

68085

**BAZI ALİFATİK AMİNLERİN PROTONASYON SABİTLERİNİN
ÇEŞİTLİ DİOKSAN-SU ORTAMLARINDA POTANSİYOMETRİK
METOTLA TAYİNİ**

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
T.C. ANKARA ÜNİVERSİTESİ

Nusret KAVAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA EĞİTİMİ)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ağustos 1997
ANKARA**

Nusret KAVAK tarafından hazırlanan BAZI ALİFATİK AMİNLERİN PROTONASYON SABİTLERİNİN ÇEŞİTLİ DİOKSAN-SU ORTAMLARINDA POTANSİYOMETRİK METOTLA YAYINI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım



Prof. Dr. Fitnat KÖSEOĞLU
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Eğitimi Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Fitnat KÖSEOĞLU

Üye : Prof. Dr. Esma KILIÇ

Üye : Doç. Dr. Adnan KENAR

Üye : _____

Üye : _____

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

B. Atasoy

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	4
2.1. Aminlerin Genel Özellikleri.....	4
2.2. Aminlerin Sentezi.....	4
2.3. Aminlerin Reaksiyonları.....	5
2.4. Aminlerin Bazlığı.....	6
2.4.1. Aminlerin bazlık kuvvetine etki eden faktörler.....	7
2.5. Denge Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metodlar.....	11
2.5.1. Potansiyometrik metot.....	12
2.5.2 Cam elektrot.....	13
2.6. Protonasyon Sabiti.....	15
2.6.1. Protonasyon sabitlerinin hesaplanması için temel eşitlikler.....	17
2.6.2. Protonasyon sabitlerinin tayini için deneysel işlemler.....	19

	sayfa
2.6.3. Potonasyon sabitlerini hesaplama metodları.....	20
2.7. Alifatik Aminlerle İlgili Çalışmalar.....	24
3. DENEYSEL KISIM.....	34
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	34
3.1.1. Alifatik aminler.....	34
3.1.2. Çözücüler.....	35
3.1.3. Çözeltiler.....	35
3.1.4. Diğer kimyasal maddeler.....	36
3.2. Kullanılan Cihaz.....	36
3.3. Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu.....	36
3.4. K_{SU} Tayini.....	38
3.5. Gran Metoduyla Dönüm Noktası Tayini.....	39
3.6. Alifatik Alkil Aminlerin Stokiyometrik Protonasyon Sabitlerinin Tayini.....	42
3.6.1. %10 Dioksan-%90 su ortamında yapılan tayinler.....	42
3.6.2. %20 Dioksan-%80 su ortamında yapılan tayinler.....	44
3.6.3. %30 Dioksan-%70 su ortamında yapılan tayinler.....	46
3.6.4. %40 Dioksan-%60 su ortamında yapılan tayinler.....	47
3.6.5. %50 Dioksan-%50 su ortamında yapılan tayinler.....	48
3.6.6. %60 Dioksan-%40 su ortamında yapılan tayinler.....	49

	sayfa
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
4.1. Alifatik Aminlerin Bazlığına Alkil Gruplarının Etkisi.....	51
4.2. Alifatik Aminlerin Bazlığına Çözücü Etkisi.....	55
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	64



BAZI ALİFATİK AMİNLERİN DİOKSAN-SU KARIŞIMLARINDA STOKİYOMETRİK PROTONASYON SABİTLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Nusret KAVAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 1997

ÖZET

Bu çalışmada, amonyak ve bir seri primer, sekonder, tersiyer alifatik aminin stokiyometrik protonasyon sabitleri %10 dioksan - %90 su, % 20 dioksan - % 80 su, % 30 dioksan-% 70 su, % 40 dioksan-% 60 su, % 50 dioksan-% 50 su, % 60 dioksan-% 40 su karışımlarında potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Titrasyonlar, 25 °C da azot atmosferinde ve modifiye edilmiş kombine cam pH elektrodu kullanılarak 0,1 M sodyum perkloratlı ortamlarda yapılmıştır. Protonasyon sabitleri hem oluşum eğrilerinden ($\bar{j}$ -log[H]) yararlanarak, hem de PKAS bilgisayar programı ile hesaplanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Log β değerlerinin çözücü karışımında dioksan' ın mol kesri arttıkça azaldığı görülmüştür. Ayrıca aminlerin bazikliği üzerine alkil gruplarının etkileri incelenmiştir.

Bilim kodu : 88

Anahtar Kelimeler : Potansiyometri, Titrimetri, Alifatik Amin, Dioksan-Su
Karışımı, Protonasyon Sabiti, Çözücü etkisi

Sayfa Adedi : 64

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Fitnat KÖSEOĞLU

STOICHIOMETRIC PROTONATION CONSTANTS OF SOME ALIPHATIC AMINES IN DIOXAN-WATER MIXTURES

(M.Sc. Thesis)

Nusret KAVAK

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

August, 1997

ABSTRACT

In this study, stoichiometric protonation constants (β) of ammonia and a number of primary, secondary, tertiary aliphatic amines were potentiometrically determined in the following solvents: %10 dioxan - %90 water, 20 % dioxan - 80 % water, 30 % dioxan-70 % water, 40 % dioxan-60 % water, 50 % dioxan-50 % water, 60 % dioxan-40 % water. Potentiometric titrations were carried out at 25 °C, under nitrogen atmosphere in the media of 0.1 M sodium perchlorate using modified combined pH electrode. The protonation constants were estimated using both the formation curves ($\bar{j}$ -log[H]) and PKAS computer programme. It was found that the protonation constants linearly decreased with the increase of dioxan contents. Also, the effects of the alkyl group on the basicity of amines are discussed.

Science code : 88

Key Words : Potentiometry, Titrimetry, Aliphatic Amines, Dioxan-Water Mixtures, Protonation Constant, Solvent Effect.

Page number : 64

Adviser : Prof. Dr. Fitnat KÖSEOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, planlaması ve yürütülmesinde bilgi ve birikimleriyle yol gösteren değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Fitnat KÖSEOĞLU' na şükranlarımı sunarım.

Yine, çalışmalarına deneyim ve tecrübeleriyle ışık tutan değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Esmâ KILIÇ' a sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca birlikte çalışma fırsatı bulduğum değerli hocalarım, Yüksel ALTUN, Havva DEMİRELLİ, Alev DOĞAN ve A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünden Gültekin GÖKÇE' ye yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca manevi desteğiyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli ablam Ümran KAVAK' a teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	sayfa
Çizelge 1.1. Çalışmada Kullanılan Aminler ve Bazı Özellikleri.....	3
Çizelge 2.1. Bazı Alifatik Aminlerin Su Ortamındaki Bazlık Sabitleri....	6
Çizelge 2.2. Asetik Asitin İyonlaşma Sabitleri (25 °C).....	16
Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Alifatik Alkil Aminler, Temin edildiği Firma ve Saflık Dereceleri.....	35
Çizelge 3.2. Çeşitli Ortamlar İçin Bulunan pK_{su} Değerleri.....	39
Çizelge 4.1. Aminlerin Çeşitli Dioksan-Su Ortamlarındaki Protonasyon Sabitleri (25 °C' da ve 0,1 M NaClO ₄ ' lı Ortamda).....	52

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	sayfa
Şekil 3.1. % 30 Dioksan-% 70 Su Ortamında Kalibrasyon Sabitleri E hücre ve k'nın Bulunması.....	38
Şekil 3.2. % 20 Etanol-%80 Su Ortamında Titrant Olarak Kullanılan NaOH Çözeltisi İçin Elde Edilen Gran Eğrisi.....	41
Şekil 3.3. % 10 Dioksan-%90 Su Ortamında Trimetilamin' in Oluşum Eğrisi.....	43
Şekil 3.4. Teorik Oluşum Eğrisi.....	44
Şekil 3.5. % 20 Dioksan-%80 Su Ortamında Trimetilamin' in Oluşum Eğrisi.....	45
Şekil 3.6. % 30 Dioksan-%70 Su Ortamında Trimetilamin' in Oluşum Eğrisi.....	46
Şekil 3.7. % 40 Dioksan-%60 Su Ortamında Trimetilamin' in Oluşum Eğrisi.....	47
Şekil 3.8. % 50 Dioksan-%50 Su Ortamında Trimetilamin' in Oluşum Eğrisi.....	48
Şekil 3.9. % 60 Dioksan-%40 Su Ortamında Trimetilamin' in Oluşum Eğrisi.....	49
Şekil 4.1. Metilaminlerin Protonasyon Sabitlerinin Çözücü Bileşimi İle Değişimi.....	57
Şekil 4.2. Etilaminlerin Protonasyon Sabitlerinin Çözücü Bileşimi İle Değişimi.....	58
Şekil 4.3. n-Propilaminlerin Protonasyon Sabitlerinin Çözücü Bileşimi İle Değişimi.....	58
Şekil 4.4. n-Bütilaminlerin Protonasyon Sabitlerinin Çözücü Bileşimi İle Değişimi.....	59

SİMGELER DİZİNİ

β	: Protonasyon Sabiti
B_t	: Alifatik Aminlerin Analitik Konsantrasyonu
H_t	: Toplam Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
$\bar{j}$	: Baz Başına Bağlı Ortalama Proton Sayısı
K_{su}	: Suyun Stokiyometrik İyonlar Çarpımı
$p[H]$	: Hidrojen İyonu Konsantrasyonunun Eksi Logaritması
$E_{hücre}$	: Hücre Potansiyeli, mV
k	: Nernst Faktörü (RTF ⁻¹)
R	: Gaz Sabiti
T	: Mutlak Sıcaklık
F	: Faraday
$E^0_{hücre}$	: Hücre Kalibrasyon Sabiti

1. GİRİŞ

Atmosferde havanın başlıca bileşeni olan azot atomunu içeren aminler uzun süre bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. Aminler üzerine şimdiye kadar yüzlerce çalışma yapılmış ve hala yapılmaktadır. Çünkü aminler ilaç sanayi başta olmak üzere, boya, sabun, kozmetik gibi çeşitli sanayi dallarının hammaddesi olduğu gibi, birçok organik reaksiyonda da kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra aminlerin insan vücudunda etkili olduğu bilinmektedir. Bu kadar önemli olan aminler sentetik olarak üretilebildiği gibi havadan aldığı azotu aminlere çeviren bitkiler ve mikroorganizmalardan da izole edilebilir[1]. Aminlerin hem sentetik olarak, hem de doğadan izole edilerek yüksek verimle elde edilebilmesi için bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu yüzden çalışmamızda, bazı aminlerin çeşitli dioksan-su ortamlarında protonasyon dengeleri potansiyometrik yöntemle incelenerek stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayin edilmesi amaçlanmıştır.

Bilindiği gibi reaksiyonların çoğu asit-baz dengelerine dayanmaktadır. Bu dengelerin açıklanabilmesi için, reaksiyona giren maddelerin iyonlaşma sabitlerinin veya protonasyon sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir. Eğer bu sabitler bilinirse reaksiyonun yönü tahmin edilebilir veya iyonlaşma yüzdesi hesaplanabilir. Bu sabitleri kullanarak uygun pH' larda dengedeki istediğimiz türü maksimum verimle izole edebiliriz. Ayrıca pK_a değerlerini kullanarak tampon çözeltiler hazırlayabiliriz.

Denge sabitlerinin bulunabilmesi, denge konsantrasyonlarının belirlenmesi esasına dayanır. Denge konsantrasyonlarının belirlenmesinde potansiyometri, kondüktometri, polarografi, spektrometri gibi çok çeşitli yöntemler kullanılabilir. Fakat bunlar arasında uygulama alanı en geniş ve doğruluğu genel olarak en yüksek olan yöntem potansiyometrik yöntem olduğundan çalışmamızda potansiyometrik titrasyon tekniği kullanılmıştır.

Literatürde aminler çeşitli çözücü ortamlarında incelenmiş fakat dioksan-su ortamında sistematik bir şekilde incelenmemiştir. Bu çalışmada hem bu eksikliğin giderilmesi hem de dioksan-su ortamında aminlerin bazlığının alkil grubu değiştikçe nasıl değiştiğinin görülmesi ve dioksan-su karışımında dioksan'ın mol kesri ve/veya yüzdesi ile sabitler arasında nasıl bir ilişkinin olduğunun araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmamızda kullanılan aminler ve bazı özellikleri Çizelge 1.1' de verilmiştir.



Çizelge 1.1. Çalışmada Kullanılan Aminler ve Bazı Özellikleri

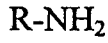
ADI	FORMÜL	ÖZELLİKLERİ
Amonyak	NH_3	Mol kütlesi 17,03 g/mol, kaynama noktası $-35,5^\circ\text{C}$, renksiz gazdır. Nitrik asit imalatında, patlayıcı maddelerde, kimya endüstrisinde kullanılır
Metilamin	CH_3NH_2	Kuvvetli amonyak kokulu reksiz gazdır. Kaynama noktası $-6,79^\circ\text{C}$, erime noktası $-92,5^\circ\text{C}$ dir. Suda çözünür. Hızlandırıcılar, boyalar, ilaçlar, haşarat öldürücüler için ara maddesi olarak kullanılır.
Dimetilamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Mol kütlesi 45,08 g/mol, kaynama noktası $+7^\circ\text{C}$, erime noktası -96°C dir. Karakteristik kokusu vardır ve suda fazla çözünür.
Trimetilamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Mol kütlesi 59,11 g/mol dür. Katemer amonyum bileşiklerinin imalinde kullanılır.
Etilamin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Mol kütlesi 45,08 g/mol, kaynama noktası $16,6^\circ\text{C}$ dir. Kuvvetli alkali reaksiyon gösteren amonyak kokulu alev alan sıvıdır. Reçine kimyası, ilaç ve boya endüstrisinde kullanılır
Dietilamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Mol kütlesi 74,62 g/mol, kaynama noktası 56°C dir.Suda çözünür. İlaç ve boya endüstrisinde kullanılır.
Trietilamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Mol kütlesi 101,19 g/mol, kaynama noktası $89-90^\circ\text{C}$, erime noktası -115°C dir. Sıvıdır, kuvvetli amonyak kokusu vardır, amonyum bileşiklerinde kullanılır
n-propilamin	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	Mol kütlesi 59,11 g/mol, kaynama noktası $48-49^\circ\text{C}$, erime noktası -83°C dir. Renksiz, alkali karakterde bir sıvıdır. Çok tahriş edicidir.
Di-n-propilamin	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	Mol kütlesi 101,19 g/mol, kaynama noktası 105°C , erime noktası -63°C dir. Suda yeterince çözünmez.
Tri-n-propilamin	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	Mol kütlesi 146,28 g/mol, kaynama noktası 156°C , erime noktası -93°C dir. Yanıcıdır.
n-bütilamin	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	Mol kütlesi 73,14 g/mol, kaynama noktası 78°C , erime noktası -50°C dir. Suda oldukça çözünür, yanıcıdır.
Di-n-bütilamin	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	Mol kütlesi 129,25 g/mol, kaynama noktası 161°C , erime noktası -51°C dir. Suda az çözünür, yanıcıdır.
Tri-n-bütilamin	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	Mol kütlesi 185,36 g/mol, kaynama noktası 216°C , erime noktası -70°C dir.Suda çözünmez, karakteristik kokusu vardır. Su çekici özelliği vardır.

2. TEORİK KISIM

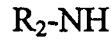
2.1. Aminlerin Genel Özellikleri

H atomunun alkil gruplarıyla yer değiştirdiği amonyanın türevlerine alifatik aminler denir. Azot atomuna bağlanan alkil grubu sayısına göre aminler üç grupta toplanır;

Primer amin



sekonder amin



tersiyer amin



Burada R alkil gruplarını göstermektedir.

Aminler elektronegatif bir atom olan N atomunu içerdiğinden dipol momente sahiptirler. Bu nedenle polar moleküllerdir. Azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron bulunduğundan çözücü molekülleriyle ve molekül içi hidrojen bağları oluşur. Alkil gruplarının sayısı ve bu gruplardaki karbon sayısı arttıkça molekül ağırlığı artacağından Van der Waals kuvvetleri artar. Moleküller arası bu kuvvetler aminlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler. Bu nedenle molekül ağırlığı küçük olan aminler normal şartlarda gaz halindedir. Bu aminler ancak tuzları oluşturularak saklanabilir. Karbon sayısı altıdan fazla olan aminler suda pek fazla çözünmezler. Bunun nedeni karbon sayısı arttıkça hidrofob özelliğinin artmasıdır.

2.2. Aminlerin Sentezi

Aminlerin sentetik olarak elde edilme reaksiyonlarını şu gruplar altında toplayabiliriz.

- i) Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları
- ii) Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- iii) Karbonil bileşiklerinin indirgenmesi

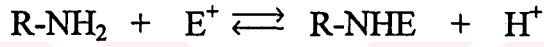
iv) Amitler, oksimler ve nitrillerin indirgenmesi

v) Hoffman reaksiyonu

vi) Grignard reaksiyonu

2.3. Aminlerin Reaksiyonları

Aminler, azot atomu üzerinde bir çift ortaklanmamış elektron bulundurduklarından dolayı, reaksiyonlarda nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonlarında pozitif yüklü veya yüksüz elektrofillere ortaklanmamış elektronlarıyla etki ederler.



Primer ve sekonder aminlerde bazlık ile nükleofilik arasında paralellik olabileceği farzedilir, fakat bu durum çok nadiren gözlenmiştir.Örneğin Hall "Taft σ^* parametreleri ile alkil aminlerin bazlığı arasında bir korelasyon" bulduğu halde nükleofilik reaksiyonlarıyla ilgili böyle bir ilişkiyi bulamamıştır[2].

