivite) olan katkısı önceden tahmin edilebilir. Hatta sübstitüentlerin kısmen elektron verme ve çekme yetenekleri ile etkinlik arasında nicel bir ilişki kurulabilir. Bu tür bir ilişkinin varlığı ilk kez L.P.Hammett tarafından ortaya atılmıştır. Hammett, 25°C de sulu çözeltideki benzoik asitin iyonlaşmasını standart tepkime kabul etmiş ve farklı sübstitüentler için pKa değerlerini saptamıştır^(4,5).



Bu şekilde Hammett, süstitüent etkilerini nicel olarak aşağıda belirtildiği gibi tanımlamış ve her süstitüent için σ_x degerlerini hesaplamıştır.

$$\sigma_x = \text{Log } K - \text{Log } K_0 = -\text{pKa} + (\text{pKa})_0 \quad (1.5)$$

Benzen halkasındaki süstitüentlerin benzoik asitin asitliğine olan etkisi, pKa cinsinden ifade edilir. Bu gibi etkiler, indüktif ve rezonans açısından açıklanır. m- ve p-süstitüye benzoik asitler için elektronik faktörler önemlidir ve süstitüent ve de tepkime merkezi arasındaki sterik etkileşmeden dolayı çok karmaşık bir hal alır. Bu elektronik etkilerin nicel ölçümü, süstitüye benzoik asitlerin pKa degerleri arasındaki fark ile belirtilir. Bu gibi etkilerin büyüklüğü belli bir süstitüent için (1.4) dengesine göre Denklem (1.5) ile tanımlanan süstitüent sabiti, σ ile ölçülür. K, süstitüye benzoik asitin denge sabitidir.

Çizelge 1.1 de m-nitro, p-nitro, m-metil, p-metilbenzoik asit ve benzoik asitin pKa degerleri verilmiş ve ayrıca Denklem (1.5) kullanılarak bu iki grup için σ_m ve σ_p degerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 1.1. Bazı Benzoik Asitlerin pKa ve σ Değerleri⁽⁴⁾
(H₂O, 25°C)

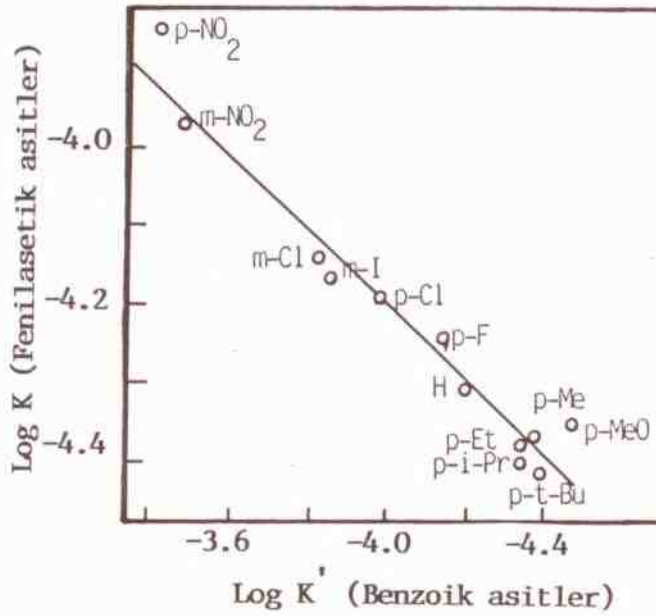
X	pKa(meta)	pKa(para)	σ_m	σ_p
NO ₂	3.50	3.43	0.71	0.78
CH ₃	4.28	4.38	-0.07	-0.17

(Benzoik asit için pKa = 4.21)

NO₂ gibi elektron çekici sübstitüentler (1.4) deki dengeye ilişkin denge sabiti K 'yı arttıırırlar. Bu sübstitüentler, iyonlaşma ile oluşan karboksilat anyonunu kararlı kıldıklarından pKa degeri, sayısal olarak benzoik asitten daha küçüktür ve sonuçta σ pozitif olur. Diğer taraftan CH₃ gibi elektron salıcı gruplar denge sabitini düşürdüklerinden, bunların σ degerleri de negatif olur (6,7).

1.2.1. m- ve p-Sübstitüye Benzen Türevleriyle Hammett İlişkileri

Hammett, çok sayıdaki m- ve p-sübstitüye benzenlerin tepkimeleriyle ilgili olan $\text{Log } k$ ve $\text{Log } K$ değerlerine karşı bir başka tepkimenin $\text{Log } k$ ve $\text{Log } K$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle bir doğru elde edileceğini bulmuştur (5,6,8). Şekil 1.1 de benzoik asitin iyonlaşmasındaki $\text{Log } K'$ değerlerine karşı fenil asetik asitlerin iyonlaşma sabitleri ile ilgili grafik verilmiştir(9,10).



Şekil 1.1. Benzoik ve Fenil Asetik Asitlerin 25°C Sudaki İyonlaşma Sabitleri Arasındaki İlişki(9)

Denel veriler Denklem (1.6) ya göre bir dogru verir.

$$\text{Log } K = \rho \text{ Log } K' + C \quad (1.6)$$

Bu denklemde K' ve K belli bir sübstitüentle sırasıyla benzoik ve fenil asetik asit için iyonlaşma sabitleridir. ρ dogrunun egimi, C ise dogrunun ordinat kesme degeridir. Denklem (1.6) hidrojen referans sübstitüenti olarak alınıp herhangi bir sübstitüent için kullanılabilir. Buradan,

$$\text{Log } K_0 = \rho \text{ Log } K_0' + C \quad (1.7)$$

denklemini yazılabilir. Denklemde K_0 ve K_0' sırasıyla fenil asetik ve benzoik asitin iyonlaşma sabitleridir. Denklem (1.6) ve (1.7) nin taraf tarafa çıkarılmasıyla,

$$\text{Log}(K/K_0) = \rho \text{ Log}(K'/K_0') \quad (1.8)$$

Herhangi bir tepkime için Benzoik asit için

denklemini elde edilir. Bu şekilde Hammett, 25°C de sulu çözeltide benzoik asitlerin iyonlaşma sabitini K ile (Benzoik asit için H_2O 'da $\rho = 1$) gösterip $\text{Log}(K'/K_0')$ ile sübstitüentin karakteristigini gösteren yeni bir sabit σ tanımlamıştır^(2,7).

$$\text{Log} (K' / K_0') = \sigma \quad (1.9)$$

Burada, K' ve K_0' sırasıyla sübstitüye benzoik asitlerin ve benzoik asitin iyonlaşma sabitleridir. Bu denklemden yararlanılarak Denklem (1.8) kısaltılabilir ve aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir.

$$\text{Log} (K / K_0) = \rho \sigma \quad (1.10)$$

Bu denklemden görüleceği üzere σ 'ya karşı $\text{Log } K$ veya $\text{Log } k$

Tepkime standart serbest enerjisi ile denge sabiti arasındaki ilişki aynı zamanda Hammett denkleminde de uygulanabilir^(6,11). Tepkime standart serbest enerjisi ile denge sabiti arasındaki ilişki,

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (1.11)$$

veya

$$\log K = -\Delta G^\circ / 2.303 RT \quad (1.12)$$

olduğundan, Hammett bağıntısı bir ikinci yaklaşımla,

$$\log K_x = -\Delta G_x^\circ / 2.303 RT \quad (1.13)$$

$$\log K_H = -\Delta G_H^\circ / 2.303 RT \quad (1.14)$$

olarak yazılabilir. Denklem (1.10) gereğince benzer şekilde

$$\log (K_x/K_H) = \rho \sigma_x \quad (1.15)$$

ifadesi yazılabilir. Diğer taraftan benzoik asit için $\rho = 1$ olduğundan, Denklem (1.15) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\log (K_x/K_H) = \sigma_x \quad (1.16)$$

Denklem (1.13) ve (1.14) ün taraf tarafa çıkarılmasıyla,

$$\log (K_x/K_H) = -(\Delta G_x^\circ - \Delta G_H^\circ) / 2.303 RT \quad (1.17)$$

bağıntısı elde edilir. Herhangi bir tepkime için bir sübstitüentin neden olacağı enerji farkı $(\Delta G_x^\circ - \Delta G_H^\circ)$ bir diğer tepkimedeki serbest enerji bağıntısı olarak adlandırılır. Bu bağıntı, Denklem (1.15) ve (1.16) da kullanılarak aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir.

$$-(\Delta G_x^\circ - \Delta G_H^\circ) / 2.303 RT = \rho \log (K_x/K_H) \quad (1.18)$$

Benzoik asit

$$-(\Delta G_x^\circ - \Delta G_H^\circ) / 2.303 RT = \rho \sigma_x \quad (1.19)$$

Benzer şekilde, tepkime hız sabitleri ile sübstituent

etkileri arasında nicel bir ilişki kurulabilir. Bu durumda hız sabitleri ile aktivasyon enerjilerinin doğrusal serbest enerji bağıntısı gösterdikleri varsayılır.

$$\rho \text{Log}(k_x/k_H) = -(\Delta G_x^\ddagger - \Delta G_H^\ddagger) / 2.303 RT \quad (1.20)$$

$$-(\Delta G_x^\ddagger - \Delta G_H^\ddagger) / 2.303 RT = \rho \sigma_x \quad (1.21)$$

Diğer taraftan, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ olduğundan aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\delta_x \Delta G = \delta_x \Delta H - T \delta_x \Delta S = -2.303 RT \rho \sigma \quad (1.22)$$

Burada δ_x , süstitüsyondan kaynaklanan değişmeyi göstermektedir. $\delta_x \Delta S = 0$ olduğu zaman $\delta_x \Delta G = \delta_x \Delta H$ olur. Bu halde doğrusal serbest enerji ilişkisi (DSEİ), doğrusal entalpi ilişkisine dönüştürülebilir. Bu serilere, izoentropili seriler denir. Aynı şekilde $\delta_x \Delta H = 0$ olduğu andaki serilere de izoentalpili seriler denir. Entropi değişmelerindeki farkın, entalpi değişmesindeki farkla ilişkili olduğunu gösteren daha genel bir ifade önerilmiştir (12-14).

$$\delta \Delta H = \beta \delta \Delta S \quad (1.23)$$

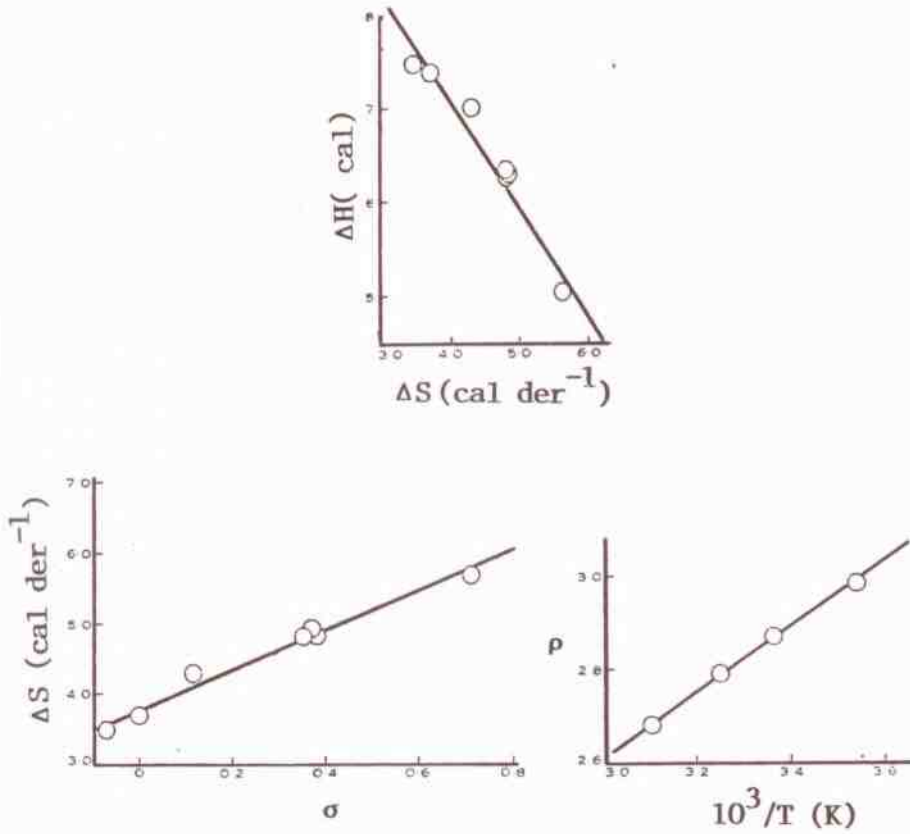
Burada β , bir sabit olup sıcaklık cinsinden ifade edilir. Buna izokinetik sıcaklık da denir. Denklem (1.22) yeniden yazılırsa;

$$\beta \delta \Delta S - T \delta \Delta S = -2.303 RT \rho \sigma \quad (1.24)$$

veya

$$\delta \Delta S = -2.303 RT \rho \sigma / (\beta - T) = \phi \sigma \quad (1.25)$$

bağıntıları elde edilir. Burada ϕ , $\sigma - \Delta S$ grafiğinin eğim değeri olup sabittir. Bu ilişkiler, Şekil (1.3) de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil (1.3). Hammett Parametrelerinin ΔH , ΔS ve T ile ilişkisi⁽¹²⁾

Böylece ρ 'nun sıcaklıkla değişimi de belirlenirken, ΔG , ΔH , ΔS ve ΔC_p fonksiyonları da yukarıdaki bağıntılardan yararlanılarak belirlenebilir.

1.2.2. Tepkime Sabiti (ρ)

ρ , bir orantı sabiti olduğundan tepkimenin elektron verici ve çekici süstitüent etkilerine olan duyarlılığının bir ölçüsüdür. Başka bir deyişle tepkime sabitidir. Süstitüentin σ değerlerinin değişmesiyle denge sabitinin nasıl değişeceğini belirtir. Bir tepkime, süstitüent etkilerine tamamen duyarsız ise ρ değeri sıfır olur. Elektron verici süstitüentlerin, etkinliği arttırdığı tepkimeler için değeri negatiftir. Elektron çekici süstitüentlerin,

etkinligi arttırdığı tepkimeler için ise ρ değeri pozitif olur (9,15).

Bir yan zincir tepkimesi için ρ pozitif ise, bu tepkime elektron çekici sübstitüentlerle hızlandırılabilir ve elektron verici sübstitüentlerle yavaşlatılabilir.

Bir denge tepkimesi için ρ pozitif ise; elektron çekici sübstitüentler denklemin sağ tarafını tercih ederlerken, elektron verici sübstitüentler denklemin sol tarafını tercih ederler. ρ değeri negatif ise bunun tersi doğrudur. Çizelge 1.2 de bazı tepkimeler için ρ değerleri verilmiştir(15,16).

Çizelge 1.2. Bazı Tepkimelerin ρ Değerleri (H_2O)(15,16)

Tepkime	ρ
$Ar\overset{+}{N}H_3 \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+$	+2.77
$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$	+2.11
$ArCOOH \rightleftharpoons ArCOO^- + H^+$	+1.00
$ArCH_2COOH \rightleftharpoons ArCH_2COO^- + H^+$	+0.49
$Ar_3CCl \rightleftharpoons Ar_3C^+ + Cl^-$	-3.97
$ArH + HNO_3 \rightleftharpoons ArNO_2 + H_2O$	-7.29

Denklem (1.8) ve σ 'nın tanımından 25°C da suda benzoik asitin iyonlaşma tepkimesi standart tepkime olarak kabul edilerek ρ değeri 1.00 alınmıştır (Çizelge 1.2).

Hammett denkleminde, m- ve p- sübstitüentler için farklı σ değerleri kullanılır. Ancak belli bir sıcaklıkta ve çözücüdeki her tepkime için bir ρ değeri kullanılır.

1.2.3. Sübstitüent Sabiti (σ)

σ , sübstitüentin elektron verme ve çekmesinin nicel bir ölçüsüdür. Benzen halkasına bağlı bir sübstitüentin halka içindeki elektron dağılımına etki edeceği açıktır. Bir sübstitüentin elektronik etkisi σ_m ve σ_p değerleriyle ifade edilir. Buda nicel olarak indüktif ve rezonans katkılarının toplamı şeklinde değerlendirilebilir. İndüktif etki I , halka ile sübstitüent arasındaki σ -bağı elektronlarının polarizasyonundan kaynaklanır. Benzen halkasında m- ve p-konumlarındaki sübstitüentlerin indüktif etkileri aşağıdaki denklemler ile verilebilir.

$$I_{\text{toplam}} = D + I_{\sigma} + I_{\pi} \quad (1.26)$$

$$I_{\pi} = 0 \quad (1.27)$$

Denklem (1.27) den yararlanılarak Denklem (1.26) yeniden düzenlenirse,

$$I_{\text{toplam}} = D + I_{\sigma} \quad (1.28)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemlerdeki D , I_{σ} , I_{π} üç farklı türdeki indüktif etkiyi karakterize etmektedir. D , doğrudan elektrostatik etkileşmeyi gösterir ve buna elektriksiz alan etkisi de denilmektedir. I_{σ} , benzen halkasındaki σ -bağlarının ardışık polarizasyonlarından ileri gelen indüktif etkidir. I_{π} , aromatik π sistemiyle olan etkileşmelerden kaynaklanır ve değerinin küçük olduğu kabul edilir.

Halkaya bağılı sübstitüentin σ -bağı aromatik π -bağlarına dik olduklarından yani aynı düzlemde olmadıklarından dolayı bu etkileşme küçüktür.

Rezonans etkisi R, benzen halkasındaki π elektronları ile sübstitüentin aynı düzlemdeki orbitalleri arasındaki etkileşmeyi kapsar. Rezonans etkisi yüksek polarlanabilirlikte olup halkaya diğer grupların sokulması ya da bir reaktifin yaklaşmasına karşı duyarlıdır. Bununla birlikte orto konumlarına iki metil grubunun sokulması rezonans etkisini azaltırken indüktif etki değişmeden kalır. Böylece indüktif etkinin eşit olarak m- ve p- konumlarına yayıldığı kabul edilerek, σ_m indüktif etkinin bir ölçütü olarak değerlendirilebilir. ($\sigma_p - \sigma_m$) ise rezonans etkisinin değerlendirilmesinde kullanılabilir. σ 'nın indüktif etkiden dolayı olan kısmı σ_I , rezonanstan olan kısmı da σ_R olarak belirtilirse σ_m ve σ_p için aşağıdaki denklemler yazılabilir^(15,17).

$$\sigma_m = \sigma_I \quad (1.29)$$

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R \quad (1.30)$$

σ_m 'nin yalnızca indüktif etkiden kaynaklandığı şeklindeki bir yaklaşım kullanılırken dikkat edilmelidir. Rezonans etkisi m-konumunda da hissedilebilir. Çizelge 1.3 de çeşitli sübstitüentler için Denklem (1.5) den hesaplanan sübstitüent sabitleri verilmiştir^(6,7).

Çizelge 1.3. Bazı Grupların Sübstitüent Sabitleri(6,7)

Sübstitüent	σ_m	σ_p	Sübstitüent	σ_m	σ_p
N(CH ₃) ₂	-0.21	-0.23	NH ₂	-0.16	-0.66
OCH ₃	0.12	-0.27	OC ₂ H ₅	0.10	-0.24
O ⁻	-0.71	-0.52	C ₂ H ₅	-0.07	-0.15
CH ₃	-0.07	-0.17	C(CH ₃) ₃	-0.10	-0.20
CH(CH ₃) ₂	-0.07	-0.15	Cl	0.37	0.23
F	0.34	0.06	I	0.35	0.28
Br	0.39	0.23	COCH ₃	0.38	0.50
COOC ₂ H ₅	0.37	0.45	NO ₂	0.71	0.72
CN	0.56	0.66	CF ₃	0.42	0.54
N ⁺ (CH ₃) ₃	0.88	0.82	OH	0.12	-0.37
N ₂ ⁺	1.70	1.80	C ₆ H ₅	0.22	0.01

Pozitif σ değeri sübstitüentin asit kuvvetlendirici veya elektron çekici olduğunu, negatif σ değeri ise söz konusu sübstitüentin elektron verici olduğunu göstermektedir(18). Doymamış sistemlerde rezonans etkileşmesiyle elektron çeken NO₂ grubu gibi sübstitüentlere -R etkili sübstitüentler denir. Amino grubu gibi elektron vericiler, +R etkili dirler. İndüktif olarak elektron çeken gruplar -I etkiye sahipken , elektron verenler +I etkisi gösterirler.

-COCH₃, -COOC₂H₅, -NO₂ ve -CN gibi (-R,-I) etkili sübstitüentlerin σ_p değerleri, Çizelge 1.3 den de görüleceği üzere σ_m değerlerinden daha büyüktür. -I etkisi, -R etkisine nazaran daha ağır basar. -NR₂, -OR ve halojenler gibi (+R) etkili sübstitüentler için σ_p , σ_m den daha küçüktür⁽¹⁹⁾.

Halojenler elektronegatifliklerinden dolayı güçlü -I etkisi gösterirler ve serbest elektron çiftlerini halkaya vermelerinden dolayı ortaya çıkan (+R) etkisini yenerler.

⁺N(CH₃)₃, ne büyük bir (+R) ne de (-R) etkisi göstermemektedir. Bu grubun σ değeri, yalnız I etkisi hakkında yaklaşık bir bilgi veriyor. Halkaya bağlı atomun üzerinde bir pozitif yük içeren sübstitüent için, σ değeri büyük ve pozitifdir. Bu durum kuvvetli elektron çekildiğini göstermektedir. σ_m 'nin sadece az bir oranda σ_p dan büyük olması, sübstitüentin indüktif etkisinin, her iki konumda da aynı etkiyi gösterdiğini belirtmektedir (15,17,20).

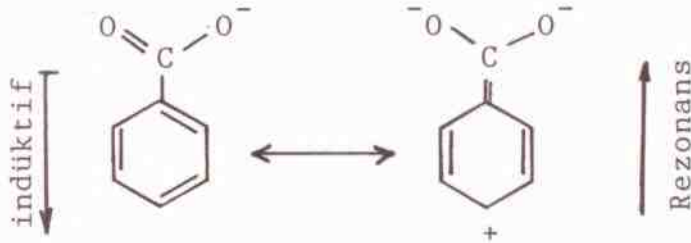
σ sabitleri için değişik bir set de önerilir. Rezonans elektron çekimi için p-sübstitüentleri içeriyorsa, σ^- değeri ile gösterilir. σ^+ değerleri ise rezonans elektron salıcı p-sübstitüentleri içerir^(10,21,22).

p-nitro sübstitüent, ekstra rezonanstan dolayı fenollerin iyonlaşmasında benzoik asitlerin iyonlaşmalarına oranla daha kuvvetli elektron çekici olarak etkir. Sübstitüent ve tepkime merkezi arasındaki rezonans etkileşmesinin karmaşıklığı tartışılırken, bazı benzoik asit türevlerinde olan ekstra rezonansın önemli olduğu vurgulanmalıdır.

Bazı araştırmacılar ekstra rezonansın belirgin bir şekilde görölmediği tepkimeler ile ilgili verilerden sübstitüent sabitleri hesaplamışlar ve bunları σ^n olarak tanımlamışlardır^(18,23).

1.3.BENZOİK ASİT VE SÜBSTİTÜYE BENZOİK ASİTLER

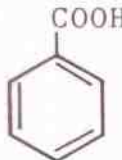
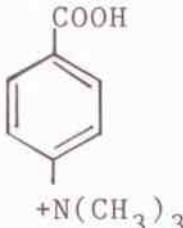
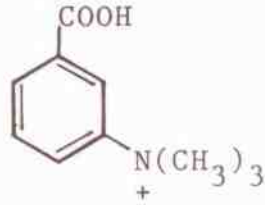
Benzoik asitte,benzen halkasının rezonans ve indüktif özellikleri ters yöndedir.



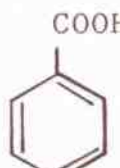
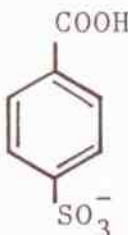
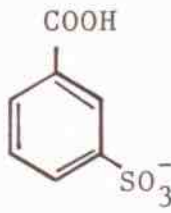
Benzoik asidin 4.20 olan pKa değerinin doygun alifatik asitlerinkine yakın olması, asit durumunda aromatik halkanın rezonans ve indüktif etkilerinin ters yönde rol oynamalarına karşın bu iki etkinin yaklaşık eşit olması gerektiğini ortaya koymaktadır^(9,15).Aromatik halkadaki sübstitüent etkisini, özellikle tepkime merkezine orto ve para konumundaki sübstitüentlerde de göz önüne alarak rezonansı da düşünmek gerekmektedir. Orto sübstitüentlerin etkisi, düşünölüdüğü şekliyle sadece rezonans karakteristiklerine bağlı olmayıp, sterik gereksinmelere de bağlıdır.

Benzoik asite trimetilamonyum grubunun sokulması, asitlik kuvvetini m- konumunda p- konumundan daha fazla

arttırdığı belirtilmiştir. Bu gözlemler, asit baz merkezine olan uzaklığın artmasıyla azalan indüktif etki yoluyla açıklanır⁽⁹⁾.

