

**BAZI ALKİL SÜBSTİTÜE PİRİDİN TÜREVLERİNİN
ASİTLİK VE BAZLIK DAVRANIŞLARININ
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Nevzat KALAFATÇIOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2005

**THEORETICAL STUDIES ON
ACIDITY AND BASICITY BEHAVIOURS OF
SOME ALKYL SUBSTITUTED PYRIDINE DERIVATIVES**

**Nevzat KALAFATÇIOĞLU
MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY**

2005

**BAZI ALKİL SÜBSTİTÜE PİRİDİN TÜREVLERİNİN
ASİTLİK VE BAZLIK DAVRANIŞLARININ
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Nevzat KALAFATÇIOĞLU

**Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisans Üstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Devrim ÖZÖĞÜT

Temmuz 2005

Nevzat KALAFATÇIOĞLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı 'Bazı Alkil Sübstitüe Piridin Türevlerinin Asitlik ve Bazlık Davranışlarının Teorik Olarak İncelenmesi' başlıklı bu çalışma jürimizce lisans üstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../ 2005

Üye: (Danışman) Yrd. Doç. Dr. Devrim ÖZÖĞÜT

Üye:

Üye:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU
Enstitü MÜDÜRÜ

ÖZET

Bu çalışmada bazı pridin türevlerinin termodinamik özellikleri MOPAC97 Programında AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri kullanılarak, MOPAC2002 programında ise AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanmıştır. Deneysel veriler ile teorik veriler arasındaki uyum değerlendirilmiştir.

Çalışılan moleküllerin yarı deneysel yöntemler ile teorik olarak hesaplanan asitlik sabitleri (pK_a), proton ilgileri (PA), süstitüent sabitleri (σ) ve nükleofiliklikleri (n) ile deneysel olarak bulunmuş asitlik sabitleri ve süstitüent sabitleri arasında bir uyum olduğu gözlenmiştir.

Teorik hesaplamalarda, AM1 yöntemi ile hesaplanan sonuçların, deneysel sonuçlara daha uygun olduğu, PM5 metodu ile yapılan hesaplamaların ise, değer olarak deneysel sonuçlara yakınlık gösterdiği görülmüştür.

SUMMARY

In this work , thermodynamic properties of some pyridine derivatives were calculated theoretically using AM1, PM3 semi-empirical methods in MOPAC97 and AM1, PM3, PM5 MOPAC2002 . The parallelism between experimental and theoretical results were discussed.

It has been observed that the parallelism between the acidity constants (pK_a), proton affinities (PA), substituent constants and nucleophilicities (n) the pyridine derivatives which were calculated on the computer using semi empirical methods and acidity constants. Substituents constants which were found by experimental methods.

Theoretical calculation showed that, AM1 method gave the best fit to the experimental values and PM5 method gave nearest result to the experimental values.

TEŞEKKÜR

Bazı alkil sübtitüe piridin türevlerinin asitlik ve bazlık davranışlarının teorik olarak incelenmesi konulu çalışma, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yrd. Doç. Dr. Devrim ÖZÖĞÜT danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmanın planlanma, sürdürülme ve sonuçlandırılma aşamalarında bana destek olan, yol gösteren Sayın Yrd. Doç. Dr. Devrim ÖZÖĞÜT'e ve çalışmamın sonlanma aşamasında bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında beni her konuda destekleyen, motive eden annem başta olmak üzere arkadaşlarıma ve Enver ÖZGÜR'e sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Pridin.....	2
1.1.1. Pridinin yapısı.....	2
1.1.2. Pridinin adlandırılması.....	5
1.1.3. Pridinin bazikliği.....	6
2. ASİTLER ve BAZLAR.....	9
2.1. Arrhenius Asit-Baz Tanımı.....	9
2.2. Lowry- Bronsted Asit-Baz Tanımı.....	10
2.3. Lewis Asit-Baz Tanımı.....	12
2.4. Asit ve Bazların Kuvvetliliği K_a ve pK_a	14
2.4.1. Asitlik sabitleri.....	14
2.4.2. Bazlık sabitleri.....	18
2.5. Asitlik ve Bazlık Sabitlerini Etkileyen Faktörler.....	18
2.5.1. Çözücü (solvent) etkisi.....	19
2.5.2. Elektronegatiflik.....	19
2.5.3. Hibritleşme.....	21
2.5.4. İndüktif etkiler.....	22

İÇİNDEKİLER devam**Sayfa**

2.5.5. Rezonans etkiler.....	24
2.5.6. Sterik etkiler.....	25
2.5.7. Büyüklük.....	26
2.6. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları.....	27
2.7. Nükleofil ve Baz.....	27
2.8. Denge Sabiti (K) ve Standart Serbest Enerji Değişimi ΔG° Arasındaki İlişki.....	29
2.9. Hammet Eşitliği ve Kullanımı.....	30

3. TEORİK KİMYADA KULLANILAN HESAPLAMA YÖNTEMLERİ**ve BİLGİSAYAR PROGRAMLARI.....35**

3.1. Teorik Hesaplama Yöntemleri.....	35
3.2. Bilgisayarla Kimya Hesaplamaları.....	36
3.2.1. Moleküler Mekanik.....	37
3.2.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	38
3.2.2.1. Ab-initio yöntemler.....	38
3.2.2.2. Yarı deneysel yöntemler.....	39
3.2.2.3. Ab-initio ve yarı deneysel yöntemin karşılaştırılması.....	42
3.3. MOPAC 7 Paket Programının Özellikleri.....	43
3.4. MOPAC2002 Paket Programının Özellikleri.....	44
3.4.1. Geometri optimizasyonu.....	45
3.4.2. Tepkime yolları.....	45

İÇİNDEKİLER devam

Sayfa

4. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	46
4.1. Teorik İnceleme ve Hesaplama Metotları.....	48
4.2. Elde Edilen Verilerin Değerlendirilmesi.....	142

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Piridinin Kekulé formülleri.....	3
Şekil 1.2. Piridinin bağ uzunlukları.....	3
Şekil 1.3. Piridinin π moleküler orbital sayısı.....	4
Şekil 1.4. Piridin halkasında kısmi yük dağılımı.....	5
Şekil 1.5. Piridinde halka üyelerinin adlandırılması.....	5
Şekil 1.6. Piridinyum tuzlarının oluşum tepkimesi	6
Şekil 1.7. Pirolün rezonans hibrit yapıları.....	7
Şekil 1.8. Piridinin rezonans hibrit yapıları.....	7
MOPAC97 Programı ile elde edilen sonuçlar.....49	
Şekil 4.1. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	55
Şekil 4.2. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	56
Şekil 4.3. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	59
Şekil 4.4. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	60
Şekil 4.5. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan nükleofillik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	63
Şekil 4.6. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan nükleofillik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	64
Şekil 4.7. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofillik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ devam**Sayfa**

Şekil 4.8. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	66
Şekil 4.9. Sıvı fazda AM1 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	67
Şekil 4.10. Sıvı fazda PM3 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	68
Şekil 4.11. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	74
Şekil 4.12. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	75
Şekil 4.13. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	79
Şekil 4.14. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	80
Şekil 4.15. Gaz fazda AM1 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	81
Şekil 4.16. Gaz fazda PM3 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	82
MOPAC2002 Programı ile elde edilen sonuçlar.....	88
Şekil 4.17. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	96
Şekil 4.18. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	97
Şekil 4.19. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	98

ŞEKİLLER DİZİNİ devam**Sayfa**

Şekil 4.20. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	101
Şekil 4.21. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	102
Şekil 4.22. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	103
Şekil 4.23. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	107
Şekil 4.24. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	108
Şekil 4.25. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM5metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	109
Şekil 4.26. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	110
Şekil 4.27. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	111
Şekil 4.28. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	112
Şekil 4.29. Sıvı fazda AM1 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	113
Şekil 4.30. Sıvı fazda PM3 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	114
Şekil 4.31. Sıvı fazda PM5 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	115
Şekil 4.32. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	122

ŞEKİLLER DİZİNİ devam**Sayfa**

Şekil 4.33. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	123
Şekil 4.34. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	124
Şekil 4.35. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	128
Şekil 4.36. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	129
Şekil 4.37. Gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	130
Şekil 4.38. Gaz fazda AM1 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	131
Şekil 4.39. Gaz fazda PM3 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	132
Şekil 4.40. Gaz fazda PM5 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	133

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Bazı aromatik hetero halkalı bileşikler.....	6
Çizelge 2.1. Asit ve konjuge bazlarının kuvvetliliği.....	17
Çizelge 2.2. Elektron verici ve elektron çekici bazı gruplar.....	23
Çizelge 2.3. Bazı süstitüentli benzoik asitlerin pK_a ve σ değerleri.....	32
Çizelge 2.4. Bazı süstitüentlerin σ değerleri.....	34
Çizelge 3.1. Yarı deneysel hesaplamalarda kullanılan yöntemler.....	41
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan süstitüe pridin türevleri.....	47
Mopac97 Programı İle Elde Edilen Sonuçlar.....	49
Çizelge 4.2. H_2O ve H_3O^{+} 'a ait MOPAC97 sıvı faz AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen termodinamik veriler.....	49
Çizelge 4.3. MOPAC97 sıvı fazda AM1 ve PM3 metotları ile elde edilen değerler.....	51
Çizelge 4.4. MOPAC97 sıvı fazda AM1 ve PM3 metodu ile hesaplanan $\Delta G_f(BH^+)$ ve pK_a değerleri.....	53
Çizelge 4.5. MOPAC97'de AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan σ değerleri.....	58
Çizelge 4.6. MOPAC97 sıvı fazda AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofilik değerleri.....	62
Çizelge 4.7. MOPAC97 gaz fazda AM1 ve PM3 metotları ile elde edilen değerler.....	69
Çizelge 4.8. MOPAC97 gaz fazda AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan proton afiniteleri ($PA, kcal.mol^{-1}$).....	73
Çizelge 4.9. MOPAC97 gaz fazda AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofilik değerleri.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ devam

Sayfa

Çizelge 4.10. Pridin Türevlerinin MOPAC97 AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan dihedral açı değerleri.....	83
Mopac2002 Programı İle Elde Edilen Sonuçlar.....	88
Çizelge 4.11. H ₂ O ve H ₃ O ⁺ 'a ait MOPAC2002 sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen termodinamik veriler.....	88
Çizelge 4.12. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile elde edilen değerler.....	90
Çizelge 4.13. MOPAC2002 Sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metodu ile hesaplanan $\delta\Delta G_{f(BH^+)}$ ve pK _a değerleri.....	93
Çizelge 4.14. MOPAC2002'de AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan σ değerleri.....	100
Çizelge 4.15. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metodu ile hesaplanan E _{HOMO} , E _{LUMO} ve nükleofillik değerleri.....	105
Çizelge 4.16. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile elde edilen değerler.....	116
Çizelge 4.17. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metodu ile hesaplanan Proton afiniteleri (PA, kcal.mol ⁻¹).....	121
Çizelge 4.18. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan E _{HOMO} , E _{LUMO} ve nükleofillik değerleri.....	126
Çizelge 4.19 Pridin Türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan dihedral açı değerleri.....	134

SİMGELER DİZİNİ**Simgeler** \hat{H} Ψ ΔG ΔH_f ΔS K_a K_b pK_a pK_b σ ρ

E

PA

Açıklama

Hamiltonian İşlemcisi

Dalga Fonksiyonu

Standart Gibbs Serbest Enerjisi

Oluşum Isısı

Entropi

Asitlik Denge Sabiti

Bazlık Denge Sabiti

Asitlik Sabiti

Bazlık Sabiti

Süstitüent Sabiti

Reaksiyon Sabiti

Enerji

Proton İlgisi

1.GİRİŞ

Heterohalkalı bileşikler organik kimyanın en büyük sınıfını oluştururlar ve günlük yaşamda da önemli bir yerleri vardır. Heterohalkalı bileşikler, bir çok ilacın ve doğal bileşiklerin yapısında bulunurlar. Karbonhidratlar, nükleik asitler, peptitler ve proteinler heterohalkalı moleküllere örnek olarak verilebilir.

Heterohalkalı bileşiklerde halkayı oluşturan karbon ve hidrojen atomları dışında farklı bir element atomu bulunur. Halkadaki karbonla yer değiştiren bu farklı element atomu (hetero atom) yaygın olarak oksijen, azot, kükürt ve çok az olmakla birlikte bor, arsenik, fosfor, silisyum, selen ve tellür'dür.

Son 70-80 yıl içerisinde organik kimyanın gerek teorik, gerekse pratik alanda büyük gelişme göstermesinde en önemli faktörlerden biri de fiziksel yöntemlerin uygulanması olmuştur. Artık günümüzde çeşitli fiziksel metotların yardımı olmadan bir kimya araştırmasının yeterli olacağı düşünülemez.

Kimyasal araştırmalarda moleküllerin enerji, yapı ve diğer özelliklerinin belirlenmesinde kimyasal hesaplamalar çok önemli bir yere sahiptir. Ancak hesaplamalar ve deneysel teknikler arasında çok büyük bir fark vardır. Bu da deneysel teknikleri gerçekleştirmek için depolarda saklanan şişelenmiş maddelere gereksinim duyulmasıdır. Diğer taraftan teorik hesaplamalar, şimdiye kadar elde edilmemiş bileşikler için bile kolayca uygulanabilmektedir.

Hızla gelişen bilgisayar teknolojisi kimyacıların bir çok çalışma alanına girmiş ve özellikle deneysel sonuçların teorik hesaplamalarla desteklenmesi zorunlu hale gelmiştir.

Kimyasal amaçlara yönelik bu günün standart yöntemleri olan paket programlarda daha pratik hesaplamalara ağırlık verilmektedir. Bu tür yöntemler çalışma alanının sınırlarını genişletmiş ve yalnızca yapılabılır bileşiklerle çalışma zorunluluğunu ortadan kaldırmıştır (Taşçı,2004).

1.1 Pridin

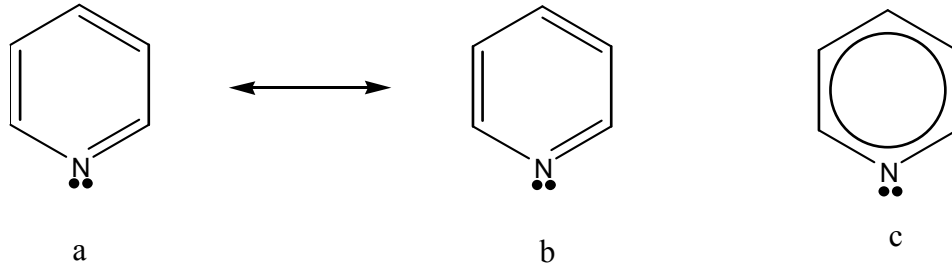
Pridin d.n. -42°C , k.n. 115°C olan ve kendine özgü bir pis kokuya sahip olan bir bileşiktir. İlk olarak 1849 yılında Anderson tarafında kemik yağının izole edilmesi ile bulunmuştur. Anderson aynı kaynaktan pikolin ve lutidin bileşiklerini de elde etmiştir. Pridin halkası içeren bileşiklerin bir çoğu doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Örneğin vitamin B₆ ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) gibi biyokimyasal olarak büyük öneme sahip moleküllerin yapısında yer alır. Ayrıca pridin halkası bir çok ilaç, boya ve alkolid'in yapısında da büyük bir rol oynamaktadır (Acheson, 1976).

Pridin ve bazı türevleri kararlı ve az reaktif bileşiklerdir. Bir çok reaksiyonda baz olarak kullanılan pridin, çözücü olarak da kullanılmaktadır (İkizler, 1985).

1.1.1 Pridinin yapısı

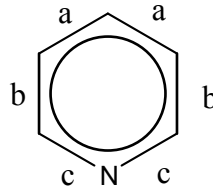
Pridinin yapısı elektronik olarak benzene benzer (Solomons,2002). Teorik olarak bir =CH- grubunun =N- ile yer değiştirmesi sonucu benzenden türetilen basit formülü C₅H₅N olan heterohalkalı bir sistemdir. Pridin halkasının yapısı 1869 yılında Körner ve Dewar tarafından çift ve tekli bağların yer değiştirdiği altıgen yapı olarak önerilmiştir.

Pridinin yapı formülleri kekulè yapıları olan Şekil 1.1.a, Şekil 1.1.b'dir. Pridin bu iki kekulè türü yapıların bir rezonans melezidir (Şekil 1.1.c).



Şekil 1.1. Pridinin kekulè formülleri

Piridin halkası düzlemsel bir yapıdadır ve C-N bağlarının C-C bağlarından daha kısa olmasından dolayı simetrik değildir. Benzende C-C bağ uzunluğu $1,39 \text{ \AA}$ ve C-H bağ uzunluğu da $1,09 \text{ \AA}$ 'dur. Pridinin bağ uzunlukları Şekil 1.2.'de gösterilmektedir.



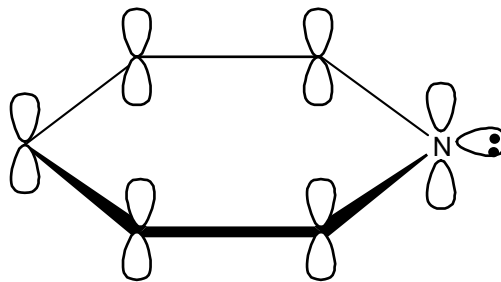
a bağlarının uzunluğu: $1,394 \text{ \AA}$

b bağlarının uzunluğu: $1,395 \text{ \AA}$

c bağlarının uzunluğu: $1,340 \text{ \AA}$

Şekil 1.2. Pridinin bağ uzunlukları

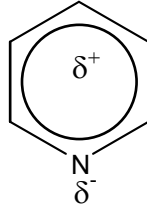
Piridin halkasındaki atomlar sp^2 melezleşmesi yapmışlardır. Halkadaki azot atomu ve karbon atomları bu sp^2 melez orbitallerini kullanarak σ bağları ile birbirlerine bağlanırlar. Karbonun ve azotun σ bağı oluşumunda kullanmadıkları p orbitalleri halka düzlemine dik durumdadır (Taşçı, 2004).



Şekil 1.3. Pridinin π moleküler orbital sayısı

Bu halka düzlemine dik p orbitalleri π bulutunu oluştururlar. Pridinin aromatikliği bu $6p\pi$ orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Pridinin π moleküler orbitali Şekil 1.3.'de görülmektedir (Poquette, 1968). Ayrıca, azot atomundaki ortaklanmamış elektron çifti halka düzleminde (aşağı yukarı C-H bağları gibi) bir sp^2 orbitalinde bulunur. Pridinde sp^2 melezleşmiş azot atomu, bağ elektronlarından birini π sistemine verir. Bu elektron ve beş karbon atomunun her birinden gelen birer elektron pridin'in elektron sayısını benzende olduğu gibi altıya tamamlar. Pridinde azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış iki elektron, halkadaki atomlarla aynı düzlemde bulunan sp^2 orbitalindedir. Bu sp^2 orbitali halkadaki p orbitalleriyle örtüşmez (bu nedenle onun p orbitallerine göre ortogonal olduğu düşünülür). Azot atomunun ortaklaşmamış elektronları π sisteminin bir parçası olmadığından, bu elektronlar pridine zayıf baz özelliği kazandırır (Solomons, 2002).

Genel yapı olarak baktığımızda piridin, benzene çok benzeyen aromatik bir bileşiktir. Ancak piridinde karbon atomunun yerine azotun geçmesi özelliklerin bir çoğunu değiştirmektedir. Pridin benzen gibi organik çözücülerin çoğu ile karışabilir. Fakat benzenin tersine suyla tamamen karışır. Azot atomu, karbon atomundan daha elektronegatif olduğundan, azot kendi üzerine elektronları çeker ve halkanın diğer kısımlarını elektronca fakirleştirir (Şekil 1.4) (Taşçı, 2004)

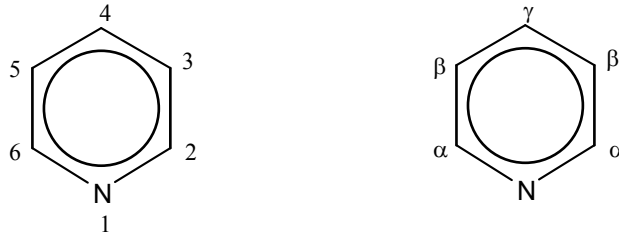


Şekil 1.4. Piridin halkasında kısmi yük dağılımı

1.1.2. Pridinin adlandırılması

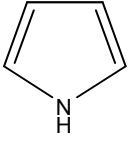
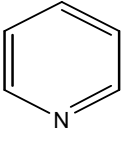
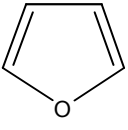
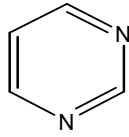
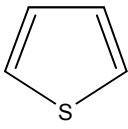
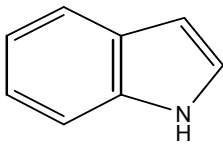
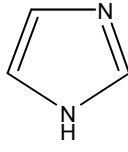
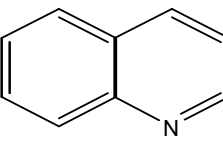
Aromatik heterohalkalı bileşiklerin genellikle özel, kural dışı adları vardır. Aromatik heterohalkalı bileşiklerin bir kaçının adları ve yapıları Çizelge 1.1 de verilmiştir

Piridine halka üyelerinin numaralandırılması Şekil 1.5'te gösterildiği gibi yapılır ve bazen bu üyeler α , β ve γ harfleri ile de gösterilir (Taşçı, 2004).



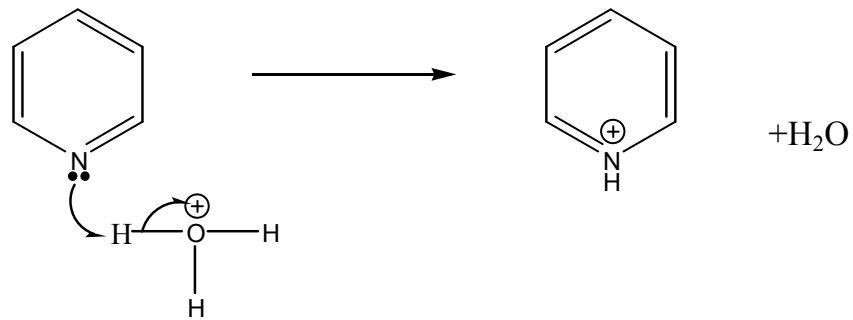
Şekil 1.5. Pridinde halka üyelerinin adlandırılması

Çizelge 1.1. Bazı aromatik heterohalkalı bileşikler.

Yapısı	Adı	Yapısı	Adı
	pirol		piridin
	furan		pirimidin
	tiyofen		indol
	imidazol		kinolin

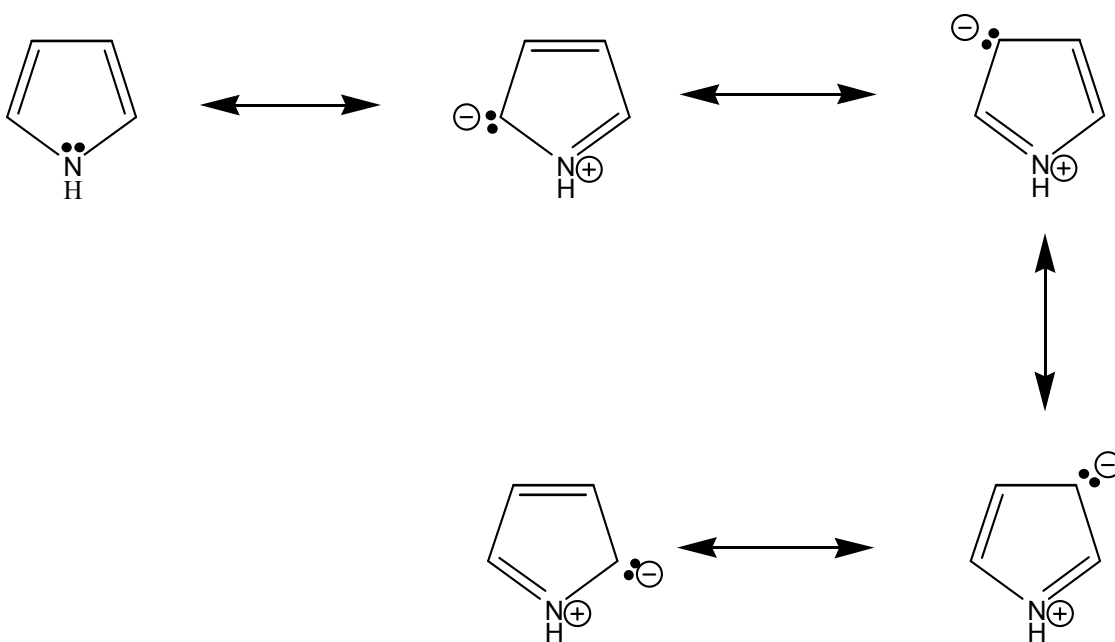
1.1.3. Piridinin bazikliği

Pridin bir üçüncül amin ve zayıf bir bazdır. Pridinin bazikliği, azotun sp^2 melez orbitalinde ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasından ileri gelmektedir. Pridin asitlerle tepkimeye girerek piridinyum tuzlarını oluşturur.

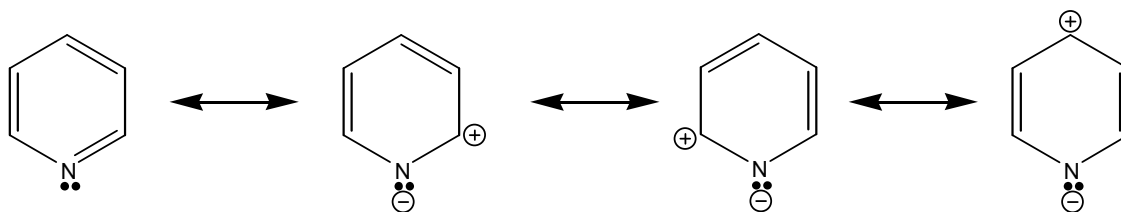


Şekil 1.6. Piridinyum tuzlarının oluşma tepkimesi

Pridinin asitlik sabiti ($pK_a=5,23$), pirolün asitlik sabiti ($pK_a= -3,8$) karşılaştırıldığında piridin'in pirol'den daha bazik olduğu görülür (Gilchrist, 1985; Berber, 1991). Beş üyeli bir hetero halkalı bileşik olan pirolün, piridinden daha zayıf bir baz oluşu pirol'deki azotun içerdiği ortaklanmamış elektron çiftinin şekil 1.6'da görüldüğü gibi aromatik rezonansa katılmasından ileri gelir, fakat piridinde böyle bir durum yoktur (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Pirolün rezonans hibrit yapıları



Şekil 1.8. Piridin'in rezonans hibrit yapıları

Ancak piridin bazlığı alifatik aminlerinkinden ($pK_a=10$) çok daha zayıftır. Bunun başlıca nedeni azotun farklı şekilde melezleşmesidir (piridinde sp^2 , alifatik aminlerde sp^3). Piridinde azot üzerindeki sp^2 melez orbitalinin s karakteri daha büyüktür ve bu orbitaldeki elektron çifti azot çekirdeğine daha yakın çekilir. Bundan dolayı da bazlığı azalır. Daha büyük s karakteri ortaklanmamış elektron çiftinin piridindeki azot çekirdeğine daha yakın tutulması sonucu bazlığın azalması gözlenir (Hart, Craine and Hart, 1998).

Pridin türevlerinin bazlığı, süstitüent ile pridin halkası arasındaki etkileşim ile açıklanır.

Bir grup kimyacı süstitüent değişiminin pK_a değerine etkisi üzerine çalışmalar yapmıştır. Süstitüe pridinlerin iyonlaşma sabitleri cetvel haline getirilmiş ve indüktif, mezomerik ve sterik etki üzerine süstitüentlerin etkisini tartışmışlardır. Süstitüentin 2- ve 4- pozisyonu mezomerik ve indüktif olarak elektron verilmesi sayesinde konjuge asidin kararlılığı ya da tersine kararsızlığı yanında bazlık kuvvetine tesir edebilmektedir. 3-süstitüe pridin serisinin pK_a değerleri ile süstitüentlerin σ sabitleri ilişkilendirilmiş ve bu çalışmalar geliştirilmiştir (Taşçı, 2004).

2. ASİTLER ve BAZLAR

Kimyasal reaksiyonların çoğu asit baz reaksiyonu olduğundan, asitler ve bazlar kimyanın en önemli konularından biridir. Asit-baz kimyasının temel prensipleri gözden geçirilerek kimyasal reaksiyonlar hakkında daha geniş bilgiler elde edilebilir.

Özellikle organik kimyada meydana gelen reaksiyonların çoğu direkt olarak asit-baz reaksiyonu olabileceği gibi reaksiyonun bir kısmında asit-baz etkileşmesi görülebilir. Dolayısıyla asit-baz reaksiyonları, kimyacıların bir reaksiyonun mekanizmasını anlayabilmesi için çok temel bir örnektir. Bir kimyager bu reaksiyonları inceleyerek bağ kırılmalarının veya yeni bağ oluşumlarının mekanizması hakkında fikir sahibi olabilir.

Asit-baz reaksiyonları molekül yapısı ile molekül reaktifliği arasında nasıl bir ilişki bulunduğunu açıklayarak reaksiyon dengeye ulaşırken ne kadar ürün oluştuğunu veya oluşabileceğini tahmin etmede bazı termodinamik özelliklerin nasıl kullanılabileceği hakkında ipuçları verir. Ayrıca asit-baz reaksiyonları çözücülerin kimyasal tepkimelerde ne gibi rollere sahip olduğunu da ortaya koyar, organik sentezler hakkında geniş bilgiler verir (Solomons, 1996).

Asit-baz reaksiyonlarının bu öneminden dolayı öncelikle literatürde yer alan asit-baz tanımları üzerinde durulacaktır.

2.1. Arrhenius Asit-Baz Tanımı

Arrhenius, asit-baz tanımını 1883 yılında suyun iyonlaşma dengesini temel alarak yapmıştır (Ebbing, 1993).

Suyun iyonlaşması;



şeklindedir.

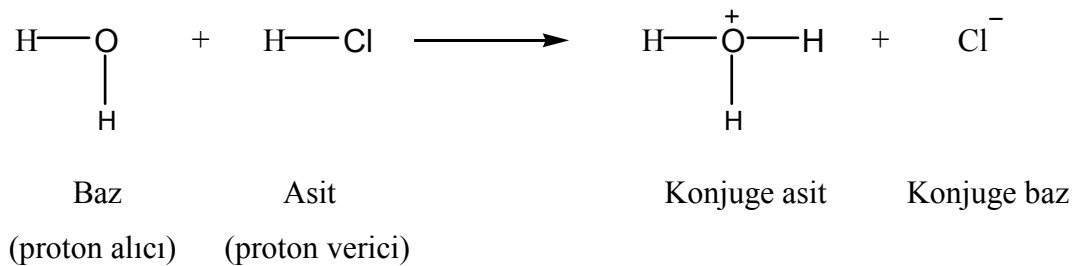
Suyun iyonlaşması için denge bağıntısı $K_{\text{su}} = [\text{H}^+].[\text{OH}^-]$ şeklinde yazılabilir. 25°C için $K_{\text{su}} = 1.01 \times 10^{-14}$ 'tür.

Eğer ortamda; $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ise çözelti asidik,
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ise çözelti nötr,
 $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ ise çözelti baziktir.

Yukarıdaki ifadelere baktığımızda görüleceği gibi Arrhenius tanımı, sulu çözeltilerde proton veren her maddeyi asit, hidroksit grubu veren her maddeyi ise baz olarak sınıflandırmıştır. Bu tanıma göre asit molekülü kesinlikle hidrojen, baz molekülü ise hidroksit taşımakta olup HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₃ gibi maddeler asit; Ca(OH)₂, KOH ve NaOH gibi maddeler ise baz özelliği gösterir. Ancak Arrhenius'un bu tanımı sulu çözeltilerde asit-baz özelliği gösteren CO₂, SO₃, NH₃ gibi maddelerin bu özelliklerini açıklamada yetersiz kalmaktadır. (Taşçı, 2004).

2.2. Lowry-Bronsted Asit-Baz Tanımı

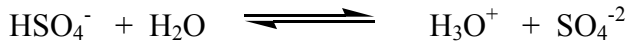
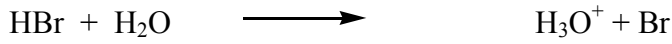
Lowry-Bronsted teorisine göre, bir asit proton verebilen bir madde, baz ise proton alabilen bir maddedir.



Bu reaksiyonda hidrojen klorür bir protonunu suya transfer ederken su da bir protonu kabul etmiştir. Sonuç olarak, reaksiyonda oluşan hidronyum iyonu (H_3O^+) ile klorür iyonudur (Cl^-).

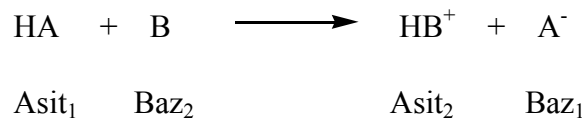
Lowry-Bronsted asit-baz tanımına göre bir asidin proton kaybetmesi sonucu oluşan molekül veya iyon bu asidin konjuge (eşlenik) bazı denir. Bir bazın proton alması sonucu oluşan molekül veya iyon ise bir bazın konjuge (eşlenik) asidi denir.. Yukarıdaki reaksiyonda hidronyum iyonu suyun konjuge asidi, klorür iyonu ise HCl'nin konjuge bazıdır.

Protonunu tamamen transfer eden diğer kuvvetli asitler;



şeklinde yazılabilir.

H_2SO_4 gibi iki proton transfer edebilen maddelere diprotik asitler denir. Bu olay aşağıdaki gibi genel bir ifade ile yazılabilir.

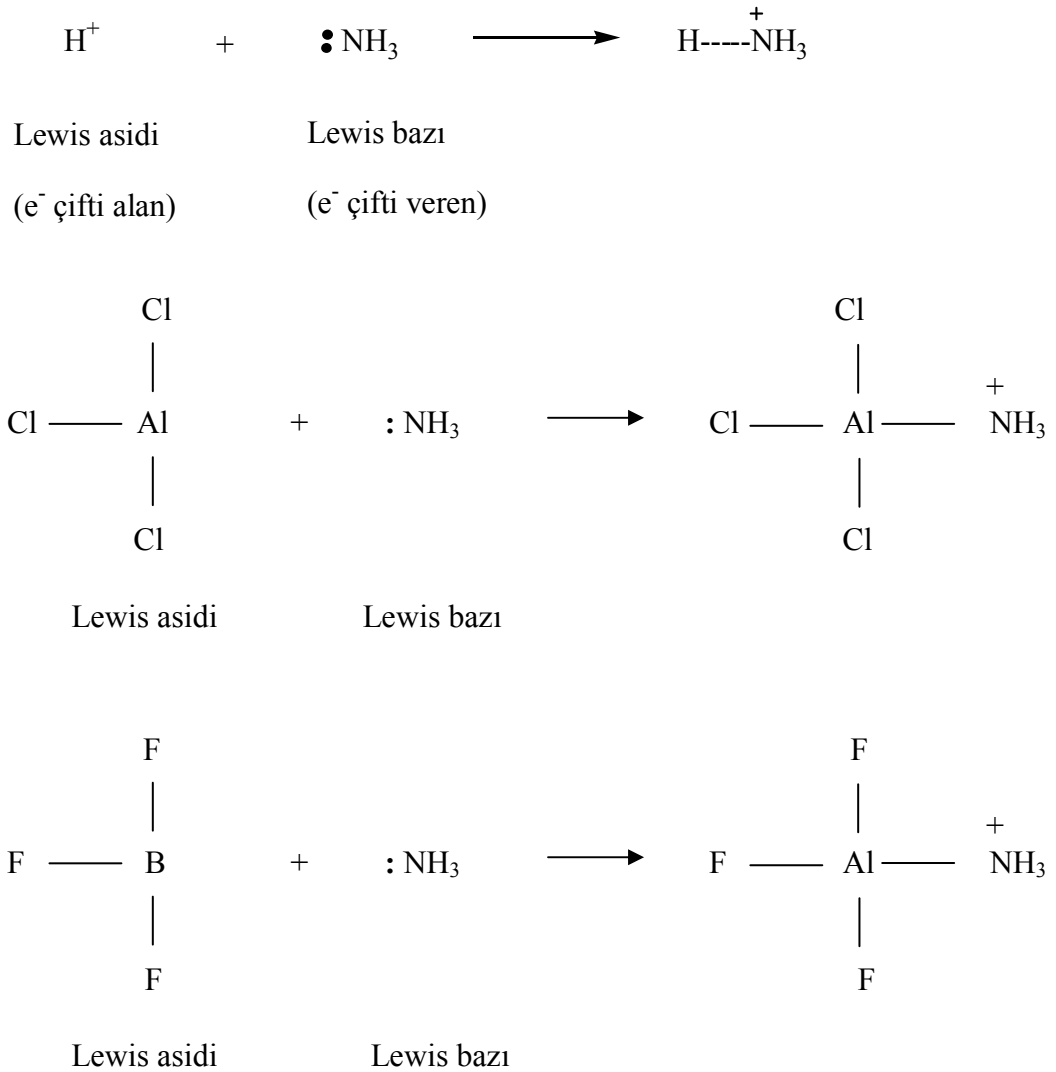


Yukarıdaki örneklerde de olduğu gibi asitler ve bazlar pozitif veya negatif yüke sahip olabileceği gibi nötr de olabilir. Bir reaksiyonda asit olarak rol alan bir molekül yada iyon başka bir reaksiyonda baz olabilmektedir (Solomons, 1996).

2.3. Lewis Asit-Baz Tanımı

Asit- baz teorisi 1923 yılında Lewis tarafından önemli ölçüde genişletildi. Lewis asitlik ve bazlığı; asitlerin elektron çifti alabilen maddeler olduğu, bazların ise elektron çifti verebilen maddeler olduğu şeklinde tanımlamıştır.

Lewis'e göre asit yalnızca proton anlamına gelmez. Başka maddeler de asit özelliği gösterebilir. Örneğin, AlCl_3 ve BF_3 'ün amonyak ile reaksiyonu da aynen bir protonun reaksiyonu gibidir.



Bu örneklerde aynen protonun yaptığı gibi; BF_3 ve AlCl_3 , azotla kovalent bağ oluşturmak üzere amonyağın elektron çiftini alır. Bu kovalent bağın sebebi alüminyum ve boron atomlarının 6'şar elektronlarının olması yani elektron eksikliği durumunda olmalarıdır. Bu atomlar birer elektron çifti kabul ederek oktete ulaşırlar. Elektron çifti kabul ettikleri için de Lewis asiti olarak adlandırılırlar.

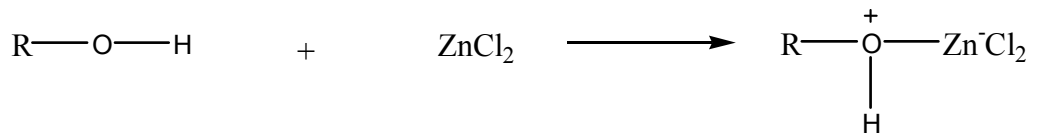
Lewis'in baz kavramı ise hemen hemen Lowery-Bronsted ile aynıdır. Çünkü Lewis'in tanımında da bir bazın proton alabilmesi için elektron vermesi gerekir (Solomons, 1996).

Lewis asitleri genel olarak 3 temel grupta incelenebilir:

1. e^- çifti alabilen bütün katyonlar.
2. Değerlik orbitallerinde e^- eksikliği olan ve merkez atomun koordinasyon sayısını artırabildiği maddeler.
3. Merkez atomunda bir veya daha fazla sayıda çoklu bağı olan moleküller (SO_3 , CO_2 gibi).

Lewis bazları da 3 ana grupta toplanabilir:

1. Bütün anyonlar.
2. Ortaklanmamış e^- çifti bulunduran maddeler (su, eter, alkol gibi).



Lewis bazı

Lewis asidi

3. Metal iyonları ile kovalent bağ oluşturabilen alken ve aklınler.

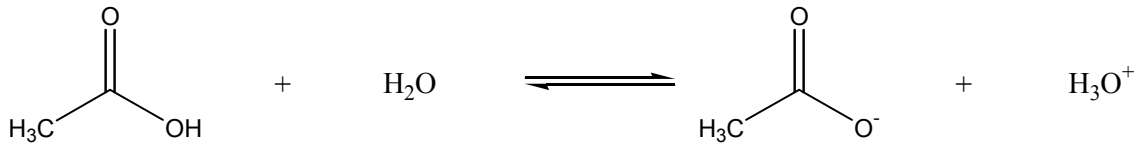
2.4. Asit ve Bazların Kuvvetliliği: K_a ve pK_a

2.4.1. Asitlik sabitleri

Kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi sırasında bir denge söz konusudur. Bir tepkimenin ne ölçüde yürüdüğünü ortaya koyan bir de denge sabiti vardır ve K ile gösterilir. Denge sabiti, derişim değerlerinin molarite, M , olarak ifade edildiği aşağıdaki eşitlik ile tayin edilir.

$$K = \frac{\text{Ürünlerin derişimleri, } M}{\text{Tepkimeye giren bileşiklerin derişimleri, } M}$$

HCl , H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlere karşın, asetik asit zayıf asittir ve asetik asidin sulu çözeltisinde meydana gelen tepkime bir denge tepkimesi olduğundan dolayı onu denge sabitiyle tanımlayabiliriz.



Yapılan deneylerde, 25°C 'de $0,1 \text{ M}$ 'lik asetik asit çözeltisinde, asetik asit moleküllerinin ancak %1'inin protonlarını suya transfer ettiği gözlemlenmiştir. Asetik asit suda tam olarak iyonlaşmadığından bir denge sabiti yazılması gerekir.

