

58301



**BAZI ALİFATİK AMİNLERİN SU-ETANOL  
KARIŞIMLARINDA PROTONASYON  
DENGELERİNİN İNCELENMESİ**

**Gültekin GÖKÇE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
1997**

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ALİFATİK AMİNLERİN SU-ETANOL KARIŞIMLARINDA  
PROTONASYON DENGELERİNİN İNCELENMESİ

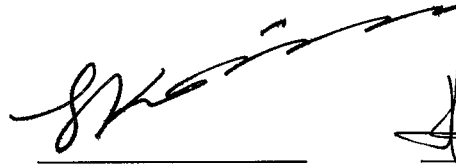
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANBİLİM DALI

Gültekin GÖKÇE

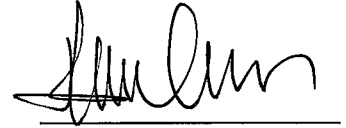
Bu tez 04/09/1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (90) not taktir edilerek  
oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof.Dr. Esmâ KILIÇ



Prof.Dr. Fitnat KÖSEOĞLU



Yrd.Doç.Dr. Esin CANEL

i  
ÖZET

**BAZI ALİFATİK AMİNLERİN SU-ETANOL KARIŞIMLARINDA  
PROTONASYON DENGELERİNİN İNCELENMESİ**

**Gültekin GÖKÇE**  
**Ankara Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof.Dr. Esmâ KILIÇ**

**1997 Sayfa: 56**

**Jüri: Prof.Dr. Esmâ KILIÇ**  
**Prof.Dr. Fitnat KÖSEOĞLU**  
**Yrd.Doç.Dr. Esin ÇANEL**

Bu çalışmada amonyak ve alifatik alkil aminlerin protonasyon sabitleri ( $\beta$ ) %10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 (h/h) etanol-su karışımında 25 °C'da ve 0,1 M NaClO<sub>4</sub>'lı ortamda potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Tayinlerde, hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edilmiş kombine pH elektrod sistemi kullanılmış ve  $\beta$  değerleri PKAS bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır. Aminlerin log $\beta$  değerlerinin etanol içeriğinin artmasıyla lineer olarak azaldığı ancak, %10, %70, ve %80 etanol ortamlarında tayin edilen sonuçların bu lineer gidişe uymadığı gözlenmiştir. Ayrıca aminlerin bazlığı üzerine alkil gruplarının etkisi incelenmiş ve baziklik sırasının genellikle, NH<sub>3</sub><R<sub>3</sub>N<RNH<sub>2</sub><R<sub>2</sub>NH (R: metil-, etil-, n-propil-, n-butil-) şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler : Potansiyometri, titrimetri, protonasyon sabiti, alifatik aminler, etanol-su karışımı.**

**ABSTRACT**  
**Masters Thesis**

**STUDIES ON PROTONATION EQUILIBRIA OF SOME ALIPHATIC AMINES IN  
WATER - ETHANOL MIXTURES.**

**Gültekin GÖKÇE**

**Ankara University**  
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**  
**Department of Chemistry.**

**Supervisor: Prof.Dr. Esmâ KILIÇ**

**1997, Page: 56**

**Jury: Prof.Dr. Esmâ KILIÇ**  
**Prof.Dr. Fitnat KÖSEOĞLU**  
**Asst.Prof.Dr. Esin CANEL**

Protonation constants ( $\beta$ ) of ammonia and aliphatic alkyl amines were potentiometrically determined in ethanol-water mixtures of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 and 80 % ethanol (v/v) using a combined pH electrode system calibrated in concentration units of hydrogen ion at 25 °C with an ionic strength of 0,1M NaClO<sub>4</sub>. Data were calculated by using PKAS computer programme. Log $\beta$  values of amines were decreased linearly by increasing of ethanol contents but the values determined in 10%, 70% and 80% ethanol did not follow this linear trend. Furthermore, the effect of alkyl groups on the basicity of amines was discussed and generally the basicity orders were found to be NH<sub>3</sub><R<sub>3</sub>N<RNH<sub>2</sub><R<sub>2</sub>NH (R: methyl-, ethyl-, n-propyl-, n-butyl-).

**Key Words :** Potentiometry, titrimetry, protonation constants, aliphatic amines, ethanol-water mixtures.

## TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında önemli deneyim ve bilgilerinden sürekli faydalandığım ve her zaman teşvik edici olan değerli hocam, Sayın Prof.Dr. Esmâ KILIÇ'a saygı, şükran ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında değerli fikirleriyle her türlü yardımını esirgemeyen G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Öğretim Üyelerinden, Sayın Prof.Dr. Fitnat KÖSEOĞLU'na şükranlarımı sunarım.

Ayrıca deneylerin yürütülmesi ve tezin yazımı esnasında değerli yardımlarını esirgemeyen, başta Sayın Yrd.Doç.Dr. Esin CANEL ve Sayın Yrd.Doç.Dr M. Abdülkadir Akay olmak üzere Analitik Kimya Anabilim Dalı mensuplarına candan teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	3
2.1. Alifatik Aminlerle İlgili Genel Bilgiler.....	3
2.2. Protonasyon Sabiti ve Tayini İçin Esaslar.....	6
2.3. Protonasyon Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu.....	8
2.4. Protonasyon Sabitlerinin Tayini İçin Deneysel İşlemler.....	10
2.5. Protonasyon Sabitlerini Hesaplama Metotları.....	11
2.6. Protonasyon Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Potansiyometrik Metot.....	13
2.7. Alifatik Aminler İle İlgili Çalışmalar.....	16
3. DENEL KISIM.....	26
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
3.1.1. Alifatik Aminler.....	26
3.1.2. Etanol.....	27
3.1.3. Su.....	27
3.1.4. Perklorik Asit Çözeltisi.....	27
3.1.5. Sodyum Hidroksit Çözeltisi.....	27
3.1.6. Sodyum Perklorat Çözeltisi.....	27
3.1.7. Sodyum Karbonat Çözeltisi.....	27
3.1.8. Sodyum Klorür Çözeltisi.....	28
3.2. Kullanılan Cihaz.....	28

3.3. Kullanılan Hücresinin Kalibrasyonu.....	28
3.4. $K_{su}$ Tayini.....	30
3.5. Gran Metoduyla Dönüm Noktası Tayini.....	30
3.6. Protonasyon Sabitlerinin Tayini.....	33
3.6.1. %10 Etanol-%90 Su Ortamında Yapılan Tayinler.....	33
3.6.2. %20 Etanol-%80 Su Ortamında Yapılan Tayinler.....	35
3.6.3. %30 Etanol-%70 Su Ortamında Yapılan Tayinler.....	36
3.6.4. %40 Etanol-%60 Su Ortamında Yapılan Tayinler.....	37
3.6.5. %50 Etanol-%50 Su Ortamında Yapılan Tayinler.....	38
3.6.6. %60 Etanol-%40 Su Ortamında Yapılan Tayinler.....	39
3.6.7. %70 Etanol-%30 Su Ortamında Yapılan Tayinler.....	40
3.6.8. %80 Etanol-%20 Su Ortamında Yapılan Tayinler.....	41
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Alifatik Aminlerin Protonasyon Sabitleri ile İlgili Sonuçlar.....	42
4.2. Alifatik Aminlerin Protonasyon Sabitlerine Çözücü Bileşiminin Etkisi.....	44
4.3. Alifatik Aminlerin Protonasyon Sabitlerine Alkil Gruplarının Etkisi.....	49
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	

**SİMGELER DİZİNİ**

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

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Potansiyometrik titrasyon hücreleri.....	15
Şekil 3.1. %30 Etanol-%70 su ortamında hücrenin kalibrasyon sabitleri, $E^0_{\text{hücre}}$ ve $k'$ nin bulunması.....	29
Şekil 3.2. %70 Etanol-%30 su ortamında hazırlanan sodyum hidroksitin ayarlanmasında kullanılan Gran eğrisi.....	32
Şekil 3.3. HA sistemi için teorik oluşum eğrisi.....	34
Şekil 3.4. %10 Etanol-%90 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi.....	34
Şekil 3.5. %20 Etanol-%80 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi.....	35
Şekil 3.6. %30 Etanol-%70 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi.....	36
Şekil 3.7. %40 Etanol-%60 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi.....	37
Şekil 3.8. %50 Etanol-%50 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi.....	38
Şekil 3.9. %60 Etanol-%40 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi.....	39
Şekil 3.10. %70 Etanol-%30 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi.....	40
Şekil 3.11. %80 Etanol-%20 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi.....	41
Şekil 4.1. Metilamin, dimetilamin ve trimetilaminin protonasyon sabitlerinin etanolün mol kesri ile değişimi.....	47
Şekil 4.2. Etilamin, dietilamin ve trietilaminin protonasyon sabitlerinin etanolün mol kesri ile değişimi.....	47
Şekil 4.3. n-Propilamin, di-n-propilamin ve tri-n-propilaminin protonasyon sabitlerinin etanolün mol kesri ile değişimi.....	48
Şekil 4.4. n-Butilamin, di-n-butilamin ve tri-n-butilaminin protonasyon sabitlerinin etanolün mol kesri ile değişimi.....	48

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1.1. Çalışmada kullanılan aminlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
Çizelge 2.1. Bazı alifatik aminlerin su ortamındaki bazlık sabitleri.....	5
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan alifatik alkil aminlerin temin edildiği firma ve saflık dereceleri.....	26
Çizelge 3.2. Çeşitli ortamlar için bulunan $pK_{su}$ değerleri.....	30
Çizelge 4.1. 25 °C ve 0,1M $NaClO_4$ 'lı ortamda çeşitli etanol-su karışımlarında potansiyometrik hücre için bulunan kalibrasyon sabitlerinin değerleri.....	43
Çizelge 4.2. Çeşitli etanol-su karışımlarında (h/h) alifatik alkil aminlerin protonasyon sabitleri (25 °C ve 0,1M $NaClO_4$ 'lı Ortamda).....	45

## 1. GİRİŞ

Alifatik ve aromatik aminlerle bunların tuzları, ilaç sanayi başta olmak üzere boya, sabun, kozmetik gibi çeşitli sanayi dallarının hammaddesi olduğu gibi, bir çok organik reaksiyonda da kullanılmaktadır. Bu sebeple bunların kimyasal özelliklerinin çeşitli ortamlarda incelenmesi, bu maddelerin özelliklerinin daha iyi tanınmasına yardımcı olacaktır.

Protonasyon sabiti, bir bazın proton bağlaması ile ilgili dengenin denge sabitidir. Böyle denge sabitlerinin tayin edilmesinin sebebi, pek çok organik bileşikte asidik ve/veya bazik grupların bulunması ve bileşiklerin fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklerine bu tip grupların etki etmesidir. Protonasyon sabitlerinin bilinmesi organik, fizikokimya ve özellikle analitik kimya yönünden oldukça önem taşımaktadır. Örneğin, sabitler bilindiği takdirde söz konusu maddenin maksimum verimle ortamdan izole edilebileceği veya kantitatif tayininin yapılabileceği şartlar tespit edilebilir. Ayrıca belirli bir ortamda hangi pH' da bileşiğin hangi türünün ne oranda bulunabileceği hesaplanabilir. Bir bileşikten tampon çözelti hazırlamak için de protonasyon sabitlerinin bilinmesi gerekir.

Literatürde verilen protonasyon sabitlerinin büyük çoğunluğu su ortamındaki değerlerdir. Ancak son yıllarda, biyolojik ortamların susuz ortamlara daha çok benzediği düşüncesi, susuz ortamlarda veya su ile karışık çözücülerde bulunan değerlerin önemini daha da artırmaktadır. Böyle ortamlarda tayin edilen sabitlerin canlı sistemlerdeki olayların aydınlatılmasına daha çok yardımcı olabileceği, bilim adamları tarafından düşünülmektedir. Konu bu açıdan da önem taşımaktadır.

Bu çalışmada amonyak ve bir seri alifatik alkil aminlerin stokiyometrik protonasyon sabitlerinin, potansiyometrik titrasyon metodu ile tayin edilmesi amaçlanmıştır. Sabitlerin tayini için potansiyometrik metodun seçilmesinin amacı ise, böyle dengelerin incelenmesinde en iyi ve en güvenilir metot olmasıdır. Çalışmamızın sonunda hesaplanan protonasyon sabitlerinin, alkil gruplarının cinsi ve sayısı değiştikçe nasıl değiştiğinin incelenmesi, ayrıca su-etanol karışımlarında etanolün mol kesri ve/veya yüzdesi ile sabitler arasında nasıl bir ilişki olduğunun araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmamızda kullanılan aminler ve bazı özellikleri Çizelge 1.1' de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Çalışmada kullanılan aminler ve bazı özellikleri

AMİNLER	FORMÜL	ÖZELLİKLERİ
Amonyak	$\text{NH}_3$	Mol kütlesi 17.03 g/mol, kaynama noktası $-35.5\text{ }^\circ\text{C}$ , renksiz gazdır. Keskin kokuludur. Nitrik asit imalatında patlayıcı maddelerde, kimya endüstrisinde kullanılır.
Metilamin	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	Kuvvetli amonyak kokulu renksiz gazdır. Kaynama noktası $-6.79\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-92.5\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Suda çözünür. Hızlandırıcılar, boyalar, ilaçlar, haşarat öldürücüleri için ara maddesi olarak kullanılır.
Dimetilamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Mol kütlesi 45.8 g/mol, kaynama noktası $+7\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-96\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Karakteristik kokusu vardır ve suda oldukça fazla çözünür.
Trimetilamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Mol kütlesi 59.11 g/mol dır. Katemer amonyum bileşiklerinin imalinde kullanılır
Etilamin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Mol kütlesi 45.08 g/mol, kaynama noktası $16.6\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Kuvvetli alkali reaksiyon gösteren amonyak kokulu alev alan sıvıdır. Reçine kimyası, ilaç ve boya endüstrisinde kullanılır.
Dietilamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Mol kütlesi 74.62 g/mol, kaynama noktası $56\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Suda çözünür. İlaç ve boya endüstrisinde kullanılır.
Trietilamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Mol kütlesi 101.19 g/mol, kaynama noktası $89-90\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-115\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Sıvıdır, kuvvetli amonyak kokusu vardır, Amonyum bileşiklerinde kullanılır.
n-propilamin	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	Mol kütlesi 59.11 g/mol, kaynama noktası $48-49\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-83\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Renksiz, alkali karakterde bir sıvıdır. Kuvvetli amonyak kokusu vardır, çok tahriş edicidir.
Di-n-propilamin	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	Mol kütlesi 101.19 g/mol, kaynama noktası $105\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-63\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Suda yeterince çözülmez
Tri-n-propilamin	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	Mol kütlesi 146.28 g/mol, kaynama noktası $156\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-93\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Su beyazı, amin kokulu olup, yanıcıdır.
n-bütilamin	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	Mol kütlesi 73.14 g/mol, kaynama noktası $78\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-50\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Suda oldukça çözünür, yanıcıdır.
Di-n-bütilamin	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	Mol kütlesi 129.25 g/mol, kaynama noktası $161\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-51\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Suda az çözünür, yanıcıdır.
Tri-n-bütilamin	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	Mol kütlesi 185.36 g/mol, kaynama noktası $216\text{ }^\circ\text{C}$ , erime noktası $-70\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Suda çözünmez, karakteristik kokusu vardır. Su çekici özelliği vardır.

## 2. TEORİK KISIM

### 2.1 Alifatik Aminlerle İlgili Genel Bilgiler

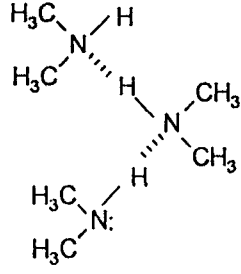
Alkillenmiş ve arillenmiş amonyak türevlerine **aminler** denir. Tariften de anlaşılacağı gibi aminler alifatik ve aromatik diye başlıca iki gruba ayrılırlar. Alifatik ve aromatik aminler ile bunların hidroklorür tuzları, ilaç sanayi başta olmak üzere boya, sabun, kozmetik gibi çeşitli sanayi dallarının hammaddesi olduğu kadar, bir çok organik reaksiyonda da kullanılmaktadır. Bu sebeple bunların kimyasal özelliklerinin çeşitli ortamlarda incelenmesi, bu maddelerin özelliklerinin daha iyi tanınmasına yardımcı olacaktır.

Aminler başlıca üç gruba ayrılırlar: 1) Primer aminler, 2) Sekonder aminler, 3) Tersiyer aminler. Metilaminler ve etilamin hariç, aminler oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan aminlerin kokusu balık kokusuna, ötekilerinininki ise (uçucu olanlar) amonyak kokusuna benzer. Amonyanın aksine aminler yanar ve tuzları alkolde çözünür.

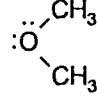
Primer ve sekonder aminler sıvı hallerinde veya çözeltilerinde kendi aralarında hidrojen bağlı dimer ve polimerler meydana getirirler. Hidrojen bağlarını kısaca N-H...N şeklinde göstermek mümkündür. Azot-azot arasında meydana gelen hidrojen bağı, oksijen-oksijen arasında meydana gelen O-H...O hidrojen bağından daha zayıftır. Amonyak sudan, metilamin de metilalkolden çok daha düşük sıcaklıklarda kaynar.

$\text{NH}_3$	-33 °C	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	-6.5 °C
$\text{H}_2\text{O}$	+100 °C	$\text{CH}_3\text{-OH}$	+65 °C

Sekonder aminler, eterlere benzerler ve onlarla karıştırılırlar. Bir sekonder amin, aynı molekül ağırlığındaki bir eterden daha yüksek sıcaklıklarda kaynar. Örneğin yaklaşık aynı molekül ağırlığında olan dimetileter -25 °C'da kaynarken dimetilamin +7 °C'da kaynar. Bunun nedeni dimetilaminin hidrojen bağı verebilmesine karşılık, dimetileterin verememesidir. Çünkü dimetileterde oksijen üzerinde proton yoktur.



