

173369

DOKTORA TEZİ

ZEREWITINOFF REAKSIYONUNUN KINETİĞİ VE MEKANİZMASI
VE
REAKSIYON HIZI İLE SUBSTRATLARIN PROTON GEVŞEKLİĞİ
ARASINDA BİR LİNEER SERBEST ENERJİ BAĞINTISININ KURULMASI

Asis. Ender Eridik
A. Ü. Fen Fakültesi
Genel Kimya Kürsüsü

Ankara - 1971

DOKTORA TEZİ

173369

ZEREWİTİNOFF REAKSİYONUNUN KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI

VE

REAKSİYON HIZI İLE SUBSTRATLARIN PROTON GEVŞEKLİĞİ ARASINDA

BİR LİNEER SERBEST ENERJİ BAĞLANTISININ KURULMASI

Bu araştırma Ekim 1968 - Haziran 1971

tarihleri arasında A.Ü.Fen Fakültesi

Genel Kimya Kürsüsünde Prof.Dr.Celâl

Tüzün'ün yönetiminde hazırlanmış ve

As.Ender Erdik tarafından A.Ü.Fen Fakül-

tesine doktora tezi olarak sunulmuştur.

ANKARA - 1971

IÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ

III

BÖLÜM I. GİRİŞ . ARAŞTIRMA KONUSU VE KAPSAMI

1

BÖLÜM II. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

4

A.Zerewitinoff Reaksiyonu

4

B.Çok Zayıf Asitler ve Hız-Asitlik Bağlantıları

11

BÖLÜM III. DENEL ÇALIŞMA

17

A.Grignard Reaktifi ve Substratlar

17

1° . Grignard Reaktifi

17

a.Hazırlanması

17

b.Konsantrasyonunun tayini

19

2° . Substratlar

20

B.Kinetik İnceleme

21

1° . Kinetik İnceleme Metodu

21

a.Metodun seçimi

21

b.Reaksiyon ortamının kontrolü

26

c.Zamanın ölçülmesi

27

d.Konsantrasyon tayini

27

e.Konsantrasyon tayindeki belirsizliğin bulunması

31

2° . Geliştirilen Kinetik İnceleme Sistemi

35

3° . Sonuçların Değerlendirilmesi ve Hız Sabiti Üzerindeki Hatanın hesaplanması

38

4° . Reaksiyon Ürünlerinin Analizi

43

BÖLÜM IV. DENEL SONUÇLAR

44

A.Kinetik İnceleme Sonuçları

44

1° . Etil Mağnezyum Bromür ve Sekonder Aminler Arasındaki Reaksiyonun Kinetiği

44

a.Stokiyometri

44

b.Mertebe ve hız sabitleri

46

	<u>Sayfa</u>
2°.Etil Mağnezyum Bromür ve Primer Aminler Arasındaki Reaksiyonun Kinetiği	58
a.Stokiyometri	58
b.Mertebe ve hız sabitleri	59
c.Hız sabitlerinin statistik faktörle düzeltilmesi	66
3°.Etil Mağnezyum Bromür ve Alkoller Arasındaki Reaksiyonun Kinetiği	67
a.Stokiyometri	68
b.İyonik şiddetin hız sabiti üzerine etkisi	68
c.Primer tuz etkisi	73
d.Sabit iyonik şiddette bulunan hız sabitleri	77
e.Hız sabitinin bulunması için iyonik şiddeti de içine alan bir bağıntının verilmesi ve reaksiyon sonuçlarının bu bağıntıyı gerçekleştirdiğini gösterilmesi	78
4°.Etil Mağnezyum Bromür ve 1-Alkinler Arasındaki Reaksiyonun Kinetiği	85
a.Stokiyometri	85
b.Mertebe ve hız sabitleri	85
5°.Zerewitinoff Reaksiyonunda Sekonder Tuz Etkisi	88
B.Zerewitinoff Reaksiyonu İçin Reaksiyon Hız Sabitleri ile Substratların Bağlı Asitlikleri Arasında Lineer Serbest Enerji Bağıntılarının Kurulması	91
1°.Etil Mağnezyum Bromür ve Aminler Arasındaki Reaksiyon İçin Hız-Asitlik Bağıntısının Kurulması	91
2°.Etil Mağnezyum Bromür ve Alkoller Arasındaki Reaksiyon İçin Hız-Asitlik Bağıntısının Kurulması	96
3°.Etil Mağnezyum Bromür ve 1-Alkinler Arasındaki Reaksiyon İçin Hız-Asitlik Bağıntısının Kurulması	97
BÖLÜM V. TARTIŞMA VE SONUÇ	98
A.Zerewitinoff Reaksiyonu İçin Teklif Edilen Mekanizma	98
B.Çok Zayıf Asitlerin Bağlı Asitliğini Ölçmek İçin Teklif Edilen Metod	107
ÖZET	109
FAYDALANILAN KAYNAKLAR	110

ÖNSÖZ

Grignard reaktifleri ve reaksiyonları, metal-organik bileşikler kimyası literatüründe çok geniş yer kapladığı halde, bu reaksiyonların kinetiğini ve mekanizmasını konu alan pek az yayın vardır. Özellikle, araştırma konumuz olan Zerewitinoff reaksiyonu, gerek hızlı oluşu ve gerekse reaktiflerin kullanılma zorluğu yüzünden çok az araştırılmıştır.

Bana, bu konuda araştırma yaparak, sonuçlarını, aprotik çözücülerde çok zayıf asitliğin ölçülmesi için bir metod olarak değerlendirmek imkânını sağlayan ve her türlü yardımlarını esirgemiyen sayın hocam Prof. Dr. Celâl Tüzün'e teşekkür ederim.

Ender Erdik

Ankara, 1971

BÖLÜM I

GİRİŞ

ARAŞTIRMA KONUSU VE KAPSAMI

Bu araştırma, Zerewitinoff reaksiyonunun kinetiğini ve mekanizmasını belirtmek ve reaksiyon hızı ile substratların proton gevşekliği arasında bir bağıntı kurmak amacıyla yapılmış; bulgular, çok zayıf asitlerin bağlı asitliklerinin tayini için yeni bir metod olarak teklif edilmiştir.

Zerewitinoff reaksiyonu, alkil (veya aril) magnezyum halojenürlerin (Grignard reaktifleri), aktif hidrojenli bileşiklerle etkileşerek hidrokarbon ve halo magnezyum tuzlarını vermesi reaksiyonudur. $RMgX$, Grignard reaktifini ve AH , aktif hidrojenli bileşiği göstermek üzere reaksiyon



şeklinde formüllendirilir. Grignard reaktifi olarak metil, etil, propil veya bütil magnezyum halojenürler alınır, açığa çıkan hidrokarbon, oda sıcaklığında gazdır. Aktif hidrojenli bileşikler, su, inorganik asitler, alkol, merkaptanlar, amidler, sülfonamidler ve mono substitue türevleri amonyak, primer ve sekonder aminler, alifatik nitro bileşikler, pürol ve indol tipinde heterosiklik aminler ve l-alkinlerdir. Bu bileşiklerin, Grignard reaktifleriyle verdikleri ürünlerin yapısı aydınlatılmış olduğu halde Zerewitinoff reaksiyonunun kinetiği ve mekanizması hakkındaki yayınlar, alkolle kinetik izotop etkisinin ölçülmesini konu alan bir araştırma hariç hep l- alkinlere aittir.

Reaksiyonun tamamen sağ yöne doğru yürüyüşü, Tschugaeff-Zerewitinoff aktif hidrojen tayini, dolayısıyla bir yapı aydınlatma metodunun gelişmesini

sağlamıştır. Metodun uygulanması, bu amaçla geliştirilen çeşitli aparatlar ve aktif hidrojen tayini sonuçları, bütün metal-organik bileşikler kimyası ve kantitatif organik analiz kitaplarında ayrı bir bölüm halinde incelenir. Bu konuda özellikle Kharasch'ın "Grignard reactions of Nonmetallie Substances" (1) ve Nes-meyanov'un "Methods of Elemento-Organic Chemistry" (2) adlı eserleri, ayrıntılı bilgi için kaynaktır.

Bu araştırmada, denel çalışma için, Grignard reaktifi olarak etil magnezyum bromürün dietil eterdeki çözeltisi ve aktif hidrojenli bileşikler olarak sekonder ve primer aminler, alkoller ve 1-alkinler alınmıştır; gevşek proton sırasıyla azota, oksijene ve karbona bağlıdır. Bu bileşiklerin seçimine esas olan özellikleri, Grignard reaktifleriyle yalnız Zerewitinoff reaksiyonu vermeleri, dietil eterde tamamen çözünmeleri ve çok zayıf asit olmalarıdır. Seçilen çok zayıf asitler, amonyak, su ve metanın alkil ve aril türevleri olup suda ölçülemeyecek kadar zayıf Brønsted asitleridir, dolayısıyla bağlı asitliklerinin ölçülmesi özel metodlar gerektirir.

Bu çalışmada Zerewitinoff reaksiyonunun kinetiği ve reaksiyonun yürüyüşünde tuz etkileri araştırılmış, muhtemel bir mekanizma teklif edilmiş ve hız sabitleri bulunduğundan sonra aminler, alkoller ve 1-alkinler için ayrı ayrı hız-asitlik bağıntıları verilmiştir. Bu bağıntılar yardımıyla, çok zayıf bir asidin, etil magnezyum bromürle, dietil eterde, 25°C de reaksiyon hız sabiti tayiniyle, bağlı asitliği bulunabilir. Literatürde, çok zayıf asitliğin tayini için geliştirilen metodlar, çoğunlukla iyon çifti dengelerine dayandığı gibi, bağlı asitlikleri verilen asitlerde çalışmamızda pK değerlerini esas aldığımız McEwenin çalışması (3) hariç - hep hidrokarbonlardır (4).

Zerewitinoff reaksiyonu için vermeye çalıştığımız hız-asitlik bağıntısı esasen kinetik asitliği, termodinamik asitliğe bağlar. Kinetik asitlik, protonun, bağlı olduğu atomdan ayrılma hızını ölçer; termodinamik asitlik, asit

ve konjüge bazı arasındaki dengenin yerinin belirtilmesinden ibarettir. Çalışmamızda, aminler, alkoller ve l-alkinlerin bağıl termodinamik asitliklerinin, Grignard reaktifiyle reaksiyon hızları (yani kinetik asitlikleri) üzerine etkileri araştırılmıştır.

Termodinamik ve kinetik asitlik arasındaki bağıntılar (veya hız ve denge sabitleri arasındaki lineer serbest enerjileri) özellikle oksijenli asitlerle araştırılmış olup (5,6) Brønsted denklemi,

$$\log k = \alpha \log K + \log G$$

$\log k$ (proton iletimini içine alan kinetik hız sabiti) ile $\log K$ (asidin dissosiyasyon sabiti) arasında lineer bir bağıntı verir. α ve G , reaksiyon serilerine ait karakteristik sabitler olup k ve K , aynı çözücü-baz sistemine karşı ölçüldüğünde, α , 1 den küçük pozitif bir sayıdır. Bu çalışmada ise $\log K$ değerleri yerine bağıl pK değerleri, asitliğin ölçüsü alınarak Brønsted bağıntısının Zerewitinoff reaksiyonunda, aprotik bir çözücüde (literatürde bu bağıntıyı veren araştırmalarda çözücü su veya su-amfiprotik çözücü karışımlarıdır) çok zayıf asitler için geçerliliği araştırılmış ve bunun çok zayıf asitliğin ölçülmesi için bir metod olarak verilmesi öngörülmüştür.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kapsamını verdiğimiz konuyla ilgili literatür kaynakları aşağıda belirtilmiştir:

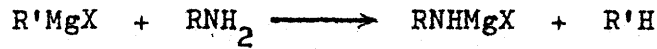
A. Zerewitinoff reaksiyonu.

Grignard reaktiflerinin, aminler, alkoller ve 1-alkinlerle (fluoren ve inden gibi asidik hidrokarbonlar dahil) verdiği reaksiyon ürünlerinin yapısı aydınlatılmış ve metal-organik bileşikler kimyası referans kitaplarına alınmıştır (1,2). Fakat, literatürde, 1-alkinlerle ilgili seri çalışmalar ve Grignard reaktiflerinin alkollerle solvolizinde kinetik izotop etkisinin araştırılması hariç Zerewitinoff reaksiyonunun kinetiğini ve mekanizmasını konu alan bir yayın yoktur.

Grignard reaktifleriyle aminlerin reaksiyonlarından, aminlerin halo magnezyum tuzları (halo magnezil aminler) ele geçer. Sekonder aminlerle,



ve primer aminlerle iki basamakta,

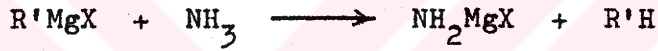


reaksiyonları verilir fakat primer aminler, reaksiyonun 2.basamağını ancak yüksek sıcaklıkta verirler. Reaksiyon ürünleri çoğunlukla katı, beyaz toz

görünüşündedirler. Aminlerden daha güçlü nükleofil olduklarından, serbest aminlerle elde edilemeyen bileşiklerin sentezinde kullanılırlar (7). Hava-da karbonat vermek üzere karbondioksit absorblarlar (8). Halomağnezil aminlerin esterlerle amidleri (9,10), nitrillerle amidinleri (11,12) veren reaksiyonları sentetik organik kimyada önemlidir. Alkil halojenür veya sülfürik asit esterleriyle alkillenebildikleri (13) gibi primer aminlerin dihalomağnezium tuzları, benzaldehidle substitue benzamidleri ve alkolleri (14), asit klorürleriyle N-aril amidleri oluştururlar (15).

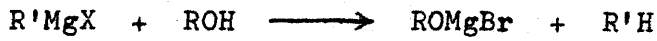
Amonyak da Grignard reaktiflerini hidrokarbon vermek üzere parçalar.

Reaksiyon ürünü,



NH_2MgX olup, eterli çözeltide mono eteratı halinde çöker.

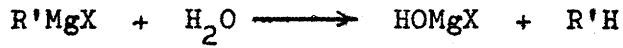
Grignard reaktifleriyle alkollerin reaksiyonundan bütün okso bileşiklerinde olduğu gibi halomağnezium alkolatlar (halomağnezium alkoksitler, alkollerin halomağnezium tuzları) ele geçer.



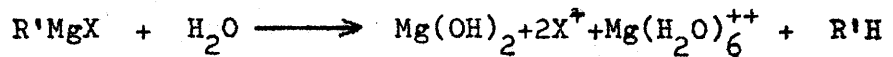
Bu bileşikler katı mono eteratları halindedir ve reaksiyonlara çok yatkındırlar. Su ve asitlerle serbest alkolleri vermek üzere parçalanırlar. Diğer alkolatların aktifliği yetmediği veya reaksiyon istenilen basamakta durdurulamadığı zaman katalizör olarak kullanılırlar: Aldehid ve ketonların indirgenmesi (16), aldol kondensasyonu gibi (17). Benzille ve benzaldehidle moleküler bileşikler verirler (18). Anhidridler veya asit klorürleriyle esterlere izosiyanatlarla substitue karbonik asit esterlerine dönüşürler (19). Halomağnezium alkolatların esterlerle reaksiyonlarının, düşük molekül ağır-

lıklılı alkollere ait esterlerin, yüksek molekül ağırlıklılı esterlere döndüğü bir trans esterifikasyon olduğu gösterilmiştir (20). Halomağnezium diaril karbinolat'ların etil format veya oksalatla reaksiyonundan halometanlar elde edilir(21). Sekonder alifatik aromatik alkollerden türeyen halomağnezium alkolatlar, esterlerle halojenli bileşikler ve doymamış hidrokarbonlar vermek üzere reaksiyona girerler (22).

Su ile çok ekzoterm bir reaksiyon sonucu



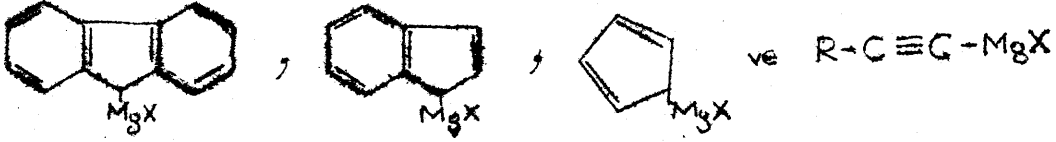
hidrokarbon ve HOMgX oluşur. Grignard reaktiflerinin kantitatif tayini için kullanılan metod da bu reaksiyona dayanır (Bak. s.21). Aktif hidrojen tayinlerinin yapıldığı şartlarda Grignard reaktifi, suyun hidrojen atomlarından yalnız biri ile reaksiyon verir (23). HOMgX' in sulu ortamda varlığı pek mümkün değildir ve çok fazla su ile hidrolizin mekanizması aşağıdaki gibi verilmiştir (24):



Grignard reaktiflerinin alkollerle solvolizinde kinetik izotop etkisi ölçülmüş, bire yakın değerler bulunmuş ve reaksiyonun hız belirten basamağı olarak eterin yerine alkolun geçtiği bir mekanizma teklif edilmiştir. (25). Bu araştırmada Grignard reaktifleri olarak metil fenil ve n-bütıl mağnezium halojenürler, çözücü olarak anisol, piridin ve THF karışımları ve solvoliz aracı olarak su, metil alkol, fenol ve türevleri alınmıştır.

Grignard reaktiflerinin asetilenik ve asetilenik olmıyan hidrokarbonlarla verdiğı reaksiyon ürünleri, bu reaktifler gibi sentetik organik kimyada çok önemlidir ve metal-organik bileşikler kimyasında "Grignard reaktiflerinin hidrojenle yer değıştirme metoduyla hazırlanmaları" adı altında ayrı

bir bölüm olarak incelenmiştir (26-27). Fluorenil, indenil, siklo pentadienil magnezyum halojenürler ve alkinil magnezyum halojenürler:

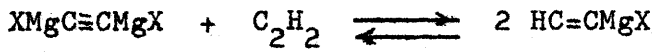


. . Difenil ve trifenil metanlar eter-toluen karışımında 80°C de ısıtılmakla dahi reaksiyon vermezler (28). Fluorenil (29) ve indenil(30) magnezyum halojenürlerin hazırlanması da yüksek sıcaklık ve uzun süre ısıtma gerektirir. Dolayısıyla fluoren, inden ve siklo pentadien, oda sıcaklığında Grignard reaktifleriyle reaksiyon vermezler (31).

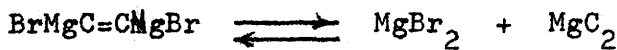
Asetilenin, eterli Grignard reaktifi çözeltisinden geçirilmesi etinilen dimagnezyum halojenür (Jotsich reaktifi) verir (32).



Asetilen basıncı arttırılırsa etinil magnezyum halojenür ele geçer:



Sıcaklığın ve asetilen basıncının bir fonksiyonu olarak mono ve dimagnezyum türevlerinin miktarı, eter ve benzendeki dengeleri araştırılmış (33) ve sentez metodları verilmiştir (34,35). BrMgC=CMgBr her atom gr.Mg'a iki mol eter bulunan bir eterattır, eter vakumda uçurulursa

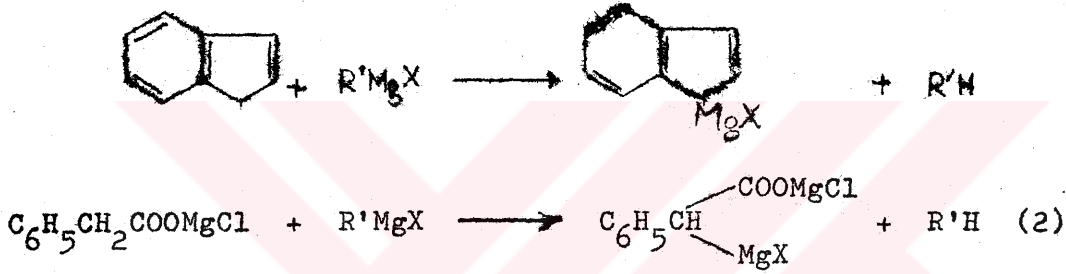


reaksiyonu oluşur.

Asetilen homologlarının magnezyum türevleri(36-37)bilhassa .asetilenik

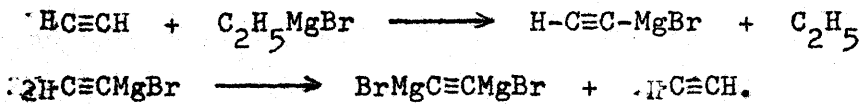
alkollerin hazırlanışında kullanılma yeri bulurlar (38).

Asetilenik olmıyan hidrokarbonlar ve 1-alkinler, Zerewitinoff reaksiyonları en çok araştırılan aktif hidrojenli bileşiklerdir. İnden (1) ve kloromagnezyum fenil asetatın (2)-CH₂ grubuna ait zayıf asitliği ile alkil - magnezyum bağının kuvveti ölçülmüştür (39). Çünkü alifatik organik magnezyum bileşikleriyle meydana gelen hidrokarbonun çıkış hızı, bağın kuvvetinin bir ölçüsüdür.



Her iki araştırmada R'-mg bağının kuvvetinin aşağıdaki sırada azaldığı bulunmuştur: $i\text{-C}_4\text{H}_9 > \text{CH}_3 > n\text{-C}_4\text{H}_9 > \text{sek-C}_4\text{H}_9 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > i\text{-C}_3\text{H}_7$.

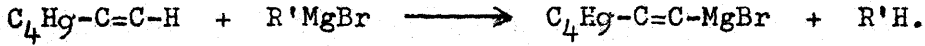
Zerewitinoff reaksiyonunun kinetik ve mekanizmasını konu olan ilk araştırma (Kleinfeller ve Lohman) etil magnezyum bromür'ün asetilenle reaksiyonudur (41). Reaktifte göre 1. mertebeden hız sabitleri verilmiş ve reaksiyon için aşağıdaki şema teklif edilmiştir:



Dessy ve arkadaşlarının Grignard reaktifleri ve 1-alkinlerle ilgili seri çalışmalarını özetliyelim:

I. Grignard reaktiflerinin 1-hekzine karşı relatif aktiflikleri hidrokarbonun açığa çıkma hızından yararlanıp yarılanma süreleri bulunarak verilmiş ve β -hidrojenlerin sayısı arttıkça aktifliğin arttığı belirtilmiş.

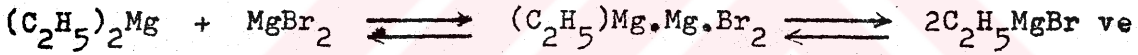
tir (42). II- Etil magnezyum bromürün 1-hekzine karşı relatif aktifliği 100 alınarak diğer reaktiflerinki bulunmuş ve reaktiflerin parçalanma potansiyellerine karşı grafiğe alındığında lineer bir bağıntı elde edilmiştir(43).



III- Etil magnezyum bromürün substitue 1-alkinlere ve benzen halkasında substitue fenil asetilenlere karşı relatif aktifliği ölçülmüştür (44).

IV- Dietil magnezyumun, $(C_2H_5)_2Mg$, 1-hekzinle etil magnezyum bromürden üç kere daha hızlı reaksiyona girdiği ve 1-hekzinin "etilmagnezyum bromür + dioksan" karışımına karşı aktifliğinin dioksan miktarının ve karıştırma zamanının bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur (45).

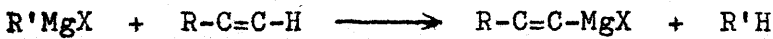
V- Dietil magnezyum ve 1-hekzin arasındaki reaksiyonda etanın açığa çıkma hızının $MgBr_2$ ilâvesiyle azaldığı gözlenmiş



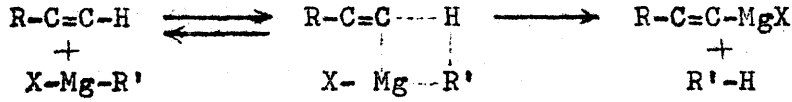
$(C_2H_5)_2Mg + MgBr_2$ karışımının aktifliğinin, klâsik yolla hazırlanan " C_2H_5MgBr " nin aktifliğine denk olduğu bulunarak Grignard reaktifine ait yukarıda yazılan Schlenk dengesinin doğruluğu gösterilmiştir (46).

VI- Grignard reaktiflerinin 1-alkinlerle verdikleri reaksiyonlar için bir mekanizma teklif edilmiştir. Bu mekanizma deuterium izotopu etkisiyle, Schlenk dengesiyle, reaktifde alkil ve halojenürün değişmesiyle gözlenen hızlara uygundur

Reaksiyonun reaktife ve 1-alkine göre 1. mertebeden ve toplam mertebesinin iki olduğu bulunmuş ve

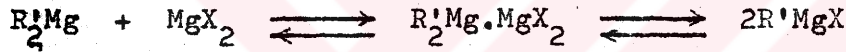


reaksiyonu için dört köşeli geçiş durumu mekanizması teklif edilmiştir (47).



Bu mekanizmanın uyduğu gerçekler aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- 1°-Gözlenen izotop etkisinin, maksimum teorik izotop etkisine yakın bir değer oluşu, C-H bağının kopmasının geçiş durumunda olduğunu gösterir.
- 2°- R' de β -hidrojenlerinin sayısı arttıkça reaktifin aktifliği artar, bu anyonikhiperkonjugelenmeye bağlanıyor.
- 3°- R nin indüktif etkisiyle reaksiyon hızı artar.
- 4°- Dioksanın ilâvesi, Schlenk dengesini sola kaydıracağından



reaksiyon hızını arttırır (çünkü $\text{R}'_2\text{Mg}$ daha aktiftir), magnezyum bromürün ilâvesi ise azaltır.

Bu reaksiyonlar eterin kaynama sıcaklığında incelenmiştir.

VII- Trietil aminin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, Grignard reaktiflerinin eterli çözeltilerine ilâvesi, 1-hekzine karşı reaktifliklerini arttırır, bu artma, aminin miktarına, alkile ve halojene de bağlıdır (48).

VIII-Etil magnezyum bromürün 1-hekzinle reaksiyon hızı çeşitli tersiyer aminler ve MgBr_2 beraberinde araştırılmıştır (49).

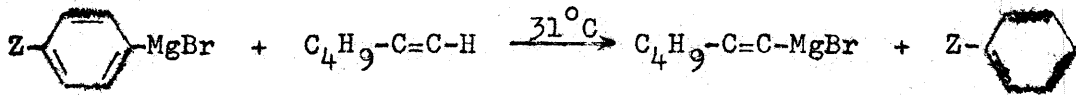
IX- Karışık Grignard reaktiflerinin 1-hekzinle reaksiyonları araştırılmış ve her birinin etkisinin diğerinden bağımsız olduğu gözlenmiştir(50).

X- Fenil magnezyum bromürün ^{eter} ve eter + THF karışımın -da 1-hekzinle reaksiyonları incelenmiş ve eterde 1.mertebeden olduğu, THF de ise 2.mertebeye yaklaştığı bulunmuştur. Bu sonucun 1-alkinlerle ilgili diğer çalışma

sonuçlarıyla uyummadığı belirtilmiş ve fenilmağnezyum bromürün eterdeki çözeltilisinin kolloidal oluşuyla izahına çalışılmıştır (51).

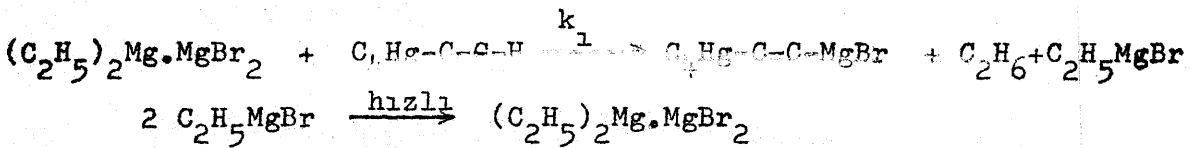
XI- Etil mağnezyum bromür ve 1-hekzin arasındaki reaksiyon çeşitli eterlerde araştırılmış ve reaktifin relatif aktifliğinin eterin Mg'a karşı bazikliği azaldıkça arttığı gözlenmiştir. Eterler için bu sıra $i-(C_3H_7)_2O < (n-C_4H_9)_2O < (C_2H_5)_2O < THF < 2-CH_3THF$, şeklinde verilmiştir (52).

Yine Dessy tarafından başka bir araştırmada ise 1-hekzinin substitue fenil mağnezyum bromürlerle reaksiyon hızı ölçülerek reaksiyonun 2.mertebeden olduğu bulunmuştur (53).



logk değerleri, Hammett değerlerine karşı grafiğe alınarak reaksiyon sabiti $\rho = -2,5$ elde edilmiştir. Araştırmacılar bu sonuçtan hareketle α -karbonundaki elektron yoğunluğunun artmasıyla reaksiyonun kolaylaştığını ve buradaki çekimin elektrofilik olduğunu belirtiyorlar.

1971 e kadar literatürde Zerewitinoff reaksiyonunu konu olan en yeni yayında ise etilmağnezyum bromür ile 1-hekzin ve 1,7-oktadin arasındaki reaksiyonda çözücü etkisi araştırılmış ve reaksiyon entalpi ve entropileri hesaplanmıştır. Reaksiyonun dietil eter ve n-dibütil eterde 2., THF de 3.ve dietilen glikol dietil eterde 2,5. mertebeden olduğu gözlenmiştir. Dietil eterdeki reaksiyon için aşağıdaki mekanizma teklif edilerek

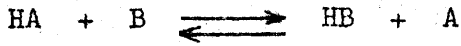


gözlenen hız sabitinin $k_1/2$ olduğu belirtiliyor (54).

B. Çok zayıf asitler ve asitlik-hız bağıntıları.

Amonyak, su ve metanın alkil ve aril türevleri olarak bilinen çok zayıf

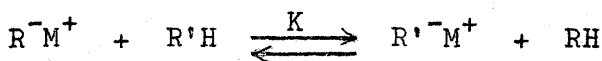
asitlerin deprotonasyonu , diğer Brønsted asitlerinde olduğu gibi sulu çözeltilerde yapılamaz. (Sulu çözeltilerde dissosiyasyon sabiti ölçülecek kadar asidik olan bir kısım alkoller ve en asidik hidrokarbon olan fluoraden hariç). Çünkü asitlik en az iki asidin iştirak ettiği bir denge üzerindeki ölçülerle araştırılabilir (55). Çözücü



bu dengede çoğunlukla asit ve bazlardan biri olarak davranır. HA'nın asitliği azaldıkça, ölçülebilen bir miktarını A'ya dönüştürmek için, B'yi kuvvetli bir baz olarak seçmek lâzımdır. Bunun için en uygun olanı zayıf asitler için çözücü amonyaktır, bir çok hidrokarbonlar, amid iyonlarıyla, NH_2^- konjüge bazlarına dönüştürülebilirler.



Bu karbonyonların eterli çözeltileri çok zayıf asitlerin bağlı asitliklerini ölçmek için kullanılmıştır. Uygulanan teknik, bir asit ve diğerinin konjüge bazı arasında denge kurmak ve reaksiyonun gidişini herhangi bir metodla izlemektir. Bu iyon çifti dengesiyle eterli çözeltilerde çok zayıf asitlerin dissosiyasyonunu ve denge sabitlerini ölçmeye Conant ve Wheland (56) başlamış ve McEwen⁽³⁾ geliştirmiştir. Conant ve Wheland eterli çözeltide, 25°C de M, metali göstermek üzere (Naveya K);



dengesinin durumunu karbonasyon ve karboksilli asitlerin analizi veya kolo-rimetri ile belirtmiş ve birçok hidrokarbonların relatif asitliğini vermiş-

tin. (Metalleme metodu), Bu zamanlarda gelişen MO(Moleküler orbital) teorisi yardımıyla Wheland (57) bu sıranın HMO(Hückel Moleküler orbital) teorisiyle uyduğuna göstermiştir. Mc Ewen, sayıf asitlerin serisini genişletmek için spektroskopik ve polarimetrik metodları da uygulamıştır. Yukarıdaki dengenin yerinin belirtilmesi, R'H ve RH asitleri arasındaki pK farkının ölçülmesine eşdeğerdir. Uygun bir 1-kış noktası, adî metodlarla sulu çözeltilerde ölçülebilecek kadar asidik bir bileşik alınarak asitlik skalası kurulabilir.

$$K = \frac{[R'^-][RH]}{[R^-][R'H]}$$

$$= \frac{[R'^-][SH^+][RH][S]}{[R^-][S][R'H][SH^+]} = \frac{K^{R'H}}{K^{RH}}$$

$$pK(R'H-RH) = pK^{R'H} - pK^{RH}$$

(S, çözücü ve $S+H^+ \rightleftharpoons SH^+$ çözücünün konjüge bazı)

Mc Ewen standard olarak asitlik dissosiyasyon sabiti hassas olarak ölçülmüş olan metil alkol almış ($pK=16$) ve bazı aminlerle beraber alkollerin ve hidrokarbonların bağıl asitliliklerini vermiştir. Bu değerlerin minimum pK değerleri ve ± 1 pK hatalı olduğu belirtiliyor.

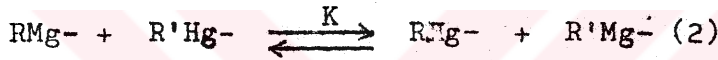
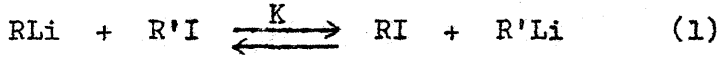
CETVEL I

Çok zayıf asitlerin bağıl pK değerleri (McEwen asitlik skalası)

<u>Çok zayıf asit</u>	<u>pK</u>	<u>Çok zayıf asit.</u>	<u>pK</u>
Metil alkol (Standard)	16	Difenil amin	23
Benzil alkol	18	Fluoren	25
Etil alkol	"	Anilin	27
Benzhidrol	"	p-toluidin	"
i-Propil alkol	"	p-Anisidin	"
Trifenil karbinol	19	Ksantan	29
t-Bütüal醇	"	Fenil ksanton	"
t-Amilal醇	"	Difenilbifenilmetan	31
Mentol	"	Trifenil metan	33
Asetofenon	"	Difenil α -naftilmetan	34
Fenilfluoren	21	Difenil metan	35
α -naftil fluoren	"	Difenilmetil etilen	36
Fenil asetilen	"	Kümen	37
İnden	"		

Bu tablodaki değerlerin yerini 30 yıldan fazla bir zaman geçmekle beraber daha hassasları almamıştır (58). Bu tabloda olmayan asetilenik hidrokarbonların asitliği Gilman (59) ve diğer araştırmacılar tarafından "metalleme" metoduyla araştırılmış ve fenil asetilen > 1-heptin > Asetilen sırasında azaldığı bulunarak, asetilen için $pK=26$ verilmiştir (60).

