

Makalenin Geliş Tarihi : 24.09.2010
Makalenin Kabul Tarihi : 07.01.2011

PIROL VE ALKİL PİROLLERDE ASİT KATALİZLİ PROTON DEĞİŞİMİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Cemil ÖĞRETİR, Ülkü Gülşah KOYUNCU, Taner ARSLAN

ÖZET : Bazı pirol ve alkil pirol türevlerinde C-H hidrojen-döteryum değişimi semi-empirik metodlar kullanılarak sıvı ve gaz fazında incelenmiştir. Reaksiyon hız sabitleri(k), Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan hız sabiti değerleri, deneysel hız sabiti değerleri ile karşılaştırılmıştır. Böylece, α , β pozisyonlarının aktiviteleri ve alkil grubu etkisi incelenmiştir. Alkil grubunun, komşu konumlarının, proton değişimini kolaylaştırdığı saptanmıştır. Teorik ve deneysel sonuçlar arasında kabul edilebilir bir uyum saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER : Semi-empirik hesaplamalar, Hidrojen-döteryum değişimi, Asit katalizi, Pirol, Alkil pirol.

THEORETICAL STUDIES ON ACID CATALYSED PROTON EXCHANGE OF PYRROLE AND ALKYL PYRROLES

ABSTRACT : Aqueous and gas phase C-H hydrogen-deuterium exchange of some pyrrole and alkyl pyrrole derivatives were investigated by semi-empirical methods. Rate constants were calculated from Arrhenius equation. The computed rate constants were compared with the experimental ones. In this way, the activity of α and β positions and the effect of alkyl groups were examined. It was found that the alkyl group activates adjacent position of the ring towards proton exchange. An acceptable correlation was detected between experimental and theoretical results.

KEYWORDS : Semi-empirical calculations, Hydrogen-deuterium exchange, Acid catalysed, Pyrrole, Alkyl pyrroles.

I. GİRİŞ

Hidrojen-döteryum değişimi, elektrofilik aromatik substitüsyonun mekanizması çalışmalarında sıkça kullanılan bir metottür. Asit katalizli proton değişimi [1], pirol [2-5], indol [4,5] ve tiyofen [6] gibi aktif aromatik bileşiklerde, genel asit katalizi olan A_{SE2} mekanizması yoluyla oluşmaktadır (Şekil 1-3)

Elektrofilik substitüsyonun pirol halkasında kolay olduğu bilinmektedir [1,7,8]. Bu halka sisteminde yapılan ilk çalışmalar, pirol ve indol'ün azot atomu bazikliğinin, karbon atomu bazikliğinden daha az olduğunu savunmaktaydı [4]. İlerleyen yıllarda Muir ve Whiting[5], N-H hidrojen değişiminin, pirolde C_{α} -H, C_{β} -H değişiminden ve indolde C_{β} -H değişiminden daha aktif olduğunu kanıtlamışlardır.

Pirol ve diğer beş üyeli halkalarda, protonlanma ve proton değişimi sadece aromatik sistemdeki bazik azot atomlarında değil ayrıca bazik karbon atomlarında da meydana gelebilmektedir [2,7,8]. Değişimin pozisyonu farklı etkilere bağlıdır. Bu etkiler, halka atomlarının bazikliği, çözücü çeşitliliği, ısı ve substituent etkisidir [1].

Bu konuyla ilgili ilk çalışmalar pirolde ve diğer beş üyeli bir heteroatom içeren halkalarda, C-H değişiminin, C_{α} pozisyonunun, C_{β} pozisyonundan daha aktif olduğunu kanıtlamışlardır [2,3,5]. Bu iki farklı pozisyonun hangisinin daha aktif olduğu, tüm deneysel koşullar altında saptanamayabilmektedir. Bu nedenle çeşitli yollar Alexander ve Butler [3] tarafından 1,3,4-trimetilpirol ve 1,2,5-trimetilpirol molekülleri kullanılarak incelenmiştir.

Bu yaptığımız çalışmada ise, pirol molekülünde C-H proton değişimine alkil grubu etkisi, kuantum kimyasal methodlar kullanılarak, deneysel ve teorik hesaplama sonuçları arasında paralellik olup olmadığı incelenmiştir.

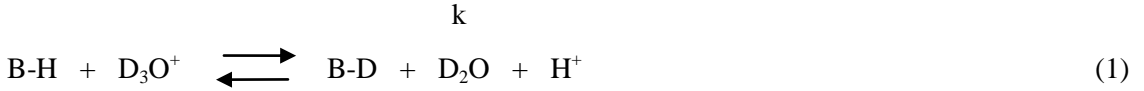
II. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Teorik hesaplamalar Restricted Hartree-Fock (RHF) seviyesinde AM1, PM3, MNDO semi-empirik SCF-MO methodları kullanılarak Mopac 7.0 programında [9], Pentium Pro 200 MHz bilgisayarda yapılmıştır. Tüm yapıların geometrileri CS Chem Office [10] programı kullanılarak hazırlanmıştır.

III. HİDROJEN-DÖTERYUM DEĞİŞİMİ ÇALIŞMALARI

III.1 Hız Sabiti k 'nın Hesaplanma Yöntemi

Proton düşünüldüğünde aşağıdaki eşitlik yazılabilir;



Her bir reaksiyon dengesi için termodinamik eşitlik (2) yazılabilir. Ve sonra hesaplanan enerji ve serbest enerji değerleri eşitlik (3-5) kullanılarak elde edilebilmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (2)$$

$$\delta \Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{ürün}} - \Sigma \Delta H_{\text{giren}} \quad (3)$$

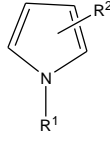
$$\delta \Delta G = \Sigma \Delta G_{\text{ürün}} - \Sigma \Delta G_{\text{giren}} \quad (4)$$

$$\delta \Delta H_f = \Sigma \Delta H_f_{\text{ürün}} - \Sigma \Delta H_f_{\text{giren}} \quad (5)$$

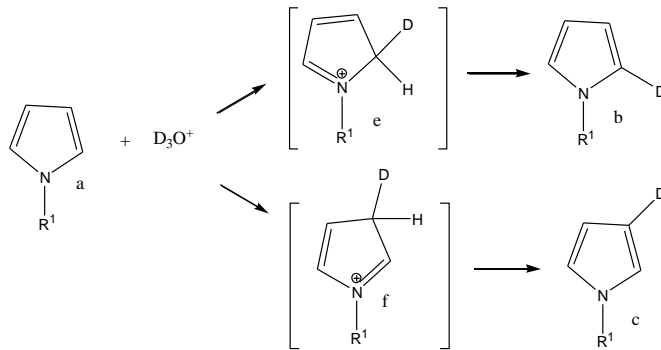
Hesaplanan $\delta \Delta H$, $\delta \Delta G$ ve $\delta \Delta H_f$ değerleri Arrhenius eşitliğinde [11] E_a (aktivasyon enerjisi) yerine kullanılarak hız sabiti değerleri elde edilmiştir.