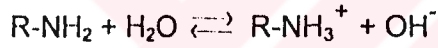
dimetilamin



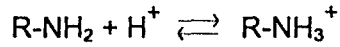
dimetileter

Tersiyeramin moleküllerinde azot üzerinde hidrojen bulunmadığından bunlar kendi aralarında hidrojen bağı vermezler. Bu nedenle bunlar kaynama noktaları bakımından aynı molekül ağırlığındaki eterlerle mukayese edilebilirler. Örneğin, trimetilamin 3,5 °C'da metileterler ise 8 °C'da kaynar. Eterlerin biraz daha yüksek sıcaklıkta kaynamaları daha polar olmalarından ileri gelir. Kaynama üzerinde tek etken hidrojen bağı değildir. Polarlık da ayrıca bir etkidir.

Altı karbonluya kadar primer aminler suda çözünürler ve bazik reaksiyon gösterirler.



Suda çözünmeyen aminler sulu asitlerde çözünürler.



Azottaki ortaklanmamış elektron çifti amini nükleofil yaptığından aminler bazik özellik gösterirler. Alkil gruplarının bazikleştirici etkileri nedeniyle, bu tür aminler amonyaktan daha kuvvetli bazdırlar (Buddrus 1980).

Çizelge 2.1 Bazı Alifatik Aminlerin Su Ortamında Bazlık Sabitleri

Amin	$K_b$
Amonyak	$1,8 \times 10^{-5}$
Metilamin	$44 \times 10^{-5}$
Dimetilamin	$51 \times 10^{-5}$
Trimetilamin	$6 \times 10^{-5}$
Etilamin	$47 \times 10^{-5}$
Dietilamin	$95 \times 10^{-5}$
Trietilamin	$55 \times 10^{-5}$

Sekonder aminlerin primer aminlerden daha kuvvetli baz olmaları, üzerlerinde iki alkil grubunun bulunması ile açıklanabilir. Çünkü, her alkil grubu azot atomuna bir miktar elektron sunar. Bu düşünceyle tersiyer aminlerin de sekonder aminlerden daha bazik olması gerektiği sonucuna varılabilir. Ancak görüldüğü gibi durum hiç de öyle değildir. Tersiyer aminler sekonder aminlerden daha zayıf bazlardır. Bunu da şöyle açıklamak mümkündür. Tersiyer aminlerde alkil gruplarının çokluğu nedeni ile sterik engel ötekilerde olduğundan çok daha fazladır. Bunun sonucu protonun azota bağlanması güçleşir ve amin zayıflar. Ancak, burada bir soru akla gelebilir. O da trietilaminin, trimetilaminden daha kuvvetli baz olmasıdır. Buna da şu şekilde bir cevap vermek mümkündür. Büyük alkil grupları arasındaki Van der Waals çekmeleri küçük alkil grupları arasındakine göre daha çoktur. Bu nedenle etil grupları metil gruplarına göre birbirlerini daha fazla çekerler ve molakül üzerindeki elektron çiftinin uzağında bir araya toplanırlar. Bunun sonucu elektron çiftinin etrafı boşalır ve azot, protonu kolaylıkla bağlar. Bazlık artmış olur (Saracoğlu 1977, Gündüz vd 1986). Ancak, bunların bazlığı gene de beklenen düzeyde değildir. Bütün bu söylenenler su ortamında geçerlidir. Susuz ortamlardaki durum bundan farklıdır. Örneğin heksan, sikloheksan ve gaz fazında yapılan çalışmalarda söylenenlerden tamamen farklı durumlarla karşılaşmıştır (Gündüz 1986).

Amonyaktaki hidrojenler yerine flor atomu geçerse, azotun bazlık özelliği neredeyse sıfır olur. Bunun nedeni florun çok elektronegatif bir element olması ve bağın elektronlarını büyük ölçüde kendisine çekmesi ve azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmasıdır. Elektron yoğunluğu azalan azotun da bazlık özellik gösterememesidir. Amonyakta bir hidrojen yerine OH (hidroksilamin) veya  $NH_2$  (hidrazin) geçerse bazlığı gene büyük ölçüde azalır. Buna göre amonyağın, hidroksilaminin ve hidrazinin  $pK_b$  değerleri sırası ile 4,74; 7,97 ve 5,77 dir.

## 2.2. Protonasyon Sabiti ve Tayini İçin Esaslar

Çözeltide yüklü veya yüksüz bir baza bir veya daha fazla proton bağlanması sonucu oluşan dengelerin denge sabitlerine **protonasyon sabitleri** adı verilir. Protonasyon sabitlerine, türlerin aktivite oranları cinsinden yazılırsa **termodinamik**, konsantrasyon oranları cinsinden yazılırsa **stokiyometrik**, türlerden bazıları aktivite, bazıları konsantrasyon cinsinden yazılırsa **karışık** sabitler denir. Konsantrasyon oranları cinsinden ifade edilen "**stokiyometrik sabitler**" sadece özel bileşimdeki bir çözelti için geçerlidir. Bu stokiyometrik sabitler ortamın iyonik şiddeti sabit tutularak tayin edildikleri takdirde, aktivite katsayılarının ortamdaki türlerin konsantrasyonundan bağımsız olduğu varsayılabilir. Böylece bu şartlar altında elde edilen stokiyometrik denge sabitleri, ortamda bulunan türlerin konsantrasyonunun sıfır olduğu ve bütün türlerin aktivite katsayılarının birim olduğu standart haldeki termodinamik sabitler olarak düşünülebilir (Rosotti and Rosotti 1961, Rosotti 1978, Bjerrum 1941).

Bu çalışmada da sabit iyonik şiddetli ortamlar kullanılarak protonasyon sabitleri tayin edilmiştir. Yani bulduğumuz protonasyon sabitleri hemen hemen termodinamik sabitler gibi incelenebilecek "stokiyometrik sabitler"dir.

Çalışmamızda protonasyon sabitlerini tayin etmeyi amaçladığımız alifatik alkil aminler A şeklinde monoprotik baz olarak ele alınır. HA şeklindeki basit asitler için bile aşağıdaki gibi iki farklı denge yazılabilir. Birincisi HA' nın iyonlaşma dengesi



İkincisi ise A' nın protonasyon dengesi olan



dır. Kolaylık olamsı açısından yükler gösterilmemiştir. Reaksiyon 1'in denge sabiti, HA' nın iyonlaşma sabiti adını alır ve  $K_a$ ,  $K_{diss}$  veya sadece K ile gösterilir. Bunun tersi olan Reaksiyon 2'nin denge sabiti için ise, HA' nın protonasyon sabiti, oluşum sabiti veya kararlılık sabiti gibi ifadalar kullanılmakta olup genellikle  $\beta_1$ ,  $K_1$ , veya K ile gösterilir. İlgili cebirsel işlemler daha genel ve daha az yorucu olduğu için, bu tezde söz konusu dengeler, Reaksiyon 2'de olduğu gibi oluşum reaksiyonları yani protonasyon dengeleri şeklinde incelenmiştir. Ancak pek çok kimse asitlerin iyonlaşma sabitlerine daha aşına

olduğundan iyonlaşma ve protonasyon sabitleri arasında aşağıdaki gibi bir ilişkinin olduğu akıldan çıkarılmamalıdır:

$$\beta = \frac{[HA]}{[H][A]} \quad (3)$$

Burada;  $\beta$ , HA' nın oluşumuna ait oluşum (aminler için protonasyon) sabitini,  $K_a$  ise HA' nın iyonlaşma (amonyumun iyonlaşmasına ait) sabitini ifade etmektedir.

Asit-baz dengelerini incelemek ve protonasyon sabitlerini tayin etmek için çözeltildeki denge durumunu bozmadan, dengedeki türlerin aktivitesini, konsantrasyonunu veya bütün bir çözeltilinin herhangi bir özelliğini ölçen fiziksel metotlar kullanılır. Çalışmamızda, en yaygın ve en uygun şekilde kullanıldığında en iyi metot olarak kabul edilen potansiyometrik metot kullanılmıştır. Potansiyometrik metotlardan ise, cam elektrotla hidrojen iyonunun aktivitesini değil konsantrasyonunu ölçmeye dayanan teknik kullanıldığından,  $[H]$  bilindiği takdirde HA' nın protonasyon sabitinin hesaplanmasına esas teşkil edecek ifadeler kullanılmıştır: Aminlere ait  $\beta$  protonasyon sabitinin hesaplanabilmesi için,  $[H]$ 'ın potansiyometrik olarak ölçüldüğünü varsayarak,  $[HA]$  ve  $[A]$ ' nın sayısal değerlerinin bilinmesi gerektiği açıktır. Burada A aminleri, HA ise amonyum iyonunu gösterir.

A ve H türlerinin analitik konsantrasyonları olan  $A_t$  ve  $H_t$ ' nin bilindiği bir sulu çözelti için aşağıdaki kütle denklik ifadeleri yazılabilir:

$$A_t = [HA] + [A] \quad (4)$$

$$H_t = [H] + [HA] - [OH] \quad (5)$$

Eşitlik 4'den  $[HA]$ , ve

$$K_{su} = [H][OH] \quad (6)$$

dan  $[OH]$  alınarak Eşitlik 5'de yerine konup düzenlenirse

$$[HA] = H_t - [H] + K_{su} [H]^{-1} \quad (7)$$

elde edilir. Çözeltinin stokiyometrisinden bilinen  $H_t$  ve ölçülen  $[H]$  değerleri kullanılarak Eşitlik 7'den  $[HA]$  hesaplanır. Ayrıca Eşitlik 4'den ve çözeltinin stokiyometrisinden bilinen  $A_t$  den yararlanarak

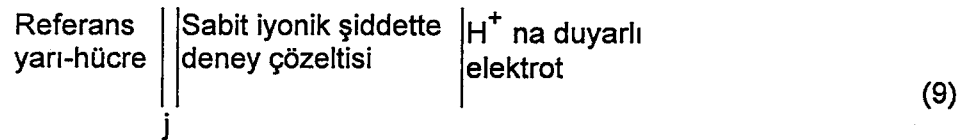
$$[A] = A_t - [HA] \quad (8)$$

bulunur. Ölçülen  $[H]$  ve hesaplanan  $[HA]$  ve  $[A]$  değerleri Eşitlik 3'de yerine konarak  $\beta$  protonasyon sabiti bulunur. Bu şekilde protonasyon sabitlerinin tayini ve hesaplanması çok kolay gibi gözükmektedir. Fakat bazı genel problemler söz konusudur: (i)-Potansiyometrik olarak  $[H]$  ölçülebilir mi? (ii)-Potansiyometrik olarak hidrojen iyonları aktivitesi ölçülüyorsa bu metodu modifiye ederek  $[H]$  değerleri nasıl hesaplanabilir? (iii)- $A_t$  ve  $H_t$ ' nin veya her ikisinin de değiştirilmesinin uygun deneysel tekniği nasıl olmalıdır? (iv)-Ölçümlerden bu sabitlerin değerleri en iyi şekilde nasıl elde edilebilir?

Bu tezde aminlerin protonasyon sabitleri tayin edilirken, daha sonraki bölümlerde görüleceği gibi bütün bu problemleri göz önüne alan teknik kullanılmıştır.

### 2.3. Protonasyon Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu

Çalışmamızda, aminler için stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayini amaçlandığından, kullanılan cam elektrodun hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde ayarlanması gerekmektedir (Rosotti 1978, Melaun et al 1988). Bunun için potansiyometrik titrasyon hücresinin kalibrasyonu yapılmalıdır. Kalibrasyon işlemi kısaca şöyle yapılmaktadır:



gibi bir hücrede  $H^+$  konsantrasyonu iyonik şiddetin ayarlanmasında kullanılan  $NaClO_4$  konsantrasyonundan küçük olmak şartıyla  $[H]$  potansiyometrik olarak tayin edilebilir. Önce hücre, aynı iyonik ortamda,  $H_i$  konsantrasyonunda  $V_a$  hacmindeki kuvvetli asidin,

$B_i$  konsantrasyonundaki kuvvetli bazın  $V_B$  hacmi ile titre edilerek kalibre edilir.

Titrasyonun herhangi bir noktasındaki  $H_t$  şöyle hesaplanır:

$$H_t = (V_a \cdot H_i - V_B \cdot B_i) / (V_a + V_B) \quad (10) \rightarrow$$

Şimdi Nernst eşitliğinden (9) hücresinin EMK' i şöyle verilebilir:

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

$$\{H\} = \gamma_H [H] \quad (12) \rightarrow$$

olduğundan

$$E_{\text{hücre}} = \text{sabit} + E_j + RTF^{-1} \ln [H] + RTF^{-1} \ln \gamma_H \quad (13) \rightarrow$$

yazılır. Burada  $E_j$ , j temasındaki sıvı-temas potansiyelidir. Eşdeğerlik noktasından önce  $H_t \approx [H]$  olduğundan aşağıdaki gibi hesaplama yapılabilir:

$$E^{\circ'}_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}} - RTF^{-1} \ln [H] = \text{sabit} + RTF^{-1} \ln \gamma_H + E_j \quad (14) \rightarrow$$

$E^{\circ'} (= E^{\circ})$  nün sabit bir değere sahip olması,  $(RTF^{-1} \ln \gamma_H + E_j)$  nin de aynı zamanda sabit olduğunu gösterdiğinden dolayı, kalibrasyonun yapıldığı aralıktaki deneysel  $E_{\text{hücre}}$  değerinden  $[H]'$  in hesaplanması için  $E^{\circ'}$  bir kalibrasyon sabiti olarak kullanılabilir.  $H^+$  in toplam katyonların çok küçük kesrini oluşturduğu ortamlarda  $E^{\circ'}$  değerinin gerçekten de çoğu kez sabit olduğu bulunmuştur. Daha asidik çözeltilerde genellikle şu eşitlik geçerlidir:

$$E^{\circ'} = C + C' [H] \quad (15) \rightarrow$$

Burada C ve C' sabitlerdir. C ve C' bir kere tayin edildi mi Eşitlik 14 ve 15 ardışık yaklaştırma ile E değerinden  $[H]'$  ı hesaplamak için kullanılabilir. Cam elektrodun kalibrasyonu için literatürde Irving metodu ve MAGEC bilgisayar programının kullanıldığı çeşitli metotlar mevcuttur (Irving et al 1967, May et al 1982, Leggett 1985).

#### 2.4. Protonasyon Sabitlerinin Tayini İçin Deneysel İşlemler

HA sisteminin protonasyon sabiti  $\beta'$  nın hesaplanabilmesi için  $H_t$ ,  $A_t$  ve  $[H]$  değerlerinin gerekli olduğu Bölüm 2.2 de görülmüştü.  $H_t$ ,  $A_t$  ve  $[H]$  parametrelerinden ibaret tek bir takıma ait değerlerin, bir HA-A tampon çözeltisinin  $p[H]'$ ı ölçülerek elde edilmesi ve buradan da  $\beta$  değerinin hesaplanması açıkça mümkün görülmektedir, fakat bu şekilde tayin kesin olarak doğru değildir.  $H_t$  ve  $A_t$  değerleri pratikçe mümkün olan geniş bir aralıkta değiştirilmelidir. Böylece protonasyon sabitinin daha az hatalı bulunabileceği aşıkardır. Toplam konsantrasyonların en yüksek değerleri maddelerin çözünürlüğüne bağlı olarak ve ortamın iyonik şiddeti göz önüne alınarak tespit edilir. Halbuki konsantrasyonların alt sınırı ise incelenen dengelerin yanında ortamdaki diğer istenmeyen dengelerin ihmal edilebileceği sınırlara kadar düşürülebilir. Konsantrasyon sınırları bu şekilde tespit edildikten sonra  $H_t$  ve  $A_t$  değerlerinin geniş bir aralıkta değiştirilmesi pratikte aşağıdaki gibi titrasyon teknikleriyle yapılır:

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

2- HA' nın bir çözeltisi veya kuvvetli bir asit çözeltisi A ile titre edilir.

3-  $H_t$  ve  $A_t$  ayrı ayrı birbirinden bağımsız olamayacak şekilde, ortamın kendisi bir HA-A tamponuyla titre edilmek suretiyle değiştirilebilir. Bu durumda da farklı HA/A oranlarında titrasyon yapılmalıdır.

Titrasyonlar sırasında denge sabitleri sıcaklığa bağlı olduğundan elbette sabit sıcaklık sağlamak için termostat kullanılmalı ve inert atmosfer sağlamak için de azot akımı altında çalışılmalıdır. Ayrıca her titre edici ilavesinden sonra karıştırma işlemi magnetik karıştırıcı veya mekanik karıştırıcı ile yapılmalıdır. Titrasyonlarda

kullanılan kimyasal maddelerin mümkün olduğu kadar saf olması ve çözeltilerin konsantrasyonlarının çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Özellikle titrant olarak kullanılan baz çözeltisinin konsantrasyonunun tayini ve bu çözeltinin karbondioksitli olup olmadığının tespiti oldukça önemlidir.

## 2.5. Protonasyon Sabitlerinin Hesaplanma Metotları

Tek basamaklı bir protonasyon dengesinin denge sabitinin sayısal değerinin, prensip olarak bir takım  $H_t$ ,  $A_t$  ve  $[H]$  değerlerinin elde edileceğini Bölüm 2.2 de gördük. Fakat bu şekilde elde edilen bir sabitin, stok çözeltilerin iyi analizlenmemesi, titrasyon çözeltilerinin iyi hazırlanmaması, büretin veya potansiyometrenin yanlış okunması, hücrenin hatalı kalibrasyonu, hatalı elektrotların kullanılması, yanlış kimyasal ön bilgiler (reaksiyonun tek basamaklı olmaması gibi) ve bunlar gibi bir çok hata kaynağından dolayı ne kadar hatalı olduğunu bilmemize imkan yoktur. Ancak bu sabitin kesinliğini tayin etmemiz mümkündür ve değer doğruluğunu deneysel olarak kontrol etme imkanımız yoktur. Bu yüzden en makul yol çok sayıda  $H_t$ ,  $A_t$  ve  $[H]$  değerleri takımını kullanarak sabitin "en iyi" değerini elde etmektir.

