

138219

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI YENİ TRİAZOL TÜREVLERİNİN POTANSİYOMETRİK
ÖZELLİKLERİ

ZAFER OCAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Doktor"
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.03.2003

Tezin Savunma Tarihi : 09.05.2003

138218

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mürşide TÜZÜN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Yusuf AYVAZ

TRABZON 2003

T.C. YÖKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖNSÖZ

Bazı yeni sentezlenmiş 3,4 disubstitue-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi bileşiklerin amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerde TBAH ile potansiyometrik yöntem kullanılarak pK_a değerleri tayin edilmiştir. Bu çalışma KTÜ Kimya Bölümünde Prof.Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e ait 9 nolu odadaki laboratuarda gerçekleştirilmiştir.

Bu konunun seçiminde ve çalışmalar süresince değerli yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Doktora çalışmamda kullandığım 3,4-disubstitue-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi yeni sentezlenmiş bileşikleri çalışmam için esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Haydar YÜKSEK'e ve doktora tezindeki bileşikleri sentezleyen Yrd.Doç.Dr. Muzaffer ALKAN'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince yol gösteren ve değerli katkılarını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Esmâ KILIÇ ve Dr. Alev DOĞAN'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince destek ve katkılarını esirgemeyen değerli hocalarım Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. Nurettin YAYLI'ya, Yrd.Doç.Dr. Ümmühan OCAK'a, Dr. Miraç OCAK'a, Öğr.Gör.Dr. Celal DURAN'a, Dr. Sinan NOHUT'a, Dr. Murat KÜÇÜK'e, Uzman Miraç Nedim MISIR'a, Öğr.Gör. Cüneyt VOLGA'ya ve desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan değerli aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve her zaman destek olan bölümdeki değerli hocalarıma ve Trabzon İdari Mahkemesine teşekkürü bir borç bilirim.

Zafer OCAK

Trabzon, 2003

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri.....	3
1.2. Çözücünün Seçimi.....	4
1.3. Çözücülerin Sınıflandırılması.....	6
1.4. Susuz Ortam Çözücüler.....	7
1.4.1. Organik Çözücüler.....	7
1.4.1.1. Amfiprotik Çözücüler.....	8
1.4.1.1.1. Nötral Çözücüler.....	8
1.4.1.1.2. Protojenik Çözücüler.....	8
1.4.1.1.3. Protofilik Çözücüler.....	9
1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler.....	9
1.4.1.2.1. Protofilik Çözücüler.....	10
1.4.1.2.2. Protobik Çözücüler.....	11
1.4.1.3. İnert Çözücüler.....	12
1.4.2. Anorganik Çözücüler.....	13
1.5. Çözücülerin Genel Özellikleri.....	13
1.5.1. Çözme Kuvveti.....	13
1.5.2. Solvasyon.....	15
1.5.3. Solvoliz.....	17
1.5.4. İyon Çifti Haline Dönüştürme ve Disosiasyon Etkisi.....	18
1.5.5. Assosiasyon.....	20

1.6. Homokonjugasyon ve Heterokonjugasyon.....	21
1.7. Otoprotoliz.....	24
1.8. Dielektrik Sabiti.....	27
1.9. Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi.....	29
1.10. Çözücünün Asitliği ve Bazlığı.....	35
1.11. Asidik Titrantlar.....	39
1.12. Bazik Titrantlar.....	40
1.13. pH'ın Anlamı.....	41
1.14. Susuz Ortamda pH Değeri.....	42
1.15. Çözücüler ve pH Ölçümü.....	44
1.16. Asitlik Sabitinin Belirlenmesi ve Formüllendirilmesi.....	48
1.17. Titrasyon Eğrisi.....	50
1.18. Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Etkenler.....	51
1.18.1. Su Etkisi.....	51
1.18.2. Sıcaklık Etkisi.....	53
1.18.3. Tuz Etkisi.....	53
1.18.4. Sülfat İyonu Etkisi.....	54
1.18.5. -SH (tiol) ve =S (sülfür) Grubu Etkisi.....	55
1.19. Potansiyometrik Titrasyon.....	55
1.19.1. Referans Elektrotlar.....	56
1.19.2. İndikatör Elektrotlar.....	58
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	60
2.1. Deneylerde Kullanılan Madde ve Cihazlar.....	60
2.1.1. Çalışılan Maddeler.....	60
2.1.2. Çözücüler.....	60
2.1.3. Titrantlar.....	61
2.1.4. Cihazlar.....	61
2.2. Hazırlanan Çözeltiler.....	62
2.3. Deneyin Yapılışı.....	62
2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini.....	62
2.4.1. Yarı Nötralizasyon Metodu.....	62
2.4.1.1. Dönüm Noktası Tayini.....	63
2.4.2. Gran Metodu.....	65

2.4.2.1. Dönüm Noktası Tayini.....	69
3. BULGULAR.....	71
3.1. 3-Metil-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (1 Bileşiği).....	72
3.2. 3-Benzil-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (2 Bileşiği).....	74
3.3. 3-p-Metil-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol -5-On (3 Bileşiği).....	76
3.4. 3-p-Klorobenzil-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (4 Bileşiği) 78	
3.5. 3-Fenil-4-Dikloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol -5-On (5 Bileşiği)	80
3.6. 3-Benzil-4-Dikloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol -5-On (6 Bileşiği)...	82
3.7. 3-Metil-4-Kloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol -5-On (7 Bileşiği).....	84
3.8. 3-Fenil-4-Kloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (8 Bileşiği).....	86
3.9. 3-p-Metil-Benzil-4-Kloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (9 Bileşiği)	88
3.10. 3-p-Kloro Benzil-4-Kloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (10 Bileşiği).....	90
4. TARTIŞMA.....	92
5. SONUÇLAR.....	96
6. ÖNERİLER.....	99
7. KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	107

ÖZET

“Bazı Yeni Triazol Türevlerinin Potansiyometrik Özellikleri” adlı çalışmada yeni sentezlenen potansiyel biyolojik aktif bileşikler olan 3,4 disubstitüye-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin potansiyometrik özellikleri incelendi. Sentezlenen bileşiklerin sudaki çözünürlükleri çok küçük olduğundan susuz ortam tercih edilmiştir. Bilindiği gibi son yıllarda susuz ortam titrasyonları giderek önem kazanmıştır. Çözücülerin seçiminde farklı çözücü gruplarından olmaları, susuz ortam çözücüsü olarak yaygın kullanımları, dielektrik sabitleri ve otoprotoliz sabitlerinin farklı olması önemli etken olmuştur. Susuz ortamda çözücü olarak amfiprotik nötral çözücülerden 2-propanol ve tert-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden asetonitril ve N,N-dimetilformamit tercih edilmiştir. Titrant olarak susuz ortam titrasyonlarında geniş kullanım alanı olan tetrabutylamonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Asitlik tayininde titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesi için kullanılan potansiyometrik metot uygulanmıştır.

Titrasyon sonucunda elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde S şeklinde tipik titrasyon eğrileri elde edilmiştir. Yarı nötralizasyon metoduyla elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen bilgilere göre bileşiklerin asitlik kuvvetlerinin çözücülerde farklılaştırıldığı belirlenmiştir. Farklı R ve R' grupları içeren 3,4 disubstitüye-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri çözücünün dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti ve seviyeleme-farklandırma etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Susuz Ortam Titrasyonları, pK_a Değerleri, Triazol Türevleri, Yarı Nötralizasyon Metodu

SUMMARY

Potentiometric Properties of Some New Triazole Derivatives

The potentiometric properties of the synthesized potentially bioactive 3,4-disubstituted-1H-1,2,4-triazole-5-on compounds were investigated in the current study, entitled "The Potentiometric Properties of Some New Triazole Derivatives". Due to very low solubility of the compounds in water, non-aqueous media were used. The titrations in non-aqueous media have increasingly utilized in recent years. In determining the solvents used, their belonging to different solvent groups, wide use as solvent in non-aqueous investigations and having different autoprotolysis constants were considered. In non-aqueous medium, 2-propanol and tert-butyl alcohol among the amphiprotic type, and acetonitrile and N,N-dimethylformamide among the dipolar aprotic type were preferred as solvent.

Tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) in 2-propanol, a titrant widely used in non-aqueous titrations, was used as titrant in all titrations. The potentiometric method used in determining the end-points in titrimetric analyses was utilized for the determination of acidity.

The results obtained from the titrations are presented in tables and graphs. Typical S-shaped titration curves are observed in the graphs. The acidity constants of the compounds in the solvents chosen were calculated using the graphs and the data obtained with half-neutralization method. The acidity strength of the compounds was observed to differ from the information obtained. The acidity strength of 3,4-disubstituted-1H-1,2,4-triazole-5-on compounds with varying R and R' groups in different solvents, dielectric constant of the solvents, autoprotolysis constant and leveling-differentiation effects were investigated.

Keywords : Non-Aqueous Media Titrations, pK_a Values, Triazole Derivatives, Half-Neutralization Method

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 3-alkil(aril)-4-(3,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	3
Şekil 2. Glikolde karboksilli asit alkali tuzlarının çözünmesi.....	15
Şekil 3. Hidrojen bağlı $H_2SO_4.HSO_4^-$ konjuge çifti.....	16
Şekil 4. Su, metanol ve sülfürik asit için proton seviye diyagramları.....	34
Şekil 5. Değişik çözücüler için gözlenen pH ve voltaj oranı.....	47
Şekil 6. % Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asitteki çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asidin 0.05N'lik çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyonu.....	52
Şekil 7. Kombine pH elektrodun kısımları.....	59
Şekil 8. Potansiyometrik titrasyon deney düzeneği.....	61
Şekil 9. 10^{-3} M 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0.05 N TBAH ile t-butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen a. mL-mV grafiği, b. $\Delta E/\Delta V$ eğrisi, c. $\Delta V/\Delta E$ grafiği d. $\Delta^2 E/\Delta V^2$ eğrisi.....	65
Şekil 10. Titrant olarak kullanılan NaOH çözeltisi için elde edilen gran eğrisi.....	70
Şekil 11. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	72
Şekil 12. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	73
Şekil 13. 3-benzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	74
Şekil 14. 3-benzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	75
Şekil 15. 3-p-metilbenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	76
Şekil 16. 3-p-metilbenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	77
Şekil 17. 3-p-klorobenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	78
Şekil 18. 3-p-klorobenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	79
Şekil 19. 3-fenil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	80

Şekil 20. 3-fenil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	81
Şekil 21. 3-benzil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	82
Şekil 22. 3-benzil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	83
Şekil 23. 3-metil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	84
Şekil 24. 3-metil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	85
Şekil 25. 3-fenil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	86
Şekil 26. 3-fenil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	87
Şekil 27. 3-p-metilbenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	88
Şekil 28. 3-p-metilbenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	89
Şekil 29. 3-p-klorobenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	90
Şekil 30. 3-p-klorobenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	91

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Çözücülerin sınıflandırılması.....	7
Tablo 2. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki relatif kuvvetleri.....	18
Tablo 3. Bazı susuz ortam çözücülerinin fizikokimyasal özellikleri.....	24
Tablo 4. 50 °C’de çözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri.....	27
Tablo 5. Bazı aminlerin formik asit ve sudaki pK _b değerleri	30
Tablo 6. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki disosiasyon sabitleri (pK _{HA} olarak).....	31
Tablo 7. Bazı alkollerin ve suyun asitliği.....	36
Tablo 8. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titrantlar.....	41
Tablo 9. Çözücülerin 25 °C’de pK _a ve diğer özellikleri.....	46
Tablo 10. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin t-butanoldeki deney sonuçları.....	63
Tablo 11. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin t-butanoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri.....	64
Tablo 12. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	72
Tablo 13. 3-benzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	74
Tablo 14. 3-p-metilbenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05, N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	76
Tablo 15. 3-p-klorobenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	78
Tablo 16. 3-fenil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	80
Tablo 17. 3-benzil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	82
Tablo 18. 3-metil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	84