Aminlerin reaksiyonlarını beş grupta toplamak mümkündür.

i) Açılme

ii) Alkilleme

iii) Halojenleme

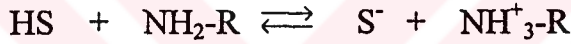
iv) Nitrolama

v) Yükseltgenme

2.4. Aminlerin Bazlığı

Aminler, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlarını kullanarak proton bağlayabildiklerinden dolayı Brönsted-Lowry asit-baz tanımına göre baz olarak sınıflandırılırlar. Aminler organik bazların en önemli sınıfını oluştururlar.

Aminlerin çözücü moleküllerinden proton koparmasıyla ilgili denge sabiti aminlerin bazlığının bir ölçüsüdür. Çözücü moleküllerini HS genel formülüyle gösterecek olursak;



denge sabitinin büyüklüğü aminlerin bazlık kuvvetinin derecesini gösterir. Aminlerin bazlık kuvvetleri çeşitli çözücü ortamlarında tayin edilmiştir [1,3,4,5]. Doğada en çok bulunan ve en çok kullanılan çözücü su olduğundan, birçok aminin de su ortamındaki bazlık sabitleri bulunmuştur.

Çizelge 2.1. Bazı Alifatik Aminlerin Su Ortamındaki Bazlık Sabitleri[6]

Amin	Bazlık Sabiti, K_b
Amonyak	$1,8 \times 10^{-5}$
Metilamin	44×10^{-5}
Dimetilamin	52×10^{-5}
Trimetilamin	5×10^{-5}
Etilamin	56×10^{-5}
Dietilamin	96×10^{-5}
Trietilamin	57×10^{-5}

Bu çizelge incelenecek olursa, aminlerin bazlık kuvvetleri alkil grubu arttıkça genellikle artmaktadır. Fakat şuna dikkat edilmelidir ki tersiyer aminler sekonder aminlerden daha zayıf bazdır. Acaba bu farklılığın sebebi nedir?

Aminlerin bazlığını etkileyen faktörler nelerdir? Konunun daha iyi anlaşılabilmesi için bunların irdelenmesi gerekir.

2.4.1. Aminlerin bazlık kuvvetine etki eden faktörler

i) Termodinamik Büyüklükler

Dengeler, sistemde değişen enerjiler bakımından yani termodinamik büyüklükler açısından incelendiğinde, dengede entalpi, entropi ve ısı kapasitesi değişiminin etkili olduğu görülür.

İyonlaşma sabitine standart serbest enerji değişimi ΔG^0 nin etkisi aşağıdaki bağıntılarla verilebilir.

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_a \quad (1)$$

$$pK_a = \Delta G^0 / 2.303 RT \quad (2)$$

Aynı zamanda standart serbest enerji değişiminin entalpi ve entropi değişimine bağlı olduğu düşünülecek olursa;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3)$$

iyonlaşma sabitinin termodinamik büyüklüklere bağlı olduğu görülebilir.

ii) Çözücünün Doğası

Genelde bir çözeltide bir maddenin çözünmesi iki terimle açıklanır: Çözücü-çözünen arasındaki etkileşim ve çözücü-çözücü arasındaki etkileşim. Buna

çözücünün etkisi denir. İyonik türler ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşim çok kuvvetlidir. İyon-çözücü arasındaki bu etkileşim iyonun yükünün büyüklüğüne ve yük yoğunluğuna bağlıdır. Çözücü-çözünen arasında iyon-dipol ve/veya hidrojen bağına benzer bir etkileşim vardır. Amonyum ve amin moleküllerinin sulu çözeltilerde moleküller arası hidrojen bağları, moleküle en yakın su molekülüyle meydana gelir. Çözünen molekül, çözücü molekülleriyle sarılır. Buna birincil hidratasyon tabakası denir. Birincil hidratasyon tabakasında çözücü-çözünen arasındaki etkileşim ne olursa olsun sterik olarak engellenir. Çözücü arasındaki bu etkileşimden dolayı entalpi, entropi ve ısı kapasitesi önemli derecede düşer[1].

Çözünen molekül veya iyon birincil hidratasyon tabakasıyla sarılsa bile hala kuvvetli bir etkiye sahiptir ve su moleküllerini kuvvetle yönlendirir. İkincil hidratasyon tabakasını oluşturur. Bu etkileşim birincil hidratasyon tabakasına az olmasına rağmen entalpi ve entropinin düşmesine neden olur.

Polar olmayan çözünenler, entalpi ve entropiyi düşüren, su moleküllerinin kendi kendilerine sıralanmalarını sağlayan etkiye sahiptir. Bu etki sadece polar olmayan çözünenler için değil aynı zamanda polar olmayan grup içeren çözünenler için de geçerlidir. Örneğin aminlerdeki alkil grupları için bu etki söz konusudur. Çözücü-çözünen arasında hiçbir etkileşim içermeyen fakat çözünenin çözücü molekülleriyle sarıldığı bu olaya "hidrofobik hidrasyon" denir[1]. Bu hidrofobik hidrasyon, ısı kapasitesini büyük ölçüde değiştirir.

Sonuç olarak, çözücü-çözünen arasındaki etkileşimlerin kuvveti entalpi entropi ve ısı kapasitesinin büyüklüğünü etkiler. Bu büyüklüğün moleküllere ve iyonlara göre farklı olması o maddenin bazlığını değiştirir.

iii) Sıcaklık

Bilindiği gibi sıcaklık değiştirildiğinde molekül ve iyonların kinetik enerjileri değişeceğinden bütün termodinamik büyüklükler değişecektir. Sıcaklığın iyonlaşma sabitine etkisini aşağıdaki eşitlikle gösterebiliriz.

$$\Delta G^0 = 2.303 RT \text{ pK}_a \quad (4)$$

Buradan şu eşitliği yazabiliriz.

$$d(\Delta G^0) / dT = -\Delta S^0 = 2.303 R \text{ pK}_a + 2.303 RT (d(\text{pK}_a) / dT) \quad (5)$$

$$- d(\text{pK}_a) / dT = \Delta S^0 / 2.303 RT + \text{pK}_a / T \quad (6)$$

Eşitlik 6 dikkate alınacak olursa sıcaklıktaki bir değişim pK_a 'yı önemli ölçüde etkileyecektir. Bu nedenle çalışmalarımız sabit sıcaklıkta yapılmıştır.

iv) Molekülün Yapısı

Amonyaktaki hidrojenler yerine flor atomu geçerse, amonyağın bazlık özelliği sıfıra yaklaşır. Eğer flor yerine metil grubu geçerse, amonyaktan daha kuvvetli baz olur. O halde bir maddenin molekül yapısı, maddenin bazlığında önemli rol oynar. Molekül yapısı incelenirken üç ana etken göz önünde bulundurulmalıdır:

a) İndüktif Etki

Bu etki, azot atomuna bağlanan grubun bu atoma elektron sunması veya bu atomdan elektron çekmesi olarak tanımlanır. Eğer elektronegatif bir atom bağlıysa bu atom azottan elektronları kendine doğru yönlendirecek, azot üzerinde yoğunluğu azalan elektronların asitlere sunumu azalacaktır. Bu nedenle bazlık azalacaktır. Eğer azot atomuna elektropozitif veya elektron sağlayan bir grup bağlıysa azot üzerindeki elektron yoğunluğu fazla olacaktır. Bu durumda azot karşısındaki asite elektronlarını daha kolay sunacak ve bazlığı

artacaktır. Örneğin elektron sunma eğiliminde olan alkil grupları, pozitif indüktif etkiye sahiptir. Metil gruplarının elektron sağlaması, karbon atomunun azottan daha elektropozitif olmasıyla açıklanabileceği gibi genelde hiperkonjugasyon ile açıklanır. Hiperkonjugasyon hidrojen sayısına bağlıdır. Yani alkil grubuna bağlı hidrojen sayısı ne kadar fazla ise azota sağlanan elektron da o kadar artar. Örneğin dimetilamin ve dietilaminin bazlıkları sırası ile 51×10^{-5} ve 95×10^{-5} dir. İndüktif etkiye çarpıcı bir örnek de etilamin ve β , β , -trifloroetilamin' in pK_a değerleri verilebilir. Bunlar sırası ile 10,67 ve 8,30' dur[1].

b) Mezomerik Etki

Aril grubu veya konjuge sistem içeren aminlerde rezonans ile elektron sağlanması mezomerik etki olarak bilinir. Bizim incelediğimiz alifatik aminlerde böyle bir etki söz konusu değildir.

c) Sterik Etki

Bir bileşiğin yapısındaki büyük hacimli grupların onun reaksiyonunu engellemesine sterik etki denir. Amonyak molekülünde azot atomu sp^3 hibritleşmesi yapmıştır. Üç orbitalde küçük hacimli hidrojen atomu vardır. Bir orbitalde de büyük yer kaplayan ortaklanmamış elektron çifti bulunur. Aminlerde ise bu hidrojenler yerine büyük hacimli alkil grupları geçer. Alkil grupları birbirini iterek amonyaktaki bağ açılarını değiştirirler. Örneğin bu bağ açısı trimetilamin için Lide ve Mann tarafından ölçülmüş ve $108,7 \pm 1^\circ$ olarak bulunmuştur[1]. Bunun sonucu olarak ortaklanmamış elektron çiftinin önünü sterik olarak kapatarak reaksiyona girmesini engellerler. Bu da aminlerin bazlığının düşmesine neden olur.

Çizelge 2.1 deki trimetilamin ve trietilaminin bazlıkları bu açıklamaya göre trimetilamin>triethylamin olması gerekirken bu gözlenememiştir. Bu, büyük alkil grupları arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin küçük alkil gruplarına göre daha büyük olmasından dolayı etil gruplarının metil gruplarına göre birbirlerini daha çok çekmeleri ve azot üzerindeki elektron çiftinin uzağında bir araya toplanmasıyla açıklanır. Bunun sonucu olarak da elektron çiftinin etrafı boşalır ve azot protonu kolaylıkla bağlar ve bazlık artmış olur[3,7].

2.5. Denge Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metodlar

Denge sabitlerinin hesaplanmasında çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Metod geliştirmekteki amaç denge sabitlerini çabuk, anlaşılır ve kolay bir şekilde tayin etmektir. Geliştirilen bu metodlar denge durumunu bozmaksızın mevcut bütün türlerin serbest konsantrasyonlarının doğru ve kesin değerlerini bulmaya dayanır. Günümüzde denge sabitlerinin tayininde kullanılan metodlar iki ana grup altında incelenebilir

I. Grup Metodlar

Denge reaksiyonunda yer alan türlerden bir veya birkaçının denge konsantrasyonunun doğrudan tayinine dayanan metodlardır. Bunlar çözeltide değişen büyüklüklerden (potansiyel, iletkenlik v.b) faydalanılarak konsantrasyon hesabı ile ilgilidir. Bu tezde kullandığımız potansiyometrik metod da bu gruba girer.

II. Grup Metodlar

Bu gruptaki metodlar sistemin fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin ölçülmesine dayanan metodlardır. Bunlar basamaklı reaksiyonlar sırasında bileşenlerin denge konsantrasyonlarının doğrudan hesaplanmasıyla ilgili değildir [8].

2.5.1. Potansiyometrik metot

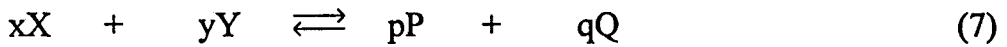
Farklı iki hücre kullanarak bu hücreler arasında oluşan potansiyelden faydalanarak ortamdaki türlerin konsantrasyonlarının hesaplanması yöntemine "potansiyometrik metot" denir. Hücredeki potansiyeller iki ana tip olaydan kaynaklanır.

- i) Yükseltgenme-indirgenme dengeleri
- ii) Membranın iki tarafında konsantrasyon farkının oluşumu

Asit-baz reaksiyonları bilindiği gibi proton transfer reaksiyonlarıdır. Eğer kullandığımız elektrot H^+ iyonunu seçici bir elektrot olursa potansiyometriyi kullanarak denge sabitini hesaplayabiliriz. İşte bu amaçla cam elektrotlar geliştirilmiştir. Cam elektrotların yapısı Bölüm 2.5.2' de kısaca verilmiştir.

Potansiyometrik verilerle (mV) konsantrasyon arasındaki ilişkiyi veren Nernst eşitliğini kullanarak potansiyometriyi kantitatif tayinlerde kullanabiliriz.

Aşağıdaki gibi verilen bir yükseltgenme-indirgenme dengesinde Nernst eşitliği yazılacak olursa;



$$E = {}^T E_0 + RT/nF \ln(\{X\}^x \{Y\}^y / \{P\}^p \{Q\}^q) \quad (8)$$

burada ${}^T E_0$, bütün türler birim aktivitede olduğunda oluşan potansiyeldir ve standart elektrot potansiyeli adını alır. Eğer ortamın iyonik şiddeti sabit tutulacak olursa Nernst eşitliği şu hali alır.

$$E = E_0 + RT/nF \ln([X]^x [Y]^y / [P]^p [Q]^q) \quad (9)$$

Burada E_0 , formal elektrot potansiyeli olup aşağıda verilmiştir.

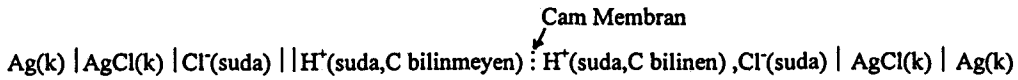
$$E_0 = {}^T E_0 + RT/nF \ln(\gamma_X^x \gamma_Y^y / \gamma_P^p \gamma_Q^q) \quad (10)$$

Potansiyometrik yöntemle Eşitlik 9' dan da anlaşılacağı gibi hücrenin potansiyeli ölçülerek denge sabiti hesaplanabilir. Bilindiği gibi birtek potansiyel ölçülerek yapılan tayinin ne güvenilirliği vardır ne de doğruluğu iyidir. Bu nedenle bir denge için bir takım veri setinden yararlanılarak denge sabiti hesaplanmalıdır. İşte bu veri setini elde edebilmek için potansiyometrik titrasyon tekniği kullanılmalıdır.

2.5.2. Cam Elektrot

Bu tezde aminlerin protonasyon sabitlerinin bulunması amaçlandığından, sistemdeki H^+ iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi gerektiği açıktır. $[H]^+$ ı tayin etmek için hidrojen elektrot kullanılabilir. Fakat bu elektrotun gerek hazırlanması gerekse kullanımı zor olduğu için son yıllarda H^+ iyonu seçimine dayanan cam elektrot kullanılmaktadır.

Ticari olarak pekçok tipte cam elektrot mevcuttur. Bunların çoğunda H^+ iyonunu seçici cam membran, referans hücreyle temas eden H^+ iyonu aktivitesi sabit çözeltiyi ihtiva eden bir tüpün ucuna temas ettirilmiştir. Deneyde kullanılan kombine cam elektrodun şematik gösterimi aşağıda verilmiştir.



Burada potansiyelin değişmesinin nedeni; membranın iki tarafında konsantrasyonun farklı olmasıdır. Özel yapılmış membranın yapısında Na_2O ve SiO_2 bulunur. Silikatın içerisinde sodyum iyonları $-\text{SiONa}^+$ şeklindedir.

Membran mutlaka su içinde saklanmalıdır. Çünkü yüzeyde hidrat tabakanın oluşması gerekir. Membrandaki Na^+ ile çözeltideki H^+ iyonu yer değiştirir. Bu yer değiştirme temas halinde bulunduğu çözeltideki $[\text{H}]$ ' a bağlıdır. Membranın iki tarafındaki $[\text{H}]$ birbirinden farklı olacağından potansiyel doğar. Fakat şu unutulmamalıdır ki membran ne kadar iyi yapılırsa yapılsın, iki yüzü birbirinin aynısı olamaz. Bu nedenle asimetri potansiyeli dediğimiz bir potansiyel doğar. Bunun yanında tuz köprüsünden dolayı sıvı temas potansiyeli de doğar. Bütün bunları göz önünde bulundurarak ve termodinamik bilgilerimizi kullanarak cam elektrotla pH ölçümünü veren Nernst eşitliğini şu şekilde yazabiliriz.

$$E = \text{sabit} + RTF^{-1} \ln\{\text{H}\} + E_j \quad (11)$$

$$\{\text{H}\} = \gamma_{\text{H}}[\text{H}] \quad (12)$$

$$E = \text{sabit} + RTF^{-1} \ln\gamma_{\text{H}} + RTF^{-1} \ln[\text{H}] + E_j \quad (13)$$

$$E = E^0 + RTF^{-1} \ln[\text{H}] \quad (14)$$

$$E = E^0 + k \text{ pH} \quad (15)$$

Burada E^0 ; sıvı temas potansiyelini, aktivite sabitinden gelen bir büyüklüğü, asimetri potansiyelini, iç çözeltinin aktivitesinden gelen büyüklüğü ihtiva eden bir sabittir. k ise RTF ve $\ln 10$ ' u ihtiva eder. Bu sabit, elektrodun kalibrasyonu ile bulunur. Bunun için C_A konsantrasyonlu V_A hacimli kuvvetli asit, C_B konsantrasyonlu kuvvetli baz ile V_B hacimlerinde ilave edilerek titre edilir. Titrasyonun her noktasındaki H_t şu şekilde hesaplanır.

$$H_t = (C_A \times V_A - C_B \times V_B) / (V_A + V_B) \quad (16)$$

Hesaplanan H_t değerlerinden pH ' lar hesaplanır ve ölçülen E' ler Eşitlik 15 kullanılarak grafiğe geçirilir. Koordinatı kesim noktasından E^0 , eğimden de k sabiti bulunur.

2.6. Protonasyon Sabiti

Tersinir reaksiyonlarda ileri ve geri yöndeki reaksiyonların birbirini dengelemesi olarak tanımlanan kimyasal denge senelerce bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. İlk kez 1864-1874' de Guldberg-Waage tarafından yayınlanan bir seri makalede "kütlenin etkisi kanunu" ifadesi ortaya atılarak kimyasal denge kantitatif bir temele dayandırılmıştır [8]. Dengeyi idare eden kanunların doğru olarak formüllendirilmesi 1877' de Vant Hoff tarafından yapılmıştır.