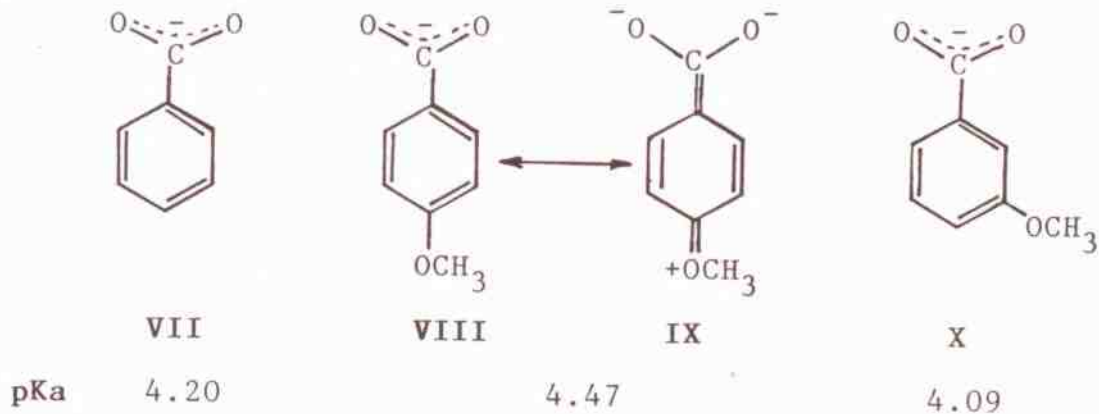
			
	I	II	III
pKa (%50 Etanol)	5.73	4.42	4.22

Bir negatif yükün asitlik kuvvetini azaltması beklenir. $-SO_3^-$ süstitüenti benzoik asitin asitlik kuvvetinin artmasına neden olur. Asitlik kuvvetindeki bu artış, $-SO_3H$ grubunun negatif yükten etkilenmesine karşın hala aktif olan elektron çekici indüktif etkisinden kaynaklanabilir. Bu maddenin pKa değeri, büyük ölçüde ortamın iyon şiddetinden etkilenir.

			
	IV	V	VI
pKa	4.20	4.15	4.11

Bu bileşiklerdeki diğer bir gözlem de, $-SO_3^-$ grubunun daha uzak p- konumunda, daha yakın m- konumuna nazaran daha kuvvetli etki gösterdiğidir. $-SO_3^-$ grubunun para konumunda daha etkili olması asit-baz grubuyla rezonansa girmesinden ileri geldiği düşünülebilir. Bu şekildeki rezonans, protik bileşiğin bazik şeklini kararlı hale getirecek ve bunun sonucunda bir protona katılma eğiliminde azalma olacaktır. Benzer etki m- konumundaki bir grup için olası değildir. Dipolar sübstitüentlerin de davranış olarak benzer özellikler gösterdiği gözlenmiştir. Bu nedenle metoksil sübstitüenti, asetik asitteki etkisinden dolayı benzoik asiti kuvvetlendirmesi beklenir. Aynı şekilde asit kuvvetlendirici m- türevleri de gözlenmiştir. Bununla birlikte p- konumunda metoksil grubu asitlik kuvvetini azaltmıştır.

p- konumunda protonlanmış bazı kararlı hale getirebilen, m- konumunda söz konusu olmayan rezonans, gözlemler için geçerlidir.

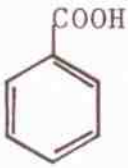
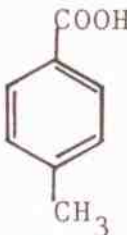
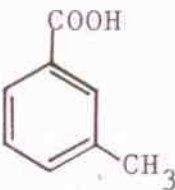
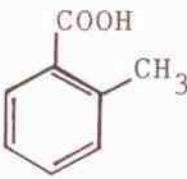


m- ve p- konumlarında alkil grubu gibi elektropozitif sübstitüentler, aromatik asitleri zayıflatırlar, ancak bazıları kuvvetlendirirler.

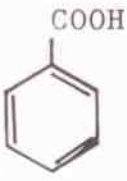
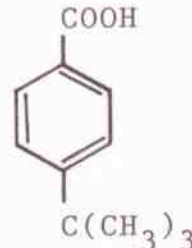
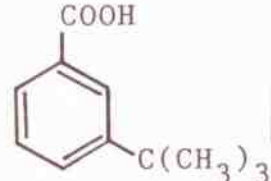
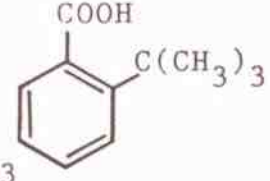
Nitro, nitril, hidroksil, metoksil ve halojen gibi elektronegatif sübstitüentler m- konumunda düzenli olarak asitleri kuvvetlendirirlerken bazıları da zayıflatırlar.

Ortaklanmamış elektron içeren, halka ile etkileşen gruplar (-OH, -OCH₃, -OC₆H₅, -SCH₃, -F, -Cl, -Br, -I) da, p- konumunda m- dan daha fazla olarak küçük elektron çekme etkisi gözlenmiştir. Bazı durumlarda grubun elektriksel etkisinin gerçekten terslendiği gözlenmiştir. m- ve p- bileşiklerinin pKa değerlerindeki farklılık, rezonans etkileşmesinin bir ölçütüdür.

Benzoik asitte m- ve p- konumlarına metil gruplarının sokulmasıyla, asitin kuvvetliliği azalır. Bu durum basit olarak sübstitüentin polar etkisi yoluyla açıklanabilir. Bununla birlikte o- konumunda metil grubu asitlik kuvvetinde önemli bir artmaya yol açar. Burada açıkça metil grubunun indüktif etkisinin dışında bazı faktörlerin de kuvvetlilikteki gözlenen artmada etkili olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

				
	XI	XII	XIII	XIV
pKa	4.20	4.34	4.24	3.91

m- ve p- konumlarındaki t-bütil grubu etkisi ile aynı konumlardaki metil grubunun yaptığı etki karşılaştırıldığında asitlik kuvvetinde önemli bir farklılık gözlenmez. Bununla birlikte o- konumunda, t-bütil grubu daha etkindir ve sonuçta asitlik kuvvetinde keskin bir artmaya neden olur.

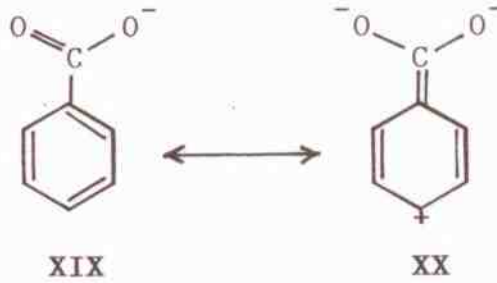
				
	XV	XVI	XVII	XVIII
pKa	4.20	4.40	4.28	3.46

Bu durumu, alkil gruplarının olası polar farklılığı açısından açıklamak olası değildir. İki fonksiyonel grubun sterik gereksinmelerindeki farklılıklar cinsinden açıklamak daha uygun görülmektedir⁽⁴⁾.

Benzoik asitlerdeki orto etkisi için bir çok açıklama geliştirilmiştir^(24,25). Hidrokarbon grupları için gözlenen sapmalar t-bütil- > fenil- > etil- > metil- sırasındadır. Bu sıra, rezonansın sterik yasaklanmasından ortaya çıkan sapmalardan beklendiği gibidir⁽²⁵⁾.

Benzoik asit ve benzoat iyonunun rezonans yapıları, karboksilat grubunun aromatik halka ile aynı düzlemde olmasını (XIX) gerektirir. Orto konumundaki büyük hacimli

bir sübstitüent aynı düzlemde yer alan karboksilat grubu ile girişim yapacaktır. Kalabalık grup, halka düzleminin dışına karboksilat grubunun bükülmesiyle rezonans enerjisinin harcanmasını kolaylaştırabilir. Bunun sonucunda rezonans katkısında azalma ile asitlikte artma ortaya çıkar. Bu etki rezonansın sterik engellenmesi olarak tanımlanır^(4,26).



Orto sübstitüentin sterik gereksinmesinin büyüklüğü, karboksilat grubunun sterik itmeyi azaltmak için bükülmesi ile ilgili açının büyük olması anlamına gelir. Halojenler gibi polar sübstitüentlerin benzoik asite orto konumunda sokulmasıyla bu grupların m- ve p- konumlarındaki etkinlikleri göze alındığında daha fazla asitlik kuvvetini arttırdıkları gözlenir. Bu durumu Çizelge (1.4) de verilmiş olan sübstitüye benzoik asitlerin pKa değerlerinden gözlemek olasıdır^(4,25).

Çizelge 1.4. Sübstitüye Benzoik Asitlerin pKa Değerleri
(H₂O , 25°C)(4,25)

Benzoik Asit XC ₆ H ₅ COOH	Konum		
	Orto-	Meta-	Para-
Hidrojen	4.20	4.20	4.20
Flor	3.27	3.87	4.14
Klor	2.94	3.83	3.99
Brom	2.85	3.81	4.00
İyot	2.86	3.86	---
Metil	3.91	4.24	4.34
Etil	3.77	---	4.35
İzopropil	---	---	4.35
t-Bütil	3.46	4.28	4.40
Fenil	3.46	---	---

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılmak üzere, altı yeni N-alkilantranilik asit türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin yapıları, element analizleri ve spektroskopik verilere dayanılarak aydınlatılmıştır⁽²⁷⁾. Bu maddelerin pKa değerleri, ilk defa bu çalışmada % 84.2 metanol-su çözücüsünde belirlenecektir. Çizelge (1.5) de N-alkilantranilik asit ve türevlerinin element analiz sonuçları ve erime noktaları verilmiştir.

Çizelge 1.5.N-Alkilantranilik Asit Türevlerinin Element
Analiz Sonuçları(27)

Antranilik (Asit)	e.n (°C)	Verim (%)	Hesaplanan			Deneysel		
			%C	%H	%N	%C	%H	%N
N-Oktil	74-76	28.6	72.28	9.23	5.62	72.04	9.21	5.55
N-Nonil	73-75	32.0	73.00	9.50	5.32	72.98	9.57	5.43
N-Desil	81-83	34.0	73.64	9.74	5.05	73.78	9.78	5.04
N-Undesil	78-80	44.7	74.22	9.96	4.81	74.30	10.11	4.79
N-Dodesil	87-88	45.2	74.75	10.16	4.59	74.91	10.19	4.54
N-Tetradesil	90-91	62.7	75.67	10.51	4.20	75.62	10.47	4.19

1.4. PİRİDİN VE SÜBSTİTÜYE PİRİDİNLER

Hetero aromatik bileşiklerde asit-baz özelliklerinin değerlendirilmesinde üç olası yaklaşım vardır. Bu durumu piridin halkasında inceleyebiliriz. Birinci olarak azot atomuna m- ve p- konumlarındaki sübstitüentlerin etkinliği değerlendirilebilir. İkinci olarak, azot atomu bir sübstitüent olarak düşünülebilir ve halkadaki elektron dağılımı üzerine olan etkisi incelenebilir. Bu sırada m- ve p- konumlarındaki bir yan zincirde olan tepkime incelenir. Başka bir deyimle birinci durumda tepkime merkezi azot atomu iken ikinci durumda yan zincir tepkime merkezini oluşturur. Son olarak yan zincir ve piridin halkasında sübstitüentin toplanabilirlik etkilerinin incelenmesi olabilir.

Çalışmalar, elektron çekici indüktif etki nedeniyle halkadaki kısmi pozitif olarak yüklenmiş azot atomu ile sübstitüentler arasında kuvvetli etkileşme olduğunu göstermektedir (28). Piridinlerin pKa değerleri, sübstitüent etkileri için çok belirgin birer örnektirler (4, 15, 25-30). Çizelge (1.6) da piridin ve türevlerinin 25°C de, çeşitli çözücülerdeki pKa değerleri verilmiştir (4, 25).

Halojenler gibi elektronegatif sübstitüentler bazlık kuvvetini düşürürlerken, alkil gibi elektropozitif sübstitüentler, tam ters etki gösterirler. Orto halopiridinlerin asitlik kuvveti kabaca haloasetik asitlerinkiyle paralellik göstermiştir. Burada indüktif etkinin söz konusu olduğu kabul edilmiştir (25).

Orto ve para konumları, piridin halkasındaki rezonans-tan dolayı elektron boşluğu oluşturdıklarından, elektron salıcı bir metil grubunun bu konumlarda nasıl bir etki yapacağı da incelenmiştir⁽³¹⁾. Ayrıca sterik baskının piri-din ve türevlerinin bazlık kuvvetlerine olan etkisi, refe-rans olarak alınan asitlerin bu bazlarla olan tepkime ısı-ları belirlenerek araştırılmıştır⁽³²⁾. Piridin ve alkil türevlerinin %50 etanol-su çözücüsündeki pKa değerleri be-lirlenmiş ve değerler Çizelge (1.7) da verilmiştir⁽³³⁻³⁶⁾.

Çizelge 1.6. Piridin ve Bazı Türevlerinin Çeşitli Çözücülerdeki pKa Değerleri^(4,25)

Piridin	pKa(Su)			pKa(%50 Etanol-Su)		
	orto	meta	para	orto	meta	para
H	5.17			4.38		
F-	-0.44	2.97				
Cl-	0.72	2.84				
Br-	0.90	2.84				
I-	1.82	3.25				
CH ₃ -	5.97	5.68	6.02	5.05		
C ₂ H ₅ -	5.97	5.70	6.02	4.93		
(CH ₃) ₂ CH-	5.83	5.72	6.02	4.82		
(CH ₃) ₃ C-	5.76	5.82	5.99	4.68		
C ₆ H ₅ -	4.55	4.87	5.38	4.40	4.59	5.15
CH ₃ CO-		3.18				
OH-	0.75	4.72	3.12			
NH ₂	6.68	5.80	8.96			

Çizelge 1.7.Piridin ve Bazı Alkil Türevlerinin %50 Etanol-Su Çözücüsündeki pKa Değerleri(36)

Baz	pKa	Baz	pKa
Piridin	4.38	2,6-Dimetilpiridin	5.77
2-Metilpiridin	5.05	2-Metil-6-t-bütilpiridin	5.52
3-Etilpiridin	4.93	2-Etil-6-t-bütilpiridin	5.36
2-İzopropilpiridin	4.82	2-İzopropil-6-t-bütilpiridin	5.13
2-t-Bütilpiridin	4.68	2,6-Di-t-bütilpiridin	3.58

Piridin, 2-t-bütilpiridin ve 2,6-di-t-bütilpiridin pKa değeri alkol yüzdesi hacimce % 70'e varan oranlarda metanol ve 2-propanol içeren sulu çözeltilerde belirlenerek sterik engelli piridinlerin pKa değerlerine çözücünün etkisi tartışılmıştır. Bu sonuçlar sırasıyla Çizelge(1.8), (1.9), (1.10) da verilmiştir⁽³⁷⁾. 2,6-di-t-bütilpiridinde alkil gruplarının baz zayıflatıcı etkisini solvasyonun sterik olarak engellendiği sonucunu desteklemektedir.

Çizelge 1.8.Piridin ve Türevlerinin Metanol-Su Çözücülerindeki pKa Değerleri⁽³⁷⁾

	% Alkol Hacmi						
	70	50	40	30	20	10	2
Piridin	3.72	4.47	4.66	4.91	5.12	5.16	5.21
2-t-Bütilpiridin	4.56	4.99	5.04	5.42	5.65	5.74	5.90
2,6-Di-t-bütilpiridin	3.50	4.32	4.73	4.96	5.06	5.24	5.02

Çizelge 1.9. Piridin ve Türevlerinin Etanol-Su Çözücülerindeki pKa Değerleri⁽³⁷⁾

	% Alkol Hacmi						
	70	50	40	30	20	10	2
Piridin	3.66	4.39	4.65	4.87	5.09	5.12	5.18
2-t-Bütilpiridin	4.16	4.76	4.97	5.28	5.61	5.65	5.80
2,6-Di-t-bütilpiridin	2.83	3.65	4.06	4.77	4.81	4.87	4.91

Çizelge 1.10. Piridin ve Türevlerinin 2-Propanol-Su Çözücülerindeki pKa Değerleri⁽³⁷⁾

	% Alkol Hacmi					
	50	40	30	20	10	2
Piridin	4.28	4.34	4.65	4.96	5.09	5.17
2-t-Bütilpiridin	4.26	4.60	5.08	5.56	5.61	5.79
2,6-Di-t-bütilpiridin	---	2.50	3.85	4.61	4.84	4.88

Aynı çalışmacılar, 2,6-dialkil piridinlerin pKa değerlerinin, piridin ve monosüstitüye piridinler esas alınarak süstitüent etkilerinin toplanabilirliği yoluyla hesaplanabileceğini ortaya koymuşlardır. 2,6-di-t-bütilpiridin için % 50 etanol-su çözücüsündeki pKa değeri, toplanabilirlik kabullenmesiyle hesaplanan pKa değerinden 1.4 pKa birimi bir sapma göstermiştir.

Diğer taraftan solvasyonun sterik olarak engellenebileceği ortaya konulmuştur⁽³⁸⁾. Eğer bu açıklama geçerli ise gözlenen sapma çözücünün ve çözücü sistemindeki değişikli-

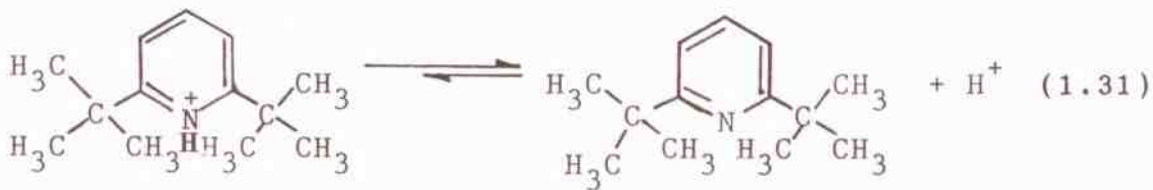
gin sterik gereksinmesine bağlı olacaktır. Toplanabilirlikten sapma, 2,6-di-t-bütil piridinin protonlanmasında sterik baskıdaki artışın bir ölçüsü olarak alınabilir. Veriler, toplanabilirlikle hesaplanan 2,6-di-t-bütilpiridinin pKa değerinden olan sapmaya, çözücü etkisinin incelenmesini sağlar. Bu sapmalar, aşağıdaki örnekte gösterilmiştir.

% 30 'luk 2-propanol-su çözücüsünde birinci t-bütil grubu, piridinin 4.65 olan pKa değerinin üzerine 0.43 pKa birimlik bir artma yapar. İkinci t-bütil grubu da aynı etkiye sahipse 2,6-di-t-bütilpiridinin beklenen pKa değeri;

$$\text{Beklenen pKa} : 4.65 + 0.43 + 0.43 = 5.51$$

$$\text{Gözlenen pKa} : 3.85$$

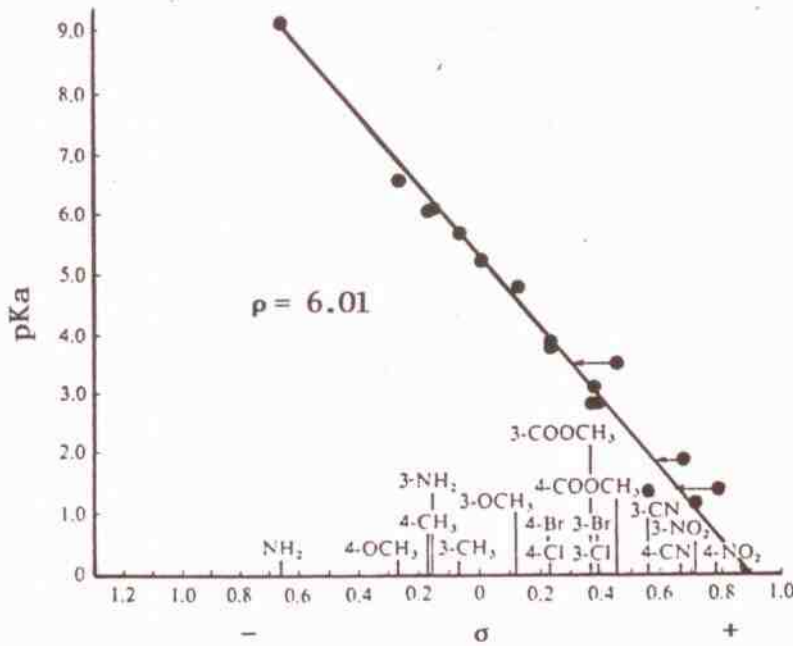
pKa : $5.51 - 3.85 = 1.66$ pKa birimlik bir sapma göstermektedir. Seçenek olarak, orto süstitüent etkisi nedeniyle protonlanmış molekülün solvasyonunun mümkün olmaması (1.31) tepkimesini saga kaydırır. Bu ise asitliğin artması ve bazlık kuvvetinin azalması demektir^(39,40).



Süstitüent etkilerinin, azot atomunun fonksiyonel merkez olarak rol oynadığı piridin tepkimelerinde de paralellik göstereceği ve azot atomunca aromatik halkanın

polarizasyonunun süstitüent etkilerinin belirleyebilmesi beklenebilir⁽²⁸⁾.

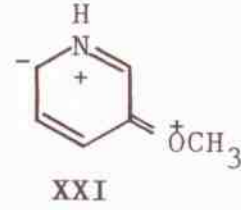
Piridin için ρ degeri, σ degerine karşı pKa degerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilecek dogrunun dogrusal regresyon analizi yapılarak bulunan egimden elde edilebilir^(15,28). Şekil (1.4) de piridinler için σ - pKa grafiği gösterilmiştir. Bu grafikten ρ 6.01 olarak belirlenmiştir. Burada pKa ise 5.19 alınmıştır. Çeşitli çalışmalarda ρ degeri 25°C de H₂O da 5.77 olarak hesaplanmıştır^(7,25,30,33).



Şekil 1.4. Piridinler için σ - pKa Grafiği⁽¹²⁾

3-Metoksi grubu için süstitüent sabitinde artma olmuştur. Bunun nedeni 3-metoksipiridinyum iyonunda (XXI) yapısı

gibi rezonans yapılarından dolayı artan katkıdan ileri geldiği şeklinde açıklanabilir. Sonuç olarak grup 3-konumunda olsa dahi bir rezonans etkisi vardır⁽²⁸⁾. Diğer

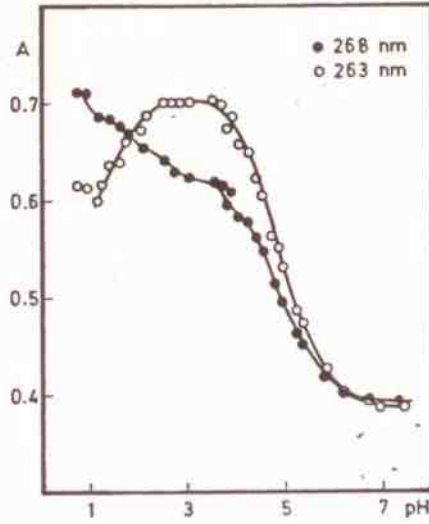


kuvvetli +M grubu olan 3-amino da da bir rezonans etkisi beklenecektir. Bununla birlikte 3-amino için süstitüent sabiti yükselmemiştir.

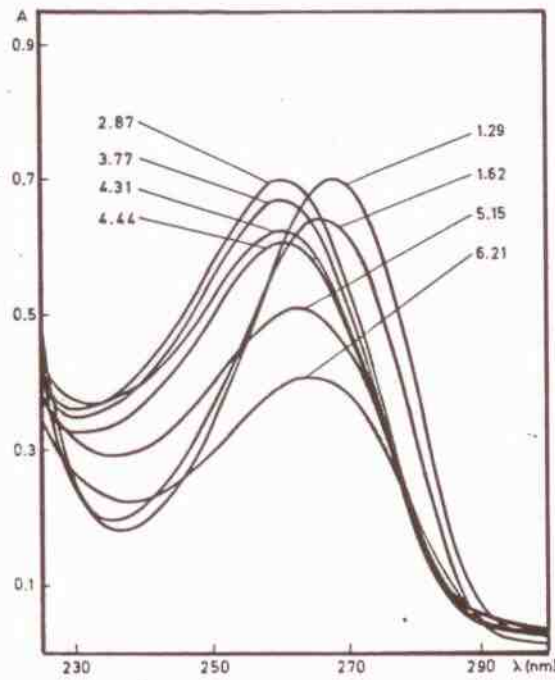
Bir süstitüentten, tepkime merkezine doğru elektronların verilmesi olayı +M yani mezomeri etkisi olarak bilinir. Bunun tersi ise -M etkisidir⁽²⁸⁾.

Daha öncedende belirttiğimiz üzere azot atomu bir aza süstitüent olarak alınabilir. Protonlanmış azota, azonyum süstitüenti denir. Aza süstitüent için uygun σ değeri, nikotinik asitin iyonlaşma sabitinden türetilebilir. Bununla birlikte, bu durum molekülde tautomerik denge ve ikiz iyon oluşumu nedeniyle oldukça karmaşıktır (7,25,41,42).

İki basamaklı iyonlaşma dengesinde asitlik sabitle-
rinin spektrofotometrik olarak değerlendirilmesi izoniko-
tinik asit sistemine uygulanmıştır. Çalışmada Şekil (1.5)
de görüldüğü gibi A-pH grafikleri çizilerek bunların mak-
simum veya minimum göstermelerinden yararlanılarak iyon-
laşma sabitleri sayısal ve grafiksel yöntemlerle sulu çö-
zeltide 20°C de 0.1M'lık iyon şiddetinde ve çeşitli dalga
boylarında belirlenmiştir⁽⁴³⁻⁴⁵⁾. Şekil (1.6) da farklı pH
değerlerine sahip izonikotinik asit çözeltilerinin UV
absorpsiyon spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 1.5. İzonikotinic Asidin Absorpsiyon Değerlerinin pH'ya Bağlılığı⁽⁴³⁾



Şekil 1.6. Farklı pH Değerli İzonikotinic Asidin Absorpsiyon Egrileri⁽⁴³⁾

Asuero ve arkadaşları, izonikotinic asidin iyonlaşma sabitlerini $pK_{a1} = 1.78 \pm 0.10$ ve $pK_{a2} = 4.85 \pm 0.08$ (sayısal yöntemle), 4.79 ± 0.02 (grafiksel yöntemle) belirlemişlerdir. Ayrıca spektroskopik yöntemle monobazik asitlerin asitlik sabitlerinin belirlenmesinde sayısal yöntemlerin tek basamaklı iyonlaşma dengesine uygulanmasını da incelemişlerdir⁽⁴⁶⁾.