Tablo 19. 3-fenil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	86
Tablo 20. 3-p-metilbenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	88
Tablo 21. 3-p-klorobenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	90



SEMBOLLER DİZİNİ

AcO	Asetat
a_i	İndirgenmiş iyon
a_y	Yükseltgenmiş iyon
E	Elektrot potansiyeli
E_j	Temas potansiyeli
E_o	Standart elektrot potansiyeli
F	Faraday
HNP	Yarı nötralizasyon potansiyeli
H_o	Hammet'in asitlik fonksiyonu
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Derneği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
K	Denge sabiti
k	20°C'de mL/derece kübik genleşme katsayısı
K_a	Asidin iyonlaşma sabiti
K_b	Bazın iyonlaşma sabiti
K_c	Konsantrasyonlar cinsinden denge sabiti
K_d	Dissosiasyon sabiti
K_i	İyon çiftine dönüştürme sabiti
K_s	Otoprotoliz sabiti
K_{sp}	Çözünürlük çarpımı sabiti
K_w	Suyun iyonlaşma sabiti
n	Mol sayısı
NBS	Ulusal Standartlar Bürosu (National Bureau of Standards)
P^*	Düzeltilme katsayısı
pH	Hidrojen iyonları konsantrasyonunun eksi logaritması
pK_a	Asitlik Sabitinin eksi logaritması
pK_{HA}	Toplam asitlik sabitinin eksi logaritması
pK_s	Otoprotoliz sabitinin eksi logaritması
Q_a	Deneysel olarak elde edilen tepkime sabiti
R	Gaz sabiti
$s_{\gamma}H$	Proton transfer aktivitesi

T	Sıcaklık
γ	Aktiflik katsayısı
ε	Dielektrik sabiti

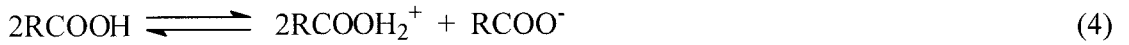


1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

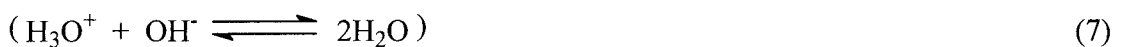
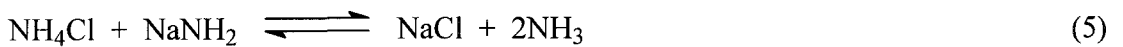
Fransız bilim adamı Boyle 1664'te asitlerin tatlarının ekşi olduğunu, turnusol kağıdının rengini kırmızıya çevirdiğini, suda çözünmeyen hidroksit ve karbonatları çözünür hale getirdiğini ileri sürmüştür. 1766'da Cavendish asitlerin kalay, çinko veya demir gibi aktif metallerle etkisi sonucunda hidrojen çıktığını belirtmiştir. 1783'te Lavoisier ametal oksitlerin asidik olduklarını belirtti. Ancak bunun eksik bir belirleme olduğu 1810 yılında Davy'in HCl'in özellikleri üzerine yaptığı çalışma sonucunda belirlenmiştir [1].

1883 yılında Arrhenius asitleri sulu çözeltiye H^+ iyonu veren, bazları ise OH^- iyonu veren bileşiktir şeklinde tanımladı. Bu kavram Franklin ve diğerlerinin kapsamlı çalışmalarıyla genişletildi. Su saf halde kendi kendine az miktarda OH^- ve H_3O^+ iyonlarına ayrışır. Su ve suya benzerlik gösteren bileşiklerin kendi kendine ayrışması (otodisosiasyon) şöyle gösterilebilir:



Kendi kendine ayrışması gösterilen çözücüler amfiprotik çözücüler veya amfolitler olarak bilinir. Buradaki çözücüler amfiprotiktir.

Bu iki iyonun su oluşturmak için reaksiyona sokulması nötralizasyondur. Susuz ortamda amonyum sistemi için nötralleşme örnekleri şöyledir:



Arrhenius teorisi amfiprotik çözücülerdeki asit baz reaksiyonları için yorumlanabilir. Ancak disosiyasyon olduğunda H_3O^+ vermeyen aprotik çözücüler için geçersizdir.

Asit baz tanımına evrensel yaklaşım 1923'te Brönsted-Lowry tarafından gerçekleştirildi. Brönsted-Lowry'e göre bazlar proton alan, asitler proton veren maddelerdir. Bu tanımlama proton alış verişini içeren bütün nötralleşmeleri içerir. Örnek olarak,



denklemleri verilebilir.

Bu dinamik yaklaşım çoğu amfiprotik çözücüde oldukça etkindir. Madde asit veya baz gibi davranabilir. Örneğin aşağıdaki seride H_2SO_4 ve HSO_4^- amfiprotik $H_3SO_4^+$ ve SO_4^{2-} saf asit veya bazdır.



Burada sülfürik asidin bir baz olabileceği inanılmaz gibi görülebilir. Ancak bu gösterim sadece reaksiyondaki tarzını yani proton alabilirliğini adlandırmak içindir. Bu durumun tek dezavantajı yük konusunda bir sınırlamanın kesinlikle olmayışıdır. Böylece asit; katyon (CH_3O^+), nötral molekül (CH_3COOH) veya anyonlar (HSO_4^-) olabilir. Bu durum bazlar için de geçerlidir. Susuz ortamdaki pek çok nötralleşme reaksiyonu bu teoriyle açıklanabilir. Nötralleşmeye benzer reaksiyonlar da vardır. Ancak bunlar proton içermezler. Örneğin bor ve alüminyum tuzları ile aminler ve eterler bu reaksiyonlara örnektir. Bu tuzlar asit gibi davranırlar. Aminler bu teoriye göre bazdır.

1923 yılında G.N. Lewis tarafından geliştirilen teoriye göre elektron çifti alan maddeler asit, verenler baz olarak davranır. Bu teoriye göre nötralleşme uygun bir elektron çifti veren ile elektron çifti alan madde reaksiyonunu içerir. Bu teori hidrojen gibi herhangi bir elementle sınırlı değildir [2].

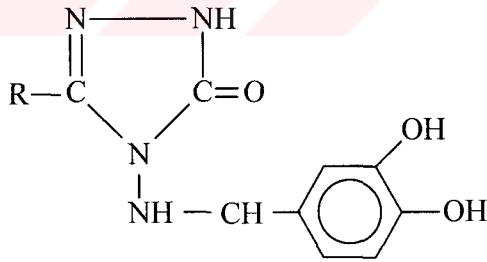
1910 yılında ilk susuz ortam reaksiyonu Folin ve Wenworth tarafından gerçekleştirilmiştir. 1948 yılında Hall ve arkadaşları etilendiamin ortamında fenolü sodyum etoksitle titre etmiştir. Susuz ortam reaksiyonları 1950'li yıllarda kimyasal bağlar üzerindeki çalışmaların artması, enstrümental metotların gelişmesi ve çoğalması, özellikle çok saf

maddelere ihtiyaç duyulması nedeniyle üzerinde çok durulan bir konu haline gelmiştir ve giderek önem kazanmıştır [3].

1.1.1. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri

Beşli halkada üç azot ihtiva eden bileşiklere triazoller adı verilir. 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol olmak üzere birbirleri ile izomer iki triazol halkası vardır. Her ikisi de aromatik karakterde olan bu halkalarda hidrojen taşıyan azot atomlarının elektronik yapısı pirroldeki azot atomununki ile aynıdır. Diğer azot atomlarının elektronik durumu ise, diazollerdeki hidrojen taşımayan azot atomlarının durumu gibidir. Triazoller, diazollerden daha zayıf bazik özellik gösterirken tetrazoller üç tersiyer azot atomunun indüktif etkileri sonucu hemen hemen bir alifatik karboksilli asit kadar kuvvetli bir asitlik gösterir.

Zayıf asidik özelliğe sahip 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5on halkasının asitliğinin tayini konusunda sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Çalışılan bileşiklere benzer yapıdaki triazol bileşiklerinin çeşitli susuz ortam çözücülerinde asitlikleri tayin edilmiş ve bu bileşiklerin asitlikleri üzerine çözücü etkisi ve strüktürün etkisi incelenmiştir. Örnek olarak:



Şekil 1. 3-alkil(aril)-4-(3,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5on

Şekil 1’de verilen triazol türevi bileşiklerin asetonitril, 2-propanol ve N,N-dimetilformamid çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik olarak titre edilmiş ve bu bileşiklerin diprotik asitler olduğu belirlenmiştir.

1,2,4-Triazol ve 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin biyolojik aktiviteleri ise şöyle özetlenebilir: Bu bileşikler antifungal, antimikrobiyal, antitümör, anti-HIV, antiviral,

antidepresant, tüberkülostatik, iltihap önleyici, yağ miktarını düşüren, idrar söktürücü, yüksek tansiyon düşürücü, ateş düşürücü, bitki büyüme düzenleyicisi, kan damarı genişleticisi, aritm önleyici, kan şekeri düşürücü, ağrı kesici v.b olmak üzere çok geniş bir alanda biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir.

Yapılan bu çalışmada 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada farklı gruptaki çözücüler kullanılarak her bir ortam için asitlikleri belirlenmiştir. Ayrıca çalışma sonuçları çözücü etkisi, substituent etkisi, dielektrik sabiti etkisi ve her bir çözücüdeki asitlik kuvvetleri etkisi yönünden incelenmiştir [4-9].

1.2. Çözücü Seçimi

Uygun bir çözücü seçiminde bileşiğin çözücü içindeki çözünürlüğü yapılacak çalışmalarda göz önüne alınmalıdır [10]. Susuz ortam titrasyonlarında pratikte uygun çözücü seçmek ne kadar önemli ise teorik olarak da çözücüde oluşan olayları bilmek o derece önemlidir [11]. Susuz ortam çözücülerini oldukça fazla sayıda olduğu için çözücü seçimi en zor işittir. Bu işlem çözücüler denenerek yapılabilir. Ancak bu seçim de ideal değildir [3]. Teorik olarak çözücü şu özelliklere sahip olmalıdır:

1. Analit asitse iyi bir proton akseptör veya analit bir baz ise iyi bir proton donör olmalıdır. Bu analitin gözlenen asitliğini veya bazlığını artırır.

2. Seviyelemeyi azaltmak için küçük otoprotoliz sabitine sahip olmalıdır.

3. İyon çifti disosiasyonunu azaltmak için dielektrik sabiti büyük olmalıdır [12].

Pratik olarak da bir çözücü;

1. Çözücü titrasyonu yapılacak maddeyi, titrantı ve titrasyon esnasında ortamda meydana gelecek maddeleri çözmeli,

2. Çözücü geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunabilmeli,

3. Titrasyon esnasında jelimsi veya kristal madde oluşmamalı,

4. Asitlerin titrasyonu için seçilen çözücü yeterince bazik, bazların titrasyonu için seçilen çözücü yeterince asidik olmalıdır. Seçilen çözücü gereğinden fazla bazik olursa çözücü moleküllerinin konsantrasyon üstünlüğünden dolayı titrasyonun sonlarında bazik titrant

molekülleriyle rekabete girer ve tuttuğu protonun titrantla reaksiyona girmesine engel olur. Bunun sonucunda asit konsantrasyonu düşük bulunur. Çözücü yeterince bazik değilse bu kez titre edilecek asidi yeterince kuvvetlendirmez ve ortamda bazla titre edilecek oranda solvatlaştırılmış proton bulunmaz [3].