Diğer iyon çifti dengeleri, lityum organik bileşiklerle organo iyod türevleri arasında lityum halojen değişmesi (1), organo-civa ve organo - mağnezium bileşiği değişmesi (2), karbonyonları relatif kararlılıklarına göre sıralamak için kullanılır (61-62).



Mc Ewenin pK değerlerinin makul olduğu, baz katalizli deprotonasyonu asitliğin bir ölçüsü alan Shatenshtein tarafından gösterilmiştir (63). Bir çok zayıf asitler asidik hidrojenlerini sıvı amonyakta verirler ; araştırıcı hidrojenin ND_3 veya KND_2 ile değişim hızı değerlerinin, Mc Ewenin pK değerlerine paralel olduğunu gördü. Streatweiser ve yardımcıları (64) ise sikloheksil aminde, lityum veya sezyum sikloheksil amidle katalizliyerek trityumlanmış hidrokarbonlarda trityum değişme hızını ölçtüler, bu yolla pK sı ölçülen en zayıf asit sikloheksan ($pK=49$) dır.

Dessy de çok zayıf asitlerin bağlı asitliliklerini belirtmek için, asidik hidrojenin çözücüde bir diğeri ile değişme hızını temel almış ve



reaksiyonu sonucu, ortamda O-H 'ın infrared absorpsiyonunu ölçmüşdür. Aromatik hidrokarbonlar, substitue asetilenler ve ketonlarla elde edilen relatif aktifliklerin log'u Mc Ewenin pK değerlerine karşı grafiğe alındığında bir

doğru elde edilmiştir. Çözücü dimetil formamid veya trietilamindir (65).

Cram (66) hidrokarbon asitliği hakkında kinetik ve denge ölçülerinden elde edilen bilgiyi McEwen- Streitweiser, Applequist- Dessy (MSAD) diye adlandırılan pK skalasında topladı. Referans bileşik $pK=18,5$ değeriyle 9-fenil fluorendir. Bu skalada, Zerewitinoff reaksiyonları incelenecek olan asetilenik hidrokarbonlara ait yalnız, asetilen için $pK=25$ ve fenil asetilen için $pK=18,5$ değerleri vardır. Asetilen homologlarının çalışmamız için gerekli pK değerleri, ise Dessynin yukarda belirtilen araştırma sonuçlarından yararlanarak bulunmuştur.

Hidrokarbon asitliği, (C-H asitliği) hem denel, hem teorik metodlarla ayrıntılı incelendiği halde X-H asitliği (X:N,O, v.b) yalnız protonasyon reaksiyonları ile çalışılmıştır (67). Yani McEwen'den bu yana alkollerin ve bilhassa aminlerin relatif asittiklerini konu alan bir araştırma yapılmamış fakat biraz sonra belirtileceği gibi bu pK değerleri çeşitli kinetik inceleme sonuçlarının açıklanmasında göz önüne alınmıştır.

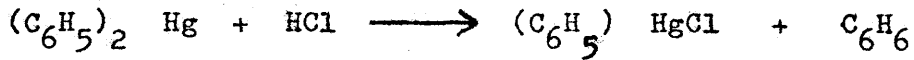
Fakat alkollerin asitliği için i-propil alkolü ve suyu çözücü olarak yapılan iki çalışmayı belirtelim: Birincisinde indikatör metoduyla alkollerin aşağıdaki bağıl asitlikleri verilmiştir (68). i-propil > t-Bütil > s-Bütil > n-Propil > i-Bütil > n-Bütil > Etil Benzhidrol > Allil alkol > Benzil alkol > Metil alkol. Diğerinde alkollerin asidik iyonlaşma sabitleri sudaki seyreltik çözeltilerinin iletkenliği ölçülerek bulunmuştur. Metil alkol için $pK=15,5$, etil alkol için $pK=15,9$ verilmiş ve bu değerlerin i-propil alkoldeki asitliklerle uyduğu belirtilmiştir (69).

Çok zayıf asitlerle ilgili olarak, verilen bağıl asitliklerin, Taft, σ^* polar substituent sabitleriyle uyduğunu da belirtelim: Asetilen ve homologları için bağıl pK değerlerinin (65) ve keza alkoller için (69) bağıl pK değerlerinin σ^* değerlerine karşı grafiğe alınması pozitif eğimli doğrular veriyor.

Bu çalışmada, Zerewitinoff reaksiyonu ve alkoller, aminler ve 1-alkinlerden ibaret çok zayıf asitler için birer hız-asitlik bağıntısı vermeye çalışacağımızı belirtmiştik. Grignard reaksiyonları için bu amaçla bir çalışma yapılmamış, ancak Dessy asetilenler için verdiği pK değerleriyle etil magnezyum bromürle reaksiyon hız sabitleri arasında bir bağıntı olup olmayacağını araştırmış ve hızların asitliklere paralel olmadığını belirtmiştir (65). Bu sonucun yanlış olması gerektiğini Tartışma bölümünde açıklamaya çalışacağız.

Diğer Metal-organik bileşiklerin " Zerewitinoff reaksiyonları" ise araştırılmış olup bazıları için hız-asitlik bağıntıları verilmiştir.

Dessy tarafından incelenen aşağıdaki reaksiyonun



hızı ile dimetil sülfoksid-dioksan karışımında HCl' e ait asitlik fonksiyonu arasında lineer bir bağıntı verilmiştir (70).

Çok zayıf asitlerle $LiBH_4$ arasındaki reaksiyon ise



dietilen glikol dietil eterde yine Dessy tarafından araştırılmış (71) olup reaksiyon hızının siklopentadien < pirol < t-bütil alkol < metil alkol sırasında arttığı fakat asitliğin ise pirol < t-bütil alkol < metil alkol < siklopentadien sırasında arttığını yani asitliğin reaksiyon hızına paralel olmadığını belirtiyor; bunun ayrıntılı izahını yine tartışma bölümüne bırakarak burada yalnız araştıracının, protonun bağlı olduğu atomların (N, C veya O) farklı nükleofilik güçlerini göz önüne almadığını belirtelim.

Zerewitinoff reaksiyonu için muhtemel bir mekanizma vermeden önce diğer metal organik bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarını göz önüne almak gerekir, bunlara ait literatür Tartışma bölümünde özetlenmiştir. Kinetik çalışma için faydalanılan kaynaklardan ise Denel Çalışma bölümünde bahsedilecektir.

BÖLÜM III

DENEL ÇALIŞMA

A. Grignard Reaktifi ve Substratlar.

1°. Grignard Reaktifi.

Çalışmamızda Grignard reaktifi, etil magnezyum bromürün dietil eterde $5 \cdot 10^{-3}$ - $700 \cdot 10^{-3}$ M (mol/lit) konsantrasyonunda hazırlanmış çözeltileridir. Oksijen, karbondioksit ve nemin etkisinden uzakta, inert atmosferde hazırlanır ve soğukta saklanırsa konsantrasyonu değişmez ve kinetik incelemeler için uzun süre kullanılabilir.

a. Hazırlanması.

Grignard reaktifi için klâsik hazırlama şekli (Gilman) uygulanır (72), inert azot atmosferinde çalışılması gerektiğinden reaksiyon kabı buna göre değiştirilmiştir (73,74).

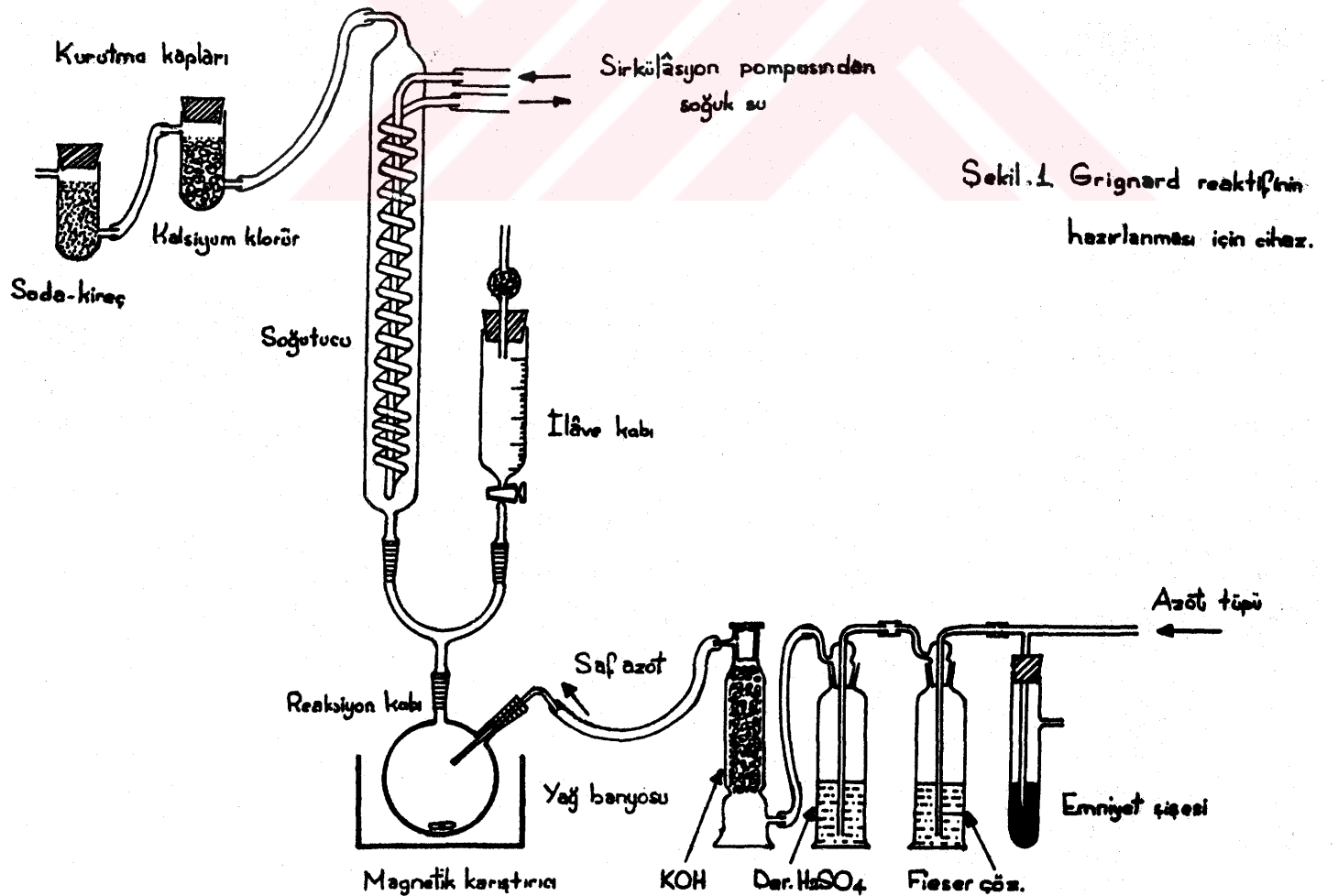
Reaksiyon kabı iki boyunlu olup, birinde ikili adaptörün ucunda uzun bir spiralli soğutucu ve bir damlatma hunisi bulunur; diğerine azot gazını getiren boru bağlanır (Şekil.1). Soğutucunun ucunda kalsiyumklorür ve soda-kireçle doldurulmuş kurutma tüpleri vardır. Reaksiyon ortamı magnetik karıştırıcıyla karıştırılır.

Reaksiyonda inert atmosfer olarak kullanılan azot gazı, (1) Fieser çözeltisi (Oksijen ve karbondioksidin tutulması için kullanılır ve 50 ml suda 8 gr. NaHSO_3 , 7,5 gr. NaOH ve 0,4 gr sodyum antrakinon β -sülfonat çösmakle yapılır.) , (2) derişik H_2SO_4 ve (3) katı KOH ihtiva eden üç yıkama şişesinden geçirilerek saflaştırılır.

Reaksiyon kabı ve diğer gerekli cam eşya yıkandıktan sonra 150°C de en az bir saat kurutulur. Gerekli Mg rendesi tartılıp (çoğu zaman % 5-10 fazla) kaba alınır. Reaksiyonun başlaması için eter ve etil bromürün eterli

çözeltisinden çok az ilâve edilir. Karıştırılmadan geri soğutucu altında, 45°C de yağ banyosunda ısıtılır. Reaksiyonda aktivatör olarak yeni hazırlanmış Grignard reaktifi kullanılır. Küçük bir deney tüpüne 2-3 ml eter, biraz Mg rendesi ve 2-3 damla etil bromür konur, reaksiyon hemen başlar ve devam ederken reaksiyon kabına boşaltılır. İlk ısıtmadan sonra etil bromürün eterli çözeltisi uygun bir hızla damlatılır, ilâve için bütün zaman 45 dk yi geçmez. Reaksiyon sırasında soğutucudan buzlu su devrettirilir.

Etil bromürün ilâvesi bittikten sonra reaksiyon ortamının sıcaklığı 35°C yi geçmemek üzere reaksiyon bitene kadar karıştırma ve geri soğutucu altında ısıtma devam eder. Reaksiyon bitince elektrik ocağı üzerinde 10 dakika kadar daha kaynatılır. Sonra oda sıcaklığına kadar soğutulurak gerekli eterin geri kalan kısmı ilâve edilir. Reaksiyon kabı azot gazıyla doldurulur, kapatılır ve soğukta saklanır.



Sekil.1 Grignard reaktifinin hazırlanması için cihaz.

Grignard reaktifinin hazırlanmasında Fisher'in "Grignard quality" magnezyumu kullanılmıştır. Reaksiyon için gerekli miktarı tartıldıktan sonra susuz eterle yıkanır, 100°C de kurutulur ve desikatörde soğumaya bırakılır.

Etil bromür, destillenir, "drierite" (bir susuz CaSO_4 preparatı) üzerinde kurutulur. Reaktif hazırlanacağı zaman gerekli miktarı yeniden destillenir.

Çözücü olarak kullanılan susuz dietil eterin hazırlanması için "Merck" veya "Hoescht puriss" mutlak eterleri bir müddet sodyum teli üzerinde kurutulur. Reaktif hazırlanmadan önce, daha önce hazırlanmış olan Grignard reaktifi üzerinden destillenir ve 0°C de, içinden bir süre etan geçirilerek doyurulur.

Reaktif hazırlandıktan sonra ihtiva ettiği katı parçalardan (reaksiyona girmiyen magnezyum ve yan ürünler) azot atmosferinde süzülerek ayrılır. Çalışmamızda reaktif süzülerek saklanmamış fakat her bir kinetik incelemede gerekli miktarı süzülerek alınmıştır. Süzme için sinterleşmiş cam veya daha çok cam pamuğu kullanılmış olup bu işlem için ayrıntılı bilgi kinetik inceleme için geliştirilen sistemin tanımlanmasında verilecektir.

b. Konsantrasyonunun tayini.

Bir ön demeneyle verimi bulunduğu takdirde, Grignard reaktifi istenilen bir konsantrasyonda hazırlanabilir.

Konsantrasyonunun tayini (Grignard reaktifinin kantitatif tayini), kinetik inceleme için geliştirilen sistemde belli bir hacminin su ile hidrolizinde açığa çıkan etan gazının hacmi ölçülerek yapılmıştır. Literatürde standard ve geçerli olarak kabul edilen ve Grignard reaksiyonlarının kinetik incelenmesinde en çok uygulanan metod budur.

Grignard reaktifinin kantitatif tayini metodları ve bunların Grignard reaksiyonları (özellikle Zerewitinoff reaksiyonu) kinetiğinde uygulanmaları, bu araştırmada uygulanan metodun seçimine esas olmak üzere Kinetik İnceleme bölümünde verilecektir.

2°. Substratlar.

İncelenen Zerewitinoff reaksiyonunda etil magnezyum bromürle reaksiyona giren substratları üç grupta toplıyabiliriz:

- (1) Aktif H nin N ye bağlı olduğu bileşikler: Sekonder ve primer aminler,
- (2) Aktif H nin O ya " " " : Alkoller,
- (3) Aktif H nin C ye " " " : 1-Alkinler

Bu bileşiklerin saf ve tamamen susuz olarak hazırlanmaları için aşağıdaki saflaştırma metodları uygulanmıştır:

(1) Sıvı alifatik aminler, KOH üzerinde birkaç gün kurutulur, ve CaO üzerinden destillenir. Dietil amin, K.n:55,5°C; Benzil amin, K.n:184,5°C n-Bütil amin, K.n: 77,8°C, i-Propil amin, K.n:50°C. (Bütün K.n. değerleri 760 mm içindir.) Anilin (K.n.184.4) ve N-etil anilin (K.n. 205,5°C) havada yükseltgenerek renkli hale gelmelerini önlemek için önce SnCl₂ ile etkileştirilirler (75); KOH üzerinde kurutulduktan sonra CaO üzerinden destilenirler.

Difenil amin, alkolden kristallendirilir. E.n: 52,9°C

(2) Metil alkol ve etil alkol (K.n: sırasıyla 64,7, 78,4°C) % 99 luktan çıkılarak Lund- Bjenrum (76) metoduyla susuz olarak hazırlanırlar: Önceden iyodla aktiflenmiş Mg veya 5 grMg+0,5 gr İyod karışımı, 50-75 ml alkolle geri soğutucu altında kaynatılır ve bütün Mg, alkolata dönüşünceye kadar ısıtılır. Sonra 900 ml alkolle beraber tekrar yarım saat geri soğutucu altında kaynatılır ve destillenir.

Susuz i-Propil alkolün (Kn. 82,4°C) hazırlanması için alkol ağırlığının % 10 u kadar sulu NaOH çözeltisiyle çalkalanır, sulu tabaka ayrılır; daha de-

rişik NaOH çözeltisiyle yeniden çalkalandıktan sonra destillenir (77).

Benzil alkol ve t-bütil alkol de (K.n: sırasıyla 205,4 ve 82,6°C). Lund-Bjerrum metoduyla, Mg yerine BaO ile alkolatları hazırlanarak suyu uzaklaştırılır (78).

(3) 1-alkinler destillenirler:-(1-Oktin, K.n: 131°C; 1-Heptin, K.n:99°C).

Substratlar saflaştırıldıktan sonra azot atmosferinde saklanır. Diethyl eterde istenilen konsantrasyonda (çoğunlukla 1 ml çözeltide miktarları belli şekilde) çözeltileri hazırlanır, lâstik tıpalı cam kaplara konur ve kinetik inceleme sırasında hipodermik şırınga ile gerekli hacim alınır.

B. Kinetik İnceleme.

1°. Kinetik İnceleme Metodu.

a. Metodun seçimi.

Grignard reaksiyonlarının kinetik incelenmesinde literatürde bulunan metodlar Grignard reaktifi konsantrasyonunun (veya diğer reaktifin konsantrasyonunun) direkt veya indirekt ölçülmesine dayanır.

Direkt metodlar:

(1) Gaz analizi metodu.

Gaz analizi



kantitatif reaksiyonuna dayanır ve hidrokarbonun oda sıcaklığında gaz olduğu reaksiyonlara uygulanır. Tschugaeff- Zerewitinoff aktif hidrojen tayin metodu da bu reaksiyona dayanır.

Bu metodla açığa çıkan gazın hacmi, bir sıvı üzerinde ve dereceli bir silindirde toplanarak veya bir düzey kabı ile birleşik bir gaz büretinde ölçülür. Literatürde bu metodla aktif hidrojen tayini için geliştirilmiş pek çok cihaz vardır (79-86).

Dessy ve arkadaşlarının Grignard reaktifleri, 1-alkinlerle ilgili seri çalışmalarının hemen hepsinde substratların ve alkil magnezyum halojenürlerin relatif aktifliklerini tayin ve kinetik inceleme için gaz analizi metodu uygulanmıştır (42-50,52).

Etil magnezyum bromür ve 1-alkinler arasındaki reaksiyonda Hashimoto ve arkadaşları tarafından çözücü etkisinin araştırılmasında (54) açığa çıkan gazın basınçla Mariotte şişesinden akıtıldığı sıvının ağırlığı ölçülerek reaksiyonun gidişi incelenmiştir.

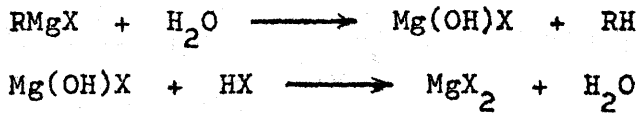
Grignard reaktifleri ve alkoller arasındaki reaksiyonda kinetik izotop etkisinin araştırılmasında (25) ise belli bir zamanda toplanan hidrokarbon yakılarak yanma ürünlerinin analizi yapılmıştır.

n-Bütil magnezyum bromürün nitrillere katılması da reaksiyon kabından alınan numunelerde reaksiyona girmiyen reaktifin hidrolizle açığa çıkardığı gaz ölçülerek incelenmiştir (87).

Alkil magnezyum halojenürlerde C-Mg bağının gevşekliğini tayin için (39) ve kloromagnezyum fenil asetatla (40) yapılan Zerewitinoff reaksiyonlarında da açığa çıkan hidrokarbon bir gaz büretinde ölçülmüştür.

(2) Asit-baz titrasyon metodu.

Asit-baz titrasyon metodu aşağıdaki reaksiyona dayanır:



Belli hacimde Grignard reaktifi, bir miktar su ile hidrolizlenir, ayarlı H_2SO_4 ün aşırısı ilâve edilir ve karışım bazik magnezyum tuzlarının çözünmesini tamamlamak için $60-70^{\circ}C$ ye kadar ısıtılır. Soğutulduktan sonra tercihan fenolftalein kullanılarak ayarlı NaOH'la titre edilir. Fakat reaksiyon ortamında reaktifin daha önce bozunmasıyla oluşan, oksitlenmiş veya hidroliz olmuş Grignard bileşiklerinde de (ROMgX ve HOMgX) bazik magnezyum bulundundan asit-baz titrasyon metodu aktif alkil guruplarının gerçek miktarını veremez, daha büyük (% 1-2) sonuçlar elde edilir.

Grignard reaktiflerinin volumetrik tayininde en önemli metod asidimetri olmakla beraber halojenitayin eden argentometri ve iyodometri de kullanılır, ancak bunlar daha büyük sonuçlar verirler .

Araştırmacılar kolay uygulanması bakımından gaz analizi yanında asit-baz titrasyon metodunu da tavsiye etmişlerdir (72-88).

Storfer ve Becker, dietil magnezyum ve etilmagnezyum bromür ile benzonitril arasında tetrahidro furan (THF) da incelenen reaksiyonlarda Grignard reaktifinin konsantrasyonundaki azalmayı asit-baz titrasyon metoduyla saptamışlardır (89).

İndirekt metodlar:

(1) Spektroskopi.

Grignard reaktiflerinin kantitatif tayini için verilen en yeni metod reaktifin belli miktarda benzofenonla reaksiyona sokulması ve karışım hidrolizlendikten sonra reaksiyona girmiyen fazla benzofenonun spektrofotometrik tayinidir. Blomberg bu metodla elde edilen sonuçların gaz analizi ve asit-baz titrasyon metodlarıyla elde edilen sonuçlarla % 1-2,8 oranında uyduğuna belirtiyor (90).

Bu metod, Grignard reaktifinin, aseton ve benzalpinakolon ile reaksiyonunda keton-Grignard reaktifi kompleksinin kaybolma ve karbinolün oluşma

hızını ölçmek için Holm tarafından akış metodu uygulanmıştır (91). Grignard reaktifi ve benzofenon arasındaki reaksiyonun gidişi de aynı metodla incelenmiştir (92).

(2) Buhar fazı kromatografisi.

Reaksiyon esnasında çözelti ile dengede bulunan buharın gaz kromatografik analizi yapılır ve reaksiyon karışımının uçucu bileşenlerinin konsantrasyonlarındaki relatif değişme ölçülür. Guild, fenil magnezyum bromür ve 1-hekzin arasındaki reaksiyonu bu metodla benzenin açığa çıkma hızını ölçerek incelemiştir (51). Araştırmacılar, reaksiyonun kendi kendine durması mümkün olduğu için (selfquenching method) metodu tavsiye ediyorlar.

(3) Gaz- sıvı kromatografisi.

Dimetil magnezyum ve metil magnezyum bromürle benzofenon ve pinakolon arasındaki reaksiyon Anteunis tarafından gaz-sıvı kromatografisi ile incelenmiş ve reaksiyon karışımı, bilinen pinakolon-karbinol karışımlarına bakılarak analiz edilmiştir (93).

(4) Dielektrik sabiti ölçülmesi.

Dessy ve arkadaşları tarafından reaksiyon ürünlerinin çözeltide kaldığı ve dielektrik sabitinin reaksiyon süresince değiştiği substitue fenil magnezyum bromürlerle 1-hekzin arasındaki (53) ve etil magnezyum bromürle bensalanilin (Schiff bazı) arasındaki reaksiyonlara uygulanmıştır (94).

(5) Kalorimetri.

Grignard reaktifi ile aseton ve benzal pinakolon arasındaki reaksiyon Holm tarafından akış metoduyla ve reaktiflerin karışma noktasından öteye konulan termoelektrik çiftle sıcaklık \rightarrow zaman diyagramı çizilerek incelenmiştir (95)

Özetle; Grignard reaksiyonlarının kinetiğinde reaksiyonun hızı göz önüne alınarak, açıklanan metodların bir veya birkaçı uygulandığı halde

Özellikle Zerewitinoff reaksiyonu için ve Grignard reaktifi olarak etilmağnezyum bromür alınırsa aşağıda açıklanan nedenlerden dolayı yalnız gaz analizi metodunu uygulamak gereği ortaya çıkar. İndirekt metodların hepsi reaksiyon ürünlerinin ortada kaldığı reaksiyonlarda uygulanacağı gibi, asit-baz titrasyon metodu da, reaksiyonun hızlı oluşundan ve yapısında bazik mağnezyum bulunan ürünler oluştuğu için elverişli değildir. Gaz analizi metodunun ötekilerine üstün bir yanı reaksiyonun sürekli bir sistemde incelenbilmesidir. Diğer taraftan reaksiyonun bilhassa hızlı oluşu, inert atmosferde çalışmak zorunluluğu ve aminler, alkoller ve 1-alkinler için kantitatif tayin metodlarının çok duyar olmayışı göz önüne alınırsa, Zerewitinoff reaksiyonunu substrat konsantrasyonunu ölçmekle incelemenin güçlüğü anlaşılır.

Sonuçla; bu araştırmada etil mağnezyum bromürün eterli çözeltisi ve aminler, alkoller, 1-alkinler gibi sayıf asitler arasındaki Zerewitinoff reaksiyonu da gaz analizi metodu uygulanarak incelenmiştir.

Gaz analizi metodu, (1) sabit basınçta gazın hacmini veya (2) sabit hacimde basıncını ölçmekle uygulanabilir. Grignard reaksiyonları için literatürde (1) metodunun tercih edildiği görülüyor; gerçekten sabit hacimde basınç ölçülmesi, sistemin hacminin sabit tutulması ve vakum uygulama güçlüğü yanında, eter gibi yüksek buhar basınçlı çözücülerle çalışılması ve bilhassa reaksiyonların hızı dolayısıyla Grignard reaksiyonlarının kinetiğinde kullanılmamıştır.

Sabit basınçta hacim ölçülmesi ise, literatürde bir gazın aşığa çıkması veya absorpsiyonu ile beraber yürüyen reaksiyonlarda tercihan ve sık sık uygulanmış olan bir metoddur (96). Aminlerin de-aminasyonu, benzen diazonyum tuzlarının parçalanması, azo bileşiklerinin parçalanması, v.b. Basitçe bir gaz büretine bağlı termostatlanmış ve bir sallayıcı (shaker) üzerine

yerleştirilmiş bir reaksiyon kabı kullanılır. Reaktiflerden birinin ortama ilâvesi için de değişik metodlar geliştirilmiştir. Reaksiyon kabı ve gaz büreti arasına etkin bir soğutucu yerleştirilir. Gaz büreti sabit sıcaklıkta bir su ceketinde içindedir ve civa yerine tercihan bir hafif yağ ile doldurulur.

Aktif hidrojen tayini için geliştirilen cihazlar-da da açığa çıkan hidrokarbonun sabit basınçta (atmosfer basıncında) hacmi ölçülür (79-86).

Gazın hacmi, bir büretdede, düzey kabındaki ve büretdede sıvı seviyeleri eşitlenerek ölçüleceği gibi; gaz bir sıvı üzerine daldırılmış dereceli bir silindirde de toplanabilir. Yalnız kinetik incelemelerde her hacim okunmasında silindirdeki sıvının (yüksekliğinden ileri gelen) basıncını da hesaba katmak gerekeceğinden hacmi bir gaz büretinde okuma tercih edilir, Yine, gazın basıncıyla bir Mariotte şişesinden akıtıldığı sıvının ağırlığı da ölçülebilir ; fakat bu takdirde ve hızlı bir reaksiyonda, sıvının ağırlığını her an doğru ve hassas (herhâlde tek kefeli bir terazide) okuma zorluğu vardır. Dolayısıyla bu araştırmada, Zerewitinoff reaksiyonunun kinetik incelenmesi, açığa çıkan etanın atmosfer basıncında belirli zaman aralıklarında basıncını ölçerek yapılmış ve buradan Grignard reaktifi konsantrasyonu hesaplanmıştır.

b. Reaksiyon ortamının kontrolü.

Reaksiyon kinetiği, $25,0 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ de incelenmiştir. Bunun için iki çeperli bir reaksiyon kabının çeperleri arasından $25,0^{\circ}\text{C}$ de ve $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ duyarlılıkla termostalanmış su devrettirilmiştir.

Grignard reaktifinin reaksiyon kabına konmasından ve sabit sıcaklığı almasından sonra 1-2 ml'lik küçük bir hacim substrat çözeltisi hipodermik şırıngayla ortama verilir; bu esnada, ekzoterm olan reaksiyonda açığa çıkan

ısından dolayı sıcaklığın çok az da olsa yükseleceği muhakkaktır. Fakat çalışılan düşük konsantrasyonlarda bu sıcaklık yükselmesinin , termostatın duyarlılığı içine girdiği bulunmuştur.

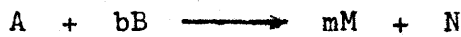
c. Zamanın ölçülmesi.

Elektrikli bir saat kullanılır ve saat dakikaları 3 sn müddetle zil çalarak haber verir; bu, düzey kabını kullanarak gaz hacminin ölçülmesi üzerinde saatin gözlenmesiyle bir hata yapılmamasını sağlamak içindir. Hacim okunmaları , reaksiyonun hızına ve tamamlanma süresine bağlı olarak 15,30 ve 60 sn aralıklarla yapılır. Zamanın ölçülmesinde hata, büretdeki ve düzey kabındaki sıvı seviyelerinin eşitlenmesinden ve reaksiyonun başlangıç anında substratın ortama verilme zamanından ileri gelebilir fakat her iki işlem de 1 sn den fazla zaman almıyor.

d. Konsantrasyonun tayini.

Gaz analizi metodunun, Grignard reaktifinin konsantrasyonunun tayininde geçerli bir metod olarak uygulandığı belirtildiği halde, bu metodun da gazın açığa çıkma hızının sıvıdaki diffüzlmesine bağlı olması ve reaksiyon karışımında sıcaklıkla değişen çözünürlüğü gibi mahzurları vardır. Sırasıyla iyice karıştırmak, reaksiyon ortamını duyarlılıkla termostalamak ve çözücüyü, dietil eteri daha önce çalışılan sıcaklıkta (hatta 0°C de) açığa çıkan gazla doyurmak suretiyle bu mahzurların giderilmesine çalışılmıştır.

Atmosfer basıncında hacim ölçme metoduyla, Grignard reaktifinin t anında, değişen konsantrasyonunun (etil magnezium bromürün eterdeki çözeltisinde etil gruplarının molar konsantrasyonu) nasıl bulunacağını belirtelim:



gibi M nin gaz ünün olduğu bir reaksiyon için

$$\begin{aligned} A_0 &= A_0 - x \\ &= A_0 - \frac{N_t}{m \cdot V_e} \\ &= A_0 - \frac{P \cdot \Delta V}{mRT_g V_e} \end{aligned}$$

yazılabilir.

Burada, V , gözlenen hacim artması N , t anında M nin mol sayısı; V_e , reaksiyon karışımının hacmi, lt; T_g , gazın sıcaklığı; A , reaktifin t anında konsantrasyonu ve A_0 , reaktifin başlangıç konsantrasyonudur.

İncelenen Zerewitinoff reaksiyonu için (örneğin dietilaminle)



aynı bağıntıları yazalım : Grignard reaktifinin başlangıç konsantrasyonuna A_0 , her an reaksiyon giren konsantrasyonuna (ölçülen etan gazının hacmi bunun bir ölçüsüdür) x denirse, t anında (geriye kalan) konsantrasyonu A , mol/lt cinsinden:

$$A = A_0 - x \quad (III.1)$$

$$= A_0 - \frac{P \cdot \Delta V}{RT_g \cdot V_e} \quad (III.2)$$

olur.