Tersinir reaksiyonlarda dengeye ulaşıldığında makroskobik olaylar durduğu halde mikroskobik olaylar devam etmektedir. Bir sistemde dengeye ulaşıldığında, reaksiyona girenlerdeki ve ürünlerdeki türlerin oranı sabittir. Bu sabite *denge sabiti* denir. Tersinir bütün reaksiyonlarda denge söz konusu olduğundan denge sabitleri reaksiyona bağlı olarak farklı şekilde adlandırılırlar. Örneğin iyonlaşma sabiti, çözünürlük sabiti v.b. Yüklü veya yüksüz bir baza, bir veya daha fazla proton bağlanması sonucu oluşan dengelerin denge sabitlerine "protonasyon sabitleri" adı verilir.

Çalışmamızda kullanılan aminler, sadece bir tane proton bağladıklarından monoprotik baz olarak adlandırılır. Aminleri B ile gösterirsek



dengesi meydana gelir. Bu dengeye protonasyon dengesi adı verilir ve buna ait denge sabiti

$$K = \{BH\} / \{B\}\{H\} \quad (18)$$

ifadesine protonasyon denge sabiti denir.

Denge sabitleri üzerine yapılan çalışmalarda sabit sıcaklıkta reaksiyona giren türlerin konsantrasyonları değiştirildiğinde farklı sabitlerin elde edildiği görülmüştür. Örneğin asetik asit için yapılan çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 2.2 Asetik Asitin İyonlaşma Sabitleri (25 °C)

Analitik konsantrasyon	K_a
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-5}$
$1,0 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-5}$
$1,0 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-5}$
$1,0 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-5}$

Görüldüğü gibi konsantrasyon değiştikçe denge sabiti değeri değişmektedir. Bunun nedeni çözeltideki elektrostatik ve kimyasal etkileşmelerden dolayı türlerin etkin konsantrasyonlarının (aktivite) bizim hesapladığımız konsantrasyondan (analitik konsantrasyon) farklı olmasıdır. İşte bu sebepten dolayı stokiyometrik ve termodinamik denge sabiti ifadeleri kullanılmaktadır. Aktivite oranları cinsinden ifade edilen sabitlere "termodinamik denge sabitleri" denir ve bu sabitler sadece sıcaklığa bağlıdır. Konsantrasyon oranları cinsinden ifade edilen sabitler ise "stokiyometrik denge sabitleri" dir. Bazen türler hem konsantrasyon hemde aktivite cinsinden ifade edilebilir. Bunlara ise "karışık denge sabitleri" adı verilir.

Stokiyometrik denge sabitleri, iyonik şiddeti sabit tutmak üzere aşırı miktarda tuz yanında tayin edilirken, aktivite katsayılarının ortamdaki türlerin konsantrasyonlarından bağımsız olduğu ve sadece uygun elektrolitin cinsine ve konsantrasyonuna bağlı olduğu varsayılır. Bu şartlar altında elde edilen stokiyometrik denge sabitleri aynı zamanda termodinamik denge sabitleri olarak ele alınabilir ki, bu sabitler özel tuz ortamında, ortamda bulunan türlerin konsantrasyonunun sıfır olduğunu ve bütün türlerin aktivite katsayılarının birim olduğu standart haldeki sabitler olarak düşünülebilir[8,9,10].

2.6.1. Protonasyon sabitlerinin hesaplanması için temel eşitlikler

Denge sabitlerinin hesabı dengeyi bozmaksızın denge konsantrasyonlarının hesaplanması esasına dayanır. Denge konsantrasyonlarını hesaplamamanın çeşitli yolları vardır. Biz çalışmamızda doğruluğu yüksek ve pratik bir sistem olan potansiyometrik metodu kullanacağız. Potansiyometrik titrasyon tekniğinde çözeltideki potansiyel değişiminden yararlanarak H^+ iyonu konsantrasyonu hesaplanır. Eğer protonasyon denge sabiti göz önüne alınacak olursa;

$$\beta = [HB] / [H][B] \quad (19)$$

eşitlikteki $[HB]$ ve $[B]$ konsantrasyonlarını bulabilirsek deneysel olarak da $[H]$ ölçülebileceğinden protonasyon sabiti hesaplanabilir.

$[HB]$ ve $[B]$ büyüklüklerini hesaplayabilmek için ortamdaki bütün dengeleri düşünerek aşağıdaki eşitlikleri yazabiliriz:



$$B_t = [B] + [BH] \quad (21)$$

$$H_t = [H] + [BH] - [OH] \quad (22)$$

$$K_{su} = [H][OH] \quad (23)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlik 22 ve 23' den $[BH]$ çekilecek olursa;

$$[BH] = H_t - [H] + (K_{su}/[H]) \quad (24)$$

elde edilir. Eşitlik 24, Eşitlik 21' de yerine yazılıp $[B]$ çekilebilir.

$$[B] = B_t - H_t + [H] - (K_{su}/[H]) \quad (25)$$

Eşitlik 24 ve 25, Eşitlik 19' da yerine yazılırsa

$$\beta = (H_t - [H] + (K_{su}/[H])) / (B_t - H_t + [H] - (K_{su}/[H])) [H] \quad (26)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlikteki B_t , H_t , K_{su} ve $[H]$ deneysel verilerden elde edilir ve böylece protonasyon sabiti hesaplanabilir. Titrasyonda her ilaveden sonra bir β hesaplanır. Bu ise çok yorucu ve karmaşık bir iştir. Bunun yerine her bir baza bağlı ortalama proton sayısı olarak bilinen $\bar{j}$ fonksiyonu tanımlanır. Eşitlik 19' dan $[BH]$ çekilir,

$$[BH] = \beta [H][B] \quad (27)$$

Eşitlik 21' de yerine yazılırsa;

$$B_t = [B] + \beta [H][B] \quad (28)$$

$$[B] = B_t / (1 + \beta [H]) \quad (29)$$

eşitliği elde edilir.

Eşitlik 24 ve 29, Eşitlik 19' da yerine yazılır ve düzenlenirse;

$$(H_t - [H] + (K_{su}/[H])) / B_t = \beta [H] / (1 + \beta [H]) = \bar{j} \quad (30)$$

elde edilen eşitlik, $\bar{j}$ ' nin $[H]$ ' ın bir fonksiyonu olduğunu, B_t ve H_t ' den bağımsız olduğunu gösterir. Eşitliğin sağ tarafına dikkat edilirse $\bar{j}$ ' nin $[H]$ ile değişimini etkileyen tek etmenin β olduğu görülür. $\bar{j}$ - $(-\log[H])$ eğrilerine "oluşum eğrileri" adı verilir. Oluşum eğrileri çizildiğinde monoprotik bazlar için $\bar{j}=1$ ve $\bar{j}=0$ ' da bir plato gözlenir. Bu iki değer arasında da bir sigmoid oluşur.

Oluşan eğrileri kantitatif şekilde incelemek için Eşitlik 30' u şu şekilde düzenleyebiliriz.

$$\bar{j} + (\bar{j} - 1) \beta [H] = 0 \quad (31)$$

Bu eşitlikte $\bar{j}$ ' nin 0,5 olduğu durumda

$$[H] = \beta^{-1} \quad (32)$$

olur. Oluşum eğrilerinde $\bar{j}$ -(-log[H]) grafiğe geçirilerek $\bar{j}'$ nin 0,5 olduğu noktadaki pH değerinden pK_a bulunur.

2.6.2. Protonasyon sabitlerinin tayini için deneysel işlemler

BH sisteminin protonasyon sabiti β' nin hesaplanabilmesi için H_t , B_t ve $[H]$ değerlerinin gerekli olduğu Bölüm 2.6.1' de görülmüştü. H_t , B_t ve $[H]$ parametrelerinden ibaret tek bir takıma ait değerlerin, bir B-BH tampon çözeltisinin pH' ı ölçülerek elde edilmesi ve buradan da β değerinin hesaplanması açıkça mümkün görülmektedir, fakat bu şekilde tayin kesin olarak doğru değildir. H_t ve B_t değerleri pratikçe mümkün olan geniş bir aralıkta değiştirilmelidir. Böylece protonasyon sabitinin daha az hatalı bulunabileceği aşıkardır. Toplam konsantrasyonların en yüksek değerleri maddelerin çözünürlüğüne bağlı olarak ve ortamın iyonik şiddeti göz önüne alınarak tespit edilir. Halbuki konsantrasyonların alt sınırı ile incelenen dengelerin yanında ortamdaki diğer istenmeyen dengelerin ihmal edilebileceği sınırlara kadar düşürülebilir. Konsantrasyon sınırları bu şekilde tespit edildikten sonra H_t ve B_t değerlerinin geniş bir aralıkta değiştirilmesi pratikte aşağıdaki gibi titrasyon teknikleriyle yapılır.

1-) B, kuvvetli bir asitle (HCl gibi) veya BH, kuvvetli bir bazla (KOH gibi) titre edilerek, değerleri geniş bir aralıkta değiştirilir. Protonasyon sabitinin en iyi değerini bulabilmek için hem titre edicinin hem de deney çözeltisinin aynı iyonik şiddette hazırlanması gerekir. Bu titrasyonların herbirinde B_t sadece seyrelme ile değişir. Bu yüzden farklı B_t konsantrasyonlarında H_t' nin değiştirildiği birkaç titrasyon yapılır.

2-) BH' ın bir çözeltisi veya kuvvetli bir asit çözeltisi B ile titre edilir.

3-) H_t ve B_t ayrı ayrı birbirinden bağımsız olmayacak şekilde, ortamın kendisi bir B-BH tamponuyla titre edilmek suretiyle değiştirilebilir. Bu durumda da farklı BH/B oranlarında titrasyon yapılmalıdır.

Titrasyonlar sırasında denge sabitleri sıcaklığa bağlı olduğundan elbette sabit sıcaklık sağlamak için termostat kullanılmalı ve inert atmosfer sağlamak için de azot akımı altında çalışılmalıdır. Ayrıca her titre edici ilavesinden sonra karıştırma işlemi magnetik karıştırıcı veya mekanik karıştırıcı ile yapılmalıdır. Titrasyonlarda kullanılan kimyasal maddelerin mümkün olduğu kadar saf olması ve çözeltilerin konsantrasyonlarının çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Özellikle titrant olarak kullanılan baz çözeltisinin konsantrasyonunun tayini ve bu çözeltinin karbondioksitli olup olmadığının tespiti oldukça önemlidir.

2.6.3. Protonasyon sabitlerini hesaplama metodları

Tek basamaklı bir protonasyon dengesinin denge sabitinin sayısal değerinin bir takım H_t , B_t ve $[H]$ değerlerinden elde edilebileceğini Bölüm 2.6.1. de görmüştük. Fakat bu şekilde elde edilen bir sabitin doğruluğu ve güvenilirliği pek iyi değildir. Çünkü B_t ve H_t' nin hesaplanması sırasında gelen hatalar, büretin ve potansiyelin yanlış okunması, hücrenin hatalı kalibrasyonu ve bunlar gibi birçok hata kaynağından dolayı sabitin ne kadar hatalı olduğunu bilmemize imkan yoktur. Bu hataları en aza indirmenin yolu, çok sayıda H_t , B_t ve $[H]$ değerleri elde edebilmek için potansiyometrik titrasyon tekniğini kullanmaktır. Şimdi problem B_t , H_t ve $[H]$ değerlerinden elde edilen protonasyon sabitlerinden en iyi değeri elde etmek ve bunun kesinliğini belirlemektir. Bu amaçla günümüzde iki temel yaklaşım kullanılmaktadır. Birincisi Rossotti-Rossotti tarafından verilen monogramlara dayanan grafiksel teknikler, ikincisi ise bilgisayar programlarının kullanıldığı tekniklerdir[8].

a) Doğrudan hesaplama metodu

[BH] ve [B] değerleri, her bir ölçümden sonra Eşitlik 24 ve 25 ile elde edilir ve Eşitlik 19 kullanılarak β' lar hesaplanır. Standart istatistiki metodlarla ortalama değer ve standart sapma hesaplanır.

b) Lineer metod

Eşitliklerin bir takım lineer fonksiyonlara dönüştürülmesi mümkündür. Örneğin Eşitlik 19' in logaritması alınır ve düzenlenirse;

$$\log[BH]/[B] = \log\beta + \log[H] \quad (33)$$

elde edilir. Bu Henderson-Hasselbach eşitliği olarak bilinir. Log[H]' a karşı log[BH]/[B] grafiği çizilirse eğimi bir olan bir doğru elde edilir ve doğrunun dikey eksenini kestiği yerden β bulunur.

c) Eğri çakıştırma metodu

Bu metod, deneysel verilerden elde ettiğimiz $\bar{j} - (-\log[H])$ oluşum eğrilerinin teorik oluşum eğrileriyle çakıştırılması esasına dayanır. Teorik oluşum eğrileri oluşturularak şeffaf bir kağıda çizilir. Bu teorik oluşum eğrisi, çizmiş olduğumuz $\bar{j} - (-\log[H])$ oluşum eğrileri ile çakıştırılır. Bu şekilde en doğru β değeri okunur.

Teorik oluşum eğrisini oluşturmak için aminin baz formundaki kesri olan α_0 ve asit formundaki kesri olan α_1 yardımcı fonksiyonlarından veya HB' nin oluşum derecesi olan $\bar{j}$ fonksiyonundan yararlanılır. Bu fonksiyonlar için aşağıdaki ifadeler yazılabilir.

$$\alpha_0 = [B] / B_t = [B] / ([BH] + [B]) = 1 / (1 + \beta[H]) \quad (34)$$

$$\alpha_1 = \bar{j} = [HB] / B_t = [HB] / ([HB] + [H]) = \beta[H] / (1 + \beta[H]) \quad (35)$$

Bu eşitliklerden α_0 ve α_1 ' nin sadece $[H]$ ' ın bir fonksiyonu olduğu, H_t , B_t ve K_{su} ' ya bağlı olmadığı görülmektedir. Bu ifadelerde;

$$\beta[H] = h \quad (36)$$

şeklinde normalize değişken kullanırsak

$$\alpha_0 = 1 / (1+h) \quad (37)$$

ve

$$\bar{j} = h / (h+1) \quad (38)$$

yazabiliriz. Görüldüğü gibi α_0 ve $\bar{j}$ ikincil değişkenleri, sadece h ' ın fonksiyonudur ve α_0 -(log h) eğrisi veya $\bar{j}$ -(log h) eğrisi teorik oluşum eğrisi olarak adlandırılır. Teorik oluşum eğrisinin HB sistemi için belirli ve bir şekli vardır.

$$\log h = \log[H] + \log \beta \quad (39)$$

olduğundan, α_0 -(log[H]) veya $\bar{j}$ -(log[H]) deneysel oluşum eğrilerinin log[H] eksenindeki yeri denge sabitinin değerine bağlıdır.

α_0 -(log h) ve $\bar{j}$ -(log h) teorik eğrileri Eşitlik 37 ve 38' den kolayca hesaplanır, grafik kağıdına çizilir ve geçirgen bir kağıt üzerindeki eksenlerle birlikte kaydırılır. α_0 -(log[H]) ve $\bar{j}$ -(log[H]) deneysel eğrileri de aynı skalada aynı grafik kağıdına çizilir. Sonra teorik eğriler deneysel eğrilere en iyi uyacak şekilde karşılaştırılarak, teorik ve deneysel eğrilerin yatay kaymasından β değerleri elde edilir.

Eğri karşılaştırma metodu, verilerin göze hitap etmesi açısından, sistemi inceleyen kimselerin sistemi kavramasını sağlar. Metot özellikle tek basamaklı

iyonlaşma dengeleri için uygundur. Bu yüzden çalışmamızda protonasyon sabitleri tayininde eğri çakıştırma metodu tercih edilmiştir.

d) Bilgisayar programları

Grafiksel teknikler gibi bilgisayarlı metotlar da, sabitlere bir takım değerler vererek hesaplanan analog büyüklüklerle deneysel verileri mukayese etmek suretiyle kararlılık sabitleri için en iyi takımı bulmaya çalışırlar. Bulunan en son değerler deneysel verilere en iyi uyan değerlerdir.

Günümüzde protonasyon ve kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bir takım bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar yayınlanmaktadır [11,12]. Bu programlar birbiri ile karşılaştırıldığında hiç bir programın diğerinden daha üstün olmadığı literatürde belirtilmektedir. Programlar ancak bazı detaylar yönünden farklıdır [11].

Bu çalışmada protonasyon sabitlerinin deneysel verilerden hesaplanmasında Motekaitis ve Martell tarafından 1982 yılında yayınlanan PKAS bilgisayar programı kullanılmıştır [13]. Potansiyometrik verilerden protonasyon sabitlerinin hızlı bir şekilde hesaplanmasını sağlayan bu program FORTRAN 77 dilinde yazılmıştır. Bu programın algoritması, protonasyon sabitinin tayininde kullanılan diğer programların algoritmasından iki önemli yönden farklıdır.

(I) Titrasyonun her noktası için pH parametresi hesaplanır ve hesaplanan pH değerlerinin gözlenen pH değerlerinden sapmalarının karelerinin toplamının ortalaması minimize edilir.

(ii) Protonasyon sabitlerinin en iyi değerlerinin elde edilmesi, ilgili herbir protonasyon basamağının hangi aralıkta başlıca reaksiyon olduğu göz önüne alınarak ilgili aralıktaki sapmaların ağırlıklı cebirsel ortalamalarının kullanılmasına dayanır.

Çalışmamızda tek basamaklı protonasyon dengesi ihtiva eden aminlerin protonasyon sabitlerinin hesaplanması için iki yöntem kullanılması öngörülmüştür. Bunlar, eğri çakıştırma yöntemi ile oluşum eğrilerinin makulluğu görülerek eğrilerden denge sabitinin okunması ve PKAS bilgisayar programının kullanılmasıdır.