5. Çözücünün dipol momentini büyük, viskozitesi küçük olmalı (çözme ve iyonlaşma iyi, potansiyel okumaları kararlı olur).

6. Çözücüyle reaksiyona girmemeli ve madde çözücüde bozunmamalı.

7. Çözücü dipolar aprotik olmalı, dengeleme etkisi olmamalıdır.

8. Çözücüde asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecekse bazik safsızlıklar olmamalıdır.

9. Kolay çalışılabilmesi toksik özellik içermemeli ve buhar basıncı küçük olmalı, indikatörün renk değişimini örtecek renge sahip olmamalıdır.

Temelde ideal bir çözücü yoktur. Su ideal çözücü özelliklerine oldukça yakın olduğundan uygulamaların büyük bir bölümünde çözücü olarak kullanılır. Ancak analit suda çözünmüyorsa susuz ortam çözümleri kullanılır [12]. Aşağıdaki örneklerin incelenmesi bu konuda yararlı olabilir.

Eczacılıkta hazırlanan bir çok aktif bileşik organik orjinli asidik ve bazik gruplar içerir. Bunlardan mefenamik asit, fenbafen, ibuprofen, diclofenac sodyum gibi asitler suda çözünmeyen, karboksilli grup içeren bileşiklerdir. Bu maddeler susuz ortam çözümlerinden asetonitril kullanılarak tetra n-butil amonyum hidroksitle titre edilmiştir. Titrasyonda dönüm noktasının gayet iyi belirlendiği ve yüksek potansiyel sıçrama elde edildiği görülmüştür [13].

Şimdiye kadar ürenin analizi için muhtemelen nötral davranışı nedeniyle sulu ortamda hızlı bir tayin metodu bulunamamıştır. Üreyi asit veya baz olarak sulu ortamda titre etmek mümkün değildir. Ürenin bazik özelliğinin veya titrantın asidik özelliğinin denenen değişik çözümlerle arttığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda çözücü olarak susuz formik asit ve asetik asit kullanılmaktadır. Her iki çözücü de ürenin bazik karakterini ve titrantın (perklorik asit) asidik karakterini arttırmaktadır [14].

1.3. Çözücülerin Sınıflandırılması

Asit baz reaksiyonlarında çözücü önemli rol oynar. Çünkü yaygın olarak kullanılan çözücülerin çoğunun kendileri asidik veya baziktir. Çözücüler proton donör olarak davranırlarsa asidik veya protojenik olarak adlandırılır. Örneğin asetik asit ve hidroflorik asit gibi. Proton akseptör olarak davranırlarsa, örneğin sıvı amonyak ve eter gibi bazik veya protofilik olarak adlandırılır. Çözücüler proton alıp vermiyorsa inert veya aprotik olarak adlandırılır. Çözücü moleküllerinin içerdikleri oksijen veya azot atomları çözücüye bazik özellik verir. Öte yandan asidik çözücüler oldukça azdır. Amfiprotik çözücüler özelliklerine göre asidik amfiprotik veya bazik amfiprotik çözücüler olarak ikiye ayrılır.

Asidik veya bazik dissosiasyon, çözücünün katıldığı proton aktarımı veya proton salınımı şeklinde olur ve reaksiyon (10) ile gösterilir:



Asit baz reaksiyonlarının veya tuz oluşumunun ölçüsünü çözücünün asidik veya bazik özelliğinin yanı sıra çözünen maddenin asitliği ve bazlığı belirler. Eğer çözünen madde iyonik ise çözücünün dielektrik sabiti ayrışma derecesini etkiler.

Brönsted, çözücülerini üç temel özellikleri ile vasıflandırmıştır: proton donörlük gücü (asitliği), proton akseptör özelliği (bazlığı) ve iyonlaşma gücü (yüksek dielektrik sabiti ϵ). (+) işareti çözücünün bu özelliğe belirgin derecede sahip olduğunu, (-) işareti zayıf derecede sahip olduğunu, hiçbirini taşıyamaması son sırada verilmiştir. Dördüncü tip çözücü dipolar aprotik olarak sınıflandırılır (Tablo1).

Tablo 1. Çözücülerin sınıflandırılması

Sınıf	Dielektrik Sabiti	Asidik Kuvveti	Bazik Kuvveti	Örnek
1	+	+	+	Su (78.3)
2	+	+	-	Sülfürik asit (101.0)
3	+	-	+	Etanolamin (37.7)
4	+	-	-	Asetonitril (36.0)
5	-	+	+	Etanol (24.3)
6	-	+	-	Asetik asit (6.1)
7	-	-	+	Pridin (12.3)
8	-	-	-	Benzen (2.3)

Kuvvetli asitlerin suda eşit kuvvette olduğu görülür. Protofilik çözücülerde bunların tamamıyla hidrojen iyonu (hidronyum) ve asit anyonuna dönüştüğü bildirilir. Bu ifade Hantzsch tarafından seviyeleme etkisi olarak adlandırılmıştır. Aynı şekilde bütün kuvvetli bazlar su ile eşit miktarda OH⁻'ye dönüşür. Kuvvetli asitler arasındaki kuvvet farkı sadece nötr çözücüler veya zayıf bazik karakterli (zayıf protofilik yapıda) olanlarda ortaya çıkar. Böyle çözücülere farklandırma çözücüsü denir [15].

1.4. Susuz Ortam Çözücülleri

Susuz ortam çözücülleri genel olarak iki gruba ayrılır:

- 1.Organik çözücüller
- 2.Anorganik çözücüller

1.4.1. Organik Çözücüller

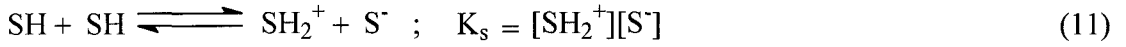
Organik çözücüller hidrojen bağı söz konusu ise üç gruba ayrılır:

1.4.1.1. Amfiprotik Çözücüler

Bu çözücüler hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülerdir. Amfiprotik çözücüler kendiliğinden iyonlaşabilirler ve otoprotolize uğrarlar [16]. Bu çözücüler üç grupta incelenir.

1.4.1.1.1. Nötral Çözücüler

Nötral çözücüler metanol, etanol ve glikol gibi küçük moleküllü alkollerdir. Bir alkol molekülü SH ile gösterilirse, kurulan denge ve sabiti aşağıdaki gibidir.



Reaksiyon sonucu meydana gelen SH_2^+ 'a liyonyum iyonu, S^- 'ye de liyat iyonu denir. Liyonyum iyonu böyle bir çözücünde en kuvvetli bronsted asidi, liyat iyonu ise en kuvvetli brönsted bazıdır. Bundan hareketle çözündüğünde ortamın SH_2^+ konsantrasyonunu artıran maddeler brönsted asidi, S^- iyonu artıran maddeler de brönsted bazıdır.

Nötral çözücüler asitlere karşı hidrojen bağı akseptörü, bazlara karşı da hidrojen bağı donörü gibi davranırlar ve hidrojen bağı vererek onları çözmeye meylederler. Aynı eğilim, tuzlardaki katyon ve anyonlara karşı da vardır. Ancak tuzların böyle çözücülerdeki çözünürlüğü kısıtlıdır.

Nötral çözücüler hem asitlerin, hem de bazların titrasyonunda kullanılabilir. Bu çözücülerden en çok 2-propanol ve t-butanol kullanılır. Çünkü ikisinin de otoprotoliz sabiti çok küçüktür. Ancak t-butanolün donma noktasının yüksek olması gibi bir sakıncası vardır. t-butanol iyi bir hidrojen bağı akseptörü ve donörü olduğundan içindeki reaksiyonlarda homokonjugasyona pek rastlanmaz. Bu nedenle karboksilli asit ve fenol karışımlarının titrasyonlarında da kullanılabilir.

Nötral çözücülerde dielektrik sabiti büyükçe olan alkollerde, suda olduğu gibi iyonlaşma ve disosiyasyon aynı anlama gelir (konjugasyon olmaz). Başka bir deyişle böyle çözücülerde iyon kümeleri veya iyon çiftleri meydana gelmez. Bu çözücülere 2-propanol, metoksietanol ve metanol örnek olarak verilebilir.

1.4.1.1.2. Protojenik Çözücüler

Asetik asit, formik asit gibi küçük molekülü karboksilli asitlere protojenik çözücüler denir. Bu çözücüler iyi birer hidrojen bağı donörü fakat kötü birer hidrojen bağı akseptörüdürler. Bu nedenle çok bazik maddeleri çözmek ve titre etmek için kullanılır.

Asetik asit özellikleri en iyi incelenen çözücülerden biridir. Dielektrik sabiti 6 olduğundan iyonlar arası reaksiyonlar için pek uygun bir ortam değildir. Asetik asit, asitler için iyi bir farklıdır.

Formik asitte dielektrik sabiti büyük olduğundan içinde çözünen asitler büyük oranda disosiasyona uğrar. Ancak titrasyonlarda titrasyon eğrilerinin sıçrama aralıkları çok dardır. Bu nedenle dönüm noktasının tayini çok zordur. Bu çözücülerde iki dönüm noktası elde etmek mümkün değildir. Önemli sakıncalarından biri hidrojen elektrotla iyi sonuç vermemesidir. Bunun nedeni formik asidin CO vermesidir.

1.4.1.1.3. Protofilik Çözücüler

Protofilik çözücüler kuvvetli hidrojen bağı akseptörü, zayıf hidrojen bağı donörüdür. Buna etilendiamin, butilamin, tetrametilguanidin gibi çözücüler örnek olarak verilebilir. Bunlardan en çok kullanılan etilendiamindir, bazik özelliği oldukça büyük olması nedeniyle asitleri dengeler.

Tetrametilguanidin oldukça bazik bir çözücüdür. Asit karışımları için kullanılır. Ancak havadan nem ve karbondioksit çekmesi gibi istenmeyen özellikleri vardır.

1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler

Hidrojen bağı akseptörüdür. Dipol olan ve asit özelliği göstermeyen çözücülerdir. Dipol momentlerinin büyük olmasıyla inert çözücülerden ayrılır. Bu çözücüler liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Dipolar aprotik çözücüler iki gruba ayrılır:

1.4.1.2.1. Protofilik Çözücüler

Protofilik çözücülerden en çok kullanılanı dimetil sülfoksittir (DMSO). DMSO alkali metallere tuz vermesi ve çözücünün proton donör özelliğinin ortaya çıkmasıyla son yıllarda amfiprotik çözücüler arasında yer almaya başlamıştır. DMSO bazik özelliği sudan kuvvetli olduğundan ve otoprotoliz sabiti küçük olduğundan içinde çok zayıf asitler ve asit karışımları titre edilebilir. Ayrıca cam elektrot üzerinde etkisi olmadığından potansiyometrik titrasyonlarda tercih edilir. DMSO'nun bazikliği su ile kıyaslanabilir. N,N-dimetilformamid'den az daha kuvvetlidir. DMSO, N,N-dimetilformamid gibi bazı asitleri farklandırma etkisi gösterir. DMSO'nun homokonjugasyon eğilimi N,N-dimetilformamid'den biraz daha zayıf olarak bulunmuştur [17].

N,N-dimetilformamid asit ve asit karışımlarının titrasyonunda çok kullanılan bir çözücüdür. Çok az da olsa asidik disosiyasyon özelliği gösterir. Fakat oluşan liyat iyonu dayanıklı değildir. Bu nedenle dipolar aprotik çözücüler içinde yer alır. Alkali ve amonyum klorürler hariç bir çok tuz N,N-dimetilformamid'de kolayca çözünür. Klorürlerin çözünmemesinin nedeni klorürle hidrojen bağı vermemeleridir.