Son yıllarda piridin, 2,4-dimetilpiridin, 2,6-dimetilpiridin, anilin, 3-metilanilin, N,N-dimetilanilin bazlık kuvveti üzerine su, % 25 dioksan-su, % 50 dioksan-su ve heptan çözücülerinin yaratacağı etki incelenmiştir⁽⁴⁷⁾. Bu çalışmada Ingold U 402- K7 elektrod kullanılmıştır. Çizelge 1.11 de bu çözücülerde piridin ve türevlerinin, Çizelge 1.12 de ise anilin ve türevlerinin pKa değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.11. Piridin ve Türevlerinin Çeşitli Çözücülerdeki pKa Değerleri⁽⁴⁷⁾

	Su	%25Dioksan-Su	%50Dioksan-Su	Heptan
Piridin	5.36	5.05	4.47	4.27
2,4-Dimetilpiridin	6.54	6.09	5.83	4.03
2,6-Dimetilpiridin	6.64	6.01	5.77	3.07

Çizelge 1.12. Anilin ve Türevlerinin Çeşitli Çözücülerdeki pKa Değerleri⁽⁴⁷⁾

	%25Dioksan-Su	%50Dioksan-Su	Heptan
Anilin	4.25	3.50	3.13
3-Metilanilin	4.66	3.62	2.88
N,N-Dimetilanilin	4.88	3.70	2.66

n-Heptandaki bazlık kuvveti sırası:



Sudaki bazlık sırası:



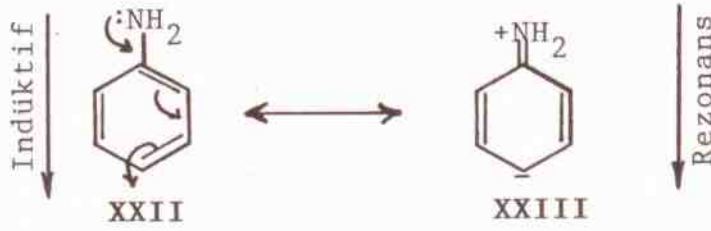
Görüldüğü gibi bu çözücülerde birbirine ters iki bazlık sırası belirlenmiştir. Ayrıca hesaplanan pKa değeri, çözücünün dielektrik sabiti ve polarlığının etkisiyle uyum sağlamaktadır⁽⁴⁷⁾.

1.5. ANİLİN VE SÜBSTİTÜYE ANİLİNLER

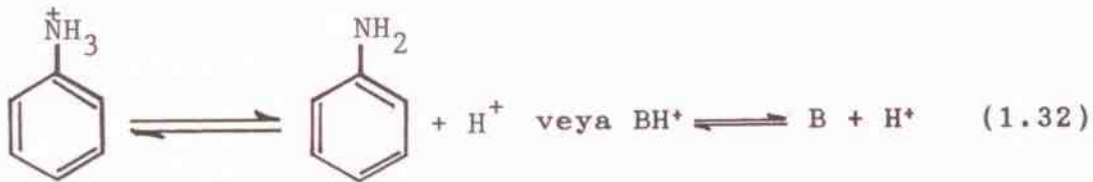
Sübstitüentler, yerlerine göre azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronları etkileyerek halka üzerindeki elektron yoğunluğunu değiştirebilir ve orbitallerin simetriklerini bozabilirler. Sübstitüentler orto yerinde olduğu zaman bu etki maksimumdur. Sübstitüentlerin yaratacağı etkiye bağlı olarak anilin ve sübstitüye anilinlerin bazlık kuvvetleri değişebilir. Bu etkiler aşağıdaki gibi açıklanabilir^(39,48).

- i) İndüktif ve hiperkonjugasyon etkisi (R' ve R gruplarının)
- ii) Amino ve alkil grupları arasındaki etkileşme (Elektromerik etki)
- iii) Rezonansa karşı sterik etki (R' ve R gruplarının)
- iv) Sterik baskı (R' ve R gruplarının)
- v) Solvasyona karşı sterik engellerdir.

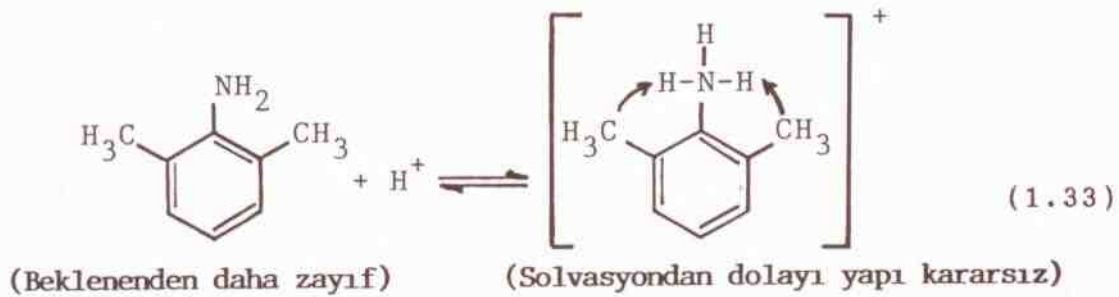
Anilinin 4.58 olan pKa değeri, kendi doymuş benzeri olan sikloheksilaminin 10.64 olan pKa değeri ile karşılaştırıldığında anilinin çok zayıf bir baz olduğu görülür. Fenil halkası bulunmasından kaynaklanan bu belirgin farklılık aromatik halkanın indüktif etkisi ve rezonans etkileşmesinden ileri gelmektedir. Her iki etki bazlığın azalması ve asitlik kuvvetliliğinin artması yönünde rol oynar.

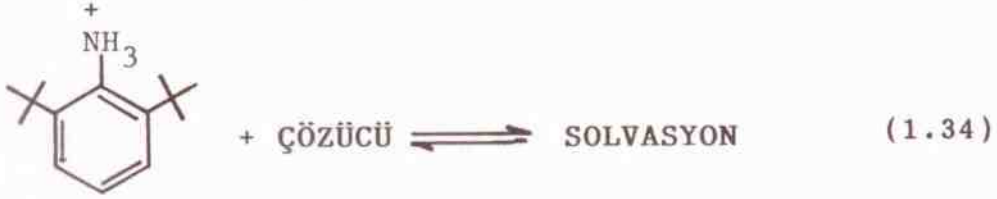


Anilinin bazlık kuvvetindeki azalmanın yarısının in-düktif etkiden, diğer yarısının da rezonans etkisinden ileri geldiği belirtilmiştir⁽¹⁵⁾. Aşağıda anilinyum için tepkime denklemi verilmiştir.



Burada B, bazı göstermektedir. Bu tepkime ne kadar sola kayarsa B bazı o kadar kuvvetli bir bazdır. Bu tepkimenin sola kaymasına neden olan etmenler çeşitlidir. Bunlar baz kuvvetlendiricidir. Bu etmenler solvasyon, çözücü asitliği, bazın yapısında meydana gelen değişiklikler, süstitüsyon ve benzerleridir. Bu etmenlerden solvasyon etkisi ve sterik baskı (1.33) ve (1.34) tepkimelerinde açıklanmıştır.





(Solvatize moleküller baskıdan
dolayı kararsızdır)

Orto konumundaki büyük sterik gereksinmeli bir grup -NH_3^+ grubunun sterik gereksinmesiyle etkileşir. Sonuçta oluşan sterik baskı amonyum iyonunun oluşumuna engel olur. Bu durumda bazın görünürdeki kuvveti azalır.

Metil grubunu, m- veya p- konumuna getirmek bazlık kuvvetinde orta derecede bir artış sağlamıştır. Bazlık kuvvetindeki bu artış metil grubunun hiperkonjugatif ve indüktif etkilerinden kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, bir metil grubunun orto konumuna getirilmesi bazın kuvvetini daha da azaltmıştır. Orto konumundaki bu etki, orto etkisi veya alkil grubunun azaltıcı etkisi olarak bilinir. Orto konumuna bir t-bütil grubunun girmesi bazlık kuvvetini, orto-dimetilanilin de altına düşürmüştür.

Çizelge (1.13) de anilin ve bazı türevlerinin su ve % 50 etanol-su çözücülerindeki pKa değerleri verilmiştir⁽³⁹⁾. Anilinyum iyonlarının 25°C de suda ayrışmasının değeri 2.77 olarak belirlenmiştir⁽¹⁵⁾. Çizelge (1.14) de m- ve p-süstitüe anilinlerin pKa değerleri verilmiştir⁽⁴⁹⁾.

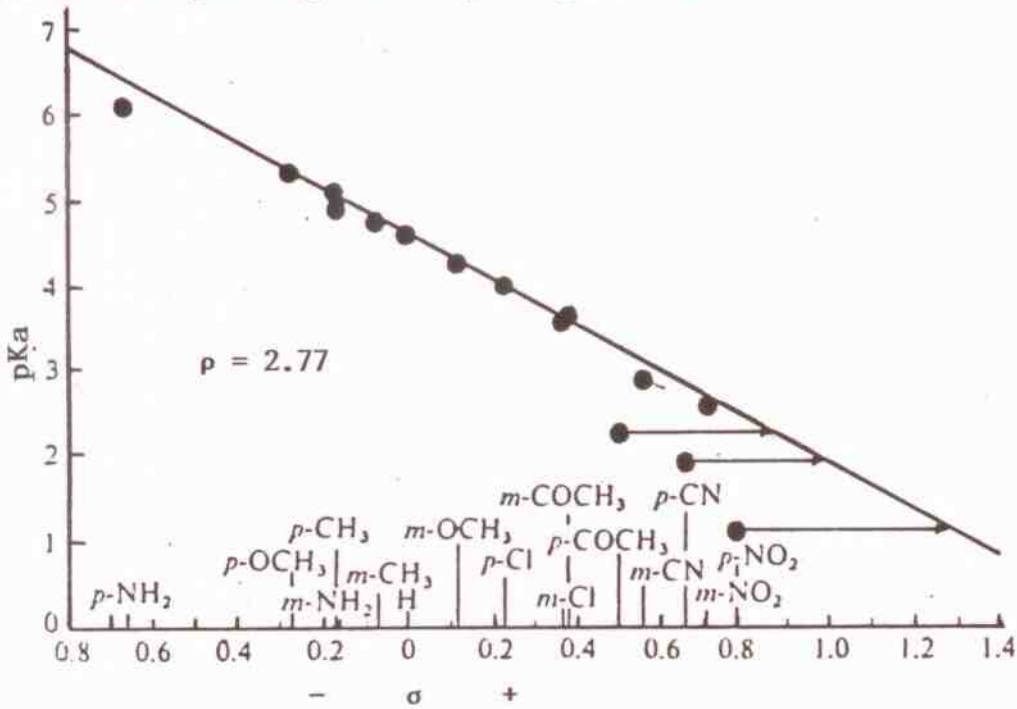
Çizelge 1.13. Anilin ve Türevlerinin Su ve %50 Etanol-Su Çözücüsündeki pKa Değerleri⁽³⁹⁾

Baz	Su	% 50 Etanol-Su
Anilin	4.60	4.26
2-Metilanilin	4.44	4.09
3-Metilanilin	4.68	---
4-Metilanilin	5.11	4.74
2-Etilanilin	4.37	4.04
2-İzopropilanilin	---	4.06
2-t-Bütilanilin	3.78	3.38
2,6-Dimetilanilin	3.89	3.49

Çizelge 1.14. Anilin ve Bazı m-, p-Süstitüye Türevlerinin pKa Değerleri (H₂O, 25°C) ⁽⁴⁹⁾

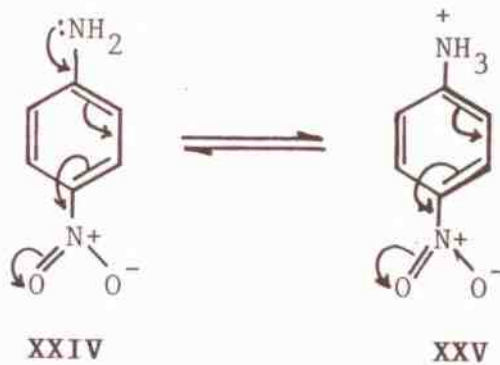
Süstitüent	pKa	Süstitüent	pKa
H	4.58	m-CH ₃	4.73
m-NO ₂	2.50	p-CH ₃	5.08
p-NO ₂	1.06	m-OCH ₃	4.23
m-COCH ₃	3.55	p-OCH ₃	5.34
p-COCH ₃	2.21	m-NH ₂	4.88
m-CN	2.76	p-NH ₂	6.08
p-CN	1.76	m-Cl	3.52
		p-Cl	3.98

Şekil (1.7) de σ -değerlerine karşı Çizelge (1.14) de verilmiş olan pKa değerleri grafiğe geçirilmiştir⁽¹⁵⁾.



Şekil 1.7. Anilinyum İyonları İçin σ -pKa Grafiği⁽¹⁵⁾

Tüm m-sübstiütentler doğrunun ya tam üzerinde ya da çok yanında tüm p-sübstiütentlerle birlikte yer alırlar. Ancak -R etkili p-NO₂ sübstiütenti (XXIV), hariçtir. Buradaki sapma nitro anilinyum iyonunun (XXV) da olmayan konjugasyon (XXIV) den dolayıdır.



Bu durum serbest baz molekülüne ekstra kararlılık sağlayarak bazlığını azaltır. Bu düşünceye göre, m-NO₂ için basit σ degeri, m-NO₂ anilinyum iyonunun asitliğinin tahmini için oldukça dogru işlev gösterir. Burada nitro grubu, amino grubu ile konjugasyonda degildir. Buna göre etkisini baskın olarak indüktif etki şeklinde gösterir.

Alifatik ve aromatik aminlerin bazlık kuvvetleri nitrobenzende potansiyometrik titrasyon yöntemi ile incelenmiştir^(50,51). R = Etil, n-Propil, n-bütil için; R₃N > R₂NH > RNH₂ > NH₃ sırası, R = Me için; Me₂NH \geq Me₃N > MeNH₂ > NH₃ ve pirimer, sekonder, tersiyer amin serileri için sırasıyla; EtNH₂ > MeNH₂ > n-PrNH₂ > n-BuNH₂ > NH₃, Et₂NH > Me₂NH > n-Pr₂NH > n-Bu₂NH > NH₃, Et₃N > n-Pr₃N \geq n-Bu₃N > Me₃N > NH₃ sıraları yazılabilir. Alkil gruplarının sayısının artması, aminlerin bazlığını arttırır. Alkil grubu büyüklüğünün artması ise bazlığı azaltır. n-Bütilamin, dallanmış zincirli pirimer bütilaminlerden daha kuvvetli bazdır⁽⁵⁰⁾.

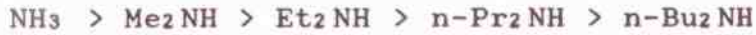
Amonyak ve aromatik aminler için aşağıdaki sıra bulunmuştur.

NH₃ > Py > PhNEt₂ > PhNMe₂ > PhNH₂ > PhNHMe > PhNH₂ > Ph₂NH > Ph₃N

N-alkil sübstitüsyonu anilinin bazlığını arttırmakta, N-aril sübstitüsyonu ise azaltmaktadır. Bundan başka sübstitüentlerin büyüklüğü ve sayısı da anilinin bazlığını büyük ölçüde etkilemektedir. Buna N-etilanilinlerin kendilerine karşılık gelen N-metilanilinlerden daha bazik olma-

ları örnek verilebilir (51).

Aynı araştırmacılar sikloheksan ve hekzan içinde alifatik aminlerin bazlık sıralarını perklorik asitle potansiyometrik titrasyon yöntemiyle belirlemişler ve aşağıdaki sıraları vermişlerdir(52).



Bu sıralamalardan başka her etil, n-propil ve n-bütülinin serilerinde; $\text{NH}_3 > \text{RNH}_2 > \text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$ şeklinde bir sıra, metilamin serilerinde ise; $\text{NH}_3 > \text{MeNH}_2 > \text{Me}_2\text{NH} > \text{Me}_3\text{N}$ şeklinde bir sıra verilmiştir. Bu gözlemler, literatür verilerinin aksine alkil grubu sayısının artmasının ve alkil grubunun büyümesinin bazlığı azaltan birer faktör olduğunu ortaya koymuştur. Aminlerin yarı nötralizasyon potansiyelleriyle, içerdikleri karbon veya hidrojen sayıları arasında doğrusal bir bağlantı olduğu görülmüştür. Bütün bu bulgular aminlerin bazlıkları üzerine çözücü cinsinin çok önemli olduğunu göstermiştir (51).

Nitrobenzen ve asetik asit çözücülerinde de anilin bazlığına bazı süstitüentlerin etkisi incelemiştir(53).

Metil, amino, hidroksi grupları orto, meta veya para konumlarından herhangi birinde olurlarsa olsunlar anilin bazlığını arttırmaktadırlar. Artma metil ve amino gruplarında $p > m > o$ sırasında, hidroksi grubunda ise $p > o > m$ sırasındadır. Klor, brom, iyot, nitro, karboksil grupları

anilinın bazlığını azaltmaktadır. Azalma halojenlerde o > p > m sırasında, karboksil grubunda ise p > o > m sırasındadır. Halojenlerin kendi arasındaki bazlık azalmaları para türevleri için I > Br > Cl şeklindedir. Ayrıca sübstitüentlerin, anilinın bazlığını arttırma ve azaltma sıraları sırasıyla aşğıdaki gibi verilmiştir⁽⁵³⁾.



Bazı 2- ve 5-sübstitüye benzimidazol türevlerinin pKa değerleri UV-Görünür Bölge spektroskopisi yöntemi ile saptanarak, bileşiklerin pKa değerleri ile Hammett ilişkileri incelenmiştir⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾.

Çizelge (1.5) de bazı benzimidazol türevlerinin pKa ve σ_{hes} değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.15. Bazı Benzimidazol Türevlerinin pKa ve σ_{hes} Değerleri⁽⁵⁴⁾

Sübstitüent	pKa	σ_{hes}	Sübstitüent	pKa	σ_{hes}
2-H	5.53	0	2-CH ₃	6.19	-0.180
2-C ₂ H ₅	6.15	-0.174	2-CH(CH ₃) ₂	5.90	-0.131
2-CH ₂ OH	4.93	0.034	2-CH ₂ Cl	4.14	0.170
2-CF ₃	1.97	0.539	2-C ₆ H ₅	5.23	-0.017
2-CH ₂ SH	3.39	0.296	2-CH ₂ C ₆ H ₅	6.17	-0.177
2-CF ₂ Cl	1.05	0.696	2-(2-Furil)	5.39	-0.044
2-(2-Fenil)	4.57	0.095	5-OCH ₃	5.72	-0.245
5-CH ₃	5.65	-0.205	5-F	5.11	0.097
5-Cl	4.98	0.170	5-Br	4.89	0.221
5-CF ₃	4.22	0.597	5-NO ₂	3.93	0.760
5-OC ₂ H ₅	5.70	-0.234			

1.6. ÇALIŞMANIN AMACI

Aromatik asit ve bazların pKa'larının pratik kullanımını çok önemlidir. Molekül yapısı ve iyonlaşma sabiti arasındaki ilişki, yapısı bilinmeyen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kolaylık sağlar.

Bu çalışmada, özellikle azot atomunun fonksiyonel merkez olarak rol oynadığı piridin tepkimelerinde de Hammett ilişkilerinin % 10 dioksan-su çözücüsünde paralellik göstereceği beklentisi incelenmeye çalışılacaktır. Su ve % 10 dioksan-su çözücülerinde piridin, anilin, benzoik asit ve türevlerinin pKa değerleri, UV spektrometresi ve pH ölçme yöntemi ile belirlenecektir. Hammett eşitliği geçince σ değerleri hesaplanacaktır. % 10 Dioksan-su çözücüsünün ρ 'nun değerinin değişmesine olan etkisi incelenecektir.

Ayrıca geçiş elementlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemiyle ayrılmasında maddelerin pKa değerlerinin bilinmesi ekstraksiyon işlemlerinin izlenmesi için gereklidir. Bu nedenle ilk defa sentezlenen N-oktil-, N-desil-, N-dodesil- ve N-tetradesilantranilik asit türevlerinin % 84.2 metanol-su çözücüsündeki pKa değerlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. DENEYSEL KISIM

2.1.KİMYASAL MADDELER

Tüm deneylerde laboratuvarında elde edilen damıtık su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve sağlandığı kaynaklar Çizelge (2.1) de verilmiştir. Kullanılan kimyasal maddelere herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

Çizelge (2.1).Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Sağlandığı Kaynaklar

Kimyasal Maddeler	Ticari Kaynaklar
Piridin	Merck Kat.No: 7461
2,4-Dimetilpiridin	" " " 805734
2,6-Dimetilpiridin	" " " 805650
2-Metilpiridin	Fluka Kat.No: 80221
2-Etilpiridin	" " " 04780
3-Metilpiridin	" " " 80230
4-Metilpiridin	" " " 80240
4-Etilpiridin	" " " 04800
2-Aminopiridin	" " " 80290
3-Aminopiridin	" " " 09360
4-Aminopiridin	" " " 09370
4-Siyanopiridin	" " " 28590
3-Siyanopiridin	" " " 28580
Piridin-2-karboksilli asit	" " " 80290
Piridin-3-karboksilli asit	" " " 72309
Piridin-4-karboksilli asit	" " " 58930

Kimyasal Maddeler	Ticari Kaynaklar
Anilin	Fluka Kat.No: 10410
2,4-Dimetilanilin	" " " 39480
2,6-Dimetilanilin	" " " 39520
2-Metilanilin	" " " 89610
3-Metilanilin	" " " 89620
4-Metilanilin	" " " 89630
2-Etilanilin	" " " 03060
4-Etilanilin	" " " 03070
4-Siyanoanilin	" " " 07010
3-Siyanoanilin	" " " 07002
3-Nitroanilin	Merck Kat.No: 806209
3-Kloroanilin	" " " 802612
4-Aminoanilin	" " " 807246
2-Aminoanilin	" " " 7243
Benzoik asit	Fluka Kat.No: 12350
2,4-Dimetilbenzoik asit	Aldrich Kat.No:13,816-9
2,6-Dimetilbenzoik asit	" " " 15,690-6
2-Metilbenzoik asit	Fluka Kat.No: 89882
3-Metilbenzoik asit	" " " 89892
4-Metilbenzoik asit	" " " 89902
4-Etilbenzoik asit	Aldrich Kat.No:19,128-0
2-Aminobenzoik asit	Fluka Kat.No: 10690
3-Aminobenzoik asit	Sigma Kat.No: A-5393
4-Aminobenzoik asit	Fluka Kat.No: 06940
3-Siyanobenzoik asit	Aldrich Kat.No:15,716-3

Kimyasal Maddeler	Ticari Kaynaklar
3-Nitrobenzoik asit	Merck Kat.No: 800645
3-Klorobenzoik asit	" " " 800473
Perklorik asit	" " " 519
Sodyum perklorat	" " " 6564
Dioksan	" " " 3115
Potasyum Hidrojen Ftalat	Sigma Kat.No: P-3792

2.2.KULLANILAN ALET VE MALZEMELER

pKa değerlerinin belirlenmesi spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. Tüm spektroskopik lmler için " SHIMADZU UV-VIS SPECTROPHOTOMETER " marka UV aleti ve 1 cm lik kuartz hücreler kullanılmıştır. Aletin zellikleri aşağıda verilmiştir.

Ölçülebilen Dalga Boyu Aralığı : 200 - 1100 nm

Dalga Boyu Doğruluğu : \pm 0.5 nm

Fotometrik alışma Sistemi : Çift ışın demeti

Kaydetme Aralığı, Absorbans : -2.5 - 2.5

Transmitans : -125 - 125 %

Tüm pH lmleri, " NEL MODEL 821 " sayısal pH metrede yapılmıştır.Sulu ortam için " INGOLD U402-K7 No.104023092" kombine cam elektrodu, kısmi karışımlar için ise " INGOLD 405-88TE-K7 No.104053376" elektrodu kullanılmıştır.

Kullanılan pH metrenin özellikleri :

Ölçü Bandı	: 0.00 - 14.00 pH ; \pm 1999 mV
Okunabilirlik	: 0.01 pH ; 1 mV ; 0,1°C
Duyarlık	: \pm 0.01 pH ; \pm 1 mV ; \pm 0.1°C
Sıcaklık	: 0 - 100°C aralığında ön panelden veya ATC probu kullanılarak
Eğim Göstergesi	: Kuramsal değerinden, % 80 - % 100
Güç Kaynağı	: 220 V AC, 50/60 Hz

pH metreyi ayarlamak için aşağıda belirtilen standart tampon çözeltiler kullanılmıştır.

<u>pH (25°C)</u>	<u>Ingold Ismarlama No/250 mL</u>
4.01	209863250
7.00	209865250

Kısmi karışımlar için 0.05 m potasyum hidrojen ftalat içeren tampon çözeltiler kullanılmıştır (57-59). Referans elektrolit çözeltileri olarak "Ingold Ismarlama No 209811-250 ve 209817-250" çözeltileri kullanılmıştır.

2.3. DENEYİN YAPILIŞI

2.3.1. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Çalışılan tüm kimyasal maddelerin çözeltileri aşağıda verilen örnekteki gibi hazırlanmıştır.