2.7. Alifatik Aminler İle İlgili Çalışmalar

Endüstrinin çeşitli dallarında sıklıkla kullanılan aminlerden daha yüksek verim elde edebilmek için aminlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi gerektiği açıktır. Bu nedenle bilim adamları senelerdir aminlerin bazlığı üzerinde çalışmıştır. Aminler üzerine yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

1937 yılında Choh-Hao Li ve T.D.Stewart geliştirdikleri bir metot ile dietilamin ve trietilaminin bazlığını farklı çözücülerde ölçmüşlerdir [4]. Buldukları bazı sonuçlar aşağıda verilmiştir.

	$\text{Su} \times 10^4$	$\text{Metanol} \times 10^5$	$\text{Etanol} \times 10^3$
Et_2NH	11,9	5,01	5,31
Et_3N	6,4	4,23	5,65

Görüldüğü gibi etanolde trietilamin daha kuvvetli bazdır. Bunlardan başka birçok çözücüde çalışmışlardır. Bu çalışmalara göre trietilamin, karbontetraklorür ve bazı alkollerde de daha kuvvetli bazdır. Dietilamin ise su,

dioxan, metanol ve propanolde daha kuvvetli bazdır. Ayrıca çalışmada çözücü etkisi de tartışılmıştır.

R.G.Pearson ve D.C.Vogelsong(1957) çalışmalarında bazı primer, sekonder ve tersiyer alifatik aminlerin ve 2,4-dinitrofenolün asit-baz denge sabitlerini spektrofotometrik olarak belirlemişlerdir [14]. Bu çalışmada, tersiyer aminler kloroformda, klorobenzende, etilendiklorürde en kuvvetli bazdır. Etilasetatda primer aminler en kuvvetli baz iken n-heptan, benzen, ve dioxanda sekonder aminler en kuvvetli bazdır.

Aynı yıl içinde H.K.Hall primer, sekonder ve tersiyer aminlerin bazlıklarına karşı Taft σ^* değerlerini grafiğe geçirmiştir [2]. Elde edilen grafiklerde her amin sınıfı farklı bir hat üzerinde toplanmıştır. N^+-H bağları boyunca amonyum iyonu solvasyonunun bazlık kuvvetlerinin belirlenmesinde önemli rol oynadığı bulunmuştur. Bütün tersiyer aminler sterik engellerin dereceleri göz ardı edildiğinde σ^* değerlerinin çoğu ile mükemmel bir korelasyon vermiştir. Buradan B-gerginliğinin pK_a değerlerinin tayin edilmesinde bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Sterik engelleme derecesi az olan primer ve sekonder aminlerin iyonlaşma sabitleri, σ^* değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde lineer bir doğru elde edildiği görülmüş ve bu durumun primer aminler için bahsedilen B-gerginliği teorisine uymadığı ancak solvasyon teorisine uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak bu ilişkinin başka grup aminlerin pK_a değerlerinin tahmin edilmesine olanak sağlayacağı düşünülmüştür.

1960 yılında C.L. De Ligny bazı primer aminlerin su ve metanol-su ortamında 25 °C' da ayrışma sabitlerini ölçmüştür [5]. Tayinlerde potansiyometrik metod kullanılmıştır. 25 °C' da metanol-su karışımlarında elde edilen ayrışma sabitleri aşağıda verilmiştir.

	%0	%43	%64	%84	%94
Metilamin	10,58	9,98	9,65	9,75	10,14
Etilamin	10,60	9,95	9,68	9,73	10,16
n-Propilamin	10,41	9,76	9,45	9,51	9,62
n-Bütilamin	10,49	9,84	9,59	9,64	10,08

Çizelgeden görüldüğü gibi, ayrışma sabitleri %60-80 metanol-su karışım aralığında minimuma sahiptir. Araştırmacı bunu, dengedeki iyonik türlere metanolün ve suyun eşit davranmadığına bağlamıştır. Yani protonun su ortamında tercihli olarak solvasyonu söz konusudur.

Donald H.Aué ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise alkilaminlerin kantitatif bağıl gaz-fazı bazlıklarını belirlemek için yeni bir denge tekniği önerilmiştir [15]. Verilen bu teknik ile önceden verilen metilaminlerin bazlık sırası



doğrulanmıştır. Aminlerin çözeltideki bazlıkları ile ilişkisi incelenmiştir.

Van Der Linde ve arkadaşları 1969' da kondüktometrik metodla etilaminin bazik iyonlaşma sabitini tayin etmişlerdir [16]. Farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır. Etilamin için bulunan pK_B ve etilamonyum için bulunan pK_BH değerleri aşağıda verilmiştir. Bu değerlerden yararlanılarak termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır.

$t^\circ\text{C}$	pK_B	pK_BH
0	3,354	11,589
10	3,327	11,207
20	3,318	10,849
25	3,319	10,677
30	3,325	10,509
40	3,345	10,190

1972 yılında İsmet Dzidic bazı amin, anilin ve pridinlerin bağıl gaz-fazı bazıklığını kütle spektroskopisi kullanarak çalışmıştır [17]. Kütle spektroskopisinin iyonlaştırıcı kaynağında reaktant iyon olarak NH_4^+ , CH_3NH_3^+ ve $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ kullanmıştır. Bu çalışma sonucunda gaz-fazı bazlı için şu sıra bulunmuştur.

Kuinüklidin, desilamin, pridin, 4-N,N-dimetilaminopridin, N,N-dimetilanilin > dimetilamin > N-metilanilin, m-fenilendiamin, N,N,N-trifenilamin > metilamin, o-fenilendiamin, p-fenilendiamin, N,N-difenilenamin, anilin > amonyak

Dietz ve arkadaşlarının 1973' de yaptığı bir çalışmada HCN' nin CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ve $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ile titrasyonu yapılmıştır [18]. Aminlerin bağıl bazlıkları, aminlerin HCN ile olan reaksiyonlarının ısılarından yararlanılarak aşağıdaki şekilde bulunmuştur.



Bu sıranın gaz-fazında olan sıra ile aynı olduğu görülmüştür.

1979 yılında Farah ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, orto substitue fenoller ile alifatik aminler arasındaki hidrojen bağı oluşumu çalışılmıştır [19]. Spektrometrik olarak yapılan çalışmada primer, sekonder ve tersiyer aminler incelenmiştir. Hidrojen bağı oluşum denge sabitinin logaritması ile primer ve sekonder alifatik aminlerin bazlık kuvvetleri arasında lineer bir ilişki olduğu bulunmuştur. Bu ilişki tersiyer aminlerde de görülmesine rağmen pek belirgin değildir.

Bir diğer araştırmacı grup (1980 Reyes ve Scott) ise alifatik aminlerin bağıl bazlığı üzerine dimetilsülfoksitin etkisini incelemiştir [21]. Benzen- Me_2SO çözücü sistemlerinde p-nitrofenol ile çeşitli aminlerin Brönsted asit-baz

reaksiyonlarına ait denge sabitlerinin Me_2SO konsantrasyonunun artması ile arttığı gözlenmiştir. Bu etki primer ve sekonder aminler için daha belirgin durumdadır. NMR çalışmaları primer ve seconder aminler ile Me_2SO arasında bir hidrojen bağı oluştuğunu göstermiştir. Primer ve sekonder aminler üzerine Me_2SO etkisinin, amin grubu hidrojeni ile dimetilsülfoksit arasında H bağı oluşumu ile ilgili olduğu söylenmiştir. Böyle H bağı oluşumu aminin bazlılığını artırır. N-bütülin, dietilamin ve trietilaminin çeşitli oranlarda benzen içeren Me_2SO içinde p-nitrofenolün iyonlaşma denge sabitleri üzerine etkisi araştırılmış ve bulunan değerlerden fenol için n-bütülin yanındaki iyonlaşma sabitinin trietilamin yanındakinden daha büyük olduğu bulunmuştur.

1982 yılında Velinov tarafından yapılan bu çalışmada %80 dimetilsülfoksit-%20 su çözücü karışımlarında bazı alifatik aminlerin pK_b değerleri potansiyometrik metotla tayin edilmiştir [21]. Çözücü karışımları bu bazlar için sudaki bazlık sabiti tayinine göre daha zor titrasyon ortamı oluşturur. Baz titrasyonu için bu çözücü kullanmanın tek avantajı çözme gücünün iyi olmasıdır. Aşağıdaki çizelgede %80 Me_2SO -%20 su çözücü karışımında bazı alifatik aminlerin pK_b değerleri verilmiştir.

Amin	pK_b^{T}	$\text{pK}_b(\text{su})$
NH_3	9,24	4,75
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	8,63	3,25
n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	8,68	3,34
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	9,20	3,27
(n- C_4H_9) $_2\text{NH}$	9,10	3,75
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9,25	4,24
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	9,84	3,38
1,2-Diaminoetan	8,58 (11,32)	4,08
1,4-Diaminobütan	8,14 (9,34)	3,28

Bu değerlerden de görüldüğü gibi diaminler için su ortamında tek bir değer bulunduğu halde dimetilsülfoksitli ortamda her bir amin grubuna ait iki farklı

değer bulunmuştur. 1,2-diaminoetanda bu değerler arasındaki fark büyük olduğu halde 1,4-diaminobütanda küçüktür.

1985' de Frenna ve Vivona' nın yapmış olduğu çalışmada otuzüç tane aminin su ve benzendeki bazlıkları incelenmiştir[22]. Bu amaçla bu aminlerin 2,4-dinitrofenol ile iyon çifti oluşum sabitleri bulunmuştur. Amin sınıfına göre iki farklı durum gözlenmiştir. Primer aminler ve sekonder siklik aminler için bazlık üzerine yapı değişikliklerinin etkisi suda, benzendekine göre daha büyüktür. Diğer taraftan tersiyer aminler için bu etki her iki çözücüde benzerdir. Primer aminlerinin benzendeki K_B değerlerinin σ^* ile iyi bir korelasyon verdiği gözlenmiştir. Aşağıdaki çizelgede bazı aminlerin 25⁰C' da sudaki ve benzendeki K_B değerleri verilmiştir.

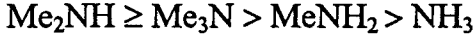
Amin	pK _a	K _B
n-Propilamin	10,68	101
n-Bütilamin	10,75	110
Dietilamin	11,02	1520
Di-n-propilamin	11,05	930
Di-n-bütilamin	11,20	880
Trietilamin	10,68	2700
Tri-n-butilamin	10,89	709
1,2-Diaminoetan	10,14 (7,49)	
1,3-Diaminopropan	10,70 (9,10)	
1,4-Diaminobütan	10,90 (9,80)	
1,5-Diaminopentan	11,08 (9,99)	
1,6-Diaminohegzan	11,19 (10,33)	

Diaminler için bulunan iki pK_a değeri arasındaki fark, iki amino grubu arasındaki karbon atomlarının sayısının bir foksiyonudur.

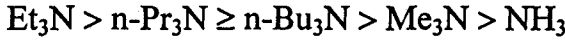
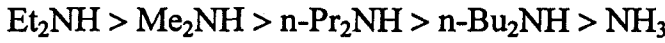
1986 yılında T.Gündüz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada nitrobenzen ortamında alifatik aminlerin bazlık sıralarının nasıl değiştiği incelenmiştir[3]. Potansiyometrik metodun kullanıldığı bu çalışmada aminlerinin bazlık sıraları



ve metilaminler için;

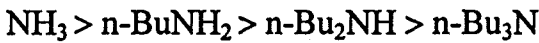
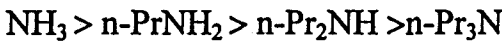
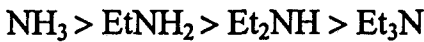
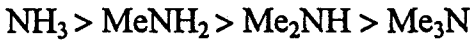


şeklinde bulunmuştur. Primer, sekonder ve tersiyer aminlerin kendi aralarındaki bazlık sıraları da şöyledir:

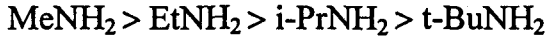
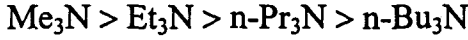
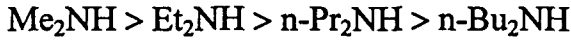
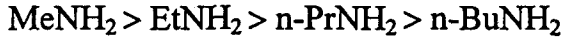


Bu sonuçlar nitrobenzen ortamında genelde alkil gruplarının sayısındaki bir artışın aminin bazlığını artırdığını, alkil grubunun boyutundaki bir artışın ise bazikliği azalttığını gösterir.

Yine aynı yıl içinde Gündüz ve arkadaşları alifatik aminlerin bazlığı üzerine çözücünün etkisini araştırmak amacıyla çalışmışlardır[23]. Potansiyometrik olarak yapılan çalışmada çözücü olarak sikloheksan ve hekzan kullanmışlardır. Metil, etil, n-propil ve n-bütılaminler için bazlık sırası aşağıdaki gibi bulunmuştur.



Ayrıca primer, sekonder ve tersiyer aminler için aşağıdaki sıralar elde edilmiştir.



Bunlardan dört önemli sonuç çıkarılmıştır.

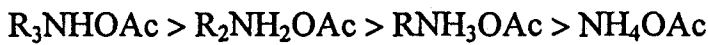
1-) Alkil grubunun sayısındaki artış baz özelliği artırır

2-) Alkil grubunun boyutundaki artış bazikliği azaltır.

3-) Alkil grubunda dallanma olan aminler, düz zincirli alkil grubu içerenlerden daha zayıf bazdır.

4-) Metilaminlerdeki metil grubunun sayısındaki artış bazikliği düzenli bir şekilde azaltır.

Gündüz ve arkadaşlarının 1987' de yaptıkları başka bir çalışmada nitrobenzen-asetikasit karışımlarında alkilamonyumasetatların titrasyon verilerinden yararlanarak alifatik aminlerin bazlık sırası tayin edilmiştir [24]. Tayinlerde primer, sekonder ve tersiyer alkil amonyumasetatların bazlık sırası şu şekilde bulunmuştur:



Aminlerin alkil sayısına karşı yarı nötralizasyon potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmiştir. Bütün primer, sekonder ve tersiyer aminler için yaklaşık aynı yarı-nötralizasyon potansiyelleri elde edilmiştir.

Aynı yıl Gündüz ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada da, çeşitli çözücülerde simetrik alifatik diaminlerin potansiyometrik titrasyonu yapılmıştır [25]. Asetonitril, nitrobenzen, ve asetik asit ortamında 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan ve 1,6-diaminohekzan ile hidrazinin yarı nötralizasyon potansiyelleri tayin edilmiştir. İki amino grubu

arasındaki metilen grubu sayısının artmasıyla bazikliğın arttığı gözlenmiştir.Diaminler için bazlık sırası şu şekilde bulunmuştur.

1,6-diaminohekzan> 1,4-diaminobütan > 1,3-diaminoprapan >1,2-diaminoetan
> hidrazin

Headley' in(1988) yaptığı potansiyometrik bir çalışma ise alkil sübstitue dimetlaminlerin bazikliğine çözücü etkisi ile ilgilidir [26]. Çözücü olarak dimetilsülfoksit, asetonitril ve su kullanılmıştır. Farklı çözücülerdeki alkil sübstitüentli dimetilaminlerin bazikliğinin değışimi, büyük ölçüde amonyum iyonunun spesifik solvasyonu ile açıklanmıştır.

1990 yılında Furlong ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise aminlerin tetrahidrofuran içinde asitlikleri-bazlıkları incelenmiştir [27]. Bu çalışmada 2,4-dinitrofenol ile aminler arasında iyon çifti oluşum denge sabitleri tayin edilmiştir. Metot olarak Frenna' nın kullandığı spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Daha önceden organik asit ve bazlar için verilen pK_a değeri(suda) , daha çok elektronik etki ile açıklanmıştır.Ancak aminlerin bazikliği üzerine sterik etki ve bağ gerginliği etkisinin önemi üzerinde durulmuştur. Bu çalışmada sekonder siklik aminlerin THF' deki bazikliklerinin halka sayısının artmasıyla azaldığı görülmüş ve aynı durumun benzen içinde de gözlendiğine dikkat çekilmiştir. Diğer taraftan altı üyeli bir halkaya bağlanan oksijen gibi bir heteroatom (morfolin de olduğu gibi) , amin bazikliğinde önemli bir azalmaya neden olur. Bu da O atomunun elektron çekme özelliği ile ilgili bir durumdur.

Kenar ve arkadaşları tarafından (1996) yapılan bu çalışmada, amonyak ile metil, etil, n-propil ve n-bütilamin serilerinin piridin ortamında potansiyometrik titrasyonları yapılmıştır [28].Primer aminlerin en kuvvetli, tersiyer aminlerin en zayıf baz olduğu bulunmuştur. Herhangi bir aminin

bazlığının, alkil gruplarının indüktif etkisinin katkısı ve piridin ile oluşturdıkları hidrojen bağının katkısının toplamı olduğu farzedilebilir. Piridin ortamındaki sıra gaz fazındaki sıradan farklı bulunmuştur.



3. DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, amonyak ve alifatik alkil aminlerden olan metilamin, dimetilamin, trimetilamin, etilamin, dietilamin, trietilamin, n-propilamin, di-n-propilamin, tri-n-propilamin, n-butilamin, di-n-butilamin, tri-n-butilaminin stokiyometrik protonasyon sabiti, hacimce %10 dioksan-% 90 su; % 20 dioksan-%80 su; %30 dioksan-%70 su; %40 dioksan- %60 su; %50 dioksan-%50 su; 60 dioksan-%40 su ortamlarında potansiyometrik titrasyon metoduyla tayin edilmiştir. Titrasyonlar, 25°C da, azot atmosferinde ve 0,1 M NaClO₄' lı ortamda yapılmıştır. Sabitlerin, stokiyometrik protonasyon sabitleri olabilmesi için potansiyometrik titrasyon hücresi tayinlerinden önce hidrojen iyonu aktivitesi yerine konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edilmiştir. Deneylerde titrant olarak kullanılan NaOH çözeltileri her bir ortamda 0,1 M NaClO₄' lı olacak şekilde hazırlanmış ve Gran metoduna göre ayarlanmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. Alifatik aminler

Çalışmada Merck ve BDH firmalarından sağlanan alifatik aminler kullanılmıştır.(Çizelge 3.1) Bu maddelerden 0.0300 M' lık stok çözeltiler hazırlanmış ve uygun konsantrasyonlara seyreltilmiştir.