N,N-dimetilformamid zayıf asidik ve nispeten kuvvetli bazik bir aprotik protofilik çözücüdür. Asitlere karşı farklandırma özelliği gösterir. Yüksüz asitler ile "sert" anyonlar bu çözücüde sudan daha zayıftır. Örneğin hidroklorik asit, substitue benzoik asit ve fenoller N,N-dimetilformamid'de zayıf asid iken perklorik asit, pikrik asit ve hidrobromik asit bu çözücüde tamamen iyonlaşır. Diğer yandan katyonik asitler, BH^+ , sudakinden 2-10 kez daha kuvvetlidir [17].

Aprotik protofilik çözücülerde homo ve heterokonjugasyon sabitleri protofobik çözücülerden çok daha küçüktür. Bu nedenle hidrojen bağı donör ve akseptör özelliğinin titrasyon eğrisinin keskinliği üzerine etkisi protofilik çözücülerde protofobik çözücülerden çok daha küçüktür [18].

THF (tetrahidrofuran) geniş ölçüde kullanılan dipolar aprotik çözücüler arasındadır. Çok düşük otoprotoliz sabitine sahip olan THF ($pK_s = 34.70$) sudan daha farklandırıcı bir çözücüdür. Buna rağmen THF'nin kullanımından elde edilebilecek birçok olası üstünlük, çözücü seçiminin büyük ölçüde denemelere dayanması nedeniyle tamamıyla gerçekleştirilememiştir [19].

Katyonik konjuge asitlerin ve substitue pridin N-oksitlerin kuvveti amfiprotik çözücülerin yanı sıra aprotik (protofilik ve profobik) susuz ortam çözücülerini içeren bir çok çözücüde kıyaslanmıştır. Çalışılan çözücülerde protonlanmış N-oksitlerin artan asitlik kuvvetleri şöyle sıralanmıştır: asetonitril<benzonitril<propilenkarbonat<nitrometan<aseton <metanol<N,N-dimetilformamid<dimetil sülfoksit. Bu çözücülerdeki katyonik asitlerin pK_a değerleri sudakine benzer bulunmuştur [20].

Aminler ve şif bazları, nitrobenzen ve asetik asit çözücülerinde perklorik asit ile baz gibi titre edilemez. Fakat pridin içinde TBAH ile asit gibi titre edilebilir. Bu halkanın 3 pozisyonunda yer alan siyano grubunun elektron çekme etkisi nedeniyledir. Şif bazındaki siyano grubunun elektron çekme etkisi salisilaldehitteki benzen halkasında imino grubuna doğru yayılabilir. Benzer etki naftalin halkasındaki 2-hidroksi-1-naftaldehidin asitliği elektron çekici naftalin halkasının asitliği ile yaklaşık dengede olmasına rağmen sezilebilir bir fark göstermez. Bu benzen halkasının daha asidik olduğunu gösterir. Naftalin halkası yaklaşık olarak 1.8 pK_a birim benzen halkasından daha asidikdir. Elektron çekme sıralaması halkalarda piro>furan>tiyofenol şeklindedir. Elektron çekme etkisi furan halkasında benzen halkasından daha kuvvetlidir [21].

Protofilik çözücülere pridin, metil isobutil keton, aseton gibi çözücüler örnek verilebilir.

1.4.1.2.2. Profobik Çözücüler

Profobik çözücülerden asetonitril sudan daha az asidik ve baziktir. Bunun nedeni otoprotoliz sabitinin küçüklüğüdür. Asetonitril için otoprotoliz denge sabiti yaklaşık 10^{-33} civarındadır. Çözücünün çok geniş potansiyel çalışma aralığı vardır. Bu nedenle bazları ve asitleri titre etmek için iyi bir çözücüdür. Nötrallik noktası pH değeri 16 olarak kabul edilir. Perklorik asit ve sülfürik asit asetonitrilde dayanıklı değildir. Bu nedenle çözücü ortamında yapılan titrasyonlarda perklorik asidin asetik asitteki çözeltisi kullanılır.

Asetonitril çözücü sistemi, pridin çözücü sistemine göre daha kuvvetli bazik bir ortamdır. Glutamik asidin asetonitril ve pridin çözücü sistemlerindeki pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri sırasıyla 7.85, 8.49, 10.98, 12.22 ile verilmiştir. Benzer eğilim aspartik asitte de görülür; değerler 7.00, 7.48, 10.88, 11.63 dür. İki çözücü sistemindeki pK_a değeri farklılığı mono

karboksilik asitler için bulunmuştur. Bununla birlikte dönüm noktaları %90 asetonitril-suda %90 piridin-suya göre belirlenenden daha keskindir. Bu bakımdan tek amino asitli bileşiklerin titrasyonları için piridin bazlı çözücü sisteminin asetonitril bazlı çözücü sistemine göre daha iyi olduğu görülmektedir [22].

Protobik çözücülere sülfolan (TMS, tetra metil sülfon), nitrometan gibi çözücüler örnek olarak verilebilir.

1.4.1.3. İnerç Çözücüler

Oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbonlarla bunların halojenlenmesiyle meydana gelen ve oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbon türevlerine inerç çözücüler denir. Bu çözücüler asidik ve bazik grup ihtiva etmediğinden dielektrik sabitleri ve dipol momentleri çok küçüktür. İnerç çözücüler çok zayıf hidrojen bağı akseptörüdür, donörlükleri çok daha zayıftır. Buna rağmen çözücülere mutlak anlamda inerç demek doğru değildir. Benzen molekülü üzerine yapılan çalışmalarda benzen buharlarının dimer halde olduğu ortaya konmuştur. Buna göre benzen molekülü başka benzen molekülü ile etkileştigiğine göre başka bir asit veya baz ile de dimerleşebilir. Bu nedenle bu çözücülere mutlak anlamda inerç demek doğru değildir [3].

Çözücü karışımları ilginçtir. Çünkü iki çözücü karışımı hem fiziksel (dielektrik sabiti, yoğunluk, viskozite) hem de kimyasal (asit-baz ve akseptör-donör özellikleri) olarak tamamen farklı bir çözücü özelliği gösterir. Çözücünün önemli bir özelliği asit- baz özelliği ile ilgilidir. Çözücü yapısının asit baz kuvveti için önemlidir. Çözücünün polaritesi kadar afinitesi veya başka bir deyişle çözücünün proton donör ve proton akseptörlüğü özellikle önemlidir. Bunun yanında maddenin iyonlaşma derecesi çözücünün dielektrik sabitine bağlıdır. Ortamın dielektrik sabiti yüksekse kuvvetli iyonlaşma, dielektrik sabiti düşükse daha az iyonlaşma görülür. Ortamın dielektrik sabiti, farklı polaritedeki çözücülerin tam olarak oranı ile değişebilir. Aynı zamanda çözünen asitlerin ve bazların kuvvetini değiştirebilir. Çözme kapasitesinin artması, titrasyon esnasında indikatör renk değişiminin keskinliğinin artması ve daha uygun asit-baz titrasyon eğrisi vermesi nedeniyle çözücü karışımları tek çözücüden daha kullanışlıdır [23]. Saf aprotik çözücüler genel olarak asitler ve bazları yeterince çözmezler. Aprotik-amfiprotik çözücü karışımının bir çok uygulama alanı vardır. Seviyelemeyen aprotik

çözücü ile çözme gücü olan amfiprotik çözücü karışımı kullanılması başarılı sonuçlar verebilir. Benzen–metanol veya hekzan-etilenglikol gibi çözücü karışımları buna örnek olarak verilebilir [12].

Diüretiklerin pK_a değerleri artan asetonitril yüzdesiyle asetonitril-su karışımında belirlenmesine rağmen sadece asetonitrilde beklenen yüksek pK_a değerinden daha düşüktür. Asetonitril-su karışımındaki diüretiklerin pK_a değerlerindeki farklılık bu ortamda ayrıcalıklı çözme olması ve muhtemelen karışımın yapısal özellikleriyle açıklanabilir. Asetonitril-su karışımında özel çözünme sonucunda oluşan düşük pK_a değeri, su çözücü olarak tercih edildiğinde beklenenden daha küçüktür [24].

1.4.2. Anorganik Çözücüler

Bu çözücülere Brönsted asit-baz reaksiyonlarından çok Lewis asit-baz reaksiyonlarında rastlanır. Analitik amaçlı kullanımları çok sınırlıdır. Çünkü bunlar çoğunlukla çok aşındırıcı, toksik, hava nemine ve oksijene karşı çok duyarlıdır. Asit-baz titrasyonları açısından önemli çözücülere fosforoksi klorür, arsenik triklorür, sıvı kükürt dioksit gibi örnekler verilebilir [3].

1.5. Çözücülerin Genel Özellikleri

Çözücüler kimyasal dengeyi olumlu veya olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle susuz ortamda çok zayıf asit veya baz titre edildiğinde çözücü titrasyonda önemli rol oynar. Uygun çözücü seçimi önem kazanır. Çünkü bir çok doğal çözücü (aseton, metil etil keton ve metil isobutil keton) zayıf asidik veya bazik bileşikleri farklıdır.

1.5.1. Çözme Kuvveti

Organik bileşiklerin karmaşık yapılarından dolayı çözünmelerinde molekül içi ve moleküller arası kuvvetler etkilidir. Organik bileşiklerin çözünürlüklerini aşağıdaki faktörler belirler:

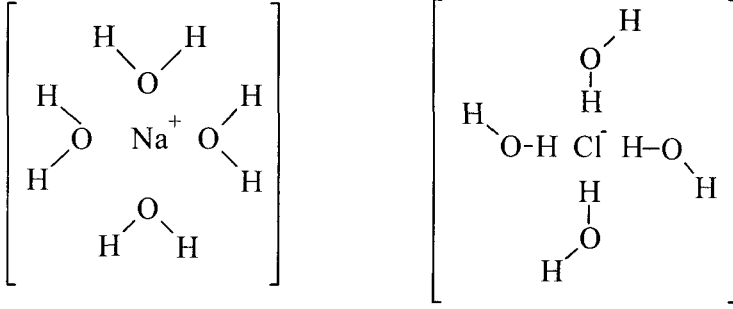
1. Çözünen maddenin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve çözücü molekülleri; onların miktarı, polarlığı, asitliği, bazlığı, moleküldeki bağıl yeri,
2. Çözücünün dielektrik sabiti,
3. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları,
4. Homolog serideki karbon atomlarının sayısı ve yeri,
5. Yapıdaki çifte bağ veya aromatik grup,
6. Yapı veya sterik engelin yokluğu,

Çözücünün dielektrik sabiti iyonik bileşiklerin çözünmesinde önemli bir faktördür. Dielektrik sabitinin ölçüsü karşıt yüklü iki iyon arasındaki etkileşimin azalmasıdır. Karşıt yüklü iyonlar arasındaki etkileşim asetik asitte vakumdakinin sadece 1/6'sı, n-butanolde 1/16'sı ve siklohegzanda 3/2'sidir. Bu nedenle n-butanolde iyon çiftinin bulunabilirliği düşüktür. Asetik asitte bu ihtimal daha artar ve siklohegzanda yüksek orandadır. Farklı şekildeki assosiasyon arasında farklılaştırma yapmak güçtür. Çözme kuvveti zayıf olan çözücülerde disosiyasyon iyonlar, kovalent bağlı moleküller ve iyon kümeleri arasında birçok ara durum olasıdır.

Organik bileşiklerin bir çoğu polar ve apolar gruplar içerir. Bu grupların çözücü molekülleriyle etkileşimi çözünmelerini etkiler. Eğer molekülün bir kısmı hidrokarbon ise etki fazla olur. Çözünürlüğü polar olmayan çözücülerde artar. Fakat molekül eğer polar fonksiyonel grup içeriyorsa çözücü içerisindeki çözünürlüğü suya benzer şekilde artar ve polar olmayan çözücülerde azalır. Tipik örneği alkoloid tomatindir. Bu madde CCl_4 'te hemen hemen hiç çözünmez. Ancak çözücüye polar bir fenol bileşiği ilâve edildiğinde çözünür.

