

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

METİN LAFCI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

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

**Metin LAFCI
MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY
JUNE 2006**

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

Metin LAFCI

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Devrim ÖZÖĞÜT

Haziran 2006

Metin LAFCI'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı 'Bazı Sübstitüe Piridin Türevlerinin Asitlik ve Bazlık Davranışlarının Teorik Olarak İncelenmesi' başlıklı bu çalışma jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../2006

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

Üye:

Üye:

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

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

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

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

SUMMARY

In this study, thermodynamic properties of some pyridine derivatives were calculated theoretically by using AM1, PM3, PM5 semi-empirical methods in the program MOPAC2002. The harmonisation between experimental and theoretical results was discussed.

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

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

TEŞEKKÜR

“Bazı Sübstitüe Piridin Türevlerinin Asitlik ve Bazlık Davranışlarının Teorik Olarak İncelenmesi” konulu çalışmamda bilgi desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR’e, her türlü yardımını esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doc. Dr. Devrim ÖZÖĞÜT’e ve Arş. Gör. Taner Arslan sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca her konuda desteklerini esirgemeyen başta ailem olmak üzere Erman YURTSEVEN ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
I.GİRİŞ	1
1.1 Piridin.....	2
1.1.1 Piridinin Yapısı.....	2
1.1.2. Piridinin Adlandırılması.....	5
1.1.3. Piridinin Bazikliği	6
1.2. Piridin Türevleriyle Yapılmış Teorik Ve Deneysel Çalışmalar.....	9
2. ASİTLER ve BAZLAR.....	10
2.1. Arhenius Asit-Baz Tanımı	10
2.2. Lowry-Bronsted Asit-Baz Tanımı	11
2.3. Lewis Asit-Baz Tanımı.....	13
2.4. Asit ve Bazların Kuvvetliliği: K_a ve pK_a	15
2.4.1. Asitlik Sabitleri.....	15
2.4.2. Bazlık sabitleri.....	19
2.5. Asitlik ve Bazlık Sabitlerini Etkileyen Faktörler.....	19
2.5.1. Çözücü (solvent) Etkisi	20
2.5.2. Elektronegatiflik.....	20
2.5.3. Hibritleşme	22
2.5.4. İndüktif Etkiler	22

İÇİNDEKİLER devamı

	<u>Sayfa</u>
2.5.5. Rezonans etkiler	24
2.5.6. Sterik Etkiler.....	26
2.5.7. Büyüklük	26
2.6. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları.....	27
2.7. Nükleofil ve Baz	28
2.8. Denge Sabiti (K) ve Standart Serbest Enerji Değişimi ΔG° Arasındaki İlişki	29
2.9. Hammett Eşitliği ve Kullanımı	30
3. TEORİK KİMYADA KULLANILAN HESAPLAMA YÖNTEMLERİ ve BİLGİSAYAR PROGRAMLARI	35
3.1. Teorik Hesaplama Yöntemleri.....	35
3.2. Bilgisayarla Kimya Hesaplamaları	36
3.2.1. Moleküler mekanik.....	37
3.2.2. Elektronik yapı yöntemleri.....	38
3.2.2.1. Ab-initio yöntemler	38
3.2.2.2. Yarı deneysel yöntemler	39
3.2.2.3. Ab-initio ve yarı deneysel yöntemin karşılaştırılması.....	42
3.3. MOPAC7 Paket Programının Özellikleri	43
3.4. MOPAC 2002 Paket Programının Özellikleri	43
3.4.1. Geometri Optimizasyonu.....	44
3.4.2. Tepkime yolları	45
4. SONUÇ ve TARTIŞMA	46
4.1. Teorik İnceleme ve Hesaplama Metotları.....	48
5. ELDE EDİLEN VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	107
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Piridinin kékule formúlleri.....	3
Şekil 1.2. Piridinin bağ uzunlukları.....	3
Şekil 1.3. Piridinin π molekúler orbital sayısı.....	4
Şekil 1.4. Piridin halkasında kısmi yük dağılımı.....	5
Şekil 1.5. Piridinde halka úyelerinin adlandırılması	5
Şekil 1.6. Piridinyum tuzlarının oluşum tepkimesi	7
Şekil 1.7. Pirol'ün rezonans hibrit yapıları.....	7
Şekil 1.8. Piridinin rezonans hibrit yapıları.....	8

Mopac 2002 Programı İle Elde Edilen Grafikler

Şekil 4.1. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.	55
Şekil 4.2. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.	56
Şekil 4.3. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.	57
Şekil 4.4. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	60
Şekil 4.5. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	61
Şekil 4.6. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	62
Şekil 4.7. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan nükleofillik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.....	66
Şekil 4.8. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan nükleofillik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.....	67
Şekil 4.9. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan nükleofillik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ devamı**Sayfa**

Şekil 4.10. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	69
Şekil 4.11. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.	70
Şekil 4.12. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	71
Şekil 4.13. Sıvı fazda AM1 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	72
Şekil 4.14. Sıvı fazda PM3 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	73
Şekil 4.15. Sıvı fazda PM5 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	74
Şekil 4.16. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	80
Şekil 4.17. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.....	81
Şekil 4.18. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.	82
Şekil 4.19. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	86
Şekil 4.20. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	87
Şekil 4.21. Gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	88
Şekil 4.22. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.	89
Şekil 4.23. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ devamı**Sayfa**

Şekil 4.24 Gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofillik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.....	91
--	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Bazı aromatik hetero halkalı bileşikler	6
Çizelge 2.1 Bazı asit ve eşlenik bazlarının kuvvetliliği	18
Çizelge 2.3. Bazı süstitüentli benzoik asitlerin pK_a ve σ değerleri.....	32
Çizelge 2.4 Bazı süstitüentlerin σ değerleri	33
Çizelge 3.1. Yarı deneysel hesaplamalarda kullanılan yöntemler	41

Mopac 2002 Programı İle Elde Edilen Sonuçlar

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan alkil süstitüe piridin türevleri	47
Çizelge 4.2. H_2O ve H_3O^+ 'a ait MOPAC2002 sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen termodinamik veriler.....	49
Çizelge 4.3. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile elde edilen değerler.....	50
Çizelge 4.4. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metodu ile hesaplanan $\delta\Delta G_f(BH^+)$ ve pK_a değerleri.....	53
Çizelge 4.5. MOPAC2002'de AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan σ değerleri.....	59
Çizelge 4.6. MOPAC2002 sıvı fazda AM 1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofillik değerleri.....	64
Çizelge 4.7. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile elde edilen değerler.....	75
Çizelge 4.8. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan proton afiniteleri(PA, $kcal.mol^{-1}$).....	79
Çizelge 4.9. MOPAC2002 gaz fazda AM1 PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofillik değerleri.....	84
Çizelge 4.10 Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5metotları ile hesaplanan sıvı faz dihedral açı değerleri	92
Çizelge 4.11 Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan gaz faz dihedral açı değerleri.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ devamı**Sayfa**

Çizelge 4.12 Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5metotları ile hesaplanan sıvı faz bağ uzunluğu değerleri (Å).....	99
Çizelge 4.13 Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5metotları ile hesaplanan gaz faz bağ uzunluğu değerleri (Å).....	103

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
\hat{H}	Hamiltonian İşlemcisi
Ψ	Dalga Fonksiyonu
ΔG	Standart Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH_f	Oluşum Isısı
ΔS	Entropi
K_a	Asitlik Denge Sabiti
K_b	Bazlık Denge Sabiti
pK_a	Asitlik Sabiti
pK_b	Bazlık Sabiti
σ	Süstitüent Sabiti
ρ	Reaksiyon Sabiti
E	Enerji
PA	Proton İlgisi

1.GİRİŞ

Organik kimyanın en büyük sınıfını heterohalkalı bileşikler oluşturur. Heterohalkalı bileşikler günlük yaşamda da önemli bir yere sahiptir. Heterohalkalı bileşikler, birçok ilacın ve doğal bileşiklerin yapısında bulunurlar. Heterohalkalı moleküllere örnek olarak karbonhidratlar, nükleik asitler, peptitler ve proteinler verilebilir.

Heterohalkalı bileşiklerde halkayı oluşturan karbon ve hidrojen atomlarının yanı sıra farklı bir element atomu bulunur. Halkadaki karbonla yer değiştiren bu farklı element atomuna hetero atom diye isimlendirilir. Hetero atom yaygın olarak oksijen, azot, kükürt ve çok az olmakla birlikte bor, arsenik, fosfor, silisyum, selen ve tellür'dür.

1900'lü yılların başlarından günümüze organik kimyanın fiziksel yöntemlerle desteklenmesi ile gerek teorik, gerekse pratik alanda büyük gelişme göstermesinde önemli bir rol oynamıştır. Artık günümüzde çeşitli fiziksel metotların yardımı olmadan bir kimya araştırmasının yeterli olacağı düşünülemez.

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

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

Kimyasal amaçlara yönelik günümüzün standart yöntemleri olan paket programlarda daha çok pratik hesaplamalara ağırlık verilmektedir. Bu tür yöntemler çalışma alanının sınırlarını genişletmiş ve yalnızca yapılabilir bileşiklerle çalışma zorunluluğunu ortadan kaldırmıştır (Erdoğan, 2003).

1.1 Piridin

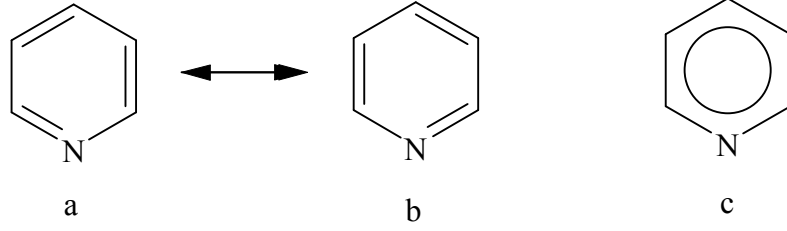
Piridin d.n. $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, k.n. $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ yoğunluğu $0,98\text{ g/cm}^3$ olan ve kendine özgü kötü bir kokuya sahip olan bir bileşiktir. İlk olarak 1849 yılında Anderson tarafında kemik yağının izole edilmesi ile bulunmuştur. Anderson aynı kaynaktan pikolin ve lutidin bileşiklerini de elde etmiştir. Piridin halkası içeren bileşiklerin birçoğu doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Örneğin olarak vitamin B₆ ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) gibi biyokimyasal olarak büyük öneme sahip moleküllerin yapısında yer alır. Ayrıca piridin birçok ilaç, boya ve alkolid'in yapısında da büyük bir rol oynamaktadır (Acheson, 1976).

Piridin ve bazı türevleri kararlı ve az reaksiyon veren bileşiklerdir. Bir çok reaksiyonda baz olarak kullanılırlar. Piridin çözücü olarak da kullanılmaktadır (İkizler, 1985).

1.1.1 Piridin Yapısı

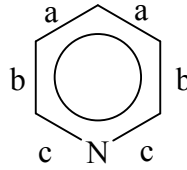
Piridin Teorik olarak benzendeki bir =CH- grubunun =N- ile yer değiştirmesi sonucu basit formülü C₅H₅N olan heterohalkalı bir sistemdir. Piridin yapısı elektronik olarak benzene benzer (Solomons,2002). Piridin halkasının yapısı 1869 yılında Körner ve Dewar tarafından çift ve tekli bağların yer değiştirdiği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

Piridin yapısı formülleri kekule yapıları olan Şekil 1.1.a, Şekil 1.1.b'dir. Piridin bu iki kekule türü yapıların bir rezonans melezidir (Şekil 1.1. c).



Şekil 1.1. Piridinin kekule formülleri

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



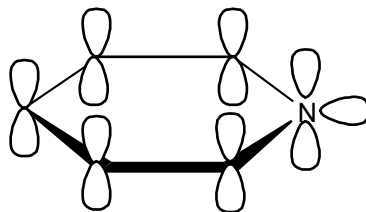
a bağlarının uzunluğu: $1,394 \text{ \AA}$

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

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

Şekil 1.2. Piridinin bağ uzunlukları

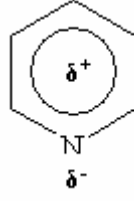
Piridin halkasındaki atomlar sp^2 melezleşmesi yapmışlardır. Halkadaki azot atomu ve karbon atomları bu sp^2 melez orbitallerini kullanarak σ bağları ile birbirlerine bağlanırlar. Karbonun ve azotun σ bağı oluşumunda kullanmadıkları p orbitalleri halka düzlemine dik durumdadır (Erdoğan, 2003).



Şekil 1.3. Piridinin π moleküler orbital sayısı

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

Genel yapı olarak baktığımızda piridin, benzene çok benzeyen aromatik bir bileşiktir. Ancak piridinde karbon atomunun yerine azotun geçmesi özelliklerinde farklılığa yol açar. Piridin benzen gibi organik çözücülerin çoğu ile karışabilir. Fakat benzenin tersine suyla tamamen karışır. Azot atomu, karbon atomundan daha elektronegatif olduğundan, azot kendi üzerine elektronları çeker ve halkanın diğer kısımlarını elektronca fakirleştirir, bu da bize piridinin polar yapıya sahip olduğunu gösterir (Şekil 1.4) (Erdoğan, 2003).

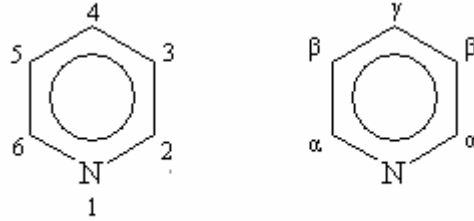


Şekil 1.4. Piridin halkasında kısmi yük dağılımı

1.1.2. Piridin Adlandırılması

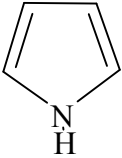
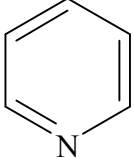
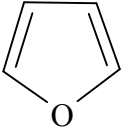
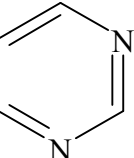
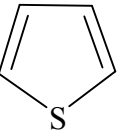
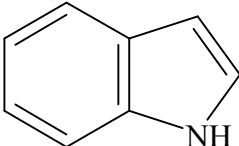
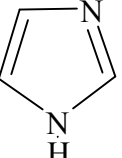
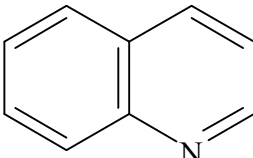
Aromatik heterohalkalı bileşiklerin genellikle özel isimleri vardır. Aromatik heterohalkalı bileşiklerin bir kaçının adları ve yapıları Çizelge 1.1 de verilmiştir

Piridine halka üyelerinin numaralandırılması Şekil 1.5'te gösterildiği gibi yapılır ve bazen bu üyeler α , β ve γ harfleriyle de gösterilebilir (Erdoğan, 2003).



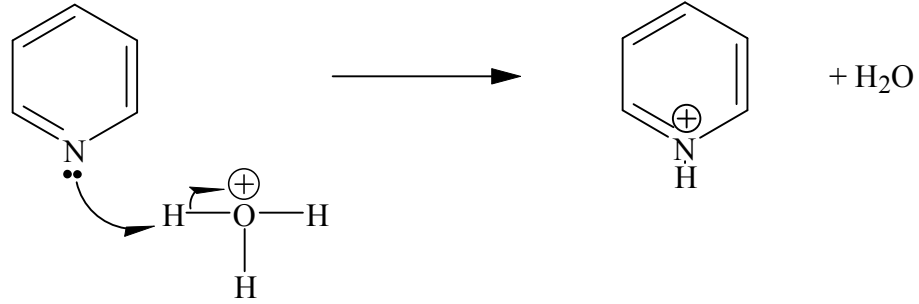
Şekil 1.5. Piridine halka üyelerinin adlandırılması

Çizelge 1.1. Bazı aromatik hetero halkalı bileşikler

Yapısı	Adı	Yapısı	Adı
	Pirol		Piridin
	Furan		Pirimidin
	Tiyofen		İndol
	İmidazol		Kinolin

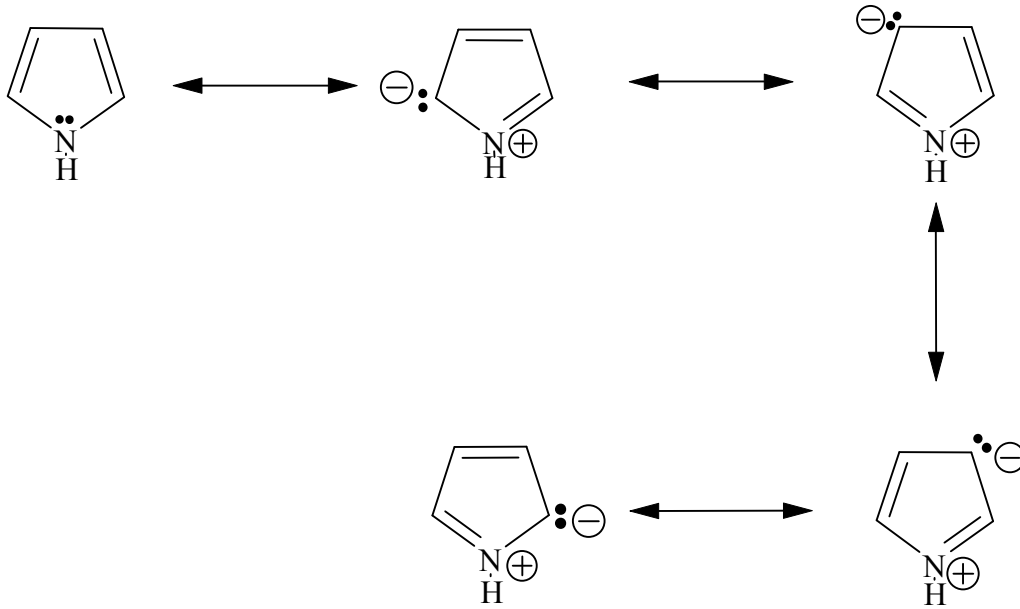
1.1.3. Piridinin Bazıklığı

Piridin bir üçüncül amindir ve piridinin azotunun sp^2 melez orbitalinde ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasından dolayı zayıf bir bazdır. Piridin asitlerle tepkimeye girerek piridinyum tuzlarını oluşturur.

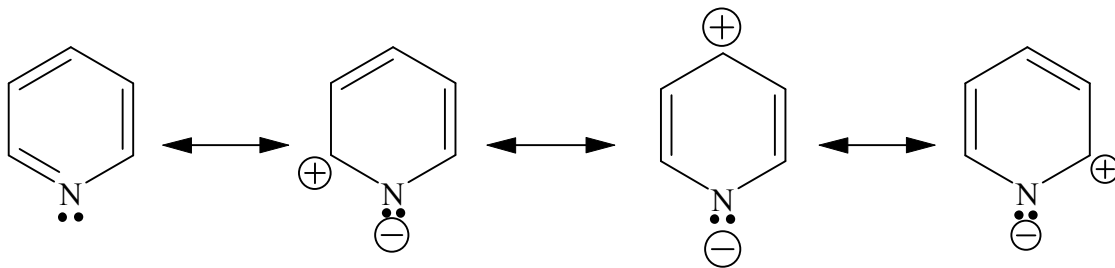


Şekil 1.6. Piridinyum tuzlarının oluşum tepkimesi

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



Şekil 1.7. Pirol'ün rezonans hibrit yapıları



Şekil 1.8. Piridinin rezonans hibrit yapıları

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

Piridin türevlerinin bazlığı, süstitüent ile piridin halkası arasındaki etkileşim ile açıklanır.

Farklı süstitüentlerin pK_a değerine etkisi üzerine çalışmalar bir grup kimyacı tarafından yapılmıştır. Süstitüe piridinlerin iyonlaşma sabitleri cetvel haline getirilmiş ve indüktif, mezomerik ve sterik etki üzerine süstitüentlerin etkisini araştırmışlardır. Süstitüentin 2- ve 4- pozisyonu mezomerik ve indüktif olarak elektron verilmesi sayesinde konjuge asidin kararlılığı ya da tersine kararsızlığı yanında bazlık kuvvetine tesir edebilmektedir. 3-süstitüe piridin serisinin pK_a değerleri ile süstitüentlerin σ sabitleri ilişkilendirilmiş ve bu çalışmalar geliştirilmiştir (Erdoğan, 2003).

1.2. Piridin Türevleriyle Yapılmış Teorik Ve Deneysel Çalışmalar

Piridin, 2-metoksi piridin, 3-metoksi piridin, 4-metoksi piridin, 2-siyano piridin, 3-siyano piridin, 4-siyano piridin, 2-metil tiyopiridin, 3-metiltiyo piridin, 4-metiltiyo piridinin asitlik bazlık davranışları DFT metoduyla incelenmiştir. Deneysel ve hesaplanan asitlik sabitleri arasında iyi bir korelasyon elde edilmiştir. Ayrıca nükleofilik, elektronik yükler DFT metoduyla hesaplanmış ve deneysel pK_a değerleriyle arasında iyi bir korelasyon elde edilmiştir (Öğretir, Özöğüt, Yarlıgan, Arslan, 2006)

Piridin, 2-metil piridin, 3-metil piridin, 4-metil piridin, 2,4-dimetil piridin, 2,6-dimetil piridin, kinolin, izokinolin ve 2-klor piridinden, bu maddelerin N-oksitleri zhong ve arkadaşları tarafından %78- 90 verimle sentezlendiği bildirilmiştir.

Yine piridin, 3-metil piridin, 4-metil piridin, piperidin, morfolin, piperazin, 3-siyano piridin, 4-siyano piridin, kinolin, 2,2'-bipiridin sentezlenmiş ve elemental analiz, erime noktaları, termal çalışmalar, IR spektroskopisiyle yapılar tanımlanmıştır. Sentezlenen maddelerin kalay (IV) bromürle ligantları hazırlanmış hazırlanan maddelerin sıvı ve gaz fazlarda standart entalpileri bulunmuştur. Standart entalpilerden kalay-azot koordine bağlarının varlığı ortaya çıkarılmıştır (Dunstan, 2003).

Beta siklo destrin ve 4-metil piridinin yaptığı kompleksin oluşumunda metil grubunun yukarı veya aşağıya oriyantasyonda olmasının rolü PM3 semi empirik hesaplamalarıyla incelenmiştir. Sonuçta metil grubunun, hidroksil grubuna yakın olduğu durumdaki geometrisinin daha uygun olduğu ve hidrofobik girişimden ortaya çıktığı anlaşılmıştır (Yong ve arkadaşları, 2005).

2. ASİTLER ve BAZLAR

Asit–baz reaksiyonları kimyasal reaksiyonların büyük bir bölümünü oluşturduğundan, asitler ve bazlar kimyanın en önemli konularından biridir. Kimyasal reaksiyonlar hakkında daha geniş bilgiler elde etmek için asit-baz kimyasının temel prensipleri gözden geçirmek gerekmektedir.

Özellikle organik kimyada meydana gelen reaksiyonların büyük bölümü direkt olarak asit-baz reaksiyonu olabileceği gibi reaksiyonun bir kısmında asit-baz etkileşmesi görülebilir. Dolayısıyla asit-baz reaksiyonları, kimyacıların bir reaksiyonun mekanizmasını anlayabilmesi için büyük önem taşır. Bir kimyager bu reaksiyonları inceleyerek bağ kırılmalarının veya yeni bağ oluşumlarının mekanizması hakkında yorum yapabilir.

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

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

2.1. Arrhenius Asit-Baz Tanımı

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

Suyun iyonlaşması:



şeklindedir.

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

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

Bu ifadelere göre Arrhenius :

Sulu çözeltiye proton veren her maddeye asit,

Sulu çözeltiye hidroksil grubu veren her maddeye baz tanımını yapmıştır.

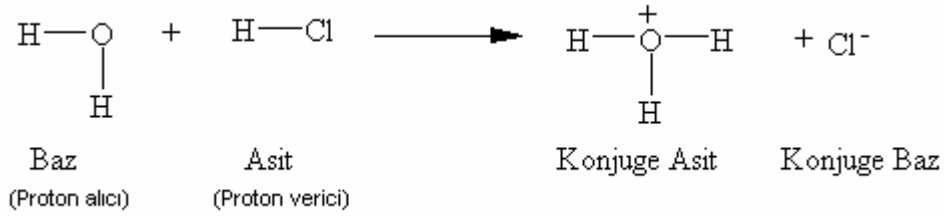
Bu tanıma göre asit molekülü kesinlikle hidrojen, baz molekülü ise hidroksit taşımakta olup HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₃ gibi maddeler asit; Ca(OH)₂, KOH ve NaOH gibi maddeler ise baz özelliği gösterir. Ancak Arrhenius'un bu tanımı sulu çözeltilerde asit-baz özelliği gösteren maddelerin bu özelliklerini açıklamada yetersiz kalmaktadır. Örneğin CO₂, SO₃, NH₃ vb. (Demirtaş, 2003).

2.2. Lowry-Bronsted Asit-Baz Tanımı

Lowry-Bronsted teorisine göre,

Sulu çözeltisine proton verebilen madde **asit**,

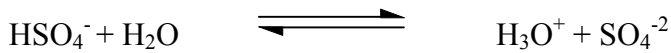
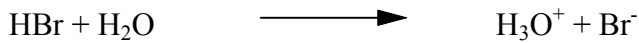
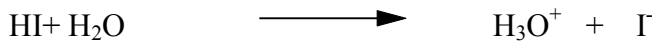
Sulu çözeltideki proton alabilen madde **bazdır**.



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

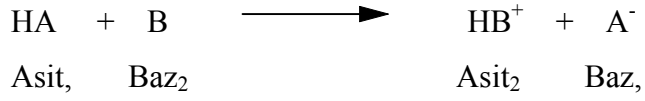
Lowry-Bronsted asit-baz tanımına göre bir asidin proton kaybetmesi sonucu oluşan molekül veya iyon bu asidin eşlenik (konjuge) bazıdır. Bir bazın proton alması sonucu oluşan molekül veya iyon ise bir bazın eşlenik (konjuge) asidi denir. Yukarıdaki reaksiyonda hidronyum iyonu suyun eşlenik asidi, klorür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

Protonunu tamamen transfer eden diğer kuvvetli asitler;



Şeklinde yazılabilir.

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

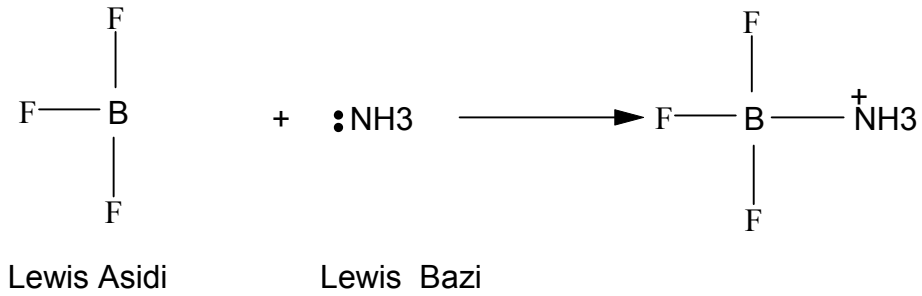
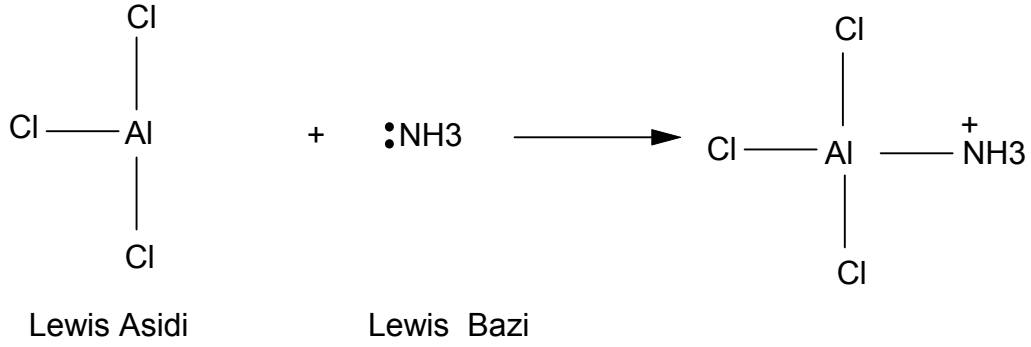
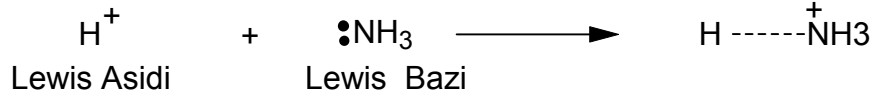


Yukarıdaki örneklerde de olduğu gibi asitler ve bazlar pozitif veya negatif yüke sahip olabileceği gibi nötr de olabilir. Bir reaksiyonda asit olarak rol alan bir molekül yada iyon başka bir reaksiyonda baz olabilmektedir (Solomons, 1996).

2.3. Lewis Asit-Baz Tanımı

Asit- baz teorisi 1923 yılında Lewis tarafından önemli ölçüde genişletildi. Lewis: Elektron çifti alabilen maddelerin asit, Elektron çifti verebilen maddelerin ise baz olduğu şeklinde tanımlamıştır.

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



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

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

Lewis asitleri genel olarak 3 temel grupta incelenebilir:

1. e^- çifti alabilen bütün katyonlar.

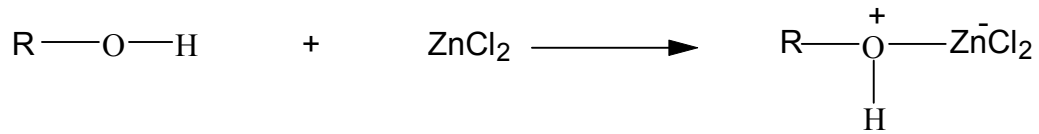
2. Değerlik orbitallerinde e^- eksikliği olan ve merkez atomun koordinasyon sayısını artırabildiği maddeler.

3. Merkez atomunda bir veya daha fazla sayıda çoklu bağı olan moleküller (SO_3 , CO_2 gibi).

Lewis bazları da 3 ana grupta toplanabilir:

1. Bütün anyonlar.

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



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

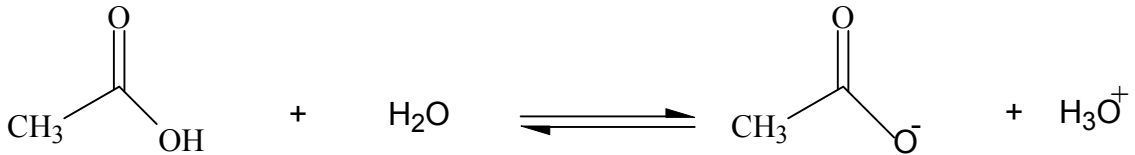
2.4. Asit ve Bazların Kuvvetliliği: K_a ve pK_a

2.4.1. Asitlik Sabitleri

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

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

HCl, H₂SO₄ gibi kuvvetli asitlerin sulu çözeltilerinde tamamen iyonlaştığı düşünülmesine karşın, asetik asit gibi zayıf asitlerin sulu çözeltisinde meydana gelen tepkime bir denge tepkimesi olduğundan dolayı onu denge sabitiyle tanımlayabiliriz.



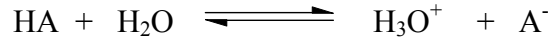
Yapılan deneylerde, 25°C'de 0,1 M'lik asetik asit çözeltisinde, asetik asit moleküllerinin ancak %1'inin protonlarını suya transfer ettiği gözlemlenmiştir. Asetik asit suda tam olarak iyonlaşmadığından bir denge sabiti yazılması gerekir.

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

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

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

Asetik asit için 25°C'de bulunan K_a = 1,76x10⁻⁵ tir (Solomons, 2002). Bu denge genel olarak suda çözünen zayıf asitler için;



Şeklinde yazılabilir.

Bu denklemde ürün derişimlerinin payda, ayrışmamış asit derişiminin ise paydada olması nedeniyle K_a 'nın büyük değerleri olması asidin kuvvetli olduğu, küçük K_a değerleri olması ise asidin zayıf olduğunu belirtir. Kimyacilar genelde asitlik sabitini, K_a 'yı onun negatif logaritması olarak, pK_a ifade ederler.

$$pK_a = -\log K_a$$

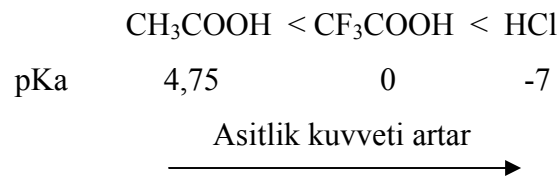
Çözeltide bulunan hidronyum iyon konsantrasyonunun negatif logaritması alındığında,

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

eşitliği elde edilir.