25 mL 'lik balon jöjeye 0.1 M olacak şekilde çalışılan madde doğrudan tartılmış ve üzeri işaret çizgisine kadar çözücü ile tamamlanmıştır. Bu çözeltinin uygun bir

şekilde seyreltilmesiyle 0.01 M madde içeren çözelti, 0.01 M çözeltinin de uygun olarak seyredilmesiyle 0.001 M madde içeren çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti pKa belirlemeleri için stok çözelti olarak kullanılmıştır.

10 mL 'lik balon jöjelerin her birine stok çözeltiden UV bölgesinde çalışılabilecek derişim aralığında olacak şekilde madde alınmıştır. Herbir jöjeye iyon şiddetini sabit tutmak için su ve % 10 dioksan-su çözücüsü için 0.1 M , % 84.2 metanol-su çözücüsü için 0.5 M NaClO₄ H₂O çözeltisinden 1 mL eklenmiştir. Daha sonra % 10 dioksan-su çözücüsü için farklı derişimlerde hazırlanan perklorik asit ve tetrabütülamonyum hidroksit çözeltilerinden birkaç damla damlatılarak farklı pH 'lı çözeltiler elde edilmiştir. Su çözücüsü için bazik çözelti hazırlamakta NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Madde sayısının çok olması nedeniyle % 10 dioksan-su çözeltileri 10 mL 'lik jöjelerde hazırlanmıştır.

% 10 Dioksan-su çözeltisi için ağırlıkça 97.37 mL dioksan alınıp üzeri saf su ile litreye tamamlanmıştır.

2.3.2. pH ve pKa BELİRLEMELERİ

Çözeltilerin hazırlanmasından hemen sonra pH ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır. pH metre, pH ölçümlerinden önce iki farklı pH lı tampon çözeltiyle ayarlanmıştır. Sulu çözeltiler için "Ingold" marka hazır pH = 7 ve pH = 4 tampon çözeltileri, kısmi karışımlar için potasyum hidrojen ftalat tamponu kullanılmıştır.

pKa belirlemeleri, Ek 2 ve Ek 3 ' de açıklanan spektrofotometrik yöntemlerden yararlanılarak yapılmıştır (43,44,47,60,61).

Ek 1 'de bazı UV spektrumları örnek olarak verilmiştir.

BÖLÜM 3.

3.1.VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Verilerin değerlendirilmesinde üç yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler, EK 2 ve EK 3 de ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bu kesimde, kullanılan yöntemlerin denel verilere uygulanması bazı çalışılan maddeler üzerinde örnekleneyecektir.

2,4-dimetilbenzoik asitin, % 10 dioksan-su çözücüsündeki pKa'sının EK 2 deki grafiksel yöntemle belirlenmesi: İlk önce farklı pH' larda hazırlanmış olan çözeltilerin UV spektrumları alınır. Şekil (3.1) de 2,4-dimetilbenzoik asitin pH 'ya karşı A grafiği verilmiştir. UV spektrumlarından maddenin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu ve yakınındaki bazı farklı dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri belirlenir ve grafikten absorpsiyonun fazlaca değişmediği pratikçe sabit kaldığı değer A_0 olarak alınır. Sonra belirlenen yöntemle göre hesaplamaya geçilir. Hazırlanmış çözeltilerin pH' ları ve bu çözeltilerin absorpsiyon değerleri farklı dalga boylarında aşağıda verilmiştir.

pH	DEĞİŞİK DALGA BOYLARINDAKİ ABSORBANS DEĞERLERİ			
	279 nm	281 nm	283 nm	285 nm
1.55	0.756	0.747	0.721	0.686
2.42	0.735	0.727	0.701	0.668
3.40	0.690	0.679	0.651	0.619
4.03	0.575	0.558	0.528	0.495
4.33	0.478	0.455	0.423	0.390
4.47	0.435	0.409	0.377	0.343
4.69	0.370	0.340	0.307	0.272
5.19	0.211	0.175	0.139	0.105

pH = 5.19 daki değerler, A_0 değerlerini vermektedir.

Önceki sahifede verilmiş olan pH, A ve A₀ değerleri kullanılarak 1/[H] ve 1/(A-A₀) değerleri hesaplanarak aşağıda verilmiştir.

1/[H]x 10 ⁻⁴	HESAPLANAN 1/(A-A ₀) DEĞERLERİ			
	279 nm	281 nm	283 nm	285 nm
0.004	1.835	1.748	1.718	1.721
0.026	1.908	1.812	1.779	1.776
0.251	2.088	1.984	1.953	1.946
1.072	2.747	2.611	2.571	2.564
2.138	3.745	3.571	3.521	3.509
2.951	4.464	4.274	4.202	4.202
4.898	6.289	6.061	5.952	5.988

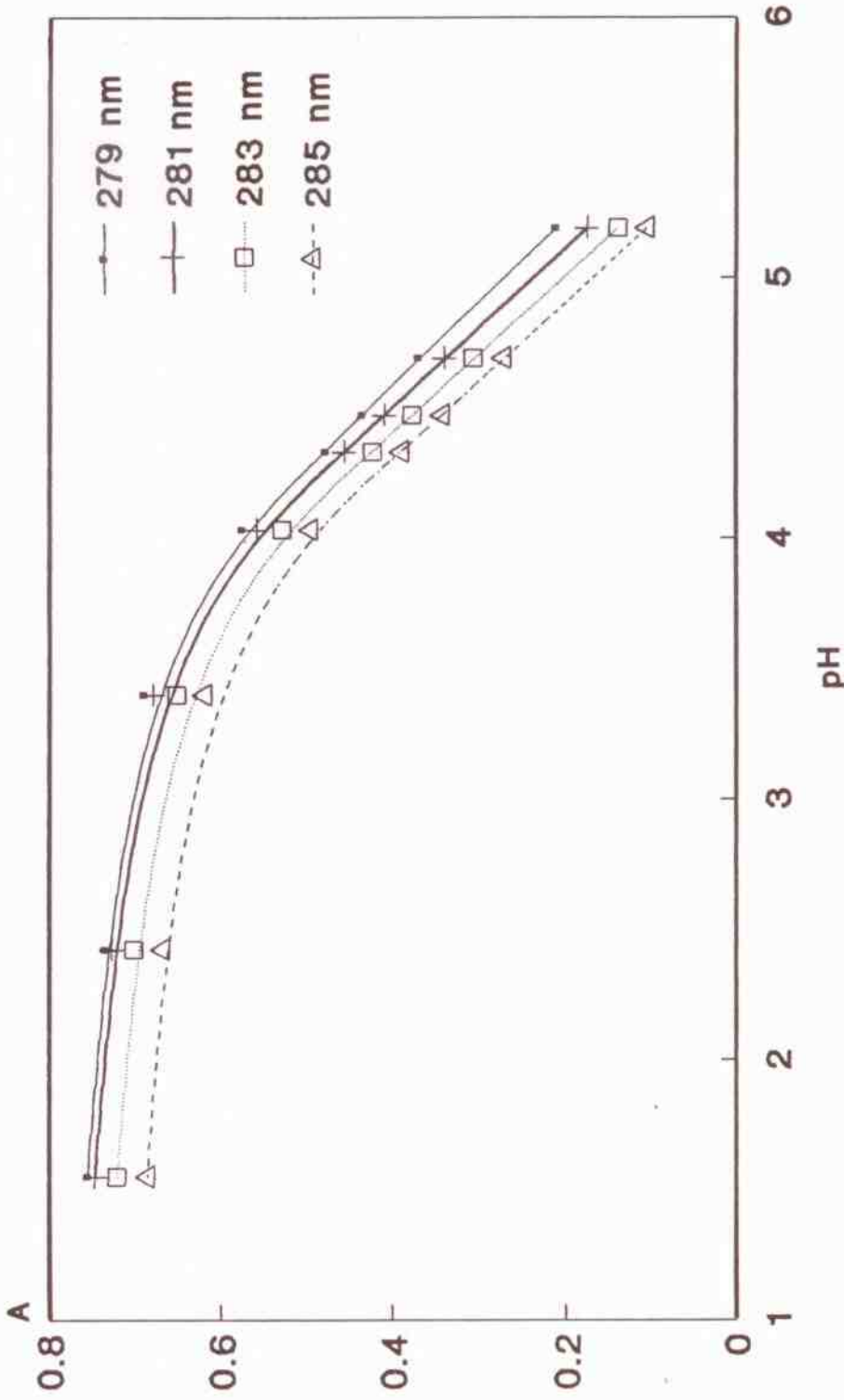
Daha sonra, 1/[H] 'a karşı 1/(A-A₀) değerleri grafiğe geçirilir. Şekil (3.2) de 2,4-dimetilbenzoik asit için 1/[H] 1/(A-A₀) grafiği verilmiştir. Bu grafiklerde elde edilen doğruların doğrusal regresyon analizleri yapılarak her doğru için eğim ve kayma değerleri belirlenir. Aşağıda bu eğim ve kayma değerleriyle bunların oranlanmasından elde edilen K_a'ları verilmiştir. Bu K_a değerlerinin eksi logaritmaları alınarak pK_a değerleri belirlenir. İşlemler çeşitli dalga boylarında yapıldığından sonuçta pK_a değerlerin ortalamaları alınır.

1/[H] - 1/(A-A₀) grafiğinde [Şekil (3.2)] doğruların, doğrusal regresyon analiz sonuçları:

DEĞER	HESAPLAMADA SEÇİLEN DALGA BOYLARI			
	279 nm	281 nm	283 nm	285 nm
EĞİM x10 ⁵	9.013	8.725	8.568	8.631
KAYMA	1.837	1.738	1.711	1.703
pK _a	4.309	4.299	4.300	4.295

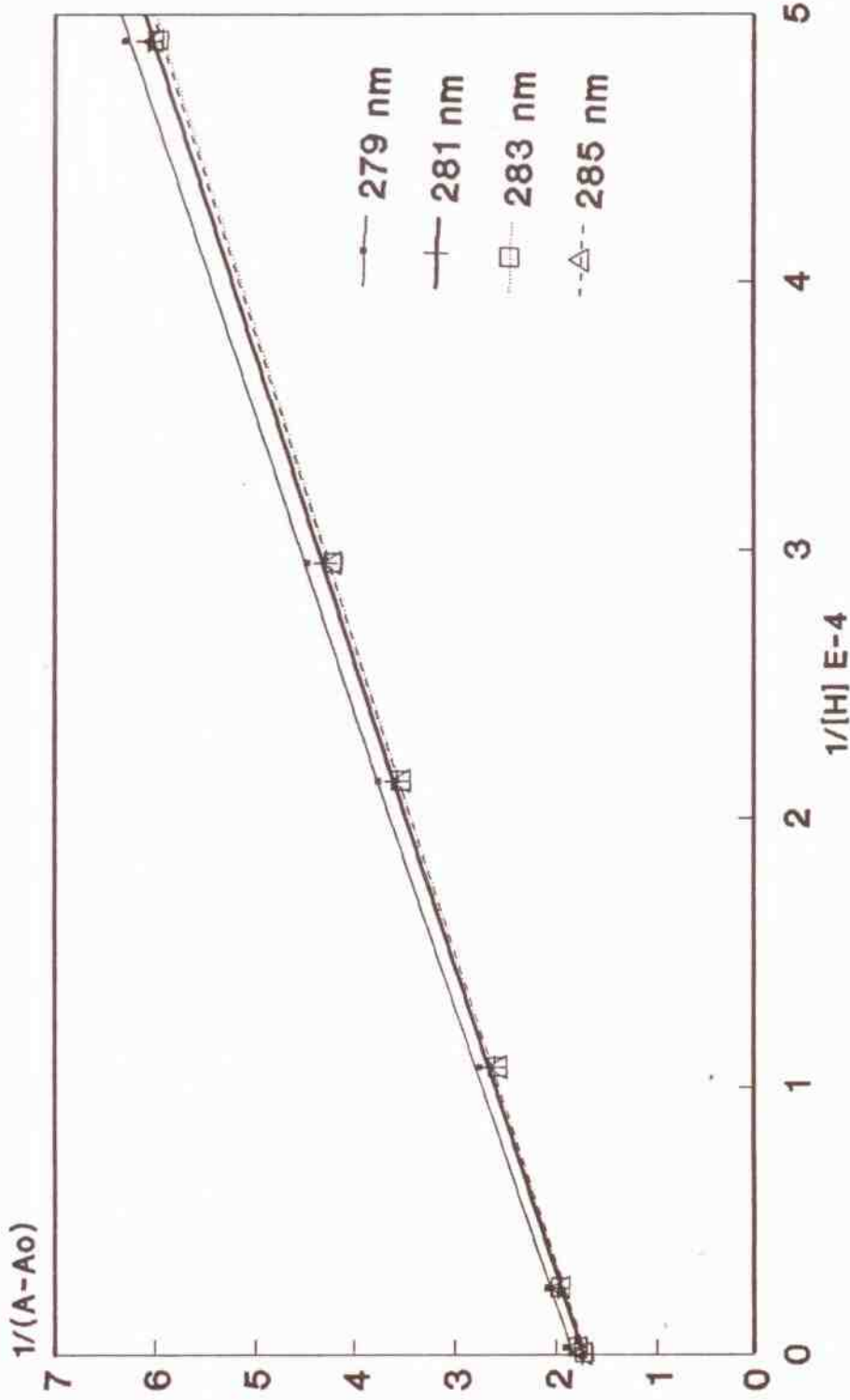
$$pK_{a(ort.)} = (4.309 + 4.299 + 4.300 + 4.295) / 4 = 4.30 \pm 0.01$$

2,4-Dimetilbenzoik asit



Şekil (3.1). 2,4-Dimetilbenzoik Asitin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pH-A Grafiği

2,4-Dimetilbenzoik asit



Şekil (3.2).2,4-Dimetilbenzoik Asitin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki $1/[H] - 1/(A-A_0)$ Grafiği

Piridin-3-karboksilli asitin % 10 dioksan-su çözücüsünde sayısal yöntemle pKa 'sının hesaplanması:

Çeşitli pH'larda hazırlanmış olan çözeltilerin UV spektrumları alınır ve maksimum absorpsiyona karşılık gelen dalga boyunda çözeltilerin absorptans değerleri belirlenir. Şekil (3.3a) da $\lambda = 270$ nm de Şekil (3.3b) de ise $\lambda = 258$ nm ve 264 nm de piridin-3-karboksilli asitin pH'ya karşı absorptans grafikleri verilmiştir. Görüldüğü gibi aynı maddenin farklı dalga boylarındaki egrileri değişik çıkmaktadır. 258 ve 264 nm ' lerdeki egriler birer maksimum vermediklerinden bu dalga boylarındaki hesaplamalar grafiksel yöntemle göre yapılmıştır. pH - Absorptans grafiği maksimum veren maddelerin pKa değerleri örnekte gösterilecek olan sayısal yöntemle göre bulunur.

Bu yöntemde ilk önce pH - Absorptans egrisinde, pH eksenine farklı iki absorptans değerinden paraleller çizilerek kesim noktalarına karşı gelen pH değerleri belirlenir. Daha sonra EK 2 ye göre aşağıdaki gibi hesaplamalara geçilir.

$$\lambda = 270 \text{ nm}$$

A	pH ₁	pH ₂
0.43	2.70	4.05
0.41	2.30	4.40

$$A_0 = 0.333$$

$$H_{1a} = 1.9953 \times 10^{-3}$$

$$H_{2a} = 8.9125 \times 10^{-5}$$

$$H_{1b} = 5.0119 \times 10^{-3}$$

$$H_{2b} = 3.9810 \times 10^{-5}$$

$$\sigma_a = (1/H_{1a} + 1/H_{2a})^{-1} = 8.5314 \times 10^{-5}$$

$$\sigma_b = (1/H_{1b} + 1/H_{2b})^{-1} = 3.9496 \times 10^{-5}$$

$$q = \sigma_a / \sigma_b = 8.5314 \times 10^{-5} / 3.9496 \times 10^{-5} = 2.1600$$

$$r = (A_a - A_o) / (A_b - A_o) = (0.43 - 0.333) / (0.41 - 0.333)$$

$$r = 1.2597$$

$$K_{a2} = \sigma_a (1 - r) / (r - q)$$

$$K_{a2} = 8.5314 \times 10^{-5} (1 - 1.2597) / (1.2597 - 2.1600)$$

$$K_{a2} = 2.4610 \times 10^{-5}$$

$$pK_{a2} = 4.61$$

$$A_1 = (A_a q - r A_b) / (q - r)$$

$$A_1 = (0.43 \times 2.1600 - 1.2597 \times 0.41) / (2.1600 - 1.2597)$$

$$A_1 = 0.4579$$

$$s = (A_a - A_1) / (A_b - A_1) = (0.43 - 0.4579) / (0.41 - 0.4579)$$

$$s = 0.5832$$

$$\sigma_a = H_{1a} + H_{2a} = 2.0844 \times 10^{-3}$$

$$\sigma_b = H_{1b} + H_{2b} = 5.0517 \times 10^{-3}$$

$$p = \sigma_a / \sigma_b = 2.0844 \times 10^{-3} / 5.0517 \times 10^{-3}$$

$$p = 0.4126$$

$$K_{a1} = \sigma_a (1 - s) / (s - p)$$

$$K_{a1} = 2.0844 \times 10^{-3} (1 - 0.5832) / (0.5832 - 0.4126)$$

$$K_{a1} = 5.0925 \times 10^{-3}$$

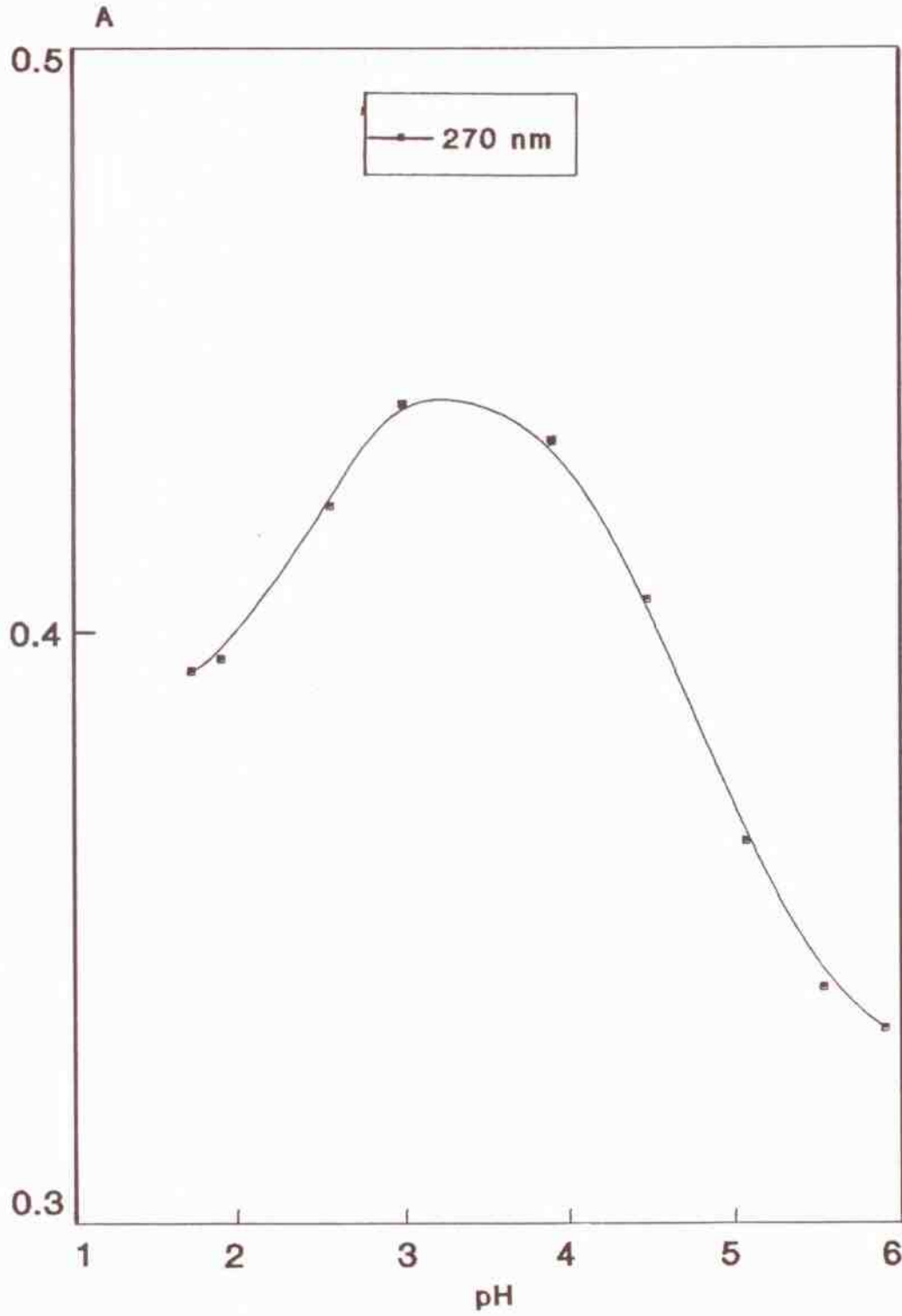
$$pK_{a1} = 2.29$$

λ (nm)	pK _{a1}	pK _{a2}
258	2.25	4.68
264	2.31	4.55
270	2.29	4.61

$$pK_{a1}(\text{Ort.}) = 2.28 \pm 0.01$$

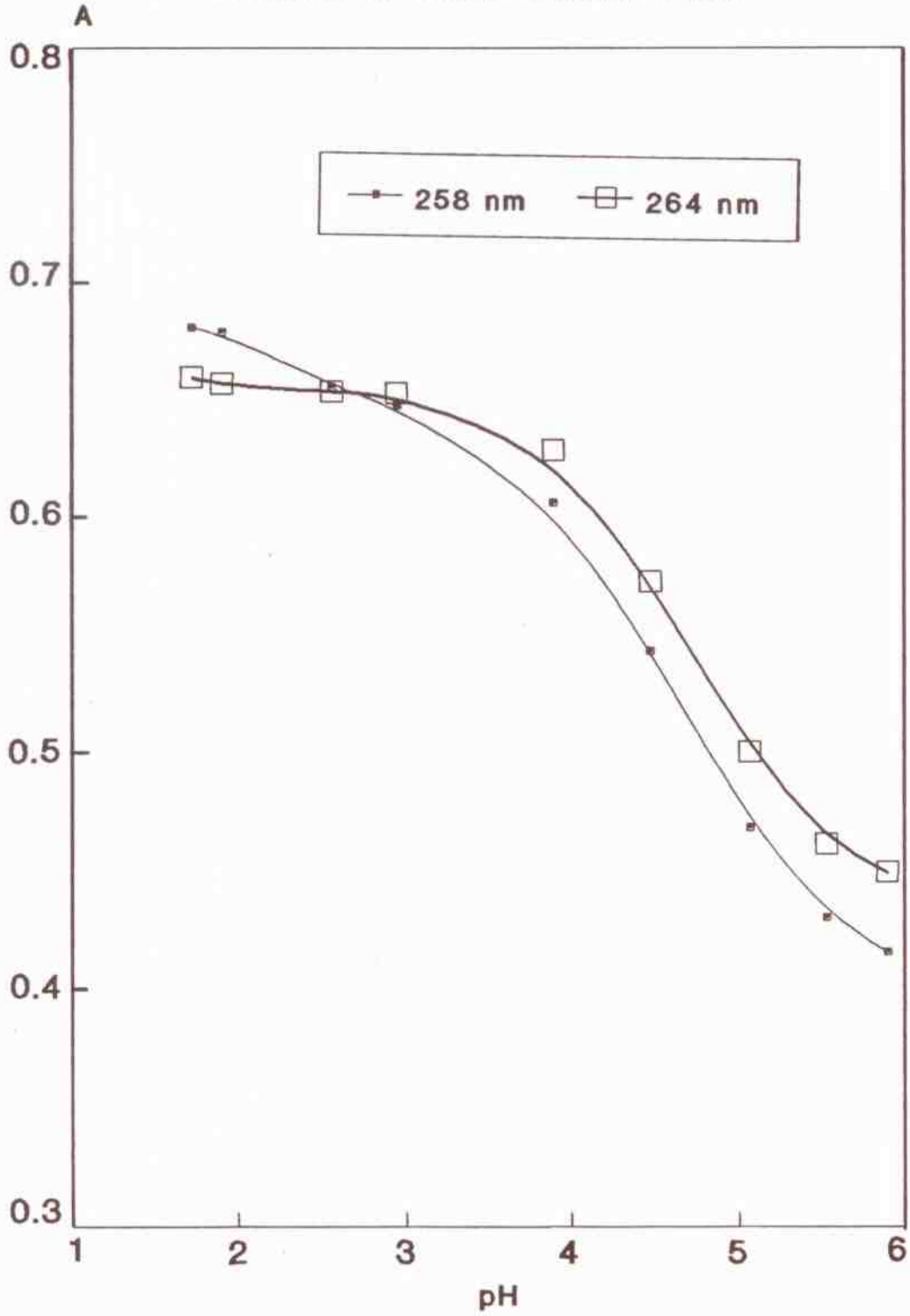
$$pK_{a2}(\text{Ort.}) = 4.61 \pm 0.01$$

Piridin-3-karboksilli Asit



Şekil (3.3a).Piridin-3-karboksilli Asitin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pH-A Grafiği ($\lambda = 270$ nm)

Piridin-3-karboksilli Asit



Şekil (3.3b). Piridin-3-karboksilli Asitin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pH-A Grafiği ($\lambda = 258, 264$ nm)

3-Nitroanilinin % 10 dioksan-su çözücüsündeki pKa degerinin belirlenmesi :

