T. C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİDİN, ANİLİN VE BAZI TÜREVLERİNİN ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜLERDEKİ pKa DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

MÜRÜVVET YURDAKOÇ

DİYARBAKIR
1987

PİRİDİN,ANİLİN VE BAZI TÜREVLERİNİN ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜLERDEKİ pKa DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ

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.

Ayrıca Proje No:DÜAP 85-FF-29 olarak çalışmamı kısmen destekleyen Dicle Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Arş.Gör.Mürüvvet Yurdakoç

ÖZET

Piridin,2,4-dimetilpiridin,2,6-dimetilpiridin,anilin,3-metilanilin N,N-dimetilanilinin pKa değerleri,su,%25 dioksan-su,%50 dioksan-su ve n-heptanda UV Spektrofotometrik ve pH ölçme yöntemi ile belirlenmiştir.

Bazik özellik gösteren maddelerin,bazlık kuvvetleri su,%25 dioksan-su,%50 dioksan-su ve n-heptan sırasında azalmaktadır.Çünkü çözücülerin bazlıkları,yukarıda belirtilen sıraya göre artarken polarlıkları azalmaktadır.Suyun dielektrik sabiti(78,5) büyük olduğundan kolaylıkla iyonlarına ayrışabilir.Dioksanın ise dielektrik sabiti(2,2) çok küçük olduğundan kendiliğinden iyonlaşamaz.Dioksan içinde ayrışmamış iyon çiftleri kolaylıkla oluşabilir.Şimdiye kadar belirtilen nedenlerden dolayı su,%25 dioksan-su %50 dioksan-su sırasında bazlık kuvvetleri azalmıştır.Örneğin,piridin ve türevlerinin pKa değerleri:

	Su	%25 Dioksan-Su	%50 Dioksan-Su
Piridin	5,36	5,05	4,47
2,4-Dimetilpiridin	6,54	6,09	5,83
2,6-Dimetilpiridin	6,64	6,01	5,77

bulunmuştur.

Çözücünün bazlığı arttıkça,bazik özellik gösteren maddelerin bazlık kuvvetleri azalmaktadır.

İnert çözücü olan n-heptanda çalışılan maddeler,şimdiye kadar literatürde rastlanan polar çözücülerin gösterdiği sıranın aksine bazlık sıraları göstermişlerdir.Standart asit olarak kullanılan HCl molekülleri,n-heptan çözücüsünde moleküler halde dağılırlar.Bu çözücüde reaksiyon merkezi HCl moleküllerinin yaklaşmasına sterik olarak engellenmiştir.n-Heptanda metil gruplarının elektron verici etkilerine karşı sterik etkileri daha baskındır.Ortamda bazlığı arttıran hiç bir etki bulunmamaktadır.Bu nedenle n-heptanda pKa değerleri diğer çözücülerden farklı olarak küçük bulunmuştur. Örneğin,n-heptanda anilinin pKa sı 3,13;3-metilanilinin pKa sı 2,88;N,N-dimetilanilinin pKa sı 2,66 olarak belirlenmiştir.

Bu değerler,su için verilen literatür değerleri(anilin pKa:4,60 ; 3-metil-anilin pKa:4,81 ; N,N-dimetilanilin pKa:5,12) ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma ile n-heptandaki bazlık kuvveti sırası:

$$C_6H_5NH_2 > 3\text{-}MeC_6H_4NH_2 > C_6H_5NMe_2$$

sudaki bazlık kuvveti sırası ise;

$$C_6H_5NH_2 < 3\text{-}MeC_6H_4NH_2 < C_6H_5NMe_2$$

olarak birbirine ters iki bazlık kuvveti sırası gözlenmiştir.

Sonuçların incelenmesinde piridin,anilin ve bazı türevlerinin bazlık kuvvetleri üzerine çözücü etkisinin önemli olduğu görülmüştür.

İÇİNDEKİLER Sayfa No

BÖLÜM I.GİRİŞ

1.1.SUSUZ ORGANİK ÇÖZÜCÜLERDE ASİT-BAZ DENGESİ

Organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturan aromatik aminlerin özellikleri azot atomlarında serbest elektron çiftlerinin mevcut olmasıyla ve onların çeşitli elektrofillerle ya da protonlarla olan bağlanma yetenekleriyle karakterize edilir.Protonların transferlerine neden olan asit-baz denge tepkimeleri yaygın olarak kullanılır(1).Brönsted kuramına dayanan tepkimeler oldukça yararlıdır.Brönsted asit-baz tepkimeleri aşağıdaki şekilde olur:

$$\text{Asit}_1 + \text{Baz}_2 \longrightarrow \text{Asit}_2 + \text{Baz}_1 \qquad \ldots (1.1)$$

Burada asit_1-baz_1 ve asit_2-baz_2 herbiri konjuge asit-baz çiftidir.

Asit ve bazların ayrışma dereceleri,çözücüye çok bağlıdır.Örneğin, hidrojen klorürün benzendeki çözeltisi elektrik akımını iletmezken,sulu çözeltilerde kuvvetli bir asit olarak davranır.Su,diğer ortamlara karşı iyonlaştırıcı bir çözücü olarak üstünlük sağlamasına rağmen birçok organik maddeler suda iyonlaşmadıklarından dolayı sadece susuz çözücülerde incelenebilirler(2,3).

Asit-baz dengesine çözücü etkileri aşağıdaki ana nedenlerden kaynaklanır:

a)Çözücüler,proton dengesinde rol oynarlar.Buna göre,iyonlaşma sabitleri çözücünün bazlığına veya asitliğine bağlıdır.Asidik bir çözücü bazların bazikliğini arttırmaya eğilimli iken,asitler üzerine ters etki yaparak onları zayıflatır.Kuvvetli asitler suda tamamen ayrışırlar.Örneğin,

$$\underset{a_1}{HClO_4} + \underset{b_2}{H_2O} \longrightarrow \underset{a_2}{H_3O^+} + \underset{b_1}{ClO_4^-} \qquad \ldots (1.2)$$

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- \qquad \ldots (1.3)$$

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^- \qquad \ldots (1.4)$$

Bu üç kuvvetli asit gerçekte farklı içsel asit kuvvetliliklerine sahip olmalarına rağmen hepsi suda aynı asidi(H_3O^+)oluştururlar ve böylece eşit asidik kuvvette görünürler.Buna seviye etkisi denir.

Buna göre HCl,suda kuvvetli bir asittir,buzlu asetik asitte ancak kısmen ayrışır.Suda zayıf olan bir asit ise asidik bir çözücüde daha çok zayıflar.Asetik asit suda zayıf bir asit olmasına rağmen sıvı amaonyakta kuvvetli asittir.Benzer şekilde benzoik asit su içinde zayıf,sıvı amonyakta kuvvetli asittir.

b)Çözeltideki tüm iyonlar,yakınlarındaki çözücü moleküllerini kuvvetli olarak polarize ederler.Bu gibi etkileşmenin kuvveti,iyonik bileşiklerin sudaki çözeltilerinde çok büyüktür.Polar olmayan çözücülerde ise hidrokarbonlar gibi çözücüleri polarize etmek zor olduğundan daha zayıftır.İyonların çözücü ile hidrojen bağı oluşturmaları,kuvvetli bir etkileşmeyi gösterir.

c)Yüklü bir maddenin elektrostatik enerjisi,çözücünün dielektrik sabiti(D) arttıkça azalır.Çözücünün dielektrik sabiti,onun zıt yüklü parçacıkları birbirinden ayırma yeteneğinin bir ölçüsüdür.Su gibi yüksek dielektrik sabiti(D_{H_2O}=78,5) ne sahip bir çözücüde,pozitif yüklü bir iyonu,negatif yüklü bir iyondan ayırmak için en az miktarda enerjiye gerek vardır.Asetik asit gibi düşük dielektrik sabit(D_{CH_3COOH} =6,2) li bir çözücüde bu işlemi gerçekleştirmek için daha büyük enerjiye gerek vardır.İyonlaşma işlemi zıt parçacıkları oluşturduğuna göre çözücünün dielektrik sabiti çözünen asitlerin ve bazların kuvvetlerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar.Örneğin yüksüz bir zayıf asit olan HA,amfoter bir çözücü olan SH da çözündüğü zaman iyonlaşma işlemi SH_2^+ ve A^- yüklü parçacıklarının oluşmasını gerektirir.

$$HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + A^- \qquad \ldots (1.5)$$

Aynı durum yüksüz bir baz olan B çözeltisi için de geçerlidir.

$$B + SH \rightleftharpoons BH^+ + S^- \qquad \ldots (1.6)$$

Bu tür tepkimelerde su gibi dielektrik sabiti yüksek olan çözücülerin dengesinin metanol ve etanoldeki dengeye göre daha çok sağa doğru kayması beklenir,çünkü suda iyonlaşma işlemi için daha az enerjiye gerek vardır.Bu etki büyük olabilir.Örneğin,asetik asidin sudaki ayrışma sabiti yaklaşık 10^{-5} dir,bu değer etanolde 10^{-10} dan biraz küçüktür.Bu türdeki başka asitlerin iyonlaşma sabitlerinin değerlerinde benzer azalmalar görülür.

Eğer ayrışma tepkimesi bir yük ayrılmasını gerektirmiyorsa asitlerin veya bazların kuvvetleri,ortamın dielektrik sabitinden pek etkilenmezler.Örneğin,aşağıdaki denge,çözücünün(SH) dielektrik sabitindeki değişmelerle değişikliğe uğramaz.

$$BH^+ + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + B \qquad \ldots (1.7)$$

$$A^- + SH \rightleftharpoons HA + S^- \qquad \ldots (1.8)$$

Bununla birlikte,organik çözücülerin çoğunda iyonlar,iyon çifti oluşturmak eğilimindedirler.Katyon-anyon bir iyon çiftidir.Örneğin,buzlu asetik asit içerisinde,kuvvetli asitler çoğunlukla iyon çifleri halinde (çok az serbest $CH_3COOH_2^+$ ya da A^- mevcuttur)bulunurlar.Bu gibi çözücülerin düşük dielektrik sabitinden dolayı çözünmüş proton,asit anyonuyla bir iyon çifti oluşturur:

$$HA + S \rightleftharpoons SH^+A^- \qquad \ldots (1.9)$$

Zayıf bir B bazı,bir iyon çiftiyle aşağıdaki gibi etkileşir:

$$SH^+A^- + B \rightleftharpoons BH^+A^- + S \qquad \ldots (1.10)$$

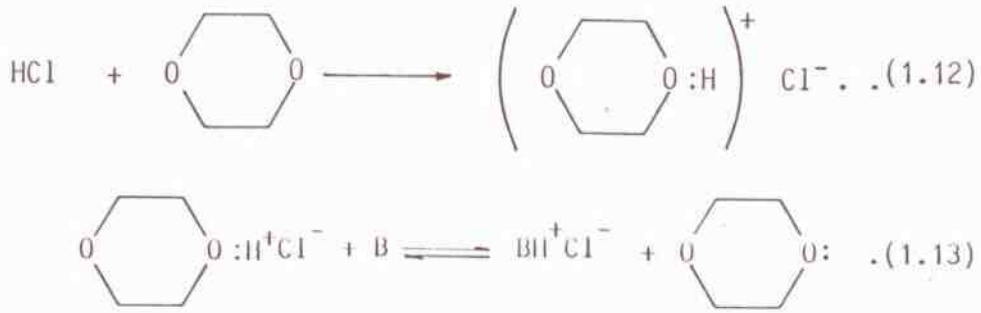
Çünkü B,çözücüsünden daha kuvvetli bir bazdır.

Aprotik çözücülerde bir asit,ya moleküler bileşik(HA) ya da ayrışmamış iyon çifti(H^+A^-) halinde bulunur.Bunlar,bazla zayıf olarak etkileşerek asit-baz tepkimesi verirler:

$$HA(\text{ya da } H^+A^-) + B \rightleftharpoons BH^+A^- \qquad \ldots (1.11)$$

Düşük dielektrik sabitinden dolayı dioksandaki iyon çifti önemli ölçüde ayrışmaz(2).Bir nötral baz,dioksanda çözüldüğünde serbest baz(B) olarak davranır.

Asitin dioksan içinde bazla etkileşmesi şu şekilde gösterilebilir:



1.1.1.ÇÖZÜCÜLERİN SINIFLANDIRILMASI

Çözücüleri özelliklerine göre üç sınıfta toplamak uygundur(1).

1)Amfoter(amfiprotik) Çözücüler

a) Nötral Amfoter Çözücüler:Su ve alkoller gibi nötral olan amfoter çözücüler.Nötral amfoter çözücüler asidik ve bazik özelliklerin ikisine de sahiptir ve aşağıdaki denkleme göre otoprotolize uğrarlar:

$$2BH \rightleftharpoons BH_2^+ + B^- \qquad \ldots (1.14)$$

Burada BH amfoter çözücü molekülünü ve BH_2^+ solvatize protonu belirler; B^- anyonu ise baza karşılıktır.Genel durum için otoprotoliz sabiti $K_s = [BH_2^+][B]$ olarak tanımlanır.

b) Asidik Amfoter Çözücüler:Asetik asit,sülfürik asit veya formik asit gibi bazı amfoter çözücüler kuvvetli asit özelliğine sahiptir.

c) Bazik Amfoter Çözücüler:Amonyak,etilendiamin gibi çözücülerin bazik özellikleri asidik özelliklerinden daha kuvvetlidir.

2)Aprotik Çözücüler

Görünürde asidik ve bazik özellik göstermeyen ortamda anyon ve katyon meydana getirmeyen çözücülere aprotik çözücüler denir.Büyük dipol momentli aprotik çözücüler,dipolar aprotik çözücüler olarak adlandırılırlar. Bunlar da protofik (piridin,dioksan,THF vb.) ve protofobik (asetonitril, nitrometan,aseton vb.) olmak üzere ikiye ayrılırlar.

3)İnert Çözücüler

Düşük dipol momentli ve düşük dielektrik sabit($D < 10$) li çözücülere inert çözücüler denir.Örneğin,benzen,n-oktan,n-heptan,CCl_4,1,2-dikloretan vb.

1.1.2.ÇÖZÜCÜ SEÇİMİNDE DİKKAT EDİLECEK NOKTALAR

İyi bir susuz ortam çözücüsünün aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gerekir(1,2).

a) Çalışılan maddenin çözücüde çözünmesi,

b) Bazlar için asidik,asitler için ise bazik özellik gösteren bir çözücü olması ,

c) Çözücünün otoprotoliz sabitinin küçük olması,

d) Çözücünün dielektrik sabitinin büyük olması,

e) Yüksek saflıkta olması,

f) Çözücünün hidroliz olmaması,

g) İyi çözebilme yeteneğine sahip olması;bu özellik çözünenin homokonjugasyon etkisini önlemek için gereklidir,

h) Kolaylıkla elde edilebilir ve ucuz olması,

i) Çok uçucu ya da viskoz olmaması gerekir.