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

Aşağıdaki eşitlik de görüleceği gibi pK_a değerinin büyük olması o asitin zayıf bir asit olduğu anlamına gelir (Fessenden, 1990).



Çizelge 2.1 Bazı asit ve eşlenik bazlarının kuvvetliliği

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


Zayıf asit
Kuvvetli baz

2.4.2. Bazlık sabitleri

Zayıf asitle suda olduğu gibi, zayıf bir bazın su ile tersinir tepkimesinde de bir denge oluşur. Bu tepkimenin denge sabitine bazlık denge sabiti denir ve K_b ile ifade edilir. Bazlık kuvveti arttığında K_b değeri artar; pK_b değeri azalır. pK_b değeri değeri küçüldükçe bazın kuvveti artar. pK_b değeri K_b değerinin eksi logaritması olarak tanımlanır (Fessenden, 1990).

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

Bir bazın kuvvetini, onun eşlenik asidinin pK_a değeri ile ilişkilendirsek, "eşlenik asidin pK_a 'sı ne kadar büyükse baz o oranda kuvvetlidir" yorumunu çıkartabiliriz (Solomons, 2002).

	Bazlık kuvveti artar		
	→		
	Cl^-	CH_3COO^-	OH^-
Konjuge	HCl	CH_3COOH	H_2O
Asitin pK_a değeri	(-7)	(4,75)	(15,7)

2.5. Asitlik ve Bazlık Sabitlerini Etkileyen Faktörler

Asit baz tepkimeleri tersinir tepkimelerdir. Denge konumunda kararlı denge ürünleri daha çok bulunur. Kısaca ayrılmamış bir asidin ve eşlenik bazının göreceli kararlılığı asitlik kuvvetine direkt olarak etkiler. Asitlik ve bazlığı etkileyen faktörleri aşağıdaki gibi listeleyebiliriz.

- Çözücü etkisi
- Elektronegatiflik

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

2.5.1. Çözücü (solvent) Etkisi

Organik bileşikler için asitlik ve bazlıkları içinde çözündükleri çözücünün özelliklerine bağlıdır. Bir çözücü de iyonlaşma aşağıdakilere bağlıdır :

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

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

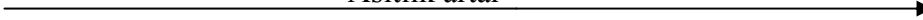
Öte yandan asetik asit sudan daha asidik olduğundan, içinde asitlerin iyonlaşmasını zorlaştırır, sadece birkaç asit %100 iyonlaşır (Gündüz, 1993).

2.5.2. Elektronegatiflik

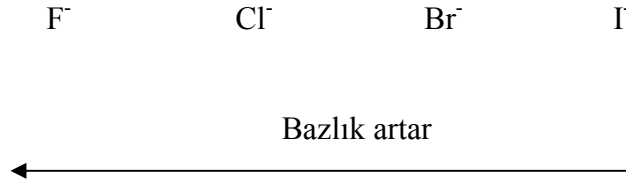
Bir asidin kuvveti, o maddeden protonun kolaylıkla ayrılabilmesine ve bir baza aktarılabilmesine bağlıdır. Bu noktada protonun olduğu bağın kırılması ve konjuge bazın elektriksel olarak daha negatif yapılması gerekir. Örneğin, H-X maddesindeki bağ ne kadar kuvvetli olursa hidrojenin kopması o kadar zor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

Asitin kuvveti ve ortamın asitliği de o kadar az olacaktır.

H-F	H-Cl	H-Br	H-I
$pK_a=3,2$	$pK_a=-7$	$pK_a=-9$	$pK_a=-10$

Asitlik artar 

Asitlerin kuvvetliliği arttığında, o asitin eşlenik bazının kuvvetliliği azalır.



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

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



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

	Asitlik artar			
	→			
	$\text{CH}_3^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$	$\text{NH}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$	$\text{HO}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$	$\text{F}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$
pK _a	48	38	15,7	3,2

2.5.3. Hibritleşme

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

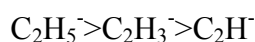
Hibritleşme etkisini daha iyi anlamak için karbon atomundaki hibritleşme incelenebilir. 2s orbitallerinin elektronları 2p orbitallerinin elektronlarına göre çekirdeğe daha yakın olduğundan daha düşük enerjilidir. Bundan dolayı melez orbitallerinin fazla s karakterine sahip olması ile anyonun elektronlarının daha düşük enerjili olacağını ve anyonun daha kararlı olacağını ifade eder (Solomons, 2002).

Organik bazın bazıklığında ise asitlik ifadesinin tam tersi düşünülür. Yani melez orbitaldeki s karakteri arttıkça bazlık azalır.

Hidrokarbonların bağlı asitlikleri:



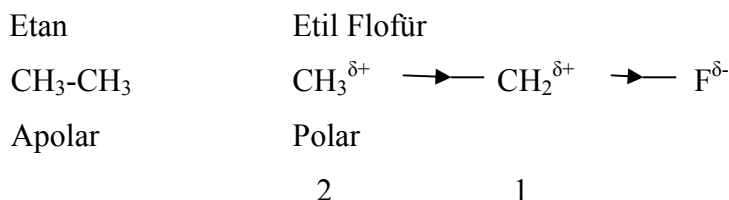
Karbanyonların bağlı bazlığı:



2.5.4. İndüktif Etkiler

Asitliğe hidrojeni taşıyan molekül dışında etki eden faktörlerden biri de İndüktif

etkilerdir. İndüktif etkileri daha iyi anlayabilmek için C_2H_6 ve C_2H_5F moleküllerini inceleyelim:



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

İndüktif etki elektron çekici veya elektron itici de olabilmektedir. İndüktif etkinin kuvveti süstitüentin uzaklığı arttıkça İndüktif etki azalır. Molekülde elektron çekici grupların komşu atomda oluşturduğu kısmi pozitif yük asidi kararsız yaparken, anyonun kararlılığını artırır. Yani elektron çeken gruplar asitliği artırırken, bazlığı azaltırlar. Diğer yandan elektron iten gruplar asitliği azaltırken, bazlığı artırır. Elektron veren (itici) gruplar, elektron çeken grupların aksine anyonun kararlılığını azaltırlar böylece elektron çeken grupların tam aksi bir etki yaparlar. Bazı elektron çekici ve verici gruplar Çizelge 2.2'de verilmiştir (Erdoğan, 2003).

Çizelge 2.2 Elektron verici ve elektron çekici bazı gruplar

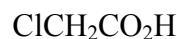
Elektron çekici gruplar	Elektron verici gruplar
-NO ₂	-NH ₂
-Cl	-OCH ₃
-Br	-OC ₂ H ₅
-COR	-CH ₃
	-CH ₂

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



Asetik asit

$$\text{pK}_a = 4,75$$



Kloroasetik asit

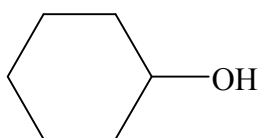
$$\text{pK}_a = 2,81$$

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

2.5.5. Rezonans etkiler

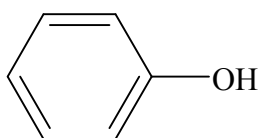
Molekül ve iyonlar iki veya da fazla eşdeğer rezonans yapıyla gösterilebildiklerinde rezonans teorisine göre rezonans kararlılığına sahiptirler (Solomons, 2002).

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



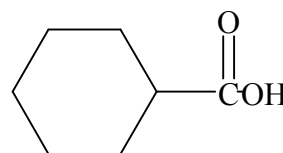
sikloheksanol

$$\text{pK}_a = 18$$



Fenol

$$\text{pK}_a = 10$$



sikloheksankarboksilli asit

$$\text{pK}_a = 4,9$$

Bu üç örnek bileşikten en zayıf asit sikloheksanoldür. Çünkü eşlenik bazında

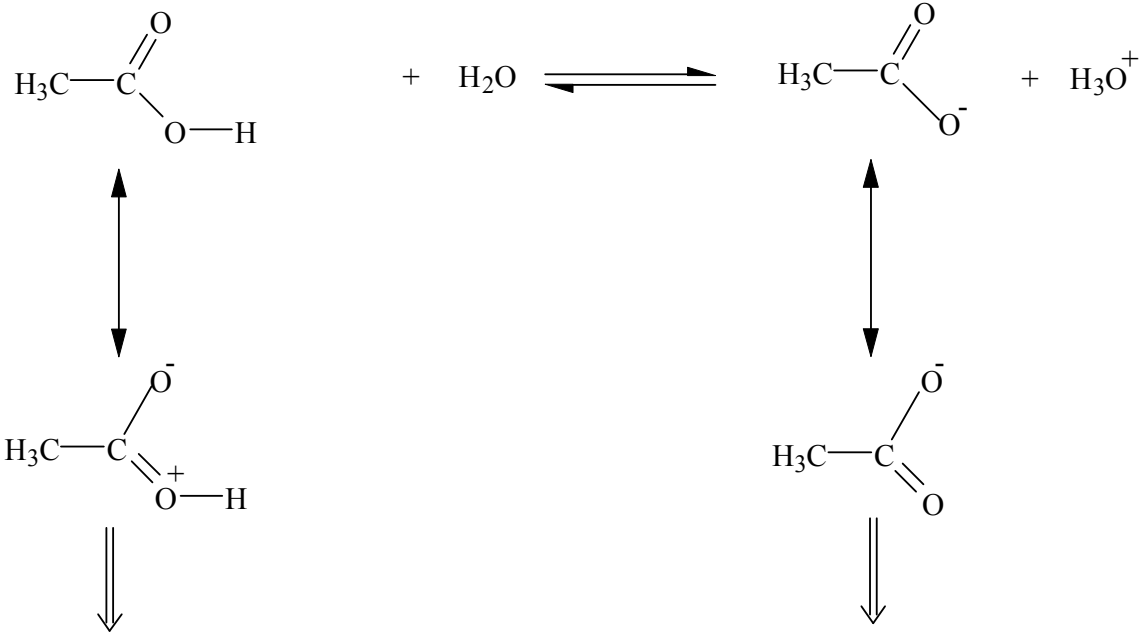
negatif yük oksijen üzerinde lokalizedir. Oksijenin üzerinde bulunan negatif yük protonun oksijenle olan bağı güçlüleştirir ve protonun kopması zorlaşır.

Oysa fenolün eşlenik bazı rezonans kararlıdır. Aromatik halkadaki π bulutu negatif yükü delokalize eder. Buna göre fenol sikloheksanolden daha asidik özellik gösterir.

Sikloheksankarboksilli asit bu üç asitten en asidik olandır. Sikloheksankarboksilli asitin eşlenik bazı da fenolün eşlenik bazı gibi rezonans kararlıdır. Ancak bu asitin eşlenik bazında negatif yük iki oksijen atomuna ortak olarak dağılmıştır. Oysa fenolün eşlenik bazında negatif yükü paylaşan atomlardan yalnızca biri oksijendir. Bundan dolayı Sikloheksankarboksilli asit bu üç asit içinde en fazla asidik özellik gösterendir (Kalafatçıoğlu, 2005).

Asetik asit

Asetat anyonu



Küçük rezonans kararlılığı

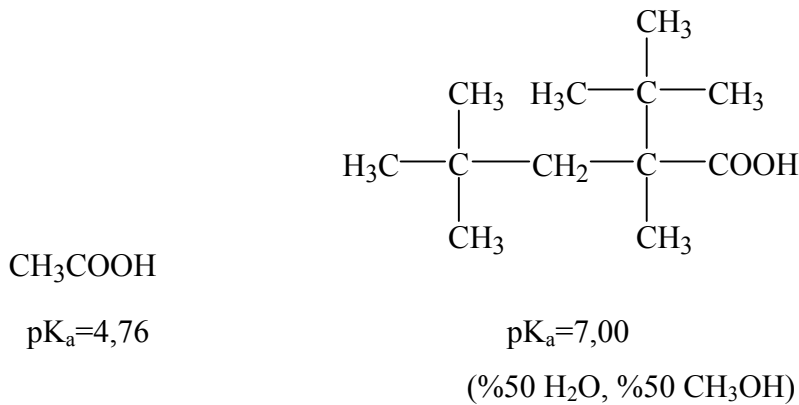
Daha büyük rezonans kararlılığı

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



2.5.6. Sterik Etkiler

Küçük bir iyon olan protonun bir molekülden diğer bir moleküle bağlanması her iki molekül için de büyük bir hacim farklılığına neden olmaz. Bu sayede de bir bileşiğin birincil, ikincil veya üçüncül olması durumundaki asitlik ve bazlıkları arasında büyük farklılıklar oluşmaz. Bu nedenle asit-baz reaksiyonları sterik etkilere çok duyarlı değildir. Ancak sterik olarak çok engelli bir bileşikte, protonun ayrılması sonunda oluşan anyonun çözücü tarafından iyi solvatize edilmemesi dolaylı asitlik sabitinde değişime neden olur ve asitlikte azalma ortaya çıkar. Bu durum asitlik - bazlık reaksiyonları açısından sterik bir etkidir (Solomons, 1996).



2.5.7. Büyüklük

Negatif yük hacmi büyük olan atomlar tarafından, küçük atomlara göre daha iyi dağıtırlar. Yük dağılımının fazla olması, anyonun kararlılığını artırır. Büyüklüğün etkisi elektronegatiflikten daha önemlidir. Kükürt atomunun elektronegativitesi, oksijen atomunun elektronegativitesinden daha büyük olmasına rağmen, H₂S sudan daha asidiktir

(Badger, 1961). Halojenür asitler arasında HF asidi de bu duruma iyi bir örnek oluşturur. F atomu en elektronegatif halojen olmasına rağmen diğer halojenli asitler içinde asitlik kuvveti en az olan HF asididir.

F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$\xrightarrow{\text{İyon yarıçapı artar}}$			
H-F	H-Cl	H-Br	H-I
$\xrightarrow{\text{Asitlik artar}}$			
$pK_a = 3,2$	-7	-9	-10

2.6. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları

Asitlik sabitlerinin kullanım alanları çok geniştir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi, girebileceği reaksiyonlar arasında yakın ilişki vardır (Yarlıgan, 2001). Asitlik sabitleri, bir molekülde bulunan iyonlaşabilen grupların varlığını saptayarak yapısını aydınlatmak için kullanılmıştır, fakat bu uygulama modern yapı aydınlatma yöntemlerinin gelişmesi ve yaygınlaşması üzerine azalmıştır (Cookson, 1974).

Asitlik sabitleri, asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün steriokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerinde kullanılmaktadır. Organik reaksiyonlarda elektrofilik veya nükleofilik atağın yönünü ve kuvvetini, ara ürünlerin kararlılıkları ve gereken aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında yararlı bilgiler verirler. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin asitlik ve bazlık sabitlerinden yararlanılmaktadır (Yarlıgan, 2001).

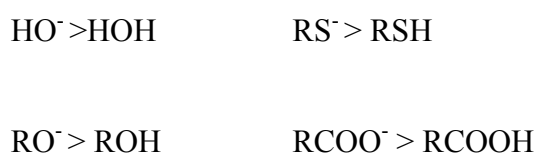
İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği gösterir. İlaç moleküllerinin hücre zarlarından geçişi, dağılımı, taşınım ve enzimlerin reseptörlerine bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'ı ile ilgilidir (Öğretir ve Demirayak, 1985; Öğretir, 1979).

2.7. Nükleofil ve Baz

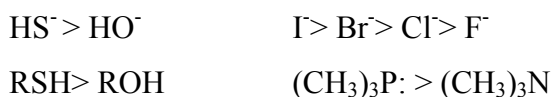
Genel olarak güçlü bir baz aynı zamanda iyi bir nükleofildir. İyon ya da molekülün polarlanabilirliğini nükleofilliği etkiler. Büyük atomların dış elektronları çekirdekten uzaktadır ve küçük atomlarınkine göre daha az çekilirler. Bu nedenle büyük atomların dış elektronları pozitif merkezler tarafından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

Bir nükleofilin kuvvetli yada zayıf olduğunu aşağıdaki genellemelerden ayırt edebiliriz.

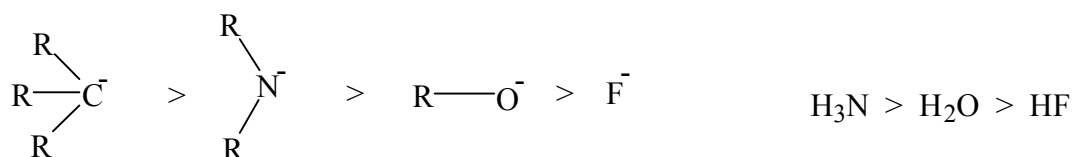
1. Eksi yüklü iyonlar ve bu iyonlara karşılık gelen nötr moleküllerden daha güçlü nükleofildirler.



2. Periyodik çizelgede aynı sütunda olan elementlerden yukarıdan aşağıya inildikçe nükleofillik artar.



3. Periyodik çizelgede aynı periyotta sağa doğru gidildikçe (elektronegatiflik arttıkça) daha zayıf nükleofil olarak davranırlar (Hart, Craine and Hart, 1998).



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

Genel olarak

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT / \log K \quad \text{olarak ifade edilir.}$$

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

T: sıcaklık birimi (K)

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

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

ΔG° iki değişkene bağlı olarak değişir:

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

ΔH° : Entalpide olan değişimi ifade eder

ΔS° : Entropi olan değişimi ifade eder

ΔH° , reaksiyonda oluşan ve kopan bağların kuvvetliliğine bağlı olarak değişir. Sistemde oluşan bağlar, kopan bağlara göre daha kuvvetli ise, sistemin entalpi değişimi $\Delta H^\circ < 0$ olur. Bu tür sistemler ekzotermik olarak ifade edilir ve reaksiyonun oluştuğu ortama enerji verir. Tersisi durumda ise ($\Delta H^\circ > 0$) sistem endotermik olarak ifade edilir ve reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan enerji alması gerekir.

ΔH° değerinin negatif değer alması, ΔG° 'nin de negatif olmasına neden olur. Böylece, reaksiyon ürünler lehine baskın hale gelir. İki farklı asidin iyonlaşmasını düşündüğümüzde, ΔH° değeri daha negatif olanın, daha iyi iyonlaşmış olacağından daha kuvvetli asit olduğu anlaşılır.

ΔS° değeri ise sistemdeki düzensizlik değişimini ifade eder. ΔS° 'in sıfırdan büyük olduğu durumda sistem düzenli bir yapıdan daha düzensiz bir yapıya geçmiş demektir. ΔS° 'in (+) işaretli olması ΔG° üzerinde daha da azaltıcı bir etki yapar. Reaksiyonu enerji yönünden incelendiğimizde ürünlerin daha baskın olduğu görülmektedir.

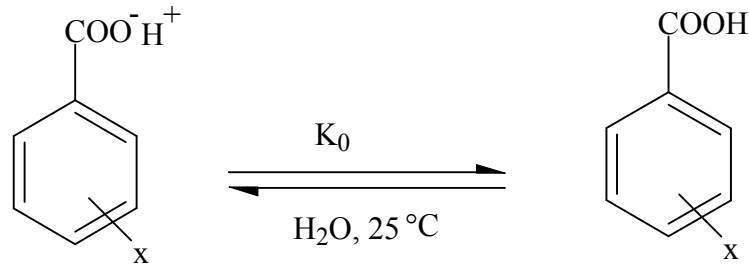
Reaktif ve ürünlerin molekül sayılarının eşit olması durumunda sistemdeki entropi değişimi (ΔS°) sıfıra yakın değer alır. Bu durumda reaksiyonun hangi taraf lehine baskın olduğunu belirlemede entalpi değişiminin (ΔH°) büyüklüğü ve işareti önemli rol oynar. ΔH° eksi işaretli olursa ΔG° değeri de eksi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

2.9. Hammett Eşitliği ve Kullanımı

Aromatik veya heteroaromatik moleküllerin bir kısmındaki değişikliğin reaksiyona olan etkisine süstitüent etkisi adı verilir. Aromatik veya heteroaromatik bir molekül üzerindeki süstitüentlerin belirli bir düzende değiştirilmesi ve bu değişime bağlı olarak süstitüent etkisinin incelenerek, reaksiyon mekanizmalarının aydınlığa kavuşmasında çok önemli bilgiler sağlar.

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

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



x = halojen , -R, -PH, -NO₂, -NH₂

Benzoik asitteki süstitüentlerin benzen halkası üzerine etkileri indüktif ve rezonans etkiler olarak incelendiğinde, benzoik asite bağlı olan süstitüentler *meta* ve *para* pozisyonunda iseler, sterik bir engellenmenin olmayacağı bunun yerine elektronik etkilerin rol oynadığı anlaşılır. Bu elektronik etkilerin kantitatif ölçüsü benzoik asit ve süstitüe benzoik asidin pK_a değerleri arasındaki fark olarak ifade edilebilir. Bu değere σ süstitent sabiti denir. Hammett kullandığı her bir süstitüent için σ değerlerini eşitlik 2.1 ile hesaplamıştır.

$$\text{Log}(K_x / K_0)_{\text{benzoik asit}} = \sigma_x \quad \mathbf{2.1}$$

Bazı süstitüentli benzoik asitlerin pK_a ve σ değerleri Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı süstitüentli benzoik asitlerin pK_a ve σ değerleri

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

Ref: Kalafatcioğlu, 2005

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

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

$$\log(K_{\chi} / K_0) = \rho\sigma_{\chi} \quad 2.2$$

Eşitlik 2.2 düzenlenecek olursa Eşitlik 2.3 elde edilir

$$\log pK_a / pK_{a\chi} = \rho\sigma_{\chi} \quad 2.3$$

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

Reaksiyon sabiti isimlendirilen ρ, reaksiyonun veya dengenin süstitüent etkilerine karşı duyarlılığını belirtir. Örnek olarak ele alınan benzoik asitin 25°C'de ve sudaki iyonlaşması için reaksiyon sabiti ρ=1 olarak alınmıştır (Öğretir, 1979). ρ 'nun büyüklüğü ve işareti meydana gelen reaksiyonu yorumlamaya yardım eder. Bir denge için ρ değeri büyük ise halkaya direkt olarak bağlı atomun üzerindeki yükün büyük ölçüde

bir değişmeye uğradığını gösterir, ρ negatif ise reaksiyon pozitif yüklü ara ürün üzerinden, pozitif ise negatif yüklü ara ürün üzerinden yürüdüğünü gösterir (Öğretir, 1979).

ρ değeri çözücü değişmelerinden de etkilenir. Örneğin dielektrik sabiti 78.4 olan Su ile dielektrik sabiti 24 olan etanol karşılaştırıldığında; asit anyonlarının solvasyonu artar ve asitlik değerleri sudaki cözeltilerine göre yükselir. İyonlaşma süstitüentten daha çok etkilenir. Sonuç olarak ρ değeri büyür.

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

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

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

Eşitlik 2.3 ile Eşitlik 2.5 düzenlenirse Eşitlik 2.6 elde edilir.

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

Çizelge 2.4 Bazı süstitüentlerin σ değerleri

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

Ref : Kalafatcıoğlu, 2005

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

3. TEORİK KİMYADA KULLANILAN HESAPLAMA YÖNTEMLERİ ve BİLGİSAYAR PROGRAMLARI

Günümüzde yapılan son çalışmalar sonucunda bilgisayar biliminin gelişmesiyle birlikte, kuantum kimyasal hesaplamalardaki yetersizlik ve başarısızlık ortadan kalkmış, böylece bilgisayar hesaplamaları (computational chemistry) popüler hale gelmiştir (Schaefer, 2001).

John Pople bilgisayar hesaplamaları sayesinde bazı deneysel hataların da önceden tahmin edilebileceğine dikkat çekmiştir. Pople'ye göre öncelikle tahmini bir model oluşturulup, tahmini modelin parametreleri ile gerçek modelin parametreleri karşılaştırılarak birbiri ile uyum gösterip göstermediği incelenir. Eğer uyum sağlanırsa tahmini modelin bilgisayardan elde edilen parametrelerine güven duyulabilir. Bu parametreler deneysel sonuçları olmayan diğer moleküller için de kullanılabilir (Hargittai, 2001).

Matematiksel ve teorik hesaplamaların kimyadaki uygulamaları için birçok değişik örnek verilebilir. Tüm bu örneklerin ışığında matematiksel hesaplamaların ve bilgisayar hesaplamalarının kimya bilimi ile ne kadar yakın ilişki içerisinde olduğu anlaşılmaktadır (Demirtaş, 2003).

3.1. Teorik Hesaplama Yöntemleri

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

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

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

3.2. Bilgisayarla Kimya Hesaplamaları

Kimya eğitiminde moleküllerin yapılarını anlamak için kullanılan modeller günümüzde yerini bilgisayarlardaki kimyasal çizim programlarına bırakmıştır. Bununla beraber fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit ederek bilgisayarla kimya hesaplamaları adı verilen bir yöntem geliştirilmiştir. Bilgisayarla kimya hesaplamaları, reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarla inceleme olanağı sağlar. Bu amaçla kullanılan bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır (Erdoğan, 2003).

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

3.2.1. Moleküler mekanik

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

- i) Molekülü meydana getiren atomların yerleşimi ile bu molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitlikler verir.
- ii) Kendine özgü kimyasal şartlar içinde bir elementin karakteristik özelliğini tanımlar, Atom tiplerini, hibritleşmeye, yüke ve atomun bağlı olduğu diğer atomların tipine bağlı olarak oluşturur.
- iii) Bir veya daha fazla parametre seti, Bu parametreler bağ uzunluğu, bağ açıları, enerji bileşenleri ile ilişkili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tayin eder (Yarlıgan, 2001).

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

Moleküler mekanik hesaplamalar binlerce atomdan meydana gelmiş çok büyük sistemleri de inceleme imkanı verir. Enzimler gibi büyük yapılı sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla beraber bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilememektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da bağ parçalanması hakkında bilgileri elde edemeyiz (Yarlıgan, 2001).

3.2.2. Elektronik yapı yöntemleri

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

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği çeşitli matematiksel yaklaşımlar ile çözümlenmeye çalışır. Bu amaçla yarı deneysel (semi-empirik) moleküler orbital yöntemler ve ab-initio moleküler orbital yöntemler kullanılır. Yöntemlerden ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Ancak her birinin yapılan hesaplamalarda birbirine üstün gelen özellikleri mevcuttur (Yarlıgan, 2001).

3.2.2.1. Ab-initio yöntemler

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

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

sadeleştirmeler neticesinde sonuçlarda sapmalar gözlenilir (Richards and Cooper, 1983).

3.2.2.2. Yarı deneysel yöntemler

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

SE-MO yöntemlerde etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi Ab-initio yöntemlerin hesaplama süresiyle karşılaştırılmayacak kadar kısaltılmıştır. SE-MO yöntemler çok küçük sistemler için kullanılabilir gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir. SE-MO yöntemlerinden bazıları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

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

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

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

CNDO; LCAO-SCF moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk yarı deneysel moleküler orbital yöntemi. Daha sonraları INDO ve NDDO yaklaşımları geliştirilmiştir. 1975 yılına kadar birçok organik bileşiğin hesaplanmasında bu yöntemler kullanılmıştır. CNDO ve INDO yöntemleri moleküler özelliklerin hesaplanmasında oldukça zayıftır. Dewar ve arkadaşları bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adını verdikleri yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem sadece on element içeren (C, H, N ve O) moleküllerin oluşum ısılarını, bağ uzunluklarını ve iyonlaşma potansiyellerini hesaplarken uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizlikleri vardı. Bu yöntem diatomik parametreler kullanması nedeniyle diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle Dewar ve arkadaşları tarafından NDDO yaklaşımını temel alan MNDO yöntemi geliştirildi. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemlerde sadece atomik parametre kullanıldığından bu yöntemin diğer elementler için de hesaplanması sağlamak oldukça kolaydı. Bundan sonraki sekiz yıl içinde C, H, N ve O elementlerine ek olarak 16 element için de bu yöntem kullanılabilir hale geldi (Erdoğan, 2003).

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

Çizelge 3.1. Yarı deneysel hesaplamalarda kullanılan yöntemler

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

Ref: Yarlıgan, 2001

NDDO yaklaşımı, MNDO, AM1 ve PM3 yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. Bu yaklaşımda farklı atomlardaki yükler arasındaki iki-elektron integrali ihmal edilmektedir. CNDO ve INDO'nun aksine NDDO temelli yöntemler p orbitallerini içeren itme olayını doğru olarak hesaplama imkanı vermektedirler. MNDO ise NDDO temelli bir yöntem olup AM1 ve PM3'nin oluşmasını sağlamıştır. MNDO daha önceki INDO temelli MINDO/3'ten birçok kimyasal problemlerin çözümünde ve özellikle moleküler geometri ve enerji hesaplamalarında daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

AM1 metodunun MNDO'ya olan avantajı çekirdek-çekirdek itmesinin bir seri Gauss çekirdek itme fonksiyonu ile prodifiye edebilecek parametreler içermesidir.

AM1 yöntemi sadece C, H, N ve O elementleri içeren organik moleküller için ideal olmakla birlikte komşu atomdaki ortaklanmamış elektron problemi olan NDDO yöntemlerinin eksikliklerini sonuçlara taşır. P ve S içeren moleküller için ise PM3 yöntemi daha uygun sonuçlar elde edilir. PM3 ve AM 1 yöntemleri MNDO ve M1NDO/3 yöntemlerine göre daha güvenilir sonuçlar verir.

PM3'nin parametreleştirilmesi Stewart tarafından Dewar'ın AM1 için kullandığı parametrelerden farklı bir şekilde yapılmıştır (Stewart, 1989). PM3 yöntemi nitro türevleri ve yüksek değerli moleküller için AM1'dan çok daha başarılı sonuçlar verir. PM3 ile AM1 yöntemi kuantum mekanik olarak aynıdır. Ancak parametrize edilmiştir. Modern NDDO temelli AM1 ve PM3 yöntemleri daha önceki olumsuzlukları içermediklerinden ve bilgisayar teknolojisinin hızla gelişmesinin sonucu olarak büyük moleküllere uygulanabilirliği deneysel ve teorik olarak kimyacıların odak noktası haline gelmişlerdir (Kalafatçıoğlu, 2005).

3.2.2.3. Ab-initio ve yarı deneysel yöntemin karşılaştırılması

Yarı deneysel moleküler orbital ve Ab-initio yöntemleri gerek elde edilen sonuçların doğruluğu gerekse hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel Moleküler orbital yöntemleri ile hesaplamalar oldukça ucuzdur ve sonuçları deneysel verilere oldukça yakın sonuçlar verir.

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

Ab-initio yöntemleri ile hesaplamalar birçok sistem için çok yakın tahminlerde bulunur. İlk Ab-initio programları ancak küçük moleküller ile uğraşıyordu, günümüzde geliştirilen Ab-initio yöntemleri ise daha büyük molekülleri inceleme olanağına sahiptirler.

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

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

3.3. MOPAC7 Paket Programının Özellikleri

Moleküler orbital yöntemlerini kullanarak hesaplama yapan MOPAC, AMPAC ve MNDO88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, James J.P.Stewart tarafından geliştirilmiştir. Bunlara ilave olarak geliştirilen diğer paket programlar MOPAC6 ve MOPAC7'dir. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. Ancak bunlardan MOPAC7 diğer paket programların önemli özelliklerini de hesaplamalarında kullanarak daha yakın sonuçlar vermektedir.

MOPAC7, kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve MNDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden oluşan bir paket programdır. Böyle bir programla, moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için termodinamik özellikler, titreşim frekansı, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri vb. değerler hesaplanabilir. Tepkimeler için geçiş hali yapılan ve bu yapılarla ait özellikler bulunabilir. Ayrıca MOPAC6'da hesaplanamayan sıvı faz hesaplamaları MOPAC7 ile hesaplanabilir (Yarlıgan, 2001).

3.4. MOPAC 2002 Paket Programının Özellikleri

MOPAC2002 paket programı; diğer paket programlardan daha gelişmiş olup diğer programlarda hesaplanması mümkün olmayan hesaplamaları mümkün kılan bir programdır. MOPAC2002 (moleküler orbital paketi) moleküllerin elektronik özelliklerini

ölçme seçeneklerini içeren James J.P Stewart tarafından oluşturulmuş bir pakettir. CAChe Windows donanımı ile MOPAC2002 kullanmayı sağlar.