Konunun daha kolay anlaşılması için sabit bir iyonik ortamda  $H_t$ ,  $A_t$  ve  $[H]$  değerlerinin makul takımlarının elde edildiğini (öneğin titrasyon tekniği ile) ve tek problemin stokiometrik protonasyon sabitinin en iyi değerini ve bunun kesinliğini elde etmek olduğunu varsayalım. Bunun için aşağıdaki gibi birkaç tip yaklaşım kullanılmaktadır (Rossotti and Rossotti 1961).

### a- Doğrudan Hesaplama Metodu

$[HA]$  ve  $[A]$  değerleri her bir ölçüm takımlarından Eşitlik 7 ve 4 ile elde edilir, sonra her bir noktadan  $\beta$  değeri hesaplanır ve standart istatiki metotlarla ortalama değer ve standart sapma bulunur.

### b- Lineer Metot

Eşitlik 3 logaritmik olarak şöyle ifade edilebilir:

$$\log [HA] / [A] = \log \beta + \log [H] \quad (16)$$

Bu, Henderson-Hasselbach eşitliği kullanılarak  $\log [HA] / [A]$  değerleri  $\log [H]$ ' a karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi 1 olan bir doğru elde edilir ve ordinat parçasından gerekli sabit bulunur. Grafikten veya küçük kareler metoyla  $\log \beta$  daki hata sınırları hesaplanabilir.

### c-Eğri Çakıştırma Metodu

Bu metotta,  $A_t$ ' nin baz formundaki kesri olan  $\alpha_0$  ve asit formundaki kesri olan  $\alpha_1$  yardımcı fonksiyonlarından veya  $HA'$  nin oluşum derecesi olan  $\bar{j}$  fonksiyonundan yararlanılır. Bu fonksiyonlar için aşağıdaki ifadeler yazılabilir:

$$\alpha_0 = \frac{[A]}{[A_t]} = \frac{[A]}{[HA] + [A]} = \frac{1}{1 + \beta[H]} \quad (17)$$

$$\alpha_1 = \bar{j} = \frac{[HA]}{[A_t]} = \frac{[HA]}{[HA] + [A]} = \frac{H_t - [H] + K_{su} [H]^{-1}}{[A_t]} = \frac{\beta[H]}{1 + \beta[H]} \quad (18)$$

Bu eşitliklerden  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  (veya  $\bar{j}$ )'in sadece  $[H]$ ' in bir fonksiyonu olduğu,  $H_t$ ,  $A_t$  ve  $[A]$ ' ya bağlı olmadığı görülmektedir. Bu ifadelerde

$$\beta[H] = h \quad (19)$$

şeklinde normalize değişken kullanırsak

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + h} \quad (20)$$

ve

$$j = \frac{h}{1 + h} \quad (21)$$

yazabiliriz. Görüldüğü gibi  $\alpha_0$  ve  $j$  ikincil değişkenleri sadece  $h$ ' ın fonksiyonudur ve  $\alpha_0$  -  $(\log h)$  eğrisi ve  $j$  -  $(\log h)$  teorik oluşum eğrisi HA sistemi için belirli ve tek bir şekle sahiptir.

$$\log h = \log [H] + \log \beta \quad (22)$$

olduğundan,  $\alpha_0$  -  $(\log [H])$  deneysel eğrisi ve  $j$  -  $(\log [H])$  deneysel oluşum eğrisinin  $\log [H]$  eksenindeki yeri denge sabitinin değerine bağlıdır.

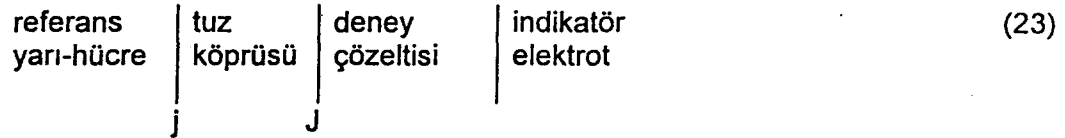
$\alpha_0$  -  $(\log h)$  ve  $j$  -  $(\log h)$  teorik eğrileri Eşitlik 20 ve 21'den kolayca hesaplanır, grafik kağıdına geçirilir ve geçirgen bir kağıt üzerindeki eksenlerle birlikte kaydırılır.  $\alpha_0$  -  $(\log [H])$  ve  $j$  -  $(\log [H])$  deneysel eğrileri de aynı skalada aynı grafik kağıtlarına çizilir. Sonra teorik eğriler deneysel eğrilere en iyi uyacak şekilde karşılaştırılarak, teorik ve deneysel eğrilerin yatay kaymasından  $\beta$  değerleri elde edilir.

Eğri karşılaştırma metodu, verilerin göze hitap temesi açısından, sistemi inceleyen kimselerin sistemi kavramasını sağlar. Metot özellikle tek basamaklı iyonlaşma dengeleri için uygundur. Bu yüzden çalışmamızda protonasyon sabitleri tayininde eğri karşılaştırma metodu tercih edilmiştir.

## 2.6. Protonasyon Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Potansiyometrik Metot

Çözeltilerde dengeleri incelemek için kullanılan ideal bir metot herhangi bir makul ve hayali bir sistemde dengelerin durumunu bozmaksızın, mevcut bütün türlerin serbest konsantrasyonlarının doğru ve kesin değerlerini vermeli ve metodun kullanımı çabuk, anlaşılabilir ve zevkli olmalıdır. Elbette bütün bu özellikleri bir arada taşıyan mükemmel bir metodun bulunmaması sürpriz değildir. Ancak protonasyon dengelerini incelemek için mevcut metotlar içinde en geçerli ve en hassas olan metodun potansiyometrik metot olduğunu söyleyebiliriz. Bu bölümde, çalışmamızda kullanılan potansiyometrik metot hakkında kısa bir bilgi verilecektir.

Titrasyonlar için uygun tipik potansiyometrik hücre Şekil.2.1 de gösterilmiştir (Rossotti and Rossotti 1961). Deney çözeltisinin bileşimi büretten titrantların ilavesiyle değiştirilebilir. Deney çözeltisine iki elektrot daldırılır, (i) tayin edilecek türler için bir elektrot (indikatör elektrot) (ii) sıvı teması olan tuz köprülü bir referans elektrot. Hücreyi şöyle gösterebiliriz:



Burada da iyimser bir yaklaşımla aktivite katsayılarının sabit tutulabileceğini varsayacağız. Böylece elektrodun cevabı için Nernst eşitliği konsantrasyon terimleri cinsinden ifade edildiğinde Hücre 23'ün EMK' i şöyle yazılır:

$$E_{\text{hücre}} = E_i - E_{\text{ref}} + E_j + E_J \quad (24)$$

Burada  $E_i$  ve  $E_{\text{ref}}$  sırasıyla indikatör elektrot ve referans elektrodu bulunduran hücrelerin potansiyelleridir.  $E_j$  ve  $E_J$ , j ve J temaslarındaki sıvı temas potansiyelleridir. Pekçok indikatör elektrot tek bir S türünün konsantrasyonuna aşağıdaki bağıntıya göre cevap verir.

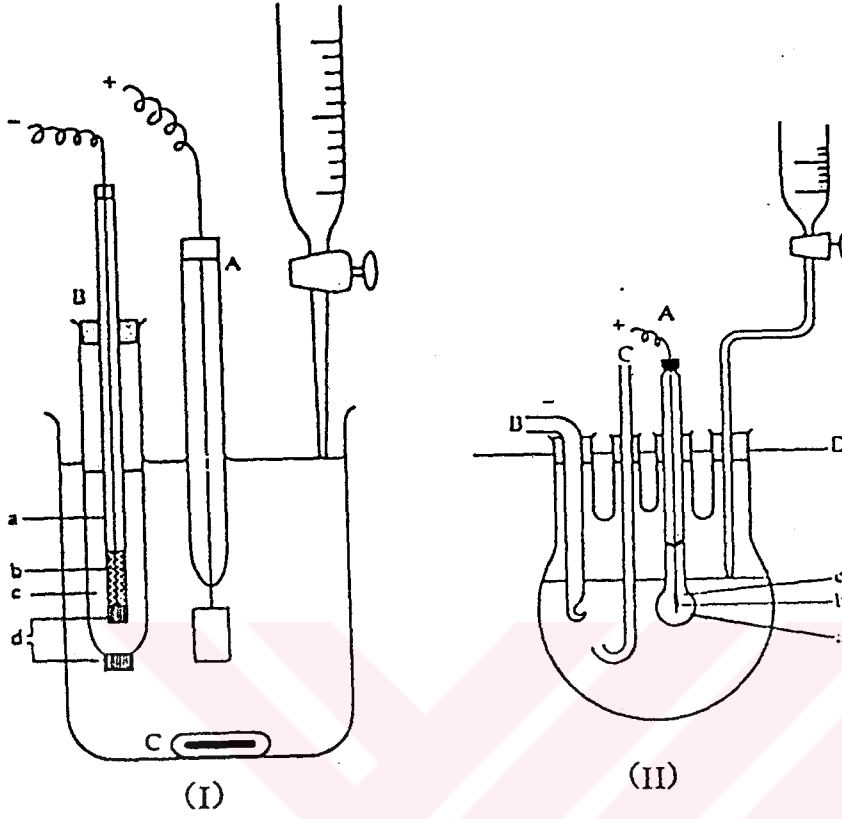
$$E_i = E_i^0 + \lambda_s RTF^{-1} \ln [S] \quad (25)$$

Burada  $E_i^0$  ve  $\lambda_s$  sabitlerdir.  $E_{\text{ref}}$  ve  $E_j$  değerleri deney çözeltisindeki değişimlerden etkilenmeyeceğinden dolayı hücre 23'ün EMK' ini şöyle yazabiliriz.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^0 + \lambda_s RTF^{-1} \ln [S] + E_J \quad (26)$$

Burada  $E_{\text{hücre}}^0$  değeri sabit ve şöyledir:

$$E_{\text{hücre}}^0 = E_i^0 - E_{\text{ref}} + E_j \quad (27)$$



Şekil 2.1. Potansiyometrik titrasyon hücreleri

- (I) Basit bir hücre  
 A. Platin elektrot (veya kinhidron)  
 B. Kalomel elektrod  
 a) Pt tel;  
 b) Hg - Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hamuru  
 c) KCl çözeltisi  
 d) Gözenekli kısım  
 C. Magnetik karıştırıcı
- (II) Azot atmosferinde çalışan termostatlı hücre  
 A. Cam elektrot  
 a) Aktif membran;  
 b) İç Ag - AgCl referans elektrot;  
 c) Sulu HCl  
 B. Referans yarı hücre ile bağlantı sağlayan tuz köprüsü  
 C. Azot girişi  
 D. Termostat banyosunun seviyesi

Ekseriya  $E^0$  ve  $E_j$  değeri,  $E_j$  sabit kalması şartıyla şöyle birleştirilebilir:

$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{hücre}} + E_j \quad (28)$$

Bu şart geçerli ise, eşitlik 26 şöyle olur:

$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{hücre}} + \lambda_s RTF^{-1} \ln [S] \quad (29)$$

Görüleceği gibi Hücre 23'ün ölçülen EMK'inden [S] değeri Eşitlik 29'da kolayca hesaplanabilir. Fakat  $E^0_{\text{hücre}}$  yi sabit tutabileceğimiz ümidine kapılmadan önce sıvı-sıvı temas sınırında nasıl bir potansiyel doğacağını incelememiz gerekir.

İki çözelti temas halinde ise çözünen herhangi bir tür aktivitesinin yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye doğru diffüzyon meydana gelir. İki iyonik çözelti arasındaki sınırda (veya iyonik bir çözelti ile iyonik olmayan bir çözelti arasında) doğan potansiyel aslında farklı iyonların farklı hızlarda göç etme gerçeğinden kaynaklanır.  $A^+B^-$  gibi bir elektrolit çözeltisinin aynı maddenin daha seyreltik çözeltisiyle temas halinde olduğunu düşünelim. Her iki tip iyon da sınırdan daha seyreltik çözeltiye doğru diffüzyon olacaktır.  $A^+$  nın mobilitesi  $B^-$  den yüksekse belli bir sürede seyreltik çözeltiye anyondan çok katyon geçecektir ve böylece sınırda küçük bir yük farkı doğacaktır. Bu sıvı temas potansiyelidir ve hücrenin gözlenen EMK' ine katkıda bulunur. Bu yüzden, tezde kullanılan hücrede sıvı temas potansiyelini minimuma indirmek için, deney çözeltisinin bileşimi ile kombine pH elektrodunun dolgu çözeltisinin bileşimi yaklaşık aynı yapılmıştır.

## 2.7. Alifatik Aminler ile İlgili Çalışmalar

Alifatik ve aromatik aminler ve bunların tuzları sanayide bir çok ürünün hammaddesidir. Bu yüzden bu maddelerin kimyasal özelliklerinin çeşitli ortamlarda veya su ile karışık çözücü ortamlarında incelenmesi çok önemlidir.

Bu çalışmada bazı aminlerin protonasyon sabitleri çeşitli su-etanol ortamlarında potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Bu konu ile ilgili kaynak araştırması yapılmış ve aşağıdaki tarih sırasına göre her bir çalışma kısaca özetlenmiştir.

1937 yılında Choh-Hao Li ve T.D. Stewart' ın yaptığı bir çalışmada alifatik alkil aminlerin bazikliği, farklı çözücülerde karşılaştırılmıştır. Dietilamin ve trietilaminin bağlı bazlık kuvvetleri etanol, metanol, propanol, tert-bütül alkol, dioksan ve karbon tetraklorür de ölçülmüştür. Trietilaminin karbon tetraklorür ve bazı alkollerde dietilamine göre daha güçlü bir baz olduğu görülmüştür. Daha sonra su, dioksan, metanol ve propanolde de aynı durum gözlenmiştir.

Aşağıdaki çizelgede asetonsiyanohidrinin,  $(CH_3)_2C(OH)(CH_2)$ , 25 °C'da farklı çözücülerde aminlerle oluşturduğu dengelere ait denge sabitleri verilmiştir.

Asetonsiyanohidrinin 25 °C'da farklı çözücülerde aminlerle oluşturduğu dengelere ait denge sabitleri.

Çözücü	Dielektrik saibiti (20 °C)	Et <sub>3</sub> N	Et <sub>2</sub> NH
Su	80,0	2,66	5,57
Metanol	33,7	0,0483	0,0572
Dioksan	2,27	0,0276	0,0346
Etanol	25,7	0,0301	0,0283
t-Bütanol	11,4	0,0268	0,0244
Propanol-1	21,8	0,0139	0,0170
Karbon tetraklorür	2,24	0,0125	0,00936

Yine aynı çalışmada n-bütülamin, dietilamin ve trietilaminin su, etanol ve metanol ortamlarında bazik iyonlaşma sabitleri şöyle bulunmuştur.

Amin	Su(x10 <sup>4</sup> )		Metanol(x10 <sup>5</sup> )	Etanol(x10 <sup>8</sup> )
n-BuNH <sub>2</sub>	4,07		1,20	3,98
Et <sub>2</sub> NH	12,6	11,9	5,01	5,31
Et <sub>3</sub> N	6,4	5,69	4,23	5,65

1950 yılında yapılan bir çalışmada (Herbert C.Brown ve Arno Cahn) sterik bağ gerginliğinin bazlık kuvveti üzerine etkisinin önemi araştırılmıştır. Bu amaçla fosfinler ve orta süstitüe aromatik aminlerin iyonlaşma sabitleri dikkate alınmış ve 25 °C'da su ortamı için şu değerler bulunmuştur.

25 °C'da sulu çözeltide pK<sub>a</sub> değerleri

Baz	R=H	Me	Et	n-Pr
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHR	4,58	4,85	5,11	5,02
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NR <sub>2</sub>	4,58	5,06	6,56	5,59
p-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NR <sub>2</sub>	5,12	5,50	7,09	-
o-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NR <sub>2</sub>	4,39	5,86	7,18	-

Ayrıca orta durumda bulunan süstitüentlerin indüktif ve hiperkonjigasyon etkileri de incelenmiştir. Aniline orto durumda bir ve iki metil grubu bağlı olduğunda metil grubunun artmasıyla anilinin bazlığının sterik etki nedeniyle aşağıdaki sırada azaldığı görülmüştür.

Anilin < 2-metilanilin < 2,6-dimetilanilin

1957 yılında Hall primer, sekonder ve tersiyer aminlerin iyonlaşma sabitlerini Taft  $\sigma^*$  değerlerine karşı grafiğe geçirmiştir. Hall, Taft Denklemi;

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma^* \cdot \rho^*$$

şeklinde tanımlamış ve her bir amin sınıfının kendi arasında Taft eşitliğine göre farklı doğrular verdiğini görmüştür. Bu eğrilerden amonyum iyonunun N<sup>+</sup>-H bağı boyunca solvasyonunun, bazlık kuvveti tayininde önemli bir rol oynadığı sonucu çıkarılmıştır. Bütün tersiyer aminler  $\sigma^*$  değerlerinin çoğu ile sterik etki derecesi ihmal edildiğinde iyi bir korelasyon verdiği, bundan da B-gerginliğinin pK<sub>a</sub> değerlerinin tayin edilmesinde bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Sterik engelleme derecesi az olan primer ve sekonder aminlerin iyonlaşma sabitleri,  $\sigma^*$  değerine karşı grafiğe geçirildiğinde lineer bir doğru elde edildiği görülmüş ve bu durumun primer aminler için bahsedilen B-gerginliği teorisine uymadığı ancak solvasyon teorisine uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak bu ilişkinin başka grup aminlerin pK<sub>a</sub> değerlerinin tahmin edilmesine olanak sağlayacağı düşünülmüştür.

