

Mono- ve Di- Sübstitüe Anilinlerin Protonasyon Sabitlerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

Investigation of Substituent Effect on Protonation Constants of Mono- and Di- Substituted Anilines

Yüksel ALTUN

G.Ü. Gazi eğitim Fakültesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü,
Kimya Eğitimi Anabilim Dalı

Özet

Bu çalışmada, anilin ve bazı mono- ve disübstitüe anilinlerin stokiyometrik protonasyon sabitleri ($\log\beta$) su çözücü sistemlerinde potansiyometrik titrasyon metodu ile tayin edilmiştir. Titrasyonlar modifiye edilmiş kombine cam pH elektrotu kullanılarak 25⁰C'da, 0,1 M (NaClO₄) iyonik kuvvette ve inert azot atmosferinde yapılmıştır. Titrasyon verilerinden yararlanarak mono- ve di- sübstitüe anilinlerin $\bar{j} - (-\log[H])$ oluşum eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden Bjerrum'un buçuklu metodu ve PKAS bilgisayar programı kullanılarak protonasyon sabitleri elde edilmiştir. Tayin edilen protonasyon sabitlerinin değerlerini kullanarak sübstitüent etkisi tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Protonasyon Sabiti, Anilinler, Potansiyometrik Metot, Sübstitüent Etkisi

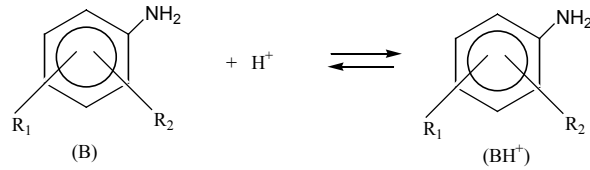
Abstract

In this research, stoichiometric protonation constants ($\log\beta$) of aniline and some of the mono- and disubstituted anilines were determined by potentiometric titration water solvent systems. The titrations were performed using modified glass-electrode at 25⁰C, 0,1 M (NaClO₄) ionic strength and under inert nitrogen atmosphere. The formation curves of the anilines $\bar{j} - (-\log[H])$ were obtained by the means of the titration data and then protonation constants were determined by Bjerrum's half integer method and also computer program called PKAS. Based on the values of the protonation constants obtained substituent effect were discussed.

Key Words: Protonation Constants, Anilines, Potentiometric Method, Substituent Effect

ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Anilin ve türevleri, lastik boya, petrol, tekstil ve ilaç endüstrisinde olduğu kadar, çeşitli analitik amaçlı uygulamalarda ve biyokimyasal mekanizmalarda eskiden beri çok kullanılan ve zamanla önemi artan zayıf bazik karakterli maddelerdir (Kırk, 1969, Astle, 1961). Anilin ve türevlerini içeren bir çözeltide çeşitli dengeler sonucu oluşan türlerle ilgili olarak çözeltinin bileşiminin bilinmesi, anilinlerle ilgili hem çeşitli metotların geliştirilmesi hem de endüstriyel uygulamalarda oldukça büyük bir öneme sahiptir. Anilinlerin bulunduğu bir çözeltinin bileşimi hakkında bilgi sahibi olabilmek, ancak bu çözeltide söz konusu dengelerin denge sabitlerinin bilinmesi ile mümkündür. Bilindiği gibi, bazikliğin bir ölçüsü olan protonasyon sabiti, bir maddenin herhangi bir hidrojen iyonu konsantrasyonunda oluşan farklı türlerin kesri ile ilgili bir sabit olup, maddelerin protonasyon sabitleri ile ilgili bilgilerden çözelti bileşimi bulunabilir. Bu çalışmada, anilin ve amino grubuna o-, m-, ve p- konumunda süstitüe olmuş metil, etil, metoksi ve hidroksi anilinler ile altı tane dimetilanilinlerin su ortamında potansiyometrik metot kullanılması suretiyle aşağıda gösterilen protonasyon dengelerinin ve protonasyon sabitlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.



Asit-baz dengelerini incelemek ve protonasyon sabitlerini tayin etmek için çözeltideki denge durumunu bozmadan, dengedeki türlerin aktivitesini, konsantrasyonunu veya bütün bir çözeltinin herhangi bir özelliğini ölçen çeşitli fiziksel metotlar kullanılabilir. Çalışmamızda, en yaygın ve en uygun metot olarak kabul edilen potansiyometrik metot kullanılmıştır.