$$k = A.e^{-E_a/RT} \text{ (Arrhenius eşitliği)} \quad (6)$$

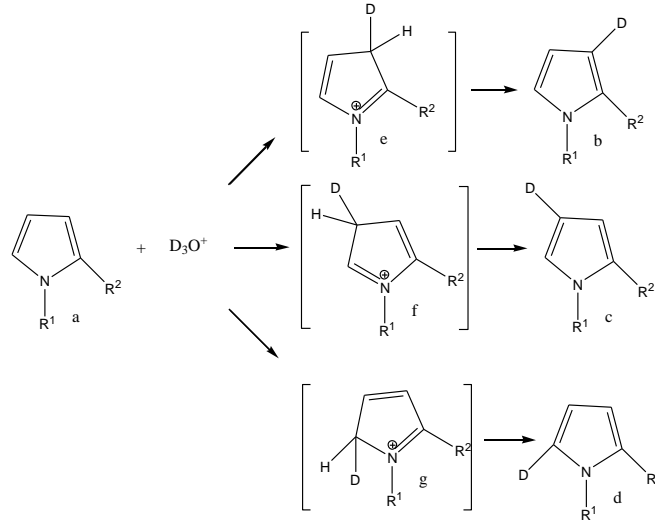
Çizelge 1. İncelenen moleküllerin yapısı



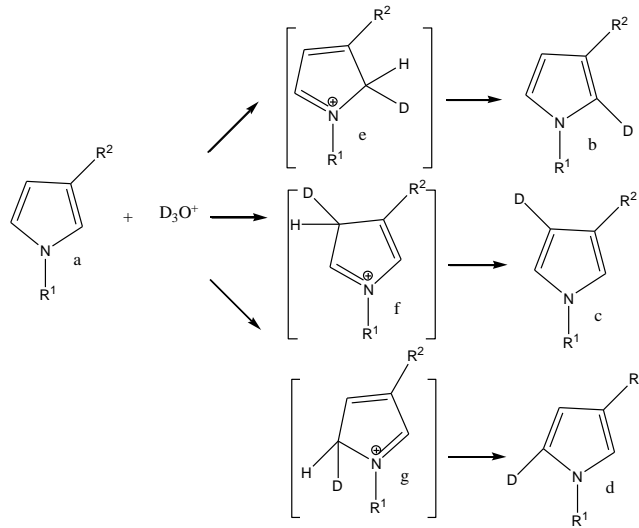
Molekül	İsim	R ¹	R ²
1	pirol	H	H
2	1-metilpirol	CH ₃	H
3	2-metilpirol	H	CH ₃
4	1,2-dimetilpirol	CH ₃	CH ₃
5	2-etilpirol	H	C ₂ H ₅
6	3-metilpirol	H	CH ₃
7	3-etilpirol	<u>H</u>	<u>C₂H₅</u>



Şekil 1. Pirol molekülü (1; R¹ = H) ve türevi (2; R¹ = CH₃) için olası döteryumlanma mekanizması.



Şekil 2. 2-konumunda substituent içeren pirol molekülleri (3; $R^2 = CH_3$, 5; $R^2 = C_2H_5$) ve türevi (4; $R^1 = R^2 = CH_3$) için olası döteryumlanma mekanizması.



Şekil 3. 3-konumunda substituent içeren pirol molekülleri (6; $R^2 = CH_3$, 7; $R^2 = C_2H_5$) için olası döteryumlanma mekanizması.

III.2 İlgili Makalelerden Alınan Deneysel Sonuçlar

Çizelge 2. Pirol molekülünün D_2O -dioxan (1:1 w/w) içinde döteryotri-floroasetik asit tarafından $32^{\circ}C$ 'de katalizlenen C_{α}, C_{β} proton değişim hız sabitleri ($\mu=0,5$ KCl ile) ^a

pD	Yalancı 1. Mertebe reaksiyon sabitleri		Özgün Hız sabitleri	
	10^6k^{α}	10^6k^{β}	10^2k^{α}	10^2k^{β}
1,20	4970	4820	7,88	7,64
1,33	3350	3510	7,16	7,50
1,39	2710	2350	6,65	5,81
1,44	2110	2130	5,82	5,87
1,44	2090	2170	5,75	5,98

^a Kaynak [2]'den alınmıştır.

Çizelge 3. Pirol molekülünde D_2O -dioxan (1:1 w/w) içinde döteryoasetik asit-KOAc tamponu ile $25^{\circ}C$ 'de C_{α}, C_{β} proton değişimi hız sabitleri ($\mu=0,5$ KCl ile) ^a

pD	[DOAc]/M	$10^6k^{\alpha}/s^{-1}$	$10^6k^{\beta}/s^{-1}$	pD	[DOAc]/M	$10^6k^{\alpha}/s^{-1}$	$10^6k^{\beta}/s^{-1}$
3,87	0,174	4,86	4,90	3,41	0,676	17,50	14,70
4,06	0,174	4,41	3,93	3,49	0,676	20,20	20,00
4,41	0,174	2,05	1,67	3,69	0,676	10,90	8,52
4,77	0,174	1,08	0,52	3,71	0,676	11,70	9,69
5,08	0,174	0,85	0,47	4,54	0,676	3,72	1,92
5,27	0,174	0,81	0,36	4,92	0,676	2,81	1,08
3,53	0,344	12,90	12,80	5,06	0,676	3,11	1,02
3,84	0,344	7,78	8,55	5,23	0,676	2,37	0,45
3,87	0,344	6,77	6,87	5,32	0,676	2,19	0,39
4,12	0,344	4,69	3,55	5,73	0,676	2,31	0,18
4,69	0,344	1,92	1,01	3,08	0,994	31,90	30,30
5,02	0,344	1,59	0,64	3,58	0,994	14,90	10,60
5,09	0,344	1,58	0,51	3,60	0,994	12,70	9,27
5,18	0,344	1,47	0,38	4,81	0,994	4,31	1,60
5,72	0,344	1,26	0,04	4,95	0,994	3,55	1,04
3,25	0,676	22,30	21,80	5,02	0,994	5,02	1,47
3,40	0,676	23,10	21,20	5,11	0,994	3,03	1,13
3,41	0,676	20,60	18,90				

^a Kaynak [2]'den alınmıştır.