Genel olarak molekül ağırlığının artması molekül içi kuvvetleri de artırır. Bu nedenle çözünürlük azalır. Örneğin metil akrilat ve glukoz suda kolayca çözünür. Fakat onların polimerleri çözünmez.

Çözünen ile çözücü arasındaki spesifik etkileşim dielektrik sabitinden daha önemlidir. İyon dipol etkileşimi bu tip etkileşime bir örnektir. Sodyum klorür suda çözüldüğünde sudaki dipol oksijen atomları Na^+ iyonlarının etrafını sarar. Sonuç olarak denge, çekme ve sterik iyon-dipol itmesiyle oluşur. Klorür iyonunun birinci solvasyon seviyesi hidrojen bağ etkileşimi ile tutulur. Çözelti, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olduğu bilinir. Diğer etkileşimler solvasyon, solvoliz, iyonlaşma ve iyonların assosiasyonu gibidir.



Şekil 2. Glikolde karboksilli asit alkali tuzlarının çözünmesi

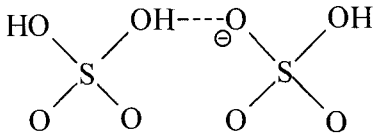
1.5.2. Solvasyon

Solvasyon, çözelti oluşum süreci ile yakın ilişki içindedir. Genel olarak solvasyon çözücü ve çözünen molekül veya iyonlar arasındaki tüm etkileşimleri içerir. İyon ve moleküller polar bir çözücüde yönlendirilir ve çözücü çözünen yaklaşması sonucunda dışarıya enerji verir. Böylece sistem daha kararlı hale gelir. Solvasyon enerjisi çoğu kez kovalent bağ enerjisi ile aynıdır. Asitlerin konjuge bazlarla birlikte (anyonlu moleküller asit olması durumunda) çözünme enerjisindeki farklılık iki çözücü arasında ihmal edilebilir. Bu kabul, çözücülerin farklılaştırma etkilerinin varolmasının ana sebebidir. Solvasyon enerjisi sadece elektrostatik etkiyle değil bazikliğe ve çözücünün hidrojen bağı meyline de bağlıdır. Katyonlar ve Lewis asitleri nükleofilik çözücü molekülleri tarafından solvate edilmiş olduklarından gölgelenirler. Kovalent bağ oluştuğunda elektron eksikliği olan çözücü molekülleri (hidrojen içermezler) elektron donör anyonla etkileşirler. Aktif ya da asidik hidrojen içeren çözücülerde anyonun solvasyonu çözücünün asitliği ya da onun hidrojen bağı oluşturma isteğine bağlanabilir. Bu şekilde oluşan katılma ürününün kararlılığı çok farklı olabilir. Bu nedenle hidrojen bağının oluşması için gereken enerjiye bağlı olarak hidrojen bağları aminler ve asit amidlerin serbest enerjisini azaltır. Hidrojen bağlarının olmaması bazikliği artırır. pK_a değeri diğer faktörlerinde bir fonksiyondur. Örnek olarak London kuvvetleri, iyon çifti etkisi, çözünürlük gibi [25]. Böylece sulu çözeltideki asit ve baz kuvveti her zaman susuz çözücüde bulunanlarla karşılaştırılamayacağı anlaşılır [26].

Çözücü ve çözünen molekülleri arasındaki hidrojen bağı oldukça güçlü olabilir. Örneğin asetik asitte bulunan az miktardaki N-metil asetamidi temizlemek zordur. Çünkü bu safsızlık çözücü tarafından büyük bir kuvvetle tutulur. Çözeltide oluşan safsızlıklar spektrofotometrik olarak tayin edilebilir.

Hidrojen bağları oluşturmeyen çözücüler içinde asit molekülleri birbiriyle bağlanabilir. CCl_4 ya da benzen içinde karboksilik asitlerin dimerleşmesi uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu çözücülerdeki asit baz dengesiyle ilgili olarak düzeltmeler yapılmalıdır. Hatta dimerleşmenin sulu çözeltilerde bile olduğu sanılmaktadır.

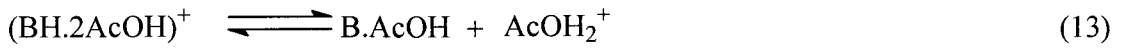
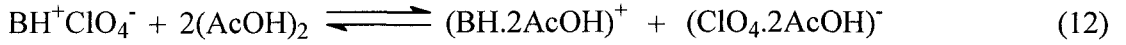
İyonların solvasyonunda iyonlarla çözücü molekülleri arasında dipol etkileşimler olabilir. İyonlar suda (dipol moment: 1.84), alkollerden (1.69 D) biraz daha fazla kararlıdır. Çözücü molekülü ve iyon arasındaki hidrojen bağları belki de kararlılığı sağlayan iyonlardan daha önemlidir. Anyonlar için çözücü, bağı proton verebilmelidir. Su, alkoller, asetik asit ve sülfürik asit, anyonları iyi solvate eden çözücülerdir. Ancak bu onların dielektrik sabitiyle ilgili değildir. Örneğin asetonitril asetik asitten daha yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Fakat daha zayıf bir proton vericisidir. Asetik asitteki iyon çiftlerinin disosiasyonu anyon ve çözücü molekülleri arasındaki hidrojen bağları ile artırılır. Asetonitrilde bunun yerine anyon bir asit molekülüyle birleşir. Sadece hidrojen bağlı bir kompleks, örneğin $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HSO}_4^-$ oluşması için proton vericisi mevcuttur. Kolthof bir asit ve konjuge baz arasındaki böyle kompleksler için konjuge çifti terimini kullanmıştır [27]. Bu durum aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2).



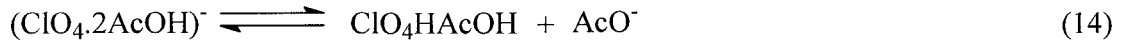
Şekil 3. Hidrojen bağlı $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HSO}_4^-$ konjuge çifti

1.5.3. Solvoliz

Solvasyondan sonra solvoliz elektrostatik anyon yada katyon etkileşmesine göre gerçekleşebilir. Çözücü dipolleri iyon-dipol birleşik ürününü, çözücü anyon ya da katyonları şeklinde ayırır. Bunu,

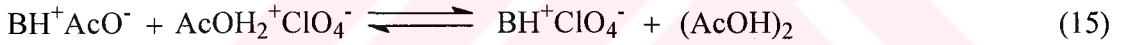


ve



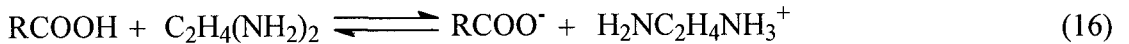
şeklinde gösterebiliriz.

Burada BH^+ azot içeren bazın protonasyonu ile oluşan katyonik asit $(\text{AcOH})_2$, asetik asit dimeri, AcOH_2^+ protonlanmış çözücü molekülü (asetasidium iyonu), AcO^- asetat iyonudur. Suya benzer çözücülerde nötralleşme solvoliz ile bağlantılıdır. Bunu,



şeklinde verebiliriz.

Kuvvetli ya da orta kuvvetli azotlu bazlar asetik asitte çözüldüğü zaman bir asetat bazı oluşturur. Böylece asetat iyonu perklorik asitle titre edilir. Seviyeleme etkisinden dolayı baz kuvvetleri neredeyse aynıdır. Karboksilli asitler de proton fazlalığı olan bir iyonun oluşumu ile solvate olmuş olurlar. Örneğin etilendiaminde;



reaksiyonu verilebilir.

Kullanılan bazik çözeltinin bağıl elektronegatifliğine bağlı olarak asitlerin ve asit analoglarının bağıl kuvvetleri de böyle çözücülerde değişir (Tablo 2).

Tablo 2. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki relatif kuvvetleri

Asit	Su	DMF	Etilendiamin
HCl	Kuvvetli asit	Kuvvetli asit	Kuvvetli asit
Benzoik asit	Zayıf asit	Kuvvetli asit	Kuvvetli asit
Fenol	Titre edilemez	Çok zayıf asit	Zayıf asit

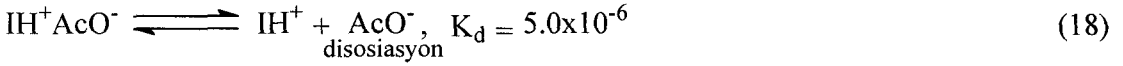
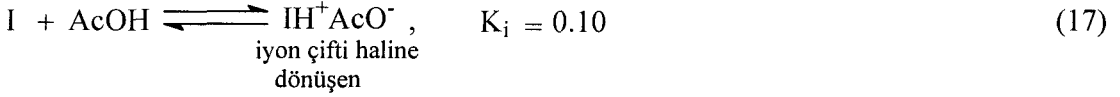
İnert çözücülerde, örneğin hekzan, benzen ve karbontetraklorür, çözünen ve çözücü arasındaki etkileşme oldukça farklıdır. Çünkü hiçbir solvoliz oluşmaz ve asit ve bazların kuvveti çözücü tarafından çok az etkilenir. Bununla birlikte asit ve bazların “görünen” kuvvetleri referans asit ya da bazların kuvvetleri ile değişebilir ve bu assosiasyonun sonucudur.

Nötralleşme ve aprotik çözücülerde indikatörün renk değişimi gibi karakteristik asit-baz reaksiyonları, çözücünden az çok bağımsız olan asit-baz tesirlerinin gelişimine önemli ölçüde katkıda bulunan olaylar arasındadır. İnert çözücülerde iyon çiftlerinin oluşumu mümkündür. Fakat disosiasyon ve solvoliz oluşmaz, seviyeleme etkisi gözlenmez. Proton transferi çözücüde asitten baza doğrudan gerçekleşir. Teorik olarak, inert çözücülerin titrasyonları basitleştirdiği düşünülür. Fakat pratikte birçok deneysel şartlar böyle çözücülerdeki titrasyonları karmaşık hale getirir. Onların dielektrik sabitleri düşüktür, ($\epsilon = 2-6$ ortalamasının üzerinde). Etkileşim süresince çözünenlerden oluşan iyon çiftleri büyük ölçüde birleşir ve karboksilik asitler dimer olarak bulunur. İndikatörler de birleşir ve Lambert Beer kanunu artık uygulanamaz. Bu nedenle aprotik ya da inert çözücülerde ilgilenilen asit-baz reaksiyonları sadece özel bazı çözücülerde uygulanır ve diğer çözücülerdeki sonuçlar için yol gösterici olur.