Tayin edilen, stokiyometrik protonasyon sabitlerine süstitüent etkisi indüktif, rezonans ve sterik etkiler göz önüne alınarak yorumlanmış ve anilin bazlığına o-, m- ve p- durumundaki metil, etil, metoksi ve hidroksi gruplarının etkisi incelenmiştir.

DENEYSEL KISIM

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilinler

Çalışmamızda kullanılan anilin, 2-metil, 3-metil, 4-metil, 2-etil, 3-etil, 4-etil, 2-metoksi, 3-metoksi, 4-metoksi, 2-hidroksi, 3-hidroksi, 4-hidroksi, 2,3-dimetil, 2,4-dimetil, 2,5-dimetil, 2,6-dimetil, 3,4-dimetilanilinler Merck tarafından temin edilmiş ve 0,03 M'lık stok çözeltileri tridestile su kullanılarak hazırlanmıştır.

Perklorik Asit Çözeltisi

Stok perklorik asit çözeltisi Merck'ten temin edilen %70'lik HClO₄'den tri destile su ile yaklaşık olarak 0,1 M'lık hazırlanmış ve konsantrasyonu primer standart sodyum karbonata (Merck) karşı potansiyometrik olarak ayarlanmıştır (Perrin, 1966).

Sodyum Hidroksit Çözeltisi

Titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi, analitik saflıktaki Merck sodyum hidroksitten konsantrasyonu yaklaşık olarak 0,1 M olacak şekilde hazırlanmış ve çözünmüş karbonat safsızlıklarını tayin etmeye yarayan Gran metoduna göre standart perklorik asit çözeltisi kullanılarak potansiyometrik metotla ayarlanmıştır (Serjeant, 1984). Potansiyometrik titrasyon süresince titrasyon hücresinin iyonik kuvvetin değişmemesi için sodyum hidroksit çözeltisinin iyonik kuvveti sodyum perklorat ile 0,1 M'a ayarlanmıştır.

Sodyum Perklorat Çözeltisi

Ortamın iyonik kuvvetini 0,1 M'a ayarlamak için kullanılan sodyum perkloratın çözeltileri tridestile su ile 1 M'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır.

Kullanılan Cihaz

Tayinler 25°C'da, inert (N₂) azot atmosferinde 70-80 ml'lik cam reaksiyon kabında yapılmıştır. Hücrenin elektromotor kuvveti (emk), ORION 720 A model pH-iyonmetre ile ölçülmüştür. Ölçümlerde Ingold 9811-10402331 kombine cam elektrot kullanılmıştır (Dole, 1941). Sıvı temas potansiyelini minimuma indirmek için, elektrotun referans kısmının dolgu çözeltisi gümüş klorürle doymuş potasyum klorür çözeltisi boşaltılarak yerine sodyum klorür-sodyum perklorat karışımı doldurulmuştur. Bu çözeltideki

sodyum klorür 0,01 M, sodyum perklorat 0,09 M olacak şekilde hazırlanmıştır. Ölçüm yapılmadığı zaman cam elektrotun aktif yüzeyinin dehidrasyonundan sakınmak için sulu çözeltide saklanmıştır (Bates, 1954). Titrasyonlar sırasında sabit sıcaklık, su sirkülasyonlu termostat vasıtasıyla sağlanmıştır. Titrasyonlarda her bir NaOH çözeltisinin ilavesinden sonra çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve potansiyel okumaları sırasında karıştırıcı durdurulmuştur.

Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu

Stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde kullanılan potansiyometrik titrasyon hücresi, tayinlere geçmeden önce, kombine cam pH elektrotu ile hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edilmiştir. Çalışmada kullanılan deney çözeltisinin iyonik kuvveti sabit tutulduğundan, hücre potansiyeli ($E_{\text{hücre}}$) şu şekilde yazılabilir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^{0'} + E_j + s \log[H] \quad (1)$$