P , mm Hg basıncı ve V , ml cinsinden ölçüldüğüne göre;

$$A = A_0 - \frac{\frac{P}{760} \cdot \frac{\Delta V}{1000}}{0,082 \cdot T_g \cdot V_e} \quad (III.3)$$

veya

$$A = A_0 + 0,016 \frac{P(\text{mmHg})V_0(\text{ml})}{T_g(^{\circ}\text{K}) \cdot V_e(\text{ml})} \quad (\text{III.4})$$

yazılabilir

Her t anında A konsantrasyonu bu bağıntı yerine, gaz hacimlerini normal şartlara çevirmek için cetvellerde verilen faktörlerden yararlanarak daha basit bir bağıntıyla bulunabilir. x konsantrasyonunu yeniden yazalım:

$$x = \frac{P \cdot \Delta V}{RT_g V_e} \quad (\text{III.5})$$

V, hacim artışı yerine V kullanılırsa;

$$x = \frac{P \cdot V}{RT_g V_e} \quad (\text{III.6})$$

ve normal şartlar için T_0 ve P_0 'ın bağıntıya alınmasıyla

$$x = \frac{PV}{RT_g} \cdot \frac{T_0}{P_0} \cdot \frac{P_0}{T_0} \cdot \frac{1}{V_e} \quad (\text{III.7})$$

$$= \frac{1}{V_e} \cdot V_0 \cdot \frac{P_0}{RT_0} \quad (\text{III.8})$$

$$= \frac{1}{V_e} \cdot V_0 \cdot \frac{1}{22,4} \quad (\text{III.9})$$

veya

$$= \frac{1}{V_e} \cdot V \cdot f_p \cdot \frac{1}{22,4} \quad (\text{III.10})$$

bulunur. Burada f_p , gaz hacmini normal şartlara çevirme faktörüdür, $V_0 = V \cdot f_p$. f_p değerleri çeşitli t sıcaklıkları ve P basınçları için cedveller halinde tanzim edilmiştir (97a) veya

$$x = \frac{1}{V_e} \cdot V \cdot f_p' \quad (\text{III.11})$$

yanabilir. f_p' çeşitli t sıcaklıkları ve P basınçlarında 1 lt gazın kaç mol geldiğini hesaplamaya yarayan faktördür. Bunlarda cetveller halinde verilmiştir (97b). $f_p' = f_p/22,4$ dür. f_r faktörleri 2 mm farkeden basınç değerleri için ve her $^{\circ}C$ sıcaklıkta verilmiş olduğu halde; f_r' faktörleri 5 mm basınç farkları ve $2^{\circ}C$ aralıkla verilmiştir. Sonuç olarak f_r değerlerinin daha hassas olduğu söyliyebiliriz. Bu husus göz önüne alınarak X konsantrasyonu (III.10) dan bulunur. Kolaylık için her bir X değerinin hesaplanmasından önce reaksiyon ortamına ait

$$x = \frac{V \cdot f_r}{V_e \cdot 22,4} = V \cdot z \text{ mol/lt} \quad (\text{III.12})$$

$$z = \frac{f_r}{V_e \cdot 22,4} \quad (\text{III.13})$$

(III.13) verilen Z faktörü hesaplanır. Ohalde Grignard reaktifinin t anındaki konsantrasyonu A ,

$$A = A_0 - (V \cdot f_r / V_e \cdot 22,4) = A_0 - V \cdot z \quad (\text{III.14})$$

ile bellidir.

V_e , reaksiyon hacmi, Grignard reaktifinin hacmi ile substrat çözeltisinin hacminin toplanmasıyla bulunur ve ml nin onda birine kadar hassasiyetle ölçülebilen bir değerdir. f_r , cetvellerden virgülden sonra üç hane alınır ve dolayısıyla z , virgülden sonra iki haneli bir sayı olarak verilir.

Grignard reaktifinin başlangıç konsantrasyonu A_0

$$A_0 = \frac{(V_s - V_i) f_r}{V_e \cdot 22,4} \text{ mol/lt} \quad (\text{III.15})$$

bağıntısıyla bulunur. Kinetik incelemenin sonunda 1 ml su ilâvesiyle reaktif hidrolizlenir ve V_s hacmi okunur. V_i gaz büretinde okunan ilk hacimdir; bu küçük değer, çözücünden ileri gelir ve çoğu zaman $V_i=0$ yapıldıktan sonra kinetik incelemeye başlanır. Her t anında V hacminden ilâve edilen substrat çözeltisinin hacmini ve V_s değerinden ise Grignard reaktifinin başlangıç konsantrasyonunu bulmak için ilâve edilen suyun hacmini çıkarmak gerekir.

Substratın başlangıç konsantrasyonu B_0

$$B_0 = \frac{g_s}{V_e} \cdot 1000 \cdot \frac{1}{M_s} \text{ mol/lit} \quad (\text{III.16})$$

ile ve t arasındaki konsantrasyonu B

$$B = B_0 - x \quad (\text{III.17})$$

ile bellidir. Burada g_s , substratın reaksiyona ortamına verilen çözeltisi içindeki miktarı (gr) ve M_s , molekül ağırlığıdır.

Grignard reaktifinin konsantrasyonunu her kinetik incelemenin sonunda bulmak yerine, başlangıçta bir kere bulmak ve her inceleme için bu değeri almak da mümkündür. Ancak çalışma esnasında az da olsa havanın etkisine maruz kalacağı göz önüne alınırsa ilk metodun daha hassas sonuçlar vereceği aşaktır.

e. Konsantrasyon tayinindeki belirsizliğin bulunması.

Hesaplanacak reaksiyon hız sabitine ait standart sapma ve bağıl hata direkt olarak ölçülen zaman ve konsantrasyon değerlerindeki belirsizlikten yararlanarak bulunabilir. Bu işlemi Sonuçların Değerlendirilmesi bölümüne bırakarak reaktif ve substrat miktarının ne duyarlıkla ölçüldüğünü ve özellikle çözücünün, dietil eterin buhar basıncının kinetik hesaplar üzerine etkisini belirtelim:

Gaz büretinin hacmi ve okunabilen en küçük hacim belli olduğuna göre reaktif ve substrat miktarının na kadar hassas ölçülmesi gerektiği bulunabilir. Kullanılan 100 ml'lik gaz büretinde okunabilen en küçük hacim 0,1 ml.dir. Çalışma şartlarında; 0,1 ml'lik bir hacim hatasının, toplanan gazın ağırlığında nekadar bir hata yapacağını bulalım: Basıncın 690 mm ve gaz büreti ceketindeki suyun sıcaklığının 20°C (gazın sıcaklığı) olduğu göz önüne alınırsa (ortalama şartlar) 1 mol yani 30 gr etan

$$22400. \frac{293}{273} \cdot \frac{760}{690} = 26450 \text{ ml}$$

gelir. 0,1 ml etan ise

$$30. \frac{0,1}{26450} = 0,0001 \text{ gr}$$

olduğuna göre tartma işleminde (substratların gerekli miktarının tartılması, v.b.) dördüncü haneye kadar doğru tartan bir terazi kullanmak gerekir ve yeter.

Grignard reaktifi ve substrat da reaksiyon ortamına eterdeki çözeltilerinin hacmi ölçülerek alınır. Reaktifin hacminin ölçüldüğü büretde de okunabilen en küçük hacim 0,1 ml dir, ohalde 0,020 M (M=mol/lit) konsantrasyonunda hazırlanmışsa belirsizlik, etil magnezyum bromürün mol ağırlığı 109 olduğuna göre

$$\frac{0,020 \cdot 109}{1000} \cdot 0,1 = 0,0002 \text{ gr}$$

olur. 0,100 M ve kullanılan en yüksek 0,700 M konsantrasyonda ise benzer şekilde 0,0010 gr ve 0,0070 gr. bulunur. Ohalde sırasıyla 0,010, 0,100 ve 0,700 M konsantrasyonunda hazırlanan Grignard reaktifiyle, 30 ml gibi bir reaksiyon hacminde çalışıldığında molar konsantrasyonunun kâtiliğini bulalım.

Konsantrasyon ^{deki belirsizlik}, 0,020 M reaktifle ; $\frac{0,0002}{30} \cdot \frac{1000}{109} = 0,1 \text{ mM (milimol/lit)}$

olur. Benzer şekilde 0,100 ve 0,700 M için 4 mM bulunur. Sonuçla 0,100 M den büyük konsantrasyonlarda mM cinsinden bir değerle yetinmek, düşük konsantrasyonlarda ise mM cinsinden ve virgülden sonra bir manâlı rakam taşıyan bir değer vermek gerekir.

Substratın alındığı 1 veya 2 ml'lik hipodermik şiringalarda da 0,1 ml yi okumak mümkün olduğundan yukardakine benzer hesaplar yapılarak, substrat konsantrasyonu içinde aynı kesinliği taşıyan değerler vermek gereği bulunur.

Reaksiyonda açığa çıkan gaz hacminin ölçülmesine dayanan metodların bir mahzuru, buhar basınçları ile ilgili-hem gazın üzerinde toplandığı sıvıya ve hemde reaksiyon ortamına ait- düzeltme yapılması zorunluluğudur. Onun için gaz büretinde buhar basıncı çok düşük bir yağ bulundurulur bu mahsurlardan biri giderilmiştir. Reaksiyon karışımının buhar basıncı P_r ise, gazın P atmosfer basıncı yerine, $P-P_r$ basıncında ölçüldüğü göz önüne alınmalıdır. Fakat reaksiyon kabı ile gaz büreti arasında çok etkin bir soğutucu kullanırsa eter düşük sıcaklıkta hemen yoğunlaşacağı için buhar basıncıyla ilgili bir düzeltme yapılması gerekmez veya bunun kinetik inceleme sonuçlarına etkisi hata sınırları içinde kalır.

Çalışmamızda, bu etkin soğutucu, kuru buz-aseton karışımıyla doldurulmuş bir soğutucudur. (Yapısı Kinetik İnceleme için geliştirilen sistemde anlatılacaktır.) Sonradan bunun yerine içinden bir kryostatdan alınan soğuk gliserinli suyun dolaştığı bir başka soğutucuyla çalışılmıştır. İlkinde soğutucunun sıcaklığında eterin buhar basıncı çok düşük olduğundan yalnız bu sıcaklığın reaksiyon süresince biraz değişmesiyle (artmasıyla) kinetik hız sabiti üzerindeki hata önemlidir; ikincisinde su sabit sıcaklıkta devrettiğinden bu mahsur ortadan kalkar. Fakat bu hususun kinetik inceleme

* Fakat bu ikinci tip soğutucu ile çalışılırken, gaz, P yerine $P-P_r$ (P_r : eterin soğutucu sıcaklığındaki buhar basıncı) basıncında toplandığından (III.13) de f_r yerine $f_r \cdot \frac{P-P_r}{P}$ alınır.

sonuçlarına etkisini açıklayalım:

Dietil eterin düşük sıcaklıklara ait buhar basınçları şöyledir: -74°C de 1 mm, -48°C de 10 mm, -28°C de 40 mm, -10°C de 112 mm, -1°C de 176 mm ve 0°C de 184 mm.

Karbondiyoksit karı (kuru buz) ve aseton karışımı ile -72°C gibi bir sıcaklığa inilebilir ki bu sıcaklıkta eterin buhar basıncının (1 mm kadar) atmosfer basıncı yanında (yaklaşık 690 mm) P-P_r düzeltmesini gerektirmeyecek kadar düşük olduğu görülür. Hattâ kinetik inceleme sırasında, soğutucunun sıcaklığının -28°C ye inmesi bile (eterin buhar basıncının 40 mm ye çıkması, fakat 10 dk gibi uzun süren reaksiyonlarda dahi -50°C den yukarı çıkmıyor) 2. mertebe hız sabitinin $0,0003 \text{ M}^{-1}\text{sn}^{-1}$ kadar düşük bulunmasına sebep olurki aminlerin Zerewitinoff reaksiyonuna ait en küçük hız sabitindeki belirsizlik ise $0,0007 \text{ M}^{-1} \text{sn}^{-1}$ dir (Bak.s. 42). (Daha küçük hız sabitlerinin elde edildiği 1- alkinlerle çalışılırken yukarıda bahsedilen ikinci tip, sıcaklığı sabit kalan soğutucu kullanılmıştır.)

2.mertebe hız sabiti üzerindeki $0,0003 \text{ M}^{-1}\text{sn}^{-1}$ lik bu negatif hata şöyle hesaplanabilir:

Soğutucu içinde gazın sıcaklığının -72°C den -48°C ye kadar düştüğünü farzedelim, eterin bu sıcaklıkta buhar basıncı 10 mm dir. Atmosfer basıncının 690 mm ve gazın sıcaklığının 20°C olduğu bir inceleme için 10.dk da okunan 100 ml gibi (maksimum) bir hacimde ne kadar hata yapıldığını bulalım:

Bu gaz esasen $100 \cdot \frac{690}{690-10} = 101,5 \text{ ml}$ dir. Reaktif ve substrat konsantrasyonları $A_0 = 0,200 \text{ M}$, $B_0 = 0,300 \text{ M}$, $v = 30 \text{ ml}$ ve $f_r = 0,846$ ise $\alpha = 1,26$ dir (Bak.s. 30). Ohalde

$$B_y = B_0 - x_y = 300 \cdot 10^{-3} - 100 \cdot 10^{-3} \cdot 1,26 = 174 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$A_y + A_0 - x_y = 200 \cdot 10^{-3} - 100 \cdot 10^{-3} \cdot 1,26 = 74 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$B_d = B_0 - x_d = 300 \cdot 10^{-3} - 101,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,26 = 172 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$A_y = A_0 - x_d = 200 \cdot 10^{-3} - 101,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,26 = 72 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

dir. y ve d indisleri yanlış ve buhar basıncıyla ilgili düzeltmenin yapıldığı doğru değerlerdir. $t = 10 \text{ dk} = 600 \text{ sn}$ olduğu da göz önüne alınarak

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{B_0 - A_0} \ln \frac{A_0}{B_0} \frac{B}{A}$$

bağıntısı uygulanırsa

$$k_d = \frac{1}{600} \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{200}{300} \frac{172}{72}$$

ve

$$k_y = \frac{1}{600} \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{200}{300} \frac{174}{74}$$

dolayısıyla

$$k_d = \frac{1}{600} \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{172}{72} \frac{74}{174}$$

ve

$$k_d - k_y = 0,0003 \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$$

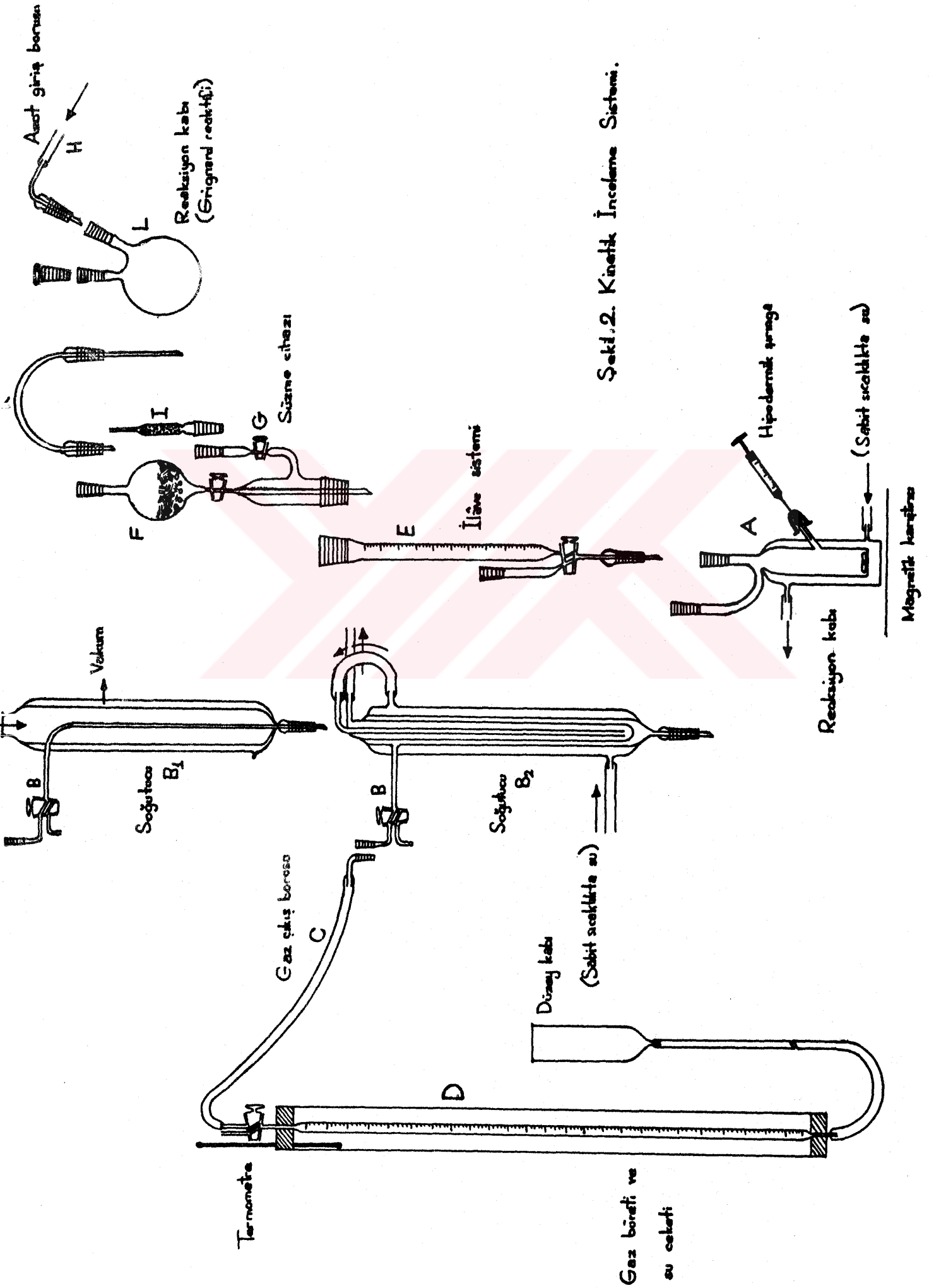
bulunur.

Yukarıda belirtilen ikincitip soğutucuda ise kryostatdan alınan $-1^{\circ} \pm 0,3$ $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta gliserinli su devrettirildiğinden önce $10,3^{\circ}\text{C}$ lik değişimin eterin -1°C de 176 mm olan buhar basıncında ne gibi bir değişmeye sebep olduğunu bulalım:

Eter için $\log P = 6,786 - \frac{994,2}{220,0+t}$ bağıntısından yararlanarak buhar basıncındaki bahsedilen değişimin $179-174 = 5$ mm olduğu hesaplanır. Ohalde 100 ml'lik gazın hacmi doğru olarak $100 \cdot \frac{690-176}{690-179} = 100,3$ ml dir. Yukarıdaki- ne benzer hesaplarla $k_d - k_y < 0,0003$ olacağı açıktır.

2°. Geliştirilen Kinetik İnceleme Sistemi.

Zerewitinoff reaksiyonunun kinetik incelemesi için geliştirilen sistem (Şekil.2), dışardan termostalanan ve magnetik olarak karıştırılan 60 ml'lik iki ağızlı ve ceketli bir reaksiyon kabı (A), soğutucu (B_1 ve B_2) gaz çıkış borusu (C) ve bunun bağlandığı bir gaz büteninden (D) ibarettir. Reaksiyon kabının ağızları rodajlıdır. Ağızlarından birine soğutucu, diğerine reaktif ilâve sistemi (E) takılır. Reaksiyon kabında ayrıca üzerinde substrat çözeltilisinin ilâve edileceği hipodermik şırınga için lâstik kapaklı bir ağız



da vardır.

İki farklı tip soğutucu kullanılmıştır, ilki şekilde görüldüğü gibi çift yüzeyli ve kuru buzlu soğutucu karışımların doldurulması için hazırlanmış özel bir soğutucudur, ısıyı iletmemesi için dış kısmının iç yüzeyi gümüşle kaplanmış ve havası boşaltılmıştır (B_1). Diğer soğutucu da çift yüzeyli olup giren su her iki yüzeyi de soğutur (B_2). Soğutucunun üzerinde iki yönlü bir musluk (dışarıya ve gaz büretine açılan) ve gaz çıkış borusunun girdiği bir rodaj bulunur.

Gaz büreti 100 ml'lik olup üstünde iki yönlü bir musluk vardır ve gaz çıkış borusu (tygon boru) buna bağlıdır. Gaz büreti oda sıcaklığında suyla dolu bir ceket içine alınmış, cekete bir termometre daldırılmış ve büret alttan bir düzey kabıyla birleştirilmiştir. Büret sıvası olarak buhar basıncı çok düşük bir hafif yağ kullanılır.

Reaktif ilâve sistemi (E) ucu rodajlı , Y şeklinde iki yönlü bir musluğa bağlı 25 ml'lik bir büretten ibarettir, musluk öbür taraftan ucu yine rodajlı kısa bir boruya açılır. Bürete süzme cihazı takılır (F), şekilden görüleceği gibi içine cam pamuğu doldurulan geniş bir kısma bir musluk bağlanmıştır, reaktif buradan alınır; yanında ucu rodajlı bir boruda yine bir musluk vardır (G), azot geziren boru (H) buraya bağlanır (Gereğinde azot, reaksiyon ortamına büretin musluğuna bağlı borudan da verilebilir). Azot girişi kaldırıldıktan sonra (G) ye bir kurutma borusu takılır (I). Süzme cihazı yine rodajlı yuvarlak bir boruyla (K), Grignard reaktifinin hazırlandığı kapla (L) birleştirilir.

Bir kinetik inceleme için, sistem kurulduktan sonra;

Reaksiyon kabı termostalanır,

Soğutucu karışım hazırlanarak soğutucuya doldurulur (B_1) veya diğer soğutucu kullanılırsa istenilen düşük sıcaklıkta su devrettirilir (B_2).

Gaz büretine ait su ceketinin sıcaklığı ve atmosfer basıncı kaydedilir (deney sonunda her ikisinin değişip değişmediği kontrol edilir).

Sisteme azot giriş borusu takılarak uzun süre azotla yıkanır, bu esnada soğutucudaki musluk dışarıya açıktır ; yıkama bitince önce bu sonra ilâve sistemindeki (E) ve dan sonra G deki musluk kapatılır. Azot girişi kaldırılır ve buraya kurutma borusu (I) takılır.

Reaksiyon kabının (L) ağızlarından biri açılarak azot giriş borusu buraya bağlanır diğerine reaktifi süzme cihazına getiren boru (K) takılır (Süzme cihazı da işlemden önce azotla yıkamış olmalıdır). Süzme cihazındaki ve G deki musluklar açılır ve azotun basıncıyla istenilen hacimdeki reaktif süzülerek bürete alınır. Sonra yalnız G deki musluk açılarak ve soğutucudaki musluk da dışarıya açıkken reaktif, reaksiyon kabına alınır ve bütün musluklar kapatılır. Mağnetik karıştırıcı çalıştırılır.

Soğutucudaki musluk (B) gaz büretine açılarak reaksiyon kabı gaz büteriyle birleştirilir ve büret (D) musluğu reaksiyon kabına ve dışarıya açılarak sıfıra ayarlanır (veya V_1 ilk hacim okunur).

Elektrikli saat çalıştırılır.

Substrat çözeltisi şırıngaya alınır ve saatin dakikayı haber verme süresi içinde yavaşca lâstik kapaktan verilir.

Belirli zaman aralıklarında zaman ve gazın hacmi okunarak kaydedilir.

Kinetik inceleme bittikten sonra Grignard reaktifinin konsantrasyonunu tayin için şırıngayla ve yavaşca 1 ml su ilâve edilir, bir süre dengeye gelmesi beklendikten sonra V_s hacmi okunur.

3.° Sonuçların Değerlendirilmesi ve Hız Sabiti Üzerindeki Hatanın Bulunması.

Zerewitinoff reaksiyonunun kinetik incelenmesi ile reaksiyonun mertebesinin belirtilmesine ve hız sabitlerinin bulunmasına çalışılmıştır. Mertebesinin belirtilmesi için formülde yerine koyma ve de grafik metodlar uygulanmıştır. Belirli bir formüle uyan hız sabitleri bulunsa dahi uygun grafikler çizilerek eğrinin gidişiyle (doğrunun düzgün gidişi aşağı veya yukarı sapsması) reaksiyon hakkında başka sonuçlar çıkarmak mümkün olur.

Reaksiyon hız sabitlerinin tayini için grafik metod (konsantrasyonun uygun bir fonksiyonunu zamana karşı grafiğe alarak eğim bulma) yerine basit analitik metodlardan "Long-interval method" kullanılmıştır. Grafik metod çabuk ve kolay sonuç vermekle beraber analitik metodlar daha kesin değer verirler. "Long-interval method" (98), k'nın, ilk konsantrasyonun ard arda gelen her bir konsantrasyon ve zamanla formüle konarak hesaplanmasıdır.

$$k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} k_{0,i} \quad (n: \text{Gözlem sayısı})$$

Başlangıç konsantrasyonunun diğerlerine nazaran daha hassas bilinmesi, substratın ilâve süresinin zaman aralığına göre daha çok kısa olması bu metodun diğerine ("short-interval" method; $k_{i,i+1}$ değerleri ardarda gelen konsantrasyon - zaman çiftlerinden hesaplanır.) tercih sebebidir. Reaksiyona ait k değerleri bu metodla bulunduktan sonra 10-16 değeri ortalaması alınır. "Short-interval method" da ise bu ortalama, zaman aralığı eşitse ilk ve son konsantrasyon hariç diğerlerinin atılmasıyla bulunan değer olurki bu da bu metodun seçilmeyişi sebeplerinden biridir.

Reaksiyon hız sabitlerinin doğruluğunu kontrol için, kinetik incelemelerde daima 1. mertebeye indirgeme tekniği, -Grignard reaktifinin veya substratın konsantrasyonunun diğerine nazaran çok büyük alınarak sabit tutulması (İng. pseudo-first order technique) de uygulanarak hız sabitlerinin bu yolla da bulunmasına çalışılmıştır.

Hesaplanan hız sabitlerine ait standard sapmayı ve bağıl hatayı, direkt olarak ölçülen zaman ve konsantrasyona ait belirsizliklerden yararlanarak bulabiliriz (99); çünkü k, zaman ve konsantrasyonun bir fonksiyonudur. S_i değişkenlerinin fonksiyonu olan p için standard sapma, değişkenlerin i standard sapmalarına aşağıdaki gibi bağlıdır:

$$P = f (S_1, S_2, S_3, \dots S_n) \quad (\text{III.18})$$

$$\sigma = \left[\sum_i \left(\frac{\partial p}{\partial S_i} \right)^2 \sigma_i^2 \right]^{1/2}$$

40
(III.20)

Bu bağıntıya ilerde verilecek olan 2.mertebeden kinetik hız sabitleri üzerindeki belirsizliği (bağıl hatayı) bulmak için uygulayalım :

Reaktiflerin başlangıç konsantrasyonlarının aynı olduğu ($A_0=B_0$) 2.mertebeden bir reaksiyonda hız sabiti k,

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{A_0} \frac{x}{A_0-x} = \frac{1}{t} \frac{1}{A_0} \frac{1}{(A_0/x)-1} \quad (\text{III.21})$$

formülüyle bulunur. k nın t ve x değişkenlerine göre kısmî türevi alınırsa ($A_0=\text{sabit}$);

$$\frac{\partial k}{\partial t} = \frac{1}{A_0} \frac{x}{A_0-x} \left(-\frac{1}{t^2} \right) = -\frac{1}{t} k \quad (\text{III.22})$$

$$\frac{\partial k}{\partial x} = \frac{1}{t} \frac{1}{A_0} \frac{A_0/x^2}{[(A_0/x)-1]^2} = k \cdot \frac{A_0}{(A_0-x)x} \quad (\text{III.23})$$

bulunur, (III.20) de yerine konursa k ya ait standart sapma,

$$\sigma_k = \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial t} \right)^2 \sigma_t^2} \quad (\text{III.24})$$

$$= k^2 \frac{1}{t^2} \cdot \sigma_t^2 + k^2 \left(\frac{A_0}{(A_0-x)x} \right)^2 \cdot \sigma_x^2 \quad (\text{III.25})$$

ve bağıl hata, σ_k/k

$$\frac{\sigma_k}{k} = \frac{1}{t^2} \cdot \sigma_t^2 + \left(\frac{A_0}{(A_0-x)x} \right)^2 \cdot \sigma_x^2 \quad (\text{III.26})$$

bulunur. σ_t ve σ_x belli olduğuna göre reaksiyonun bir t anına ait x değeri alınarak σ_k/k hesaplanabilir. σ_t maksimum 3 sn dir. (Bak.s.27). σ_x ise aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$x = V \cdot z = V \cdot \frac{f_r}{V_e \cdot 22,4} \quad (\text{III.27})$$

idi (Bak. s. 30). $\frac{f_r}{22,4} = S = \text{sabit}$ olduğuna göre

$$x = S \cdot \frac{V}{V_e} \quad (\text{III.28})$$

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial V} \right)^2 \cdot \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial V_e} \right)^2 \cdot \sigma_{V_e}^2 \quad (\text{III.29})$$

dir. Kısmi türevleri alınır;

$$\frac{\partial x}{\partial V} = S \cdot \frac{1}{V_e} = \frac{x}{V} \quad (\text{III.30})$$

$$\frac{\partial x}{\partial V_e} = S \cdot V \left(-\frac{1}{V_e^2} \right) = -\frac{x}{V_e} \quad (\text{III.31})$$

ve (III.29) da yerine konursa ,

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{x}{V} \right)^2 \cdot \sigma_V^2 + \left(\frac{x}{V_e} \right)^2 \cdot \sigma_{V_e}^2 \quad (\text{III.32})$$

$$\frac{\sigma_x}{x} = \left(\frac{1}{V} \right)^2 \cdot \sigma_V^2 + \left(\frac{1}{V_e} \right)^2 \cdot \sigma_{V_e}^2 \quad (\text{III.33})$$

bulunur. Her reaksiyona ait V ve V_e değerleri alınabileceği gibi V=70 ml (kinetik incelemenin son değerlerinden biri) ve V_e=25 ml alarak ve de

$\sigma_V = \sigma_{V_e} = 0,1$ ml olduğunu hatırlıyarak ortalama bir değer bulalım:

$$\left(\frac{\sigma_x}{x} \right)^2 = \left(\frac{1}{70} \right)^2 \cdot 0,1^2 + \left(\frac{1}{25} \right)^2 \cdot 0,1^2 \quad (\text{III.34})$$

$$\left(\frac{\sigma_x}{x} \right)^2 = 3,8 \cdot 10^{-4} \quad (\text{III.35})$$

$$\frac{\sigma_x}{x} = 1,9 \cdot 10^{-2} \approx 2 \cdot 10^{-2} \quad (\text{III.36})$$

ve x üzerinde bağıl hata % 2 bulunur.

Grignard reaktifi ve dietil amin arasındaki reaksiyonun kinetik incelenmesinde, bir deneyde başlangıç konsantrasyonu $A_0 = B_0 = 360 \text{ mM}$, $t=285 \text{ sn}$ ve $x= 240 \text{ mM}$ dır. (III.26) yı uygularsak,

$$\frac{\sigma_k}{k} = \frac{1}{285^2} \cdot 3^2 + \left(\frac{360 \cdot 10^{-3}}{240 \cdot 10^{-3} \cdot 120 \cdot 10^{-3}} \right)^2 \cdot (240 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2})^2 \quad (\text{III},37)$$

$$= 1,1 \cdot 10^{-4} + 39,8 \cdot 10^{-4} = 40,9 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\sigma_k}{k} = 6,4 \cdot 10^{-2} \quad (\text{III},38)$$

bulunur. t üzerindeki hatanın (1.terim) diğeri yanında ihmal edilebileceği görülüyor. Bağlı hata ise % 6.4 dır. Bu reaksiyonun ortalama hız sabiti $11,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ olduğuna göre

$$\sigma_k = 11,2 \cdot 10^{-3} \cdot 6,4 \cdot 10^{-2} = 0,7 \cdot 10^{-3} \quad (\text{III},39)$$

ve $k = 11,2 \cdot 10^{-3} + 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ dir.

Grignard reaktifi ve 1-heptin arasındaki reaksiyona ait bir kinetik inceleme için $A_0 = B_0 = 600 \text{ mM}$, $t = 28 \text{ dk}$ ve $x = 300 \text{ mM}$ dir. (III.26) yı uygularsak,

$$\frac{\sigma_k}{k} = \frac{1}{28 \cdot 60} \cdot 3^2 + \left(\frac{6000 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 10^{-3} \cdot 300 \cdot 10^{-3}} \right)^2 \cdot (300 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2})^2 \quad (\text{III},40)$$

$$\frac{\sigma_k}{k} = 5,3 \cdot 10^{-2} \quad (\text{III},41)$$

ve reaksiyonun hız sabiti $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ olduğuna göre

$$\sigma_k = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 5,3 \cdot 10^{-2} = 0,1 \cdot 10^{-3} \quad (\text{III},42)$$

ve $k = 1,0 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ olarak verilir.

Sonuçla; Zerewitinoff reaksiyonu hız sabitlerine ait belirsizliğin % 6 dan fazla olmadığı görülüyor, o halde bu değerler reaksiyona ait ilerde bula çağımız lineer berbest enerji bağıntılarını çıkarmak için kullanılabilir;

çünkü literatürde bu amaç için % 5-10 belirsizlik uygun görülmüştür.

4°. Reaksiyon Ürünlerinin Analizi.

Reaksiyon ürünleri , katı halde ayrılırsa kinetik incelemeden sonra azot atmosferinde süzülerek ayrılır, vakum desikatöründe silikajel üzerinde kurutulur. Maddenin yapısında bulunan toplam Mg , bazik Mg ve toplam Br nin kantitatif tayinleri yapılır. Uygulanan analiz metodları toplam Mg için 8-hidroksi kinolin ile gravimetrik çöktürme, EDTA (etilen diamin tetra asetik asidin di sodyum tuzu) ile titrasyon, bazik Mg için asit-baz titrasyonu ve Br için Volhard metodudur. (100).

Zerewitinoff reaksiyonu ve ürünlerinin yapısı hakkında literatür zengin olmakla beraber bütün kinetik çalışmalar için tavsiye edildiği üzere incelediğimiz reaksiyonlarda da, uygulanan şartlardaki reaksiyon ürünlerinin analizi yapılarak literatürde verilen sonuçlara uygunluğu saptanmıştır.

çünkü literatürde bu amaç için % 5-10 belirsizlik uygun görülmüştür.

5°. Reaksiyon Ürünlerinin Analizi.

Reaksiyon ürünleri , katı halde ayrılırsa kinetik incelemeden sonra azot atmosferinde süzülerek ayrılır, vakum desikatöründe silikajel üzerinde kurutulur. Maddenin yapısında bulunan toplam Mg , bazik Mg ve toplam Br nin kantitatif tayinleri yapılır. Uygulanan analiz metodları toplam Mg için 8-hidroksi kinolin ile gravimetrik çöktürme, EDTA (etilen diamin tetra asetik asidin di sodyum tuzu) ile titrasyon, bazik Mg için asit-baz titrasyonu ve Br için Volhard metodudur. (100).

Zerewitinoff reaksiyonu ve ürünlerinin yapısı hakkında literatür zengin olmakla beraber bütün kinetik çalışmalar için tavsiye edildiği üzere incelediğimiz reaksiyonlarda da, uygulanan şartlardaki reaksiyon ürünlerinin analizi yapılarak literatürde verilen sonuçlara uygunluğu saptanmıştır.