1.5.4. İyon Çifti Haline Dönüşme ve Disosiasyon Etkisi

Susuz ortamdaki titrasyon teorisinde iyon çifti haline dönüştürme ve disosiasyon arasındaki fark önemlidir. Düşük dielektrik sabitli çözücülerde ölçülen asit ve bazların iyon çifti haline dönüştürme sabitleri asit ve bazların kuvvetlerini disosiasyon sabitlerinin

yaptığından daha doğru olarak açıklar. Örneğin p-dimetil amino azobenzenin (asetik asitte kuvvetli bir bazdır.) iyon çifti haline dönüşme sabitleri K_i ile gösterilirse, iyon çiftinin dissosiasyon sabiti (K_d) ve tüm dissosiasyon sabiti (K) ile gösterilir. Böylece;



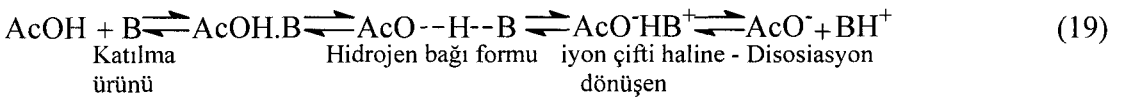
ve tam dissosiasyon sabiti,

$$K = K_i \times K_d / (1 + K_i) = 4.6 \times 10^{-7}$$

şeklinde yazılır. Burada;

I = İndikatör, IH^+ = İndikatörün asidik şekli

Hidrojen bağının mümkün olduğu bir çözücüde süreçteki ilk adım çözülmüş bir katılma ürünü oluşumudur (örneğin CH_3COOH). Bu hidrojen bağının oluşumunu takip eder. Sonuçta denge iyonizasyon dissosiasyon basamağına ulaşılır. Böylece örneğin azotlu bazlarda proton azot atomuna transfer olabilir.

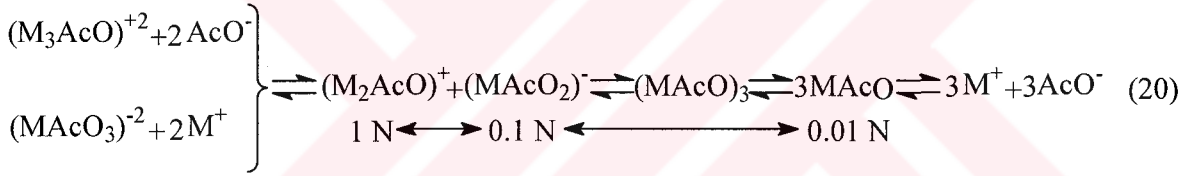


Dielektrik sabiti $\epsilon < 40$ olan kendi kendine iyonlaşabilen organik çözücülerde perklorat bazı bile sadece kısmen dissosiyasyon olur. Daha büyük bir kısmı iyon çifti oluşturur.

Hidrojen bağlı iyon çiftlerine çözücü etkisi 2,4,6-trimetil pridinyum trifloro asetatın dielektrik sabiti 4-40 arasındaki çözücüler seçilerek yapılan çalışmada, hidrojen bağlı iyon çiftlerinin dissosiasyonunun çözücünün dielektrik sabiti ve tuzun konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir [28].

1.5.5. Assosiasyon

Birçok organik çözücünde çözünen moleküllerin durumunu, kendi aralarında ya da çözünen ve çözücü molekülleri arasında gerçekleşen assosiasyondan dolayı ve konsantrasyonla değişen assosiasyon derecesi sebebiyle incelemek daha zor hale gelir. Sonuç olarak, organik bir çözücüdeki denge ilişkileri karmaşık haldedir. Oswald'ın seyreltme kanunu seyreltik çözeltiler için bile geçersiz olur. Düşük dielektrik sabitli çözücülerde iyonların aktifliği 1'den büyük ölçüde sapor; ve bu sapma iyon çiftlerinin oluşumu ve diğer assosiasyonlarla da açıklanabilir. İyon çiftlerinin polaritesi, assosiasyon sabitleri ve bazlık derecesi çözücüye bağlıdır. Ancak belli durumlarda konsantrasyona da bağlı olmaktadır. Örneğin yüklü kompleks iyonlar aşağıda gösterildiği gibi asetik asitte çözülmüş bir amino grubu içeren moleküllerden oluşur ve konsantrasyona bağlı olarak moleküler yapı ortaya çıkar:



Burada M : Genelde katyonu , AcO⁻ : Asetat iyonunu, AcO : Asetatı ifade eder.

Kompleks iyonların ikinci disosiasyonuna göre, büyük katyonlardan oluşan kompleksler asetik asit içinde basit tuzlardan daha büyük ölçüde disosiyasyon olurlar. Yukarıdaki şemanın sağındaki çok seyreltik çözeltilerde, tuzların bilinen disosiasyonu gerçekleşir. Bununla birlikte konsantrasyondaki artışla iletkenlik bir minimum üzerinden geçer. Çünkü (MAcO)₃ tipinde asosiasyonlar oluşur. Fakat konsantrasyondaki daha fazla artış (yaklaşık 0.1N) bu yüksüz üçlü kompleksi, iki adet yüklü komplekse dönüştürür, böylece iletkenlik tekrar artar. Son olarak, şemanın solunda assosiasyonun artmasının disosiasyondaki azalma ile birlikte yürüdüğü süreç gösterilmiştir. Kompleks iyonların asitlik yada bazlığı konsantrasyon ile değişebilir [26].

1.6. Homokonjugasyon ve Heterokonjugasyon

Bir anyonun, konjuge asidiyle hidrojen bağı vermesi olayına homokonjugasyon denir.



Oluşan HA_2^- bileşiğine de homokonjugat denir. Bir anyonun kendisiyle ilgili olmayan HB asidiyle hidrojen bağı vermesine heterokonjugasyon denir.



Oluşan HBA^- bileşiğine heterokonjugat denir. Heterokonjugasyon ve homokonjugasyon olaylarının ikisine birden konjugasyon adı verilir. Protobik çözücüler anyonlarla hiç hidrojen bağı yapmaz, asit molekülleriyle de çok zayıf hidrojen bağı yaparlar. Bu nedenle de anyonları hiç sabitleştiremezler, asit moleküllerini de küçük oranda sabitleştirirler. Bunun sonucunda ortamda bulunan anyonlarla, asit molekülleri kendi aralarında hidrojen bağı bileşikler vererek sabitleşirler. Oluşan bileşik veya konjugat daha büyük molekül olduğundan üzerindeki yük delokalize olur ve protobik çözücüde daha rahat barınır.

Asidik disosiasyon ve katyonik homokonjugasyon sabiti değerleri nitrometan ortamında dokuz adet substitue N-oksit için çalışılmıştır. Diğer polar aprotik çözücülerde olduğu gibi nitro metanda da katyonik homokonjugasyon göstermiştir. Homokonjugasyon sabitleri asetonytrilde diğerlerinden daha büyüktür ve N-oksitlerdeki baziklik arttıkça artar. Homokonjugasyon sabitlerinin polarite ve asit-baz kuvvetleri gibi temel çözücü özelliklerine bağlı olması önemlidir. Parker'a göre homokonjugasyon sabitleri çözücünün bazikliği ve çözme özelliklerinin artmasıyla azalır [29].

Homokonjugasyon sabiti N-oksitlerin bazikliğinin artışıyla artar ve $pK_a < 5$ için belirlenemeyecek kadar küçük olur, bu değer aprotik çözücülerde kararlı hal alır. Asetonytril ve benzonitrilde belirlenen homokonjugasyonun değerleri asetondaki ile karşılaştırılırsa asetondaki homokonjugasyon sabiti yarım logaritma birimi daha fazladır. Örneğin piridinoksit sisteminde logaritmalar benzonitril ve asetonytril için sırasıyla 3,57 ve 3.22 dir. Asetonytrilde bulunan 2.69 ile karşılaştırılabilir. Bu nedenle anyonik homokonjugasyonun aksine çözücünün bazikliği arttıkça katyonik homokonjugasyona negatif etki yapar [30].

Potansiyometrik olarak belirlenen katyonik homokonjugasyona dayanarak pridin N-oksitlerin bazikliği katyonik homokonjugasyonun artışının ölçüsü olduğu çalışılan çözücülerde belirlenmiştir. Katyonik homokonjugasyon sabiti logaritması ve pK_a arasındaki ilişki doğrusaldır. Diğer taraftan substitue pridin N-oksit içeren çözeltilerin katyonik homokonjugasyondaki azalmaya karşı eğilimi susuz ortam çözücülerinde Aprotik protofilik > amfiprotik > aprotik protofilik sırasındadır. Aprotik profobik çözücülerde bu eğilim geride kalan sınıflardan çok daha kuvvetlidir. Aprotik protofilik çözücülerde bu eğilim ihmal edilebilir. Katyonik homokonjugasyon dengesi sadece kuvvetli bazik N-oksit içeren zayıf bazik çözücü içinde nispeten kurulabilir. Katyonik homokonjugasyona karşı azalma eğilimi gösteren susuz ortam çözücülerinin sıralaması aşağıdaki gibidir:

Nitrometan>benzonitril>asetonitril>propilen karbonat>aseton>metanol>N,N-dimetilformamid>dimetilsülfoksit.

Bu sıralama çözücülerin baziklik artışı sıralamasına paraleldir. Bu nedenle katyonik homokonjugasyon sabiti değeri çözücünün bazikliğinin bir ölçüsü olarak ileri sürülür.

Pridin içeren sistemlerin, türevlerinin ve katyonik konjuge asitlerin disosiasyonlarının (23), katyonik homo (24) ve katyonik heterokonjugasyonlarının polar susuz ortam içinde ana dengeleri aşağıdaki gibi yazılabilir.



B ve B_1 baz molekülleri (pridin veya substitue pridin), BH^+ protonlanmış baz ve SH polar susuz çözücü molekülünü gösterir.

(24) dengesinde görüldüğü gibi katyonik homokonjugasyon katyonik asit BH^+ reaktifi ile konjuge baz B reaksiyonu vasıtasıyla simetrik kompleks hidrojen bağlı iyon BHB^+ vermiştir. Katyonik homokonjugasyon katyonik asit BH^+ ile B_1 reaksiyonu ile hidrojen bağıyla bir arada tutulan BHB_1^+ asimetric kompleks iyonu meydana gelir. Tepken proton donör özelliğine bağlı olarak simetrik veya asimetric hidrojen bağlı formda olabilir. Komplekslerde B ve B_1 bazı bir amindir. Hidrojen bağları NHN^+ şeklindedir [31-32].

Çözücülerin yüksek proton değişimi sebebiyle su, metanol, etanol gibi amfiprotik çözücülerde protolitik denge oranı aprotik çözücülerden daha azdır. Bu dengede çözücü özellikleri ve polarite gibi özellikler etkilidir. Bununla birlikte su ve metanol gibi polar amfiprotik çözücülerde, anyonların kararlılığı ve disosiyasyon olmamış asitler ile hidrojen bağlı kompleks formların olmaması, zayıf asit anyonlarının çözücü molekülleri ile kuvvetli solvatasyonu sebebiyle anyonik homokonjugasyon olası değildir. Potansiyometrik ve kondüktometrik ölçümlerde aprotik bir çözücüye bir miktar amfiprotik çözücü ilâve edildiğinde anyonik homokonjugat türlerinin kararlılığı önemli ölçüde azalır. Bununla beraber anyonik homokonjugasyon su ve alkoller gibi nötral amfiprotik çözücülerde meydana gelebilir [33].

Substitue piridinler ve konjuge katyonik asitler çözelti içinde asit-baz dengesine ulaşmıştır. Yani onların asit disosiyasyonu katyonik homokonjugasyon ve katyonik heterokonjugasyon durumları daha önceden bir çok polar aprotik çözücülerden propilen karbonat, asetonitril ve nitrometan içerisinde önceden çalışılmıştır. Çalışılan çözücüler göz önüne alındığında donorluk sayısı, akseptörlük sayısı ve dielektrik sabitleri Tablo 3'deki gibi verilebilir.

Konjuge katyonik asitler ile substitue piridinlerin kuvvetleri, asetonitrilden başlayarak nitrometanda, propilen karbonata doğru arttığı bulundu. Kaba sıralamanın güvenilirliği, pK_a değerleri üzerindeki çözücü bazikliği, polarite ve otodissosiyasyon sabiti gibi faktörlerin kontrolü ile doğrulanır. Çözücü bazikliğinin artmasıyla organik N-bazların artışıyla sistem içinde katyonik homokonjugasyon yönünde eğilim olduğuna dikkat edilmelidir. Ayrıca sonuçlar göstermiştir ki propilen karbonat, asetonitril ve nitrometan ortamında substitue piridinler ihmal edildiğinde, sistemde eğilim heterokonjugasyon olduğunu göstermiştir [34].