Burada $E_{\text{hücre}}^{0'}$ hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olmayan fakat elektrotun dolgu çözeltisindeki klorat iyonu aktivitesini ve deney çözeltisindeki hidrojen iyonlarının aktivite katsayısına bağlı bir büyüklüğü gösterir (Rossotti, 1978). Deney çözeltisinin iyonik kuvveti sodyum perkloratla hemen hemen sabit tutulduğundan, hidrojen iyonu aktivite katsayısı sabit kabul edilebilir. E_j , deney çözeltisiyle elektrotun dolgu çözeltisinin temas ettiği yerde ortaya çıkan sıvı-temas potansiyelidir çalışılan sistem için genellikle sabittir (Henderson 1907, 1908, Altun, 2001). Elektrotun kalibrasyon eğimi olarak adlandırılan s sabiti, Nernst faktörüdür. $[H]$ ise çözeltideki serbest hidrojen iyonu konsantrasyonunu gösterir.

Bu pH aralığındaki kalibrasyon sabitleri $E_{\text{hücre}}^{0'}$ ve s , çalışılan her bir ortam için $2,0 \times 10^{-3}$ M perklorik asit çözeltisinin 0,1000 M sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonu sonucunda tayin edilmiştir ve titrasyonlarda $2,6 < p[H] < 3,3$ aralığında elde edilen potansiyel değerleri ($E_{\text{hücre}}$), kalibrasyon için kullanılmıştır. Çünkü pH'nın 2 den küçük olduğu bölgelerde cam elektrotun pH cevabı oldukça farklıdır (Altun, 2001). Burada, $pH = -\log[H]$ ve bu $p[H]$ bölgesinde E_j değeri sabit kabul edilmiştir [52]. $\log[H]$ değerlerine karşı $E_{\text{hücre}}$ grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun lineer olduğu

görülmüş ve $E_{\text{hücre}}$ eksenini kestiği yerden $E_{\text{hücre}}^0 (=E_{\text{hücre}}^{0r} + E_j)$, eğiminden ise s değerleri bulunmuştur

Gran Metodu İle Dönüm Noktası Tayini

Bu çalışmada kullanılan perklorik asit çözeltisinin konsantrasyonu primer standart sodyum karbonat ile potansiyometrik titrasyon sonucu belirlenmiştir. Titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi ise ayarlı perklorik asit çözeltisine karşı ayarlanmıştır. Potansiyometrik titrasyonların her birinde dönüm noktası Gran Metodu ile bulunmuştur (Gran, 1952).

Kuvvetli baz-kuvvetli asit titrasyonu sonucu elde edilen Gran eğrileri incelenerek bazı karbondioksit alıp almadığı kontrol edilmiştir. Elde edilen her bir Gran eğrisi incelendiğinde, asidik ve bazik bölgelerdeki fonksiyonlara ait Gran doğrularının bu fonksiyonların sıfır olduğu noktada kesiştiği gözlenmiştir. Aksi gözlendiğinde, baz çözeltileri yeniden hazırlanarak titrasyonlar tekrarlanmıştır. Böylece bütün titrasyonlarda karbondioksitsiz baz çözeltileri kullanılmıştır. \emptyset fonksiyonlarının sıfır olduğu noktalardaki baz sarfiyatı kullanılarak çözeltinin gerçek konsantrasyonu hesaplanmıştır.

Mono- ve Di- Sübstitüe Anilinlerin Protonasyon Sabitlerinin Tayini

Yukarıda ifade edilen şekilde hücrenin kalibre edilmesi sonucu elde edilen kalibrasyon parametrelerinin (E^0 ve s) makul ve çözeltilerin uygun olduğundan emin olduktan sonra, bileşimi aşağıda verilen deney çözeltileri anilin ve türevlerinin stoyometrik protonasyon sabitlerini belirlemek amacı ile ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edilmiştir.