Çizelge 4. Pirol ve N-Metilpirol'de D_2O -dioxan (1:1 w/w) içinde DOAc-KOAc tamponunda proton değişimi için hız sabitleri ve aktivasyon parametreleri ($\mu=0,5$ KCl ile) ^a

Bileşik	T ⁰ C		$10^6k^a/s^{-1}$	$10^6k^b/s^{-1}$
Pirol		25	6,01	5,57
pD	3,86	30	13,03	12,17
		40	35,70	34,50
		50	90,60	89,90
		60	205,00	203,00
$\Delta H^{++}(kj.mol^{-1})$			79±4	81±3
$\Delta S^{++}(J.mol^{-1}.K^{-1})$			-78±10	-73±11
Pirol		25	8,88	2,83
pD	5,48	35	23,10	10,40
		45	60,90	26,30
		55	144,80	76,10
		65	256,00	120,10
$\Delta H^{++}(kj.mol^{-1})$			69±3	73±4
$\Delta S^{++}(J.mol^{-1}.K^{-1})$			-109±8	-105±13
N-metilpirol		30	30,40	16,07
		40	87,30	50,40
		50	197,20	124,90
		60	454,00	358,00
$\Delta H^{++}(kj.mol^{-1})$			72±2	82±2
$\Delta S^{++}(J.mol^{-1}.K^{-1})$			-93±7	-67±7

^a Kaynak [2]'den alınmıştır.

Çizelge 5. Alkil pirolerde D_2O -dioxan (1:1 w/w) içinde DOAc(0,174M)-KOAc tamponunda proton değişimi için hız sabitleri ($\mu=0,5$ KCl ile, 32^0C 'de)^a

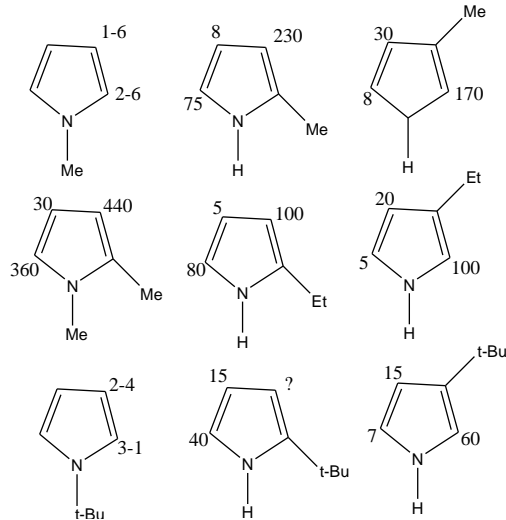
Bileşik	pD	Değişim hız sabiti $10^{-6}k(s^{-1})$ ve konum				
		2	3	4	5	
2-metilpirol	4,21	—	706,0	21,5	258,0	
	4,22	—	639,0	23,70	241,0	
		3,39	—	473,0	14,80	190,0
3-metilpirol	3,89	804,0	—	160,0	42,1	
	3,89	1052,0	—	172,0	42,5	
1-metilpirolb	3,86	18,7	10,3	10,30	18,7	
1,2-dimetilpirol	3,88		1339,0	81,90	129,6	
2-etilpirol	4,57		97,3	9,26	136,0	
	4,92		66,8	3,32	83,8	
	4,92		82,0	1,50	99,6	
3-etilpirol	4,18	317,0	—	44,10	114,0	
	4,51	188,0	—	26,70	108,0	
2-t-bütilpirol	3,70	—	—	108,00	343,0	
3-t-bütilpirol	3,73	470,0	d	119,00	52,8	
N-t-Bütilpirolc	3,53	38,9	26,2	26,20	38,9	
	3,56	34,4	29,2	29,20	34,4	

^a Kaynak [2]'den alınmıştır.

^b Aktivasyon parametrelerinden hesaplanmıştır.

^c 25^0C 'de

^d Çözücü piki karışması nedeniyle sonuç ölçülememiştir.



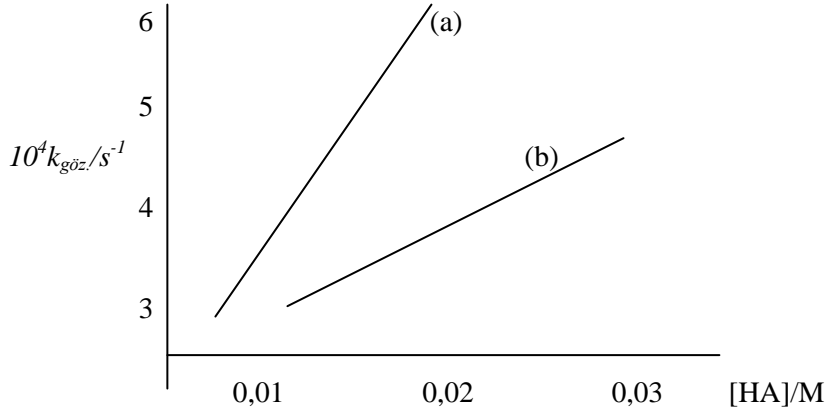
Şekil 4. Alkilpiroler'de, pirol'ün farklı pozisyonlarında proton değişimi için göreceli reaktivite değerleri Kaynak [2]'den alınmıştır.

Çizelge 6. İndol ve pirol'de perklorikasit tarafından katalizlenen $^2\text{H}_2\text{O}$ -asetonitril karışımında C-H ve N-H hidrojen değişiminin kinetikleri ^a

27⁰C'de hidrojen değişiminin göreceli oranları. $[\text{HClO}_4]=4.10^{-3}\text{M}$

Mol%(M)		Pirol			İndol	
		N-H	C α -H	C β -H	N-H	C β -H
7,5	(1,5)	14,0	1,25	1,40	2400	8
10,0	(2,0)	10,0	0,90	1.10^{-3}	2000	5
26,0	(6,0)	5,5	0,22	0,25	1000	1-3 ^a

^a Kaynak [5]'den alınmıştır.



Şekil 5. (a)1,3,4-Trimetilpirol ve (b)1,2,5-trimetilpirol için çözünmemiş asit konsantrasyonuna karşı $k_{\text{göz(gözlenen)}}$ değerlerinin grafiği (Referans [3]'den alınmıştır).

III.3 Yapılan Teorik Hesaplama Sonuçları

Bu çalışmada Bean ve Wilkonson'ın [2] pirol ve alkil pirollerde hidrojen-döteryum değişiminde saptadığı deneysel sonuçları, deneysel ve teorik sonuçlar arasında bir uyum olup olmadığını araştırmak üzere teorik yöntemlerle incelenmiştir ve Çizelge 7-11'de toplanmıştır.