Pearson ve Vogelsong (1957) tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli susuz çözücülerde bazı alifatik aminlerle 2,4-dinitrofenol arasındaki iyon çifti oluşum denge

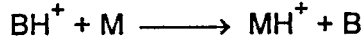
sabitleri spektrofotometrik olarak incelenmiştir. 2,4-dinitrofenol ile bazı primer, sekonder ve tersiyer aminler arasında oluşan iyon çifti oluşum denge sabiti değerleri aminlerin bazlık sırasında çözücünün önemli rol oynadığını göstermektedir. Çözücü olarak heptan, benzen, dioksan, kloroform, klorobenzen, etilasetat ve etilen diklorür kullanılmıştır. Tersiyer aminlerin etilen diklorür , klorobenzen ve kloroformda, sekonder aminlerin n-heptan, benzen ve dioksanda, primer aminlerin ise etilasetatda en kuvvetli baz oldukları görülmüştür. Bir amonyum iyonunun asidik protonunun spesifik solvasyonu, bir çözücü üzerine çok az başka bir çözücü ilave edilmesiyle bile önemli ölçüde değişmektedir.

Ligny 1960 yılında yaptığı bir çalışmada 25 °C'da suda ve su-metanol karışımında bazı alifatik aminlerin iyonlaşma sabitleri tayin edilmiştir. Tayinlerde potansiyometrik metot kullanılmıştır ancak potansiyometreyi ayarlamak için kullanılan tampon çözeltilerdeki metanol yüzdesi amin çözeltilerindeki metanol yüzdesiyle aynı olmadığından hücrenin kalibrasyonu ve ölçümler esnasında çok az da olsa (1 mV' den küçük) bir sıvı temas potansiyeli ortaya çıkmaktadır. Bu değerler için düzeltmeler yapılmıştır. 25 °C için metanol-su karışımlarında aminler için verilen iyonlaşma sabitleri şöyledir:

	Metanol yüzdesi				
	%0	%43	%64	%84	%94
Metilamin	10,58	9,98	9,65	9,75	10,14
Etilamin	10,60	9,95	9,68	9,73	10,16
n-Propilamin	10,41	9,76	9,45	9,51	9,92
n-Butilamin	10,49	9,84	9,59	9,64	10,08

Yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi aminlerin iyonlaşma sabitleri metanol oranı %60-80 arasında olduğunda bir minimumdan geçmektedir. Bu durum protonun su ortamında tercihli olarak solvasyonunu göstermektedir.

1962 yılında Ismet Dzidic piridin, anilin ve bazı aminlerin gaz fazındaki bağlı bazlık kuvvetlerini incelemiştir. Kütle spektroskopisinde iyonlaşma kaynağında reaksiyona giren iyonlar olarak  $BH^+ = NH_4^+$ ,  $CH_3NH_3^+$  ve  $(CH_3)_2NH_2^+$  kullanılmıştır. Genel proton transfer reaksiyonu aşağıdaki gibidir :



Buna göre gaz fazı bazikliği için sıra ; kuinüklidin, desilamin, piridin, 4-N,N-dimetilaminopiridin, N,N-dimetilanilin > dimetilamin > N-Metilanilin, m-fenilendiamin, N,N,N-trifenilamin > metilamin, o-fenilendiamin, p-fenilendiamin, N,N-difenilamin, anilin > amonyak şeklinde bulunmuştur.

Bir diğer grup çalışmacısı da (Van Der Linde ve arkadaşları 1969) kondüktometrik metotla etilaminin bazik iyonlaşma sabitini tayin etmişlerdir. Farklı sıcaklıkların denendiği bu çalışmada bulunan sonuçlar literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır. Etilamin için bulunan  $K_B$  ve etil amonyum için bulunan  $K_{BH}$  değerleri çeşitli sıcaklıklarda aşağıda verilmiş ve bu değerlerden yararlanılarak termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır.

t °C	-log $K_B$	-log $K_{BH}$
0	3,354	11,589
10	3,327	11,207
20	3,318	10,849
25	3,319	10,677
30	3,325	10,509
40	3,345	10,190

1971 yılında yapılan bu çalışmada ise (Rorabacher ve diğerleri) protonasyon sabiti üzerine çözücü etkisi incelenmiştir. Protonasyon sabitleri %0-99 metanol-su karışımlarında potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. İncelenen maddeler amonyak, asetat, poliamin ve poliaminkarboksilatdır. Yapılan çalışmada ağırlıkça yüzde metanol değerleri arttıkça asetatin protonasyon sabiti değerinin arttığı gözlenmiştir. Ancak amonyak için ise bu durumun tam tersi gözlenmiştir. Metanol yüzdesinin %65-70 olduğu bölgede amonyağın protonasyon sabiti değerinin bir minimumdan geçtiği görülmüştür. Protonasyon sabitlerinin sayısal değerlerinin çözücü bileşimi ile değişimi elektrostatik etkiler, bazın solvasyonu ve proton solvasyonu terimleri cinsinden yorumlanmıştır. 25 °C'da metanol-su karışımlarında amonyak için bulunan  $pK_a$  değerleri şöyledir:

Ağırlıkça %metanol	pK <sub>a</sub>
0	9,21
25	9,03
50	8,70
65	8,66
80	8,65

Dietz ve arkadaşlarının 1973 yılında yaptığı bir çalışmada HCN'in CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH veya (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N ile titrasyonu yapılmıştır. Aminlerin bağlı bazlıkları, aminlerin HCN ile olan reaksiyonlarının ısılarından yararlanılarak NH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> < (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH < (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N şeklinde bulunmuştur. Bu sıranın gaz fazında elde edilen sıra ile aynı olduğu görülmüştür.

Bir diğer çalışmada (Farah ve diğerleri 1979) orto süstitüe fenoller ile alifatik aminler arasındaki hidrojen bağı oluşumu incelenmiştir. Spektrofotometrik olarak yapılan çalışmada primer, sekonder ve tersiyer aminler çalışılmıştır. Hidrojen bağı oluşum denge sabitinin logaritması ile primer ve sekonder alifatik aminlerin bazlık kuvvetleri arasında lineer bir ilişki olduğu bulunmuştur. Bu ilişki tersiyer alifatik aminlerde de olmasına rağmen pek belirgin değildir.

Bir diğer araştırmacı grup (Reyes ve Scott 1980) ise alifatik aminlerin bağlı bazıklığı üzerine dimetil sülfoksitin etkisini incelemiştir. Benzen / Me<sub>2</sub>SO çözücü sistemlerinde p-nitrofenol ile çeşitli aminlerin Bronsted asit-baz reaksiyonlarına ait denge sabitlerinin Me<sub>2</sub>SO konsantrasyonunun artması ile arttığı gözlenmiştir. Bu etki primer ve sekonder aminler için daha belirgin durumdadır. NMR çalışmaları primer veya sekonder aminler ile Me<sub>2</sub>SO arasında bir H bağı oluştuğunu göstermiştir. Primer ve sekonder aminler üzerine Me<sub>2</sub>SO etkisinin, amin grubu hidrojeni ile dimetilsülfoksit arasında H bağı oluşumu ile ilgili olduğu söylenmiştir. Böyle H bağı oluşumu aminin bazlığını artırır. N-butilamin, dietilamin ve trietilaminin çeşitli oranlarda benzen içeren Me<sub>2</sub>SO içinde p-nitrofenolün iyonlaşma denge sabitleri üzerine etkisi araştırılmış ve bulunan değerlerden fenol için n-butilamin yanındaki iyonlaşma sabitinin trietilamin yanındaki iyonlaşma sabitinden daha büyük olduğu bulunmuştur.

1982 yılında yapılan bu çalışmada (Velinov) %80 dimetilsülfoksit-%20 su çözücü karışımlarında bazı alifatik aminlerin pK<sub>b</sub> değerleri potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Çözücü karışımları bu bazlar için sudaki bazlık sabitleri tayinlerine göre

daha zor titrasyon ortamı oluşturur. Baz titrasyonu için bu çözücünün kullanılmasının tek avantajı çözme gücünün iyi olmasıdır. Aşağıdaki çizelgede %80 Me<sub>2</sub>SO-%20 su çözücü karışımında ve su ortamında bazı alifatik aminlerin pK<sub>b</sub> değerleri verilmiştir. Bu değerlerden de görüldüğü gibi diaminler için su ortamında tek bir değer bulunduğu halde dimetilsülfoksitli ortamda her bir amin grubuna ait iki farklı değer bulunmuştur. 1,2-diamino etanda bu değerler arasındaki fark büyük olduğu halde 1,4-diamino bütanda küçüktür.

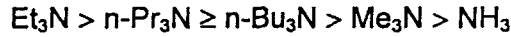
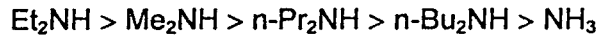
Amin	pK <sub>b</sub> <sup>T</sup>	pK <sub>b</sub> (su)
NH <sub>3</sub>	9,24	4,75
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	8,63	3,25
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	8,68	3,34
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	9,20	3,27
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH	9,10	3,75
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	9,25	4,24
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	9,84	3,38
1,2-diaminoetan	8,58 (11,32)	4,08
1,4-diaminobütan	8,14 (9,34)	3,28

Bir diğer çalışmada ise (Frenna ve Vivona, 1985) 33 tane aminin su ve benzendeki bazlıkları incelenmiştir. Bu amaçla bu aminlerin 2,4-dinitrofenol ile iyon çifti oluşum sabitleri bulunmuştur. Amin sınıfına göre iki farklı durum gözlenmiştir. Primer aminler ve sekonder siklik aminler için baziklik üzerine yapı değişimlerinin etkisi suda, benzendekine göre daha büyüktür. Öte yandan tersiyer aminler için bu etki her iki çözücüde de benzerdir. Primer aminlerin benzendeki sabitlerinin (K<sub>B</sub> değerleri)  $\sigma^*$  ile iyi bir korelasyon verdiği görülmüştür. Aşağıdaki çizelgede bazı aminlerin 25 °C'da sudaki pK<sub>a</sub> ve benzendeki K<sub>B</sub> değerleri verilmiştir.

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

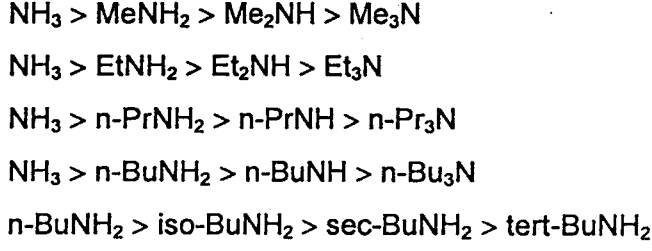
Diaminler için bulunan iki pK<sub>a</sub> değeri arasındaki fark, iki amino grubu arasındaki karbon atomlarının sayısının bir fonksiyonudur.

1986 yılında Gündüz ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada nitrobenzen ortamında alifatik aminlerin bazlık sıralarının nasıl değiştiği incelenmiştir. Potansiyometrik metodun kullanıldığı bu çalışmada aminlerin bazlık sıralarının R<sub>3</sub>N > R<sub>2</sub>NH > RNH<sub>2</sub> > NH<sub>3</sub> (R: Etil, n-propil, n-bütil) ve metilaminler için Me<sub>2</sub>NH ≥ Me<sub>3</sub>N > MeNH<sub>2</sub> > NH<sub>3</sub> şeklinde bulunmuştur. Primer, sekonder ve tersiyer aminlerin kendi aralarındaki bazlık sıraları da şöyledir:

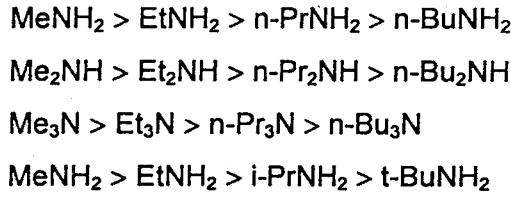


Bu sonuçlar nitrobenzen ortamında genelde alkil gruplarının sayısındaki bir artışın aminin bazikliğini arttırdığını, alkil grubunun boyutundaki bir artışın bazikliği azalttığını gösterir.

Yine 1986 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma alifatik aminlerin bazikliği üzerine çözücü etkisinin araştırılması ile ilgilidir. Potansiyometrik olarak yapılan çalışmada çözücü olarak sikloheksan ve hekzan kullanılmıştır. Metil, etil, propil ve bütilaminler için baziklik sırası aşağıdaki şekilde bulunmuştur.



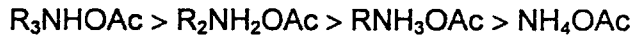
Ayrıca primer, sekonder ve tersiyer aminler için de aşağıdaki sıralar elde edilmiştir:



Bunlardan 4 önemli sonuç çıkarılmıştır.

- 1-) Alkil grubunun sayısındaki artış bazikliği artırır.
- 2-) Alkil grubunun boyutundaki artış bazikliği azaltır.
- 3-) Alkil grubunda dallanma olan aminler düz zincirli alkil grubu içerenlerden daha baziktir.
- 4-) Metil aminlerdeki metil grubunun sayısındaki artış bazikliği düzenli bir şekilde azaltır.

1987 yılında yapılan bir çalışmada (Gündüz ve arkadaşları) nitrobenzen-asetik asit karışımlarında alkil amonyum asetatların titrasyon verilerinden yararlanarak alifatik aminlerin baziklik sırasını tayin etmeye çalışmışlardır. Tayinlerde primer, sekonder ve tersiyer alkil amonyum asetatların baziklik sırasını şöyle bulmuşlardır :



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

Gündüz ve arkadaşları tarafından 1987 yılında yapılan bir çalışmada ise, çeşitli çözücülerde simetrik alifatik diaminlerin potansiyometrik titrasyonu yapılmıştır.

Asetonitril, nitrobenzen ve asetik asit ortamlarında 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan ve 1,6-diaminohekzan ile hidrazinin yarı-nötralizasyon potansiyelleri tayin edilmiştir. İki amino grubu arasındaki metilen gruplarının sayısının artmasının bazikliği arttırdığı görülmüştür. Diaminler için baziklik sırası şöyle bulunmuştur.

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

Headley'in (1988) yaptığı potansiyometrik bir çalışma ise, alkil süstitüe dimetilaminlerin bazikliğine çözücü etkisi ile ilgilidir. Çözücü olarak dimetilsülfoksit, asetonitril ve su kullanılmıştır. Farklı çözücülerdeki alkil süstitüeli dimetilaminlerin bazikliğinin değişimi büyük ölçüde amonyum iyonunun spesifik solvasyonu ile açıklanmıştır.

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

Kenar ve arkadaşları tarafından (1996) yapılan bu çalışmada amonyak ile metil, etil, n-propilamin ve n-butilamin serilerinin piridin ortamında potansiyometrik titrasyonları yapılmıştır. Primer aminlerin en kuvvetli, tersiyer aminlerin en zayıf baz olduğu bulunmuştur. Herhangi bir aminin bazlığının, alkil gruplarının indüktif etkisinin katkısı ve piridin ile oluşturdukları hidrojen bağının katkısının toplamı olduğu farzedilebilir. Piridin ortamındaki sıra gaz fazındaki sıradan farklı bulunmuştur.

### 3. DENEL KISIM

Bu çalışmada amonyak ve alifatik alkil aminlerden olan metilamin, dimetilamin, trimetilamin, etilamin, dietilamin, trietilamin, n-propilamin, di-n-propilamin, tri-n-propilamin, n-bütilamin, di-n-bütilamin, tri-n-bütilaminin; %10 etanol-%90 su, %20 etanol-%80 su, %30 etanol-%70 su, %40 etanol-%60 su, %50 etanol-%50 su, %60 etanol-%40 su, %70 etanol-%30 su, %80 etanol-%20 su ortamlarında stokiometrik protonasyon sabitleri, potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Tayinler 25 °C'da azot atmosferinde yapılmıştır. Ortamın iyonik şiddeti 0,1 M sodyum perkloratlı olacak şekilde sabit tutulmuştur.

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

##### 3.1.1. Alifatik Aminler

Çalışmada kullanılan bütün alifatik alkil aminler ve saflık dereceleri Çizelge 3.1 de verilmiştir. Bu maddelerden 0,0300 M'lık stok çözeltiler hazırlanmış ve uygun konsantrasyonlara seyreltilerek kullanılmıştır.

Alifatik alkil aminlerin saflıkları, ayarlı bir asit çözeltisi kullanılarak potansiyometrik titrasyon metoduyla kontrol edilmiştir. Deneylerde amonyak, metilamin, dimetilamin, trimetilamin, etilamin, dietilamin ve trietilaminin sudaki stok çözeltileri hazırlanırken bu aminlerin hidroklorürleri kullanılmıştır. Mol kütlesi büyük olan di-n-propilamin, tri-n-propilamin, n-butilamin di-n-butilamin ve tri-n-butilaminin stok çözeltileri, diğer aminlerden farklı olarak su yerine alkolde çözülerek hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan alifatik alkil aminler, temin edildiği firma ve saflık dereceleri

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

### 3.1.2. Etanol

Bütün tayinler için kullanılan etanol tekelden temin edilmiş ve kalsiyum oksit üzerinden en az iki kere damıtılarak saflaştırılmıştır (Perrin and Armerego 1966).

### 3.1.3. Su

Çözeltilerin hazırlanmasında ve titrasyonlarda deiyonize su kullanılmıştır.

### 3.1.4. Perklorik Asit Çözeltisi

Stok perklorik asit çözeltisi Merck'ten temin edilen %70'lik perklorik asitten deiyonize su ile yaklaşık 0,1 M olarak hazırlandı ve primer standart sodyum karbonata (Merck) karşı ayarlandı (Gündüz 1984).

### 3.1.5. Sodyum Hidroksit Çözeltisi

Titre edici olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltileri, üzerinde çalışılan etanol-su karışımlarında, analitik saflıktaki Merck sodyum hidroksitten yaklaşık 0,1 M'lik hazırlandı ve çözünmüş karbonat safsızlıklarını tayin etmeye yarayan Gran Metodu'na göre standart perklorik asit çözeltisi kullanılarak potansiyometrik metodla ayarlandı (Serjeant 1984).