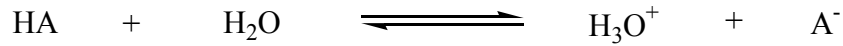
$$K_{\text{denge}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Suyun konsantrasyonu sabit olacağından yeni bir denge sabitinin yazılması gerekir. Bu yeni denge sabiti K_a (asitlik sabiti) olarak adlandırılır.

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Asetik asit için 25°C’de bulunan $K_a = 1,76 \times 10^{-5}$ ’tir (Solomons, 2002).

Bu denge olayı suda çözünen zayıf asitler için;



Şeklinde yazılabilir. Bu denklemde ürün derişimlerinin payda, ayrışmamış asit derişiminin ise paydada olması nedeniyle K_a ’nın büyük değerleri asidin kuvvetli olduğu, küçük K_a değerleri ise asidin zayıf olduğunu belirtir. Kimyacılar genelde asitlik sabitini, K_a ’yı onun negatif logaritması olarak, $\text{p}K_a$ ifade ederler.

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

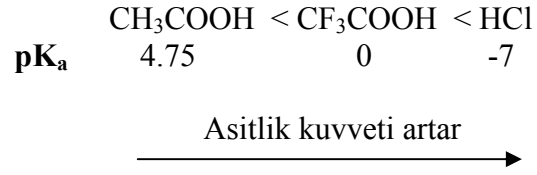
Çözeltide bulunan hidronyum iyon konsantrasyonunun negatif logaritması alındığında,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

eşitliği elde edilir.

Asetik asit için literatürdeki $\text{p}K_a$ değeri 4,75 olarak verilmiştir ($-\log 1,76 \times 10^{-5}$).

Bu eşitlikten de görüleceği gibi pK_a değerinin büyük olması o asitin zayıf bir asit olduğu anlamına gelir (Taşçı, 2004).



Çizelge 2.1. Asit ve konjuge bazlarının kuvvetliliği.

Kuvvetli asit	Asit	Yaklaşık pK _a	Konjuge baz	Zayıf baz
	HSbF ₆	>-12	SbF ₆ ⁻	
	HI	-10	I ⁻	
	H ₂ SO ₄	-9	HSO ₄ ⁻	
	HBr	-9	Br ⁻	
	HCl	-7	Cl ⁻	
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6,5	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	-1,74	H ₂ O	
	HNO ₃	1,4	NO ₃ ⁻	
	CF ₃ CO ₂ H	0,18	CF ₃ CO ₂ ⁻	
	HF	3,2	F ⁻	
	CH ₃ CO ₂ H	4,75	CH ₃ CO ₂ ⁻	
	NH ₄ ⁺	9,2	NH ₃	
	C ₆ H ₅ OH	9,9	C ₆ H ₅ O ⁻	
	CH ₃ NH ₃ ⁺	10,6	CH ₃ NH ₂	
	H ₂ O	15,7	OH ⁻	
	CH ₃ CH ₂ OH	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
	(CH ₃) ₃ COH	18	(CH ₃) ₃ CO ⁻	
	C ₂ H ₂	25	C ₂ H ⁻	
	H ₂	35	H ⁻	
	NH ₃	38	NH ₂ ⁻	
	C ₂ H ₄	44	C ₂ H ₃ ⁻	
	C ₂ H ₆	50	C ₂ H ₅ ⁻	
Zayıf asit				Kuvvetli baz

2.4.2. Bazlık sabitleri

Zayıf asitle suda olduğu gibi, zayıf bir bazın su ile tersinir tepkimesinde de bir denge oluşur. Bu tepkimenin denge sabitine bazlık denge sabiti, K_b denir. Bazlık kuvveti arttığında K_b değeri artar; pK_b değeri azalır. pK_b değeri ne kadar küçük ise, baz o kadar kuvvetlidir. pK_b değeri K_b değerinin eksi logaritması olarak tanımlanır (Taşçı,2004).

Bir bazın kuvvetliliği ve zayıflığı asitlik kavramındaki, "asit ne kadar kuvvetli ise onun konjuge bazı da o kadar zayıftır" ifadesinden de yaralanılarak belirlenebilir.

Bir bazın kuvvetini, onun konjuge asidinin pK_a değeri ile ilişkilendirebiliriz. Konjuge asidin pK_a 'sı ne kadar büyükse baz o oranda kuvvetlidir (Solomons, 2002).

	Bazlık kuvveti artar →		
	Cl^-	CH_3COO^-	OH^-
Konjuge	HCl	CH ₃ COOH	H ₂ O
Asitinin pK_a	(-7)	(4,75)	(15,7)
Değeri			

2.5. Asitlik ve Bazlık Sabitlerini Etkileyen Faktörler

Asit baz tepkimeleri tersinirdir ve denge konumunda kararlı denge ürünleri daha çok bulunur. Kısaca ayrışmamış bir asidin ve eşlenik bazının göreceli karalılığı asitlik kuvvetini etkiler. Asitlik ve bazlığı etkileyen faktörleri aşağıdaki gibi gruplayabiliriz.

- ◆ Çözücü etkisi
- ◆ Elektronegatiflik

- ◆ Büyüklük
- ◆ Hibritleşme
- ◆ İndüktif etki
- ◆ Rezonans etki
- ◆ Sterik etkiler

2.5.1. Çözücü (solvent) etkisi

Organik bileşiklerin asitlikleri ve bazlıkları içinde çözüdüğüleri çözücünün özelliklerine bağlıdır. Bir çözücü de iyonlaşma şunlara bağlıdır.

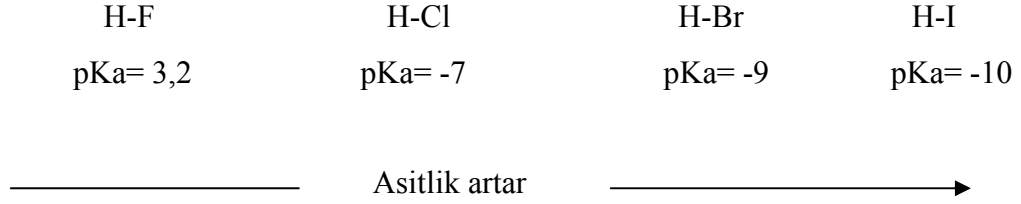
- ◆ Çözücünün dielektrik sabitine,
- ◆ Çözücünün, çözünenin iyonlarını sarma ve onları çözeltiye çekme (solvasyon) özelliğine,
- ◆ Çözücünün asitliği veya bazlığına.

Asitlik sabitleri, alkoller içinde sudakilere göre 10000-100000 defa daha küçüktürler. Çünkü alkollerin dielektrik sabitleri suyunkinden çok küçüktür. Buna karşılık sıvı amonyak sudan daha bazik olduğundan çözdüğü asitler daha çok iyonlarına ayrışır.

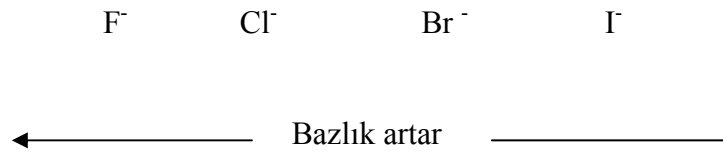
Öte yandan asetik asit sudan daha asidik olduğundan, içinde sadece birkaç asit %100 iyonlaşır (Gündüz, 1993).

2.5.2. Elektronegatiflik

Bir asidin kuvveti, o maddeden protonun ayrılabilmesine ve bir baza aktarılabilmesine bağlıdır. Bu noktada protonun olduğu bağın kırılması ve konjuge bazın elektrikselsel olarak daha negatif yapılması gerekir. Örneğin, H-X maddesindeki bağ ne kadar kuvvetli olursa hidrojenin kopması o kadar zor olacak ve ortamın asitliği de o kadar az olacaktır.



Asitlerin kuvvetliliği arttığında, o asitin konjuge bazının kuvvetliliği azalır.



Elektronegatifliği fazla olan atom, bağ elektronlarını, az olandan daha çok çeker. Bu kuralı anyonlara uyguladığımızda; negatif yüklü atomun elektronegatifliği ne kadar fazla olursa, anyonu da o kadar daha kararlı yapar (Solomons, 2002).

Periyodik cetvelde aynı yatay sıradaki elementlerin asitliklerini karşılaştırdığımızda soldan sağa doğru arttığını görürüz. Burada hidrojene bağlı atomun elektronegatifliği belirleyici faktör olur. Örneğin; H-A ve H-B asitlerini inceleyelim,



H-A asidindeki hidrojenin kısmi pozitifliğinin H-B'dekinden daha fazla olduğu görülür. Bu durumda H-A'daki H⁺ ortama daha kolay verilir. A⁻ daha negatif durumdadır. Dolayısıyla; HA, HB'den daha kuvvetli asit olur.

	Asitlik artar \longrightarrow			
	$\text{CH}_3^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$	$\text{NH}_2^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$	$\text{HO}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$	$\text{F}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$
pK _a	48	38	15.7	3.2

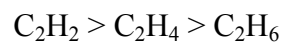
2.5.3. Hibritleşme

Organik bir asitin asitliği; sp^3 , sp^2 veya sp hibrit orbitaline sahip olmasına göre değişir.

Hibritleşme etkisini daha iyi anlamak için karbon atomundaki hibritleşme incelenebilir. 2s orbitallerinin elektronları 2p orbitallerinin elektronlarından daha düşük enerjilidir. Çünkü 2s orbitallerindeki elektronlar, çekirdeğe 2p orbitallerindeki elektronlardan daha yakın olacak şekilde yönelmişlerdir. Bundan dolayı melez orbitallerinin daha fazla s karakterine sahip olması, anyonun elektronlarının daha düşük enerjili olacağını ve anyonun daha kararlı olacağını ifade eder (Solomons, 2002).

Organik bazın bazıklığında ise durum asitliğin tam tersi olarak düşünülür. Yani melez orbitaldeki s karakteri arttıkça bazlık azalır.

Hidrokarbonların bağlı asitlikleri:

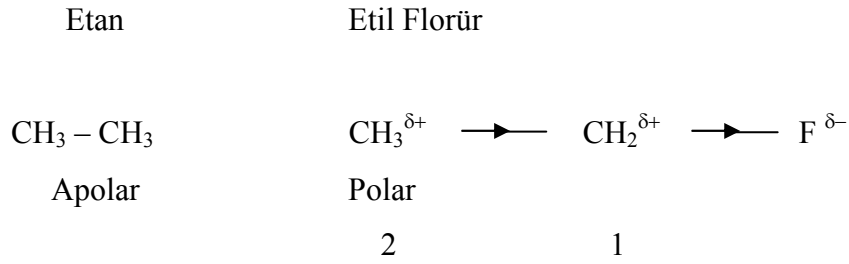


Karbanyonların bağlı bazlığı:



2.5.4. İndüktif etkiler

Asitliğe hidrojeni taşıyan molekül dışında etki eden faktörlerden biri de indüktif etkilerdir. İndüktif etkileri daha iyi anlayabilmek için C_2H_6 ve C_2H_5F moleküllerini inceleyelim:



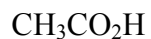
F atomunun elektronegativitesi fazla olduğundan elektronları kendisine çeker ve kısmi negatif (δ^-) yüklenir, diğer kısım ise kısmi pozitif (δ^+) olur. C_1 atomu florüre daha yakın olduğundan C_2 atomuna göre daha pozitif yükle yüklenmiştir. C_1 ve C_2 arasındaki bağda meydana gelen δ^+ yükten dolayı bu iki C atomu arasında bir polarizasyon oluşur. Bu etki indüktif etki olarak adlandırılır.

İndüktif etki elektron çekici olabileceği gibi elektron itici de olabilmektedir. İndüktif etkinin kuvveti sübstitüentin uzaklığı ile de ilgilidir. Sübstitüentin uzaklığı arttıkça indüktif etki azalır. Molekülde elektron çekici grupların komşu atomda oluşturduğu kısmi pozitif yük asidi kararsız yaparken, anyonun kararlılığını artırır. Yani elektron çeken gruplar asitliği artırırken, bazlığı azaltırlar. Diğer yandan elektron iten gruplar asitliği azaltırken, bazlığı artırırlar. Elektron veren (itici) gruplar, elektron çeken grupların aksine anyonun kararlılığını azaltırlar böylece elektron çeken grupların tam aksi bir etki yaparlar. Bazı elektron çekici ve verici gruplar Çizelge 2.3'de verilmiştir (Taşçı, 2004).

Çizelge 2.2. Elektron verici ve elektron çekici bazı gruplar

Elektron verici gruplar	Elektron çekici gruplar
- NH ₂	- NO ₂
- OCH ₃	- Cl
- OC ₂ H ₅	- Br
- CH ₃	- COR
- CH ₂	

Bu olaya örnek olarak; Asetik asit- Kloroasetik asit karşılaştırmasını verebiliriz.



Asetik asit

$$\text{pKa} = 4,75$$



Kloroasetik asit

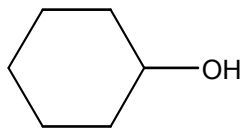
$$\text{pKa} = 2,81$$

Kloroasetik asit, asetik asitten daha kuvvetlidir. Buna klor atomunun elektronegatifliği neden olmaktadır. İyonlaşmış asitte Cl atomunun elektron çekmesinden dolayı, karbonunda pozitif yük oluşur. Böylece komşu iki atomda pozitif yük oluşur ve yüksek enerjili bir yapı meydana gelir. Karboksil grubuna yakın konumdaki elektronegatif gruplar, asidin kararlılığını azaltarak ve anyonun kararlılığını arttırarak, asitlik kuvvetini arttırırlar.

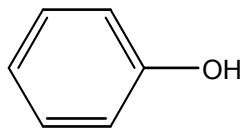
2.5.5. Rezonans etkiler

Rezonans teorisine göre; molekül ve iyonlar iki veya da fazla eşdeğer rezonans yapıyla gösterilebildiklerinde rezonans kararlılığına sahiptirler (Solomons, 2002).

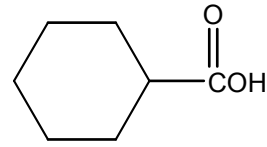
Elektronları ya da elektriksel yükleri delokalize olmuş sistemler, lokalize sistemlere kıyasla daha kararlıdır. π elektronlarının delokalize olması yapıyı kararlı kılar. Bir eşlenik bazdaki n elektronlarının delokalize olması o anyonun kararlılığını dolayısı ile asidin asitlik gücünü artırır.



sikloheksanol
 $pK_a=18$



fenol
 $pK_a=10$

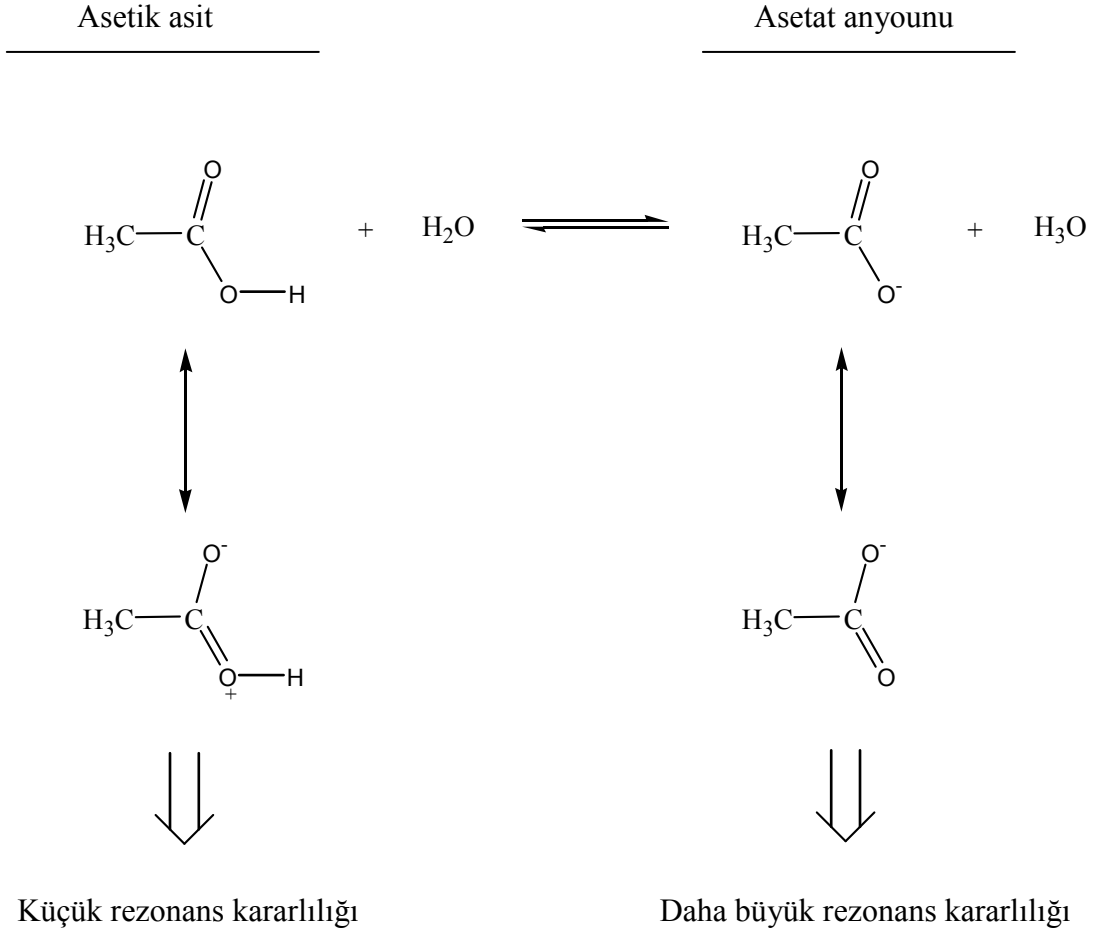


Sikloheksankarboksilli asit
 $pK_a=4,9$

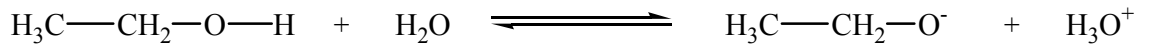
Bu üç örnek bileşikten en zayıf asit sikloheksanoldür. Çünkü eşlenik bazında negatif yük oksijen üzerinde lokalizedir.

Oysa fenolün eşlenik bazı rezonans kararlıdır. Aromatik halkadaki π bulutu negatif yükü delokalize eder ve böylece fenol sikloheksanolden daha asidik olur.

Sikloheksankarboksilli asit bu üç asitten en asidik olandır. Sikloheksankarboksilli asitin eşlenik bazı da fenolün eşlenik bazı gibi rezonans kararlıdır. Ancak bu asitin eşlenik bazında negatif yük iki oksijen atomuna dağılmıştır. Oysa fenolün eşlenik bazında negatif yükü paylaşan atomlardan yalnızca biri oksijendir. Bundan dolayı sikloheksankarboksilli asit bu üç asit içinde en asidik olandır (Taşçı, 2004).



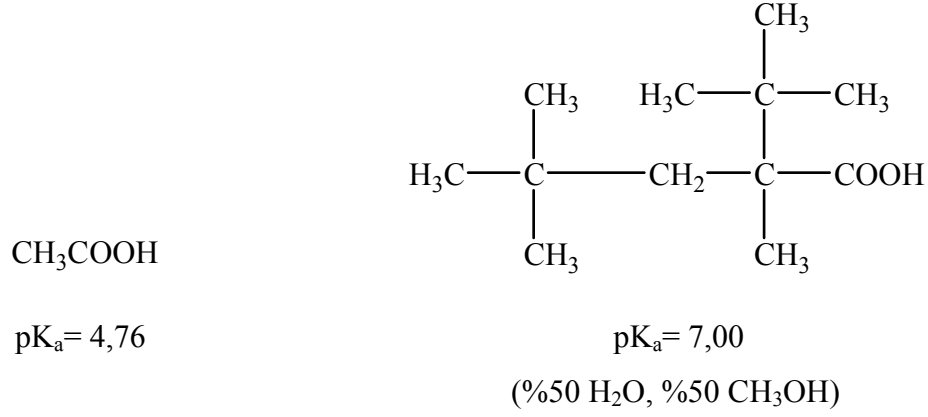
Alkol ve anyonu için rezonans kararlılığı söz konusu değildir (Solomons, 2002).



2.5.6. Sterik etkiler

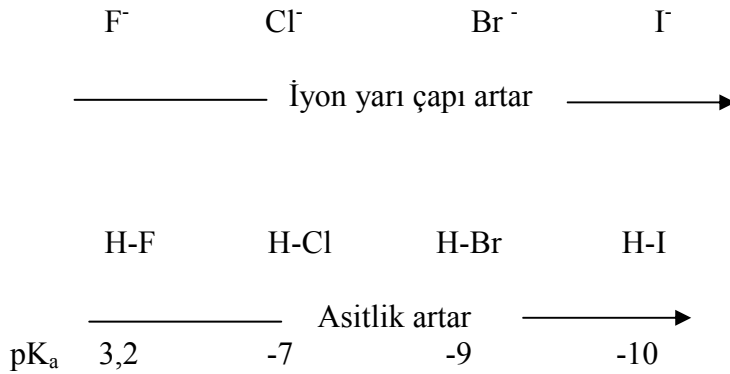
Küçük bir iyon olan protonun bir molekülden diğer bir moleküle bağlanması her iki molekül için de önemli bir hacim değişikliğine neden olmaz. Bu sayede de bir bileşiğin birincil, ikincil veya üçüncül olması durumundaki asitlik ve bazlıkları birbirine yakınlık gösterir. Bu nedenle asit-baz reaksiyonları sterik etkilere çok duyarlı değildir. Ancak sterik olarak çok engelli bir bileşikte, protonun ayrılması sonunda oluşan

anyonun çözücü tarafından iyi solvatize edilmemesi dolaylı bir sterik engel oluşturarak asillikte azalmaya neden olur (Taşçı, 2004).



2.5.7. Büyüklük

Hacmi büyük olan atomlar negatif yükü, küçük atomlara göre daha iyi dağıtırlar. Yük dağılımının fazla olması, anyonun daha kararlı olmasını sağlar. Büyüklüğün etkisi elektronegatiflikten daha önemlidir. Kükürt atomunun elektronegativitesi 2,5, oksijen atomunun elektronegativitesi 3,5 olmasına rağmen, H_2S sudan daha asidiktir (Badger, 1961). HF asidi de bu duruma örnek olarak verilebilir. F atomu en elektronegatif halojen olmasına rağmen diğer halojenli asitler içinde asitlik kuvveti en az olan HF asididir.



2.6. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları

Asitlik sabitlerinin kullanıldıkları alanlar çok geniştir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi, girebileceği reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır (Yarlıgan, 2001). Asitlik sabitleri, bir molekülde bulunan iyonlaşabilen grupların varlığını ve özelliklerini saptamak için kullanılmış, fakat bu uygulama modern yapı aydınlatma yöntemlerinin yaygın olarak kullanılmaya başlamasından sonra azalmıştır (Cookson, 1974).

Asitlik sabitleri, asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün steriokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerinde kullanılmaktadır. Organik reaksiyonlarda elektrofilik veya nükleofilik atağın yönü ve kuvveti, ara ürünlerin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında yararlı bilgiler verirler. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinden yararlanılmaktadır (Yarlıgan, 2001).

İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği göstermesi nedeni ile, ilaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınım ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'ı ile ilgilidir (Öğretir ve Demirayak, 1985; Öğretir, 1979).

2.7. Nükleofil ve Baz

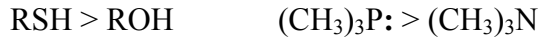
Genel olarak güçlü bir baz aynı zamanda iyi bir nükleofildir. İyon ya da molekülün polarlanabilirliği nükleofilliği etkiler, Büyük atomların dış elektronları çekirdekte uzaktadır ve küçük atomlarınkine göre daha az çekilirler. Bu nedenle büyük atomların dış elektronları pozitif merkezler tarafından daha kolay çekilerek pozitif merkeze daha kolay etkiyebilirler. Örneğin iyodür, klorürden daha iyi bir nükleofildir (Fessenden, 1990).

Bir nükleofilin kuvvetli yada zayıf olduğunu veya bir nükleofilin diğerinden kuvvetli olduğunu ayırt edebilmek için aşağıda bazı genellemeler verilmiştir.

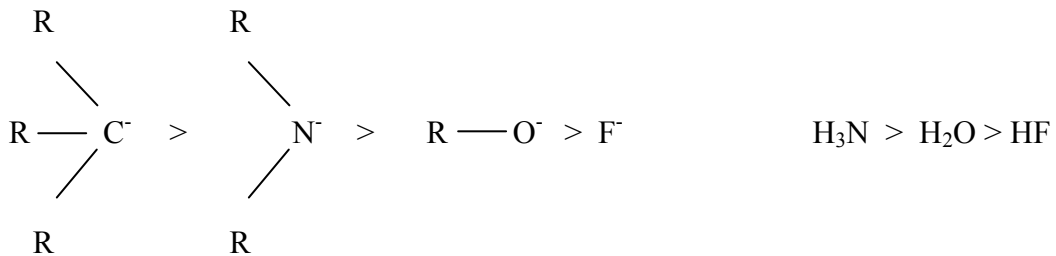
1. Eksi yüklü iyonlar daha iyi elektron verici ve karşılık gelen nötr moleküllerden daha güçlü nükleofildirler.



2. Periyodik çizelgede aynı sütunda olan elementlerden alt kısımda yer alanlar üst kısımda yer alanlara oranla daha güçlü nükleofil olarak davranırlar.



3. Periyodik çizelgede aynı periyotta olan elementlerden daha elektronegatif olanlar (elektronları daha sıkı bir şekilde tutanlar) daha zayıf nükleofil olarak davranırlar (Hart, Craine and Hart, 1998).



2.8. Denge Sabiti (K) ve Standart Serbest Enerji Değişimi ΔG° Arasındaki İlişki

Genel olarak $\Delta G^\circ = -2.303 RT / \log K$ olarak ifade edilir.

R: gaz sabiti ($1.987 \text{ kalK}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$)

T: sıcaklık birimi (K)

Bu denklemde, $K > 1$ olduğu durumlarda, ΔG° 'nin negatif değer alması reaksiyon dengeye ulaşırken ürün oluşumunun daha baskın olduğunu ifade eder. Örneğin $\Delta G^\circ \leq -3 \text{ kkal.mol}^{-1}$ ise denge durumuna ulaşıldığında girenlerin hemen hemen tamamının ürünlere dönüştüğü anlaşılır.

$K < 1$ olduğu durumlarda ise; ΔG° 'nin pozitif değer alması denge durumuna ulaşıldığında girenlerin daha baskın olduğunu gösterir.

Standart serbest enerji değişimi ΔG° iki değişkene bağlı olarak değişir:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔH° : Entalpi değişimi

ΔS° : Entropi değişimi

ΔH° , reaksiyonda oluşan ve kopan bağların kuvvetliliğine bağlı olarak değişir. Sistemde oluşan bağlar, kopan bağlara göre daha kuvvetli ise, sistemin entalpi değişimi $\Delta H^\circ < 0$ olur ve sistem ekzotermik olarak ifade edilir. Tersini durumda ise ($\Delta H^\circ > 0$) sistem endotermik olarak ifade edilir.

ΔH° değerinin negatif değer alması, ΔG° 'nin de negatif olmasına neden olur. Böylece, reaksiyon ürünler lehine baskın hale gelir. İki farklı asidin iyonlaşması

düşünüldüğünde, ΔH° değeri daha negatif olanın, daha iyi iyonlaşmış olduğu ve daha kuvvetli asit olduğu anlaşılır.

ΔS° değeri ise sistemdeki düzensizlik değişimini ifade eder. ΔS° 'in sıfırdan büyük olduğu durumda sistem düzenli bir yapıdan daha düzensiz bir yapıya geçmiş demektir. ΔS° 'in (+) işaretli olması ΔG° üzerinde daha da azaltıcı bir etki yapar. Reaksiyon enerji yönünden incelendiğinde ürünler lehine ilerlemektedir.

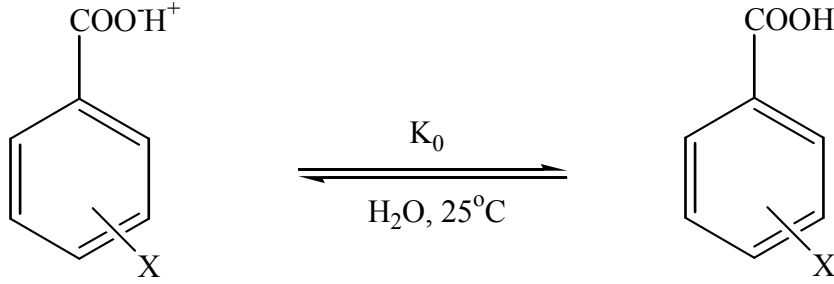
Reaktif ve ürünlerin molekül sayılarının eşit olması durumunda sistemdeki entropi değişimi (ΔS°) sıfıra yakın değer alır. Bu durumda reaksiyonun hangi taraf lehine baskın olduğunu belirlemede entalpi değişiminin (ΔH°) büyüklüğü ve işareti önemli rol oynar. ΔH° eksi işaretli olursa ΔG° değeri de eksi değer alacağından reaksiyon ürünler lehine baskın, ΔH° değeri pozitif ve büyükse, standart serbest enerji (ΔG°) değeri de pozitif olacağından sistem girenler lehine baskın hale gelir (Demirtaş, 2003).

2.9. Hammett Eşitliği ve Kullanımı

Aromatik veya heteroaromatik moleküllerin bir kısmındaki değişikliğin reaksiyona olan etkisine sübstitüent etkisi adı verilir. Sübstitüentlerin belli bir düzende değiştirilmesi ve bu değişime bağlı olarak sübstitüent etkisinin incelenmesi, reaksiyon mekanizmalarının aydınlığa kavuşmasında çok önemli bilgiler verir.

Sübstitüentlerin elektron itme ve çekme yetenekleri bir standart reaksiyona göre incelenebilir. Hatta sübstitüentlerin elektron çekme ve itme yetenekleri ile reaktivite arasında kantitatif bir korelasyon kurulabilir. Bu tür bir korelasyonun varlığı ilk kez Louis P. Hammett tarafından ortaya atılmıştır.

Hammett 25°C sıcaklıktaki sulu çözelti içindeki benzoik asidin iyonlaşmasını standart reaksiyon olarak kabul etmiş ve *orto*, *meta*, *para* konumlarında olabilen farklı sübstitüentler için pK_a değerlerini saptamıştır.



(X= Halojen, -R, -PH, -NO₂, -NH₂)

Benzoik asitteki sübstitüentlerin benzen halkası üzerine etkileri indüktif ve rezonans etkiler olarak incelendiğinde, benzoik asite bağlı olan sübstitüentler m- ve p-pozisyonunda iseler, sterik etkinin olmayacağı bunun yerine elektronik etkinin olacağı anlaşılır. Bu elektronik etkilerin kantitatif ölçüsü benzoik asit ve sübstitüe benzoik asidin pK_a değerleri arasındaki fark olarak ifade edilebilir. Bu değere σ sübstitent sabiti denir. Hammett kullandığı her bir sübstitüent için σ değerlerini eşitlik 2.1 ile hesaplamıştır.

$$\log \left(\frac{K_x}{K_0} \right)_{\text{benz. asit}} = \sigma_x \quad 2.1$$

Bazı sübstitüentli benzoik asitlerin pK_a ve σ değerleri Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı süstitüentli benzoik asitlerin pK_a ve σ değerleri

X	pK _a (meta)	pK _a (para)	σ m	σ p
NO ₂	3,50	3,43	0,71	0,78
CH ₃	4,28	4,38	-0,07	-0,17

Ref: Demirtaş, 2003

Nitro grubu gibi elektron çeken gruplar karboksilat anyonunu (asidin anyonunu) daha kararlı yaptığı için denge sabiti K'nın değeri büyür ve pK_a değeri sayısal olarak benzoik aside göre azaldığından σ değeri pozitif olur. Metil gibi elektron veren gruplar ise denge sabitini küçültür ve pK_a değeri benzoik asite göre daha fazla olduğundan σ değeri negatif olur. Sonuç olarak elektron çeken grupların σ değeri pozitif, elektron veren grupların σ değeri ise negatiftir. Çizelge 2.5'de bazı grupların σ değeri görülmektedir.

Ayrıca Hammett başka bir reaksiyon için beklenen süstitüent etkisinin, benzoik asit için elde edilen σ değerlerine orantılı olduğunu kabul ederek Hammett denklemi olarak bilinen, Eşitlik 2.2 ile gösterilen ilişkiyi ortaya atmıştır (Hammett, 1940).

$$\log (K_x / K_0) = \rho \sigma_x \quad 2.2$$

Eşitlik 2.2 düzenlenecek olursa Eşitlik 2.3 elde edilir.

$$\log pK_a / pK_{ax} = \rho \sigma_x \quad 2.3$$

Burada; σ : süstitüent sabiti, ρ : reaksiyon sabiti olarak tanımlanır.

Reaksiyon sabiti olarak tanımlanan ρ , reaksiyon veya dengenin süstitüent etkilerine duyarlılığını belirtir. Örnek olarak ele alınan benzoik asitin 25°C’de ve sudaki iyonlaşması için reaksiyon sabiti $\rho=1$ olarak alınmıştır (Öğretir, 1979). ρ ’nun büyüklüğü ve işareti meydana gelen reaksiyonu yorumlamaya yardım eder. Bir denge için ρ değeri büyük ise halkaya direkt olarak bağlı atomun üzerindeki yükün büyük ölçüde bir değişmeye uğradığını gösterir, ρ negatif ise reaksiyon pozitif yüklü ara ürün üzerinden, pozitif ise negatif yüklü ara ürün üzerinden yürüdüğünü gösterir (Öğretir, 1979).

ρ değeri çözücü değişmelerinden de etkilenir. Örneğin dielektrik sabiti 78.4 olan Su ile dielektrik sabiti 24 olan etanol karşılaştırıldığında; asit anyonlarının solvasyonu artar ve iyonlaşma süstitüentten daha çok etkilenir. Sonuç olarak ρ değeri büyür.

Reaksiyon denge sabiti ile standart Gibbs serbest enerji değeri arasında 2.4 ve 2.5 bağıntıları vardır.

$$\Delta G = - RT \ln K \quad 2.4$$

$$\log K = -\Delta G / 2,303 RT \quad 2.5$$

Eşitlik 2.3 ile Eşitlik 2.5 düzenlenirse Eşitlik 2.6 elde edilir.

$$-(\Delta G_x - \Delta G / 2,303 RT) = \rho \sigma_x \quad 2.6$$

Çizelge 2.4. Bazı sübstitüentlerin σ değerleri

Sübstitüent	σ_m	σ_p	Sübstitüent	σ_m	σ_p
- N(CH ₃) ₂	-0,21	-0,83	- NH ₂	-0,16	-0,66
- OCH ₃	0,12	-0,27	- OCH ₂ CH ₃	0,39	-0,23
- CH ₃	-0,07	-0,17	- CH ₂ CH ₃	-0,07	-0,15
- CH(CH ₃) ₂	-0,07	-0,15	- C(CH ₃) ₂	-0,10	-0,20
- F	0,06	-0,01	- Cl	0,34	0,06
-Br	0,37	0,23	- I	0,35	0,18
- COOC ₂ H ₅	0,37	0,45	- COCH ₃	0,38	0,50
- CN	0,56	0,66	- NO ₂	0,71	0,78
- N ⁺ (CH ₃) ₃	0,88	0,82			

Ref; Demirtaş, 2003

Hammett eşitliğini kullanarak değerlendirilen pK_a değerleri reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinmemizi sağlar (Öğretir, 1979).

3. TEORİK KİMYADA KULLANILAN HESAPLAMA YÖNTEMLERİ ve BİLGİSAYAR PROGRAMLARI

Günümüzde yapılan son çalışmalar sonucunda deneyler, hesaplamalar ve bilgisayara dayalı hesaplamalar ile ilgili yeni fikirler ortaya çıkmış, kimya biliminde kuantum mekaniği ve bilgisayara dayalı teorik hesaplamalar arasında belirli bir sınır çizgisi kalmamıştır. Bilgisayar biliminin gelişmesiyle birlikte, kuantum kimyasal hesaplamalardaki yetersizlik ve başarısızlık ortadan kalkmış, böylece bilgisayar hesaplamaları (computational chemistry) popüler hale gelmiştir (Schaefer, 2001).

Bilgisayar hesaplamaları sayesinde bazı deneysel hataların da önceden tahmin edilebileceğine ilişkin John Pople'nin bir tespiti bulunmaktadır. Pople'nin görüşüne göre öncelikle tahmini bir model oluşturulur. Tahmini modelin parametreleri gerçek modellerle karşılaştırılarak birbiri ile uyum içerisinde olup olmadığı araştırılır. Eğer uyum sağlanırsa tahmini modelin parametrelerine güven duyulabilir ve bu parametreler deneysel sonuçlan olmayan diğer moleküller için de kullanılabilir (Hargittai, 2001).

Matematiksel ve teorik hesaplamaların kimyadaki uygulamaları için pek çok farklı örnekten bahsedilebilir. Tüm bu örneklerin ışığında matematiksel hesaplamaların ve bilgisayar hesaplamalarının kimya bilimi ile ne kadar iç içe olduğu anlaşılmaktadır (Demirtaş, 2003).

3.1. Teorik Hesaplama Yöntemleri

Günümüzde kimyasal araştırmalarda moleküllerin yapısı, enerjisi ve diğer özelliklerin kuramsal incelenmesinde yaygın olarak kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin bir çok özelliği deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanmıştır. Deneysel verileri bilinen sistemlerle ilgili teorik inceleme ile teorik yaklaşımın eksikleri belirlenebilmekte ve daha iyi teorik yaklaşımlar türetilmektedir. Hatta bu yaklaşımlar ile şimdiye kadar elde edilmemiş veya edilememiş ve gerçek koşullarda var olamayacak bileşiklerle ilgili uygun sonuçlar alınabilmektedir.

Bir tek deneyle moleküler yapı, termodinamik değerler, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları vb. birçok bilgiyi elde etmek mümkün değildir. Fakat teorik hesaplama yöntemleri ile bu bilgilere çok daha kısa sürede ve az maliyetle ulaşmak mümkün olmaktadır. Bu tür verilerin deneysel yöntemler ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği de göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan bir çok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilir. Sonuçta yapılan en hassas çalışmalarda bile elde edilen değerlerin doğruluğu bu çalışmayı yürüten kişinin gözlemlerine ve titizliğine bağlı olacaktır. Ayrıca reaksiyon ortamında oluşabilecek yan ürünlerin varlığı da sonuçların güvenilirliğini azaltacaktır.

Ancak tüm bu olumlu özelliklerine rağmen hiçbir zaman teorik hesaplamalar deneysel hesaplamaların yerini alamaz. Sonuçta önemli olan, elde edilen sonuçların güncel yaşamda kullanılabilirliği olduğundan, her kimyager için en gerçek ve güvenilir sonuç deneysel veriler olacaktır. Bunun yanında teorik veriler her zaman deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olmakta ve birkaç istisna dışında teorik çalışma ile deneysel çalışma kıyaslamak olarak kullanılmakta ve yorumlanmaktadır. Böylece deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem desteklenmektedir (Yarlıgan, 2001).

3.2. Bilgisayarla Kimya Hesaplamaları

Uzun yıllardır kimya eğitiminde moleküllerin yapılarını anlamak için çoğunlukla modeller kullanılmış ancak son zamanlarda bu modellerin yerini bilgisayarlarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla beraber fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit ederek bilgisayarla kimya hesaplamaları adı verilen bir yöntem geliştirilmiştir. Bilgisayarla kimya hesaplamaları, reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarla çalışma olanağı sağlar. Bu amaçla kullanılan bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır (Taşçı, 2004).

Bilgisayarla kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel çalışmalara çok Önemli katkıları olan teorik kimya hesaplamaları sağlar. Bilgisayarla kimya hesaplamalarının moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alanı vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramıdır (Yarlıgan, 2001).

3.2.1. Moleküler mekanik

Moleküler mekanikte benzer moleküllerin özelliklerini ve yapısını tahmin etmek için klasik fiziğin kanunları kullanılır. Moleküler mekanik yöntemler HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCHEM, MACMIMIC, PCMODEL, CHEM3D, MACROMODEL gibi birçok bilgisayar programında mevcuttur. Kullanılan bu moleküler mekanik yöntemlerden her biri kendine özgü 'güç alanı' karakterize eder. Bir 'güç alanı' oluşturan faktörler aşağıdaki gibidir:

i) Molekülü meydana getiren atomların yerleşimi ile bu molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitlikler verir.

ii) Kendine özgü kimyasal şartlar içinde bir elementin karakteristik özelliğini tanımlar, bir karbon atomuna, üç hidrojene bağlı bulunan bir karbon atomundan farklı işlem yapar. Atom tiplerini, hibritleşmeye, yüke ve atomun bağlı olduğu diğer atomların tipine bağlı olarak oluşturur.

iii) Bir veya daha fazla parametre seti. Bu parametreler bağ uzunluğu, bağ açıları, enerji bileşenleri ile ilişkili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tayin eder (Yarlıgan, 2001).

Moleküler mekanik hesaplamalar bir molekül sistemindeki elektronlar yerine çekirdekler arası etkileşimleri göz önüne alan hesaplamaları yapar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler (Demirtaş, 2003).

Moleküler mekanik hesaplamalar binlerce atomdan meydana gelmiş çok büyük sistemleri de inceleme imkanı verir. Enzimler gibi büyük yapıları sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla beraber bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yada elektronik yapı hakkında bilgi edinilememektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu yada bağ parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz (Yarlıgan, 2001).