3-Nitroanilin'in çeşitli pH 'larda % 10 dioksan-su çözücüsünde hazırlanan örneklerinin UV spektrumları alınmış ve maksimum absorpsiyona karşı gelen dalga boyu belirlenmiştir. Daha sonra bu dalga boyu ve yakınındaki farklı dalga boylarında çözeltilerin absorpsiyon degerleri bulunmuştur. Hesaplamalar EK 3 deki yöntemine göre yapılmıştır.

pH	DEĞİŞİK DALGA BOYLARINDAKİ ABSORBANS DEĞERLERİ		
	361 nm	363 nm	365 nm
0.95	0.043	0.040	0.038
1.42	0.118	0.116	0.114
1.74	0.177	0.173	0.172
1.77	0.182	0.180	0.177
1.87	0.206	0.203	0.200
2.24	0.297	0.294	0.293
2.72	0.395	0.394	0.392
2.76	0.402	0.401	0.398
3.40	0.459	0.459	0.456
4.34	0.473	0.472	0.470
5.41	0.479	0.478	0.475
6.28	0.480	0.479	0.477

A	DALGA BOYU (λ)		
	361 nm	363 nm	365 nm
A λ_{BH}	0.043	0.040	0.038
A λ_B	0.480	0.479	0.477

pH	Log (A _λ - A _{λBH})/(A _{λB} - A _λ)		
	λ : 361 nm	363 nm	365 nm
1.42	-0.683	-0.679	-0.680
1.74	-0.354	-0.362	-0.360
1.77	-0.331	-0.329	-0.330
1.87	-0.230	-0.228	-0.230
2.24	0.142	0.137	0.140
2.72	0.617	0.619	0.620
2.76	0.663	0.665	0.660
3.40	1.296	1.320	1.300

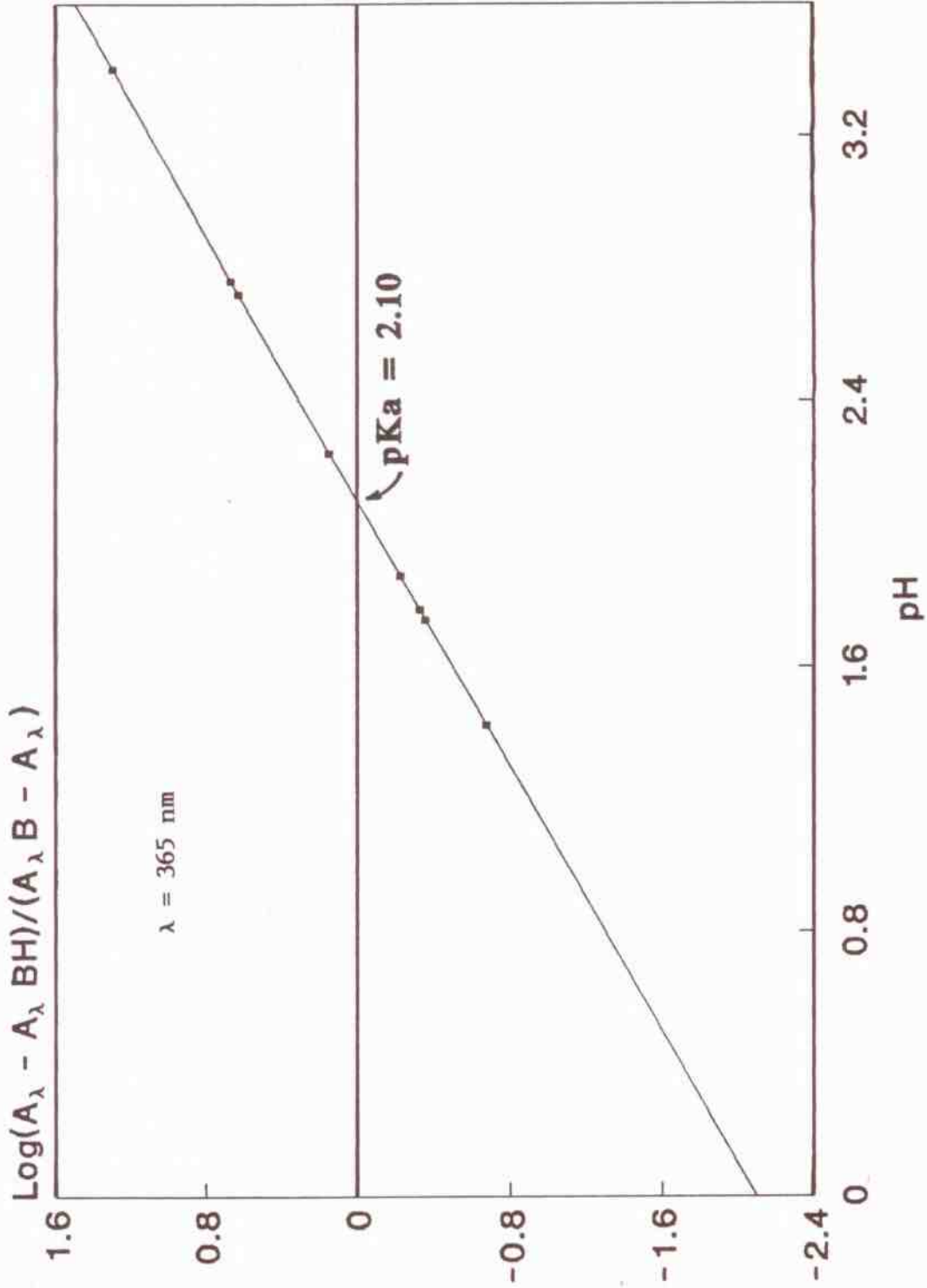
Yukarıda verilmiş olan pH değerlerine karşı Log (A_λ - A_{λBH})/(A_{λB} - A_λ) değerleri grafiğe geçirilerek Şekil (3.4) deki doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun apsisi yani pH eksenini kesiği değerden pKa değeri bulunmuştur.

pKa	DALGA BOYU (λ)		
	361 nm	363 nm	365 nm
	2.09	2.11	2.10

$$pKa(\text{Ort.}) = (2.09 + 2.11 + 2.10) / 3$$

$$pKa(\text{Ort.}) = 2.10 \pm 0.01$$

3-Nitroanilin



Sekil (3.4). 3-Nitroanilin'in % 10 Dioksan-Su Çözümündeki
pH - $\text{Log}(A_\lambda - A_{\lambda \text{BH}})/(A_{\lambda \text{B}} - A_\lambda)$ Grafiği

N-Oktilantranilik asitin % 84.2 metanol-su çözücüsünde sayısal yöntemle pKa 'sının hesaplanması:

Çeşitli pH'larda % 84.2 metanol-su çözücüsü ile hazırlanmış olan çözeltilerin UV spektrumları alınır. Daha sonra maksimum absorpsiyona karşılık gelen dalga boyu ve buna yakın olan bazı farklı dalga boylarında da çözeltilerin absorbens değerleri belirlenir. Şekil (3.5) de çeşitli pH 'lardaki N-oktilantranilik asit çözeltilerinin farklı dalga boylarındaki absorbens değerlerinin pH ile değişimi grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafikten görüleceği üzere aynı maddenin belirtilen dalga boylarındaki tüm eğrileri birer maksimum vermektedir. pH - Absorbans grafiği maksimum veren maddelerin pKa değerleri, piridin-3-karboksilli asit örneğinde olduğu gibi EK 2 de belirtilen sayısal yöntemle göre bulunur. Bu yöntemde ilk önce pH - Absorbans eğrisinde, pH eksenine farklı iki absorbens değerinden paraleller çizilerek kesim noktalarına karşı gelen pH değerleri belirlenir. Daha sonra aşağıdaki gibi hesaplamalara geçilir.

$$\lambda = 356 \text{ nm}$$

A	pH ₁	pH ₂
0.675	2.61	6.32
0.650	2.46	6.48

$$A_0 = 0.369$$

$$H_{1a} = 2.4547 \times 10^{-3}$$

$$H_{2a} = 4.7863 \times 10^{-7}$$

$$H_{1b} = 3.4674 \times 10^{-3}$$

$$H_{2b} = 3.3113 \times 10^{-7}$$

$$\sigma_a = (1/H_{1a} + 1/H_{2a})^{-1} = 4.7853 \times 10^{-7}$$

$$\sigma_b = (1/H_{1b} + 1/H_{2b})^{-1} = 3.3110 \times 10^{-7}$$

$$q = \sigma_a / \sigma_b = 4.7853 \times 10^{-7} / 3.3110 \times 10^{-7} = 1.4453$$

$$r = (A_a - A_o) / (A_b - A_o) = (0.675 - 0.369) / (0.650 - 0.369)$$

$$r = 1.0890$$

$$K_{a2} = \sigma_a (1 - r) / (r - q)$$

$$K_{a2} = 4.7853 \times 10^{-7} (1 - 1.0890) / (1.0890 - 1.4453)$$

$$K_{a2} = 1.1953 \times 10^{-7}$$

$$pK_{a2} = 6.92$$

$$A_1 = (A_a q - r A_b) / (q - r)$$

$$A_1 = (0.675 \times 1.4453 - 1.0890 \times 0.650) / (1.4453 - 1.0890)$$

$$A_1 = 0.7514$$

$$s = (A_a - A_1) / (A_b - A_1) = (0.675 - 0.7514) / (0.650 - 0.7514)$$

$$s = 0.7535$$

$$\sigma_a = H_{1a} + H_{2a} = 2.4552 \times 10^{-3}$$

$$\sigma_b = H_{1b} + H_{2b} = 3.4677 \times 10^{-3}$$

$$p = \sigma_a / \sigma_b = 2.4552 \times 10^{-3} / 3.4677 \times 10^{-3}$$

$$p = 0.7080$$

$$K_{a1} = \sigma_a (1 - s) / (s - p)$$

$$K_{a1} = 2.4552 \times 10^{-3} (1 - 0.7535) / (0.7535 - 0.7080)$$

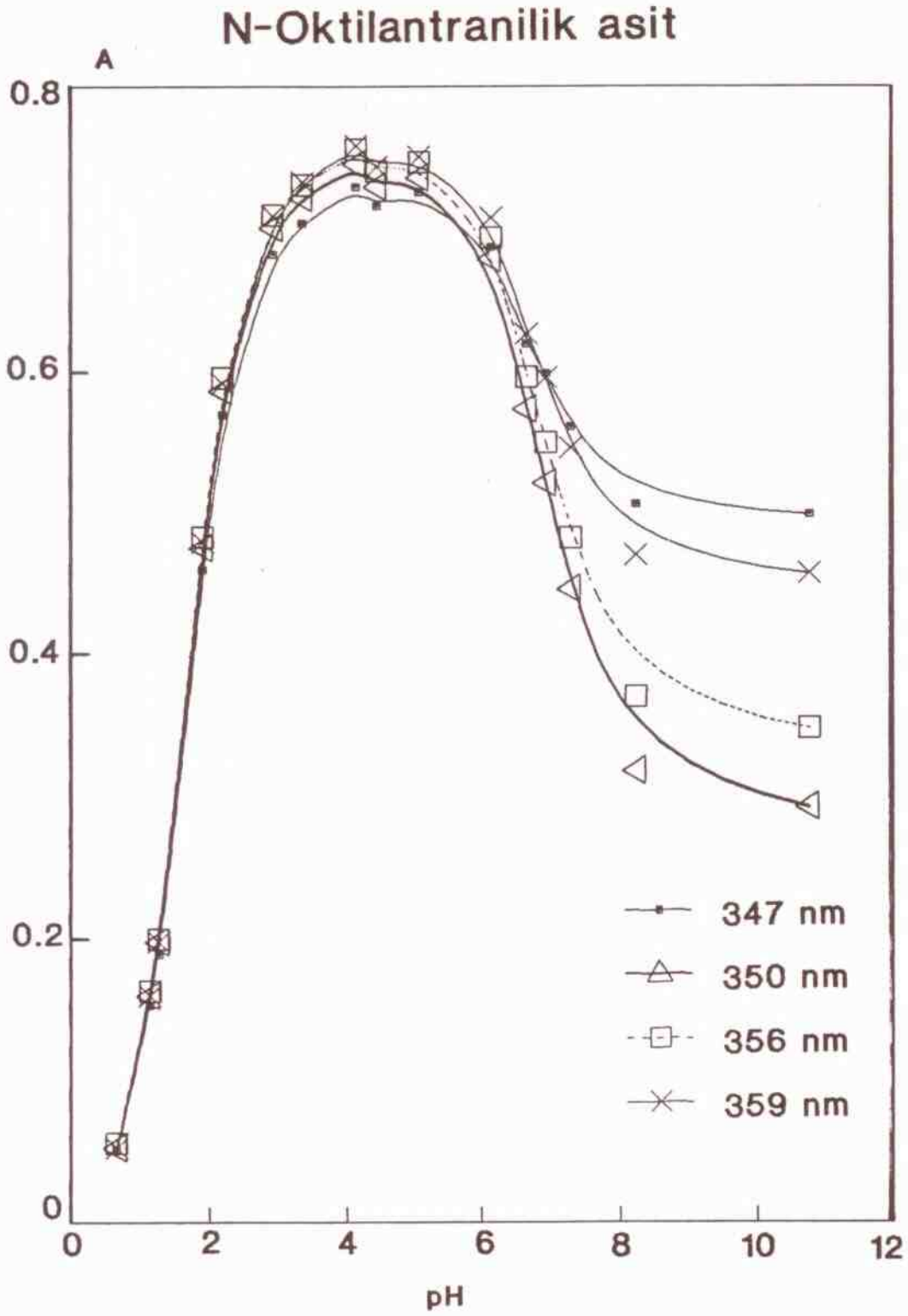
$$K_{a1} = 1.3476 \times 10^{-2}$$

$$pK_{a1} = 1.87$$

λ (nm)	pKa ₁	pKa ₂
347	1.89	6.89
350	1.85	6.91
356	1.87	6.92
359	1.87	6.94

$$pK_{a1}(\text{Ort.}) = 1.87 \pm 0.01$$

$$pK_{a2}(\text{Ort.}) = 6.92 \pm 0.01$$



Şekil (3. 5). N-Oktil-antranilik Asitin % 84.2 Metanol-Su Çözücüsündeki pH - A Grafiği

3.2.BULGULAR

3.2.1.Benzoik Asit, Piridin, Anilin ve Türevlerinin Su ve % 10 Dioksan-Su Çözücülerindeki pKa Değerleri

Belirlenen pKa değerleri, Denklem (1.5) de kullanılarak sübstitüent sabitleri hesaplanmıştır. Bu sübstitüent sabitlerinden de yararlanılarak Hammett ilişkileri irdelenmiştir. İlgili grafikler, Şekil (3.8) - (3.15)'ler de gösterilmiştir.

Çizelge (3.1) de benzoik asit ve bazı türevlerinin % 10 dioksan-su çözücüsünde belirlenmiş olan pKa değerleri ve hesaplanan ΔpKa ($pKa_{süb} - pKa_0$) değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Benzoik Asit ve Bazı Türevlerinin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pKa ve ΔpKa Değerleri

Madde	pKa	ΔpKa
Benzoik asit	4.47	0.00
2-Metilbenzoik asit	4.15	-0.32
3-Metilbenzoik asit	4.59	+0.12
4-Metilbenzoik asit	4.70	+0.23
4-Etilbenzoik asit	4.68	+0.21
2-Aminobenzoik asit	5.33	+0.86
3-Aminobenzoik asit	4.72	+0.25
4-Aminobenzoik asit	5.35	+0.88
3-Siyanobenzoik asit	3.78	-0.69
3-Nitrobenzoik asit	3.62	-0.85
3-Klorbenzoik asit	3.97	-0.50
2,4-Dimetilbenzoik asit	4.30	-0.17
2,6-Dimetilbenzoik asit	3.82	-0.65

Çizelge (3.2) de piridin ve bazı türevlerinin su ve % 10 dioksan-su çözücülerinde belirlenmiş olan pKa değerleri ve hesaplanan ΔpKa ($pKa_{su} - pKa_0$) değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Piridin ve Türevlerinin Su ve %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pKa ve ΔpKa Değerleri

Madde	pKa (Su)	ΔpKa	pKa (%10Dioksan-Su)	ΔpKa
Piridin	5.36*	0.00	4.97	0.00
2-Metilpiridin	5.79	+0.43	5.60	+0.63
3-Metilpiridin	5.60	+0.24	5.29	+0.32
4-Metilpiridin	6.17	+0.81	5.84	+0.87
2-Etilpiridin	6.19	+0.83	5.64	+0.67
4-Etilpiridin	6.00	+0.64	5.80	+0.83
2-Aminopiridin	6.98	+1.62	6.63	+1.66
3-Aminopiridin	6.12	+0.76	5.98	+1.01
4-Aminopiridin	8.84	+3.48	9.00	+4.03
3-Siyanopiridin	1.41	-3.95	1.22	-3.75
4-Siyanopiridin	----	----	1.82	-3.15
2,4-Dimetilpiridin	6.54*	+1.18	6.48	+1.51
2,6-Dimetilpiridin	6.64*	+1.28	6.55	+1.58

* Bu değerler, M.Yurdakoç ve M.Özcan, Doğa Tr.J.of Chem., C 13,(53),362(1990) dan alınmıştır.

Çizelge (3.3) de anilin ve bazı türevlerinin su ve %10 dioksan-su çözücülerinde belirlenmiş olan pKa değerleri ve hesaplanan ΔpKa değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3. Anilin ve Türevlerinin Su ve %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pKa ve ΔpKa Değerleri

Madde	pKa (Su)	ΔpKa	pKa (%10Dioksan-Su)	ΔpKa
Anilin	4.62	0.00	4.20	0.00
2-Metilanilin	4.50	-0.12	4.08	-0.12
3-Metilanilin	4.78	+0.16	4.29	+0.09
4-Metilanilin	5.20	+0.58	4.80	+0.60
2-Etilanilin	4.43	-0.19	4.01	-0.19
4-Etilanilin	5.14	+0.52	4.78	+0.58
3-Siyanoanilin	2.90	-1.72	2.29	-1.91
4-Siyanoanilin	1.83	-2.79	1.30	-2.90
3-Nitroanilin	2.52	-2.10	2.10	-2.10
3-Kloranilin	3.74	-0.88	3.15	-1.05
2-Aminoanilin	4.54	-0.08	4.12	-0.08
4-Aminoanilin	6.12	+1.50	5.98	+1.78
2,4-Dimetilanilin	4.92	+0.30	4.49	+0.29
2,6-Dimetilanilin	4.01	-0.61	3.56	-0.64

3.2.2. İki Basamaklı İyonlaşma Gösteren Bileşiklerin pKa Değerleri

Çizelge (3.4) de piridin karboksilli asitler ve amino benzoik asitlerin % 10 dioksan-su çözücüsündeki pKa değerleri, Çizelge (3.5) de ise antranilik asit ve türevlerinin % 84.2 metanol-su çözücüsündeki pKa değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.4. Piridin Karboksilli ve Aminobenzoik Asitlerin
% 10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pKa Değerleri

Madde	pKa ₁	pKa ₂
Piridin-2-karboksilli asit	1.42	5.16
Piridin-3-karboksilli asit	2.28	4.61
Piridin-4-karboksilli asit	1.76	4.70
2-Aminobenzoik asit	1.71	5.33
3-Aminobenzoik asit	2.73	4.72
4-Aminobenzoik asit	2.09	5.35

Çizelge 3.5. Antranilik Asit ve Türevlerinin % 84.2
Metanol-Su Çözücüsündeki pKa Değerleri

Madde	pKa ₁	pKa ₂
Antranilik asit	1.57	6.51
N-Oktil-antranilik asit	1.87	6.92
N-Desil-antranilik asit	1.90	6.98
N-Dodesil-antranilik asit	1.98	7.00
N-Tetradesil-antranilik asit	2.15	7.10

3.2.3.HAMMETT İLİŞKİLERİ

Çizelge (3.6) ve (3.7) de çalışılan maddelerin sırasıyla saf suda ve % 10 dioksan-su çözücülerindeki hesaplanan σ değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.6. Benzoik asit, Piridin, Anilin ve Bunların Bazı Türevlerinin Sudaki σ Değerleri*

Madde	σ	Madde	σ_{Hes}
Benzoik asit	0.00	Piridin	0.00
2-Metilbenzoik asit	+0.29	2-Metilpiridin	-0.07
3-Metilbenzoik asit	-0.07	3-Metilpiridin	-0.04
4-Metilbenzoik asit	-0.18	4-Metilpiridin	-0.14
2-Etilbenzoik asit	+0.43	2-Etilpiridin	-0.14
4-Etilbenzoik asit	-0.15	4-Etilpiridin	-0.11
2-Aminobenzoik asit	-0.75	2-Aminopiridin	-0.28
3-Aminobenzoik asit	-0.16	3-Aminopiridin	-0.13
4-Aminobenzoik asit	-0.66	4-Aminopiridin	-0.59
3-Siyanobenzoik asit	+0.60	3-Siyanopiridin	+0.67
2,4-Dimetilbenzoik asit	+0.15	2,4-Dimetilpiridin	-0.20
2,6-Dimetilbenzoik asit	+0.58	2,6-Dimetilpiridin	-0.22
3-Klorbenzoik asit	+0.37	Anilin	0.00
4-Siyanobenzoik asit	+0.66	2-Metilanilin	+0.04
3-Nitrobenzoik asit	+0.71	3-Metilanilin	-0.06
2-Etilanilin	+0.07	4-Metilanilin	-0.22
4-Etilanilin	-0.19	2-Aminoanilin	+0.03
4-Aminoanilin	-0.56	3-Aminoanilin	----
4-Siyanoanilin	+1.04	3-Siyanoanilin	+0.64
3-Kloranilin	+0.33	3-Nitroanilin	+0.78
2,6-Dimetilanilin	+0.23	2,4-Dimetilanilin	-0.11

*Sadece benzoik asit ve türevlerinin σ değerleri, (9,15) nolu kaynaklardan alınmıştır. Diğer değerler bu çalışmada belirlenmiştir.