### 3.1.6. Sodyum Perklorat Çözeltisi

Ortamın iyonik şiddetini 0,1 M' ayarlamak için kullanılan sodyum perkloratın (Merck) deiyonize su ile 1 M'lik stok çözeltisi hazırlandı.

### 3.1.7. Sodyum Karbonat Çözeltisi

Perklorik asit çözeltisini ayarlamak için 250 °C' da kurutulmuş Merck sodyum karbonat kullanılmıştır. Bundan alınan belirli miktar sodyum karbonat, uygun miktarda suda çözülerek stok çözeltisi hazırlanmıştır.

### 3.1.8. Sodyum Klorür Çözeltisi

Elektrodun dolgu çözeltisi için, Merck' den temin edilen primer standart sodyum klorürden, deiyonize su ile 1 M' lık stok sodyum klorür çözeltisi hazırlanmıştır.

### 3.2. Kullanılan Cihaz

Potansiyometrik titrasyonlar, inert atmosferde ve sabit sıcaklıkta çalışmaya uygun, kendi imkanlarımızla dizayn ettiğimiz (cam atolyesinde) cam reaksiyon kabında yapıldı. Hücrenin elektromotor kuvveti (emk) "ORION 720 A" model pH iyonmetre yardımıyla ölçüldü. Ölçümlerde "INGOLD" marka (10.402.3311) kombine cam pH elektrodu kullanıldı. Sıvı temas potansiyelini minimuma indirmek için, elektrodun referans kısmının dolgu çözeltisi olan gümüş klorürle doymuş potasyum klorür çözeltisi boşaltılarak, yerine gümüş klorürle doymuş 0,01 M NaCl + 0,09 M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi dolduruldu. Elektrod kullanılmadığı zaman suda saklandı.

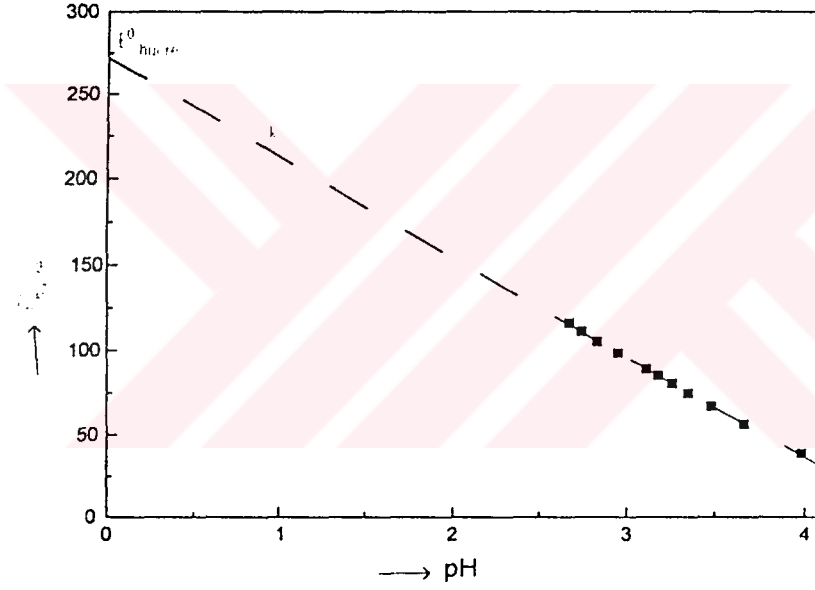
### 3.3. Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu

Stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde kullanılan potansiyometrik titrasyon hücresi, kombine pH elektrodu hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edildi. Çalışmada kullanılan deney çözeltisinin iyonik şiddeti sabit tutulduğundan dolayı, hücre potansiyelini ( $E_{\text{hücre}}$ ) şu şekilde yazmak mümkündür:

$$E_{\text{hücre}} = E^{\circ}_{\text{hücre}} + E_j + k \log[H]$$

Burada  $E^{\circ}_{\text{hücre}}$  hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olmayan fakat elektrodun dolgu çözeltisindeki klorür iyonu aktivitesine ve deney çözeltisindeki hidrojen iyonlarının aktivite katsayısına bağlı bir büyüklüğü gösterir (Rossotti 1978). Deney çözeltisinin iyonik şiddeti sodyum perkloratla hemen hemen sabit tutulduğundan, hidrojen iyonu aktivite katsayısı sabit kabul edilebilir.  $E_j$ , deney çözeltisi ile elektrodun dolgu çözeltisinin temas ettiği yerde ortaya çıkan sıvı-temas potansiyelidir. Elektrod kalibrasyon eğimi olarak adlandırılan  $k$  sabiti, Nernst faktörüdür.  $[H]$  ise çözeltideki serbest hidrojen iyonu konsantrasyonunu gösterir.

Kalibrasyon sabitleri  $E^0_{hücre}$  ve  $k$ , çalışılan her bir ortam için  $2,5 \times 10^{-3}$  M perklorik asit çözeltisinin 0,1000 M sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonu sonucunda tayin edildi. Titrasyonlarda,  $2,6 < p[H] < 3,3$  aralığında elde edilen potansiyel değerleri, ( $E_{hücre}$ ), kalibrasyon için kullanıldı. Burada  $pH = -\log [H]$  ve bu  $p[H]$  bölgesinde  $E_j$  değeri sabit kabul edildi (May et al 1982).  $\log [H]$  değerlerine karşı  $E_{hücre}$  değerleri grafiğe geçirildiğinde doğrunun  $E_{hücre}$  eksenini kestiği yerden,  $E^0_{hücre}$  ( $=E^0_{hücre} + E_j$ ), eğiminden ise  $k$  değerleri bulundu (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. %30 etanol - %70 su ortamında, hücrenin kalibrasyon sabitleri  $E^0_{hücre}$  ve  $k$ 'nin bulunması

En küçük kareler metodu ile tayin edilen  $E^0_{hücre}$  ve  $k$ 'dan yararlanılarak stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde yapılan titrasyonlarda ölçülen  $E^0_{hücre}$ 'lere karşı gelen hidrojen iyonu konsantrasyonu aşağıdaki eşitlikten hesaplandı:

$$\log [H] = (E_{hücre} - E^0_{hücre}) / k$$

### 3.4. $K_{su}$ Tayini

Çalışılan her bir ortamda stokiyometrik  $K_{su}$  sabitlerini tayin etmek için Bölüm 3.3.' de hücre kalibrasyonu amacıyla yapılan titrasyonlara ait veriler kullanıldı. Bunun için ayarlı perklorik asit çözeltisinin ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonunda bazik bölgede elde edilen verilerden ve kalibrasyon sabitlerinden serbest [H], çözelti stokiyometresinden ise [OH] hesaplandı ve

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

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

Çizelge 3.2. Çeşitli ortamlar için bulunan  $pK_{su}$  değerleri.

ORTAM	$pK_{su}$
% 10 etanol-%90 su	13,83
% 20 etanol-%80 su	13,95
%30 etanol-%70 su	14,09
% 40 etanol-%60 su	14,17
% 50 etanol-%50 su	14,33
% 60 etanol-%40 su	14,41
% 70 etanol-%30 su	14,46
% 80 etanol-%20 su	14,69

### 3.5. Gran Metoduyla Dönüm Noktası Tayini

Bu çalışmada titre edici olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi, her bir ortam için ayrı ayrı hazırlanmış ve ayarlı perklorik asit çözeltisi kullanılarak potansiyometrik metotla ayarlanmıştır. Dönüm noktaları Gran metodu ile tayin edilmiştir.

Gran metodu, potansiyometrik titrasyon verilerin lineerleştirilmesinde kullanılan başlıca metottur. (Gran 1952). Bu metot titrimetrik verilere uygulanırken, iki fonksiyon

türetilir. Bunlardan biri dönüm noktasından önce, diğeri dönüm noktasından sonra elde edilen verilerle ilgilidir. Asidik bölgede  $\emptyset$ , bazik bölgede  $\emptyset'$  olarak tanımlanan fonksiyonlar, titre edici hacmi ( $v$ ) ile lineer olarak değişmekte ve bu fonksiyonların her ikisi de eşdeğerlik noktasına sıfır olmaktadır.

Gran tarafından türetilen  $\emptyset$ ,  $\emptyset'$  fonksiyonları titre edici-titre edilen sistemin durumuna bağlı olarak değişmektedir (Rossotti and Rossotti 1965, Serjeant 1984). Burada kuvvetli asit-kuvvetli baz sistemi için Gran fonksiyonları üzerinde durulacaktır. Kombine pH elektrodu hidrojen iyonlarına tersinir olan elektrotla + referans elektrot bulunduran bir hücrede başlangıç konsantrasyonu  $H_i$  olan bir asidin  $V$  hacmi, konsantrasyonu  $B_i$  olan kuvvetli bazın  $v$  hacmi ile titre edilmiş olsun. Sırasıyla asidik ve bazik bölgelerdeki  $\emptyset$  ve  $\emptyset'$  fonksiyonları şöyledir:

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

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

Burada  $E$ , hücrenin EMK' i,  $F$  Faraday,  $T$  mutlak sıcaklık,  $R$  ise gaz sabitidir.  $10^{EF/2,303RT}$  büyüklüğü serbest hidrojen iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğundan şu ifadeler yazılabilir:

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

$$\emptyset' \propto (V + v) \cdot [OH]$$

Asidik bölgelerde yani dönüm noktasına ulaşılmadan,  $[H]$  şu eşitlikten hesaplanır:

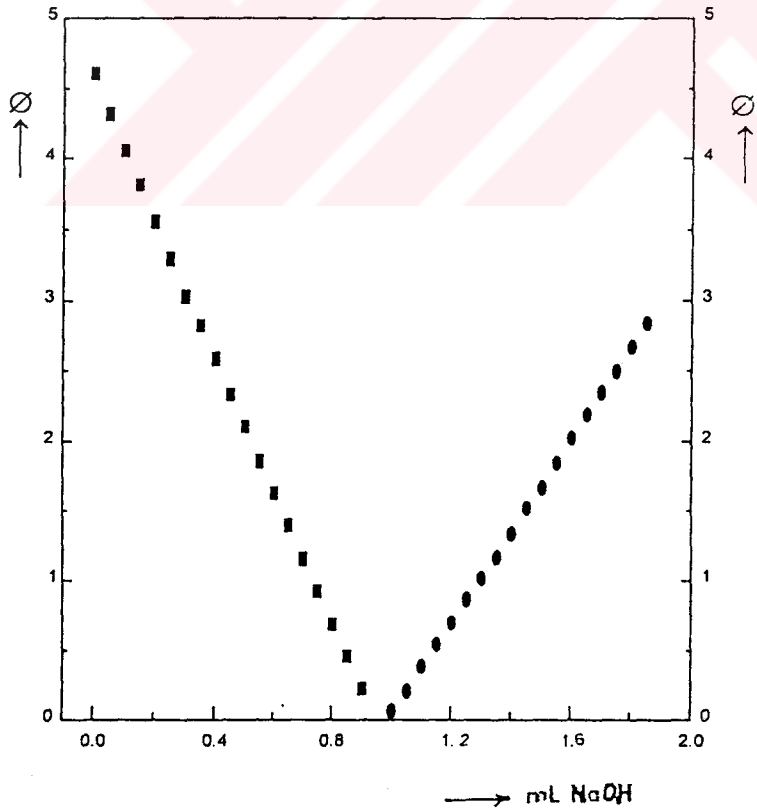
$$[H] = (H_i \cdot V - B_i \cdot v) / (V + v)$$

Bazın aşırısı ilave edildiğinde ise,  $[OH]'$  in hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılır.

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

Böylece  $\emptyset$  ve  $\emptyset'$  büyüklüklerinin her ikisi de  $v'$  nin lineer fonksiyonlarıdır. Eşdeğerlik noktasında, her iki fonksiyonda sıfır olur. Bu yüzden  $\emptyset (v)$  ve  $\emptyset' (v)$  lineer eğrileri birbirlerini x-ekseninde, eşdeğerlik noktasında kesmelidir. x ekseninin altındaki bir kesişme bazın karbonatla kirlendiğini gösterir. Böyle durumlarda  $\emptyset' (v)$  eğrisi göz önüne alınmamalıdır. Dönüm noktası  $\emptyset (v)$  eğrisinin x- eksenini kestiği yerden tespit edilmeli, eğer ortamdaki karbondioksit miktarı çok fazla ise çözelti yenilenmelidir. Gran metodu çabuk, uygun ve doğru bir metottur.

Çalışmada kullanılan su ve çeşitli etanol-su ortamlarında hazırlanan sodyum hidroksit çözeltilerinin ayarlanmasında elde edilen titrasyon verilerinden Gran fonksiyonları hesaplanmış ve Gran eğrileri çizilerek dönüm noktası tespit edilmiştir. Buna bir örnek Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. %30 etanol-%70 su ortamında hazırlanan sodyum hidroksitinin ayarlanmasında kullanılan Gran eğrisi

### 3.6. Alifatik Alkil Aminlerin Stokiyometrik Protonasyon Sabitlerinin Tayini

#### 3.6.1. %10 Etanol-%90 Su Ortamında Yapılan Tayinler

Amonyak, metilamin, dimetilamin, trimetilamin, etilamin, dietilamin, trietilamin, n-propilamin, di-n-propilamin, tri-n-propilamin, n-butilamin, di-n-butilamin tri-n-butilaminin stokiyometrik protonasyon sabitlerini tayin etmek için, aşağıda bileşimi verilen çözelti aynı çözücü karışımında ve 0,1 M sodyum perkloratlı ortamda hazırlanmış, ayarlı 0,1M sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir.

Alifatik alkil aminin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$
Perklorik asidin analitik konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$
İyonik şiddet	: 0,10 M
Etanol hacmi	: 5,0 mL
Toplam hacim	: 50 mL

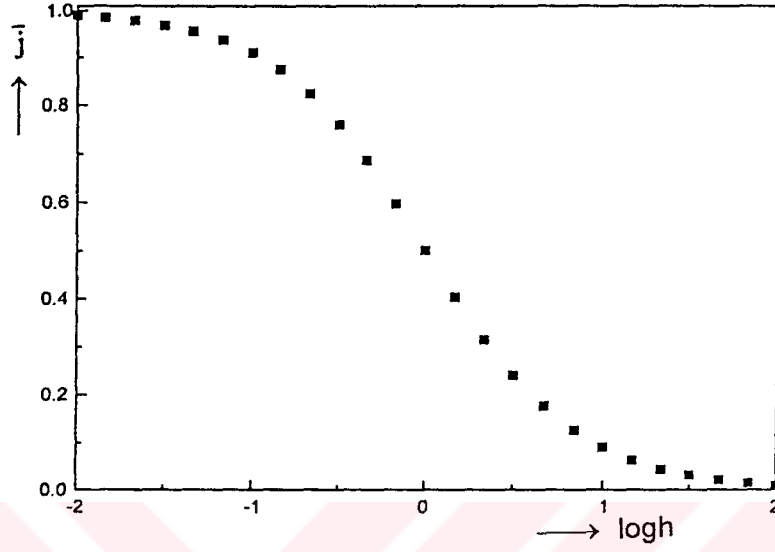
Bütün titrasyonlar 25 °C' da azot atmosferinde yapılmıştır. 50 mL' lik deney çözeltisi ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilirken, her 0,05 mL baz ilavesinden sonra hücre potansiyeli ( $E_{\text{hücre}}$ ), potansiyelin kararlı hale gelmesi için yeterince bekledikten sonra kaydedilmiştir. Daha önce verilen;

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

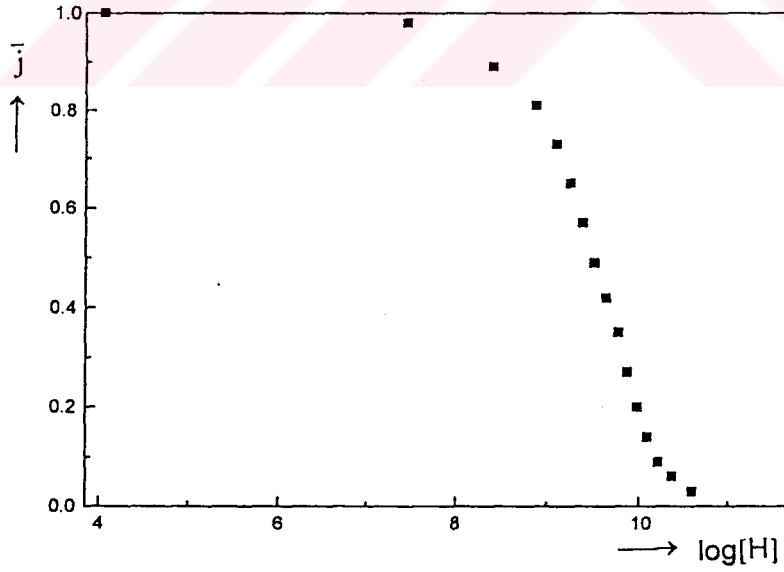
eşitliğinden yararlanarak ortamdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu hesaplandı.

Alifatik alkil aminin analitik konsantrasyonu ( $A_t$ ), %10 etanol-%90 su ortamında tayin edilen  $K_{su}$  (Bölüm 3.4.) ve hesaplanan hidrojen iyonu konsantrasyonu  $[H]$ 'dan yararlanarak Eşitlik 18'den, alifatik alkil başına bağlı ortalama proton sayısı,  $j$ , değerleri hesaplanarak  $j - \log [H]$  deneysel oluşum eğrileri çizildi. Bütün alifatik alkil aminler için elde edilen oluşum eğrilerinin makul olup olmadığını kontrol etmek amacıyla, aynı skalada çizilen ve Şekil 3.3. de verilen teorik oluşum eğrisiyle, deneysel oluşum eğrilerinin herbiri karşılaştırıldı. Çakışmanın tam olduğu durumlarda  $j$ 'nin 0,5 olduğu noktaya karşı gelen  $\log [H]$  değerlerinden protonasyon sabitleri,  $\log \beta$ , bulundu

%10 etanol-%90 su ortamında, trietilamin için elde edilen oluşum eğrisine bir örnek Şekil 3.4. de verilmiştir.