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

Bununla beraber MOPAC2002 detaylarının anlaşılmasına gerek bırakmadan quantum teorisinden, termodinamikten ve yüksek matematikten birçok veri kullanır. Şimdi bir bilgisayar programıyla kimyasal olarak nelerin yapılabileceğini açıklayalım (Cache help manuel).

3.4.1. Geometri Optimizasyonu

Yarı deneysel moleküler orbital hesaplamaların en çok kullanılan fonksiyonu moleküler geometrileri optimize etmek ve bu optimize geometrilere karşı gelen ΔH_f (oluşum ısısı) gibi nicelikleri hesaplamaktır. Optimizasyondaki hesaplamalar molekülü tanımlayan kartezyen ya da internal koordinatlarla (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) verilmiş yaklaşık bir geometri optimize edilir ve enerji minimuma

indirilir. Geometri, enerji değeri değişmeyinceye kadar değiştirilir. Bunun ölçüsü de gradient norm değerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, kısaca sistemin enerjisinin değişim hızı olarak tanımlanır. Sıfır gradient değeri geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Gerçek gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. MOPAC7 ve MOPAC 2002 programı için önerilen gradient norm değeri 0,4 ve daha alt değerlerdir. Program çalıştıktan sonra oluşum ısısı, iyonlaşma enerjisi, yük dağılımı ve dipol momenti değerlerini vererek durur. Kullanıcının isteğine göre belirli parametreler yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir.

3.4.2. Tepkime yolları

Geometri optimizasyonunun ve bu geometriye karşı gelen özelliklerin doğal sonucu tepkime şeklinin bulunmasıdır. Yaklaşık tepkime koordinatı olarak alınan belirli bir geometrik koordinat, belirli biçimde farklılaştırılarak sistemin enerjisindeki değişimler gözlenir. Her bir değere karşı gelen enerji değerlerinin tepkime koordinatına karşı grafiği çizildiğinde tahmini bir tepkime taslağı elde edilir. Buradan aktivasyon enerjisi bulunabilir (Erdoğdu, 2003).

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı yarı deneysel MOPAC 2002 yöntemleriyle elde edilen termodinamik parametrelili sonuçların, literatürde bulunan (Wawrzynów, A., Chmurzyński, L.,1998), deneysel yolla elde edilmiş verilerle karşılaştırılarak incelenmesidir. Bu amaçla bazı süstitüe piridin türevlerinin gaz ve sıvı fazdaki termodinamik özellikleri yarı deneysel yöntemle saptanmış ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

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

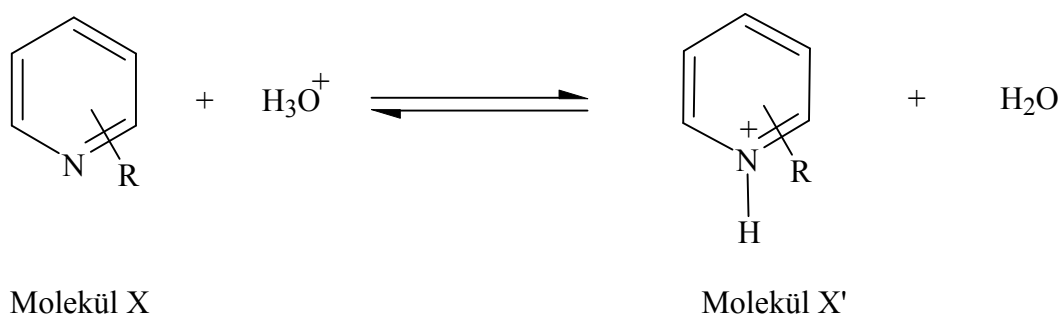
Sıvı fazda termodinamik parametreler kullanılarak yarı deneysel yöntemlerle hesaplanan pK_a değerleri ile literatürde geçen deneysel pK_a değerleri arasındaki korelasyon incelenmiştir. Yine sıvı fazda yarı deneysel yöntemler ile hesaplanan nükleofilik değerleri ile $pK_a(\text{den.})$ ve $pK_a(\text{hes.})$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

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

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

Çalışılan moleküllerin yarı deneysel yöntemlerle dihedral açı değerleri ve bağ uzunlukları da hesaplanmıştır.

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



Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan alkil süstitüe piridin türevleri

Molekül (X)	Molekül Adı	R	Molekül (X')	Molekül Adı
1	Piridin	H	1'	Piridinyum
2	2-Cyano	2-CN	2'	2-Cyano
3	3-Cyano	3-CN	3'	3-Cyano
4	4-Cyano	4-CN	4'	4-Cyano
5	2-Chloro	2-Cl	5'	2-Chloro
6	3-Chloro	3-Cl	6'	3-Chloro
7	2-Metil	2-CH ₃	7'	2-Metil
8	3-Metil	3-CH ₃	8'	3-Metil
9	4-Metil	4-CH ₃	9'	4-Metil
10	2,3-Dimetil	2,3-CH ₃	10'	2,3-Dimetil
11	2,4-Dimetil	2,4-CH ₃	11'	2,4-Dimetil
12	2,5-Dimetil	2,5-CH ₃	12'	2,5-Dimetil
13	2,6-Dimetil	2,6-CH ₃	13'	2,6-Dimetil
14	3,4-Dimetil	3,4-CH ₃	14'	3,4-Dimetil
15	3,5-Dimetil	3,5-CH ₃	15'	3,5-Dimetil
16	2-Amino	2-NH ₂	16'	2-Amino
17	3-Amino	3-NH ₂	17'	3-Amino
18	4-Amino	4-NH ₂	18'	4-Amino

4.1. Teorik İnceleme ve Hesaplama Metotları

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



Reaksiyon denklemi 4.1'de B ve BH⁺ ile ifade edilen maddeler bu çalışmada piridin ve piridinyum türevlerini ifade etmektedir. AH⁺ ve A ile temsil edilen maddeler ise sırasıyla H₃O⁺ ve H₂O'dur.

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

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

Asitlik denge sabitinin eksi logarılması alınarak hesaplanan asitlik sabiti pK_a ile reaksiyonun δΔG değeri arasındaki ilişki Eşitlik 4.3'le verilmiştir.

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

Yarı deneysel yöntemle pK_a hesabı Eşitlik 4.3 kullanılarak yapılır. δΔG değerlerini hesaplamak için ise Eşitlik 4.4 kullanılmıştır. Eşitlik 4.4'deki ΔG, değerleri Eşitlik 4.5 ile hesaplanır. Bu hesaplamada kullanılan ΔH_f ve ΔS değerleri yan deneysel yöntemlerle elde edilmiştir.

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

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

Mopac 2002 Programı ile elde edilen sonuçlar.

Bu çalışmada kullanılan H₂O ve H₃O⁺ a ait sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen ΔH_f ve ΔS değerleri ile Eşitlik 4.5'le hesaplanan ΔG_f değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. H₂O ve H₃O⁺'a ait MOPAC2002 sıvı faz AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen termodinamik veriler.

Molekül	ΔH_f (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (kal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_f (kcal.mol ⁻¹)
AM1			
H ₂ O	-64,39	45,09	-77,83
H ₃ O ⁺	50,65	46,15	36,90
PM3			
H ₂ O	-58,03	45,00	-71,44
H ₃ O ⁺	67,39	46,01	53,68
PM5			
H ₂ O	-59,47	44,99	-72,88
H ₃ O ⁺	46,32	45,86	32,66

$$\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$$

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

Sıvı fazda AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen bu termodinamik veriler kullanılarak hesaplanan $\delta\Delta G_f$ (BH⁺) ve pKa değerleri ise

çizelge 4.13 'te verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede moleküllerin deneysel pKa' değerine de yer verilmiştir.

Çizelge 4.3. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile elde edilen değerler.

Molekül	ΔH_f (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (kal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_f (kcal.mol ⁻¹)	qN	μ (D)
AM1					
1	27,73	67,38	7,65	-0,21	2,71
2	61,81	77,49	38,71	-0,16	6,13
3	57,91	77,56	34,79	-0,20	3,87
4	59,08	76,16	36,39	-0,18	1,32
5	21,55	75,59	-0,97	-0,19	3,95
6	21,16	75,73	-1,41	-0,19	2,43
7	21,30	73,54	-0,62	-0,21	2,48
8	19,72	79,62	-4,01	-0,20	2,92
9	19,71	79,07	-3,85	-0,21	3,10
10	16,23	78,13	-7,05	-0,21	2,69
11	13,31	82,51	-11,28	-0,22	2,88
12	13,26	85,77	-12,31	-0,21	2,58
13	15,10	87,08	-10,85	-0,21	2,29
14	12,18	87,32	-13,84	-0,21	3,32
15	11,75	90,36	-15,18	-0,20	3,02
16	25,68	74,83	3,38	-0,26	2,65
17	22,24	74,83	-0,06	-0,18	3,80
18	20,97	74,93	-1,36	-0,25	4,43
1'	126,92	67,98	106,66	-0,06	3,26
2'	167,83	78,07	144,57	-0,04	6,80
3'	161,47	78,03	138,21	-0,06	10,06
4'	162,19	76,66	139,35	-0,04	11,04
5'	126,04	76,11	103,36	-0,06	4,93
6'	123,86	76,24	101,14	-0,04	8,03
7'	119,99	74,10	97,90	-0,07	2,77
8'	119,30	79,28	95,67	-0,05	4,37
9'	118,45	79,21	94,84	-0,07	4,80
10'	114,96	78,65	91,52	-0,07	4,04
11'	111,56	89,00	85,03	-0,08	3,97
12'	112,38	87,22	86,39	-0,06	3,36

Çizelge 4.3 devamı

13'	113,12	82,20	88,62	-0,08	1,86
14'	111,30	90,67	84,28	-0,06	5,34
15'	111,73	89,49	85,06	-0,04	4,72
16'	121,55	77,07	98,58	-0,17	4,19
17'	121,94	75,44	99,46	-0,01	3,65
18'	114,86	74,51	92,65	-0,14	1,28
PM3					
1	26,78	67,92	6,54	-0,16	2,67
2	60,48	78,40	37,11	-0,11	6,42
3	59,66	78,40	36,29	-0,15	4,12
4	60,33	76,98	37,39	-0,13	1,80
5	19,54	76,54	-3,27	-0,14	3,40
6	20,87	76,54	-1,94	-0,14	2,35
7	17,61	82,09	-6,85	-0,16	2,45
8	17,20	74,29	-4,94	-0,15	2,86
9	17,05	74,31	-5,10	-0,17	3,07
10	8,61	81,59	-15,70	-0,15	2,66
11	7,91	79,30	-15,72	-0,17	2,84
12	8,08	85,15	-17,30	-0,15	2,55
13	8,47	89,28	-18,14	-0,15	2,25
14	8,10	85,63	-17,42	-0,16	3,27
15	7,68	79,30	-15,95	-0,15	2,97
16	21,08	75,77	-1,50	-0,21	2,61
17	22,42	75,99	-0,23	-0,13	3,41
18	21,26	75,23	-1,16	-0,21	4,05
1'	128,61	68,37	108,24	0,64	3,66
2'	168,58	78,76	145,11	0,66	6,95
3'	165,17	78,74	141,71	0,64	10,51
4'	165,12	77,41	142,05	0,66	11,80
5'	126,23	77,00	103,28	0,61	4,29
6'	124,66	76,87	101,75	0,66	7,61
7'	119,41	74,68	97,15	0,61	3,09
8'	118,97	79,26	95,35	0,65	4,71
9'	118,65	74,82	96,36	0,62	5,28
10'	110,31	82,29	85,79	0,62	4,27
11'	109,43	84,03	84,39	0,60	4,37
12'	109,82	84,22	84,72	0,63	3,61
13'	110,06	90,19	83,19	0,59	2,08
14'	109,61	86,36	83,88	0,64	5,79
15'	109,39	83,03	84,65	0,67	5,08
16'	123,62	77,14	100,63	0,50	3,78
17'	122,96	75,82	100,36	0,71	3,94

Çizelge 4.3 devamı

18'	120,78	75,89	98,17	0,51	2,78
PM5					
1	22,99	68,11	2,69	-0,34	3,32
2	54,31	78,54	30,90	-0,29	7,53
3	52,04	78,53	28,64	-0,31	4,77
4	53,44	77,14	30,46	-0,29	1,65
5	15,48	76,70	-7,38	-0,33	4,70
6	16,07	76,75	-6,81	-0,30	2,93
7	15,04	74,52	-7,17	-0,36	3,01
8	14,64	74,55	-7,58	-0,33	3,56
9	14,04	74,56	-8,18	-0,35	3,89
10	8,58	79,54	-15,12	-0,36	3,28
11	6,12	79,53	-17,58	-0,37	3,58
12	6,46	79,56	-17,25	-0,35	3,24
13	6,90	83,94	-18,12	-0,38	2,71
14	5,99	85,36	-19,45	-0,34	4,12
15	6,34	84,96	-18,98	-0,31	3,69
16	14,31	76,05	-8,35	-0,42	3,25
17	16,23	75,89	-6,39	-0,29	4,07
18	13,78	75,74	-8,79	-0,39	4,94
1'	121,90	68,70	101,43	0,07	3,38
2'	160,76	79,10	137,19	0,09	7,53
3'	155,94	79,08	132,37	0,08	10,99
4'	156,07	77,67	132,92	0,11	12,06
5'	119,98	77,20	96,97	0,05	4,86
6'	118,25	77,24	95,24	0,10	8,25
7'	113,86	75,02	91,51	0,03	2,85
8'	113,77	78,99	90,23	0,09	4,38
9'	112,70	75,21	90,29	0,05	4,80
10'	107,64	79,85	83,85	0,04	3,99
11'	104,70	83,38	79,85	0,01	3,96
12'	105,95	84,35	80,81	0,05	3,41
13'	105,53	85,51	80,05	-0,01	2,07
14'	104,89	85,64	79,37	0,07	5,26
15'	105,69	84,00	80,66	0,11	4,70
16'	114,87	76,94	91,94	-0,08	3,73
17'	115,57	76,50	92,77	0,14	4,23
18'	110,99	76,77	88,11	-0,05	2,50

$$\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$$

Çizelge 4.4. MOPAC2002 sıvı fazda AM1, PM3 ve PM5 metodu ile hesaplanan $\delta\Delta G_{f(BH^+)}$ ve pK_a değerleri.

Baz (B)	Konjuge asit (BH ⁺)	$\delta\Delta G_{f(BH^+)}(\text{kkal.mol}^{-1})$	pK_a (hes.)	pK_a (den.)
AM1				
1	1'	15,72	11,57	5,21
2	2'	8,88	6,53	-0,30
3	3'	11,31	8,32	1,40
4	4'	11,77	8,66	1,90
5	5'	10,40	7,65	0,49
6	6'	12,18	8,96	2,74
7	7'	16,21	11,93	5,76
8	8'	15,06	11,08	5,67
9	9'	16,03	11,80	6,04
10	10'	16,16	11,89	6,59-6,91
11	11'	18,42	13,56	5,07-6,98
12	12'	16,04	11,80	6,40
13	13'	15,25	11,23	6,81-7,06
14	14'	16,61	12,23	6,23-6,81
15	15'	14,48	10,66	6,03-6,23
16	16'	19,52	14,37	6,25
17	17'	15,21	11,19	6,04
18	18'	20,72	15,24	9,12
PM3				
1	1'	23,42	17,24	5,21
2	2'	17,13	12,60	-0,30
3	3'	19,71	14,50	1,40
4	4'	20,46	15,06	1,90
5	5'	18,57	13,66	0,49
6	6'	21,43	15,77	2,74
7	7'	21,12	15,54	5,76
8	8'	24,83	18,27	5,67
9	9'	23,67	17,42	6,04
10	10'	23,63	17,39	6,59-6,91
11	11'	25,01	18,40	5,07-6,98
12	12'	23,10	17,00	6,40
13	13'	23,80	17,51	6,81-7,06
14	14'	23,82	17,53	6,23-6,81
15	15'	24,52	18,05	6,03-6,23

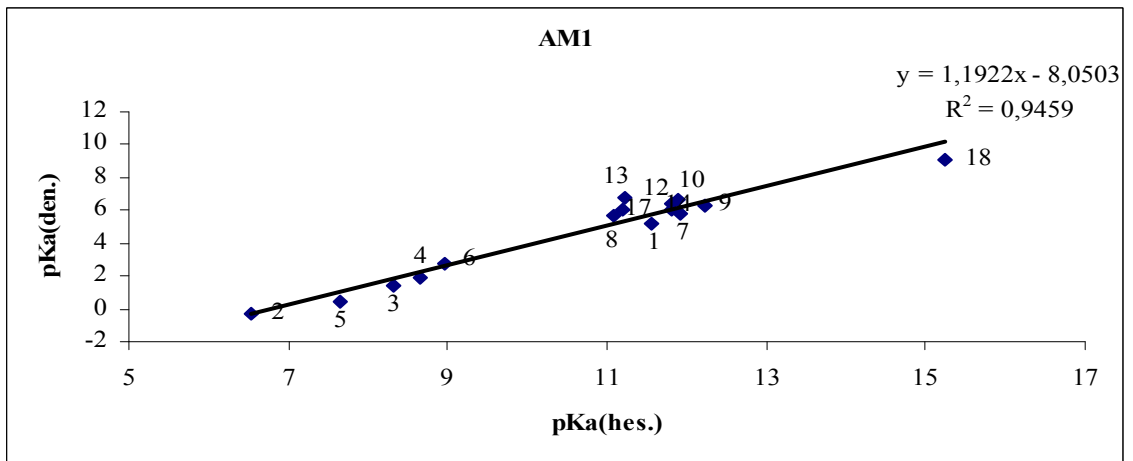
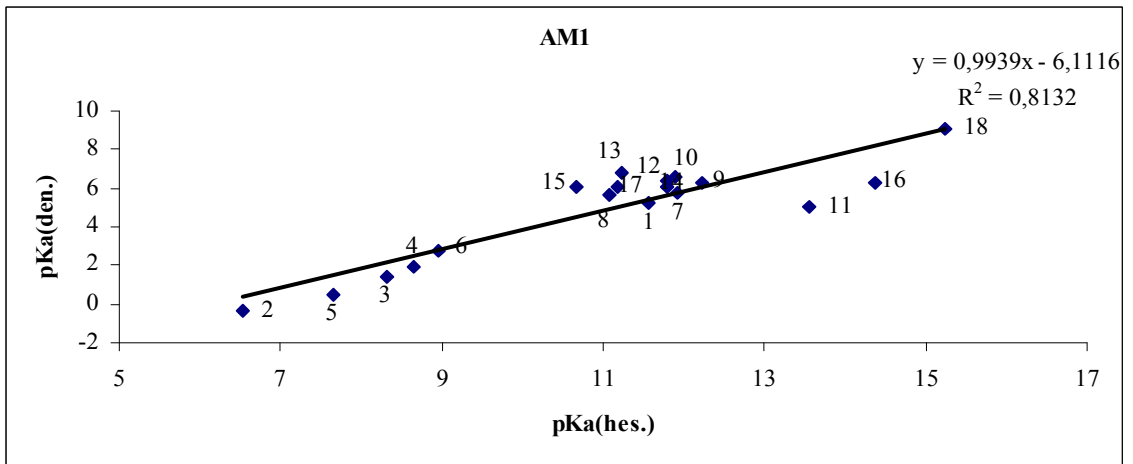
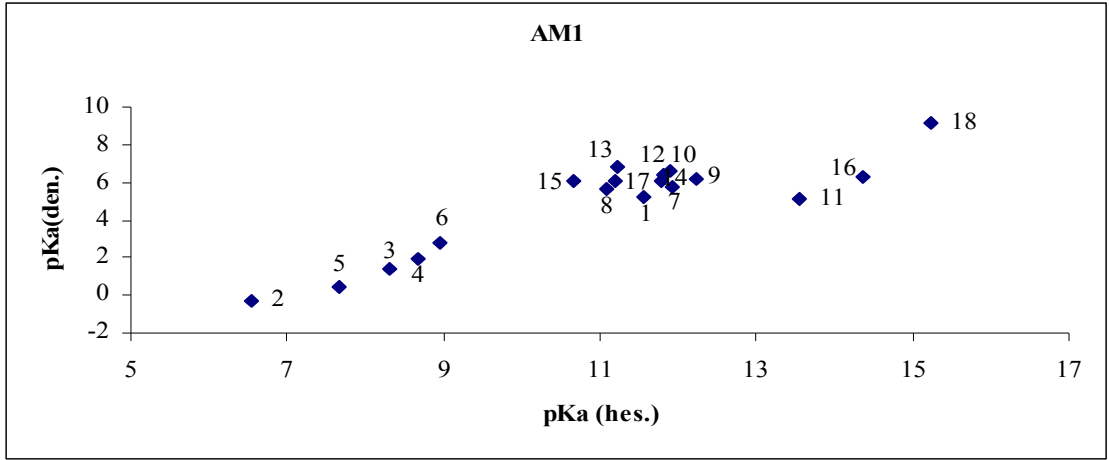
Çizelge 4.4 devamı

16	16'	22,99	16,92	6,25
17	17'	24,53	18,05	6,04
18	18'	25,80	18,98	9,12
PM5				
1	1'	6,80	5,01	5,21
2	2'	-0,75	-0,55	-0,30
3	3'	1,80	1,33	1,40
4	4'	3,07	2,26	1,90
5	5'	1,19	0,87	0,49
6	6'	3,50	2,57	2,74
7	7'	6,86	5,05	5,76
8	8'	7,73	5,69	5,67
9	9'	7,07	5,20	6,04
10	10'	6,57	4,83	6,59-6,91
11	11'	8,11	5,97	5,07-6,98
12	12'	7,48	5,50	6,40
13	13'	7,37	5,43	6,81-7,06
14	14'	6,71	4,94	6,23-6,81
15	15'	5,89	4,34	6,03-6,23
16	16'	5,25	3,86	6,25
17	17'	6,38	4,69	6,04
18	18'	8,63	6,35	9,12

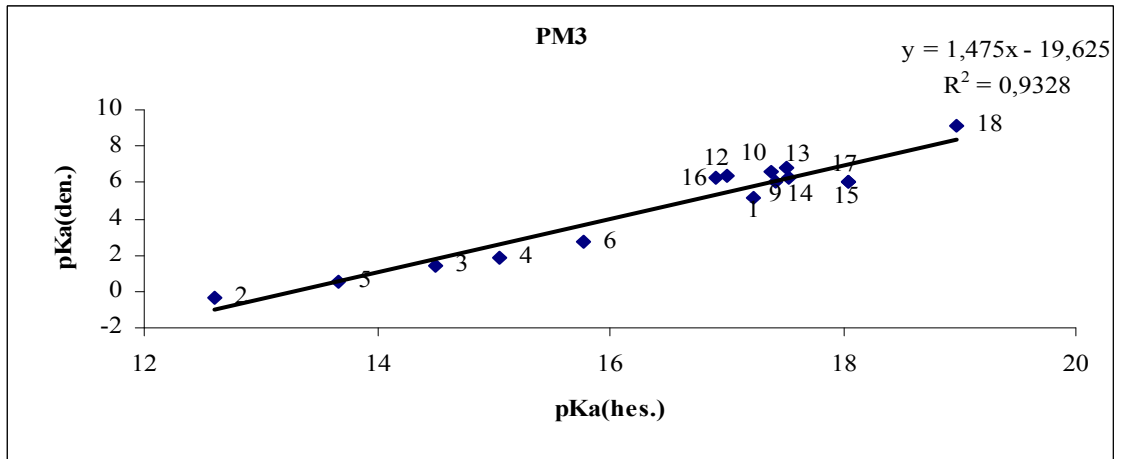
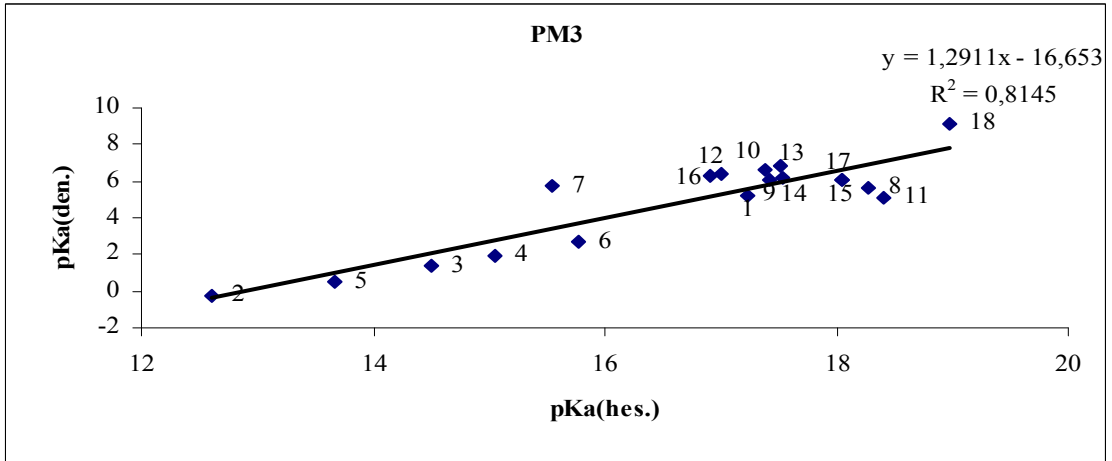
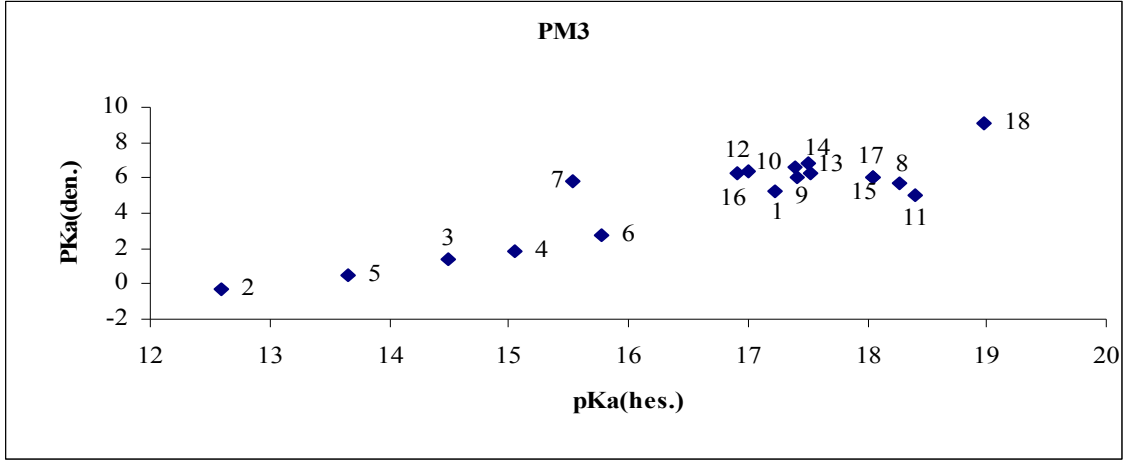
$$\delta\Delta G_{f(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(AH^+)}] - [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}]$$

$$pK_a(\text{substitüe olmayan molekül}) - pK_a(\text{süstitüe molekül}) = \rho \cdot \sigma(\text{substitüe molekül})$$

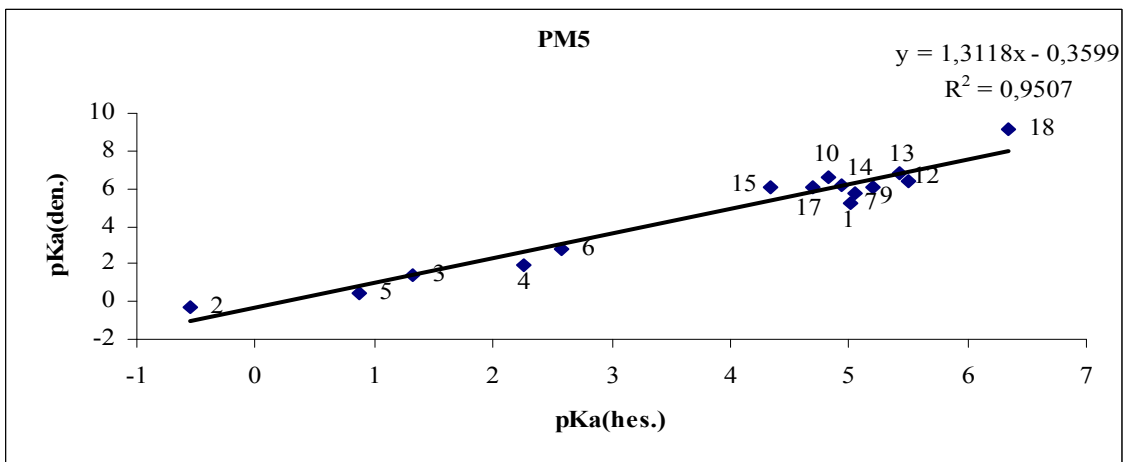
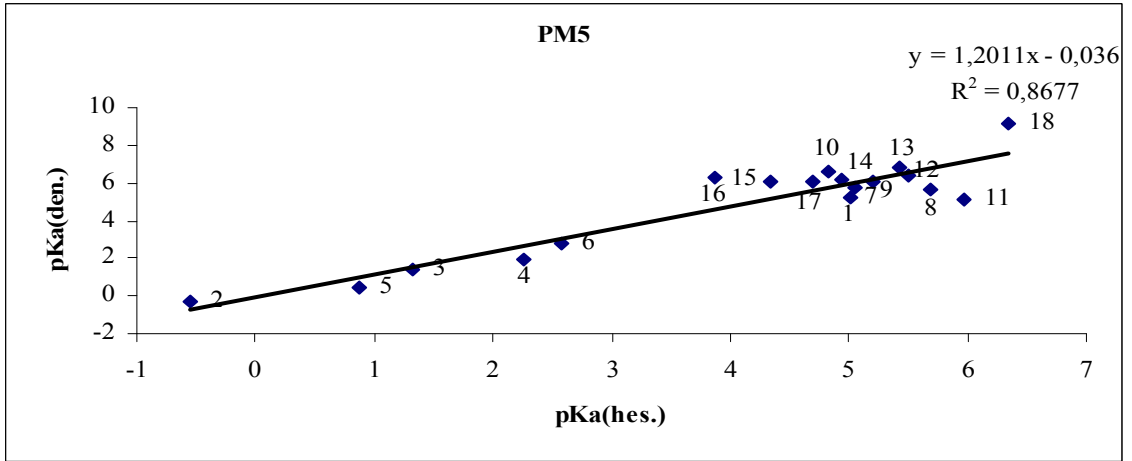
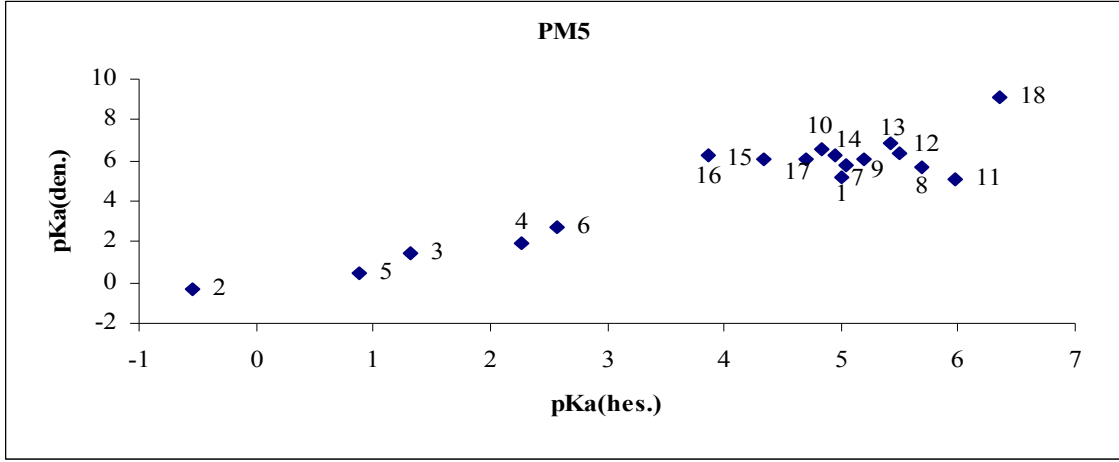
Hesaplanan pKa değerleri ile deneysel pKa değerleri grafiğe geçirilerek, deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyuma bakılmıştır. Şekil 4.1'de AM1, şekil 4.2'de PM3, şekil 4.3'de PM5 yöntemiyle yapılan hesaplanan üç yarı deneysel yöntemlerle hesaplanan pK_a(hes.) ile pK_a(den.) değerleri grafiğe geçirilerek aralarındaki uyum incelendiğinde; **11, 15, 16** nolu moleküllerin AM1'da, **7, 8, 11** nolu moleküllerin PM3'de, **8, 11, 16** nolu moleküllerin PM5 yönteminde sapma göstermiştir. Sapma gösteren moleküller çıkartılarak 3. grafik elde edilmiştir. Verilere en iyi uyumu R² = 0,8677 ile PM5 yöntemi göstermiştir (Şekil 4.3).