1.2.PRİDİN VE TÜREVLERİNİN BAZLIK KUVVETİ

Gero ve Markham(4),2-,4-konumları,piridin halkasındaki rezonanstan dolayı elektron boşluğu oluşturduklarından elektron salıcı bir metil grubunun bu konumlarda nasıl bir etki yapacağını incelemişlerdir.

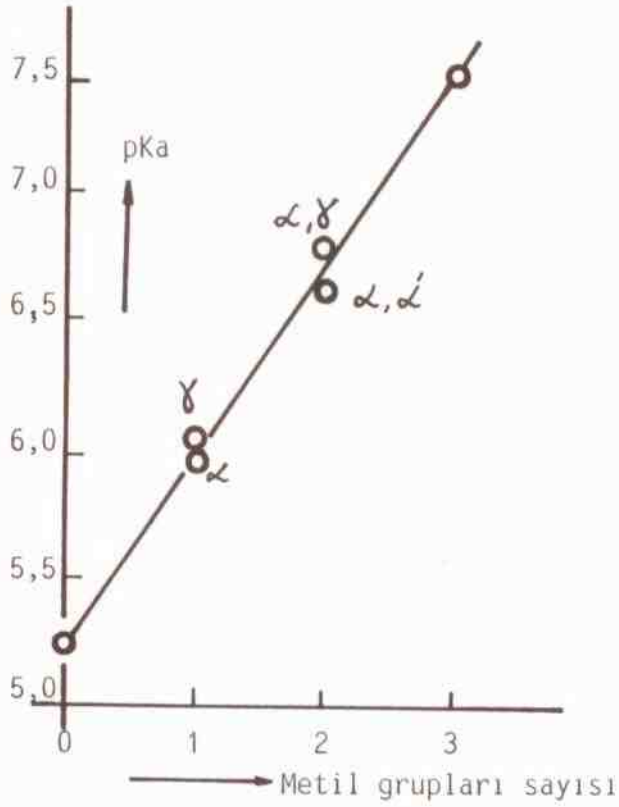
Brown ve Barbaras(5),piridin bazlarının trimetilborin ile verdikleri katılma tepkimelerine ilişkin çalışmalarıyla bu problemi incelemişlerdir. Hiperkonjugatif etki bakımından hem 2- hem de 4-metilpiridin,piridinden daha kuvvetli baz haline gelir.İndüktif etki açısından 2- konumundaki metil grubu 4- konumundaki metil grubundan bazik merkeze daha yakındır.Bu bakımdan 2-metilpiridinin 4-metilpiridinden daha kuvvetli bir baz olması beklenirken, bu bileşiklerin trimetilborin ile verdikleri tepkimelerde elde edilen katılma ürünlerinden 2-metilpiridinin katılma ürünleri bekleneni göstermemiştir. Bu bileşiğin katılma ürününün diğer bazların katılma ürününe göre daha hızlı ayrıştığı gözlenmiştir.Çalışmacılar bu durumun 2- konumundaki metil grubunun elektron verici etkisine ek olarak metil grubunun sterik engellemesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Bazı çalışmacılarca,piridin ve homologlarının pH-titrasyon eğrileri yöntemiyle belirledikleri pKa değerleri Çizelge(1.1) de verilmiştir.

Çizelge(1.1).Piridin ve Homologlarının pKa Değerleri

Baz	pKa	Kaynak
Piridin	5,22 ; 5,50	(4,6)
2-Metilpiridin	5,96 ; 6,10	(4,6)
4-Metilpiridin	6,05 ; 6,10	(4,6)
2,6-Dimetilpiridin	6,62 ; 6,90	(4,6)
2,4-Dimetilpiridin	6,79 ; 6,74	(4,7)
2,4,6-Trimetilpiridin	7,45 ; 7,59	(4,7)

Gero ve Markham(4),moleküldeki metil grubu sayısına karşı pKa değerlerini grafiğe geçirerek bir doğru elde etmişlerdir (Şekil(1.1)).



Şekil(1.1).Piridin Bazlarının pKa larının Metil Grubu Sayısıyla Değişimi(4).

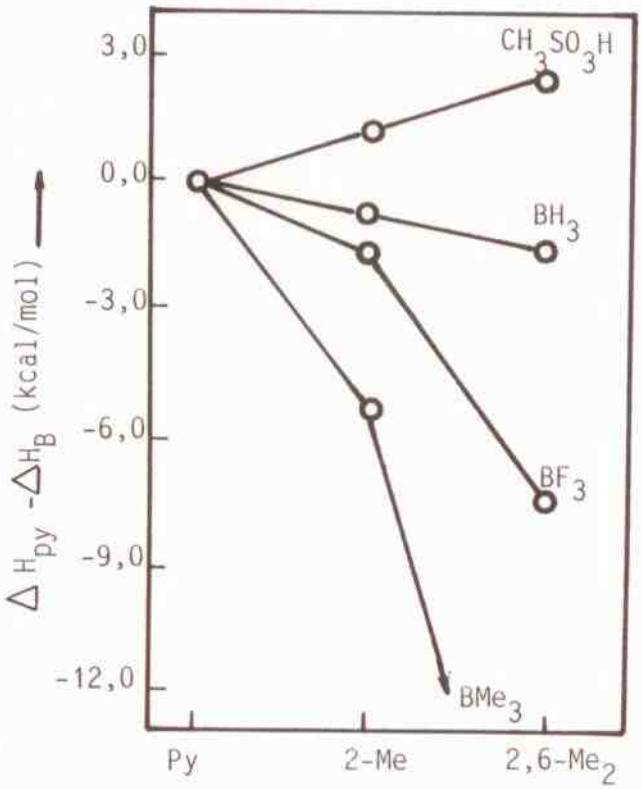
Şekil(1.1) deki doğru üzerinde görülen herbir noktadan olan sapmalar, α-konumunda bulunan herbir metil grubunun piridinin pKa sını 0,73 pKa birimi kadar, γ-konumunda bulunan herbir metil grubunun o,82 pKa birimi kadar, α- α' konumunda bulunan her iki metil grubunun ise sadece(2 x 0,73-0,06) pKa birimi arttırmakta olduğunu göstermişlerdir(4).örneğin ,

Beklenen pKa (2 x 0,73) + 5,22 = 6,69
Gözlenen pKa = 6,62
Δ pKa 6,69 - 6,62 = 0,06 pKa birimlik fark gösterir.

Bu bulguların sterik engellemeden kaynaklandığını savunmuşlardır.

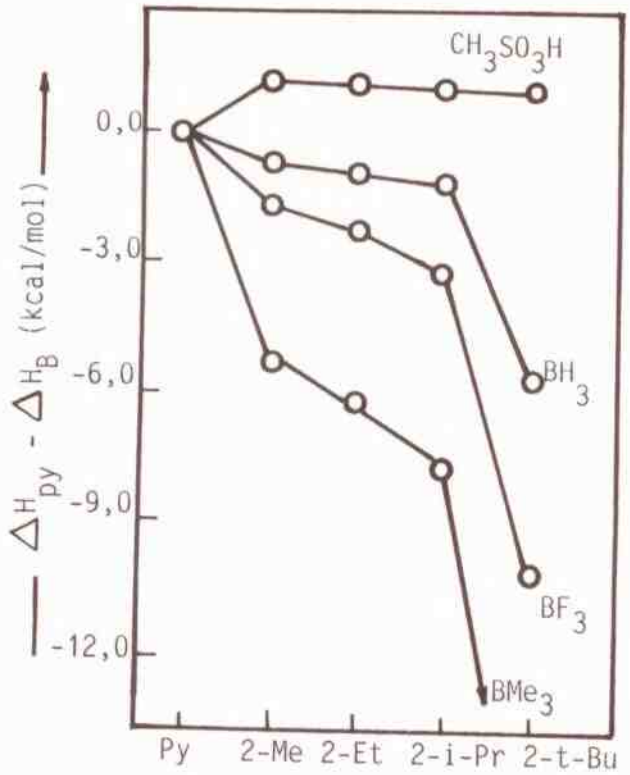
Daha sonraki çalışmalarda piridin ve türevlerinin bazlık kuvvetlerine sterik baskı etkisi,referans olarak alınan asitlerin bu bazlarla olan tepkime ısıları belirlenerek araştırılmıştır(8).

Şekil(1.2) de görüldüğü gibi referans olarak alınan asitlerin sterik gereksinmeleri H^+ dan BH_3,BF_3 ve BMe_3 e doğru gidildikçe artmakta ve buna bağlı olarak piridin,2-metilpiridin ve 2,6-dimetilpiridin serisinin bazlık kuvveti derecesinin de düzgün bir şekilde değiştiği gözlenmiştir.

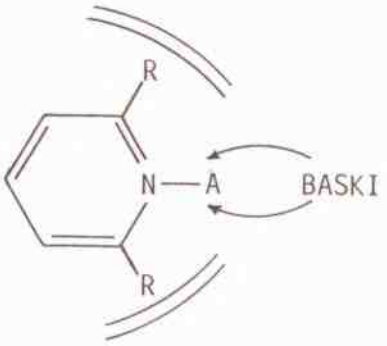


Şekil(1.2).Referans Asitlerinin Artan Sterik Gereksinmelerine Bağlı Olarak Piridin,2-Metilpiridin ve 2,6-Dimetilpiridinin Bağıl Bazlık Kuvvetleri(8).

Benzer bir değişme,Şekil(1.3) de piridin,2-metil,2-etil,2-izopropil ve 2-t-bütil sırasında da gözlenmiştir(9).



Şekil(1.3).Referans Asitlerin Artan Sterik Gereksinmelerine Bağlı Olarak Piridin ve 2-Alkilpiridinlerin Bağıl Bazlık Kuvvetleri(9).



(I)

Bazlık kuvvetindeki bu değişmeler,alkil substituentler(R) ve referans asidi(A) nın artan sterik gereksinmesi ve artan sterik baskısından ileri gelmektedir.

Piridin(5,17),2-metilpiridin(5,97) ve 2,6-dimetilpiridinin(6,75) pKa değerlerindeki düzgün artışın,proton referans asidi olduğunda önemli ölçüde sterik etki bulunmamasından kaynaklanmadığı belirtilmiştir(8).

Bu durum bahsedilen bazların nitrobenzen çözeltilerinde metansülfonik asitle olan tepkime ısılarının(ΔH=17,1 ; 18,3 ; 19,5 kcal/mol) çizgisel olarak artmasıyla desteklenebilir(10).Şekil(1.2) de bu durum görülmektedir. Diğer taraftan,2-alkilpiridinlere proton katılmasında bu türevdeki alkil substituentlerin büyümesiyle pKa ve ΔH değerlerindeki azalma,çalışmacılara sterik etkinin olabileceği konusunda bir ip ucu vermiştir Çizelge(1.2) ve Şekil(1.3) .

Çizelge(1.2).Metansülfonik Asidin Alkilpiridinlerle Tepkimesinde pKa ve Tepkime Isısı Değerleri(10,11)

Baz	pKa	$-\Delta H$ (kcal/mol)
2-Metilpiridin	5,97	18,34
2-Etilpiridin	5,92	18,22
2-İzopropilpiridin	5,83	18,10
2-t-Bütilpiridin	5,76	18,02

Piridin,2-alkilpiridinler ve 2,6-dialkilpiridinlerin %50 sulu etanol çözeltisindeki pKa değerleri UV Spektrofotometrik yöntemiyle belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge(1.3) de özet olarak verilmiştir(11,12,13)

Çizelge(1.3).Piridin ve Bazı Türevlerinin %50 Etanol-Su Karışımındaki pKa Değerleri

Baz	pKa	Baz	pKa
Piridin	4.38	2,6-Dimetilpiridin	5,77
2-Metilpiridin	5,05	2-Metil-6-t-bütilpiridin	5,52
2-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

2,6-Di-t-bütilpiridinin %50 etanol-su karışımındaki beklenen pKa değeri aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

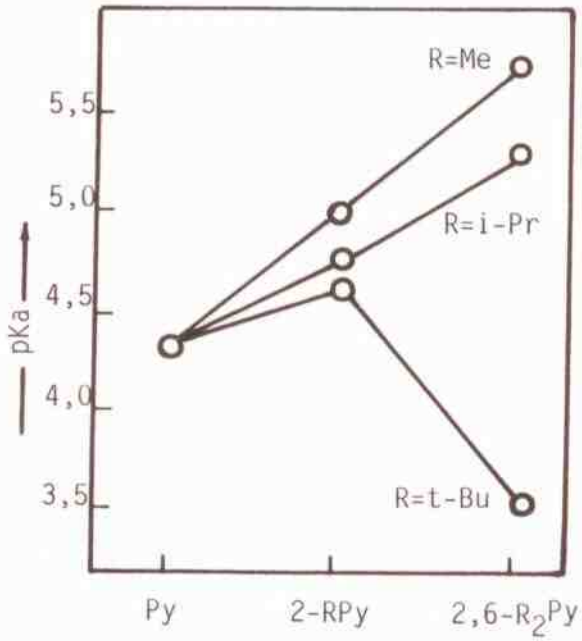
Birinci t-bütil grubu,piridinin 4,38 olan pKa değeri üzerine 0,30pKa birimlik bir artma yapar (4,68 - 4,38 = 0,30).İkinci t-bütil grubu da aynı etkiye sahipse 2,6-di-t-bütilpiridin için ;

Beklenen pKa 4,38 + 0,30 + 0,30 = 4,98

Gözlenen pKa = 3,58

ΔpKa 4,98 - 3,58 = 1,40 pKa birimlik fark göstermektedir.

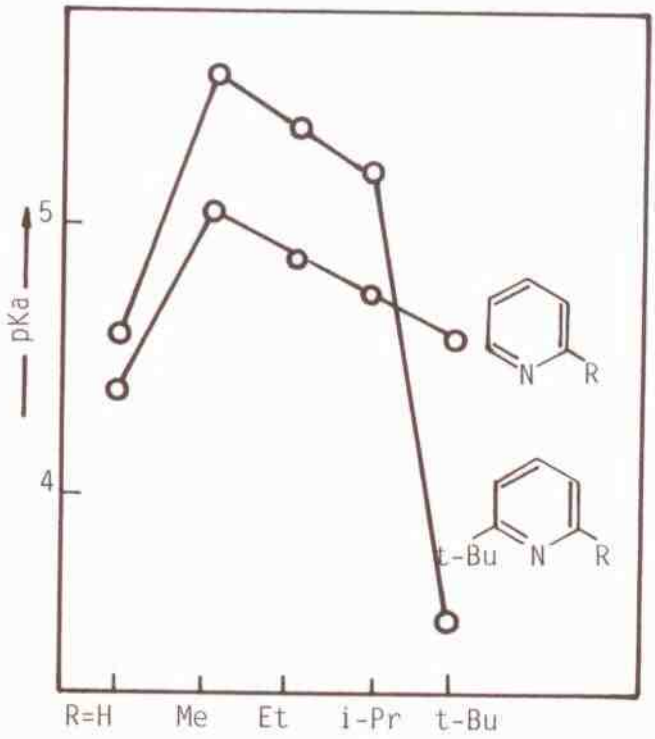
Sulu çözeltilerde önceden gözlenenlere benzer şekilde piridin,2-metil piridin ve 2,6-dimetilpiridinin karışık çözücülerdeki(%50 Etanol-Su) pKa değerleri Şekil(1.4) de görüldüğü gibi düzgün bir artma göstermiştir(8).