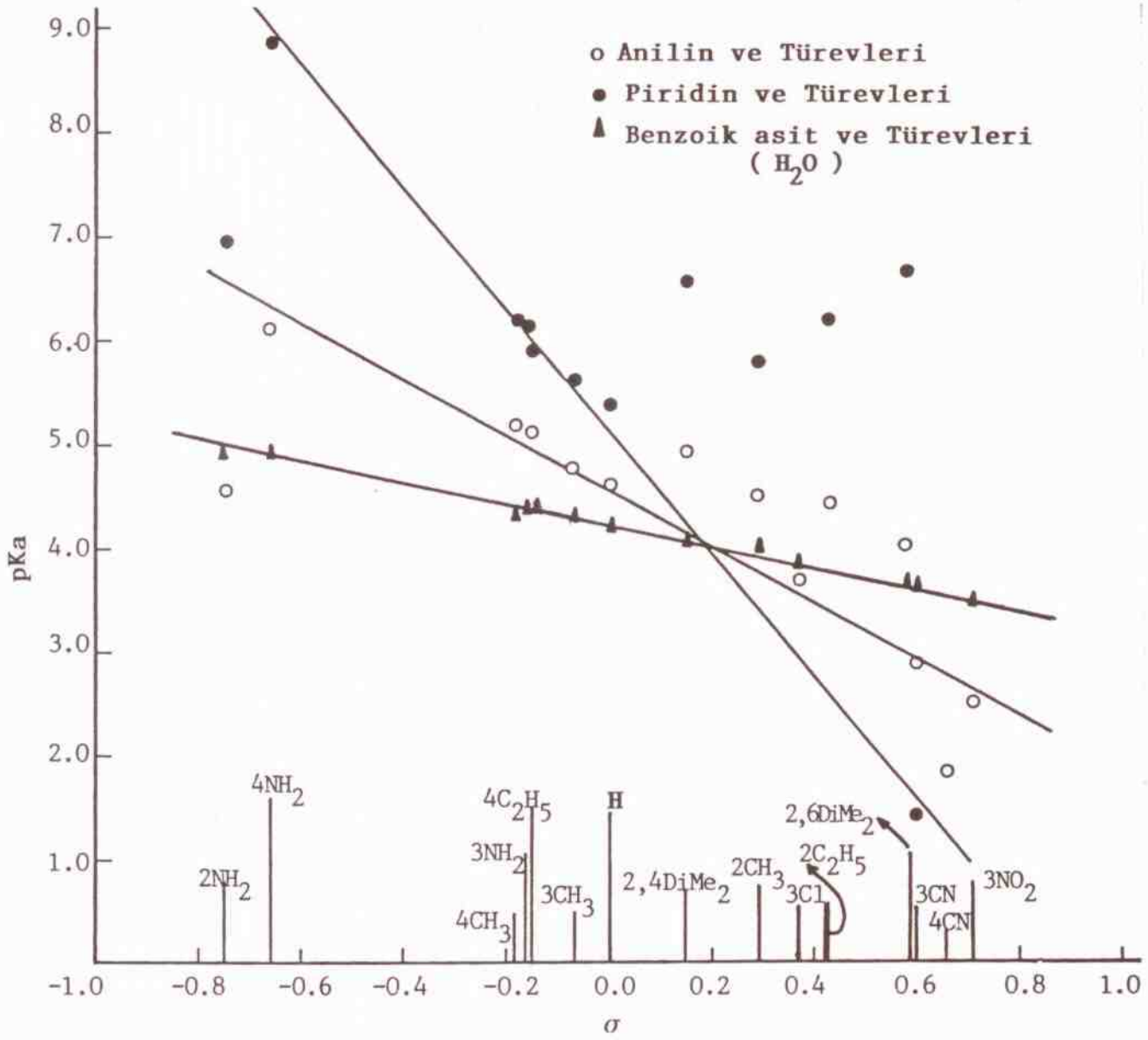
Çizelge 3.7. Benzoik asit, Piridin, Anilin ve Bunların Bazı Türevlerinin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki σ_{hes} Değerleri

Madde	σ_{hes}	Madde	σ_{hes}
Benzoik asit	0.00	Piridin	0.00
2-Metilbenzoik asit	+0.25	2-Metilpiridin	-0.10
3-Metilbenzoik asit	-0.09	3-Metilpiridin	-0.05
4-Metilbenzoik asit	-0.18	4-Metilpiridin	-0.14
2-Etilbenzoik asit	----	2-Etilpiridin	-0.11
4-Etilbenzoik asit	-0.16	4-Etilpiridin	-0.13
2-Aminobenzoik asit	-0.68	2-Aminopiridin	-0.27
3-Aminobenzoik asit	-0.20	3-Aminopiridin	-0.16
4-Aminobenzoik asit	-0.70	4-Aminopiridin	-0.65
3-Nitrobenzoik asit	+0.66	3-Nitropiridin	----
3-Klorbenzoik asit	+0.39	3-Klorpiridin	----
3-Siyanobenzoik asit	+0.55	3-Siyanopiridin	+0.61
4-Siyanobenzoik asit	----	4-Siyanopiridin	+0.51
2,4-Dimetilbenzoik asit	+0.13	2,4-Dimetilpiridin	-0.24
2,6-Dimetilbenzoik asit	+0.52	2,6-Dimetilpiridin	-0.25
Anilin	0.00		
2-Etilanilin	+0.06	2-Metilanilin	+0.04
4-Etilanilin	-0.19	3-Metilanilin	-0.03
2-Aminoanilin	+0.02	4-Metilanilin	-0.20
3-Aminoanilin	----	3-Siyanoanilin	+0.65
4-Aminoanilin	-0.61	4-Siyanoanilin	+0.99
2,6-Dimetilanilin	+0.22	3-Nitroanilin	+0.72
2,4-Dimetilanilin	-0.10	3-Kloranilin	+0.36

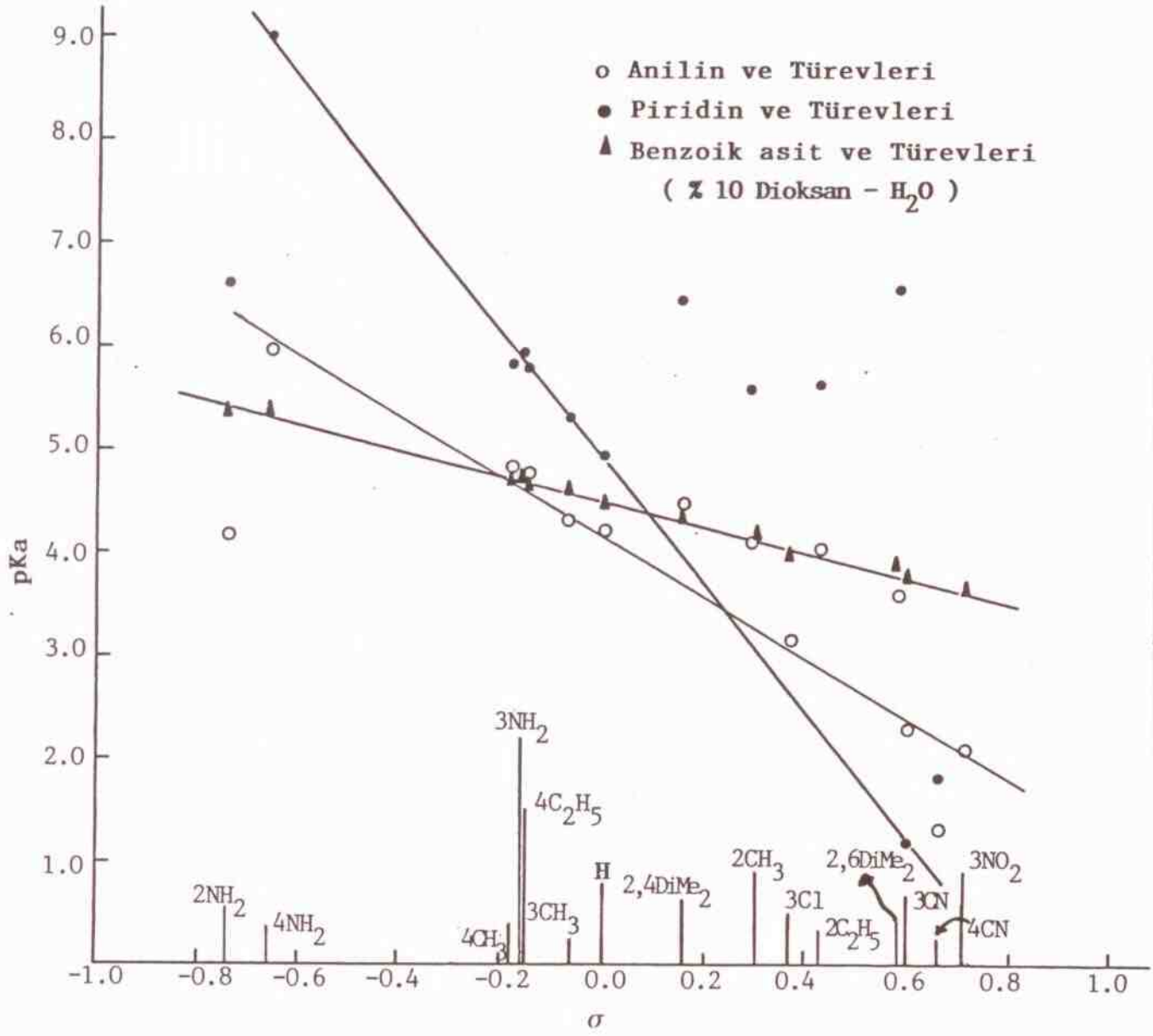
Çalışılan tüm maddeler ile ilgili olarak bulunan pK_a , ΔpK_a ve σ değerleri, Hammett Denklemine uygulanarak karşılıklı ilişkiler incelenmiştir. Bu ilişkileri gösteren grafikler, Şekil (3.8) - (3.15) de verilmiştir. Şekil (3.8) ve (3.9) da verilen grafiklerdeki doğruların eğimlerinden tepkime sabitleri (ρ) belirlenerek sonuçlar Çizelge (3.8) de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. Benzoik asit, Piridin, Anilin ve Bunların Bazı Türevlerinin Su ve %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki ρ Değerleri

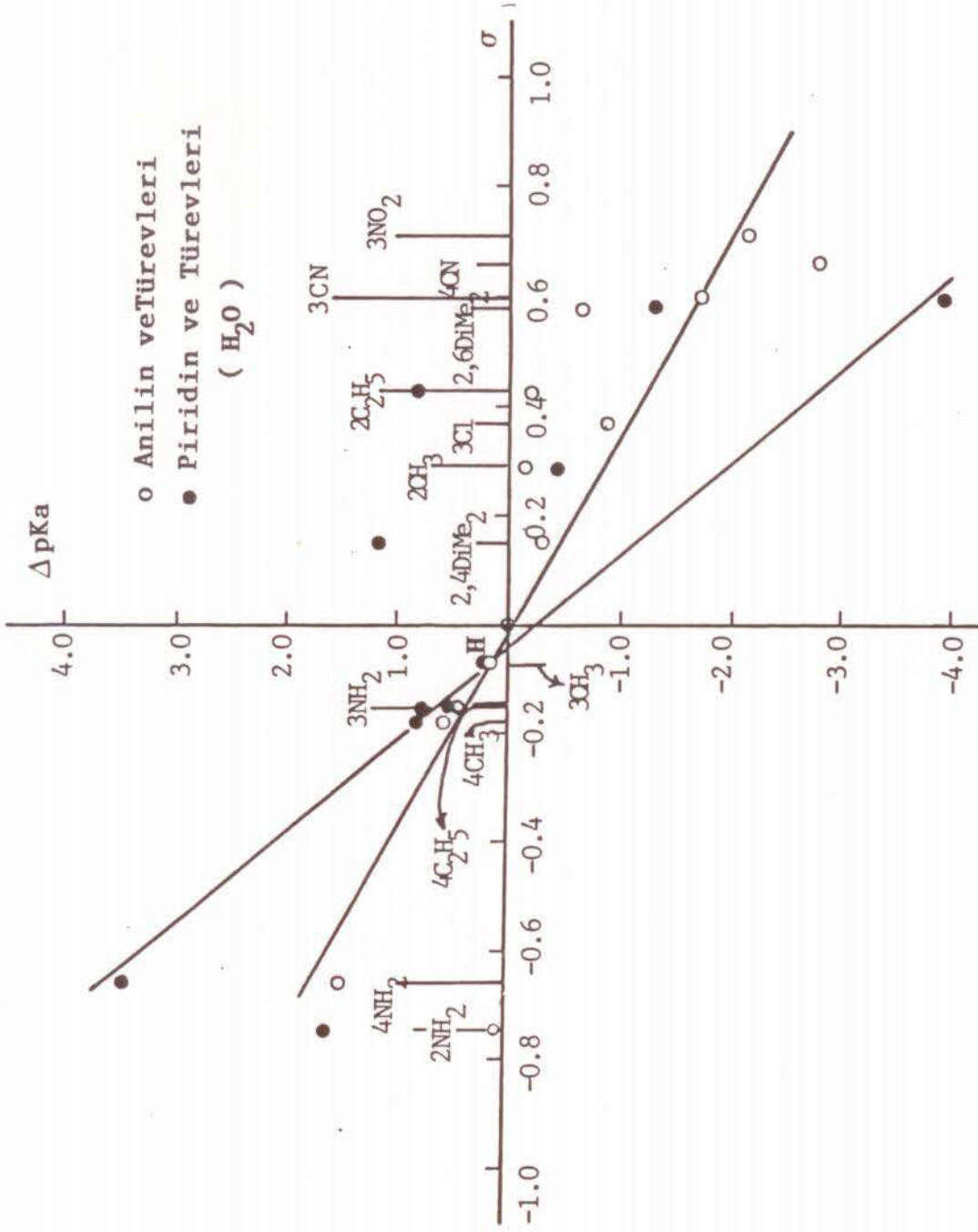
Madde	ρ (Su)	ρ (%10 Dioksan-Su)
Benzoik asit	1.00	1.26
Piridin	5.89	6.15
Anilin	2.68	2.93



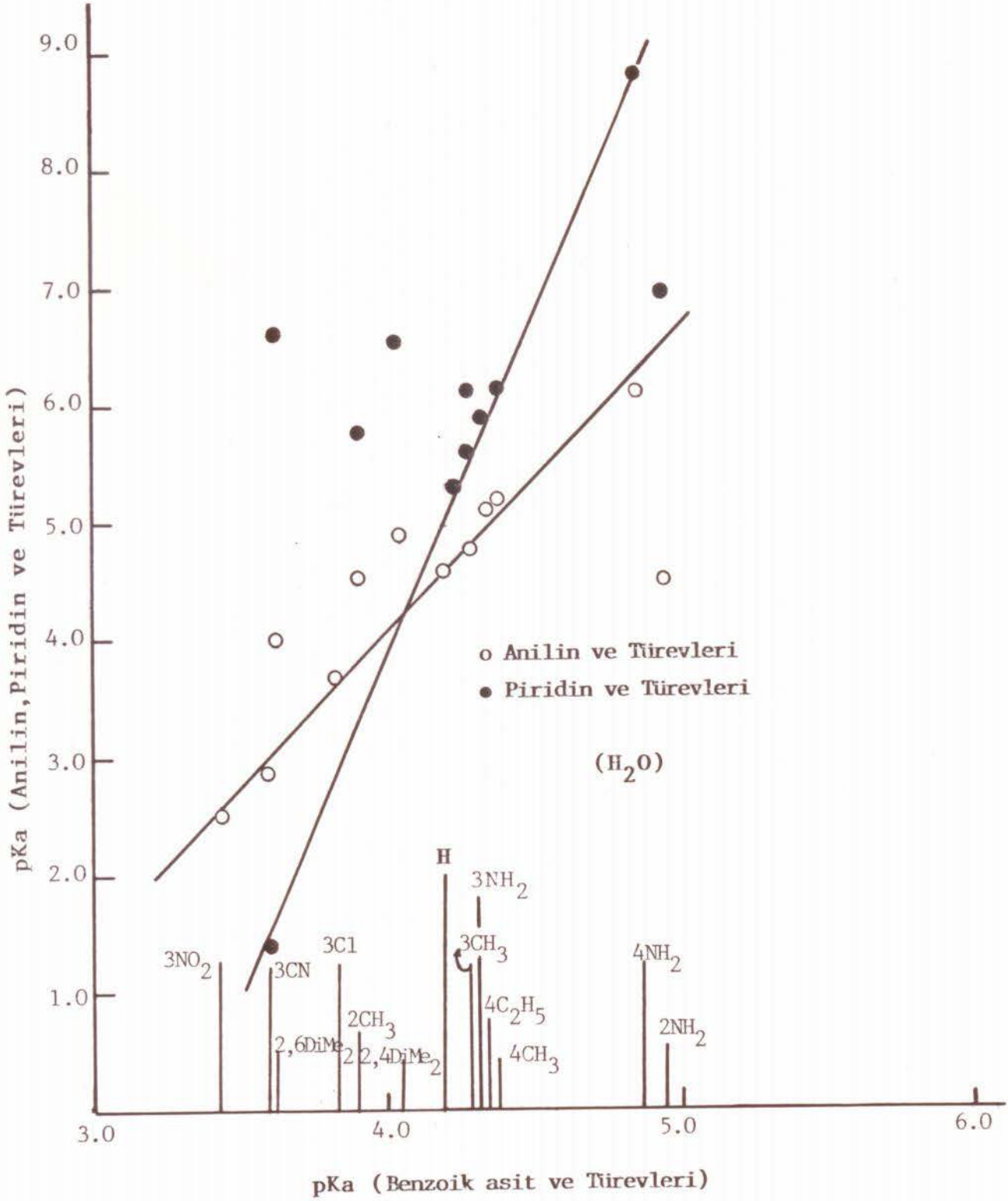
Şekil (3.8). Benzoik Asit, Piridin, Anilin ve Türevlerinin Sudaki σ - pKa Grafiği



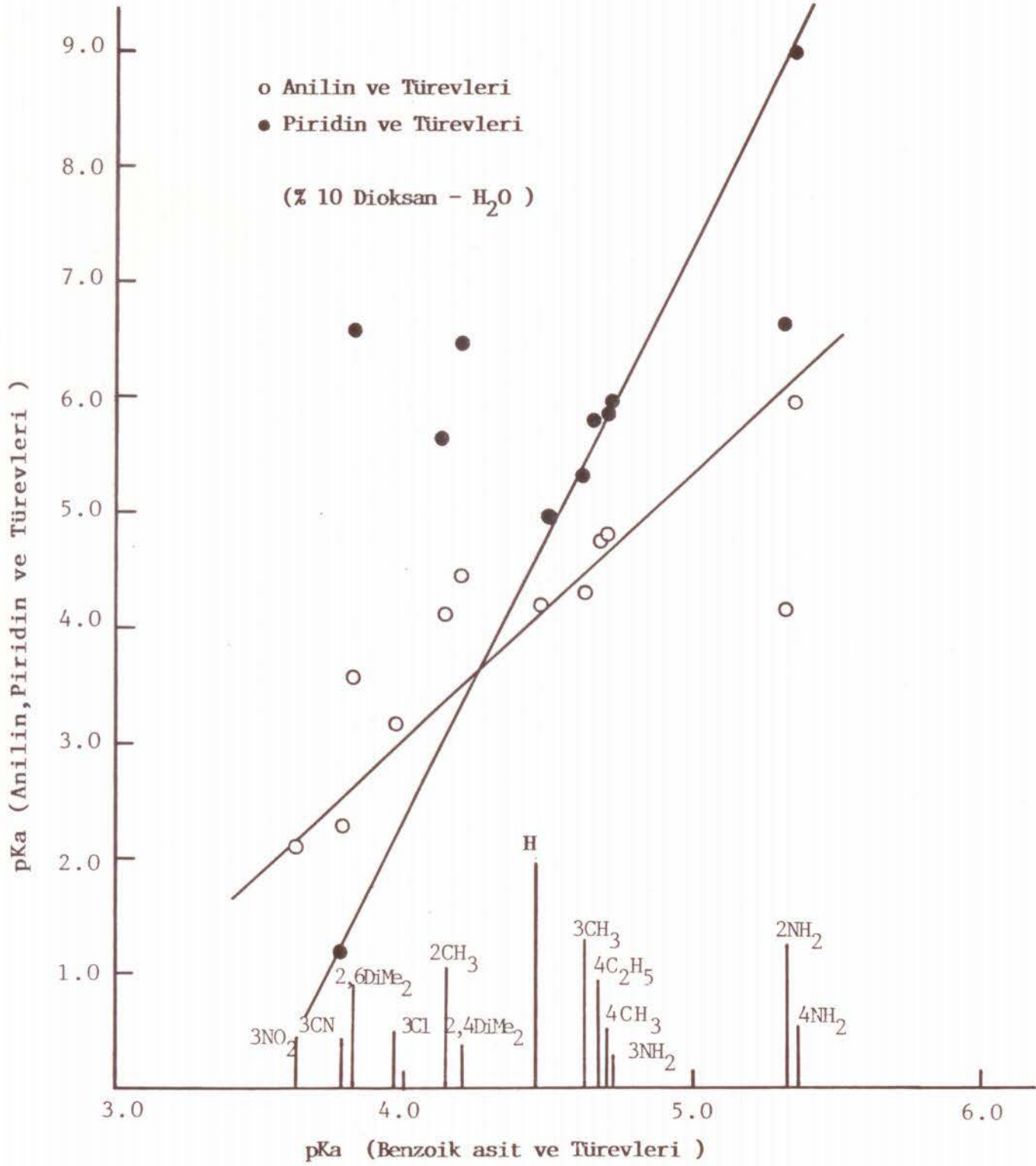
Şekil (3.9). Benzoik Asit, Piridin, Anilin ve Türevlerinin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki σ - pKa Grafiği



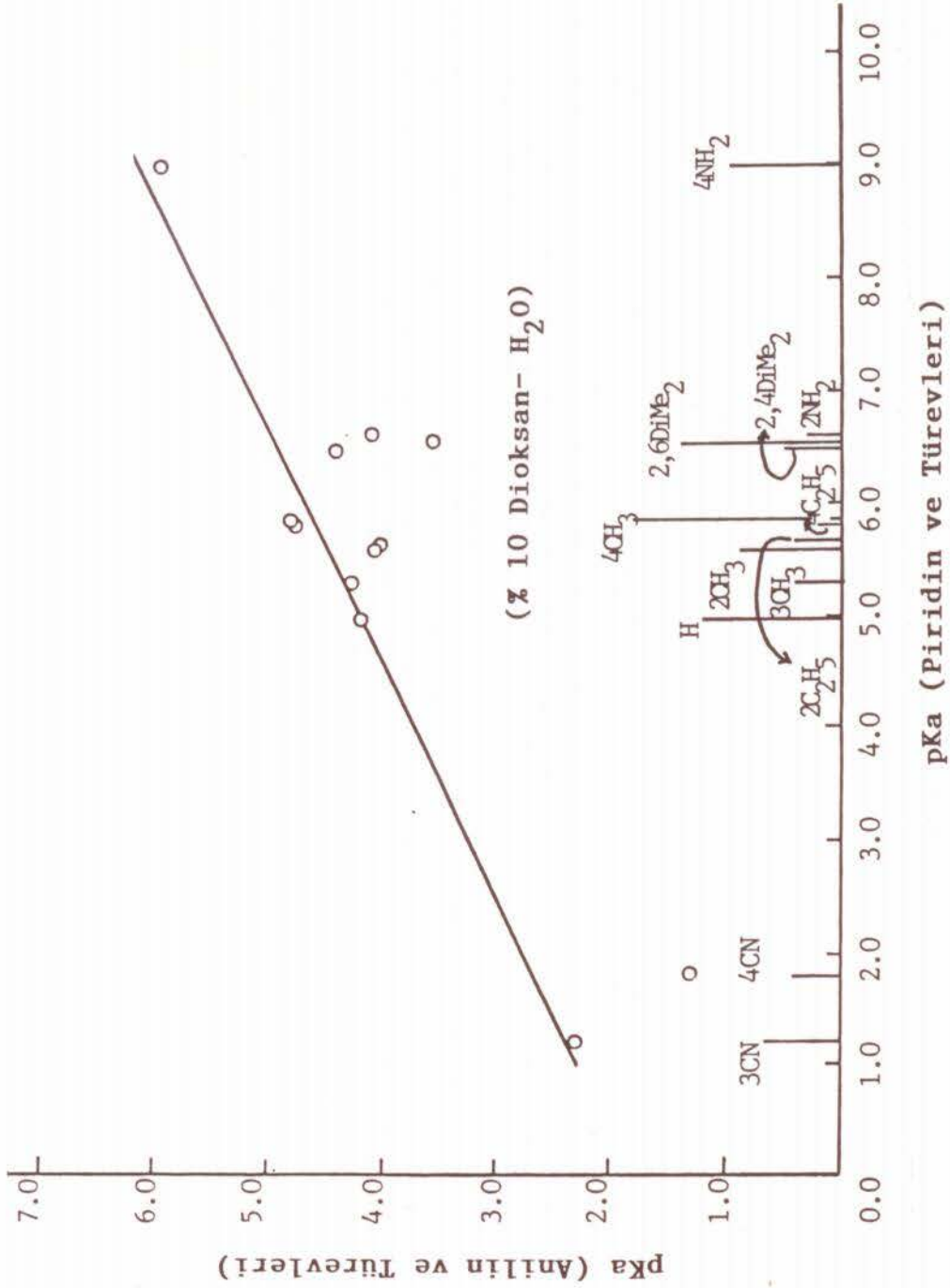
Şekil (3.11). Piridin, Anilin ve Türevlerinin Sudaki $\sigma - \Delta pK_a$ Grafiği



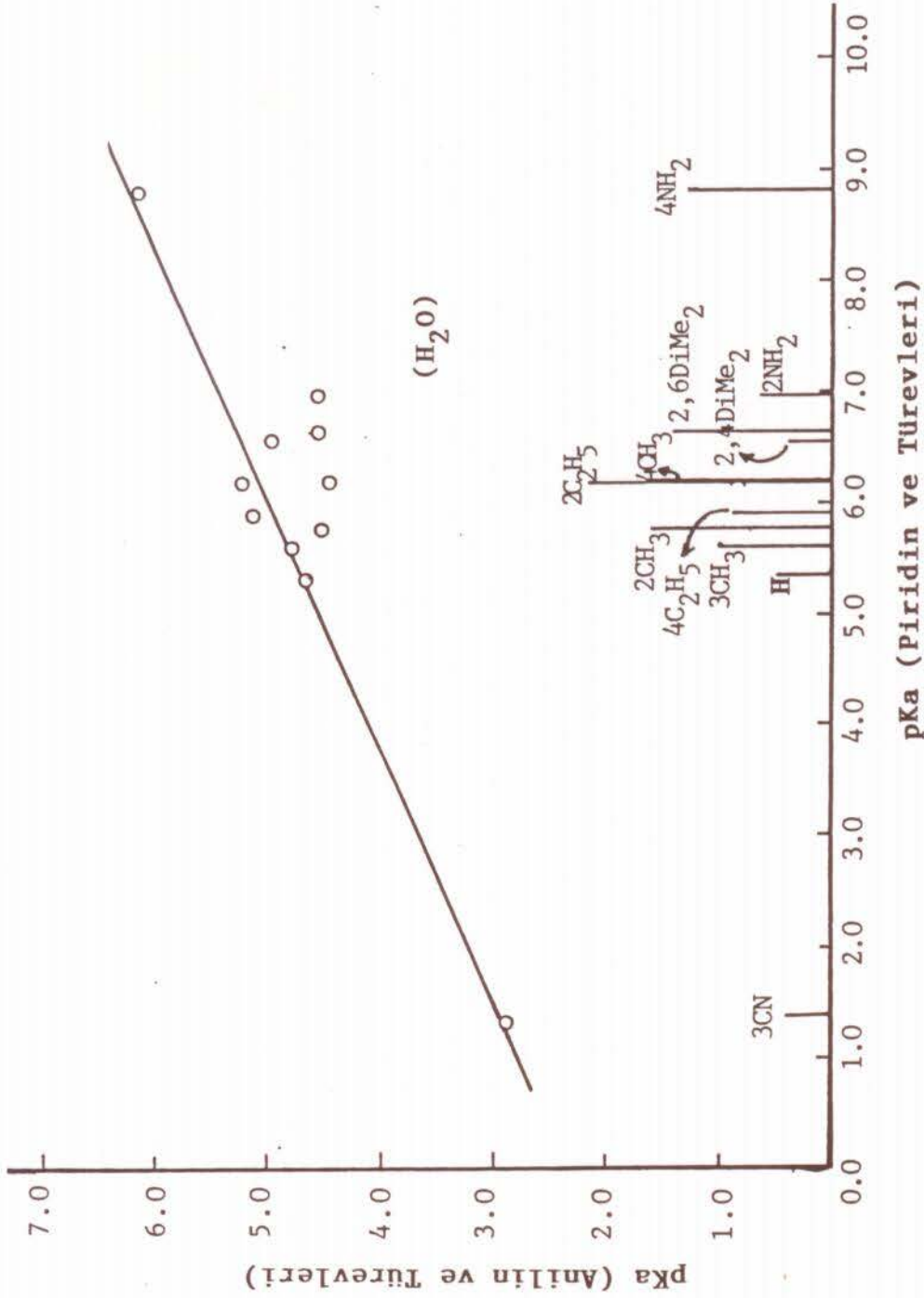
Şekil (3.12). Benzoik Asit ve Türevleri ile Piridin, Anilin ve Türevlerinin Sudaki pKa - pKa Doğrusal Grafiği



Şekil (3.13). Benzoik Asit ve Türevleri ile Piridin, Anilin ve Türevlerinin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pKa - pKa Doğrusal Grafiği



Şekil (3.14). Piridin ve Türevleri ile Anilin ve Türevlerinin %10 Dioksan-Su Çözücüsündeki pKa - pKa Doğrusal Grafiği



Şekil (3.15). Piridin ve Türevleri ile Anilin ve Türevlerinin Sudaki pKa - pKa Doğrusal Grafiği

3.3.TARTIŞMA VE SONUÇ

Benzoik asit ve türevleri; piridin ve türevleri; anilin ve türevlerinin, su ve % 10 dioksan-su çözücülerinde pKa değerleri belirlenmiştir. Belirlenen pKa değerleri sırasıyla Çizelge (3.1), (3.2),(3.3) ve (3.4) de verilmiştir. Ayrıca antranilik asit ve türevlerinin % 84.2 metanol-su çözücüsünde belirlenen pKa değerleri Çizelge (3.5) de gösterilmiştir. Benzoik asit ve türevlerinin pKa değerleri suya göre %10 dioksan-su çözücüsünde artış göstermektedir. pKa değerlerindeki bu artma, söz konusu çözeltide denge sabiti değerinin azaldığını gösterir. Bu nedenle benzoik asit ve türevlerinin asitliği bu çözücüde azalmaktadır.