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



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



Şekil 4.3. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

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

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

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

σ : sübstituent sabiti

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

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

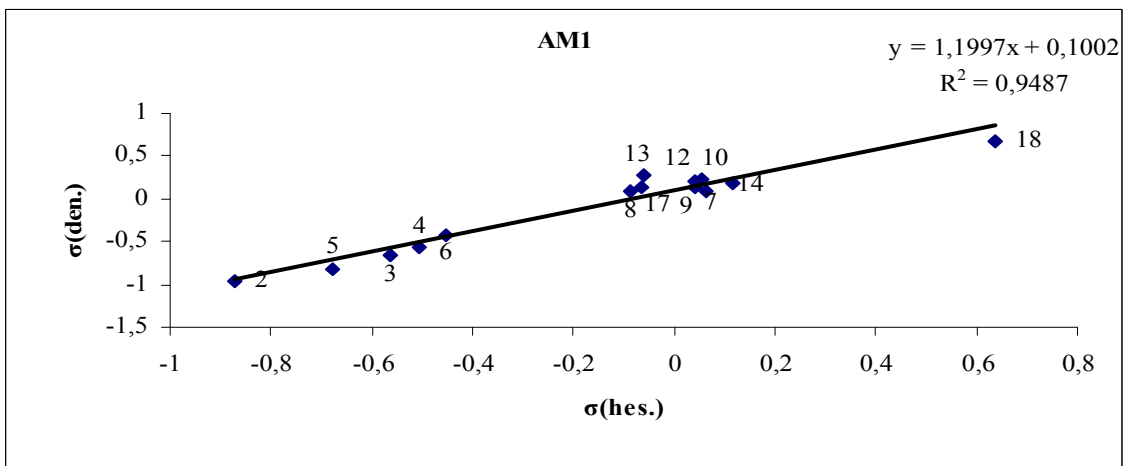
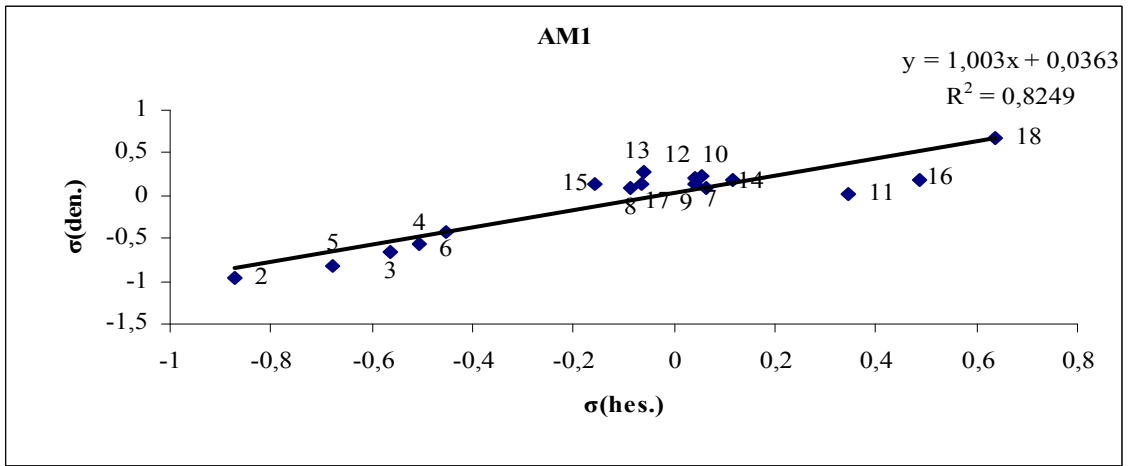
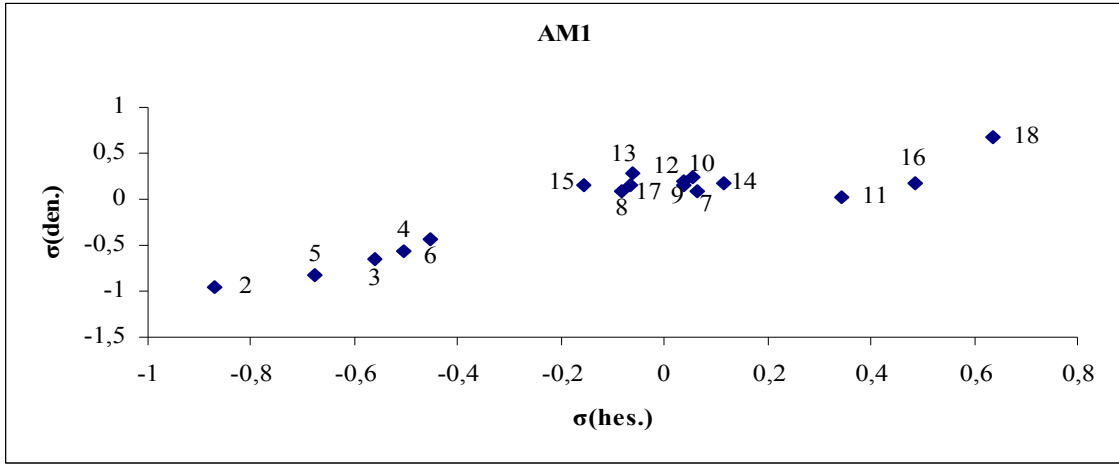
Şekil 4.4'de AM1, Şekil 4.5'de PM3 ve Şekil 4.6'de PM5 yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan σ değerleri ile deneysel σ değerleri grafiğe geçirilerek aralarındaki uyum incelendiğinde: **11,15** ve **16** no.'lu moleküllerin AM1'de, **7, 11** ve **12** no.'lu moleküllerin PM3'de, **4, 8** ve **11** no.'lu moleküllerin ise PM5'te sapma gösterdiği gözlenmiştir.

Grafikler incelendiğinde pK_a grafiklerinde olduğu gibi deneysel verilerle en iyi uyumun PM5 yarı deneysel yöntemi ile elde edildiği görülmektedir.

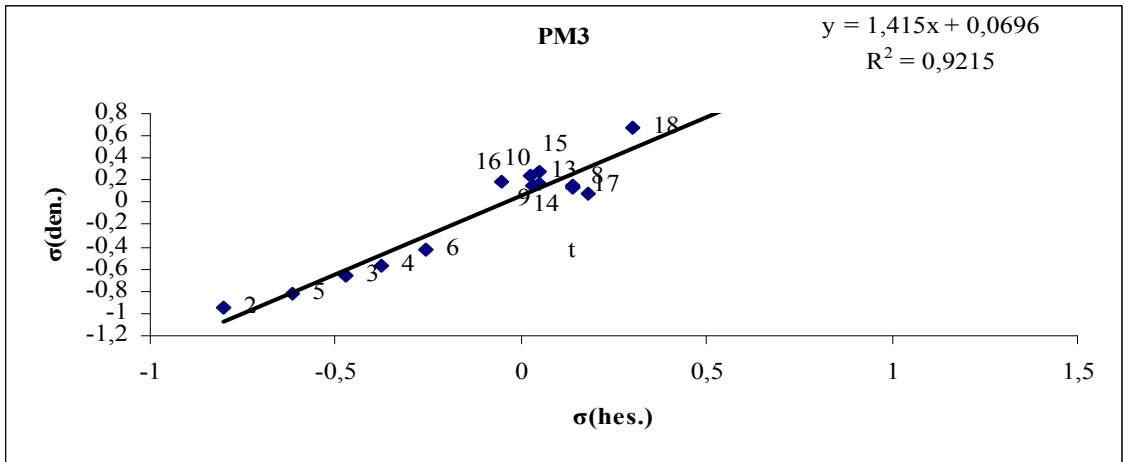
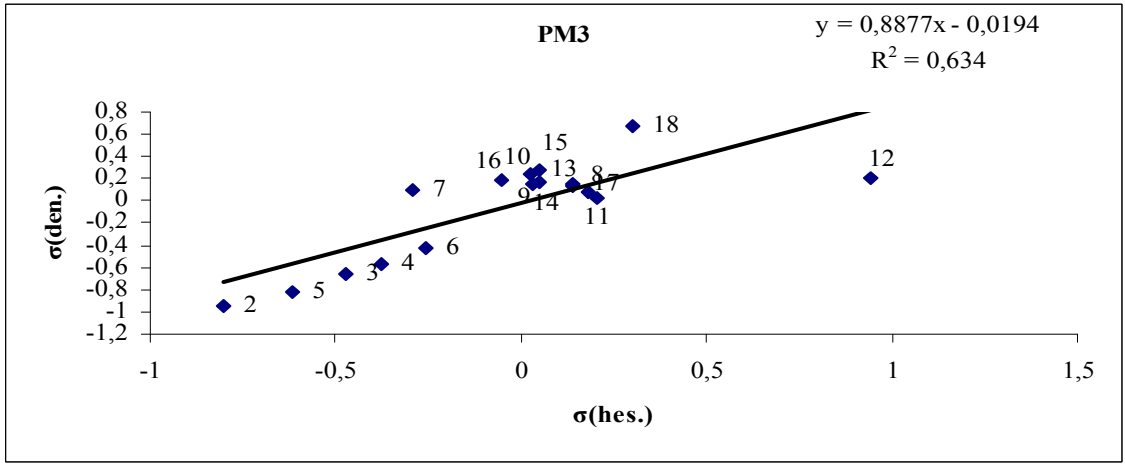
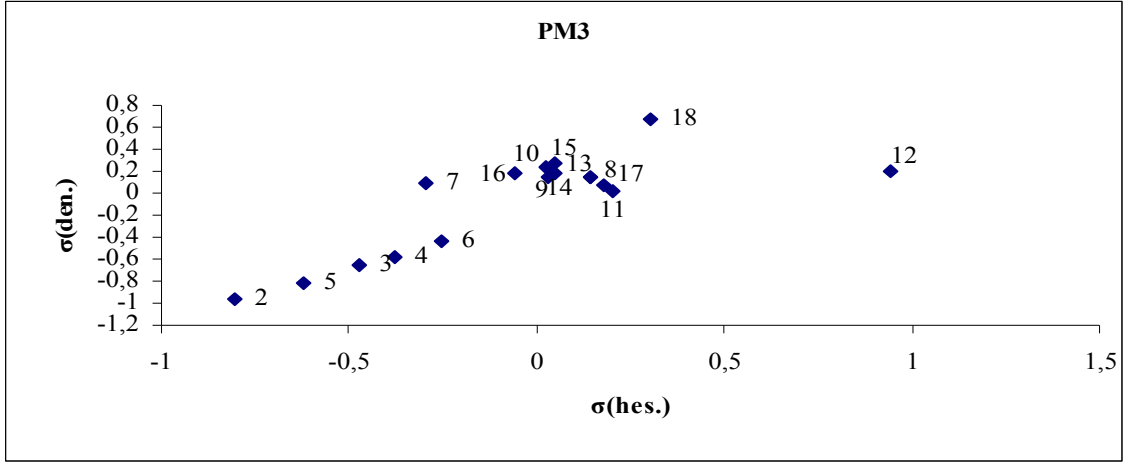
Çizelge 4.5. MOPAC2002'de AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan σ değerleri.

Baz (B)	Konjuge Asit (BH ⁺)	σ (hes)			σ (den)	Sübstüent
		am1	pm3	pm5		
1	1'	-----	-----	-----	-----	-----
2	2'	-0,8729	-0,8027	-0,9632	-0,9549	2-Cyano
3	3'	-0,5629	-0,4738	-0,6374	-0,6603	3-Cyano
4	4'	-0,5040	-0,3775	-0,4757	-0,5737	4-Cyano
5	5'	-0,6787	-0,6190	-0,7159	-0,8180	2-Chloro
6	6'	-0,4517	-0,2542	-0,4214	-0,4281	3-Chloro
7	7'	0,0618	-0,2939	0,0076	0,0953	2-Metil
8	8'	-0,0849	0,1794	0,1184	0,0797	3-Metil
9	9'	0,0396	0,0312	0,0342	0,1438	4-Metil
10	10'	0,0554	0,0268	-0,0298	0,2392 - 0,2946	2,3-Dimetil
11	11'	0,3443	0,2023	0,1670	0,0243 - 0,3068	2,4-Dimetil
12	12'	0,0399	0,9420	-0,0408	0,2062	2,5-Dimetil
13	13'	-0,0595	0,0481	0,0728	0,2773 - 0,3206	2,6-Dimetil
14	14'	0,1140	0,0511	-0,0113	0,1768 - 0,2773	3,4-Dimetil
15	15'	-0,1578	0,1408	-0,1158	0,1421 - 0,1768	3,5-Dimetil
16	16'	0,4851	-0,0551	-0,1979	0,1802	2-Amino
17	17'	-0,0656	0,1414	-0,0540	0,1438	3-Amino
18	18'	0,6370	0,3030	0,2333	0,6776	4-Amino

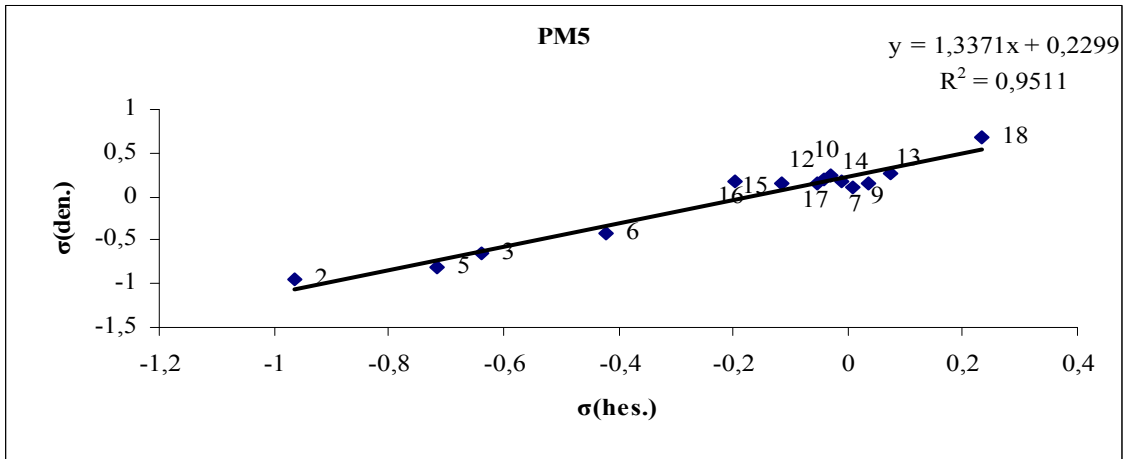
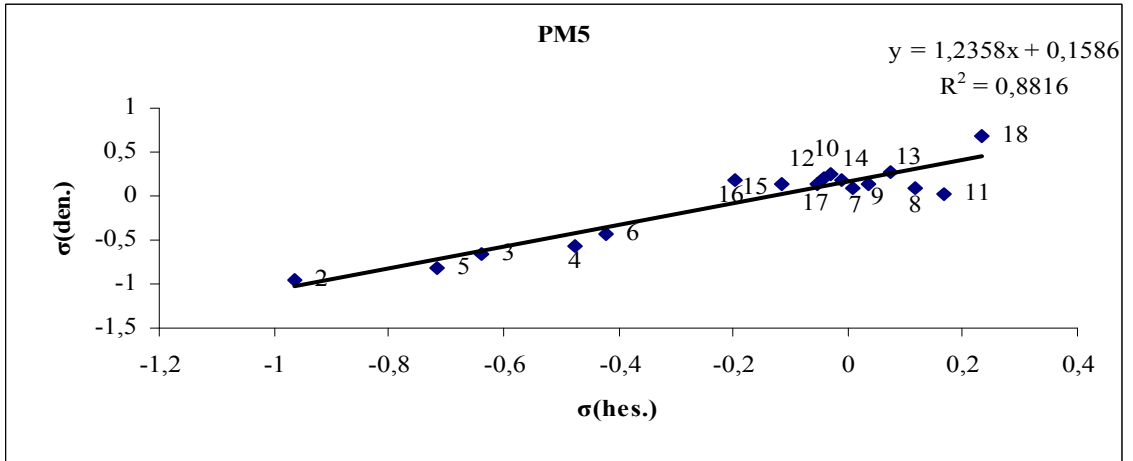
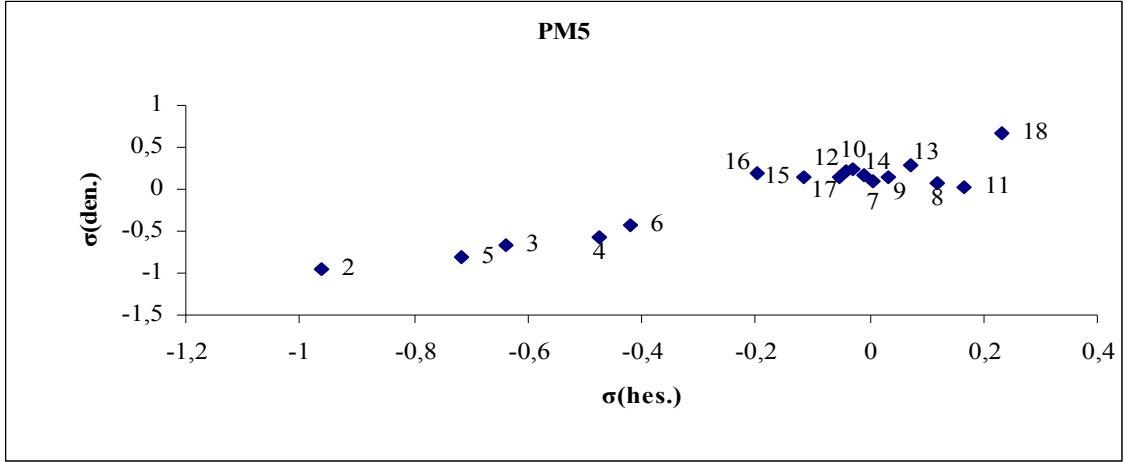
$$pK_a(\text{substitüe olmayan molekül}) - pK_a(\text{süstitüe molekül}) = \rho \cdot \sigma(\text{substitüe molekül})$$



Şekil 4.4. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.5. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.6. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan σ değerlerinin deneysel σ değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile incelenen piridin türevlerinin sıvı faz nükleofilik değerleri Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

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

Hesaplanan bu değerlerin pK_a (den.) ve pK_a (hes.) değerleri ile uyumu grafiğe geçirilerek incelenmiştir. Şekil 4.7 AM1, Şekil 4.8 PM3 ve Şekil 4.9 PM5 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan sıvı faz nükleofilik değerlerinin deneysel pK_a değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde **2, 3, 4, 5, 6, 16 ve 17** no.'lu moleküllerin AM1. **2, 3, 4, 5, 6, 16 ve 17** no.'lu moleküllerin PM3. **2, 3, 4, 5, 6, 16 ve 17** no.'lu moleküllerin ise PM5 yarı deneysel yöntemlerinden sapma gösterdikleri görülmektedir.

Şekil 4.10. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de ise sırasıyla AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile sıvı fazda hesaplanan nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle hesaplanan pK_a değerlerine karşı çizilen grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.26'da **2, 3, 4, 5, 6, 11, 15 ve 17** no.'lu moleküllerin AM1. Şekil 4.27'de **2, 3, 4, 5, 6, 7, 11 ve 16** no.'lu moleküllerin PM3 ve Şekil 4.28'de **1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 18** no.'lu moleküllerin PM5 yarı deneysel yöntemlerinin parametrelerine uymayarak sapma gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de ise sırasıyla AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile sıvı fazda hesaplanan nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle elde edilen sıvı faz azot atomu elektron yüküne karşı çizilen grafikleri yer almaktadır. Şekil 4.13'da **2, 3, 4, 6, 9, 12, 15 ve 17** no.'lu moleküller, Şekil 4.14'da **2, 3, 4, 5, 6, 12, 15 ve 17** no.'lu moleküllerin ve 4.15'de ise **2, 3, 4, 6, 9, 12, 15 ve 17** no.'lu moleküllerin sapma gösterdikleri görülmektedir.

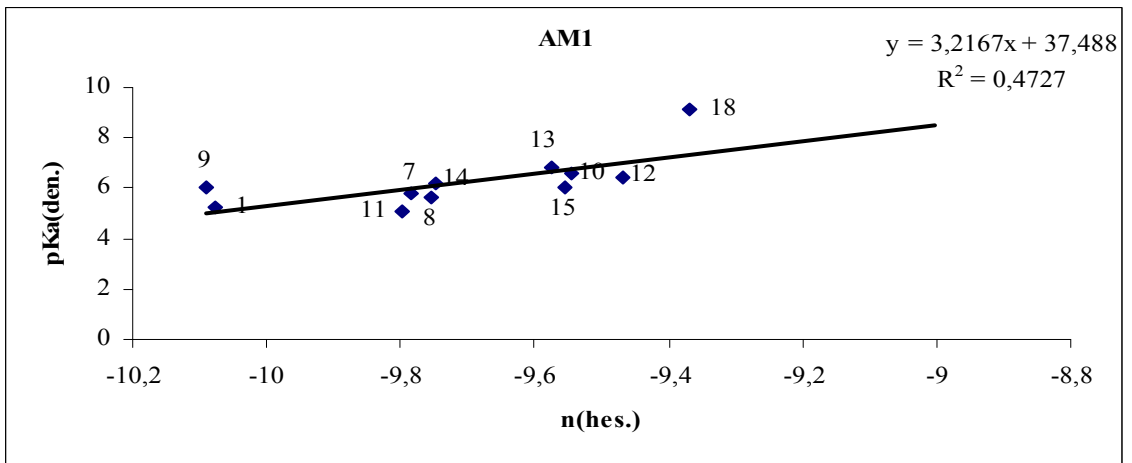
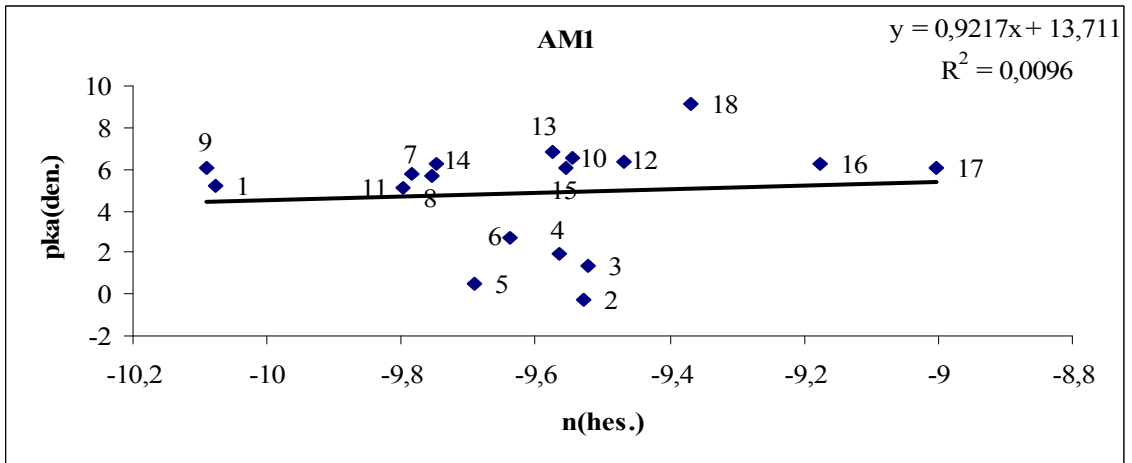
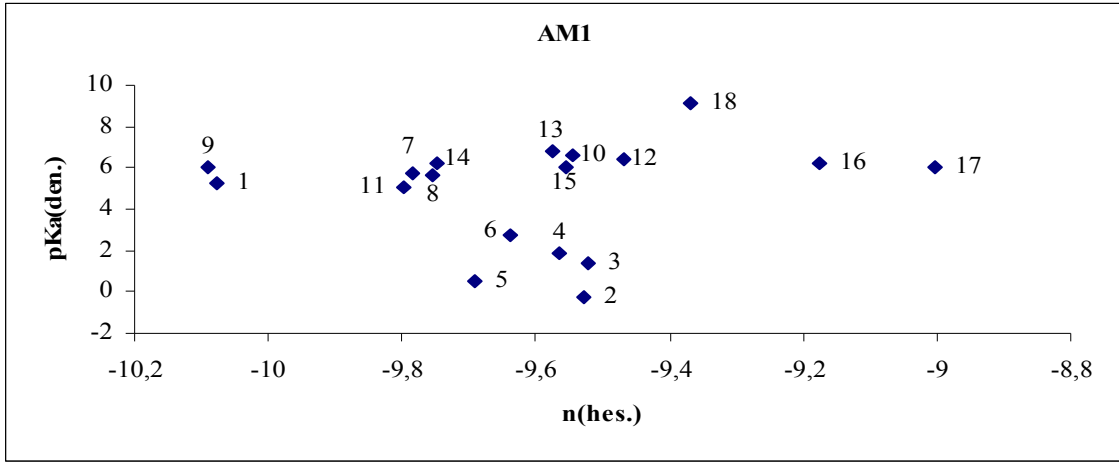
Çizelge 4.6. MOPAC2002 sıvı fazda AM 1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofiliklik değerleri.

Molekül	E_{HOMO}	E_{LUMO}	nükleofiliklik(η)
AM1			
1	-10,00	0,07	-10,08
2	-10,21	-0,68	-9,53
3	-10,20	-0,68	-9,52
4	-10,24	-0,67	-9,57
5	-9,95	-0,26	-9,69
6	-9,90	-0,26	-9,64
7	-9,76	0,03	-9,79
8	-9,74	0,02	-9,75
9	-10,02	0,07	-10,09
10	-9,54	0,01	-9,54
11	-9,77	0,03	-9,80
12	-9,51	-0,04	-9,47
13	-9,57	0,01	-9,58
14	-9,73	0,02	-9,75
15	-9,58	-0,02	-9,55
16	-9,03	0,15	-9,18
17	-8,89	0,11	-9,00
18	-9,22	0,15	-9,37
PM3			
1	-10,15	-0,14	-10,02
2	-10,29	-0,83	-9,46
3	-10,29	-0,82	-9,48
4	-10,38	-0,89	-9,49
5	-9,78	-0,37	-9,42
6	-9,72	-0,36	-9,35
7	-9,90	-0,15	-9,76
8	-9,89	-0,15	-9,74
9	-10,16	-0,19	-9,98
10	-9,70	-0,13	-9,57
11	-9,91	-0,19	-9,72
12	-9,65	-0,17	-9,48
13	-9,72	-0,12	-9,61
14	-9,87	-0,19	-9,68
15	-9,74	-0,14	-9,60
16	-8,99	-0,10	-8,89

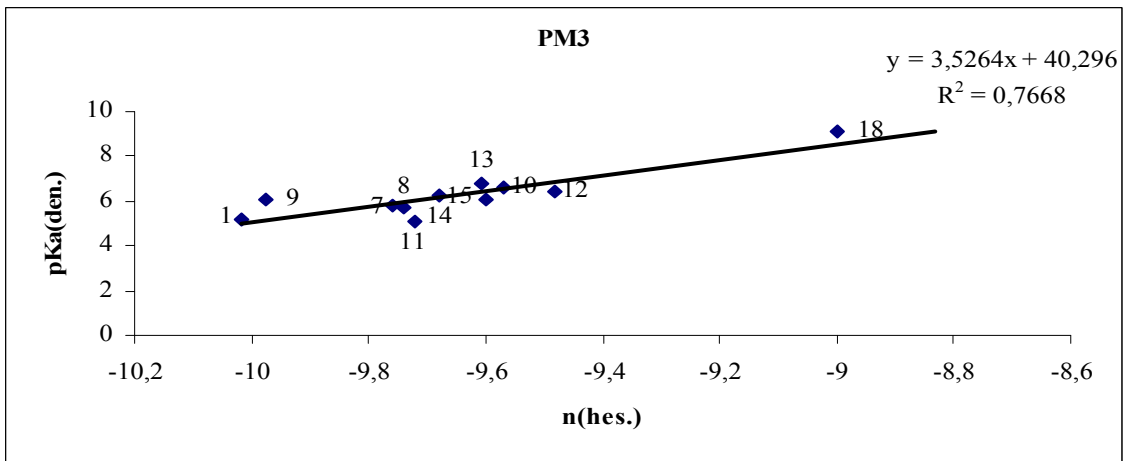
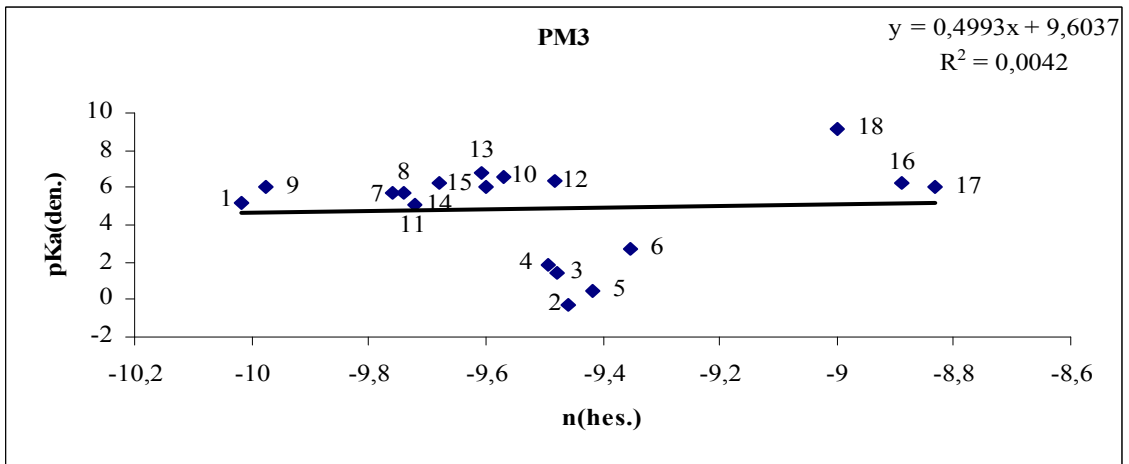
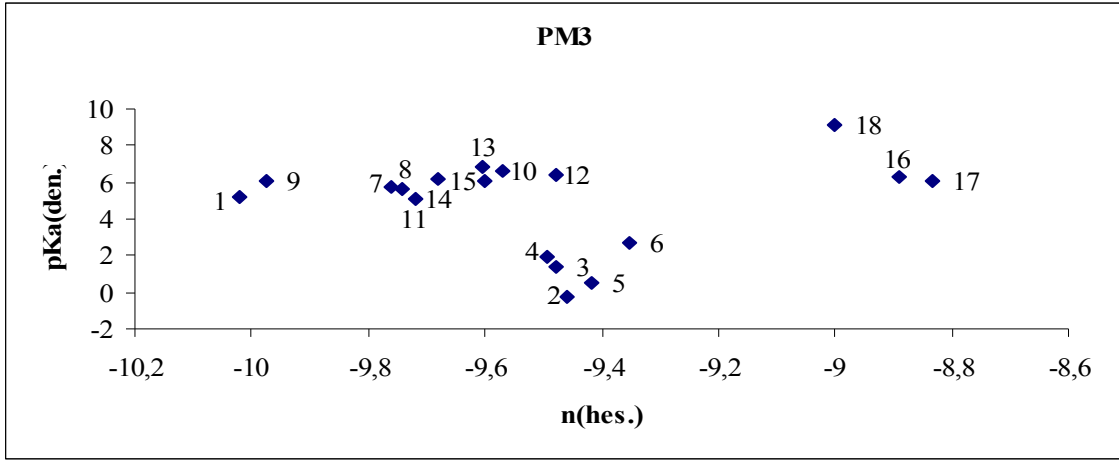
Çizelge 4.6 devamı

