

ESKİŞEHİR DEVLET MÜHENDİSLİK VE MİMARLIK AKADEMİSİ

BAZI HETEROAROMATİK MADDELERİN
pKa DEĞERLERİNİN SAPTANMASI VE
TATOMERİK DURUMLARININ İNCELENMESİ.

T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

DOKTORA TEZİ

Hazırlayan: Asistan OĞUZ İNEL

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. FAHRETTİN ÇİÇEKDAĞ

ÖNSÖZ

Akademimizde bana bu çalışma olanağını sağlayan tez yöneticim Sayın Prof. Dr. FAHRETTİN ÇİÇEKDAĞ'a, Akademi Başkanı Sayın Prof. Dr. SUAT MİRZA'ya ve çalışmalarım süresince çok büyük yardım ve teşviklerini gördüğüm Sayın Doç. Dr. CEMİL ÖĞRETİR'e sonsuz şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca tezin daktilo edilmesinde yardımcı olan Feritkan İz'e de teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada bazı pirolo[3,4-d] piridazin ve pirolo[3,4-d] piridazinyum tuzlarının asitlik sabitleri (pK_a), UV spektrofotometri yöntemi ile saptanmış ve bilinen kriterlerle proton alma ve proton verme mekanizmaları açıklanmıştır.

N-protonasyon değerlerinden, bütün türevlerin Hammett bazı olarak hareket ettikleri anlaşılmıştır.

Ayrıca bu serinin tatomerik denge sabiti (K_T) saptanmış ve 6H türevlerinin 2H türevlerine dominant olduğu bulunmuştur.

ABSTRACT

In this study, acidity constants (pK_a) of some pyrrolo[3,4-d] pyridazines and pyrrolo[3,4-d] pyridazinium salts were determined by UV spectrophotometric technique. The mechanism of protonation were elucidated by application of known criteria.

From N-protonation values, it was observed that all of the studied compounds behave as Hammett bases.

The tautomeric equilibrium constant (K_T) of this series has been determined and 6H derivatives was found to be dominant over to 2H derivatives.

pyridazine

İÇİNDEKİLER

<u>1. GİRİŞ</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Kıvvetli asit ve bazların asitlik sabitleri.....	1
1.2. pH dışındaki skalalar.....	2
1.3. Asitlik skalalarının düzenlenmesi.....	3
1.4. Kullanılan yöntem.....	10
1.5. pKa ve yarı protonasyon.....	14
1.6. Heteroatomlu siklik moleküllerde asitlik.....	16
1.7. Kondense halkalı moleküllerde katyonik ve anyonik merkezler.....	18
1.8. Prototropik tautomerizm ve mekanizması.....	20
<u>II. ELEKTRONİK SPEKTROSKOPİ</u>	24
<u>III. DENEMELER</u>	34
<u>IV. DENEYSEL SONUÇLARIN İRDELENMESİ</u>	
4.1. pKa sonuçları ve metil gruplarının pK _a 'ya etkileri.....	48
4.2. Pirolo [3,4-d] piridazin türevlerinde prototropik tautomerizm mekanizması ve K _T değerinin saptanması.....	56
<u>V. KAYNAKLAR</u>	61

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
1.1. Primer anilin indikatörüne göre H ₀ skalası.....	8
2.1. Çeşitli kromoforların absorpsiyonları.....	28
2.2. Bazı maddelerin n — 6* geçiş absorpsiyonları..	29
2.3. Bazı kromofor gruplar ve absorpsiyon maksimum- ları.....	32
2.4. Monosubstitue benzenlerin absorpsiyon maksimi- mumları.....	33
3.1. 6H-2,5,7 trimetil pirolo [3,4-d] piridazinium tuzunun pK _a değerinin saptanması.....	36
4.1. Pirolo [3,4-d] piridazin türevlerinin depro- tonasyon sabitleri (pH bölgesi) ve UV spektra sonuçları.....	49
4.2. Pirolo [3,4-d] piridazin türevlerinin proto- nasyon sabitleri (pH bölgesi) ve UV spektra sonuçları.....	50
4.3. Pirolo [3,4-d] piridazin türevlerinin proto- nasyon sabitleri (Asidik bölge) ve UV spektra sonuçları.....	51

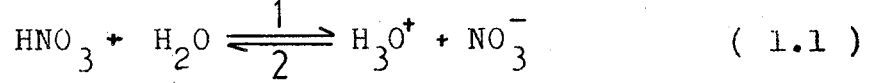
ŞEKİLLER

Sayfa

1.1. 2-amino piridin için analitik dalga boyu.....	11
1.2. Analitik dalga boyunda iyonik ve moleküler tür oranları.....	15
2.1. Bağ ve anti-bağ orbitalleri.....	25
2.2. Moleküler orbital enerji seviyeleri.....	27
3.1. 6H-2,5,7 trimetil pirolo [3,4-d] piridazinium tuzunun pK_a değerinin saptanması.....	37
3.2. 6H-2,5,7 trimetil pirolo [3,4-d] piridazinium tuzunun pK_a değerinin saptanması.....	38
4.1. Pirolo [3,4-d] piridazin türevleri için prototropik tatomerizm mekanizması.....	57

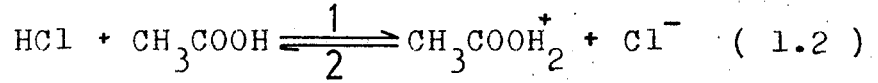
1.1. Kuvvetli Asit ve Bazların Asitlik Sabitleri:

Nitrik asidin sulu ortamdaki dengesi örnek olarak alınırsa

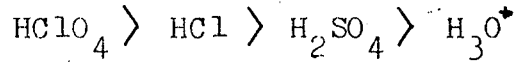


dengenin büyük ölçüde (1) yönüne kaydığı söylenebilir. Ortamda molekül halindeki nitrik asit çok azdır. O halde HNO_3 , H_3O^+ iyonundan daha kuvvetli bir asittir veya NO_3^- iyonu, H_2O - dan daha zayıf bir bazdır. Aynı durum diğer kuvvetli asitler HCl , HBr , HClO_4 , ve H_2SO_4 için de geçerlidir.

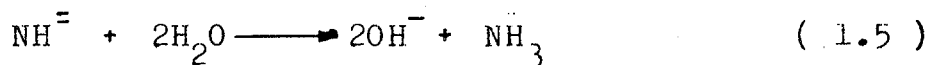
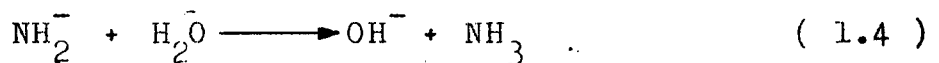
Bu asitlerin sulu çözeltilerinde ortamda daima H_3O^+ iyonu bulunduğu aralarındaki kuvvet farkı pek bulunamaz. Buna suyun kuvvetli asitler üzerine DENGELEME ETKİSİ denir. Böyle asitlerin kuvvetlilik derecesini göstermenin yollarından biri, bunları susuz asetik asit içinde çözmektir.



Bu reaksiyonda denge tamamen (1) yönüne kaymaz veya başka bir deyimle CH_3COOH , Cl^- dan daha kuvvetli bir baz değildir. Aksi olsaydı, sudaki denge gibi bu dengede büyük ölçüde (1) yönüne kaymış olacaktı. Böyle bir ortamda çalışarak bazı kuvvetli asitler için asitlilik derecesi şöyle bulunmuştur.



Sulu ortamda var olan en kuvvetli asit H_3O^+ , baz ise OH^- dir. Çünkü, O^- , NH_2^- , NH^- gibi iyonlar OH^- dan daha kuvvetli bir baz olmalarına rağmen sulu ortamda bulunamazlar.



(NH_3 , OH^- dan daha zayıf bir bazdır.)

Asitlik ve bazlık özellikleri bağlıdır. Suyu oranla asit olan asetik asit, hidroklorik asit'e oranla baz, sıvı amonyak içinde ise kuvvetli bir asittir.

1.2. pH Dışındaki Skalalar:

Çalışmalarımızda kullandığımız spektroskopik yöntemle, gene sulu ortamda, fakat pH dışındaki skalalarda da çalışarak bu türden asit ve bazların kuvvetlilik dereceleri saptanabilir.

Bu amaçla pekçok skalalar geliştirilmiştir.⁽⁴⁾ Bunlardan en tanınmışları H_0 ve H_- Skalalarıdır.

Kuvvetli Asidik Bölge H_0 , H_-	pH	Kuvvetli Bazik Bölge H_-
	1 13	
Kuvvetli asit, zayıf baz K_a 'sı tayini		Kuvvetli baz, zayıf asit K_a 'sı tayini

Yukarıdan anlaşılacağı üzere kuvvetle asidik bölgede H_0 ve H_- Skalaları incelenmişken, Kuvvetli bazik bölgede yalnız H_- Skalası kullanılmaktadır.

pH < 1 için H_- ve H_0 Skalaları, yaklaşık sonuç verirler. Örneğin, 4N.HCl için $H_0 = -1.4$, $H_- = +0.1$ ⁽⁵⁾ Bu fark, H_2SO_4 için daha azdır.⁽⁶⁾

Bu Skalalardan ileride daha detaylı olarak bahsedilecektir (Bk.1.3).

Bahsettiğimiz bu iki Skalanın kullanılmasıyla, örneğin kuvvetli asitlerin asitlik sabitlerini sulu ortamda tayin etmek mümkün olmuş ve HCl için $pK_a = -6.1$ olarak bulunmuştur.

Bu Skalaların bize bu olanağı verebilmesi, basitçe Le.Chatelier prensibi ile açıklanabilir:

Herhangi bir (HA) kuvvetli asidi için sulu ortamda şu

dengeyi yazarsak;



denge çok büyük ölçüde (1) yönü lehinedir.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{H A}]} \quad (1.7)$$

ifadesine göre, ileride inceleneceği üzere (Bk.1.4) Spektroskopik yöntemde $[\text{A}^-]$ ve $[\text{H A}]$ Konsantrasyonlarının her ikisinde ölçülebilir oranlarda veya $[\text{H A}]$ nın eser halde olması gerekir. Bunun içinde dengenin (2) yönüne kaydırılabilmesi gerekir ki, bu da ortamda $[\text{H}^+]$ nın ilavesiyle, kuvvetli asidik bölgede çalışmakla sağlanabilir. Çünkü böyle bir ortamda denge (2) yönüne doğru kayar. (Le.Chatelier)

Aynı prensibe göre çok zayıf asitler için de dengenin yeterince (1) yönüne kayması istenir ki, buda bazik ortamda gerçekleştirilir.

Kuvvetli bazlar için, $\text{B H}^+ \xrightleftharpoons[2]{1} \text{B} + \text{H}^+$ ifadesinden görüldüğü gibi denge (2) yönü lehinedir. Bazik ortamda,



gereğince Le.Chatelier'e göre denge (1) yönüne kaydırılabilir. Zayıf bazlar için, dengenin (2) yönüne yeterince kaydırılabilmesi gerekir, bu da asidik ortamda gerçekleştirilebilir.

1.3. Asitlik Skalalarının Düzenlenmesi:

Asitlik Skalalarının nasıl düzenlendiğine geçmeden önce öncelikle iki konuyu aydınlatmak gerekir:

1) Asit ve bazlığın tanımı için Bronsted-Lowry tanımı esas alınmıştır. Bu tanımda asitler proton verebilen, bazlar ise proton alabilen maddeler olarak açıklanır ve Spektroskopik yöntemin esasını açıklaması bakımından yararlı olduğu gibi, diğer tanımlardaki bazı sakıncaları da içermez. Örneğin, Arr-

h enius tanımında bütün asitler (H^+) formülünde kabul edilebilir ve (H^+) ve (X^-) vermek üzere ayrışabilirler ve bütün bazlarda (MOH)  eklinde gösterilebilir ve (M^+) ile (OH^-) vermek üzere ayrışabilirler; Fakat bu tanım genellemeden yoksundur.  oyle ki, (CO_2) in, H_2O daki  ozeltisi gibi asidik  ozeltileri ve (NH_3) in sudaki  ozeltisi gibi bazik  ozeltileri kapsamaz. Yani, su ile reaksiyona girince asit ve baz yapan maddeleri içermez. Karbondioksitin (CO_2), su ile karbonik asit (H_2CO_3) vererek reaksiyona girdiği ve amonyakın (NH_3) da amonyumhidroksit (NH_4OH) verdiği kabul edilmiştir. Fakat bu hallerin hiç birinde, durum bu kadar basit değildir.  unk  (CO_2) in sulu  ozeltisinde %1 den az (H_2CO_3) bulunur ve gene sulu amonyak  ozeltisinde (NH_4OH) tipinde ayrı ayrı taneciklere hiç bir zaman rastlanmamıştır. Ayrıca (N) için bu halde 5 kovalent bağ öngörülmektedir ki, bu imk nsızdır.

 zet olarak, asitler bakımından Bronsted-Lowry tanımı Arrhenius'a uyar; Fakat bazlar için daha genel bir tanım getirir.

2) Asitlerin asitlik kuvveti, asitlik sabiti (K_a) ile gösterilirken, bazların bazlık kuvveti, bazlık sabiti (K_b) ile değil, gene (K_a) ile gösterilmektedir. Zira, Bronsted-Lowry tanımı konjuge asit/baz denge durumunu kabul eder:



$B + H^+$ = Nötral bazın konjuge asidi

B = Nötral baz

Bu denge için; $K_a = \frac{[B] \cdot [H^+]}{[B H^+]}$ (1.10)(Seyreltik  ozeltide)

yazılabilir. K_a değeri ne kadar büyükse, denge (2) yönüne o kadar az y r r. Bu oranın büyüklüğü (K_a), (B) nin proton alma yeteneğinin veya başka bir deyişle BAZLIĞININ o  l de az ol-

duğunu gösterir.

Sonuç olarak asitler için (K_a) değeri büyüdükçe (veya pK_a küçüldükçe), asitlik artarken, bazlar söz konusu olunca (K_a) büyüdükçe (veya pK_a küçüldükçe), bazlık azalır. Örneğin NH_3 için; $25^\circ C$ $K_a = 5,5 \times 10^{-10}$ ($pK_a = 9,26$), yani kısaca bazlık kuvveti, bu bazın konjuge asidinin (BH^+) asitlik kuvvetiyle ifade edilmektedir. Baz ne kadar zayıfsa, konjuge asidi o kadar kuvvetli olur. Düşük pK_a değerleri kuvvetli asitleri ve zayıf bazların konjuge asidini ifade eder. Tersine olarak yüksek pK_a değerleri zayıf asitleri ve kuvvetli bazların konjuge asitlerini ifade eder.

Bu şekilde hem asit ve hem de bazların kuvvetliliğinin (K_a) ile gösterilmesi 1923 yılında Bronsted tarafından önerilmiştir.

Daha önce açıklandığı gibi (Bk.1.2) pH Skalası, ASİT - LİK FONKSİYONLARI diye isimlendirilen bazı fonksiyonların kullanılması ile $pH < 1$ altında ve $pH > 13$ üzerinde genişletilebilmiştir.

Bu Skalaların matematiksel olarak değerleri çıkarılırsa; (H_0) bölgesi için; K_a sı tayin edilmek istenen zayıf baz (B) olarak kabul edilerek, bu kuvvetli asidik bölgede Bronsted'e göre şu denge oluşacaktır.



Nötral bazın Nötral
konjuge asidi Baz

$$K_a = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} \quad \text{ve} \quad a = C\gamma \quad \text{konarak; (1.11)}$$

a = aktivite

C = konsantrasyon

γ = aktivite katsayısı

$$K_a = \frac{[B]}{[B H^+]} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_{B H^+}} \cdot a_{H^+}$$

$$\left(\frac{\gamma_B}{\gamma_{B H^+}} \cdot a_{H^+} \right) = h_x \text{ dersek;}$$

$$K_a = \frac{[B]}{[B H^+]} \cdot h_x$$

her iki tarafın (- log) ını alırsak

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

$$\left. \begin{array}{l} - \log h_x = H_x \\ - \log K_a = pK_a \end{array} \right\} \text{ denirse;}$$

$$pK_a = - \log \frac{[B]}{[B H^+]} + H_x \text{ veya}$$

$$pK_a = H_x + \log \frac{[B H^+]}{[B]} \text{ ve} \quad (1.12)$$

söz konusu olan zayıf baz (Primer nitro anilin ve benzeri türevleri ise) $H_x = H_o$ yazılır ve;

$$H_o = pK_a - \log \frac{[B H^+]}{[B]} \quad (1.13)$$

tanımını yazabiliriz.

(H_o) Bölgesi içinde benzer işlemler yapılırsa;

K_a' sı tayin edilecek zayıf asit (H_x) ile gösterilirse, Bronsted dengesi şöyle yazılabilir:



$$K_a = \frac{a_x \cdot a_{H^+}}{a_{H_x}} \quad (1.15)$$

$$K_a = \frac{[X]}{[H X]} \cdot \frac{\gamma_X}{\gamma_{H X}} \cdot a_{H^+}$$

$$\frac{\gamma_X}{\gamma_{H X}} \cdot a_{H^+} = h'_X \text{ dersek;}$$

$$K_a = \frac{[X]}{[H X]} \cdot h'_X$$

$$-\log K_a = -\log \frac{[X]}{[H X]} - \log h'_X$$

$H'_X = -\log h'_X$ denirse

$$pK_a = -\log \frac{[X]}{[H X]} + H'_X \text{ veya}$$

$$pK_a = H'_X + \log \frac{[H X]}{[X]} \quad (1.16)$$

Söz konusu olan zayıf asit için $H'_X = H_-$ yazarsak;

$$H_- = pK_a - \log \frac{[H X]}{[X]} \quad \text{tanımı yazılabilir.}^{(8)} \quad (1.17)$$

Buradaki (H'_X) in ($H X$) asidinin tabiatından bağımsız olması gerekir. Başka bir deyimle $\frac{\gamma_{H X}}{\gamma_X}$ oranının sabitliği HAMMET AKTİFLİK KATSAYISI SABİTLİĞİ POSTULATI olarak bilinir.