Şekil(1.4).Piridin Bazlarının Bazlık Kuvveti Üzerine 2- ve 2,6-Konumunda Bulunan Alkil Gruplarının %50 Etanol-Su Çözücüsündeki Etkisi

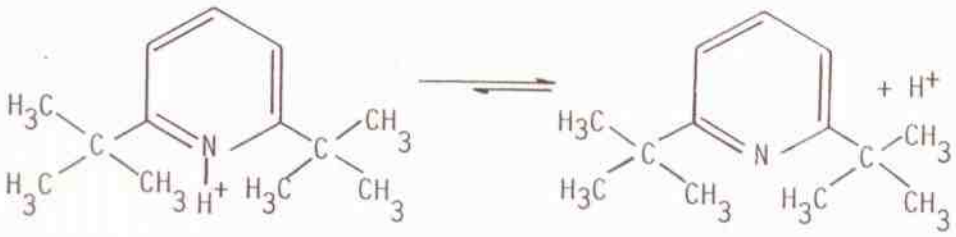
Bazlık kuvvetindeki benzer çizgisel artış piridin,2-izopropil ve 2,6-diizopropilpiridin serisi için de gözlenmiştir.Bununla birlikte t-bütil türevlerinde 2-t-bütilpiridine ikinci t-bütil grubunun girmesiyle belirgin bir azalma tesbit edilmiştir.Şekil(1.4).

Bir etil ya da izopropil grubu bağ ekseni etrafında serbest dönmelerinden dolayı azot atomuna bağlı bir grupla olan sterik etkileşmelerini minimuma indirirler.Bunun sonucunda 2-etil ve 2-izopropil-6-t-bütilpiridinin davranışının,2-metil-6-t-bütilpiridininkinden önemli derecede farklılık göstermemiştir(8).Şekil(1.5).



Şekil(1.5).Piridin Bazlarının Bazlık Kuvvetleri Üzerine 2-Konumundaki Alkil Grubu Büyüklüğünün %50 Etanol-Su daki Etkisi

2,6-Di-t-bütilpiridinde iki t-bütil grubunun bulunması durumunda baskıyı azaltacak dönme olmadığından,azot atomu üzerindeki protonla tersiyer gruplar arasında sterik etkileşmeler olur.Bu nedenle iyonlaşma eğilimi artar.



. . (1.15)

Alternatif olarak,orto substituent etkisi nedeniyle protonlanmış molekülün solvasyonunun mümkün olmaması,(1.15) tepkimesini sağa kaydırır. Bu ise asitliğin artması ve bazlık kuvvetinin azalması demektir(14,15).

Sterik engelli bazlarda sterik etkinin fonksiyonel gruptaki hidrasyona yansıması,hidrasyon etkilerinin boyutu hakkında bilgi verebilir(16). Engelleme tam olarak etkiliyse,bazlık kuvvetinin sonuçtaki azalması karşılaştırılabilir.Bu şekilde engelsiz bazların kuvvetliliğine hidrasyon etkilerinin gerçek ölçüsü ortaya çıkacaktır.

Rochester(17) ise piridin,2-,3-,4-metilpiridin,2,4-dimetilpiridin, 2,6-dimetilpiridinin konjuge asitlerinin iyonlaşma sabitlerini 25°C da metanolde spektrofotometrik yöntemle 2,6-dinitrofenol indikatörü kullanarak tayin etmiştir.Yaptığı çalışma sonucunda pKa değerlerini sulu çözeltideki değerlerle paralellik gösterdiğini ve 2,6-dimetilpiridin durumunda sterik etki görülmediğini savunmuştur.Çizelge(1.4) de bazı piridinyum iyonlarının pKa değerleri 25°C da verilmiştir(17,18).

Çizelge(1.4).Bazı Pridinyum İyonlarının 25°C daki pKa Değerleri

İyon	pKa(MeOH)	pKa(HOH)
Piridinyum	5,37	5,22
2-Metilpiridinyum	6,11	5,96
3-Metilpiridinyum	5,82	5,63
4-Metilpiridinyum	6,16	5,98
2,4-Dimetilpiridinyum	6,76	6,63
2,6-Dimetilpiridinyum	6,86	6,72

McDaniel ve özcan(19),sterik olarak engellenmiş piridinlerin bazlık kuvvetini çözücü değişimi etkisiyle incelemeye çalışmışlardır.Bunun için piridin,2-t-bütilpiridin ve 2,6-di-t-bütilpiridinin pKa değeri,alkol aralığı hacimce %70 e varan konsantrasyonda metanol,etanol ve 2-propanolun sulu çözeltilerinde ölçülmüştür.Veriler,2,6-di-t-bütilpiridinde alkil gruplarının baz zayıflatıcı etkisini solvasyonun sterik olarak engellendiği sonucunu desteklemektedir.Aynı çalışmacılar Brown ve Kanner'in (6,11),mevcut verilerinden ,2,6-dialkilpiridinlerin çoğunun pKa değerlerinin piridin ve monosubstituye piridinlerinin substituent etkilerinin toplanabilirliğini kabul ederek hesaplanabileceğini ortaya koymuşlardır.

2,6-Di-t-bütilpiridinin %50 etanoldeki deneysel pKa değeri,toplanabilirlik kabullenmesiyle hesaplanan pKa değerinden 1,4 pKa birimi sapmıştır. 1,4 pKa birimlik bu sapma,protona karşı sterik engellemenin ölçüsü olarak alınmıştır.Bu açıklama doğru ise 2,6-di-t-bütilpiridinin basit toplanabilirlikten hesap edilen pKa sındaki sapma,çözücü sistemindeki değişmelerden bağımsız olacaktır.Diğer taraftan,Condon(16)'un solvasyonun sterik engellenmesi açıklaması doğru ise sapma,çözücünün ve çözücü sistemindeki değişikligin sterik gereksinmesine bağlı olacaktır.

Bu farklı görüşleri denemek için,piridin,2-t-bütilpiridin ve 2,6-di-t-bütilpiridinin pKa değerleri,hacimce %2 den %70 e varan sulu metanol, sulu etanol ve sulu 2-propanolda ölçülmüştür(19).Çözücü bileşiminin fonksiyonu olarak piridinlerin pKa değerleri,Çizelge(1.5),(1.6),(1.7) de gösterilmiştir.

Çizelge(1.5).Piridin ve Substituye Piridinlerin Sulu Metanol Çözeltisindeki pKa Değerleri(19).

	% 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(1.6).Piridin ve Substituye Piridinlerin Sulu Etanol Çözeltisindeki pKa Değerleri(19).

	% 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(1.7).Piridin ve Substituye Piridinlerin Sulu 2-Propanol Çözeltisindeki pKa Değerleri(19).

	% 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	----	(2,5)	3,85	4,61	4,84	4,88

Toplanabilirlikten sapma,2,6-di-t-bütilpiridinin protonlanmasında sterik baskıdaki artışın ölçüsü olarak alınır.Veriler,toplanabilirlikten hesaplanan 2,6-di-t-bütilpiridinin pKa sından olan sapmaya,çözücü etkisinin incelenmesini sağlar.Bu sapmalar aşağıda örnekte gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

%30 luk 2-propanolde 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 aşağıdaki gibi olur.

Beklenen pKa $4,65 + 0,43 + 0,43 = 5,51$

Gözlenen pKa $= 3,85$

ΔpKa $5,51 - 3,85 = 1,66$ pKa birimlik sapma göstermektedir.

Bu anlamda çalışılan çözücü bileşimleri için toplanabilirlikle hesaplamada sapmalar Çizelge(1.8) de gösterilmiştir.Sapmanın sabit olmadığı,çözücüye bağlı olduğu görülmektedir.Örneğin,%40 2-propanolde 2 pKa biriminden fazla,%40 metanolde 0,69 pKa birimi kadardır.

Çizelge(1.8).Çeşitli Çözücülerde, 2,6-Di-t-bütilpiridin İçin Toplanabilirliğe Dayanarak Hesaplananla Ölçülen Değer Arasındaki Farklar(19).

% Alkol	Metanol-Su	Etanol-Su	2-Propanol-Su
2	1,57	1,51	1,53
10	1,08	1,31	1,29
20	1,08	1,32	1,55
30	0,98	0,92	1,66
40	0,69	1,23	2
50	1,19	1,48	----
70	1,90	1,83	----

Bu sapma,basit olarak iki orto t-bütil gruplarıyla asidik proton arasındaki sterik baskı açısından açıklanamaz.Çünkü bu sterik baskı çözücüden bağımsız olacaktır.Sapma çözücüye bağlı olup,Condon(16)'un önerdiği çözünmenin sterik engellenmesine ilişkin yorum,verileri daha iyi açıklamaktadır.%2 alkol bileşimindeki sapmalar deney hataları içindedir.

Çizelge(1.9) da benzer şekilde belli alkol konsantrasyonlarında piridin ve bazı türevleri üzerine çözücü değişikliğinin etkisi verilmiştir.

Bu çizelgede görüleceği üzere belli alkol konsantrasyonlarında 2,6-di-t-bütilpiridin için çözücüdeki değişikliğin etkisi en büyüktür.Aynı etkiler 2-t-bütilpiridin için de geçerlidir.Alkol derişimi arttıkça,bu farklılık da artar.Bu etki,metanol ve 2-propanol kullanılarak yapılırsa beklenildiği gibi solvasyonun sterik olarak önlenmesi daha büyüktür.Bu veriler güçlü olarak Condon(16)'un önerisini desteklemektedir hatta tek bir orto grubu, solvasyonu önemli ölçüde sterik olarak engelleyebilmektedir.

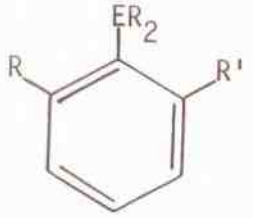
Çizelge(1.9).Belli Metanol ve Etanol Konsantrasyonunda pKa Değerindeki Farklar(19).

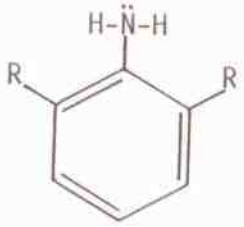
	pKa(Metanol) - pKa(Etanol)		
% Alkol	Piridin	2-t-Bütilpiridin	2,6-Di-t-bütilpiridin
70	0,06	0,40	0,67
50	0,08	0,23	0,67
40	0,01	0,07	0,67
30	0,01	0,14	0,20
20	0,03	0,04	0,25
10	0,04	0,09	0,37
2	0,03	0,10	0,11

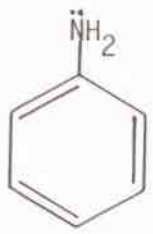
	pKa(Metanol) - pKa(2-Propanol)		
% Alkol	Piridin	2-t-Bütilpiridin	2,6-Di-t-bütilpiridin
50	0,19	0,73	----
40	0,32	0,44	>2,2
30	0,26	0,34	1,11
20	0,16	0,09	0,45
10	0,07	0,13	0,40
2	0,04	0,11	0,14

1.3.ANİLİN VE TÜREVLERİNİN BAZLIK KUVVETİ

Anilin ve bazı türevlerinin bazlık kuvvetleri,su ve %50 alkol-su içeren çözücülerde UV Spektrofotometrik ve pH ölçme yöntemleri ile tayin edilmiştir(13,20,21).







E = Azot veya Fosfor
R,R'= Hidrojen veya alkil

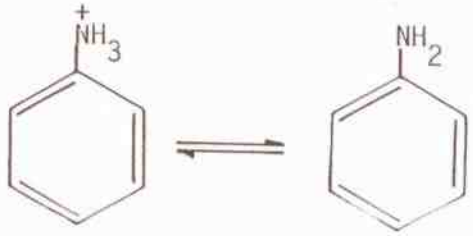
(II)

Anilin

(III)

Substituentler,yerlerine göre azot ya da fosfor atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronları etkileyerek halka üzerindeki elektron ydğunluğunu değiştirebilir ve orbitallerin simetrilerini bozabilirler.Substituentler orto yerinde olduğu zaman bu etki maksimumdur.Substituentlerin yaratacağı etkiye bağlı olarak anilin ve türevlerinin bazlık kuvvetleri değişebilir. Bu etkilir,aşağıdaki gibi açıklanabilir(14,22):

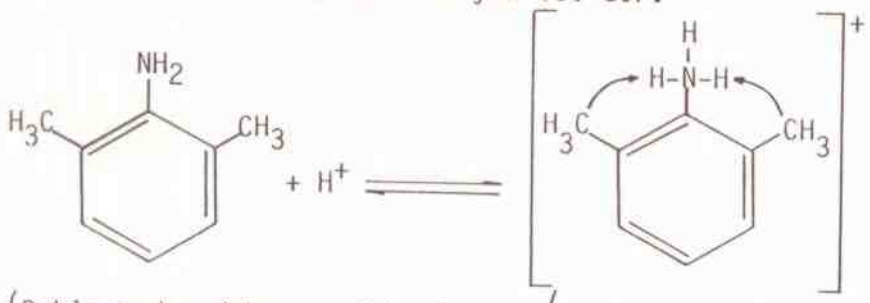
1) İndüktif ve hiperkonjugasyon etkisi(R' ve R gruplarının),
2) Amino ve alkil grupları arasındaki etkileşme(Elektromerik Etki),
3) Rezonansa karşı sterik etki(R' ve R gruplarının),
4) Sterik baskı(R ve R'gruplarının),
5) Solvasyona karşı sterik engeldir.



$+ H^+$ veya $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$ (1.16)

Burada B,bazı göstermektedir.Bu tepkime ne kadar sola kayarsa B bazı o kadar kuvvetli bir bazdır.Bu reaksiyonun sola kaymasına neden olan faktörler çeşitlidir.Bunlar baz kuvvetlendirici faktörlerdir.

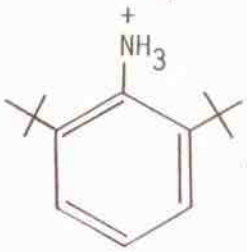
Bu faktörler,örneğin solvasyon,çözücü asitliği,bazın yapısında meydana gelen değişiklikler,substitusyon vb. dir.



. . . (1.17)

(Beklenenden daha zayıf baz)

(Solvasyondan dolayı bu yapı kararsızdır.)

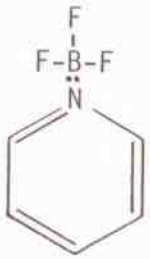


+ ÇÖZÜCÜ ⇌ SOLVASYON . . . (1.18)

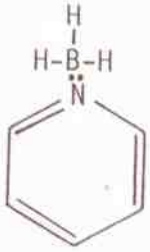
(Solvatize olmuş moleküller baskıdan dolayı kararsızdır.)