Şekil 3.3. HA sistemi için teorik oluşum eğrisi



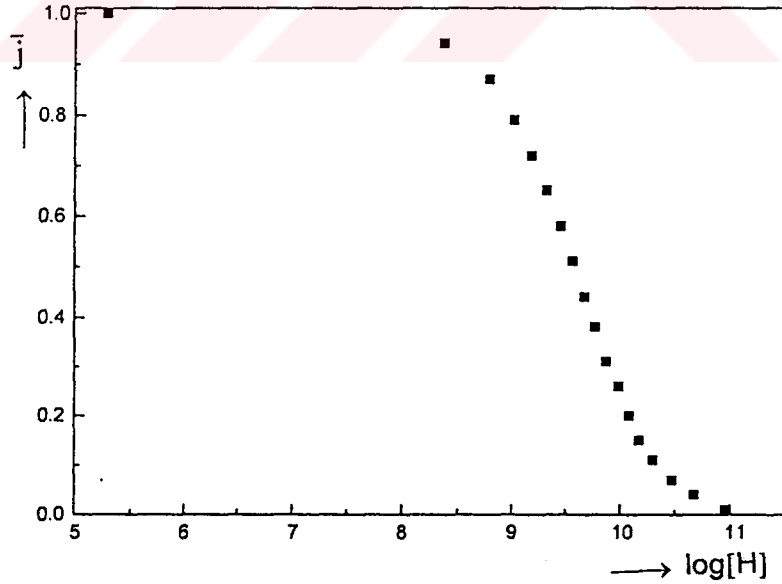
Şekil 3.4. %10 etanol-%90 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi

### 3.6.2. %20 Etanol-%80 Su Ortamında Yapılan Tayinler

Bölüm 3.6.1.' de isimleri verilen amonyak ve alifatik alkil aminlerin %20 etanol-%80 su ortamındaki protonasyon sabitlerini tayin etmek için bileşimi aşağıda verilen çözeltiler, karbonatsız ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle 25 °C' da ve azot atmosferinde titre edilmiştir:

Alifatik alkil aminin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$
Perklorik asidin analitik konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$
İyonik şiddet	: 0,10M
Etanol hacmi	: 10 mL
Toplam hacim	: 50 mL

Sodyum hidroksit çözeltisi %20 etanol-%80 su ortamında ve 0,1 M sodyum perkloratlı olacak şekilde hazırlanmıştır. Titrasyon verilerinden yararlanarak her bir alifatik alkil amin için oluşum eğrileri çizilmiş ve Bölüm 3.6.1.'de anlatıldığı tarzda protonasyon sabitleri bulunmuştur. Bu ortam için çizilen deneysel oluşum eğrisine bir örnek olarak trietilaminin oluşum eğrisi Şekil 3.5. de verilmiştir.



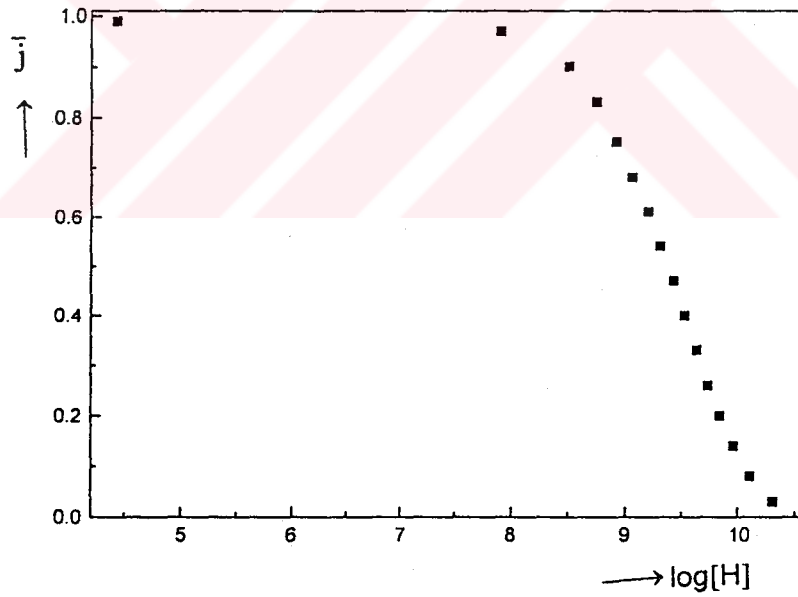
Şekil 3.5. %20 etanol-%80 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi

### 3.6.3. %30 Etanol-%70 Su Ortamında Yapılan Tayinler

Daha önce isimlerini verdiğimiz alifatik alkil aminlerin %30 etanol-%70 su ortamındaki protonasyon sabitlerini tayin etmek için ;

Alifatik alkil aminin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$ M
Perklorik asidin analitik konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4}$ M - $2,0 \times 10^{-3}$
İyonik şiddet	: 0,10M
Etanol hacmi	: 15 mL
Toplam hacim	: 50 mL

bileşimindeki çözeltiler hazırlanmış ve Bölüm 3.6.1.'de anlatıldığı gibi yine aynı ortamda hazırlanmış sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edilmiştir. Çizilen oluşum eğrilerinden bu ortam için protonasyon sabitleri bulunmuştur. Bu ortama ait trietilaminin oluşum eğrisi Şekil 3.6. de verilmiştir.



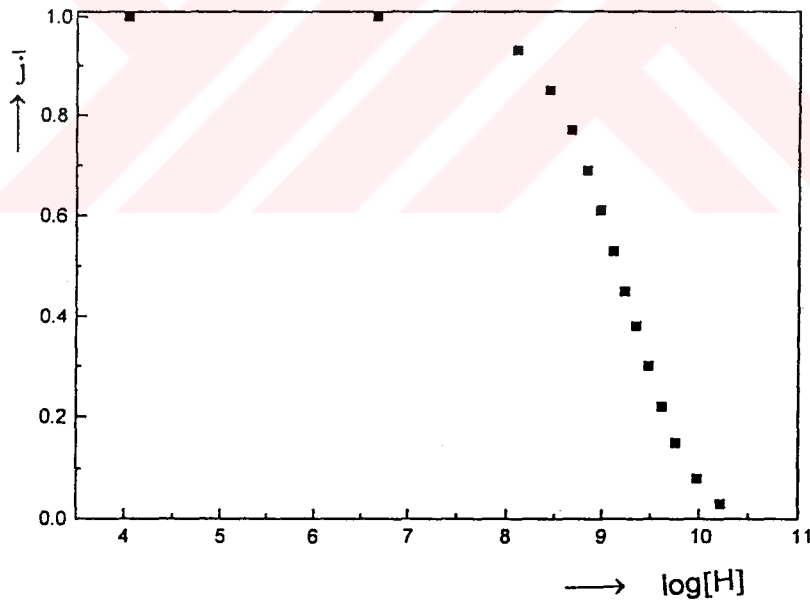
Şekil 3.6. %30 etanol-%70 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi

### 3.6.4. %40 Etanol-%60 Su Ortamında Yapılan Tayinler

Bu çalışmada incelenen ve isimleri daha önce verilen alifatik alkil aminlerin %40 etanol-%60 su ortamında protonasyon sabitlerini tayin etmek için :

Alifatik alik aminin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$
Perklorik asidin analitik konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-2}$
lyonik şiddet	: 0,10 M
Etanol hacmi	: 20 mL
Toplam hacim	: 50 mL

bileşimindeki deney çözeltileri aynı ortamda hazırlanmış ve sodyum perklorat bakımından 0,1 M olan sodyum hidroksitle Bölüm 3.6.1.'de anlatılan şartlarda titre edilmişlerdir. Her bir madde için oluşum eğrileri çizilmiş ve protonasyon sabitleri tayin edilmiştir. Bu ortamdaki oluşum eğrilerine bir örnek Şekil 3.7. de verilmiştir.



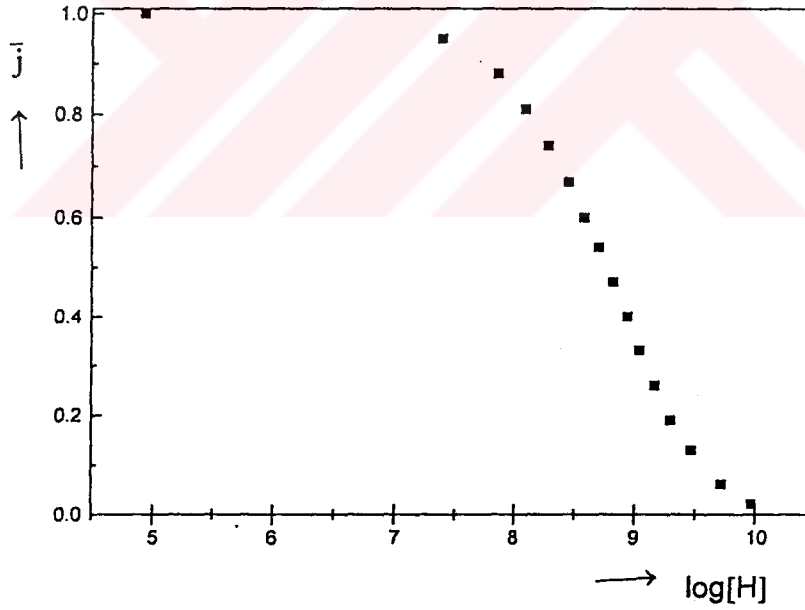
Şekil 3.7. %40 etanol-%60 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi

### 3.6.5. %50 Etanol-%50 Su Ortamında Yapılan Tayinler

%50 etanol-%50 su ortamında alifatik alkil aminlerin protonasyon sabitlerinin tayini için aşağıda bileşimi verilen çözeltiler aynı ortamda hazırlanmış ve ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiş ve Bölüm 3.6.1.'de anlatıldığı gibi oluşum eğrileri çizilerek protonasyon sabitleri tayin edilmiştir.

Alifatik alkil aminin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$
Perklorik asidin analitik konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$
İyonik şiddet	: 0,10 M
Etanol hacmi	: 25 mL
Toplam hacim	: 50 mL

Şekil 3.8. de, bu ortamdaki trietilaminin oluşum eğrisi görülmektedir.



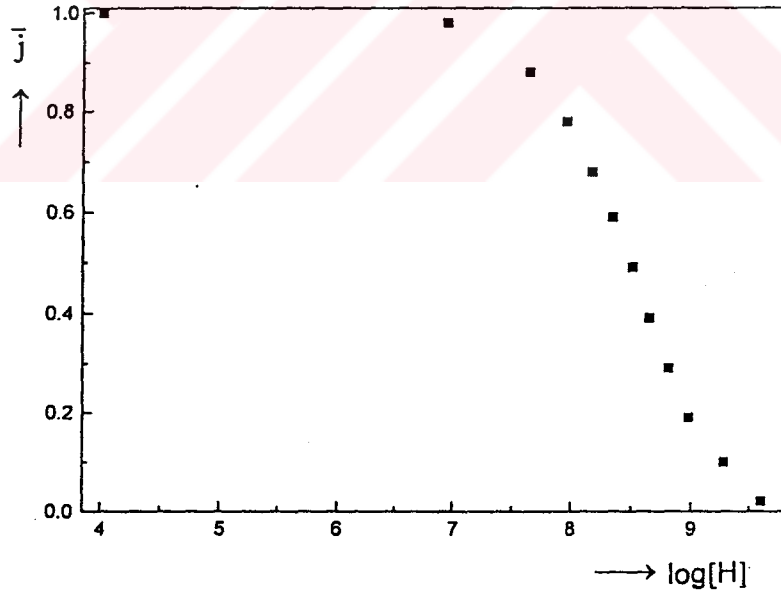
Şekil 3.8. %50 etanol-%50 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi

### 3.6.6. %60 Etanol-%40 Su Oratmında Yapılan Tayinler

Bölüm 3.6.1.'de verilen alifatik alkil aminlerin %60 etanol-%40 su ortamında protonasyon sabitlerini tayin etmek için bileşimi ;

Alifatik alkil aminin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$
Perklorik asidin analitik konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$
İyonik şiddet	: 0,10 M
Etanol hacmi	: 30 mL
Toplam hacim	: 50 mL

olacak şekilde hazırlanan çözeltiler, söz konusu ortamda hazırlanan ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmişlerdir. Titrasyon verilerinden yararlanılarak oluşum eğrileri çizilmiş ve protonasyon sabitleri hesaplanmıştır. Trietilamine ait oluşum eğrisi Şekil 3.9.'da örnek olarak verilmiştir.



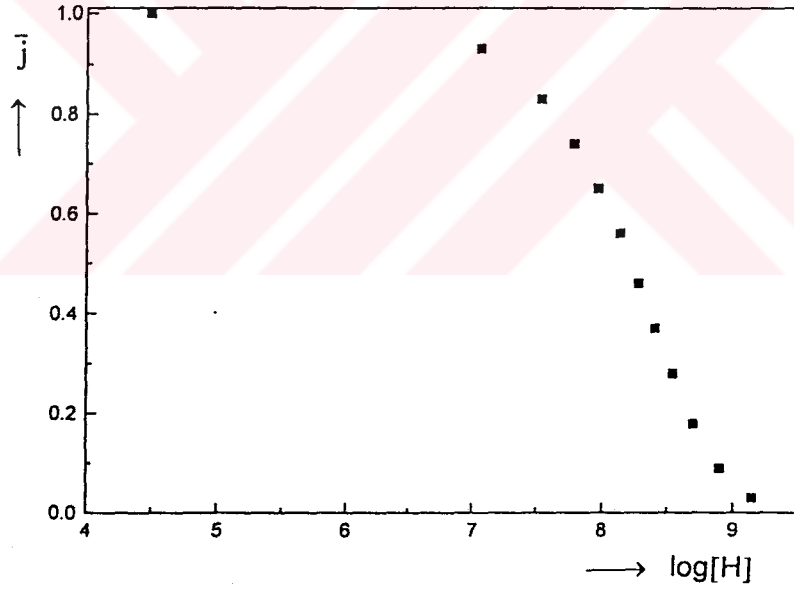
Şekil 3.9. %60 etanol-%40 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi

### 3.6.7. %70 Etanol-%30 Su Ortamında Yapılan Tayinler

Çalışmada incelenen her bir maddenin protonasyon sabitleri, aşağıda bileşimi verilen çözeltilerin %70 etanol-%30 su ortamında hazırlanmış ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak titre edilmesiyle Bölüm 3.6.1.'deki gibi tayin edilmiştir ;

Alifatik alkil aminin analitik konsantrasyonu	: $1,5 \times 10^{-3}$
Perklorik asidin analitik konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$
İyonik şiddet	: 0,10 M
Etanol hacmi	: 35 mL
Toplam hacim	: 50 mL

Bu ortama ait bir oluşum eğrisi Şekil 3.10.'da verilmiştir.



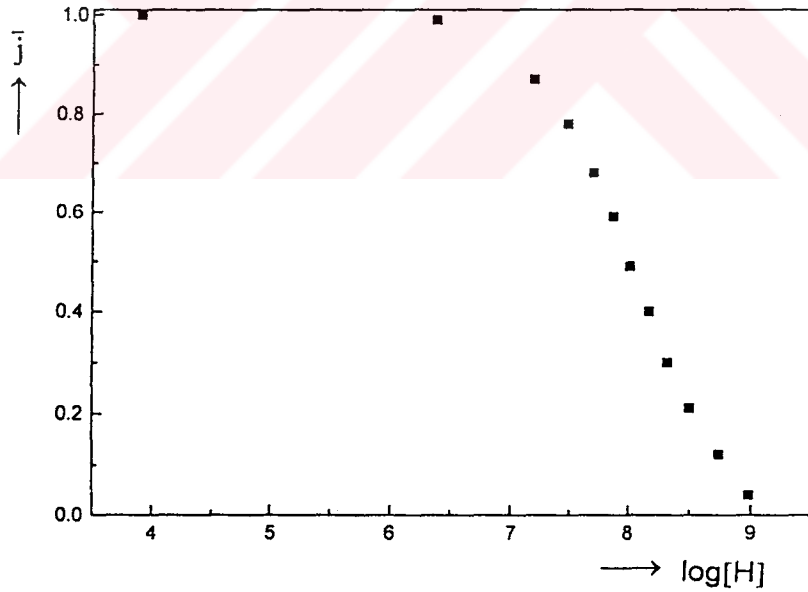
Şekil 3.10. %70 etanol-%30 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi

### 3.6.8. %80 Etanol-%20 Su Ortamında Yapılan Tayinler.

Alifatik alkil aminlerin %80 etanol-%20 su ortamındaki protonasyon sabitlerini tayin etmek için;

Alifatik alkil aminin analitik konsantrasyonu	: $1.5 \times 10^{-3}$
Perklorik asidin analitik konsantrasyonu	: $8,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$
İyonik şiddet	: 0,10 M
Etanol hacmi	: 40 mL
Toplam hacim	: 50 mL

bileşiminde çözeltiler hazırlanmış ve Bölüm 3.6.1.'de anlatıldığı gibi yine aynı ortamda hazırlanmış ve ayarlı sodyum hidroksitle titre edilmiştir. Çizilen oluşum eğrilerinden bu ortam için protonasyon sabitleri bulunmuştur. Bu ortama ait trietilaminin deneysel oluşum eğrisi Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. %80 etanol-%20 su ortamında trietilaminin deneysel oluşum eğrisi

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Alifatik Aminlerin Protonasyon Sabitleri ile İlgili Sonuçlar

Bu çalışmada amonyak ve alifatik alkil aminlerden olan metilamin, dimetilamin, trimetilamin, etilamin, dietilamin, trietilamin, n-propilamin, di-n-propilamin, tri-n-propilamin, n-bütülin, di-n-bütülin, tri-n-bütülininin %10 etanol-%90 su, %20 etanol-%80 su, %30 etanol-%70 su, %40 etanol-%60 su, %50 etanol-%50 su, %60 etanol-%40 su, %70 etanol-%30 su, %80 etanol-%20 su ortamlarında stokiyometrik protonasyon sabitleri, potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Bu tayinlere geçilmeden önce, kullanılan potansiyometrik hücre Bölüm 3.3 de anlatıldığı gibi kalibre edilmiş ve kalibrasyon sabitleri olan  $E^{\circ}_{hücre}$  ve k değerleri  $E_{hücre}-\log[H]$  eğrilerinden yararlanılarak bulunmuştur. Her bir ortam için elde edilen bu eğrilerin lineerliği en küçük kareler metodu kullanılarak değerlendirilmiş ve regresyon katsayısı r'nin 1'e çok yakın olduğu görülmüştür. Her bir ortamda elde edilen k değerinin 58-60 mV aralığında değiştiği tespit edilmiştir ve bu değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Nernst faktörü olan k'nın 25 °C için teorik değerinin 59,16 mV olduğu düşünülürse, bulunan deneysel sonuçlar normaldir ve bu ortamlarda da Nernst eşitliğinin tam olarak geçerli olduğu söylenebilir. Herbir ortamda bulunan kalibrasyon sabiti  $E^{\circ}_{hücre}$ 'nin ortamdaki etanolün mol kesri ile nasıl değiştiği araştırılmıştır. Çizelge 4.1 incelendiğinde, etanolün mol kesri arttıkça  $E^{\circ}_{hücre}$  değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın sebebinin,  $E^{\circ}_{hücre}$  terimi içinde yer alan sıvı-temas potansiyeli  $E_j$ 'nin titrasyon ortamı değiştikçe değişmiş olacağı dikkate alınarak açıklanabilir. Çünkü elektrodun dolgu çözeltisinin bileşimi çalışılan bütün ortamlarda aynı olduğu halde, titrasyon ortamındaki etanol yüzdesi değişmektedir. Diğer bir sebep de, cam elektrodun cam membranının içindeki çözeltinin sulu olması, buna karşılık dış yüzeyle temas eden deney çözeltisinin alkollü olması ve membranın her iki yüzeyindeki hidrojen iyonu aktivitesinin etanol yüzdesinin değişmesi ile değişmesidir.