çünkü literatürde bu amaç için % 5-10 belirsizlik uygun görülmüştür.

DENEL SONUÇLAR

A. Kinetik İnceleme Sonuçları.

1°. Etil Magnezyum Bromür ve Sekonder aminler Arasındaki Reaksiyonun Kinetiği.

Zerewitinoff reaksiyonları incelenen sekonder aminler, dietil amin, $(C_2H_5)_2NH$; N-etil anilin, $C_6H_5-NH-C_2H_5$ ve difenil amin, $C_6H_5-NH-C_6H_5$ dir.

a. Stokiyometri.

Grignard reaktifinin sekonder aminlerle reaksiyon aşağıdaki gibi formüllendirilir:



Reaksiyon ürünleri etan ve Literatür Araştırması bölümünde belirtilen sekonder aminlerin halomagnezil türevleridir.

Dietil amin ve N-etil anilinle reaksiyon şartlarında çöken beyaz toz görünüşünde katı ürünün kimyasal analiz sonuçları da dietil bromomagnezil amin, $(C_2H_5)_2NMgBr$ ve etil fenil bromomagnezil amin, $C_6H_5-NC_2H_5MgBr$ yapısına uygundur. Difenil aminle katı bir reaksiyon ürünü elde edilememiştir, bundan biraz sonra tekrar bahsedilecektir. Bu katı reaksiyon ürünleri eşdeğer miktarda Grignard reaktifi ve sekonder aminin reaksiyona sokulmasıyla kolayca elde edilirler, aminin aşırısı alınırsa ürünün çökmesi daha yavaştır ve hatta amin çok aşırı miktarda ise çözücü etkisinden dolayı hiç çökmez.

Halomagnezil aminler, sıcakda daha kolay olmak üzere suda, asit ve alkalilerde çözünür; aprotik (eter, benzen, v.b.) ve amfiprotik (alkol) çözücülerde çözünmez.

* C_2H_5MgBr , etil magnezyum bromürün gerçek yapısını veren bir formül değildir, fakat organometalik kimya literatüründe yine reaktifi kolayca belirtmek için " C_2H_5MgBr " şeklinde yazılır.

Aşağıda dietil aminle elde edilen reaksiyon ürününe ait teorik yüzde bileşimi ve tipik analiz sonuçları verilmiştir:

CETVEL 1

Etil magnezyum bromür ve dietil amin arasındaki reaksiyon ürününün kimyasal analiz sonuçları.

	Denel		Teorik
	1 ^o a	2 ^o b	$(C_2H_5)_2NMgBr$
Basık Mg ⁺²	% 12,9	% 14,4	% 13,8
Toplam Mg	11,2	13,9	13,8
Toplam Br	45,4	41,2	45,3

a. Dietil aminin aşırısı alınmıştır.

b. Dietil amin ve etil magnezyum bromür eşdeğer miktarda alınmıştır.

Difenil aminle katı bir reaksiyon ürünü elde edilemediği belirtilmiştir. Bununla beraber sekonder aminler gibi bir tek hidrojeni bulunan pirolün etil magnezyum bromürle eterde çözünen bir reaksiyon ürünü verdiği fakat piridin beraberinde bu ürünün (bromo magnezil pirol veya sentezlerde kullanılan adıyla piril magnezyum bromür) $C_4H_4N-MgBr$. $(C_5H_5N)_2$ yapısında yeşil-kahverengi bir toz halinde çöktürüldüğü literatürde yayımlanmıştır (101). Bu gözleme alınarak, eşdeğer miktarlarda etil magnezyum bromür ve difenil amin arasındaki reaksiyon bittikten sonra (pratikçe gaz çıkışının durması) ortama piridin ilâve edilirse önce sarı renkli olan koyu yeşil toz halinde bir ürün elde edilir ki bunun muhtemel yapısı $(C_6H_5)_2-NMgBr$. $(C_5H_5N)_2$ dir. Aşağıda bu yapıdan beklenen yüzde bileşimiyle ürüne ait sonuçlar verilmiştir:

CETVEL 2

Etil magnezyum bromür ve difenil aminle piridin beraberinde çöken ürünün kimyasal analiz sonuçları.

	Denel	Teorik
Toplam Mg	6,1	5,2
Toplam Br	18,4	18,0

Gerçekten etil magnezyum bromür de piridin beraberinde bütün Grignard reaktiflerinin piridin, kinolin v.b. gibi tersiyer heterosiklik aminlerle verdiği gibi: C_2H_5MgBr . $(C_2H_5)_2O$. $(C_5H_5N)_2$ yapısında bir beyaz katı ürün verir (102).

Etil magnezyum bromür ve sekonder aminler arasındaki reaksiyona ait ürünün formülünün stokiyometrisinden beklenildiği gibi olması bu bimoleküler reaksiyonun tek basamaklı olduğu sonucunu verir.

b. Merteye ve hız sabitleri.

Etil magnezyum bromür ve sekonder aminler -di etil amin, N-etil anilin ve difenil amin-arasındaki Zerewitinoff reaksiyonları basit 2.mertebeden- hem reaktife ve hem substrata göre 1. mertebeden-reaksiyonlardır.

Etil magnezyum bromür ve dietil amin değişik konsantrasyon ve mol oranlarında reaksiyona sokulur ve zamana karşı bulunan konsantrasyon değerleri basit 1.2. ve 3. mertebeden reaksiyonlara ait hız bağıntılarında (integre edilmiş hız eşitlikleri) yerine konursa yalnız basit 2.mertebeyle ait bağıntının sabit reaksiyon hız sabitleri verdiği görülür. Diğer taraftan reaksiyon, Grignard reaktifinin veya substratın (dietil amin) konsantrasyonu, biri diğerine nazaran çok fazla (Zerewitinoff reaksiyonlarında en az 3-4 katı fazla, yeterlidir) alınarak incelenirse (1.mertebeyle indirgeme tekniği, İng: pseudo-first order technique) sırasıyla reaktife ve substrata göre 1.mertebeden hız sabitleri elde edilir.

Reaksiyona ait 2.mertebe hız bağıntısının differensiyel eşitliği,

$$\frac{dx}{dt} = k [C_2H_5MgBr] [Sek.amin] \quad (IV.1)$$

dir. Kinetik hız sabitleri, k, zaman-konsantrasyon değerleri 2.mertebe integrasyonla edilmiş hız bağıntısında yerine konarak veya grafik metoduyla bulunabilir. 2.Mertebe integrasyon edilmiş hız bağıntısı,

$$k = \frac{1}{t(B_0 - A_0)} \ln \frac{A_0}{B_0} \frac{B_0 - x}{A_0 - x} \quad (IV.2)$$

dir. Burada A_0 ve B_0 sırasıyla reaktifin ve substratın başlangıç konsantrasyonlarını ; x, t anında reaksiyona girmiş olan konsantrasyonu gösterir.

$A_0=B_0$ hali için

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{A_0(A_0-x)} \quad (IV.3)$$

dir. (IV.2) de $\ln A_0(B_0-x) / B_0(A_0-x)$ değerleri t ye karşı grafiğe alınırsa elde edilen doğrunun eğiminden yararlanarak k bulunabilir (Grafik metod).

1. Mertebeye indirgenmiş şartlarda Grignard reaktifine* göre 1. mertebeden bir reaksiyon için (yani sek. aminin konsantrasyonunun aşırı alınması durumunda);

$$\frac{dx}{dt} = k'_G [C_2H_5MgBr] \quad (IV.4)$$

ve

$$k'_G = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_0-x} \quad (IV.5)$$

dir. Sek. amine göre 1. mertebeden bir reaksiyon için ise (yani Grignard reaktifinin konsantrasyonu aşırı alınması durumunda);

$$\frac{dx}{dt} = k'_S [Sek. amin] \quad (IV.6)$$

ve

$$k'_S = \frac{1}{t} \ln \frac{B_0}{B_0-x} \quad (IV.7)$$

bağantıları uygulanır.

Cetvel 3 de etil magnezyum bromür ve dietil amin arasında 2. mertebe şartlarında incelenen bir reaksiyona ait zaman ve konsantrasyon değerleriyle (IV.2) den bulunan hız sabitleri verilmiştir. Şekil.1 de bu reaksiyon için açığa çıkan gazın V hacmi zamana karşı grafiğe alınmıştır (a eğrisi) ve $\ln A_0(B_0-x) / B_0(A_0-x)$ değerleri zamana karşı grafiğe alınarak elde edilen doğrunun eğiminden (b eğrisi) k bulunmuştur. Ancak s.39 da belirtildiği üzere k sabitlerinin formülde yerine koyma metodu ile bulunan değerleri daha kesindir.

* Çalışmamızda Grignard reaktifi yalnız etil magnezyum bromür olduğundan her iki isim aynı anlamda kullanılıyor.

CETVEL 3

Etil mağnezyum bromür ve dietil amin arasında 2.mertebe şartlarında incelenen bir reaksiyonun hız sabitleri .

$$(A_0 = 107 \text{ mM ve } B_0 = 167 \text{ mM})$$

t sn	V ml	x mM	(A ₀ -x)mM	(B ₀ -x)mM	$\ln \frac{A_0}{B_0} \frac{B_0-x}{A_0-x}$	$k \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$
0	0	0	107	167	0	-
30	0,5	3	-	-	-	-
60	4,4	5	102	162	0,0174	4,9 ^a
90	9,6	12	95	155	0,0443	8,2 ^a
120	16,6	17	90	150	0,0656	9,1
150	21,9	22	85	145	0,0908	10,2
180	26,9	27	80	140	0,1144	10,6
210	31,3	32	75	135	0,1426	11,3
240	35,1	35	72	132	0,1609	11,2
270	39,1	40	67	127	0,1941	11,9
300	42,7	43	64	124	0,2162	12,0
330	45,9	46	61	121	0,2397	12,1
360	47,8	48	59	119	0,2564	11,8
390	49,2	50	57	117	0,2739	11,7
420	51,2	52	55	115	0,2925	11,6
480	56,1	57	50	110	0,3433	11,9
540	60,9	61	46	106	0,3896	12,0

Ort:11,3

a: Bu değerler, indüksiyon zamanına ait (gazın çok az açığa çıktığı veya hiç çıkmadığı başlangıç anı) olduğundan ortalamaya alınmamıştır.

Cetvel 4 de dietil amine göre 1.mertebeye indirgenmiş bir reaksiyon için zaman-konsantrasyon değerleri ve (IV.7) den bulunan 1.mertebe hız sabitleri görülüyor. Bu reaksiyona ait $V \rightarrow t$ ve $\ln B_0 / (B_0-x) \rightarrow t$ grafikleri, sırasıyla a ve b eğrileri Şekil.2 de verilmiştir.

CETVEL 4

Aşırı Grignard reaktifi ve dietil amin arasında, dietil amine göre 1.mertebeye indirgenmiş bir reaksiyonun hız sabitleri.

($A_0 = 108\text{mM}$ ve $B_0 = 29$)

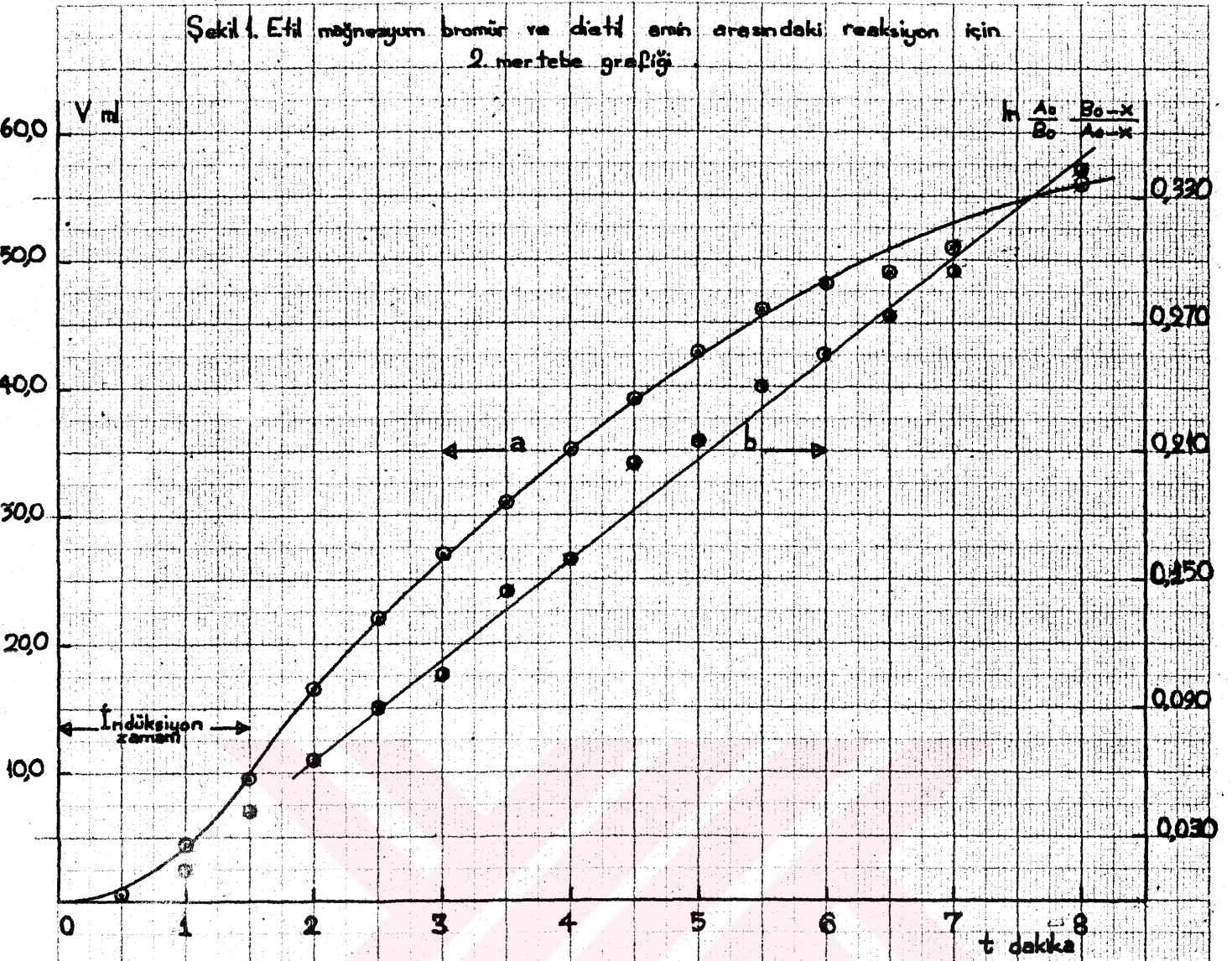
t sn	V ml	x mM	(B_0-x) mM	$\ln \frac{B_0}{B_0-x}$	$k'_s \cdot 10^3 \text{sn}^{-1}$
0	0	0	29	0	-
45	5,3	13	16	0,5947	1,3
60	5,5	14	15	0,6592	1,1
75	6,5	16	13	0,8023	1,1
90	7,5	19	10	1,0647	1,2
105	8,2	21	8	1,2879	1,2
120	8,6	22	7	1,4214	1,2
135	9,4	23	6	1,5715	1,2
150	9,6	24	5	1,7579	1,2
165	10,0	25	4	1,9810	1,3
180	10,3	26	3	2,2687	1,3
195	11,0	27	2	2,6741	1,4
					Ort : 1,2

Bir reaksiyonda 2.mertebe hız sabiti, reaktiflerden birine ait indirgenmiş 1.mertebe hız sabitini, diğer reaktifin aşırı alınan konsantrasyonuna bölmekle elde edilebilir; incelediğimiz reaksiyonlar için

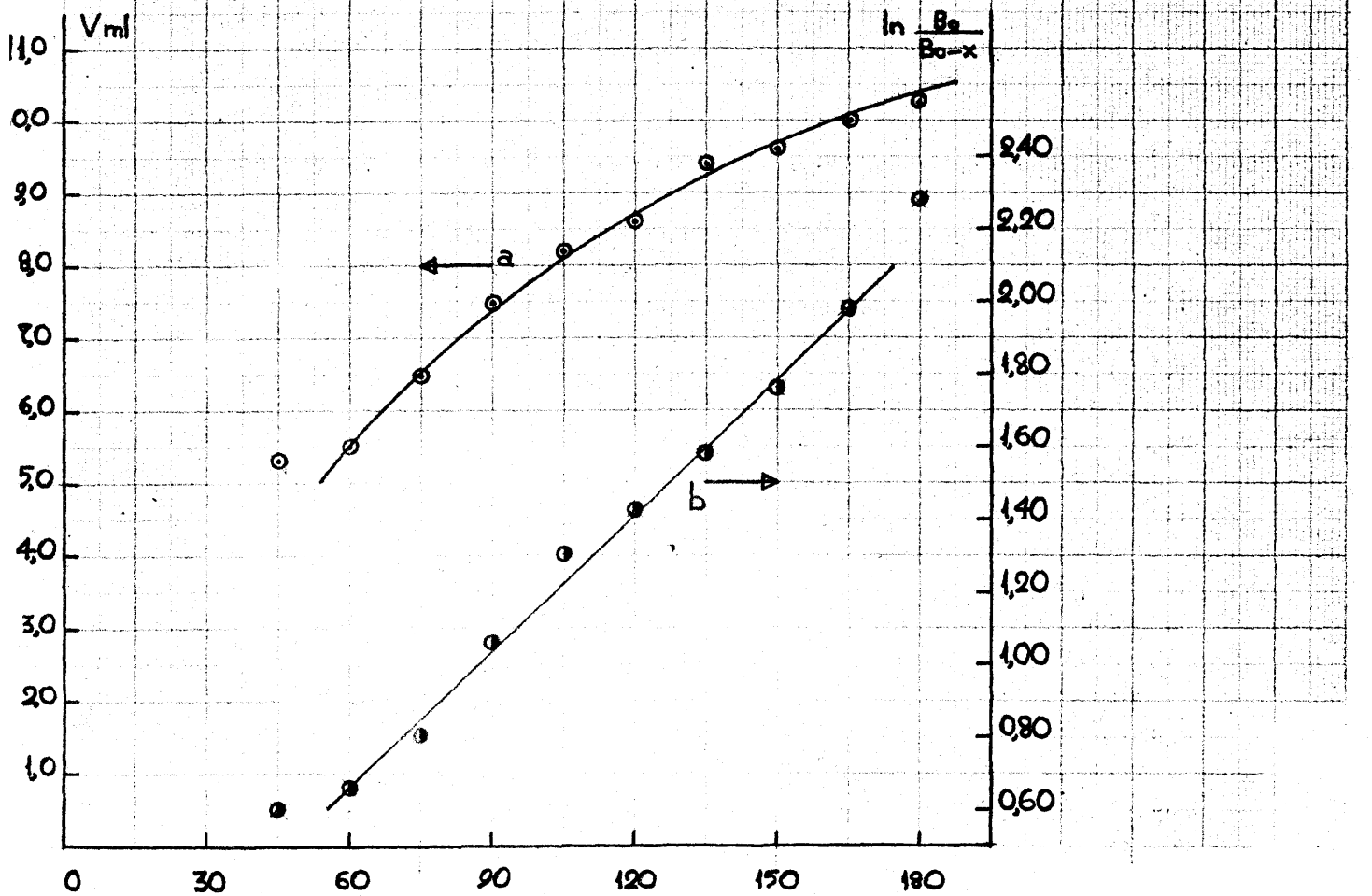
$$k = k'_G / B_0 \text{ ve } k = k'_S / A_0 \quad (\text{IV.8})$$

dir. Fakat kinetik incelemelerde, çoğu zaman, k sadece iki değeri bölerek bulunmaz, bunun yerine bir seri deney yapılarak, her seferinde fazla ve sabit tutulan konsantrasyon değiştirilir ve indirgenmiş 1.mertebe hız sabitinin değişimi bulunur. 2.Mertebeden reaksiyonlarda bu değişim lineerdir; yani bir reaktife ait indirgenmiş 1.mertebe hız sabiti, diğer reaktifin fazla konsantrasyonuna karşı grafiğe alınır ve bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi 2.mertebe hız sabitidir. Meselâ , bir seri deneyde k'_G değerleri B_0 'a karşı grafiğe alınır ve doğrunun eğimi k 'yı verir. Deney şartlarına

Şekil 1. Etil magnezium bromür ve dietil amin arasındaki reaksiyon için 2. mertebe grafiği



Şekil 2. Etil magnezium bromür ve dietil amin arasındaki reaksiyon için indirgenmiş 1. mertebe grafiği



bağlı olarak bu doğrunun bazan başlangıçtan geçmediği gözlenmiştir; esasen kinetik incelemeler için k nın tek bir deneyden değil, bir seri 1.mertebeye indirgenmiş deney yapılarak bulunmasının tavsiye edilişi de her halde buna dayanır(103).

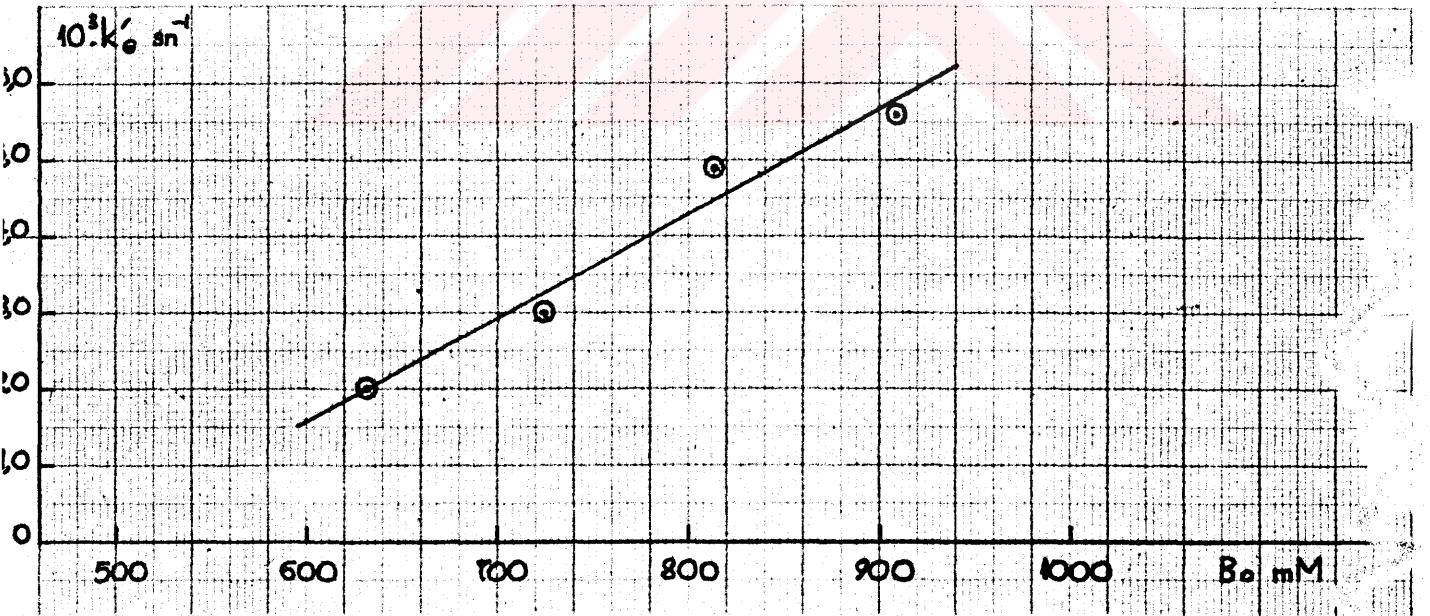
Cetvel 5 da Grignard reaktifinin düşük konsantrasyonu bir seri deneylerde aynı tutulup dietil aminin buna nazaran aşırı konsantrasyonu (B_0) değiştirilerek bulunan Grignard reaktifine ait 1.mertebe hız sabitleri(k') verilmiştir. $k'_G \rightarrow B_0$ grafiği ise Şekil 3 de çizilmiştir.

CETVEL 5

Dietil aminin aşırı konsantrasyonlarında Grignard reaktifine
ait indirgenmiş 1.mertebe hız sabitleri.

($A_0 = 89\text{mM}$)

No	1°	2°	3°	4°
Bo mM	633	725	815	908
$k'_G \cdot 10^3 \text{sn}^{-1}$	2,0	3,0	4,9	5,6



Şekil 3. Etil magnezyum bromür ve dietil amin arasındaki reaksiyon için etil magnezyum bromüre göre indirgenmiş 1.mertebe grafiği.

Grignard reaktifi ve dietil amin arasındaki reaksiyona ait 2.mertebe hız sabitleri cetvel 6 de verilmiştir.

CETVEL 6

Etil mağnezyum bromür ve dietil amin arasındaki reaksiyona ait 2. mertebe hız sabitleri.

No	Ao mM	Bo mM	$k \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$
1°	83	113	12,6
2°	107	167	11,3
3°	433	245	11,3
4°	433	298	10,1
5°	362	238	10,6
6°	362	232	12,5
7°	182	300	10,6

Bu değerlerin ortalaması $k=11,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ olup standard sapma $s=0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ dir. 2°.no.lu deneye ait grafikten bulunan hız sabiti (Şekil 1) $k=13,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ dir. 1.Mertebeye indirgeme tekniği uygulanarak Şekil 3 den bulunan hız sabiti, $k=13,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ dir.

2.Mertebe tekniği uygulanarak N-etil anilinle elde edilen sonuçlar ise cetvel 7 de toplanmıştır.

CETVEL 7

Etil mağnezyum bromür N-etil anilin arasındaki reaksiyona ait 2.mertebe hız sabitleri.

No	Ao mM	Bo mM	$k \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$
1°	208	312	21,2
2°	199	194	15,0
3°	209	339	21,4
4°	238	328	21,6
5°	402	432	21,9
6°	396	510	19,6
7°	395	514	19,4

Bu değerlerin ortalaması $k=20,0 \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ olup standard sapma $s=0,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ dir.

Grignard reaktifine göre 1.mertebeye indirgeme tekniğiyle bulunan hız sabiti $k=25,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ dir. Cetvel 8 da 2.mertebeden, Cetvel 9 da ise indirgenmiş 1.mertebeden Grignard reaktifi ve N-etil anilin arasındaki reaksiyonlara birer örnek verilmiştir.

CETVEL 8

Grignard reaktifi ve N-etil anilin arasında 2.mertebeden
bir reaksiyonun hız sabitleri
($A_0=208 \text{ mM}$ ve $B_0=312 \text{ mM}$)

<u>t sn</u>	<u>V ml</u>	<u>x mM</u>	<u>$10^3 \cdot k \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$</u>
0	0	0	-
45	22,4	51	20,6
60	25,6	60	20,4
75	28,7	69	19,6
90	31,7	75	18,4
105	36,1	86	19,3
120	39,3	94	19,5
135	42,2	101	19,5
150	44,4	106	19,1
165	46,6	111	18,9
180	49,3	118	19,4
195	52,0	125	20,1
210	55,1	132	20,9
225	57,5	138	21,6
240	59,3	143	22,0
255	60,9	146	21,8
270	61,6	148	21,3
285	62,6	151	21,4
300	64,3	155	21,8

Ort: 21,2

CETVEL 10

Etil magnezyum bromür ve N-etil anilin arasında reaktif göre
1.mertebeden bir reaksiyonun hız sabitleri
($A_0=35\text{mM}$ ve $B_0=303\text{mM}$)

<u>t sn</u>	<u>V ml</u>	<u>x mM</u>	<u>$10^3.k_1 \text{ sn}^{-1}$</u>
0	0	0	-
30	3,3	6	6,3
45	4,2	8	5,8
60	5,9	12	7,0
75	6,7	14	6,8
90	7,2	15	6,2
105	8,0	18	6,9
120	8,4	19	6,5
135	9,3	21	6,8
150	9,6	22	6,6
165	10,0	23	6,5

Ort:6,6

Etil magnezyum bromür ve difenil amin arasındaki reaksiyonun kinetik incelenmesiyle diğer sekonder aminlerden farklı sonuçlar elde edilir:

1°- Hız sabitleri reaksiyon süresince azalmaktadır.

2°- Başlangıç konsantrasyonları değiştiğinde hız sabitleri, daha düşük konsantrasyonlarda daha dar bir aralıkta olmak üzere değişmekte veya sabit kalmaktadır.

3°- 1.Mertebeye indirgeme tekniği uygulanır ve difenil aminin konsantrasyonu çok aşırı alınırsa burada da değişmeyen hız sabitleri elde etmek mümkün olmaktadır.

Dolayısıyla, etil magnezyum bromür ve difenil amin reaksiyonu için 2.mertebe hız sabiti, sadece 1.mertebeye indirgeme tekniği uygulanarak bulunmuştur. Bu sonuçla Grignard reaktifi ve alkoller arasındaki reaksiyonların kinetiği ile beraber açıklanacağından aşağıda sadece kinetik inceleme sonuçlarına birer örnek verilmiştir. Cetvel 10 ve 11 de 2.mertebe tekniğinin uygulandığı iki kinetik inceleme (cetvel 11 de başlangıç konsantrasyonları

düşük tutulduğu takdirde hız sabitlerinin cetvel 10 dakiklere göre sabit kaldığı görülüyor) ile cetvel 12 de özetlenen bütün sonuçlar görülüyor.

CETVEL 10

Etil magnezyum bromür ve difenil amin arasında 2.mertebeden bir reaksiyonun hız sabitleri.

($A_0 = B_0 = 136 \text{ mM}$)

<u>t sn</u>	<u>V ml</u>	<u>x mM</u>	<u>$10^3 \cdot k \cdot M^{-1} \cdot sn^{-1}$</u>
0	0	0	-
45	26,7	55	111,0
60	29,5	61	104,6
75	32,0	66	92,3
90	33,8	70	92,1
105	35,1	73	86,7
120	36,3	75	79,3
135	37,8	78	78,4
150	38,6	80	74,4
165	39,5	82	71,6
180	40,2	83	68,5
195	41,1	85	67,3
210	41,8	87	66,7
225	42,4	88	63,8
240	42,8	89	61,6

CETVEL 11

Etil magnezyum bromür ve difenil amin arasında 2.mertebeden bir reaksiyonun hız sabitleri

($A_0 = 19,6 \text{ mM}$ ve $B_0 = 39,8 \text{ mM}$)

<u>t sn</u>	<u>V ml</u>	<u>x mM</u>	<u>$10^3 \cdot k \cdot M^{-1} \cdot sn^{-1}$</u>
0	0	0	-
210	8,5	9,5	116,3
240	9,3	10,4	114,6
270	10,1	11,3	117,2
300	10,8	12,1	115,8
330	11,6	13,0	119,1
360	12,2	13,6	119,4
390	12,8	14,4	123,1

Ort: 117,9

CETVEL 12

Etil mağnezyum bromür ve difenil amin arasındaki reaksiyona ait 2.mertebe hız sabitleri.

No	Ao mM	Bo mM	k aralığı ($10^3 M^{-1} sn^{-1}$)	Median değer
1°	252	260	100,0- 55,6	70,4
2°	136	136	111,0- 61,6	78,4
3°	139	100	121,9- 66,8	79,4
4°	92	96	105,4- 80,0	92,4
5°	97	85	104,2- 75,4	92,7
6°	19,6	39,8	117,9	-

Cetvel 12 den görüleceği üzere k sabitleri reaksiyon süresince azaldıkları ve başlangıç konsantrasyonları küçüldükçe daha dar bir aralıkta değiştikleri halde deneyler tekrarlanabilme özelliklerini koruyorlar.

Etil mağnezyum bromür ve difenil amin arasındaki reaksiyon için diğer sekonder aminlere ait reaksiyon hızlarıyla karşılaştırabileceğimiz bir 2. mertebe hız sabitinin, 1.mertebeye indirgeme metoduyla bulunduğu belirtilmiştir; ortamda difenil aminin aşırısı bulunduğu zaman hız sabitlerinin sabit kaldığı cetvel 13 de bir örnekle gösterilebilir:

CETVEL 13

Etil mağnezyum bromür ve difenilamin arasında reaktife göre 1. mertebeden bir reaksiyonun hız sabitleri.

(Ao = 20,5 mM ve Bo = 82,7 mM)

t sn	V ml	x mM	$10 \cdot k' sn^{-1}$
0	0	0	-
180	7,7	8,2	2,9
210	8,7	9,4	2,9
240	9,8	10,6	3,0
270	11,1	11,9	3,2
300	11,6	12,5	3,1
330	12,2	13,1	3,1
360	12,4	13,3	3,1
390	12,9	13,9	2,9
420	13,2	14,3	2,9
450	13,6	14,7	2,8
480	14,0	15,7	2,9
510	14,4	15,9	2,9
540	14,7	16,2	2,9

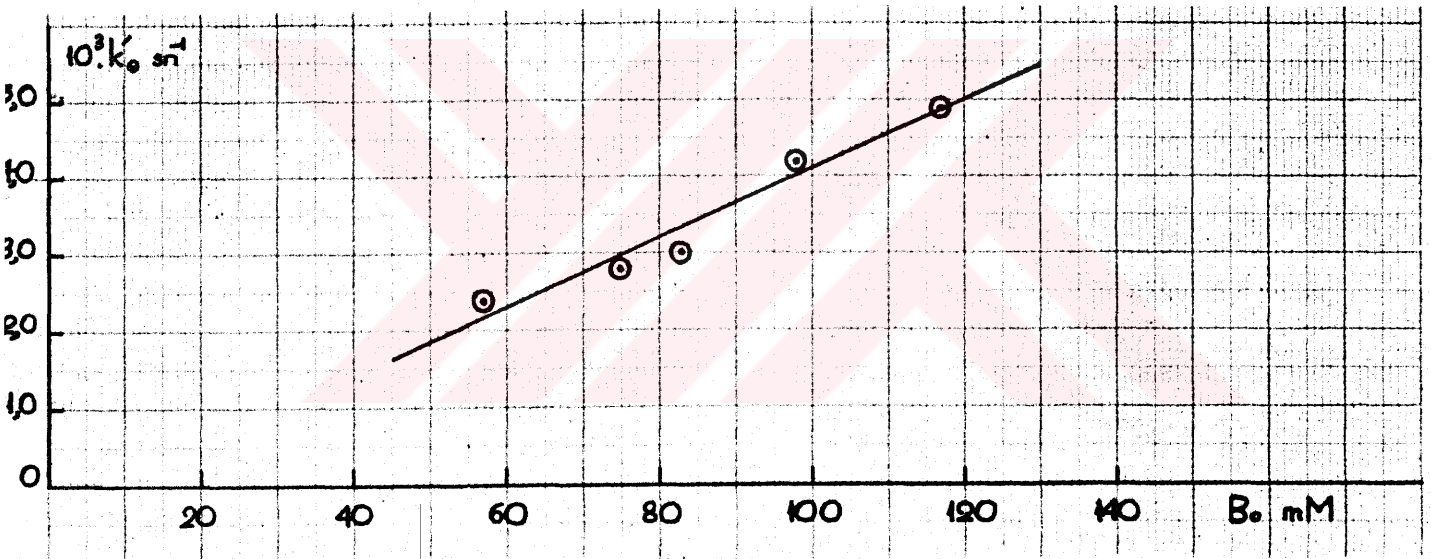
Ort:3,0

Etil mağnezyum bromürün difenil aminle reaksiyonunda bulunan bu k' değerleri B_0 'a karşı grafiğe alınırsa, doğrunun eğimi k yı verir (Cetvel 14 ve Şekil 4): $k = 45,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$

CETVEL 14

Difenil aminin aşırı konsantrasyonlarında Grignard reaktifine ait indirgenmiş 1.mertebe hız sabitleri.
($A_0 = 17,1 \text{ mM}$)

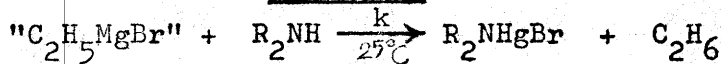
No	1°	2°	3°	4°	5°
$B_0 \text{ mM}$	57,2	75,2	82,7	97,6	117,0
$k'_{\frac{1}{2}} \cdot 10^3 \text{ sn}^{-1}$	2,4	2,8	3,0	4,2	4,9



Şekil 4. Etil mağnezyum bromür ve difenil amin arasındaki reaksiyon için etil mağnezyum bromüre göre indirgenmiş 1.mertebe grafiği.