Hemen burada vurgulanmalıdır ki; Seyreltik çözeltilerde aktiflik katsayısı ($\gamma \longrightarrow 1$) olacağından, denklemlerde hemen anlaşılacağı gibi H_X fonksiyonlarının yerini (pH) alacaktır, ve bu denklemlerin yerini bilinen HENDERSON-HASSELBACH eşitliği alacaktır.

$$\text{Asitler için} \quad pK_a = pH + \log \frac{[H X]}{[X]} \quad (1.18)$$

(H_0) Skalasının düzenlenmesinde indikatör olarak zayıf bir baz olan primernitro anilin ve tersine olarak, (H_-) Skalası için de

bir zayıf asit kullanılmıştır. H_o Skalası düzenlenirken önce pK_a 'sı bilinen p-nitro anilin'in artan asitlikteki çözeltiler içindeki protonasyonu veya başka bir deyimle,

$$H_o = pK_a - \log \frac{[B H^+]}{[B]} \text{ eşitliğindeki } \frac{[B H^+]}{[B]} \text{ oranı tayin}$$

edilmiştir. Bu oran yüksek çıktığı zaman, daha az bazik bir indikatör (nitro anilin yapısında), bir önceki indikatörün yerini alır. Bu yeni indikatörün pK_a 'sı ise H_o değeri bir önceki indikatör ile tayin edilen çözelti içindeki $\frac{[B H^+]}{[B]}$ oranının ölçülmesiyle elde olunmaktadır.

Çizelge 1.1. (Primer Anilin İndikatörüne göre H_o Skalası)⁽²⁾

% (ağırlıkça)

H_2SO_4	H_o	% H_2SO_4	H_o	% H_2SO_4	H_o
0.049	3.03	10	- 0.31	60	- 4.46
0.0131	2.51	15	- 0.66	64	- 4.95
0.0590	1.99	20	- 1.01	68	- 5.50
0.248	1.43	25	- 1.37	72	- 6.10
0.612	1.06	30	- 1.72	76	- 6.71
2.26	0.48	35	- 2.06	80	- 7.34
5.10	0.09	40	- 2.41	84	- 7.97
8.3	- 0.23	45	- 2.85	88	- 8.61
9.1	- 0.27	50	- 3.38	92	- 9.29
		55	- 3.91	96	- 10.03

⁽⁸⁾
% 10 H_2SO_4 altındaki değerler Bascombe ve Bell tarafından verilmiştir, ve % 60 H_2SO_4 üzerindeki değerler ise Jorgenson ve Hartter'in buldukları değerlerdir.⁽⁹⁾ Aradaki değerler ise Paul ve Long'dan alınmıştır. Daha yakın zamanlarda ise H_o , süper asidik sahaya uzatılmıştır.⁽¹⁰⁾ (-15 altında) Kullanılan indikatörler ise aromatik-nitro-bileşikleridir. Çünkü uygun anilin-

ler mevcut değildir.

pH > 13 ötesindeki asitlik fonksiyonlarının kullanımı konusuna ilgi son yıllarda artmaya başlamıştır. Sulu KOH, (H_-)^(11,12) çözeltilerini (~ 19) değerine kadar hazırlıyabilir, ve indikatör olarak indollerini kullanır. Saf sulu çözeltilerdeki kuvvetli baz konsantrasyonunu artırmakla meydana getirilebilecek alkalik sahası oldukça sınırlandırılmıştır. (Örneğin 15M KOH için $H_- = 18.23$)⁽⁴⁾ Kuvvetli bir bazın sulu çözeltisinin bazikliğini artırmak için yaygın bir yol, belirli bir miktar kuvvetli baza değişen yüzdelerde DMSO ilavesidir. En son saptanan (H_-) Skalası Substitue fluorenleri indikatör olarak kullanmıştır.⁽¹³⁾ Hiç bir tek asitlik fonksiyonu, bileşiklerin belirlenmiş bir miktardan fazlasının protonasyon ve deprotonasyonunu izah edemez. Örneğin asidik bölgede, asitlik fonksiyonunun değeri seçilmiş indikatör serilerine bağlıdır. H_0 Skalası için nasıl primer NO_2 anilin kullanılmışsa, daha sonra değişik indikatörlerle, değişik asit fonksiyonları bulunmuştur. Örneğin, amidler özel bir asitlik fonksiyonunu (H_A) gerektirirler, çünkü bunlar oksijen üzerinde protone olurlar.⁽¹⁴⁾ Bu yeni Skalanın kullanılması, amidleri (H_0) Skalasına nazaran, daha zayıf baz olarak göstermiştir. (H_A) Skalasının kullanıldığı diğer bazı bileşikler; Piridin-N.oksit, α , β ansaturealdehit, keton, asit, fenil - substitue üre, sülfoksit, karbamat.⁽¹⁶⁾ Benzer şekilde Indoller için H_I Skalası,⁽¹⁷⁾ trialkil karbinoller için H_R ⁽¹⁸⁾ ve karbonyum iyonları içinde H_C Skalaları düzenlenmiştir.

(Yates)⁽¹⁹⁾ tarafından bütün bu asitlik fonksiyonları ile (H_x), Hammett (H_0) fonksiyonu arasında,

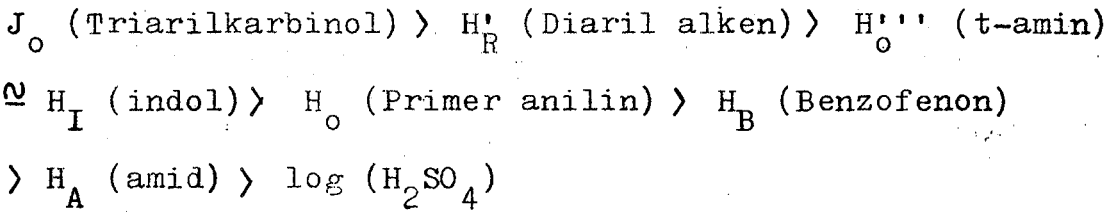
$$H_x = m H_0 \quad (1.19)$$

eşitliğinin geçerliliği öne sürmüştür. Örneğin (H_A) için ($H = 0.6 H_0$)⁽²⁰⁾ dır.

Bu şekildeki çeşitli asitlik ifadelerine gereksinme, farklı yapıdaki (Asit/Baz) çiftlerinin farklı Solvasyon ihtiyaçlarından doğmaktadır. pH Skalası üzerinde Solvasyon değişimleri olmamasına rağmen asidik bölgede $1M H_2SO_4$ ($H_0 = -0.4$) ile oleum'un ($H_0 = -13$) Solvasyon kabiliyetlerinde büyük farklılıklar vardır. Farklı katyonlar için, hidrotasyon miktarlarının değişimi, su ile, hidrojen bağı yapabilme yeteneklerinin farklılığından dolayıdır, ve bu farklılık asitlik fonksiyonlarındaki çeşitliliğin başlıca sebebidir.

Her ne kadar termodinamik anlamda (pK_a) değerlerinin ancak (pH) ın kullanılabildiği yerlerde kesinlikle saptanabileceği iddia edilmekteyse de, bilhassa (H_0) Skalasının %60 H_2SO_4 ötesinde bile, termodinamik anlamdaki değerleri verdiği ispat edilmiştir.

Bazı asitlik fonksiyonları, asitlikçe şöyle sıralanabilirler. (Parantez içinde, Kullanılan indikatörler gösterilmektedir.)⁽²⁾



Sulu çözeltilerdeki asitlik fonksiyonları üzerinde oldukça detaylı çalışılmasına rağmen susuz ve karışık çözeltiler için yararlı tekli bir fonksiyon mevcut değildir.

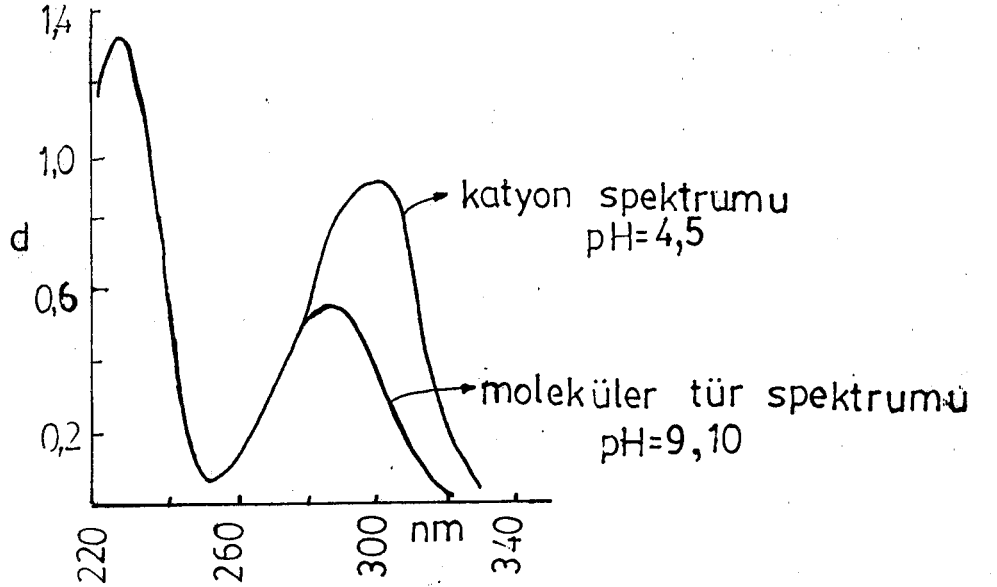
1.4. Kullanılan Yöntem:

Yöntem, sulu çözeltide, asitlik sabiti tayin edilecek olan maddenin moleküler türünün, iyonlaşmış türüne oranının direkt tayinine dayanır.

Asit için moleküler tür (HA), iyonik tür (A^-) iken, baz için sırasıyla (B) ve (BH^+) dir.

Bu amaç için, ilk olarak ölçülecek maddenin ortamda tamamen moleküler tür olarak bulunacağı bir çözelti içinde spektrumu kaydedilir. Bu spektrum iyonize türlerin spektrumu ile karşılaştırılır. Bu ikinci spektrum ise uygun başka bir çözelti içinde, yalnız iyonize türleri kapsayan bir spektrumdur. Bu karşılaştırma sonucu, analitik dalga boyu seçilir. Bu dalga boyunda iki türün absorbanans değerleri arasındaki fark en büyüktür.

(1)
Bir örnek olmak üzere 2- aminopiridin için aşağıdaki spektrumları karşılaştıralım:



Şekil. 2 - aminopiridin için analitik dalga boyu

Analitik dalga boyunu kullanarak (310 nm) bu iki uç pH arasındaki ara değerlerde, yani, iki türünde gözlenebildiği ara değerlerde, $\frac{\text{İYONİZE TÜR}}{\text{MOLEKÜLER TÜR}}$ oranı hesabedilebilir. Çünkü, iki komponent karışımli serilerde, iki türün oranı yalnız pH'a bağlıdır.⁽¹⁾

Lambert-Beer kanununun her iki türede uyduğu varsayılırsa;

$$d = d_I + d_m \text{ yazılabilir.} \quad (1.20)$$

d = Analitik dalga boyunda gözlenen absorbans

d_I = İyonize türlerin absorbansı

d_m = Moleküler türlerin absorbansı

Absorbans ise, konsantrasyona Lambert-Beer eşitliğiyle bağlıdır:

$$d = \epsilon \cdot t \cdot C \quad (1.21)$$

c = Molarite

d = Absorbans

ϵ = Molar absorbans katsayısı

t = Kullanılan küvetin optik yol uzunluğu

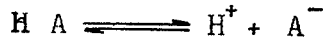
Karışımında iyonlaşan kısım (F_I) olursa, iyonize türlerin konsantrasyonu ($F_I C$) olur. O halde bu türün gözlenen absorbansa olan katkısı, $d_I = \epsilon_I F_I C t$ olmalıdır. Benzer şekilde, $d_m = \epsilon_m F_m C t$ yazılabilir.

ϵ_I ve ϵ_m , sırasıyla saf iyonize ve moleküler türlerin molar absorbans katsayılarıdır. Sonuç olarak;

$$d = \epsilon_I F_I C t + \epsilon_m F_m C t = \epsilon t C \text{ veya}$$

$$\epsilon = \epsilon_I F_I + \epsilon_m F_m \text{ yazılabilir.} \quad (1.22)$$

Tayin edilen madde asit ise,



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

$$F_I = \frac{[A^-]}{[A^-] + [H A]}$$

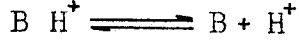
$$F_m = \frac{[H A]}{[A^-] + [H A]}$$

eşitliklerinde $[A^-]$ yerine konarak

$$F_I = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \text{ ve } F_m = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \text{ bulunur.} \quad (1.23)$$

$$(1.24)$$

madde baz ise;



$$[B H^+] = \frac{1}{K_a} \cdot [B] [H^+]$$

$$F_I = \frac{[B H^+]}{[B H^+] + [B]}$$

$$F_m = \frac{[B]}{[B H^+] + [B]}$$

eşitliklerinde $[B H^+]$ yerine konarak

$$F_I = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (1.25)$$

$$F_m = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad \text{bulunur.} \quad (1.26)$$

Asitler için,

$$\epsilon = \epsilon_I F_I + \epsilon_m F_m$$

$$\epsilon = \epsilon_I \frac{K_a}{[H^+] + K_a} + \epsilon_m \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

$$K_a (\epsilon - \epsilon_I) = H^+ (\epsilon_m - \epsilon)$$

ve her iki tarafın logaritması alınarak;

$$pK_a = pH + \log \frac{\epsilon - \epsilon_I}{\epsilon_m - \epsilon} \quad (\epsilon_I < \epsilon_m) \quad (1.27)$$

$$pK_a = pH + \log \frac{\epsilon_I - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_m} \quad (\epsilon_I > \epsilon_m) \quad (1.28)$$

Aynı şekilde bazlar içinde şu eşitlikler yazılabilir:

$$pK_a = pH + \log \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_I - \epsilon} \quad (\epsilon_I > \epsilon_m) \quad (1.29)$$

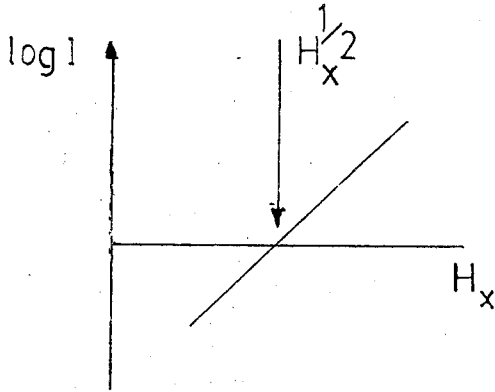
$$pK_a = pH + \log \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_I} \quad (\epsilon_I < \epsilon_m) \quad (1.30)$$

Çalışılan maddeye ve maddenin çalışılması gerekli skala'ya göre (pH) ifadesinin yerini (H_0) veya diğer başka uygun bir asitlik ifadesi alabilir.