Orto konumundaki büyük sterik gereksinmeli bir grup,$-NH_3^+$ grubunun sterik gereksinimiyle etkileşir.Sonuçta oluşan sterik baskı amonyum iyonunun oluşumuna engel olur;bu ise bazın görünürdeki kuvvetinin azalması demektir.Tepkime(1.17) ve (1.18) de bu tip bir sterik baskının oluşumu gösterilmiştir.

2,6-Dimetilpiridin-boron triflorür(IV),kendisine karşılık gelen piridin türevlerinden daha zor oluşur.Çünkü BF_3 grubunun sterik gereksinmesi,$-NH_3^+$ grubuna göre biraz daha yüksektir.2,6-dimetilpiridin-borin(V) de sterik baskı,2,6-dimetilpiridin-boron triflorür dekine göre daha azdır.



(IV)



(V)

Burada $-NH_3^+$ yüklü grubu,çözücü molekülleriyle kuvvetli şekilde solvatize olduğundan daha kararlı hale gelir.

Sterik baskı ve orto metil grupları,çözücü moleküllerinin solvatize olmalarını engelleyerek solvasyon derecesini düşürürler.Bu olay,serbest bazla bunun iyonu arasındaki dengeyi daha çok sola kaydırır.

Metil grubunu,anilinde meta ya da para 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 azaltmıştır.İkinci bir orto substituentin yerleştirilmesi bazın kuvvetini daha da azaltmıştır.Orto konumundaki bu etki,ORTO ETKİSİ veya alkil grubunun azaltıcı etkisi olarak bilinir.Orto konumuna bir t-bütil grubunun girmesi bazlık kuvvetini,orto-dimetilanilinin de altına düşürmüştür.

Çizelge(1.10) da anilin ve bazı türevlerinin su , %50 etanol-su çözücülerindeki pKa değerleri verilmiştir(14)

Çizelge(1.10).Anilin ve Bazı Türevlerinin Su,%50 Etanol-Su Çözücülerindeki pKa Değerleri

Baz	Su	%50 Etanol-Su
Anilin	4,60	4.26
2-Metilanilin	4,44	4,09
3-Metilanilin	4,68 ;4,81 (21)	----
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

Suda,orto konumundaki metil gruplarından dolayı 2,6-dimetilanilindeki pKa değişikliği aşağıdaki gibidir.

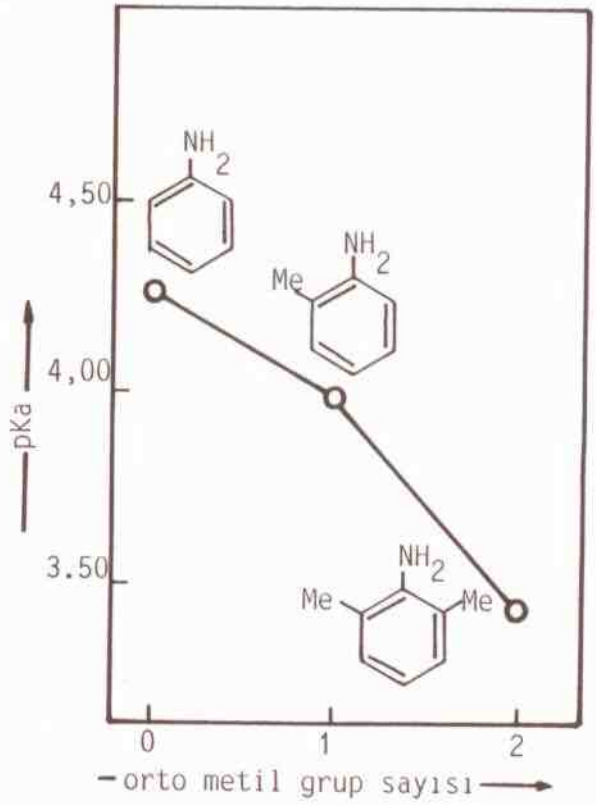
Para konumundaki bir metil grubu için 5,11 - 4,60 = 0,51 pKa birimlik bir etki varsa:

Beklenen pKa : 4,60 + 0,51 + 0,51 = 5,62

Gözlenen pKa : = 3,89

ΔpKa 5,62 - 3,89 = 1,73 pKa birimi fark gözlenmiştir.Eğer etki olmasaydı orto konumundaki metil grupları anilinin bazlığını para konumundaki metil grubu kadar kuvvetlendirecektir.

Aynı sonuçlar %50 etanol-su çözeltisindeki pKa değerleri kullanılarak da elde edilebilir.%50 etanol-su da metil grubu sayısına karşı grafige geçirilen pKa değerleri Şekil(1.6) da gösterilmiştir(22).



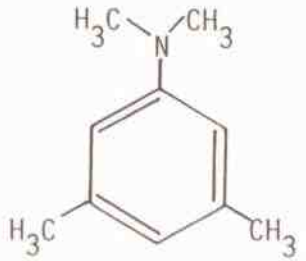
Şekil(1.6).%50 Etanol-Su da Metil substituentlerin Anilinin Bazlığına Olan Etkileri(22).

1.3.1.N,N-DİMETİLANİLİN BAZININ BAZLIK KUVVETİ ÜZERİNE ORTO SUBSTİTUENT ETKİSİ

Orto-alkil substituye dimetilanilinlerin bazlık kuvvetlerindeki düzensizlikler ilk defa Thomson(20) tarafından incelenmiştir.Thomson, aromatik bazların bazlık kuvvetlerinin belirlenmesinde rezonansın çok önemli bir faktör olmadığını önermiştir.Bu tartışmasını,%50 etanol-su da (VI) ve (VII) maddeleri arasında bulunan küçük bir pKa farkına dikkati çekerek desteklemiştir.

(pKa = 4,69)

(VI)

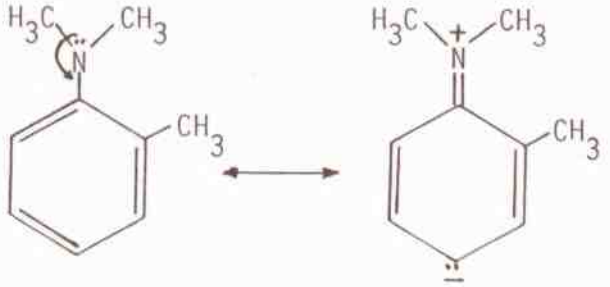


(pKa = 4,48)

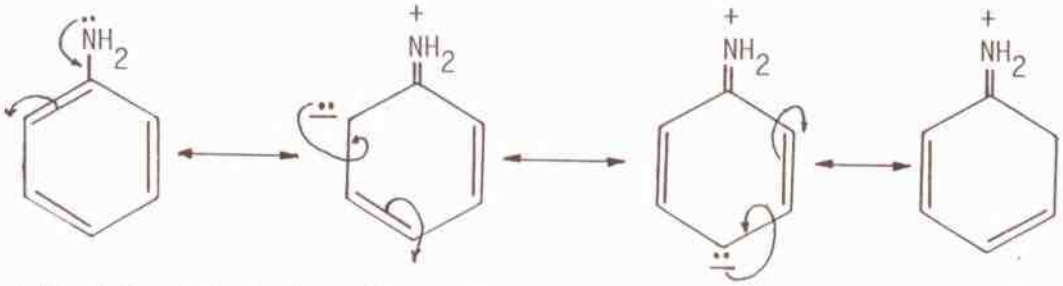
(VII)

2,6-Dimetil-N,N-dimetilanilin (VI) de rezonans,sterik olarak engellenmektedir.Oysa 3,5-Dimetil-N,N-dimetilanilin (VII) de rezonansın engellenmesi söz konusu değildir.(VI) ve (VII) maddeleri arasında 0,21 birimlik bir pKa farkı görülmüştür.Eğer rezonans,pKa değerinin belirlenmesinde önemli olsaydı, rezonansın engellenmesinden dolayı (VI) ve (VII) maddeleri arasındaki pKa farkının daha büyük çıkması gerekirdi.

Diğer taraftan,2-metil-N,N-dimetilanilinin bazlık kuvvetinin göreli olarak yüksek olması,orto konumundaki ve azot atomu üzerindeki metil gruplarının varlığının,rezonansı sterik olarak engellemesi ile açıklanmıştır(22). Bu açıklamaya göre orto metil gruplarının büyümesi dimetilamino grubunun halka ile aynı düzlemde olmasına engel olur.Belirtilenlere uygun olarak (1.19) daki yapının rezonans katkıları azalmaktadır.Bu nedenle bazın kuvveti artmıştır.



. . . (1.19)



(1.20)

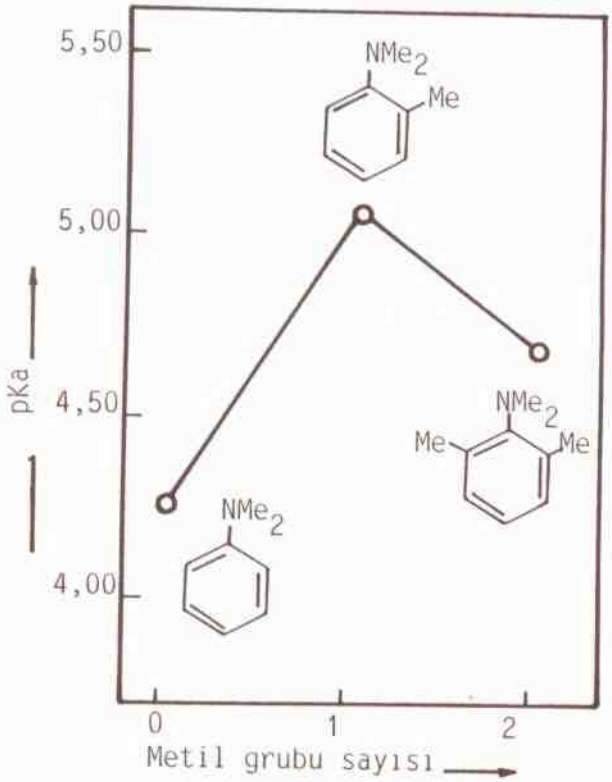
Anilin bileşiğinde (1.20) de görüldüğü gibi rezonans katkısı büyük olduğundan,bazlık kuvveti daha düşüktür.

Çizelge(1.11) de N,N-dimetilanilin ve bazı türevlerinin pKa değerleri verilmiştir(14).

Çizelge(1.11).N,N-Dimetilanilin ve Bazı Türevlerinin Su ve %50 Etanol-Su daki pKa Değerleri

Baz	pKa(Su)	pKa(%50 Etanol-Su)
Anilin	4,60	4,26
N,N-Dimetilanilin	5,12	4,39
2-Metil-N,N-dimetilanilin	6,11	5,15
2-Etil-N,N-dimetilanilin	----	5,20
3-Metil-N,N-dimetilanilin	5,24	4,66
4-Metil-N,N-dimetilanilin	5,50	4,94
2,6-Dimetil-N,N-dimetilanilin	5,31	4,81
2-t-Bütil-N,N-dimetilanilin	4,32	----

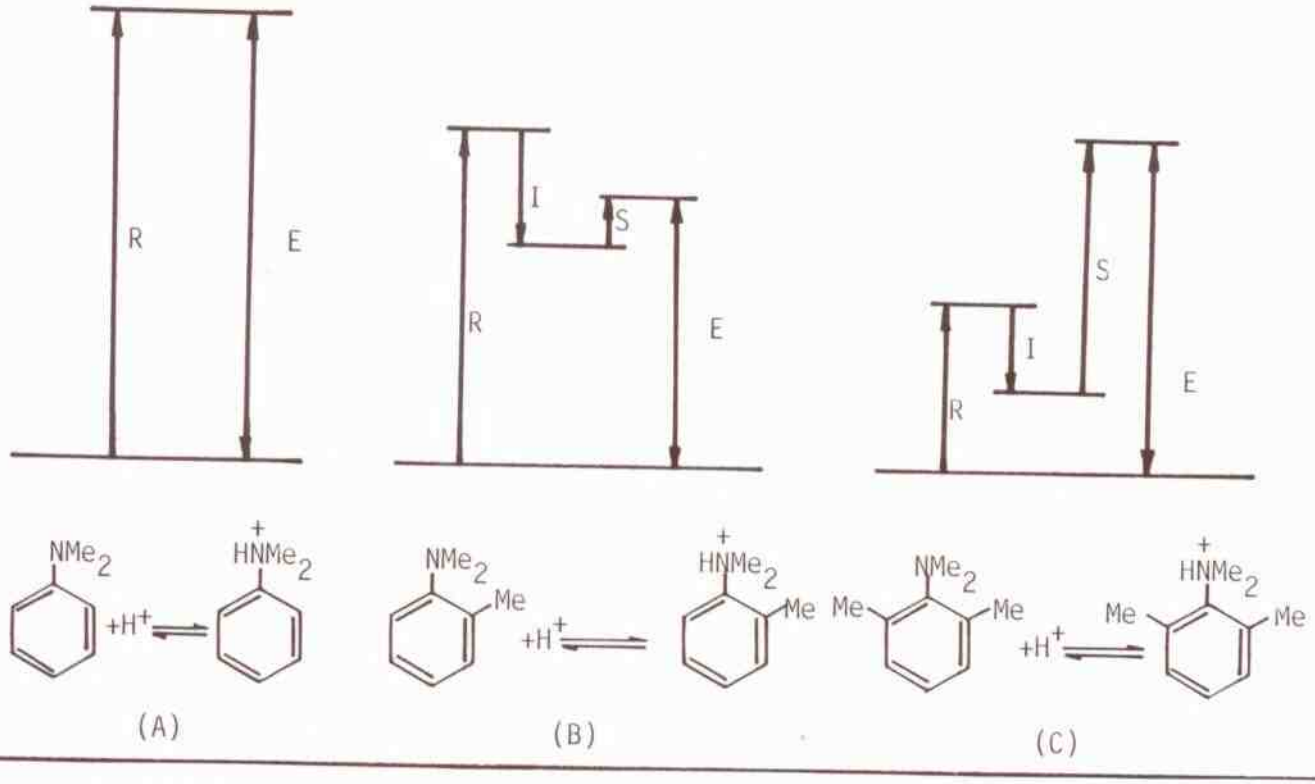
Şekil(1.7) de 2- ve 2,6-konumlarındaki metil substituentlerin, N,N-dimetilanilinin bazlık kuvvetine olan etkileri gösterilmiştir(22).



Şekil(1.7).%50 Etanol-Su da Halka Üzerinde Bulunan Metil Gruplarının N,N-Dimetilanilinin pKa Değerine Olan Etkileri

Dimetilaniline bir proton katılmasıyla,amino grubunun azot atomu ve aromatik halka ile ilgili rezonansı bozulacaktır.Burada ne rezonansın sterik engellenmesi ne de burada düşünülen türde bir sterik baskı söz konusu değildir.