Piridin ve türevlerinin, anilin ve türevlerinin suya göre %10dioksan-su çözücüsünde pKa değerleri azalmaktadır. pKa değerlerindeki bu azalma, $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$ tepkimesinin denge sabitinin arttığını gösterir. Bu nedenle piridin, anilin ve bunların türevlerinin bazlığı bu çözücüde azalmaktadır. Çizelge (3.2) de görüldüğü gibi bu çözücüde 4-metilpiridin ile 4-etilpiridinlerin pKa değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Bu durum hiperkonjugatif ve indüktif etkilerin dengelendiğini gösterir.

Benzoik asit ve türevlerinin; piridin ve türevlerinin; su ve % 10 dioksan-su çözücülerinde belirlenen pKa değerleri yardımıyla Hammett ilişkileri incelenmiştir.

İlgili grafikler, Şekil (3.8),(3.9),(3.10),(3.11), (3.12), (3.13), (3.14) ve (3.15) de verilmiştir. Bu çalışmada piridin ve türevleri; anilin ve türevleri; benzoik asit ve türevleri için su ve %10 dioksan-su çözücüsünde ρ değeri, H, 3-CH₃, 4-CH₃, 3-NH₂, 4-NH₂, 3-CN, 3-Cl, 4-C₂H₅ ve 3-NO₂ sübstitüentleri içeren benzoik asit türevlerinin sudaki σ değerlerine karşı pKa değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden belirlenmiştir. Denel değerlerinden hesaplanan σ_{hes} değerleri, Hammett sübstitüent sabitlerine uygun bulunmuştur. Çizelge (3.6) ve (3.7) de görüldüğü gibi elektron çekici sübstitüentlerin σ değeri pozitif,elektron verici substitüentlerin σ değeri negatif çıkmıştır. Tahminlerimize uygun olarak elektron veren sübstitüentler pKa değerini arttırmış,elektron çeken sübstitüentler ise pKa değerini azaltmışlardır.

Şekil (3.8), benzoik asit, piridin ve anilin serilerinin ayrı ayrı sudaki σ - pKa grafiğini göstermektedir. Şekil (3.9) ise aynı serilerin % 10 dioksan-su çözücüsündeki σ - pKa grafiğini göstermektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden ρ değeri belirlenmiştir. Aynı şekilde her çözücü için σ 'ya karşı $\Delta pK_a(pK_{a\text{sub}} - pK_{a0})$ değerleri de grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan ρ değerlerinin, σ - pKa grafiğinden hesaplanan ρ değerleri ile aynı olduğu görülmüştür. Şekil (3.8), (3.9), (3.10), (3.11) de görüldüğü gibi 2,6-dimetil, 2,4-dimetil, 2-metil, 2-etil, 4-siyano, 2-amino sübstitüentleri Hammett ilişkisinden sapma göstermişlerdir.

Aynı sübstitüentler, Şekil (3.12) ve (3.13) de gösterilen benzoik asit türevlerinin pKa 'sına karşı çizilen piridin türevlerinin pKa 'sı ve anilin türevlerinin pKa 'sı grafiklerinden de sapma göstermişlerdir.

Piridinin orto konumlarında sübstitüent içeren türevlerinde, sübstitüentlerin indüktif etkileri, sterik baskıları, çözünmenin sterik olarak engellenmesi nedeniyle Hammett ilişkisinde sapmaya neden olabilirler. Anilin ve türevlerinde ise aynı konumdaki sübstitüentlerin hidrojen bağı, sterik baskıları (R' ve R gruplarının), çözünmenin sterik olarak engellenmesi ve orto etkisi (damping etkisi) gibi etkiler Hammett ilişkisinde sapmaya neden olabilirler. Bizim bulgularımız bu beklentiyi doğrular niteliktedir. Ayrıca 4-siyano grubu piridin ve anilinde rezonans etkisinden dolayı Hammett ilişkisinde sapma göstermiştir.

Şekil (3.12) ve (3.13) de görüldüğü gibi piridin türevleri ve anilin türevlerinin, benzoik asit türevleriyle oluşturduğu pKa - pKa sistemleri ayrı ayrı doğrusallık gösterdiğine göre piridin türevleri ve anilin türevleri sistemi de aynı şekilde birbiriyle doğrusal ilişki göstermelidir. Denel bulgularımıza dayalı Şekil (3.14) ve (3.15) de görülen doğrusal ilişkiler bu beklentiyi doğrulamaktadır.

Benzoik asit ve türevlerinin, piridin ve türevlerinin, anilin ve türevlerinin % 10 dioksan-su çözücüsündeki p değerleri sırasıyla 1.26, 6.15 ve 2.93 olarak bulunmuştur.

Suda ise piridin ve türevlerinin, anilin ve türevlerinin, ρ değerleri sırasıyla, 1*, 5.89, ve 2.68 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.9). Böylece % 10 dioksan-su çözücüsünde benzoik asit ve türevlerinin ρ parametresinin en iyi değeri 1.26 dır. Sübstitüye benzoik asitlerin pKa değeri, $pK_a = 4.47 - 1.26 \sigma_{HES}$ denklemiyle gösterilebilir. Sübstitüye piridinlerin pKa değerleri, $pK_a = 4.97 - 6.15 \sigma_{HES}$ olarak verilebilir. Sübstitüye anilinlerin pKa değeri ise $pK_a = 4.20 - 2.93 \sigma_{HES}$ denklemiyle tanımlanabilir.

Piridin serisindeki ρ değerinin suda 5.89, %10 dioksan-su çözücüsünde 6.15 olarak büyük çıkması tepkime merkezinin benzen halkasında olmasından kaynaklanmaktadır. ρ değerinin pozitif olması, elektron çeken sübstitüentlerin reaktiviteyi arttırdığını, elektron verenlerin ise azalttığını göstermektedir. % 10 dioksan-su çözücüsünde ρ 'nun değeri suya göre artmıştır. Çünkü suyun dielektrik sabiti, %10 dioksan-su çözücüsünden daha büyüktür. %10 dioksan-su çözücüsünde asit anyonunun yük kararlılık derecesinde azalma olur. Bu nedenle, iyonlaşmanın sübstitüent etkilerine olan hassaslığı daha da artar. Bu sonuç ρ değerinin artması beklentisine uygundur.

Çalışmada ayrıca iki basamaklı iyonlaşma gösteren piridin karboksilli asitler, aminobenzoik asitlerin % 10 dioksan-su çözücüsündeki pKa1 ve pKa2 değerleri belirlenmiş ve değerler Çizelge (3.4) de verilmiştir.

* Benzoik asitin sudaki çalışması yapılmamıştır.

Antranilik asit ve ilk defa sentezlenen N-oktil, N-desil, N-dodesil, N-tetradesil türevlerinin % 84.2 metanol-su çözücüsünde pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri de belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge (3.5) de verilmiştir. Antranilik asit ve türevlerinin uzun alkil gruplarından dolayı sudaki çözünlükleri sınırlıdır. Bu nedenle çalışmada çözücü olarak % 84.2 metanol-su sistemi seçilmiştir.

Zincir uzunluğunun artması, molekülün hidrofob karakterini arttırır. Molekülün hidrofob karakterinin artması ise polar çözücüde solvasyonu güçleştirir. Asidin iyonlaşması solvasyona bağlı olduğundan zincir uzunluğu ile asidin iyonlaşması zayıflar ve pK_a değeri yükselir. Antranilik asit ve türevlerinin pK_a değerleri karşılaştırıldığında [Çizelge (3.5)] elektron verici özelliğinden dolayı -R grubunun azota bağlanmasıyla asidik grubun asitlik gücü azalmakta, bazik grubun bazlığı ise artmaktadır.

Bu çalışmada incelenen antranilik asit ve türevlerinin pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri % 84.2 metanol-su çözücüsünde, elektron verici grupların bazlığı arttırması, asitliği azaltması beklentisine uygundur. Bu maddeler ilk defa hazırlandığından sonuçlarımızı karşılaştıracağımız literatür bilgisi henüz mevcut değildir. Bu verilerin, gelecekte yapılacak olan çalışmalara ışık tutacağını umuyoruz.

EK 1

BAZI MADDELERİN UV SPEKTRUMLARI

Sekil (3.16). Benzoik Asitin %10 Dioksan-Su Çözücüsünde
Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrum-
ları

Sekil (3.17). 3-Metilbenzoik Asitin %10 Dioksan-Su Çözücü-
sünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV
Spektrumları

Sekil (3.18). 3-Aminobenzoik Asitin %10 Dioksan-Su Çözücü-
sünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV
Spektrumları

Sekil (3.19). Piridinin Suda Çeşitli pH'lardaki Çözelti-
lerinin UV Spektrumları

Sekil (3.20). 2,4-Dimetilpiridinin %10 Dioksan-Su Çözücü-
sünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV
Spektrumları

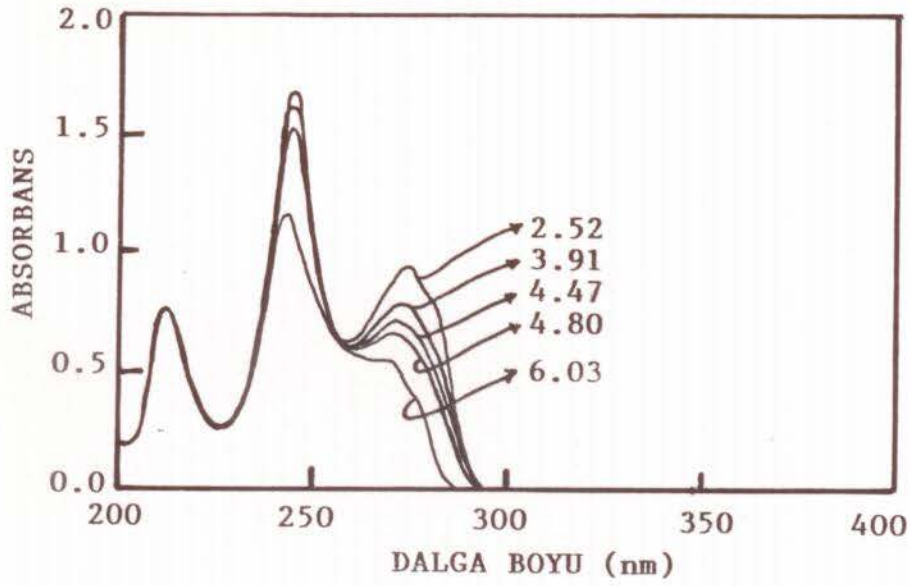
Sekil (3.21). Piridin-3-Karboksilli Asitin %10 Dioksan-Su
Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin
UV Spektrumları

Sekil (3.22). 4-Aminoanilinin %10 Dioksan-Su Çözücüsünde
Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrum-
ları

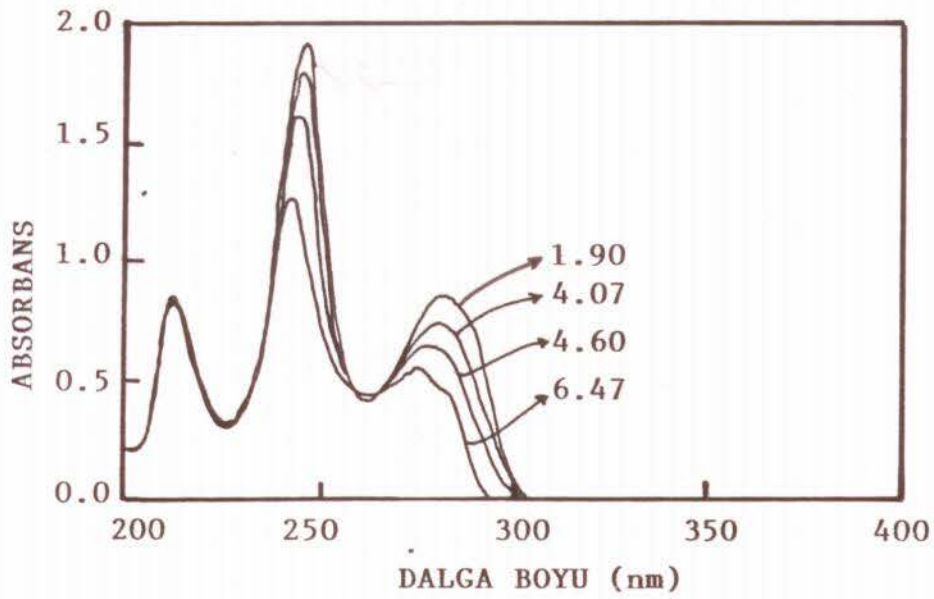
Sekil (3.23). 2,4-Dimetilanilinin %10 Dioksan-Su Çözücü-
sünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV
Spektrumları

Şekil (3.24). 3-Kloranilinin %10 Dioksan-Su Çözücüsünde
Çeşitli pH 'lardaki Çözeltilerinin UV
Spektrumları

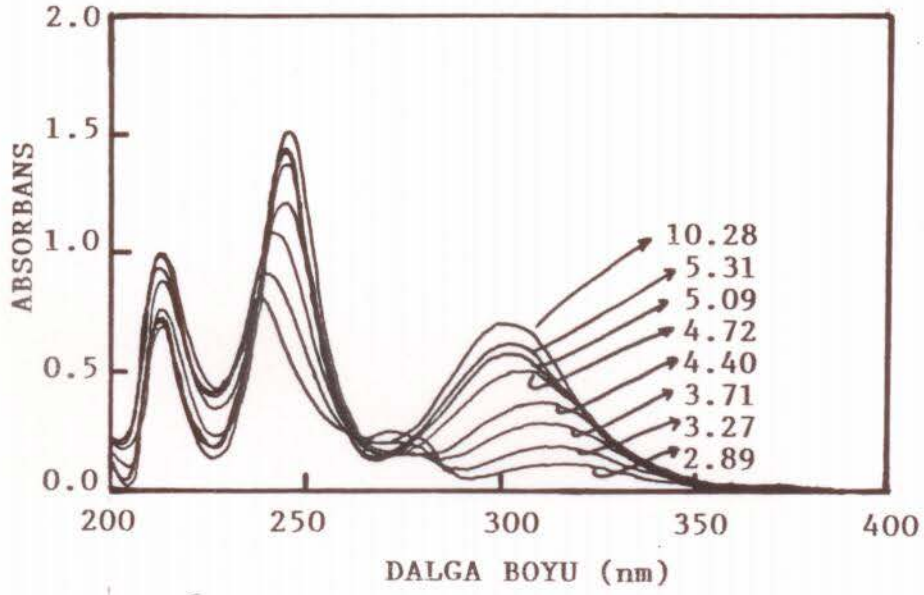
Şekil (3.25). N-Desilantranilik Asitin % 84.2 Metanol-Su
Çözücüsünde Çeşitli pH 'lardaki Çözelti-
lerinin UV Spektrumları



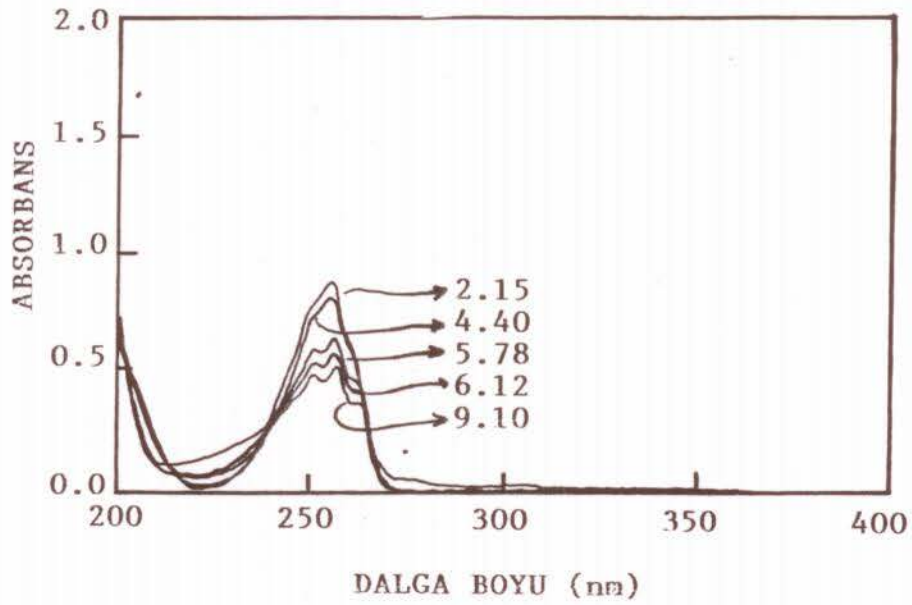
Şekil (3.16). Benzoik Asitin %10 Dioksan-Su Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



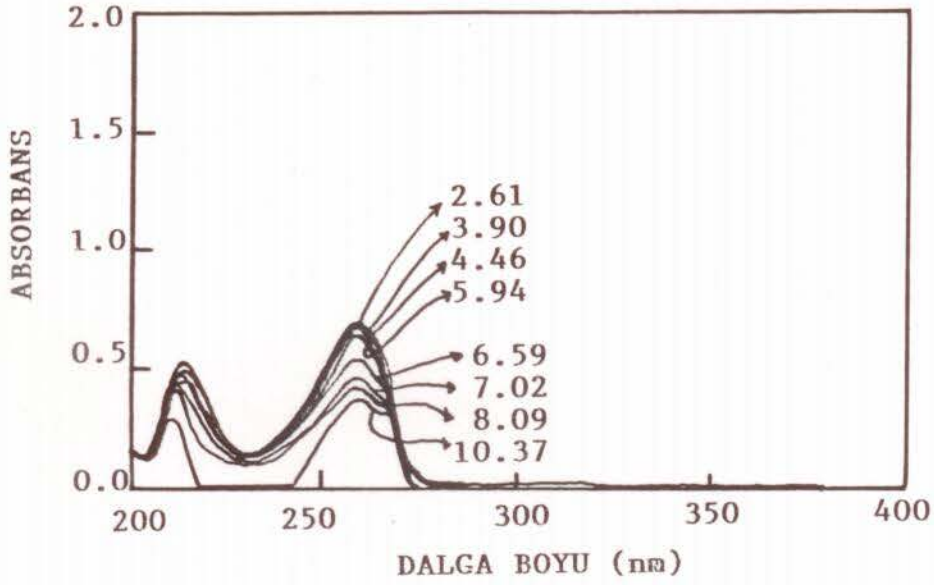
Şekil (3.17). 3-Metilbenzoik Asitin %10 Dioksan-Su Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



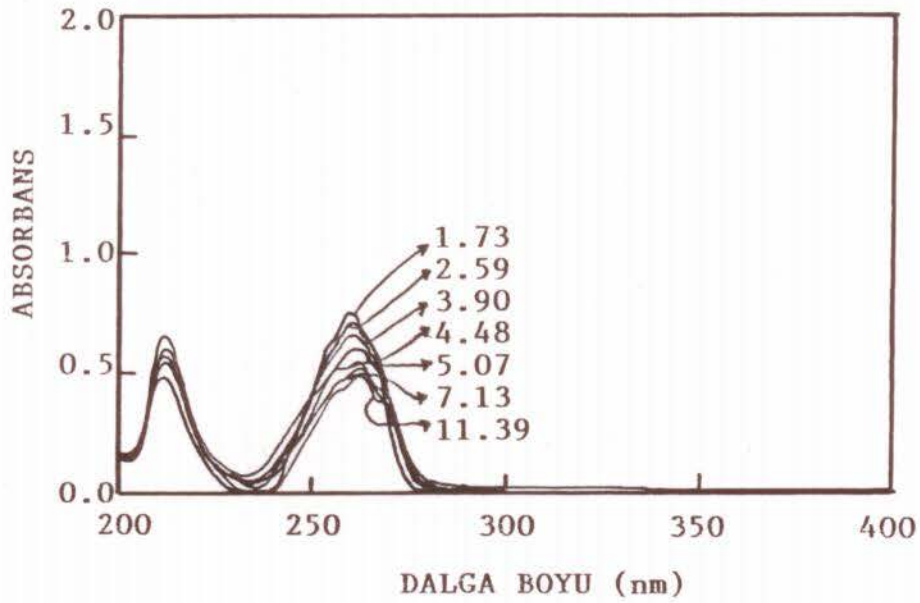
Şekil (3.18). 3-Aminobenzoik Asitin %10 Dioksan-Su Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



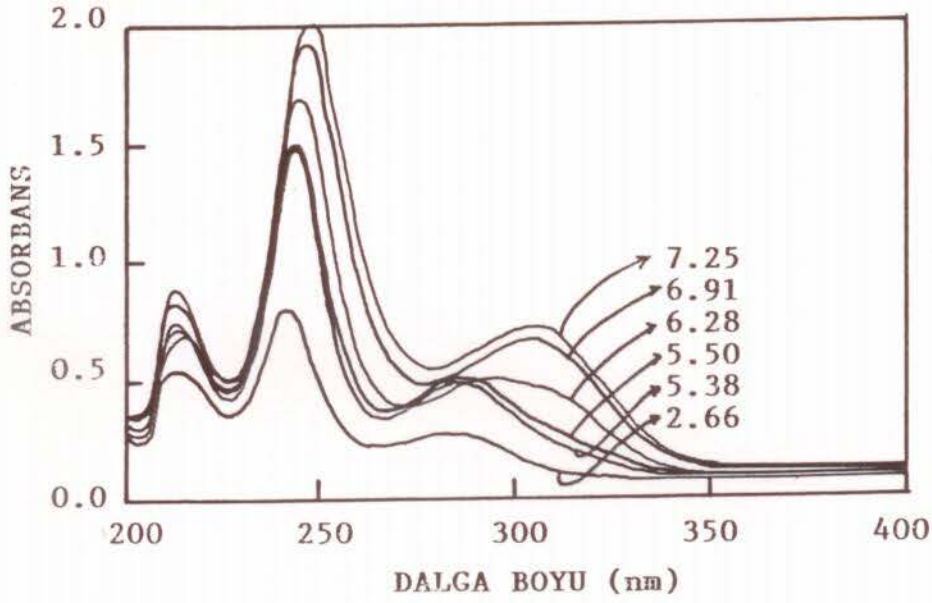
Şekil (3.19). Piridin'in Suda Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



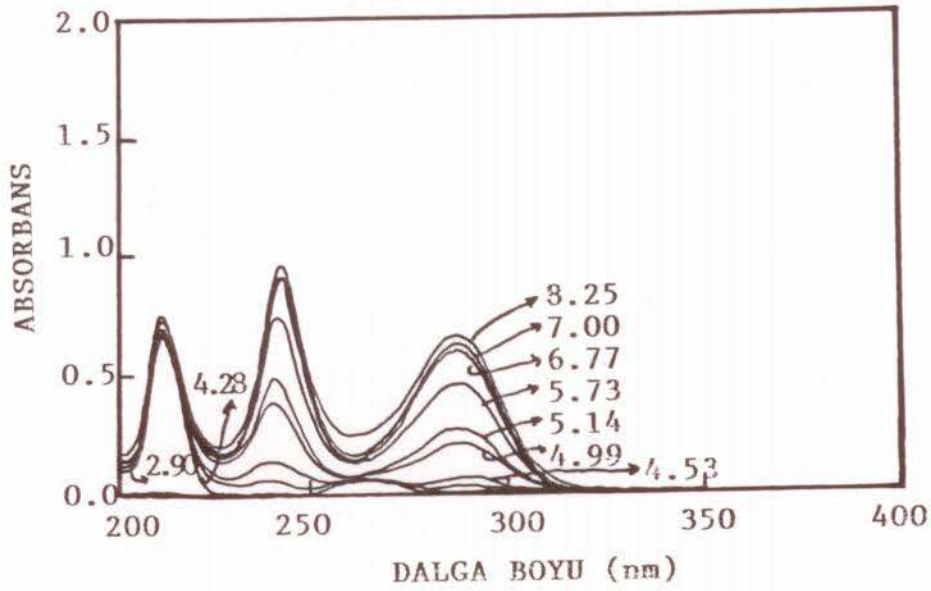
Şekil (3.20). 2,4-Dimetilpiridin'in %10 Dioksan-Su Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