17	-8,95	-0,12	-8,83
18	-9,12	-0,12	-9,00
PM5			
1	-9,98	-0,06	-9,93
2	-10,25	-0,86	-9,39
3	-10,25	-0,80	-9,46
4	-10,26	-0,95	-9,31
5	-9,89	-0,33	-9,57
6	-9,84	-0,31	-9,53
7	-9,69	-0,05	-9,64
8	-9,65	-0,06	-9,59
9	-10,00	-0,09	-9,92
10	-9,43	-0,06	-9,38
11	-9,72	-0,08	-9,64
12	-9,39	-0,05	-9,34
13	-9,48	-0,03	-9,45
14	-9,64	-0,09	-9,55
15	-9,48	-0,06	-9,42
16	-9,04	-0,02	-9,02
17	-8,93	-0,09	-8,84
18	-9,21	-0,03	-9,18

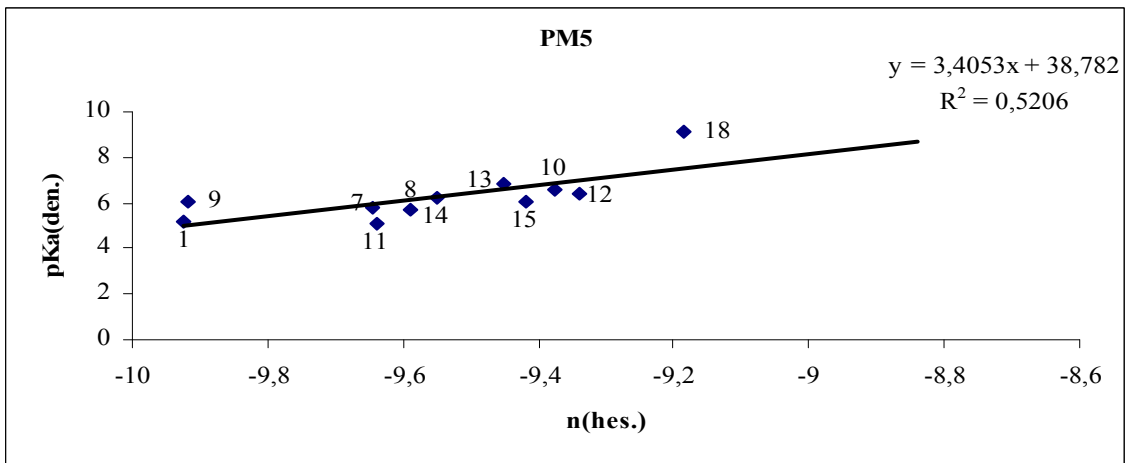
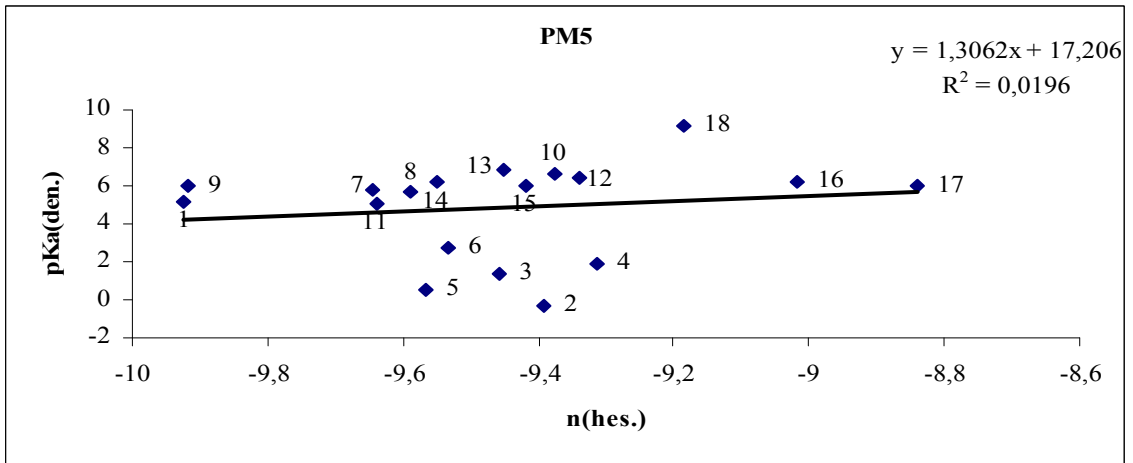
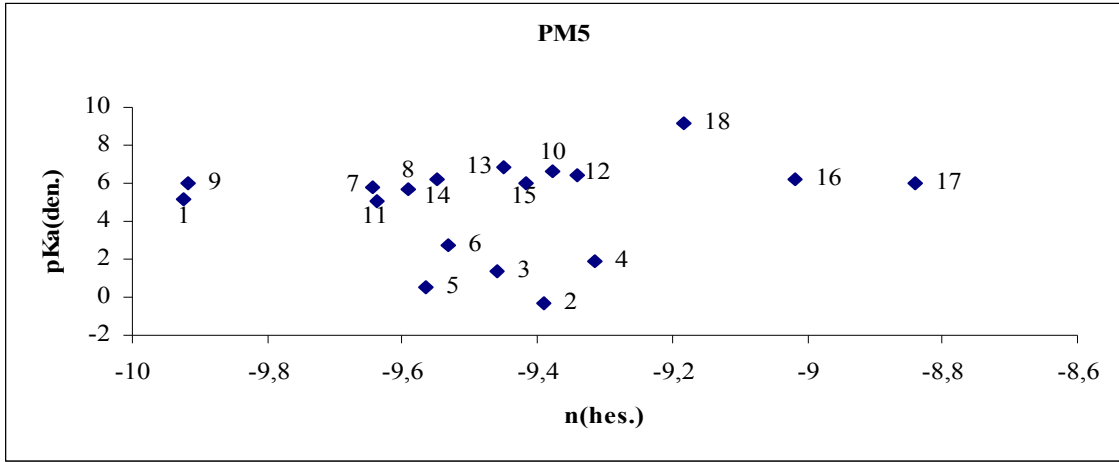
$$\eta = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$



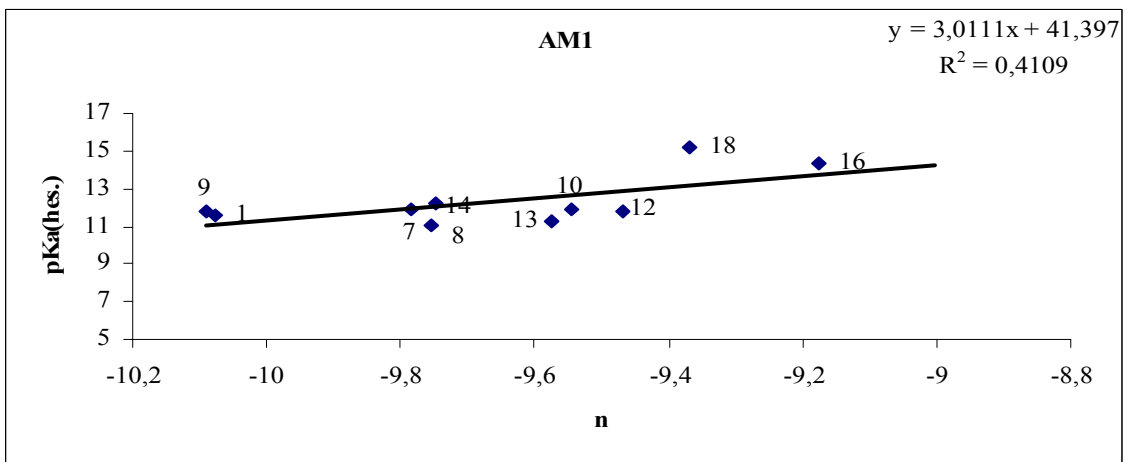
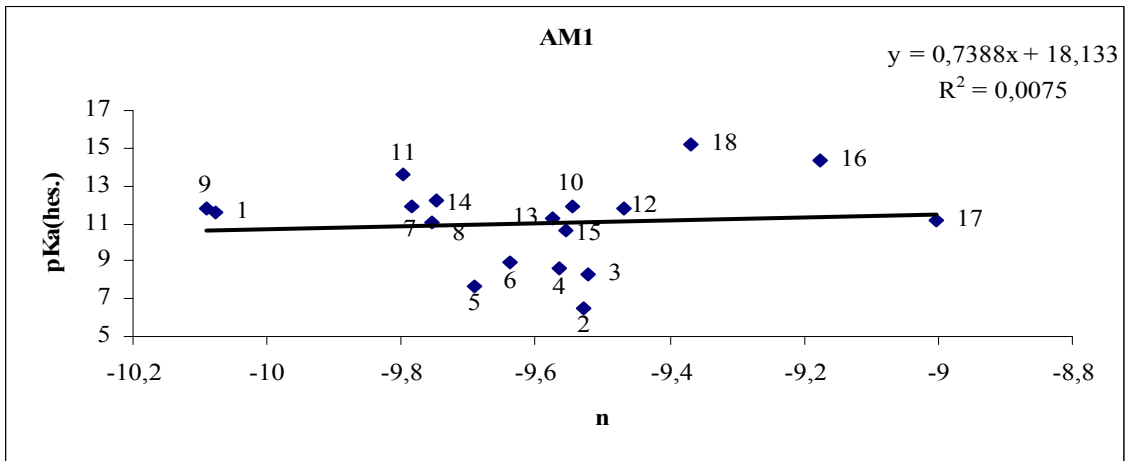
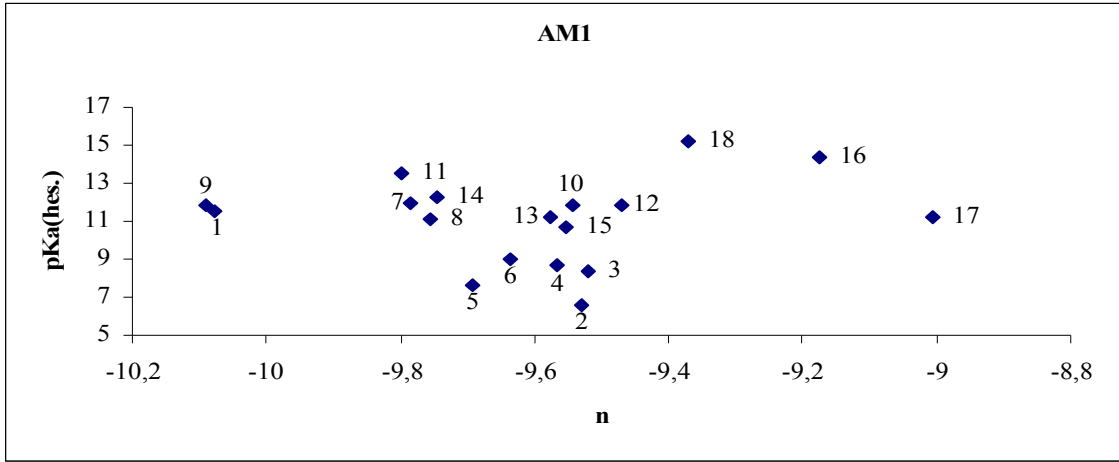
Şekil 4.7. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.



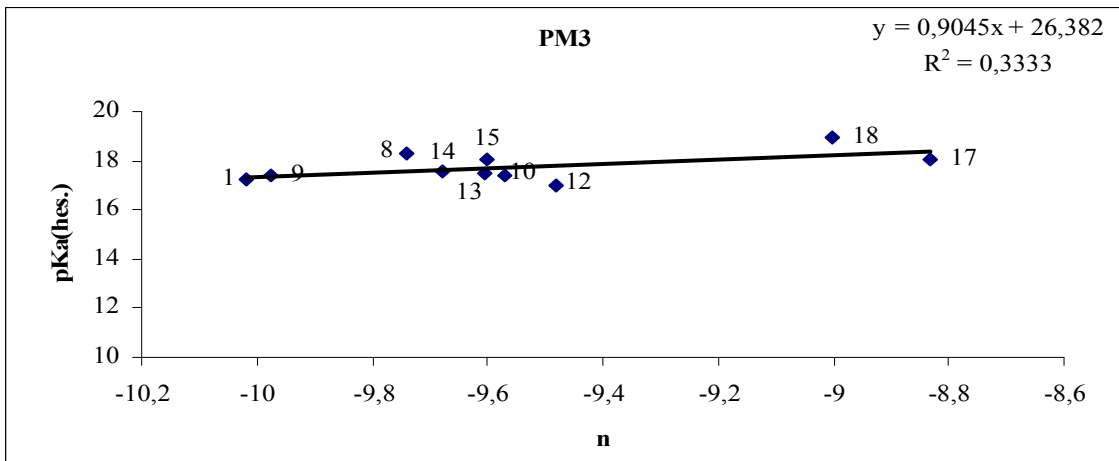
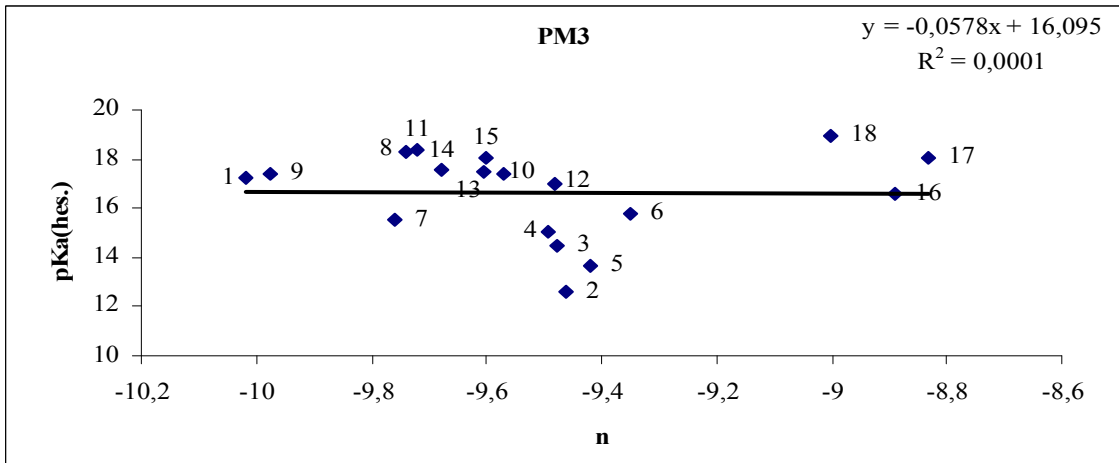
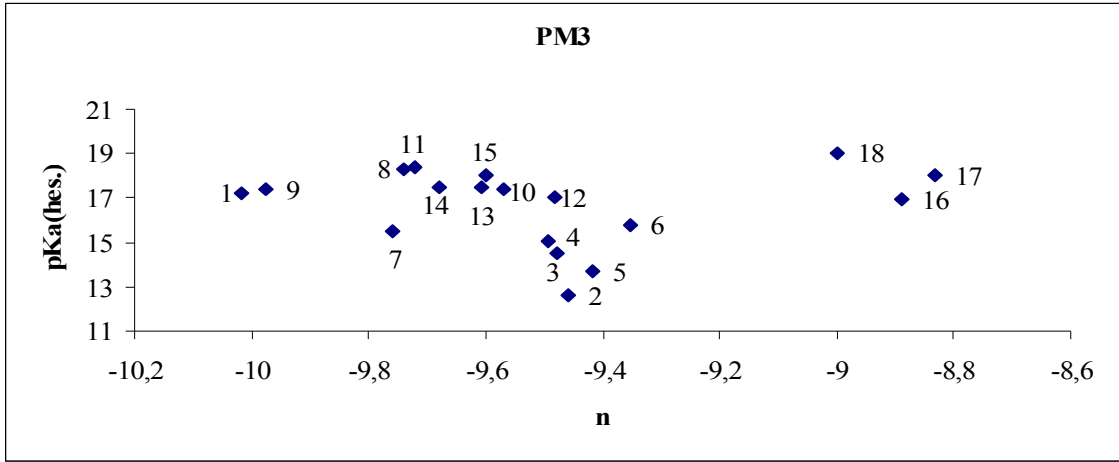
Şekil 4.8. Deneysel pK_a değerlerinin sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.



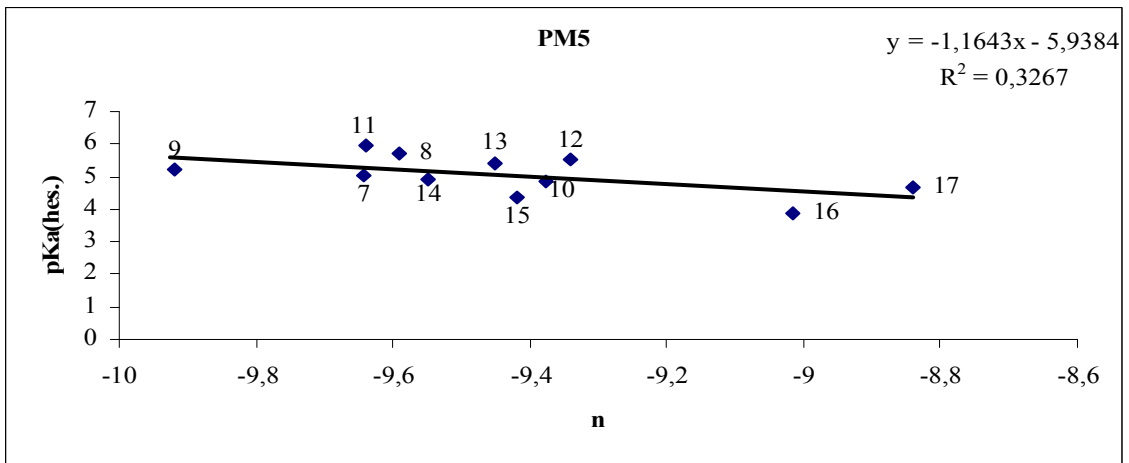
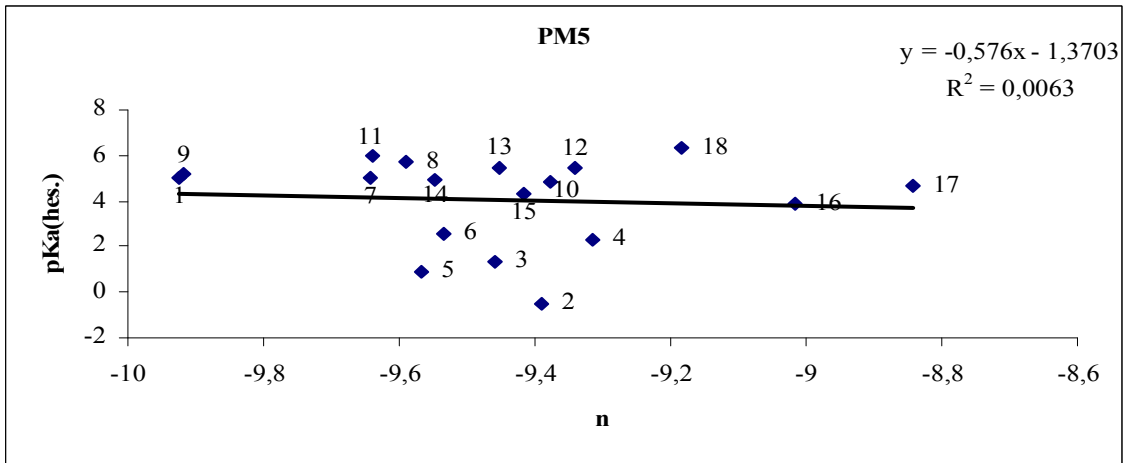
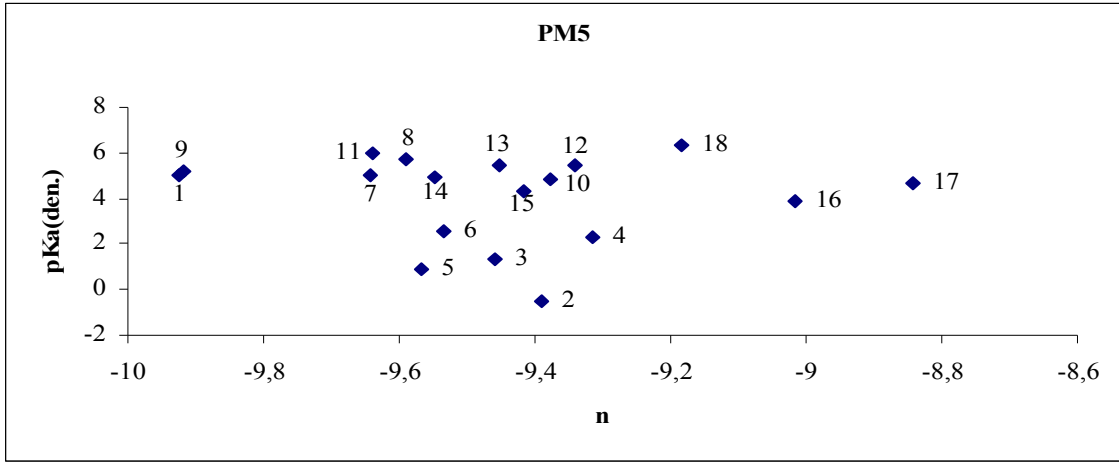
Şekil 4.9. Deneysel pKa değerlerinin sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan nükleofilik değerleriyle karşılaştırılmasına ait grafikler.



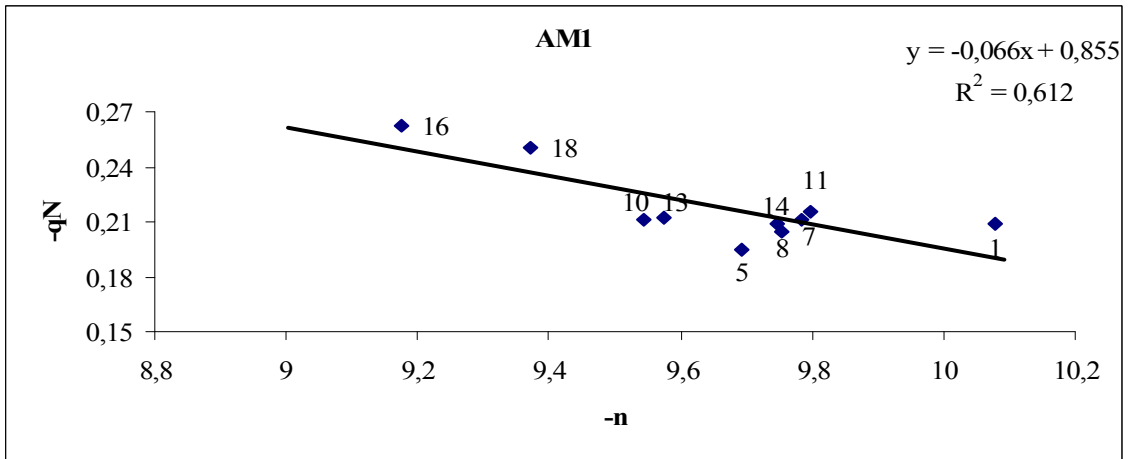
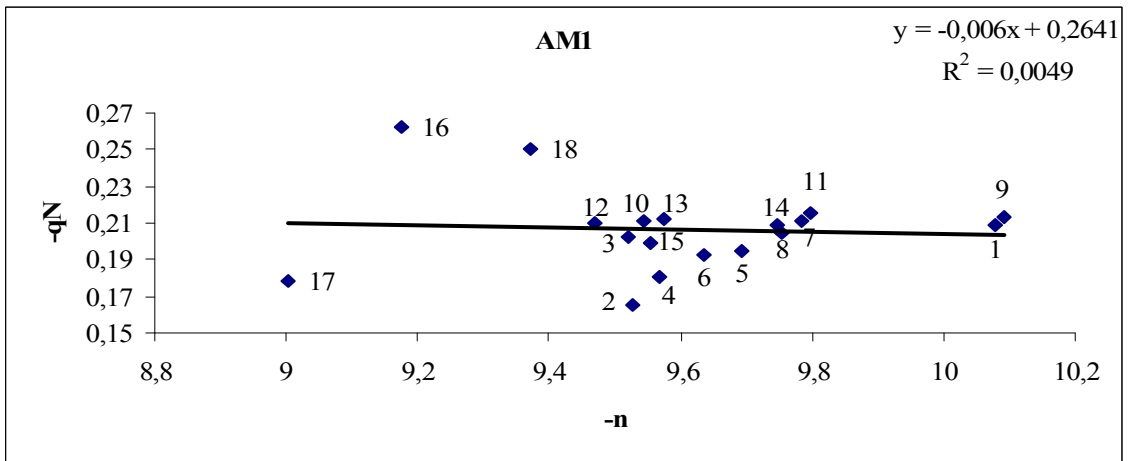
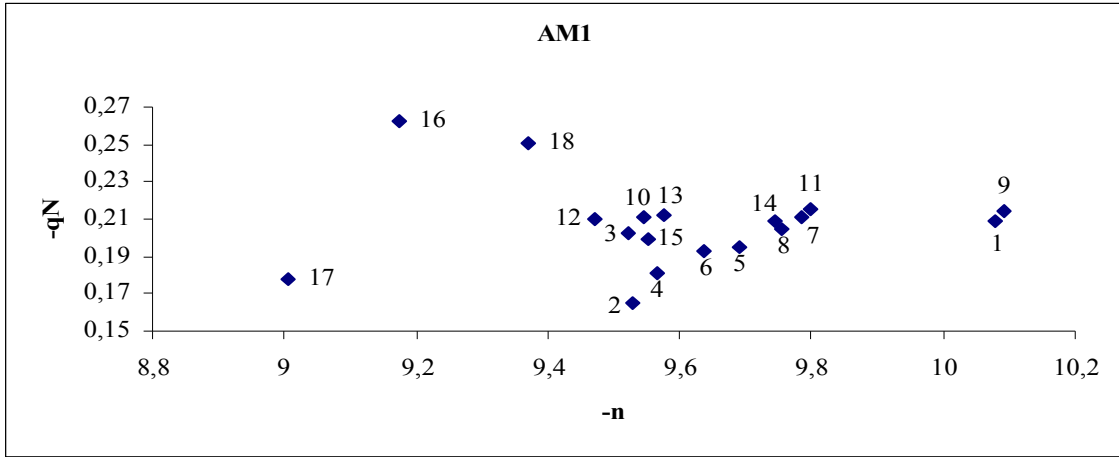
Şekil 4.10. Sıvı fazda AM1 metodu ile hesaplanan pK_a değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



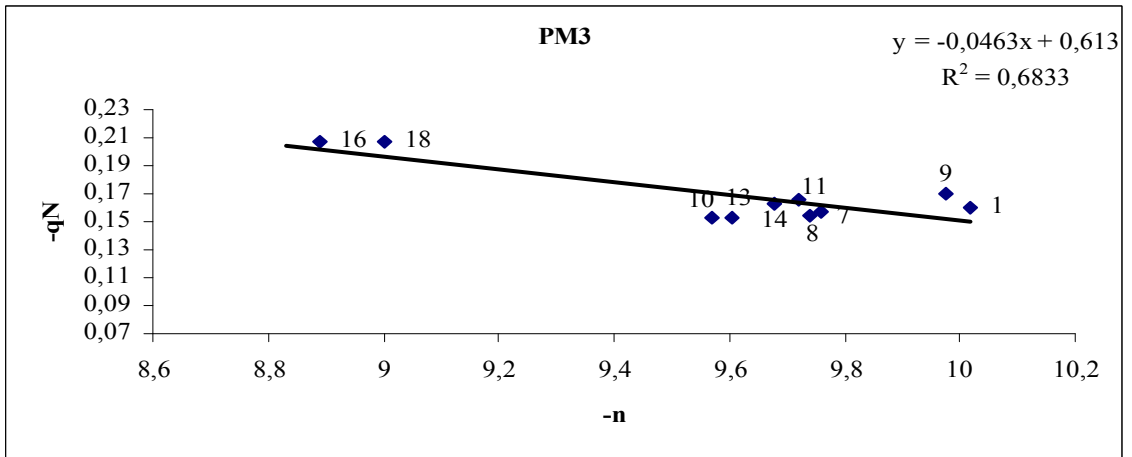
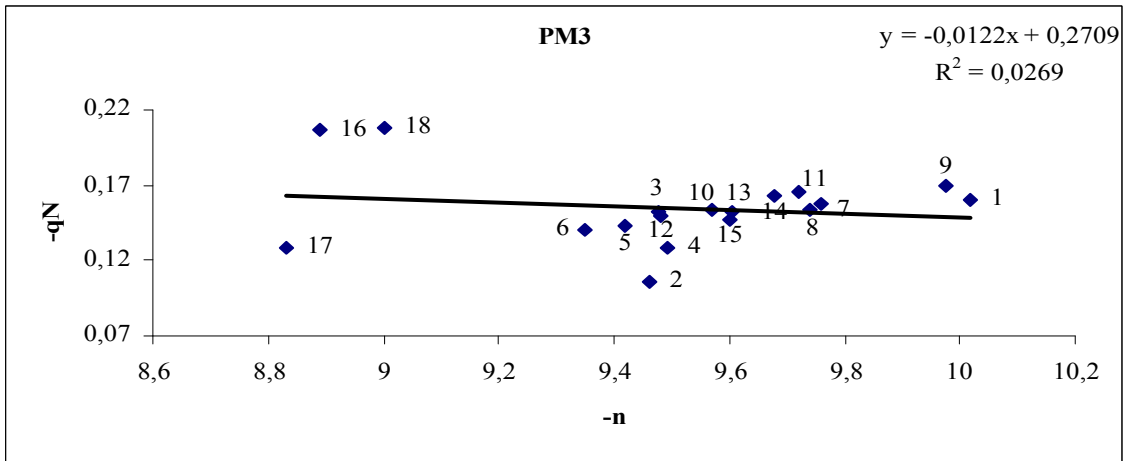
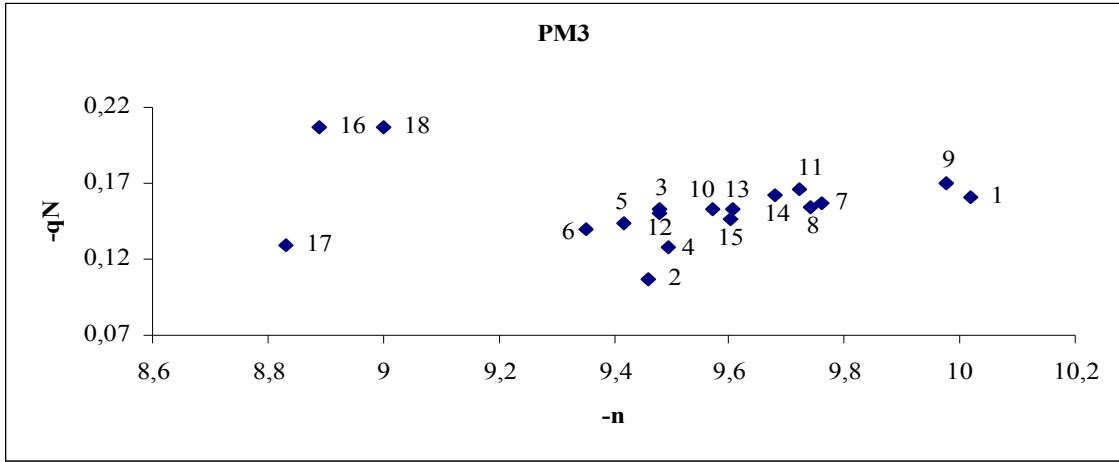
Şekil 4.11. Sıvı fazda PM3 metodu ile hesaplanan pKa değerleri ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



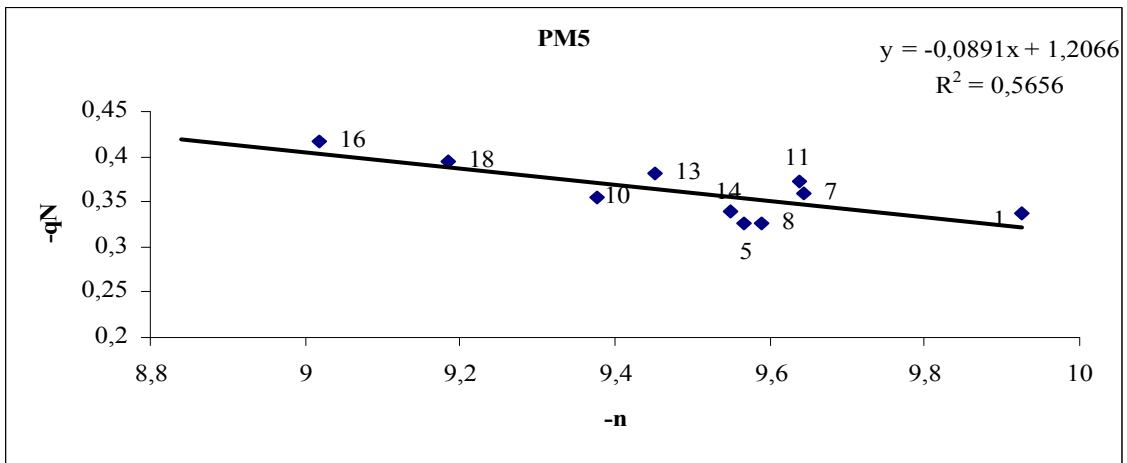
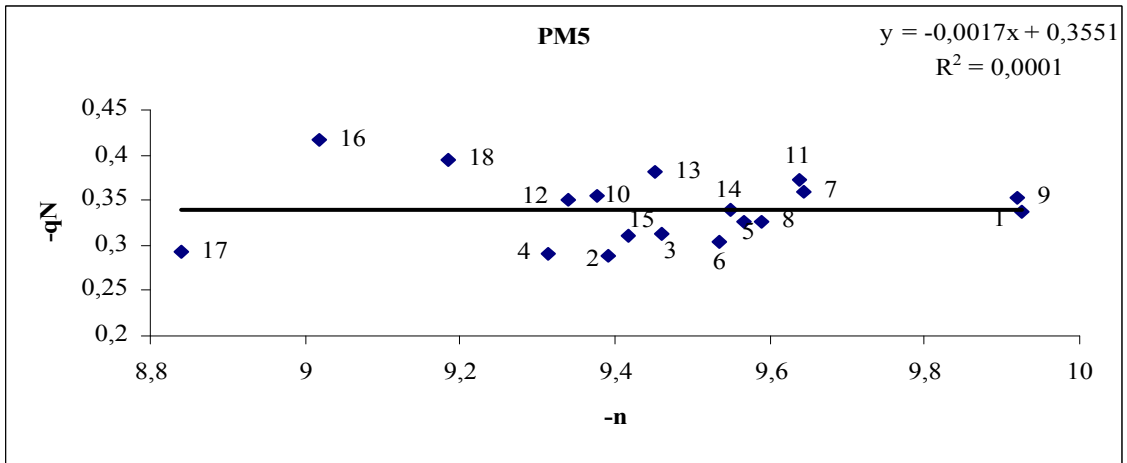
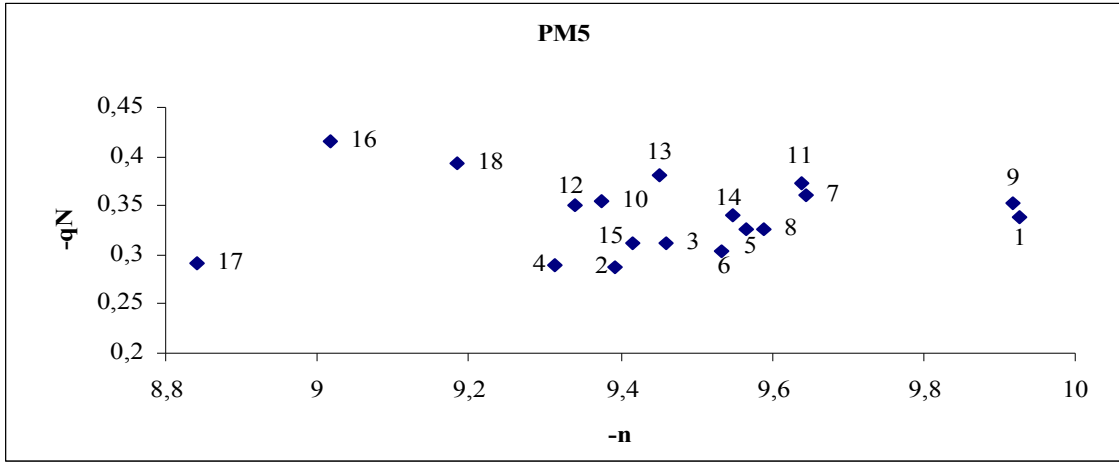
Şekil 4.12. Sıvı fazda PM5 metodu ile hesaplanan pKa değerleri ile sıvı faz nükleofilite değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.13. Sıvı fazda AM1 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.14. Sıvı fazda PM3 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.15. Sıvı fazda PM5 metodu ile elde edilen azot atomu yükü (q_N) ile sıvı faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.