Deneylerde amonyak, metilamin, dimetilamin, trimetilamin, etilamin, dietilamin, trietilaminin sudaki stok çözeltileri hazırlanırken bu aminlerin hidroklorür tuzları kullanılmıştır. Mol kütlesi büyük olup suda çözünmeyen di-n-propilamin, tri-n-propilamin, n-butilamin, di-n-butilamin, tri-n-butilaminler dioksanda çözünmüşlerdir

Çizelge 3.1 Çalışmada Kullanılan Alifatik Alkil Aminler, Temin Edildiği Firma ve Saflık Dereceleri

Madde	Firma	Saflık Derecesi, %
Amonyumklorür	Merck	% 98,0
Metilamonyumklorür	BDH	% 97,0
Dimetilamonyumklorür	Merck	% 99,0
Trimetilamonyumklorür	Merck	% 98,0
Etilamonyumklorür	Merck	% 99,0
Dietilamonyumklorür	Merck	% 99,0
Trietilamonyumklorür	BDH	% 98,5
n-Propilamin	Merck	% 99,0
Di-n-propilamin	BDH	% 99,0
Tri-n-propilamin	BDH	% 99,0
n-Bütilamin	BDH	% 98,0
Di-n-bütilamin	BDH	% 99,0
Tri-n-bütilamin	BDH	% 99,0

3.1.2. Çözücüler

a) *Dioksan*: Analitik saflıktaki dioksan (Merck)' a katı KOH ilave edilip 24 saat bekletildikten sonra üç kere damıtılarak kullanılmıştır [29].

b) *Su*: Çözeltilerin hazırlanmasında ve titrasyonlarda deiyonize su kullanılmıştır.

3.1.3. Çözeltiler

a) *Perklorik asit çözeltisi*: % 70'lik perklorik asit (merck) kullanılarak yaklaşık 0,1 M'lik çözelti hazırlanmış ve primer sodyum karbonata karşı ayarlanmıştır [29].

b) *Sodyum hidroksit çözeltileri*: Titre edici olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltileri, sodyum hidroksitten (Merck) her bir ortam için yaklaşık 0.1 M konsantrasyonlarda hazırlanmış ve ayarlı perklorik asit kullanılarak Gran metoduna göre ayarlanmıştır [30].

3.1.4. Diğer kimyasal maddeler

a) *Sodyum perklorat*: Ortamın iyonik şiddetini 0.1 M da tutmak için sodyum perklorattan (Merck) 1 M'lik stok çözelti hazırlanmış ve uygun hacimlerde ortama ilave edilerek kullanılmıştır.

b) *Sodyum karbonat*: Perklorik asit çözeltisini ayarlamak için 250 °C da kurutulmuş sodyum karbonat (Merck) kullanılmıştır.

c) *Sodyum klorür*: Elektrodun dolgu çözeltisinin hazırlanmasında primer standart sodyum klorür (Merck) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihaz

Potansiyometrik titrasyonlar, inert atmosferde ve sabit sıcaklıkta çalışmaya uygun cam reaksiyon kabında yapıldı. Hücrenin elektromotor kuvveti (emk) ORION 720 A model pH-iyonmetre yardımıyla ölçüldü. Ölçümlerde elektrot olarak referans kısmı Ag/AgCl olan Ingold marka (104023311) kombine cam pH elektrodu kullanıldı. Sıvı temas potansiyelini minimuma indirmek için, elektrodun referans kısmının dolgu çözeltisi olan gümüş klorürce doymuş potasyum klorür çözeltisi boşaltılarak yerine gümüş klorürce doymuş 0,01 M NaCl+0,09 M NaClO₄ çözeltisi dolduruldu. Elektrot kullanılmadığı zaman suda saklandı.

3.3. Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu

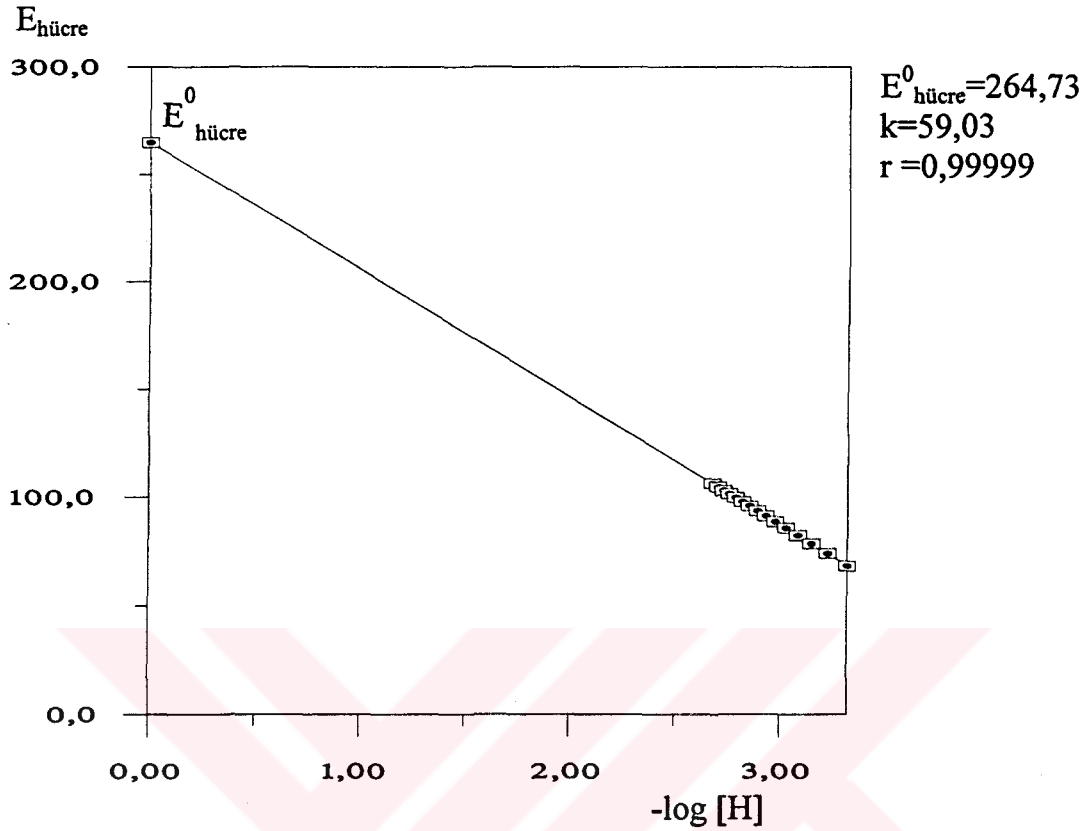
Stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde kullanılan potansiyometrik titrasyon hücresi, kombine pH elektrodu hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edildi. Çalışmada

kullanılan deney çözeltisinin iyonik şiddeti sabit tutulduğundan, hücre potansiyeli ($E_{\text{hücre}}$) şu şekilde yazılabilir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^{0'} + E_j + k \log [H] \quad (40)$$

Burada $E_{\text{hücre}}^{0'}$ hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olmayan fakat elektrodun dolgu çözeltisindeki klorür iyonu aktivitesini ve deney çözeltisindeki hidrojen iyonlarının aktivite katsayısına bağlı bir büyüklüğü gösterir [9]. Deney çözeltisinin iyonik şiddeti sodyum perkloratla hemen hemen sabit tutulduğundan, hidrojen iyonu aktivite katsayısı sabit kabul edilebilir. E_j , deney çözeltisiyle elektrodun dolgu çözeltisinin temas ettiği yerde ortaya çıkan sıvı-temas potansiyelidir. Elektrodun kalibrasyon eğimi olarak adlandırılan k sabiti, Nernst faktörüdür. $[H]$ ise çözeltideki serbest hidrojen iyonu konsantrasyonunu gösterir.

Kalibrasyon sabitleri $E_{\text{hücre}}^{0'}$ ve k , çalışılan her bir ortam için $2,0 \times 10^{-3}$ M perklorik asit çözeltisinin 0,1000 M sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonu sonucunda tayin edildi. Titrasyonlarda $2,6 < p[H] < 3,3$ aralığında elde edilen potansiyel değerleri ($E_{\text{hücre}}$), kalibrasyon için kullanıldı. Burada $pH = -\log[H]$ ve bu $p[H]$ bölgesinde E_j değeri sabit kabul edildi [31]. $\log [H]$ değerlerine karşı $E_{\text{hücre}}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun $E_{\text{hücre}}$ eksenini kestiği yerden $E_{\text{hücre}}^0 (=E_{\text{hücre}}^{0'} + E_j)$, eğiminden ise k değerleri bulundu (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. % 30 Dioksan-% 70 Su Ortamında Kalibrasyon Sabitleri

$E_{hücre}^0$ ve k 'nın Bulunması

En küçük kareler metodu ile tayin edilen $E_{hücre}^0$ ve k 'dan yararlanılarak stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde yapılan titrasyonlarda ölçülen $E_{hücre}$ lere karşı gelen hidrojen iyonu konsantrasyonu Eşitlik 41' den hesaplandı.

$$\text{Log}[H] = (E_{hücre} - E_{hücre}^0) / k \quad (41)$$

3.4. K_{su} Tayini

Çalışılan her bir ortamda stokiyometrik K_{su} sabitlerini tayin etmek için Bölüm 3.3.' de hücre kalibrasyonu amacıyla yapılan titrasyon verileri kullanıldı. Bunun için ayarlı perklorik asit çözeltisinin ayarlı sodyum hidroksit

çözeltisiyle titrasyonunda bazıik bölgede elde edilen verilerden ve kalibrasyon sabitlerinden serbest $[H]$, çözelti stokiyometrisinden ise $[OH]$ hesaplandı.

$$K_{su} = [H][OH]$$

Bağıntısından stokiyometrik K_{su} değerleri her bir ortam için ayrı ayrı bulundu. Çalışmada kullanılan ortamlar için bulunan pK_{su} değerleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge3.2 Çeşitli Ortamlar İçin Bulunan pK_{su} Değerleri

ORTAM	pK_{su}
% 10 Dioksan-% 90 su	14,01
% 20 Dioksan-% 80 su	14,30
% 30 Dioksan-% 70 su	14,58
% 40 Dioksan-% 60 su	15,30
% 50 Dioksan-% 50 su	15,37
% 60 Dioksan-% 40 su	15,78

3.5. Gran Metoduyla Dönüm Noktası Tayini

Bu çalışmada titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi herbir ortam için ayrı ayrı hazırlanmış ve ayarlı perklorik asit çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir. Potansiyometrik titrasyonların herbirinde dönüm noktası Gran Metodu ile bulunmuştur. Gran Metodu kısaca aşağıda anlatılmıştır.

Potansiyometrik titrasyon verilerinin lineerleştirilmesinde kullanılan başlıca metot Gran metodudur [32]. Bu metot titrimetrik verilere uygulanırken iki fonksiyon türetilir; bunlardan biri eşdeğerlik noktasından önce diğeri eşdeğerlik noktasından sonra elde edilen verilerle ilgilidir. Herbir $\emptyset$ fonksiyonu titrant hacmi v' ye lineer olarak bağlıdır ve bu fonksiyonların her ikisi de eşdeğerlik noktasında sıfır olur. Böylece bu noktaya ulaşmak için gerekli hacim fonksiyonlarından elde edilen doğruların herhangi birinin veya her ikisinin hacimlerinin geçirildiği yatay ekseni kestiği noktadan bulunabilir.

Gran tarafından türetilen $\emptyset$ fonksiyonları titrant-titre edilen sistemin durumuna bağlı olarak değişmektedir [30,33]. Burada bizim kullandığımız kuvvetli asit-kuvvetli baz sistemi için Gran fonksiyonları üzerinde duracağız :

Hidrojen iyonlarına tersinir olan elektrotla kombine referans elektrot bulunduran bir hücrede başlangıç konsantrasyonu H_i olan bir asidin V hacmi, konsantrasyonu B_i olan kuvvetli bazın v hacmi ile titre edilmiş olsun. Sırasıyla asidik ve alkali bölgelerde $\emptyset$ ve $\emptyset'$ gibi iki fonksiyonu şöyle tanımlayabiliriz :

$$\emptyset = (V + v) 10^{EF/2,303RT} \quad (42)$$

$$\emptyset' = (V + v) 10^{-EF/2,303RT} \quad (43)$$

Burada E hücrenin EMK sı, F ise Faradaydır.

$10^{EF/2,303RT}$ büyüklüğü serbest hidrojen iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğundan şu ifadeleri yazabiliriz :

$$\emptyset \propto (V + v)[H] \quad (44)$$

$$\emptyset' \propto (V + v)[H] \quad (45)$$

Dönüm noktasına ulaşılmadan önce ve sonra şu eşitlikler geçerlidir:

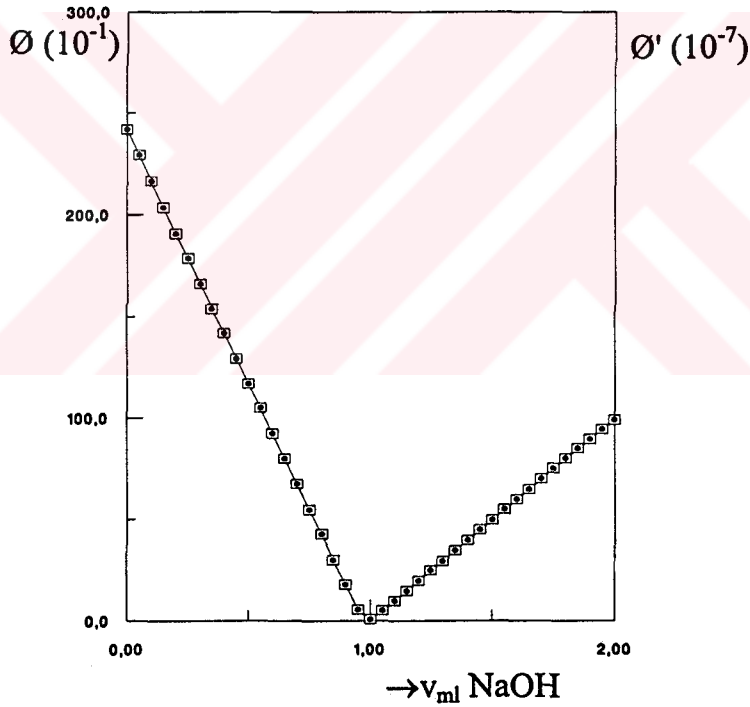
$$[H] = (H_i V - B_i v) / (V + v) \quad (46)$$

$$[OH] = (B_i v - H_i V) / (V + v) \quad (47)$$

Böylece $\emptyset$ ve $\emptyset'$ büyüklüklerinin her ikisi de v 'nin lineer fonksiyonlarıdır. v eşdeğerlik noktasında harcanan hacim olduğunda her ikisinde sıfır olur. Bu yüzden $\emptyset(v)$ ve $\emptyset'(v)$ eğrileri birbirini ve x eksenini eşdeğerlik noktasında kesmelidir. x ekseninin altındaki bir kesişme bazın karbonatla kirlendiğini gösterir. Böyle durumlarda $\emptyset'(v)$ eğrisi gözönüne alınmamalıdır ve eşdeğerlik

noktası $\emptyset$ (v) ve x ekseninin kesişim noktasından elde edilmelidir. Gran metodu çabuk, uygun ve doğru bir metottur.

Çalışmamızda kullanılan % 10 dioksan- % 90 su, % 20 dioksan- % 80 su, % 30 dioksan- % 70 su, % 40 dioksan- % 60 su, % 50 dioksan - % 50 su, % 60 dioksan- % 40 su, ortamlarında hazırlanan sodyum hidroksit çözeltilerinin ayarlanmasında elde edilen titrasyon verilerinden Gran fonksiyonları hesaplanarak Gran eğrileri çizilmiş ve Şekil 3.2. 'de buna bir örnek verilmiştir.



Şekil 3.2. % 20 Dioksan- % 80 Su Ortamında Titrant Olarak Kullanılan NaOH Çözeltisi İçin Elde Edilen Gran Eğrisi

Herbir ortam için elde edilen Gran eğrileri incelenerek bazın karbondioksit alıp almadığı kontrol edilmiştir. Bütün ortamlar için elde edilen Gran eğrileri incelendiğinde, asidik ve bazik bölgelerdeki fonksiyonlara ait Gran doğrularının bu fonksiyonların sıfır olduğu noktada kesiştiği gözlenmiştir. Aksi

gözlendiğinde, baz çözeltileri yeniden hazırlanarak titrasyonlar tetrarlanmıştır. Böylece bütün titrasyonlarda karbondioksitsiz baz çözeltileri kullanılmıştır. Ø fonksiyonlarının sıfır olduğu noktalardaki baz sarfiyatı kullanılarak çözeltinin gerçek konsantrasyonu hesaplanmıştır.

3.6. Alifatik Alkil Aminlerin Stokiyometrik Protonasyon Sabitlerinin Tayini

3.6.1. % 10 Dioksan-% 90 su ortamında yapılan tayinler

Amonyak ve metilamin, dimetilamin, trimetilamin, etilamin, dietilamin, trietilamin, n-propilamin, di-n-propilamin, tri-n-propilamin, n-butilamin, di-n-butilamin, tri-n-butilamin' in stokiyometrik protonasyon sabitlerini tayin etmek için aşağıda verilen çözeltiler, çözücü karışımlarında karbonatsız ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon hücresinde 25 °C'da ve azot atmosferinde titre edildi. Ortamın iyonik şiddeti sodyum perklorat ile 0,1 M olacak şekilde ayarlandı. Titrant olarak kullanılan ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi de 0,1 M sodyum perkloratlı olacak şekilde hazırlandı.