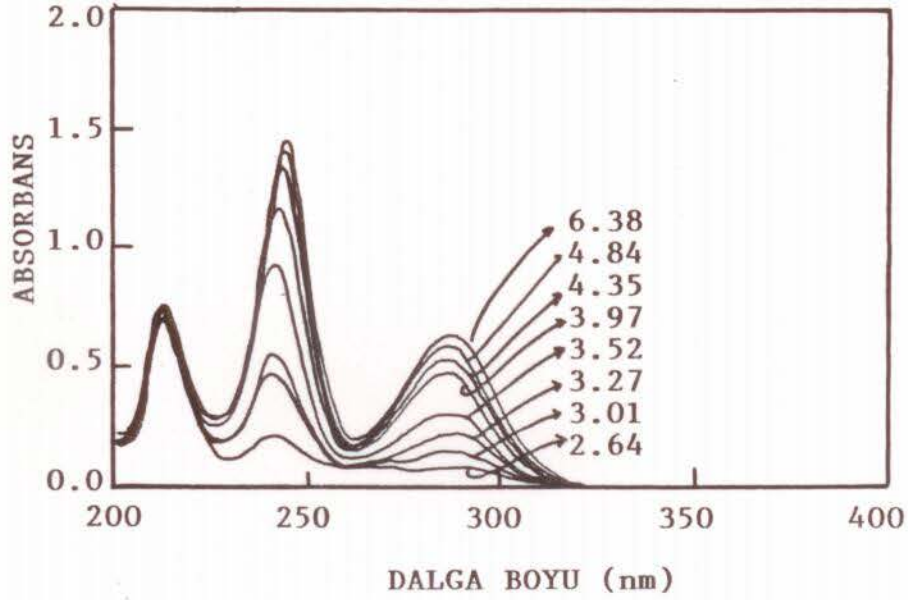
Şekil (3.21). Piridin-3-Karboksilli Asit'in %10 Dioksan-Su Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



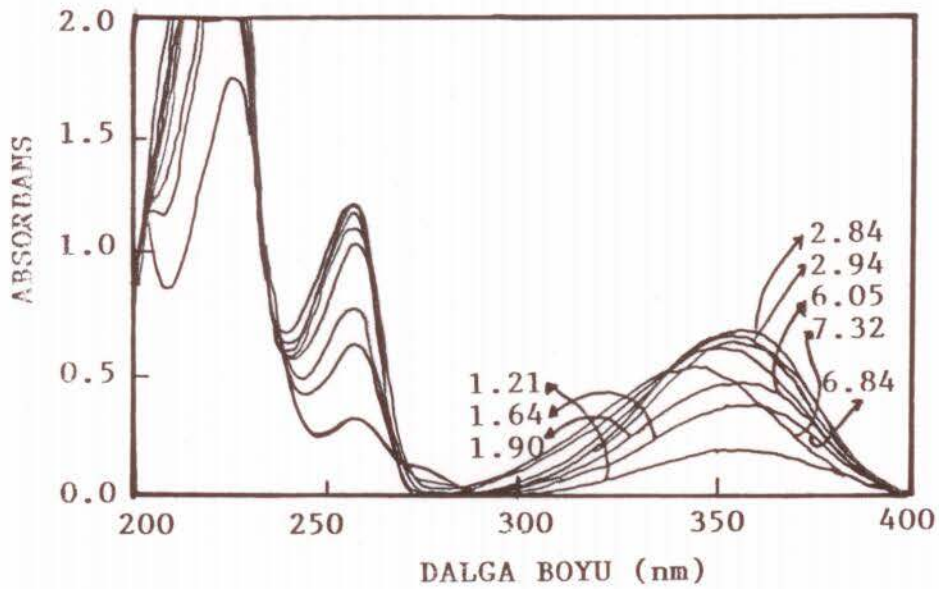
Şekil (3.22). 4-Aminoanilin'in %10 Dioksan-Su Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



Şekil (3.23). 2,4-Dimetilanilin'in %10 Dioksan-Su Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



Şekil (3.24). 3-Kloranilin'in %10 Dioksan-Su Çözücüsünde Çeşitli pH'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları



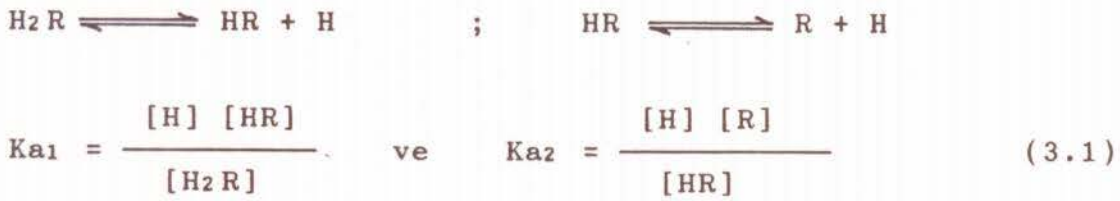
Şekil (3.25). N-Desilantranilik Asitin % 84.2 Metanol-Su Çözücüsünde Çeşitli pH 'lardaki Çözeltilerinin UV Spektrumları

EK 2

VERİLERİN HESAPLANMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Çok Basamaklı Asit-Baz Dengeleri

Bir iki protonlu asidin ayrışma dengesi ve bunlara ilişkin asitlik sabitleri aşağıdaki gibidir (43-45,60,61).



Burada [H], hidrojen iyonu aktivitesini göstermektedir. Yazım ve gösterimde kolaylık sağlamak üzere yükler yazılmamıştır. A, derişimi C_R olan maddenin ölçülen absorpsansı ve C_R maddenin çözeltideki toplam derişimi ($C_R = [\text{R}] + [\text{HR}] + [\text{H}_2\text{R}] = \text{sabit}$), aynı zamanda A_0 , A_1 ve A_2 sırasıyla R, HR ve H_2R türevlerinin absorpsanslarını gösterirse;

$$A = \frac{A_0 + A_1 \left(\frac{[\text{H}]}{K_{a2}} \right) + A_2 \left(\frac{[\text{H}]^2}{K_{a2} K_{a1}} \right)}{1 + \frac{[\text{H}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}]^2}{K_{a2} K_{a1}}} \quad (3.2)$$

Denklem (3.2) nin düzenlenmesiyle aşağıdaki denklem elde edilebilir.

$$(A - A_0)K_{a2}K_{a1} + (A - A_1)[\text{H}]K_{a1} + (A - A_2)[\text{H}]^2 = 0 \quad (3.3)$$

pH ' ya karşı absorbans değerleri grafiğe geğirildiğinde bir minimum veya maksimumdan geğen eğri elde edildiği zaman, gözlenen her bir absorbans değerine karşılık iki tane pH ve dolayısıyla iki [H] değeri elde edilir. Bu değerler kullanılarak Denklem (3.3) 'e benzer iki denklem elde edilir. Bu iki denklemin düzenlenmesiyle de Denklem (3.4) bulunur.

$$(A - A_1) K_{a1} + (A - A_2)([H]_1 + [H]_2) = 0 \quad (3.4)$$

(pH₁, A) ve (pH₂, A) gözlem çiftleri arasında K_{a1} yok edilirse, Denklem (3.5) elde edilir.

$$(A - A_0) K_{a2} \left(\frac{1}{[H]_1} + \frac{1}{[H]_2} \right) = A_1 - A \quad (3.5)$$

Denklem (3.4) ve (3.5) , spektrofotometrik yöntemle pK_a belirlemede verilerin değerlendirilmesine temel oluşturur. Bu denklemler ilk defa Ang⁽⁶¹⁾ tarafından önerilmiştir. pK_a, belirlenmesinde genel olarak denel veriler sayısal veya grafiksel olarak değerlendirilebilir.

Sayısal değerlendirme

pH değerleri farklı olan ancak absorbanları aynı olan a ve b gibi iki çözelti için Denklem(3.5) iki kez yazılırsa;

$$(A_a - A_o) K_{a2} \left(\frac{1}{[H]_{1a}} + \frac{1}{[H]_{2a}} \right) = A_1 - A_a \quad (3.6)$$

$$(A_b - A_o) K_{a2} \left(\frac{1}{[H]_{1b}} + \frac{1}{[H]_{2b}} \right) = A_1 - A_b \quad (3.7)$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemler A_a ve A_b ye göre yeniden düzenlenirse Denklem (3.8) ve (3.9) elde edilir.

$$A_a = K_{a2} \frac{A_o - A_a}{\sigma_a} + A_1 \quad (3.8)$$

$$A_b = K_{a2} \frac{A_o - A_b}{\sigma_b} + A_1 \quad (3.9)$$

Bu denklemlerde σ_i aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\sigma_i = \frac{1}{\left(\frac{1}{[H]_{1i}} + \frac{1}{[H]_{2i}} \right)} \quad (i = a, b) \quad (3.10)$$

Denklem (3.8) ve (3.9), K_{a2} ve A_1 'e göre çözümlürse,

$$K_{a2} = \frac{\begin{vmatrix} A_a & 1 \\ A_b & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{(A_o - A_a)}{\sigma_a} & 1 \\ \frac{(A_o - A_b)}{\sigma_b} & 1 \end{vmatrix}} = \frac{A_a - A_b}{\frac{(A_o - A_a)}{\sigma_a} - \frac{(A_o - A_b)}{\sigma_b}} \quad (3.11)$$

$$A_1 = \frac{\begin{vmatrix} \frac{(A_o - A_a)}{\sigma_a} & A_a \\ \frac{(A_o - A_b)}{\sigma_b} & A_b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{(A_o - A_a)}{\sigma_a} & 1 \\ \frac{(A_o - A_b)}{\sigma_b} & 1 \end{vmatrix}} = \frac{A_b \frac{(A_o - A_a)}{\sigma_a} - \frac{(A_o - A_b)}{\sigma_b} A_a}{\frac{(A_o - A_a)}{\sigma_a} - \frac{(A_o - A_b)}{\sigma_b}} \quad (3.12)$$

denklemleri elde edilir. Her iki denklem;

$$r = (A_a - A_o) / (A_b - A_o) \quad \text{ve} \quad q = \sigma_a / \sigma_b \quad (3.13)$$

şeklinde tanımlamalar yapılarak basitleştirilebilir.

$$K_{a2} = \sigma_a \frac{(1 - r)}{(r - q)} \quad (3.14)$$

$$A_1 = \frac{(A_a q - r A_b)}{q - r} \quad (3.15)$$

A_1 değeri belirlendikten sonra, A_0 ve K_{a2} değerleri de aynı şekilde, aynı işlemler bu kez Denklem (3.4)'e uygulanarak elde edilebilir.

$$A_a = K_{a1} \frac{(A_1 - A_a)}{\sigma_a} + A_2 \quad (3.16)$$

$$A_b = K_{a1} \frac{(A_1 - A_b)}{\sigma_b} + A_2 \quad (3.17)$$

Bu kez,

$$\sigma_i = [H]_{1i} + [H]_{2i} \quad (3.18)$$

$$s = (A_a - A_1) / (A_b - A_1) \quad \text{ve} \quad p = \sigma_a / \sigma_b \quad (3.19)$$

olarak tanımlanırsa;

$$K_{a1} = \sigma_a \frac{(1 - s)}{(s - p)} \quad (3.20)$$

$$A_2 = \frac{(A_a p - s A_b)}{p - s} \quad (3.21)$$

olarak bulunur. Yöntem, A_0 ve A_2 nin deneysel olarak belirlenemediği sistemlerde de uygulanabilecek şekilde genişletilebilir. Denklem (3.4) ve (3.5) aynı zamanda tek protonlu asitlerin spektrofotometrik davranışlarının da incelenmesinde kullanılabilir. İşlemler, Denklem (3.4) ve (3.5) aşağıdaki genel şekliyle yazılarak basitleştirilebilir.

$$K_{a_n} = \frac{A - A_{N+1-n}}{A_{N-n} - A} \quad (3.22)$$

Denklem (3.22) den, K_{An} , A_{N+1-n} ve A_{N-n} degerlerini hesaplayabilmek için dört terimli ve üç bilinmeyenli denklemler türetilebilir.

$$A_{N-n} + T_a \frac{A_{N+1-n}}{K_{An}} - A_a T_a \frac{1}{K_{An}} = A_a \quad (3.23a)$$

$$A_{N-n} + T_b \frac{A_{N+1-n}}{K_{An}} - A_b T_b \frac{1}{K_{An}} = A_b \quad (3.23b)$$

$$A_{N-n} + T_c \frac{A_{N+1-n}}{K_{An}} - A_c T_c \frac{1}{K_{An}} = A_c \quad (3.23c)$$

(3.23abc) denklem sisteminin çözülmesiyle (Cramer Kuralı); K_{An} , A_{N+1-n} ve A_{N-n} degerlerini veren aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$K_{An} = \frac{Z_{I I} R (Z_I - 1) + Z_I (1 - Z_{I I})}{R (1 - Z_I) + (Z_{I I} - 1)} T_b \quad (3.24)$$

$$A_{N+1-n} = \frac{A_c (Z_{I I} - 1) + A_a R (1 - Z_I)}{R (1 - Z_I) + (Z_{I I} - 1)} \quad (3.25)$$

$$A_{N-n} = \frac{Z_{I I} R (A_a - A_b Z_I) + Z_I (A_b Z_{I I} - A_c)}{Z_{I I} R (1 - Z_I) + Z_I (Z_{I I} - 1)} \quad (3.26)$$

Bu denklemleri basitleştirmek için,

$$R = (A_c - A_b) / (A_a - A_b), \quad Z_I = T_a / T_b \quad \text{ve} \quad Z_{I I} = T_c / T_b \quad (3.27)$$

alınabilir. Aynı şekilde T, Çizelge (3.9) de verilmiştir.

Çizelge 3.9. T 'nin Tanımı

n Degeri	T	Z _I	Z _{I I}
1	θ	θ_a / θ_b	θ_c / θ_b
2	σ	σ_a / σ_b	σ_c / σ_b

Grafiksel Yöntemler

Denklem (3.22) ' nin çeşitli şekillerdeki düzenlenmelerinden yararlanılarak bir denklem serisi daha türetilebilir. Denel veriler bu denklemlere uygulanarak oluşturulan grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden K_1 ve K_2 hesaplanabilir. Bu eğim-kayma işlemleri Çizelge (3.10) de özetlenmiştir.

Çizelge 3.10. Eğim - Kayma Bağıntıları

Yöntem	Ordinat	Apsis	Eğim	Kayma
I	$1/(A-A_0)$	$1/\sigma$	$K_{a2}/(A_1-A_0)$	$1/(A_1-A_0)$
	$1/(A-A_1)$	$1/\theta$	$K_{a1}/(A_2-A_1)$	$1/(A_2-A_1)$
II	A	$(A_0-A)/\sigma$	K_{a2}	A_1
	A	$(A_1-A)/\theta$	K_{a1}	A_2
III	C_R/A	$(A-A_0)/A\sigma$	K_{a2}/ϵ_1	$1/\epsilon_1$
	C_R/A	$(A-A_1)/A\theta$	K_{a1}/ϵ_2	$1/\epsilon_2$

EK 3

TEK BASAMAKLI ASİT-BAZ DENGELERİ

Tek basamaklı asit-baz titrasyonunun, spektrofotometrik titrasyon egrisinde her noktada, proton aktarım dengesi çok hızlıdır. Bu denge aşağıdaki gibidir.



Böylece, elektrokimyasal bir parametre olan pH ve iyonlaşmış, iyonlaşmamış asit türlerinin derişimleri arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır.

$$K_1 = h \frac{b}{bh} = h \frac{a}{1 - a} \quad (3.29)$$

Bu denklemden K_1 , ayrışma sabiti; h , hidronyum iyon aktivitesi; a , ayrışma derecesini göstermektedir. Denklem b ve bh için düzenlenirse;

$$b = \frac{K_1 bh}{h} \quad \text{ve} \quad bh = \frac{h b}{K_1} \quad (3.30)$$

elde edilir. Sadece BH ve B^- türlerinin, absorpsiyon yapması ve Lambert-Beer-Bouguer yasasına tam uydukları kabul edilirse, herhangi bir asit-bazın spektrofotometrik titrasyonunda aşağıdaki denklemler doğru olmalıdır.

$$\begin{aligned} A_\lambda &= \epsilon_{\lambda \text{BH}} \cdot b_0 + (\epsilon_{\lambda \text{B}} - \epsilon_{\lambda \text{BH}}) b \\ A_\lambda &= \epsilon_{\lambda \text{B}} \cdot b_0 + (\epsilon_{\lambda \text{BH}} - \epsilon_{\lambda \text{B}}) bh \end{aligned} \quad (3.31)$$

Denklem (3.29) ile Denklem (3.31) birleştirilerek, spektrometrik titrasyon sırasında ölçülebilen parametreler (A , pH veya h) arasında bir ilişki kurulabilir⁽⁶²⁾.

$$K_1 = h \frac{b}{bh} = h \frac{a}{1-a} = h \frac{(A_\lambda - A_{\lambda_{BH}})}{(A_{\lambda_B} - A_\lambda)} \quad (3.32)$$

Burada, $A_\lambda = f(\text{pH})$ ve herhangi bir titrasyon noktasına karşılık gelen absorbans değeri; $A_{\lambda_{BH}}$ asit türünün absorbansı ($bh=b_0$), A_{λ_B} ise bazik türün absorbansı ($b=b_0$) değerini göstermektedir. Denklem (3.32) ' in logaritması alınarak doğrudan Henderson-Hasselbalch denklemi elde edilir.

$$\begin{aligned} \text{pK} &= \text{pH} - \log(b/bh) = \text{pH} - \log[a/(1-a)] \\ \text{pK} &= \text{pH} - \log \frac{(A_\lambda - A_{\lambda_{BH}})}{(A_{\lambda_B} - A_\lambda)} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Tek basamaklı protoliz dengeleri için pK değerlerinin spektrofotometrik olarak belirlenmesinde tüm yöntemler pratik olarak Denklem (3.32) ve (3.33) ün yeniden düzenlenmesine dayanır⁽⁴⁷⁾.

Spektrofotometrik titrasyon eğrileri genellikle iki şekilde doğrusallaştırılabilir. Denklem (3.33) de pH ' ya karşı $\log [(A_\lambda - A_{\lambda_{BH}}) / (A_{\lambda_B} - A_\lambda)]$ değerleri grafiğe geçirildiğinde; eğimi bir, apsis boyunca kayması $\text{pH} = \text{pKa}$ olan bir doğru elde edilir. Bu yaklaşımda da $A_{\lambda_{BH}}$ ve A_{λ_B} nin sınır değerlerinin bilinmesi gerekir^(63,64).

KAYNAKLAR

1. A. Albert and E. P. Serjant, "The Determination of Ionization Constants", Chapman and Hall Ltd., London, 1971.
2. J. S. Fritz, "Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents" Allyn and Bacon Inc., Boston, 1973.
3. W. Huber, "Titrations in Nonaqueous Solvents", Academic Press, New York, 1967.
4. H. C. Brown, D. H. McDaniel and O. Höflieger, "Determination of Organic Structures by Physical Methods", (Ed: E. A. Braude, F. C. Nachod), Academic Press, N.Y., 1955, s. 567.
5. L. P. Hammett, Chem. Rev., 17, 125 (1935).
6. H. H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
7. D. H. McDaniel and H. C. Brown, J. Org. Chem., 23, 420 (1958).
8. R. W. Taft, Jr., "Steric Effects in Organic Chemistry", (Ed: M. S. Newman), Chapter 13, John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1956.
9. J. Hine, "Physical Organic Chemistry", Mc Graw-Hill Book Comp. Inc., N.Y., 1962.
10. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", Mc Graw-Hill Book Comp. Inc., N.Y., 1940.
11. J. G. McGowan, J. Appl. Chem., 10, 312 (1960).
12. P. D. Bolton and F. M. Hall, Aust. J. Chem., 21, 939 (1968).
13. P. D. Bolton and F. M. Hall, Aust. J. Chem., 20, 1797 (1967).
14. M. Studnicki, Hungarian J. of Ind. Chem. Veszprem, 11, 223 (1983)
15. C. D. Johnson, "The Hammett Equation", Cambridge University Press, London, 1973.

16. N.S. Isaacs, "Physical Organic Chemistry", Logman Scientific and Technical Book Comp., N.Y., 1987.
17. M. Charton, Prog. Phys. Org. Chem., 13, 119 (1981).
18. R.W. Taft, Jr., S. Ehrenson, I.C. Lewis and R.E. Glick, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5352 (1959).
19. R.W. Taft, Jr., J. Phys. Chem., 64, 1805 (1960).
20. C. Hansch, A. Leo and R.W. Taft, Chem. Rev., 91, 165 (1961).
21. R.W. Taft, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1045 (1957).
22. H.C. Brown and Y. Okamoto, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4979 (1958).
23. H. van Bekkum, P.E. Verkade and B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Acta, 78, 815 (1959).
24. J.F.J. Dippy, D.P. Evans, J.J. Gordon, R.H. Lewis and H.B. Watson, J. Chem. Soc., 1421 (1937).
25. D.H. McDaniel and H.C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3756 (1955).
26. G.W. Wheland, "The Theory of Resonance", John Wiley & Sons N.Y., 1944.
27. H. Hoşgören, G. Topal, Doğa -Tr. J. Chem., 14(3), 189 (1990).
28. A. Fischer, W.J. Galloway and J. Vaughan, J. Chem. Soc., 3591 (1964).
29. A. Bryson, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4871 (1960).
30. H.H. Jaffé and H.L. Jones, "Applications of Hammett Equation to Heterocyclic Compounds", Advances in Heterocyclic Chemistry, V3, 209-261, Academic Press, N.Y., 1964.
31. A. Gero and J.J. Markham, J. Org. Chem., 16, 1835 (1951).

32. H.C. Brown and B. Kanner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88(5), 986 (1966).
33. H.C. Brown and X.R. Mihm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1723 (1955).
34. E.B. Hughes, H.H. Jellinek and B.A. Ambrose, *J. Phys. Chem.*, 53, 410 (1949).
35. C.H. Rochester, *J. Chem. Soc. (B)*, 33 (1967).
36. R.J.L. Andon, J.D. Cox and E.F.G. Herington, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 918 (1954).
37. D.H. McDaniel and M. Özcan, *J. Org. Chem.*, 33(5), 1922 (1968).
38. F.E. Condon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4494 (1965).
39. B.M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Acta*, 76, 357 (1957).
40. P.D. Bartlett, M. Roha, R.M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 2349 (1954).
41. J.H. Blanch, *J. Chem. Soc. (B)*, 937 (1966).
42. C. Cativiela, J-L. Dejardin, J. Elguero, J.I. Garcia, E. Gonzales and J.A. Mayoral, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 55, 72 (1990).
43. A.G. Asuero, M.J. Navas, M.A. Herrador and A.F. Recamales, *Int. J. of Pharmaceutics*, 34, 81 (1986).
44. A.G. Asuero, M.J. Navas, A.M. Jiménez and A.F. Recamales, *Microchem. Journal*, 35, 206 (1987).
45. A.G. Asuero, J.L. Jimenez-Trillo and M.J. Navas, *Talanta*, 33(6), 531 (1985).
46. A.G. Asuero, J.L. Jimenez-Trillo and M.J. Navas, *Talanta*, 33(2), 195 (1986).
47. M. Yurdakoç, M. Özcan, Doğa, *Tr. J. of Chem.*, C13, 53, 362 (1990).

- 48.H.C.Brown, A.Chan, J.Amer.Chem.Soc., 72, 2939 (1950).
- 49.A.I.Biggs and R.A.Robinson, J.Chem.Soc., 388 (1961).
- 50.T. Gündüz, N. Gündüz, E. Kılıç, A.Kenar and G.Çetinel
Analyst, 111, 1099 (1986).
- 51.T. Gündüz, N. Gündüz, E. Kılıç and A.Kenar, Analyst,
111, 1103 (1986).
- 52.T. Gündüz, N. Gündüz, E. Kılıç and A.Kenar, Analyst,
111, 949 (1986).
- 53.T. Gündüz, N. Gündüz, E. Kılıç , O. Atakol, A. Kenar,
IV.Kimya ve Kimya Müh.Semp., Fırat Üni., 10-12 Haziran
1987, Elazığ, s.83.
- 54.C.Öğretir and Ş.Demirayak, DOĞA Tr.Kim.D.10, 2, 112
(1986).
- 55.C.Öğretir and Ş.Demirayak, Chim.Acta Turc., 14, 285
(1986).
- 56.Ş.Demirayak and C.Öğretir, Chim.Acta Turc., 18, 119
(1990).
- 57.N.F.Grineva and V.V.Aleksandrov, Russ.J.Phys.Chem.,
47(2), (1973).
- 58.D.D.Perrin, B.Dempsey, " Buffer for pH and Metal Ion
Control", John Wiley & Sons , Inc., N.Y., 1974.
- 59.H.Galster," pH-Messung, Grundlagen, Methoden, Anwendun-
gen, Geräte", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- 60.J.Polster, H. Lachmann, " Spectrometric Titrations and
Analysis of Chemical Equilibria", VCH Verlagsgesell-
schaft, Weinheim, 1989.

- 61.K.P.Ang, J.Phys.Chem., 62, 1109 (1958).
- 62.B.Blume, H.Lachmann, H.Mauser and F.Scheider, Z.Naturforsch 29b, 500 (1974).
- 63.H.H. Perkampus and T. Rössel, Z.Elektrochemie 60, 1102 (1956) ; 62, 94 (1958).
- 64.W.Preetz and G.Schätzel, Z.Anorg.Chemie 117, 423 (1976).