Çizelge 7. İncelenen pirol türevlerinin (1-7) hidrojen-döteryum değişimi için 298⁰K'de gaz ve sıvı fazda hesaplanmış hız sabiti k değerleri ($k^a \times 10^{-3}$)

Reaksiyon	Sıvı faz ($\epsilon_{\text{dioxan}}=2,209$)			Gaz fazı		
	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3	MNDO
1a-1b	2,26	2,26	2,1	2,28	2,27	2,41
1a-1c	2,26	2,26	2,21	2,28	2,26	2,4
2a-2b	2,29	2,25	2,26	2,28	2,23	2,45
2a-2c	2,25	2,17	2,26	2,27	2,19	2,45
3a-3b	2,28	2,24	2,29	2,25	2,09	2,44
3a-3c	2,3	2,2	2,23	2,29	2,27	2,45
3a-3d	2,27	2,27	2,27	2,28	2,2	2,43
4a-4b	2,18	2,51	2,29	2,35	2,27	2,46
4a-4c	2,21	2,53	2,32	2,25	2,23	2,45
4a-4d	2,25	2,49	2,31	2,33	2,26	2,44
5a-5b	2	2,1	2,13	1,95	2,04	2,28
5a-5c	2,04	2,09	2,12	2,04	2	2,28
5a-5d	2,03	2,09	2,15	2,03	2	2,28
6a-6b	2,29	2,31	2,28	2,28	2,26	2,41
6a-6c	2,23	2,34	2,28	2,31	1,91	2,41
6a-6d	2,21	2,28	2,27	2,26	2,27	2,44
7a-7b	1,81	1,91	2,08	2,25	2,37	2,35
7a-7c	1,8	1,91	2,08	2,25	2,37	2,34
7a-7d	1,8	1,96	2,05	2,21	2,38	2,33

^a Arrhenius eşitliğinde $\delta\Delta H \cong E_a$ yerine kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8. İncelenen pirol türevlerinin (1-7) hidrojen-döteryum değişimi için 298⁰K'de gaz ve sıvı fazda hesaplanmış hız sabiti k değerleri ($k^a \times 10^{-4}$)

Reaksiyon	Sıvı faz ($\epsilon_{\text{dioxan}}=2,209$)			Gaz fazı		
	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3	MNDO
1a-1b	9,06	9,25	10,4	8,69	8,98	9,24
1a-1c	9,05	9,24	9,73	8,68	8,98	9,3
2a-2b	8,14	10,2	10,4	8,68	10,6	8,68
2a-2c	9,9	16,1	10,4	8,9	12,2	8,15
3a-3b	8,84	10,9	9,02	8,42	8,02	9
3a-3c	8,61	16,1	9,81	8,47	9,12	8,86
3a-3d	8,78	8,89	9,54	8,51	12,8	9,52
4a-4b	20,5	3,49	9,26	10,6	9,04	8,84
4a-4c	8,5	3,29	8,72	13,2	10,4	8,94
4a-4d	7,69	3,74	8,93	4,84	9,25	9,23
5a-5b	13,4	13,2	19,2	11	17,7	27,7
5a-5c	9,37	14	18,5	8,91	18,8	17,8
5a-5d	9,44	12,8	17,5	9,14	17,4	17,9
6a-6b	8,36	7,33	9,2	8,76	9,54	11,2
6a-6c	11,3	6,24	10	7,51	10,1	28
6a-6d	12,6	8,44	10,4	9,18	9,21	9,46
7a-7b	60,4	40,7	16,8	6,9	8,26	11,1
7a-7c	31,7	46	16,4	6,48	8,16	11,2
7a-7d	62,9	19,9	17,3	9,04	6,97	10,9

^a Arrhenius eşitliğinde $\delta\Delta G \cong E_a$ yerine kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 9. İncelenen pirol türevlerinin (1-7) hidrojen-döteryum değişimi için 298⁰K'de sıvı fazda hesaplanmış hız sabiti k değerleri (k^{a,b})

Reaksiyon	Sıvı faz ($\epsilon_{\text{dioxan}}=2,209$)		
	AM1(x10 ⁸⁰)	PM3(x10 ⁸⁷)	MNDO(x10 ⁷⁴)
1a-1b	1,79	6,47	7,71
1a-1c	1,8	6,46	7,76
2a-2b	1,82	6,43	7,83
2a-2c	1,82	6,47	7,8
3a-3b	1,75	6,42	7,77
3a-3c	1,77	6,45	7,39
3a-3d	1,82	6,41	7,76
4a-4b	1,79	6,59	7,74
4a-4c	1,82	6,39	7,68
4a-4d	1,83	6,63	7,75
5a-5b	0,919	7,87	28,9
5a-5c	0,917	7,85	29
5a-5d	0,92	7,6	28,4
6a-6b	1,81	6,45	7,77
6a-6c	1,81	6,43	7,76
6a-6d	1,77	6,47	7,77
7a-7b	43,4	59,3	347
7a-7c	43,33	59,3	347
7a-7d	42,6	59,9	358

^a Arrhenius eşitliğinde $\delta\Delta H_f \cong E_a$ yerine kullanılarak hesaplanmıştır.

^b Gaz fazı $\delta\Delta H_f$ değerleri Arrhenius eşitliği için çok büyük olduğu için sonuç elde edilememiştir.

Çizelge 10. İncelenen moleküller için sıvı fazda 298⁰K'de hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve $n(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ değerleri ^a

Molekül	AM1			PM3			MNDO		
	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$n(eV)$	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$n(eV)$	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$n(eV)$
1a	-8,838	1,224	-10,062	-9,080	1,014	-10,094	-8,680	1,160	-9,840
1b	-8,838	1,224	-10,062	-9,081	1,015	-10,096	-8,681	1,160	-9,841
1c	-8,838	1,224	-10,062	-9,081	1,014	-10,095	-8,689	1,166	-9,855
1e	-14,302	-4,442	-9,860	-14,245	-4,647	-9,598	-14,253	-4,545	-9,708
1f	-14,221	-4,374	-9,847	-14,192	-4,521	-9,671	-14,203	-4,432	-9,771
2a	-8,829	1,148	-9,977	-9,071	0,917	-9,988	-8,694	1,049	-9,743
2b	-8,828	1,143	-9,971	-9,077	0,921	-9,998	-8,694	1,049	-9,743
2c	-8,828	1,142	-9,970	-9,072	0,915	-9,987	-8,696	1,050	-9,746
2e	-13,208	-3,699	-9,509	-13,204	-3,966	-9,238	-13,266	-3,909	-9,357
2f	-12,864	-3,548	-9,316	-13,192	-3,794	-9,398	-12,806	-3,789	-9,017
3a	-8,615	1,155	-9,770	-8,853	0,958	-9,811	-8,621	1,006	-9,627
3b	-8,616	1,155	-9,771	-8,853	0,956	-9,809	-8,621	1,006	-9,627
3c	-8,622	1,154	-9,776	-8,852	0,953	-9,805	-8,623	1,002	-9,625
3d	-8,615	1,154	-9,769	-8,851	0,958	-9,809	-8,621	1,005	-9,626
3e	-12,694	-3,593	-9,101	-12,994	-3,794	-9,200	-12,775	-3,911	-8,864
3f	-12,513	-3,543	-8,970	-12,859	-3,748	-9,111	-12,683	-3,791	-8,892
3g	-13,427	-3,674	-9,753	-13,359	-3,896	-9,463	-13,356	-3,979	-9,377
4a	-8,699	1,222	-9,921	-8,888	1,025	-9,913	-8,663	1,114	-9,777
4b	-8,699	1,224	-9,923	-8,888	1,025	-9,913	-8,664	1,114	-9,778
4c	-8,701	1,224	-9,925	-8,893	1,023	-9,916	-8,664	1,114	-9,778
4d	-8,698	1,226	-9,924	-8,889	1,024	-9,913	-8,663	1,114	-9,777
4e	-12,941	-3,708	-9,233	-12,904	-3,906	-8,998	-13,129	-3,969	-9,160
4f	-12,443	-3,561	-8,882	-12,808	-3,747	-9,061	-12,616	-3,835	-8,781