Titrasyonlarda titre edici olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin ayarlanmasında Gran metodunun çalışılan ortamlarda uygun bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir. Çünkü su ortamında kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonları için uygulanan Gran metodu ile ilgili  $\phi-\phi'$  fonksiyonlarının bu ortamlar için de lineer olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.1.** Potansiyometrik hücre için çeşitli etanol-su karışımlarında (h/h) bulunan kalibrasyon sabitlerinin ( $E^{\circ}_{\text{hücre}}$  ve k) değerleri (25 °C ve 0,1M NaClO<sub>4</sub>'li ortamda)

Ortam	$E^{\circ}_{\text{hücre}}$	k
%10Etanol-%90 su	267,73	59,03
%20Etanol-%80 su	258,64	59,03
%30Etanol-%70 su	249,93	59,01
%40Etanol-%60 su	245,01	59,02
%50Etanol-%50 su	240,82	58,97
%60Etanol-%40 su	231,74	59,02
%70Etanol-%30 su	225,70	58,99
%80Etanol-%20 su	220,60	59,00

Böylece hem baz çözeltilerinin ayarlanması daha doğrulukla yapılabilmiş, hem de bazların karbon dioksitle kirlenip kirlenmediği kontrol edilmiştir.

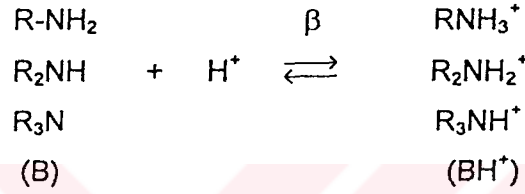
Kullanılan hücrenin kalibrasyonunun makul ve çözeltilerin uygun olduğundan emin olduktan sonra aminlerin titrasyon verilerinden Bölüm 3.6.1. de anlatıldığı gibi herbir amin için oluşum eğrileri çizilmiştir (Şekil 3.4-Şekil 3.11'e bakınız) Yine ilgili aminlerin bütün ortamlarda elde edilen oluşum eğrileri ( $\bar{j}$ -log[H]) incelendiğinde bu eğrilerin hidrojen iyonu konsantrasyonunun düşük olduğu bölgede yani  $\bar{j}$ 'nin yaklaşık 0 değerinde bir plato ile başladığı ve yüksek asit konsantrasyonlarında ( $\bar{j}$ 'nin 1 olduğu bölgede) bir plato ile sona erdiği görülmüştür. Ayrıca eğriler  $\bar{j}=0,5$  orta noktasına göre simetriklik göstermektedir

Deneyssel oluşum eğrilerinin her birinin Şekil 3.3 de verilen teorik oluşum eğrisi ile çakışıp çakışmadığı kontrol edilmiş ve çakışmanın makul olduğu görülmüştür. Çalışılan bütün ortamlarda alifatik amin türevlerinin oluşum eğrileri de yukarıda anlatılan özellikleri göstermektedir. Yani ilgili aminlerin herbir ortamda monoproitik bir baz olarak ele alınabileceği, aminlerin bu ortamlarda dimerleşme, trimerleşme... gibi türleri oluşturmadığı ve dolayısıyla amin azotuna ait stokiyometrik protonasyon sabitlerinin bu eğrilerin çizilmesinde kullanılan deneyssel verilerden bulunabileceği sonucuna varılmıştır.

Monoproitik bazlara ait oluşum eğrilerinde  $\bar{j}$ 'nin 0,5 olduğu noktada, aşağıdaki eşitlikten de görüleceği gibi, p[H] değeri log $\beta$  değerine eşittir:

$$\bar{f} = \frac{\beta [H]}{1 + \beta [H]} = 0,5 \Rightarrow \log \beta = p[H]$$

Aminlerin oluşum eğrilerinden protonasyon sabitleri bu şekilde hesaplanabilir. Ancak, biz alifatik aminler için çalışılan her bir ortamda stokiometrik protonasyon sabitlerini, istatistiki değerlendirme de yapan Martell ve Motekaitis tarafından (Martell, 1988 ve Motekaitis, 1982) geliştirilen PKAS bilgisayar programını kullanarak hesapladık. Bu şekilde hesaplanan sabitler Çizelge 4.2. de verilmiştir. Çizelgede verilen bu değerler aynı şartlarda yapılan en az dört değer ortalamasıdır. Bu sabitler aşağıdaki dengeye ait denge sabitleridir:



#### 4.2. Alifatik Aminlerin Protonasyon Sabitlerine Çözücü Bileşiminin Etkisi

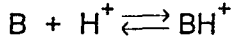
Pek çok bileşiğin protonasyon sabitlerine çözücü bileşiminin etkisi çeşitli bilim adamları tarafından incelenmiştir. (Delorenzo and Kowalok 1974, Niazi and Mollin 1987, Kwan-Kit et al 1974, Faraglia et al 1970, Van Uitert and Haas 1953, Norman et al 1956, Gündüz et al 1986, Robinson and Stokes 1959, Choh Hao Li 1937, Pearson and Vogelsong 1957, Ligny 1960, Rorabacher 1971, Reyes 1980, Velinov 1982, Frenna and Vivona 1985, Headley 1987, Headley 1990, Gündüz et al 1993, Panichajakul and Wolley 1975, Van Uitert et al 1953, Irving and Rossotti 1955, Irving and Rossotti 1956). Pek çok çalışma denge sabitlerinin karışımdaki organik bileşenin kesri ile lineer olarak değiştiğini göstermiştir. Etanol-su karışımlarında yüklü asitlerin iyonlaşma sabitlerinin çözücü bileşimi ile değişimi tam olarak anlaşılmamıştır. Bates (Bates et al 1965, 1971, 1973), ve Chattopadhyay (Chattopadhyay et al 1982)  $BH^+$  nın iyonlaşması üzerine çözücü bileşiminin değişmesinin etkisini ve karışık çözücülerde bunlarla ilgili Gibbs transfer enerjilerini incelemişlerdir. Bu çalışmalarda çözücü etkilerinin yorumlanmasında, çözücü bileşiminin dielektrik sabitinin değişiminden kaynaklanan elektrostatik yük etkilerinin çok az önemli olduğu ve çözünen-çözücü etkileşiminin daha önemli olduğu ileri sürülmüştür.

Çizelge 4.2. Alifatik alkil aminlerin çeşitli etanol-su karışımlarında (h/h) protonasyon sabitleri (25 °C ve 0,1M NaClO<sub>4</sub>'li ortamda)

AMİN	%10 E-%90 S (X=0.033)	%20 E-%80 S (X=0.072)	%30 E-%70 S (X=0.117)	%40 E-%60 S (X=0.171)	%50 E-%50 S (X=0.239)	%60E-%40 S (X=0.317)	%70 E-%30 S (X=0.419)	%80 E-%20S (X=0.553)
NH <sub>3</sub>	9,03 ± (0,02)	8,92 ± (0,02)	8,82 ± (0,02)	8,71 ± (0,02)	8,51 ± (0,03)	8,43 ± (0,02)	8,25 ± (0,04)	8,07 ± (0,07)
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	10,20 ± (0,01)	10,25 ± (0,01)	10,08 ± (0,01)	9,90 ± (0,01)	9,76 ± (0,02)	9,59 ± (0,01)	9,40 ± (0,03)	9,15 ± (0,03)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	10,37 ± (0,05)	10,42 ± (0,01)	10,26 ± (0,01)	10,14 ± (0,01)	9,84 ± (0,01)	9,69 ± (0,01)	9,50 ± (0,05)	9,27 ± (0,02)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	9,50 ± (0,05)	9,48 ± (0,01)	9,31 ± (0,02)	9,18 ± (0,03)	8,84 ± (0,01)	8,55 ± (0,03)	8,26 ± (0,05)	7,97 ± (0,03)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	10,27 ± (0,01)	10,35 ± (0,05)	10,21 ± (0,01)	10,07 ± (0,01)	9,74 ± (0,01)	9,60 ± (0,02)	9,38 ± (0,02)	9,20 ± (0,02)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	10,67 ± (0,05)	10,67 ± (0,01)	10,50 ± (0,01)	10,38 ± (0,01)	10,12 ± (0,02)	9,79 ± (0,04)	9,53 ± (0,03)	9,32 ± (0,02)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	10,34 ± (0,05)	10,22 ± (0,02)	10,06 ± (0,01)	9,85 ± (0,02)	9,69 ± (0,01)	9,40 ± (0,03)	9,02 ± (0,02)	8,83 ± (0,03)
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	10,25 ± (0,05)	10,27 ± (0,05)	10,33 ± (0,01)	9,86 ± (0,01)	9,76 ± (0,01)	9,57 ± (0,02)	9,26 ± (0,03)	8,94 ± (0,01)
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH	10,53 ± (0,05)	10,50 ± (0,05)	10,38 ± (0,01)	10,22 ± (0,01)	9,89 ± (0,03)	9,70 ± (0,03)	9,33 ± (0,04)	9,11 ± (0,01)
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N	10,36 ± (0,05)	10,14 ± (0,05)	9,94 ± (0,05)	9,69 ± (0,01)	9,31 ± (0,01)	9,17 ± (0,03)	8,66 ± (0,04)	8,34 ± (0,01)
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	10,28 ± (0,05)	10,18 ± (0,05)	9,94 ± (0,05)	9,81 ± (0,01)	9,65 ± (0,02)	9,48 ± (0,01)	9,29 ± (0,03)	9,10 ± (0,01)
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH	10,62 ± (0,05)	10,44 ± (0,05)	10,14 ± (0,05)	10,04 ± (0,01)	9,77 ± (0,01)	9,59 ± (0,02)	9,38 ± (0,02)	9,15 ± (0,01)
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N	10,69 ± (0,05)	9,71 ± (0,05)	9,54 ± (0,05)	9,36 ± (0,01)	9,09 ± (0,01)	8,95 ± (0,04)	8,52 ± (0,02)	8,43 ± (0,01)

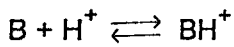
E: Etanol S: Su X: Etanolün mol kesri

Bu çalışmada, alifatik aminlerden primer, sekonder ve tersiyer aminlerin protonasyon sabitlerinin çözücü bileşimiyle nasıl değiştiği araştırılmıştır. Bu amaçla söz konusu alifatik aminlerin her birinin etanol-su karışımlarında bulunan protonasyon sabitleri, etanolün mol kesrine karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafikler Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 de verilmiştir. Şekillerden de görüleceği gibi, çözücü karışımındaki etanol içeriği arttıkça stokiometrik protonasyon sabitlerinin sayısal değerleri azalmaktadır. İncelenen bütün alifatik aminler ve amonyak için, etanolün mol kesri 0,3-0,4 oluncaya kadar bu değişimin lineer olduğu fakat bu değerden sonra, sabitlerdeki azalmanın lineerlikten beklenenden daha az olduğu görülmüştür. Bu lineer değişim, etanol-su ortamlarında pridin ve türevleri, sübstitüe salisilaldiminler için bulunan değişimlere benzemektedir (Kılıç vd., 1994, Köseoğlu vd., 1994). Bu durumu şöyle açıklayabiliriz. Protonasyon sabitleri

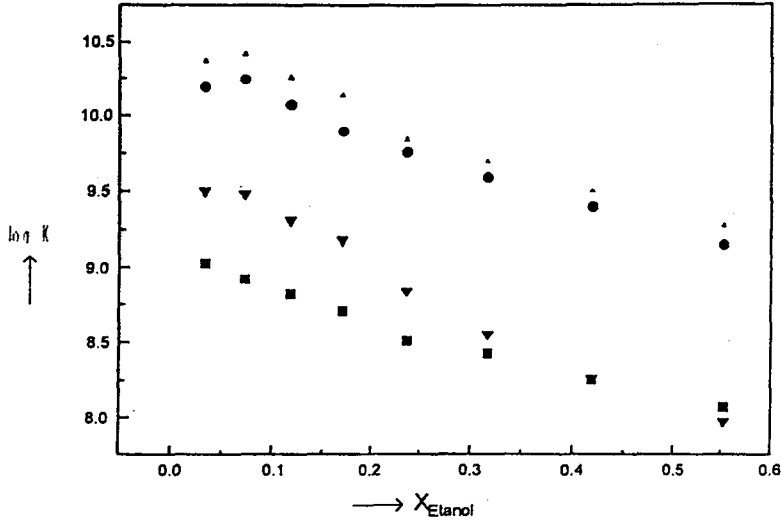


dengesine ait sabitlerdir (B: Alifatik alkil amin,  $BH^+$ : Alkil amonyum iyonu). Etanolün artmasıyla ortamın dielektrik sabiti azalmaktadır. Genellikle moleküler türlerin düşük dielektrik sabitli ortamlarda kararlı olması beklendiğinden, etanol yüzdesinin daha yüksek olduğu çözücülerde alifatik alkil aminler (B), alkil amonyum iyonundan ( $BH^+$ ), daha iyi solvatize olacaktır. Su oranının yüksek olduğu durumlarda ise bunun tersi söz konusudur. Bu sebeplerden dolayı etanol yüzdesinin artmasıyla protonasyon sabiti değerlerinin azalmasının beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir.

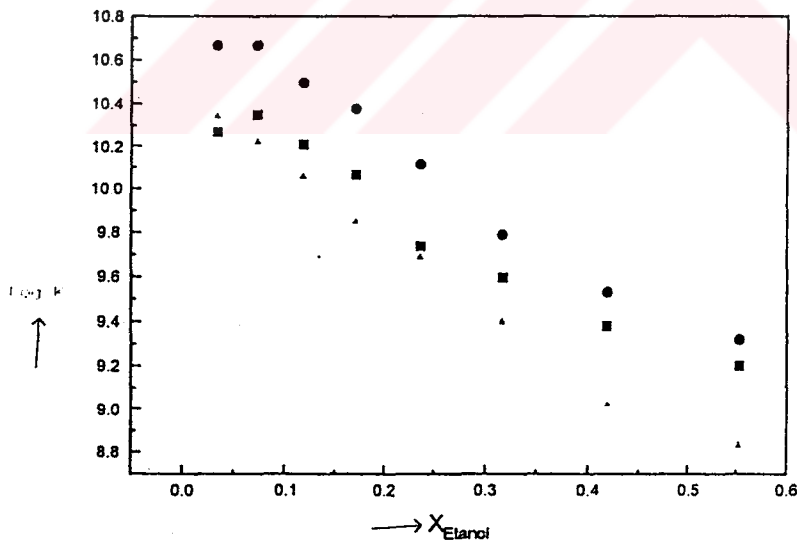
Çalışmamızda, alifatik aminlerin protonasyon sabitlerinin çözücü bileşimi ile değişiminin, %20-%70 etanol ihtiva eden ortamlarda lineerliğin oldukça iyi olduğu görülmüştür. %10 etanol ihtiva eden ortamda ise bazı aminlerin bu lineerlikten saptığı bulunmuştur. Çalışmada kullanılan alifatik aminlerin protonasyon sabitleri su ortamında da potansiyometrik olarak tayin edilmeye çalışılmış ancak herbir amin için yapılan deneyler defalarca tekrarlanmasına rağmen, tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. Özellikle mol kütlesi büyük olan aminlerin suda çözünmemesi veya kısmen çözünmesi, %10 etanol içeren ortamda da benzer durumun söz konusu olmasına neden olmuş ve bu ortamda lineerlikten sapmanın nedeninin bu olabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca %10 etanol ortamında çözücü karışımının dielektrik sabitinin yüksek olmasından dolayı;