1.5. pK_a ve YARI PROTONASYON

Sonuç olarak (pH), (H_0) ve benzeri asitlik fonksiyonları (H_x) olarak gösterilirse, (H_x)'e karşı çizilen iyonlaşma oranı logaritması ($\log I$) bir doğru verecektir. Doğrunun eğimi (0.85-1.15) arasında ise ve pK_a 'sı bulunacak madde zayıf bir bazsa bu baz Hammett bazı olarak adlandırılır.^(4,21)

$\log I = 0$ olduğunda bu doğrunun absisi kestiği nokta yarı protonlanma değerini verir. ($H_x^{1/2}$)

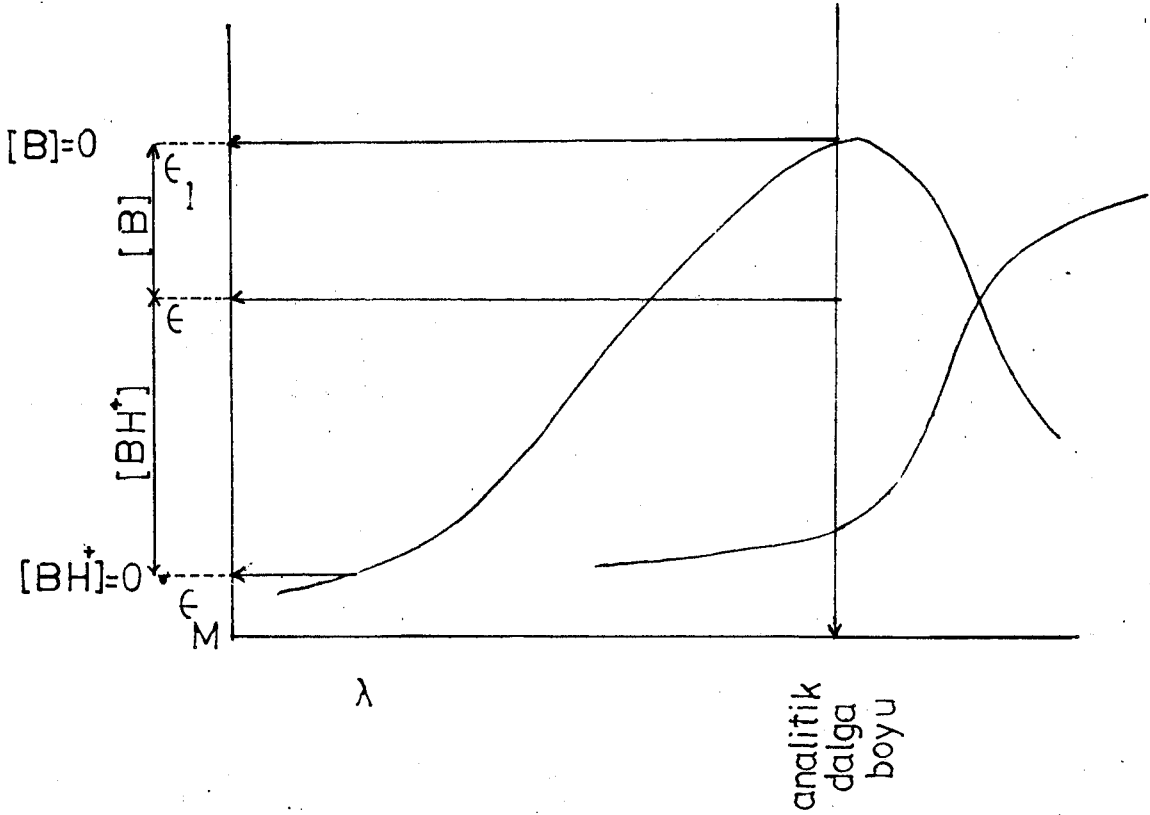


O halde genel olarak pK_a , $pK_a = m H_x^{1/2}$ eşitliğiyle tanımlanabilir.^(22,23) Örneğin bir baz için,

$$pK_a = pH + \log \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_I - \epsilon} \quad \text{eşitliğinde } (\epsilon_I - (\epsilon - [B]) =$$

moleküler tür konsantrasyonu, $(\epsilon - \epsilon_m = [B H^+])$ = iyonik tür konsantrasyonu olarak tanımlanmıştır. (Bak. Şek.1.2.)

Dalga boyuna karşılık, maddenin yaptığı absorbands değeri değilde, molar absorbands kat sayıları okunursa; Herhangi bir analitik dalga boyunda aşağıdaki gibi 2 uç spektrum ele geçer:



Şek 1.2. Analitik dalga boyunda iyonik ve moleküler tür oranları

$$\log I = \log \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_I - \epsilon} = 0 \text{ olduğunda } \epsilon - \epsilon_m = \epsilon_I - \epsilon \text{ olma-}$$

lıdır. (İyonik tür konsantrasyonu, moleküler tür konsantrasyonu kadar olmalıdır.) O halde toplam baz konsantrasyonunun yarısı protone olmuştur. (YARI PROTONASYON)

Yukarıdaki yaklaşımın genellikle $K_a = \sqrt{K_w}$ için iyi sonuçlar verdiğini de belirtmek gerekir, pK_a değerleri (7 ± 2.5) arasında hassas kabul edilmelidirler.

pH sahası içindeki çalışmalar, termodinamik anlamdaki sonuçları vermesine rağmen, pH sahası dışında durum biraz daha karışıktır. Termodinamik bir (K_a) elde etmek için, kullanılan asitlik fonksiyonunun, bileşiğe uygulanabilir olması gerekmektedir. Hammett bazı olarak davranan maddeler için yarı nötralizasyondaki H_0 değerinin ($H_0 = 1/2$), termodinamik pK_a 'yı verdiği kabul edilmektedir.

Ayrıca, farklı asitlik fonksiyonları ile takibedilen

asitlik değerlerinin yarattığı sakıncaları göstermek için şu örneği verebiliriz:

N-açiltiyöre %35-60 H_2SO_4 ile önce (S) üzerinde ve sonra amid (O) ni üzerinde % 65-96 Asit ile protone olmuştur. ⁽²⁾ Şayet bu olay H_0 veya başka tekli bir asitlik fonksiyonunca açıklanabilse, (S) ün amid (O) ninden daha bazik olduğu gösterilebilecekti. Halbuki ilk protonasyon (H_0'''') ve ikinci protonasyon (H_A) ile takibedilir ve her iki grubun pK_a değerleri hemen hemen aynı bulunur. Bu, (H_A) nın asit konsantrasyonuyla, (H_0'''')'e oranla çok daha yavaş artmasından kaynaklanır.

Benzoiltiyöre için sonuçlar aşağıdaki gibidir. ⁽²⁾

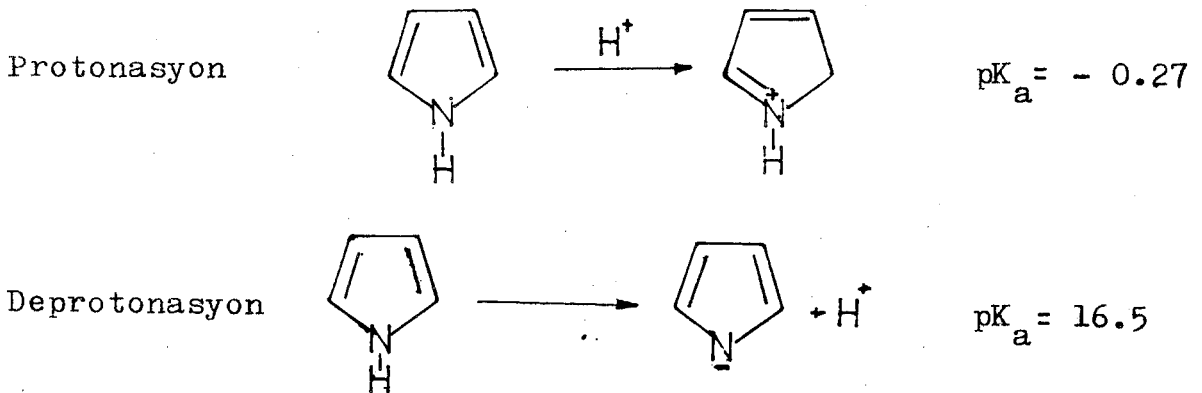
(Bu tabloda ayrıca $H_0^{1/2}$ 'e karşılık gelen değerlerde verilidir.)

	<u>Mono katyon</u>	<u>Dikatyon</u>
% H_2SO_4 (Yarı protonasyon için)..	50.0	80.7
$H_0^{1/2}$	3.38	7.34
pK_a	4.55 (H_0'''')	4.68 (H_A)

Tablodan görüleceği üzere, protonasyonları için farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 'e gerek olduğu halde, Oksijen ve kükürt atomları yaklaşık aynı derecede bazik bulunmuşlardır.

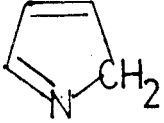
1.6. Heteroatomlu Siklik Moleküllerde Asitlik :

Pirol için literatürde iki pK_a değeri verilmiştir : ⁽²⁴⁾



Deprotonasyon için bulunmuş olan $pK_a = 16.5$ değeri, Pirel'ün metanolden daha az zayıf asit olduğunu gösterir, (Metanol için $pK_a = 15.5$)

Pirel'ün deprotonasyon mekanizması, molekül yapısından anlaşılabilmesine rağmen, protonasyon mekanizması daha karışıktır ve aşağıda bazı mekanizmalar önerilmektedir ;

1)  (Pirolenin) molekülünün çok az bir kıs-

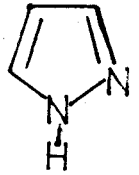
mının nötral yapı ile (Pirel) dengede bulunduğu öngörülmektedir.

2) Pirel üzerine (H^+), (2) pozisyonundan yaklaşır ve yük, sonradan azot üzerine aktarılır.

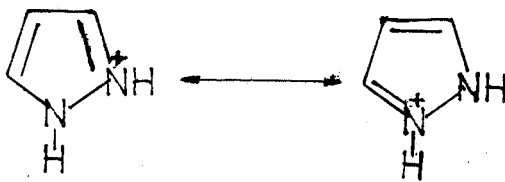
3) Azot üzerindeki bir protonasyondan sonra molekül düzenlenir.

Pirazol için ise protonasyon $pK_a = 2.47$

Deprotonasyon $pK_a = 14.0$



Pirazolün katyon ve anyon rezonansları aşağıdaki şekilde gösterilebilir ;



Katyon rezonansı



Anyon rezonansı

Aşağıdaki verilere göre pirazol, pirolden daha kuvvetli, piridin'den ise daha zayıf bir bazdır.

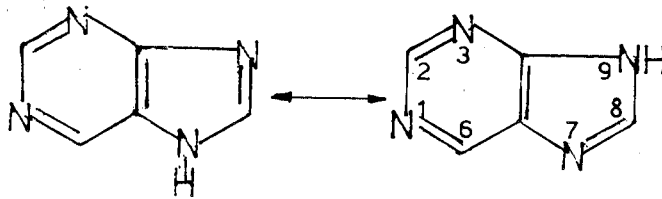
	<u>Pirol</u>	<u>Pirazol</u>	<u>Piridin</u>	(24)
Proton verme :	16.5	14	-	
Proton alma :	- 0.27	2.47	5.23	

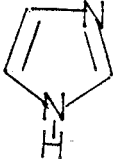
Ayrıca asitlik ve bazlıkça pirol, pirazol'den daha zayıftır. Pirol'e 1 den 3'e kadar (= N -) ilavesi asidik özellikte düzenli bir artış sağlar. Tetrazol, karboksilik asit kadar asidiktir.

1.7. Kondense Halkalı Moleküllerde Katyonik ve Anyonik Merkezler

Bu tür moleküllerde (+) ve (-) merkez saptanması konusunda referans molekül olarak (Purin)'i alalım;

Purin iki izomer halinde bulunur: (24)



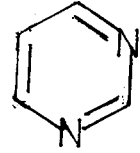
Purinin,  (imidazol) üzerinde protone olamayacağı gös-

terilmiştir. Bu iddia, 6 ve 8 trifluorometil türevlerinin karşılaştırılmasıyla ispat edilmiştir.⁽²⁵⁾ Trifluorometil grubu, baz zayıflatıcı bir gruptur. Purin ve bu iki türevi için bulunan pK_a değerleri aşağıdadır:

	H^+ verme	H^+ alma ⁽²⁴⁾
Purin	8.93	2.39
6 - Trifluorometil - Purin	7.35	<0
8 - Trifluorometil - Purin	5.12	1.0

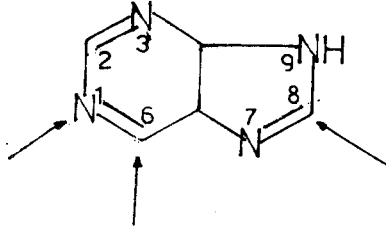
Bazlık kuvveti, 6 substituenti ile diğerine oranla çok daha

fazla bastırılmıştır. O halde bazik merkez



(Piri-

midin) üzerinde olmalıdır. Sonradan bu bazik merkezin kesin yeri 2 ve 6 metiltiyopürin türevleri ile saptanmış ve 1 nolu azot olduğu gösterilmiştir.



Anyonik merkez ise imidazol halkasıdır ve bu halkadan protonun ayrılmasıyla geride kalan (-) yük, (7) ve (9) numaralı azot atomları arasında paylaşılmaktadır.

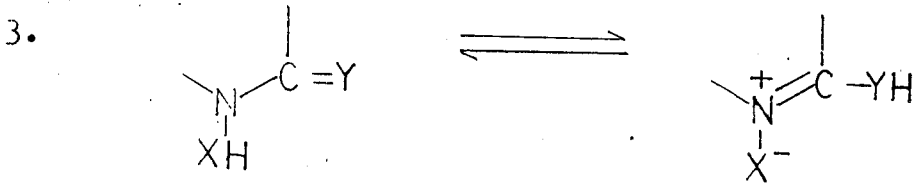
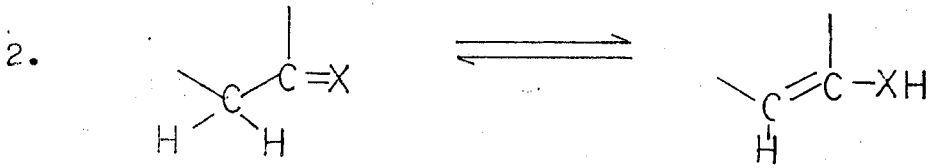
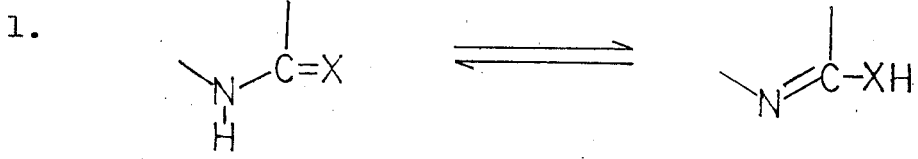
	H^+ verme	H^+ alma ⁽²⁴⁾
Purin	8.93	2.39
imidazol	14.20	6.95
pirimidin	-	1.30

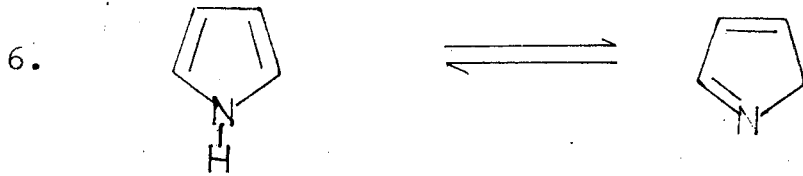
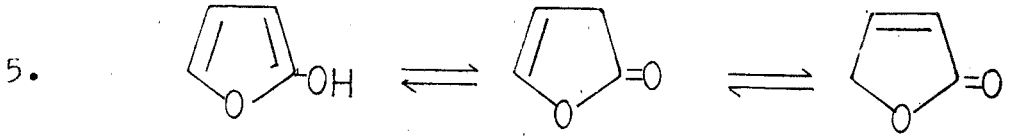
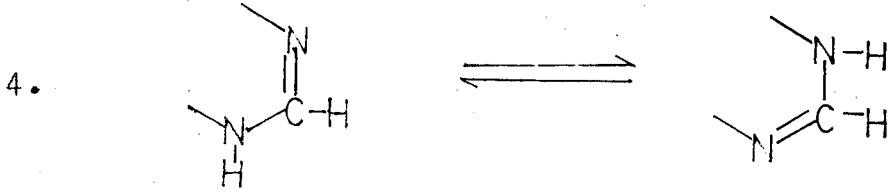
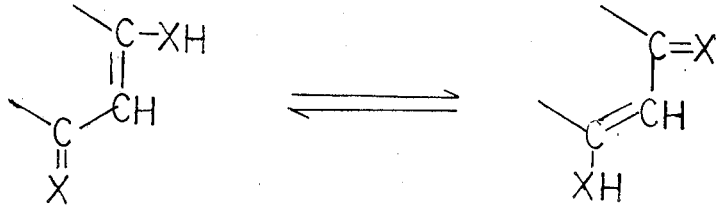
1.8. Prototropik Tatomerizm

Heterosiklik moleküllerin önemli özelliklerinden biri, molekülün herhangi bir atomundan ayrılan hidrojenin (proton), molekülün başka bir atomuna gitmesidir. Bu olaya prototropik tatomerizm denir.⁽³⁾

Bir reaksiyon sonucu oluşacak olan ürünün tatomerik dengesini önceden değerlendirmek, reaksiyon şartları ve mekanizmasının saptanması bakımından önemlidir.

Aşağıda en çok rastlanan tatomerik dengeler gösterilmiştir.⁽²⁶⁾

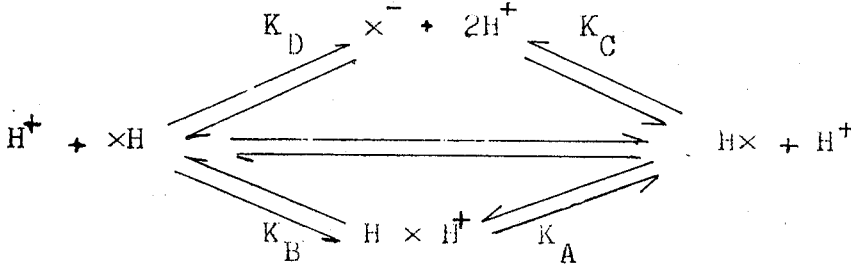




Asitlik ölçümleri, tatomerizm incelemesinde kullanılan en uygun metottur.⁽²⁷⁾

Metot, bir tatomerik maddenin, konjuge asidinin ($\text{H}\times\text{H}^+$) K_1 ve K_2 gibi iki ampirik dissosiyasyon sabiti olması esasına dayanır. İki tatomerik yapı arasındaki dönüşüm, gizli katyonik ve anyonik "ara ürünler" aracılığıyla olmaktadır.

$\text{H}\times$ ve $\times\text{H}$ iki tatomer olmak üzere aşağıdaki dengeler yazılabilir.



$$K_1 = K_A + K_B$$

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D}$$

$$K_T = \frac{K_A}{K_B} = \frac{K_C}{K_D}, \quad K_T: \text{Tatomer sabiti.}$$

K_1 ve K_2 , herbir tatomerik formun gerçek disosiyasyon sabitleri olan K_A , K_B , K_C ve K_D ' nin toplamıdır.

Bu mekanizma, asiklik moleküller için detaylıca saptanmış olmasına rağmen, heteroaromatik sistemler için daha az araştırılmıştır.