3.2.2. Elektronik yapı yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri hesaplamalarda klasik fizikten daha çok kuantum mekaniğinin kanunlarını kullanır. Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin ($\hat{H}\psi=E\psi$) çözülmesiyle elde edilebileceğini ifade eder.

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği çeşitli matematiksel yaklaşımlar ile çözümlenmeye çalışır. Bu amaçla yarı deneysel (semi-empirik) moleküler orbital yöntemler ve ab-initio moleküler orbital yöntemler kullanılır. Yöntemlerden ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Ancak her birinin iyi yada kötü olduğu durumlar mevcuttur (Yarlıgan, 2001).

3.2.2.1. Ab-initio yöntemler

Ab-initio yöntemlerde hesaplamalar deneysel parametreler kullanılmadan yapılır. Ab-initio teoride birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir (Foresman ve Frisch, 1996). Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilere ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu

basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur (Richards and Cooper, 1983).

3.2.2.2. Yarı deneysel yöntemler

Yarı deneysel moleküler orbital (SE-MO) yöntemleri ise moleküler mekanik yöntemler ile Ab-initio yöntemler arasında yer alır. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi SE-MO yöntemleri de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Bu parametreler referans bileşikler için gözlenebilir büyüklüklerin, hesaplanan değerlerle aynı olmasını sağlayacak özellikte seçilir. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekir.

SE-MO yöntemlerde etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi Ab-initio yöntemlerin hesaplama süresiyle karşılaştırılmayacak kadar azalır. Çok küçük sistemler için kullanılabilmesi gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir. SE-MO yöntemlerinden bazıları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler SE-MO yöntemlerde kullanılmaktadır. Bunlar Schrödinger eşitliğinin yaklaşık formunu çözmektedirler (Yarlıgan, 2001).

Değişik yaklaşımları anlayabilmek için SCF yönteminin açıklanması gerekir. Hückel kuramında, moleküler orbitaller ve atomik orbitallerin doğrusal bileşimi yazılır. Bu LCAO-SCF (Linear Combinations of Atomic Orbitals-Self Consistent Field) yaklaşımıdır. SCF yöntemi serbest tanecik yöntemim esas alır. Her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içinde hareket ettiğini kabul eder.

Genelde bir moleküler sistem için tam bir Hamiltonian (\hat{H}), çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketinden oluşan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir (Demirtaş, 2003).

CNDO; LCAO-SCF moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk yarı deneysel moleküler orbital yöntemi. Daha sonraları INDO ve NDDO yaklaşımları geliştirilmiştir. 1975 yılına kadar birçok organik bileşiğin hesaplanmasında bu yöntemler kullanılmıştır. CNDO ve INDO yöntemleri moleküler özelliklerin hesaplanmasında oldukça zayıftır. Dewar ve arkadaşları bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adını verdikleri yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Sadece on element için geliştirilen bu yöntem C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizlikleri vardı. Diatomik parametrelerin kullanılması nedeniyle diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle Dewar ve arkadaşları tarafından NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirildi. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemlerde sadece atomik parametre kullanıldığından yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydı. Bundan sonraki sekiz yıl içinde C, H, N ve O elementlerine ek olarak 16 element için de bu yöntem kullanılabilir hale geldi (Taşçı, 2004).

Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi tarafından MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO'nun üçüncü parametrisasyonu olduğunu göstermek için PM3 (parametrik method 3) şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır. MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri deneysel oluşum ısısını (heat of formation) ve deneysel olarak gözlenen geometrileri 25°C de oluşturmak üzere optimize edilmişlerdir (Yarlıgan, 2001).

Çizelge 3.1. Yarı deneysel hesaplamalarda kullanılan yöntemler

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılmalarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model 1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında yapılan küçük değişikliklerle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerindedir.
PM5	Parametreler Metod 5. En son geliştirilen yöntemdir.

Ref: Yarlıgan, 2001

NDDO yaklaşımı, MNDO, AM1 ve PM3 yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. Bu yaklaşımda farklı atomlardaki yükler

arasındaki iki-elektron integrali ihmal edilmektedir. CNDO ve INDO'nun aksine NDDO temelli yöntemler p orbitallerini içeren itme olayını doğru olarak hesaplama imkanı vermektedirler. MNDO ise NDDO temelli bir yöntem olup AM1 ve PM3'nin oluşmasını sağlamıştır. MNDO daha önceki INDO temelli MINDO/3'ten birçok kimyasal problemlerin çözümünde ve özellikle moleküler geometri ve enerji hesaplamalarında daha başarılı uygulanmıştır.

AM1 metodunun MNDO'ya olan avantajı çekirdek-çekirdek itmesinin bir seri Gouss çekirdek itme fonksiyonu ile prodifiye edebilecek parametreler içermesidir. AM1 yöntemi sadece C, H, N ve O elementleri içeren organik moleküller için ideal olmakla birlikte komşu atomdaki ortaklanmamış elektron problemi olan NDDO yöntemlerinin bu noksanlığını taşır. P ve S içeren moleküller için ise PM3 yöntemi daha uygundur. PM3 ve AM1 yöntemleri MNDO ve MINDO/3 yöntemlerine göre daha güvenilirdir.

PM3'nin parametreleştirilmesi Stewart tarafından Dewar'ın AM1 için kullandığı parametrelerden farklı bir şekilde yapılmıştır (Stewart, 1989). PM3 yöntemi nitro türevleri ve yüksek değerli moleküller için AM1'dan çok daha başarılıdır. PM3 yöntemi kuantum mekanik olarak AM1 ile aynıdır. Ancak parametrize edilmiştir. Modern NDDO temelli AM1 ve PM3 yöntemleri daha önceki olumsuzlukları içermediklerinden ve bilgisayar teknolojisinin hızla gelişmesinin sonucu olarak büyük moleküllere uygulanabilme olanakları ortaya çıktığından, deneysel ve teorik olarak kimyacıların odak noktası haline gelmişlerdir (Taşçı,2004).

3.2.2.3. Ab-initio ve yarı deneysel yöntemin karşılaştırılması

Yarı deneysel moleküler orbital ve Ab-initio yöntemleri gerek elde edilen sonuçların doğruluğu gerekse hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ile hesaplamalar oldukça ucuzdur ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan yapılar hakkında oldukça doğru tahminler verir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri molekülün toplam enerjisini verir. Toplam enerji, moleküllerin ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerine ilişkin izole edilmiş (titreşimin olmadığı 0°K) vakum içindeki toplam enerjisidir.

Ab-initio yöntemleri ile hesaplamalar birçok sistem için yüksek nitelikte tahminlerde bulunur. İlk Ab-initio programları ancak küçük moleküller ile uğraşıyordu, bugün oluşturulan Ab-initio yöntemleri ise daha büyük molekülleri inceleme olanağına sahiptirler.

Ab-initio ve yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbital olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Hem ab-initio hem de yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri, molekülleri gaz fazında, çözültide, temel hal veya uyarılmış hallerde inceleme yapabilmektedir (Demirtaş, 2003).

3.3. MOPAC7 Paket Programının Özellikleri

Moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC VE MNDO88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, James J.P.Stewart tarafından geliştirilen son paket programlarından. Bunlara ilave olarak geliştirilen diğer paket programlar MOPAC6 ve MOPAC7'dir. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. Ancak bunlardan MOPAC7 diğer paket programların önemli özelliklerini de bünyesinde bulundurmaktadır.

MOPAC7, kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve MNDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir paket programdır. Böyle bir programla, moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için oluşum ısısı gibi termodinamik özellikler, titreşim frekansı, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri vb. değerler hesaplanabilir. Tepkimeler için geçiş hali yapıları

ve bu yapılara ait özellikler bulunabilir. Ayrıca MOPAC6'da yapılamayan sıvı faz hesaplamaları MOPAC7 ile yapılabilir (Yarlıgan, 2001).

3.4. MOPAC 2002 Paket Programının Özellikleri

MOPAC2002 paket programı; diğer paket programlardan daha gelişmiş olup diğer programlarda hesaplanması mümkün olmayan hesaplamaları mümkün kılar.

MOPAC2002 (moleküler orbital paketi) moleküllerin elektronik özelliklerini ölçme seçeneklerini içeren James J.P Stewart tarafından oluşturulmuş bir pakettir. CAChe Windows donanımı ile MOPAC2002 kullanmayı sağlar.

Böyle bir programla, bağ komutları, dipol hareketleri, dinamik haritalar, iyonizasyon potansiyelleri, moleküler orbital enerjileri, optimum geometri, potansiyel enerji haritaları, geçiş halleri, titreşim frekansı vb. değerler hesaplanabilir. CAChe MOPAC hem optimum geometriyi hem de elektronik özellikleri tanımlar. MOPAC2002 AM1, PM3, PM5 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir paket programdır. CAChe ayrıca MNDO ve MNDO/3 gibi daha eski parametrelerle MNDO-*d* gibi daha yeni parametreleri de destekler. Sonuç olarak CAChe AM1'dan AM/*d*'ye kadar uzanır. Moleküler orbitaller, oluşum ısı ve moleküler geometri türetici içerikler, titreşim spektrayı, moleküler geometriyi, kuvvet constantlarını, moleküllerin diğer özelliklerini, radikalleri ve iyonları ölçmede kullanılır. Bu miktarlar reaksiyonel yörüngeleri ölçmede ve kimyasal tepkimeleri hal değişimlerini kullanarak ölçmede kullanılırlar. MOPAC, Extended Hückel Teorisi ve ZINDO v.s. quantum kimyasal metodlarında olduğu gibi molekülü izole edilmiş atom ve elektronlarına parçalamak için gereken enerjiden çok, oluşum ısını ölçer. Bu bölümde enerji ve oluşum ısı değişilmez olarak kullanılır.

Bununla beraber MOPAC2002 detaylarının anlaşılmasına gerek bırakmadan quantum teorisinden, termodinamikten ve yüksek matematikten bir çok veri kullanır.

Şimdi bu tip bir paket programla nelerin yapılabileceğini açıklayalım (Cache help manuel).

3.4.1. Geometri optimizasyonu

Yarı deneysel moleküler orbital hesaplamaların en çok kullanılan fonksiyonu moleküler geometrileri optimize etmek ve bu optimize geometrilere karşı gelen ΔH_f (oluşum ısısı) gibi nicelikleri hesaplamaktır. Optimizasyondaki hesaplamalar molekülü tanımlayan kartezyen yada internal koordinatlarla (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) verilmiş yaklaşık bir geometri optimize edilir ve enerji minimuma indirilir. Geometri, enerji değeri değişmeyinceye kadar değiştirilir. Bunun ölçüsü de gradient norm değerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Sıfır gradient değeri geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Gerçek gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. MOPAC7 ve MOPAC 2002 programı için önerilen gradient norm değeri 0,4 ve alt değerleridir. Program çalıştıktan sonra oluşum ısısı, iyonlaşma enerjisi, yük dağılımı ve dipol momenti değerlerini vererek durur. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir.

3.4.2. Tepkime yolları

Geometri optimizasyonunun ve bu geometriye karşı gelen özelliklerin doğal sonucu tepkime şeklinin bulunmasıdır. Yaklaşık tepkime koordinatı olarak alınan belirli bir geometrik koordinat, belirli oranlarda değiştirilir ve sistemin enerjisindeki değişiklikler gözlenir. Her bir değere karşı gelen enerji değerlerinin tepkime koordinatına karşı grafiği çizildiğinde yaklaşık bir tepkime profili elde edilir. Buradan aktivasyon enerjisi bulunabilir (Taşçı, 2004).

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı MOPAC97 VE MOPAC2002 hesaplama yöntemleriyle elde edilen termodinamik parametrelili sonuçların, literatürde bulunan, deneysel yolla elde edilmiş verilerle karşılaştırılarak incelenmesidir. Bu amaçla bazı alkil süstitüe piridin türevlerinin gaz ve sıvı fazdaki termodinamik özellikleri her iki yöntemle saptanmış ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

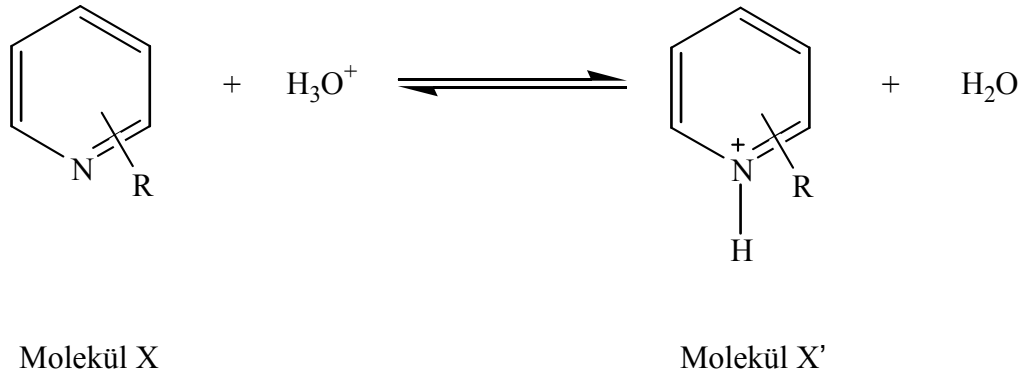
Bazı piridin türevleri ile yapılan bu çalışmada veri hazırlama ve molekül yapı çizimleri için CS Chem Draw, moleküler orbital hesaplamaları için ise AM1ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile MOPAC97 paket programı, AM1, PM3 ve PM5 gibi yarı deneysel yöntemleri ile de MOPAC2002 programı kullanılmıştır.

Sıvı fazda termodinamik parametreler kullanılarak yarı deneysel yöntemlerle hesaplanan pK_a değerleri ile literatürde geçen deneysel pK_a değerleri arasındaki korelasyon incelenmiştir. Yine sıvı fazda yarı deneysel yöntemler ile hesaplanan nükleofillik değerleri ile $pK_a(\text{den.})$ ve $pK_a(\text{hes.})$ değerlerinin uyumuna bakılmıştır.

Ayrıca yarı deneysel yöntemlerle hesaplanan pK_a değerleri kullanılarak süstitüentlerin σ değerleri hesaplanmış ve bu değerler ile deneysel pK_a 'lar kullanılarak hesaplanan σ değerleri arasındaki uyuma da bakılmıştır. Sıvı fazda yarı deneysel yöntemlerle elde edilen nükleofillik değerleri ile azotun yükü arasındaki korelasyon incelenmiştir.

Bunun yanı sıra gaz fazda da termodinamik parametreler kullanılarak yarı deneysel yöntemlerle proton afinitesi (PA) değerleri belirlenmiş ve bu değerlerin $pK_a(\text{den.})$ ve $pK_a(\text{hes.})$ değerleri ile arasındaki uyum incelenmiştir. Yine gaz fazda yarı deneysel yöntemlerle elde edilen nükleofillik değerleri ile (PA) değerleri arasındaki korelasyon incelenmiştir. Gaz fazda yarı deneysel yöntemlerle elde edilen nükleofillik değerleri ile azotun yükü arasındaki korelasyon incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan alkil süstitüe piridin türevleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

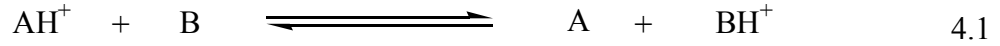


Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan alkil süstitüe pridin türevleri

Molekül (X)	Molekül adı	R	Molekül (X')	Molekül adı
1	Pridin	H	1'	Pridinyum
2	2-metil	2-CH ₃	2'	2-metil
3	3-metil	3-CH ₃	3'	3-metil
4	4-metil	4-CH ₃	4'	4-metil
5	2-etil	2-C ₂ H ₅	5'	2-etil
6	3-etil	3-C ₂ H ₅	6'	3-etil
7	4-etil	4-C ₂ H ₅	7'	4-etil
8	2-izopropil	2-C ₃ H ₇	8'	2-izopropil
9	3-izopropil	3-C ₃ H ₇	9'	3-izopropil
10	4-izopropil	4-C ₃ H ₇	10'	4-izopropil
11	2-terbütil	2-C ₄ H ₉	11'	2-terbütil
12	3-terbütil	3-C ₄ H ₉	12'	3-terbütil
13	4-terbütil	4-C ₄ H ₉	13'	4-terbütil

4.1. Teorik İnceleme ve Hesaplama Metotları

Sıvı fazda asitlik ve bazlık çalışmaları için nötr baz B olarak alındığında, meydana gelen asit - baz reaksiyonu eşitlik 4.1'deki gibi yazılır.



Reaksiyon denklemini 4.1'de B ve BH^+ ile ifade edilen maddeler bu çalışmada piridin ve piridinyum türevlerini ifade etmektedir. AH^+ ve A ile temsil edilen maddeler ise sırasıyla H_3O^+ ve H_2O 'dur.

Meydana gelen reaksiyonda asitlik denge sabiti Eşitlik 4.2'deki gibi yazılır.

$$K_d = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}]}{[\text{AH}^+][\text{B}]} \quad 4.2$$

Asitlik denge sabitinin eksi logaritması alınarak hesaplanan asitlik sabiti pK_a ile reaksiyonun $\delta\Delta G$ değeri arasındaki ilişki Eşitlik 4.3'te verilmiştir.

$$\text{pK}_{a(\text{BH}^+)} = \delta\Delta G_{(\text{BH}^+)}/2,303 RT \quad 4.3$$

Yarı deneysel yöntemle pK_a hesabı Eşitlik 4.3 kullanılarak yapılır. $\delta\Delta G$ değerlerini hesaplamak için ise Eşitlik 4.4 kullanılmıştır. Eşitlik 4.4'deki ΔG_f değerleri Eşitlik 4.5 ile hesaplanır. Bu hesaplamada kullanılan ΔH_f ve ΔS değerleri yarı deneysel yöntemlerle elde edilmiştir.

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(AH^+)}] - [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}] \quad 4.4$$

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S \quad (T=298 \text{ K}) \quad 4.5$$

MOPAC7 programı ile elde edilen sonuçlar

Bu çalışmada kullanılan H₂O ve H₃O⁺ a ait sıvı faz AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen ΔH_f ve ΔS değerleri ile Eşitlik 4.5'le hesaplanan ΔG_f değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. H₂O ve H₃O⁺ a ait MOPAC97 sıvı faz AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen termodinamik veriler.

Molekül	$\Delta H_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\Delta G_f(\text{kcal.mol}^{-1})$
AM1			
H ₂ O	-68,46	45,09	-81,87
H ₃ O ⁺	43,33	46,17	29,63
PM3			
H ₂ O	-61,90	44,99	-75,314
H ₃ O ⁺	60,55	45,98	46,85

► $\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$

Çalışmada incelenen pridin türevlerinin sıvı fazda AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen ΔH_f ve ΔS değerleri ile Eşitlik 4.5'le hesaplanan ΔG_f değerleri ise çizelge 4.3'te verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede sıvı fazda azot atomu elektron yükü ve dipol moment değerleri de bulunmaktadır.

Sıvı fazda AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen bu termodinamik veriler kullanılarak hesaplanan $\delta\Delta g_i(\text{BH}^+)$ ve pK_a değerleri ise Çizelge 4.4'te verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede moleküllerin deneysel pK_a ¹ değerlerine de yer verilmiştir.

¹Albert, Katritzky, 1963

Çizelge 4.3. MOPAC97 sıvı fazda AM1 ve PM3 metotları ile elde edilen değerler.

Molekül	$\Delta H_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\Delta G_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	q_N	$\mu(\text{D})$
AM1					
1	24,22	67,41	4,13	-0,26	3,01
2	18,22	75,41	-4,25	-0,26	2,82
3	16,35	75,55	-6,16	-0,25	3,22
4	16,24	76,32	-6,50	-0,27	3,40
5	12,70	79,73	-11,06	-0,24	2,64
6	10,63	79,37	-13,02	-0,25	3,15
7	10,56	79,94	-13,26	-0,27	3,37
8	9,10	86,06	-16,54	-0,23	2,52
9	6,68	86,35	-19,05	-0,26	3,20
10	6,62	86,85	-19,26	-0,27	3,38
11	8,20	91,07	-18,94	-0,23	2,57
12	5,42	91,14	-21,74	-0,26	3,20
13	5,32	90,93	-21,78	-0,27	3,46
1'	122,60	67,97	102,34	-0,06	9,13
2'	114,90	77,00	91,95	-0,07	9,52
3'	115,30	74,24	93,18	-0,05	9,10
4'	114,44	76,65	91,60	-0,07	8,79
5'	114,33	79,56	90,62	-0,07	9,54
6'	109,62	80,50	85,63	-0,05	9,12
7'	108,94	80,83	84,85	-0,06	8,78
8'	107,42	46,61	93,53	-0,07	9,23
9'	105,73	86,74	79,88	-0,05	9,15
10'	105,12	87,24	79,12	-0,06	8,86
11'	106,43	91,05	79,30	-0,06	9,42
12'	104,66	91,31	77,45	-0,05	9,08
13'	104,25	91,07	77,11	-0,06	8,75
PM3					
1	23,72	69,33	3,06	-0,23	2,99
2	15,02	76,80	-7,87	-0,21	2,78
3	14,27	76,75	-8,60	-0,22	3,18
4	13,98	77,54	-9,13	-0,24	3,40
5	10,60	80,58	-13,41	-0,20	2,76
6	10,63	79,37	-13,02	-0,22	3,14
7	9,51	80,56	-14,50	-0,23	3,31
8	7,55	86,98	-18,37	-0,17	2,63
9	4,93	86,67	-20,90	-0,22	3,13
10	4,80	86,85	-21,08	-0,23	3,31
11	3,66	92,71	-23,97	-0,17	2,57

Çizelge 4.3. devam

12	1,54	90,00	-25,28	-0,22	3,15
13	0,23	90,95	-26,87	-0,23	3,43
1'	123,67	68,33	103,31	0,69	9,49
2'	114,90	77,00	91,96	0,66	9,76
3'	114,27	76,70	91,41	0,71	9,58
4'	114,02	78,06	90,76	0,66	9,19
5'	111,40	80,90	87,29	0,66	9,50
6'	109,84	80,86	85,74	0,70	9,49
7'	109,66	80,82	85,58	0,68	9,26
8'	107,50	87,08	81,55	0,66	9,39
9'	105,19	87,30	79,17	0,70	9,50
10'	104,93	87,44	78,87	0,68	9,30
11'	103,33	90,95	76,23	0,64	9,58
12'	100,70	90,54	73,72	0,70	9,51
13'	100,47	88,00	74,25	0,68	9,20

► $\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$

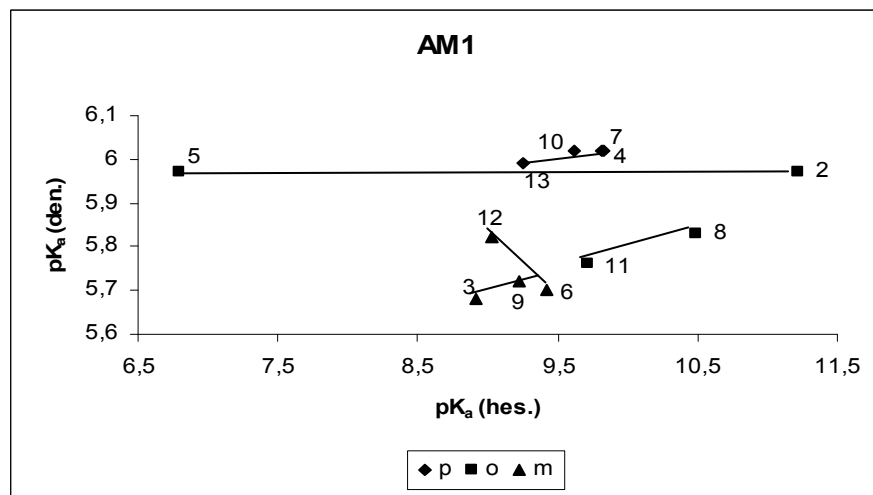
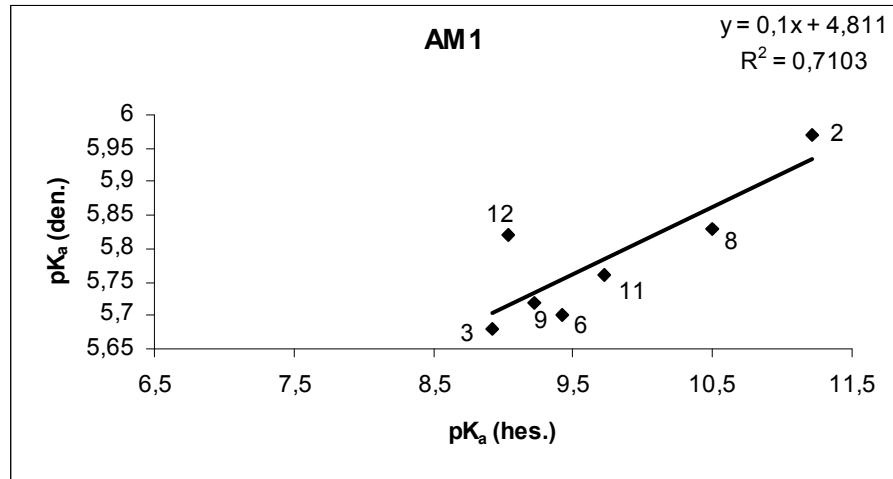
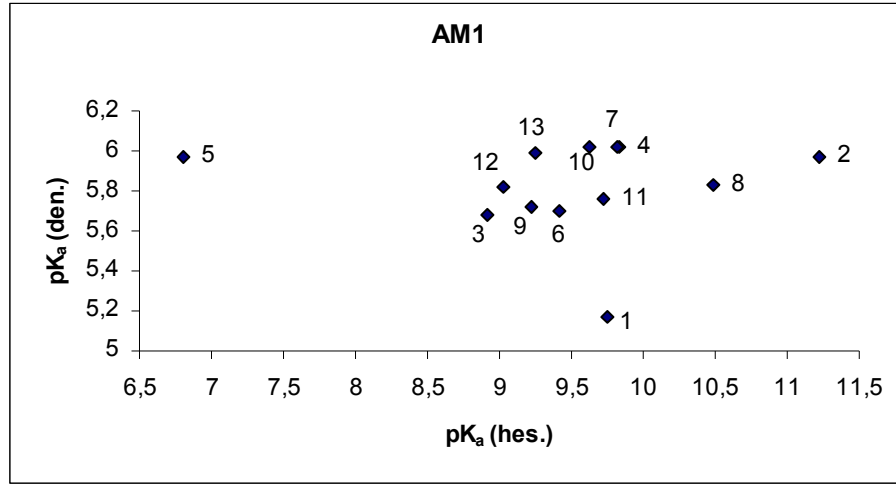
Çizelge 4.4. MOPAC97 sıvı fazda AM1 ve PM3 metodu ile hesaplanan $\delta\Delta g_{f(BH^+)}$ ve pK_a değerleri.

Baz (B)	Konjuge Asit (BH ⁺)	$\delta\Delta g_{f(BH^+)} (kcal.mol^{-1})$	pK_a (hes.)	pK_a (den.)
AM1				
1	1'	13,29	9,75	5,17
2	2'	15,30	11,22	5,97
3	3'	12,16	8,92	5,68
4	4'	13,40	9,83	6,02
5	5'	9,28	6,80	5,97
6	6'	12,85	9,42	5,70
7	7'	13,39	9,82	6,02
8	8'	14,30	10,49	5,83
9	9'	12,57	9,22	5,72
10	10'	13,12	9,62	6,02
11	11'	13,26	9,72	5,76
12	12'	12,31	9,03	5,82
13	13'	12,61	9,25	5,99
PM3				
1	1'	21,91	16,07	5,17
2	2'	22,33	16,37	5,97
3	3'	22,15	16,24	5,68
4	4'	22,27	16,33	6,02
5	5'	21,46	15,74	5,97
6	6'	23,40	17,16	5,70
7	7'	22,08	16,19	6,02
8	8'	22,24	16,31	5,83
9	9'	22,09	16,20	5,72
10	10'	22,21	16,29	6,02
11	11'	21,96	16,10	5,76
12	12'	23,16	16,98	5,82
13	13'	21,04	15,43	5,99

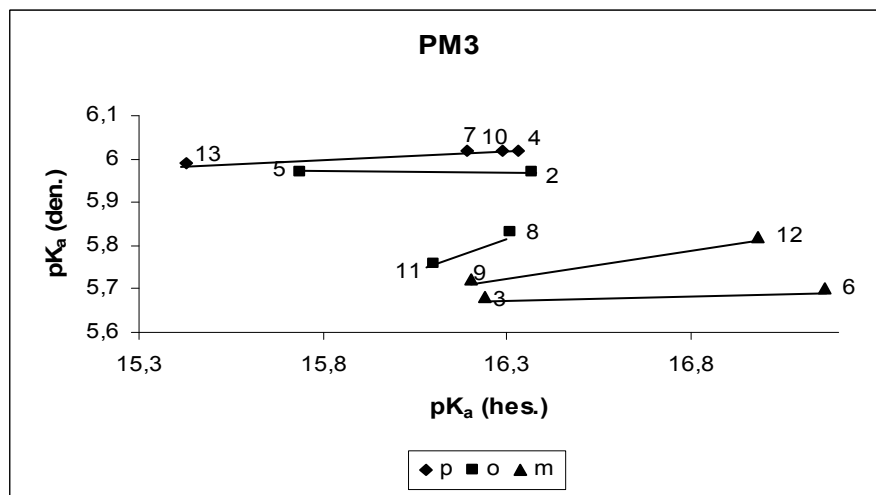
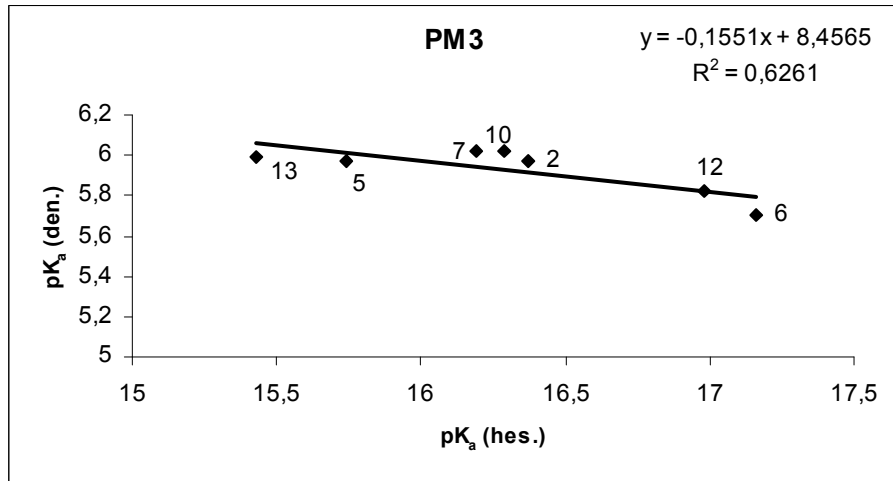
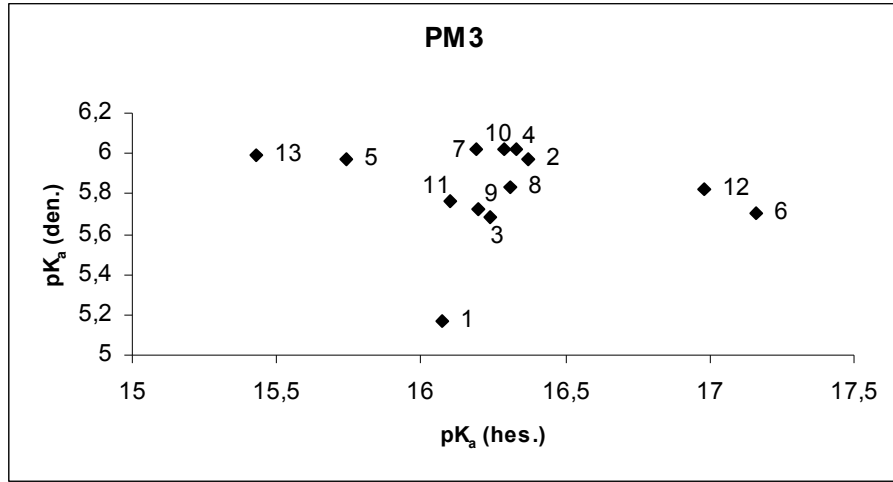
$$\blacktriangleright \delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(AH^+)}] - [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}]$$

Hesaplanan pK_a değerleri ile deneysel pK_a değerleri grafiğe geçirilerek, deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyuma bakılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan üç yarı deneysel yöntemden deneysel verilere en iyi uyumu $R^2 = 0,7103$ ile AM1

yöntemi göstermiştir (Şekil 4.1). Ancak bu grafikte **5**, **7**, **12** ve **13** no.'lu moleküller sapma göstermiştir. Sübstitüentlerin *orto*, *meta* ve *para* pozisyonunda piridinin bazlığına etkilerini görmek için 3. Grafik ilave edilmiştir.



Şekil 4.1. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.2. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

PM3 yarı deneysel yöntemiyle elde edilen verilerle deneysel veriler arasındaki uyum Şekil 4.2 de görülmektedir. Burada **1, 3, 9, 11** no.'lu moleküller sapma göstermişlerdir.

Bölüm 2.9'da açıklanmış olan Hammett eşitliğinin gerçek kullanım alanı sübstitüentler için σ ve reaksiyonlar için ρ değerlerinin hesaplanmasıdır. Bu eşitlik *meta* ve *para* konumunda sübstitüent içeren benzoik asidin iyonlaşması için $\rho=1$ alınarak oluşturulmuştur.

Bu çalışmada Hammett'in benzoik asitle yaptığı çalışmadan farklı olarak proton kaybı değil, piridin türevlerinin protonlanması incelenmiştir. Bu nedenle literatürde verilen deneysel pK_a değerleri kullanılarak, deneysel σ değerlerinin hesaplanmasında Hammett eşitliğinden (Eşitlik 4.6) elde edilen değerlerin ters işaretlisinin alınması gerekmektedir.

$$pK_a \text{ (sübstitüe olmayan molekül)} - pK_a \text{ (sübstitüe molekül)} = \rho \cdot \sigma \text{ (sübstitüe molekül)} \quad 4.6$$

σ : sübstitüent sabiti

ρ : reaksiyon sabiti (Bu çalışmada $\rho = -5,77^2$ alınmıştır.)

Yukarıda belirtilen eşitlikler yardımıyla deneysel pK_a 'lar kullanılarak deneysel σ değerleri, yarı deneysel yöntemler kullanılarak hesaplanan pK_a 'lar kullanılarak da hesaplanan σ değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Şekil 4.3'te AM1, Şekil 4.4'te PM3 yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan σ değerleri ile deneysel σ değerleri grafiğe geçirilerek aralarındaki uyum incelendiğinde **5, 13, 10, 4 ve 7** no.'lu moleküllerin AM1'da **3, 4, 9, 10, 11** no.'lu moleküllerin ise PM3'de sapma gösterdiği gözlenmiştir.

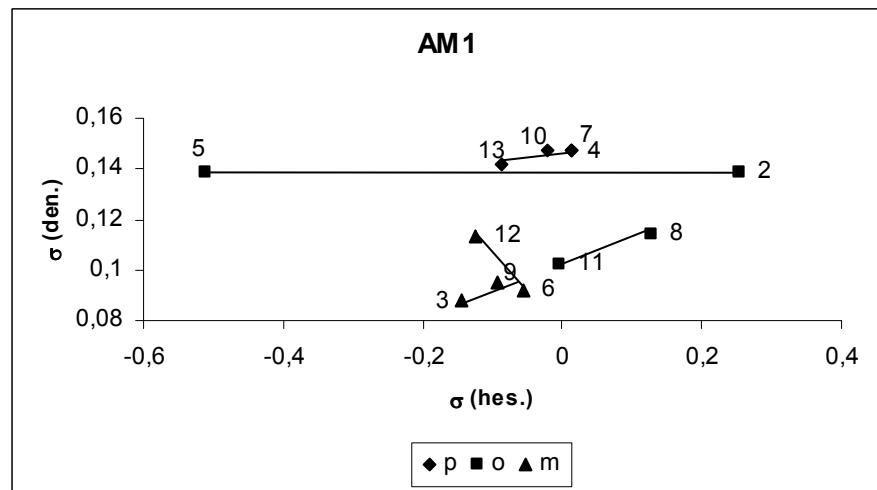
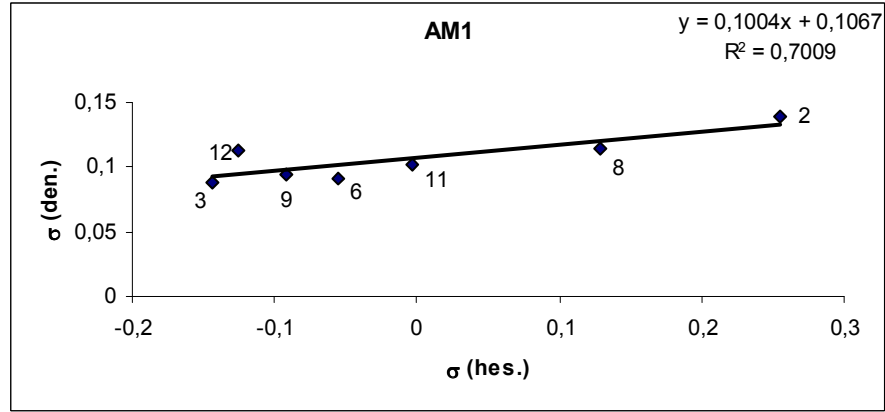
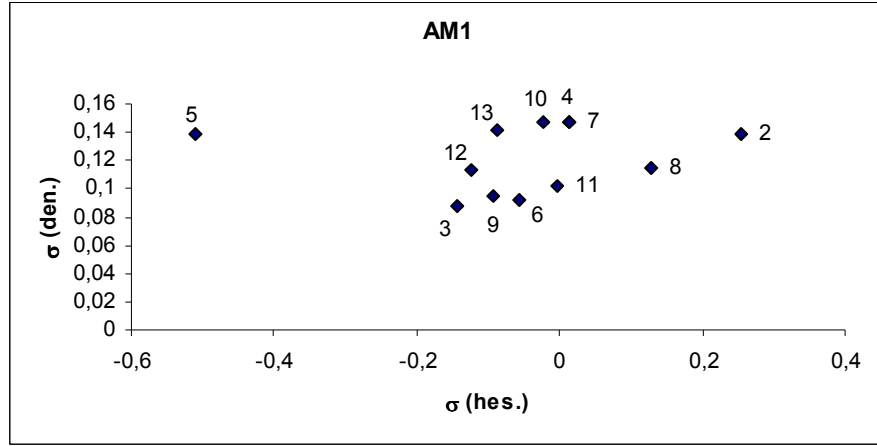
² Ref: Öğretir, 1979

Grafikler incelendiğinde pK_a grafiklerinde olduğu gibi deneysel verilerle en iyi uyumun AM1 yarı deneysel yöntemi ile elde edildiği görülmektedir.

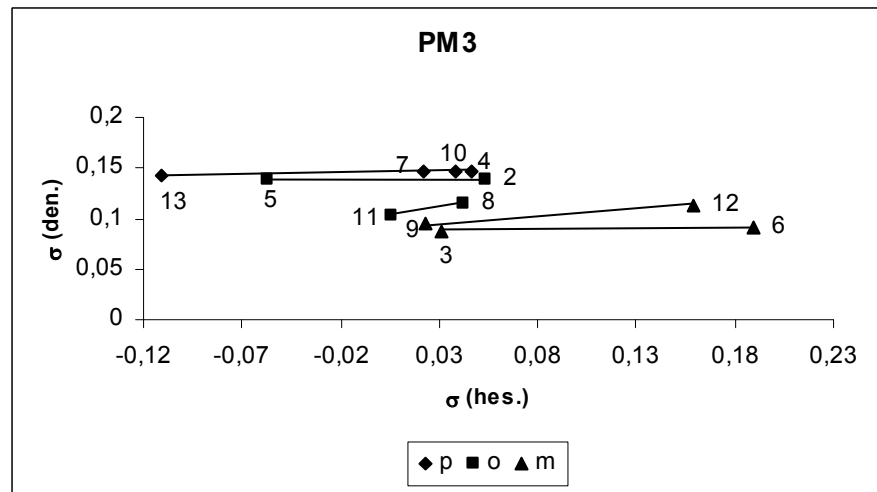
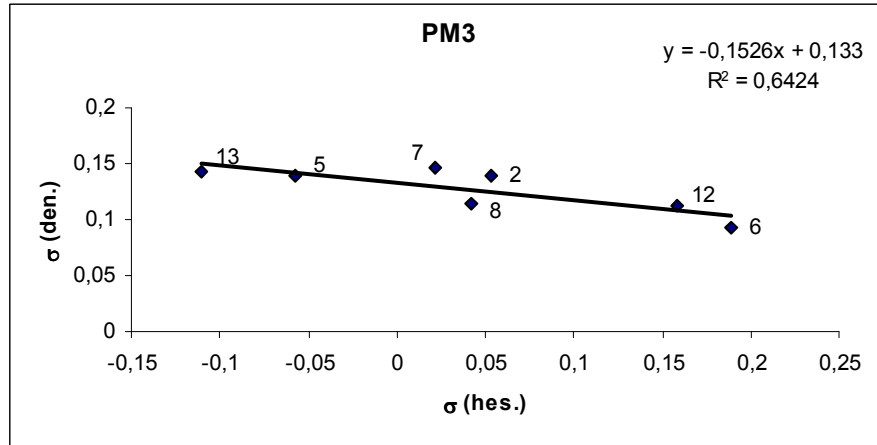
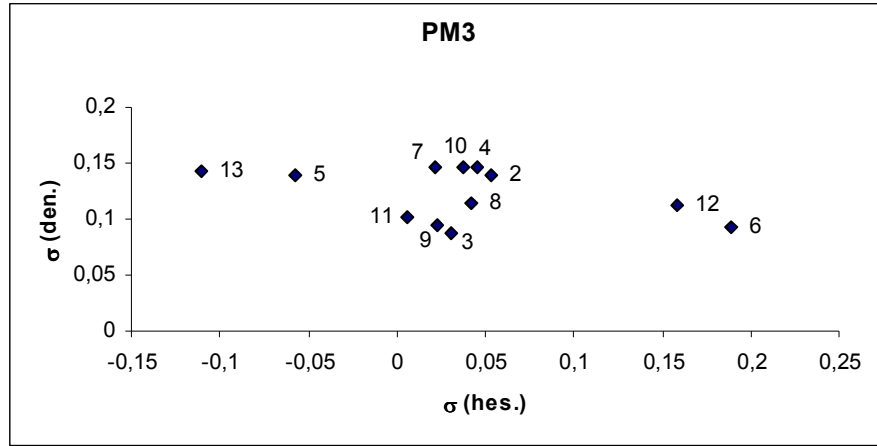
Çizelge 4.5. MOPAC97’de AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan σ değerleri.