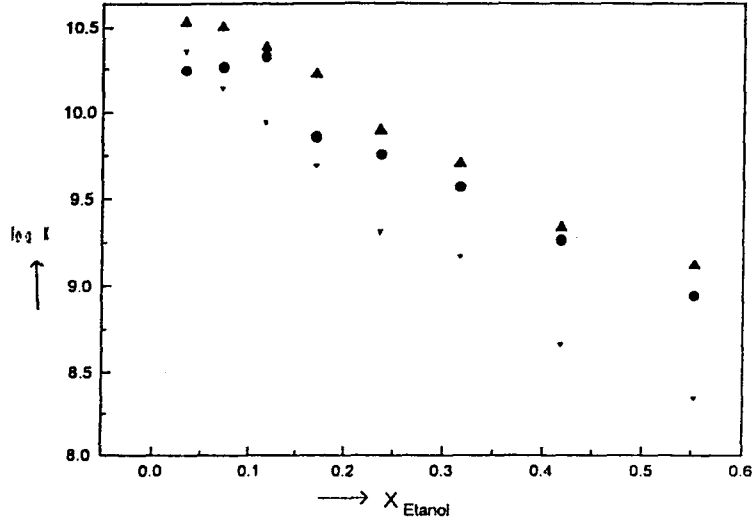
dengesinde  $BH^+$ , B'den daha iyi solvatize olacağından bu ortamdaki protonasyon sabitlerinin lineerlikten sapması beklenebilecek bir sonuçtur. %60-70 etanol içeren



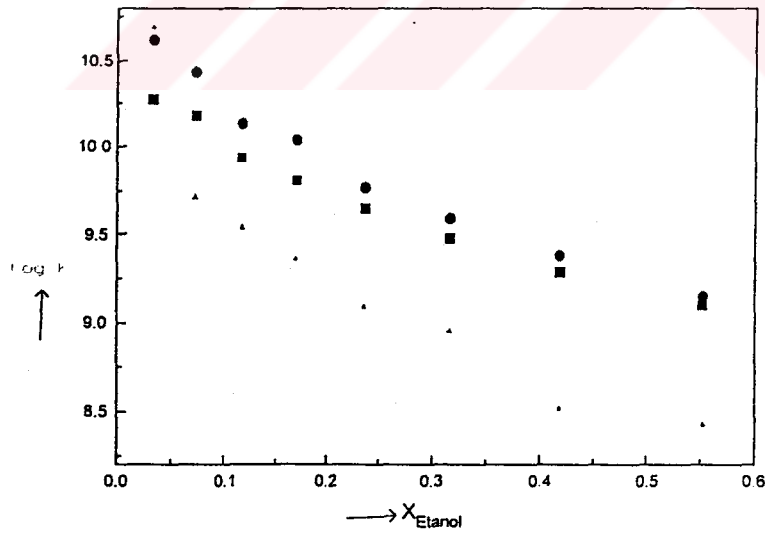
Şekil 4.1. Metilamin, dimetilamin ve trimetilaminin protonasyon sabitlerinin etanolün mol kesri ile ( $X_{\text{etanol}}$ ) değişimi (● : Metilamin, ▲ : dimetilamin, ▼ : trimetilaminin)



Şekil 4.2. Etilamin, dietilamin ve trietilaminin protonasyon sabitlerinin etanolün mol kesri ile ( $X_{\text{etanol}}$ ) değişimi (■ : Etilamin, ● : dietilamin, ▲ : trietilamin)



Şekil 4.3. n-Propilamin, di-n-propilamin ve tri-n-propilaminin protonasyon sabitlerinin etanolün mol kesri ile ( $X_{\text{Etanol}}$ ) değişimi (● : n-Propilamin, ▲ : di-n-propilamin, ▼ : tri-n-propilamin)



Şekil 4.4 n-Butilamin, di-n-butilamin ve tri-n-butilaminin protonasyon sabitlerinin etanolün mol kesri ile değişimi (■ : n-Butilamin, ● : di-n-butilamin, ▲ : tri-n-butilamin)

ortamlarda gözlenen lineerlikten sapmalar karışık çözücü ortamındaki yüklü asitlerin ( $BH^+$ ) iyonlaşmalarında yani yüksüz bazların (B) protonasyonunda sık sık görülür. Bu sapmalar, protonun solvasyonda suyu önemli ölçüde tercih etmesi sonucunda  $H^+$  ve  $BH^+$  türlerinin çözücü ile farklı ölçüde kararlı hale getirilmesi ile açıklanabilir (Bates et al., 1971, Bates., 1973). Böyle sapmaların bir diğer açıklaması da şöyle olabilir. Çözünen türün su ile veya karışımdaki organik bileşenle tercihi solvasyonu sonucu, bir iyonun yakın çevresinde çözücünün dielektrik sabitindeki değişim ihmal edilebilir bir seviyeye gelir ve böylece protonasyon sabiti, etanol içeriğinin artması ile beklenenden daha az azalır. Sonuç olarak protonasyon sabiti değerleri %60-70 etanol içeren ortamlarda bir minimumdan geçme meyli gösterirler.

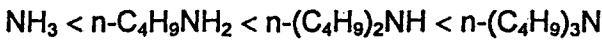
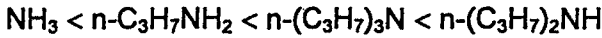
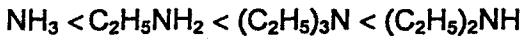
Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında, çalışılan ortamlar haricindeki su-etanol ortamları için bir alifatik aminin protonasyon sabiti değeri bu eğriler kullanılarak tahmin edilebilir.

#### 4.3. Alifatik Aminlerin Protonasyon Sabitlerine Alkil Gruplarının Etkisi

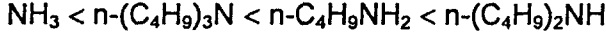
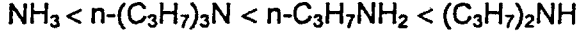
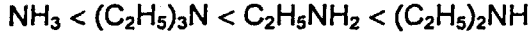
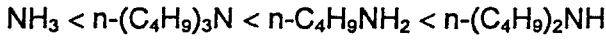
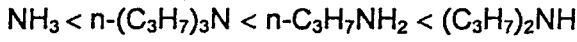
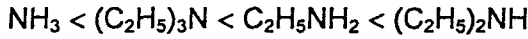
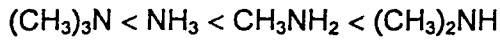
Çalışmamızda incelenen alifatik aminlerin Bölüm 3.6. da anlatıldığı gibi tayin edilen stokiyometrik protonasyon sabitleri üzerine alkil gruplarının etkilerini araştırmak amacıyla, amonyak referans olarak alınmış ve herbir alkil grubunun etkisi konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar da dikkate alınarak aşağıdaki gibi incelenmiştir.

Çizelge 4.2. deki verilerden, çalışılan bütün ortamlar için amonyağın en zayıf baz olduğu görülmektedir. Herbir etanol-su ortamı için primer, sekonder ve tersiyer aminlerin bağıl bazlıkları kendi aralarında incelenmiş ve aşağıdaki sıralar elde edilmiştir.

##### %10 Etanol-%90 su





%70 Etanol-%30 su%80 Etanol-%20 su

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



şeklinde değiştiği görülmektedir. Sadece elektronik etkiler söz konusu olsaydı, tersiyer aminlerin en büyük protonasyon sabitine sahip olması gerekirdi. Burada bazikliğe etki eden yapısal etki olan sterik etki söz konusudur. Sterik etki elektronik etkinin tersine alkil aminlerde alkil gruplarının artmasıyla bazikliğinin azalmasına sebep olur. Hidrojen atomundan daha büyük olan alkil grupları, protonun azot üzerindeki elektron bulutuna yaklaşmasını sterik olarak güçleştirir. Yukarıdaki bu sıranın birbirine zıt olan bu iki etkinin toplamı sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. Metil, etil, n-propil ve n-butil aminlerin su ortamındaki bazikliğinin incelendiği bir çalışmada da aynı sıra bulunmuştur (Gündüz et al., 1986).

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

Sonuç olarak, bir bileşiğin bazlığının

(I) çözücü etkisi: Çözme gücü, hidrojen bağı oluşturma meylli, tercihli solvasyon, dielektrik sabiti, karışık çözücülerde, iyonun birinci solvasyon tabakasındaki çözücünün bileşimi;

(ii) yapısal etki: Elektronik etkiler, sterik etki, hidrojen bağı oluşturma meylli gibi çok sayıda faktörlerin etkilerinin bir toplamı olarak ortaya çıktığı, bu çalışmada elde edilen sonuçlardan da anlaşılmaktadır.



## KAYNAKLAR

- BATES, R.G., PAABO, M. and ROBINSON, R.A., 1965. *J. Phys. Chem.*, 70, 247.
- BATES, R.G., 1973 *Determination of pH, Theory and Practice*, Wiley, New York, 2nd edn.
- BATES, R.G., 1971. *J. Electroanal. Chem.*, 29,1
- BJERRUM, J., 1941. *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P.Haaseand and Son, Copenhagen, 1941
- BUDDRUS, J., 1980. *Grundlagen der Organischen Chemie W. de Gruyter verlag*. 24-25.
- CHATTOPADHYAY, A.K. and LAHIRI, S.C., 1982. *Electrochim. Acta*, 27, 269.
- CHOH-HAO, LI., STEWART, T.D., 1937. Comparison of Basicity of Aliphatic Amines in Different Solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, (59), 2596-2599
- DE LIGNY, C.L., 1960. The Dissociation Constants of Some Aliphatic Amines in Water and Methanol-Water Mixtures at 25 °C. *Rec. Trav. Chim.*, (79), 731-736
- DELORENZO, R.A. and KOWALOK, A.D., 1975. Dissociation Constant and Metal Chelate Stabilities of Picolinik Acid and Pipecolinic Acid in 1-Propanol-Water Mixtures. *Nucl.Chem.*, 26, 2329
- DIETZ, E.A., MARTIN, D.R., 1973. Preparation and Properties of the Methylammonium Cyanides. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (35), 3681-3684
- DZIDIC, I., 1972. Relative Gas-Phase Basicities of Some Amines, Anilines, and Pyridines. An Application of Some Bronsted Acids as Reactants in Chemical Ionization Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, (24), 8333-8335
- FARAH, L., GILES, G., WILSON, D., OHNO, A. and SCOTT, R., 1979. Hydrogen Bonding Interactions of Aliphatic Amines with Ortho-Substituted Phenols. *J. Phys. Chem.*, (83), 2455-2458
- FRENNA, V., VIVONA, N., 1985. Amine Basicities in Benzene and in Water. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.*, (12), 1865-1868
- FRAGLIA, G., ROSSOTTI, F.J.C.T and ROSSOTTI, H.S., 1970. Potentiometric Studies in Mixed Solvents. Complexes of Nickel (II) and Zinc (II) with Pyridine, Ethylene Diamine and Glycine. *Inorg. Chim. Acta.*, 4(4), 488-492
- FURIONG, J.J.P., LEWKOWICZ, E.S. and NUDELMAN, N.S., 1990. Relative Acidity and Basicity of Amines in Tetrahydrofuran and the Influence of these Factors on the Carbonylation of Lithium Amides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.*, (8), 1461-1465
- GRAN, G., 1950. Determination of the Equivalent Point Potentiometric Titration. *Acta. Chem Scand.*, (4), 559-577
- GÜNDÜZ, T., 1984. *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*, A.Ü.F.F. Ankara
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., ATAKOL, O. and KENAR, A., 1987. Titrations in Non-aqueous Media Part VIII. Basicity Order of Alkylammonium Acetates in

- the Presence of Mercury(II) Acetate in Nitrobenzene-Acetic Acid Mixture. *Analyst.*, (112), 1377-1379
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., ATAKOL, O. and KENAR, A., 1987.** Titrations in Non-aqueous Media Part IX. Potentiometric Titrations of Symmetrical Aliphatic Diamines and Their Schiff Bases in Different Solvents. *Analyst.*, (112), 1735-1738
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., KENAR, A., ÇETİNEL, G., 1986.** Titration in Non-aqueous Media Part II. Basicity Order of Aliphatic Amines in Nitrobenzene Solvent, *Analyst* 111: 1099-1101.
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E. and KENAR, A., 1986.** Titrations in Non-aqueous Media Part IV. Solvent Effects on Basicity of Aliphatic Amines. *Analyst.*, (111), 1345-1347
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., KÖSEOĞLU, F. and CANEL, E., 1993.** Protonation Constant of Some Substituted Salicylideneanilines in Dioxane-Water Mixtures. *Anal.Chim.Acta.* In Press
- HALL, H.K., 1957.** Correlation of the Base Strengths of Amines. *J. Am. Chem. Soc.*, (79), 5441-54446
- HEADLEY, A.D., 1988.** Solvent Effects on the Basicity of Alkyl-Substituted Dimethylamines. *J. Org. Chem.*, (53), 312-314
- HERBERT, C. B., ARNO, C., 1950.** Steric Strain as a Factor in the Ionization Constants of Ortho Substituted Aromatic Amines and Phosphines. *J. Am. Chem. Soc.*, (72), 2939-2943
- IRVING, H. ROSSOTTI, H., 1955.** The Teoretical Basis of "Sensitivity Tests" and Their Application to Some Potential Organic Reagents for Metals. *Analyst*, (80), 245-260
- IRVING, H. ROSSOTTI, H., 1956.** Realitions Among the Stabilities of Metal Complexes. *Acta. Chem. Scand.* (10), 72-93
- KENAR, A., GÜNDÜZ, T. and KILIÇ, E., 1996.** Potentiometric Determination of Relative Basicities of Aliphatic Amines in Pyridine. *Anal. Chim. Acta.*, (324), 57-60
- KILIÇ, E., KÖSEOĞLU, F., BAŞGUT, Ö., 1994.** Protonation Constants of Some Pyridine Derivatives in Ethanol-Water Mixtures
- KÖSEOĞLU, F., KILIÇ, E., UYSAL, D., 1994.** Protonation Constants of Some Substituted 2-Hydroxy-1-Naphthalideneanilines in Dioxan-Water Mixtures
- LEGGETT, D.J., 1985.** Computation Methods for the Determination of Formation Constants. Plenum Press, New York and London
- MARTELL, A.E. and MOTEKAİTIS, R.J., 1988.** The Determination and Use of Stability Constants, VCH.
- MAY, P., WILLIAMS, D.R., LINDER, P.W. and TORRINTON, R.G., 1982.** The Use of Glass Electrodes for the Determination Constants. I.A. Definitive Method for Calibration. *Talanta*, (29), 249-256
- MELAUN, M. HAVEL, J. and HOGFELDT, E., 1988.** Computation of Solution Equilibria, Ellis Horwood Limited, John Wiley and Sons.

- MOTEKAÏTIS, R.J. and MARTELL, A.E., 1982.** *Can. J. Chem.*, 60, 168.
- NIAZI, M.S.K. and MOLLIN, J., 1987.** Dissociation Constants of Some Amino Acid and Pyridinecarboxylic Acids in Ethanol-H<sub>2</sub>O Mixtures. *Bull. Chem. Soc.Jpn.*, 60, 2065-2610
- NORMAN, C.L., WRITE, J.M. and YOEST, R.L., 1956.** Some Metal Complexes of Glycine and Valine. *J. Am. Chem. Soc.*, (78), 5218-5222
- PANICHAJAKUL, C.C. and WOOLLEY, E.M., 1975.** Potentiometric Method for Determination of Acid Ionization on Constant in Aqueous Organic Mixtures. *Anal. Chem.*, 47, 1880
- PEARSON, R.G., VOGELSONG, D.C., 1957.** Acid-Base Equilibrium Constants for 2,4-Dinitrophenol and Some Aliphatic Amines in Non-aqueous Solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, (80), 1038-1043
- PERRIN, D.D., ARMEREGO, W.L.F., 1966.** *Purification of Laboratory Chemicals*, 1 st ed., Pergamon Press. Oxford 148
- REYES, A., SCOTT, R.M., 1980.** Specific Effects of Dimethyl Sulfoxide on the Relative Basicities of Aliphatic Amines. *J. Phys. Chem.*, (84), 3600-3603
- ROBINSON, R.A. and STOKES, R.H., 1956.** *Electrolyte Solutions* Academic Press, New York
- RORABACHER, D.B., MACKELLAR, W.J., SHU, F.R. and SISTER BONAVITA, M., 1971.** Solvent Effects on Protonation Constants. *Anal. Chem.*, (43), 561-573
- ROSSOTTI, F.S.C. and ROSSOTTI, H., 1961.** *Determination of Stability Constants.* McGraw-Hill Book Company. Inc., New York
- ROSSOTTI, F.S.C. and ROSSOTTI, H., 1965.** Potentiometric Titrations Using Gran Plots. *Journal and Chemical Education.*, (42), 375
- ROSSOTTI, H. 1978.** *The Study of Ionic Equilibria.* Longman, London and New York
- SARAÇOĞLU, A.S., 1977.** *Organik Kimyaya Giriş.* Fatih Yayınevi Matbaası.
- SERJENAT, E.P., 1984.** *Potentiometry and Potentiometric Titrations,* John Wiley and Sons, New York
- VAN DER LINDE, W., NORTHCOTT, D., REDMOND, W., and ROBERTSON, R.E., 1969.** Basic Dissociation Constant for Ethylamine by a Convenient Conductance Method. *Can. J. Chem.*, (47), 279-285
- VAN UTIERT, L.G. and HAAS, C.G., 1953.** Studies on Coordination Compounds 1. A Method for Determining Thermodynamic Equilibrium Constants in Mixed Solvent. *J.Am. Chem. Soc.*, (75), 451-460
- VELINOV, G., GEORGIEVA, M., 1982.** Determination of Proton Protolysis Constants of Some Aliphatic Amines in the Mixed Solvent 80% Dimethylsulfoxide / 20% Water and Assessment of Titration Conditions. *Anal. Chim. Acta.*, (140), 339-341

## ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Gemerek'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kayseri'de, lise öğrenimini ise Karabük'te tamamladı. 1987 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümüne girdi ve 1991 yılında Kimya Öğretmeni olarak mezun oldu. Kars İli, Susuz İlçesi'nde öğretmenlik görevine devam ederken 1993 yılında Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak girdi ve Lisans üstü eğitimini tamamlamak üzere 1995 yılında geçici görevlendirme ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne ataması yapıldı. Halen aynı üniversitede görevine devam etmektedir.