Çizelge 10.(devamı) İncelenen moleküller için sıvı fazda 298⁰K'de hesaplanan E_{HOMO}, E_{LUMO} ve n(E_{HOMO}-E_{LUMO}) değerleri ^a

Molekül	AM1			PM3			MNDO		
	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	n(eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	n(eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	n(eV)
4g	-12,845	-3,694	-9,151	-12,870	-3,885	-8,985	-13,686	-3,921	-9,765
5a	-8,595	1,082	-9,677	-8,839	0,88	-9,719	-8,624	0,905	-9,529
5b	-8,601	1,088	-9,689	-8,836	0,882	-9,718	-8,624	0,905	-9,529
5c	-8,597	1,079	-9,676	-8,842	0,883	-9,725	-8,623	0,905	-9,528
5d	-8,595	1,082	-9,677	-8,839	0,879	-9,718	-8,624	0,905	-9,529
5e	-12,589	-3,524	-9,065	-12,893	-3,771	-9,122	-12,697	-3,858	-8,839
5f	-12,44	-3,461	-8,979	-12,781	-3,733	-9,048	-12,598	-3,744	-8,854
5g	-13,138	-3,637	-9,501	-13,137	-3,909	-9,228	-13,2	-3,939	-9,261
6a	-8,579	1,179	-9,758	-8,804	0,979	-9,783	-8,599	1,006	-9,605
6b	-8,601	1,171	-9,772	-8,836	0,969	-9,805	-8,615	1,009	-9,624
6c	-8,601	1,171	-9,772	-8,835	0,967	-9,802	-8,616	1,01	-9,626
6d	-8,6	1,171	-9,771	-8,837	0,974	-9,811	-8,615	1,008	-9,623
6e	-12,671	-3,572	-9,099	-12,955	-3,78	-9,175	-12,772	-3,895	-8,877
6f	-12,456	-3,529	-8,927	-12,785	-3,733	-9,052	-12,671	-3,779	-8,892
6g	-13,412	-3,668	-9,744	-13,345	-3,896	-9,449	-13,357	-3,988	-9,369
7a	-8,666	1,222	-9,888	-8,862	1,023	-9,885	-8,652	1,115	-9,767
7b	-8,7	1,244	-9,944	-8,878	1,046	-9,924	-8,677	1,122	-9,799
7c	-8,701	1,244	-9,945	-8,88	1,047	-9,927	-8,677	1,123	-9,8
7d	-8,7	1,244	-9,944	-8,877	1,047	-9,924	-8,678	1,123	-9,801
7e	-12,791	-3,684	-9,107	-12,766	-3,889	-8,877	-13,093	-3,961	-9,132
7f	-12,497	-3,552	-8,945	-12,9	-3,751	-9,149	-12,608	-3,841	-8,767
7g	-12,74	-3,678	-9,062	-12,828	-3,884	-8,944	-13,07	-3,923	-9,147

^a Nükleofilik değerleri n= E_{HOMO}- E_{LUMO}

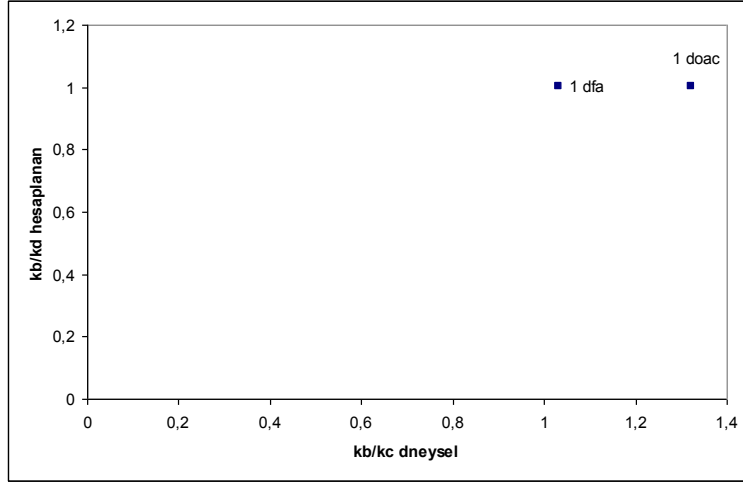
Çizelge 11. İncelenen moleküller için gaz fazında 298⁰K'de hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve $n(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ değerleri ^a