Deney çözeltisinin bileşimi:

Anilinlerin Analitik Konsantrasyonu	: $1,5 \cdot 10^{-3}$ M
Perklorik Asidin Konsantrasyon	: $2,0 \cdot 10^{-3}$ M
Sodyum Perklorat Konsantrasyonu	: 0,1 M
Toplam hacim	: 50 ml

Bu şekilde hazırlanmış 50 mL'lik deney çözeltisi üzerine 0,05 mL'lik kısımlar halinde sodyum hidroksit çözeltisinin her ilavesinden sonra okunan hücre potansiyel ($E_{\text{hücre}}$) değerleri ve lineer en küçük kareler metodu ile tayin edilen $E_{\text{hücre}}^0$ ve s 'den

yararlanılarak ölçülen $E_{\text{hücre}}$ lere karşı gelen hidrojen iyonu konsantrasyonu Eşitlik 2' den hesaplanmıştır.

$$\text{Log}[H] = (E_{\text{hücre}} - E_{\text{hücre}}^0) / s \quad (2)$$

Anilinlerin analitik konsantrasyonu B_t ortamdaki toplam hidrojen iyonu konsantrasyonu H_t , çalışılan iyonik kuvvet ve sıcaklık için bazik bölgedeki titrasyon verilerinden elde edilen K_{su} ve her bir titrasyon noktası için hesaplanan hidrojen iyonu konsantrasyonu $[H]$ değerlerinden yararlanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla anilinyum iyonu başına bağlı ortalama proton sayısı \bar{j} değerleri her bir titrasyon noktası için hesaplanmıştır. Her bir titrasyon noktası için hesaplanan \bar{j} değerleri $p[H]$ değerlerine karşı grafiğe geçirilerek oluşum eğrileri elde edilmiştir.

$$\bar{j} = \frac{H_t - [H] + K_{su}[H]^{-1}}{B_t} = \frac{\beta[H]}{1 + \beta[H]} \quad (3)$$

\bar{j} 'nin $[H]$ ile değişimi, yani monoproitik bazların oluşum eğrilerinin şekli bu sabitlerin sayısal değerlerine bağlı olarak oldukça farklı görünümde olabilir. Ancak, eğrilerin hepsi $[H]$ 'ın küçük değerlerinde \bar{j} 'de bir plato ile başlar ve yüksek asitliklerde $\bar{j}=1$ 'de tekrar bir platoya ulaşır. Bu platolar, B bazının ya tamamen protonlanmış veya hiç protonlanmamış olduğu çözeltileri gösterir.

Oluşum eğrilerini daha kantitatif şekilde incelemek için Eşitlik 3 aşağıdaki şekle dönüştürülebilir.

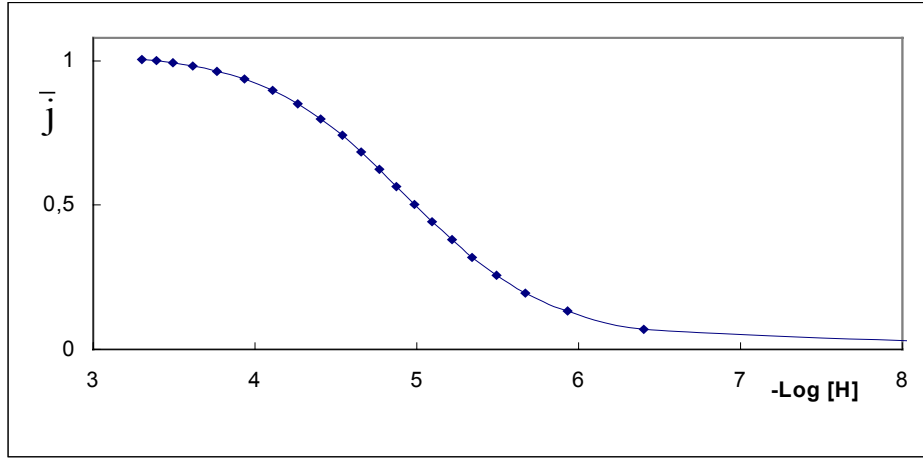
$$\bar{j} + (\bar{j} - 1)\beta[H] = 0 \quad (4)$$

Bu eşitlikten de görülebileceği gibi oluşum eğrisinin orta noktası yani $\bar{j}=0,5$ değeri için Eşitlik 4'den aşağıdaki ifade elde edilir.

$$[H]^{-1} = \beta \quad (5)$$

Görüldüğü gibi oluşum eğrisinin şekli ne olursa olsun, bu eğrilerin $\bar{j}=0,5$ olduğu noktadaki hidrojen iyonu konsantrasyonundan β yani protonasyon sabitleri bulunabilir.

Şekil 3’de anilinler için oluşum eğrilerine örnek olarak 2,4-dimetilanilin’in oluşum eğrisi verilmiştir.