Hareketli protonun bağlanabildiği her iki atom heteroatomsa, dönüşüm hızı en fazladır, bu iki atomdan biri (C) ise daha yavaş; fakat her iki atomda (C) ise genellikle çok yavaştır ve katalizör gerekir.

Bir hidrojen atomunun, bir alkil grubuyla yer değiştirmesi ($-CH_3$ gibi), iyonlaşma sabiti üzerine genellikle çok az bir etki yapar veya hiç yapmaz. Bu yüzden :

$$K(H \times Me^+) = K_B$$

$$K_{(Me \times H^+)} = K_A$$

$$K_T = \frac{K_{(H \times Me^+)}}{K_1} - 1 = \frac{K_1}{K_{(Me \times H^+)} - K_1}$$

K_T , teorik olarak (K_1) den ve alkilenmiş türevlerin herhangi birinin iyonlaşma sabitinden hesaplanabilir. Pratikte bu hesaplama, alkilenmiş türevler ile (K_1) değerleri arasında belirgin bir fark olduğunda yapılabilir. Sonraları Mason aşağıdaki eşitliğin daha uygun olduğunu kanıtlamıştır.⁽²⁸⁾

$$K_T = \frac{K_{(Me \times H^+)}}{K_{(H \times Me^+)}}$$

Bu durumda, $K_{(Me \times H^+)} = K_A$ almakla yapılan hata kısmen önlenmiş olur.

II. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi:

(Elektronik Spektroskopi)

Görünür bölge ve ultraviyole (= UV = Mor ötesi) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve ikisi birden Elektronik Spektroskopi olarak adlandırılır. Elektronik spektrum 200 - 800 nm aralığını kapsar; 200 - 400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400 - 800 nm aralığı görünür bölgedir. Bir bileşik görünür bölgede absorpsiyon yaparsa renklidir ve absorbladığı rengin tamamlayıcı renginde görünür. Örneğin viyoledde absorpsiyon yapan bir bileşik yeşildir.

Ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometrelerinde cam veya kuvars prizma bulunur; Kullanırken ışığın herhangi bir frekanslı görünür veya UV bölgesi seçilir ve numuneden geçtikten sonraki absorpsiyonu okunur. Kullandığımız cihazda frekans düzgün olarak otomatik değişmekte ve bir kaydedici, dalga boyuna karşı absorpsiyonu kaydetmektedir. Numuneler, çözelti halinde 1 cm kalınlığında kuvars hücreye konarak spektrumu alınır. Uzak UV bölgesi (100 - 200 nm aralığı) hava oksijeni ve azotunun bu bölgede absorpsiyonu nedeniyle özel vakum cihazları gerektirdiğinden organik kimyada pek kullanılmaz

Organik Maddelerin Absorpsiyonu⁽²⁹⁾:

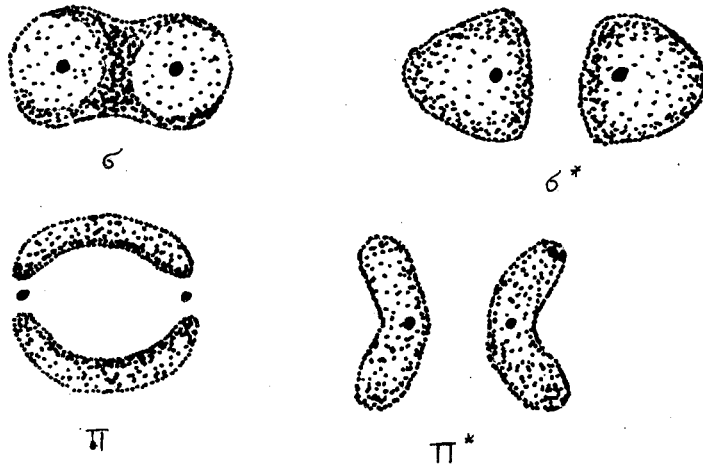
Işın enerjisini veya elektromagnetik enerjiyi absorbla-

yan bir organik maddenin en dış tabaka elektronları daha yüksek enerji seviyelerine çıkarlar. Bir organik maddenin en dış tabakasındaki elektronlar başlıca 3 halde bulunurlar:

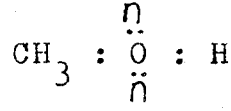
- 1) Tek bağ elektronları halinde
- 2) Çifte bağ elektronları halinde
- 3) Ortaklanmamış elektronlar halinde

Tek bağlara bilindiği gibi sigma (σ) bağları, bu bağları meydana getiren elektronlara da σ elektronları denir.

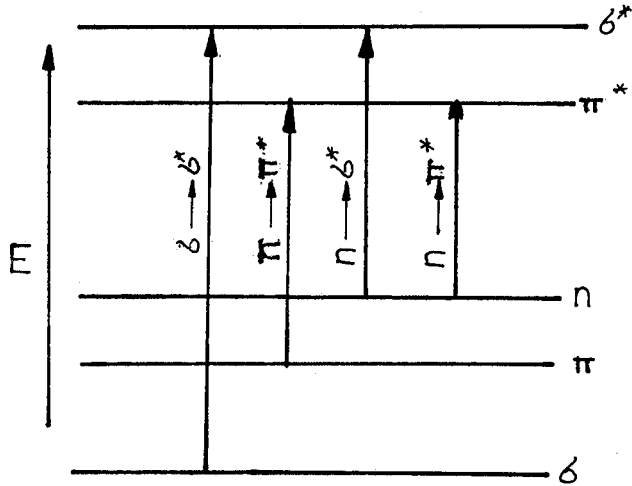
Molekül orbital teorisine göre iki atom arasında bağ elektronları tarafından işgal edilen lokalize olmamış elektron bulutuna veya kesişmiş iki atom orbitaline molekül orbitali adı verilir. Gene bu teoriye göre atom orbitallerinin bindirmeleriyle bir değil, iki molekül orbitali meydana gelir. Bunlardan birincisi, içindeki elektronların bağ yaptığı molekül bağ orbitali veya sigma molekül orbitali, ikincisi içindeki elektronların bağa karşı oldukları molekül orbitali. Böyle bir orbitale genellikle anti-bağ orbitali denir, ve σ yıldızla (σ^*) gösterilir.



Şek.2.1.Bağ ve anti-bağ orbitalleri



Molekül orbital teorisine göre bunların antimolekül orbitalleri yoktur, ve ışın enerjisini absorbladıkları zaman σ^* veya π^* orbitallerine geçiş yaparlar.



Şek.2.2 Moleküler Orbital Enerji Seviyeleri

Organik maddelerde her elektronik enerji absorpsiyonuna bir çok titreşim absorpsiyonu eklendiğinden, Spektrum pikleri keskin çizgiler halinde değil, yayvan absorpsiyon bantları halinde gözetlenir.

$\sigma - \sigma^*$ geçişleri: Bu tür geçişler, en çok **enerjiye ihtiyaç** gösteren geçişlerdir. Bunların meydana gelebilmesi için uzak ultraviyole ışınlarına (125 - 200 nm) gerek vardır.

C - H bağındaki bir elektronu uyarıp σ^* seviyesine çıkarmak için dalga boyu 125 nm olan bir ışına gerek duyulduğu halde, C - C bağındaki bir elektronu σ^* 'a çıkarmak için dalga

boyu 135 nm olan bir ışına ihtiyaç vardır. Diğer bir deyimle spektrumları alındığında metan 125 nm'de bir, etan ise 125nm ve 135 nm olmak üzere iki pik meydana getirirler. Böyle tek bağlı moleküllerin spektrumlarını almak, ancak vakum tesisatlı ultraviyole spektrofotometresiyle mümkün olur. Çünkü, bu kadar kısa dalga boylu ışınlar havadaki moleküller tarafından da absorbe edilirler.

$\pi-\pi^*$ geçişleri: En çok rastlanan geçişlerden birisidir. Bunlar dalga boyları 200 - 700 nm arasında olan ışınlarla gerçekleştirilirler. Bundan dolayı böyle geçişlerdeki absorpsiyon pikleri, diğer bir deyimle böyle geçişlere elverişli olan maddelerin spektrumları daha kolaylıkla alınır.

Çiz.2.1. Çeşitli Kromoforların Absorpsiyonları

<u>Madde</u>	<u>Çözücü</u>	<u>$\lambda(\max)$</u>	<u>$\epsilon(\max)$</u>	<u>Elektronik geçiş</u>
CH_3COOH	etanol	204	41	n — π^*
CH_3CONH_2	su	214	60	n — π^*
CH_3NO_2	İsooktan	280	22	n — π^*
CH_3COCH_3	n.heksan	186 280	1000 16	n — σ^* n — π^*
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	n.heptan	177	13000	n — π^*

Bu tip absorpsiyonların karakteristik olan diğer yönleri de çözücüye bağlı olmaları ve çözücünün polarlığının artmasıyla absorpsiyon pikinin genellikle daha uzun dalga boylarına doğru kaymasıdır. Buna, Batokramik kayma (= Kırmızıya kayma denir. Bu kayma oldukça küçüktür. (5 nm)

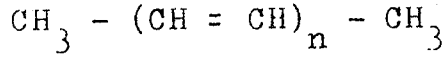
CH_3Br	204	200
CH_3Cl	173	200
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	229	140
CH_3I	258	365
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	193	1500

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Saptanmaları oldukça kolaydır. Çünkü, daha çok görünür alana düşerler. (200-700nm) Bu geçişlerdeki molar absorblama katsayıları da çok büyük (10 000 gibi) olduğundan ayrıca kolaylık sağlarlar. Böyle geçişleri meydana getiren maddelerde, (n) elektronlarından başka π elektronlarının da bulunması gerekir. Bu geçişlere de çözücü etkisi vardır. (Maviye kayma) Bu kayma bazen 30nm'yi bulur. Bu kaymanın nedeni polar çözücülerde bulunan (- OH) gruplarının, çözücünün ortaklanmamış elektron çiftleriyle hidrojen bağları vermesinden ileri gelir. Böylece ortaklanmamış elektron çiftleri hidrojen bağlarıyla daha sağlamlaşmış hale gelirler. Diğer bir deyimle (n) orbitalinin enerjisi bir hidrojen bağı kadar düşer. Bir $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde (n)'in elektronlarından birisi temel halde kalır. Diğeri uyarılmış hale geçer. Temel halde kalan elektron hidrojen bağı vermediğinden, çözücüyle arasında bir etkileşme olmaz. Bundan dolayı absorpsiyon piki kayması sadece bir hidrojen bağı enerjisi kadar olur.

Konjugasyon ve absorpsiyon: Çifte bağı konjuge durumda olan ikinci çifte bağı absorpsiyon pikini büyük ölçüde uzun dalga boylu tarafa kaydırır ve aynı zamanda molar absorpsiyon kat-

sayısını yaklaşık iki katına çıkarır.

Konjugasyonun absorpsiyon piklerine etkisi:



n: 2 3 6 9

λ_{max} , nm: 227 263 352 413

Bunun nedeni, Çifte bağ elektronlarının konjuge duruma gelen ikinci elektron çiftiyle daha da delokalize olmalarıdır. Çifte bağlar arttıkça absorpsiyon pikleri uzun dalga boylu tarafa doğru kayar ve nihayet görünür bölgeye gelir. Görünür bölgedeki bir absorpsiyon da renkliliğe sebep olur. Olefin, aldehit, keton, ve karboksil çifte bağları hep aynı özelliği gösterirler.

Aromatik Maddelerin Absorblamaları, Kromofor ve Okso-kromlar:


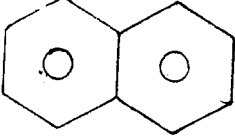
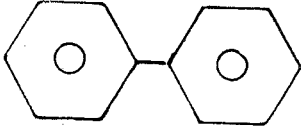
Aromatik maddeler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle çeşitli absorpsiyon pikleri verirler. Örneğin benzen, 184, 204 ve 256 nm de şiddetleri sırasıyla azalan (60 000, 7900, 200) üç absorpsiyon piki verir. Pik, bir elektronun temel durumdaki bir orbitalden daha yükseğine çıkmasıyla oluştuğundan, bu geçişe ait enerji, orbitallerin durumuna bağlı olup molekülün geri kalan kısmıyla pek ilgili değildir. Örneğin (C = C) gibi basit bir fonksiyonel grup, daima aynı bölgede absorpsiyon

yapar (Kromofor). Organik bileşiklerde renk için esas olan kromofor gruplardan başka rengin oluşmasında ve belirmesinde yardımcı rolü olan gruplar da vardır. Bu gruplara OKSOKROM denir. Kromofor ve oksokrom gruplar esasında π ve n elektronları sistemleridir. Oksokrom gruplar üzerinde hiç değilse bir çift (n) elektronu bulunur. Bu elektronlarla halkada bulunan π elektronları arasında bir takım etkileşmeler olur ve dolayısıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi daha düşük enerjilerde (Daha uzun dalga boylarında) meydana gelir. Substituent üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri arttıkça, absorpsiyon piki uzun dalga boyuna doğru kayar. Buna fenol, fenolat iyonu, anilin-anilinyum iyonu örnek verilebilir.

C_6H_5OH	$\lambda_{max} = 211$
$C_6H_5O^-$	$\lambda_{max} = 235$
$C_6H_5NH_3^+$	$\lambda_{max} = 203$
$C_6H_5NH_2$	$\lambda_{max} = 230$

Çiz. 2.3. Bazı Kromofor gruplar ve absorpsiyon maksimumları

<u>Bileşik</u>	<u>Kromofor</u>	<u>$\lambda_{(max)}$</u>	<u>ϵ_{max}</u>	<u>Çözücü</u>
Okten-3	C = C	185	8000	Hekzan
		230	2	
Aseton	C = O	188	900	Hekzan
		279	15	
Diazoetil asetat	N = N	252	8000	Etanol
		371	14	

Butadien	$C = C - C = C$	217	20.900	Hekzan
Kroton aldehit	$C = C - C = O$	317 321	16 000 20	Etanol
Dimetilglioksim	$N = C - C = N$	226	17 000	Etanol
Benzen		184	47 000	Etanol
		204	7 400	
		254	204	
Naftalin		220	110 000	Etanol
		275	5 600	
		314	320	
Difenil		252	18 000	Kloroform

Çiz.2.4. Bazı mono substitue benzenlerin absorpsiyon maksimumları. (Oksokromların benzen kromoforu üzerine etkisi) (Çözücü : Su)

C_6H_5x , Bileşik	x, oksokrom	Primer Band		Sekonder Band	
		λ (max)	ϵ (max)	λ (max)	ϵ (max)
Benzen	-	204	7400	256	204
Toluen	- CH_3	207	7000	261	225
İyodobenzen	- I	207	7000	257	700
Klorobenzen	- Cl	210	7400	264	190
Bromobenzen	- Br	210	7900	261	192
Fenol	- OH	211	6200	270	1450

Anisol	- OCH ₃	217	6400	269	1480
Benzensülfonamid	- SO ₂ NH ₂	218	9700	265	740
Benzonitril	- CN	224	13000	271	1000
Benzoik Asit	- COOH	230	11600	273	970
Anilin	- NH ₂	230	8600	280	1430
Asetanilid	- NHCOCH ₃	238	10500	-	-
Asetofenon	- COCH ₃	250	9800	-	-
Asetaldehit	- CHO	250	11400	-	-
Nitro benzen	- NO ₂	269	7800	-	-

III DENEMLER

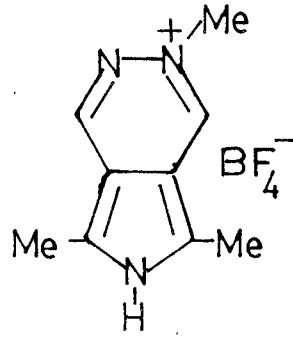
Bu araştırmada, görünür ve UV bölgedeki ölçümler için Varian Super Scan 3 Visible-UV Spektrofotometresi kullanılmış ve asitlik sabiti hesaplamaları Interdata 7/16 Bilgi İşlem sistemiyle ve "Basic" dilinde yapılmıştır.

pK_a değeri ölçülecek madde, uygun bir çözücüde çözüle- rek önce 10⁻³ Molarlık bir "stok" çözeltisi hazırlanır ve bu stok çözelti, yüzdeleri değişik asit veya farklı pH tamponla- rı ile (1:10) oranında seyreltilerek, bu seyreltilmiş çözelti- lerin absorbans değeri 1 cm. lik kuvvetler içinde 25^oC da ölçülür. Kullanılan asit yüzdeleri, Mohr-Wesphal terazisi ile ve ayarlı NaOH ile titre edilerek hesaplanmış, tampon çözelti-

lerin pH değerleri ise Orion 7 0 1 A pH-metre'si ile ölçülmüştür. Kullanılan çift ışınlı spektrofotometrede çözücü etkisini ortadan kaldırmak için referans olarak aynı çözücü kullanılır.

Seyreltilmiş stok çözelti içindeki son asit yüzdesi veya pH değeri ise ayrıca hesabedilmiştir. (1.4) de açıklandığı üzere seçilen analitik dalga boyunda H_0 veya pH değerlerine karşı molar absorbans katsayıları bir grafiğe geçirilir. Elde edilen "S" eğrisinin uçlarının extrapolasyonundan ϵ_I ve ϵ_m değerleri (Saf iyonize ve moleküler türlerin molar absorbans katsayıları) hesabedilir, (1.27), (1.28), (1.29), (1.30) eşitliklerinden uygun olanı seçilir ve (1.5) deki "yarı protonasyon" yöntemi kullanılarak asitlik sabiti hesaplanır. Aşağıda bir örnek olmak üzere 6H-2, 5, 7 Trimetil pirolo [3,4-d] piridazinium tuzunun pH bölgesi içindeki "deprotonasyon" u için asitlik sabiti hesaplamaları verilmiştir:

Ayrıca I, II, III ve IV numaralı maddelerin pK_a hesaplamaları için esas alınan ve çizelge (4.1), (4.2), (4.3) de gösterilen analitik dalga boylarını saptamak amacıyla çizdirilen UV spektrumları ve Computer sonuçlarında ilişiktir.