Çalışmada incelenen piridin türevlerinin gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen ΔH_f ve ΔS değerleri ile Eşitlik 4.5'le hesaplanan ΔG_f değerleri ise çizelge 4.7'de verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede gaz fazda elde edilen azot atomunun elektron yükü ve dipol moment değerleri de bulunmaktadır.

Çizelge 4.7. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile elde edilen değerler.

Molekül	ΔH_f (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (kal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_f (kcal.mol ⁻¹)	qN	μ (D)
AM1					
1	31,97	67,34	11,90	-0,14	1,97
2	67,86	77,45	44,78	-0,10	4,53
3	63,86	77,51	40,76	-0,14	2,89
4	64,77	76,11	42,08	-0,12	1,09
5	26,22	75,54	3,71	-0,13	2,82
6	25,20	75,68	2,65	-0,13	1,76
7	25,56	79,01	2,01	-0,14	1,72
8	24,00	73,67	2,05	-0,14	2,15
9	24,08	73,65	2,13	-0,14	2,32
10	20,51	78,11	-2,77	-0,15	1,90
11	17,71	83,91	-7,29	-0,15	2,07
12	17,58	84,05	-7,46	-0,14	1,80
13	19,40	84,37	-5,74	-0,15	1,48
14	16,65	86,63	-9,17	-0,14	2,48
15	16,07	78,57	-7,34	-0,13	2,24
16	33,55	74,04	11,48	-0,21	1,76
17	30,86	74,22	8,74	-0,10	3,16
18	29,45	72,72	7,78	-0,18	3,65
1'	184,09	67,95	163,84	-0,08	2,10
2'	228,25	77,96	205,02	-0,07	5,01
3'	225,08	77,98	201,84	-0,08	7,30
4'	225,10	76,62	202,27	-0,08	7,92
5'	181,71	76,12	159,03	-0,09	3,92
6'	181,81	76,20	159,11	-0,07	6,12
7'	173,82	74,16	151,72	-0,09	1,76
8'	174,45	80,39	150,49	-0,07	2,93
9'	173,26	74,31	151,11	-0,10	3,16
10'	167,05	78,75	143,58	-0,09	2,69
11'	163,24	86,02	137,60	-0,11	2,56

Çizelge 4.7 devamı

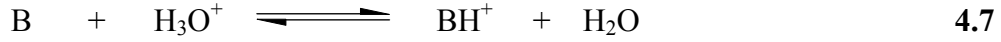
12'	164,44	79,09	140,87	-0,08	2,22
13'	163,86	78,98	140,33	-0,10	1,16
14'	164,40	87,18	138,42	-0,09	3,53
15'	165,03	85,72	139,49	-0,06	3,11
16'	177,40	75,72	154,83	-0,18	2,63
17'	177,63	75,91	155,01	-0,01	1,80
18'	169,04	73,78	147,05	-0,16	0,67
PM3					
1	30,30	67,87	10,07	-0,08	1,94
2	66,95	78,37	43,60	-0,04	4,75
3	66,24	78,36	42,89	-0,07	3,07
4	66,64	76,99	43,70	-0,06	1,43
5	23,29	76,49	0,50	-0,06	2,44
6	24,18	76,49	1,39	-0,06	1,70
7	21,07	81,07	-3,09	-0,08	1,71
8	20,75	74,25	-1,38	-0,08	2,10
9	20,70	74,25	-1,43	-0,09	2,28
10	12,11	81,76	-12,25	-0,08	1,90
11	11,51	85,63	-14,01	-0,08	2,04
12	11,56	79,24	-12,05	-0,07	1,79
13	11,95	86,76	-13,91	-0,07	1,48
14	11,80	85,34	-13,63	-0,08	2,43
15	11,25	79,23	-12,36	-0,07	2,19
16	26,34	75,58	3,82	-0,13	1,84
17	32,40	74,96	10,06	-0,03	3,10
18	27,38	75,48	4,89	-0,11	2,89
1'	187,19	68,46	166,79	0,55	2,35
2'	232,71	78,83	209,22	0,54	5,02
3'	231,92	78,82	208,43	0,56	7,49
4'	231,49	77,49	208,40	0,55	8,27
5'	182,13	77,07	159,16	0,52	3,19
6'	182,66	76,98	159,72	0,59	5,42
7'	174,76	74,81	152,47	0,53	1,97
8'	175,65	74,83	153,35	0,57	3,17
9'	175,00	74,90	152,68	0,53	3,51
10'	163,95	82,47	139,37	0,54	2,86
11'	162,74	79,82	138,96	0,50	2,83
12'	163,47	79,79	139,69	0,55	2,37
13'	162,43	85,36	137,00	0,51	1,26
14'	164,30	86,00	138,67	0,55	3,86
15'	164,30	79,77	140,53	0,59	3,38
16'	180,64	75,72	158,07	0,38	3,05

Çizelge 4.7 devamı

17'	179,75	75,08	157,37	0,68	1,95
18'	175,15	73,69	153,19	0,40	0,34
PM5					
1	29,20	68,03	8,93	-0,23	2,28
2	62,86	78,44	39,49	-0,20	5,27
3	60,52	78,44	37,14	-0,22	3,38
4	61,39	77,07	38,42	-0,20	1,30
5	22,15	76,60	-0,68	-0,22	3,19
6	21,81	76,67	-1,04	-0,21	2,01
7	21,33	74,47	-0,86	-0,25	1,96
8	20,88	79,80	-2,90	-0,22	2,48
9	20,51	79,78	-3,27	-0,24	2,75
10	15,06	79,38	-8,60	-0,25	2,18
11	12,70	84,31	-12,42	-0,26	2,42
12	13,09	84,77	-12,17	-0,24	2,06
13	13,33	83,66	-11,60	-0,28	1,63
14	12,52	85,48	-12,96	-0,23	2,90
15	12,60	91,24	-14,58	-0,21	2,59
16	26,00	74,96	3,66	-0,35	2,01
17	29,61	75,40	7,14	-0,17	3,29
18	26,49	73,72	4,52	-0,30	4,03
1'	179,85	68,68	159,39	0,03	2,10
2'	222,94	78,94	199,41	0,02	5,26
3'	221,67	78,93	198,15	0,05	7,61
4'	221,29	77,59	198,17	0,04	8,26
5'	175,73	77,14	152,74	-0,01	3,65
6'	176,78	77,13	153,80	0,06	5,92
7'	168,09	75,12	145,71	-0,01	1,75
8'	169,42	79,94	145,60	0,05	2,81
9'	168,07	81,21	143,87	0,00	3,01
10'	160,06	80,02	136,22	0,00	2,53
11'	156,58	80,19	132,68	-0,04	2,43
12'	158,06	80,17	134,17	0,01	2,18
13'	156,48	84,55	131,28	-0,05	1,28
14'	158,38	86,26	132,67	0,02	3,33
15'	159,24	92,48	131,68	0,07	2,96
16'	172,24	75,94	149,61	-0,14	2,63
17'	173,96	75,55	151,44	0,14	1,74
18'	166,64	75,73	144,07	-0,10	0,53

$$\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S$$

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



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

$$-\Delta G^\circ_B = \Delta G^\circ_{BH^+} \quad 4.8$$

$$-\Delta H^\circ_B = PA (B) \quad 4.9$$

Eşitlik 4.7'de verilen reaksiyonun toplam enerji değişimi:

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

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

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

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

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

$(\Delta H^\circ_{(H_3O^+)} - \Delta H^\circ_{(H_2O)}) = 367,2$ değerine sahip olduğuna göre

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

yazılabilir (Katritzky ve Szafran, 1989).

Bu çalışmada incelenen piridin türevlerinin proton ilgisi (PA) değerleri gaz

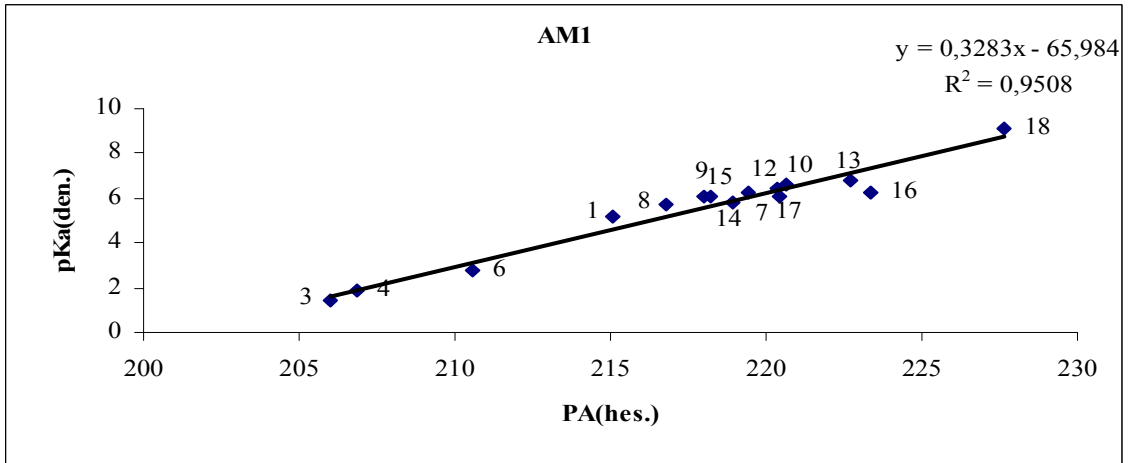
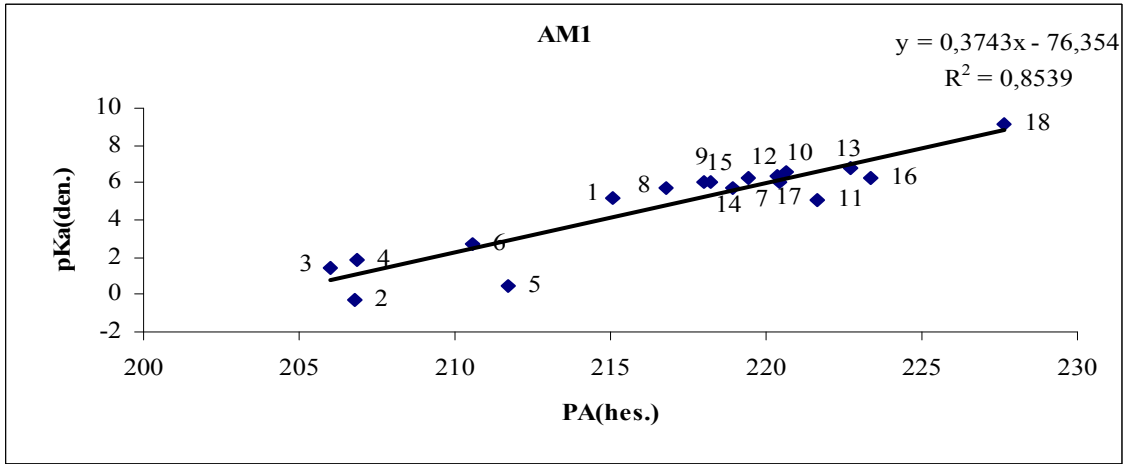
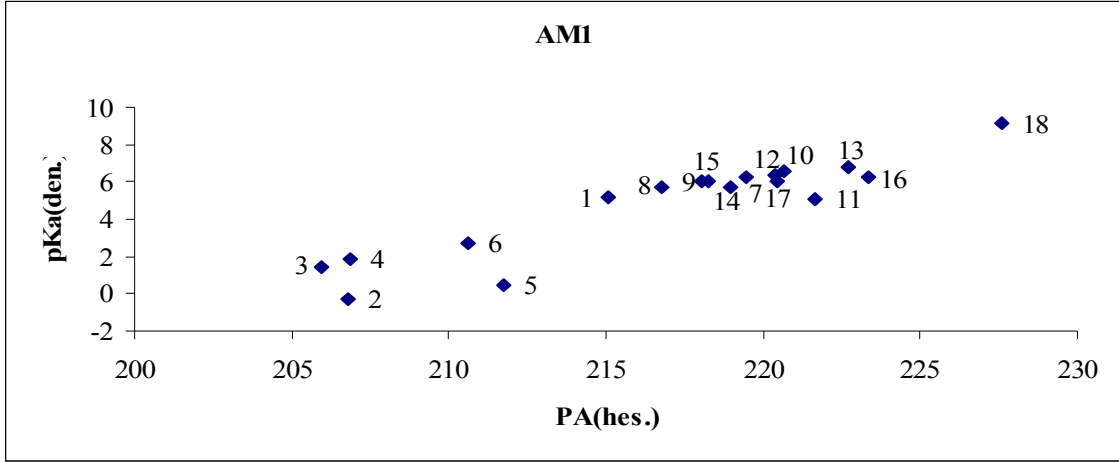
fazda AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile elde edilen veriler doğrultusunda Eşitlik 4.14 kullanılarak hesaplanmıştır. Ulaşılan sonuçlar Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Hesaplanan bu değerlerin pK_a (den.) değerleri ile uyumu grafiğe geçirilerek incelenmiştir. Şekil 4.16 AM1, Şekil 4.17 PM3 ve Şekil 4.18 PM5 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan gaz faz PA değerlerinin deneysel pK_a değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.16'de **2**, **5** ve **11** no.'lu moleküller, Şekil 4.17'de **2**, **5** ve **11** no.'lu moleküller ve Şekil 4.18'de ise **2**, **5** ve **11** no.'lu moleküller sapma göstermişlerdir.

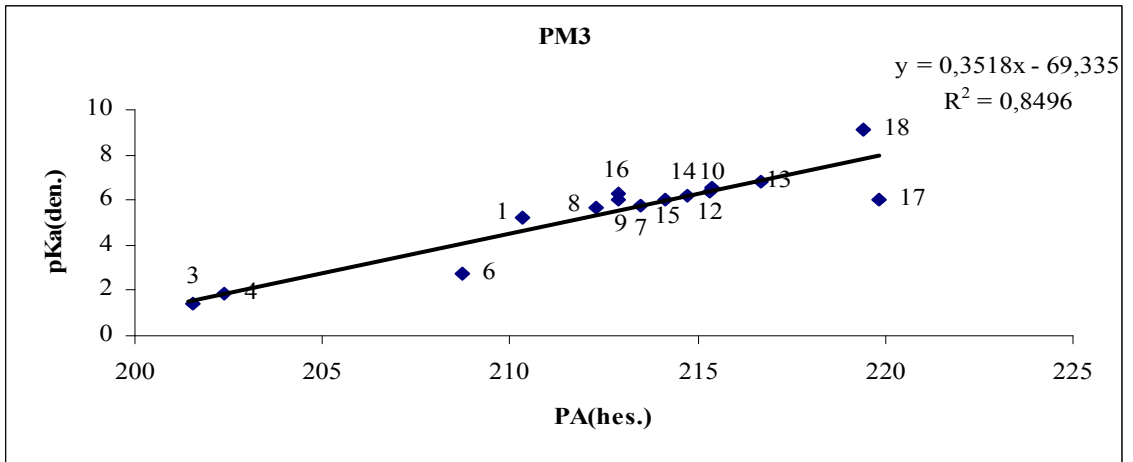
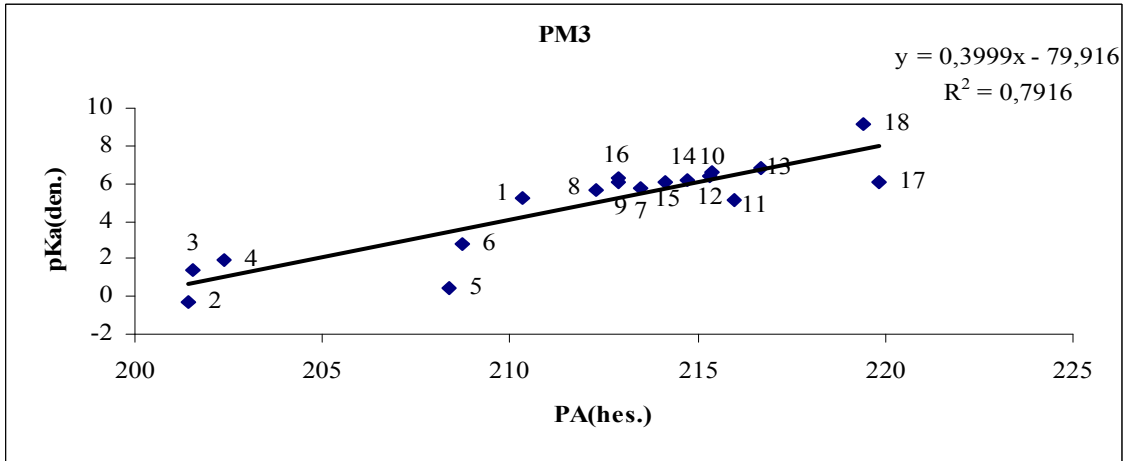
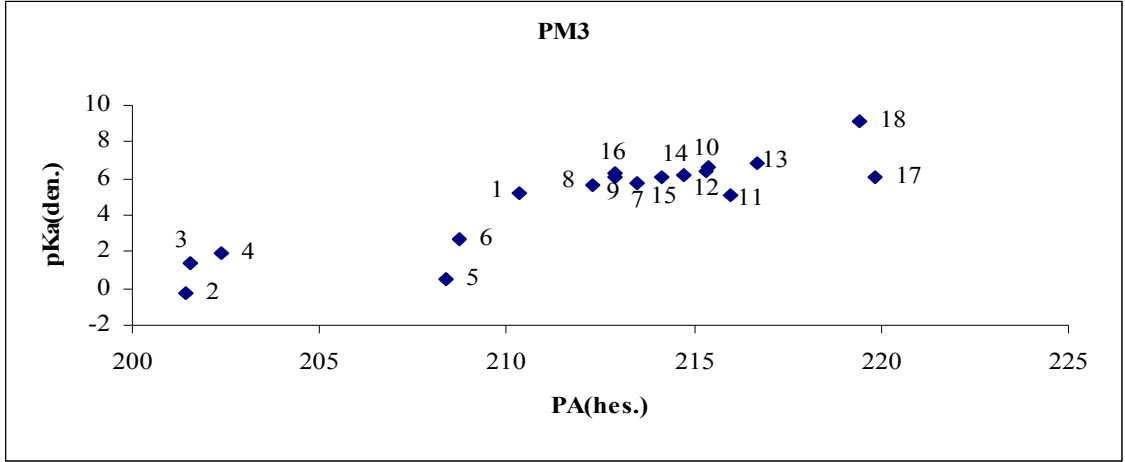
Çizelge 4.8. MOPAC2002 gaz fazda AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan proton afiniteleri(PA, kcal.mol⁻¹)

Baz (B)	Konjuge Asit (BH)	PA		
		AM1	PM3	PM5
1	1'	215,08	210,31	216,55
2	2'	206,81	201,45	207,13
3	3'	205,98	201,53	206,05
4	4'	206,86	202,35	207,30
5	5'	211,71	208,36	213,62
6	6'	210,59	208,73	212,23
7	7'	218,94	213,51	220,44
8	8'	216,75	212,30	218,67
9	9'	218,02	212,90	219,64
10	10'	220,66	215,36	222,19
11	11'	221,68	215,96	223,32
12	12'	220,35	215,30	222,23
13	13'	222,74	216,71	224,05
14	14'	219,45	214,70	221,33
15	15'	218,24	214,15	220,57
16	16'	223,35	212,90	220,96
17	17'	220,43	219,85	222,85
18	18'	227,61	219,43	227,05

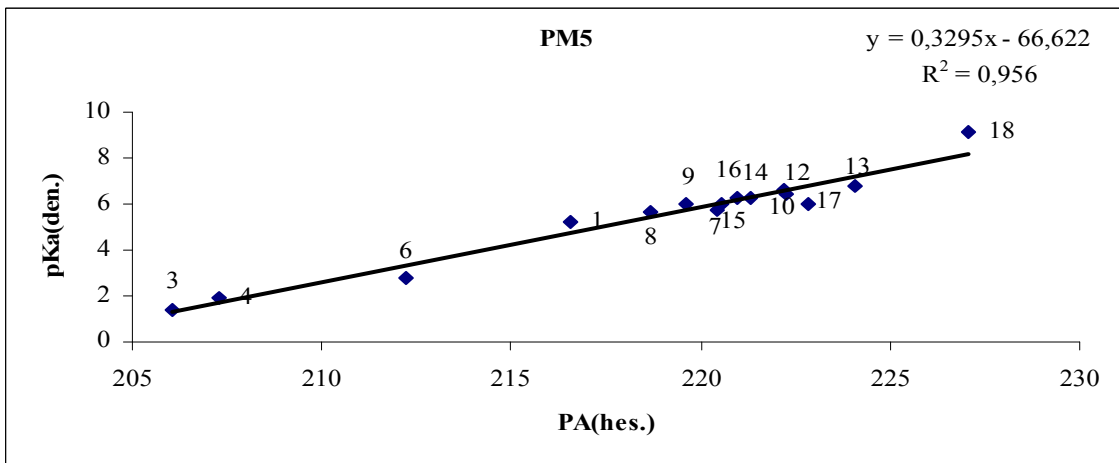
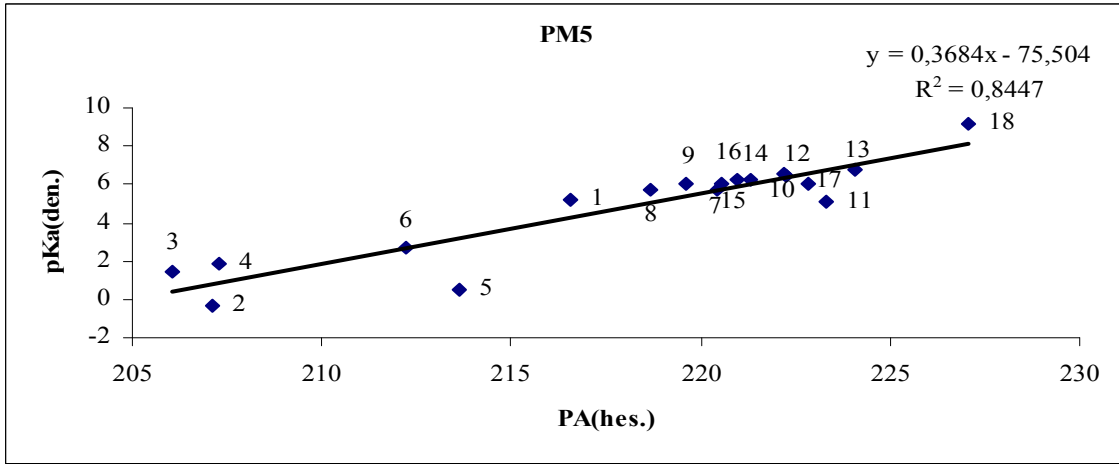
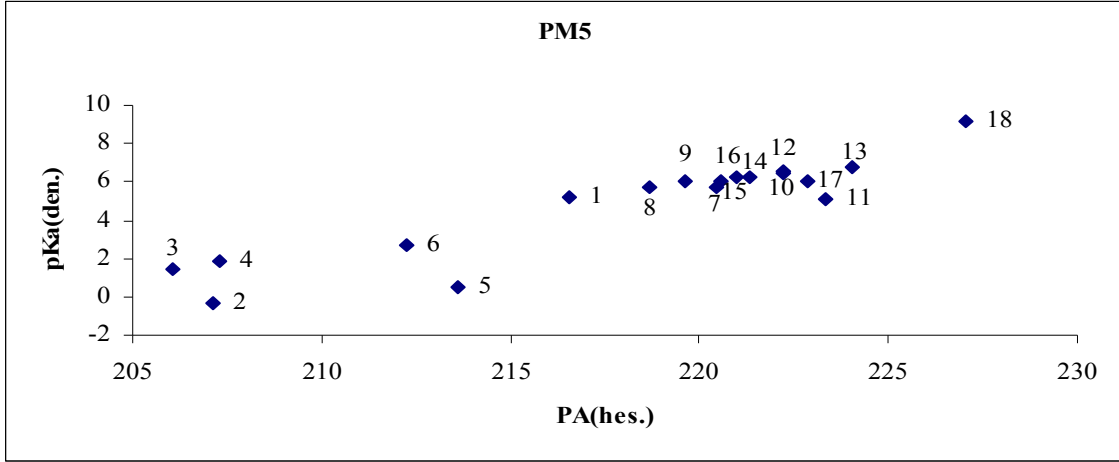
$$PA = 367,2 + (\Delta H^\circ_{(B)} - \Delta H^\circ_{(BH^+)})$$



Şekil 4.16. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.17. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.18. Deneysel pK_a değerlerinin gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile karşılaştırılmasına ait grafikler.

AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleriyle incelenen piridin türevlerinin gaz faz nükleofilik değerleri eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Şekil 4.19 AM1 Şekil 4.20 PM3 ve Şekil 4.21 PM5 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplanan gaz faz nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle hesaplanan proton afinitesi değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde Şekil 4.19'de **2, 3, 4, 5, 6, 11 ve 17** no.'lu moleküllerin AM1. Şekil 4.20'da **2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 16** no.'lu moleküllerin PM3. Şekil 4,21'de ise **2, 3, 4, 5, 6, 16 ve 17** no.'lu moleküllerin PM5 yarı deneysel yöntemlerinden sapma gösterdikleri görülmektedir.

Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'da ise sırasıyla AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemleri ile gaz fazda hesaplanan nükleofilik değerlerinin yine aynı yöntemlerle elde edilen gaz faz azot atomu elektron yüküne karşı çizilen grafikleri yer almaktadır. Şekil 4.22'de **1, 2, 3, 7, 9, 11, 12, 17** nolu moleküller, şekil 4.23'de **1, 2, 3, 5, 6, 9, 12, 17** nolu moleküller, şekil 4.24'de **2, 3, 4, 6, 9, 12, 15, 17** nolu moleküller sapma göstermişlerdir.