Deney çözeltisinin bileşimi:

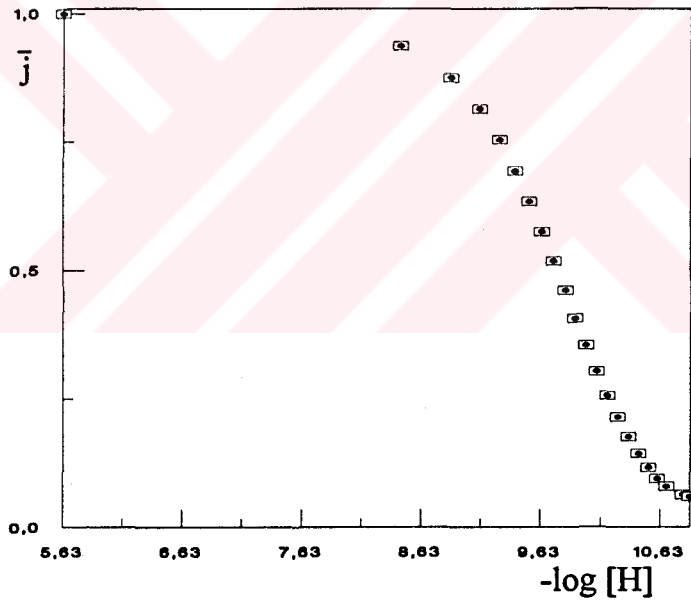
Aminlerin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$ M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4}$ - $2,0 \times 10^{-3}$ M
Dioksan hacmi	:5 ml
Toplam hacim	:50 ml

Bu şekilde hazırlanan 50 ml' lik deney çözeltisi ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilirken her 0,05 ml baz ilavesinden sonra hücre potansiyelleri ($E_{\text{hücre}}$), potansiyellerin kararlı hale geldiğinden emin olduktan sonra kaydedildi. $E_{\text{hücre}}$ potansiyeli ve % 10 dioksan- % 90 su ortamı için bulunan kalibrasyon sabitleri ($E_{\text{hücre}}^0$ ve k) ve K_{su} kullanılarak Eşitlik 41 den hidrojen iyonu konsantrasyonları ($[H]$) hesaplandı. Aminlerin analitik

konsantrasyonları B_t , ortamdaki toplam proton konsantrasyonu H_t ve hesaplanan $[H]$ değerlerinden yararlanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla amin başına bağlı ortalama proton sayısı $\bar{j}$ değerleri her bir titrasyon noktası için hesaplanarak $\bar{j} - (-\log[H])$ deneysel oluşum eğrileri çizildi.

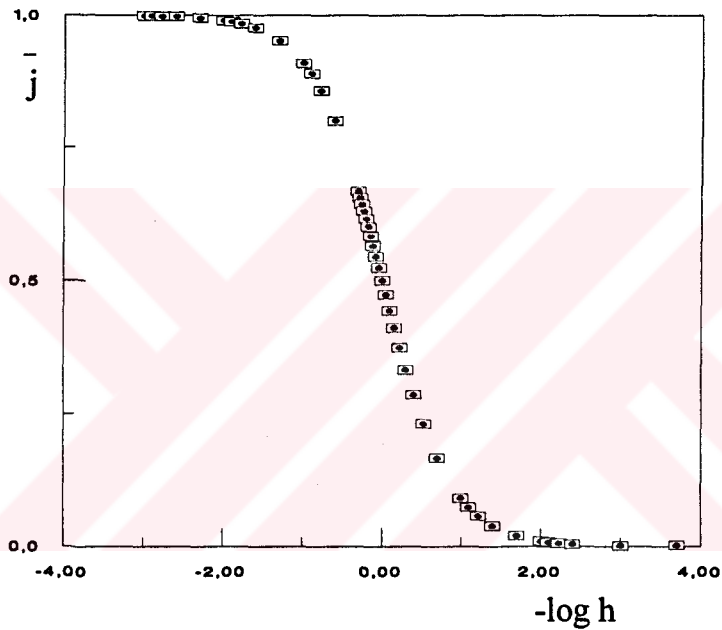
$$\bar{j} = \frac{H_t - [H] + K_{su}[H]^{-1}}{B_t} \quad (47)$$

% 10 dioksan-%90 su ortamında aminler için elde edilen oluşum eğrilerine bir örnek olarak trimetilaminin oluşum eğrisi Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3. % 10 Dioksan-% 90 Su Ortamında Trimetilamin'in Oluşum Eğrisi

Çizilen bütün deneysel oluşum eğrileri; $\bar{j} = h / (1+h)$ eşitliğinden yararlanılarak Bölüm 2.6.3' de anlatıldığı şekilde çizilen ve Şekil 3.4' de verilen teorik oluşum eğrisiyle karşılaştırılarak, makul olup olmadıkları kontrol edilmiştir. Makulluğu tespit edilen oluşum eğrilerinden $\bar{j}$ nin 0,5 olduğu noktaya karşı gelen $p[H]$ değerlerinden $\log \beta$ protonasyon sabitleri bulunmuştur.



Şekil 3.4. Teorik Oluşum Eğrisi

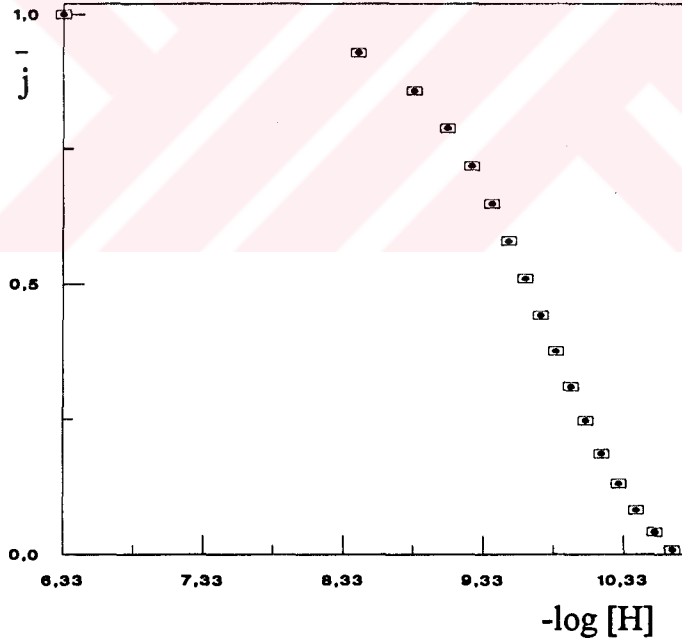
3.6.2. % 20 Dioksan-%80 su ortamında yapılan tayinler

Amonyak ve Bölüm 3.6.1' de isimleri verilen 12 aminin % 20 dioksan- % 80 su ortamında protonasyon sabitlerini tayin etmek için bileşimi aşağıda verilen çözeltiler, karbonatsız ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyon hücresinde, 25 °C da ve azot atmosferinde titre edildi. Ortamın iyonik şiddeti sodyum perklorat ile 0,1 M olacak şekilde ayarlandı. Titrant baz çözeltisi % 20 dioksan-% 80 su ortamında ve 0,1 M sodyum perkloratlı olacak şekilde hazırlandı.

Deney Çözeltisinin Bileşimi:

Aminlerin analitik konsantrasyonları	: $1,5 \cdot 10^{-3}$ M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4}$ - $2,0 \times 10^{-3}$ M
Dioksan hacmi	:10 ml
Toplam hacim	:50 ml

Titrasyon verilerinden yararlanarak her bir amin için oluşum eğrisi Bölüm 3.6.1' de % 10 dioksan-%90 su ortamı için anlatıldığı tarzda elde edildi ve bu eğrilerden yine aynı bölümde anlatılan şekilde protonasyon sabitleri bulundu. Bu ortamda elde edilen oluşum eğrilerine bir örnek olarak trimetilaminin oluşum eğrisi Şekil 3.5' de verilmiştir.



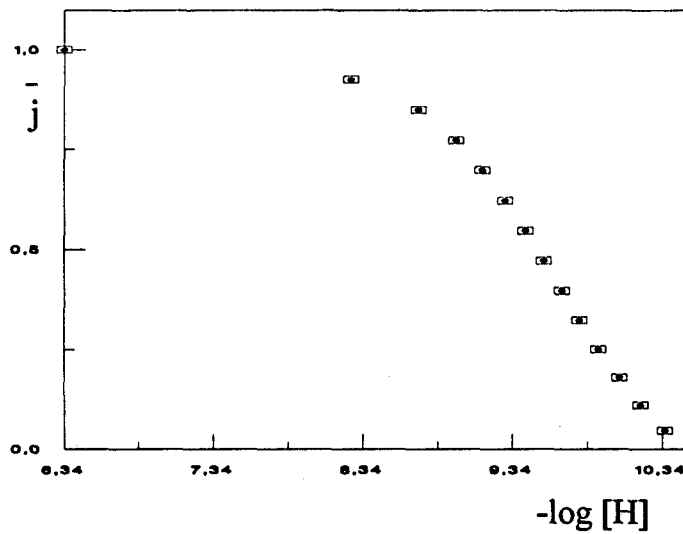
Şekil 3.5. % 20 Dioksan-%80 Su Ortamında Trimetilamin'in Oluşum Eğrisi

3.6.3. % 30 Dioksan-%70 su ortamında yapılan tayinler

%30 dioksan-% 70 su ortamında alifatik aminlerin protonasyon sabitleri için aşağıda bileşimi verilen çözeltiler aynı ortamda hazırlanmış ve ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiş ve Bölüm 3.6.1' de anlatıldığı gibi oluşum eğrileri çizilerek protonasyon sabitleri tayin edilmiştir:

Aminlerin analitik konsantrasyonları	: $1,5 \cdot 10^{-3}$ M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4}$ - $2,0 \times 10^{-3}$ M
Dioksan hacmi	:15 ml
Toplam hacim	:50 ml

Bu ortamda elde edilen titrasyon verilerinden yararlanarak her bir amin için oluşum eğrisi Bölüm 3.6.1. de % 10 dioksan-%90 su ortamı için anlatıldığı tarzda elde edildi ve bu eğrilerden yine aynı bölümde anlatılan şekilde protonasyon sabitleri bulundu. Bu ortamda elde edilen oluşum eğrilerine bir örnek olarak trimetilamin' in oluşum eğrisi Şekil 3.6' da verilmiştir.



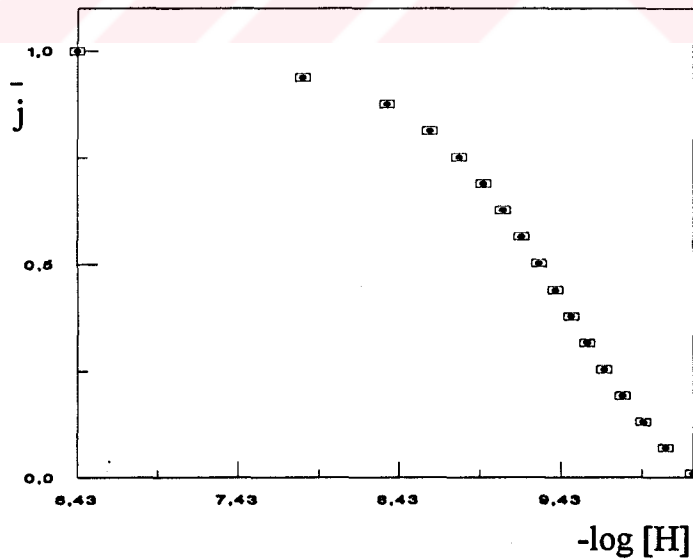
Şekil 3.6. % 30 Dioksan-%70 Su Ortamında Trimetilamin' in Oluşum Eğrisi

3.6.4. % 40 Dioksan-%60 su ortamında yapılan tayinler

Amonyak ve Bölüm 3.6.1' de bahsedilen 12 amin % 40 dioksan-% 60 su ortamındaki protonasyon sabitlerini tayin etmek için deney çözeltisinin bileşimi :

Aminlerin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$ M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4}$ - $2,0 \times 10^{-3}$ M
Dioksan hacmi	:20 ml
Toplam hacim	:50 ml

şeklinde olan amin çözeltileri hazırlandıktan sonra, Bölüm 3.6.1' de anlatılan şartlarda ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edildiler. Bu çözücü ortamı için elde edilen oluşum eğrilerinden trimetilamin' in oluşum eğrisi örnek olarak Şekil 3.7' de verilmiştir.



Şekil 3.7. % 40 Dioksan-% 60 Su Ortamında Trimetilamin' nin Oluşum Eğrisi

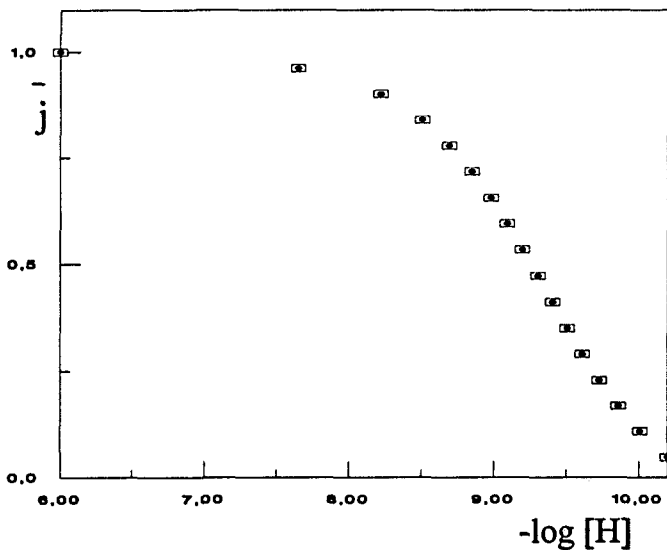
3.6.5. % 50 Dioksan-%50 su ortamında yapılan tayinler

Bu çalışmada incelenen ve Bölüm 3.6.1' de bahsedilen amonyak ve aminler % 50 dioksan-%50 su ortamındaki protonasyon sabitlerini elde etmek için bileşimi aşağıda verilen deney çözeltilerini % 50 dioksan-% 50 su ortamında ve sodyum perklorat yönünden 0,1 M olacak şekilde hazırlanmış ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle tayin edildiler.

Deney çözeltisinin bileşimi:

Aminlerin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$ M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4}$ - $2,0 \times 10^{-3}$ M
Dioksan hacmi	:25 ml
Toplam hacim	:50 ml

Bu ortamda da her bir amin için oluşum eğrisi Bölüm 3.6..1' de anlatıldığı şekilde çizildi ve oluşum eğrilerinden yine aynı bölümde açıklandığı gibi protonasyon sabitleri tayin edildi. Trimetilamin için bu ortamda elde edilen oluşum eğrisi Şekil 3.8' de örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3.8. % 50 Dioksan-% 50 Su Ortamında Trimetilamin' nin Oluşum Eğrisi

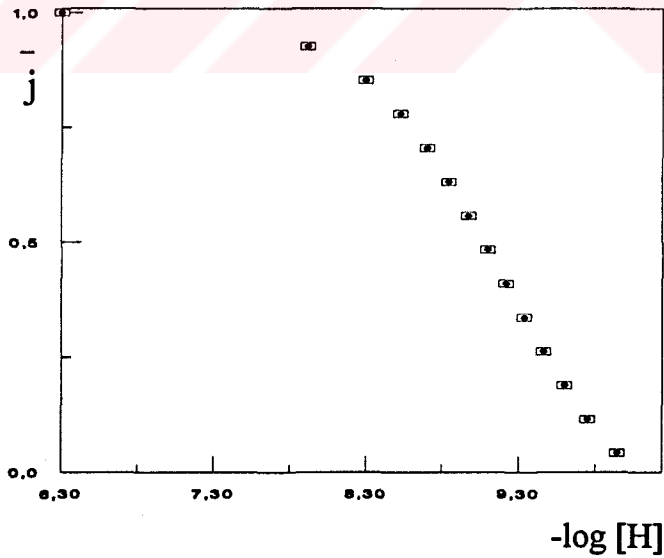
3.6.6. % 60 Dioksan % 40 su ortamında yapılan tayinler

Bu ortamda aminlerin protonasyon sabitleri azot atmosferinde 25 °C 'da ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edilerek tayin edilmiştir.

Deney çözeltisinin bileşimi:

Aminlerin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$ M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4}$ - $2,0 \times 10^{-3}$ M
Dioksan hacmi	:30 ml
Toplam hacim	:50 ml

Potansiyomerik titrasyon verileri kullanılarak Bölüm 3.6.1' de anlatıldığı gibi oluşum eğrileri çizilmiş ve bu eğrilerden protonasyon sabitleri bulunmuştur. % 60 dioksan-%40 su ortamında elde edilen oluşum eğrilerine örnek olarak trimetilamin'in oluşum eğrisi Şekil 3.9' da verilmiştir.



Şekil 3.9. %60 Dioksan-% 40 Su Ortamında Trimetilamin'in Oluşum Eğrisi

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada amonyak ve primer, sekonder, tersiyer metil, etil, n-propil ve n-bütülamınların, % 10 dioksan -% 90 su, % 20 dioksan - % 80 su, % 30 dioksan - % 70 su, % 40 dioksan -% 60 su , % 50 dioksan - % 50 su, % 60 -% 40 su ortamlarında stokiyometrik protonasyon sabitleri 0,1 M NaClO₄' lı ortamda 25⁰C' da ve azot atmosferinde potansiyometrik metotla tayin edilmiştir.