Baz (B)	Konjuge asit (BH ⁺)	σ (hes.)		σ (den.)	Süstitüent
		AM1	PM3		
1	1 ⁺	-----	-----	-----	-----
2	2 ⁺	0,255	0,053	0,139	2-metil
3	3 ⁺	-0,144	0,031	0,088	3metil
4	4 ⁺	0,014	0,046	0,147	4metil
5	5 ⁺	-0,510	-0,057	0,139	2-etil
6	6 ⁺	-0,056	0,189	0,092	3-etil
7	7 ⁺	0,013	0,022	0,147	4-etil
8	8 ⁺	0,128	0,042	0,114	2-izopropil
9	9 ⁺	-0,092	0,023	0,095	3-izopropil
10	10 ⁺	-0,022	0,038	0,147	4-izopropil
11	11 ⁺	-0,004	0,006	0,102	2-ter-bütil
12	12 ⁺	-0,125	0,159	0,113	3-ter-bütil
13	13 ⁺	-0,086	-0,111	0,142	4-ter-bütil

► pK_a (süstitüe olmayan molekül) – pK_a (süstitüe molekül) = $\rho \cdot \sigma$ (süstitüe molekül)



Şekil 4.3. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.4. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile incelenen piridin türevlerinin sıvı faz nükleofillik değerleri Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.6’da verilmiştir.

$$n = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad 4.7$$

Hesaplanan bu değerlerin pK_a (den.) ve pK_a (hes.) değerleri ile uyumu grafiğe geçirilerek incelenmiştir. Şekil 4.5 AM1 ve Şekil 4.6 PM3 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan sıvı faz nükleofillik değerlerinin deneysel pK_a değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde **1** ve **5** no.’lu moleküllerin AM1, **1**, **2**, **5** ve **11** no.’lu moleküllerin ise PM3 yarı deneysel yöntemlerinden sapma gösterdikleri görülmektedir.

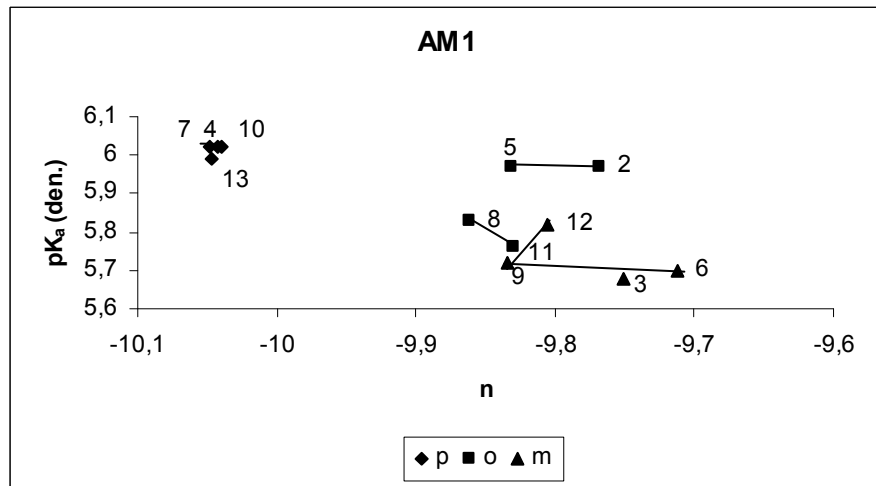
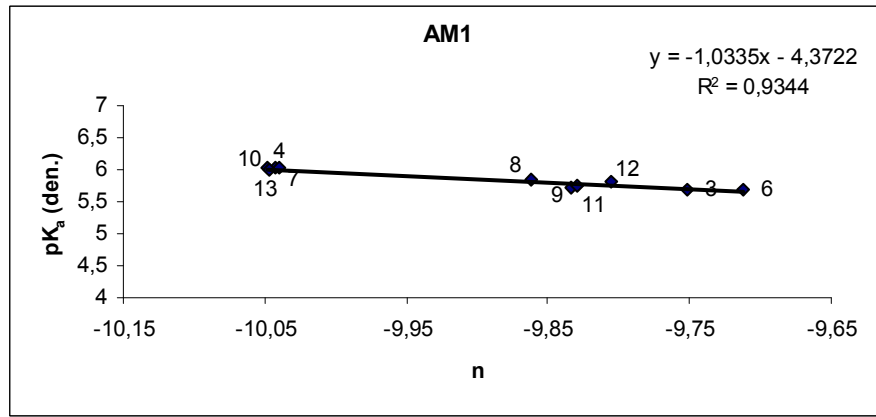
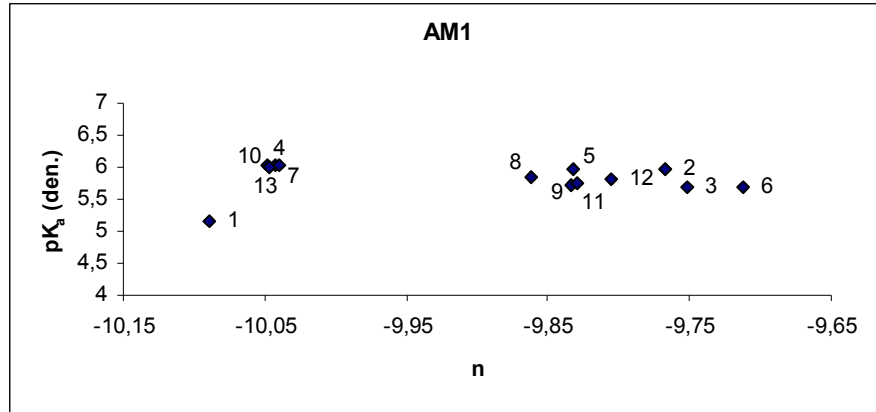
Şekil 4.7, Şekil 4.8’ de ise sırasıyla AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile sıvı fazda hesaplanan nükleofillik değerlerinin yine aynı yöntemlerle hesaplanan pK_a değerlerine karşı çizilen grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.7’de **2**, **8** ve **11** no.’lu moleküllerin AM1, Şekil 4.8’de **1**, **4**, **10** ve **12** no.’lu moleküllerin PM3 yarı deneysel yöntemlerinin parametrelerine uymayarak sapma gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da ise sırasıyla AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile sıvı fazda hesaplanan nükleofillik değerlerinin yine aynı yöntemlerle elde edilen sıvı faz azot atomu elektron yüküne karşı çizilen grafikleri yer almaktadır. Şekil 4.9’da **5**, **8** ve **11** no.’lu moleküller, Şekil 4.10’ da ise **2**, **5**, **8** ve **11** no.’lu moleküllerin sapma gösterdikleri görülmektedir.

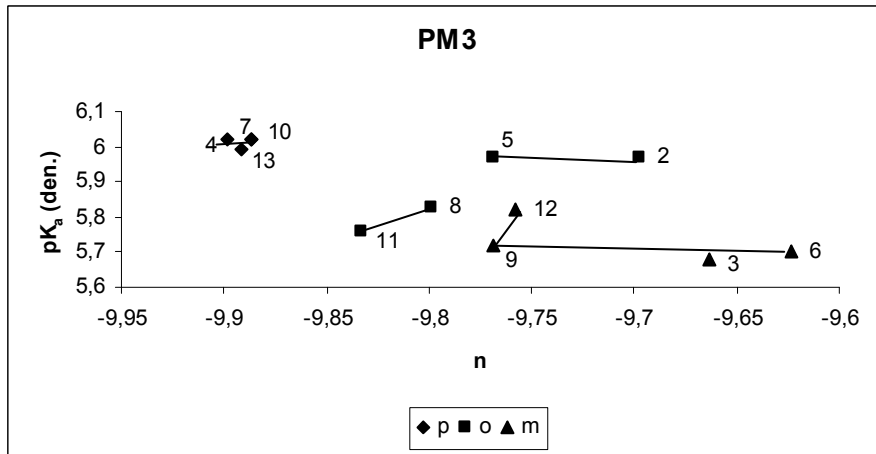
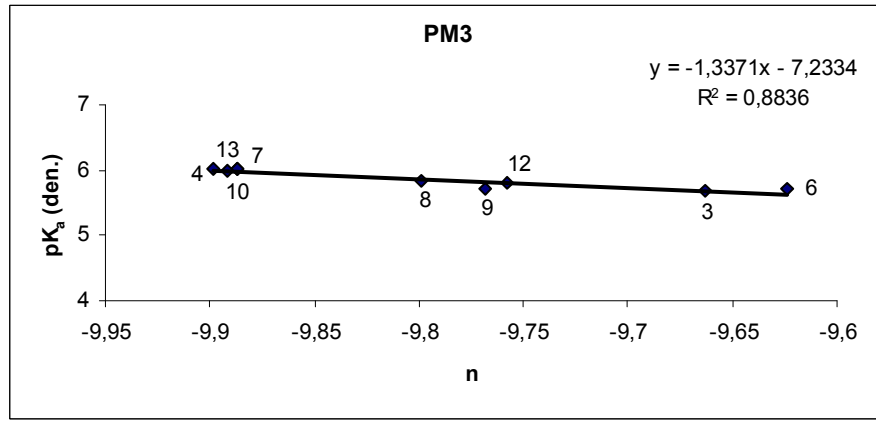
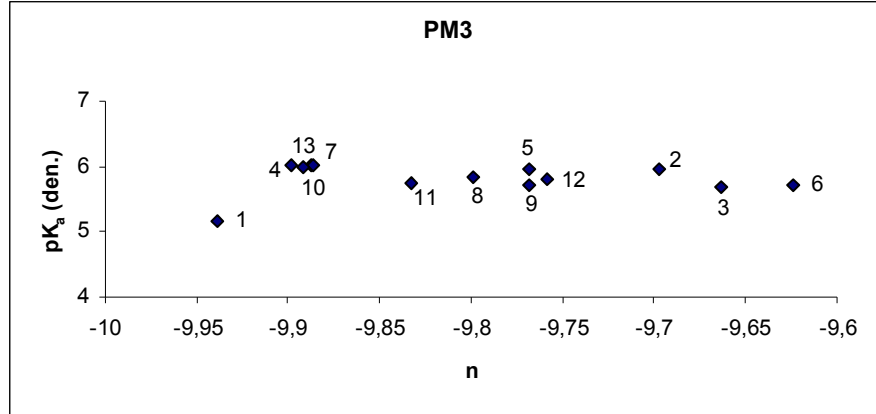
Çizelge 4.6. MOPAC97 sıvı fazda AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofiliklik değerleri.

Molekül	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	nükleofiliklik(n)
AM1			
1	-10,08084	0,00843	-10,08927
2	-9,82270	-0,05520	-9,76748
3	-9,81417	-0,06303	-9,75114
4	-10,10560	-0,06332	-10,04227
5	-9,86259	-0,03085	-9,83174
6	-9,77399	-0,06251	-9,71148
7	-10,09763	-0,05847	-10,03916
8	-9,86438	-0,00311	-9,86127
9	-9,87501	-0,04150	-9,83351
10	-10,09359	-0,04470	-10,04889
11	-9,83330	-0,00384	-9,82946
12	-9,84904	-0,04344	-9,80560
13	-10,08832	-0,04179	-10,04653
PM3			
1	-10,21149	-0,27253	-9,93896
2	-9,95240	-0,25487	-9,69753
3	-9,95140	-0,28799	-9,66341
4	-10,23327	-0,33477	-9,89850
5	-10,01825	-0,24950	-9,76875
6	-9,90093	-0,27738	-9,62355
7	-10,22481	-0,33772	-9,88709
8	-10,01332	-0,21419	-9,79913
9	-10,05379	-0,28535	-9,76844
10	-10,22744	-0,34066	-9,88678
11	-10,00869	-0,17611	-9,83258
12	-10,03519	-0,27695	-9,75824
13	-10,22863	-0,33693	-9,89170

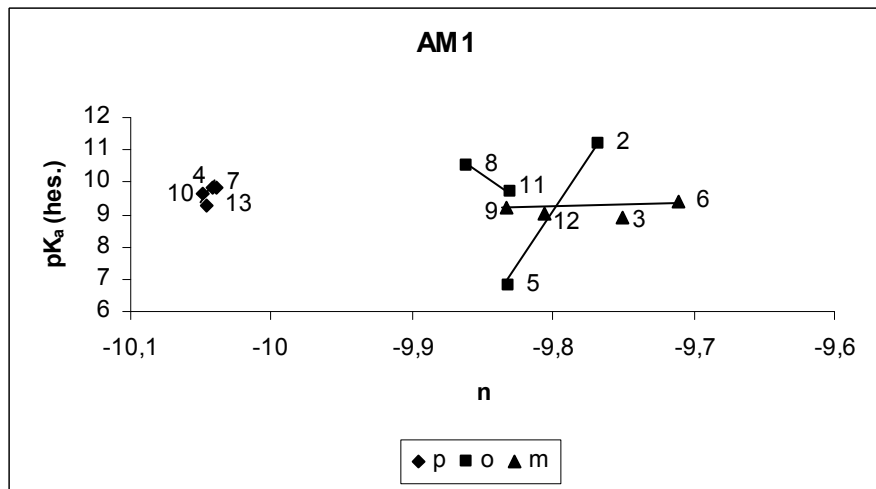
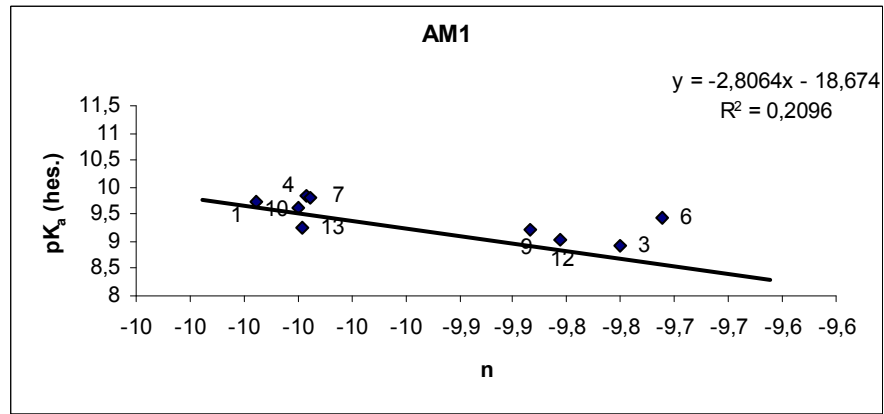
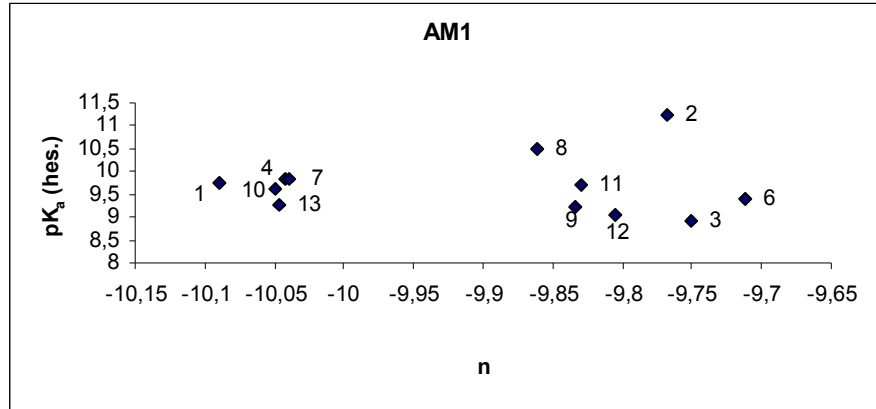
► $n = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$



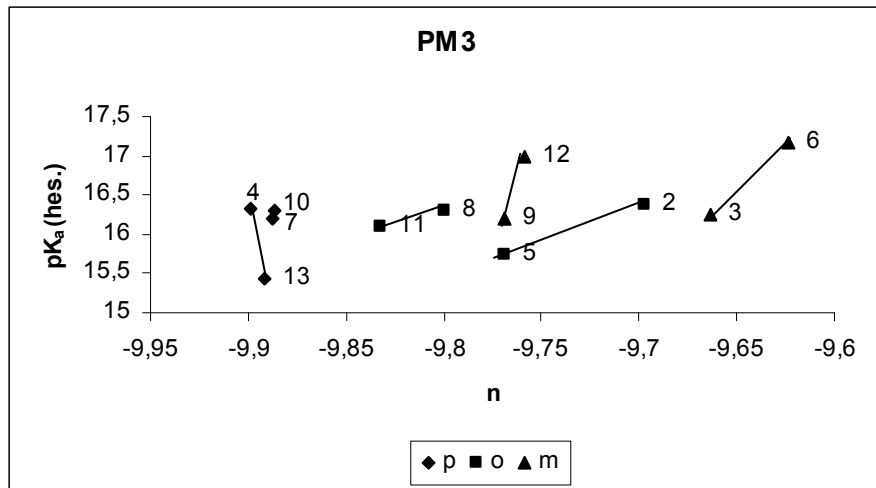
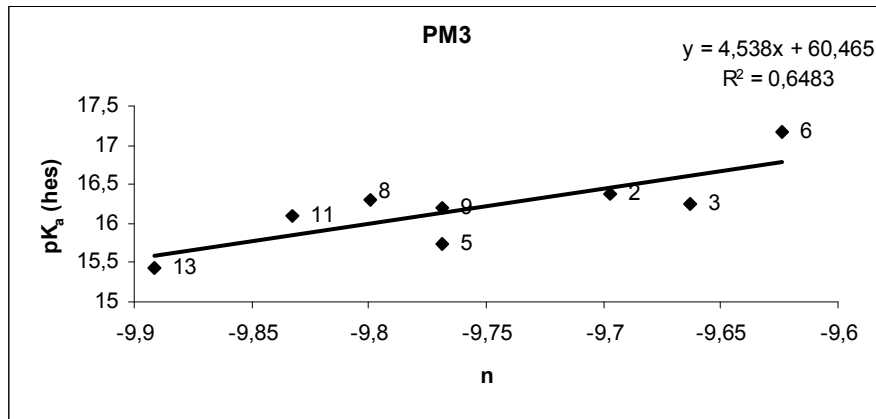
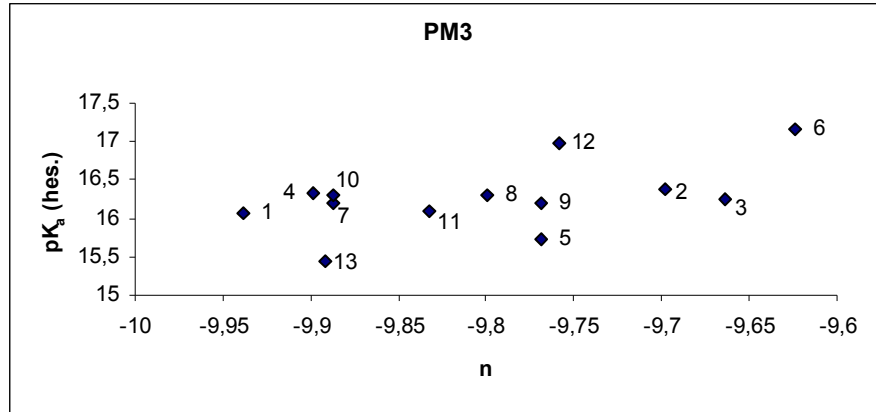
Şekil 4.5. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



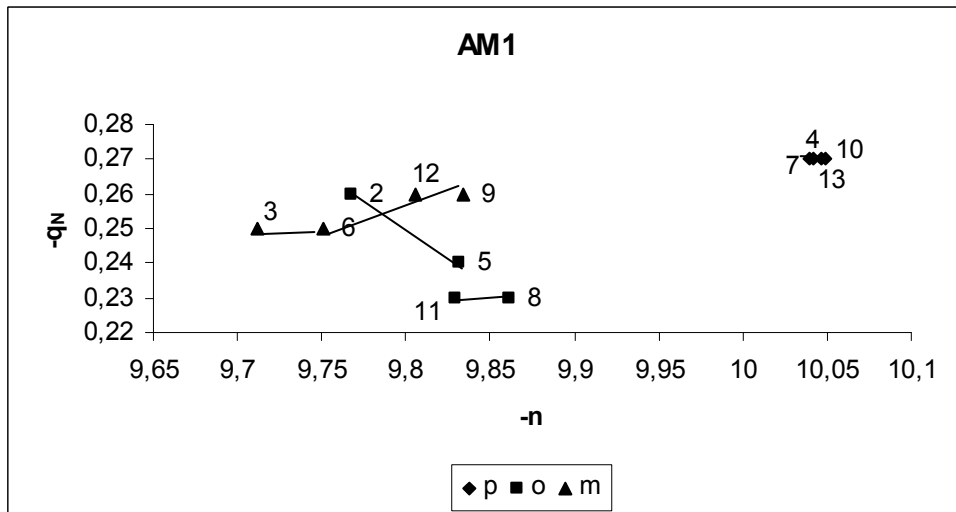
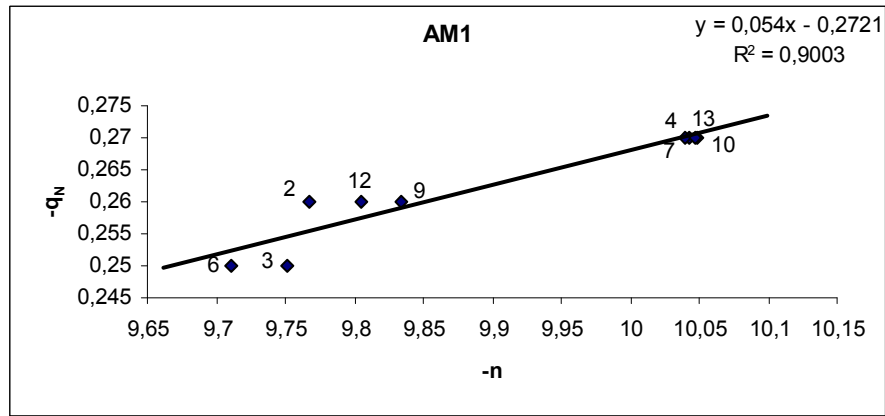
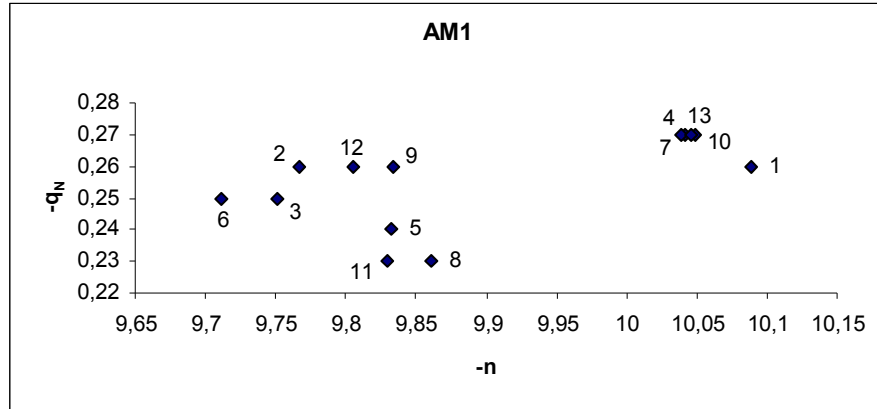
Şekil 4.6. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



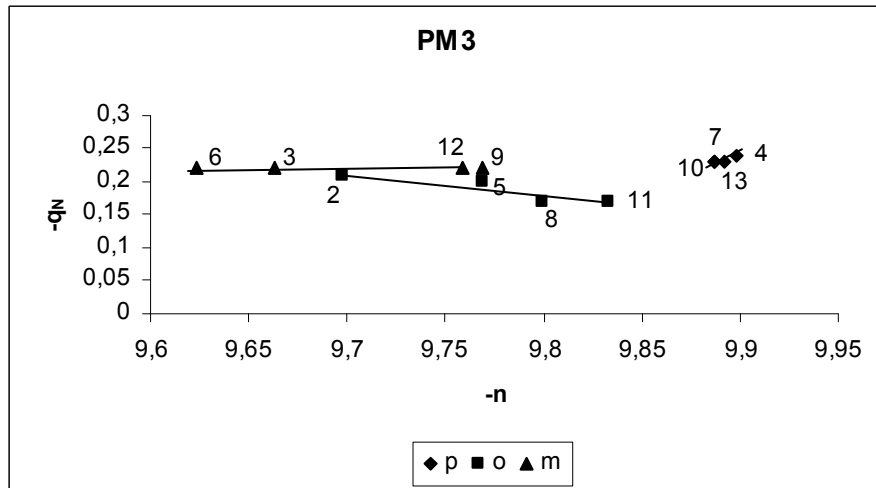
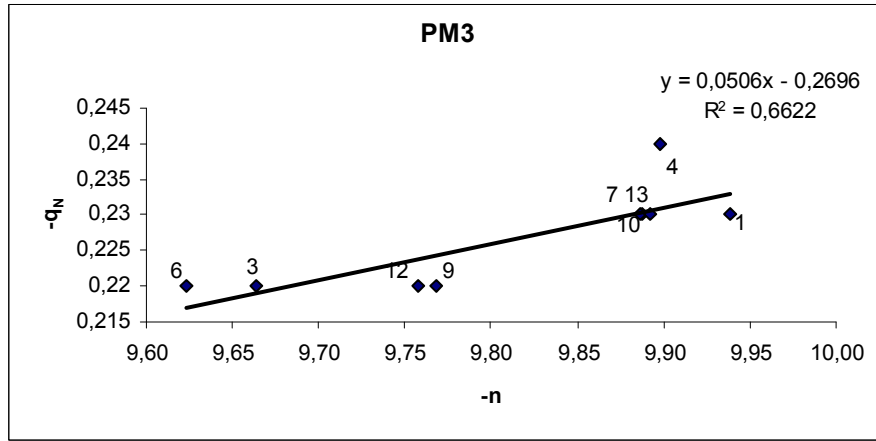
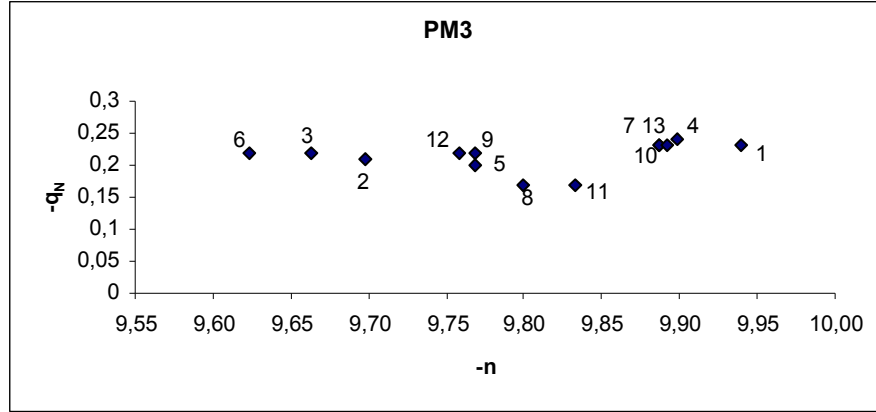
Şekil 4.7. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.8. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.9. Sıvı fazda AM1 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.10. Sıvı fazda PM3 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.

Çalışmada incelenen piridin türevlerinin gaz fazda AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen ΔH_f ve ΔS değerleri ile Eşitlik 4.5'le hesaplanan ΔG_f değerleri ise çizelge 4.7'de verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede gaz fazda elde edilen azot atomunun elektron yükü ve dipol moment değerleri de bulunmaktadır.

Çizelge 4.7. MOPAC97 gaz fazda AM1 ve PM3 metotları ile elde edilen değerler.

Molekül	$\Delta H_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\Delta G_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	q_N	$\mu(\text{D})$
AM1					
1	31,97	67,34	11,90	-0,14	1,97
2	25,61	75,30	3,17	-0,14	1,78
3	24,00	75,40	1,53	-0,14	2,15
4	24,08	76,19	1,38	-0,14	2,32
5	19,52	79,53	-4,18	-0,14	1,66
6	18,54	78,83	-4,95	-0,14	2,18
7	18,28	79,90	-5,53	-0,14	2,32
8	15,21	85,72	-10,33	-0,14	1,58
9	14,17	86,21	-11,52	-0,14	2,17
10	14,29	86,35	-11,44	-0,14	2,34
11	14,18	90,93	-12,92	-0,14	1,65
12	12,83	90,83	-14,24	-0,14	2,16
13	12,97	90,72	-14,06	-0,14	2,43
1'	184,09	67,95	163,84	-0,08	2,10
2'	173,79	76,49	151,00	-0,09	1,66
3'	174,45	74,24	152,33	-0,07	2,94
4'	173,25	76,71	150,39	-0,10	3,16
5'	166,32	79,64	142,59	-0,09	1,71
6'	168,17	80,49	144,18	-0,07	4,59
7'	167,16	80,51	143,17	-0,09	4,94
8'	161,44	86,40	135,69	-0,09	2,87

Çizelge 4.7. devam

9'	163,67	86,94	137,76	-0,07	5,77
10'	162,73	87,06	136,79	-0,09	6,15
11'	159,34	91,36	132,11	-0,09	3,80
12'	161,58	91,45	134,33	-0,08	6,33
13'	178,95	90,85	151,88	-0,09	6,96

PM3

1	30,30	69,23	9,67	-0,08	1,93
2	21,07	76,56	-1,74	-0,08	1,75
3	20,74	76,56	-2,07	-0,08	2,10
4	20,69	77,45	-2,39	-0,09	2,28
5	16,46	80,37	-7,49	-0,07	1,74
6	17,10	79,33	-6,54	-0,07	2,15
7	16,07	80,38	-7,88	-0,08	2,24
8	12,32	86,66	-13,50	-0,07	1,62
9	11,26	86,68	-14,57	-0,08	2,10
10	11,31	86,74	-14,54	-0,08	2,26
11	8,23	92,45	-19,32	-0,07	1,67
12	7,81	89,79	-18,95	-0,08	2,10
13	6,81	91,11	-20,34	-0,09	2,36
1'	187,19	68,46	166,79	0,55	2,35
2'	174,64	77,54	151,53	0,53	1,89
3'	175,71	76,74	152,84	0,57	3,23
4'	174,90	77,97	151,66	0,53	3,51
5'	169,48	80,92	145,37	0,54	2,51
6'	170,79	80,96	146,66	0,56	4,83
7'	170,31	81,04	146,16	0,53	5,37
8'	163,89	87,09	137,94	0,54	3,12
9'	165,64	87,31	139,62	0,56	6,10

Çizelge 4.7. devam

10'	165,21	87,46	139,15	0,53	6,64
11'	158,70	91,06	131,56	0,52	4,03
12'	160,19	90,82	133,13	0,57	6,57
13'	159,83	90,85	132,76	0,53	7,40

► $\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$

Gaz fazı için yapılan asitlik- bazlık değerlerinin bulunması çalışmalarında B nötr bir baz olarak alındığında meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.



Eşitlik 4.8'den baz için serbest enerji değişiminin negatif değerinin bazın konjuge asidinin serbest enerji değişimine eşit olduğu, Eşitlik 4.9'da ise baza ait entalpi değişiminin negatif değerinin proton ilgisine (PA) eşit olduğu görülmektedir.

$$-\Delta G_B^0 = \Delta G_{BH^+}^0 \quad 4.8$$

$$-\Delta H_B^0 = PA(B) \quad 4.9$$

Eşitlik 4.7'de verilen reaksiyonun toplam enerji değişimi;

$$\delta\Delta H^0 = [(\Delta H_{(BH^+)}^0 + \Delta H_{(H_2O)}^0) - (\Delta H_{(B)}^0 + \Delta H_{(H_3O^+)}^0)] \quad 4.10$$

$$\delta\Delta H^0 = [(\Delta H_{(BH^+)}^0 + \Delta H_{(H_2O)}^0) - \Delta H_{(B)}^0 - \Delta H_{(H_3O^+)}^0] \quad 4.11$$

$$\delta\Delta H^{\circ} = [(\Delta H^{\circ}_{(H_2O)} - \Delta H^{\circ}_{(H_3O^+)}) + (\Delta H^{\circ}_{(BH^+)} - \Delta H^{\circ}_{(B)})] \quad 4.12$$

şeklinde düzenlenirse, Eşitlik 4.9'dan yola çıkılarak Eşitlik 4.13 elde edilir.

$$PA = [(\Delta H^{\circ}_{(H_3O^+)} - \Delta H^{\circ}_{(H_2O)}) + (\Delta H^{\circ}_{(B)} - \Delta H^{\circ}_{(BH^+)})] \quad 4.13$$

$(\Delta H^{\circ}_{(H_3O^+)} - \Delta H^{\circ}_{(H_2O)}) = 367,2$ değerine sahip olduğundan;

$$PA = 367,2 + (\Delta H^{\circ}_{(B)} - \Delta H^{\circ}_{(BH^+)}) \quad 4.14$$

yazılabilir (Katritzky ve Szafran, 1989).

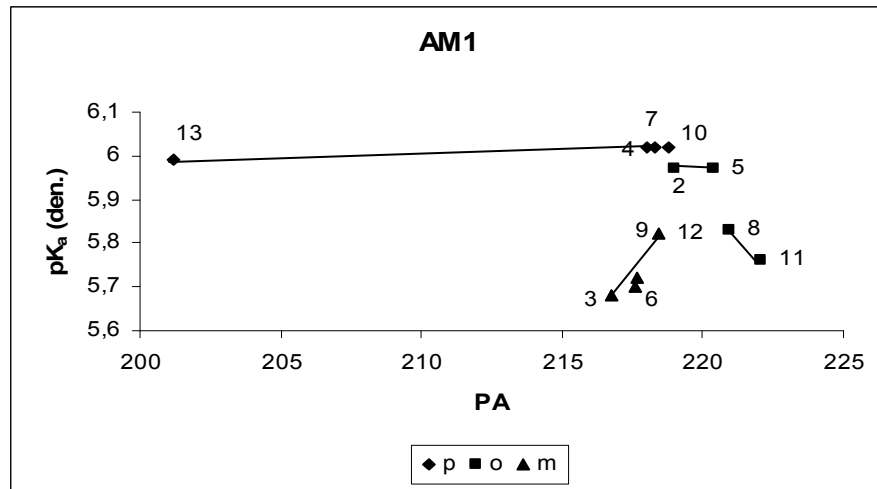
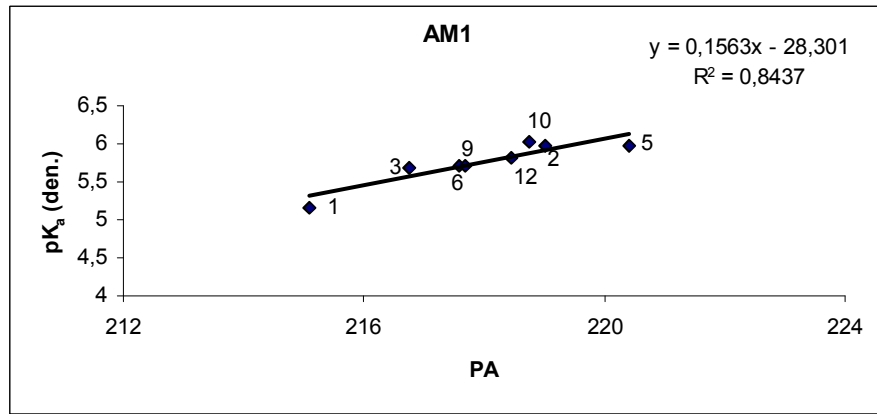
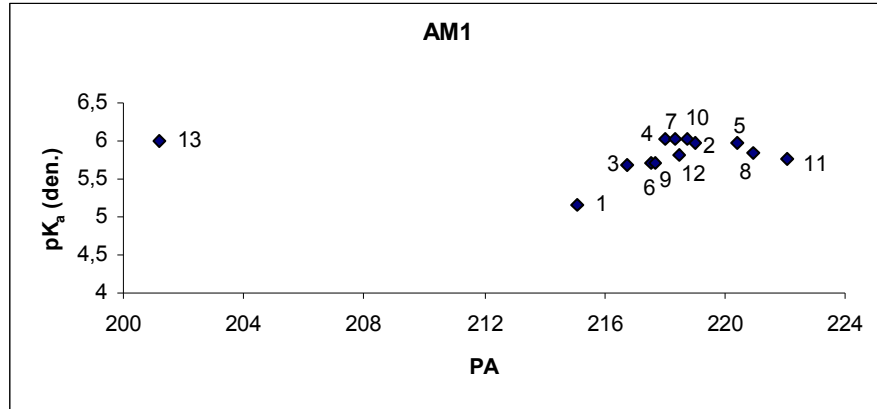
Bu çalışmada incelenen piridin türevlerinin proton ilgisi (PA) değerleri gaz fazda AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen veriler doğrultusunda Eşitlik 4.14 kullanılarak hesaplanmıştır. Ulaşılan sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Hesaplanan bu değerlerin pK_a (den.) değerleri ile uyumu grafiğe geçirilerek incelenmiştir. Şekil 4.11 AM1 ve Şekil 4.12 PM3 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan gaz faz PA değerlerinin deneysel pK_a değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.11'de **4, 7, 8, 11** ve **13** no.'lu moleküller, Şekil 4.12'de ise **2, 4, 7, 10** ve **11** no.'lu moleküller sapma göstermişlerdir.

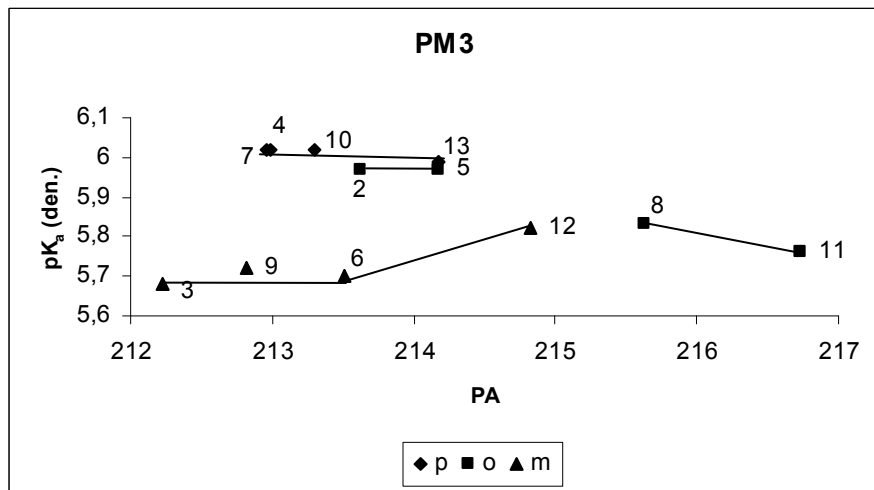
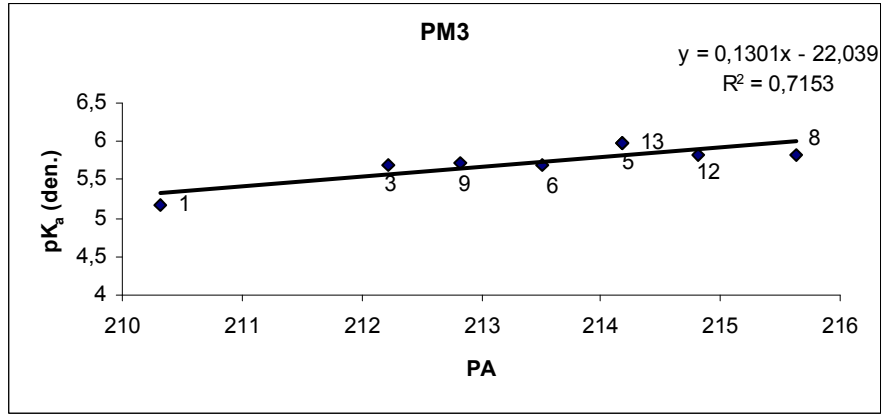
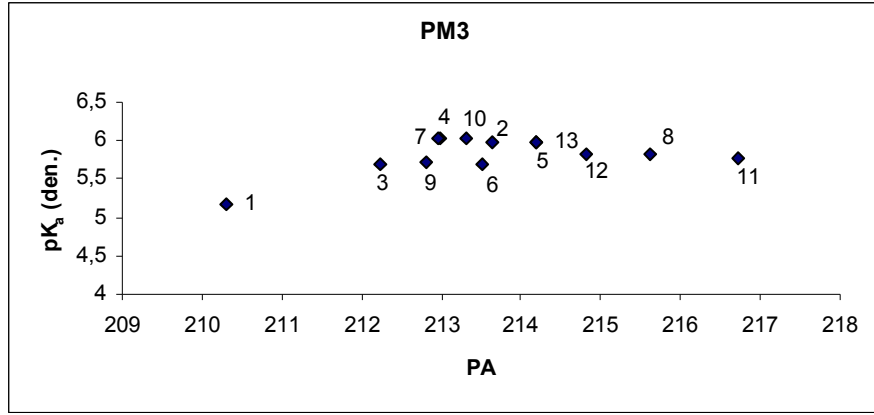
Çizelge 4.8. MOPAC97 gaz fazda AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan proton afiniteleri (PA,kcal.mol⁻¹)

Baz (B)	Konjuge Asit (BH ⁺)	PA	
		AM1	PM3
1	1'	215,08	210,31
2	2'	219,02	213,63
3	3'	216,75	212,23
4	4'	218,03	212,99
5	5'	220,40	214,18
6	6'	217,57	213,51
7	7'	218,32	212,96
8	8'	220,97	215,63
9	9'	217,70	212,82
10	10'	218,76	213,30
11	11'	222,04	216,73
12	12'	218,45	214,82
13	13'	201,22	214,18

► $PA = 367,2 + (\Delta H^0_{(B)} - \Delta H^0_{(BH^+)})$



Şekil 4.11. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.12. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleriyle incelenen piridin türevlerinin gaz faz nükleofilik değerleri Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Şekil 4.13 AM1 ve Şekil 4.14 PM3 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan gaz faz nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle hesaplanan proton afinitesi değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.13’de **1, 5, 6, 9, 12** ve **13** no.’lu moleküllerin AM1 ve Şekil 4.14’de ise **3, 8, 11, 12** ve **13** no.’lu moleküllerin PM3 yarı deneysel yöntemlerinden sapma gösterdikleri görülmektedir.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da ise sırasıyla AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile gaz fazda hesaplanan nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle elde edilen gaz faz azot atomu elektron yüküne karşı çizilen grafikleri yer almaktadır.