Çiz. 3.1. I. nolu maddenin pK_a hesaplamaları

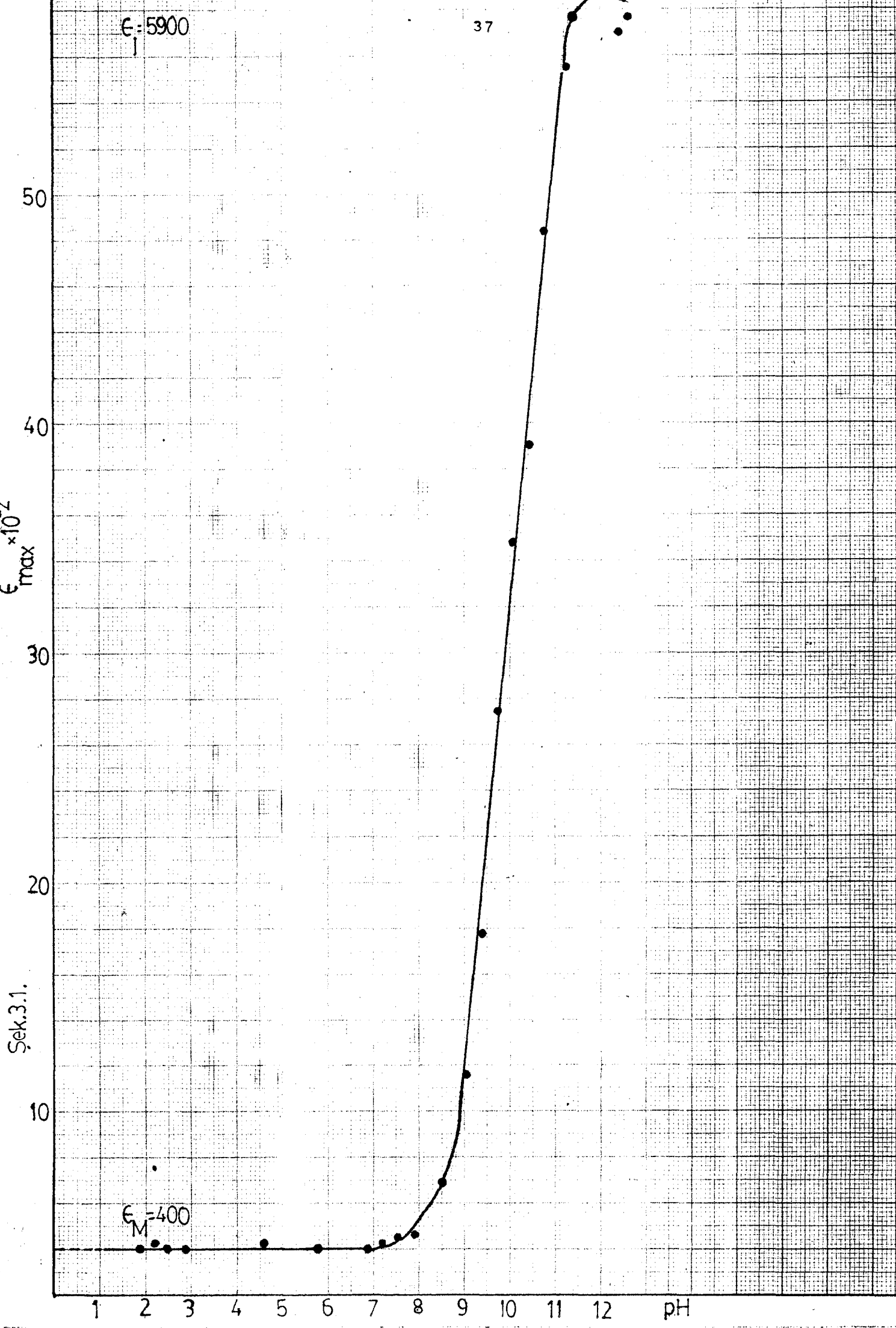
(DEPROTONASYON) $c = 1.108 \times 10^{-4}$, Analitik dalga boyu = 327.1 nm

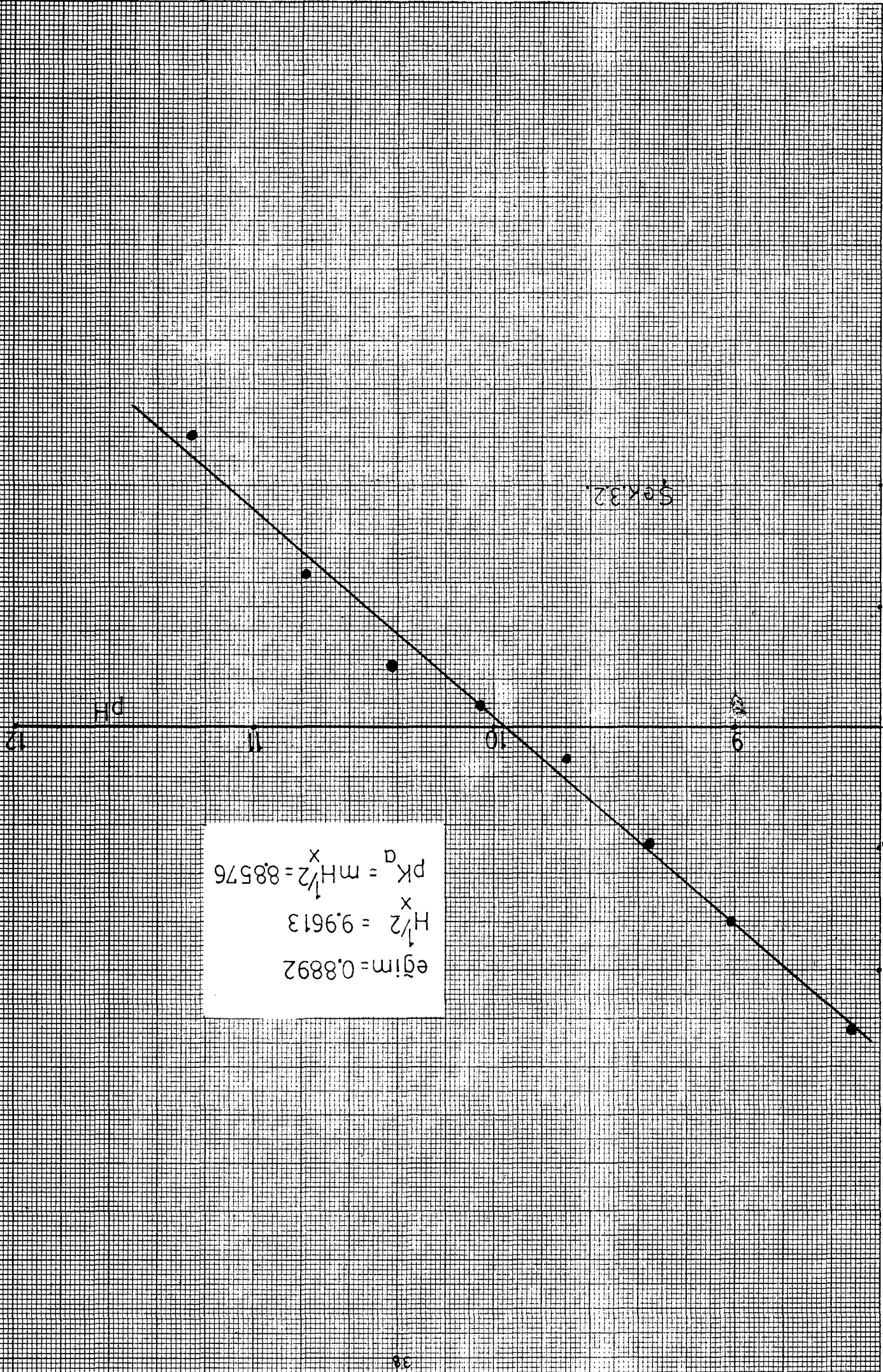
pH	$A_{327.1}$	$\epsilon_{327.1} \times 10^{-4}$	$(\epsilon_1 - \epsilon) \times 10^{-2}$	$(\epsilon - \epsilon_m) \times 10^{-2}$	$\log I$
1.91	0.044	0.040			
2.23	0.048	0.043			
2.46	0.045	0.041			
2.84	0.044	0.040			
4.53	0.046	0.042			
6.86	0.045	0.041			
7.18	0.047	0.042			
7.50	0.050	0.045			
7.89	0.051	0.046	54.40	0.60	1.957
8.51	0.076	0.069	52.10	2.90	1.254
9.01	0.128	0.116	47.40	7.60	0.795
9.35	0.197	0.178	41.20	13.80	0.475
9.69	0.305	0.275	31.50	23.50	0.127
10.05	0.388	0.350	24.00	31.00	-0.111
10.42	0.435	0.393	19.70	35.30	-0.253
10.78	0.538	0.486	10.40	44.60	-0.633
11.25	0.618	0.558	3.20	51.80	-1.209
11.40	0.642	0.579			
11.79	0.652	0.588			
12.12	0.655	0.591			
12.41	0.634	0.572			
12.52	0.642	0.579			

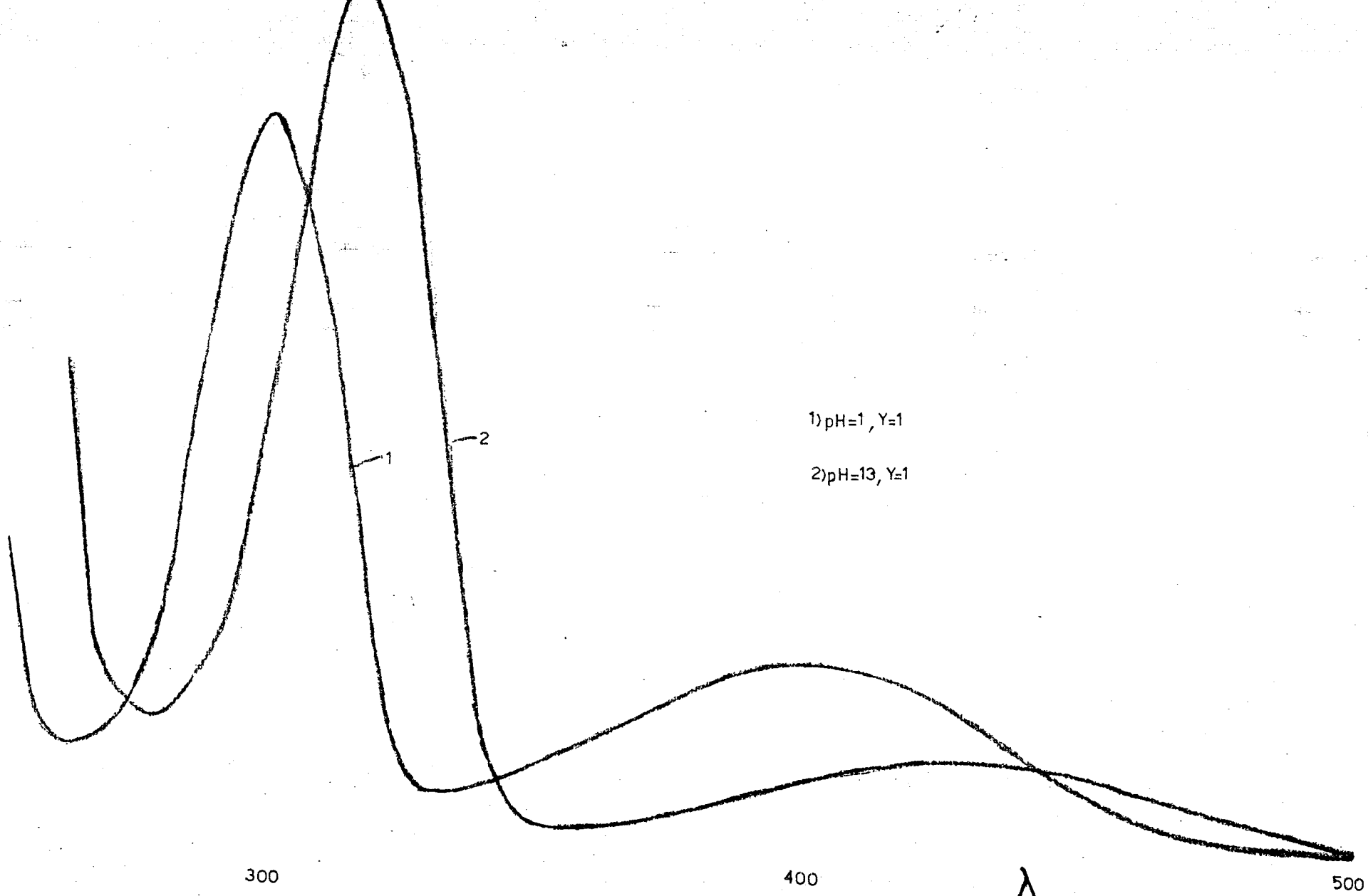
$$\epsilon_m = 400$$

$$\epsilon_I = 5900$$

$$\epsilon_I > \epsilon_m ; pK_a = pH + \log \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_m}$$







1) pH=1, Y=1

2) pH=13, Y=1

300

400

λ

500

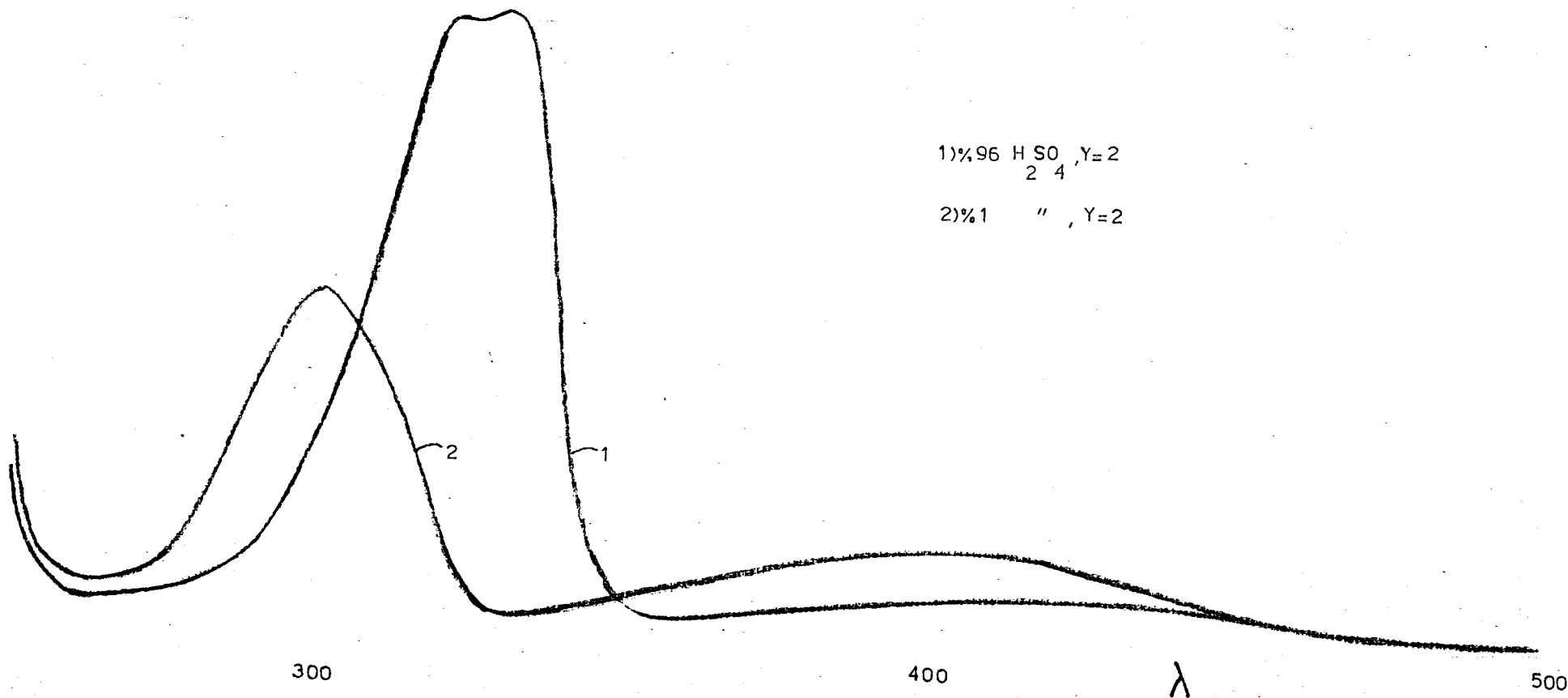
PRESENTATION

%T, Abs, Der,
0.05 Abs
0.10 "
0.50 "
1.0 "
2.0 "

TIME PRESENTATION

UNITS	Sec,	Min,
FULL SCALE	20	
X AXIS	40	
	100	

Sample & Formula		
I		
Concentration $1,08 \cdot 10^{-4} M$	Date	Ref. No.
Reference		