Aşağıda Zerewitinoff reaksiyonları incelenen sekonder aminlerin hız sabitleri verilmiştir.

CETVEL 15



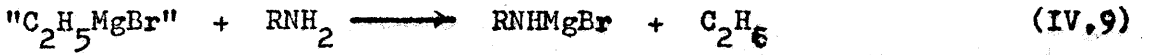
R_2NH	2.Mertebe tekniki	İndirgenmiş 1.mertebe tekniki
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$11,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$	$13,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	$20,0 \cdot 10^{-3} \quad "$	$25,0 \cdot 10^{-3} \quad "$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	—	$45,0 \cdot 10^{-3} \quad "$

2°. Etil Magnezyum Bromür ve Primer Aminler Arasındaki Reaksiyonun Kinetiği.

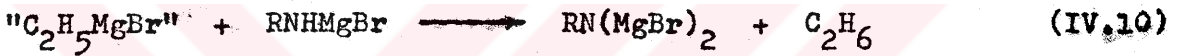
Zerewitinoff reaksiyonları incelenen primer aminler, anilin, $C_6H_5NH_2$; benzil amin, $C_6H_5CH_2NH_2$; n-bütül amin, $C_4H_9NH_2$ ve i-propil amin, $(CH_3)_2CHNH_2$ dir.

a. Stokiyometri.

Grignard reaktifinin primer aminlerle reaksiyonu aşağıdaki gibi formülendirilir:



Reaksiyon ürünleri etan ve primer aminlerin lahomagnezil türevleridir. Reaktif ve primer amini 2:1 mol oranında sıcakda uzun süre reaksiyona sokmakla dihalomagnezil türevleri ele geçeceği Literatür Araştırması bölümünde belirtilmiştir :



(IV.9 ve IV 10)dan yararlanarak toplam reaksiyon için



yazılabilir.

Primer aminler de sekonder aminler gibi oda sıcaklığında Grignard reaktifine, $C_6H_5CH_2NH_2$; n-bütül amin, $C_4H_9NH_2$ ve i-propil amin, $(CH_3)_2CHNH_2$ reaktifine yalnız bir mol etan açığa çıkarırlar, ikinci hidrojen, ancak sıcaklığın yükselmesiyle reaksiyona girer.

Zerewitinoff reaksiyonlarının kinetik incelenmesi yapılan primer aminlerle aşağıdaki katı reaksiyon ürünleri elde edilmiştir: Anilinden, bromomagnezil anilin, $C_6H_5NHMgBr$; benzil aminden bromomagnezil benzil amin, $C_6H_5CH_2NHMgBr$; n-bütül aminden bromomagnezil n-bütül amin, $n-C_4H_9NHMgBr$ ve i-propil aminden bromomagnezil i-propil amin, $(CH_3)_2CHNHMgBr$. (IV.11) göz önünde tutularak, reaktifin konsantrasyonu primer aminin konsantrasyonunun iki katı alındığından ortamda bu reaksiyon ürünlerinin pek çökmediği görülür; primer amin, konsantrasyonu reaktifin kine eşit olacak şekilde ilâve edildiğinde reaksiyon ürünü çöker ve aminin çok aşarısında çözünür (sekonder aminlerde olduğu gibi).

Bu gözlem, ilk halde primer aminin konsantrasyonu düşük olduğundan reaksiyon yavaş yürümesiyle ürünün pek oluşmadığı; ikinci halde, eşdeğer konsantrasyonlarda çabuk bir reaksiyonla hemen çöktüğü şeklinde açıklanabilir. O halde Grignard reaktifi ve primer aminler arasındaki reaksiyon önce (IV.9) basamağı üzerinden yürür, aksi halde reaktif ve primer aminden 2:1 mol oranında, dihalomağnezil türevlerinin, reaksiyon ortamında ayrılması gerekirdi, (IV.11) reaksiyonunda olduğu gibi. Gerçekten bu ürün, ancak sıcaklığın yükseltilmesi ile (IV.10) reaksiyonuna göre ele geçer. Sonuç olarak, etil magnezyum bromür ve primer aminler arasındaki Zerewitinoff reaksiyonu sırasıyla (IV.9) ve (IV.10) basamaklarından yürür, çalışılan 25°C sıcaklıkta ise sadece (IV.9) reaksiyonundan ibarettir.

b. Mertebe ve hız sabitleri.

Etil magnezyum bromür ve primer aminler arasında yukarıda belirtilen iki basamaklı bir reaksiyon olduğu kinetik sonuçlardan da çıkarılabilir. Muhtemel reaksiyon formüllerini yeniden yazalım:



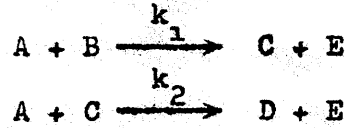
(1) reaksiyonu için reaksiyon hızını ve hız sabitini veren bağıntılar,

$$\frac{dx}{dt} = k (A_0 - 2x) (B_0 - x) \quad \text{ve} \quad k = \frac{1}{t(2B_0 - A_0)} \ln \frac{A_0}{B_0} \frac{B_0 - x}{A_0 - 2x} \quad (\text{IV.12 a ve b})$$

dir. Fakat zaman-konsantrasyon değerleri bu bağıntı-da yerine konduğunda sabit k değerleri elde edilemediği gibi reaksiyon da % 70 e kadar incelene-memektedir. Sabit k değerleri elde edilememesi reaksiyon için düşünürken bu basit 2.mertebe mekanizmasının yanlış olduğunu hatıra getirir. Gerçekten de reaksiyonun stokiyometrisi, iki basamaklı olduğu sonucunu vermiştir (IV.9)

(2) reaksiyonları, ardışık etkileşmeli 2.mertebeden reaksiyonlar (İng. competitive consecutive second order reactions) dir. A ve B arasında böyle bir

reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilir (104):



İncelenen reaksiyon için $A = \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ve $B = \text{RNH}_2$ ve $E = \text{C}_2\text{H}_6$ dir. Bu reaksiyonların hız sabitleri k_1 ve k_2 , sistemin kimyasal denklemlerinin çözümüyle bulunabildiği gibi (105-107), grafik metoduyla da bulunabilir (108,109). En çok uygulanan Frost ve Schwemer metodunda işlem uzundur ama, α, β, τ gibi boyutsuz değişkenler yardımıyla ve κ parametresi ile basitleştirilir.

$$\alpha = A/A_0, \beta = B/B_0, \tau = B_0 \cdot k_1 \cdot t \text{ ve } \kappa = k_2/k_1$$

k_1 ve k_2 sabitlerinin bulunması için, $A_0 = 2B_0$ şartı sağlanarak çalışılan bir reaksiyonda α değerleri t ye karşı grafiğe alınır ve çizilen eğri den zaman oranları bulunur. Meselâ, $t_{60/20}$ zaman oranı A nın % 60 ının reaksiyona girmesi için geçen zamanın ($\alpha = 0,4$), % 20 sinin reaksiyona girmesi için geçen zamana ($\alpha = 0,8$) oranına eşittir. Diğer taraftan çeşitli α değerlerine karşı zaman oranları bir tabloda verilmiştir; buradan, bulunan zaman oranlarına karşılık gelen κ değeri elde edilir. Diğer bir tabloda ise κ lara ait çeşitli α değerlerine göre τ lar verilmiştir, bunun yardımıyla, bulunan κ ya ait τ lar okunur ve $k_1 = \frac{\tau}{B_0 t}$ değerleri hesaplanır. $k_2 = \kappa \cdot k_1$ olarak bellidir (107).

Bu metod özel halleri de içine alır. İncelenen reaksiyonda, 25°C de k_2 nin sıfır ($k_1 \gg k_2$) yani $\kappa = k_2/k_1 = 0$ olduğu belirtilmiştir. Bu hal için metotta $\beta = B/B_0$ olmak üzere $\tau = B_0 \cdot k_1 \cdot t = \ln \frac{\beta+1}{2\beta}$ yazılarak k_1 aşağıdaki gibi bulunur.

$$\tau = \ln \frac{\beta+1}{2\beta} = \ln \frac{(B/B_0)+1}{2B/B_0} = \ln \frac{B+B_0}{2B} \quad (\text{IV.13})$$

$B = B_0 - x$ ve $A_0 = 2B_0$ olduğundan

$$\tau = \ln \frac{B_0 - x + B_0}{2(B_0 - x)} = \ln \frac{2B_0 - x}{2(B_0 - x)} = \ln \frac{A_0 - x}{A_0 - 2x} \quad (\text{IV.14})$$

ve

$$k_1 = \frac{\tau}{Bo \cdot t} = \ln \frac{(Ao-x)/(Ao-2x)}{Bo \cdot t} = \ln \frac{(Vs-V)/(Vs-2V)}{Bo \cdot t} \quad (IV.15)$$

bulunur. V , gaz büretinde her t anında okunan hacim . ve V_s , son hacimdir (Bak.s.31). Fakat $Ao=2Bo$ veya $Bo=Ao-Bo$ olduğundan (IV.14) aşağıdaki gibi de yazılabilir:

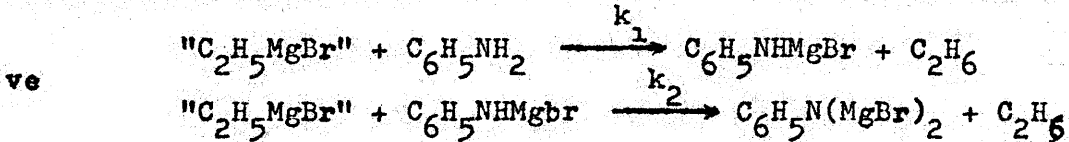
$$\tau = \ln \frac{Ao-x}{2(Bo-x)} = \ln \frac{Bo}{Ao} \frac{(Ao-x)}{(Bo-x)} \quad (IV.16)$$

Ohalde $Ao = 2Bo$ olmak üzere

$$k_1 = \frac{1}{t (Bo-Ao)} \ln \frac{Bo}{Ao} \frac{Ao-x}{Bo-x} \quad (IV.17)$$

dır. Gerçekte $k_1 \gg k_2$ halinde Frost-Schwemer metodu , $Ao=2Bo$ şartlarında elde edilen zaman-konsantrasyon değerlerine (IV.17) yi yani basit 2.mertebeden reaksiyon denklemini uygulamaktan ibarettir.

Etil magnezyum bromür ve primer aminler arasındaki reaksiyonlarda $Ao = 2Bo$ (yani reaktifin konsantrasyonu/ primer aminin konsantrasyonu =2/1) başlangıç şartlarında elde edilen zaman-konsantrasyon değerleri basit 2. mertebe hız bağıntısında yerine konduğunda sabit k değerleri elde edilir; ohalde primer aminlerle Zerewitinoff reaksiyonu iki basamaklı bir reaksiyondur. Birinci basamakta aminin monohalomagnezil türevi meydana gelir, ikinci basamakta dihalomagnezil türevi ele geçer. Anilin için reaksiyon



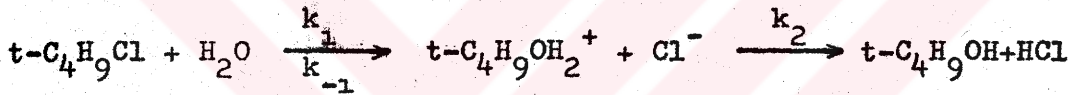
dır. Oda sıcaklığında k_1 ölçülebilir, k_2 ise çok küçüktür ve aktif hidrojen tayin metodları primer aminlerde yalnız bir hidrojen sonucunu verdiğiinden sıfır olduğu söylene-bilir. Gerçekten incelediğimiz reaksiyonlarda ele geçen ürün monohalomagnezil türevidir. Sıcaklık arttırılırsa k_1 ve k_2 artacağından ikinci hidrojen de verilir ve dihalomagnezil türevi oluşarak reaksiyon tamamlanır(110).

Cetvel 16 da etil magnezyum bromür ve benzil amin arasındaki reaksiyonlar için (IV.11) mekanizması düşünülerek (IV.12 b) bağıntısının uygulanması ile elde edilen azalan k sabitleri örnek verilmiştir.

literatürde çoğunlukla kullanılan bir bağıntıdır.

Şimdi Grignard reaktifinin nötral bir molekül olduğunu ve alkolün ise bir miktar iyonlaştığını yani kısaca bir iyon-nötral molekül reaksiyonunu göz önüne alarak iyonik şiddetin k üzerinde nasıl etkili olabileceğini açıklamaya çalışalım: (IV.18) de A (Grignard reaktifi) nötral bir molekül, B (alkol) bir miktar iyonlar halinde de bulunan bir molekül olduğundan, AB^+ aktiflenmiş kompleksi, B ile aynı yüke ve aynı aktiflik katsayısına (δ) sahip olacaktır. A'nın aktiflik katsayısı iyonik şiddete bağlı değilse, hız sabitinin primer tuz etkisine (Reaktiflerin aktiflik katsayılarının, reaksiyonda hız belirtici basamağa yani k ya etkisi, primer tuz etkisi olarak tanımlanır.) bağlı olmadığı görülür, çünkü (IV.21) den $z_A z_B = 0$ olduğundan $k_r = k_r^0$ bulunur.

Gerçekte ise bu etki iyonlar arasındaki reaksiyonlarda olduğu kadar bariz olmamakla beraber iyon-nötral molekül reaksiyonlarında, bilkassa yüksek konsantrasyonlarda yinede gözlenir. Meselâ,



reaksiyonu, pozitif primer tuz etkisi gösterir yani iyonik şiddet artışı için k değerleri reaksiyon süresince artar (117). Aynı sonuç incelenen etil magnezyum bromür ve alkoller arasındaki reaksiyonda da bulunur, fakat iyonik şiddet azaldığından k değerleri de azalır; çünkü az da olsa RO^- ve H^+ iyonları, $ROMgBr$ ve C_2H_6 oluşumuyla azalmaktadır. Bunu şöyle açıklayalım:

Aktiflenmiş kompleksin, reaksiyonda meselâ RO^- , alkoksi iyonlarından gelme bir miktar yükü vardır, ancak aktiflenmiş kompleks, reaksiyon ürünlerini vermek üzere parçalanırken bu elektrik yükünü yani dipol özelliğini de yavaş yavaş kaybeder ve böylece iyonik şiddetin (μ) azalışıyla (IV.20) den görüleceği gibi δ_{AB}^+ artar. Dolayısıyla (IV.19) a göre iyonlar kayboldukça primer tuz etkisi kendini gösterir ve k_r , reaksiyon süresince azalır.

Sonuç: Etil magnezyum bromür ve alkoller arasındaki reaksiyonda, reaksiyon süresince iyonik şiddet değiştiğinden 2. mertebe integre edilmiş hız sabitleri zamanla azalan değerler olarak bulunur.

c. Primer tuz etkisi.

İncelenen reaksiyonda, k değerlerinin azalması, reaksiyon süresince iyonik şiddetin (μ) azalmasına bağlandığına göre μ ' nün sabit tutulması ile sabit k değerleri elde edilmelidir.

Reaksiyon ortamına $\text{ROMgBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, RONa ve HOMgBr yapısında tuzların ilâvesiyle (bu tuzlar, alkollerin, sırasıyla etil magnezyum bromür ve Na ile ve suyun etil magnezyum bromürle verdiği katı reaksiyon ürünleridir) k_t sabitleri hesaplanırsa, reaksiyon süresince değişmedikleri görülür (cetvel 27, A, B ve C) . k_t , tuz ilâvesiyle bulunan sabit reaksiyon hız sabitleridir.

CETVEL 27

Etil magnezyum bromür ve metil alkol arasında sabit iyonik şiddette incelenen reaksiyonların hız sabitleri.

A			B		
($A_0=19,2$; $B_0=22,3$ mM ve tuz: $\text{CH}_3\text{OMgBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^*$)			($A_0=9,9$ mM $B_0=11,2$ mM ve tuz: CH_3ONa^*)		
t sn	x mM	$10^3 \cdot k \text{ M}^{-1} \text{sn}^{-1}$	t sn	x mM	$10^3 \cdot k \text{ M}^{-1} \text{sn}^{-1}$
0	0	-	0	0	-
60	7,6	469	120	4,0	486
90	9,0	415	150	4,5	473
120	10,0	378	180	4,8	445
150	11,0	368	210	5,2	443
180	11,6	344	240	5,5	433
210	12,6	360	270	5,7	417
240	13,3	368	300	6,1	440
270	13,9	370	330	6,3	432
300	14,5	384	360	6,6	448
330	15,0	393	390	7,0	488
360	15,5	410	420	7,2	494
Ort: 387			Ort: 455		

C
($A_0=18,9$ mM, $B_0=17,8$ mM
ve tuz: HOMgBr^*)

t sn	x mM	$10^3 \cdot k \text{ M}^{-1} \text{sn}^{-1}$
0	0	-
60	6,5	501
90	7,5	420
120	8,9	418
150	9,3	374
180	10,6	416
210	10,8	372
240	11,1	348
270	11,6	347
300	12,1	352
330	12,6	364
360	13,0	369
390	13,3	371

Ort: 377

* Reaksiyonlarda tuz konsantrasyonu, miktarı reaktiflerin 2-3 eşdeğer katı olacak şekilde alınmıştır.

Tuz ilâvesiyle reaksiyonların % 70-80 e kadar incelenemediği ve yine iyonik şiddetin etkin olduğu reaksiyonların bir özelliği olarak düşük başlangıç konsantrasyonlarında k_t nin daha büyük olduğu (Cetvel 27.B) görülüyor. Cetvel 25 de iyonik şiddeti sabit tutmadan bulunan k değerleri, k_0 ilk hız sabitinden sonra reaksiyon süresince azalıyordu. Diğer taraftan $k_t/k_0 < 1$ dir. Etil magnezyum bromür ve alkoller arasındaki reaksiyon ile t-bütül klorürürün hidrolizini (117) karşılaştıralım (Bak.s.73): Bu reaksiyonda $k_t/k_0 > 1$ dir ancak k_t reaksiyon süresince artar ve reaksiyon hızını belirtmek için k_0 değerleri esas alınır. İncelediğimiz reaksiyonda induksiyon zamanı dolayısıyla reaksiyonun ilk % 20 si alınmadığından k_0 değerlerine pek itibar edilmez. Sonuçla; t-bütül klorürürün hidrolizinde k/k_0 değerleri reaksiyon süresince artmakta ve sabit iyonik şiddette k_0 dan büyük bir k_t değeri elde edilmektedir. Çalışmamızda, k/k_0 değerleri zamanla azalmakta ve sabit iyonik şiddette k_0 dan küçük bir k_t değeri elde edilmektedir.

Primer tuz etkisinin gözlemlendiği reaksiyonlarda iyonik şiddetin kontrolü için (ki bu kontrol, reaksiyonun mertebesini belirtmek ve tuz etkilerini ortaya çıkarmak için gereklidir) literatürde uygulanan iki metod şunlardır:

(1) İyonik şiddet sabit tutularak reaksiyon incelenir ve k_t bulunur; bu k^0 (sonsuz seyreltiklikteki reaksiyon hızı) dan çok farklı bir değer olabilir. Tuz ilâvesiyle reaksiyonların % 70-80 e kadar incelenemediği ve yine

(2) İyonik şiddet (μ) değiştirilerek $k_t \rightarrow \mu$ grafiği çizilir ve ekstrapolasyonla k^0 bulunur. Bu metodların çalışmamızda uygulanmasına ait sonuçları açıklıyalım:

(1) Bu metod uygulanarak elde edilen k_t değerlerine ait örnekler Cetvel 27 de verilmiştir. İyonik şiddetin sabit tutulması ortama tuz ilâvesiyle mümkün yapılmıştır; ancak bu Grignard reaktifini aşırı miktarda alkolle reaksiyona sokmakla da (1. mertebeye indirgeme tekniği) mümkündür. İyileştirmek için %

değer Bu metodun uygulanmasında ortama ilâve edilen tuzların tamamen çözünmesi gerekir. Halbuki, yapıları biraz önce belirtilen bu tuzların dietil eterdeki çözünürlükleri tam değildir; ancak, çözünen kısmından gelen iyonlarda iyonik şiddeti büyük ve sabit tutmağa yetiyor; esasen bunun bir problem olmadığını, difenil aminle çalışırken, tuzların $(NH_2MgBr, (C_2H_5)_2O$ ve $HOMgBr$ ortamda çözünmesi ve sabit k_t değerleri vermesi sonucundan da anlıyoruz.

Cetvel 28 de difenil aminle, sabit iyonik şiddette elde edilen ve bütün reaksiyon süresince değişmeyen k sabitleri (k_t) için iki örnek verilmiştir; yine $k_t < k_0$ dir (Bak. Cetvel 12). Literatürde uygulanan iki metod şunlardır:

(1) İyonik şiddet sabit tutularak reaksiyon incelenir ve k_t bulunur; bu k^0 (sonsuz seyreltiklikteki reaksiyon hızı) dan çok farklı bir değer olabilir. Tuz ilâvesiyle reaksiyonların % 70-80 e kadar incelenemediği ve yine

(2) İyonik şiddet (μ) değiştirilerek $k_t \rightarrow \mu$ grafiği çizilir ve ekstrapolasyonla k^0 bulunur.

Cetvel 28 de verilmiştir.

(1) Bu metodun uygulanması

sonucundan da anlıyoruz.

CETVEL 28

Etil mağnezyum bromür ve difenil amin arasında sabit iyonik şiddette incelenen reaksiyonların hız sabitleri.

A			B		
(A ₀ =47,0 mM, B ₀ =49,4 mM ve tuz: NH ₂ MgBr, (C ₂ H ₅) ₂ O*)			(A ₀ =48,5 mM, B ₀ =86,3 mM ve tuz: HOMgBr*)		
t sn	x mM	10 ³ .k M ⁻¹ sn ⁻¹	t sn	x mM	10 ³ .k M ⁻¹ sn ⁻¹
0	0	-	0	0	-
60	9,7	93	60	14,7	77
90	13,4	94	90	21,0	85
120	15,9	91	120	25,2	86
150	18,5	92	150	29,1	89
180	20,2	89	180	31,4	84
210	21,0	82	210	33,5	86
270	24,8	88	270	35,8	79
300	25,8	87	300	37,2	79
330	26,9	87	330	38,8	81
360	27,8	86	360	39,7	80
390	28,9	87			
420	30,0	90			Ort: 83
450	30,8	90			
480	31,7	92			

Ort:89

* Reaksiyonlarda tuz konsantrasyonu, miktarı reaktiflerin 2-3 eşdeğer katı olacak şekilde alınmıştır.

İyonik şiddeti sabit tutmak için etil mağnezyum bromür aşırı miktarda alkolle de reaksiyona sokulabilir. Bu metodla sabit k değerleri elde edilebilir ve ürün ortamda çözünür. (İyonik şiddeti sabit tutmağa yetecek iyonun bu çözünmeden ileri geldiği düşünülmemelidir, çünkü ozaman difenil aminle reaksiyon süresince azalan k değerleri elde edilmemeliydi, zira reaksiyon ürünü ortamda çözünüyordu.) Fakat tuz ilâvesinden farklı olarak bu halde reaksiyonun % 40-50 tamamlanmasından sonra k değerleri sabitleşir; cetvel 29 da bir örnek verilmiştir.

Etil mağnezyum bromür ve difenil amin arasındaki reaksiyonun hız sabitide, bu sonuca dayanarak ve Grignard reaktifine ait indirgenmiş 1.mertebe hız sabitlerinin aşırı alınan difenil amin konsantrasyonu ile değişme hızından yararlanarak bulunmuştur (Bak. s 57).

CETVEL 29

Etil magnezyum bromür ve i-propil alkol arasında indirgenmiş

1. mertebe şartında bulunan kinetik hız sabitleri.

($A_0 = 27,5$ mM, ve $B_0 = 144,0$ mM)

<u>t sn</u>	<u>x mM</u>	<u>$10^3 \cdot k'_t \text{ sn}^{-1}$</u>
0	0	-
30	8,1	12
60	10,8	8
90	13,8	8
120	15,7	7
150	17,6	7
180	19,0	7
210	20,8	7
240	22,2	7
270	23,3	7
300	24,4	7

(2) Çalışmamızda bu metodla k^0 bulamıyoruz. Çünkü iyonik şiddetin (μ) esas değeri bilinmediğinden (alkollerin ve hatta Grignard reaktifinin eterde iyonlaşma dereceleri bilinmiyor) $k_t \longrightarrow \mu$ grafiği çizilemediği gibi, μ yerine, orantılı olduğu c_t tuz konsantrasyonu alınsa dahi, başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı k^0 değerleri bulunacaktır. Esasen bu metodla k^0 ın bulunması , iyonik reaksiyonlarda , k nin reaksiyon süresince değil fakat reaksiyondan reaksiyona değişmesi halinde, her reaksiyona ait k yı, μ ye karşı grafiğe almak ve $\mu = 0$ a ekstropole etmekle uygulanır.

d. Sabit iyonik şiddetle bulunan hız sabitleri.

Yukarda, çalışmamıza uygulanmasıyla olumlu sonuç alındığını belirttiğimiz (1) metoduyla iyonik şiddeti sabit ve büyük (değişmesiyle k_t nin pek değişmeyeceği kadar büyük) tutup alkoller için ayrı şartlarda pK değerlerine bağliyabileceğimiz k_r değerleri (esasında k_t değerleri) bulabiliriz (Yukardan beri $k_r = k$ ve $k^0 = k_r^0$ olarak kullanılmıştır). Çünkü (IV.21) bağıntısında (Bak. s. 71)

$$\log k_r = \log k_r^0 + 1,83 \cdot 10^6 \sqrt{\frac{\mu}{D^3 T^3 \rho}} \quad (2z_A z_B) \quad (\text{IV.21})$$

İkinci terim aynı ve sabit tutulursa k_r^0 ve k_r değerleri arasındaki fark aynı kalır, buda nün sabit tutulmasıyla yapılabilir. Ohalde $\log k_r^0 \longrightarrow \text{pK}$ eğrisi yerine $\log k_r \longrightarrow \text{pK}$ eğrisi çizilirse, eğri düşey ekseninde bu fark kadar aşağı kayar. Primer tuz etkisinin bulunduğu reaksiyonlarda istenen

k_r^0 'ın, bulunmasıdır, ancak çalışmamızda bunun için (2) metodu uygulanamadığından alkoller için aynı iyonik şiddette k_r bulunması yoluna gidilmiştir. k_r değerleri, k_r^0 değerlerinden çok farklı olsa dahi, bağıl değerlerini korurlar ve $\log k_r^0 \longrightarrow pK$ ve $\log k_r \longrightarrow pK$ doğrularının eğimi aynı olur. (Fakat k_t , başlangıç konsantrasyonlarına da bağlı olduğundan alkollerin hepsinde A_0 ve B_0 aynı alınmıştır). Esasen çalışmamızda verilecek hız-asitlik bağıntısının karakterize eden faktörde diğerlerinde olduğu gibi bu eğimdir.

Metil, benzil, etil, i-propil ve t-bütil alkoller için, ortamda HOMgBr nin konsantrasyonunu aynı yani iyonik şiddeti sabit tutarak bulunan k_r (doğrusu k_t) değerleri cetvel 30 da toplanmıştır.

CETVEL 30

Etil magnezyum bromür ve alkoller arasındaki reaksiyonda
sabit iyonik şiddette bulunan 2.mertebe hız sabitleri.
(Tuz konsantrasyonu, HOMgBr = 33,2 mM)

Alkol	A_0 mM	B_0 mM	$10^3 \cdot k \text{ M}^{-2} \text{ sn}^{-1}$
Metil alkol	18,9	17,8	377
Benzil alkol	16,5	18,6	347
Etil alkol	17,8	20,6	335
i-Propil alkol	13,6	19,9	450
t-Bütil alkol	18,8	12,1	277

e. Hız sabitinin bulunması için iyonik şiddeti de içine alan bir bağıntının verilmesi ve reaksiyon sonuçlarının bu bağıntıyı gerçekleştirdiğini gösterilmesi.

Çalışmamızda elde edilen sonuçlarla ilgili aşağıdaki soruların cevaplandırılmasına çalışılmıştır:

- (1) Reaksiyon süresince azalan k değerleri iyonik şiddeti de içine alan bir bağıntı ile düzeltilebilir mi ?
- (2) k değerleri zamanın veya başka bir reaksiyon büyüklüğünün bir fonksiyonudur ? Veya geliş güzel mi azalıyorlar ?

Kinetik kitaplarında özetle, "Reaksiyon hız sabiti k , basıncın, sıcaklığın ve reaksiyon bileşiminin bir fonksiyonudur; dolayısıyla zamanın indirekt bir fonksiyonudur. Yalnız reaksiyonun ilerlemesi, ortamın iyonik şiddetini değiştiriyorsa k , zamanla da değişir" denir(118).

Literatür-de bu konuyla ilgili yayınlar pek fazla değildir (114,117, 119,120) .

Yukarda sıralanan soruları cevaplandırmak amacıyla (120) de iyonik şiddetin değişmesinin reaksiyon hızı üzerine etkinisinin* izahı için Brønsted teorisinden yararlanılarak verilen bağıntıdan çıkılmıştır (Scatchard metodu, (119)). (119) da, bahsedilen bağıntıdan çıkılarak tiyosülfat ve diammin gümüş katyonu arasındaki reaksiyon için 1. mertebeden ve de amonyum siyanatın parçalanması için 2.mertebeden birer bağıntı verilmiştir. Ancak bu bağıntılardan, ilerde anlatacağımız gibi \bar{k} yi (integre edilmiş hız sabiti) düzeltmek için sonuçlar çıkarılmamış, fakat k^0 değerleri hesaplanmıştır. Ancak (119) ve (120) de çözücüsü olup, reaktiflerin iyonlaşma dereceleri , ortamın iyonik şiddeti , v.b. nin sayısal değerleri bellidir.

Soruları sırasıyla cevaplandırmaya çalışalım.

(1)



gibi bimoleküler bir reaksiyon için Brønsted teorisine göre hız bağıntısı aşağıdaki gibi yazılır:

$$\frac{dx}{dt} = k^0 (A_0 - x) (B_0 - x) \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_X} \quad (IV.23)$$

Burada k^0 sonsuz seyreltiklikteki (gerçek) hız sabiti, \bar{k} , integre edilmiş hız sabitidir. k^0 ve \bar{k} ise sırasıyla gerçek bir integre edilmiş Grignard reaktifine göre indirgenmiş 1.mertebe hız sabitleridir.

Debye-Huckel teorisine göre i iyonunun aktiflik katsayısı

$$\gamma_i = \frac{1}{1 + 1.17 z_i^2 \mu} \text{ ile verilir. Benzer şekilde } \gamma_X \text{ için}$$

$$\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_X} = \exp \frac{2 z_A z_B A \sqrt{\mu}}{1 + \beta a_i \sqrt{\mu}} \quad (IV.24)$$

dür ve yine kısaltılarak

$$\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_X} = \frac{1}{1 - 2 A z_A z_B \sqrt{\mu}} \quad (IV.25)$$

yazılır. İyonik şiddet (μ) , reaksiyonun ilerlemesinin bir fonksiyonudur. Reaksiyonun ilerleme derecesi x_k ise (x ile karıştırmamak için x/A_0 yani ilerleme derecesine x_k diyoruz) $\mu = \mu_0 (1 + g x_k)$ ile verilir. μ_0 , başlangıçtaki

* Bu etkinin kalitatif izahı için s.70 de geçiş durumu teorisinden yararlan-
mıştık.

$$\frac{1}{1-x_k} + 2A\sqrt{\mu_0} \left[\frac{1}{1-x_k} + \frac{g}{2} \left(\frac{1}{1-x_k} - \ln \frac{1}{1-x_k} \right) \right] + I = k^0 A_0 t \quad (IV.31)$$

bulunur. $x_k=0$ ve $t=0$ şartından I bulunur ve yerine konursa

$$\frac{1}{1-x_k} - 1 + 2A\sqrt{\mu_0} \left[\frac{1}{1-x_k} + \frac{g}{2} \left(\frac{1}{1-x_k} - \ln \frac{1}{1-x_k} \right) - \left(1 + \frac{g}{2} \right) \right] = k^0 A_0 t \quad (IV.32)$$

elde edilir. Şimdi $g=-1$ yazalım :

$$\left(\frac{1}{1-x_k} - 1 \right) (1 + A\sqrt{\mu_0}) - A\sqrt{\mu_0} \ln \frac{1}{1-x_k} = k^0 A_0 t \quad (IV.33)$$

$g=0$ ise (reaksiyon süresince değişmiyor)

$$\left(\frac{1}{1-x_k} - 1 \right) (1 + 2A\sqrt{\mu_0}) = k^0 A_0 t \quad (IV.34)$$

bulunur.