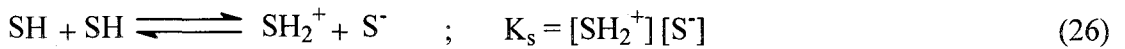
Tablo 3. Bazı susuz ortam çözücülerinin fizikokimyasal özellikleri

Çözücü	Dielektrik Sabiti	Donörlük Sayısı	Akseptörlük Sayısı
Asetonitril	35.90	14.1	18.9
Nitrometan	36.67	2.7	20.5
Propilen Karbonat	64.90	15.1	18.3
Aseton	20.56	17.0	12.5
Metanol	32.63	19.1	41.5

Katyonik heterokonjugasyon dengesi substitue pridin N-oksit ile polar susuz ortamda nitrobenzen, asetonitril, aseton ve metanolde yapılan çalışmalar N-oksitlerin çalışılan çözücülerdeki katyonik homokonjugasyona karşı eğilimin, çözücü bazikliğinin azalmasıyla nitrobenzen > asetonitril > aseton > metanol şekliyle arttığını göstermiştir [35].

1.7. Otoprotoliz

Susuz çözücülerde otoprotoliz veya otodissosiasyon daha çok amfiprotik çözücülerde görülen bir tepkimedir. Bu reaksiyon dipolar aprotik çözücülerde nadiren görülür. İnert çözücülerde ise hiç görülmez [3]. Amfiprotik çözücüler kendi kendine iyonizasyona ya da otoprotolize uğrayabilirler. Otoprotolizin varlığı genellikle saf çözücünün fark edilebilir iletkenliğinden yada ilâve asit ya da bazla ortaya çıkan iletkenlikteki artıştan anlaşılır. Buna rağmen safsızlıklardan gelen iletkenlikle otoprotolizden gelen iletkenlik arasındaki farkı ayırt etmek zordur [14]. Amfiprotik ve benzeri çözücüler SH ile gösterilirse otoprotoliz sabiti K_{SH} saf bir çözücünün iyonlaşma derecesini gösterir. Otoprotoliz reaksiyonu ve bu reaksiyon için otoprotoliz sabiti şöyle yazılabilir.



Bu dengede SH_2^+ iyonuna liyonyum iyonu, S^- iyonuna da liyat iyonu denir. Böyle çözücülerde en kuvvetli asit liyonyum iyonu, en kuvvetli bazda liyat iyonudur. Ortama

liyonyum iyonundan daha kuvvetli bir asit ilâve edilirse kendine eşdeğer liyonyum iyonu meydana gelir. İlâve edilen asitler liyonyum iyonu ile dengelenir. Benzer durum liyat iyonu için de geçerlidir. Ancak çözücünün otoprotoliz sabiti çok küçük ($pK_s = 30$ gibi) olursa sözü edilen dengeleme olayına rastlanmaz. Böyle çözücüler asetonitril, dimetilsülfoksit gibi dipolar aprotik çözücülerdir.

Trisubstitue piridin N-oksitlerin, asetonitril ve asetondaki pK_a değerleri incelendiğinde pK_a değerinin her iki polar protobik aprotik çözücüdeki değişimi dört pozisyonundaki substituentlerin etkisine göre olduğu belirlenmiştir. Onların artışı elektron donör substituentten (MeO, Me) elektron akseptöre doğrudur (Cl, NO₂). Nitrometan, N,N-dimetilformamid ve metanoldeki disosiasyon sabitleri asetonitril ve asetondakiyle karşılaştırıldığında sabitin değeri sadece çözücü bazikliğine bağlı değil otoiyonizasyon sabiti ve çözücü polaritesine de bağlıdır [36].

Amfiprotik ve birkaç tane dipolar aprotik çözücülerde görülen otoprotoliz reaksiyonunun derecesi otoprotoliz sabiti denen bir sabitle verilir. pK_s değerleri,

$$pK_s = [SH_2^+].[S^-] , \quad (27)$$

$$pK_s = p[SH_2^+] + p[S^-] \quad (28)$$

şeklinde verilir.

Bir çözücünün pK_s değerinin büyük olması, onun çalışma potansiyel aralığının büyük olmasıdır. Böyle çözücülerde asit karışımları bile kademeli olarak titre edilebilir. Buradaki asit veya tüm asitler protonik brönsted asitleridir [3].

Titrasyonlarda otoprotoliz sabiti titrasyon reaksiyonları üzerinde etkilidir. Onun için asit-baz reaksiyonlarında çözme zorluğu yoksa mutlaka pK_s değeri büyük olan çözücü seçilir. Örneğin zayıf HA asidinin suda kuvvetli baz NaOH ile titre edildiğini düşünelim. Titrasyon reaksiyonu,



ve iyonik reaksiyonu,



Aynı asit etanolde kuvvetli baz olan sodyum etoksit ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) ile titre edilirse. Şu reaksiyonları yazabiliriz;



Reaksiyon (30) basitçe A^- bazı için iyonizasyon reaksiyonunun tersidir. Bu nedenle

$$K_{\text{eq}} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w} \quad (33)$$

Benzer şekilde reaksiyon (32) için

$$K_{\text{eq}} = \frac{1}{K_b'} = \frac{K_a'}{K_s} \quad (34)$$

K_b' ve K_a' baz ve asidin etanoldeki iyonlaşma sabitidir. Eşitlik (34)'e göre K_s artırıldığında K_{eq} küçülür, bunun anlamı titrasyon reaksiyonunun tamamlanmasının daha güç olacağı şeklindedir. Benzer eşitlik zayıf bazın kuvvetli asitle her bir çözücü için türetilebilir. Büyük oranda tamamlanan reaksiyonlar en iyi titrasyon eğrisi verir. Bu nedenle küçük otoprotoliz sabitli çözücüler tercih edilir. Bazı çözücülerin otoprotoliz sabiti Tablo 4'de verilmiştir [12].

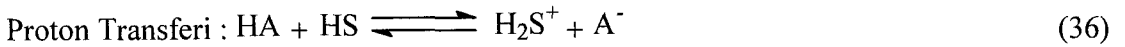
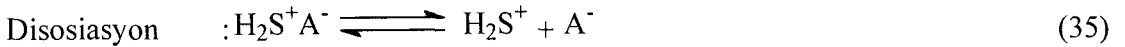
Son IUPAC dökümanlarında susuz ortam çözücülerinin otoprotoliz sabiti ve sulu organik çözücülerin her birindeki otoprotoliz sabitinin önemi belirtilmiştir. Yapılan çalışmada çözücü karışım türlerinin $\text{p}K_s$ değeri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Tüm karışım oranlarının belirlenen $\text{p}K_s$ değerleri asetonitrilin mol fraksiyonuna ve çözücü karışımının bağlı dielektrik sabiti ile doğrusal olarak bağıntılı olduğu belirlenmiştir [37].

Tablo 4. 50 °C'de çözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri

Çözücü	Otoprotoliz Sabiti pK _s	Dielektrik Sabiti
Amfiprotik		
Asetik Asit	14.45	6.1
Asetonitril	32.2	36.0
Amonyak	33	22
Etanol	19.5	24.3
Etilendiamin	15.3	12.9
Metanol	16.7	32.6
Su	14.0	78.5
Aprotik veya bazik		
Benzen	-	2.3
Dimetilformamid	-	36.7
Dioksan	-	2.2
n-Hegzan	-	1.9
Metil izobutil keton	-	13.1
Pridin	-	12.3

1.8. Dielektrik Sabiti

Bir çözücünün dielektrik sabiti, onun zıt yüklü parçacıkları ayırma yeteneğini ölçer. İyonlaşma iki adımlı olarak düşünülebilir. Dissosiasyon (iyon çiftinin ayrılması) takiben proton aktarımı oluşması asitlerin ve bazların susuz çözücüler içindeki davranışları hakkında fikir verir. Bir HS çözücüsü içinde HA asidi için şunu yazabiliriz.



Tam iyonlaşma reaksiyonu bu iki reaksiyonun toplamıdır.



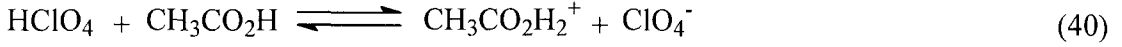
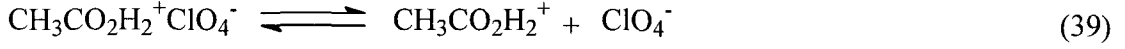
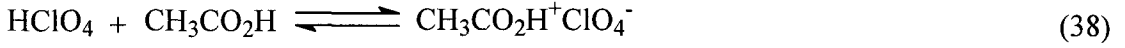
Proton transfer derecesinin ölçümü, çözünen ve çözücünün K_S 'si ve asit baz özellikleriyle belirlenir. Disosiasyonun derecesini çözücünün iyonik yükü ve dielektrik sabiti belirler.

pK_a 'daki küçük bir değişim ilâve edilen düşük dielektrik sabitli (hekzan ve benzen) aprotik çözücülerden veya dielektrik sabiti t-butil alkole yakın olan benzer çözücülerden tayin edilir. 2-propanol alkol bu çözücülere bir örnek olarak verilebilir. Aksine pK_a 'daki en geniş değişim dielektrik sabiti yüksek benzer çözücülerden elde edilir. Pikrik asit çözeltisi için katılan su özel bir durumdur. Tetrabutylamonyum pikrat veya hidroksitte, su ilâve edildiğindeki etki metil alkol ilâve edilmesine çok benzerdir. Fakat pikrik asit için su ilâve edildiğinde pK_a değerindeki düşüş metil alkol ilâvesine göre çok daha kuvvetlidir. Kolthoff ve Chantooni suyun tert-butil alkolde bir proton alıcısı olarak hareket ettiğini ve böylece ortamda bulunanların asidin iyonlaşmasını artırdığını sonuçta pK_a beklenenden daha düşük değerde sonuçlandığını ileri sürmüştür [38].

Siklohekzan ve hekzan organik türlerdir ve zayıf çözücüler olarak bilinirler. Bunun yanında benzen, heptan gibi bazı çözücüler, siklohekzan ve hekzan gibi benzer dielektrik sabitine sahiptir ve benzer çalışmalarda kullanılır. Çözücülerin dielektrik sabitleri sırasıyla 2.03, 1.89, 2.28 ve 1.92 dir. Çözücülerin dielektrik sabitleri çözme işleminde çok önemlidir. Bu çözücülerde organik tuzlar iyon çifti formunda çok çözünen türlerdir ve serbest iyon vermek için çok zayıf iyon çifti çözücülerdir.

Çözücünün dielektrik sabiti düşük olduğundan titrasyon esnasında homokonjugasyon reaksiyonu meydana gelir. %50 baz titre edildiğinde reaksiyon hızı artar ve maksimuma ulaşır. Homokonjugasyon reaksiyonunda kompleks formu (BHB^+) solvate serbest baz B'den daha zayıf bazıktır. Bu bir bazın yarı nötralizasyon potansiyeli civarında keskin bir eğime sebep olur. Bu eğim kolayca bir titrasyon eğrisi üzerinde görülebilir [39].