2-Metil-N,N-dimetilanilindeki rezonans,orto substituentin azaltıcı etkisinden dolayı tersiyer aminden daha azdır.Böylece bir proton katılmasıyla rezonans enerjisinde küçük bir azalma ortaya çıkacaktır.Bu durum Şekil(1.8) de R-I ilişkisi olarak görülebilir.Bununla birlikte,amonyum iyonu oluşması sonucu,sterik baskıdaki küçük yükselmeyle toplam enerji değişiminde artma gözlenir.Sonuçta,2-metil-N,N-dimetilanilinin bazlık kuvveti bir ölçüde artar,ancak sterik baskının olmadığı durumdakinden de fazla değildir.Şekil(1.8) de anilin bazlarının anilinyum iyonuna dönüşmelerindeki enerji değişimleri şematik olarak gösterilmiştir(22).



Şekil(1.8).Anilin Bazlarının Anilinyum İyonuna Dönüşmelerindeki Enerji Değişimlerinin Şematik Gösterimi

2,6-Dimetil-N,N-dimetilanilin de ise,iki orto metil substituentten dolayı rezonans oldukça azalmıştır.Bununla birlikte,burada sterik baskı daha büyük bir faktör olarak ortaya çıkar.Net sonuç,küçük bir pKa değerini yansıtan büyük bir enerji değişimidir Şekil(1.8)(C).

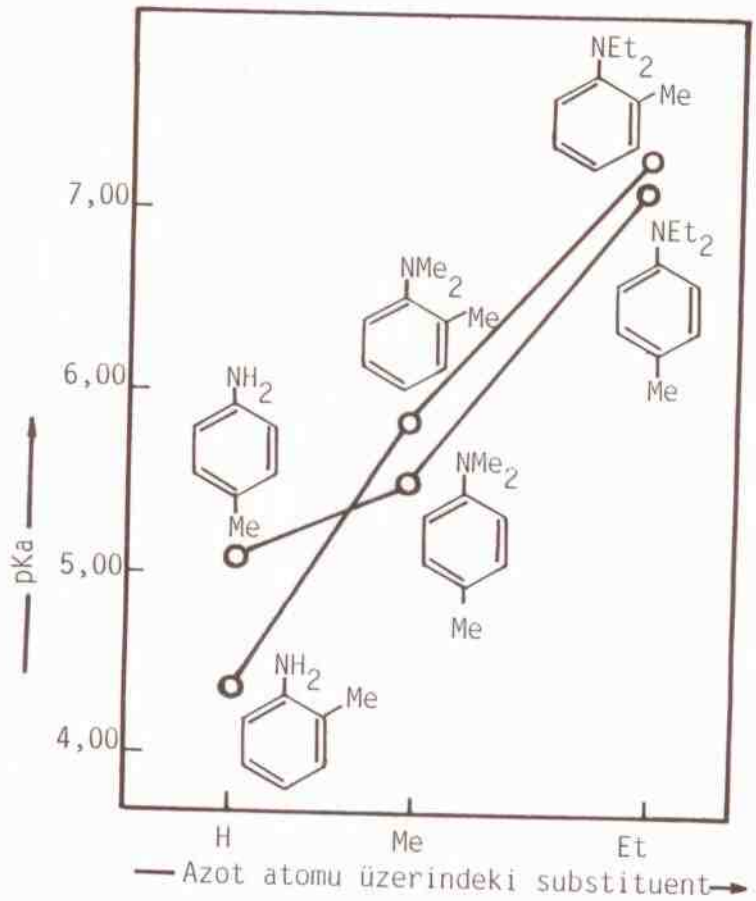
Sonuç olarak,me,et,i-pr,t-bütil serisinde orto substituent hacminin artmasıyla rezonans etkisinin büyük ölçüde azalması nedeniyle pKa başlangıçta artar ama daha sonra azalır.pKa daki bu azalma miktarı orto konumundaki substituentlerin sterik baskısı arttıkça daha belirgin hale gelir.

Bazlık kuvvetine,alkil gruplarının polar etkisi göz önüne alınıp, o- ve p-$MeC_6H_4NR_2$ nin pKa değeri karşılaştırılarak azot atomu üzerine bağlanan artan hacimli substituentlerin etkisi incelenmiştir(22).Çizelge(1.12) de görüldüğü gibi p-$MeC_6H_4NH_2$ den p-$MeC_6H_4NMe_2$ ye geçişte pKa değeri az bir artma gösterdiği halde p-$MeC_6H_4NEt_2$ olduğunda daha belirgin bir artma izlenmektedir.Bu durum Şekil(1.9) da gösterilmiştir.

Çizelge(1.12).N-Alkil ve N,N-Dialkilaminlerin Sulu Çözeltideki Bazlık Kuvvetleri(22).

Baz	R=H	Me	Et	n-Pr
C_6H_5NHR	4,58	4,85	5,11	5,02
$C_6H_5NR_2$	4,58	5,06	6,56	5,59
p-$MeC_6H_4NR_2$	5,12	5,50	7,09	----
o-$MeC_6H_4NR_2$	4,39	5,86	7,18	----

Metil grupları yerine etil gruplarının geçmesiyle sterik baskının arttığı anlaşılmaktadır.o-$MeC_6H_4NMe_2$ nin pKa değeri(5,50),p-$MeC_6H_4Me_2$ pKa değerinden (5,86) 0,36 pKa birimlik bir artma göstermektedir.Daha büyük olan etil gruplarının,rezonans azaltıcı etkileri daha fazla olacaktır.Ancak o-$MeC_6H_4NEt_2$ nin pKa değeri(7,18),p-$MeC_6H_4NEt_2$ pKa değerinden (7,09) az da olsa daha büyüktür.Bu durum alkil gruplarının rezonans yavaşlatıcı etkilerinin(baz kuvvetlendirici),artan sterik etkilerinden(baz zayıflatıcı) daha baskın olduğunu gösteriyor.Çizelge(1.12) de görüldüğü gibi alkil substituentlerin baz kuvvetlendirici etkileri H$<$Me$<$Et$>$n-Pr sırasındadır.



Şekil(1.9).Azot Atomu üzerindeki Substituentlerin Büyüklüğünün Anilin Bazlarının Bazlık Kuvvetlerine Etkileri(22).

Anilin,N-metil,N,N-dimetilanilinin ve piridinin konjuge asitlerinin BH^+ iyonlaşma sabitleri DMSO da potansiyometrik olarak belirlenmiştir(23). Sonuçlar Çizelge(1.13) de verilmiştir.

Çizelge(1.13).BH^+ İyonlarının 25^oC daki pKa Değerleri

Baz(B)	pKa(Su)	pKa(DMSO)
Anilin	4,60	3,72
N-Metilanilin	4,85	2,76
N,N-Dimetilanilin	5,16	2,51
Piridin	5,17	3,45

Çizelge(1.13) de görüldüğü gibi N-metil substituentlerin bağlanması ile anilinlerin bazlık sıraları DMSO da aşağıdaki gibidir.

$C_6H_5NH_2 > C_6H_5NHMe > C_6H_5NMe_2$

Bu azalma,DMSO da H-bağlanması için gerekli olan N-H proton sayılarının azalmasından kaynaklanır(23).Benzer azalma etkisi metilaminlerde de görülmüştür(24).

$MeNH_2 > Me_2NH > Me_3N$

Diğer taraftan,üç anilinyum iyonları için sudaki pKa değerleri tam ters bir sıra izlemektedir(25).Bu durum da metil gruplarının beklenen baz kuvvetlendirme etkisi ile uyum içindedir.

Aromatik aminlerin pKa değerleri termodinamik özelliklere bağlı olarak ,susuz ortamda çeşitli çözeltilerde ve farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir(26).Bulunan pKa değerleri Çizelge(1.14) de verilmiştir.

Çizelge(1.14).Anilin ve 4-Metilanilinin Çeşitli Çözücülerdeki pKa Değerleri

Baz	MeOH	EtOH	Formamit				
			15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
Anilin(Lit.)	6,00	5,70	----	----	----	----	----
Anilin(Hesap.)	6,02	5,60	----	----	----	----	----
4-Metilanilin(Lit.)	6,60	6,24	5,93	5,88	5,81	5,66	5,53
4-Metilanilin(Hesap.)	6,56	6,16	6,06	5,94	5,81	5,69	5,58

Hesaplanmış bu veriler,literatür (27,28) deki pKa değerleriyle uyum içindedir.Özellikle formamitte bütün sıcaklıklarda iyi bir uyum gözlenmiştir.

Yakın geçmişteki bir çalışmada,metil,etil,n-propil ve n-bütilamin serilerinin siklohekzan ve hekzan içinde perklorik asitle potansiyometrik titrasyonları yapılmış ve bazlık sabitleri hesaplanmıştır(29).Polar özellik gösteren çözücülerde gözlenen bazlık kuvveti sıralarına ters yönde bir sıra bulunmuştur.Etil,n-propil ve n-bütilamin serisinde;

$NH_3 > RNH_2 > R_2NH > R_3N$

metilamin serisinde ise;

$$NH_3 > MeNH_2 > Me_2NH > Me_3N$$

şeklinde bir sıra bulunmuştur(29).

Bu sonuçlar ,alkil grubu sayısının artması ve alkil grubunun büyümesinin bazlığı azaltan etmenler olduğunu göstermiştir.

1.4.ÇALIŞMANIN AMACI

Aromatik aminlerin,piridin ve türevlerinin pKa larının pratik kullanımı çok önemlidir.Bazlık kuvvetlikleri,uzun yıllar araştırmacılar arasında bir tartışma konusu olmuş ve olmakta da devam etmektedir.

Birçok bilim adamı,alkil substituentlerin türüne ve halkadaki konumuna göre anilin,piridin ve türevlerinin bazlık kuvvetleri üzerine yapmış oldukları etkiyi,indüktif ve mezomerik,sterik baskı,elektromerik,solvasyona karşı sterik etkilerden biri veya bir kaçının bileşimi ile açıklamaya çalışmışlardır.

Bu çalışmada,anilin,N,N-dimetilanilin,3-metilanilin,piridin,2,4-dimetilpiridin,2,6-dimetilpiridin bazlarının bazlık kuvvetleri üzerine çözücünün çeşitli özelliklerinin yaratacağı etkinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle su,%25 dioksan-su,%50 dioksan-su ve heptan çözücülerinde söz konusu bileşiklerin pKa değerleri UV Spektrofotometrisi ve pH ölçme yöntemi ile belirlenecek ve sonuçlar literatür değerleri ile karşılaştırılarak çözücü etkisi yönünden değerlendirilecektir.

BÖLÜM 2.DENEYSEL KISIM

2.1.KİMYASAL MADDELER

Piridin(Merck Cat.No.7461),2,4-dimetilpiridin(Merck Cat.No.805734), 2,6-dimetilpiridin(Merck Cat.No.805650),anilin(Merck Cat.No.822256),3-metilanilin(Merck Cat.No.808314),N,N-dimetilanilin(Merck Cat.No.3060),dioksan (Merck Cat.No.3115),n-heptan(Merck Cat.No.4379),NaOH(Merck Cat.No.6482), HCl(Merck Cat.No.317),NaAc(Merck Cat No.6268),KOH(Merck Cat.No.5032), HAc(Merck Cat.No.62) ve $C_2H_3ClO_2$(Merck Cat.No.800412) ticari olarak sağlanmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

2.2.KULLANILAN ALET VE MALZEMELER

pKa değerlerinin tayini spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. Tüm spektral ölçümler için "PERKIN ELMER MODEL 402 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER" marka UV aleti ve 1cm lik kuartz UV hücreleri kullanılmıştır.Aletin özellikleri aşağıda verilmiştir.

Prensip:Otomatik çift ışın demetli,kağıt kaydedicili

Apsis Aralığı: 190-850 nm dalga boyunda düz,otomatik kaynak değiştiricili

Ordinat Aralığı:0,0 — 1,5 ,çizgisel absorbans değerleri

Gürültü: Ortalama pikten pike 0,005A, 1,0A dan fazla değildir.

Tarama Zamanı: Tüm dalga boyu aralığı 2(F),10(M), veya 40(S) dakikada taranabilir.

Güç Gereksinimi: 210-250 V AC,50 Hz veya 115 V,60 Hz

Tüm pH ölçümleri,"NEL Model 821" sayısal pH metrede yapılmıştır. Sulu ortam için,"INGOLD U402-K7 No.104023092"marka kombine cam elektrodu (Şekil 2.1),susuz ortam için ise "INGOLD 405-88TE-K7 No.104053376" marka kombine cam elektrodu kullanılmıştır.

Kullanılan pH metrenin özellikleri:

Ölçü Bandı: 0,00 - 14,00 pH ; ∓ 1999 mV

Okunabilirlik: 0,01 pH ; 1 mV ; 0,1^{o}C

Duyarlık: ∓ 0,01 pH ; ∓ 1 mV ; ∓ 0,1^{o}C

Sıcaklık: 0 - 100°C aralığında ön panelden veya ATC probu kullanılarak

Eğim Göstergesi: Kuramsal değerinden %80 - %100 arası

Güç Gereksinimi: 220 V AC,50/60 Hz

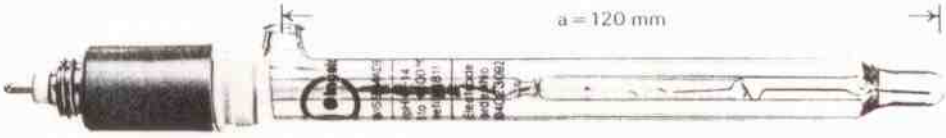
pH metreyi ayarlamak için aşağıda belirtilen tamponlar kullanılmıştır.

pH(25°C)	Ingold Order No/250mL
4,01	209863250
7,00	209865250

Referans elektrolit olarak"Ingold Order No 20 9811 250 ve 20 9817 250" çözeltileri kullanılmıştır.

Şekil(2.1) ve Şekil(2.2) de sırasıyla sulu ve susuz ortamlarda kullanılan "Ingold" marka kombine elektrotlar gösterilmiştir.

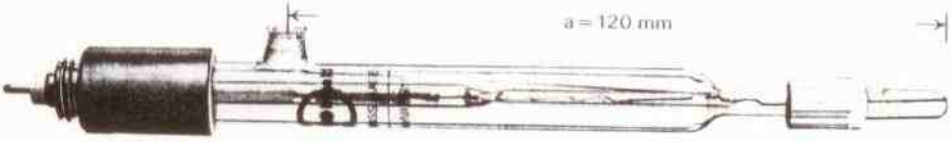
U402-K7 **0...14** **0...80** **screw-cap** **104023092**



Standard combined pH electrode with shock-proof domed membrane.
Electrolyte: 3 mol/l KCl saturated with AgCl, Order No. 9811

Şekil(2.1).Sulu Ortam Elektrodu

405-88TE-K7 **0...12** **0...60** **screw-cap** **104053376**



Combined pH electrode with shock-proof cylindrical membrane and separable Teflon ground-joint (sleeve) diaphragm. Also suitable for precision pH measurements.
Electrolyte: 3 mol/l KCl saturated with AgCl, Order No. 8911
For non-aqueous media, fill with FRISCOLYT®, Order No. 9817

Şekil(2.2).Susuz Ortam Elektrodu

2.3.DENEYLERİN YAPILIŞI

2.3.1.ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Piridin,2,4-dimetilpiridin,2,6-dimetilpiridin,anilin,N,N-dimetilanilin ve 3-metilanilin çözeltileri aynı şekilde aşağıdaki örnekde olduğu gibi hazırlanmıştır.