(IV.33) de \bar{k} değerinin bulunup bulunmadığına bakalım

$$\frac{x_k}{1-x_k} (1 + A\sqrt{\mu_0}) - A\sqrt{\mu_0} \ln \frac{1}{1-x_k} = k^0 A_0 t \quad (IV.35)$$

$$k^0 = \frac{1}{A_0} \frac{1}{t} \frac{x_k}{1-x_k} (1 + A\sqrt{\mu_0}) - \frac{A\sqrt{\mu_0}}{A_0} \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x_k} \quad (IV.36)$$

$$k^0 = \frac{1}{A_0} \frac{1}{t} \frac{x}{A_0-x} (1 + A\sqrt{\mu_0}) - \frac{A\sqrt{\mu_0}}{A_0} \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_0-x} \quad (IV.37)$$

ve $\bar{k} = \frac{1}{A_0} \frac{1}{t} \frac{x}{A_0-x}$ olduğundan

$$k^0 = \bar{k} (1 + A\sqrt{\mu_0}) - \frac{A\sqrt{\mu_0}}{A_0} \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_0-x} \quad (IV.38)$$

bulunur. Çalışmamızda \bar{k} değerleri reaksiyon süresince x arttıkça azalıyor.

$\bar{k} (1 + A\sqrt{\mu_0})$ değerleri de azalır. Ancak 2.terimin katkısıyla \bar{k} olarak sabit değerler elde edilebileceğini göstermeğe çalışalım.

Bunun için $\left| \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_0-x} \right|$ mutlak değerinin zamanla küçülen bir değer olduğunu göstermektedir; ohalde zamanla azalan 1.terimden yine zamanla azalan değerler çıkarmakla sabit k^0 elde edileceği anlaşılabilir.

$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x_k}$ yı göz önüne alalım, (IV.37) de bunun payını ve paydasını A_0 ile çarpmıştık. Aşağıdaki tabloyu yapalım:

x_k	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x_k}$	0	$\frac{0,223}{t_{0,20}}$	$\frac{0,507}{t_{0,40}}$	$\frac{0,916}{t_{0,60}}$	$\frac{1,609}{t_{0,80}}$	$\frac{1}{t_{1,00}}$

2.Mertebeden kinetik inceleme sonuçlarından t ye nazaran $\ln \frac{1}{1-x_k}$ nin daha yavaş arttığı bulunduğundan, $\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x_k}$ nin mutlak değerlerinin git-tikçe azalacağını belirtelim. Ohalde sonuçla, \bar{k} değerlerini iyonik şiddeti (μ) içine alan yaklaşık bir bağıntı yardımıyla düzeltmek mümkündür. Ancak incelediğimiz reaksiyonlarda iyonik şiddetin değerini bilmediğimizden bunu yapamıyoruz .

1.Mertebe için (IV.23) ün integrasyonu yapılırsa

$$\frac{dx}{dt} = k^0 (A_0-x) \frac{1}{1+2A\sqrt{\mu_0}\sqrt{1+gx}} \quad (IV.39)$$

$g=-1$ ve $x=x_k A_0$ konursa

$$\frac{dx_k}{dt} = k^0 (1-x_k) \frac{1}{1+2A\sqrt{\mu_0}\sqrt{1-x_k}} \quad (IV.40)$$

ve integrasyonla

$$(1 + A\sqrt{\mu_0}) \ln \frac{1}{1-x_k} + A\sqrt{\mu_0} \cdot x_k = k^0 \cdot t \quad (IV.41)$$

bulunur. Şimdi (2) , sorunun çözümünü arıyalım:

(2) Deneylerden sonra $\bar{k} \longrightarrow x_k$ ve $\bar{k}'_G \longrightarrow x_k$ grafikleri çizilmiş ; lineer bağıllık ve eğimin negatif olduğu görülmüştür (Şekil 6 ve 7).

$\bar{k} \longrightarrow t$ grafiğinden böyle bir sonuç elde edilememiştir, esasen iyon-iyon veya iyon-dipol reaksiyonları için literatürde bu gibi grafikler bazan çizilmiş ancak eğrilerin şekli için bir izah yapılmamıştır. (17).

Önce $\bar{k} \longrightarrow x_k$ eğrisi için, \bar{k} yı ve k^0 i veren hız bağıntılarını yazalım:

$$\frac{dx_k}{dt} = \bar{k} A_0 (1-x_k)^2 \quad (\text{IV.42})$$

$$\frac{dx_k}{dt} = k^0 A_0 (1-x_k)^2 \frac{1}{1+2A\sqrt{\mu_0}\sqrt{1+gx_k}} \quad (\text{IV.43})$$

Oranlanırsa,

$$\bar{k} = \frac{1}{1+2A\sqrt{\mu_0}\sqrt{1+gx_k}}$$

elde edilir. \bar{k} nin x_k ile nasıl değişeceğini anlamak için $\frac{d\bar{k}}{dx_k}$ yı bulalım,

$\frac{d\bar{k}}{dx_k} = \text{Sabit}$ elde edilirse \bar{k} nin x_k nin lineer fonksiyonu olacağı gösterilmiş olur.

$$\frac{d\bar{k}}{dx_k} = k^0 \cdot \frac{-A\sqrt{\mu_0}}{\sqrt{1+gx_k}} \cdot \frac{1}{(1+2A\sqrt{\mu_0}\sqrt{1+gx_k})^2} \quad (\text{IV.45})$$

$\sqrt{1+gx_k} > 0$ ve dolayısıyla $\frac{1}{(1+2A\sqrt{\mu_0}\sqrt{1+gx_k})^2} > 0$ olacağından $\frac{d\bar{k}}{dx_k} < 0$ olduğu

görülür; fakat sabit olup olamayacağını araştıralım: x_k nin küçük değerleri için ve s.80 de belirtildiği gibi $g=-1$ yazılarak $\sqrt{1+gx_k} = \sqrt{1-x_k} \approx 1$ alınabilir;

gerçekten

$$\begin{aligned} x_k=0,10 & \quad \sqrt{1-0,10} = \sqrt{0,90} = 0,95 \approx 1 \\ x_k=0,20 & \quad \sqrt{1-0,20} = \sqrt{0,80} = 0,89 \approx 1 \end{aligned}$$

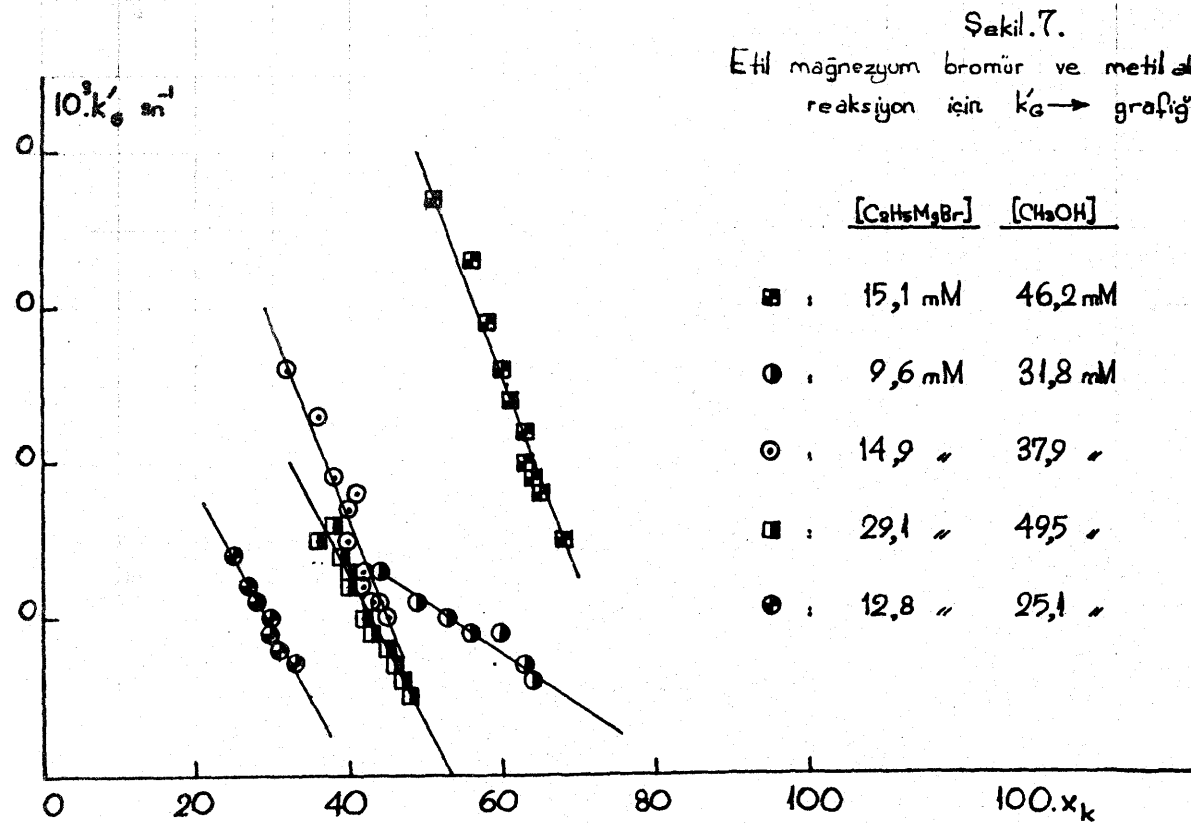
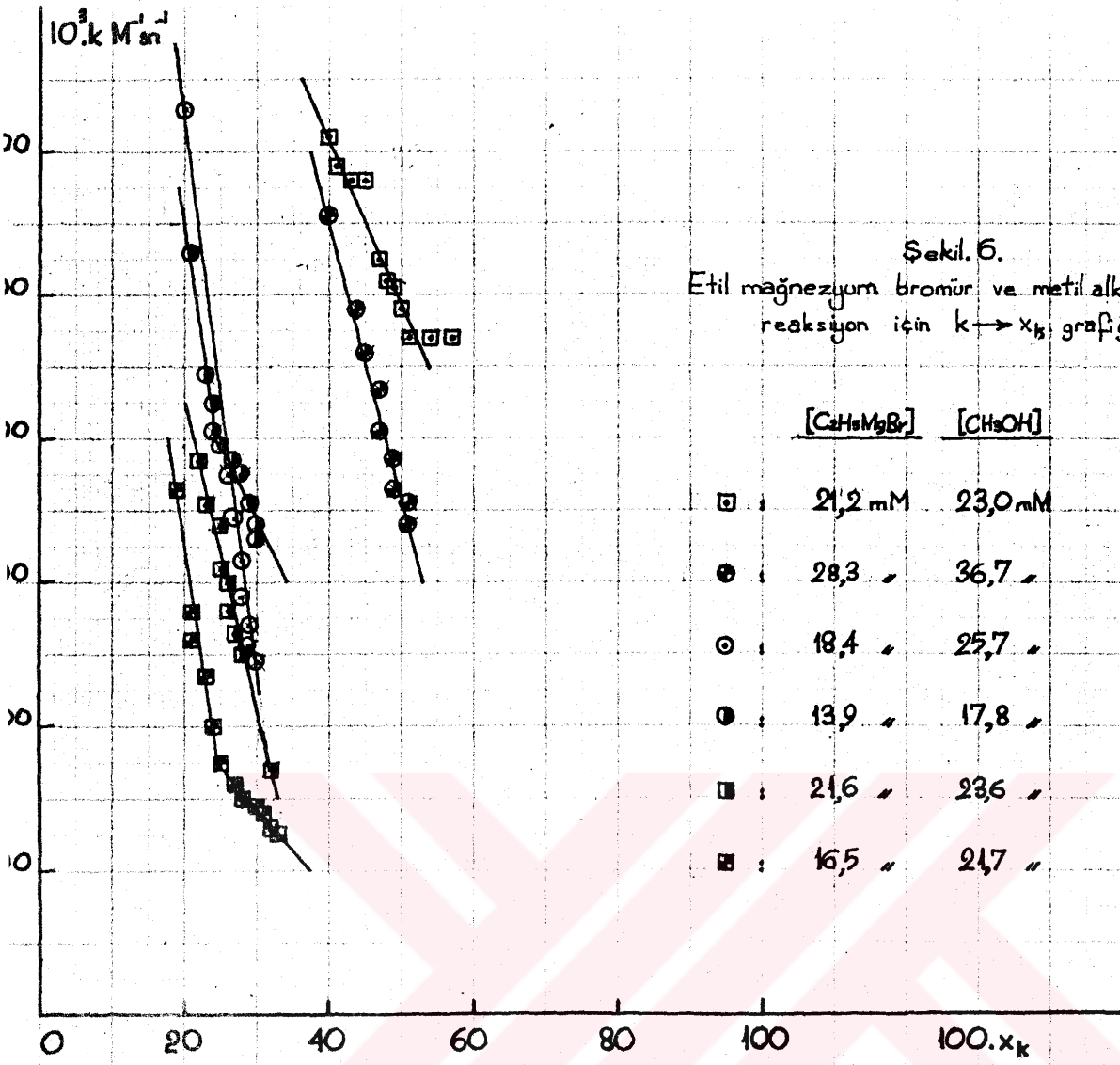
ve hattâ

$$x_k=0,35 \quad \sqrt{1-0,35} = \sqrt{0,65} = 0,83 \approx 1$$

yazılabilir. Ohalde $\frac{d\bar{k}}{dx_k} < 0$ olacağını ve x_k nin küçük değerleri için ise sabit olacağını söyleyebiliriz; bu her iki sonuçta denel eğrilerden görülmektedir.

Yine $\frac{dk'}{dx_k}$ içinde aynı sonuçlar bulunur.

Sonuçla, (1) in çözümü için verilen bağıntı (IV.38), aprotik çözücülerde iyonik şiddetin etkili olduğu reaksiyonlara ait denel sonuçları açıklıyabilir.



4°. Etil Mağnezyum Bromür ve 1-Alkinler Arasındaki Reaksiyonun Kinetiği.

Zerewitinoff reaksiyonları incelenen 1-alkinler, 1-oktin, $n-C_6H_{13}-C\equiv C-H$ ve 1-heptin, $n-C_7H_{14}-C\equiv C-H$ dır. 1-hekzin, $n-C_6H_{12}-C\equiv C-H$ ve 1,7-oktadin'e, $H-C\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-H$ ait kinetik inceleme sonuçları için literatürde Hashimoto ve arkadaşlarının Grignard reaktiflerinin 1-alkinlerle reaksiyonunda çözücü etkisini konu alan yayınından (45) yararlanılmıştır.

a. Stokiyometri.

Grignard reaktifinin 1-alkinlerle reaksiyonu aşağıdaki gibi formülendirilir:



Reaksiyon ürünleri etan ve literatür Araştırması bölümünde belirtilen alkinil mağnezyum halojenürlerdir. 1-oktin ve 1-heptinle, aminler ve alkollerdekinin aksine, reaksiyon ürünü hemen değil, birkaç gün sonra katı halde ayrılır.

b. Mertebe ve hız sabitleri.

Etil mağnezyum bromür ile 1-oktin ve 1-heptin arasındaki reaksiyonlar basit 2.mertebeden reaksiyonlardır. Bu sonuç hem 2.mertebe ve hemde indirgermiş 1-mertebe tekniğiyle bulunmuştur. Cetvel 31 ve 32 de bunlar için 1-oktin'e ait birer örnek verelim (Reaksiyonlar uzun sürede ancak % 70 tamamlandığı için % 50-70 arasındaki k sabitleri alınmıştır):

CETVEL 31

Etil mağnezyum bromür ve 1-oktin arasında 2.mertebeden bir reaksiyonun hız sabitleri.

($A_0=504$ mM ve $B_0=488$ mM)

<u>t dk</u>	<u>x mM</u>	<u>$10^3 \cdot k M^{-1} sn^{-1}$</u>
0	0	-
16	223	1,6
18	235	1,6
20	246	1,5
22	255	1,5
24	265	1,5
28	282	1,5
30	291	1,5
32	300	1,5
34	304	1,5
36	312	1,5
38	323	1,6
40	335	1,6

Ort:1,5

CETVEL 32

Etil mağnezyum bromür ve l-oktin arasında Grignard reaktifine göre indirgenmiş l.mertebeden bir reaksiyonun hız sabitleri.

(Ao=207 ve Bo=1,111 M)

<u>t dk</u>	<u>x mM</u>	<u>10³.k' sn⁻¹</u>
0	0	-
22	111	,6
23	116	0,6
24	131	0,7
25	133	0,7
26	136	0,7
27	138	0,7
28	140	0,7
29	143	0,7
30	145	0,7
31	149	0,7
		<u>Ort:0,7</u>

Cetvel 33 de l-oktin için 2.mertebe hız sabitleri toplanmış olup ortalama değer $k=1,4 \cdot 10^3 M^{-1} sn^{-1}$ dir.

CETVEL 33

Etil mağnezyum bromür ve l-oktin arasındaki reaksiyona ait 2.mertebe hız sabitleri.

<u>No</u>	<u>Ao mM</u>	<u>Bo mM</u>	<u>10³.k M⁻¹sn⁻¹</u>
1°	504	488	1,6
2°	758	576	1,6
3°	745	615	1,2
4°	223	414	1,2
5°	328	448	1,0
6°	270	403	1,6
7°	273	307	1,4
8°	353	741	1,6
			<u>Ort:1,4</u>

l-heptin için bir kinetik inceleme sonucu cetvel 34 te verilmiş ve reaksiyona ait 2.merteme hız sabitleri cetvel 35 de toplanmıştır; ortalama değer $k=1,0 \cdot 10^{-3} M^{-1} sn^{-1}$ dir.

CETVEL 34

Etil magnezyum bromür ve 1-heptin arasında 2.mertebeden bir reaksiyonun hız sabitleri.

(Ao=600 mM,Bo=627 mM)

<u>t dk</u>	<u>x mM</u>	<u>10³.k M⁻¹sn⁻¹</u>
0	0	-
26	285	1,0
28	300	1,0
30	311	1,0
32	326	1,0
34	337	1,0
36	347	1,0
38	355	1,0
40	363	1,0
42	374	1,0
44	382	1,0
46	386	1,0
48	394	1,0
50	400	1,0

Ort: 1,0

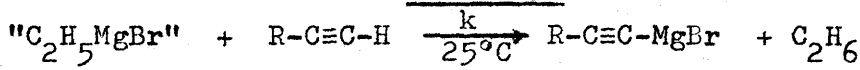
CETVEL 35

Etil magnezyum bromür ve 1-heptin arasındaki reaksiyona ait 2.mertebe hız sabitleri.

<u>No</u>	<u>Ao mM</u>	<u>Bo mM</u>	<u>10³.k M⁻¹sn⁻¹</u>
1°	372	545	1,0
2°	272	476	1,0
3°	347	292	0,9
4°	382	472	1,0
5°	386	602	0,9
6°	395	514	0,8
7°	448	620	1,0
8°	600	627	1,0

Ort:1,0

Aşağıda Zerewitinoff reaksiyonları incelenen 1-alkinler için 2.mertebe hız sabitleri toplanmıştır.

CETVEL 36

<u>R-C}\equiv\text{C-H</u>	<u>k M⁻¹sn⁻¹</u>
n-C ₄ H ₉ -C}\equiv\text{C-H	0,6.10 ⁻³
n-C ₅ H ₁₁ -C}\equiv\text{C-H	1,0.10 ⁻³
n-C ₆ H ₁₃ -C}\equiv\text{C-H	1,4.10 ⁻³
H-C}\equiv\text{C-(CH ₂) ₄ -C}\equiv\text{C-H	1,0.10 ⁻³

5°. Zerewitinoff Reaksiyonunda Sekonder Tuz Etkisi.

İncelenen, etil magnezium bromür ve alkoller arasındaki reaksiyonlarda primer tuz etkisini belirttik. Diğer taraftan iyonların bulunduğu bir reaksiyonda sekonder tuz etkisi de olabilir, bu etki, yüksüz zayıf asitlerle oluşan asit katalizli reaksiyonlarda iyonik şiddetin iyonlaşma derecesine etkisi olarak tanımlanır. Zerewitinoff reaksiyonunda ise çok zayıf asitler reaksiyonu katalizleniyor fakat reaksiyon süresince tuzuna dönüşerek harcanıyor. Bununla beraber reaksiyon hızının bu çok zayıf asitlerin bağlı asitliklerine bağlı ise ve bağlı asitlik, reaksiyon ortamının iyonik şiddeti değiştirilerek arttırılırsa (sekonder tuz etkisi) reaksiyon hızlarının da artması gerekir. Bu düşüncüyü doğrulayan deneysel sonuçları vermeden önce sekonder tuz etkisini biraz daha açıklayalım (121).

HA gibi bir zayıf asidin dissosiyasyonu için



Ka, asidik dissosiyasyon sabiti, aktiflikler cinsinden

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \frac{\delta_{H^+} \delta_{A^-}}{\delta_{HA}} \quad (IV.47)$$

şeklinde yazılabilir, $\log [H^+]$ bulunursa

$$\log [H^+] = \log K_a + \log \frac{[HA]}{[A^-]} + \log \frac{\delta_{HA}}{\delta_{H^+} \delta_{A^-}} \quad (IV.48)$$

elde edilir. Aktiflik katsayıları yerine (IV.26)deki değerleri alınır ve sabitler α ile gösterilirse;

$$\log [H^+] = \log K_a + \log \frac{[HA]}{[A^-]} + 2 \times \sqrt{\mu} \quad (IV.49)$$

olur. İyonik şiddet (μ) ortamdaki tuz konsantrasyonuna bağlı olarak arttırıldığında $[H^+]$ nin de artacağı görülür. Her ne kadar bu bağıntı seyreltik sulu çözeltiler için geçerli ise de $\log [H^+]$ yerine, çalışmamızdaki çok zayıf asitlerin bağlı pK değerleri alınarak yine de iyonik şiddetin arttırılmasının Zerewitinoff reaksiyon hızını arttıracakını söyleyebiliriz.

Sekonder tuz etkisi tuz konsantrasyonuna karşı (literatürde, çoğunlukla, reaksiyondaki zayıf asidin bir tuzu alınıyor) k_t , reaksiyon hız sabitlerini grafiğe alarak pozitif eğimli (bazen negatif) bir doğru elde edilmesiyle belirtilir.

Çalışmamızda etil magnezium bromür ve alkoller arasındaki reaksiyonda belirli bir sekonder tuz etkisi gözlemlenmemiştir, esasen reaksiyon ortamında tuz ilâvesiyle iyonik şiddetin değiştirilmesi, primer tuz etkisinin ortaya

ortaya çıkmasını sağlıyordu . Diğer taraftan alkollerle ölçülen hız sabitle-ri, sabit iyonik şiddette ölçülmüş olan k_t değerleridir ($k_t/k_0 < 1$); ortamda tuz konsantrasyonunun değiştirilmesi ise k_t yi pek değiştirmiyor veya bu değişiklik, k_t üzerindeki belirsizliğin içinde kaldığından ihmal edilebiliyor.

Etil magnezyum bromürle, aminler veya l-alkinler arasındaki reaksiyonlar- da , bu etki daha kolay bulunur ; çünkü $c_t=0$ 'a yani ortamda tuz olmadığı hale ait k değerleri de bellidir, Halbuki alkollerde bu değer bulunamamıştı. Ayrıca aminlerde ve l-alkinlerde her c_t ye ait k_t değeri üzerinde alkoller- dekinin aksine primer tuz etkisi olmayacaktır.

Cetvel 37 de dietil amine ortamda $NH_2MgBr.(C_2H_5)_2O$ bulundurulmuş yapılan kinetik incelemeler için bir örnek verilmiş ve cetvel 38 de dietil amin ile sekonder tuz etkisine ait sonuçlar toplanmıştır. Şekil 8.a da çizilen $k_t \longrightarrow c_t$ grafiğinin pozitif eğimli bir doğru olduğu görülüyor.

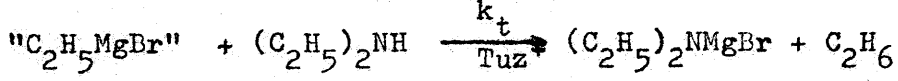
CETVEL 37

Etil magnezyum bromür ve dietil amin arasındaki reaksiyona ait $NH_2MgBr.(C_2H_5)_2O$ beraberinde kinetik hız sabitleri.

($A_0=294$ mM, $B_0=315$ mM ve $NH_2MgBr.(C_2H_5)_2O = 48$ mM)

<u>t sn</u>	<u>x mM</u>	<u>$10^3 \cdot k \text{ M}^{-1} \text{sn}^{-1}$</u>
0	0	-
120	145	25,2
150	162	25,4
180	176	25,1
210	185	26,2
240	196	24,3
270	203	24,1
300	208	24,1
330	214	24,1
360	218	24,0
390	224	24,0
420	228	22,8
450	232	22,8
480	235	23,0
510	238	23,0
540	242	22,0
570	244	23,0
600	246	23,8
		<u>Ort: 24,0</u>

CETVEL 38



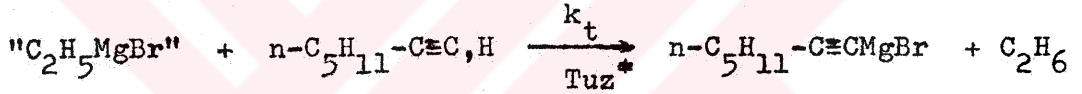
reaksiyonu için sekonder tuz etkisi sonuçları.

No	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Tuz mM	0	41	48	99	194	218
$10^3 \cdot k_t \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$	11,2	19,9	24,0	24,2	34,6	34,0

* Tuz: $\text{NH}_2\text{MgBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Cetvel 39 da ise etil magnezyum bromür ile 1-Heptin arasındaki reaksiyon için sekonder tuz etkisi sonuçları verilmiş ve $k_t \longrightarrow c_t$ grafiği Şekil 8 b de çizilmiştir.

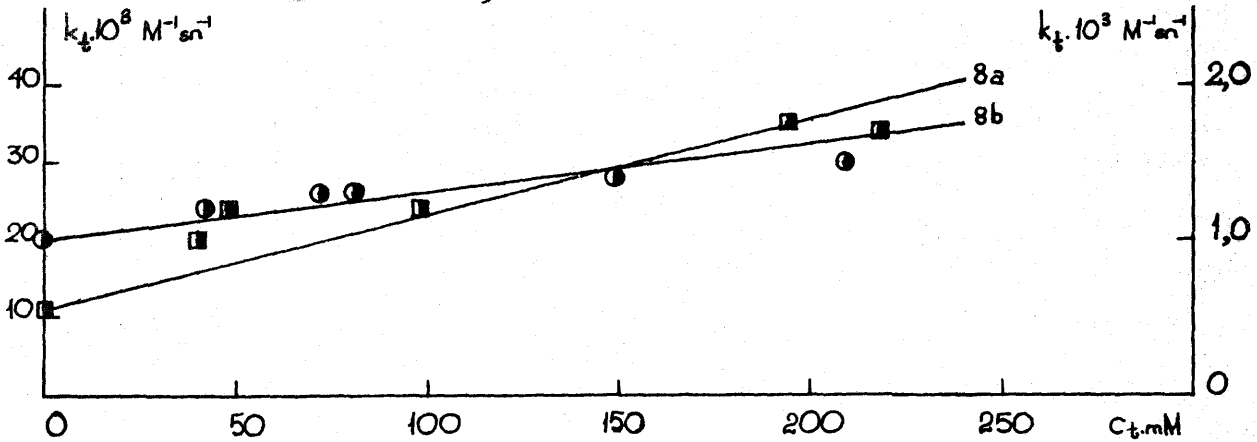
CETVEL 39



reaksiyonu için sekonder tuz etkisi sonuçları

No	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Tuz mM	0	42	72	81	149	209
$10^3 \cdot k_t \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$	1,0	1,2	1,3	1,3	1,4	1,5

* Tuz: $\text{NH}_2\text{MgBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.



Şekil 8. Etil magnezyum bromürün dietil amin ve 1-heptinile reaksiyonunda sekonder tuz etkisine ait $k_t \longrightarrow c_t$ grafikleri (a ve b).

B. Zerewitinoff Reaksiyonu için Reaksiyon Hızı ile Substratların Proton Gevşekliği Arasında Hız-Asitlik Bağlılıklarının Kurulması.

1°. Etil Mağnezium Bromür ve Aminler Arasındaki Reaksiyon için Hız-Asitlik Bağlılıklarının Kurulması.

Aminlerin bağıl pK değerlerinin, McEwen'in (3) bir seri çok zayıf asitler için verdiği bağıl asitlik skalasından alındığı Literatür Araştırması bölümünde belirtilmiştir. Fakat bu skalada verilen aminlerin yalnız aşağıda sıralananlar olduğunu belirtelim:

Amin	pK_{RNH_2}	$pK_{RNH_3^+}$
Difenil amin	23	0,79
Anilin	27	4,63
p-Toluidin	27	5,08
p-Anisidin	27	5,34

Bağıl pK_{RNH_2} değerleri

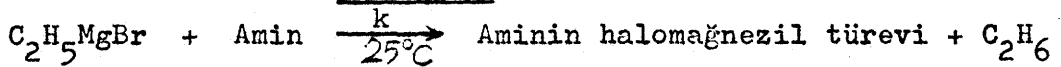


Dissosiyasyonu için veriliyor; diğer taraftan aminlerin



dissosiyasyonuna ait $pK_{RNH_3^+}$ değerleride vardır. Bağıl asitlikler, çözücüden bağımsız olduğu için (122), $pK_{RNH_3^+}$ değerleri aminlerin sudaki bazikliklerinden bulunabilir. İlk bakışta yukardan pK_{RNH_2} ve $pK_{RNH_3^+}$ değerleri arasında bir paralellik olduğu ve hatta anilin, p-toluidin sırasında da küçük $pK_{RNH_3^+}$ farklarının korunduğu görülür. Bu sonuçtan çıkarak Zerewitinoff reaksiyonları incelenen aminler için bağıl pK değerleri bulunmuş ve reaksiyon hız sabitleri ile beraber Cetvel 40 da verilmiştir.

CETVEL 40



Amin	$10^3 \cdot k \text{ M}^{-1} \text{sn}^{-1}$				$pK(pK_{RNH_2})$	$pK_a(pK_{RNH_3^+})$
	I	II.	III	IV		
Dietil amin		11,2		13,3	33	10,98
N-Etil anilin		20,0		25,0	27	5,11
Difenil amin		-		45,0	23	0,85
Anilin	196,8	24,6	180,0	22,5	27	4,65
Benzil amin	120,7	15,1	133,3	16,7	31	9,34
n-Büt:1 amin	130,9	16,4	116,6	14,6	33	10,43
i-Propil amin	94,4	11,8	119,0	14,9	33	10,63

Cetvel 40 da I ve II deki değerler 2.mertebe , III ve IV deki değerler 1.mertebeye indirgeme tekniğinin uygulanmasıyla bulunmuşlardır. Ayrıca II ve IV deki primer aminlere ait değerler, I ve III deki değerlerin $p=8$ statistik faktörüyle bölünmesiyle (Bak. s. 66) elde edilmişlerdir.

Şekil 9 da, sekonder aminler için $\log k \longrightarrow pK$ (A), primer aminler için $\log k \longrightarrow pK$ (p ile düzeltilmiyen k sabitleri) (B) ve hem primer hem sekonder aminler için Cetvel 40. II deki k sabitleri esas alınarak $\log k \longrightarrow pK$ (C) eğrileri çizilmiştir. Şekil 9 da \uparrow noktaları Cetvel 40 da I ve II deki, \downarrow noktaları ise III ve IV deki değerleri aittir. A ve B nin paralel olduğu görülüyor. Gerçekte ise, primer aminlerin hız sabitlerinin , bulunan $p=8$ gibi bir statistik faktörle düzeltilmeleri gerekir, ozaman bütün aminlerin hız sabitlerini bağlı asitliklerine tek bir lineer fonksiyonla (C doğrusu) bağlamak mümkün olur. Bu sonucu, primer ve sekonder aminlerin etil mağnezyum bromürle reaksiyon hızı üzerinde yalnız proton gevşekliğinin etkili olacağını belirterek açıklamaya çalışalım. Her iki aminde de Zerewitinoff reaksiyonunda, protonun bağlı olduğu ve nükleofilik yardımını belirteceğimiz atom -azot- değişmemektedir. Ohalde yalnız primer aminlerde, sekonder aminlere nazaran iki tane hidrojenin reaksiyon verme ihtimalini arttırdığını göz önüne alarak yani statistik faktörle hız sabitlerini düzelterek aminler için bir tek hız-asitlik bağıntısı verileceği anlaşılır. C eğresine ait matematiğ bağıntısı ise

$$\log k = - 0,09 pK + 0,93 \quad (IV.50)$$

dır. Bu ve bu çalışmadaki bütün lineer serbest enerji bağıntıları, noktalara Newton'un en küçük kareler metodu uygulanarak verilmiştir. Asit veya baz katalizli reaksiyonlarda reaksiyon hızını (k) , asit veya bazın dissosiyasyon sabitine (K) bağlıyan Brønsted bağıntısının (123,124)

$$\log k = \alpha \log K + \log G \quad (IV.51)$$

bir bakıma kinetik asitliği termodinamik asitliğe bağladığı ve bu anlamı göz önünde tutularak asit veya bazı harcıyan reaksiyonlarda da geçerli olduğu s. 3 de belirtilmişti. Fakat brønsted bağıntısı terimi yalnız asit veya baz katalizli reaksiyonlar için kullanıldığından , incelenen Zerewitinoff reaksiyonunda , $\log k \longrightarrow pK$ doğruları için hız-asitlik bağıntıları denilecektir. α , Brønsted eğimi olarak bilinen ve 0 ile 1,00 arasında bir sayıdır. IV.50 de pK yerine $-\log K$ yazılırsa aminlerin etil mağnezyum bromürle reaksiyonu içinde α nın Brønsted eğimi değerine uygun düştüğü bulunur; G ye ise, biz de diğer yayınlarda olduğu gibi fazla bir değer vermeyeceğiz.