Molekül	AM1			PM3			MNDO		
	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$n(eV)$	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$n(eV)$	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$n(eV)$
1a	-8,656	1,379	-10,035	-8,929	1,115	-10,044	-8,561	1,259	-9,82
1b	-8,656	1,379	-10,035	-8,929	1,115	-10,044	-8,561	1,26	-9,821
1c	-8,656	1,378	-10,034	-8,929	1,115	-10,044	-8,565	1,26	-9,825
1e	-15,797	-6,174	-9,623	-15,746	-6,459	-9,287	-15,748	-6,427	-9,321
1f	-15,227	-6,063	-9,164	-15,604	-6,314	-9,29	-15,207	-6,342	-8,865
2a	-8,606	1,331	-9,937	-8,865	1,081	9,946	-8,551	1,173	-9,724
2b	-8,606	1,331	-9,937	-8,871	1,085	-9,956	-8,551	1,175	-9,726
2c	-8,605	1,331	-9,936	-8,872	1,086	-9,958	-8,548	1,173	-9,721
2e	-15,347	-5,938	-9,409	-15,378	-6,261	-9,117	-15,456	-6,216	-9,24
2f	-14,997	-5,805	-9,192	-15,374	-6,092	-9,282	-14,988	-6,106	-8,882
3a	-8,427	1,317	-9,944	-8,7	1,066	-9,766	-8,5	1,105	-9,605
3b	-8,426	1,319	-9,745	-8,7	1,064	-9,764	-8,5	1,106	-9,606
3c	-8,425	1,317	-9,742	-8,701	1,064	-9,765	-8,5	1,105	-9,605
3d	-8,427	1,319	-9,746	-8,701	1,065	-9,766	-8,5	1,106	-9,606
3e	-14,819	-5,834	-8,985	-15,187	-6,123	-9,064	-14,962	-6,214	-8,748
3f	-14,61	-5,9	-8,71	-15,006	-6,183	-8,823	-14,854	-6,233	-8,621
3g	-15,563	-5,899	-9,664	-15,575	-6,214	-9,361	-15,569	-6,27	-9,299
4a	-8,525	1,376	-9,901	-8,753	1,119	-9,872	-8,562	1,194	-9,756
4b	-8,525	1,376	-9,901	-8,752	1,12	-9,872	-8,561	1,195	-9,756
4c	-8,524	1,376	-9,9	-8,752	1,12	-9,872	-8,56	1,194	-9,754
4d	-8,525	1,376	-9,901	-8,751	1,12	-9,871	-8,561	1,194	-9,755
4e	-15,04	-5,995	-9,045	-15,064	-6,297	-8,767	-15,296	-6,337	-8,959
4f	-14,531	-5,907	-8,624	-14,941	-6,157	-8,784	-14,794	-6,26	-8,534

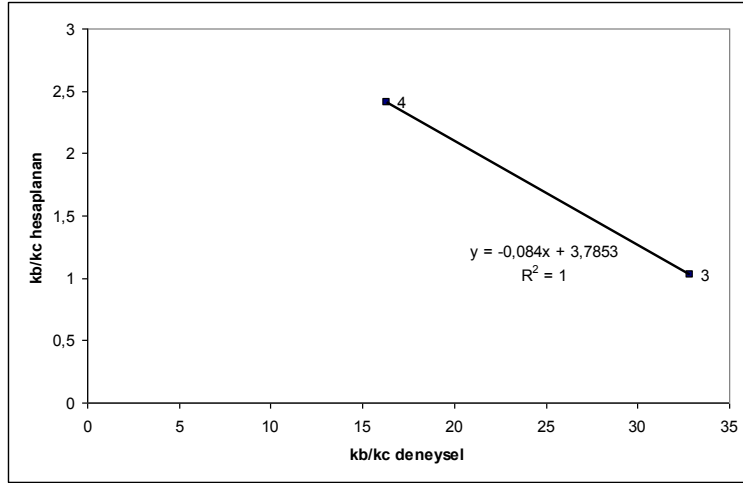
Çizelge 11.(devamı) İncelenen moleküller için gaz fazında 298⁰K'de hesaplanan E_{HOMO}, E_{LUMO} ve n(E_{HOMO}-E_{LUMO}) değerleri ^a

Molekül	AM1			PM3			MNDO		
	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	n(eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	n(eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	n(eV)
4g	-14,931	-6,029	-8,902	-15,011	-6,332	-8,679	-15,258	-6,333	-8,925
5a	-8,373	1,278	-9,651	-8,637	1,043	-9,68	-8,479	1,029	-9,508
5b	-8,374	1,278	-9,652	-8,638	1,042	-9,68	-8,479	1,029	-9,508
5c	-8,375	1,28	-9,655	-8,639	1,043	-9,682	-8,479	1,029	-9,508
5d	-8,374	1,278	-9,652	-8,642	1,044	-9,686	-8,479	1,029	-9,508
5e	-14,604	-5,611	-8,993	-14,97	-5,923	-9,047	-14,771	-6,009	-8,762
5f	-14,433	-5,646	-8,787	-14,819	-5,963	-8,856	-14,658	-6,008	-8,65
5g	-15,171	-5,72	-9,451	-15,222	-6,062	-9,16	-15,31	-6,093	-9,217
6a	-8,379	1,353	-9,732	-8,642	1,104	-9,746	-8,469	1,122	-9,591
6b	-8,413	1,334	-9,747	-8,686	1,078	-9,764	-8,494	1,112	-9,606
6c	-8,411	1,335	-9,746	-8,683	1,078	-9,761	-8,494	1,112	-9,606
6d	-8,411	1,335	-9,746	-8,685	1,08	-9,765	-8,494	1,112	-9,606
6e	-14,73	-5,734	-8,996	-15,076	-6,022	-9,054	-14,906	-6,126	-8,78
6f	-14,479	-5,851	-8,628	-14,843	-6,141	-8,702	-14,781	-6,187	-8,594
6g	-15,49	-5,833	-9,657	-15,523	-6,169	-9,354	-15,52	-6,189	-9,331
7a	-8,503	1,38	-9,883	-8,816	1,118	-9,934	-8,551	1,194	-9,745
7b	-8,525	1,395	-9,92	-8,747	1,142	-9,889	-8,577	1,203	-9,78
7c	-8,53	1,397	-9,927	-8,747	1,141	-9,888	-8,577	1,203	-9,78
7d	-8,528	1,396	-9,924	-8,749	1,141	-9,89	-8,577	1,203	-9,78
7e	-14,791	-5,915	-8,876	-14,813	-6,219	-8,594	-15,205	-6,283	-8,922
7f	-14,542	-5,865	-8,677	-15,003	-6,128	-8,875	-14,722	-6,215	-8,507
7g	-14,718	-5,974	-8,744	-15,012	-6,293	-8,719	-15,171	-6,295	-8,876

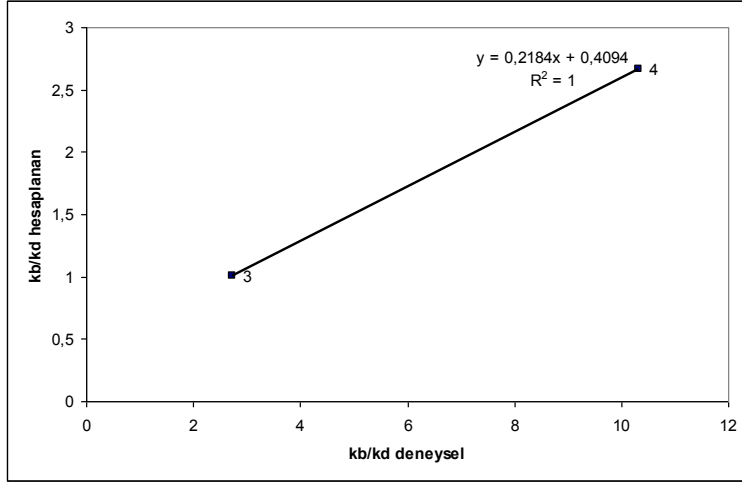
^a Nükleofilik değerleri n= E_{HOMO}- E_{LUMO}