Tayin edilen protonasyon sabitlerinin stokiyometrik protonasyon sabitleri olması istendiğinden, tayinlerde kullanılan potansiyometrik titrasyon hücresi hidrojen iyonu aktivitesi yerine, hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edilmiştir. Kalibrasyon sabitleri olan, $E^0_{hücre}$ ve k değerleri ise Excel 5.0 programında çizilen $E_{hücre} - \log[H]$ eğrilerinden yararlanarak bulunmuştur. Her bir ortam için elde edilen bu eğrilerin lineerliği en küçük kareler metodu kullanılarak değerlendirilmiş ve regresyon katsayısı r' nin 1' e çok yakın olduğu görülmüştür. Her bir ortam için elde edilen k değeri, 58,5-59,5 mV aralığında bulunmuştur. Nernst faktörü olan k' nın 25⁰C için teorik değerinin 59,16 mV olduğu düşünülürse, bulunan deneysel sonuçlar normaldir ve bu ortamlarda da Nernst eşitliğinin tam olarak geçerli olduğu söylenebilir.

Protonasyon sabitleri tayin edilirken, incelenen protonasyon dengelerini etkileyebileceğinden dolayı, deney çözeltilerinin ve özellikle titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltilerinin CO₂ ile kirlenmemiş olduğundan emin olmak gerekir. Bu yüzden, deneyler azot atmosferinde yapılmış ve titrantlar CO₂ ile kirlenmenin olup olmadığını anlamaya yarayan Gran metodu ile ayarlanmıştır.

Kullanılan hücrenin kalibrasyonunun makul ve çözeltilerin uygunluğundan emin olunduktan sonra Bölüm 3'de anlatıldığı gibi aminlerin titrasyon

verilerinden her bir amin için oluşum eğrileri çizilmiştir (şekil 3.3 ve şekil 3.5-3.9). Aminler için bütün ortamlarda elde edilen oluşum eğrileri ($\bar{j}-(\log[H])$) incelendiğinde bu eğrilerin yüksek asit konsantrasyonlarında, yani $\bar{j}=1$ olduğu bölgede bir plato oluşturduğu gözlenmiştir. Deneysel oluşum eğrilerinin herbirinin şekil 3.4'de verilen teorik oluşum eğrisiyle akışıp çakışmadığı kontrol edilmiş ve çakışmanın makul olduğu görölmüştür.

Eğri akıştırma yönteminin yanında protonasyon sabitlerin hesaplanmasında Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen PKAS programı kullanılmıştır [12,13]. Her iki yolla bulunan sonuçların birbirleriyle $\pm 0,05 \log \beta$ birimi kadar bir aralıkta uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Çizelge 4.2'de verilen sonuçlar PKAS' da hesaplanan en az beş değerin ortalaması olup bağıl standart sapmalar % 1' den küçük bulunmuştur.

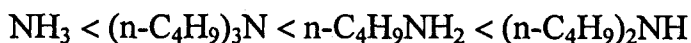
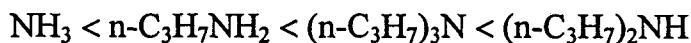
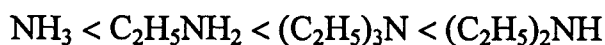
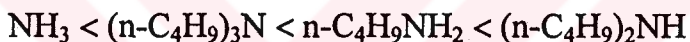
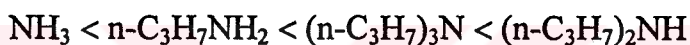
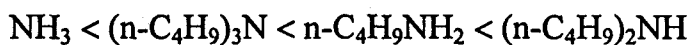
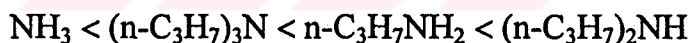
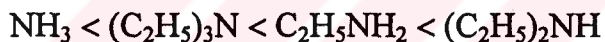
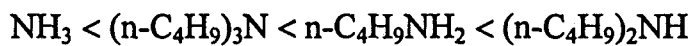
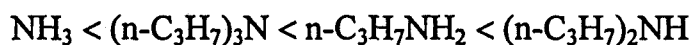
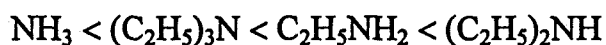
4.1. Alifatik Aminlerin Bazlığına Alkil Gruplarının Etkisi

Maddelerin asidik ve/veya bazık karakterine etki eden faktörlerden biri de yapı etkisidir. Çalışmamızda incelenen primer, sekonder ve tersiyer aminlerin protonasyon sabitleri üzerine alkil gruplarının etkilerini araştırmak amacıyla amonyak referans alınmış ve her bir alkil grubun etkisi aşağıda incelenmiştir. Üzerinde çalışılan her bir dioksan-su ortamında amonyak da dahil olmak üzere primer, sekonder ve tersiyer aminlerin bazlık sıralarının aşağıdaki gibi değiştiği gözlenmiştir:

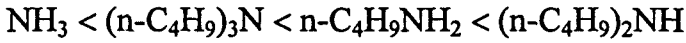
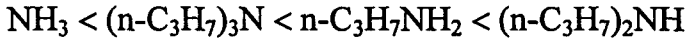
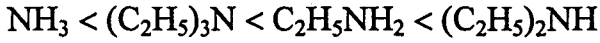
Çizelge 4.2. Aminlerin Çeşitli Dioksan-Su Ortamlarında Protonasyon Sabitleri (25 °C' da ve 0,1 M NaClO₄' lı ortamda)

Amin	%0 D-%100 S	%10 D-%90 S	%20 D-%80 S	%30 D-%70 S	%40 D-%60 S	%50 D-%50 S	%60 D-%40 S
	(X=0)	(X=0,02)	(X=0,05)	(X=0,08)	(X=0,12)	(X=0,17)	(X=0,24)
Amonyak	9,30 ± 0,01 9,31 ± 0,01	9,19 ± 00,02 9,22 ± 0,01 9,22 ± 0,01	9,15 ± 0,01 9,16 ± 0,01	9,00 ± 0,03 9,07 ± 0,01 9,06 ± 0,01	8,91 ± 0,01 8,99 ± 0,01 8,98 ± 0,01	8,97 ± 0,01 8,97 ± 0,01	8,95 ± 0,01 8,96 ± 0,01
Metilamin	10,76 ± 0,01 10,82 ± 0,01 10,81 ± 0,01	10,36 ± 0,01 10,38 ± 0,01	10,45 ± 0,01 10,44 ± 0,01	10,33 ± 0,02 10,37 ± 0,01 10,35 ± 0,01	10,21 ± 0,01 10,21 ± 0,01	10,13 ± 0,01 10,14 ± 0,01	10,16 ± 0,01 10,15 ± 0,01
Dimetilamin	11,02 ± 0,01 11,02 ± 0,01	10,76 ± 0,01 10,79 ± 0,01	10,58 ± 0,01 10,61 ± 0,01	10,41 ± 0,01 10,46 ± 0,01 10,46 ± 0,01	10,29 ± 0,01 10,29 ± 0,01	10,29 ± 0,01	10,15 ± 0,01 10,16 ± 0,01 10,22 ± 0,01
Trimetilamin	9,89 ± 0,01 9,89 ± 0,01	9,77 ± 0,01 9,77 ± 0,01	9,67 ± 0,01 9,64 ± 0,01	9,50 ± 0,01 9,50 ± 0,01	9,29 ± 0,01 9,29 ± 0,01	9,26 ± 0,01 9,26 ± 0,01	9,07 ± 0,01 9,07 ± 0,01
Etilamin	10,82 ± 0,01 10,78 ± 0,01	10,59 ± 0,01 10,61 ± 0,01	10,50 ± 0,01 10,50 ± 0,01	10,34 ± 0,01 10,39 ± 0,01 10,43 ± 0,01	10,20 ± 0,01 10,24 ± 0,01 10,24 ± 0,01	10,16 ± 0,01 10,16 ± 0,01	10,15 ± 0,01 10,16 ± 0,01
Dietilamin	11,41 ± 0,01 11,36 ± 0,01	10,87 ± 0,01 10,84 ± 0,01	10,86 ± 0,01 10,89 ± 0,01	10,64 ± 0,01 10,67 ± 0,01	10,49 ± 0,01 10,46 ± 0,01 10,47 ± 0,01	10,44 ± 0,01 10,43 ± 0,01	10,29 ± 0,01 10,26 ± 0,01 10,25 ± 0,01
Trietilamin	11,07 ± 0,01 11,07 ± 0,01	10,72 ± 0,01 10,71 ± 0,01	10,52 ± 0,01 10,51 ± 0,01	10,39 ± 0,01 10,38 ± 0,01	10,11 ± 0,01 10,11 ± 0,01	9,99 ± 0,01 10,02 ± 0,01	9,79 ± 0,01 9,80 ± 0,01
n-Propilamin	10,32 ± 0,01 10,35 ± 0,01	10,57 ± 0,01 10,57 ± 0,01	10,50 ± 0,01 10,47 ± 0,01	10,34 ± 0,01 10,35 ± 0,01	10,21 ± 0,02 10,22 ± 0,01	10,11 ± 0,02 10,10 ± 0,02 10,13 ± 0,01	10,02 ± 0,01 9,98 ± 0,01
Di- n- propilamin	11,17 ± 0,01 11,12 ± 0,02	11,01 ± 0,01 10,99 ± 0,01	10,80 ± 0,01 10,78 ± 0,01	10,59 ± 0,01 10,60 ± 0,01	10,39 ± 0,01 10,40 ± 0,01	10,30 ± 0,01 10,32 ± 0,01	10,10 ± 0,01 10,09 ± 0,01
Tri- n- propilamin	10,84 ± 0,01 10,84 ± 0,01)	10,69 ± 0,01 10,65 ± 0,01	10,44 ± 0,01 10,45 ± 0,01	10,18 ± 0,02 10,17 ± 0,01	9,90 ± 0,01 9,90 ± 0,01	9,72 ± 0,01 9,72 ± 0,01	9,41 ± 0,01 9,42 ± 0,01
n-Butilamin	10,59 ± 0,01 10,58 ± 0,01	10,51 ± 0,01 10,51 ± 0,02	10,35 ± 0,01 10,38 ± 0,01	10,16 ± 0,02 10,19 ± 0,01	9,93 ± 0,04 9,99 ± 0,03 9,97 ± 0,03	9,93 ± 0,02 9,95 ± 0,02 9,93 ± 0,02	9,69 ± 0,05 9,77 ± 0,03
Di- n-butilamin	11,19 ± 0,01 11,19 ± 0,01	11,10 11,07 ± 0,01	10,84 ± 0,01 10,81 ± 0,01	10,61 ± 0,01 10,63 ± 0,01	10,40 ± 0,01 10,40 ± 0,02	10,29 ± 0,01 10,29 ± 0,01	10,09 ± 0,01 10,08 ± 0,01
Tri- n-butilamin	9,74 ± 0,06 9,74 ± 0,05	9,90 ± 0,05 9,88 ± 0,05	9,98 ± 0,05 9,97 ± 0,05	10,05 ± 0,05 10,12 ± 0,04	9,87 ± 0,01 9,85 ± 0,01 9,82 ± 0,01	9,57 ± 0,01 9,59 ± 0,01 9,60 ± 0,01	9,22 ± 0,01 9,19 ± 0,01

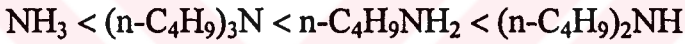
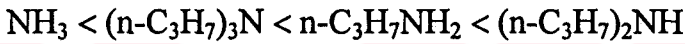
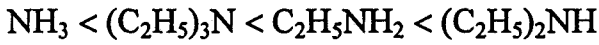
D : Dioksan, S : Su, X : Dioksanın mol kesri

%10 Dioksan-%90 Su Ortamı%20 Dioksan-%80 Su Ortamı%30 Dioksan-%70 Su Ortamı%40 Dioksan-%60 Su Ortamı

%50 Dioksan-%50 Su Ortamı



%60 Dioksan-%40 Su Ortamı



Bir bileşiğin bazikliğine dolayısı ile protonasyon sabitine etki eden faktörlerin belki de en önemlisi yapı etkisidir. Bu etki bizim incelediğimiz madde grupları için alkil gruplarının elektronik ve sterik etkileri dikkate alınarak açıklanabilir. Alkil grupları elektron salıcı gruplar olduklarından, amonyaktaki hidrojen atomları yerine alkil grupları geçince, azot atomunun elektron yoğunluğunun artması ve sonuçta söz konusu maddenin protonasyon sabitinin büyümesi beklenir. İncelenen maddeler arasında her bir ortam için amonyağın protonasyon sabitinin en küçük olmasının sebebi budur. Aynı sebepten dolayı, alkil gruplarının sayısı arttıkça bazikliğin artmasını beklerdik. Ancak çalışmamızda %10 dioksan-%90 su ve %20 dioksan-%80 su ortamları hariç, diğer bütün ortamlarda elde edilen sıralar incelendiğinde bazikliğin



şeklinde değiştiği görülmektedir. Sadece elektronik etkiler söz konusu olsaydı, tersiyer aminlerin en büyük protonasyon sabitine sahip olması gerekirdi. Burada bazikliğe etki eden ikinci yapısal etki olan sterik etki söz konusudur.

Sterik etki elektronik etkinin tersine, alkil aminlerde alkil gruplarının artmasıyla bazikliğin azalmasına sebep olur. Hidrojen atomundan daha büyük olan alkil grupları, protonun azot üzerindeki elektron bulutuna yaklaşmasını sterik olarak güçleştirir. Yukarıdaki bu sıranın birbirine zıt olan bu iki etkinin toplamı sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. Metil, etil, n-propil ve n-bütülamınlerin su ortamındaki bazlığının incelendiği bir çalışmada da aynı sıra bulunmuştu[23].

Bu çalışmada ayrıca, alkil aminlerin protonasyon sabitlerinin alkil grubundaki karbon sayısının artmasıyla nasıl değiştiği de incelenmiş ancak ortamların hepsi için geçerli tek bir baziklik sırası gözlenememiştir. Bunun sebebi, bazikliğe etki eden faktörlerin çok çeşitli olması ve incelenen bir bileşik üzerine bu faktörlerin herbirinin katkısının ne mertebede olduğunun tam olarak bilinmemesidir.

4.2. Alifatik Aminlerin Bazlığına Çözücü Etkisi

Aminlerin protonasyon sabitleri üzerine çözücü bileşiminin etkisi pek çok çalışmanın konusu olmuştur[3-5,14,20-22,26,34-45]. Pekçok çalışma denge sabitlerinin, karışımdaki organik bileşenin kesri ile lineer olarak değiştiğini göstermiştir. Dioksan-su karışımlarında yüklü asitlerin iyonlaşma sabitlerinin çözücü bileşimi ile değişimi tam olarak anlaşılamamıştır. Bates [46-48] ve Chattopadhyay [49], BH^+ nın iyonlaşması üzerine çözücü bileşiminin değişmesinin etkisini ve karışık çözücülerde bunlarla ilgili Gibbs transfer enerjilerini incelemiştir. Bu çalışmalarda çözücü etkisinin yorumlanmasında, çözücü bileşiminin dielektrik sabitinin değişiminden kaynaklanan elektrostatik yük etkilerinin çok az önemli olduğu ve çözünen-çözücü etkileşmelerinin daha önemli olduğu ileri sürülmüştür. Çalışmamızda da primer, sekonder ve tersiyer aminlerin protonasyon sabitlerine çözücüdeki

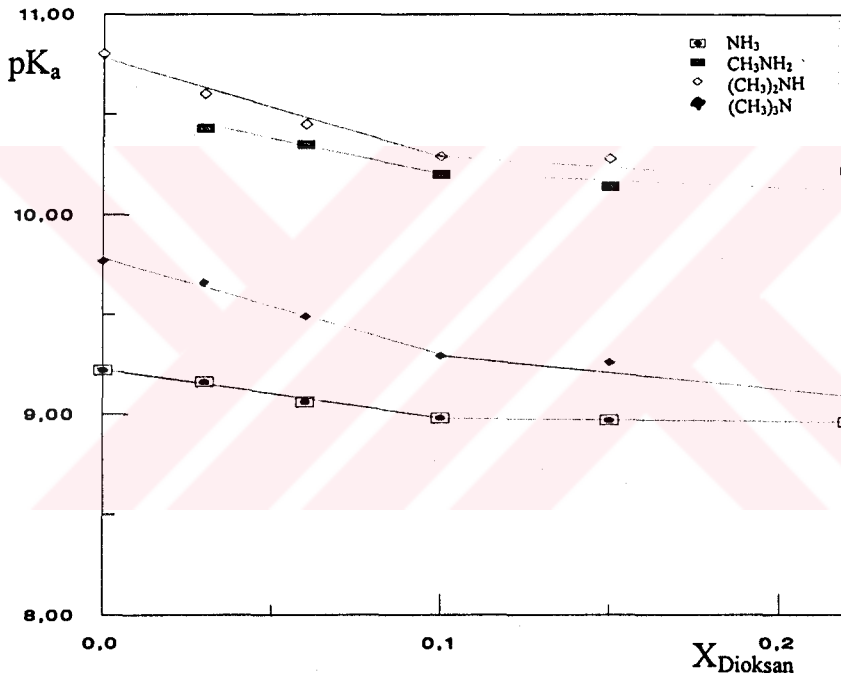
dioksan yüzdesinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla primer, sekonder ve tersiyer aminler için bulunan $\log \beta$ değerleri, çözücü ortamındaki dioksanın mol kesrine karşı grafiğe geçirilmiş ve bu grafikler Şekil 4.1-4.4' de verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi çözücü karışımındaki dioksanın mol kesri arttıkça protonasyon sabitlerinin sayısal değerleri azalmaktadır. İncelenen bütün aminler ve amonyak için dioksanın mol kesrinin yaklaşık 0,17 olduğu bölgeye kadar genellikle bu azalmanın lineer olduğu fakat bu değerden sonra bu değişimin lineerlikten beklenenden daha az olduğu görülmüştür. Bu azalmanın çözücüdeki dioksan yüzdesi arttıkça ortamın dielektrik sabitinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Suyun 25°C' daki dielektrik sabiti 80,4, dioksanınki ise 2,01' dir. Dolayısıyla dioksan yüzdesi arttıkça ortamın dielektrik sabiti düşmektedir. Moleküler türlerin düşük dielektrik sabitli çözücü ortamlarında, iyonik türlerin ise yüksek dielektrik sabitli çözücü ortamlarında kararlı olmasını yani daha iyi solvatize olmasını bekleriz. Çalışmamızda aminler için bulunan $\log \beta$ değerleri,