Diğer taraftan aminlere ait $pK_{RNH_3^+}$ değerleri, Taft polar substituent sabitlerine, σ^* bağlanmıştır (125). Bütün alifatik ve aromatik aminler, primer sekonder veya tersiyer, denklemi

$$\log K/K_0 = \rho^* \sum \sigma^* + H(n) + \text{Sabit} \quad (\text{IV.52})$$

olan bir doğru verirler. $\sum \sigma^*$, amin azotuna bağlı grupların polar substituent sabitleri toplamıdır ; n, amonyum iyonundaki hidratize N-H gruplarının sayısı ve H, her hidratize N-H grubunun bazikliği arttırma etkisini ölçen ampirik bir sabittir. Bu sonuç Folkers ve Runquist tarafından gösterilmiştir. Daha önce Hall (126) primer , sekonder ve tersiyer alifatik aminler için $pK_a (=pK_{RNH_3^+})$ değerlerini $\sum \sigma^*$ değerlerine karşı grafiğe alarak eğimleri birbirinin yaklaşık aynı olan (ρ^* sırasıyla -3,14, -3,23 ve -3,30) üç doğru yerine primer ve sekonder aminler için bir doğru da verilebileceğini belirtmişti. Folkers ise aromatik ve alifatik aminler için eğimleri aynı (ρ^* sırasıyla -3,06 ve -3,08) iki $pK_a - H(n) \longrightarrow \sum \sigma^*$ doğrusu veriyor. Alifatik aminler $R_1R_2R_3N$, R_1R_2NH , R_1NH_2 ve NH_3 , aromatik aminler ise $C_6H_5NR_1R_2$, $C_6H_5NR_1H$ ve $C_6H_5NH_2$ dir.

Sonuçla; aminlerin pK_a değerlerinin $\sum \sigma^*$ değerleriyle lineer değiştiğini ve alifatik ve aromatik serilere ait reaksiyon sabitinin yani $pK_a \longrightarrow \sum \sigma^*$ doğrularına ait eğimin $\rho^* = -3,07$ olduğunu belirtelim.

$$pK_a = -3,07 \sum \sigma^* + \text{Sabit} \quad (\text{IV.53})$$

Taft bağıntısı (127) , sterik ve rezonans etkilerinin ihmal edildiği reaksiyonlarda hız sabitlerini (k), polar substituent sabitlerine (σ^*) bağlar.

$$\log k/k_0 = \rho^* \sigma^* \quad (\text{IV.54})$$

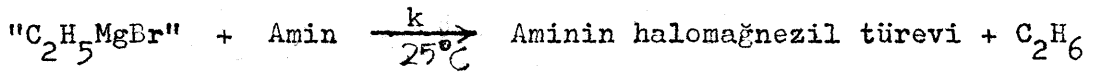
ρ^* , reaksiyon sabitidir. Hammett bağıntısı (128) ise , m-ve p- substitue benzen türevlerinin reaksiyon hız sabitlerini (k) , bunlara karşılık gelen benzoik asitlerin dissosiyasyon sabitlerine daha doğrusu bu sabitlerle benzoik asidin dissosiyasyon sabiti arasındaki farka (σ) bağlar.

$$\log k/k_0 = \rho \sigma \quad (\text{IV.55})$$

k_0 değerleri , Taft bağıntısında metil substituenti taşıyan reaktifin, Hammett bağıntısında ise benzenin reaksiyon hız sabitleridir. Bu bağıntılar substituent etkileriyle ilgili lineer serbest enerji bağıntılarından olup, reaksiyon sabitleri ρ ve ρ^* , $\log k \longrightarrow \sigma$ veya $\log k \longrightarrow \sigma^*$ doğrularının eğimlerinden ibarettir. Her iki bağıntı da pek çok reaksiyonlara uygulanmış ve bunlar yardımıyla bilinmeyen substituent sabitleri de bulunmuştur (127,128).

İncelenen , etil magnezyum bromürle aminler arasındaki Zerewitinoff reaksiyonu için de Taft bağıntısının geçerli olduğu bulunmuştur; Cetvel 41 de aminlerin hız sabitleri ve $\sum\sigma^*$ değerleri veriliyor.

CETVEL 41



Amin	$10^3 k \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$	$\sum\sigma^*$
Dietil amin	11,2	0,29
N-Etil anilin	20,0	0,99
Difenil amin	45,0	1,69
Anilin	24,6	1,58
Benzil amin	15,1	1,20
n-Bütil amin	16,4	0,85
i-Propil amin	11,8	0,79

^a Ref. (125) ve (126). $\sum\sigma^*$, R₁, R₂ ve H'e ait σ^* değerlerinin toplanmasıyla bulunabilir: H: +0,49, C₂H₅ : -0,10 , C₃H₇ : -0,19 n-C₄H₉ : -0,13 , C₆H₅ : +0,60 ve C₆H₅ CH₂ : +0,22 .

$\log k \longrightarrow \sum\sigma^*$ grafiği , Şekil.9 D doğrusunu verir ve reaksiyon sabiti $\rho^* = 0,29$ dur. Bu doğruya ait matematik bağıntı

$$\log k = 0,29 \sum\sigma^* - 2,14 \quad (\text{VI.56})$$

dür. Diğer taraftan aminler için pKa $\longrightarrow \sum\sigma^*$ grafiği de bir doğru olduğundan $\log k \longrightarrow \text{pKa}$ grafiğininde doğru olacağı sonucu bulunur. Bunu şöyle gösterelim ve (IV.53) den $\sum\sigma^*$ yı bulalım :

$$\sum\sigma^* = \frac{\text{pKa-Sabit}}{-3,07} \quad (\text{IV.57})$$

Bu değer (IV.56) da yerine konursa

$$\log k = - \frac{0,29}{3,07} (\text{pKa-Sabit}) - 2,14 \quad (\text{IV.58})$$

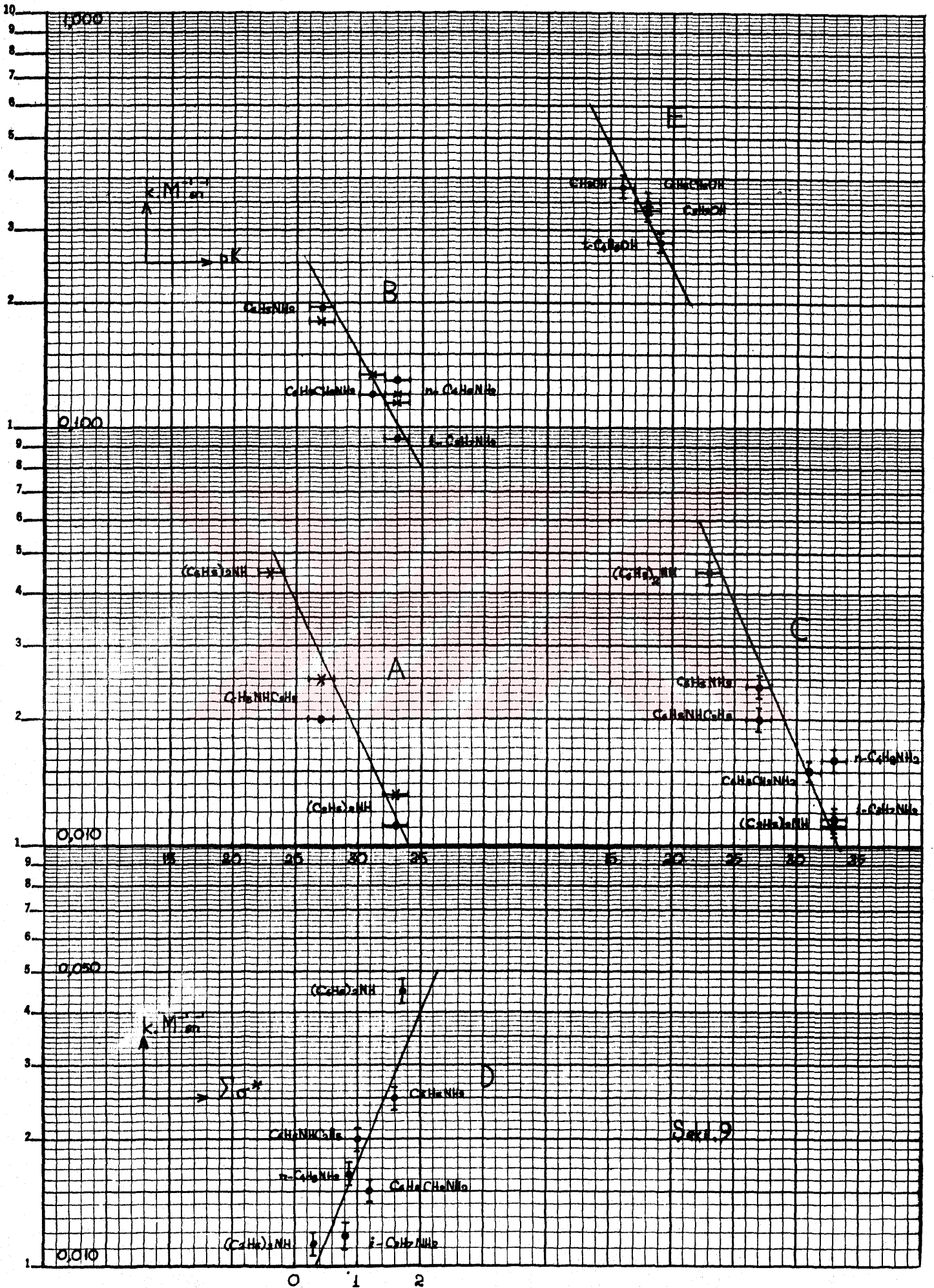
ve

$$\log k = - 0,09 \text{pKa} + \text{Sabit} \quad (\text{IV.59})$$

bulunur, buradan $\log k \longrightarrow \text{pKa}$ eğrisinin eğiminin -0,09 olduğu görülür.

$\log k \longrightarrow \text{pK}$ eğrisinin eğiminin de -0,09 olduğu (IV.50) den biliniyor.

Ohalde aminlerin bağıl pK değerleri , alkil (veya aril) amonyum katyonlarının



asitliklerine paraleldir. $\log k \longrightarrow pK$ eğrisini çizmeden önce pK değerleri bilinmeyen aminlerinki bu düşünce ile pK_a değerlerinden faydalanarak bulunmuştu; bu düşüncenin doğruluğu yani RNH_2 lerin bağıl asitliğinin RNH_3^+ lerin bağıl asitliği gibi olduğu, RNH_2 den proton iletimini içine alan bir reaksiyon serisine ait (Zerewitinoff reaksiyonu) hız sabitleri ile gösterilmiş olur.

2°. Etil Mağnezyum Bromür ve Alkoller Arasındaki Reaksiyon İçin Hız-Asitlik Bağıntısının Kurulması.

Cetvel 42 de Zerewitinoff reaksiyonları incelenen alkollerin aynı ve sabit iyonik şiddette ölçülmüş hız sabitleri ve McEwen'in (3) bağıl pK değerleri toplanmıştır.

CETVEL 42

$$"C_2H_5MgBr" + ROH \xrightarrow[25^\circ C]{k} ROMgBr + C_2H_6$$

Alkol	$k \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$	pK
Metil Alkol	377	16
Benzil alkol	347	18
Etil alkol	335	18
t-Bütil alkol	277	19

Şekil. 9 E de alkoller için $\log k \longrightarrow pK$ grafiği çizilmiştir, elde edilen doğruya ait matematik bağıntı

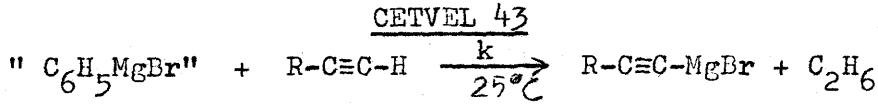
$$\log k = - 0,07 pK + 0,78 \quad (IV.60)$$

dır.

Alkoller , aminlerden daha kuvvetli "çok zayıf asit" olduklarından bir kısmının i-propil alkolde (68) ve yalnız primer alkollerin sudaki (69) asitlikleri ölçülmüş ve Taft polar substituent sabitlerine bağlanmıştır. i-Propil alkolde indikatör metoduyla ölçülen bağıl asitliğin Mc Ewen'in eterdeki bağıl asitlikleriyle uyduğunu belirtelim, bu da bağıl asitliğin çözücüden bağımsız olduğunu bir kere daha doğrular. Sudaki asitliğin ölçülmesi , iletkenlik ölçülmesi ile yapılmıştır. Bu araştırmada ise alkollerin bağıl asitliklerinin ölçülmesi için etil mağnezyum bromürle sabit iyonik şiddette $25^\circ C$ de reaksiyon hızlarının ölçülmesi (IV.60) dan pK değerinin bulunması bir metod olarak teklif edilecektir.

3°. Etil Mağnezyum Bromür ve 1-Alkinler Arasındaki Reaksiyon İçin Hız-Asitlik Bağıntısının Kurulması.

Cetvel 43 de Zerewitinoff reaksiyonları incelenen 1-Alkinlerin hız sabitleri ve bağıl pK değerleri toplanmıştır.



1-Alkin	$10^3 \cdot k \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$	pK
1-Hekzin	0,6 ^a	24,0 ^b
1-Heptin	1,0	22,5 ^c
1-Oktin	1,4	-
1,7-Oktadin	1,0 ^a	23,8 ^b

a. Ref. (54).

b. Ref. (65).

c. Ref. (65) de 1-heptinin fenil asetilenden 1,5 pK kadar daha zayıf asit olduğu belirtiliyor.

Lineer serbest enerji bağıntıları için en az üç değer gerektiği halde, başarılı sonuç vermeleri için doğru dört veya altı değerle belirtilmelidirler. Dolayısıyla 1-alkinler için bir hız-asitlik bağıntısı verilememiştir. Fakat 1-hekzin , 1-heptin ve 1,7 -Oktadin için k ve pK değerlerinin paralel olduğu görülüyor.

Dessy , çok zayıf asitliğin tayini için protonun deuteriumla değişme hızını konu alan çalışmasında (65) asetilen, 1-hekzin ve fenil asetilen için bağıl pK değerlerinin σ^* değerlerine lineer bağlı olduğunu belirtmiştir:

1-Alkin	pK	σ^*
Fenil asetilen	21,0	+0,60
Asetilen	21,4	+0,49
1-Hekzin	24,0	-0,13

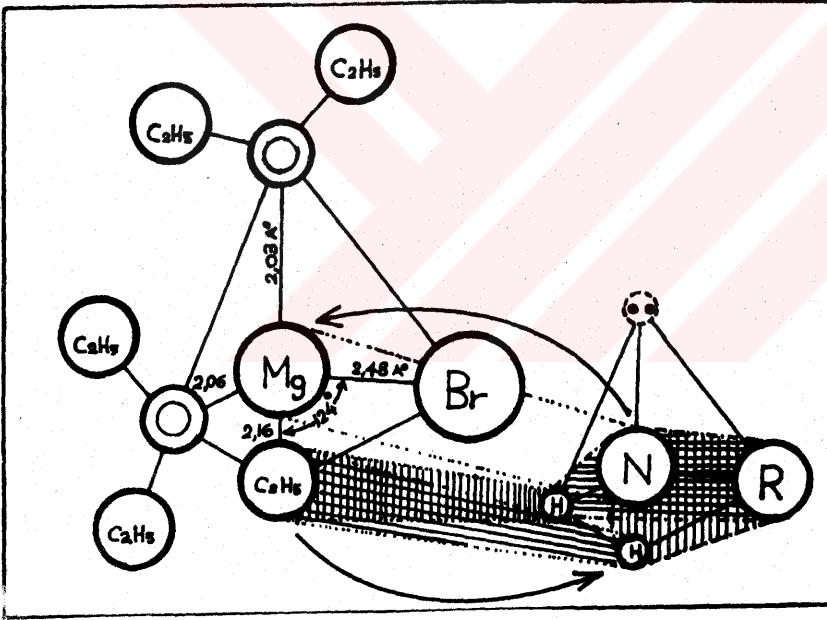
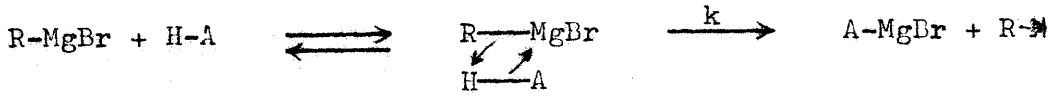
1-Heptin için $\sigma^* = -0,13$ olduğundan pK değerinin 24,0'a yakın olması beklenir. Halbuki Gilman asitliğin fenil asetilen > 1-heptin > asetilen sırasında azaltığına belirttiği gibi (59), MSAD skalasında da (66) fenil asetilen için pK=18,5 ve asetilen için pK=25 dir. Sonuçla 1-alkinlere ait bağıl pK değerleri kesinlikle bilinmediğinden bir hız-asitlik bağıntısı vermek güç olacaktır.

BÖLÜM V

TARTIŞMA ve SONUÇ

A. Zerewitinoff Reaksiyonu İçin Teklif Edilen Mekanizma.

Etil mağnezium bromürün, çok zayıf asitler olan amin, alkol ve l-alkinlerle reaksiyonu için teklif edilen mekanizma, nükleofilik yardımcı bimoleküler elektrofilik substitüsyondur (S_{Ei}). (129,130). AH, aktif hidrojenli bileşiği göstermek üzere (A: R_2N- , $RNH-$, $RO-$ ve $RC=C-$) bu mekanizma aşağıdaki gibi gösterilebilir:



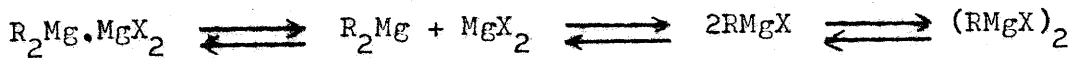
Şekil. 10

Zerewitinoff reaksiyonu için bu mekanizmanın teklifine götüren kinetik sonuçları vermeden ve bu mekanizmanın ilgili literetür yayınlarıyla uyuşup uyuşmadığını belirtmeden önce Grignard reaktifi, etil mağnezium bromürün henüz tamamen aydınlatılmamış olan yapısını özetliyelim (131-135).

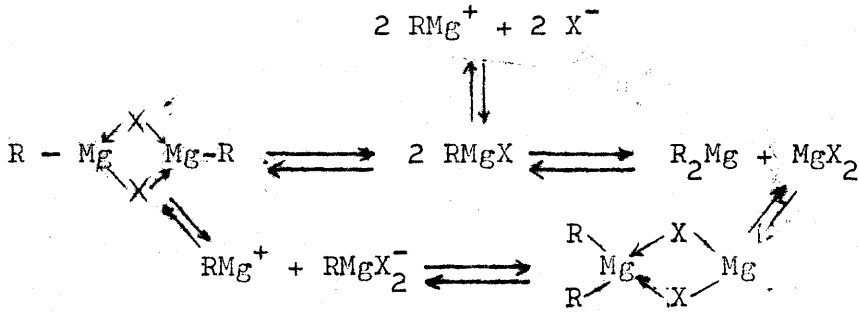
Denel sonuçlarda verilen " C_2H_5MgBr " formülü,

Grignard reaksiyonlarının formüllendirilmesinde yeterli olmakla beraber, reaktifin yapısı için çözeltilisinin konsantrasyonuna, çözücüye, organik grup ve halojene bağlı olarak aşağıdaki dengeler yazılır:

Schlenk dengesi:

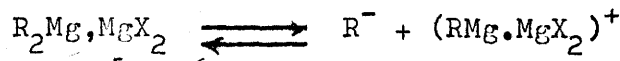


Konsantrasyonlarını, yukarda bahsedilen diğer etkenlerin belirttiği çeşitli partiküller bulunan iyonik dengeler ve köprülü halojen yapısı da verilir:



Monomer partiküller , düşük konsantrasyonlarda, kuvvetli bazik çözücülerde ve bromür ve iyodürlerde daha çoktur; dimer partiküller ise yüksek konsantrasyonlarda, zayıf bazik çözücülerde ve özellikle klorürlerle ortaya çıkarlar. Organik gruplar içinde etil en az assosiyasyon olanlarından biridir. İyonik partiküllerin konsantrasyonu ise daima çok düşüktür. Etil magnezyum bromürün eterli çözeltisi 0,1 M den düşük konsantrasyonlarda monomerdur, konsantrasyon arttıkça azassosiyasyon da artar ve 0,5 -1 M arasında reaktif dimerdir. Fakat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ ve Mg Br_2 nin 1:1 karışımı , klasik şekilde hazırlanmış Grignard reaktifleriyle aynı özelliklere sahiptir ve her iki reaktif için Br/Mg oranları aynı ise verdikleri reaksiyonların hızlarını da aynı olduğu gözlenmiştir (46). Reaktifteki magnezyum , eterli çözeltide RMgX , R_2Mg veya MgX_2 yapısında olsun , daima 2 mol eterle solvatize olmuş durumdadır.

C-MgBr bağının yapısı ile ilgili çalışmalar bağın polar - kovalent bağ olduğu sonucunu vermiştir (130); % 18 gibi kısmî iyonik karakteri, atomların elektronegativite farklarından bulunabilir. Lityum-organik , magnezyum-organik ve grignard bileşiklerinin NMR spektrumları, alkil grupları aynı ise denktir (136-138). Reaktif için assosiyasyonu yüksek $\text{R}^- \text{MgBr}^+$ iyon çiftleri olduğu sonucu çıkarılmış ve monomerde olduğu gibi dimer reaktif için de karbanyonun oluşturduğu aşağıdaki denge verilmiştir:



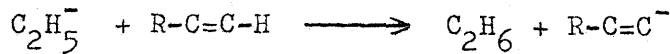
Bağın kısmî polarlığı $\text{C}^{\delta-} - \text{Mg}^{\delta+}\text{Br}$ şeklinde gösteriliyor. Elektron yükü dağılımı eşit olmayıp daha çok karbon tarafına kaymıştır. Bir elektronun tam göçmesi ile C^- ve MgBr^+ meydana gelebilir fakat bu göç tam değildir (109). Esasen bir bağda elektronlar tamamen karbon üzerinde bulunarak bağa iyonik bir karakter verebilirler; fakat karbanyonun oluşması metale, organik gruba ve çözücüye bağlıdır: Metalin elektronegativitesi arttıkça C-M bağının iyonik karakteri azalır. Karbanyonun aktifliği vinil < fenil < benzil < metil < etil < i-propil sırasında artar, çünkü aynı sırada alkil gruplarının elektron verici karakteri artar. Ve çözücünün elektronegatif donör atomunun (eterde O) elektronlarının metal atomuna ilgisinden dolayı bağın polarlığı azalabilir.

Karbanyonlar ve oluşumunu - Grignard reaktifi ve Zerewitinoff reaksiyonu ile ilgili olarak - biraz daha açıklayalım (130,65):

Karbanyon, tanım gereğince serbest bir elektron çiftine sahiptir ve dolayısıyla bir bazdır; proton alarak konjüge asidine dönüşür, $C_2H_5^-$ den C_2H_6 oluşur. Ohalde karbanyonun kararlılığı, konjüge asidinin kuvvetine bağlıdır. Bu asit ne kadar zayıfsa karbanyon okadar kuvvetli baz, fakat karar-sız karbanyondur. Bu kararlılık, protona karşı ölçülürse, karbanyonun kararlılığının az olması, protonla birleşme eğilimini gösterir. Zerewitinoff reaksiyonunda, $C_2H_5^-$ karbanyonun konjüge asidietan çok zayıf asittir. (MSAD skalasında pK değeri 42 dir, yukarda daha kararlı karbanyon olarak verilen metan için pK=40 dır.) Ohalde $C_2H_5^-$ nin kararlılığı çok azdır ve proton alarak hemeh C_2H_6 ya dönüşmek eğilimindedir (Zerewitinoff reaksiyonunun çok hızlı oluşu) ve bu proton C_2H_6 hazaran ne kadar kuvvetli bir asitten geliyorsa reaksiyonda okadar hızlı olur. Zerewitinoff reaksiyonunun da alkollerle, aminlerden daha hızlı olduğu gözlenmiştir; çünkü alkoller aminlere nazaran daha kuvvetli asitlerdir. Bu açıdan bakılırsa Zerewitinoff reaksiyonu bir asit-baz reaksiyondur (protoliz reaksiyonu) ve Grignard reaktiflerinin (veya diğer metal organik bileşiklerinin), alkid (veya arid) iyonundan (R^- veya Ar^-) daha zayıf bazları (R_2N^- , RNH^- veya RO^- gibi) açığa çıkarması şeklinde tanımlanır. (141).



1-Alkinlerden türeyen bazlar ise konjüge asitleri daha kuvvetli olduğundan alkoksida nazaran daha zayıftır, ohalde

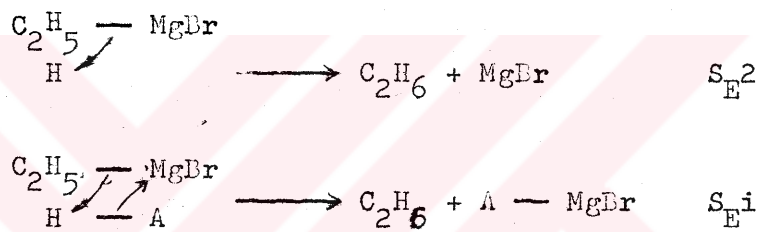


reaksiyonunun diğerlerine nazaran en hızlı olması beklenirdi, biraz sonra aktif H ye komşu atomun nükleofilik yardımından bahsedeceğimiz için burada yalnız 1-alkinlerle Zerewitinoff reaksiyonunun yavaşlığına C nin N ve O ya nazaran daha zayıf nükleofil oluşunun sebep verdiğini belirtelim, Çünkü aminlerin, alkollerin, ve 1-alkinlerin konjüge bazları da nükleofil olarak bilinir.

Zerewitinoff reaksiyonu, yukarda açıklandığı üzere bir asit-baz reaksiyonu gibi görülürse de reaktifde yük dağılımının $C-MgBr$ şeklinde $\overset{-5}{C}-\overset{+6}{Mg}Br$ şeklinde elektron iletiminin tam olmadığı bilindiğinden ve diğer taraftan substrat olan çok zayıf asitlerin konjüge bazlarının nükleofilik yardımının da reaksiyonda etkin olduğu sonucu elde edildiğinden bu görüşü tamamen kabul etmek mümkün değildir. Diğer taraftan metalik iyonlar pozitif yük taşıdıklarından, metal-organik bileşikler özellikle elektrofilik substitüsyon reaksiyonları

vermeğe yatkındırlar; bunun gerçekten böyle ve Zerewitinoff reaksiyonu için de geçerli olduğunu izaha çalışalım ve bunu destekliyen kinetik sonuçları verelim :

İncelediğimiz reaksiyonda, elektrofilik substitüsyon , bimoleküler mekanizma üzerinden yürür; çünkü Grignard reaktifi alkollerle, aminlerle (primer aminlerle oda sıcaklığında) ve 1-alkinlerle basit 2.mertebeden (hem reaktife ve hem substrata göre 1.mertebeden) reaksiyonlar veriyor. Ancak S_E2 (substitüsyon elektrofilik bimoleküler) den çok S_{Ei} (substitüsyon elektrofilik intramoleküler) daha muhtemeldir(130). S_{Ei} , S_E2 ye benzer; ancak etki eden molekülün elektrofil olmıyan kısmı substratta (Grignard reaktifi) ayrılan grubun uzaklaşmasını, yeni bağın oluşması esnasında, bir bağ oluşturarak kolaylaştırılır. Bunu $C_2H_5 - MgBr$ üzerinde gösterelim, etki eden molekül HA dır:



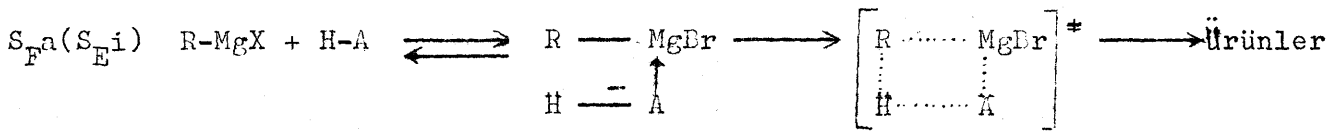
Bu işlem bir basamakta olur ; 2.mertebe kinetiği gösterdiği ve konfigürasyonun değişmeden kaldığı da belirtilmiştir. Bazı araştırmacılar (130) S_{Ei} yi S_{F2} (substitüsyon bimoleküler , dörtköşeli) veya S_{Fa} (substitüsyon, dörtköşeli , yardımcı) mekanizması diye adlandırmayı uygun görüyorlar.

Diğer taraftan S_{E2} de 2.mertebe kinetiği verdiği için S_{E2} ve S_{Ei} yi ayırmak için A, Mg ye karşı daha ilgili bir grup olarak seçilir; bu reaksiyonu hızlandırıyorsa , mekanizma S_{Ei} dir, çünkü Mg ve A arasındaki bağ, hız belirten basamakta (tek basamak) olduğundan bağ oluşmasına yardımcı olan her grup reaksiyon hızını arttıracaktır, yani A koordinasyonla C_2H_5MgBr nin aktifliğini ($C_2H_5^-$ nin oluşma hızını) arttıracaktır. Bu işleme karbanyonun (yani reaksiyon merkezi) yanındaki elektron boşluğuna A nın etkimesiyle oluştuğu için nükleofilik yardım (İng: Nucleophilic assistance) denir. (Reaksiyon merkezinin yanında serbest elektron çiftleri varsa elektrofilik yardım beklenir.) (142-144). Elektron boşluğu için gerekli kriter ise R-MgBr de olduğu gibi bütün metal organik bileşiklerde mevcuttur. Çünkü metalde daima elektron noksanlığı vardır veya oktetini genişletmiştir.

Zerewitinoff reaksiyonunda A, R_2N^- , RNH^- , RO^- veya $R-C=C^-$ dir. O, N ve C den daha elektronegatif bir atom olduğundan daha güçlü nükleofildir ve Mg ile daha kuvvetle koordinasyona girer ; dolayısıyla reaksiyonun hızı

alkol > amin > l-alkin sırasında azalır. Fakat , reaktif , meselâ yalnız ROH ile reaksiyona girdiğinde RO⁻ nun nükleofilik yardımı hep aynı kalacak ve reaksiyon hızı gözleendiği gibi proton gevşekliğinin azalmasıyla (Bağıl pK değerlerinin artması) azalacaktır.

Döylece etkiyen molekülde elektrophil ve nukleofilin bir arada bulunduğu (HA), bir basamaklı reaksiyonlar için ve özellikle metal - organik bileşiklerin reaksiyonlarında dörtköşeli mekanizma çoğunlukla tavsiye edilmiştir (134,142-144).

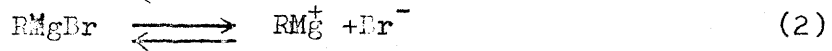
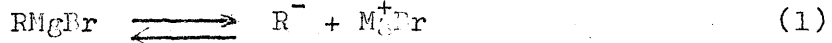


Dört köşeli geçiş durumu mekanizması, reaktiflerdeki atomların konfigürasyonlarını , elektron ortaklaşması olmaksızın ürünlerdeki konfigürasyonlarına dönüştürmeleri ve dört anahtar atomun aralarındaki bağları bozarak yenilerini oluşturmaları şeklinde tanımlanır."n-köşeli mekanizma" halkalı bir sistemde , aynı anda n-değişik yerde bağ değişmelerinin olduğu bir geçiş durumunu gösterir ve tanıma gereğince reaksiyonun hızı ve gidişi bütün atom ve atom gruplarının bağlanma şekliyle ilgilidir. Ohalde Zerewitinoff reaksiyonu için, bu mekanizma da S_{Eⁱ} gibi muhtemeldir; ancak çok köşeli mekanizmalar iyonik değillerdir ve reaksiyonun gidişinde çözücü etkisi gözlenmez. Halbuki Grignard reaktifiyle alkoller arasındaki reaksi onda C₂H₅-MgBr bağının polarlığının RO-H dissosiyasyonundan gelen iyonlaşma ile artmasına bağlanan primer tuz etkisi gözleendiği gibi , reaksiyonlarda az da olsa sekonder tuz etkisinde vardır. Grignard reaktifi , nötral molekül olarak kabul edilse dahi (C₂H₅ — MgBr bağı % 18 iyonik bir bağ) aprotik çözücü de bu etkilerin bekleneneği bilinir. Diğer taraftan Hashimoto ve arkadaşları (54) Grignard reaktifinin l-alkinlerle reaksiyonunda çözücü etkisi de gözlemişlerdi. Dolayısıyla Zerewitinoff reaksiyonu için S_{Eⁱ} , S_{F^a} dan daha muhtemel bir mekanizmadır; gerçekten Grignard alifatik substitüsyon reaksiyonları, ders ve müracaat kitaplarında metalin ayrılan grup ve hidrojenin (Zerewitinoff reaksiyonu) veya oksijenin (reaktifin hidroperoksit , alkol ve eterlere dönüşmesi) elektrophil olduğu elektrophilik substitüsyon reaksiyonları adı altında incelenir) (130)

Bu düşüncelere göre , Zerewitinoff reaksiyonunun nükleofilik yardımcı alifatik elektrophilik substitüsyon (S_{Eⁱ} ve S_{F^a}) mekanizması üzerinden yürüyen , tek basamaklı , basit 2.mertebeden bir reaksiyon olması muhtemeldir.

Aktiflenmiş kompleks (Dak.s.102), substratın konjuge bazının nükleofilik yardımıyla H nin (elektrofil) reaktifdeki karbanyona etkisi ile oluşur.

Diğer taraftan alkollerle Zerewitinoff reaksiyonunda primer tuz etkisi ve aminlerle, l-alkinlerle de zayıfda olsa sekonder tuz etkisi gözlemlendiği belirtilmiş ve bunların izahı Denel Sonuçlar bölümünde yapılmıştı. Her iki etkinin nötral molekül - iyon reaksiyonlarından da beklendiği bilinir. Böylece alkollerin en fazla olmak üzere aminlerin ve l-alkinlerin eterde çok azda olsa iyonlar halinde olduğu sonucu çıkar. Substratların bu iyonlaşması $C_2H_5 - MgBr$ bağının da polarlılığını arttıracak ve karbanyonun kararlılığını azaltacaktır. Burada da Grignard reaktifinin elektrolitik dissosiyasyon dengeleri arasında bulunan



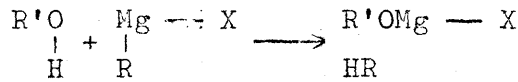
dengelerinden (135,145) daha çok (1) in sağ yönlü olduğu anlaşılır.