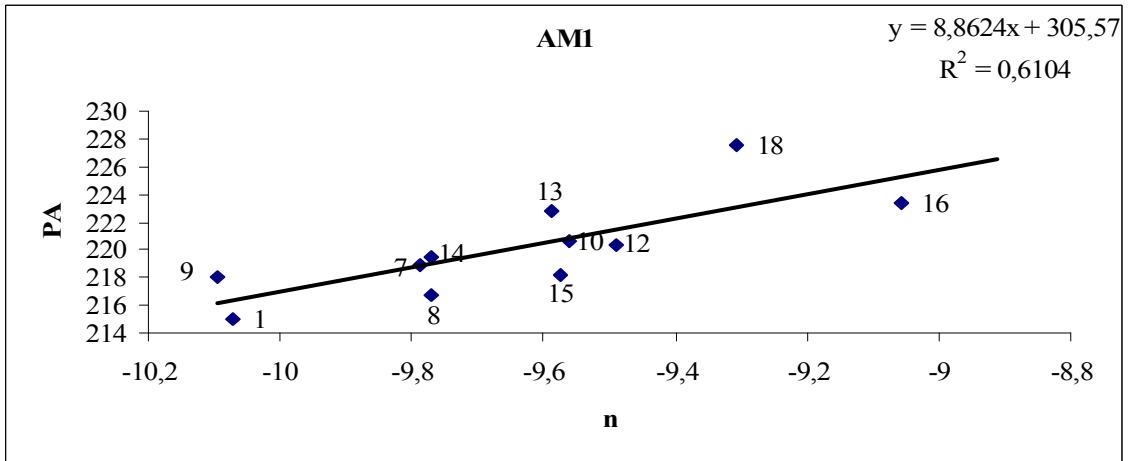
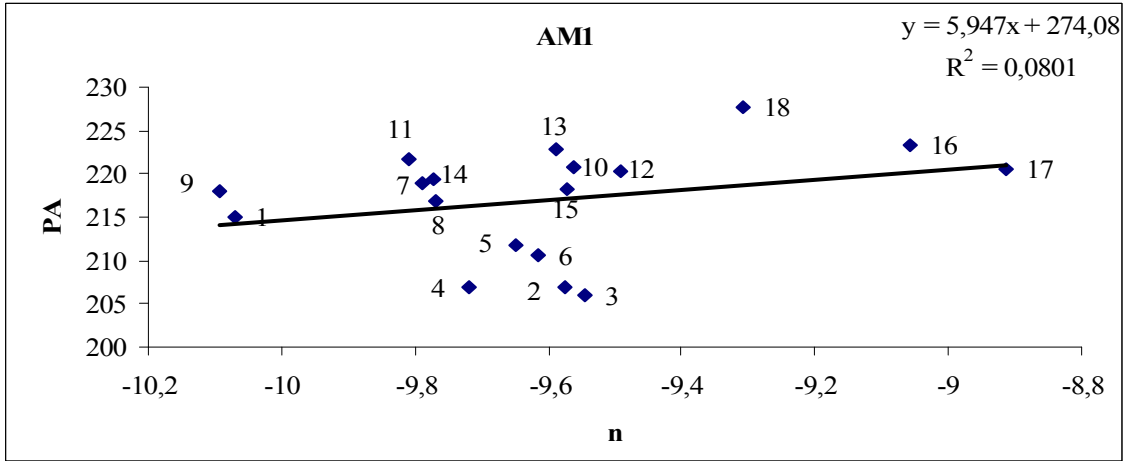
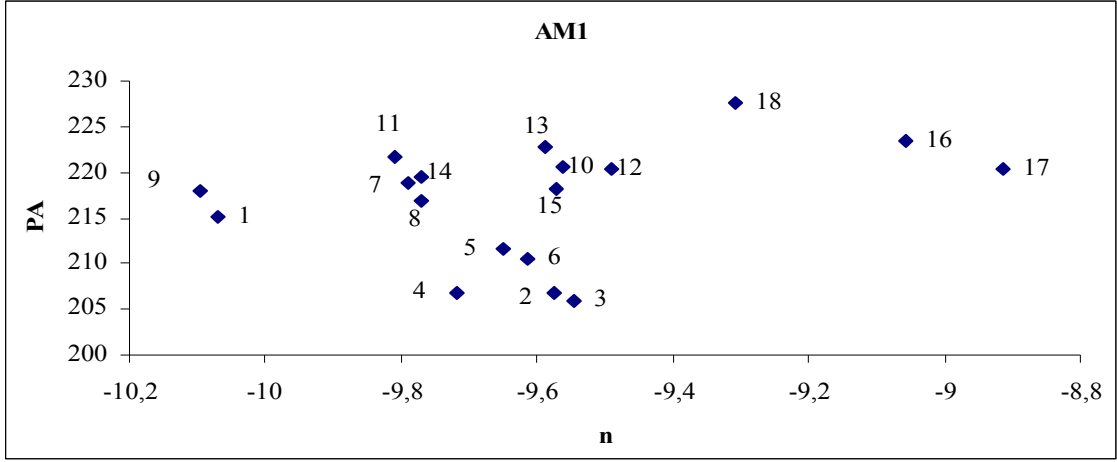
Çizelge 4.9. MOPAC2002 gaz fazda AM1 PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve nükleofilik değerleri.

Molekül	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Nükleofilik(n)
AM1			
1	-9,93	0,14	-10,07
2	-10,31	-0,73	-9,57
3	-10,31	-0,77	-9,54
4	-10,43	-0,71	-9,72
5	-9,88	-0,23	-9,65
6	-9,85	-0,23	-9,61
7	-9,63	0,16	-9,79
8	-9,64	0,13	-9,77
9	-9,89	0,21	-10,09
10	-9,39	0,17	-9,56
11	-9,59	0,22	-9,81
12	-9,35	0,14	-9,49
13	-9,40	0,19	-9,59
14	-9,58	0,19	-9,77
15	-9,44	0,14	-9,57
16	-8,57	0,49	-9,06
17	-8,49	0,42	-8,91
18	-8,90	0,40	-9,31
PM3			
1	-10,10	-0,01	-10,10
2	-10,44	-0,91	-9,53
3	-10,44	-0,94	-9,50
4	-10,63	-0,95	-9,68
5	-9,65	-0,30	-9,35
6	-9,67	-0,32	-9,35
7	-9,80	0,00	-9,81
8	-9,81	-0,01	-9,80
9	-10,06	0,00	-10,06
10	-9,58	0,04	-9,62
11	-9,75	0,03	-9,79
12	-9,52	-0,01	-9,52
13	-9,60	0,04	-9,64
14	-9,75	0,02	-9,77
15	-9,62	0,01	-9,63
16	-8,83	0,11	-8,94
17	-8,35	0,26	-8,61

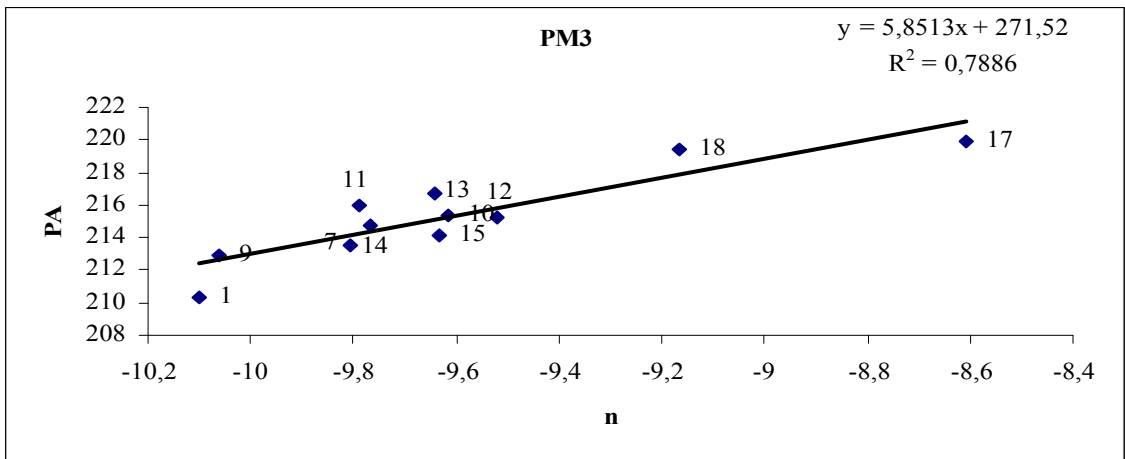
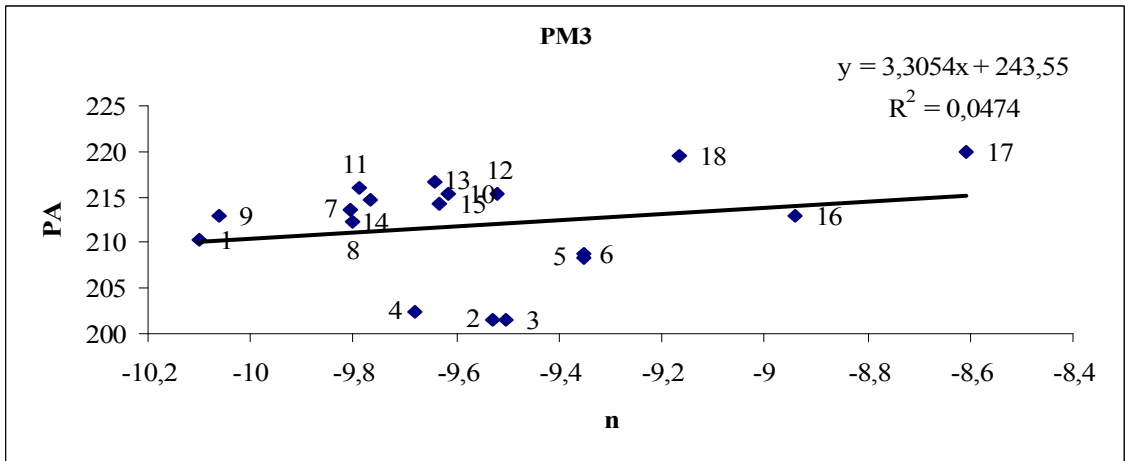
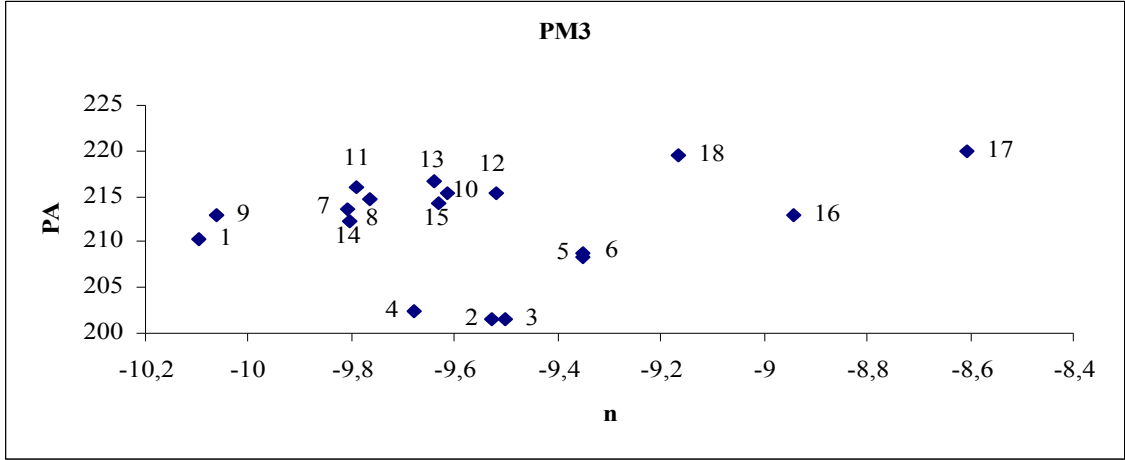
Çizelge 4.9 devamı

18	-9,10	0,06	-9,17
PM5			
1	-9,86	0,16	-10,02
2	-10,32	-0,81	-9,52
3	-10,34	-0,83	-9,51
4	-10,44	-0,91	-9,53
5	-9,75	-0,16	-9,59
6	-9,74	-0,19	-9,56
7	-9,52	0,22	-9,74
8	-9,52	0,20	-9,71
9	-9,81	0,18	-10,00
10	-9,24	0,27	-9,51
11	-9,47	0,25	-9,72
12	-9,20	0,25	-9,45
13	-9,26	0,31	-9,57
14	-9,45	0,21	-9,67
15	-9,29	0,26	-9,55
16	-8,43	0,44	-8,86
17	-8,29	0,35	-8,64
18	-8,72	0,50	-9,22

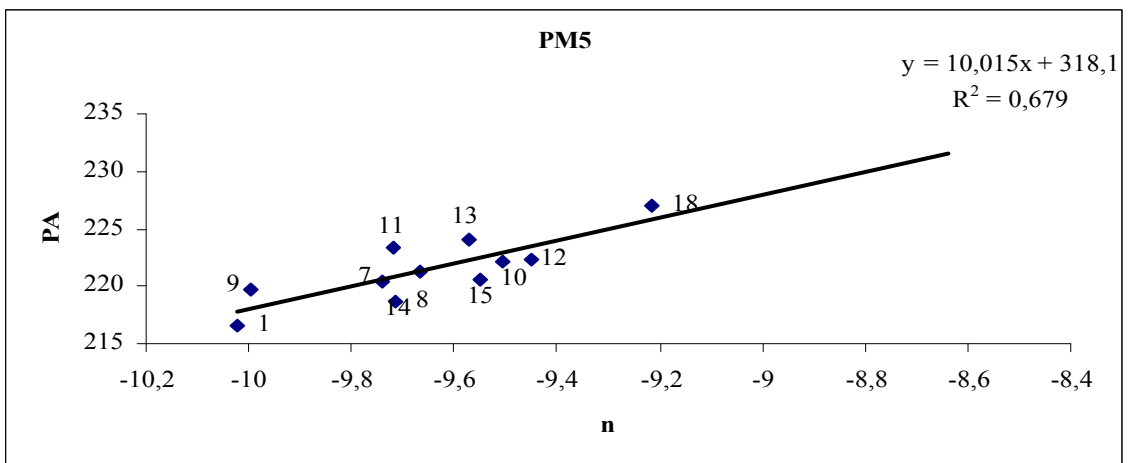
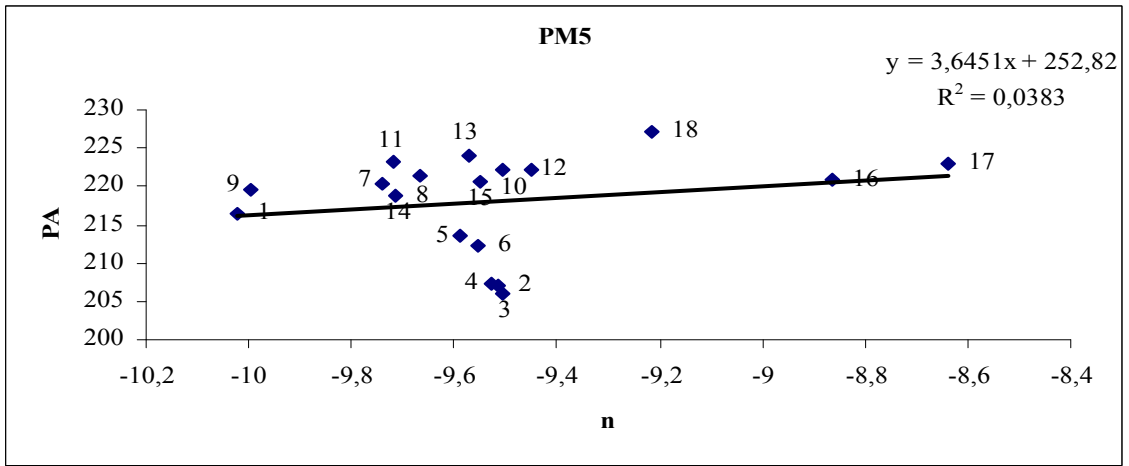
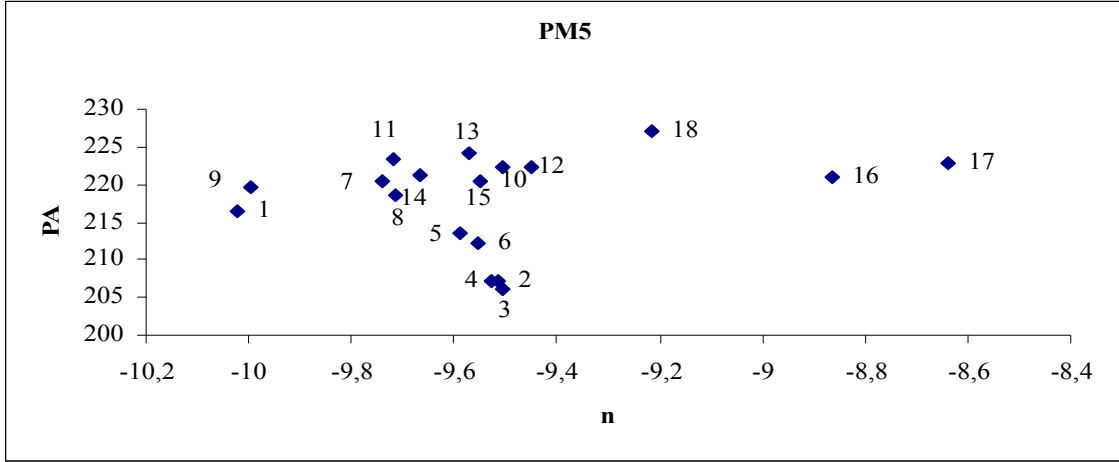
$$\eta = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$



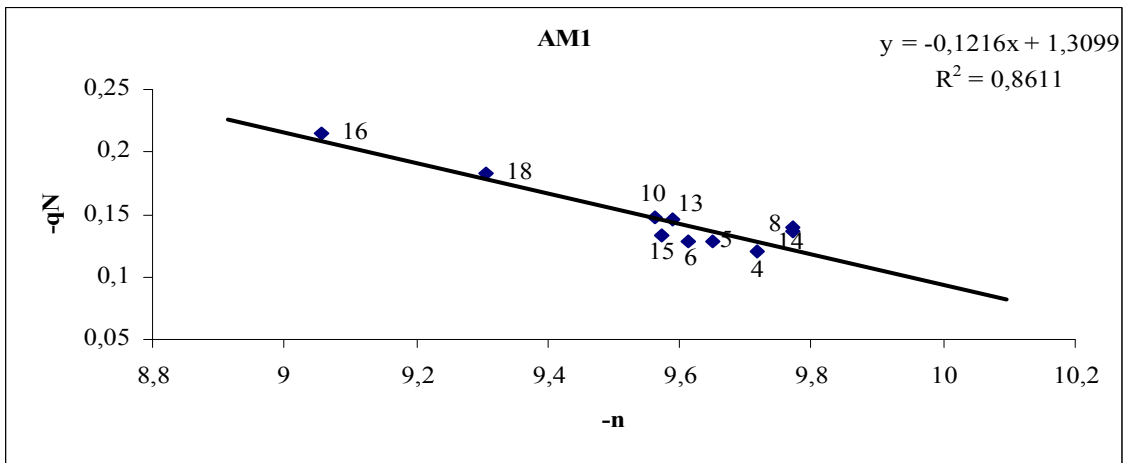
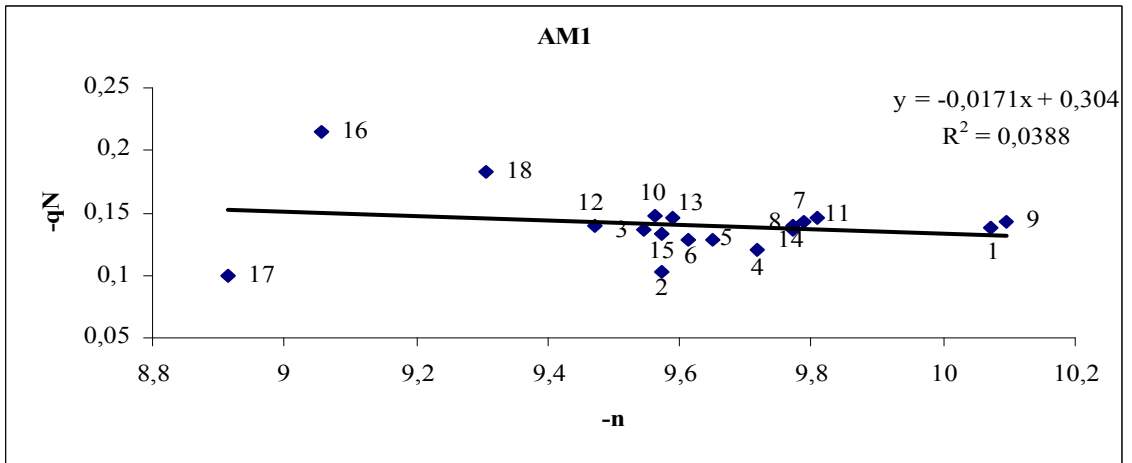
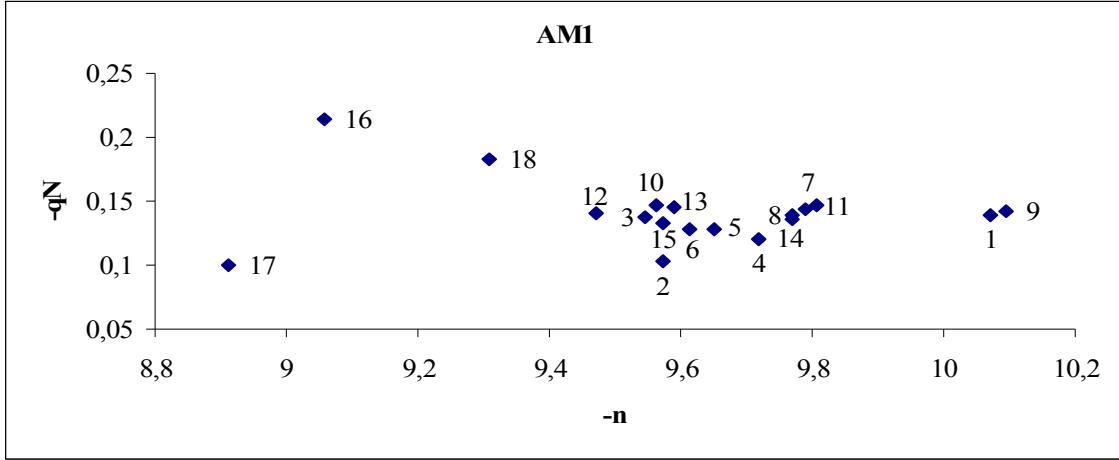
Şekil 4.19. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilite değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



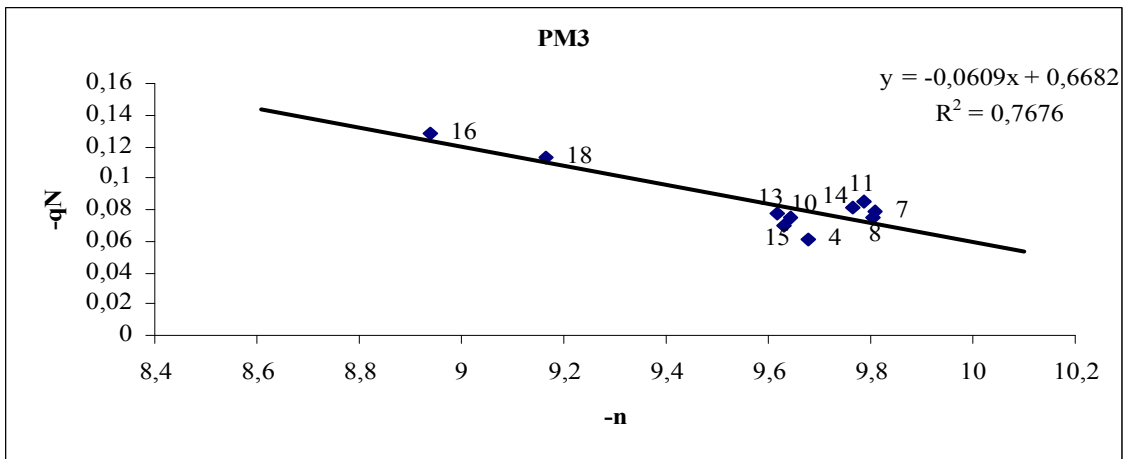
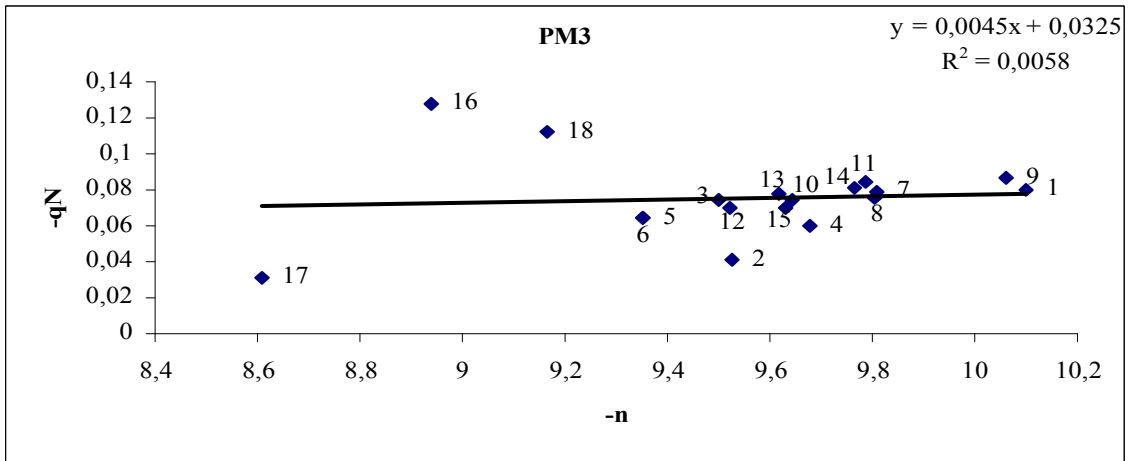
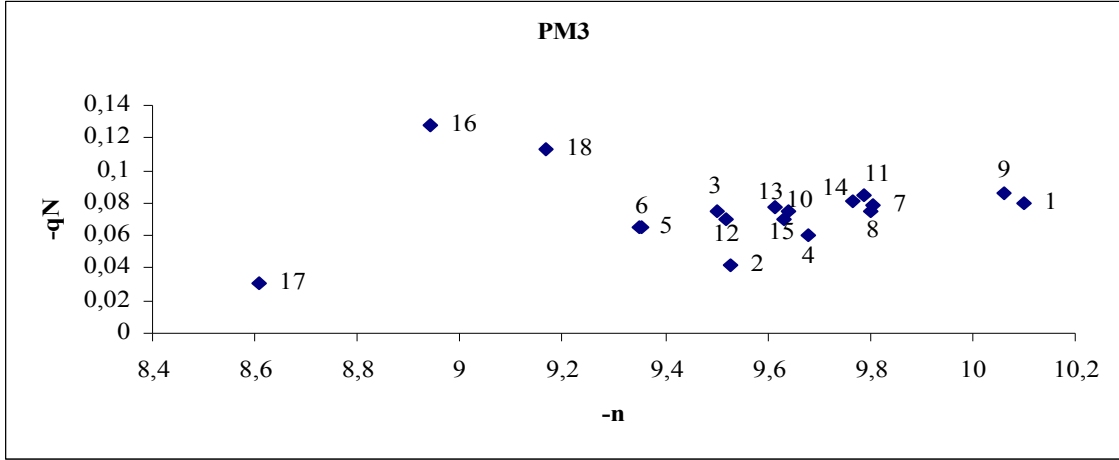
Şekil 4.20. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



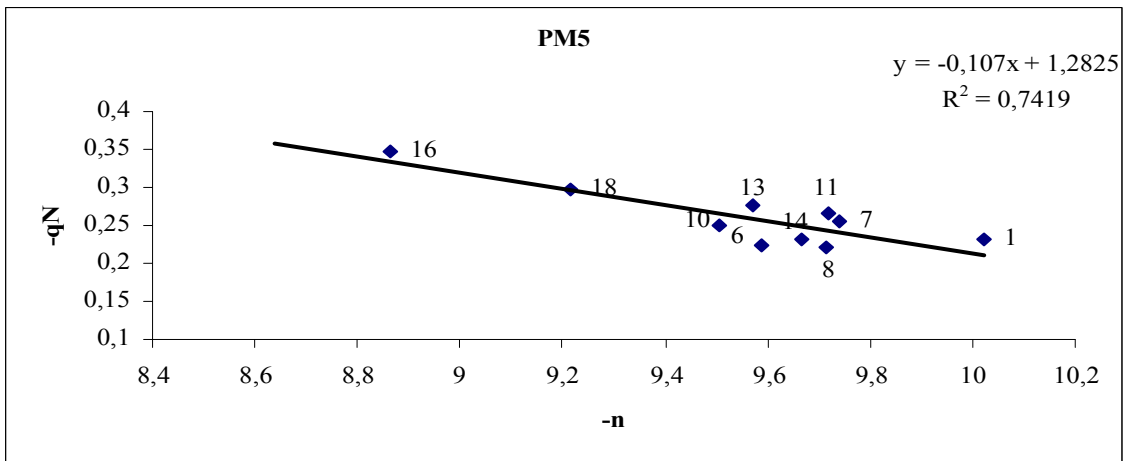
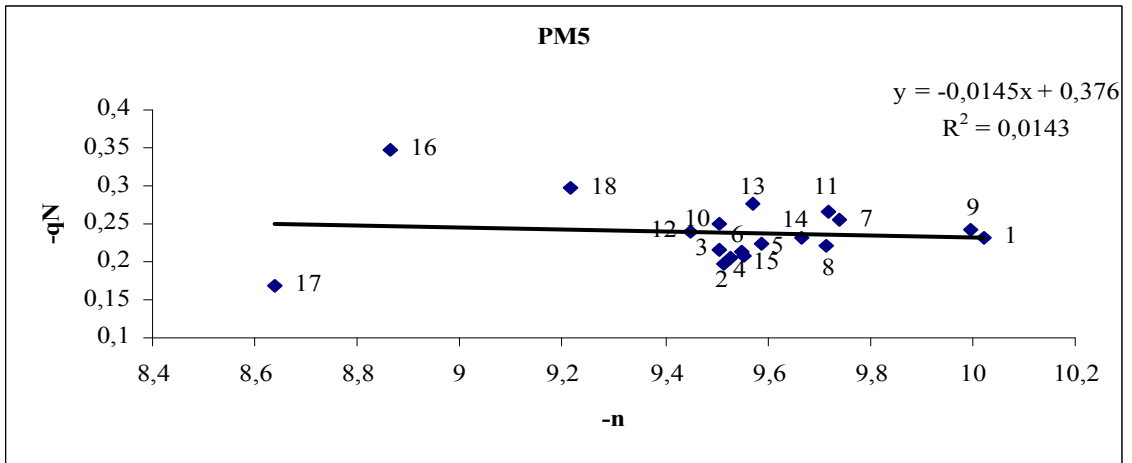
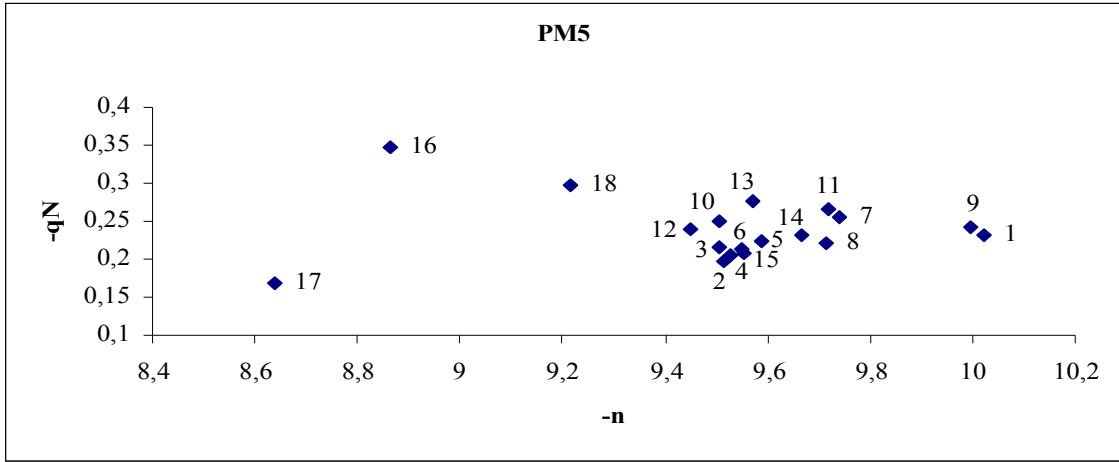
Şekil 4.21. Gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan PA değerleri ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



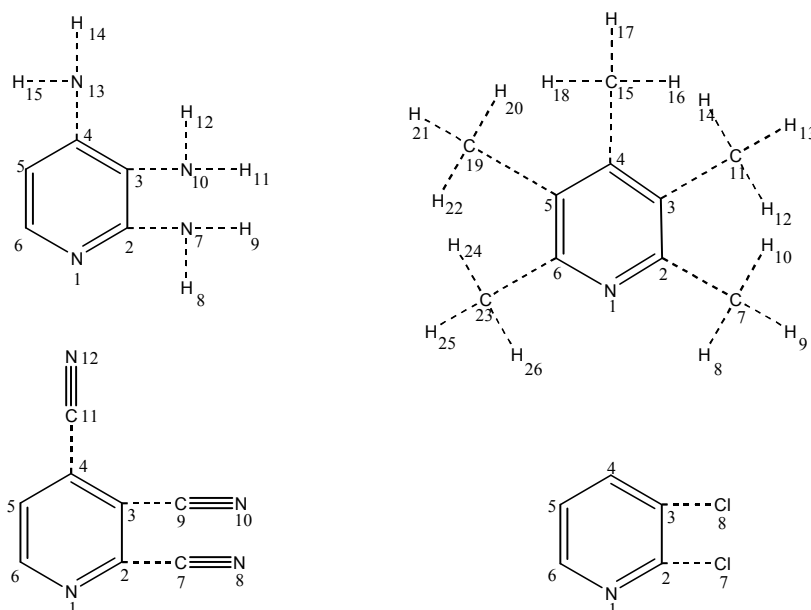
Şekil 4.22. Gaz fazda AM1 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.23. Gaz fazda PM3 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Şekil 4.24 Gaz fazda PM5 metodu ile hesaplanan azot atomu yükü (q_N) ile gaz faz nükleofilik değerlerinin karşılaştırılmasına ait grafikler.