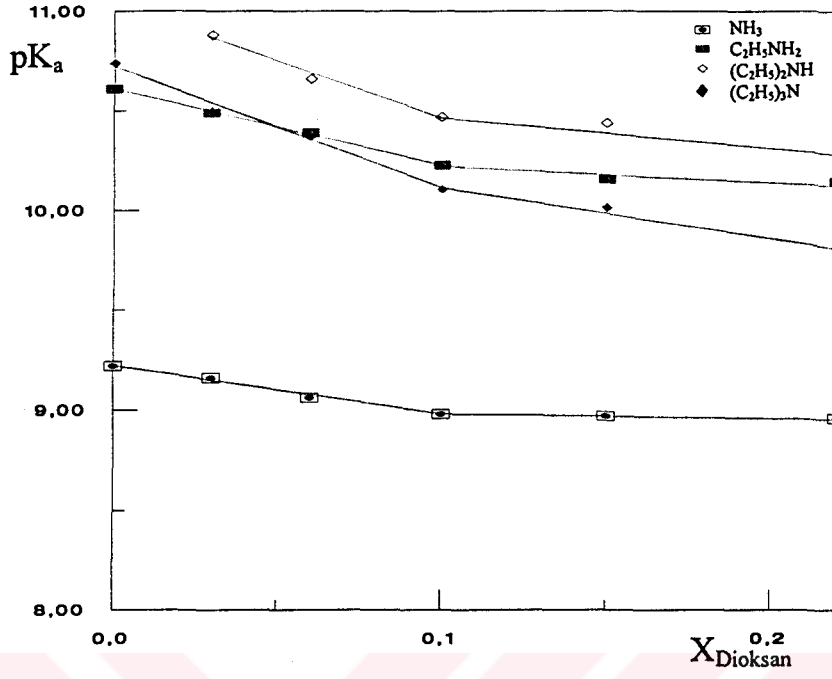
dengeğine aittir. Buna göre dioksan yüzdesinin artması ile dielektrik sabiti düşeceğinden dioksan oranı fazla olan çözücülerde amin, amonyum iyonundan daha fazla solvatize olacaktır. Su oranının daha fazla olduğu ortamlarda ise bunun tersi söz konusudur. Bu sebepten dioksan yüzdesi ile $\log \beta$ değerlerinin azalmasının beklenen bir sonuç olduğunu söyleyebiliriz.

Lineerlikten $X_{\text{dioksan}}=0,17$ olan ortamlarda gözlenen sapmalar, karışık çözücü ortamlarında yüklü asitlerin (BH^+) iyonlaşmalarında yani yüksüz bazların protonasyonunda sık sık görülür. Bu sapmalar, protonun solvasyonda suyu önemli ölçüde tercih etmesi sonucunda H^+ ve BH^+ türlerinin çözücü ile farklı ölçüde kararlı hale getirilmesi ile açıklanabilir[47,48].

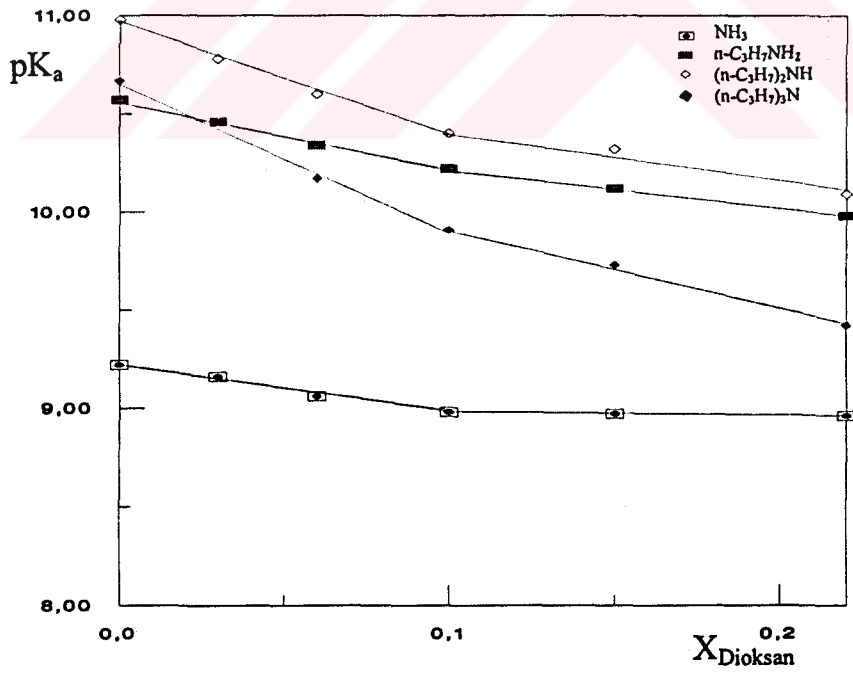
Böyle sapmaların bir diğer açıklaması da şöyle olabilir. Çözünen türün su ile veya karışımındaki organik bileşenle tercihli solvasyonu sonucu, bir iyonun yakın çevresinde çözücünün dielektrik sabitindeki değişim ihmal edilebilir bir seviyeye gelir ve böylece protonasyon sabiti, dioksan içeriğinin artması ile beklenenden daha az azalır. Sonuç olarak protonasyon sabiti değerleri $X_{\text{dioksan}}=0,17$ olan ortamlarda bir minimumdan geçme meyli gösterirler.



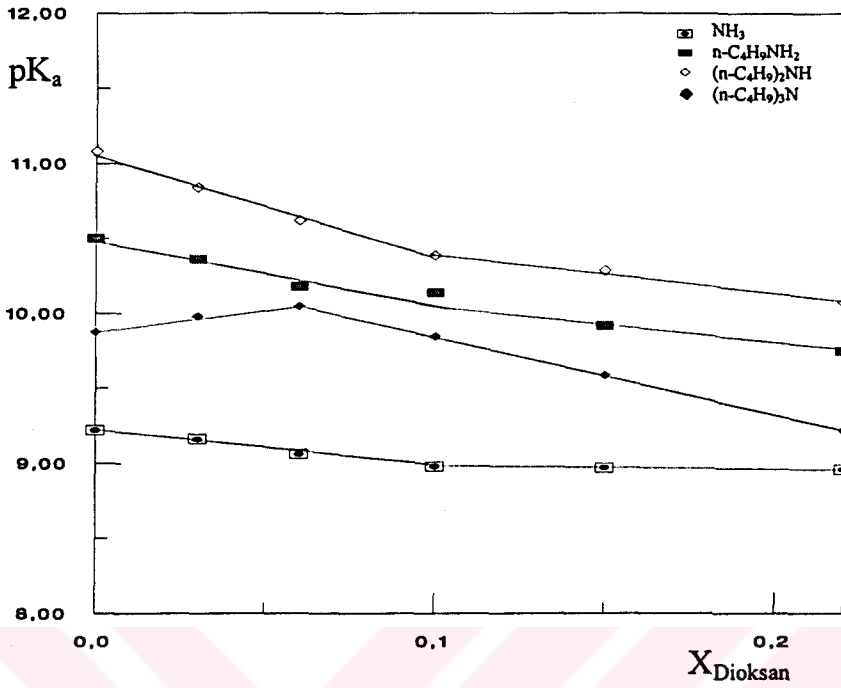
Şekil 4.1. Metilaminlerin Protonasyon Sabitlerinin Çözücü Bileşimi İle Değişimi



Şekil 4.2. Etilaminlerin Protonasyon Sabitlerinin Çözücü Bileşimi İle Değişimi



Şekil 4.3. n-Propilaminlerin Protonasyon Sabitlerinin Çözücü Bileşimi İle Değişimi



Şekil 4.4. n-Bütülinlerin Protonasyon Sabitlerinin Çözücü Bileşimi İle Değişimi

Protonasyon sabitlerinin çözücü bileşimi ile değişiminden nasıl yararlanılacağı hususuna gelince, çalışılan ortamlar haricindeki su-dioksane ortamları için, herhangi bir aminin protonasyon sabiti değeri bu eğriler kullanılarak tahmin edilebilir.

Sonuç olarak bir bileşiğin bazlığının,

(i) *çözücü etkisi*; çözme gücü, hidrojen bağı oluşturma meyli, tercihli solvasyon, dielektrik sabiti, karışık çözücülerde iyonun birinci solvasyon tabakasındaki çözücünün bileşimi;

(ii) *yapısal etki*; elektronik etkiler, sterik etki, hidrojen bağı oluşturma meyli

gibi çok sayıda faktörlerin etkilerinin bir toplamı olarak ortaya çıktığı, bu çalışmada elde edilen sonuçlardan da anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Patai, S., 1968, The Chemistry of Amino Grup, Interscience Publishers, New York.
2. Hall, H.K., 1957, Correlation of The Base Strengths of Amines, J. Am. Chem. Soc. , 79, 5441
3. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kenar, A., and Çetinel, G., 1986, Titration in Non-aquaous Media Part II. Basicity order of Aliphatic Amins in Nitrobenzene Solvent, Analyst, 111, 1099.
4. Choh-Hao Li and Stewart, T.D., 1937, Comparison of Basicity of Aliphatic Amines in Different Solvents, J. Am. Chem. Soc. , 59, 2596.
5. De Ligny, C.L., 1960, The Dissociation Constants of Some Alipatic Amines in Water and Methanol-water Mixtures at 25°C, Rec. Trav. Chim., 79, 731.
6. Okay, G., ve Özgün, B., 1986, Organik Kimya, Seldem Ofset, Cilt II, Ankara.
7. Saraçoğlu, A.S., 1977, Organik Kimyaya Giriş, Fatih Yatınevi Matbası, Ankara.
8. Rossotti, F.S.C. and Rossotti, H. , 1961, Determination of Stability Constants, McGraw Hill Book Company Inc. , New York.
9. Rossotti, H., 1978, The Study of Ionic Equilibria, Longman, London and New York.
10. Bjerrum, J., 1941, Metal Amine Formation in Aqueous Solvation, P.Haaseand and Son, Copenhagen.
11. Leggett, D. J., 1985, Computational Methods for the Determination of Formation Constants, Plenum Press, New York and London
12. Motekaitis, R. J., and Martell, A. E., 1982, Can. J. Chem., 60, 168.
13. Martell, A. E., and Motekaitis, R. J., 1988, The Determination and Use of Stability Constants, VCH.

14. Pearson, R.G. and Vogelsong, D.C., 1957, Acid-Base Equilibrium Constants for 2,4-Dinitrophenol and Some Aliphatic Amines in Non-aqueous Solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1038.
15. Aue, D.H., Webb, H.M. and Bowers, M.T., 1976, A Thermodynamic Analysis of Solvation Effects on the Basicities of Alkylamines. An Electrostatic Analysis of Substituent Effects, 98(2), 318.
16. Van Der Linde, W., Northcott, D., Redmond, W. and Robertson, R.E., 1969, Basic Dissociation Constant for Ethylamine by a Convenient Conductance Method, *Can. J. Chem.*, 47, 279.
17. Dzidic, I., 1972, Relative Gas-Phase Basicities of Some Amines, Anilines and Pyridines. An Application of Some Brønsted Acids as Reactants in Chemical Ionization Mass Spectrometry, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8333.
18. Dietz, E.A. and Martin, D.R., 1973, Preparation and Properties of Methylammonium Cyanides, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 3681.
19. Farah, L., Giles, G., Wilson, D., Ohno, A. and Scott, R., 1979, Hydrogen Bonding Interaction of Aliphatic Amines with Ortho-Substituted Phenols, *J. Phys. Chem.*, 83, 2455.
20. Reyes, A., Scott, R.M., 1980, Specific Effects of Dimethyl Sulfoxide on the Relative Basicities of Aliphatic Amines, *J. Phys. Chem.*, 84, 3600.
21. Velinov, G., Georgieva, M., 1982, Determination of Proton Protolysis Constants of Some Aliphatic Amines in Mixed Solvent 80% Dimethylsulfoxide- 20% Water and Assessment of Titration Conditions, *Anal. Chim. Acta*, 140, 339.
22. Frenna, V. and Vivona, N., 1985, Amine Basicities in Benzene and Water, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 12, 1865.
23. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. and Kenar, A., 1986, Titrations in Non-aqueous Media Part IV. Solvent Effects on Basicity of Aliphatic Amines, *Analyst*, 111, 1345.
24. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. and Kenar, A., 1987, Titrations in Non-aqueous Media Part VIII. Basicity Order of Alkylammonium Acetates in the Presence of Mercury(II) Acetate in Nitrobenzene-Acetic Acid Mixture, *Analyst*, 112, 1377.

25. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. and Kenar, A., 1987, Titrations in Non-aqueous Media Part IX. Potentiometric Titration of Symmetrical Aliphatic Diamines and Their Schiff Bases in Different Solvent, *Analyst*, 112, 1735.
26. Headley, A.D., 1988, Solvent Effects on the Basicity of Alkyl-Substituted Dimethylamines, *J. Org. Chem.*, 53, 312.
27. Furlong, J.J.P., Lewkowicz E.S. and Nudelman, N.S., 1990, Relative Acidity and Basicity of Amines in Tetrahydrofuran and Influence of These Factors on the Carbonylation of Lithium Amides, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.*, 8, 1461.
28. Kenar, A., Gündüz, T. and Kılıç, E., 1996, Potentiometric Determination of Relative Basicities of Aliphatic Amines in Pyridine, *Anal. Chim. Acta*, 324, 57
29. Perrin, D.D. and Armarego, W.L.F., 1966, *Purification of Laboratory Chemicals*, 1st ed., Pergamon Press, 148, Oxford.
30. Serjeant, E.P., 1984, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, John Wiley and Sons., New York.
31. May, P., Williams, D.R., Linder, P.W. And Torrington, R.G., 1982. The Use of Glass Electrodes for the Determination Constants. I.A. Definitive Method for Calibration. *Talanta*, 29, 249-256
32. Gran, G., 1952, *Analyst*, 7, 661.
33. Rossotti, F.J.C. and Rossotti, H., 1965, Potentiometric Titrations Using Gran Plots, *J. Chemical Education*, 42, 375.
34. Delorenzo, R.A. and Kowalok, A.D., 1975, Dissociation Constant and Metal Chelate Stabilities of Picolinic Acid and Pipicolinic Acid in 1-Propanol-Water Mixtures, *Nucl. Chem.*, 26, 2329.
35. Niazi, M.S.K. and Mollin, J., 1987, Dissociation Constants of Some Amino Acid and Pyridinecarboxylic Acids in Ethanol-Water Mixtures, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 2065.
36. Fraglia, G., Rossotti, F.J.C.T. and Rossotti, H.S., 1970, Potentiometric Studies in Mixed Solvents. Complexes of Nickel (II) and Zinc (II) with Pyridine, Ethylene Diamine and Glycine, *Inorg. Chim. Acta.*, 4(4), 488

37. Van Utiert, L.G. and HAAS, C.G., 1953, Studies on Coordination Compounds 1. A Method for Determining Thermodynamic Equilibrium Constants in Mixed Solvent, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 279.
38. Norman, C.L., Write, J.M. and Yoest, R.L., 1956, Some Metal Complexes of Glycine and Valine, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5218.
39. Robinson, R.A. and Stokes, R.H., 1956, *Electrolyt Solutions*, Academic Press, New York.
40. Rorabacher, D.B., Mackellar, W.J., Shu, F.R. and Sister Bonavita, M., 1971, Solvent Effects on Protonation Constants, *Anal. Chem.*, 43, 561.
41. Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Canel, E., 1993, Protonation Constant of Some Substituted Salicylideneanilines in Dioxane-Water Mixtures, *Anal. Chim. Acta.*, In Press.
42. Panichajakul, C.C. and Woolley, E.M., 1975, Potentiometric Method for Determination of Acid Ionization on Constant in Non- aqueous Solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1038.
43. Köseoğlu, F., Kılıç, E. and Uysal, D., 1995, Protonation Constants of Some Substituted 2-Hydroxy-1-Naphthalideneanilines in Dioxan- Water Mixtures, *Talanta*, 42, 1875.
44. Irving, H. and Rossotti, H., 1955, The Teoretical Basis of "Sensitivity Tests" and Their Application to Some Potential Organic Reagents for Metals, *Analyst*, 80, 245.
45. Irving, H. and Rossotti, H., 1956, Realitions Among the Stabilities of Metal Complexes, *Acta. Chem. Scand.*, 10, 72.
46. Bates, R.G., Paabo, M. And Robinson, R.A., 1965. *J. Phys. Chem.*, 70, 247.
47. Bates, R.G., 1973 *Determination of pH, Theory and Practice*, Wiley, 2nd edn, New York.
48. Bates, R.G., 1971. *J. Electroanal. Chem.*, 29,1
49. Chattopadhyay, A.K. and Lahiri, S.C., 1982. *Electrochim. Acta*, 27, 269.

ÖZGEÇMİŞ

Bu yüksek lisans çalışmasını yapan Nusret KAVAK, 1973 yılında Bolu-Seben' de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Seben' de tamamladı. 1990 yılında girdiği Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünden yatay geçişle Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümüne gelerek 1994 yılında lisan eğitimini tamamladı. Aynı yıl G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans çalışmalarına başladı. 1995 Yurtdışı Yüksek Lisans Eğitimi sınavını kazanarak Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesine Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1996 yılında G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesinin Araştırma Görevlisi seçme sınavını kazanarak, Kimya Eğitimi Bölümünde çalışmaya başladı.