50mL lik balon jojeye 0,1M olacak şekilde piridin doğrudan tartılmış ve üzeri işaret çizgisine kadar çözücü ile tamamlanmıştır.Bu çözeltinin uygun olarak seyreltilmesiyle 0,01M piridin çözeltisi,0,01M piridin çözeltisinin de uygun şekilde seyreltilmesiyle 0,001M piridin çözeltisi hazırlanmıştır.Bu çözelti pKa belirlemelerinde stok çözelti olarak kullanılmıştır. 50mL lik üç ayrı jojeye 5mL 0,001M piridin çözeltisinden konmuş ve üzeri sırayla 0,1 HCl reaktif çözeltisi,0,1 NaOH reaktif ve de tampon reaktif çözeltileri ile toplam hacim 50mL olacak şekilde doldurulmuştur.Böylece, $1x10^{-4}$M piridin içeren 0,1 HCl çözeltisi;$1x10^{-4}$M piridin 0,1 NaOH çözeltisi ve $1x10^{-4}$M piridin içeren tampon çözeltisi hazırlanmışır.

Çözücü tüketiminin az olması için,%50 dioksan ve %25 dioksan-su çözeltileri 10^{-3}M olarak 25mL lik jojelerde,n-heptan çözeltileri ise 10mL lik jojelerde hazırlanmıştır.

%50 dioksan-su çözeltisi için ağırlıkça 492,6mL dioksan,%25 dioksan-su çözeltisi için de ağırlıkça 244,5mL dioksan alınıp üzerleri saf su ile litreye tamamlanmıştır.

Tampon çözeltiler,Çizelge(2.1) de gösterilen miktarlarda 0,2M sodyum asetat ve 0,2M asetik asit karışımıyla istenilen pH lar elde edilecek şekilde hazırlanmıştır.

Çizelge(2.1).Su,%25 Dioksan-Su,%50 Dioksan-Su daki pH Değerleri

(mL) 0,2M NaAc	(mL)0,2M HAc	(mL) Son Hacim	pH(Su)(30)	Ölçülen pH Değerleri	
				%25Dioksan	%50Dioksan
1,2	8,8	10	3,8	4,41∓0,01	5,26∓0,01
1,8	8,2	10	4,0	------	------
4,9	5,1	10	4,6	5,19∓0,01	------
5,9	4,1	10	4,8	------	------
7,0	3,0	10	5,0	------	------
(mL) 0,1M KOH	(mL) 0,1M ClHAc	(mL) Son Hacim	pH(Su)(31)		
8,89	16,21	100	3,0	------	4,24∓0,01

2.3.2.pH ve pKa BELİRLEMELERİ

Çözeltilerin hazırlanmasından hemen sonra pH ölçümleri oda sıcaklığında pH metre ile yapılmıştır.pH ölçümlerinden önce pH metre iki farklı tampon çözeltisi ile ayarlanmıştır.

pKa belirlemeleri McDaniel,Özcan(19),tarafından belirtilen işlemlere göre yapılmıştır.Yöntem,piridin,anilin ve bunların türevlerinin tamamen protonlanmamış ya da yaklaşık yarı protonlanmış olmaları koşullarında çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumlarının ölçümlerini kapsamaktadır.

0,1M HCl;0,1M NaOH ve uygun tamponlarda $1x10^{-4}$M olarak önceden belirtildiği gibi hazırlanan baz örneklerinin UV spektrumları aşağıda belirtilen koşullarda alınmıştır.

Tarama hızı:Orta(M),10 dak. ;Dalga boyu: 190-400 nm ;Tarama Modu: Normal($\overleftarrow{N}$) ;Hücre Boyutu: 1cm dir.

BÖLÜM 3.SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

3.1.VERİLERİN HESAPLANMASI

Piridin,2,4-dimetilpiridin,2,6-dimetilpiridin,anilin,N,N-dimetilanilin,3-metilanilinin pKa değerleri aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$pKa = pH + Log \frac{A_B - A_{NaOH}}{A_{HCl} - A_B} \quad . . . (3.1)$$

Burada, A_B ,A_{NaOH},A_{HCl} sırasıyla tamponda,0,1M NaOH ve 0,1M HCl çözeltilerindeki absorbans değerlerini göstermektedir.

Çalışılan her bir baz için ortalama pKa değerleri,en az iki farklı dalga boyunda hesaplanmıştır.Örnek olarak,%50 dioksan-su çözücüsünde 2,6-dimetilpiridinin pKa değerinin hesaplanması Çizelge(3.1) de verilmiştir.

Çizelge(3.1).2,6-Dimetilpiridinin %50 Dioksan-Su daki pKa Değerinin Hesaplanması

	Dalga Boyu(nm)	A_{HCl}	A_B(pH=5,26)	A_{NaOH}
1.	271	0,71	0,64	0,39
2.	274	0,77	0,67	0,35
3.	279	0,75	0,62	0,24

Denklem(3.1) kullanılarak;

$$1.\ pKa = 5,26 + Log \frac{0,64 - 0,39}{0,71 - 0,64} = 5,81$$

$$2.\ pKa = 5,26 + Log \frac{0,67 - 0,35}{0,77 - 0,67} = 5,76$$

$$3.\ pKa = 5,26 + Log \frac{0,62 - 0,24}{0,75 - 0,62} = 5,73$$

Ortalama pKa değeri: $5,77 \mp 0,01$

3.2.BELİRLENEN pKa DEĞERLERİ

Piridin ve türevlerinin belirlenen pKa değerleri Çizelge(3.2) de verilmiştir.

Çizelge(3.2).Piridin ve Türevlerinin Su,%25 Dioksan-Su,%50 Dioksan-Su ve n-Heptan daki pKa Değerleri

	Su	%25 Dioksan-Su	%50 Dioksan-Su	n-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

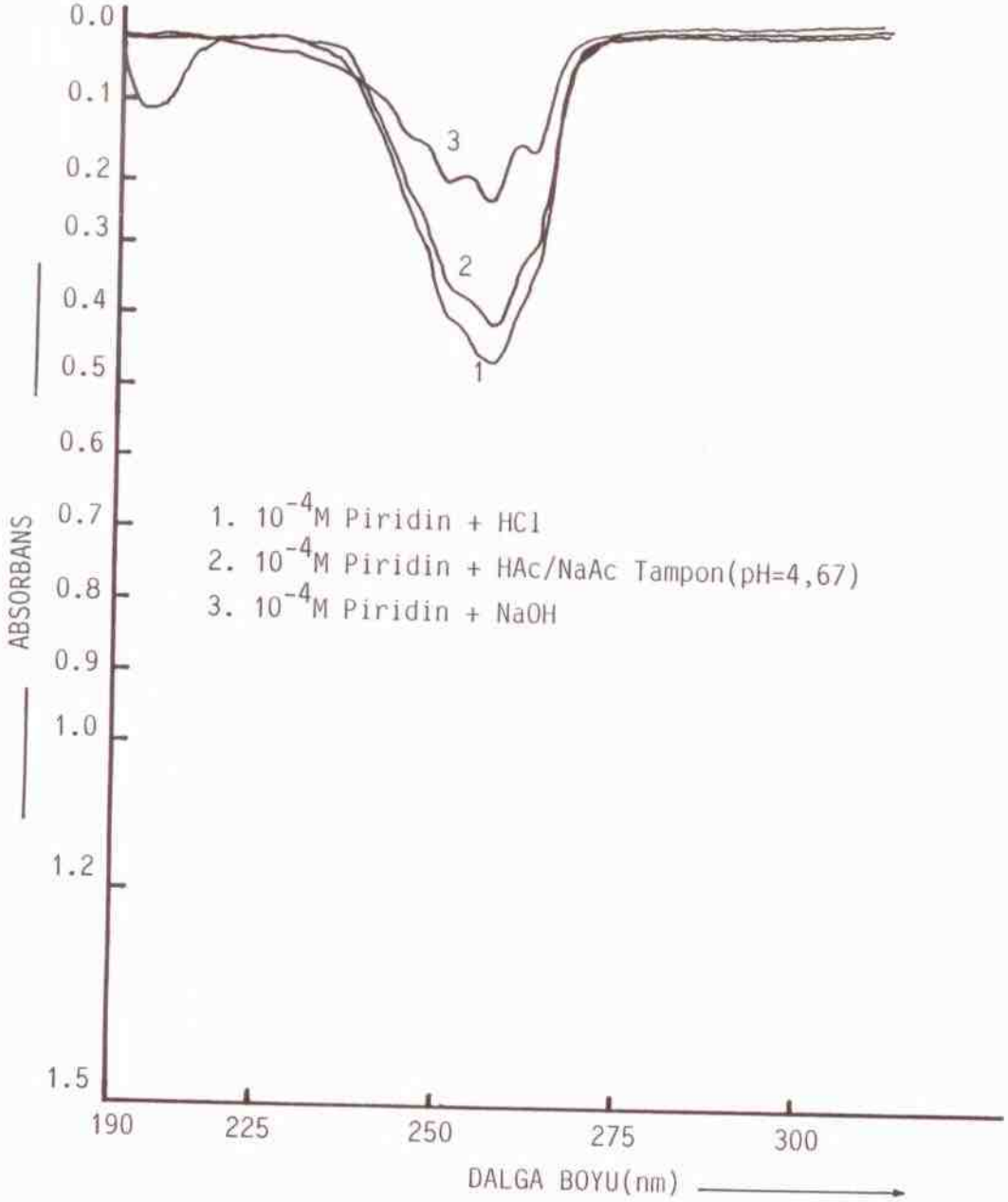
Anilin ve türevlerinin belirlenen pKa değerleri Çizelge(3.3) de verilmiştir.

Çizelge(3.3).Anilin ve Türevlerinin %25 Dioksan-Su,%50 Dioksan-Su ve n-Heptan daki pKa Değerleri

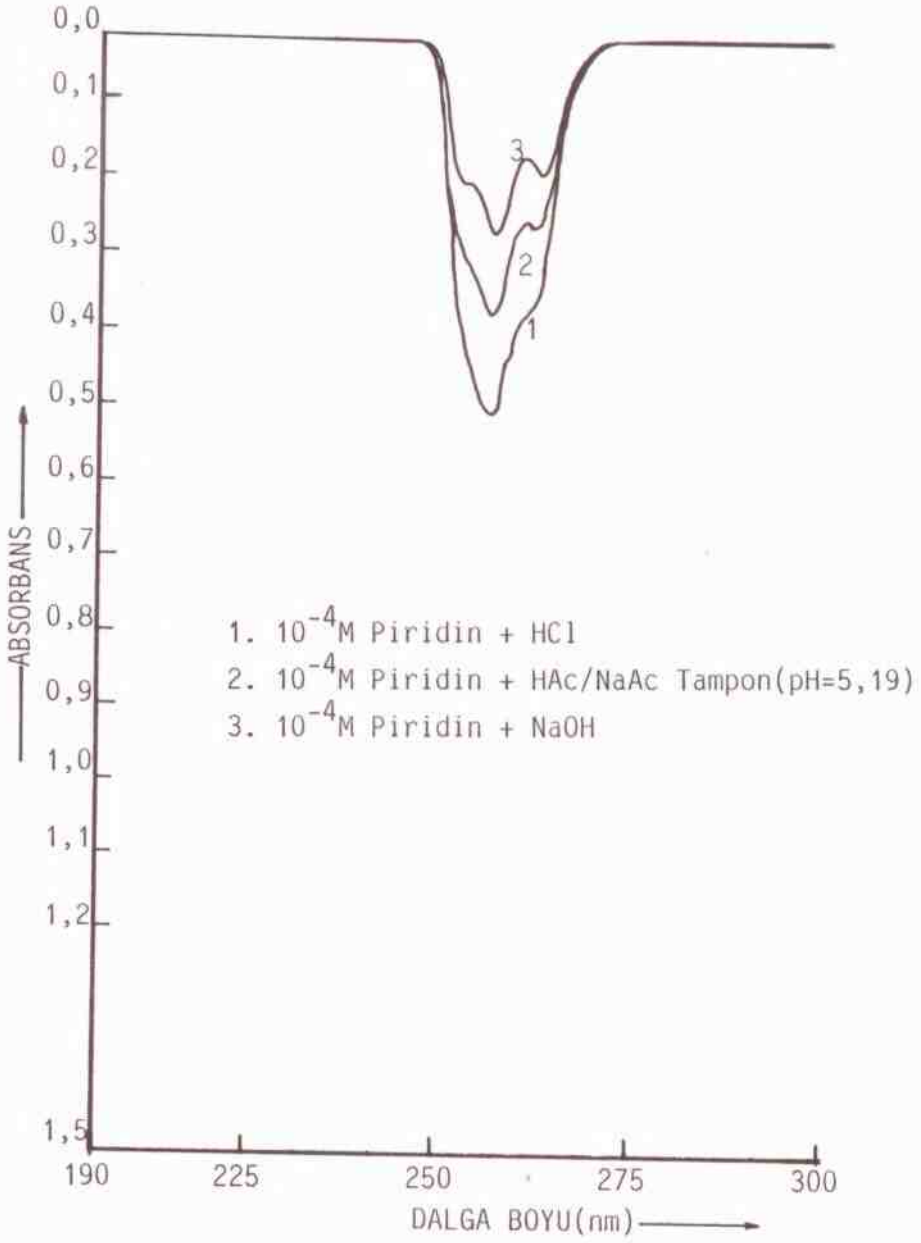
	%25 Dioksan-Su	%50 Dioksan-Su	n-Heptan
Anilin	4,25	3,50	3,13
3-Metilanilin	4,66	3,62	2,88
N,N-Dimetilanilin	4,88	3,70	2,66