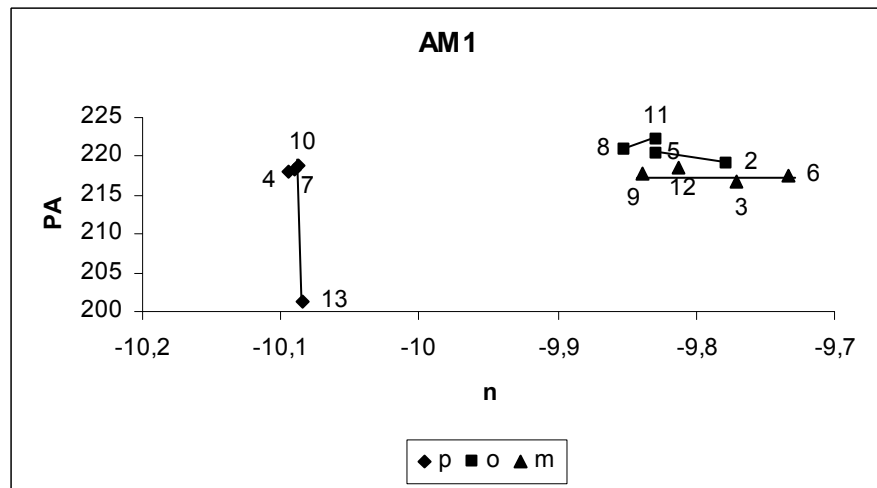
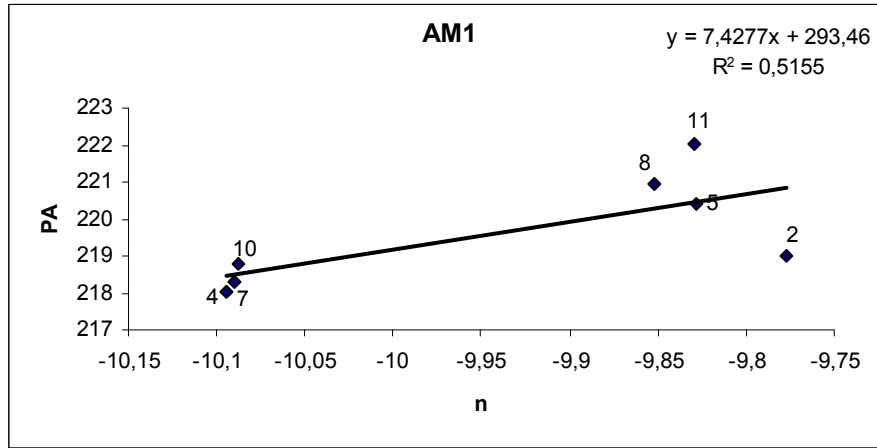
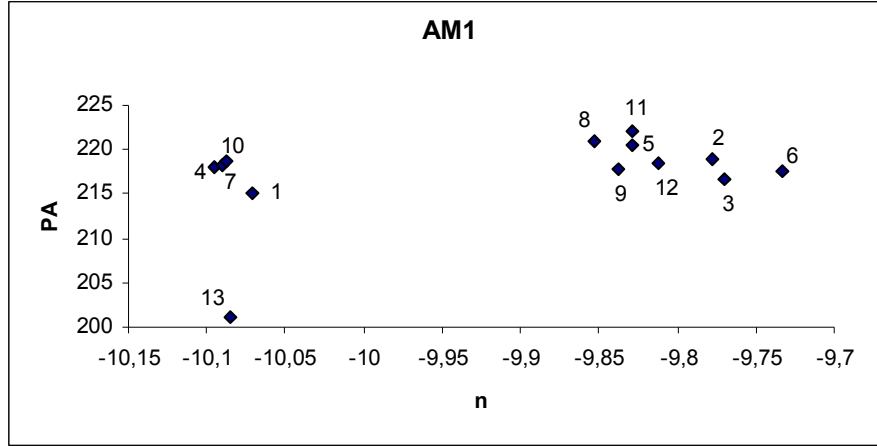
Çizelge 4.9. MOPAC97 gaz fazda AM1 ve PM3 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofiliklik değerleri.

Molekül	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	nükleofiliklik(n)
AM1			
1	-9,93230	0,13851	-10,07080
2	-9,62742	0,15010	-9,77752
3	-9,63736	0,13292	-9,77028
4	-9,88806	0,20657	-10,09460
5	-9,66096	0,16778	-9,82874
6	-9,58665	0,14596	-9,73261
7	-9,87709	0,21308	-10,09020
8	-9,67103	0,18133	-9,85236
9	-9,68025	0,15796	-9,83821
10	-9,86369	0,22428	-10,08797
11	-9,62940	0,19969	-9,82909
12	-9,63228	0,17996	-9,81224
13	-9,83776	0,24721	-10,08497
PM3			
1	-10,10387	-0,00538	-10,09849
2	-9,95240	-0,25487	-9,69753
3	-9,81113	-0,00901	-9,80212
4	-10,06040	0,00081	-10,06120
5	-9,86172	0,00278	-9,86450
6	-9,75026	0,00805	-9,75831
7	-10,05460	0,00275	-10,05740
8	-9,88897	0,00781	-9,89678
9	-9,89210	0,00027	-9,89237

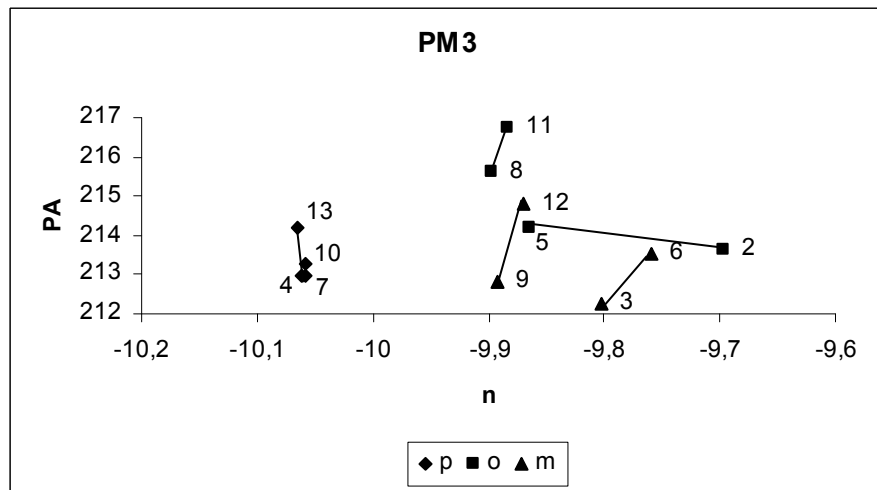
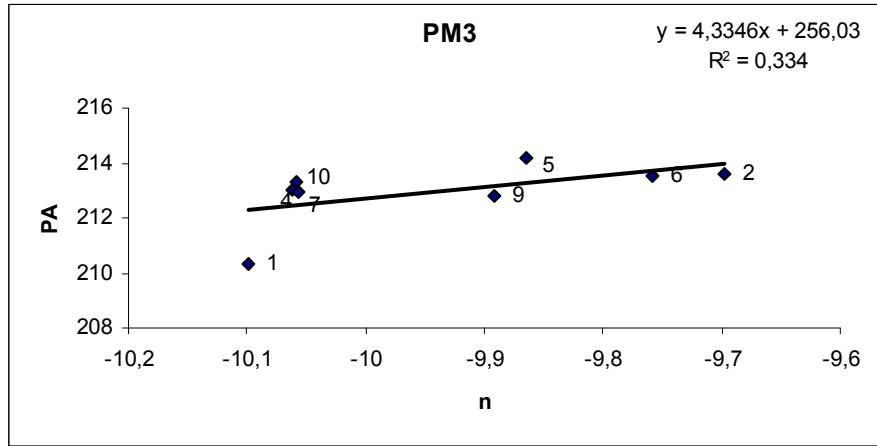
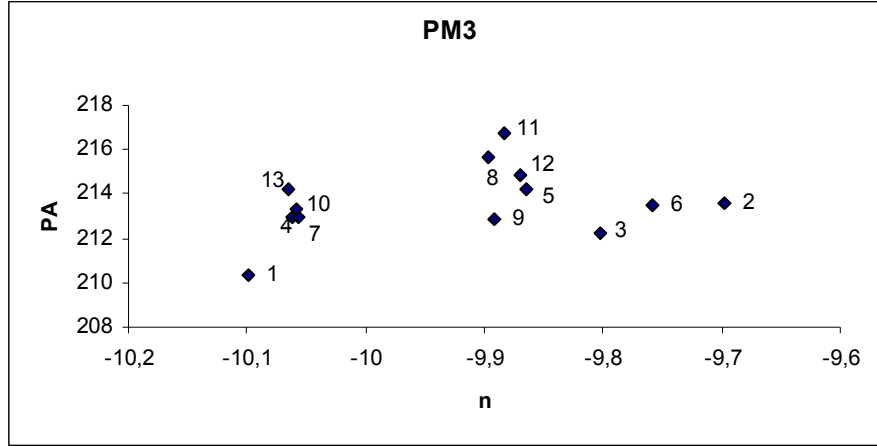
Çizelge 4.9 devam

10	-10,04540	0,01222	-10,05759
11	-9,85818	0,02520	-9,88338
12	-9,84864	0,02157	-9,87021
13	-10,02417	0,04067	-10,06480

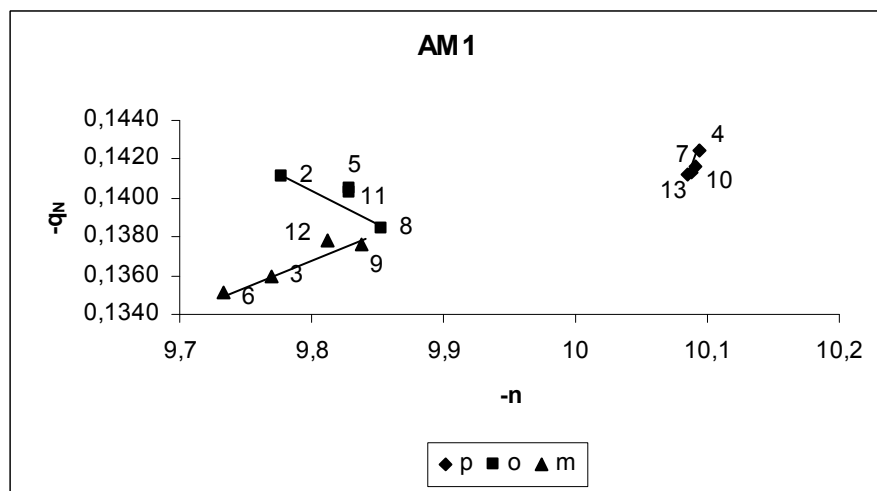
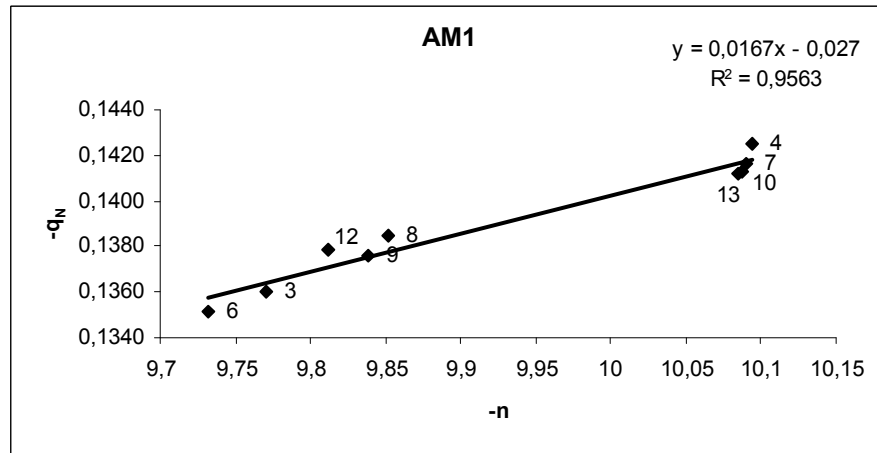
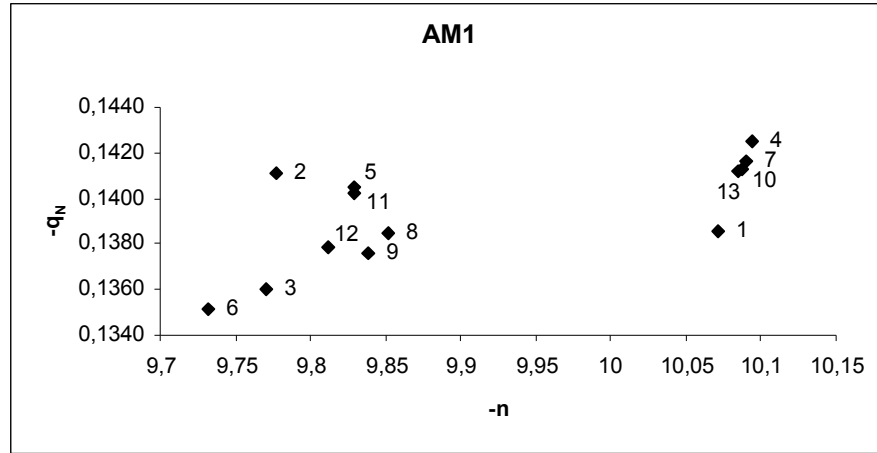
► $n = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$



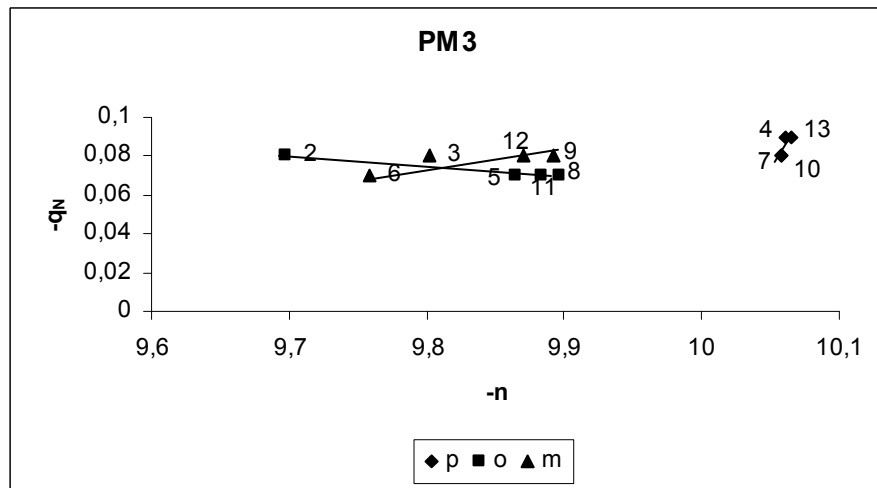
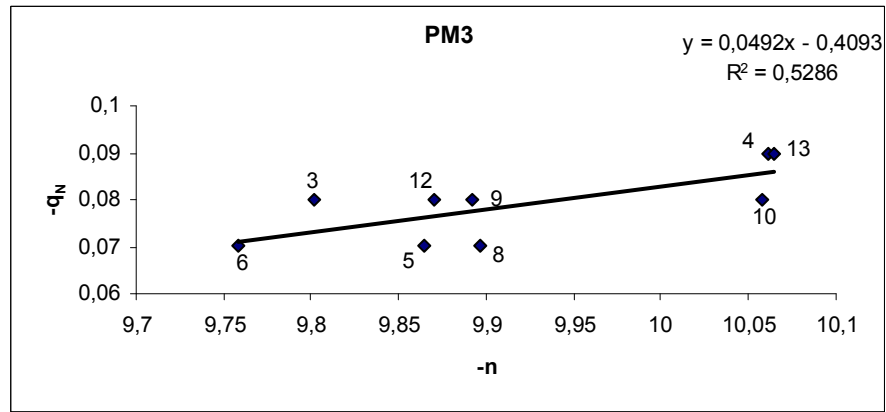
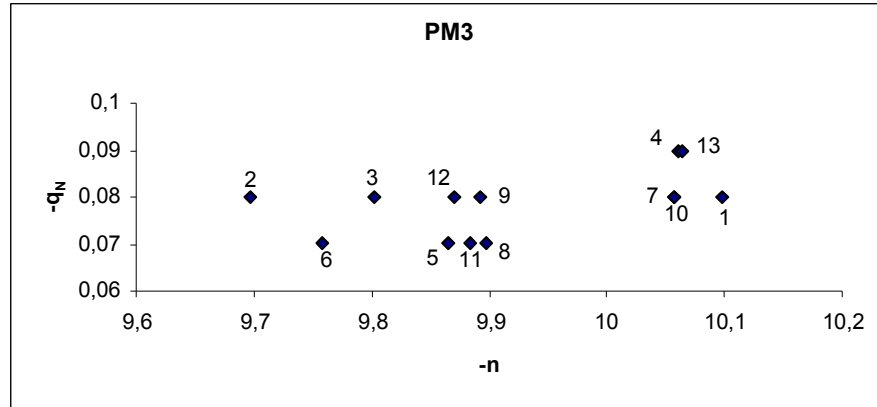
Şekil 4.13. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.14. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.

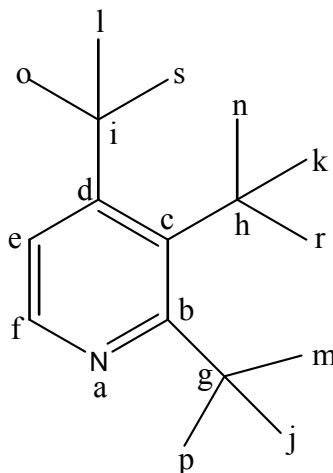


Şekil 4.15. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.16. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.

Çizelge 4.10. Pridin Türevlerinin MOPAC97 AM1 ve PM3 Metotları İle Hesaplanan Dihedral Açılı Değerleri



Molekül Adı	Harf Değeri	AM1	PM3
2-metil pridin	fabg	180,000	-180,000
	dcbg	-179,684	-180,000
	abgj	0,000	0,000
	abgm	-120,802	-120,829
	abgp	120,741	120,710
	cbgj	180,000	180,000
	cbgm	59,188	59,168
	cbgp	-59,268	-59,293

Çizelge 4.10 devam

	abch	-180,000	-180,000
	edch	180,000	180,000
	bchk	59,628	59,628
	bchr	-59,553	-59,604
3-metil pridin	bchn	-180,000	-180,000
	dchk	-120,349	-120,355
	dchr	120,468	120,414
	dchn	0,000	0,000
<hr/>			
	bcdi	179,684	-180,000
	fedl	-180,000	180,000
	cdil	-0,448	0,000
	cdis	-120,792	-120,552
4-metil pridin	cdio	120,028	120,430
	edil	180,000	180,000
	edis	59,585	59,474
	edio	-59,597	-59,543
<hr/>			
	fabg	-179,451	180,000
	dcbg	179,684	-180,000
	abgj	98,363	108,748
	abgm	-23,817	-14,083
2-etil pridin	abgp	-141,302	-129,961
	cbgj	-81,387	-71,419
	cbgm	156,436	165,748
	cbgp	39,948	49,873
<hr/>			

Çizelge 4.10 devam

	abch	- 180,000	-180,000
	edch	180,000	180,000
	bchk	180,000	-180,000
	bchr	57,715	56,969
3-etil pridin	bchn	-57,759	-56,806
	dchk	0,000	0,000
	dchr	-122,292	-123,018
	dchn	122,231	123,207
<hr/>			
	bedi	-179,684	180,000
	fedl	179,684	-180,000
	cdil	-112,939	-101,803
	cdis	126,060	136,390
4-etil pridin	cdio	8,905	20,533
	edil	67,598	78,126
	edis	-53,402	-43,682
	edio	-170,564	-159,537
<hr/>			
	fabg	180,000	-180,000
	dcbg	-180,000	180,000
	abgj	-169,863	0,000
	abgm	-120,802	-120,829
2-izopropil pridin	abgp	120,741	120,710
	cbgj	180,000	180,000
	cbgm	59,188	59,168
	cbgp	-59,268	-59,293
<hr/>			

Çizelge 4.10 devam

	abch	-180,000	-180,000
	edch	180,000	179,553
	bchk	0,000	-0,547
	bchr	-118,585	-118,898
3-izopropil	bchn	118,349	117,700
pridin	dchk	180,000	179,553
	dchr	61,443	61,251
	dchn	-61,623	-62,148
<hr/>			
	bedi	179,684	-180,000
	fedl	-179,292	180,000
	cdil	155,348	180,000
	cdis	36,663	61,560
4-izopropil	cdio	-86,869	-61,763
pridin	edil	-25,494	0,000
	edis	-144,172	-118,43
	edio	92,289	118,241
<hr/>			
	fabg	180,000	180,000
	dcbg	-180,000	180,000
	abgj	120,321	120,328
	abgm	0,000	0,000
2-terbütül	abgp	-120,405	-120,255
pridin	cbgj	-59,655	-59,695
	cbgm	180,000	-180,000
	cbgp	59,618	59,723
<hr/>			

Çizelge 4.10 devam

	abch	-180,000	-180,000
	edch	180,000	180,000
	bchk	180,000	-180,000
	bchr	59,807	59,931
3-terbütil	bchn	-59,789	-59,812
pridin	dchk	0,000	0,000
	dchr	-120,150	-120,043
	dchn	120,255	120,217
<hr/>			
	bedi	180,000	180,000
	fedl	180,000	180,000
	cdil	0,000	0,000
	cdis	-120,245	-120,168
4-terbütil	cdio	120,269	120,164
pridin	edil	-180,000	-180,000
	edis	59,759	59,83
	edio	-59,726	-59,83
<hr/>			

Mopac 2002 Programı ile elde edilen sonuçlar.

Bu çalışmada kullanılan H₂O ve H₃O⁺ a ait sıvı faz AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen ΔH_f ve ΔS değerleri ile Eşitlik 4.5'le hesaplanan ΔG_f değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. H₂O ve H₃O⁺'a ait MOPAC2002 sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen termodinamik veriler.

Molekül	$\Delta H_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\Delta G_f(\text{kcal.mol}^{-1})$
AM1			
H ₂ O	-64,39	45,09	-77,83
H ₃ O ⁺	50,65	46,15	36,90
PM3			
H ₂ O	-58,03	45,00	-71,44
H ₃ O ⁺	67,39	46,01	53,68
PM5			
H ₂ O	-59,47	44,99	-72,88
H ₃ O ⁺	46,32	45,86	32,66

► $\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$

Çalışmada incelenen pridin türevlerinin sıvı fazda AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen ΔH_f ve ΔS değerleri ile Eşitlik 4.5'le hesaplanan ΔG_f değerleri ise çizelge 4.12'de verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede sıvı fazda azot atomu elektron yükü ve dipol moment değerleri de bulunmaktadır.

Sıvı fazda AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen bu termodinamik veriler kullanılarak hesaplanan $\delta\Delta g_f(\text{BH}^+)$ ve pK_a değerleri ise Çizelge 4.13'te verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede moleküllerin deneysel pK_a^1 değerlerine de yer verilmiştir.

¹Albert, Katritzky, 1963

Çizelge 4.12. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile elde edilen değerler.

Molekül	$\Delta H_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\Delta G_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	q_N	$\mu(\text{D})$
AM1					
1	27,73	67,36	7,66	-0,21	2,71
2	21,35	79,60	-2,37	-0,21	2,56
3	19,72	79,41	-3,94	-0,20	2,85
4	19,71	78,24	-3,60	-0,21	3,10
5	15,88	79,27	-7,74	-0,20	2,47
6	14,24	79,24	-9,37	-0,20	2,89
7	14,24	79,17	-9,36	-0,21	3,18
8	11,49	92,48	-16,07	-0,20	2,37
9	9,93	90,80	-17,13	-0,21	2,93
10	9,97	92,05	-17,46	-0,21	3,11
11	10,45	95,90	-18,13	-0,20	2,43
12	8,63	96,05	-20,00	-0,21	2,91
13	8,65	95,42	-19,78	-0,21	3,20
1'	126,91	67,90	106,68	-0,06	3,26
2'	119,94	74,16	97,84	-0,07	2,67
3'	119,31	78,24	96,00	-0,05	4,43
4'	118,45	74,22	96,33	-0,07	4,80
5'	114,38	79,71	90,63	-0,07	2,45
6'	113,91	79,64	90,18	-0,05	6,46
7'	112,98	79,90	89,17	-0,07	6,78
8'	110,44	87,55	84,35	-0,06	3,79
9'	109,61	90,60	82,61	-0,05	7,66
10'	109,04	91,67	81,72	-0,06	8,31
11'	109,22	96,40	80,49	-0,06	5,03
12'	108,47	95,94	79,88	-0,05	8,26

Çizelge 4.12. devam

13'	107,66	96,25	78,98	-0,06	9,35
PM3					
1	26,78	69,31	6,12	-0,16	2,67
2	17,58	78,56	-5,83	-0,16	2,51
3	17,24	74,33	-4,91	-0,15	2,81
4	19,71	78,24	-3,60	-0,21	3,10
5	11,07	81,08	-13,10	-0,34	2,97
6	13,53	79,90	-10,28	-0,15	2,86
7	13,33	79,93	-10,49	-0,17	3,16
8	9,37	93,12	-18,38	-0,13	2,38
9	7,78	91,61	-19,52	-0,16	2,85
10	7,74	91,08	-19,40	-0,16	3,00
11	5,36	98,77	-24,07	-0,13	2,42
12	4,34	92,40	-23,20	-0,16	2,83
13	4,25	92,57	-23,34	-0,17	3,10
1'	128,61	68,38	108,23	0,64	3,65
2'	119,27	74,76	96,99	0,61	3,03
3'	119,00	75,88	96,39	0,65	4,76
4'	118,65	74,74	96,38	0,62	5,28
5'	116,24	80,08	92,37	0,61	2,72
6'	115,37	79,99	91,53	0,65	6,78
7'	114,95	80,33	91,01	0,62	7,27
8'	111,33	93,89	83,35	0,61	3,99
9'	109,89	93,96	81,89	0,65	8,02
10'	109,66	91,91	82,27	0,63	8,86
11'	107,71	91,96	80,30	0,61	5,28
12'	105,36	90,85	78,29	0,65	8,60

Çizelge 4.12. devam

13'	106,19	91,60	78,90	0,63	9,92
PM5					
1	22,99	68,11	2,69	-0,34	3,32
2	14,82	78,39	-8,54	-0,36	3,11
3	14,66	74,59	-7,57	-0,32	3,49
4	14,04	74,56	-8,18	-0,35	3,89
5	11,03	80,72	-13,03	-0,34	2,97
6	10,13	80,11	-13,75	-0,32	3,55
7	9,55	80,09	-14,32	-0,35	3,97
8	5,83	87,26	-20,18	-0,33	2,85
9	4,03	90,92	-23,06	-0,33	3,58
10	3,74	88,31	-22,58	-0,35	3,84
11	0,57	97,18	-28,39	-0,33	2,95
12	-0,69	97,47	-29,74	-0,33	3,57
13	-0,98	97,14	-29,92	-0,34	3,96
1'	121,93	68,69	101,46	0,07	3,38
2'	113,64	80,54	89,64	0,03	2,77
3'	113,81	75,04	91,45	0,09	4,44
4'	112,70	79,56	88,99	0,05	4,80
5'	110,00	80,42	86,03	0,03	2,40
6'	109,33	88,08	83,08	0,09	6,45
7'	108,20	80,04	84,34	0,05	6,80
8'	104,40	91,04	77,26	0,04	3,69
9'	103,35	93,94	75,35	0,08	7,63
10'	102,60	89,84	75,82	0,06	8,34
11'	99,66	100,09	69,83	0,04	4,92
12'	98,57	92,35	71,05	0,08	8,22

Çizelge 4.12. devam

13'	97,76	91,73	70,42	0,06	9,37
▶ $\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$					

Çizelge 4.13. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metodu ile hesaplanan $\delta\Delta g_f(\text{BH}^+)$ ve pK_a değerleri.

Baz (B)	Konjuge Asit (BH ⁺)	$\delta\Delta g_f(\text{BH}^+)$ (kcal.mol ⁻¹)	pK_a (hes.)	pK_a (den.)
AM1				
1	1'	15,71	11,52	5,17
2	2'	14,52	10,65	5,97
3	3'	14,79	10,85	5,68
4	4'	14,80	10,85	6,02
5	5'	16,36	12,00	5,97
6	6'	15,18	11,13	5,70
7	7'	16,20	11,88	6,02
8	8'	14,31	10,49	5,83
9	9'	14,99	10,99	5,72
10	10'	15,55	11,40	6,02
11	11'	16,11	11,81	5,76
12	12'	14,85	10,89	5,82
13	13'	15,97	11,71	5,99
PM3				
1	1'	23,01	16,87	5,17
2	2'	22,30	16,35	5,97

Çizelge 4.13. devam

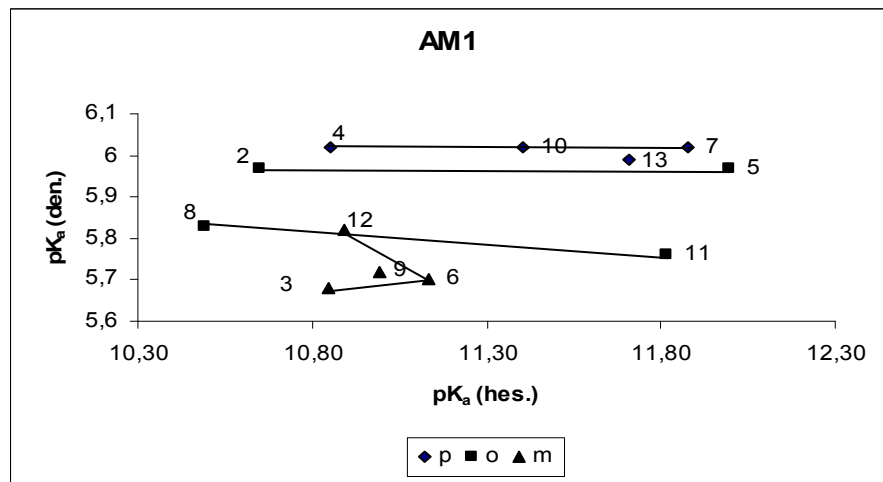
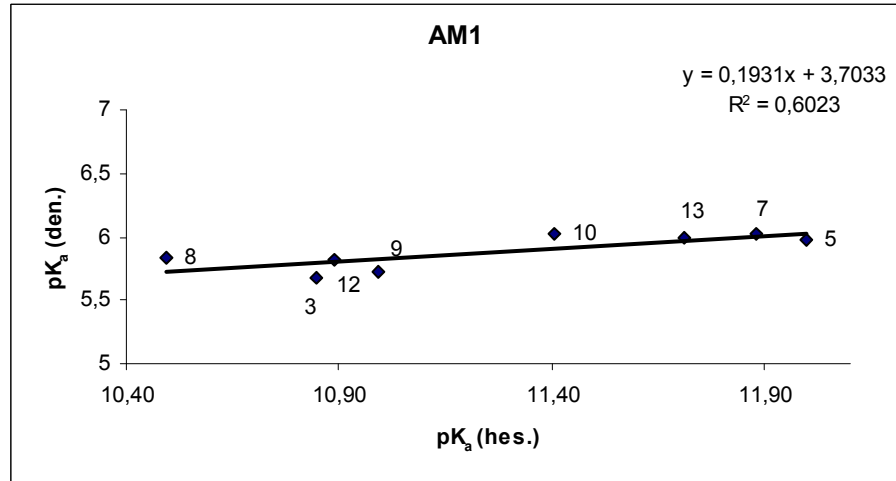
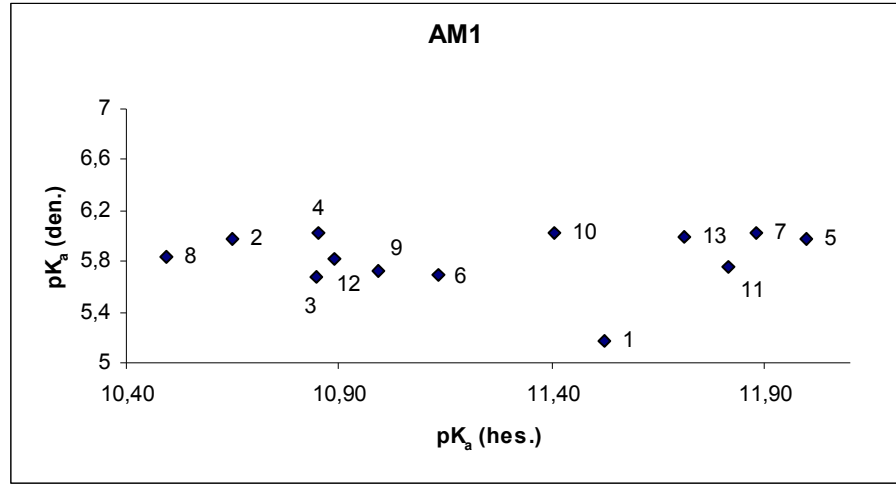
3	3'	23,82	17,47	5,68
4	4'	25,14	18,44	6,02
5	5'	19,65	14,41	5,97
6	6'	23,31	17,09	5,70
7	7'	23,62	17,32	6,02
8	8'	23,39	17,15	5,83
9	9'	23,71	17,39	5,72
10	10'	23,45	17,20	6,02
11	11'	20,75	15,22	5,76
12	12'	23,63	17,33	5,82
13	13'	22,88	16,78	5,99

PM5

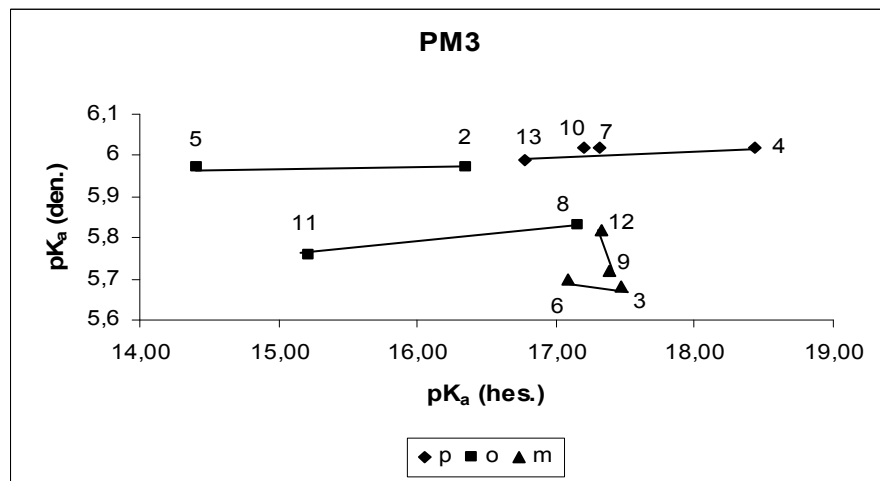
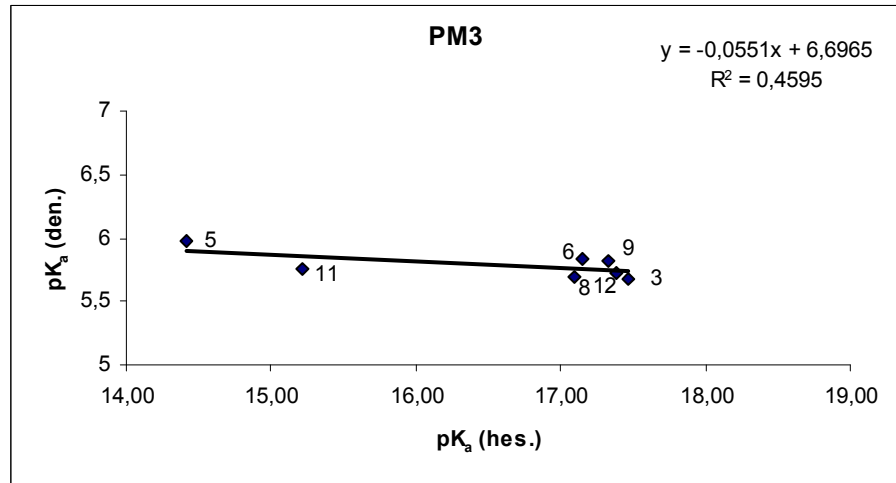
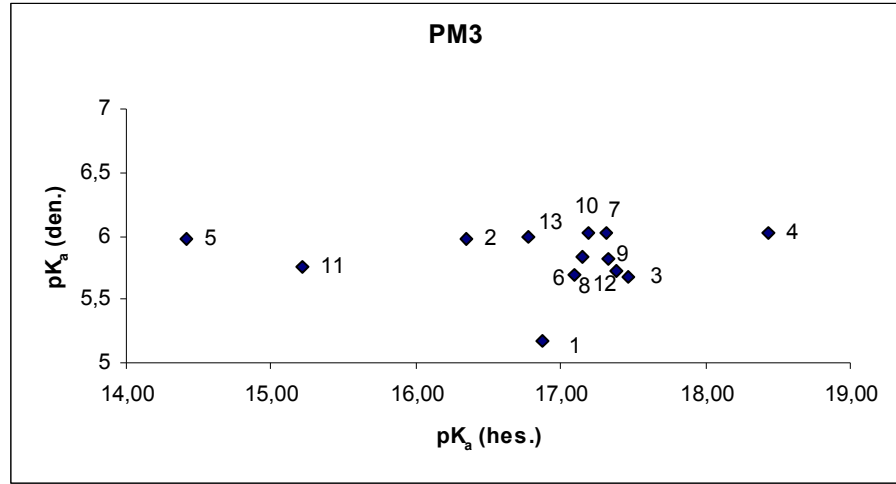
1	1'	6,77	4,96	5,17
2	2'	7,36	5,40	5,97
3	3'	6,52	4,78	5,68
4	4'	8,37	6,14	6,02
5	5'	6,48	4,75	5,97
6	6'	8,71	6,39	5,70
7	7'	6,88	5,05	6,02
8	8'	8,10	5,94	5,83
9	9'	7,13	5,23	5,72
10	10'	7,14	5,24	6,02
11	11'	7,32	5,37	5,76
12	12'	4,75	3,48	5,82
13	13'	5,20	3,81	5,99

► pK_a (süstitüe olmayan molekül) - pK_a (süstitüe molekül) = $\rho \cdot \sigma$ (süstitüe molekül)

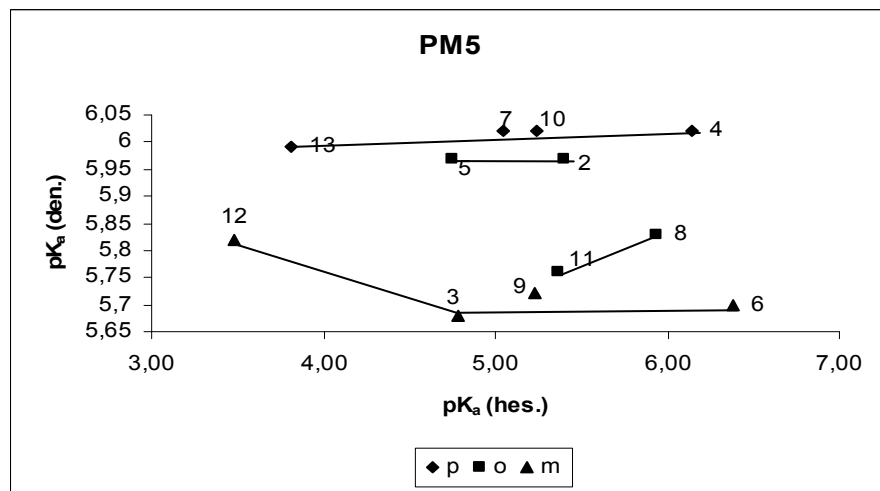
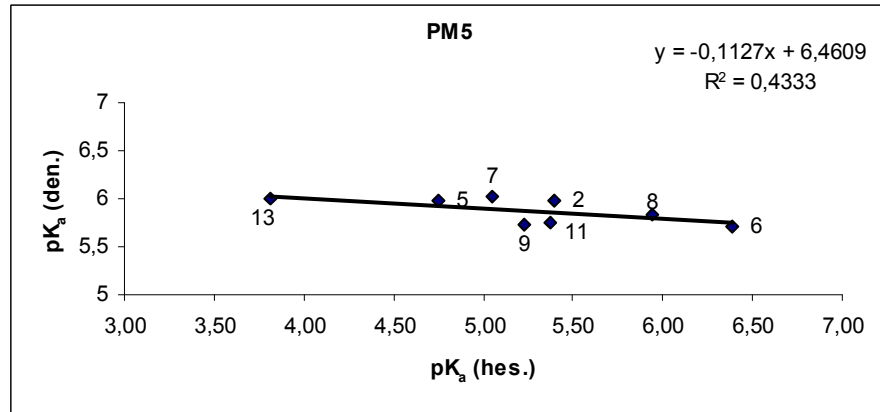
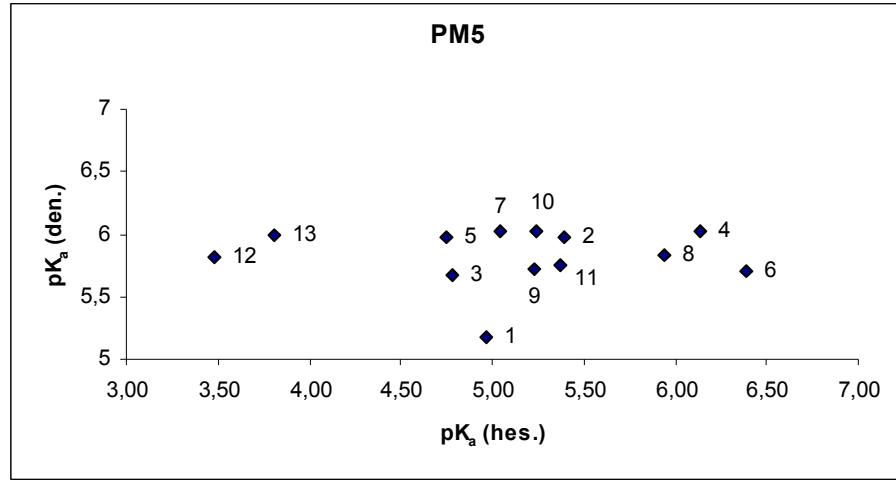
Hesaplanan pK_a değerleri ile deneysel pK_a değerleri grafiğe geçirilerek, deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyuma bakılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan üç yarı deneysel yöntemden deneysel verilere en iyi uyumu $R^2 = 0,6023$ ile AM1 yöntemi göstermiştir (şekil 4.17). Ancak bu grafikte **1**, **2**, **4**, **6** ve **11** no.'lu moleküller sapma göstermiştir. Sübstitüentlerin *orto*, *meta* ve *para* pozisyonunda piridinin bazlığına etkilerini görmek için 3. Grafik ilave edilmiştir.