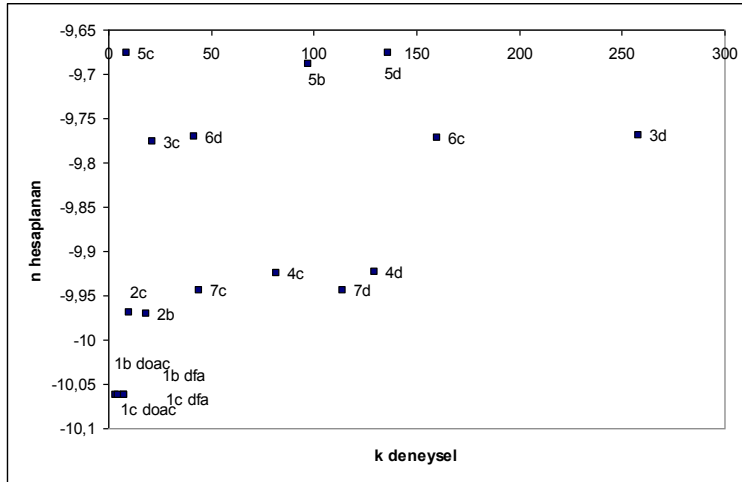
Şekil 6. Piról (1) molekülünde pozisyonların hidrojen döteryum değişimi doğrultusunda oransal reaksiyon hız sabitlerinin (k_b/k_c) AMI sıvı faz ($E_a=\Delta G$) ve deneysel sonuçlarda korelasyonu (dfa=Döteryo floro asetikasit, doac=döteryo asetik asit).



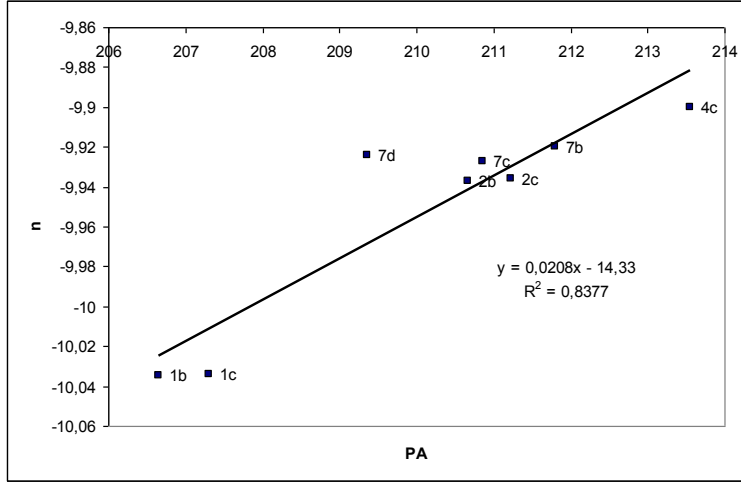
Şekil 7. 3 ve 4 moleküllerinde pozisyonların hidrojen döteryum değişimi doğrultusunda oransal reaksiyon hız sabitlerinin (k_b/k_c) AMI sıvı faz ($E_a=\Delta G$) ve deneysel sonuçlarda korelasyonu.



Şekil 8. 3 ve 4 moleküllerinde pozisyonların hidrojen döteryum değişimi doğrultusunda oransal reaksiyon hız sabitlerinin (k_b/k_d) AMI sıvı faz ($E_a = \Delta G$) ve deneysel sonuçlarda korelasyonu.



Şekil 9. İncelenen moleküllerde pozisyonların hidrojen döteryum değişimi doğrultusunda reaksiyon hız sabitlerinin (k deneysel), AMI gaz fazında hesaplanan nükleofilite (n) ile korelasyonu (3b, 4b, 6b ve 7b daha seçici bir doğru elde etmek için ihmal edilmiştir, dfa=döteryo flororo asetik asit, doac=döteryo asetik asit).



Şekil 10. İncelenen moleküllerde pozisyonların hidrojen döteryum değişimi doğrultusunda hesaplanan proton ilgisi(PA)(AMI) değerlerinin, AMI gaz fazında hesaplanan nükleofilisite(n) değerleri ile korelasyonu (3b,3c,3d, 4b,4d,5b,5c,5d,6b,6c ve 6d daha seçici bir doğru elde etmek için ihmal edilmiştir).

IV. SONUÇ VE TARTIşMA

C-H hidrojen-döteryum değişimi piról ve alkil piról türevlerinde semi-empirik methodlar kullanarak sıvı ve gaz fazında 298⁰K'de incelenmiştir. Bean ve Wilkinson'ın deneysel sonuçları piról için; α pozisyonunun β pozisyonundan daha aktif olduğunu, alkil piróller için ise; alkil grubunun indüktif etkisinin halkanın komşu pozisyonlarını proton değişimi doğrultusunda aktif olduğunu fakat alkil grubu halka azotuna bağlı iken, karbona bağlı olduğu durumdan çok daha az aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum Çizelge 5 ve Şekil 4'de görölmektedir. Bu deneysel sonucu teorik hesaplama sonuçları ile karşılaştırdığımızda en iyi sonucun gaz fazında alındığı görölmektedir.

Diğer çalışmalar [3] ve [5]'in sonuçlarına da bu çalışmada yer verilmiştir çünkü [3] ve [5] nolu kaynaklar da bu çalışmanın sonuçlarını desteklemektedir. Buna örnek olarak Şekil 5'i verebiliriz; Alexander ve Butler [3], 1,3,4-trimetilpiról ve 1,2,5-trimetilpirólü kullanarak yaptıkları çalışma sonucunda, $[HA] / M$ 'a karşı k (oran sabiti) grafiği çizilmiştir ve sonuçta

pozitif eğimli bir doğru elde edilmiştir. Bu grafik hidrojen döteryum değişiminin hidrojen iyonlarından etkilendiğini, derişim arttıkça k'nın arttığını kanıtlamaktadır. Bizim çalışmamızda da Şekil 6-10 grafikleri bunu kanıtlamaktadır.