Şekil 3 2,4-Dimetilanilin'in Oluşum Eğrisi

Çizilen bütün deneysel oluşum eğrilerinin $\bar{j} = h / (1+h)$ eşitliğinden yararlanarak çizilen deneysel oluşum eğrilerinin BH^+ sistemine ait teorik oluşum eğrileri ile çakışıp çakışmadığı kontrol edilmiş ve her bir eğrinin makul olduğu tespit edilmiştir. Makullüğü tespit edilen oluşum eğrilerinden \bar{j} 'nin 0,5 olduğu noktaya karşılık gelen $p[H]$ değerlerinden $\log\beta$ protonasyon sabitleri bulunmuştur. Dikkat edilirse, eğri çakıştırma metodu, verilerin göze hitap etmesi açısından, sistemi inceleyen kimselerin sistemi daha kolay kavramasını sağlamaktadır. Ayrıca Motakaitis ve Martell tarafından geliştirilen Fortran dilinde yazılmış PKAS bilgisayar programı kullanılarak protonasyon sabitleri hesaplanmış ve grafiksel olarak belirlenen sonuçlarla uyum içinde olduğu tespit edilmiştir (Motakaitis, 1982). Tablo 1 ve 2’de mono- ve disüstitüe anilinler için bulunan sonuçlar verilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada mono- ve di- süstitüe anilinler su ortamında ve 0,1 M iyonik kuvvette potansiyometrik metotla tayin edilen stokiyometrik protonasyon sabitleri Tablo 1 ve 2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar aynı şartlarda tayin edilen bazı anilinlerin mevcut literatür verileri ile karşılaştırılmış ve protonasyon sabitlerinin literatür verileri ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir (Courville, 1966).

Tablo 1 Mono-Süstitüe Anilinlerin Su Ortamında 25⁰C ve 0,1 M (NaClO₄) İyonik Kuvvette Tayin Edilen Stokiyometrik Protonasyon Sabitleri

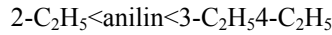
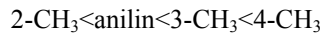
	logβ		logβ		logβ		logβ
-H	4,64	4-CH₃	5,20	4-C₂H₅	5,06	2-OH	4,78
2-CH₃	4,46	2-C₂H₅	4,46	2-OCH₃	4,52	3-OH	4,32
3-CH₃	4,79	3-C₂H₅	4,74	3-OCH₃	4,30	3-OH	5,62

Tablo 2 Di-Süstitüe Anilinlerin Su Ortamında 25⁰C ve 0,1 M (NaClO₄) İyonik Kuvvette Tayin Edilen Stokiyometrik Protonasyon Sabitleri

	logβ		logβ
2,3-di-CH₃	4,75	2,6-di-CH₃	3,95
2,4-di-CH₃	4,98	3,4-di-CH₃	5,26
2,5-di-CH₃	4,68		

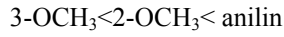
Maddelerin asidik ve bazik karakterine etki eden faktörlerden bir tanesi, belki de en önemlisi yapı etkisidir. Özellikle anilin gibi aromatik bir baza 2-, 3-, 4- pozisyonlarında süstitüe olmuş grupların, be maddenin bazikliğini nasıl değiştirdiğini anlaşılması önemlidir. Bu amaçla, Tablo 1 ve 2’de verilen protonasyon sabitlerinden yararlanarak amino grubuna göre değişik pozisyonlarda süstitüe olmuş grupların bazikliğı nasıl etkilediğı incelenmiş ve yorumlar aşağıda verilmiştir.

Üzerinde çalışılan her bir metil ve etilanilinlerin anilinde dahil olmak üzere bazlık sırasının aşağıdaki gibi değiştii görülmüştür.