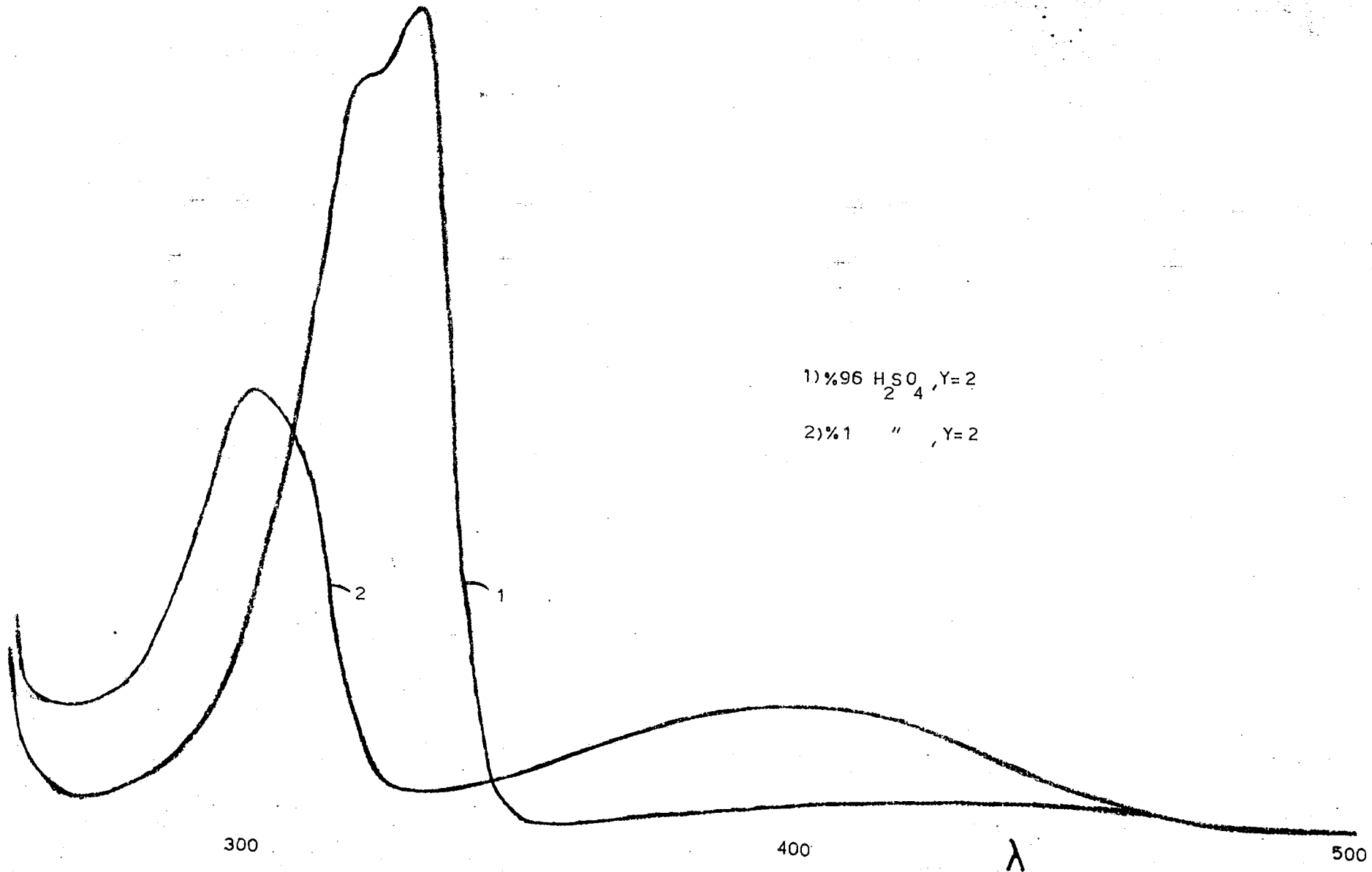
PRESENTATION

%T, Abs, Der,
0.05 Abs
0.10 "
0.50 "
1.0 "
2.0 "

TIME PRESENTATION

UNITS	Sec,	Min,
FULL SCALE	20	
X AXIS	40	
	100	

Sample & Formula		
I		
Concentration $8.9959 \times 10^{-5} M$	Date	Ref. No.



1) %96 H₂SO₄, Y=2
 2) %1 " , Y=2

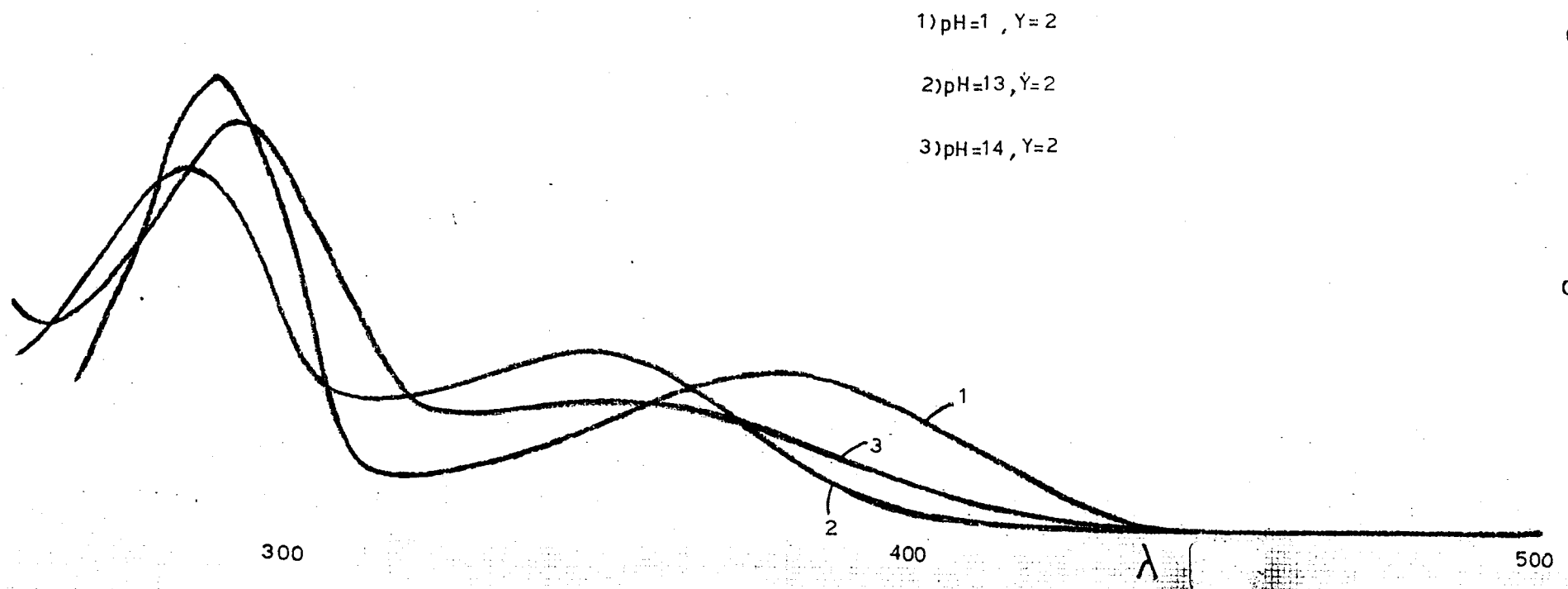
PRESENTATION

%T, Abs, Der,
0.05 Abs
0.10 "
0.50 "
1.0 "
2.0 "

TIME PRESENTATION

UNITS	Sec,	Min,
FULL SCALE	20	
X AXIS	40	
	100	

Sample & Formula		
II		
Concentration 1,0165 × 10 ⁻⁴ M	Date	Ref. No.



PRESENTATION

%T, Abs, Der,
0.05 Abs
0.10 "
0.50 "
1.0 "

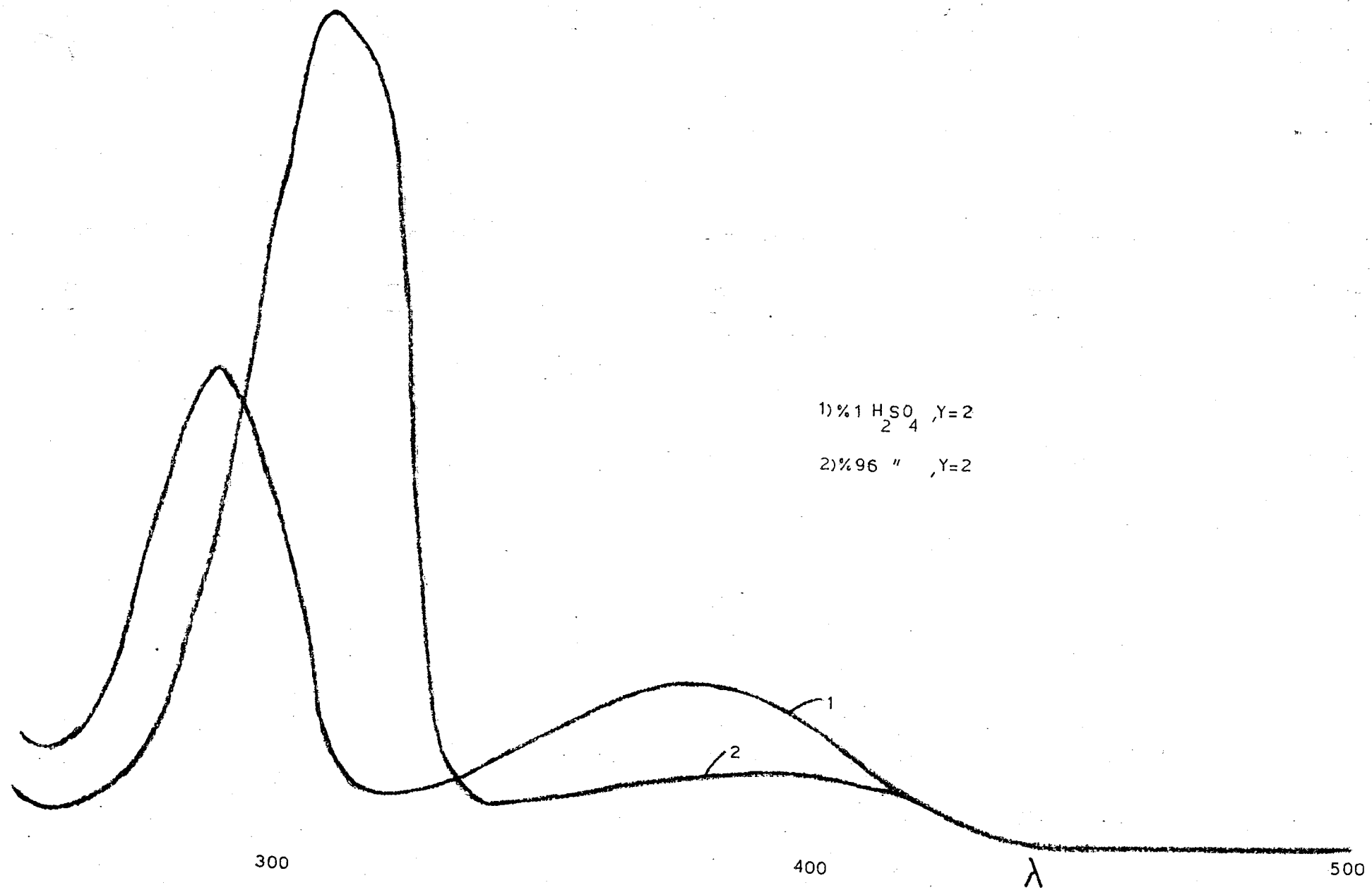
TIME PRESENTATION

UNITS	Sec.	Min.
FULL SCALE	20	
X AXIS	40	
	100	

Sample & Formula		III	
Concentration $1.0057 \times 10^{-4} M$	Date	Ref. No.	

d

4.3



1) % 1 H₂SO₄, Y=2

2) % 96 " , Y=2

300

400

λ

500

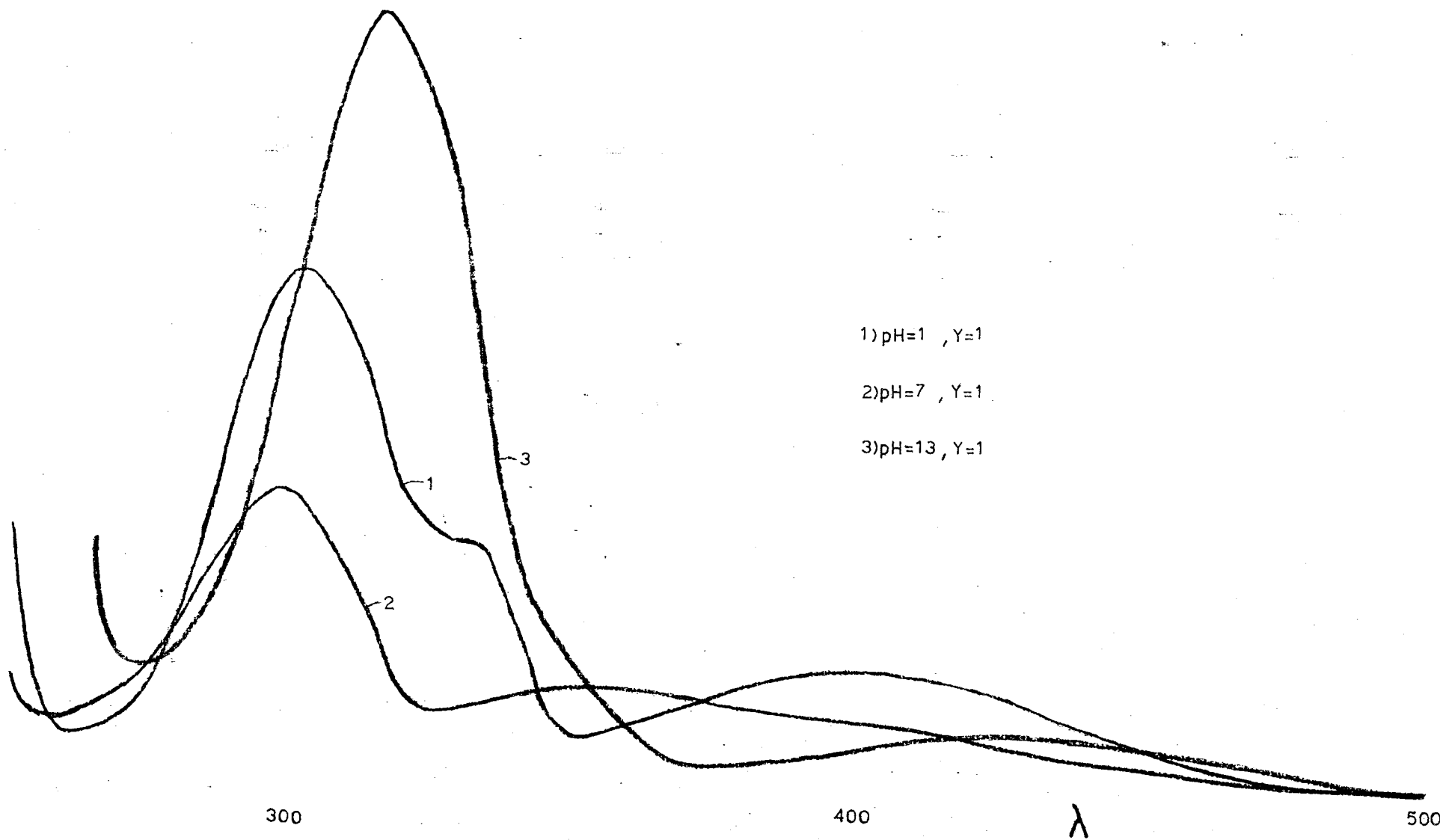
PRESENTATION

%T, Abs, Der,
0.05 Abs
0.10 "
0.50 "
1.0 "
2.0 "

TIME PRESENTATION

UNITS	Sec,	Min,
FULL SCALE	20	
X AXIS	40	
	100	

Sample & Formula		
III		
Concentration $1,166 \times 10^{-4}$ M	Date	Ref. No.