Şekil 4.17. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.18. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.19. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen verilerle deneysel veriler arasındaki uyum Şekil 4.18 ve 4.19'da görülmektedir.

Bölüm 2.9'da açıklanmış olan Hammett eşitliğinin gerçek kullanım alanı sübstitüentler için σ ve reaksiyonlar için ρ değerlerinin hesaplanmasıdır. Bu eşitlik *meta* ve *para* konumunda sübstitüent içeren benzoik asidin iyonlaşması için $\rho=1$ alınarak oluşturulmuştur.

Bu çalışmada Hammett'in benzoik asitle yaptığı çalışmadan farklı olarak proton kaybı değil, piridin türevlerinin protonlanması incelenmiştir. Bu nedenle literatürde verilen deneysel pK_a değerleri kullanılarak, deneysel σ değerlerinin hesaplanmasında Hammett eşitliğinden (Eşitlik 4.6) elde edilen değerlerin ters işaretlisinin alınması gerekmektedir.

$$pK_a \text{ (sübstitüe olmayan molekül)} - pK_a \text{ (sübstitüe molekül)} = \rho \cdot \sigma \text{ (sübstitüe molekül)} \quad 4.6$$

σ : sübstitüent sabiti

ρ : reaksiyon sabiti (Bu çalışmada $\rho = -5,77^2$ alınmıştır.)

Yukarıda belirtilen eşitlikler yardımıyla deneysel pK_a 'lar kullanılarak deneysel σ değerleri, yarı deneysel yöntemler kullanılarak hesaplanan pK_a 'lar kullanılarak da hesaplanan σ değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Şekil 4.20'de AM1, Şekil 4.21'de PM3 ve Şekil 4.22'de PM5 yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan σ değerleri ile deneysel σ değerleri grafiğe geçirilerek aralarındaki uyum incelendiğinde **2, 4, 8** ve **10** no.'lu moleküllerin AM1'da **4, 7, 10, 11** ve **13** no.'lu moleküllerin PM3'de **2, 4, 7, 10** ve **12** no.'lu moleküllerin ise PM5'te sapma gösterdiği gözlenmiştir.

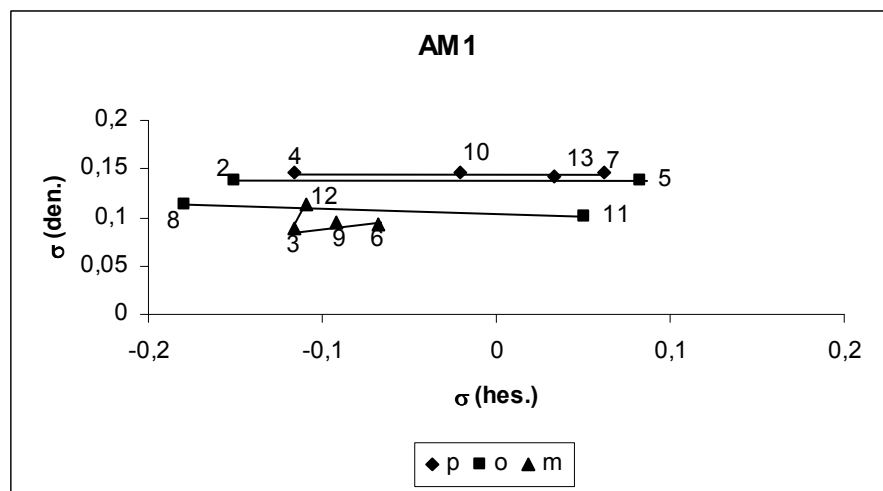
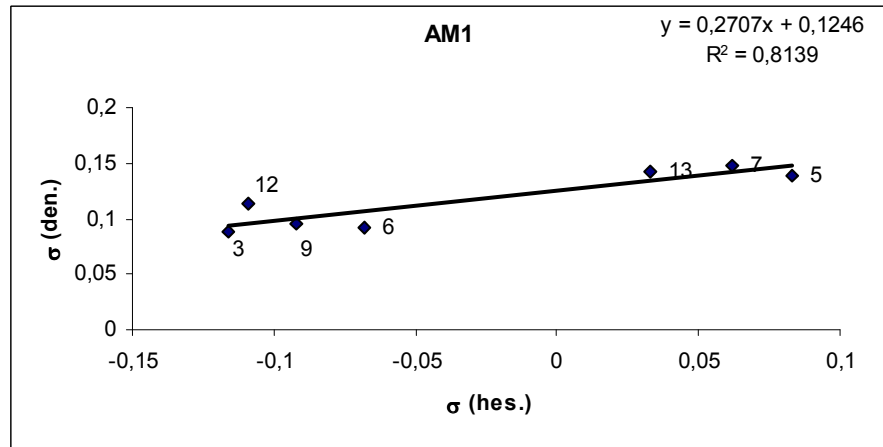
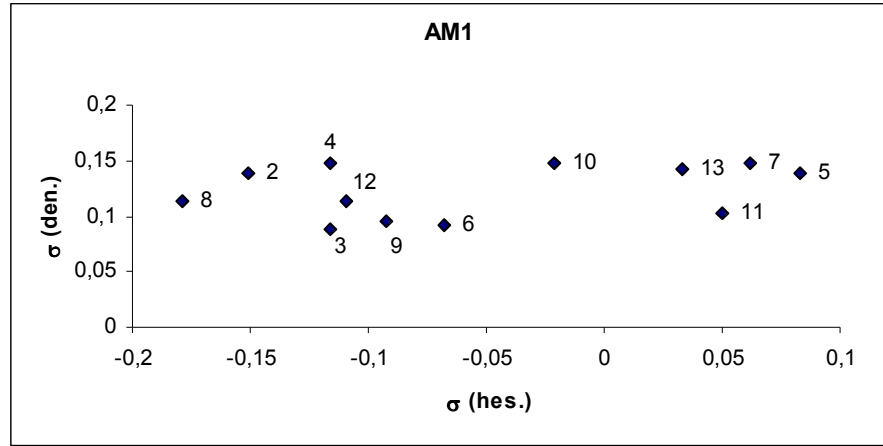
² Ref: Öğretir, 1979

Grafikler incelendiğinde pK_a grafiklerinde olduğu gibi deneysel verilerle en iyi uyumun AM1 yarı deneysel yöntemi ile elde edildiği görülmektedir.

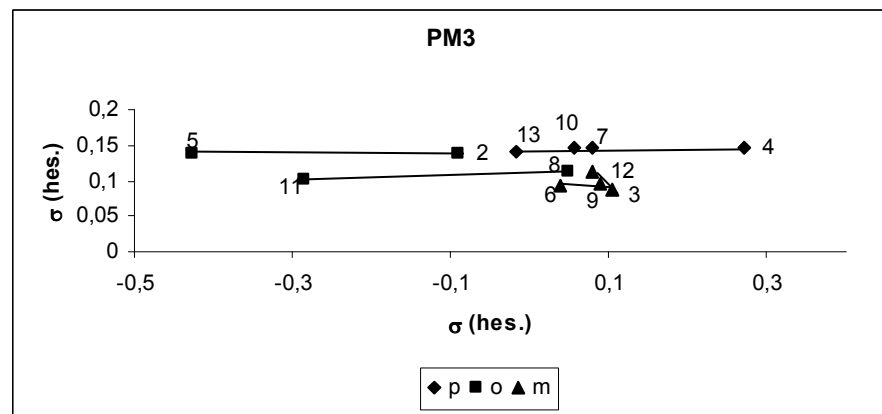
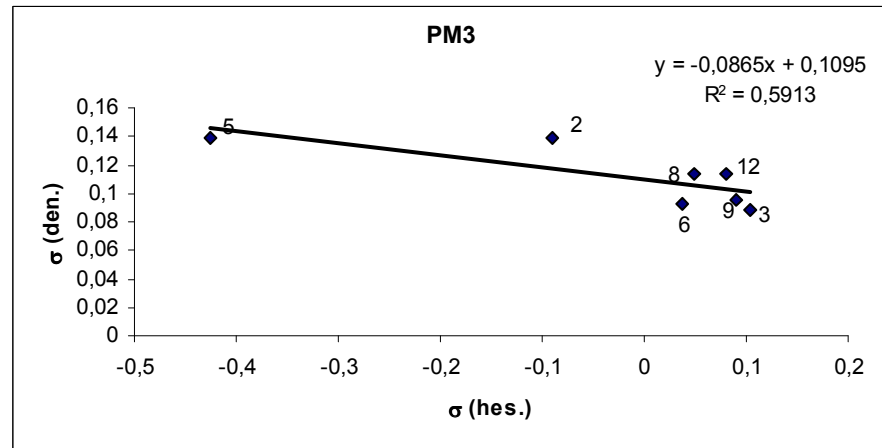
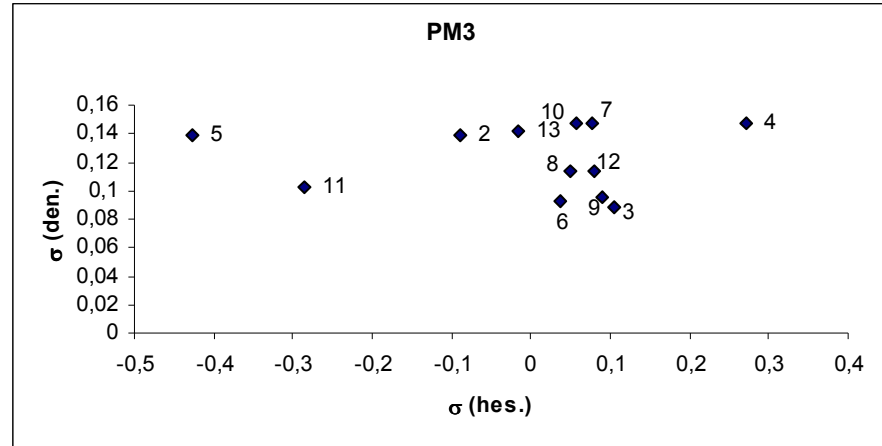
Çizelge 4.14. MOPAC2002’de AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan σ değerleri.

Baz (B)	Konjuge asit (BH ⁺)	σ (hes.)			σ (den.)	Süstitüent
		AM1	PM3	PM5		
1	1'	-----	-----	-----	-----	-----
2	2'	-0,151	-0,090	0,076	0,139	2-metil
3	3'	-0,116	0,104	-0,031	0,088	3-metil
4	4'	-0,116	0,272	0,205	0,147	4-metil
5	5'	0,083	-0,426	-0,036	0,139	2-etil
6	6'	-0,068	0,038	0,248	0,092	3-etil
7	7'	0,062	0,078	0,016	0,147	4-etil
8	8'	-0,179	0,049	0,170	0,114	2-izopropil
9	9'	-0,092	0,090	0,047	0,095	3-izopropil
10	10'	-0,021	0,057	0,049	0,147	4-izopropil
11	11'	0,050	-0,286	0,071	0,102	2-ter-bütil
12	12'	-0,109	0,080	-0,256	0,113	3-ter-bütil
13	13'	0,033	-0,016	-0,199	0,142	4-ter-bütil

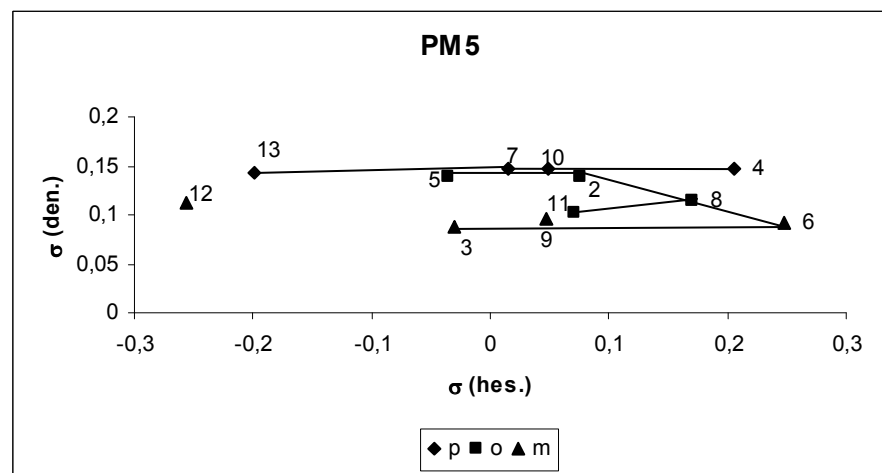
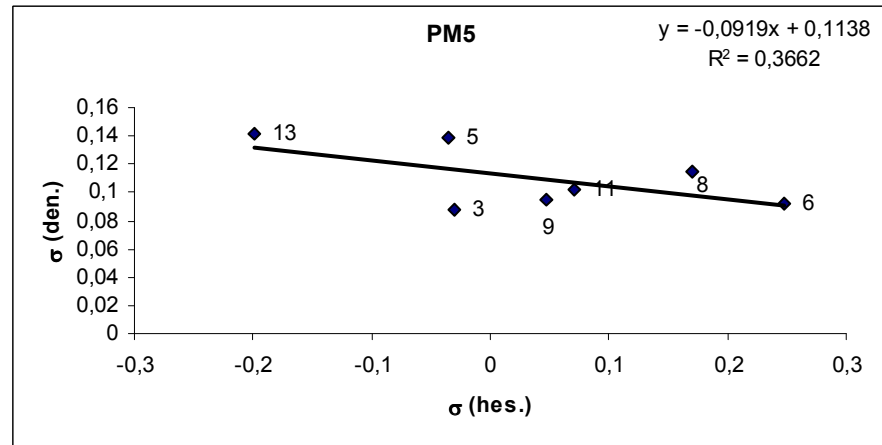
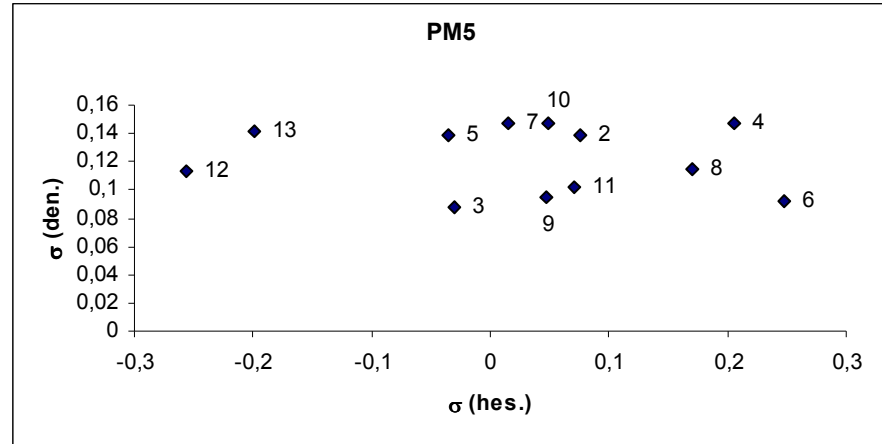
► pK_a (süstitüe olmayan molekül) – pK_a (süstitüe molekül) = $\rho \cdot \sigma$ (süstitüe molekül)



Şekil 4.20. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.21. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.22. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile incelenen piridin türevlerinin sıvı faz nükleofilik değerleri Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

$$n = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad 4.7$$

Hesaplanan bu değerlerin pK_a (den.) ve pK_a (hes.) değerleri ile uyumu grafiğe geçirilerek incelenmiştir. Şekil 4.23 AM1, Şekil 4.24 PM3 ve Şekil 4.25 PM5 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan sıvı faz nükleofilik değerlerinin deneysel pK_a değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde **1, 2** ve **5** no.'lu moleküllerin AM1, **1, 2, 5** ve **9** no.'lu moleküllerin PM3, **1, 2, 5** ve **9** no.'lu moleküllerin ise PM5 yarı deneysel yöntemlerinden sapma gösterdikleri görülmektedir.

Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de ise sırasıyla AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile sıvı fazda hesaplanan nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle hesaplanan pK_a değerlerine karşı çizilen grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.26'da **4, 5, 6** ve **11** no.'lu moleküllerin AM1, Şekil 4.27'de **1, 3, 6, 11** ve **13** no.'lu moleküllerin PM3 ve Şekil 4.28'de **1, 4, 7** ve **12** no.'lu moleküllerin PM5 yarı deneysel yöntemlerinin parametrelerine uymayarak sapma gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de ise sırasıyla AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile sıvı fazda hesaplanan nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle elde edilen sıvı faz azot atomu elektron yüküne karşı çizilen grafikleri yer almaktadır. Şekil 4.29'da **2, 8** ve **11** no.'lu moleküller, Şekil 4.30'da **3, 5, 6, 8** ve **11** no.'lu moleküllerin ve 4.31'de ise **1, 2, 5,** ve **8** no.'lu moleküllerin sapma gösterdikleri görülmektedir.

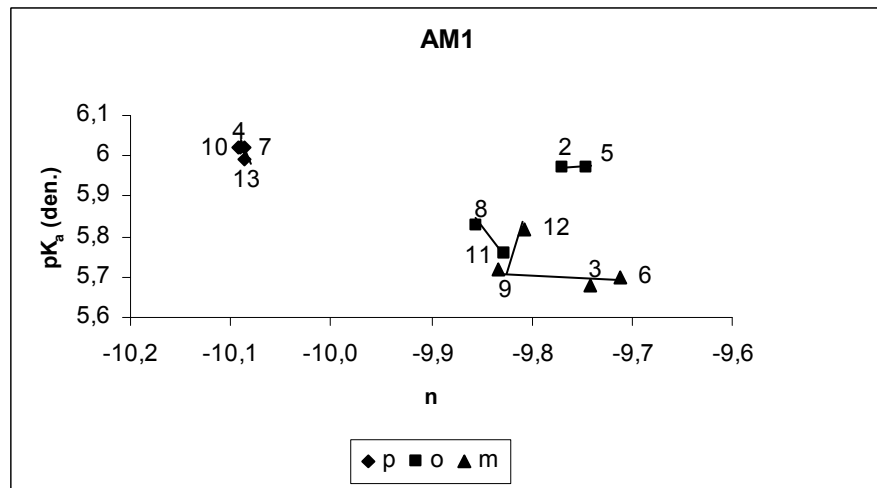
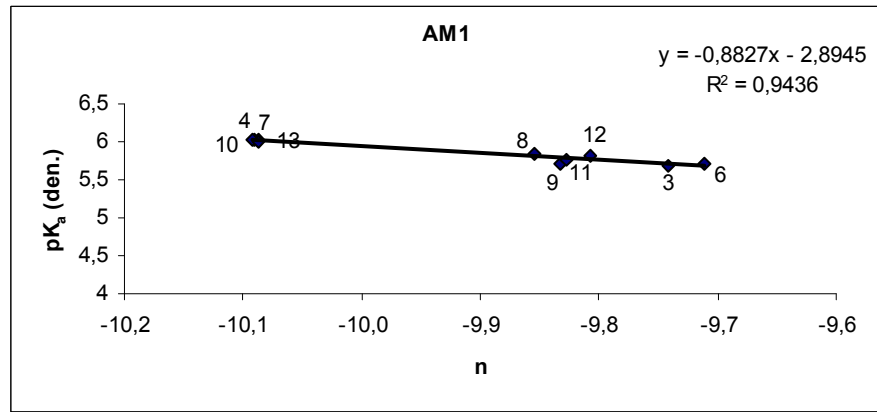
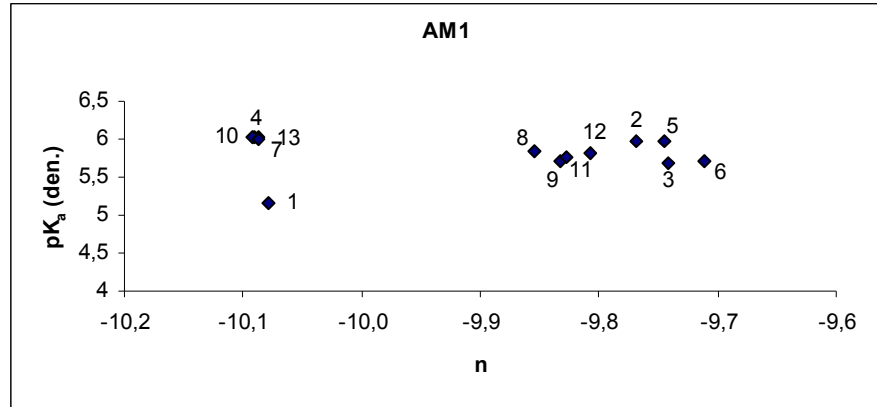
Çizelge 4.15. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofiliklik değerleri.

Molekül	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	nükleofiliklik(n)
AM1			
1	-10,00384	0,07418	-10,07802
2	-9,74196	0,02699	-9,76895
3	-9,72733	0,01353	-9,74086
4	-10,01608	0,07495	-10,09100
5	-9,69944	0,04583	-9,74527
6	-9,69519	0,01681	-9,71200
7	-10,00734	0,07915	-10,08650
8	-9,79174	0,06285	-9,85459
9	-9,80363	0,02977	-9,83340
10	-10,00322	0,08929	-10,09250
11	-9,76225	0,06588	-9,82813
12	-9,77349	0,03324	-9,80673
13	-9,99278	0,09370	-10,08650
PM3			
1	-10,15465	-0,13591	-10,01874
2	-9,89281	-0,13414	-9,75867
3	-9,88023	-0,13940	-9,74083
4	-10,01608	0,07495	-10,09103
5	-9,62310	0,00737	-9,63047
6	-9,84008	-0,13113	-9,70895
7	-10,15338	-0,18385	-9,96953
8	-9,97758	-0,10506	-9,87252
9	-9,99706	-0,15115	-9,84591

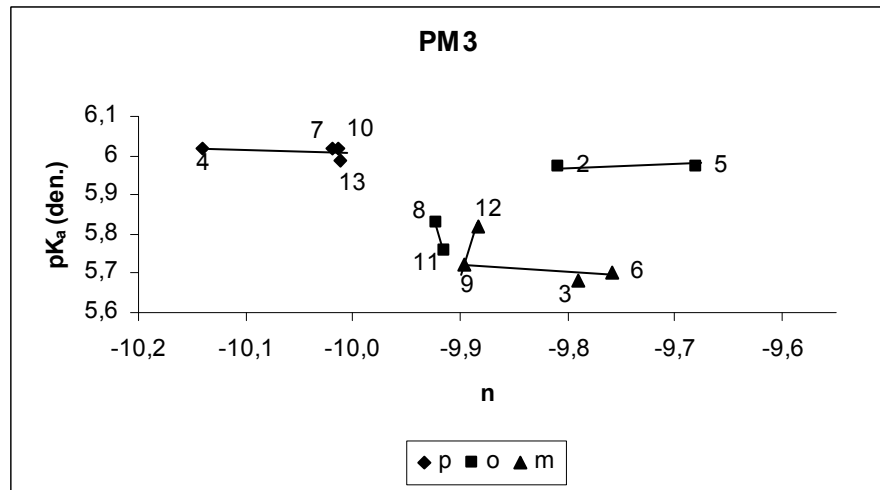
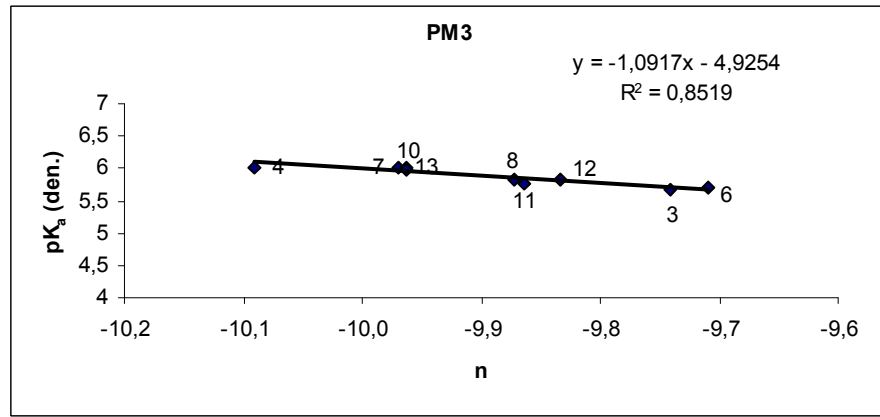
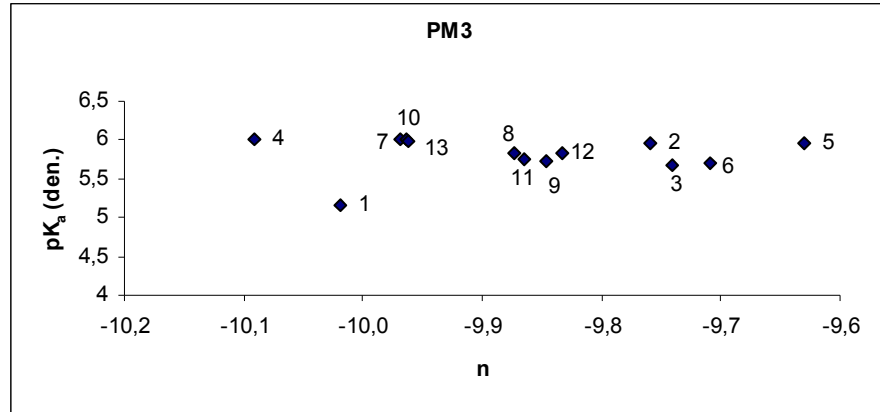
Çizelge 4.15 devam

10	-10,15816	-0,19434	-9,96382
11	-9,95664	-0,09198	-9,86466
12	-9,97155	-0,13796	-9,83359
13	-10,15207	-0,18977	-9,96230
PM5			
1	-9,97995	-0,05448	-9,92547
2	-9,67958	-0,03676	-9,64282
3	-9,64423	-0,05547	-9,58876
4	-10,00480	-0,08586	-9,91894
5	-9,62348	0,00709	-9,63057
6	-9,60300	-0,04264	-9,56036
7	-9,98893	-0,08262	-9,90631
8	-9,75089	0,01148	-9,76237
9	-9,76377	-0,04522	-9,71855
10	-9,97836	-0,08300	-9,89536
11	-9,72207	0,02594	-9,74801
12	-9,72829	-0,02951	-9,69878
13	-9,96005	-0,06962	-9,89043

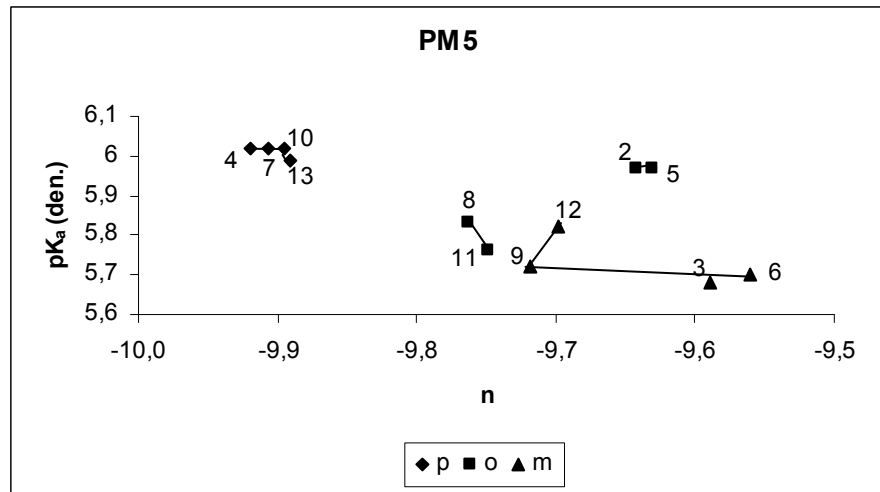
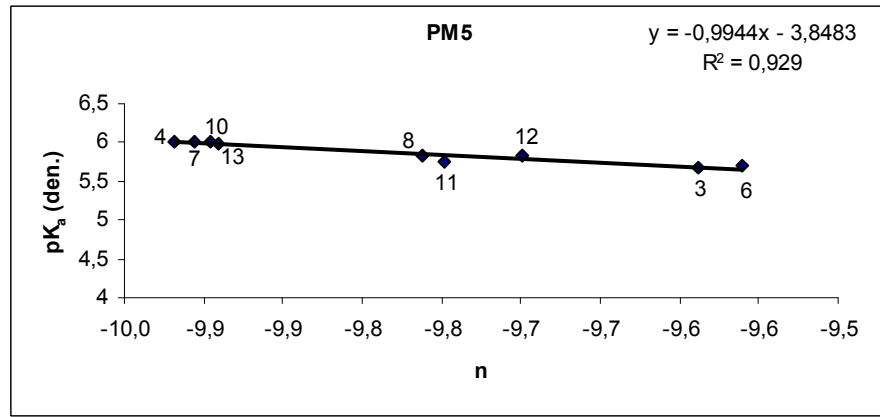
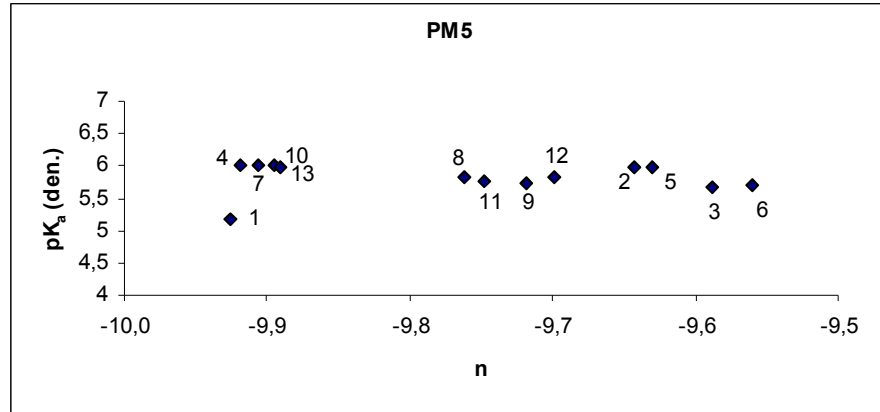
► $n = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$



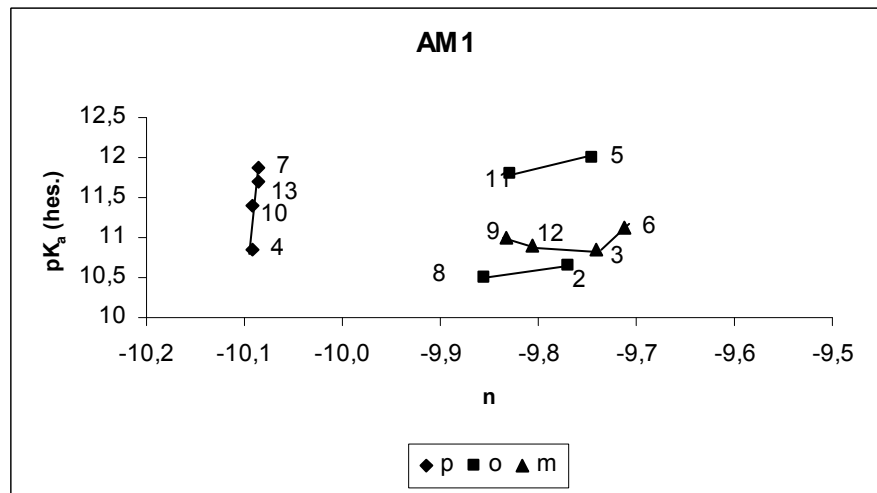
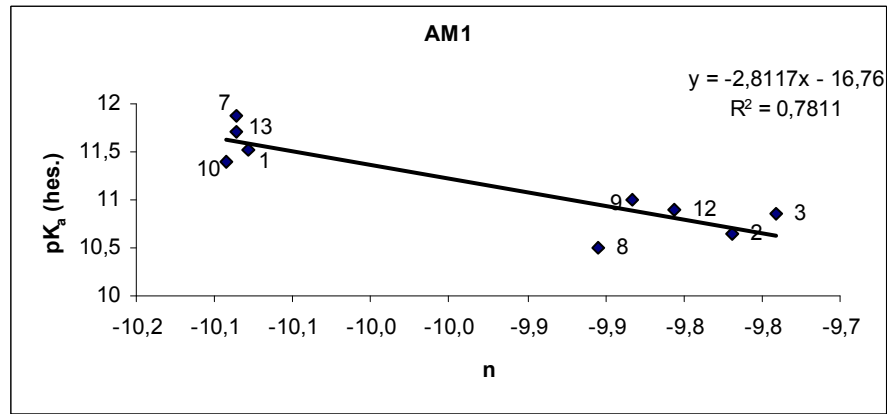
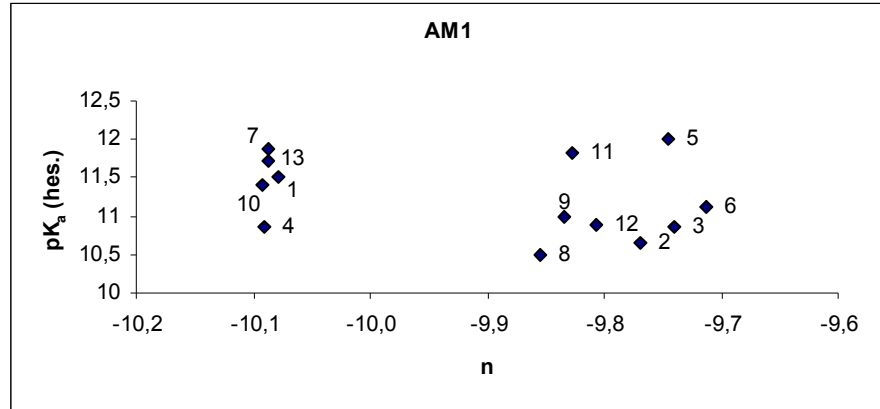
Şekil 4.23. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan nükleofillik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.



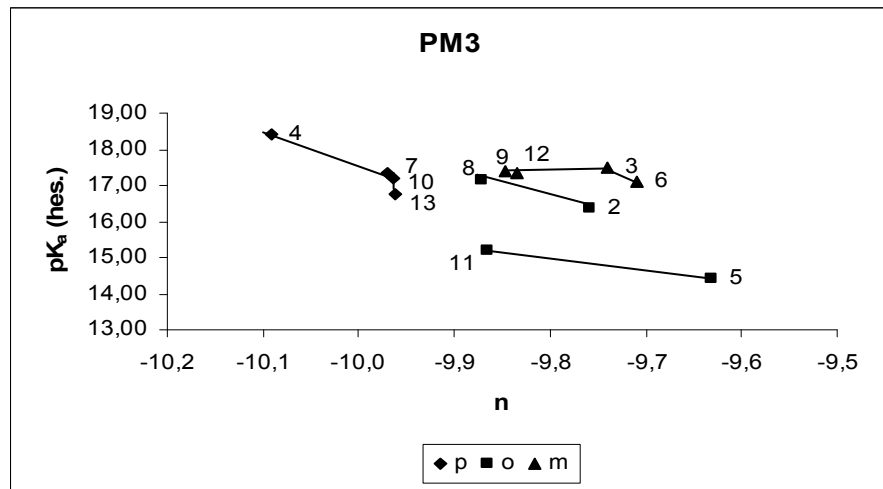
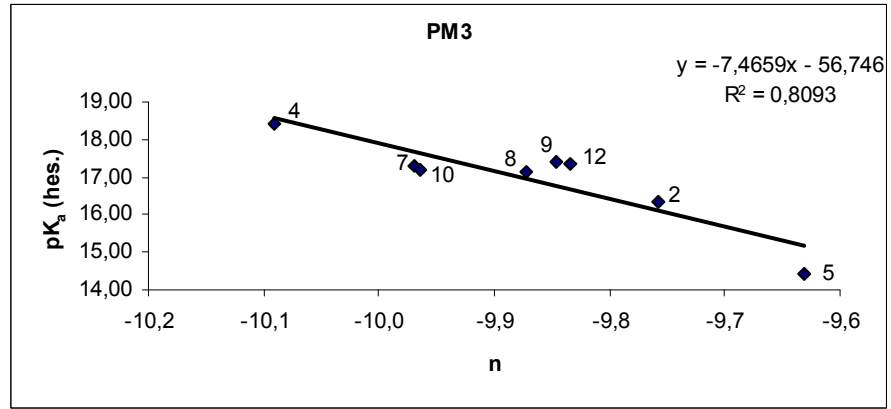
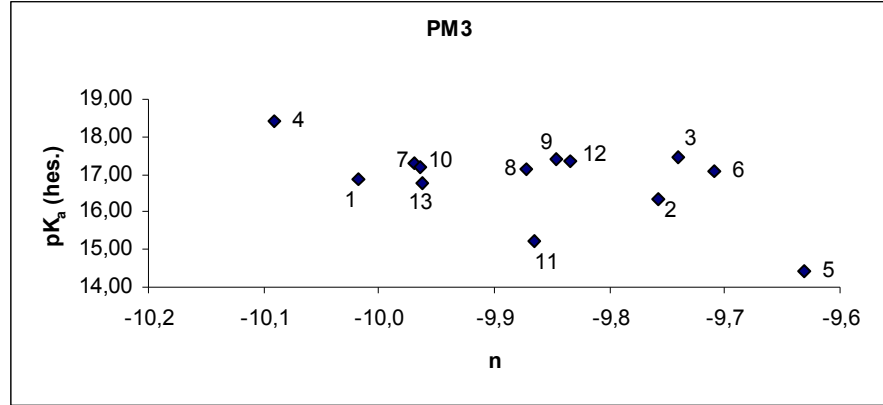
Şekil 4.24. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.