Şimdi önerdiğimiz bu mekanizmanın (1) Zerewitinoff reaksiyonu ile ilgili yayınlarla (2) Diğer metal-organik bileşiklerin çok zayıf asitlerle reaksiyonunu konu alan yayınlarla , uyuşan ve uyuşmayan taraflarını belirtelim.

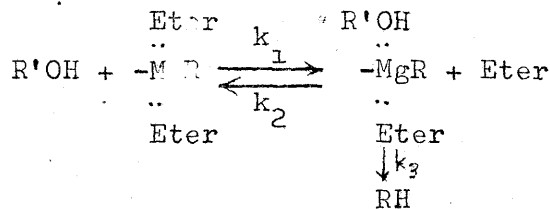
(1) Assarsson (25) Grignard reaktiflerinin alkollerle solvolizinde kinetik izotop etkisini ölçmüş ve bire yakın k_T/k_H (Tritiumla etiketlenmiş ve adı alkolle reaksiyon hız sabitlerinin oranı) değerleri bulmuş ve bu sonucun



gibi bir basamaklı bir reaksiyonla uyuşmayacağına belirtmiştir. Araştırmacıya göre böyle bir reaksiyonun k_T/k_H için 0,1 - 0,2 gibi küçük değerler vermesi gerekir. Grignard reaktifinin elektrolitik dissosiyasyonunu göz önüne almayan



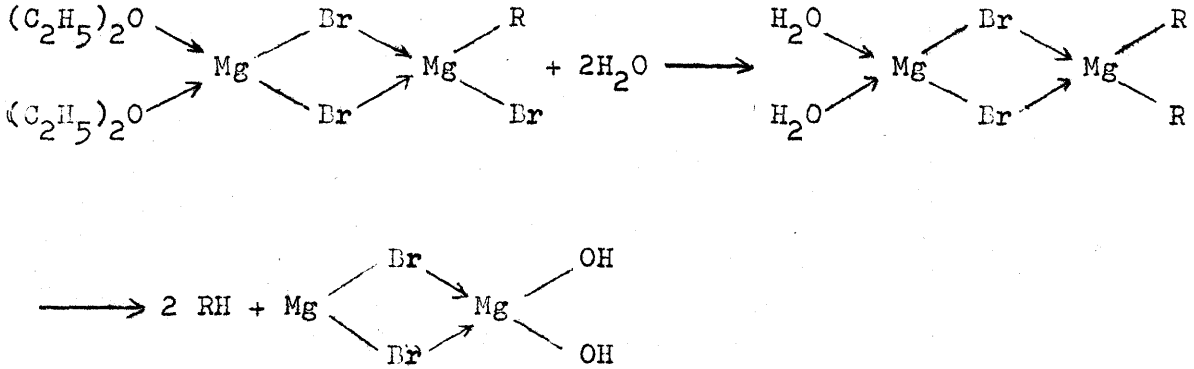
gibi bir mekanizma ise hidrojenin kütlesine çok bağlı olmalı ve $k_T/k_H < 1$ olmalıdır. Araştırmacının teklif ettiği mekanizma , R'OH moleküllerinin , reaktifte solvatize eter molekülleriyle yer değiştirmesi ve OH deki protonun RH vermek üzere R ye transferidir:



İlerde l-alkinlerle reaksiyonda ölçülen ve verdiğimiz mekanizmayı destekleyen kinetik izotop etkisi sonuçlarını vermeden önce araştırmacının yalnız

indirgenmiş 1.mertebe şartlarında çalıştığını ve k_T/k_H oranına esas olan değerlerin hız sabitleri değil, belli sürede reaksiyonda açığa çıkan gazların yakma analizi sonuçlarından bulunan değerler olduğunu belirtelim. Diğer taraftan araştıracının , reaksiyonların hızı dolayısıyla uygulanamayacağını belirttiği klâsik kinetik metodları , alkoller için iyonik bir mekanizma teklifine götüren sonuçlar veriyor.

Hamelin (24)de Grignard reaktifinin su ile hidrolizinde su moleküllerinin eterin yerine geçtiği ve protonun intramoleküler göçtüğü bir mekanizma teklif ediyor. Fakat mekanizma



hiç bir kinetik sonuca dayanmıyor.

Rochow (189), R-M nin su ile reaksiyonunda hidrojen-oksijen dipolünün karbon-metal dipolü tarafından çekildiğini ve potansiyel enerjinin azalmasıyla oluşan aktiflenmiş kompleksin , ürünleri vermek üzere parçalandığını $C^{\delta-}-M^{\delta+}$ belirtmiştir. C-M bağının polarlılığının az olduğu Si ve Hg nin $H^{\delta+}-O^{\delta-}$ metal organik bileşikleriyle bu reaksiyonun alkali ve toprak alkali metallere nazaran yavaş olması da bu sonucu gerçekler.

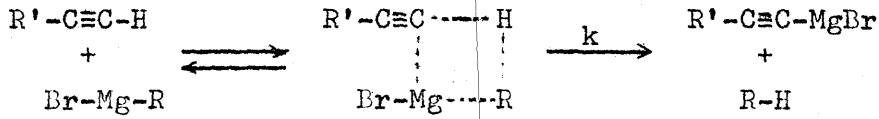
Evans ve Pearson (145) , Grignard reaktiflerinin elektrolizini konu alan yayınlarında R^- nin anyon ve Mg^+X^- nin kation olarak protoliz reaksiyonları vereceğini belirtmişlerdir.

Dessy ve arkadaşlarının 1-alkinlerin Grignard reaktifıyla reaksiyonlarını konu alan seri çalışmalarından I. sinde (42) verilen sonuçlar, reaksiyonda reaktif ile 1-alkin arasında koordinasyon kompleksinin oluşarak, alkil grubunun elektron çiftiyle beraber intramoleküler göçtüğü şeklindedir. Bu sonuç reaktiflerin gözlenen aktiflik sırasına ($i-C_3H_7 > C_2H_5 > CH_3$) da uygundur; çünkü alkil karbanyonunun kararlılığı azaldıkça reaktifin aktifliği de artacaktır.

III. çalışmada , 1-alkinlerin etil magnezyum bromüre karşı bağlı aktiflikleri ölçülmüş ve reaksiyonun substituentlerin büyüklüğünden etkilendiği ve sterik etki aynı ise 1-alkindeki proton gevşekliliğinin, indüktif etkiye (-I) bağlı olduğu sonucu verilmiştir(44). 1-hekzin, 1-heptin ve 1,7-oktadinle

elde edilen sonuçlar (bağıl aktiflikleri sırasıyla 100,106 ve 100) bu araştırmadaki sonuçlara uygundur. Fakat fenil asetilenin ($pK=21$) 1-hekzinden ($pK=24$) daha kuvvetli asit olduğu halde bağıl aktifliğinin ($77 < 100$) daha düşük bulunmasının, sterik etkiye bağlanamayacağını veya bağıl aktifliklerin, pK ile karşılaştırılacak kadar hassas (ve kesin) değerler olamayacağını belirtelim. Dessy, çok zayıf asitliğin tayini için (65) protonun deuteriumla değişme hızını konu alan çalışma sonuçlarından sonra bu bağıl aktifliklerin, bulduğu bağıl pK değerlerine paralel olmadığını belirtmiştir. Ancak substitue fenil asetilenlere ait sonuçlar bunu gerçekler, fakat 1-hekzin uymaz. Sebep herhalde bağıl aktifliklerin tayininin pek hassas olmadığı olsa gerektir.

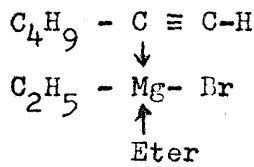
VI. çalışmada (47) Grignard reaktifinin 1-alkinle reaksiyonu için



dört köşeli geçiş durumu mekanizması teklif edilmiş ve bunun R nin, R' nün değişmesiyle gözlenen sonuçlara uyduğu (R de β hidrojenlerinin sayısı arttıkça ve R' nün indüktif etkisi arttıkça reaksiyon hızı artar) belirtilmiştir. Bu mekanizma incelediğimiz Zerewitinoff reaksiyonları için de muhtemel görülmüş ancak bağların iyonik yapısının reaksiyonda etkili olacağını reddettiği için S_E i teklif edilmiştir. Araştırmacı C_2H_5MgBr nin $C_4H_9-C\equiv C-H$ ve $C_4H_9-C\equiv C-D$ ile bağıl aktifliklerini ölçerek $k_D/k_H = 0,3$ bulmuştur; bu değer maksimum teorik izotop etkisine yakın oluşu, geçiş durumunda hidrojenin zayıf bağlı olduğu $\equiv C-H$ bağının parçalanması esnasında R-H bağının oluştuğu sonucunu verir. Bu ise S_F ile olduğu kadar teklif ettiğimiz S_E i mekanizmasıyla da uyur.

Dessy, 1-hekzinin substitue fenil magnezyum bromürlerle reaksiyonunu konu alan çalışmasında (53) ise Hammett bağıntısı için reaksiyon sabitini $\rho = -2,5$ bulmuştur. Bu da α -karbonundaki elektron yoğunluğunun artmasıyla reaksiyonun kolaylaştığını yani buradaki çekimin elektrofilik olduğunu gösterir ve verdiğimiz S_E i mekanizmasına uyar.

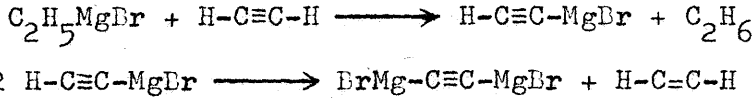
Hashimoto ve arkadaşları ise etil magnezyum bromürün 1-hekzinle reaksiyonunda aşağıdaki (54)



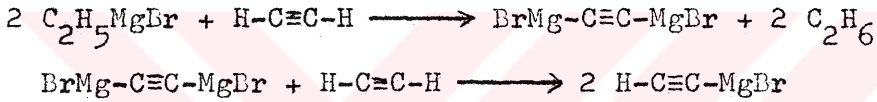
aktiflenmiş kompleksi kabul ediyorlar. Ohalde yine 1-alkine ait konjüge bazın Mg ye koordinasyonu yani teklif ettiğimiz, nükleofilik yardımcı bir

mekanizma düşünülmüş oluyor. Araştırmacı ayrıca dietil eterde 2.mertebeden olan bu reaksiyonun, THF de 3. ve dietilen glikol dietil eterde 2,5 mertebeden olduğunu belirtiyorlar ki Zerewitinoff reaksiyonu üzerindeki bu çözücü etkisi dört köşeli geçiş durumundan ($S_{F,a}$) çok, bimoleküler elektrofilik substitüsyonla ($S_{E,i}$) açıklanabilir.

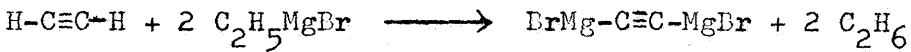
Kleinfeller'in (34) etil magnezyum bromürle asetilen arasındaki reaksiyon için verdiği mekanizma



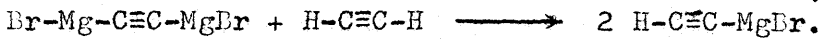
dır. Bunun yanlış olması gerektiğini şöyle açıklayalım: Araştırmacı reaktifte göre indirgenmiş 1.mertebe şartlarda çalışıyor ve 1.mertebe hız sabitlerinin , 2.mertebe hız sabitlerinden daha sabit olduğunu (!)bulduğundan bu mekanizmayı teklif ediyor. Düşündüğü diğer mekanizma ise



dir ve bu mekanizma için araştırmacı $dx/dt = k_2(C_2H_5MgBr)^2$, teklif ettiği için $dx/dt = k_1(C_2H_5MgBr)$ yazıyor. Fakat ikinci mekanizmada da $dx/dt = k(C_2H_5MgBr)$ olsa gerekir; çünkü 2 C_2H_5MgBr den 2 C_2H_6 oluşuyor. Esasen reaktifte göre 1.mertebeye indirgenmiş şartlarda her iki mekanizmayla da sabit 1.mertebe hız sabitleri elde edilir. Biz bu reaksiyon için , araştırmacının düşündüğü fakat teklif etmediği 2.mekanizmayı teklif edeceğiz.



Bu teklif Hashimoto ve arkadaşlarının (54) 1,7 oktadinle ($H-C\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-H$) buldukları basit 2.mertebeden reaksiyon sonucuna uygun düşer. Reaksiyonun etinil magnezyum halojenür veren 2.basamağı da Iotsch'in (32) çalışmalarına uygundur.



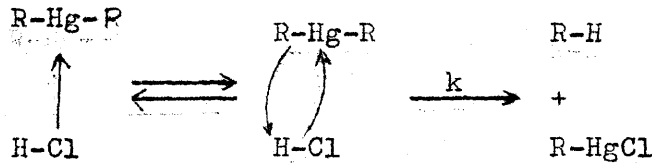
(2) Diğer metal-organik bileşiklerin, zayıf asitlerle reaksiyonunda teklif edilen mekanizma, çoğunlukla dört köşeli geçiş durumu mekanizmasıdır; fakat yardım kavramı bu reaksiyonlarla ilgili bir çok sonuçları izah eder. Metal-karbon veya metal-hidrojen bağlarının bozulması yalnız kullanılan asidin asitliğine değil, hidrojenin bağlı olduğu atomun metalle koordinasyona girme eğilimine de bağlıdır. Coates ve Huck $(CH_3)_2-Be$ nin aktif H ile bozunma hızının aşağıdaki sırayı takip ettiğini gözlediler(146):

$ROH > R_2NH > RSN$. C-B bağı karboksilli asitlerle HCl den daha kolay bozunur (147); çünkü O, halojenden daha iyi bir elektron vericidir. $LiBH_4$ ün HA ile reaksiyonu, HA değıştikçe $C_5H_6 < C_4H_5N < t-C_4H_9OH < CH_3OH$ sırasında artar, halbuki asitlerin pK'sı $C_4H_5N < t-C_4H_9OH < CH_3OH < C_5H_6$ sırasında artar (148).

Dessy ve arkadaşları diaril ve di alkil civa bileşiklerinin HCl ve $R'-C\equiv CH$ ile reaksiyonunu incelemişler (149-151) ve reaksiyonlara hem metal atomu üzerinde nükleofilik, hem C üzerinde elektrofilik substitüşyon olarak adlandırmışlardır.



Çözücü dioksan+dimetil sülfoksid karışımıdır ve HCl'in iyon çifti veya iyonlaşmamış moleküller halinde olmasının aşağıdaki mekanizma için önemli olmadığı belirtilmiştir (149). Önemli olan, civa üzerine,



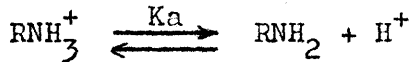
nükleofilik etkinin, karbondaki elektrofilik etki kadar ve onunla aynı anda olmasıdır. Diğer taraftan HCl'in çözücüdeki konsantrasyonu değıştirilerek asitlik fonksiyonuna karşı log k değeri grafiğe alınmış ve lineer bir hız-asitlik bağıntısı bulunmuştur (150). Bu bağıntısının yarıdımlı S_E2 reaksiyonu mekanizmasına uyduğu ve hız-asitlik bağıntısının da aprotik çözücüde iyon çiftlerinin etkisini doğruladığı belirtilmiştir.

B. Zayıf Asitlerin Bağıl Asitliğini Ölçmek İçin Teklif Edilen Metod.

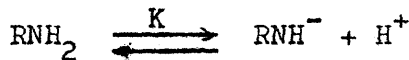
Aminlerin bağıl asitliğini bulmak için, amin, $25^\circ C$ de , etil magnez-yum bromürün dietil eterdeki çözeltisiyle reaksiyona sokularak 2.mertebe hız sabiti bulunur. Yalnız basit 2.mertebe hız bağıntısı primer aminler takdirinde aminin başlangıç konsantrasyonu reaktifin yarısı alınarak elde edilen zaman-konsantrasyon değeri uygulanır. Bulunan 2.mertebe hız sabiti $k M^{-1}sn^{-1}$ den, aşağıdaki bağıntı yardımıyla aminin Mc Ewen skalasında (3) ,metil alkole göre (pK=16) bağıl pK değeri bulunur:

$$\log k = - 0,09 pK + 0,93.$$

Diğer taraftan s.96 da aminlere ait pKa değeri



bağıl pK değeri



paralel olduğu sonucu çıkarılmıştı. Ohalde aminlerden birine ait bu değerler. çıkış noktası alınarak pK değeri bilinmeyen bir amininki, pKa değerinden yararlanarak bulunabilir. Difenil amin'i (pK=23,pK=0,79) çıkış noktası alalım. pK değeri bulunmak istenen amine ait pKa değeri belliyse

$$pK - 23 = pKa - 0,79$$

dan pK elde edilir. Fakat amine ait pKa değeri belli değilse ozaman ya pKa yı ölçmek veya yukarda verdiğimiz metodla pK yi bulmak gerekir.

Alkollerin bağıl asitliğini bulmak için, alkol 25°C de etil magnez-
yum bromürün eterli çözeltisiyle reaksiyona sokulur. Fakat bu reaksiyon-
larda primer tuz etkisi gözleendiğinden sabit k değerleri elde etmek
için (1) ortama 10-20 eşdeğer katı HOMgBr (reaktifin suyla etkileşme-
sinden elde edilen katı ürün) ilâve edilir ve (2) reaktif ve alkolün
başlangıç konsantrasyonları 15-30 mM arasında alınır. Basit 2.mertebe
hız bağıntısından bulunan $k \text{ M}^{-1}\text{sn}^{-1}$ değerleri

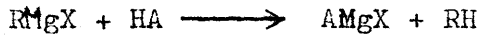
$$\log k = - 0,07 pK + 0,78$$

bağıntısında yerine konur ve alkolün bağıl pK değeri elde edilir.

ÖZET

Bu araştırmada, Zerewitinoff reaksiyonunun kinetiği incelenmiş muhtemel bir mekanizma teklif edilmiş ve substratların proton gevşekliği ile reaksiyon hızları arasında lineer serbest enerji bağıntıları verilmiştir.

Zerewitinoff reaksiyonu, Grignard reaktiflerinin -alkil ve aril magnezyum halojenürler (RMgX)-, aktif hidrojenli bileşiklerle (HA) hidrokarbon vererek buzunmaları reaksiyonudur. Bu araştırmada Grignard reaktifi



olarak dietil eterli çözeltilerde etil magnezyum bromür ve substrat olarak çok zayıf asitlerden bazı alkoller, aminler ve 1-alkinler alınmıştır. Reaksiyonun gidişi, açığa çıkan etan gazının hacmi belirli zamanlarda ölçülerek incelenmiştir.

Çok zayıf asitlerin verdiği Zerewitinoff reaksiyonunun, 25°C de basit 2.mertebeden-hem reaktif ve hem de substrata göre 1.mertebeden-olduğu bulunmuş ve reaksiyonun yürüyüşü için S_{Ei} (veya S_{Fa} , nükleofilik yardımcı, moleküller arası elektrofilik substitüsyon) mekanizması teklif edilmiştir. Reaksiyon, alkil iyonlarının (R^-), daha zayıf baz olan A^- (R_2N^- , RHN^- , RO^- ve $R-C=C^-$) iyonlarını açığa çıkardığı bir protoliz reaksiyonu olarak da düşünülebilir; bu yolla alkollerde gözlenen kuvvetli primer tuz etkisi ve daha zayıf sekonder tuz etkisi kolaylıkla açıklanabilir. Zerewitinoff reaksiyonunda gözlenen tuz etkileri, reaktifin bir dengeye kadar $\text{RMgX} \rightleftharpoons R^- + \text{MgX}^+$ şeklinde bir iyonik dissosiyasyona da uğradığını belirtir.

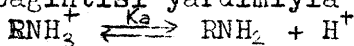
Çok zayıf asitlerin Zerewitinoff reaksiyon hızları ile proton gevşeklikleri arasında lineer serbest enerji bağıntıları verilmiştir; bunlar kinetik asitliği, termodinamik asitliğe (alkol, amin ve 1-alkinlerin metil alkole göre, $pK=16$, bağlı pK değerleri) bağlayan hız-asitlik (veya Brønsted) bağıntılarından, etil magnezyum bromürle eterde 25°C de reaksiyon hız sabitleri olmak üzere bu bağıntılar aminler için

$$\log k = -0,09 pK + 0,93 \quad (25^\circ\text{C de}) \quad (1)$$

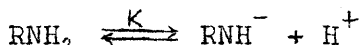
ve alkoller için

$$\log k = -0,07 pK + 0,78 \quad (25^\circ\text{C de}) \quad (2)$$

dir. Burada alkoller için verilen bağıntı (1) ortama iyonik şiddeti sabit tutmak amacıyla reaktiflerin 10-20 eşdeğer katı HOMgBr (etil magnezyum bromürün su ile katı reaksiyon ürünü) ilâve etmek ve (2) 0,030 M den düşük konsantrasyonlarda k yı bulmak şartıyla verilmiştir. Bu iki yardımcıyla amin ve alkollerin aprotik çözücülerde çok zayıf asitlik sabiti olan pK değerleri Zerewitinoff reaksiyon hız sabitlerini tayin ederek bulunabilir. Ayrıca Taft bağıntısı ve yukardaki (2) bağıntısı yardımıyla



dengesine ait K_a değeri ile



dengesine ait K değerinin paralel olduğu yani bunlardan biri bilinirse ötekinin hesaplanabileceği de gösterilmiştir.

FAYDALANILAN KAYNAKLAR

- (1) M.S Kharasch and O. Reimuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice Hall Inc., New York, 1954.
- (2) S.T. Ioffe and A.N. Nesmeyanov, Methods of Elemento-Organic Chemistry, Vol.2., North-Holland Pub.Co., Amsterdam, 1967
- (3) Mc Ewen, W.K., J. Am. Chem. Soc., 58, 1124 (1936).
- (4) E.M. Kosower, An Introduction to Physical Organic Chemistry, John Wiley, 1968, Chap. I.1.
- (5) J.E. Leffler and E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley, New York, 1963, Chap. 7
- (6) R.P. Bell, Acid-Base Catalysis, Clarendon Press, Oxford, 1941.
- (7) Petyunin, P.A., Usp. Khim., 31, 194 (1962).
- (8) Lecher, H. and F. Graf, Ber., 56, 1326 (1923).
- (9) Basselt, H.L. and C.R. Thomas, J. Chem. Soc. 1954, 1184.
- (10) Scheibler, H. and M. Depner, Ber., 68, 2136 (1935).
- (11) Hullin, R.P. et al., J. Chem. Soc. 1947, 394.
- (12) Hauser, C.R. and H.G. Walver, J. Am. Chem. Soc. 69, 295 (1947).
- (13) Oréchow, A. and S. Norkina, Ber., 65, 727 (1932).
- (14) Petyunin, P.A. and L.A. Tetyuyeva, Zh. Obshch. Khim. 28, 1105 (1958).
- (15) Petyunin, P.A. and Yu.V. Kozhevnikov, ibid., 30, 2453 (1960).
- (16) Meerwein, H. and K. Schmidh, Liebigs Ann. 444, 221 (1925).
- (17) Grignard, V. and M. Fluchaire, Ann. Chem. [10], 9, 5 (1928)
- (18) Tolstopyatav, V.M. and A.T. Ryskal'chuk, Zh. Obshch. Khim., 5, 83 (1935), 9, 1148 (1938)
- (19) Gilman, H. and F. Schulze, Rec. Trav. Chim. Pays. Bas. 47, 752 (1928).
- (20) Ivanoff, D. and T. Rousschew, Compt. Rendus. 195, 467 (1932).
- (21) Lapkin, I.I. and A. Karavanov, Zh. Obshch. Khim. 30, 2677 (1960).
- (22) Lapkin, I.I., Zh. Obshch. Khim. 25, 536 (1955).
- (23) Klass, D.L. ve W.N. Jensen, J. Org. Chem., 26, 2110 (1961)
- (24) Hamelin, R., Bull. Soc. Chim. France, 1961, 698.
- (25) Assarsson, L.O., Arkiv. Kemi., 20, 259 (1963).
- (26) M.S. Kharasch, loc. cit., Chap. II
- (27) S.T. Ioffe and A.N. Nesmeyanov, loc. cit., Chap. I. J.
- (28) Gilman, H. and J. Leermakers, Rec. Trav. Chim., 48, 577 (1929).
- (29) Courtot, C., Ann. Chim., [9], 4, 58 (1915).
- (30) Maitland, P. and S.H. Tucker, J. Chem. Soc., 1929, 2561.
- (31) Grignard, V. and C. Courtot, Compt. Rendus., 152, 272, 1493 (1911), 153, 1763 (1914).
- (32) Iotsich, Zh. I., Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshch., 34, 10 (1902).

- (33) Grignard, V., et al., Bull. Soc. Chim. France, 43, 931 (1928).
- (34) Kleinfeller, A., Ber., 45, 322 (1912)
- (35) Salkind, J. and A. Rosenfeld, Ber., 57, 1690 (1924).
- (36) Krestinsh and Maryu, Ber., 60B, 1866 (1927).
- (37) Grignard, V. and C. Courtot, Bull. Soc. Chim. France 17, 228 (1915).
- (38) Nigam, S.S. and B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., 1957, 3868.
- (39) Ivanoff, D. and I. Abdouloff, Compt. Rendus., 196, 491 (1933).
- (40) Ivanoff, D. and A. Spassoff, Bull. Soc. Chim. France, 51, 619 (1932)
- (41) Kleinfeller, H. and H. Lohman, Ber., 71, 2608 (1938).
- (42) Dessy, R.E., C.H. Wotiz and C.A. Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc., 77, 103 (1955).
- (43) Dessy, R.E., C.H. Wotiz and C.A. Hollingsworth, *ibid.*, 77, 4410 (1955).
- (44) Dessy, R.E., C.H. Wotiz and C.A. Hollingsworth, J. Org. Chem., 20, 1545 (1955)
- (45) Dessy, R.E., C.H. Wotiz and C.A. Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc., 78, 1221 (1956).
- (46) Dessy, R.E., C.H. Wotiz and C.A. Hollingsworth, J. Org. Chem., 21, 1063 (1956)
- (47) Dessy, R.E., C.H. Wotiz and C.A. Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc., 79, 358 (1957).
- (48) Dessy, R.E., C.H. Wotiz and C.A. Hollingsworth, J. Org. Chem., 23, 228 (1958).
- (49) Dessy, R.E., C.H. Wotiz and C.A. Hollingsworth, *ibid.*, 24, 1202 (1959).
- (50) Smalley, E.W. and C.A. Hollingsworth, *ibid.*, 27, 760 (1962)
- (51) Guild, L.V., et al., *ibid.*, 27, 762 (1962).
- (52) Guild, L.V., et al., *ibid.*, 30, 1240 (1965).
- (53) Dessy, R.E. and R.M. Salinger, J. Org. Chem., 26, 3519 (1961)
- (54) Hashimoto, H., T. Nakano and H. Okada, *ibid.*, 30, 1234 (1965)
- (55) J. Hine, Physical Organic Chemistry, McGraw Hill, New York, 1962 s 47.
- (56) Conant, J.R. and G.W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 54, 1212 (1938).
- (57) Wheland, G.W., J. Chem. Phys., 2, 474 (1934).
- (58) A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists John Wiley, New York, 1967, s. 415.
- (59) Gilman, H. and R.L. Debb, J. Am. Chem. Soc., 61, 109 (1939).
- (60) Wooding, N.S. and C.E. Higginson, J. Chem. Soc., 1952, 774.
- (61) Applequist, D.E. and D.O'Brien, J. Am. Chem. Soc., 85, 743 (1963).
- (62) Salinger, R.M. and R.E. Dessy, Tetrahedron, 11, 729 (1963).
- (63) Shatenshtein, A.J. Adv. Phys. Org. Chem., 1, 156 (1963).
- (64) Streitwieser, A., et al., J. Am. Chem. Soc. 87, 5399 (1965).
- (65) Dessy, R.E., Y. Okazumi and A. Chen. J. Am. Chem. Soc. 84, 2899 (1962).
- (66) D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, 1965, Chap. I.
- (67) A. Streitwieser, *loc. cit.*, s. 419.
- (68) Hine, J. and M. Hine, J. Am. Chem. Soc., 74, 5266 (1952).
- (69) Dallinger, D. and F.A. Long, *ibid.*, 82, 795 (1960)

- (70) Dessy, R.E. and J.Y. Kim, J. Am. Chem. Soc. 83, 1167 (1961).
- (71) Dessy, R.E. and E. Grannen, Jr., *ibid.*, 83, 3958 (1961).
- (72) Gilman, H., *etal.*, J. Am. Chem. Soc. 51, 1576 (1929).
- (73) M.S. Kharasch and O. Reinmuth, *loc. cit.*, Chap. II.
- (74) S.T. Toffe and A.N. Nesmeyanov, *loc. cit.*, Chap. I.
- (75) J. Riddick and E. Toops, 'Organic Solvents', Vol. VII in Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1967, s. 442.
- (76) J. Riddick and E. Toops, *loc. cit.* s. 334.
- (77) J. Riddick and E. Toops, *loc. cit.*, s. 345.
- (78) Kucharsky and Safarik, Titrations in Nonaqueous Solvents, Elsevier, 1965. s. 47
- (79) M.S. Kharasch and O. Reinmuth *loc. cit.*, Chap. XVIII.
- (80) S.T. Toffe and A.N. Nesmeyanov, *loc. cit.* Chap 22.
- (81) S. Siggia, Quantitative Organic Analysis, John Wiley, New York, 1949 s. 41
- (82) K.G. Stane, Determination of Organic Compounds, Mc Graw Hill, New York, 1956, s. 101
- (83) Zerewitinoff, T., Ber., 40, 2023 (1907); 41, 2023 (1908).
- (84) Kohler, E.P., *etal.*, J. Am. Chem. Soc., 49, 3181 (1927).
- (85) Lehman and Basch, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 428 (1945)
- (86) Braude E.A. and A. Stern, J. Chem. Soc. 1946. 404.
- (87) Swain, C.G., J. Am. Chem. Soc. 69, 2306 (1947).
- (88) Gilman, H., *etal.*, *ibid.*, 45, 150 (1923).
- (89) Starfer, S.J. and E.I. Becker, J. Org. Chem., 27, 1868 (1952).
- (90) Blomberg, Vreugdenhill and Vink, Rec. Trav. Chim. 83(7), 662 (1964).
- (91) Holm T., Acta. Chem. Scand., 19(8), 1819 (1965).
- (92) Smith, S. and G. Su, J. Am. Chem. Soc., 86, 2750 (1964).
- (93) Anteunis, M., J. Org. Chem., 26, 4214 (1961); 27, 596 (1962).
- (94) Dessy R.E. and R.M. Salinger, J. Am. Chem. Soc. 83, 3530 (1961).
- (95) Holm, T., Acta. Chem. Scand., 20 (4), 1139 (1966).
- (96) S.L. Friess, E.S. Lewis and A. Weissberger, Investigation of Rates and Mechanisms of Organic Reactions, Part. I, Vol. VIII in Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1961 Chap. XI.
- (97a) Lange, Handbook of Chemistry, s. 1868.
- (97b) Lange, Handbook of Chemistry, s. 1866.
- (98) S.L. Friess, E.S. Lewis and A. Weissberger, *loc. cit.*, s. 127.
- (99) Mickley, Sherwood, Read, Applied Mathematics in Chemical Engineering McGraw Hill, s. 53.
- (100) Caldwell, J.R. and H. Mayer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 38 (1935).
- (101) Oddo, B., Chem. Zentrblt., 1909, II, 914
- (102) Oddo, B., *ibid.*, 1904, II, 836; 1907, I, 1543.

- (103) S.L.Friess, E.S. Lewis and A.Weiss berger, loc.cit.,s.196.
- (104) Frost, A.A., Kinetics and Mechanism, John Wiley, NewYork 1958,s.165
- (105) Ingold,C.K., J,Chem.Soc. 1931,2170.
- (106) French, D.and R.L.McIntire, J.Am.Chem.Soc., 72,4806,5148 (1950).
- (107) Frost, A.A. and W.C.Schwemer, ibid., 73,4541 (1951);74,1268(1952).
- (108) Ritchie,M., J.Chem.Soc., 1931,3112.
- (109) Weistheimer, F.H., etal., J.Chem.Phys., 10,478 (1942).
- (110) S.T.Ioffe and A.N.Nesmeyanov, loc.cit., s.590,647 .
- (111) J.E. Leffler and E. Grunwald, loc.cit., s.133.
- (112) Denson,S.W.,J.Am. Chem.Soc, 80,5151 (1958).
- (113) S,L. Friess, E.S. Lewis and A.Weiss benger, loc.cit., s. 190.
- (114) Ashdown ,A.A., J. Am. Chem. Soc., 52, 260 (1930).
- (115) E,S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt and Rinehart Co, 1959. s.185.
- (116) A.A. Frost, loc.cit., s. 135.
- (117) Bateman,L.C., etal., J.Chem. Soc., 1940,979.
- (118) S.L.Friess, E.S. Lewis and A.Weissberger, loc.cit,s.111.
- (119) Scatchard. G., J.Am.Chem.Soc., 52,52 (1930).
- (120) E.Amis, Kineties of Chemical Change in solution, McMillan Co., NewYork, 1940,s.80
- (121) A.A. Frost, loc.cit., s.142.
- (122) R.P. Bell,The Proton in Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, NewYork, 1959.
- (123) J. Hine , loc. cit., chap. 5.
- (124) S.L. Friess, E.S. Lewis and A. Weissberger, loc. cit., s.230.
- (125) Folkers, E.and O.Runquist,J.Org. hem. 29,830 (1964).
- (126) Hall, H.K.Jr. J.Am.Chem. Soc. 79,5441 (1957).
- (127) S.L. Friess, E.S. Lewis and A. Weissberger, loc. cit.,s.220.
- (128) S.L. Friess, E.S. Lewis and A. Weissberger, loc. cit.,s.213.
- (129) E.S. Gould, loc.cit., s. 399.
- (130) J.March, Advanced Organic Chemistry: Reactrons, Mechanisms and Structure, McGraw Hill, 1968. Chap. 12.
- (131) M.S. Kharasch and O. Reinmuth, loc.cit., Chap.IV.
- (132) S.T.Ioffe and A.N.Nesmeyanov, loc.cit., Chap. 3.
- (133) M.Green, G.Coates and K. Wade, Organo-metallic Compounds,Vol. I. Methuen & Co, Ltd. London, 1967,s.84.
- (134) F.G.Stone andAWest, Advances in Organo-metallic Chemistry, Vol. 4. Academic Press, NewYork, 1966.