Yapılan teorik hesaplamalarda, deneysel verilerle karşılaştırılıp sonuç analizi yapıldığında şu sonuçlara ulaşılmıştır;

Pirol molekülünde deneysel sonuçlara göre 2. pozisyon, 3.pozisyondan daha aktiftir ($\alpha > \beta$). Bu sonucu teorik hesaplamalarda $E_a = \Delta H$ alınarak, PM3 (gaz fazı), MNDO (gaz fazı); $E_a = \Delta G$ alınarak AM1(sıvı faz), PM3(sıvı faz), MNDO(sıvı faz), AM1(gaz fazı); $E_a = \Delta H_f$ alınarak PM3(sıvı faz) olarak bulunmuştur.

1-metilpirol için de deneysel sonuçlara göre 2. pozisyon, 3.pozisyondan daha aktiftir ($\alpha > \beta$). Bu sonucu teorik hesaplamalarda $E_a = \Delta H$ alınarak, AM1(sıvı faz), PM3(sıvı faz), AM1(gaz fazı), PM3(gaz fazı); $E_a = \Delta G$ alınarak, MNDO(gaz fazı), $E_a = \Delta H_f$ alınarak, MNDO(sıvı faz) olarak bulunmuştur.

2-Metilpirol için deneysel sonuçlara göre konum aktiflik sırası $4 < 5 < 3$ 'dür. Bu sonucu teorik hesaplamalarda $E_a = \Delta H$ alınarak, MNDO(sıvı faz), $E_a = \Delta G$ alınarak, AM1(sıvı faz), $E_a = \Delta H_f$ alınarak, MNDO(sıvı faz) olarak bulunmuştur.

3-Metilpirol için deneysel sonuçlara göre konum aktiflik sırası $5 < 4 < 2$ 'dir. Bu sonucu teorik hesaplamalarda $E_a = \Delta H$ alınarak, AM1(sıvı faz) olarak bulunmuştur.

1,2-Dimetilpirol için deneysel sonuçlara göre pozisyon aktivite sırası $4 < 5 < 3$ 'dür. Bu sonucu teorik hesaplamalarda $E_a = \Delta H$ alınarak, AM1(gaz fazı), PM3(gaz fazı); $E_a = \Delta G$ alınarak, MNDO(sıvı faz) olarak bulunmuştur.

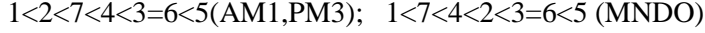
2-Etilpirol için deneysel sonuçlara göre konum aktiflik sırası $4 < 5 < 3$ 'dür. Bu sonucu teorik hesaplamalarda $E_a = \Delta G$ alınarak, AM1(gaz fazı), MNDO(gaz fazı) olarak bulunmuştur.

3-Etilpirol için deneysel sonuçlara göre konum aktiflik sırası $5 < 4 < 2$ 'dir. Bu sonucu teorik hesaplamalarda $E_a = \Delta H$ alınarak, MNDO(gaz fazı); $E_a = \Delta G$ alınarak, PM3(gaz fazı), $E_a = \Delta H_f$ alınarak, AM1(sıvı faz) olarak bulunmuştur.

Diğer teorik hesaplama verisi ise nükleofilisitedir. Gaz fazı ve sıvı fazında $n = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ formülü ile hesaplanarak Çizelge 10-11'de verilmiştir. Nükleofilisite a,b,c ve d formlarında sıvı fazda şu sırayla artmaktadır;

$1 < 2 < 7 < 4 < 3 = 6 < 5$ (AM1,PM3); $1 < 7 < 4 < 2 < 3 = 6 < 5$ (MNDO)

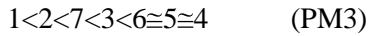
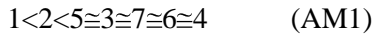
ve a,b,c,d formlarında gaz fazında;



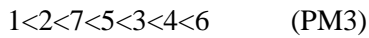
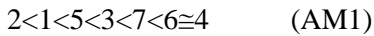
Yukarıdaki sıralamalardan 3,5,6 pirol türevlerinin 1'den daha aktif olduğunu görebilmekteyiz.

Bu sonuç da alkil gruplarının değişim reaksiyonunu aktivite ettiğini göstermektedir.

f formlarının, değişim reaksiyonlarında en aktif ara ürün olduğu görülmektedir. f formlarının sıvı fazda nükleofilisite artış sırası;



f formlarının gaz fazında nükleofilisite artış sırası;



3,4,5,6,7 ve özellikle 4,6'nın f formları 1ve 2'nin f formundan daha aktiftir. Alkil grubu aktivasyonu, f formlarının nükleofilisite değerlerinde de kanıtlanmaktadır.

Tüm bu sonuçlar en uyumlu grafiklerin seçilmesi ile Şekil 6-10 'da verilmiştir.

Sonuç olarak teorik ve deneysel sonuçlar yukarıdaki şekilde analiz edildiğinde asit katalizli hidrojen döteryum değişiminin teorik metotlarla incelenmesinin uygun olduğu saptanmıştır. Deneysel değerlerle en uygun veriler AM1 sıvı faz hesaplanmaları ile elde edilmiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] A.R.Katritzky, A.F.Pozharskii, "*Handbook of Heterocyclic Chemistry*", Elsevier Science Ltd., 2000.
- [2] G.P.Bean and T.J.Wilkinson, "*Acid catalysed proton exchange on pyrrole and alkyl pyrroles*", J.C.S. Perkin II, pp.72-77, 1978.
- [3] R.S.Alexander and A.R.Butler, Hydrogen exchange in acid solution, J.C.S. Perkin II, pp.110-112, 1980.
- [4] H.J. Chen, L.E. Hakka, R.L. Hinman, A.J. Kresge and E.B. Whipple, J.Amer.Chem.Soc., 93, pp. 5102, 1971.
- [5] D.M. Muir and M.C. Whiting, "*Kinetic and mechanism of N-H and C-H isotopic exchange in aqueous acetonitrile solutions*", J.C.S. Perkin II, pp. 1316-1320, 1975.
- [6] R.S.Alexander and A.R.Butler, "*Electrophilic substitution on the thiophen ring= The effect of methyl groups on the kinetics of hydrogen exchange in acidic media*", J.C.S. Perkin II, pp. 1998-2001, 1977.
- [7] T. Eicher, S. Hauptmann, "*The Chemistry of Heterocycles*", Wiley-VCH GmbH&Co.KGaA, 2003.
- [8] J.A.Joule, K.Mills, "*Heterocyclic Chemistry*", Blackwell Science Ltd., 2000.
- [9] J.J.P. Stewart, MOPAC 7.0 QCPE, University of Indiana, Bloomington, IN, USA.
- [10] CS Chem Office Pro for Microsoft Windows, Cambridge Scientific Computing Inc., 875 Massachusetts Avenue, Suite & 1, Cambridge MA, 02139,USA
- [11] P.W. Atkins, "*Physical Chemistry*", Oxford University Press, 1994.