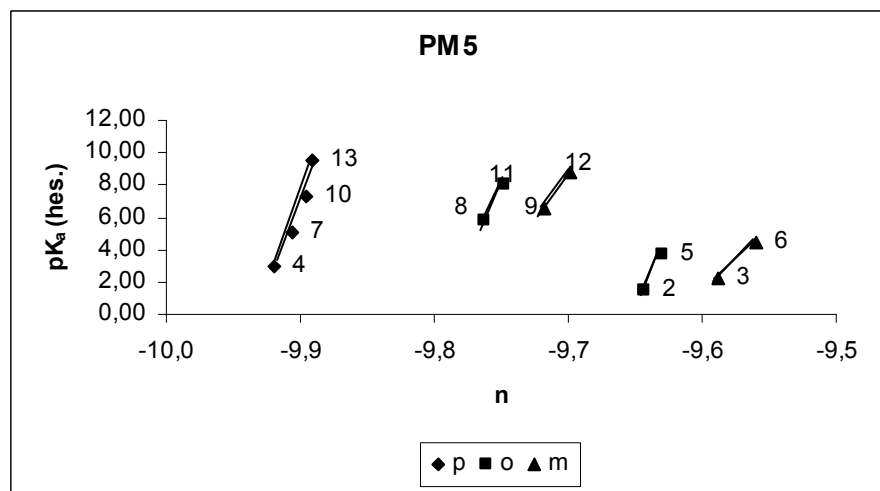
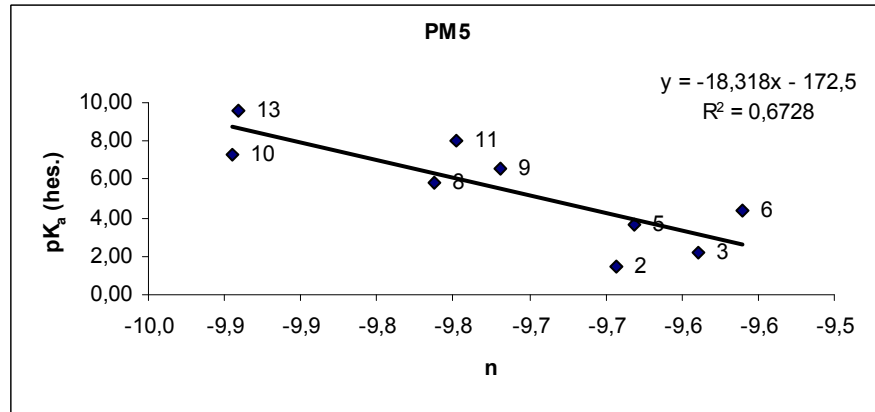
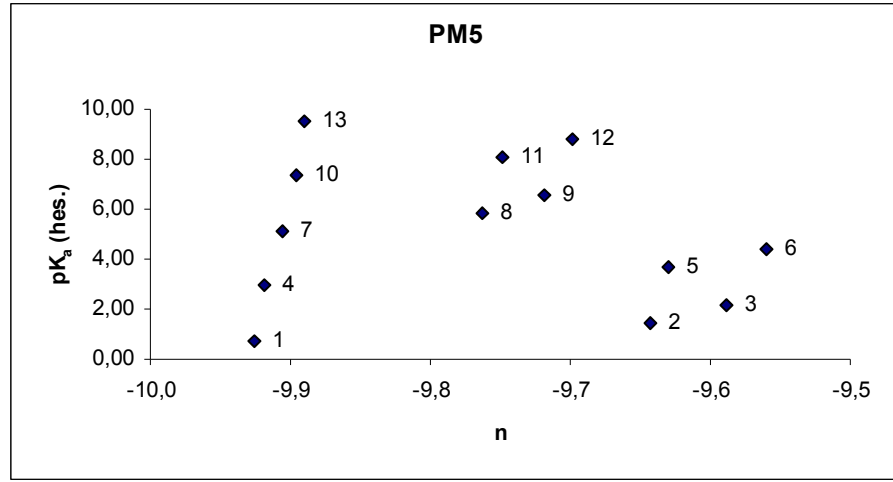
Şekil 4.25. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan nükleofillik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.



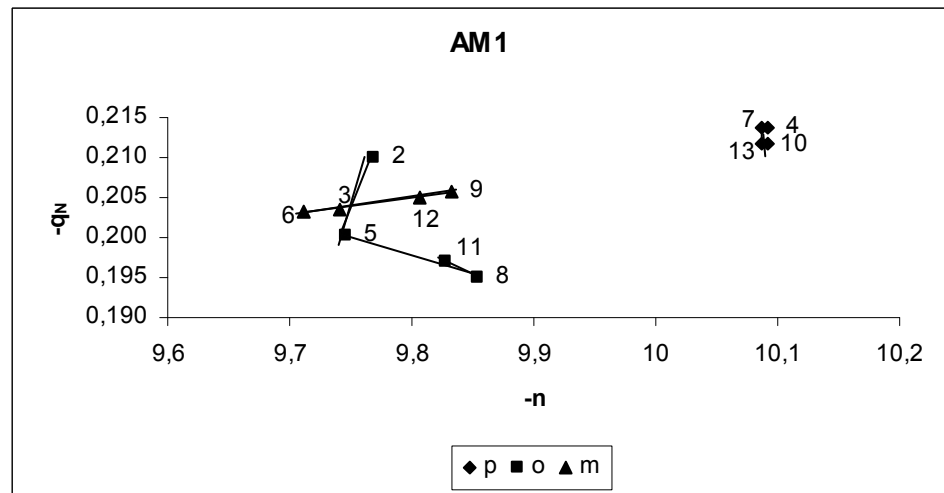
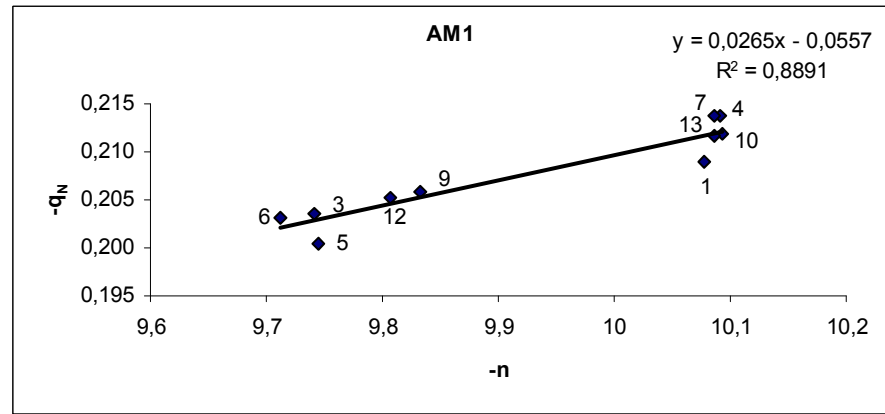
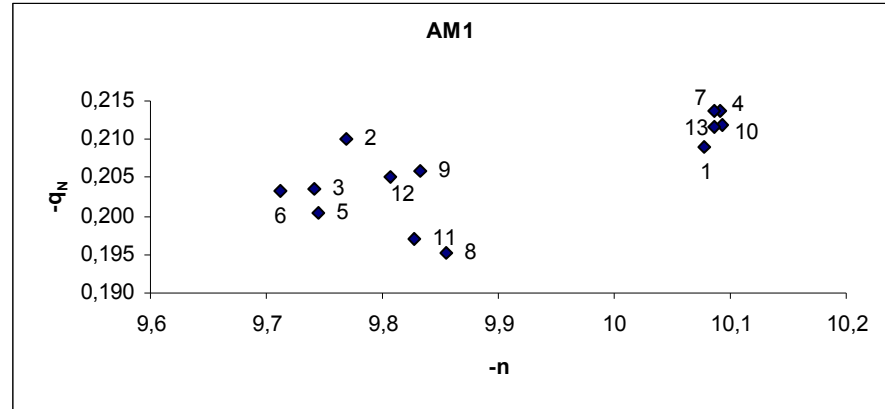
Şekil 4.26. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



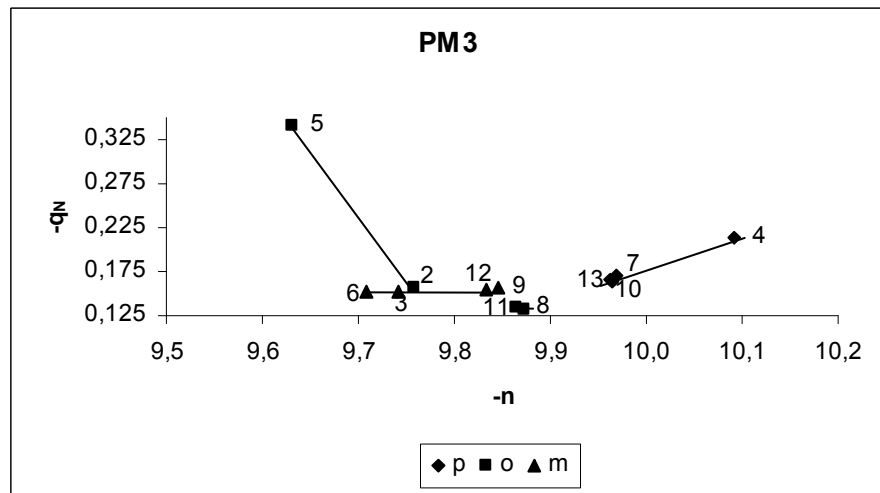
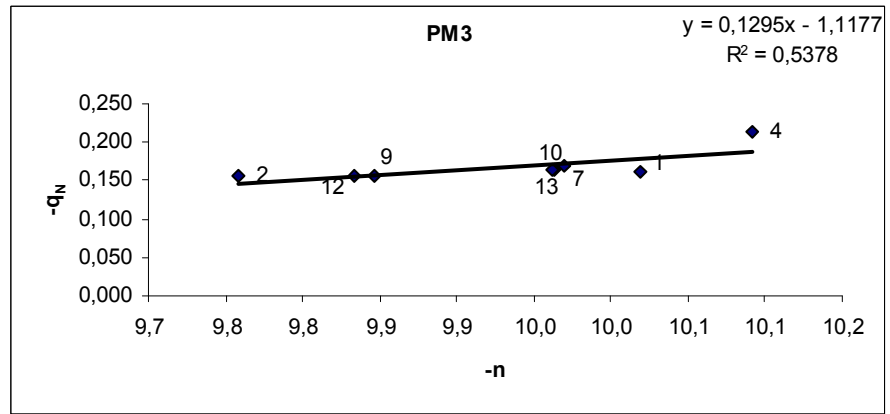
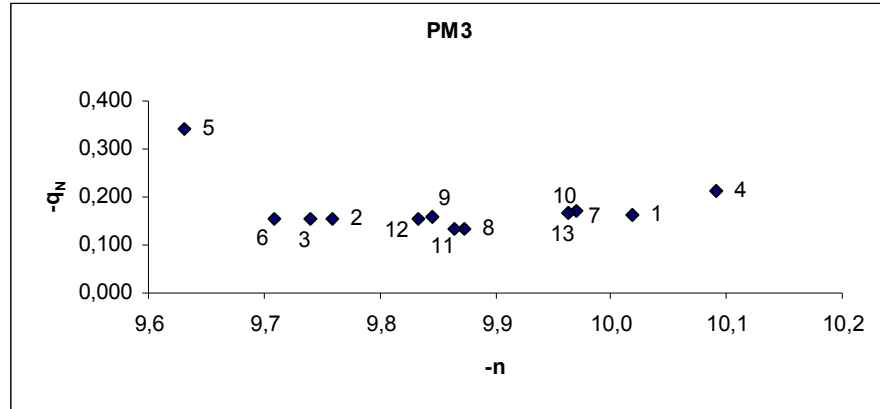
Şekil 4.27. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



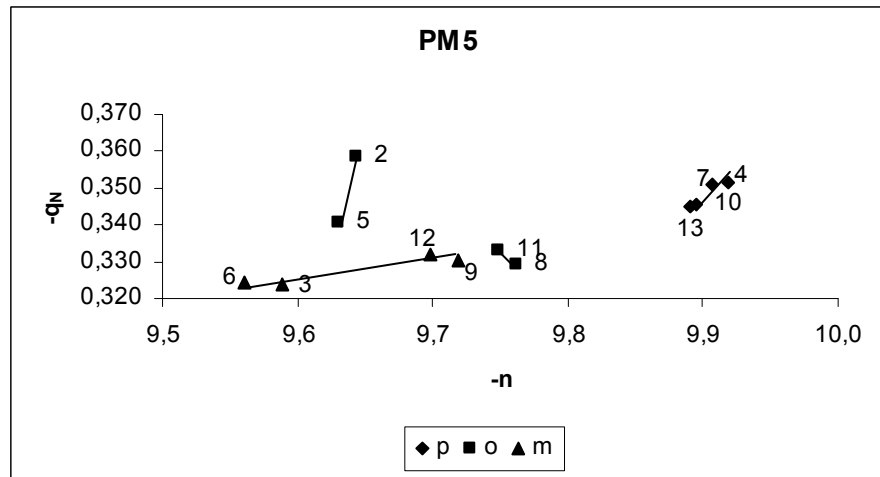
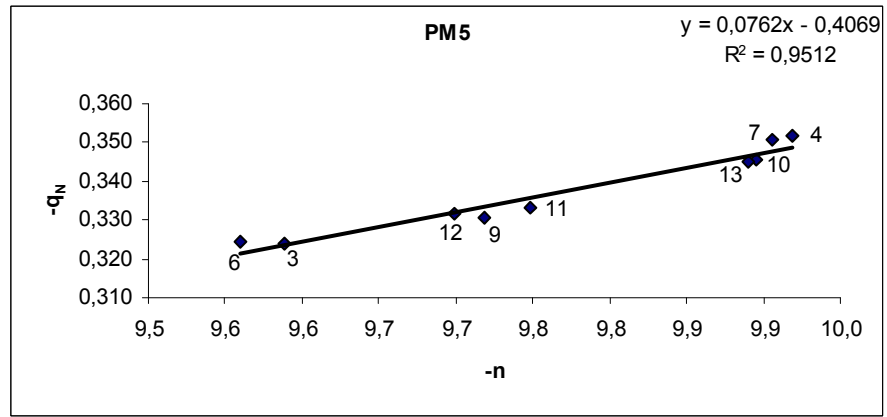
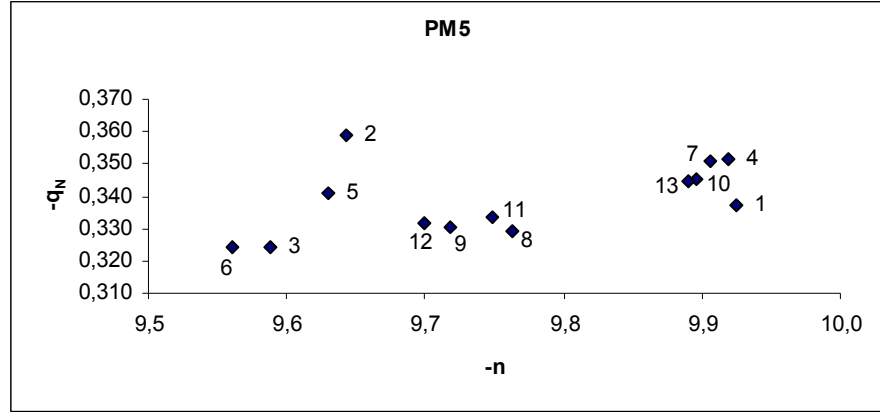
Şekil 4.28. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.29. Sıvı fazda AM1 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.30. Sıvı fazda PM3 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.31. Sıvı fazda PM5 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.

Çalışmada incelenen piridin türevlerinin gaz fazda AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen ΔH_f ve ΔS değerleri ile Eşitlik 4.5'le hesaplanan ΔG_f değerleri ise çizelge 4.16'da verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede gaz fazda elde edilen azot atomunun elektron yükü ve dipol moment değerleri de bulunmaktadır.

Çizelge 4.16. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile elde edilen değerler.

Molekül	$\Delta H_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\Delta G_f(\text{kcal.mol}^{-1})$	q_N	$\mu(\text{D})$
AM1					
1	31,97	67,38	11,89	-0,14	1,97
2	25,61	73,56	3,69	-0,14	1,78
3	24,00	79,21	0,40	-0,14	2,10
4	24,08	73,65	2,13	-0,14	2,32
5	19,83	79,12	-3,75	-0,14	1,69
6	18,54	87,97	-7,67	-0,14	2,18
7	18,63	86,15	-7,04	-0,14	2,40
8	15,26	91,60	-12,04	-0,14	1,58
9	14,21	91,62	-13,09	-0,14	2,17
10	14,31	91,27	-12,89	-0,14	2,35
11	14,19	95,73	-14,34	-0,14	1,65
12	12,84	95,21	-15,54	-0,14	2,16
13	12,98	95,31	-15,43	-0,14	2,43
1'	184,09	67,95	163,84	-0,08	2,10
2'	173,80	79,49	150,11	-0,09	1,66
3'	174,54	84,66	149,31	-0,07	2,99
4'	171,41	66,89	151,47	-0,10	3,16
5'	166,32	85,95	140,71	-0,09	1,72
6'	168,43	87,82	142,26	-0,07	4,74
7'	167,04	85,13	141,67	-0,10	4,87

Çizelge 4.16 devam

8'	161,46	92,71	133,83	-0,09	2,87
9'	163,84	86,78	137,98	-0,07	5,75
10'	162,78	92,95	135,08	-0,09	6,14
11'	159,35	95,83	130,79	-0,09	3,80
12'	161,66	96,01	133,05	-0,07	6,27
13'	160,65	96,27	131,96	-0,09	6,97

PM3

1	30,30	69,24	9,67	-0,08	1,94
2	21,07	78,64	-2,36	-0,08	1,75
3	20,77	81,81	-3,61	-0,07	2,06
4	20,70	74,25	-1,43	-0,09	2,28
5	17,71	80,35	-6,23	-0,07	1,68
6	17,10	79,81	-6,68	-0,07	2,14
7	17,02	79,77	-6,75	-0,09	2,37
8	12,36	92,81	-15,30	-0,07	1,63
9	11,31	91,31	-15,90	-0,08	2,10
10	11,33	91,53	-15,94	-0,08	2,26
11	8,24	97,72	-20,88	-0,07	1,67
12	5,49	96,51	-23,27	-0,23	2,51
13	7,83	92,27	-19,67	-0,08	2,35
1'	187,19	68,45	166,79	0,55	2,35
2'	174,65	79,27	151,02	0,53	1,89
3'	175,71	74,81	153,41	0,57	3,23
4'	175,00	74,89	152,68	0,53	3,51
5'	169,72	85,68	144,18	0,53	1,92
6'	171,41	80,35	147,46	0,57	5,00
7'	170,59	85,79	145,02	0,52	5,25

Çizelge 4.16 devam

8'	163,90	92,57	136,31	0,54	3,12
9'	165,83	88,18	139,55	0,56	6,07
10'	165,26	93,19	137,49	0,53	6,63
11'	159,54	92,61	131,94	0,53	4,12
12'	161,51	92,96	133,81	0,57	6,62
13'	161,02	93,16	133,26	0,53	7,49

PM5

1	29,20	68,02	8,93	-0,23	2,28
2	21,09	79,03	-2,46	-0,25	2,02
3	20,89	79,51	-2,81	-0,22	2,44
4	20,51	79,99	-3,33	-0,24	2,75
5	16,84	85,99	-8,79	-0,25	1,89
6	16,39	79,92	-7,43	-0,22	2,54
7	16,06	88,01	-10,17	-0,24	2,84
8	11,33	94,67	-16,88	-0,24	1,79
9	10,24	92,63	-17,36	-0,23	2,51
10	10,09	92,28	-17,41	-0,24	2,75
11	5,97	96,83	-22,89	-0,24	1,86
12	5,49	96,52	-23,28	-0,23	2,51
13	5,42	96,52	-23,35	-0,24	2,86
1'	179,85	68,67	159,39	0,03	2,10
2'	167,91	79,57	144,20	-0,01	1,66
3'	169,50	75,11	147,12	0,05	2,87
4'	168,07	80,90	143,96	0,00	3,01
5'	162,14	86,51	136,36	0,00	1,59
6'	164,27	80,60	140,25	0,05	4,56
7'	162,76	86,66	136,93	0,00	4,70
8'	155,63	94,22	127,55	0,01	2,71

Çizelge 4.16 devam

9'	157,80	95,74	129,27	0,04	5,54
10'	156,78	94,01	128,77	0,01	5,98
11'	149,93	97,92	120,75	0,01	3,59
12'	152,06	92,18	124,59	0,04	6,04
13'	151,15	97,36	122,13	0,01	6,77

► $\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$

Gaz fazı için yapılan asitlik- bazlık değerlerinin bulunması çalışmalarında B nötr bir baz olarak alındığında meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.



Eşitlik 4.8'den baz için serbest enerji değişiminin negatif değerinin bazın konjuge asidinin serbest enerji değişimine eşit olduğu, Eşitlik 4.9'da ise baza ait entalpi değişiminin negatif değerinin proton ilgisine (PA) eşit olduğu görülmektedir.

$$-\Delta G_B^0 = \Delta G_{BH^+}^0 \quad 4.8$$

$$-\Delta H_B^0 = PA(B) \quad 4.9$$

Eşitlik 4.7'de verilen reaksiyonun toplam enerji değişimi;

$$\delta\Delta H^0 = [(\Delta H_{(BH^+)} + \Delta H^0_{(H_2O)}) - (\Delta H^0_{(B)} + \Delta H^0_{(H_3O^+)})] \quad 4.10$$

$$\delta\Delta H^0 = [(\Delta H^0_{(BH^+)} + \Delta H^0_{(H_2O)}) - \Delta H^0_{(B)} - \Delta H^0_{(H_3O^+)})] \quad 4.11$$

$$\delta\Delta H^{\circ} = [(\Delta H^{\circ}_{(H_2O)} - \Delta H^{\circ}_{(H_3O^+)}) + (\Delta H^{\circ}_{(BH^+)} - \Delta H^{\circ}_{(B)})] \quad 4.12$$

şeklinde düzenlenirse, Eşitlik 4.9'dan yola çıkılarak Eşitlik 4.13 elde edilir.

$$PA = [(\Delta H^{\circ}_{(H_3O^+)} - \Delta H^{\circ}_{(H_2O)}) + (\Delta H^{\circ}_{(B)} - \Delta H^{\circ}_{(BH^+)})] \quad 4.13$$

$(\Delta H^{\circ}_{(H_3O^+)} - \Delta H^{\circ}_{(H_2O)}) = 367,2$ değerine sahip olduğundan;

$$PA = 367,2 + (\Delta H^{\circ}_{(B)} - \Delta H^{\circ}_{(BH^+)}) \quad 4.14$$

yazılabilir (Katritzky ve Szafran, 1989).

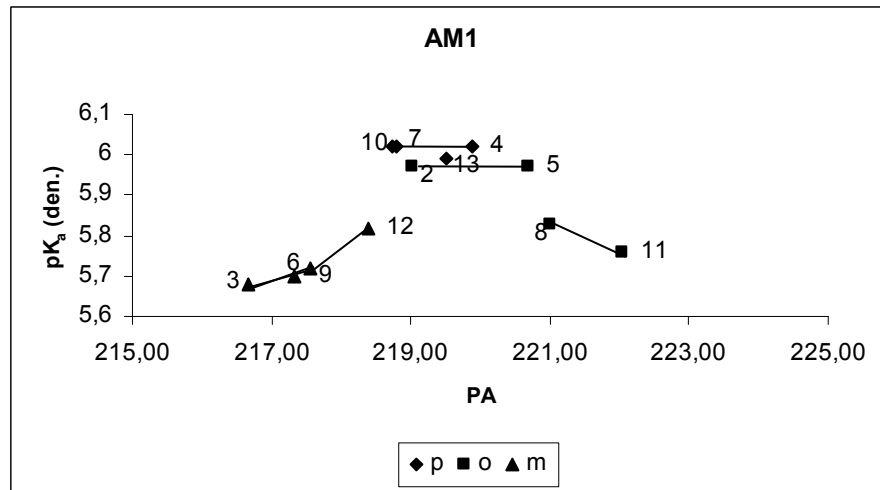
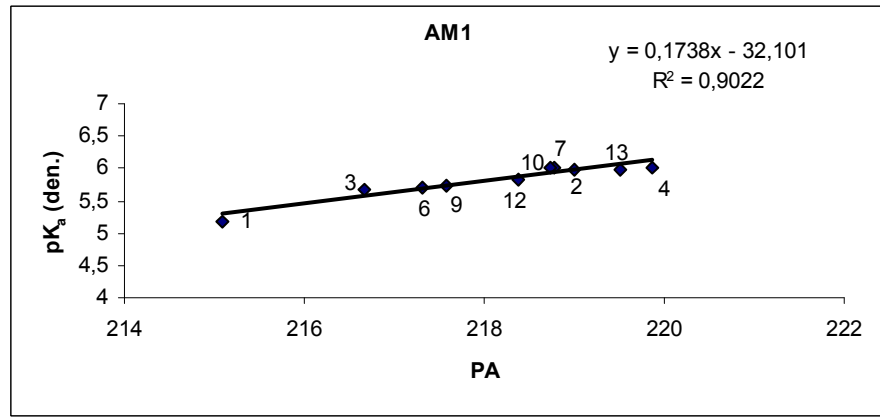
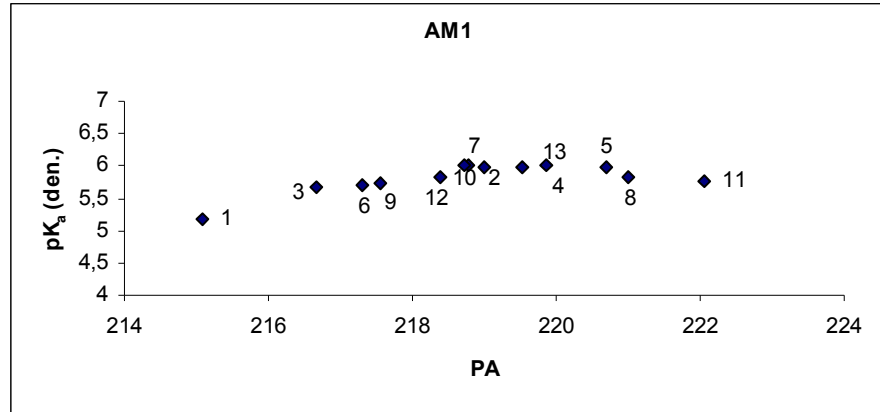
Bu çalışmada incelenen piridin türevlerinin proton ilgisi (PA) değerleri gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen veriler doğrultusunda Eşitlik 4.14 kullanılarak hesaplanmıştır. Ulaşılan sonuçlar Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Hesaplanan bu değerlerin pK_a (den.) değerleri ile uyumu grafiğe geçirilerek incelenmiştir. Şekil 4.32 AM1, Şekil 4.33 PM3 ve Şekil 4.34 PM5 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan gaz faz PA değerlerinin deneysel pK_a değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.32'de **5**, **8** ve **11** no.'lu moleküller, Şekil 4.33'de **5**, **8**, **11** ve **12** no.'lu moleküller ve Şekil 4.34'de ise **5**, **8**, **11** ve **12** no.'lu moleküller sapma göstermişlerdir.

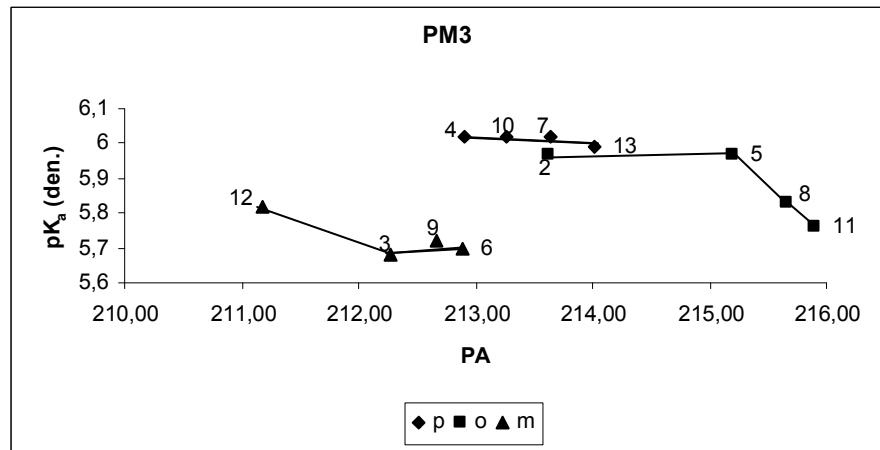
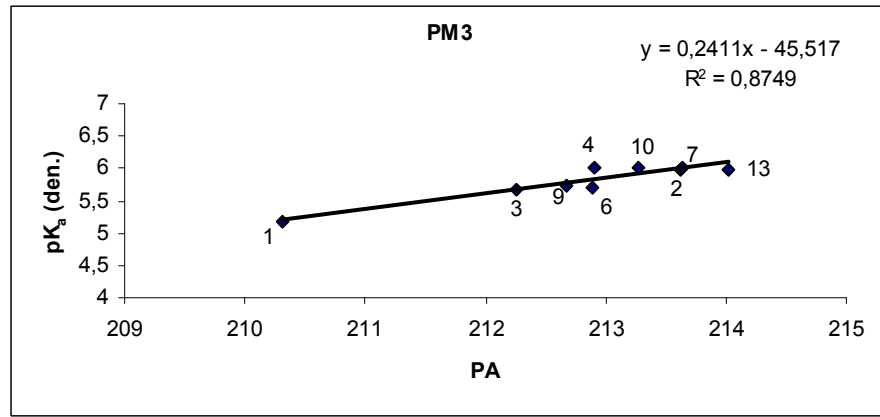
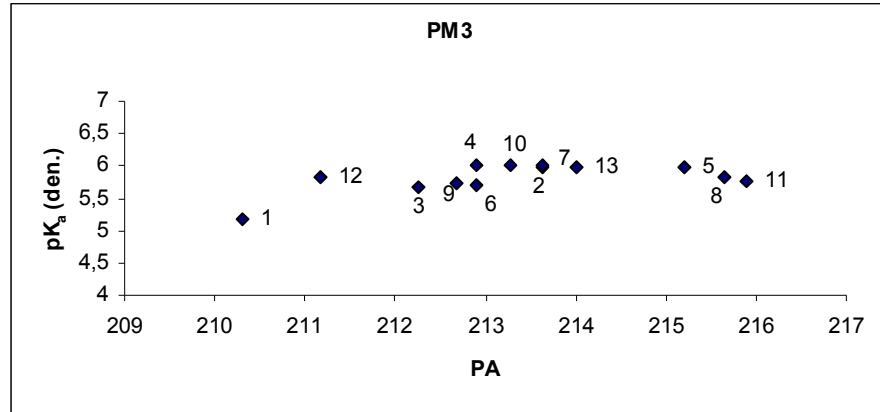
Çizelge 4.17. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan proton afiniteleri (PA, kcal.mol⁻¹)

Baz (B)	Konjuge Asit (BH ⁺)	PA		
		AM1	PM3	PM5
1	1'	215,08	210,31	216,55
2	2'	219,01	213,63	220,38
3	3'	216,66	212,27	218,59
4	4'	219,87	212,90	219,64
5	5'	220,70	215,20	221,90
6	6'	217,32	212,90	219,32
7	7'	218,78	213,63	220,50
8	8'	221,00	215,66	222,89
9	9'	217,57	212,68	219,64
10	10'	218,73	213,27	220,51
11	11'	222,04	215,90	223,24
12	12'	218,38	211,18	220,63
13	13'	219,52	214,01	221,47

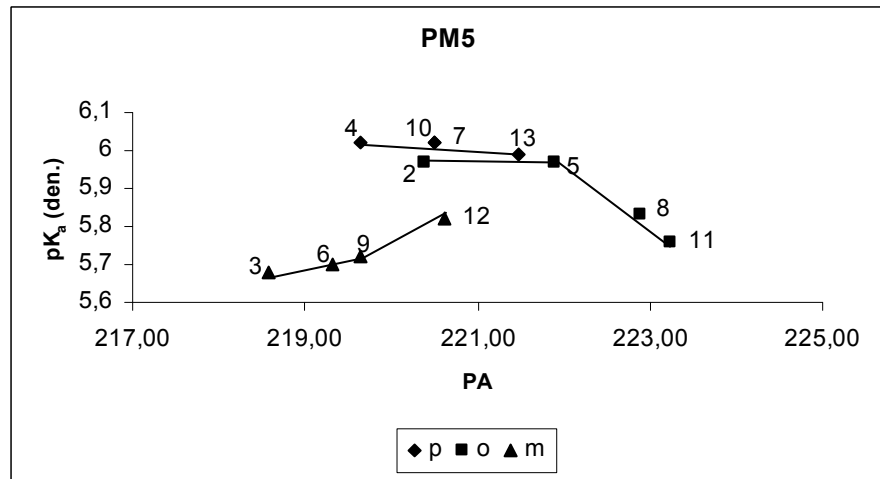
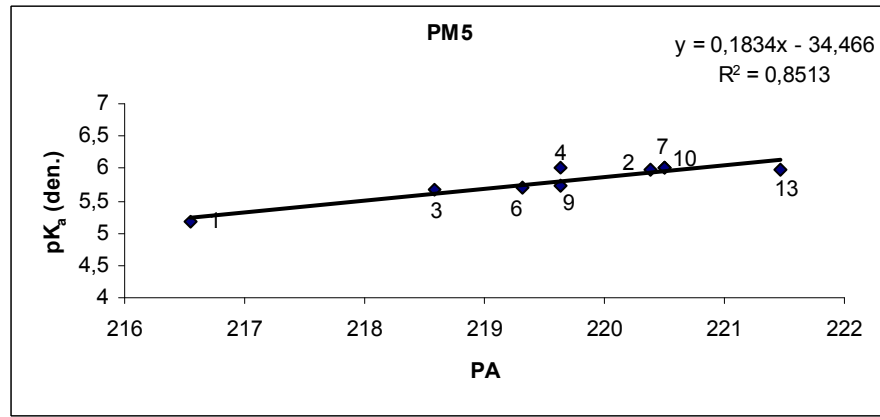
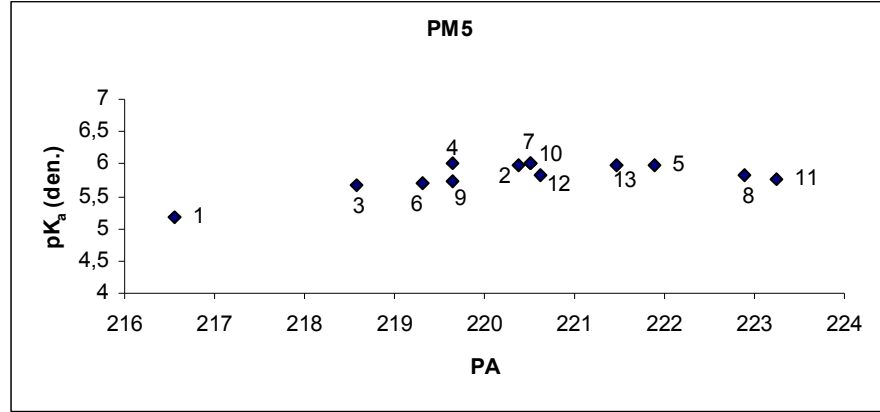
► $PA = 367,2 + (\Delta H^0_{(B)} - \Delta H^0_{(BH^+)})$



Şekil 4.32. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.33. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.34. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleriyle incelenen piridin türevlerinin gaz faz nükleofilik değerleri Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Şekil 4.35 AM1 Şekil 4.36 PM3 ve Şekil 4.37 PM5 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan gaz faz nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle hesaplanan proton afinitesi değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.35’de **1, 5, 8 ve 11** no.’lu moleküllerin AM1 ve Şekil 4.36’da **1, 2, 5, 8 ve 11** no.’lu moleküllerin PM3, Şekil 4,37’de ise **2, 3, 6, 9 ve 13** no.’lu moleküllerin yarı deneysel yöntemlerinden sapma gösterdikleri görülmektedir.

Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40’da ise sırasıyla AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile gaz fazda hesaplanan nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle elde edilen gaz faz azot atomu elektron yüküne karşı çizilen grafikleri yer almaktadır.

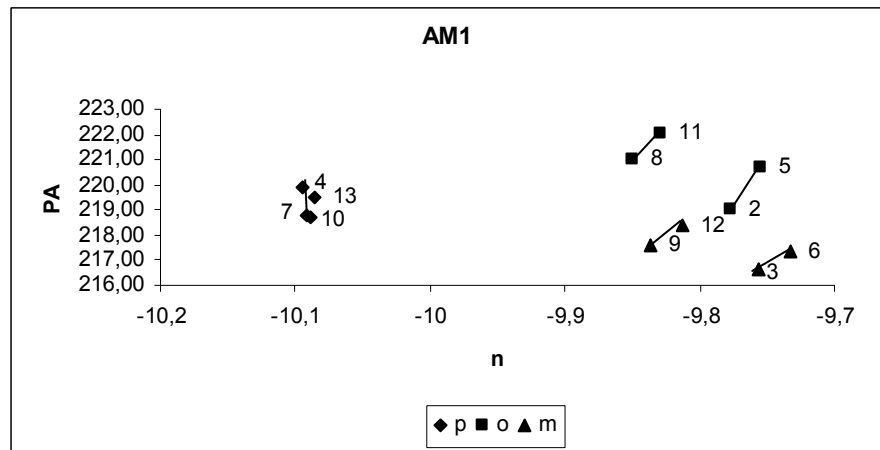
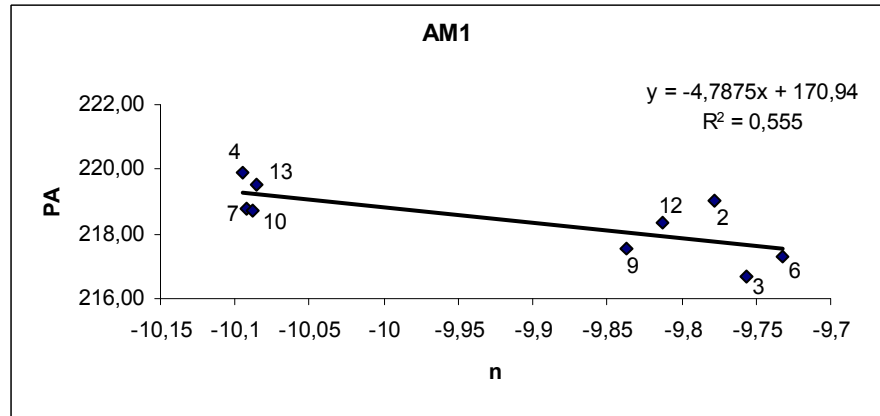
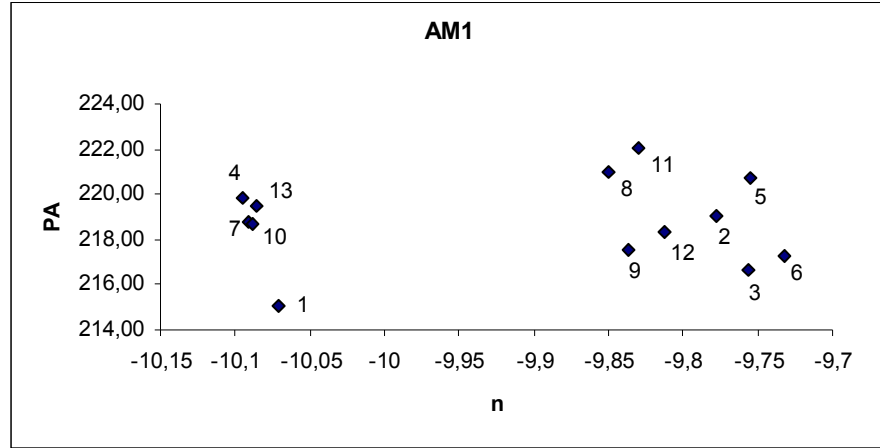
Çizelge 4.18. MOPAC2002 gaz fazda AM1 PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofilik değerleri.