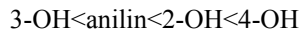
Bu sıra, anilinin bazlığına metil ve etil gruplarının nasıl etki ettiğini ortaya çıkarmak amacı ile kullanılabilir. Ayrıca , bu grupların elektronik ve sterik etkilerle anilinin bazlığını ne şekilde değiştirdiği hakkında sonuçlar çıkarılabilir. Metil ve etil grupları, hiperkonjugasyon olarak bilinen etki ile rezonans mekanizması üzerinden halkaya elektron sunma eğilimindedir (Isaacs, 1986). Ancak burada sadece hiperkonjugasyon etkisi söz konusu olsaydı, bütün alkil sübtitüe anilinlerin anaıldan daha bazik olması gerekirdi. Halbuki yukarıda verilen sırada orto pozisyonunda sübtitüe olmuş alkil grubu içeren anilinlerin daha az bazik olduğu görülmektedir. Bu da bize orto pozisyonundaki bu sübtitüentlerin sterik etkisinin hiperkonjugasyon etkisinden daha baskın olduğunu düşündürmektedir. Yukarıdaki sırayı incelediğimizde görülen diğer bir özellik ise, para pozisyonundaki alkil gruplarının anilinin bazlığını artırmada, meta pozisyonundakine göre daha büyük katkıya sahip olduğudur. Bu etki çok iyi bilinen para etkisidir.

Tablo 1 incelendiğinde metoksianilinler için bazlık sırasının ise



şeklinde olduğu görülmektedir. Metoksianilinler için elde edilen sıralmada indüktif, rezonans ve sterik etkilerden hangisinin daha baskın olduğunu anlayabiliriz. Metoksi grubunun indüktif etki ile anilinin bazlığını azaltırken rezonans etkisi ile artırması beklenir. Yukarıdaki sıra incelendiğinde 3-pozisyonuna metoksi grubunun girmesi ile oluşan metoksianilinin daha az bazik olduğu görülmektedir. Bu durum bize 3-pozisyonunda sadece indüktif etkinin mevcut olduğunu göstermektedir. 4-metoksianilinin çözünme probleminden dolayı protonasyon sabiti su ortamında belirlenememiştir.

Hidroksianilinlerin protonasyon sabitlerinin sübtitüentlerin pozisyonuna göre değişiminin Tablo 1'deki verilerden



şeklinde olduğu görülmektedir. Sıradan da görüldüğü gibi 2- ve 4- hidroksi türevlerinin anilinden daha bazik olduğu görülmektedir. Bu durum metoksi türevlerinde olduğu gibi

meta pozisyonunda sadece indüktif etkinin baskın olduğunu göstermektedir. 2-hidroksi türevinin 4-hidroksi türevinden daha az bazik olması yine indüktif ve sterik etkiden kaynaklanmaktadır.

Monosüstitüe anilinler için bulunan bazlık sıralarına benzer sıralar disüstitüe anilinler için de elde edilmiş ve sıralama aşağıda verilmiştir.



Dimetilanilinlerin bazlık sıralarını inceleyecek olursak, bazlık sırasının monosüstitüe anilinlerde olduğu gibi indüktif ve sterik etkiyle açıklamak mümkündür. Dimetilanilinler için elde edilen bu bazlık sıraları monosüstitüe anilinler için elde edilen bazlık sıraları ile kıyaslandığında bu sıraların beklenen sıralar olduğunu söylemek mümkündür.

KAYNAKLAR

- Altun, Y., Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 20, 2001.
Astle, M.J., Industrial Organic Nitrogen Compounds, Reinhold Publishing Corp., New York, 1961.
Bates, R.G., Electrometric pH Determination, John Wiley&Sons, New York, 1954.
Courville, A.D., C.R.Acad Sc. Paris, 262, 1966.
Dole, M., The Glass Electrode, John Wiley&Sons, New York, 1941
Gran, G., Analyst, 7, 661, 1952.
Henderson, Z., Phys. Chem., 59, 118, 1907.
Henderson, Z., Phys. Chem., 59, 325, 1908.
Isaacs, N.S., Physical Organic Chemistry, Longman Scientific and Technical, New York, 1986,
Kirk, R.E. and Othmer, D.F., Encyclopedia of Chemical Technology the Interscience, Inc., New York, 11, 279, 1969.
Motekaitis, R.J. and Martell, A.E., Can. J. Chem., 60, 168-173, 1982.
Perrin, D.D., Armerego, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, 1 st. Ed., Pergamon Press, Oxford 148, 1966.
Rossotti, H., The Study of Ionic Equilibria, Longman, London, New York, 1978.
Serjeant, E.P., Potentiometry and Potentiometric Titrations, John Wiley&Sons, New York, 1984.