3.3.BAZI BAZ ÖRNEKLERİNİN ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜLERDEKİ UV SPEKTRUMLARI

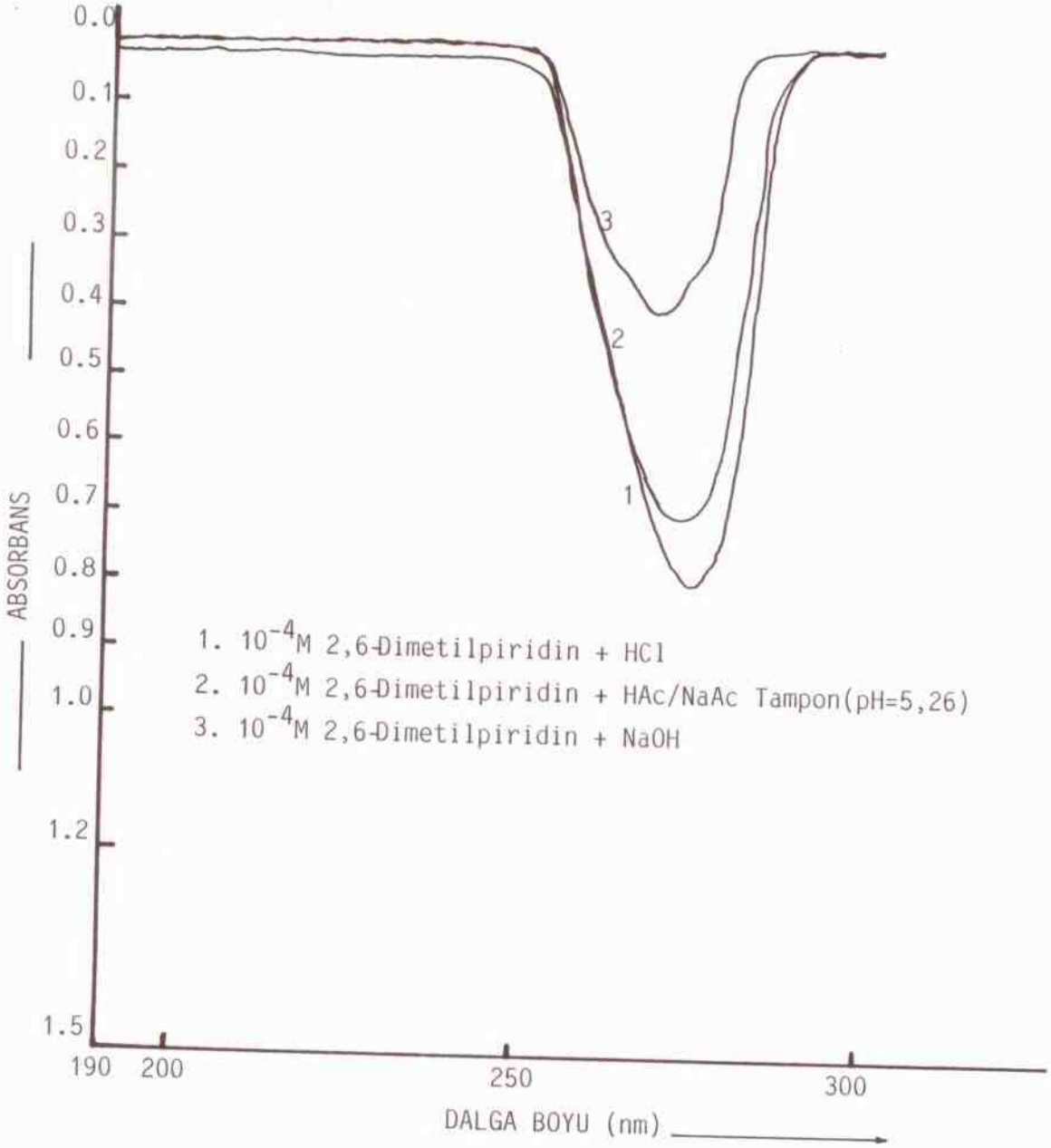
Şekil(3.1) den Şekil(3.6) ya kadar sırasıyla piridinin su,piridinin % 25 dioksan-su,2,6-dimetilpiridinin %50 dioksan-su,2,6-dimetilpiridinin n-heptan,2,4-dimetilpiridinin n-heptan ve anilinin n-heptandaki UV spektrumları verilmiştir.



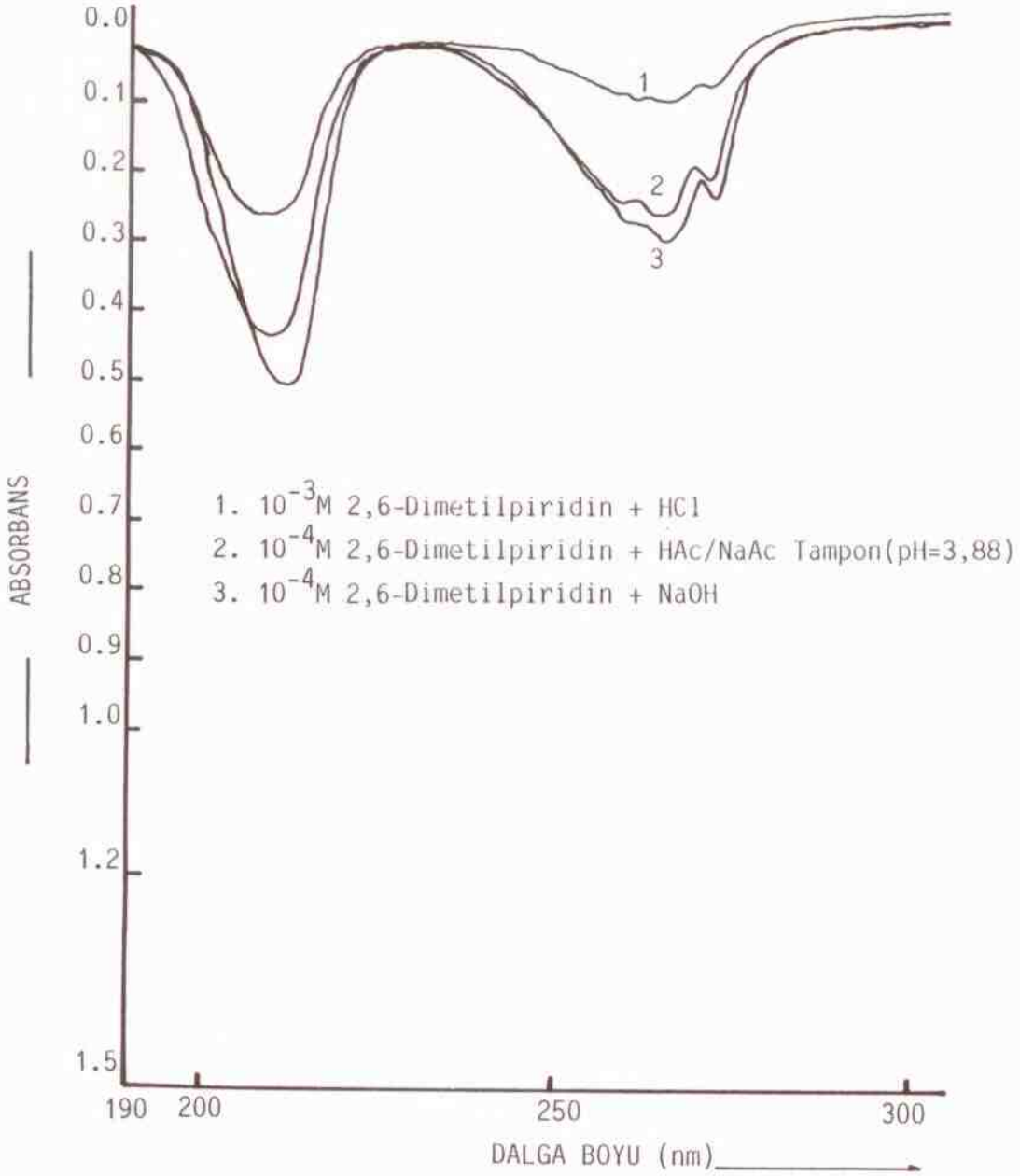
Şekil(3.1).Piridinin Sudaki UV Spektrumu



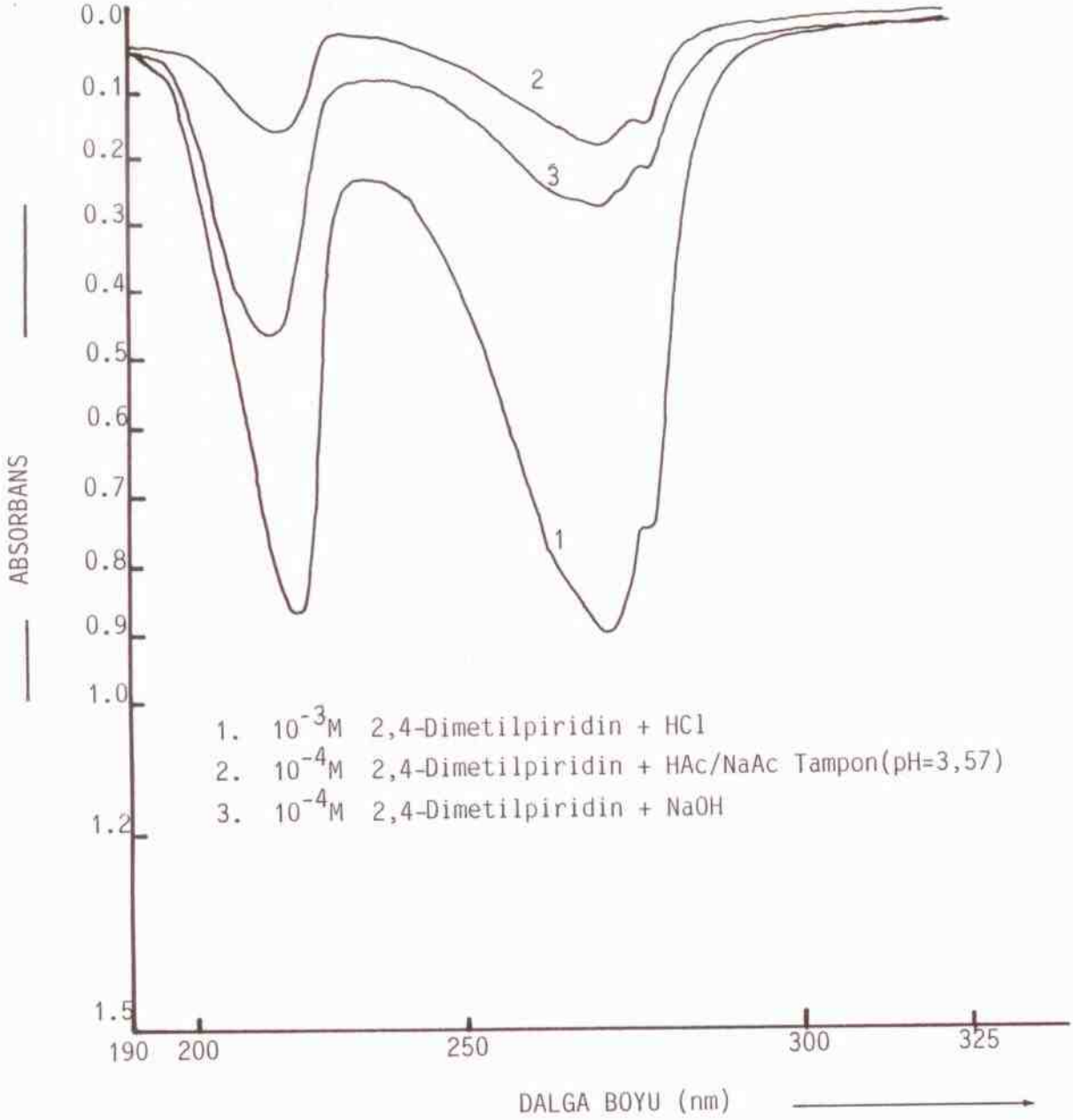
Şekil(3.2).Piridinin %25 Dioksan-Sudaki UV Spektrumu



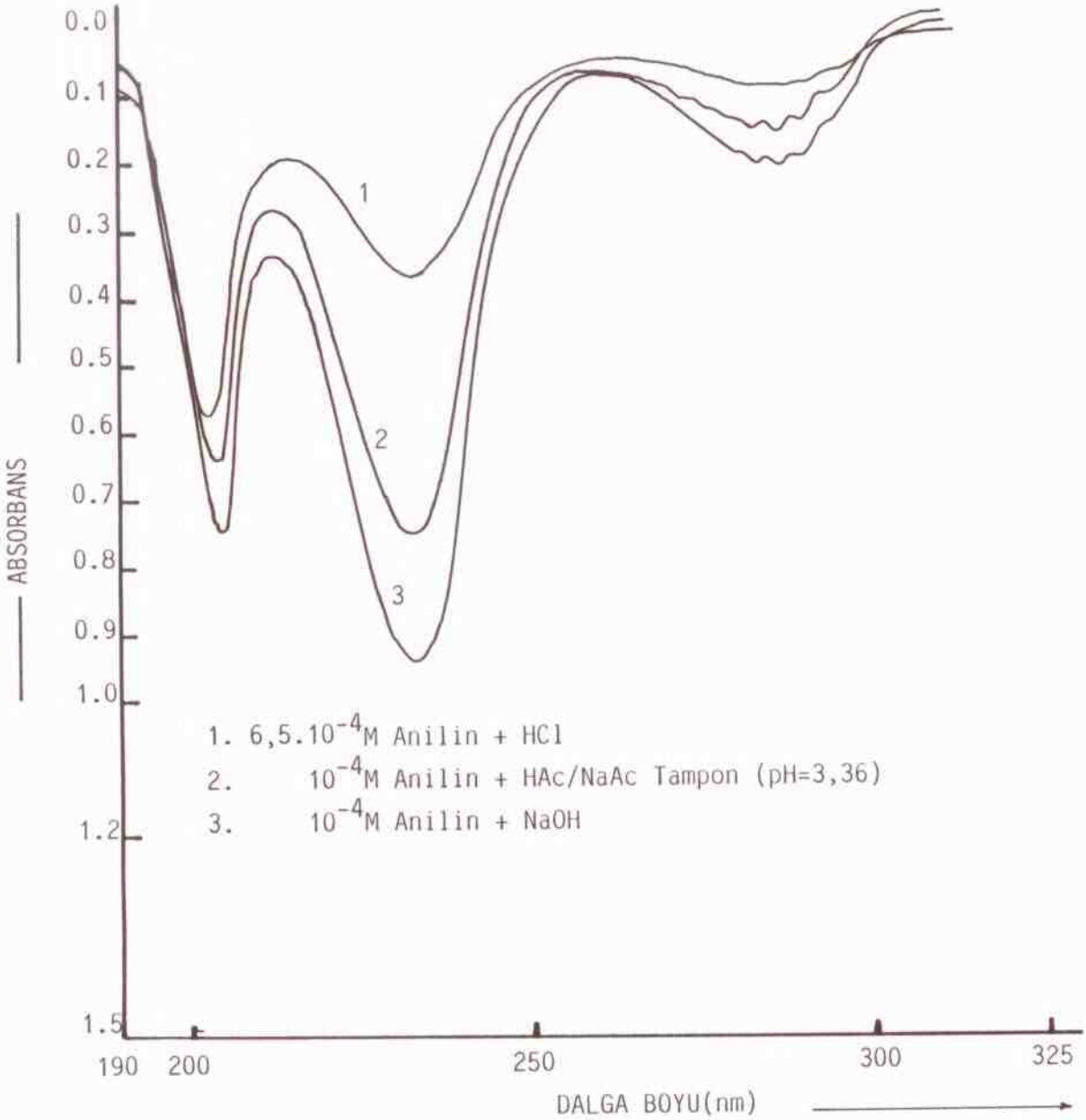
Şekil(3.3).2,6-Dimetilpiridinin %50 Dioksan-Sudaki UV Spektrumu