1) pH=1 , Y=1

2) pH=7 , Y=1

3) pH=13 , Y=1

300

400

λ

500

PRESENTATION

%T, Abs, Der,	
0-05	Abs
0-10	"
0-50	"
1-0	"
2-0	"

TIME PRESENTATION

UNITS	Sec,	Min,
FULL SCALE	20	
X AXIS	40	
	100	

Sample & Formula

IV

Concentration $3,226 \times 10^{-5} M$	Date	Ref. No.
--	------	----------

300 DATA 9
 310 DATA 7.39,3.51,0.01,0.35,0.69,10.05,10.42,10.73,11.25
 320 DATA 1.957,1.254,0.795,0.475,0.127,-0.111,-0.253,-0.633,-1.209
 RUN

X	Y
7.39	1.957
3.51	1.254
9.01	.795
9.35	.475
9.69	.127
10.05	-.111
10.42	-.253
10.73	-.633
11.25	-1.209

Y=0.8392X+8.8573
 KOROLASYON KATSAYISI=0.9952
 INTERSEPT= 9.9613
 BASIC 03-00

300 DATA 7
 310 DATA 12.10,12.45,12.72,12.94,13.20,13.32,13.54
 320 DATA 1.038,0.695,0.391,0.182,-0.0603,-0.202,-0.501
 RUN

X	Y
12.1	1.038
12.45	.695
12.72	.391
12.94	.182
13.2	-.603E-1
13.32	-.202
13.54	-.501

Y=1.0456X*****
 KOROLASYON KATSAYISI=0.9934
 INTERSEPT=13.1065
 BASIC 03-00

300 DATA 8
 310 DATA 9.05,9.42,9.60,9.94,10.20,10.53,10.95,11.07
 320 DATA 0.933,0.553,0.465,0.116,-0.02,-0.394,-0.768,-0.372
 RUN

X	Y
9.05	.933
9.42	.553
9.6	.465
9.94	.116
10.2	-.2E-1
10.53	-.394
10.95	-.768
11.07	-.372

Y=0.8359X+8.9452
 KOROLASYON KATSAYISI=0.9934
 INTERSEPT=10.0968
 BASIC 03-00

I,III,IV nolu maddelerin computer sonuçları(deprotonasyon)

300 DATA 7
 310 DATA 9.75,9.03,3.63,7.93,7.63,7.30,6.30
 320 DATA -1.611,-0.723,-0.252,0.430,0.547,1.071,1.433

RUN

X	Y
9.75	-1.611
9.03	-.723
8.63	-.252
7.93	.43
7.63	.547
7.3	1.071
6.3	1.433

Y=1.0084X+8.3638
 KOROLASYON KATSAYISI=0.9945
 INTERSEPT= 8.2939
 BASIC 03-00

300 DATA 3
 310 DATA 2.55,2.9,3.4,3.6,4.00,4.13,4.55,5.25
 320 DATA 0.91,0.707,0.309,0.020,-0.23,-0.431,-0.603,-1.263

RUN

X	Y
2.55	.91
2.9	.707
3.4	.309
3.6	.2E-1
4	-.23
4.13	-.431
4.55	-.603
5.25	-1.263

Y=0.8109X+3.0111
 KOROLASYON KATSAYISI=0.9973
 INTERSEPT= 3.7134
 BASIC 03-00

III,IV nolu maddelerin computer sonuçları (protonasyon)

300DATA 6

310 DATA 5.20,5.00,4.37,4.14,4.06,3.73

320 DATA 0.622,0.353,-0.045,-0.241,-0.474,-0.690

RUN

X	Y
5.2	.622
5	.353
4.37	-.45E-1
4.14	-.241
4.06	-.474
3.78	-.69

Y=0.8783X-3.9654

KOROLASYON KATSAYISI=0.9386

INTERSEPT= 4.5151

BASIC 03-00

300 DATA 7

310 DATA 5.2,5.00,4.37,4.14,4.06,3.73,3.2

320 DATA 1.017,0.635,0.139,-0.071,-0.333,-0.576,-1.034

RUN

X	Y
5.2	1.017
5	.635
4.37	.139
4.14	-.71E-1
4.06	-.333
3.73	-.576
3.2	-1.034

Y=1.0312X-4.4224

KOROLASYON KATSAYISI=0.9934

INTERSEPT= 4.2335

BASIC 03-00

300 DATA 7

310 DATA 3.26,2.82,2.39,2.06,1.30,1.66,1.475

320 DATA 1.237,0.633,0.274,-0.047,-0.311,-0.411,-0.596

RUN

X	Y
3.26	1.237
2.82	.633
2.39	.274
2.06	-.47E-1
1.3	-.311
1.66	-.411
1.475	-.596

Y=1.0130X-2.1306

KOROLASYON KATSAYISI=0.9954

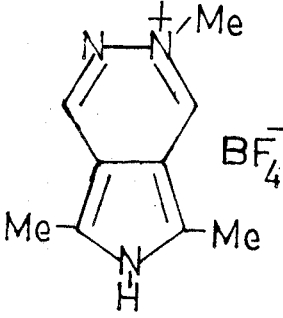
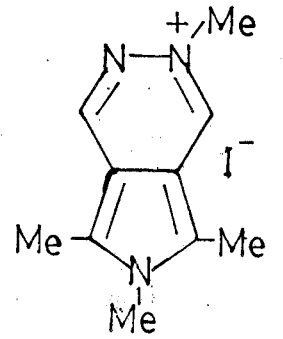
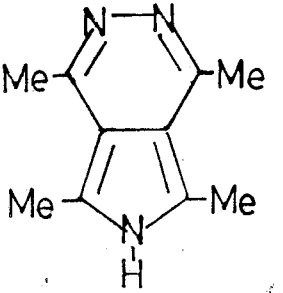
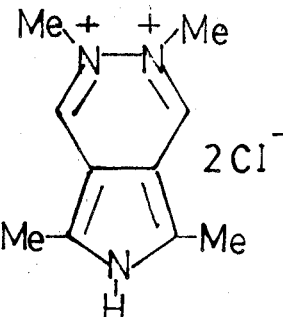
INTERSEPT= 2.0930

BASIC 03-00

I,II,III n̄lü maddelerin computer sonuçları (protonasyon)

IV. Deneysel Sonuçların İrdelenmesi:

4.1. pK_a sonuçları ve metil gruplarının pK_a 'ya etkileri

- (I)  6H-2,5,7 Trimetil pirolo[3,4-d] piridazinium tuzu
- (II)  2,5,6,7 tetrametil pirolo[3,4-d] piridazinium tuzu
- (III)  6H-1,4,5,7 tetrametil pirolo[3,4-d] piridazin
- (IV)  6H-2,3,5,7 tetrametil pirolo[3,4-d] piridazinium tuzu

(Çalışılan maddeler Dr.A.R.Jones (East Anglia Univ. Norwich, England) ve grubu tarafından hazırlanmış ve incelenmek üzere laboratuvarımıza gönderilmiştir.)

Çiz.4.1. DEPROTONASYON SABİTLERİ ve UV SPEKTRA SONUÇLARI

madde	$\lambda(\epsilon_m)_{\max}$ ^a	$\lambda(\epsilon_l)_{\max}$ ^b	$H_o^{1/2}$ ^c	m ^d	pK _a	An.λ ^e
6H-2,5,7, Trimetil pirolo 3,4-d piridazinium tuzu (I)	397 (1579) 302 (6319) (pH=1)	318 (7356) 425 (812) (pH=13)	9.9613	0.8892	8.8576	327
6H-1,4,5,7, tetra metil pirolo 3,4-d piridazin (III)	345 (2704) 280 (5656) (pH=12)	290 (6342) (pH=14)	13.1065	1.0456	13.704	305
6H-2,3,5,7 tetra metil pirolo 3,4-d piridazinium tuzu (IV)	297 (8184) (pH=7)	316 (21203) 248 (40856) (pH=13)	10.0968	0.8859	8.945	323

- a Deprotone olmamış molekülün spektrumundaki maksimum absorbans katsayıları ve karşılık gelen dalga boyları (ölçüm parantez içinde yazılı pH tamponundan alınmıştır.)
- b Deprotone olmuş molekülün spektrumundaki maksimum absorbans katsayıları ve karşılık gelen dalga boyları
- c Yarı proton verme değerleri
- d Ölçümde elde edilen eğimler
- e Ölçüm ve hesaplamaların yapıldığı dalga boyları

Çiz.4.2. PROTONASYON SABİTLERİ ve UV SPEKTRA SONUÇLARI

madde	$\lambda(\epsilon_m)_{max}$ ^a	$\lambda(\epsilon_l)_{max}$ ^b	$H_{\frac{1}{2}}$	m	pK _a	An.λ
6H-1,4,5,7 tetra metil pirolo 3,4-d piridazin (III)	345 (2704) 280 (5656) (pH=13)	375 (2406) 286 (7008) (pH=1)	8.2939	1.0084	8.3636	380
6H-2,3,5,7 tetra metil pirolo 3,4-d piridazinium tuzu (IV)	297 (8184) (pH=7)	396 (3317) 330 (6944) 300 (14197) (pH=1)	3.7134	0.8109	3.011	323

- a Protone olmamış molekülün spektrumundaki maksimum absorbanans katsayıları ve karşılık gelen dalga boyları (ölçüm parantez içinde yazılı pH tamponunda alınmıştır.)
- b Protone olmuş molekülün spektrumundaki maksimum absorbanans katsayıları ve karşılık gelen dalga boyları

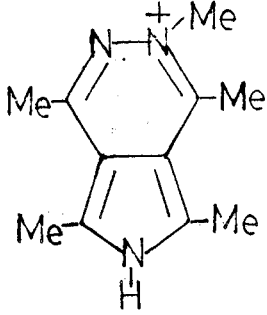
Çiz.4.3. PROTONASYON SABİTLERİ ve UV SPEKTRA SONUÇLARI

madde	$\lambda(\epsilon_m)_{\max}$ <u>a</u>	$\lambda(\epsilon_1)_{\max}$ <u>b</u>	$H_{\frac{1}{2}}$	m	pK_a	An. λ
6H-2,5,7 Trimetil pirolo 3,4-d piridazinium tuzu (I)	399 (1545) 299 (6314) (%As=1)	327 (11205) 318 (11094) (%As=96)	-4.5151	0.8783	-3.9656	329
2,5,6,7 tetrametil pirolo 3,4-d piridazinium tuzu (II)	298 (7506) 401 (2361) (%As=1)	327 (4560) (%As=96)	-4.2885	1.0310	-4.4200	327
6H-1,4,5,7 tetra metil pirolo 3,4-d piridazin (III)	375 (2436) 287 (7170) (%As=1)	388 (1072) 308 (13105) (%As=96)	-2.0930	1.018	-2.1307	315

a Protone olmamış molekülün spektrumundaki maksimum absorbans katsayıları ve karşılık gelen dalga boyları (ölçümler parantez içinde yazılı asit çözeltileri içinde alınmıştır.)

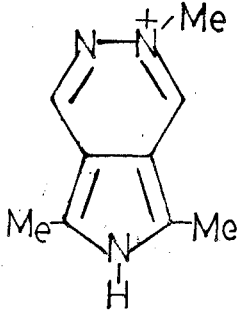
b Protone olmuş molekülün spektrumundaki maksimum absorbans katsayıları ve karşılık gelen dalga boyları

(I) nolu maddenin pK_a sonuçlarını, bu seriden benzer bir maddede olan 6H-1,2,4,5,7 pentametil pirolo [3,4-d] piridazinium tuzu ile karşılaştıralım:



proton verme $pK_a = 10.30$

proton alma $pK_a = -2.71$



proton verme $pK_a = 8.858$

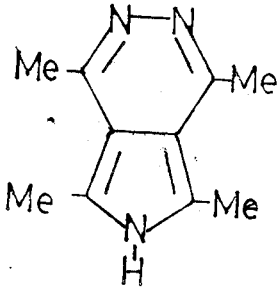
proton alma $pK_a = -3.966$

(I)

Benzer maddedeki piridazin halkası üzerinde 1 ve 4 numaralı ilâve iki metil grubu indüktif olarak elektron verici özelliklerini göstererek, piridazin üzerindeki bazik azot'da ve pirol üzerindeki asidik azot'daki elektron yoğunluğunu artırmış ve bunun sonucu olarak bazlığın artmasına ve asitliğin azalmasına neden olmuştur. Bu yüzden (I) nolu maddenin proton alma ve verme pK_a değerleri, benzer maddenin alma ve verme pK_a değerlerinden daha küçük olarak bulunmuştur. I ve II numaralı maddelerin proton alma pK_a 'larını karşılaştıırırsak ($pK_{a_I} = -3.966$, $pK_{a_{II}} = -4.422$). II numaralı maddenin pirol azotu üzerindeki metil grubunun, piridazin halkası üzerindeki bazik azot üzerine

etkisinin fazla olmadığı ve II nolu maddedeki pirol üzerindeki metil gruplarının "Sterik" etkileşme halinde olduğu anlaşılır. Çünkü pirol halkasındaki π orbitalleri vasıtasıyla piridazin azotuna kadar iletilebilecek etkili bir delokalizasyon, ancak ilgili atomlardaki π orbitallerinin birbirlerine paralel olmalarıyla gerçekleşebilir; fakat bu olay, pirol azotu üzerindeki metil grubunun, kendine komşu diğer metil gruplarıyla sterik olarak etkileşmeleriyle önlenmiştir.⁽³⁰⁾

Serideki nötral molekül 6H-1,4,5,7 tetrametil pirolo [3,4-d] piridazin'i (III nolu madde) piridazin üzerinde 1,4 metil grupları eksik olan ve pK_a 'sı daha önce saptanmış bulunan 6H-5,7 dimetil pirolo [3,4-d] piridazin ile karşılaştırarak metil gruplarının indüktif etkisini incelersek;

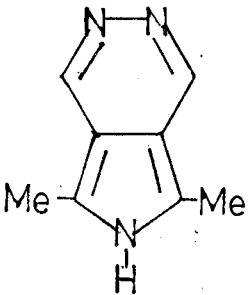


proton alma $pK_a = 8.3636$

proton alma $pK_a = -2.1307$

proton verme $pK_a = 13.704$

6H-1,4,5,7 tetrametil pirolo [3,4-d] piridazin (III)



proton alma $pK_a = 7.05$

proton alma $pK_a = -2.92$

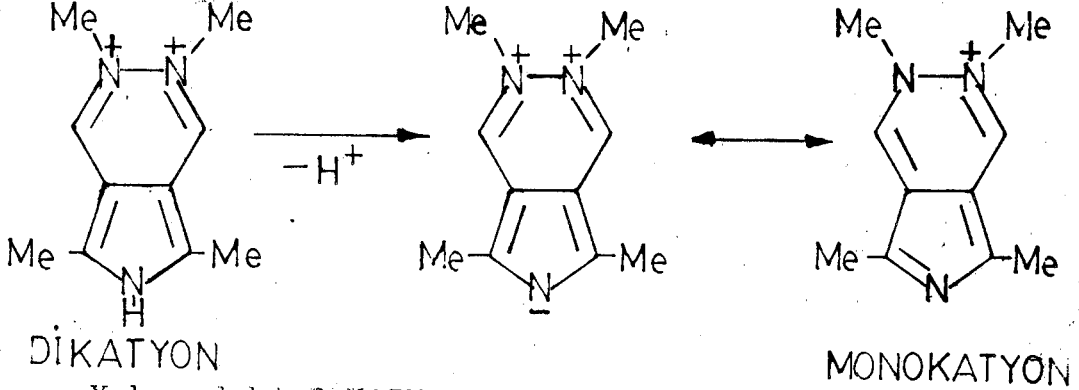
proton verme $pK_a = 11.65$

6H-5,7 dimetil pirolo [3,4-d] piridazin

pK_a değerlerinden açıkça görüleceği gibi piridazin hal-

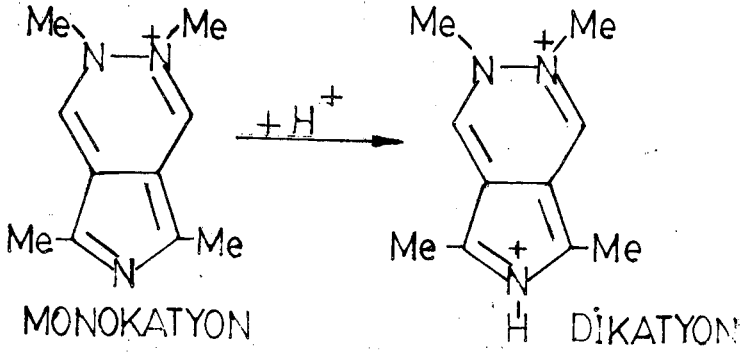
kası üzerindeki 1,4-metil grupları indüktif olarak elektron verici özelliklerini göstermiş, bazlığı artırmış ve asitliği düşürmüşlerdir. Bu yüzden III nolu maddenin, diğerine oranla proton alma ve verme pK_a değerleri daha büyük bulunmuştur.

Dikasyon halindeki IV numaralı madde için 8.945 ve 3.011 gibi iki pK_a değeri saptanmış olduğundan protonasyon ve deprotonasyon için aşağıdaki konjugasyon değişimlerinin olduğu anlaşılmıştır:



Yukarıdaki DİKATYON \longrightarrow MONOKATYON deprotonasyonu için

$pK_a = 8.945$ bulunmuştur.



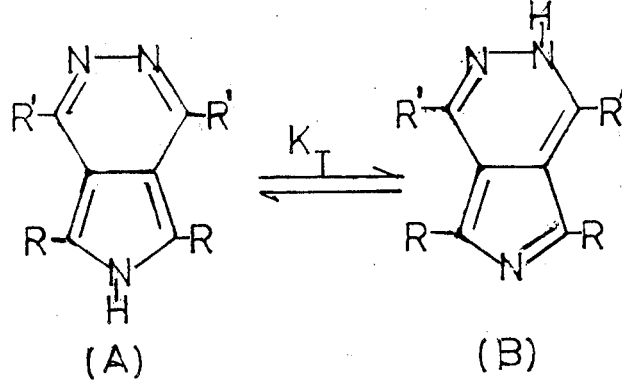
Bu değişim (protonasyon) için ise $pK_a = 3.011$ bulunmuştur. Ayrıca çizelge (4.1.), (4.2.), (4.3.) den görüldüğü üzere incelenen maddelerin eğimlerinden, "Hammett bazı" olarak hareket ettikleri anlaşılmıştır. ($m \approx 1$)

I ve II numaralı maddelerin asidik bölgede sarıdan pembeye

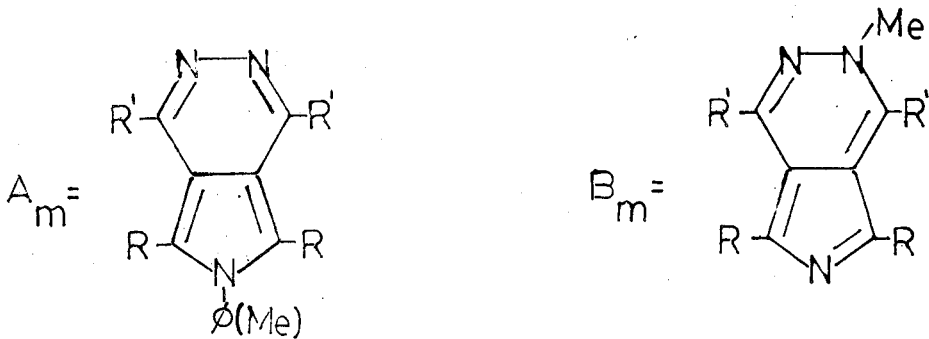
doğru renk değiştirdikleri gözlenmiş, kinetiklerinin incele-
lenmesi amacıyla farklı yüzdedeki asit czeltileri içinde
UV işığı altında tutularak spektrumları çizdirilmiş; fakat
farklı zamanlarda çizdirilen spektrumlardaki tepe noktala-
rının düzensiz bir şekilde azalmaları ve aynı dalga boyun-
da kalmamaları nedeniyle, kinetik değişimlerinin, bir meka-
nizmayla açıklanması mümkün olmamıştır.