Çizelge 4.10 Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5metotları ile hesaplanan sıvı faz dihedral açı değerleri

Molekül Adı	Rakam Değeri	AM1	PM3	PM5
2- Amino	1 2 7 8	-23,489	-28,209	-25,822
	1 2 7 9	-154,365	-155,144	-150,034
	3 2 7 8	160,886	157,006	160,443
	3 2 7 9	30,010	30,070	36,231
3- Amino	2 3 10 11	27,931	-30,560	-34,242
	2 3 10 12	158,066	-155,117	-153,768
	4 3 10 11	-156,925	154,710	152,427
	4 3 10 12	-26,790	30,153	32,900
4- Amino	3 4 13 14	-24,770	29,486	30,738
	3 4 13 15	-159,446	156,179	155,846
	5 4 13 14	159,836	-155,733	-155,873
	5 4 13 15	25,160	-29,040	-30,765
2- Metil	1 2 7 8	-59,969	-60,000	-60,034
	1 2 7 9	59,987	59,953	59,984
	1 2 7 10	-179,994	179,977	179,965
	3 2 7 8	120,027	119,995	119,966
	3 2 7 9	-120,017	-120,052	-120,016
	3 2 7 10	0,002	-0,028	-0,035

Çizelge 4.10 devamı

3- Metil	2 3 11 12	-0,009	-0,012	0,016
	2 3 11 13	120,409	120,394	120,400
	2 3 11 14	-120,422	-120,416	-120,355
	4 3 11 12	179,996	179,990	-179,982
	4 3 11 13	-59,586	-59,604	-59,598
	4 3 11 14	59,583	59,586	59,647
4- Metil	3 4 15 16	-59,550	-59,550	-59,468
	3 4 15 17	59,550	59,538	59,565
	3 4 15 18	179,995	179,993	-179,957
	5 4 15 16	120,454	120,449	120,525
	5 4 15 17	-120,446	-120,463	-120,442
	5 4 15 18	-0,001	-0,008	0,036
2,3- Dimetil	1 2 7 8	-59,662	-60,058	-59,919
	1 2 7 9	59,624	60,020	59,800
	1 2 7 10	179,975	179,979	179,929
	3 2 7 8	120,332	119,936	120,077
	3 2 7 9	-120,382	-119,985	-120,204
	3 2 7 10	-0,031	-0,026	-0,074
	11 3 2 7	0,007	0,021	-0,004
	2 3 11 12	0,007	-0,021	0,061
	2 3 11 13	120,876	120,339	120,596
	2 3 11 14	-120,855	-120,386	-120,467
	4 3 11 12	-179,995	179,986	-179,939
	4 3 11 13	-59,125	-59,654	-59,404
	4 3 11 14	59,143	59,621	59,534
2,4- Dimetil	1 2 7 8	-59,978	-59,985	-59,997
	1 2 7 9	59,965	59,950	59,989
	1 2 7 10	179,991	179,981	179,983
	3 2 7 8	120,017	120,014	120,002
	3 2 7 9	-120,040	-120,050	-120,012
	3 2 7 10	-0,013	-0,019	-0,018
	3 4 15 16	-59,568	-59,558	-59,543
	3 4 15 17	59,545	59,539	59,539
	3 4 15 18	179,983	179,988	179,992
	5 4 15 16	120,436	120,446	120,459
	5 4 15 17	-120,451	-120,458	-120,460
	5 4 15 18	-0,013	-0,008	-0,006
	2,5- Dimetil	1 2 7 8	-59,966	-59,973
1 2 7 9		59,996	59,997	-0,173
1 2 7 10		-179,992	-179,991	120,529
3 2 7 8		120,034	120,026	59,117

Çizelge 4.10 devamı

	3 2 7 9	-120,004	-120,004	179,811
	3 2 7 10	0,008	0,008	-59,487
	4 5 19 20	-0,014	-0,012	-22,686
	4 5 19 21	120,373	120,368	97,139
	4 5 19 22	-120,396	-120,394	-143,322
	6 5 19 20	179,985	179,988	158,191
	6 5 19 21	-59,628	-59,632	-81,984
	6 5 19 22	59,603	59,606	37,555
2,6- Dimetil	1 2 7 8	0,033	-0,002	-0,025
	1 2 7 9	120,777	120,742	120,687
	1 2 7 10	-120,707	-120,740	-120,729
	3 2 7 8	-179,964	-179,999	179,989
	3 2 7 9	-59,220	-59,256	-59,299
	3 2 7 10	59,297	59,263	59,285
	1 6 23 24	179,992	-179,980	179,979
	1 6 23 25	59,985	60,005	60,008
	1 6 23 26	-60,001	128,482	-60,039
	5 6 23 24	-0,014	0,020	-0,035
	5 6 23 25	-120,020	-119,996	-120,006
	5 6 23 26	119,994	120,040	119,947
3,4- Dimetil	2 3 11 12	0,000	-0,005	-0,011
	2 3 11 13	120,564	120,510	120,209
	2 3 11 14	-120,569	-120,522	-120,229
	4 3 11 12	-180,000	179,999	179,990
	4 3 11 13	-59,435	-59,486	-59,791
	4 3 11 14	59,432	59,482	59,772
	3 4 15 16	59,381	59,538	59,662
	3 4 15 17	-59,395	-59,547	-59,695
	3 4 15 18	179,990	179,993	179,986
	5 4 15 16	-120,613	-120,460	-120,332
	5 4 15 17	120,611	120,455	120,311
	5 4 15 18	-0,004	-0,006	-0,008
3,5- Dimetil	2 3 11 12	-59,600	-59,630	-59,658
	2 3 11 13	59,610	59,594	59,616
	2 3 11 14	-179,997	179,982	179,975
	4 3 11 12	120,402	120,370	120,339
	4 3 11 13	-120,388	-120,405	-120,387
	4 3 11 14	0,005	-0,017	-0,028
	4 5 19 20	59,594	59,599	59,645
	4 5 19 21	-59,600	-59,600	-59,640
	4 5 19 22	179,994	179,997	179,997
	6 5 19 20	-120,407	-120,402	-120,348

Çizelge 4.10 devamı

	6 5 19 21	120,399	120,399	120,367
	6 5 19 22	-0,007	-0,004	0,003
2- Cyano	1 2 7 8	-179,652	-178,688	-179,786
	3 2 7 8	0,339	1,309	0,206
3- Cyano	2 3 9 10	0,0	0,0	0,0
	4 3 9 10	0,0	0,0	0,0
4- Cyano	3 4 11 12	0,0	0,0	0,0
	5 4 11 12	0,0	0,0	0,0
2- Cloro	6 1 2 7	179,972	179,981	-179,994
	4 3 2 7	-179,988	-179,988	179,995
3- Cloro	5 4 3 8	179,999	-179,995	179,987
	1 2 3 8	-179,999	179,990	179,998

Çizelge 4.11 Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan gaz faz dihedral açı değerleri

Molekül Adı	Rakam Değeri	AM1	PM3	PM5
2- Amino	1 2 7 8	0,001	21,473	0,032
	1 2 7 9	179,996	149,747	179,973
	3 2 7 8	-179,996	-163,226	-179,978
	3 2 7 9	-0,001	-34,952	-0,038
3- Amino	2 3 10 11	0,006	0,013	0,002
	2 3 10 12	179,997	179,991	180,000
	4 3 10 11	-179,996	-179,992	-180,000
	4 3 10 12	-0,005	-0,014	-0,002
4- Amino	3 4 13 14	-0,001	-29,100	0,002
	3 4 13 15	179,999	-155,724	179,999
	5 4 13 14	-179,999	155,665	-179,999
	5 4 13 15	0,001	29,041	-0,002

Çizelge 4.11 devamı

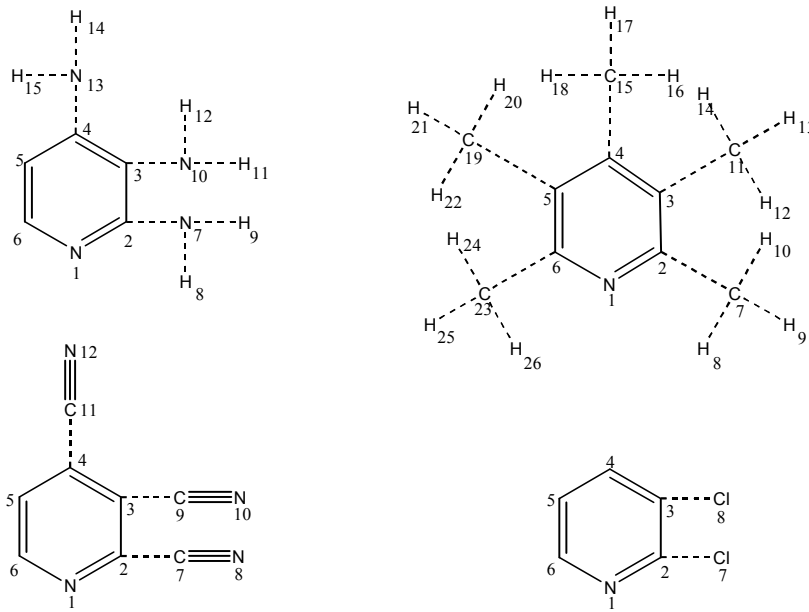
2- Metil	1 2 7 8	-59,812	-59,834	-59,719
	1 2 7 9	59,812	59,836	59,712
	1 2 7 10	180,000	-179,999	179,998
	3 2 7 8	120,189	120,167	120,287
	3 2 7 9	-120,187	-120,163	-120,282
	3 2 7 10	0,001	0,002	0,004
3- Metil	2 3 11 12	-0,001	-0,002	0,002
	2 3 11 13	120,308	120,330	120,196
	2 3 11 14	-120,310	-120,334	-120,194
	4 3 11 12	179,999	179,999	179,999
	4 3 11 13	-59,691	-59,670	-59,807
	4 3 11 14	59,690	59,666	59,803
4- Metil	3 4 15 16	-59,630	-59,612	-59,688
	3 4 15 17	59,643	59,617	59,698
	3 4 15 18	-179,993	-179,998	-179,995
	5 4 15 16	120,370	120,388	120,315
	5 4 15 17	-120,356	-120,383	-120,299
	5 4 15 18	0,007	0,002	0,008
2,3- Dimetil	1 2 7 8	-59,484	-59,887	-59,569
	1 2 7 9	59,465	59,888	59,564
	1 2 7 10	179,990	-179,999	179,997
	3 2 7 8	120,514	120,114	120,431
	3 2 7 9	-120,538	-120,111	-120,435
	3 2 7 10	-0,013	0,002	-0,003
	11 3 2 7	0,002	-0,001	0,000
	2 3 11 12	-0,003	-0,001	-0,006
	2 3 11 13	120,745	120,278	120,342
	2 3 11 14	-120,750	-120,282	-120,354
	4 3 11 12	179,998	179,997	179,996
	4 3 11 13	-59,254	-59,723	-59,656
	4 3 11 14	59,250	59,717	59,649
2,4- Dimetil	1 2 7 8	-59,814	-59,832	-59,704
	1 2 7 9	59,808	59,828	59,709
	1 2 7 10	179,998	179,999	-179,998
	3 2 7 8	120,189	120,172	120,293
	3 2 7 9	-120,189	-120,168	-120,294
	3 2 7 10	0,001	0,003	-0,001
	3 4 15 16	-59,647	-59,616	-59,703
	3 4 15 17	59,650	59,619	59,705
	3 4 15 18	-179,999	-179,999	-179,999
	5 4 15 16	120,351	120,382	120,298

Çizelge 4.11 devamı

	5 4 15 17	-120,353	-120,383	-120,294
	5 4 15 18	-0,002	-0,001	0,002
2,5- Dimetil	1 2 7 8	-59,817	-59,847	-59,732
	1 2 7 9	59,819	59,841	59,740
	1 2 7 10	-179,999	179,997	-179,995
	3 2 7 8	120,183	120,155	120,268
	3 2 7 9	-120,180	-120,157	-120,261
	3 2 7 10	0,002	-0,001	0,005
	4 5 19 20	0,000	0,003	-0,007
	4 5 19 21	120,310	120,344	120,217
	4 5 19 22	-120,310	-120,339	-120,231
	6 5 19 20	-180,000	-179,997	179,993
	6 5 19 21	-59,689	-59,656	-59,782
	6 5 19 22	59,690	59,662	59,770
2,6- Dimetil	1 2 7 8	-120,608	-120,642	-120,465
	1 2 7 9	0,001	0,001	0,001
	1 2 7 10	120,610	120,643	120,468
	3 2 7 8	59,391	59,355	59,540
	3 2 7 9	-180,000	179,999	-179,994
	3 2 7 10	-59,391	-59,359	-59,527
	1 6 23 24	179,998	179,998	-179,997
	1 6 23 25	59,831	59,848	59,738
	1 6 23 26	-59,835	-59,852	-59,733
	5 6 23 24	-0,002	-0,003	0,007
	5 6 23 25	-120,168	-120,153	-120,257
	5 6 23 26	120,165	120,146	120,271
3,4- Dimetil	2 3 11 12	0,001	-0,012	0,001
	2 3 11 13	120,456	120,370	120,036
	2 3 11 14	-120,456	-120,393	-120,033
	4 3 11 12	179,998	179,987	180,000
	4 3 11 13	-59,547	-59,632	-59,966
	4 3 11 14	59,541	59,606	59,966
	15 4 3 11	0,001	-0,001	0,002
	3 4 15 16	-59,493	-59,559	-59,841
	3 4 15 17	59,487	59,552	59,840
	3 4 15 18	179,997	179,995	180,000
	5 4 15 16	120,507	120,440	120,160
	5 4 15 17	-120,513	-120,449	-120,158
	5 4 15 18	-0,003	-0,006	0,001
3,5- Dimetil	2 3 11 12	-0,001	-0,004	0,003
	2 3 11 13	120,302	120,323	120,189

Çizelge 4.11 devamı

	2 3 11 14	-120,302	-120,331	-120,184
	4 3 11 12	-179,999	179,999	-179,999
	4 3 11 13	-59,696	-59,674	-59,813
	4 3 11 14	59,700	59,672	59,814
	4 5 19 20	-0,001	-0,003	0,002
	4 5 19 21	120,324	120,351	120,253
	4 5 19 22	-120,325	-120,357	-120,250
	6 5 19 20	180,000	179,995	179,999
	6 5 19 21	-59,676	-59,651	-59,750
	6 5 19 22	59,676	59,642	59,747
2- Cyano	1 2 7 8	179,923	-179,714	-179,576
	3 2 7 8	-0,079	0,290	0,430
3- Cyano	2 3 9 10	0,0	0,0	42,0
	4 3 9 10	0,0	0,0	137,8
4- Cyano	3 4 11 12	0,0	0,0	0,0
	5 4 11 12	0,0	0,0	0,0
2- Cloro	6 1 2 7	179,999	180,000	-179,999
	4 3 2 7	-180,000	180,000	179,998
3- Cloro	5 4 3 8	-180,000	-180,000	-180,000
	1 2 3 8	179,999	-180,000	-179,999



Çizelge 4.12 Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5metotları ile hesaplanan sıvı faz bağ uzunluğu değerleri (Å)

Molekül Adı	Rakam Değeri	AM1	PM3	PM5
Piridin	1 2	1.348	1.355	1.356
	2 3	1.407	1.395	1.392
	3 4	1.397	1.392	1.389
	4 5	1.397	1.392	1.390
	5 6	1.407	1.395	1.392
	6 1	1.348	1.355	1.356
2- Amino	1 2	1.374	1.369	1.368
	2 3	1.431	1.408	1.415
	3 4	1.389	1.387	1.378
	4 5	1.397	1.395	1.397
	5 6	1.403	1.392	1.383
	6 1	1.343	1.355	1.360
3- Amino	1 2	1.341	1.351	1.351
	2 3	1.429	1.407	1.409
	3 4	1.416	1.403	1.404
	4 5	1.391	1.389	1.385
	5 6	1.406	1.395	1.393
	6 1	1.347	1.354	1.354

Çizelge 4.12 devamı

4- Amino	1 2	1.349	1.357	1.358
	2 3	1.399	1.390	1.385
	3 4	1.419	1.405	1.409
	4 5	1.419	1.405	1.409
	5 6	1.399	1.390	1.385
	6 1	1.349	1.357	1.358
2- Metil	1 2	1.359	1.365	1.363
	2 3	1.413	1.399	1.399
	3 4	1.396	1.392	1.387
	4 5	1.395	1.391	1.390
	5 6	1.407	1.395	1.390
	6 1	1.345	1.352	1.355
3- Metil	1 2	1.347	1.354	1.355
	2 3	1.411	1.399	1.398
	3 4	1.402	1.397	1.397
	4 5	1.395	1.390	1.387
	5 6	1.407	1.395	1.393
	6 1	1.347	1.354	1.355
4- Metil	1 2	1.349	1.356	1.357
	2 3	1.404	1.392	1.389
	3 4	1.402	1.398	1.398
	4 5	1.401	1.396	1.395
	5 6	1.406	1.394	1.391
	6 1	1.347	1.355	1.356
2,3- Dimetil	1 2	1.363	1.366	1.366
	2 3	1.416	1.404	1.404
	3 4	1.408	1.400	1.399
	4 5	1.389	1.387	1.384
	5 6	1.408	1.396	1.392
	6 1	1.340	1.349	1.351
2,4- Dimetil	1 2	1.359	1.366	1.364
	2 3	1.410	1.397	1.396
	3 4	1.401	1.398	1.395
	4 5	1.399	1.395	1.396

Çizelge 4.12 devamı

	5 6	1.406	1.395	1.389
	6 1	1.344	1.351	1.354
2,5- Dimetil	1 2	1.359	1.365	1.360
	2 3	1.412	1.398	1.401
	3 4	1.395	1.392	1.384
	4 5	1.399	1.394	1.397
	5 6	1.413	1.401	1.396
	6 1	1.342	1.349	1.354
2,6- Dimetil	1 2	1.353	1.359	1.359
	2 3	1.414	1.401	1.400
	3 4	1.393	1.389	1.385
	4 5	1.395	1.392	1.389
	5 6	1.411	1.398	1.396
	6 1	1.357	1.363	1.364
3,4- Dimetil	1 2	1.346	1.353	1.354
	2 3	1.411	1.400	1.397
	3 4	1.408	1.404	1.404
	4 5	1.401	1.397	1.395
	5 6	1.405	1.392	1.390
	6 1	1.348	1.355	1.355
3,5- Dimetil	1 2	1.347	1.355	1.355
	2 3	1.411	1.398	1.397
	3 4	1.401	1.397	1.396
	4 5	1.398	1.394	1.391
	5 6	1.413	1.401	1.401
	6 1	1.345	1.352	1.351
2- Cyano	1 2	1.363	1.365	1.369
	2 3	1.409	1.396	1.390
	3 4	1.400	1.396	1.397
	4 5	1.392	1.389	1.382
	5 6	1.412	1.400	1.401
	6 1	1.341	1.349	1.347

Çizelge 4.12 devamı

3- Cyano	1 2	1.344	1.352	1.351
	2 3	1.415	1.402	1.403
	3 4	1.404	1.399	1.399
	4 5	1.395	1.391	1.387
	5 6	1.407	1.395	1.393
	6 1	1.349	1.356	1.357
4- Cyano	1 2	1.347	1.354	1.354
	2 3	1.407	1.395	1.394
	3 4	1.403	1.398	1.395
	4 5	1.403	1.398	1.395
	5 6	1.407	1.395	1.394
	6 1	1.347	1.354	1.354
2- Cloro	1 2	1.356	1.359	1.353
	2 3	1.409	1.395	1.388
	3 4	1.398	1.393	1.392
	4 5	1.395	1.392	1.389
	5 6	1.408	1.396	1.393
	6 1	1.345	1.353	1.358
3- Cloro	1 2	1.345	1.353	1.354
	2 3	1.412	1.397	1.392
	3 4	1.400	1.394	1.388
	4 5	1.396	1.391	1.389
	5 6	1.407	1.396	1.394
	6 1	1.348	1.355	1.356

Çizelge 4.13 Piridin türevlerinin MOPAC2002 AM1, PM3 ve PM5 metotları ile hesaplanan gaz faz bağ uzunluğu değerleri (Å)

Molekül Adı	Rakam Değeri	AM1	PM3	PM5
Piridin	1 2	1.347	1.353	1.353
	2 3	1.407	1.395	1.394
	3 4	1.396	1.392	1.389
	4 5	1.396	1.392	1.389
	5 6	1.407	1.395	1.394
	6 1	1.347	1.353	1.353
2- Amino	1 2	1.378	1.368	1.372
	2 3	1.433	1.407	1.419
	3 4	1.388	1.388	1.377
	4 5	1.396	1.392	1.395
	5 6	1.405	1.395	1.386
	6 1	1.340	1.350	1.354
3- Amino	1 2	1.338	1.346	1.344
	2 3	1.433	1.412	1.416
	3 4	1.418	1.405	1.406
	4 5	1.391	1.388	1.384
	5 6	1.405	1.395	1.393
	6 1	1.347	1.354	1.352
4- Amino	1 2	1.348	1.354	1.355
	2 3	1.399	1.392	1.386
	3 4	1.420	1.404	1.410
	4 5	1.420	1.404	1.410
	5 6	1.399	1.392	1.386
	6 1	1.348	1.354	1.355
2- Metil	1 2	1.359	1.363	1.361
	2 3	1.413	1.399	1.400
	3 4	1.395	1.392	1.387
	4 5	1.394	1.390	1.388
	5 6	1.407	1.397	1.393
	6 1	1.343	1.349	1.351

Çizelge 4.13 devamı

3- Metil	1 2	1.346	1.352	1.351
	2 3	1.412	1.400	1.399
	3 4	1.401	1.397	1.395
	4 5	1.394	1.390	1.387
	5 6	1.407	1.396	1.394
	6 1	1.347	1.352	1.352
4- Metil	1 2	1.347	1.352	1.352
	2 3	1.406	1.395	1.393
	3 4	1.400	1.396	1.394
	4 5	1.402	1.397	1.396
	5 6	1.405	1.393	1.391
	6 1	1.348	1.354	1.354
2,3- Dimetil	1 2	1.363	1.364	1.364
	2 3	1.416	1.404	1.404
	3 4	1.407	1.400	1.399
	4 5	1.389	1.387	1.383
	5 6	1.409	1.397	1.394
	6 1	1.339	1.347	1.347
2,4- Dimetil	1 2	1.359	1.364	1.362
	2 3	1.410	1.397	1.396
	3 4	1.401	1.398	1.395
	4 5	1.398	1.394	1.393
	5 6	1.407	1.396	1.392
	6 1	1.343	1.348	1.350
2,5- Dimetil	1 2	1.359	1.364	1.362
	2 3	1.411	1.398	1.398
	3 4	1.395	1.392	1.387
	4 5	1.398	1.393	1.392
	5 6	1.414	1.403	1.401
	6 1	1.341	1.346	1.347
2,6- Dimetil	1 2	1.353	1.357	1.356
	2 3	1.414	1.402	1.401
	3 4	1.392	1.389	1.384
	4 5	1.395	1.392	1.388
	5 6	1.412	1.399	1.397

Çizelge 4.13 devamı

	6 1	1.356	1.361	1.361
3,4- Dimetil	1 2	1.345	1.350	1.350
	2 3	1.411	1.401	1.399
	3 4	1.407	1.403	1.402
	4 5	1.400	1.397	1.394
	5 6	1.405	1.393	1.391
	6 1	1.347	1.353	1.353
3,5- Dimetil	1 2	1.347	1.350	1.348
	2 3	1.411	1.402	1.402
	3 4	1.401	1.393	1.391
	4 5	1.398	1.397	1.395
	5 6	1.413	1.398	1.398
	6 1	1.344	1.353	1.352
2- Cyano	1 2	1.361	1.361	1.363
	2 3	1.412	1.399	1.396
	3 4	1.398	1.393	1.392
	4 5	1.393	1.390	1.385
	5 6	1.410	1.398	1.398
	6 1	1.342	1.349	1.348
3- Cyano	1 2	1.344	1.351	1.349
	2 3	1.415	1.403	1.403
	3 4	1.404	1.399	1.397
	4 5	1.394	1.391	1.387
	5 6	1.407	1.396	1.394
	6 1	1.348	1.353	1.353
4- Cyano	1 2	1.347	1.353	1.352
	2 3	1.407	1.395	1.394
	3 4	1.403	1.398	1.395
	4 5	1.403	1.398	1.395
	5 6	1.407	1.395	1.394
	6 1	1.347	1.353	1.352
2- Cloro	1 2	1.355	1.356	1.350
	2 3	1.411	1.397	1.393
	3 4	1.396	1.391	1.388

Çizelge 4.13 devamı

	4 5	1.395	1.392	1.390
	5 6	1.407	1.396	1.393
	6 1	1.345	1.351	1.355
3- Cloro	1 2	1.345	1.351	1.351
	2 3	1.412	1.398	1.394
	3 4	1.400	1.394	1.387
	4 5	1.395	1.391	1.389
	5 6	1.407	1.396	1.394
	6 1	1.348	1.353	1.353

5. ELDE EDİLEN VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada piridin türevlerinin literatürde bulunan deneysel verilerine (Wawrzynów , A., Chmurzyński, L.,1998) karşılık MOPAC2002 AM1, PM3, PM5 yarı deneysel yöntemleriyle elde edilen değerler için grafikler çizildiğinde; sıvı ve gaz fazda genellikle AM1 ve PM3 yöntemlerinin iyi korelasyon verdiği gözlenmiş, PM5 yönteminde ise hem değerler deneysel değerlere çok yakın bulunmuş hemde iyi korelasyon elde edildiği görülmüştür.

Bu nedenle PM5 yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre yorum yapmanın daha iyi olacağı düşünülmüştür.

Yorum yapabilmek için hesaplaması yapılan piridin türevlerini elektron verici veya elektron çekici gruplarla substitüe olmuş piridinler olarak 2'ye ayırmanın iyi olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 4.4 deki pK_a (hes.) ve pK_a (den.) sonuçlarına göre; elektron çekici gruplarla substitüe olmuş piridinlerin (2, 3, 4, 5, 6 nolu moleküller) deneysel ve hesaplanan pK_a değerlerinin piridine (1 nolu molekül) göre azaldığı, elektron verici gruplarla substitüe olmuş piridinlerin (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 nolu moleküller) deneysel ve hesaplanan pK_a değerlerinin piridine göre arttığı gözlenmiştir.

Bu durumda elektron çekici gruplarla substitüe olmuş piridinlerin (2, 3, 4, 5, 6 nolu moleküller) bazlığının piridine göre (1 nolu bileşik) azaldığı (asitliğinin artışı) elde edilen pK_a (den.) ve pK_a (hes.) değerlerinden görülmüştür. $-C\equiv N$ grupları meta yönlendirici halkadan elektron çekici gruplar olduğundan piridin asitliğini artırıp bazikliğini azaltmıştır (2, 3, 4 nolu moleküller), $-Cl$ gibi halojenlerin ise yine mezomerik olarak elektron verici ama indüktif olarak elektron çekici olmaları ve indüktif etkilerinden dolayı etkinlik azaltıcı olmaları nedeniyle piridin asitliğini artırıp bazlığını azaltması (5, 6 nolu bileşikler) beklenen bir durumdur.

Elektron çekici gruplarla substitüe olmuş piridinlerin (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 nolu moleküller) bazlığının piridine göre arttığı (asitliğinin azaldığı) elde edilen pK_a (den.) ve pK_a (hes.) değerlerinden görülmüştür.

Çizelge 4.4 deki pK_a (den.) ve pK_a (hes.) sonuçlarına göre metil gruplarıyla substitüe olmuş piridinlerin (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 nolu moleküller) bazlıklarını (asitliklerini) kıyaslayacak olursak, tek konumda substitüe olmuş metil piridinlere (7, 8, 9 nolu moleküller) göre iki konumdan substitüe olmuş metil piridinlerin (10, 11, 12, 13, 14, 15 nolu moleküller) pK_a (hes.) ve pK_a (den.) değerleri daha büyük dolayısıyla bazlıkları daha fazladır (asitlikleri azalmış). Bu durumun iki adet metil grubunun elektron itici indüktif etkisinin bir adet metil grubunun elektron itici indüktif etkisinden daha fazla olmasıyla açıklanabileceği düşünülmüştür.

Yine çizelge 4.4 deki pK_a (hes.) ve pK_a (den.) sonuçlarına göre amino gruplarıyla substitüe olmuş piridinlerin (16, 17, 18 nolu moleküller) pK_a değerlerinin en yüksek olma sebebinin amino gruplarının mezomerik olarak güçlü elektron verici gruplar olmalarından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. 4- amino piridin (18 nolu molekül) pK_a değerinin en yüksek çıkma nedeninin ise amino grubunun orto - para yönlendirici olması nedeniyle para konumunda azotun elektron yükünü daha fazla arttırdığından azotun elektronlarının sunulabilirliği artmış ve molekülün bazlığının artmış (asitliği azalmış) olduğu düşünülmüştür.

Bir genelleme yapacak olursak; sıvı faz hem deneysel hem hesaplanan pK_a ve σ değerlerinden (çizelge 4.4 ve çizelge 4.5) piridine göre siyano ve kloro piridinlerin (2, 3, 4, 5, 6 nolu moleküller) daha az bazik olduğu (daha asidik) metil ve amino substitüe piridinlerin (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 nolu bileşikler) ise piridinden daha bazik (asitliği azalmış) oldukları gözlenmiştir.

Dihedral açı değerlerinin de bazlığın bu durumla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.4 ve çizelge 4.8 deki gaz fazda hesaplanan proton ilgisi ile baziklik

ilişkisi incelendiğinde deneysel pK_a ve PA arasında çok güzel bir uyum gözlenmiştir (Şekil 4.18)

Şekil 4.9. ve şekil 4.12 deki pK_a (den.) ve pK_a (hes.) a karşı nükleofillik grafiklerinde korelasyonun pek de iyi olmadığı, elektron çekiçi gruplarla substitüe piridinler (**2, 3, 4, 5, 6** nolu moleküller) grafikten çıkartıldıktan sonra korelasyonun sağlandığı gözlenmiştir.

Şekil 4.15 deki azotun yüküne karşı nükleofillik grafiğine bakıldığında azotun yükü arttıkça nükleofilliğin azaldığı gözlenmektedir. Buradada amino gruplarıyla substitüe piridinler (**16, 17, 18** nolu moleküller) çıkartıldıktan sonra daha iyi bir korelasyon elde edilmiştir.

Çizelge 4.12 ve 4.13 deki piridinin PM5 de hesaplanan bağ uzunluğu değerleri literatürde olduğu gibi C-N bağları daha kısa C-C bağları daha uzun değerlerde bulunmuştur. Piridin türevlerinde ise klor substitüe piridin türevleri hariç substitüentin bağlı olduğu karbona komşu karbon yada azot atomuyla olan bağların bağ uzunluğunun (Å) piridine göre daha yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

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

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

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

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

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

Dunstan, P.O., thermochem. Acta, 2003, 404, 117- 123

Erdoğan, E., 2003 Bazı Tienil Ve Fenil Piridin Türevlerinin Asitlik Ve Bazlıkları Üzerine Kuantum Kimyasal Çalışmalar. Osmangazi Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü Yüksek Lisans Tezi

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

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

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

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

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

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

KAYNAKLAR DİZİNİ devamı

Kalafatçioğlu, N., 2005, Bazı Alkil Süstitüe Piridin Türevlerinin Asitlik ve Bazlık Davranışlarının Teorik Olarak İncelenmesi, Osmangazi Üni. Fen Bil. Ens.. Yüksek Lisans Tezi

Richards. W.G. And Cooper, D.L., 1983, Ab Initio Molecular Orbital Calculations For Chemists. Oxford University Pres New York

Öğretim, C., 1979, Değişik Pirolo [3.4-d] Piridazin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bulunması ve Değerlendirilmesi, Eskişehir Devlet Mühendislik Mimarlık Akademisi, Doçentlik Tezi, Eskişehir

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

Öğretim, C., Özöğüt D., Yarlğan S., Arslan T., Quantum chemical studies on acidity–basicity behaviours of some substituted pyridine derivatives 2006, J. Mol. Struc. (Theochem), 559, 73 - 78

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

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

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

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

KAYNAKLAR DİZİNİ devamı

Wawrzynów , A., Chmurzyński, L.,1998, A comparison of acid- base properties of substituent pyridines and their N- oxides in propylene carbonate, university of Gdańsk, 80952 Gdansk, Polánd

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

Yong, E. C. Zhao, X J Fang, H. Quantum – Chemical studies on the interactions of beta cyclodextrin and 4 methylpyridine 2005, 0376 – 4710

Zhong, P., Guo, SR., Song, CS., Syn. Commun. 2004, vol: 34, 247-253