Molekül	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	nükleofilik(n)
AM1			
1	-9,93233	0,13846	-10,07080
2	-9,62745	0,15002	-9,77747
3	-9,62864	0,12775	-9,75639
4	-9,88830	0,20661	-10,09490
5	-9,59292	0,16250	-9,75542
6	-9,58657	0,14596	-9,73253
7	-9,86758	0,22414	-10,09170
8	-9,66906	0,18088	-9,84994
9	-9,67928	0,15783	-9,83711
10	-9,86350	0,22455	-10,08805
11	-9,63003	0,19959	-9,82962
12	-9,63224	0,18039	-9,81263
13	-9,83798	0,24731	-10,08529
PM3			
1	-10,10390	-0,05480	-10,04913
2	-9,80257	0,00185	-9,80442
3	-9,80145	-0,01101	-9,79044
4	-10,06090	0,00097	-10,06185
5	-9,75880	0,01470	-9,77350
6	-9,75002	-0,00790	-9,74212
7	-10,03680	0,02172	-10,05854
8	-9,88543	0,00827	-9,89370
9	-9,89036	0,00111	-9,89147

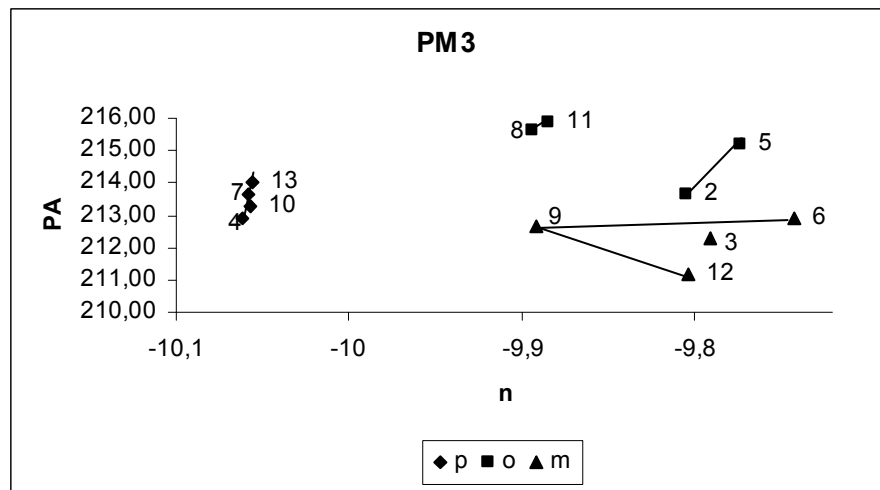
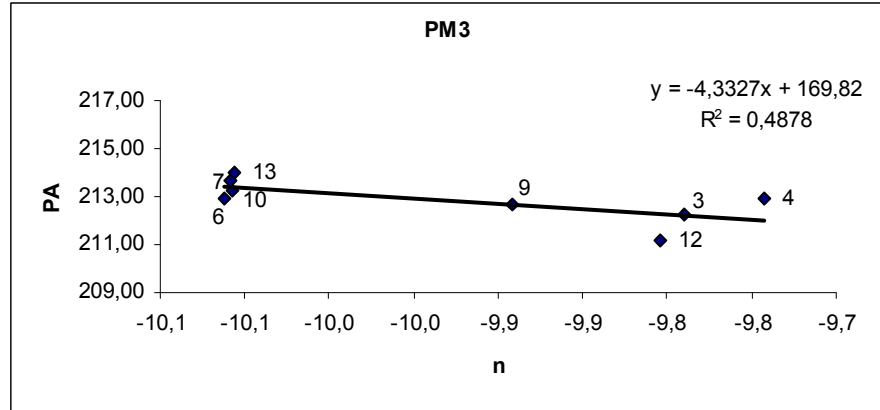
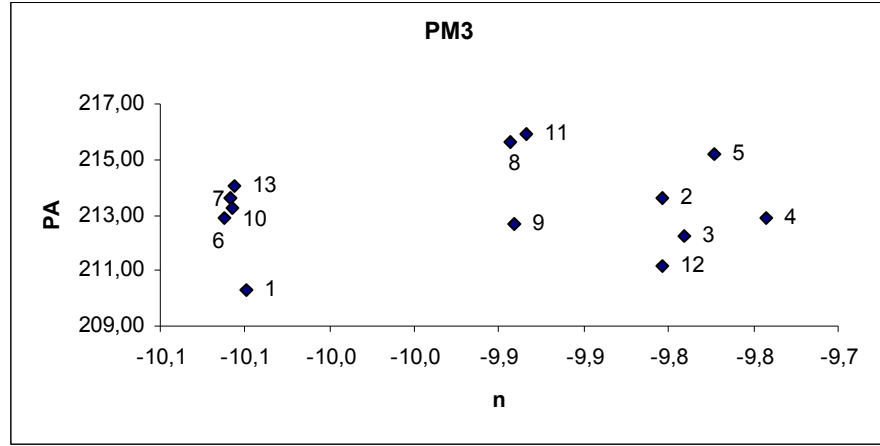
Çizelge 4.18 devam

10	-10,04510	0,01212	-10,05726
11	-9,85917	0,02523	-9,88440
12	-9,53295	0,27102	-9,80397
13	-10,02196	0,03412	-10,05608
PM5			
1	-9,86246	0,15937	-10,02183
2	-9,51605	0,23391	-9,74996
3	-9,50755	0,20847	-9,71602
4	-9,81484	0,18080	-9,99564
5	-9,46895	0,25891	-9,72786
6	-9,45678	0,24510	-9,70188
7	-9,78572	0,20518	-9,99090
8	-9,57536	0,25652	-9,83188
9	-9,58730	0,23608	-9,82338
10	-9,77473	0,21045	-9,98518
11	-9,53308	0,28658	-9,81966
12	-9,53374	0,27061	-9,80435
13	-9,73914	0,24155	-9,98069

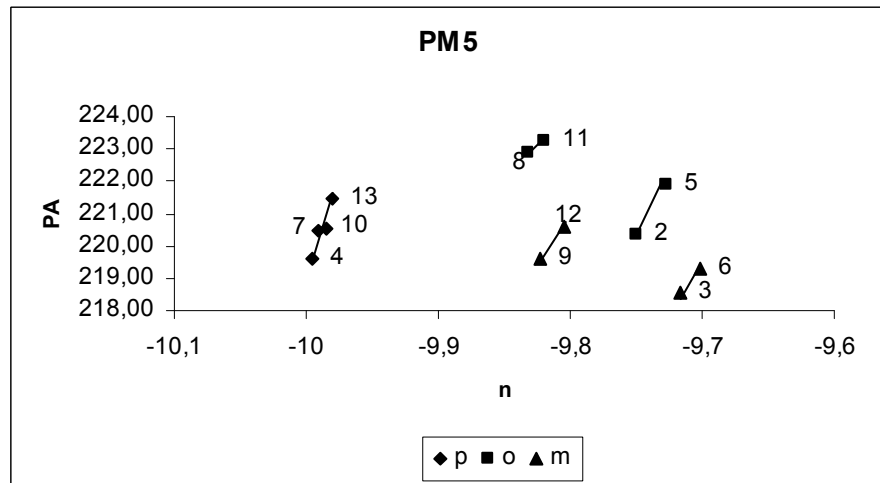
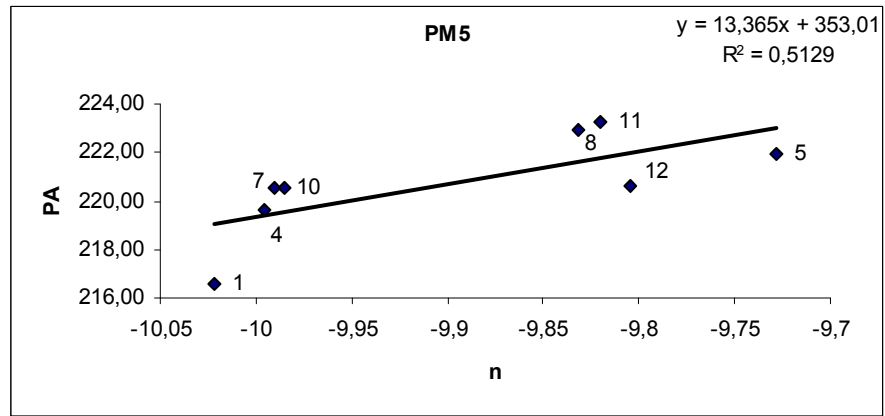
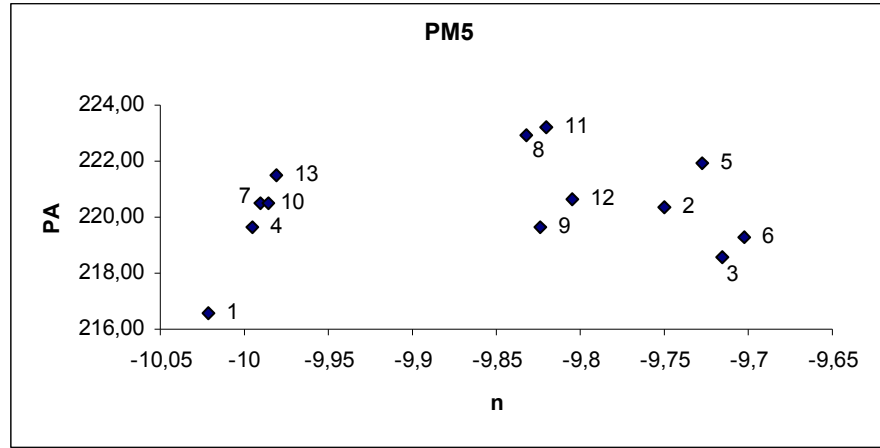
► $n = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$



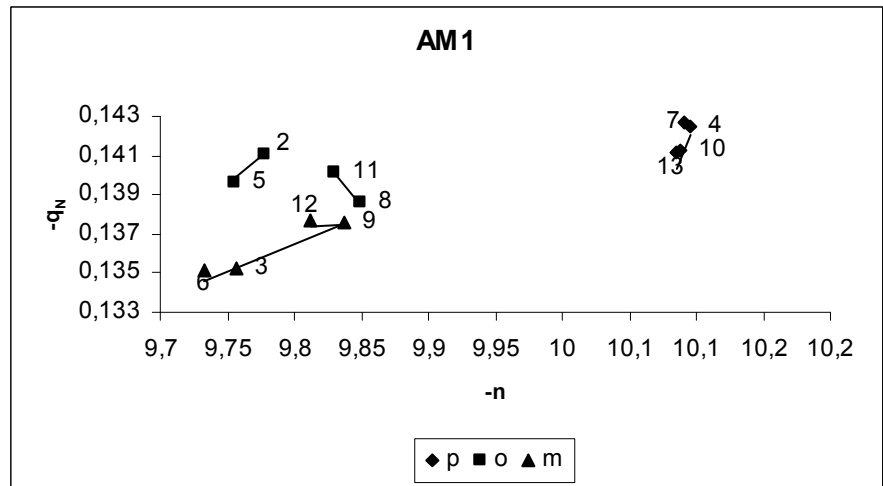
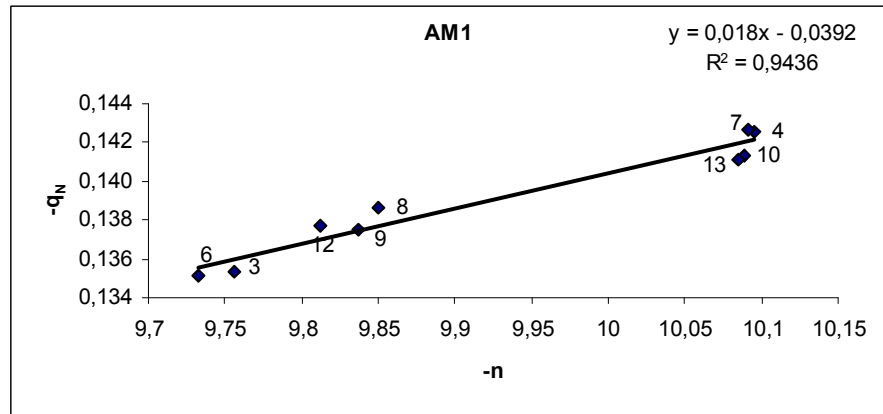
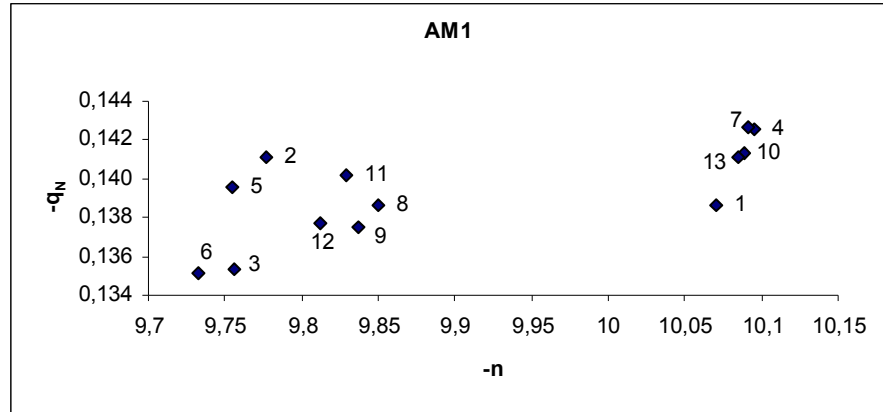
Şekil 4.35. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



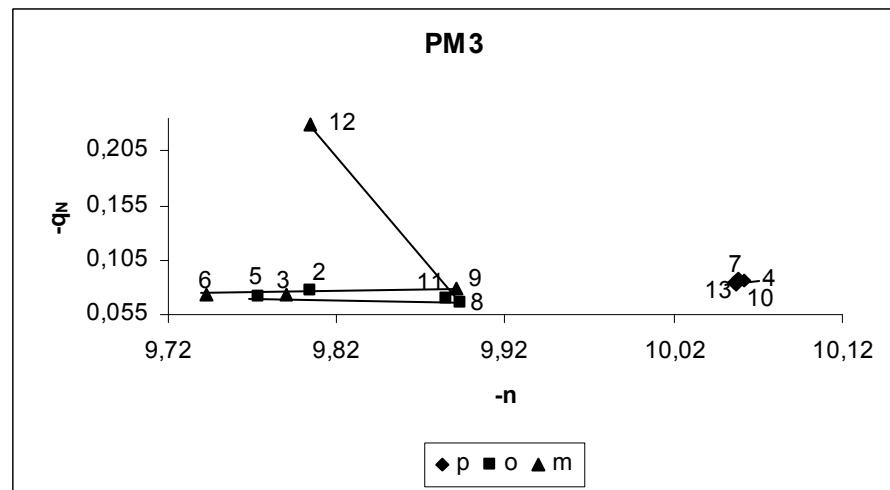
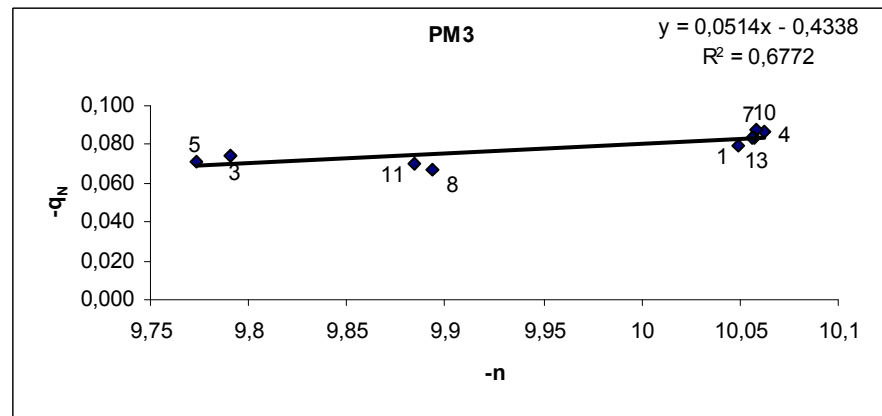
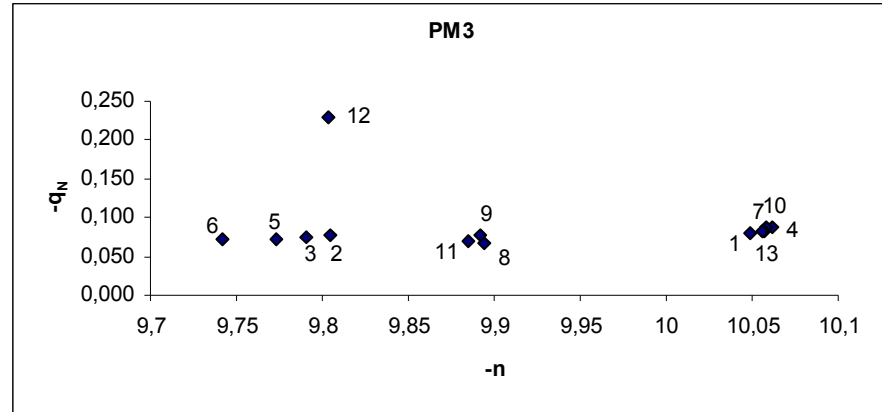
Şekil 4.36. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



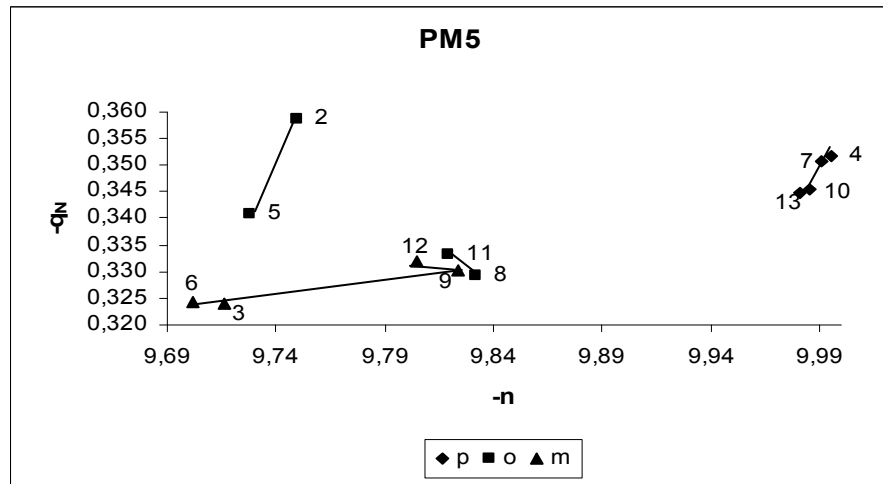
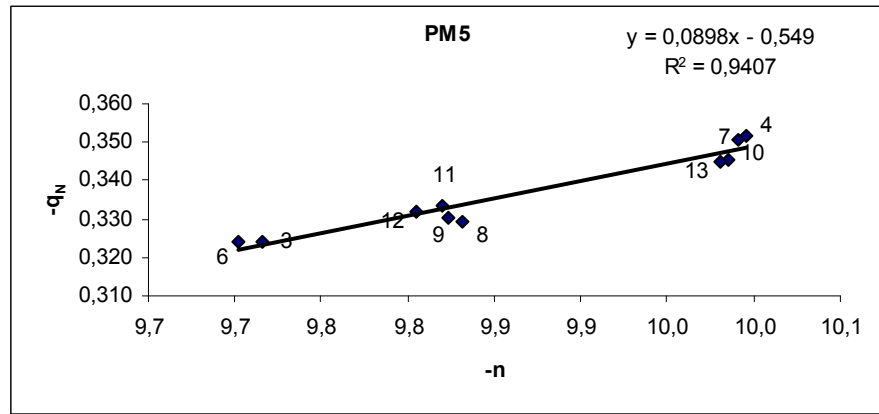
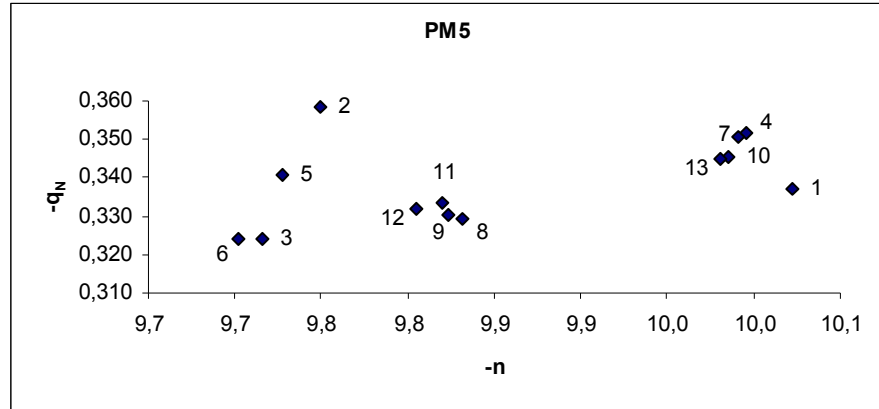
Şekil 4.37. Gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.38. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.39. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.40. Gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.

Çizelge 4.19. Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan dihedral açı değerleri

Sıvı faz açı değerleri

Molekül Adı	Harf Değeri	AM1	PM3	PM5
2-metil pridin	fabg	180,000	180,000	-180,000
	dcbg	180,000	-180,000	180,000
	abgj	0,000	0,000	0,000
	abgm	-120,631	-120,795	-120,764
	abgp	120,837	120,678	120,631
	cbgj	-180,000	180,000	180,000
	cbgm	59,364	59,202	59,254
	cbgp	-59,165	-59,324	-59,350
3-metil pridin	abch	-180,000	-180,000	-180,000
	edch	180,000	180,000	180,000
	bchk	59,620	59,613	59,655
	bchr	-59,614	-59,616	-59,658
	bchn	180,000	180,000	180,000
	dchk	-120,379	-120,383	-120,344
	dchr	120,584	120,388	120,344
	dchn	0,000	0,000	0,000
4-metil pridin	bc di	180,000	180,000	-180,000
	fed i	-180,000	-180,000	180,000
	cdil	0,000	0,000	0,000
	cdis	-120,447	-120,447	-120,444
	cdio	120,454	120,454	120,523

Çizelge 4.19 devam

	edil	180,000	180,000	-180,000
	edis	59,550	59,550	59,560
	edio	-59,548	-59,548	-59,474
<hr/>				
	fabg	180,000	180,000	-180,000
	dcbg	-180,000	-180,000	180,000
	abgj	-180,000	-179,684	180,000
2-etil pridin	abgm	57,562	57,334	57,051
	abgp	-57,486	-56,794	-57,075
	cbgj	0,000	0,316	0,000
	cbgm	-122,427	-122,642	-122,948
	cbgp	122,528	123,231	122,929
<hr/>				
	abch	-180,000	-180,000	-180,000
	edch	180,000	180,000	180,000
	bchk	180,000	-180,000	-180,000
3-etil pridin	bchr	57,691	56,887	57,334
	bchn	-57,735	-56,878	-57,299
	dchk	0,000	0,316	0,000
	dchr	-122,297	-123,110	-122,652
	dchn	122,275	123,126	122,713
<hr/>				
	bcdi	-180,000	-180,000	180,000
	fedl	180,000	-180,000	-180,000
	cdil	-122,364	-123,191	-122,734
4-etil pridin	cdis	122,350	123,191	122,908
	cdio	0,000	0,000	0,000
	edil	57,628	56,804	57,247

Çizelge 4.19 devam

	edis	-57,659	-56,815	-57,112
	edio	180,000	180,000	-180,000
<hr/>				
	fabg	-180,000	179,553	179,553
	dcbg	180,000	-179,368	-179,451
	abgj	-6,172	-8,417	-9,696
2-izopropil	abgm	-124,371	-126,651	-127,781
pridin	abgp	111,841	109,288	107,975
	cbgj	173,951	172,151	170,943
	cbgm	55,747	53,918	52,858
	cbgp	-68,040	-70,146	-71,387
<hr/>				
	abch	-180,000	-180,000	-180,000
	edch	180,000	180,000	180,000
	bchk	0,000	0,000	0,448
3-izopropil	bchr	-118,347	-118,318	-117,807
pridin	bchn	118,552	118,319	118,711
	dchk	-180,000	-180,000	-179,553
	dchr	61,672	61,683	62,204
	dchn	-61,429	-61,678	-61,277
<hr/>				
	bcdi	-180,000	180,000	-180,000
	fedl	180,000	180,000	180,000
	cdil	-179,684	179,684	-179,451
4-izopropil	cdis	61,760	61,421	62,290
pridin	cdio	-61,331	-61,924	-61,144
	edil	0,316	-0,316	0,633
	edis	-118,221	-118,610	-117,674
	edio	118,690	118,045	118,889
<hr/>				

Çizelge 4.19 devam

	fabg	180,000	180,000	-180,000
	dcbg	-180,000	-180,000	180,000
	abgj	120,349	120,330	120,374
	abgm	0,000	0,000	-0,316
	abgp	-120,281	-120,295	-120,654
2-terbütil	cbgj	-59,663	-59,676	-59,275
pridin	cbgm	-180,000	-180,000	-180,000
	cbgp	59,707	59,700	59,698
	abch	180,000	180,000	180,000
	edch	-180,000	-180,000	-180,000
	bchk	-180,000	-180,000	-180,000
	bchr	59,854	59,885	59,931
	bchn	-59,726	-59,831	-59,784
3-terbütil	dchk	0,000	0,000	0,000
pridin	dchr	-120,147	-120,131	-120,078
	dchn	120,274	120,154	120,206
	bcdi	180,000	-180,000	180,000
	fedl	180,000	180,000	180,000
	cdil	0,000	0,000	0,000
	cdis	-120,215	-120,201	-120,099
	cdio	120,302	120,162	120,245
4-terbütil	edil	-180,000	180,000	-180,000
pridin	edis	59,786	59,800	59,889
	edio	-59,697	-59,836	-59,766

Çizelge 4.19 devam

Gaz faz açığı değerleri

Molekül Adı	Harf Değeri	AM1	PM3	PM5
2-metil pridin	fabg	-180,000	-180,000	-180,000
	dcbg	180,000	180,000	180,000
	abgj	0,000	0,000	0,000
	abgm	-120,608	-120,664	-120,507
	abgp	120,587	120,594	120,398
	cbgj	180,000	180,000	180,000
	cbgm	59,373	59,296	59,522
	cbgp	-59,431	-59,445	-59,576
3-metil pridin	abch	-180,000	-180,000	-180,000
	edch	180,000	-180,000	180,000
	bchk	59,704	59,635	59,759
	bchr	-59,660	-59,651	-59,730
	bchn	-180,000	180,000	-180,000
	dchk	-120,299	-120,313	-120,239
	dchr	120,337	120,400	120,274
	dchn	0,000	0,000	0,000
4-metil pridin	bcdi	-180,000	-180,000	-180,000
	fedl	180,000	-180,000	180,000
	cdil	0,000	0,000	0,000
	cdil	-120,386	-120,409	-120,321
	cdio	120,341	120,365	120,299
	edil	180,000	180,000	-180,000

Çizelge 4.19 devam

	edis	59,630	59,613	59,653
	edio	-59,644	-59,613	-59,728
<hr/>				
	fabg	-180,000	-180,000	-180,000
	dcbg	180,000	180,000	180,000
	abgj	-180,000	-180,000	-180,000
2-etil pridin	abgm	57,635	56,790	57,226
	abgp	-57,624	-56,773	-57,242
	cbgj	0,000	0,000	0,000
	cbgm	-122,407	-123,247	-122,792
	cbgp	122,334	123,189	122,741
<hr/>				
	abch	-180,000	-180,000	-180,000
	edch	180,000	180,000	180,000
	bchk	-180,000	180,000	180,000
3-etil pridin	bchr	57,791	56,911	57,432
	bchn	-57,756	-56,911	-57,401
	dchk	0,000	0,000	0,000
	dchr	-122,201	-123,061	-122,554
	dchn	122,252	123,114	122,610
<hr/>				
	bcdi	-180,000	-180,000	-180,000
	fedi	180,000	180,000	-180,000
	cdil	0,000	0,000	0,000
4-etil pridin	cdis	-122,287	-123,128	-122,694
	cdio	122,241	123,103	122,656
	edil	180,000	180,000	180,000
	edis	57,721	56,874	57,298
	edio	-57,752	-56,895	-57,352
<hr/>				

Çizelge 4.19 devam

	fabg	180,000	180,000	179,684
	dcbg	-179,684	-180,000	-179,684
	abgj	-9,232	-9,648	-9,921
2-izopropil	abgm	-127,611	-127,964	-128,085
pridin	abgp	108,767	108,150	107,888
	cbgj	171,191	170,751	170,585
	cbgm	52,811	52,431	52,414
	cbgp	-70,812	-71,455	-71,613
<hr/>				
	abch	-180,000	-180,000	-180,000
	edch	-180,000	180,000	-180,000
	bchk	-6,349	-5,814	-6,459
3-izopropil	bchr	-124,747	-124,222	-124,607
pridin	bchn	111,892	112,388	111,624
	dchk	173,730	174,627	173,951
	dchr	55,330	56,219	55,801
	dchn	-68,030	-67,171	-67,969
<hr/>				
	bcdi	180,000	-180,000	-180,000
	fedl	-180,000	-180,000	-180,000
	cdil	175,836	175,897	175,648
4-izopropil	cdis	57,381	57,560	57,492
pridin	cdio	-65,843	-65,918	-66,273
	edil	-4,364	-4,410	-4,642
	edis	-122,825	-122,741	-122,796
	edio	113,952	113,782	113,441

Çizelge 4.19 devam

	fabg	-180,000	180,000	180,000
	dcbg	180,000	-180,000	-180,000
	abgj	120,276	120,320	120,335
2-terbütil	abgm	0,000	0,000	-0,316
pridin	abgp	-120,246	-120,314	-120,313
	cbgj	-59,756	-59,690	-59,691
	cbgm	180,000	-180,000	180,000
	cbgp	59,723	59,676	59,658
<hr/>				
	abch	-180,000	-180,000	180,000
	edch	-180,000	180,000	-180,000
	bchk	-180,000	-180,000	180,000
3-terbütil	bchr	59,815	59,899	59,908
pridin	bchn	-59,796	-59,898	-59,906
	dchk	0,000	0,000	0,000
	dchr	-120,183	-120,098	-120,094
	dchn	120,203	120,106	120,091
<hr/>				
	bcdi	180,000	-180,000	180,000
	fedi	180,000	180,000	-180,000
	cdil	0,000	0,000	0,000
4-terbütil	cdis	-120,231	-120,145	-120,105
pridin	cdio	120,208	120,124	120,082
	edil	-180,000	-180,000	-180,000
	edis	59,782	59,887	59,919
	edio	-59,777	-59,843	-59,892

Elde edilen verilerin değerlendirilmesi

Bu çalışmada piridin türevlerinin deneysel asitlik sabitlikleri ve MOPAC97 teorik hesaplanmış asitlik sabitleri ile MOPAC 2002 teorik hesaplanmış asitlik sabitleri karşılaştırılmıştır. Piridin türevlerinin literatürden bulunan deneysel verilerine karşı MOPAC 97 (AM1, PM3) yarı deneysel yöntemleriyle elde edilen değerler için grafikler çizildiğinde sıvı fazda iyi sonuçlar verdiği gözlenmiş, yine piridin türevlerinin deneysel verilerine karşılık MOPAC 2002 (AM1, PM3, PM5) yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen değerler için grafikler çizildiğinde gaz fazda iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Literatür taramalarında piridin gibi 6 üyeli halkalarda AM1 yarı deneysel yönteminin diğer yöntemlere göre (regresyon değerleri açısından) uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

Her iki yöntemde de (MOPAC 1997 ve MOPAC 2002) deneysel değerlere en yakın sonuçlar hem sıvı hem gaz fazda MOPAC 2002 PM5 yöntemiyle elde edilmiştir. Bu nedenle PM5 yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre yorum yapmanın daha iyi olacağı düşünülmüştür.

Çizelgede 4.13'de ki PM5 yöntemiyle elde edilen pK_a (hes.) ve pK_a (den.) sonuçlarına göre, farklı konumlarda, farklı alkil gruplarıyla süstitüe olmuş piridinlerin pK_a değerleri alkil gruplarının konumuna ve karbon sayısındaki artışına göre değişmektedir.

Orto, *meta*, *para* konumlarında metil süstitüe olmuş **2**, **3**, **4** no.'lu bileşiklerin piridin pK_a 'sına etkisini kıyaslayacak olursak; **2** ve **4** no.'lu bileşiklerden **2** no.'lu bileşiğin *orto* konumundaki metil grubunun indüktif elektron itici etkisi, **4** no.'lu bileşikte bulunan *para* konumundaki metil grubuna göre fazla olmasına rağmen, *orto* konumundaki metil grubunun sterik etkisinden dolayı protonun yaklaşması zorlaşacağından **2** no.'lu bileşiğin pK_a değeri azalmış, dolayısıyla bazlığının da bu yüzden azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

3 no.'lu bileşiğin deneysel ve hesaplanan pK_a değerlerinin 2 ve 4 no.'lu bileşiklerden daha düşük olmasının metil grubunun *orto*, *para* yönlendirici etkisi ile açıklanabileceği düşünülmüştür.

Alkil süstitüe olmuş diğer piridinlerin de (etil, izopropil, tert. bütül) kendi içlerinde ayrı ayrı piridin pK_a sına etkilerini kıyasladığımızda aynı metil grubunda (*orto*, *meta*, *para* süstitüe olmuş) olduğu gibi, *orto* ve *para* konumlarında alkil süstitüe olmuş piridinler karşılaştırılmış (5,7-8,10-11,13) *orto* konumunda alkil süstitüe piridin pK_a değerinin indüktif elektron itici etkisinin; *para* konumunda alkil süstitüe piridine göre daha fazla olmasına rağmen alkil grubunun sterik etkisinden dolayı protonun yaklaşması zorlaşacağından *orto* konumunda alkil süstitüe olmuş piridinlerin pK_a değeri, *para* konumunda alkil süstitüe olmuş pridinlerin pK_a değerinden düşük bulunmuştur. Dolayısıyla *orto* konumundan alkil süstitüe olmuş piridinlerin bazlığının, sterik etkinin baskın olmasından dolayı azaldığı sonucuna varılmıştır.

Diğer yandan *meta* konumundan süstitüe olmuş (etil, izopropil, tert. bütül) piridin türevlerinin (6, 9, 12 no.'lu bileşikler) deneysel ve hesaplanan pK_a değerlerinin *orto* ve *para* alkil süstitüe bileşiklere göre (5,7-8,10-11,13) daha düşük olma sebebinin alkil gruplarının *orto* - *para* yönlendirici etkisi ile açıklanabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 4.4 ve çizelge 4.13'de görüldüğü gibi, metil süstitüe piridinlerden, tersiyer bütül süstitüe piridinlere doğru inildikçe *orto* konumundan alkil süstitüe piridinlerin (2,5,8,11 no.'lu bileşikler) pK_a değerlerinde azalma yani bazlığın azaldığı (*orto*-met > *orto*-et > *orto*- izopropil > *orto*-tert. bütül) görülmüş bu durumun metilden tersiyer bütüle doğru karbon sayısının artışıyla ve grubun büyümesiyle sterik etkinin daha da baskın olmasıyla açıklanabileceği düşünülmüştür. Diğer bir deyişle; alkil grubu büyüdükçe, protonun piridin azotuna yaklaşması daha da zorlaşmıştır. Bunun nedeni H bağı yapma olasılığının giderek artması ve geometrik olarak düzlemsellikten uzaklaşmanın aynı paralelde artmasından kaynaklandığı düşünülmüştür (Bkz. Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.19 Açı hesapları).

Yine çizelge 4.4 ve çizelge 4.13’de görüldüğü gibi; metil süstitüe piridinlerden tersiyerbutil süstitüe pridinlere doğru inildikçe meta konumundan alkil süstitüe piridinlerde (**3,6,9,12** no.’lu bileşiklerde) pK_a değerlerinde bir artış gözlenmiş yani bileşiklerin bazlığı **3**’den **12**’ye doğru doğru artmıştır.



Bu ters etkinin meta pozisyonundaki alkil gruplarının indüktif elektron verici etkisinin karbon sayısının artmasıyla açıklanabilir.

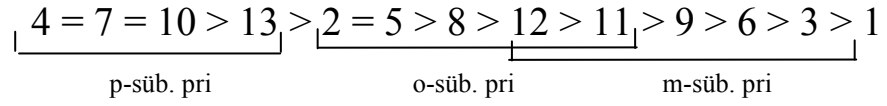
Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.13’de yine metil süstitüe piridinlerden tersiyer bütül süstitüe piridinlere doğru para konumunda süstitüe olduklarında (**4, 7, 10, 13** no.’lu bileşikler) pK_a değerlerinde pek fazla değişiklik gözlenmemiştir. Bu durumda para konumunun azota uzaklığından dolayı alkil gruplarının elektron itici indüktif etkisinin C sayısının artmasından çok fazla etkilenmediği söylenebilir.

Deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki uyum

PM5 yöntemiyle yapılan hesaplamalardan elde edilen teorik pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerlerine rakamsal olarak çok yakın olduğu gözlenmiştir. Burada bazı değerlerdeki uyumsuzluğun parametrizasyon farkından dolayı olabileceği düşünülmüştür.

Bir genelleme yaparak alkil süstitüe olmuş grupların piridinin (**1** no.’lu) pK_a ’sına etkisini kıyaslayacak olursak çizelge 4.13 ve çizelge 4.14 incelendiğinde moleküllerin pK_a (den.), pK_a (hes.) ve σ (den.), σ (hes.) değerlerine göre bazlık artışı sıralaması aşağıdaki gibidir.

$$PK_a \text{ (den.) } 6,02 = 6,02 = 6,02 > 5,99 > 5,97=5,97>5,83> 5,82 > 5,76 > 5,72>5,70> 5,68>5,17$$



$$PK_a \text{ (PM5) } 6,15 \ 5,05 \ 5,25 \ 3,82 \ 5,41 \ 4,76 \ 5,96 \ 5,38 \ 3,49 \ 5,24 \ 6,40 \ 4,79 \ 4,97$$

Yukarıdaki sıralamadan *orto* süstitüe, *meta* süstitüe ve *para* süstitüe türevlerin kendi aralarında bir uyum gösterdikleri saptanmıştır (Şekil 4.19). *Para* alkil süstitüe piridinlerin en bazik olmalarının nedeninin sterik etkilerinin olmaması, indüktif etkisinin olmasıyla açıklanmıştır. *Orto* alkil süstitüe piridinlerin *meta* alkil süstitüe piridinlerden daha bazik olması ise sterik etki olmasına rağmen alkil gruplarının indüktif etkilerinin *meta* konumuna göre daha fazla olması ve *orto* konumunda alkil süstitüe piridinlerde alkil gruplarının *orto-para* yönlendirici etki nedeniyle piridin azotunun elektron yoğunluğunu arttıracak yönde olmasıyla açıklanmıştır.

Bu sıralamada bazlık artışının *para* pozisyonunda genelde karbon sayısının artışıyla pek fazla değişmediği gözlenmiştir. Bu durumda *para* pozisyonundaki alkil grubundaki C sayısının artışının piridin bazikliğini pek etkilemediği *meta* pozisyonunda piridin baziklik artışını en çok tert.-bütil grubunun (**12** no.'lu bileşik) etkilediği, en az ise metil grubunun (**3** no.'lu bileşik) etkilediği sıralamada görülmüştür.

Orto pozisyonunda ise beklendiği gibi *meta*'nın tam tersinin olduğu baziklik artışı en çok metil (**2** no.'lu bileşik) grubunun etkilediği, en az ise tert.-bütil grubunun (**11** no.'lu bileşik) etkilediği gözlenmiştir.

Bazı alkil süstitüe piridinlerin asitlik ve bazlık davranışlarının incelenmesi konulu bu çalışmada Çizelge 4.6, 4.9 ve Çizelge 4.15, 4.18'de sıvı faz ve gaz faz deneysel ve hesaplanan pK_a değerlerinin sıvı faz ve gaz faz nükleofilik değerleriyle uyumu incelenmiştir.

Moleküllerin nükleofillik değerleri *orto*, *meta* ve *para* pozisyonundan süstitüe piridinlere göre ayırım yapıp sıralandığında aşağıdaki sıralama elde edilmiştir.

$$6 > 3 > 12 > 9$$

p-süb. pri

$$5 > 2 > 11 > 8$$

o-süb. pri

$$13 > 10 > 7 > 4$$

m-süb. pri

Orto pozisyonunda alkil süstitüe olmuş piridinlerin bazlıklarının nükleofillikleriyle hemen hemen doğru orantılı oldukları ama *meta* ve *para* pozisyonunda alkil süstitüe olmuş piridinlerin bazlıklarının nükleofillikleriyle ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. Yani çizelgelerden de görüldüğü gibi en bazık olanlar *para*-alkil süstitüe piridinlerdir. Bazlığın artışının nükleofilliği azalttığı düşünülmüştür.

Bazlığı en düşük olan *meta* süstitüe piridinler ise nükleofilliklerinin en fazla olduğu görülmüştür. Bu durumda bazlığı azalan piridin türevlerinin nükleofil olarak etkinliklerinin arttığı düşünülmüştür.

Çizelge 4.8 ve çizelge 4.17'deki gaz fazda hesaplanan proton ilgisi ile bazlık ilişkisi incelendiğinde deneysel pK_a ve PA arasında bir uyum gözlenmiştir.

Sıvı ve gaz faz hesaplanan azot atomunun yüküne karşı nükleofillik değerleri arasında da bir uyum gözlenmiştir. Azotun yükü arttıkça piridin türevlerinin nükleofillikleri de artmıştır (Çizelge 4.3, çizelge 4.6, çizelge 4.7, çizelge 4.9, çizelge 4.12, çizelge 4.15, çizelge 4.16 ve çizelge 4.18).

KAYNAKLAR DİZİNİ

Albert, A., in: Katrizky, A.R. (Ed.), Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol.1, Press, New York, 1963, Chapter 1

Badger, G.M., 1961, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Academic Press

Berber, H., 1991, Oksazolo [4,5-b] Pridin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması ve Değerlendirilmesi, Anadolu Üni. Fen. Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi

Taşçı, D., 2004, Bazı Metil Süstitüe Piridin Türevlerinin Asitlik ve Bazlık Davranışlarının Teorik Olarak İncelenmesi, Osmangazi Üni. Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi

Cookson, R.F., 1974, Chem. Rev. 74,5

Demirtaş, E., 2003, Bazı Pridin N-Oksit Türevlerinin Asitlik-Bazlık Davranışlarının Teorik Olarak İncelenmesi, Osmangazi Üni. Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi

Fessenden, J.S. and Fessenden, R.J., 1990, Organic Chemistry, 4th ed.

Gündüz, T., 1993, Kalitatif Analiz Ders Kitabı, Bilge Yayıncılık

Hammett, L.P., 1940, Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill Book Company Inc.

Hargittai, M., Schulz, A., Reffy, B., Kolonits, 2001, J. Am. Chem. Soc., 123, 1149

KAYNAKLAR DİZİNİ devam

Hart, H., Hart, D.J., Craine, L.E., 1998, Organic Chemistry, 9th ed.

Öğretir, C., 1979, Değişik Pirolo [3,4-d] Piridazin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bulunması ve Değerlendirilmesi, Eskişehir Devlet Mühendislik Mimarlık Akademisi, Doçentlik Tezi, Eskişehir

Öğretir, C., Demirayak, Ş., 1985, Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, TBAG Proje, Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir

Solomons, T.W.G., 2002, Organic Chemistry, 7th ed.,

Schaefer III, H.F., 2001, Computers and Molecular Quantum Mechanics, 1965-2001, A Personal Perspective, J. Mol. Struc. (Theochem), 573-129-137

Stewart, J.J.P., 1989, Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method, Journal of Computational Chem., 10, 209-220

Stewart, J.J.P., 1989, Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications, Journal of Computational Chem., 10, 221-564

Yarlıgan, S., 2001, Bazı Piridazinon Türevleri Üzerinde Sentetik, Deneysel ve Teorik Çalışmalar, Osmangazi Üni. Fen Bil. Ens., Doktora Tezi

Richards, W.G. and Cooper, D.L., 1983, Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists, Oxford University Press New York

KAYNAKLAR DİZİNİ devam

Foresman, J.B. and Frisch, A., 1996 Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., Pittsburgh