4.2. Pirolo [3,4-d] piridazin türevlerinde prototropik tatomerizm mekanizmasının ve K_T değerinin bulunması:

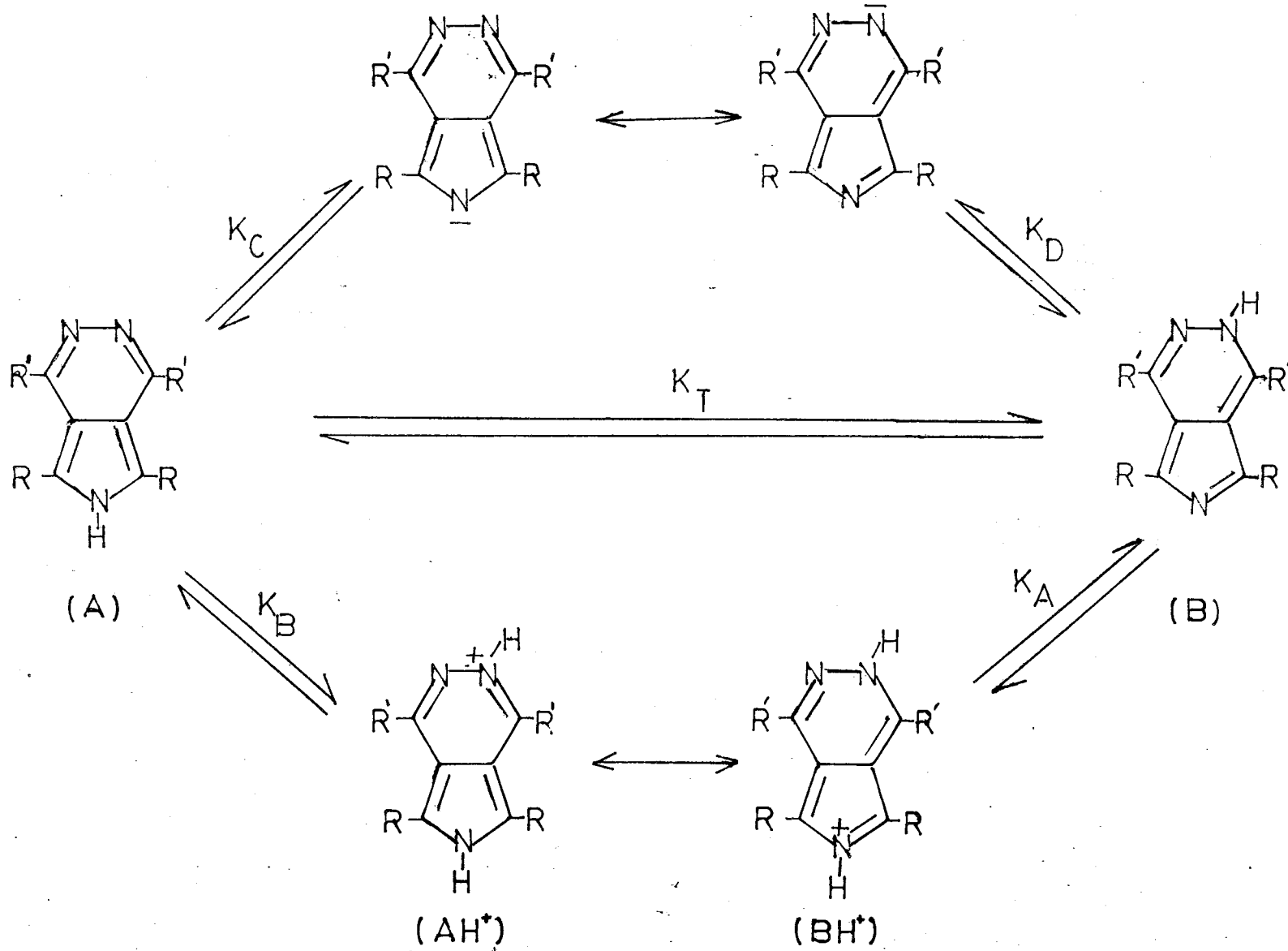
Çalışılmış olan pirolo [3,4-d] piridazin türevlerinde aşağıdaki tatomerizm araştırılmış ve K_T oranı saptanmıştır.



K_T oranının saptanabilmesi ve türevlerinin hangi formda olduklarının anlaşılabilmesi için A ve B tatomerlerinin model maddelerine gerek vardır. A ve B tatomerlerinin model maddeleri sırasıyla aşağıdaki gibi olmalıdır.



Aşağıdaki şekilde, A ve B tatomerleri arasındaki değişimin, ara ürünler (intermediate) ile nasıl oluştuğu gösterilmiştir.

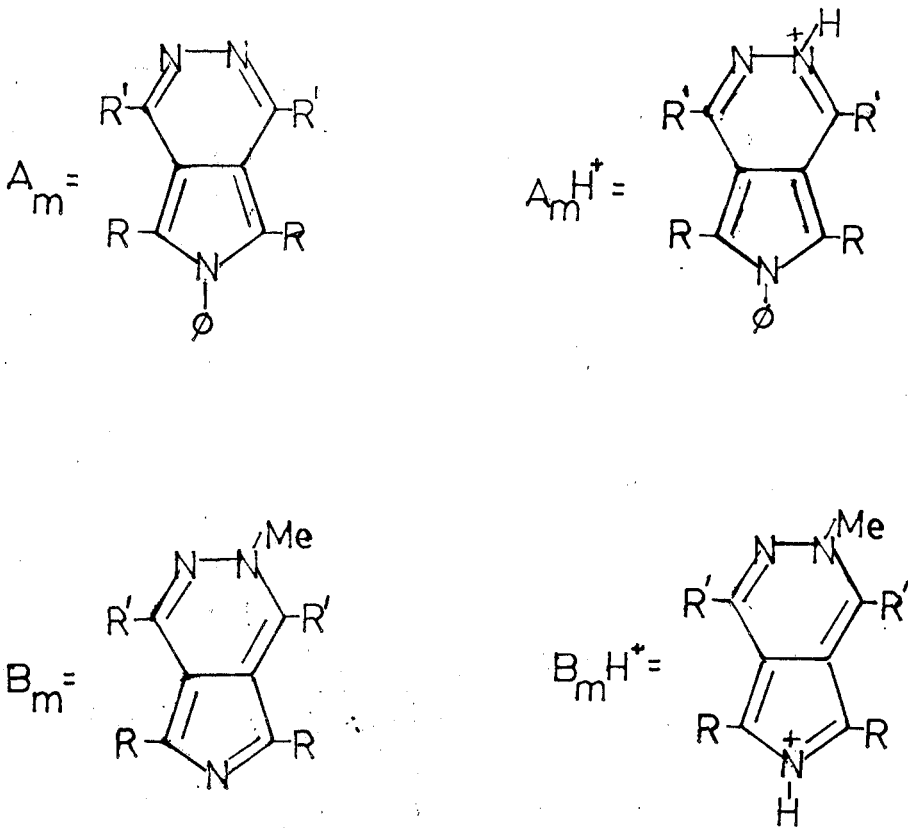


Şek4.1. Pirololo[3,4-d] piridazin türevleri için prototropik tatomerizm mekanizması

Bir hidrojen atomunun, bir alkil grubuyla yer değiştir-
mesi, iyonlaşma sabiti üzerine genellikle çok az bir etki yap-
tığından aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$K_A = \frac{[B][H^+]}{[B H^+]} = \frac{[B_m][H^+]}{[B_m H^+]}$$

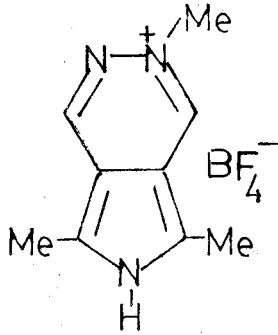
$$K_B = \frac{[A][H^+]}{[A H^+]} = \frac{[A_m][H^+]}{[A_m H^+]}$$



A_m , daha önce sentez edilmiş ve ilk protonasyonu için pK_a değeri tayin edilmişti.

$$(pK_a)_{A_m} = -\log \frac{[A][H^+]}{[AH^+]} = pK_B = 6.69$$

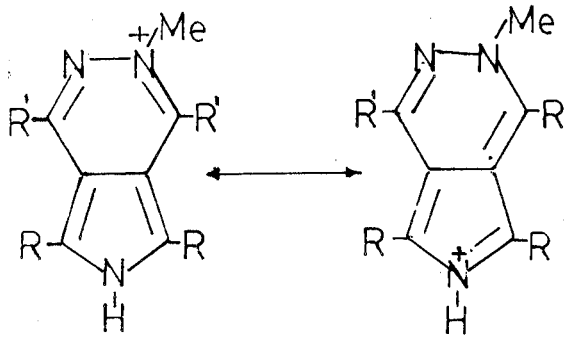
Ayrıca bu tez kapsamı içinde aşağıdaki molekülün pK_a değerleri saptanmıştır.



Deprotonasyon için $pK_a = 8.8576$

(6H-2,5,7-Trimetil pirolo [3,4-d]
piridazinium boron tetra Fluorür)

($R = Me$, $R' = H$) olmak üzere aşağıdaki izomerler yazılabilir:



0 halde 6H-2,5,7 Trimetil pirolo [3,4-d] piridazinium tuzunun deprotonasyon pK_a değeri aşağıdaki eşitlik için kullanılabilir.

$$(pK_A)_{B_m H^+} = -\log \frac{[B][H^+]}{[B H^+]} = pK_A = 8,8576$$

$$K_T = \frac{K_A}{K_B}$$

$$pK_T = pK_A - pK_B = 8,8576 - 6,6900$$

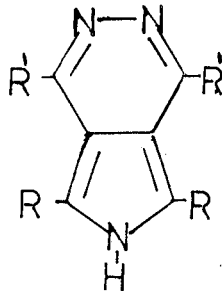
$$pK_T = 2,1676$$

$$K_T = \frac{K_A}{K_B} = \frac{\frac{[B][H^+]}{[B H^+]}}{\frac{[A][H^+]}{[A H^+]}} = \frac{[B][A H^+]}{[A][B H^+]}$$

$[A H^+] = [B H^+]$ alınabileceğinden

$$K_T = \frac{[B]}{[A]} = 6,8 \times 10^{-3}$$

0 halde, $\frac{[A]}{[B]} = 147$ olduğundan, çalışılmış türevler için tercih edilen tatomerik form



formu olmalıdır.

SONUÇ

Bu çalışmada yeni sentez edilmiş bulunan ve fiziksel sabitleri henüz saptanmamış olan ve antimitotik etkileri gözlenmiş değişik pirol [3,4-d] piridazin nötral molekül ve tuzlarının proton alma ve proton verme sabitleri saptanmıştır. Bu amaçla maddelerin deprotonasyonları için pH bölgesinde, protonasyonları için ise pH ve (H₀) asidik ortamında çalışılmış ve yöntem olarak en hassas sonuçları veren ve ölçümler için en az miktarda madde gerektiren UV spektrofotometre yöntemi kullanılmış ve sonuçlar computer ile değerlendirilmiştir.

Elde olunan sonuçlar yorumlanarak, molekül üzerinde çeşitli pozisyonlarda bulunan metil gruplarının induktif etkileri ve sterik etkileşmelerinin bu sabitlere olan etkileri araştırılmış ve tüm moleküllerde bu grupların teorik olarak beklenen etkilerini gösterdikleri gözlenmiştir.

Bu moleküller için protonasyon ve deprotonasyon merkezleri araştırılmış ve deprotonasyon için pirol azotunun, protonasyon için ise piridazin üzerindeki azot atomlarının etken oldukları gözlenmiş ve bu serideki bazların tümünün "Hammett Bazı" olarak isimlendirilen baz sınıfına girdikleri anlaşılmıştır.

Ayrıca bu serideki moleküller için "prototropik" tautomerizm mekanizması araştırılmış ve iki tautomerik "form" arasındaki dengenin hangi ara ürünler aracılığıyla yürüdüğü gösterilmiş ve K_T tautomerik denge sabiti, bazlık ölçümlerinden yararlanılarak hasabedilmiş ve hangi formun, diğerine dominant olduğu gösterilmiş ve bu iki formun birbirlerine oranı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

1. A. Albert ve E.P. Serjeant, "The Determination of Ionization Constants", Chapman and Hall Ltd. London, (1971)
2. R. F. Cookson, "Chemical Reviews", 74, No.1, (1974)
3. C. Öğretir, "Doç. Tezi, EDMMA", (1979)
4. C. H. Rochester, "Acidity Functions", Academic Press, London, (1970)
5. Phillips, Austral. J. Chem., 14, 183, (1961)
6. Boyd, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4288, (1961)
7. Hammett ve Deyrup, J. Amer. Chem. Soc., 54, 2721, (1932)
8. Bascombe ve Bell, J. Chem. Soc., 1096, (1959)
9. M. J. Jorgenson ve D. R. Hartter, J. Amer. Chem. Soc., 85, 878, (1963)
10. R. J. Gillespie, T. E. Peel ve E. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 93, 5083, (1971)
11. Rochester, Quart. Rev., Chem. Soc., 20, 511, (1966)
12. Stewart ve O'Donnell, J. Amer. Chem. Soc., 84, 493, (1962)
13. A. F. Cockerill ve J. E. Lamper, J. Chem. Soc.(B), 503, (1971)
K. Bowden ve A. F. Cockerill, J. Chem. Soc.(B), 173, (1970)
14. Yates ve Stevens, Canad. J. Chem., 43, 529, (1965)
15. C. D. Johnson, A. R. Katritzky ve N. Shakir, J. Chem. Soc.(B), 1235, (1967)
16. J. W. Barnett ve C. J. O'Connor, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 653, (1972)
17. Hinman ve Lang, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3796, (1964)
18. N. C. Deno, J. J. Varuzelski ve A. Schriesheim, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3044, (1955)
19. K. Yates ve R. A. Mc Clelland, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2686, (1967)
20. A. R. Katritzky, A. J. Waring ve K. Yates, Tetrahedron, 19, 465, (1963)
21. M. Liler, "Reaction Mechanisms in Sulfuric Acid and other strong Acid Media", Academic Press, London, (1971)
22. A. El-Anani, P. E. Jones ve A. R. Katritzky, J. Chem. Soc.(B), 2363, (1971)

23. P. Haake, R. D. Cooke ve G. Hurst, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2650, (1967); P. Haake ve G. Hurst, Ibid, 88, 2544, (1966)
24. A. Albert, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" Vol.I.2
25. A. Bendich, A. Giner - Sorolla ve J. Fox., Ciba Symposium on Purines, 11, (1957)
26. Katritzky ve Lagowski, "Advances in Heterocyclic Chemistry" Vol.I.,312
27. S. J. Angyal ve C. L. Angyal, J. Chem. Soc., 1461, (1952)
28. S. F. Mason, J. Chem. Soc., 674, (1958)
29. T. Gündüz, "Enst. Analiz Ders Notları", A.Ü.F.F.
30. P. Sykes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry",

Polar çözücünün molekülleriyle, absorblayıcı tanecikleri arasındaki çekici kuvvetler nedeniyle absorblayıcının, hem temel halinin, hem de uyarılmış halinin enerjileri düşer. Fakat uyarılmış halin enerjisi daha fazla düşer. Böylece iki hal arasındaki enerji farkı azalır. Yani uzun dalga boyuna bir kayma olur.

$n-\sigma^*$ geçişleri: Bu geçişler, üzerinde (n) elektronları (serbest elektron çiftleri) bulunan doymuş bileşiklerde görülür. Bu geçişler genellikle yüksek enerji gerektiren geçişlerdir. Bunları ancak dalga boyları 150 - 250 nm arasında olan ışınlar meydana getirebilirler. Böyle geçişler için gerekli enerji, büyük ölçüde bağı meydana getiren atomlara bağlıdır. Geçişlerde meydana gelen absorpsiyonların şiddetleri (Molar absorpsiyon katsayıları) genellikle orta derecededir. (100 - 1000 litre cm^{-1} mol^{-1}) Çözücü polarlaştıkça (metanol, su gibi) maksimum, küçük dalga boylu tarafa doğru kayar. Böyle bir kaymaya "hipsokromik kayma" veya "maviye kayma" denir. Bu kaymanın saptanması oldukça güçtür. Çünkü küçük dalga boylu ışınlarla çalışmak gerekir.

Çiz.2.2. Bazı maddelerin $n-\sigma^*$ geçiş absorpsiyonları:

<u>Madde</u>	<u>λ_{max} (nm)</u>	<u>ϵ_{max}</u>
H_2O	167	1480
CH_3OH	184	150
CH_3NH_2	215	600