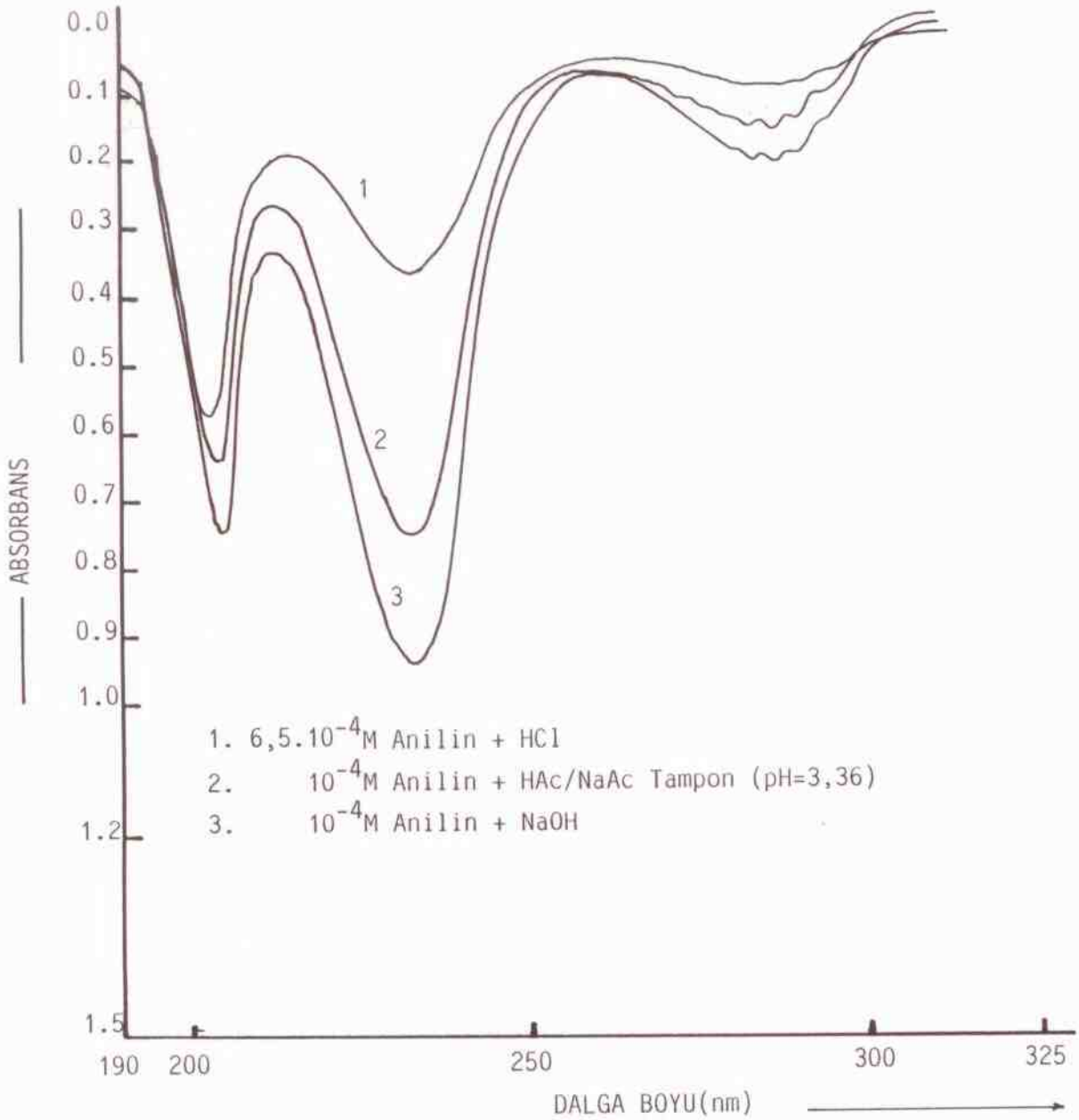
Şekil(3.4).2,6-Dimetilpiridinin n-Heptandaki UV Spektrumu



Şekil(3.5).2,4-Dimetilpiridinin n-Heptandaki UV Spektrumu



Şekil(3.6).Anilinin n-Heptandaki UV Spektrumu



Şekil(3.6).Anilinin n-Heptandaki UV Spektrumu

3.4.SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Piridin,2,4-dimetilpiridin,2,6-dimetilpiridin,anilin,3-metilanilin N,N-dimetilanilinin pKa değerleri su,%25 dioksan-su,%50 dioksan-su ve n-heptan çözücülerinde UV Spektrofotometrisi ve pH ölçme yöntemiyle hesaplanmıştır.Elde edilen sonuçlar Çizelge(3.2) ve (3.3) de verilmiştir.

Çizelge(3.2) ve (3.3) de görüldüğü gibi bazik maddelerin pKa değerleri,dioksan-su çözücüsünde daha küçüktürler ve çözücüdeki dioksan yüzdesi arttıkça pKa değerleri daha da azalmaktadır.Olay ayrıntılı olarak incelendiğinde bulunan pKa değerlerinin beklenilen yönde olduğu görülür.Çünkü çözücü asitliği ve bazlığı düşünülürse,dioksan suya göre daha baziktir.Yüzde dioksan değeri arttıkça çözücünün bazlığı da artar.Buna paralel olarak bazik maddelerin pKa sı daha düşük olur.Bu nedenle yukarıda bahsedilen maddeler bazik özellik gösterdiğinden su,%25 dioksan-su,%50 dioksan-su sırasında çözücü bazlığı artar ve pKa değerlerinin bu sırada azalması beklenir.Örneğin,piridinin sudaki pKa sı 5,36,%25 dioksan sudaki pKa sı 5,05 ve %50 dioksan-sudaki pKa sı 4,47 olarak bulunmuştur.Bu çalışmada bulunan pKa değerleri,bazik özellik gösteren maddelerin çözücünün bazlık gücü arttıkça azalacağı beklentisine uygundur.

Çözücünün dielektrik sabiti ve polarlığı da pKa değerlerine etki etmektedir.Su,dioksan,n-heptan çözücülerinin dielektrik sabitleri ve polarlıkları farklıdır.

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad \ldots (3.2)$$

Burada B,bazı göstermektedir.Suda iyonlaşma işlemi için daha az enerjiye gerek vardır.Çünkü suyun dielektrik sabiti(78,5) oldukça büyüktür ve otoprotoliz özelliğine sahiptir.Çözeltideki tüm iyonlar,su moleküllerini kuvvetli olarak polarize ederler ve bazik maddelerin sulu çözeltideki iyonlaşmaları yukarıda belirtilen özelliklerden dolayı daha kolaydır.Bu nedenle (3.2) tepkimesi daha ziyade sağa kayar;bu ise bazın kuvvetliliğinin artması demektir.

Dioksan aprotik bir çözücü olup dielektrik sabiti 2,2 dir.Ortamda anyon veya katyon meydana getirmez,kendiliğinden otoprotolize uğramaz. Düşük dielektrik sabitinden dolayı dioksandaki iyonlar,ayrışmamış iyon çiftleri halinde bulunurlar.

Eğer iyonlaşma tepkimesi bir yük ayrılmasını gerektirmiyorsa asitlerin veya bazların kuvveti,ortamın dielektrik sabitinden fazla etkilenmez.Bu nedenle suya göre %25 dioksan-su ve %50 dioksan-su çözücülerinin polarlığı daha azdır.Bunun sonucu da bazların dioksan-su karışımındaki bazlık kuvveti daha düşüktür.

Bu çalışmada,Çizelge(3.2) ve (3.3) de görüldüğü gibi piridin,anilin ve bazı türevlerinin hesaplanan pKa değerleri,çözücünün dielektrik sabiti ve polarlığının etkisiyle uyum sağlamaktadır.Örneğin,2,6-dimetilpiridinin sudaki pKa sı 6,64,%25 dioksan-sudaki pKa sı 6,01,%50 dioksan-sudaki pKa sı 5,77 bulunmuştur.

Bu çalışmada ilk kez inert çözücü olan n-heptanda piridin,2,4-dimetilpiridin,2,6-dimetilpiridin,anilin,3-metilanilin,N,N-dimetilanilinin pKa değerleri belirlenmiştir.İnert çözücülerde UV Spektrofotometrik ve pH ölçme yöntemi ile pKa hesaplanmasına literatürde rastlanamamıştır.pH ölçümleri için ilk defa "Ingold" marka kombine cam elektrot kullanılmıştır.n-Heptan da bulunan pKa değerlerinin bazıları Çizelge(3.4) de verilmiştir.

Çizelge(3.4).Anilin,3-Metilanilin ve N,N-Dimetilanilinin n-Heptan ve Sudaki pKa Değerleri

Çözücü	Anilin	3-Metilanilin	N,N-Dimetilanilin
n-Heptan (Hesap.)	3,13	2,88	2,66
Su (Literatür)	4,60	4,81	5,12

Çizelge(3.4) de görüldüğü gibi su ve n-heptanda pKa değerleri ters yönde değişim göstermektedir.Örneğin,N,N-dimetilanilin,anilin,3-metilaniline göre suda daha kuvvetli bazdır.Çünkü suda çok küçük hidrojen iyonu söz konusu olduğundan sterik etki azdır.Hidrojen iyonu kolaylıkla azot üzerine bağlanır. N,N-dimetilanilin de metil gruplarının elektron verici özelliği önemlidir.n-heptan da ise moleküler olarak dağılan HCl le N,N-dimetilanilindeki metil grupları sterik etki yaratır.Hidrojen bağı yoktur.Bunların hepsi bazlık kuvvetini azaltan etkenlerdir.

Çalışmalarda standart asit olarak kullanılan HCl,n-heptanda iyonlaşamadığından moleküler halde dağılır.Bu çözücüde reaksiyon merkezi,HCl moleküllerinin yaklaşmasına sterik olarak engellenmiştir(STERİK ETKİ).

n-Heptanın moleküler özelliğinden dolayı madde protonlanamadığından, n-heptanla madde arasında hidrojen bağı oluşmaz.Önceden belirtilenler baz kuvvetlendirici etkiler olmadığından n-heptanda, metil gruplarının baz kuvvetlendirici elektron verici etkilerine karşı baz zayıflatıcı sterik etkileri daha baskındır.

Bu çalışmada N,N-dimetilanilinin n-heptandaki pKa sı 2,66 olarak bulunmuştur.Bulunan bu değer sudaki pKa değeri ile karşılaştırıldığında önerilen çözücü etkilerini doğrulamaktadır.

İnert çözücü olan h-heptanda çalışılan maddeler şimdiye kadar literatürde rastlanan polar çözücülerde bulunan sıranın aksine bazlık sıraları göstermiştir.Çözücü inertliğinden dolayı n-heptandaki pKa değerleri diğer çözücülerden farklı olarak küçük bulunmuştur.

n-Heptandaki bazlık kuvveti sırası:

$C_6H_5NH_2 > 3\text{-}MeC_6H_4NH_2 > C_6H_5NMe_2$

Sudaki bazlık kuvveti sırası:

$C_6H_5NH_2 < 3\text{-}MeC_6H_4NH_2 < C_6H_5NMe_2$

şeklindedir.Görüldüğü gibi bu çözücülerde birbirine ters iki bazlık sırası belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1.I.M.Kolthoff,P.J.Elving,"Treatise on Analytical Chemistry",2nd.Ed.Part1 V.2,John Wiley&Sons,N.Y.(1979).
2.J.S.Fritz,"Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents",Allyn&Bacon Inc., Boston(1973).
3.H.C.Brown,D.H.McDaniel,O.Höflieger,"Determination of Organic Stuructures by Physical Methods",(E.A.Braude,F.C.Nachod,Ed.),Academic Press,N.Y.(1955) p.567-655.
4.A.Gero,J.J.Markham,J.Org.Chem.16,1835(1951).
5.H.C.Brown,G.K.Barbaras,J.Amer.Chem.Soc.69,1137(1947).
6.C.Golumbic,M.Orchin,J.Amer.Chem.Soc.72,4145(1950).
7.H.C.Brown,S.Johnson,H.Podall,J.Amer.Chem.Soc.76,5556(1954).
8.H.C.Brown,B.Kanner,J.Amer.Chem.Soc.88(5),986(1966).
9.H.C.Brown,D.Gintis,L.Domash,J.Amer.Chem.Soc.78,5357(1956).
10.H.C.Brown,R.R.Holmes,J.Amer.Chem.Soc.77,1727(1955).
11.H.C.Brown,X.R.Mihm,J.Amer.Chem.Soc.77,1723(1955).
12.W.Stenstrom,N.Goldsmith,J.Phys.Chem.30,1683(1926).
13.E.B.Hughes,H.H.Jellinek,B.A.Ambrose,J.Phys.Chem.53,410(1949).
14.B.M.Wepster,Rec.Trav.Chim.76,357(1957).
15.P.D.Bartlett,M.Roha,R.M.Stiles,J.Amer.Chem.Soc.76,2349(1954).
16.F.E.Condon,J.Amer.Chem.Soc.87,4494(1965).
17.C.H.Rochester,J.Chem.Soc.(B),33(1967).
18.R.J.L.Andon,J.D.Cox,E.F.G.Herigton,Trans.Faraday Soc.50,918(1954).
19.D.H.McDaniel,M.Özcan,J.Org.Chem.33(5),1922(1968).
20.G.Thomson,J.Chem.Soc.(London).1113(1946).
21.R.N.Beale,J.Chem.Soc.4494(1954).
22.H.C.Brown,A.Chan,J.Amer.Chem.Soc.72,2939(1950).
23.R.L.Benoit,M.J.Mackinnon,L.Bergeron,Can.J.Chem.59,1501(1981).
24.A.Mucci,R.Domain,R.L.Benoit,Can.J.Chem.58,953(1980).
25.N.F.Hall,M.R.Sprinkle,J.Amer.Chem.Soc.54,3469(1932).
26.M.Studnicki,Hung.J.Ind.Chem.11,223(1983)

27.H.O.Spıvey,T.Shedlovsky,J.Phys.Chem.71,2165(1967).
28.S.Mukhopadhay,B.Nayak,Electrochim.Acta 25,807(1980).
29.T.Gündüz,N.Gündüz,E.Kılıç,A.Kenar,II.Ulusal Kimya Sempozyumu Tebliğleri, s.6,18-20 Eylül 1985,ODTÜ-Ankara.
30.I.Vogel,"A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis",3rd.Ed.,Longman, London,p.35(1961).
31.D.D.Perrin,B.Dempsey,"Buffer for pH and Metal Ion Control",Chapman and Hall Ltd.,London(1974).