Dielektrik sabitinin büyük olması iyi ayırma gücü demektir. Su dielektrik sabiti en büyük çözücülerdendir. Tam iyonlaşma proton transferi derecesiyle belirlenir. Asetik asit, dielektrik sabiti 6.2 dir ve iyon çiftlerini ayırmada çok etkili değildir. Asetik asitte perklorik asit çözüldüğünde aşağıdaki dengeler oluşur:



Denge sabiti yöntemin tamamı için yaklaşık 10^{-5} dir. Perklorik asidin çözücüdeki zayıf asit olduğu sonucuna varabiliriz. Araştırmalar proton transferinin tamamlandığını gösterir. Yani perklorik asit kuvvetli bir asittir. Küçük denge sabiti asetik asidin proton transferinde iyon çifti ayırmak için yetersiz olmasındandır.

Bazı asitler ve bazlar proton transfer reaksiyonuna uğrar, iyon çifti oluşturmazlar. Aşağıdaki reaksiyonlar örnek olarak verilebilir:



Reaksiyonlar için çözücünün dielektrik sabiti asit ve bazın kuvvetini (tam iyonlaşma miktarını) önemli derecede etkilemez [12].

1.9. Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi

Amfiprotik çözücülerdeki seyreltik asit ve baz çözeltileri dikkate alınırsa çözücü katyonu SH_2^+ en kuvvetli asit çözücü anyonu S^- kuvvetli bazdır. Kuvvetli asitler çözücü içerisinde SH_2^+ ve kendi konjuge bazına tamamen dönüştüğünden çözücü tarafından dengelenir. Benzer şekilde S^- den daha kuvvetli baz çözücü tarafından dengelenir. Bu nedenle amfiprotik çözücülerde kuvvetli asitler ve bazlar sınırlıdır. Bu sınırlama çözücünün otoprotoliz sabiti ve asit veya bazın konsantrasyonuyla belirlenir. Bu oran 0.1 M sudaki çözelti için $\text{p}K_s$ birden 13'e kadar, sülfürik asitte $\text{p}K_s:3.5$ daha az ve etanolde $\text{p}K_s:18.9$ dir. İnert çözücülerin seviyeleme etkisi yoktur [11]. Çünkü yeterince asidik veya bazik değildirler. Ayrıca pek çoğu düşük polariteli tuzlar için bile çözme gücü zayıf olan çözücülerdir. Bu durum çözeltinin

iletkenliğini azaltır. Benzen örneğinde olduğu gibi potansiyometrik titrasyonları mümkün değildir.

Amfiprotik çözücülerde karboksilli asitler ve aminler zayıf asit ve zayıf bazlardır. Buna karşılık amfiprotik protojenik çözücülerde, karboksilli asitlerin asitliği tespit edilemezken aminler kuvvetli baz haline gelir. Aminler su ortamında zayıf baziktir ve pK_b değerleri suda birbirinden farklıyken formik asitte kuvvetli ve birbirlerine çok yakındır. Bunun sebebi kuvvetli asidik çözücülerin aminlerin bazlık kuvvetini dengelemesidir. Dengeleme bu maddelerin protonlanması üzerinden oluşur. Anilinde anilinyum ve format iyonu, pridine pridyum ve format iyonu meydana gelir. Oluşan format iyonu formik asit ortamında en kuvvetli baz olduğundan bu maddeler de bir asitle titre edilebilir (Tablo 5).

Tablo 5. Bazı aminlerin formik asit ve sudaki pK_b değerleri

Amin	pK_b (formik asit)	pK_b (suda)
Anilin	0.40	9.6
Pridin	0.40	9.0
Benzidin	0.70	9.0
Dietilanilin	0.70	2.9

Çözücünün asitliği ve bazlığı dışında dielektrik sabiti de büyük ölçüde etkilidir. Ortamın dielektrik sabitinin büyük olması HA gibi yüksüz asitlerin iyonlaşmalarını kolaylaştırır. Bunun nedeni çözücünün yüklü taneciklerin oluşmasına engel oluşturmamasıdır [3].

Seviyeleme etkisinin sınırları titrasyon dönüm noktasının keskinliği nedeniyle kimyasal analizde önemlidir. Eğer asit titre ediliyorsa onun konjuge bazı çözücü iyonundan çok daha kuvvetli olmalıdır. $pK_b(x) \ll pK_s$. Bunun için konsantre sülfürik asitteki potansiyometrik titrasyonun eşdeğerlik noktasındaki potansiyel değişimi çok küçük olduğundan analiz için yetersizdir [27].

Tablo 6. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki disosiyasyon sabitleri (pK_{HA} olarak)

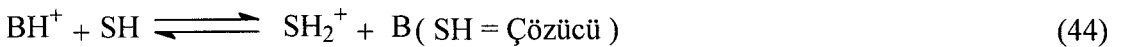
Asit	Su	Metanol	2-propanol	t-Butanol	DMF	Asetonitril
Asetik Asit	4.7	9.7	11.3	14.3	13.5	22.3
Benzoik Asit	4.2	9.3	-	15.0	12.3	20.7
Salisilik Asit	3.0	7.8	-	-	8.2	16.7
Pikrik Asit	0.3	3.8	3.7	4.0	1.6	11

Asetik asit bazların titrasyonu ve belirli benzodiazofinler için çok kullanılan bir çözücü olmasına rağmen HB^+ 'nin oluşum sabiti asetonitrilde asetik asittekinden çok daha büyüktür. Bunun sonucu olarak dönüm noktasındaki pH aralığı asetonitrilde asetik asittekinden çok daha büyüktür. Ayrıca iki veya daha fazla farklı kuvvetteki bazın farklandırılması için yapılan titrasyonda asetik asidin seviyeleme etkisinden sakınmak gerekir. Bunun için, seviyeleme etkisi olmayan asetonitril gibi çözücülerde ve perklorik asidin nitrometandaki çözeltisi kullanılarak yapılabilir [40].

Seviyeleme bir çözücünün kullanımını sınırlar. Çünkü toplam asitlik veya bazlığı kantitatif olarak belirlenmesinde çözücü hala kullanılabilmesine rağmen seviyeleme, maddelerin kuvvetlerinin farklanmasını önler. Bu durum ikinci bir protolitik etki ve çözücülerle ilgili değildir. Bu tezat çözücüyle bileşen arasında belirlenen bir reaksiyondan kaynaklanır. Bu yöntem suda meydana gelseydi hidroliz olarak bilinirdi. Eğer protonsız formdaki asit A^- ile protonlanmış baz BH^+ ile gösterilirse protoliz dengesi:



ve



şeklinde yazılır.

Eğer denge sağ tarafa doğru kuvvetli olarak kaymazsa çözücüyle rekabet nedeniyle keskin dönüm noktası beklenemez. Sonuç olarak çözücü değişikliğine uğratılmadan

kullanılmaz. Örneğin aşağıda verilen asit ve bazlar verilen çözücüler değişikliğe uğratılmadan titre edilemez:

1. Suda fenol ve borik asit titrasyonu

2. Alkolde fenol ve borik asit titrasyonu

Bazlar için;

1. Suda aromatik aminlerin titrasyonu

2. DMF'de aromatik aminlerin titrasyonu

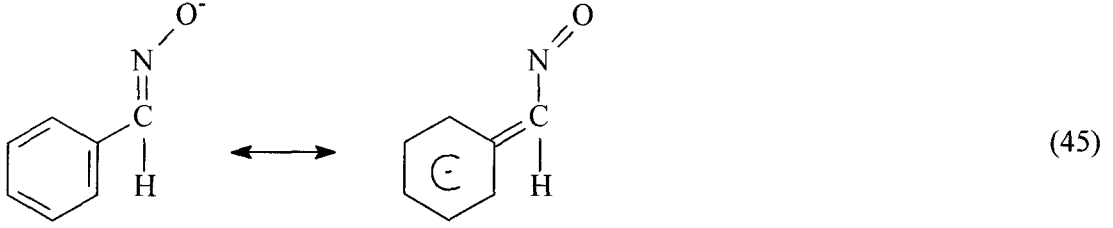
Amfiprotik çözücüler sadece asit-bazların kesin kuvvetleri için kullanılabilir. Bu değerlerden sapma titrasyonda tuz formuyla seviyeleme veya protolize öncülük eder. Bu etki sapmadaki artışla belirlenir [2].

Çözücüdeki değişim farklandırma etkisi olabilir. Yani iki asidin bağıl kuvveti değişebilir. Birkaç tane farklı tip seviyeleme etkisi vardır. Asit bir çözücünde seviyelenirken daha zayıf bir bazik çözücünde farklandırılabilir. Örneğin asetik asitte HCl, HClO₄'ten daha zayıf asittir. Halbuki iki asit suda aynı kuvvettedir. Benzer durum kuvvetli baz içinde geçerlidir.

%90 asetonitril-asetik asitte α -aminoasitlerin hesaplanan pK_a değerleri asetik asitte hesaplanandan, yaklaşık 1.5 pK_a birimi büyüktür. Bu durum asetik asidin seviyeleme etkisi kullanılan bileşiklerin bazı özelliklerini etkilediğini gösterir. Kesin bir tanımlama olmamasına rağmen kullanılan çözücünün seviyeleme etkisinin olmaması, çözücüü iyileştirir [10].

Pikolin N-oksitli konjuge katyonik asitlerin asetonitrildeki pK_a değerleri 2, 3 ve 4 pozisyonunda substitue olmuş asit sırayla artar. Bu nedenle asetonitrilde en kuvvetli baz 4-pikolin N-oksit ve en zayıf baz 2-pikolindir. Benzer sıralama suda belirlendiğinde 4, 3 ve 2 pikoli N-oksit için sudaki pK_a değerleri sırasıyla 1.29, 1.08 ve 1.02 olarak bulunmuştur. Asetonitrilde protonlanmış pikolin N-oksitlerin belirlenen pK_a değerleri çözücünün farklandırma kapasitesi nedeniyle aynı ortamda pikolin N-oksitlerin belirlenen pK_a değerleri suda belirlenenden daha baziktir [41].

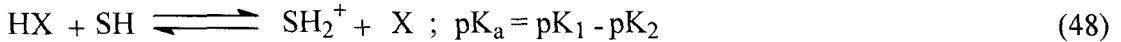
Alifatik ketonlardan türetilen oksimler için sulu ortamdaki pK_{HA} değeri benzaldoksimden 1 pK_{HA} birimi büyüktür. Ancak DMSO çözeltisinde bulunan fark 4-6 pK_{HA} birimidir. Bulunan pK_{HA} değerleri DMSO'da asetaldoksim için benzaldoksimden 8.5 birim daha fazladır. Asetaldoksim ve benzaldoksim arasındaki bu fark benzaldoksim üzerindeki negatif yükün benzen halkasında delokalizasyonu ile açıklanır:



Oysa sulu çözültide sadece yaklaşık 1 birim daha fazladır. Siyano benzaldoksimin DMSO'daki pK_{HA} değeri sudan 9.4 birim daha yüksektir. Aynı şekilde fenol için DMSO'daki pK_{HA} değeri sudan 8 birim daha yüksektir. Benzaldehit, pentanon, aseton ve asetaldehit oksimler için suda belirlenen pK_{HA} ve DMSO'daki pK_{HA} değerleri arasındaki fark DMSO'daki pK_{HA} değerinin artışı gibi büyük ölçüde derecelidir [42].

Kullanılan başlangıç çözültisi inert bir çözücü ilâvesiyle farklıdır. İki asit veya baz farklı yükteyse asidin veya bazın kuvvetindeki değişim çözücü değişimiyle kolayca meydana gelir. Bu basitçe dielektrik sabiti etkisidir. Metanolde asetik asit amonyum iyonu kadar kuvvetli değildir (suda olduğu gibi). Çözücü etkisi farklıdır. Sonuçta assosiasyon ve konjuge iyon formu asitlerin kuvvetini etkiler. Bu referans baza bağlıdır.

Her bir protoliz reaksiyonu iki yarı reaksiyon arasındaki fark olarak düşünülebilir. Her bir asit ve konjuge bazı:

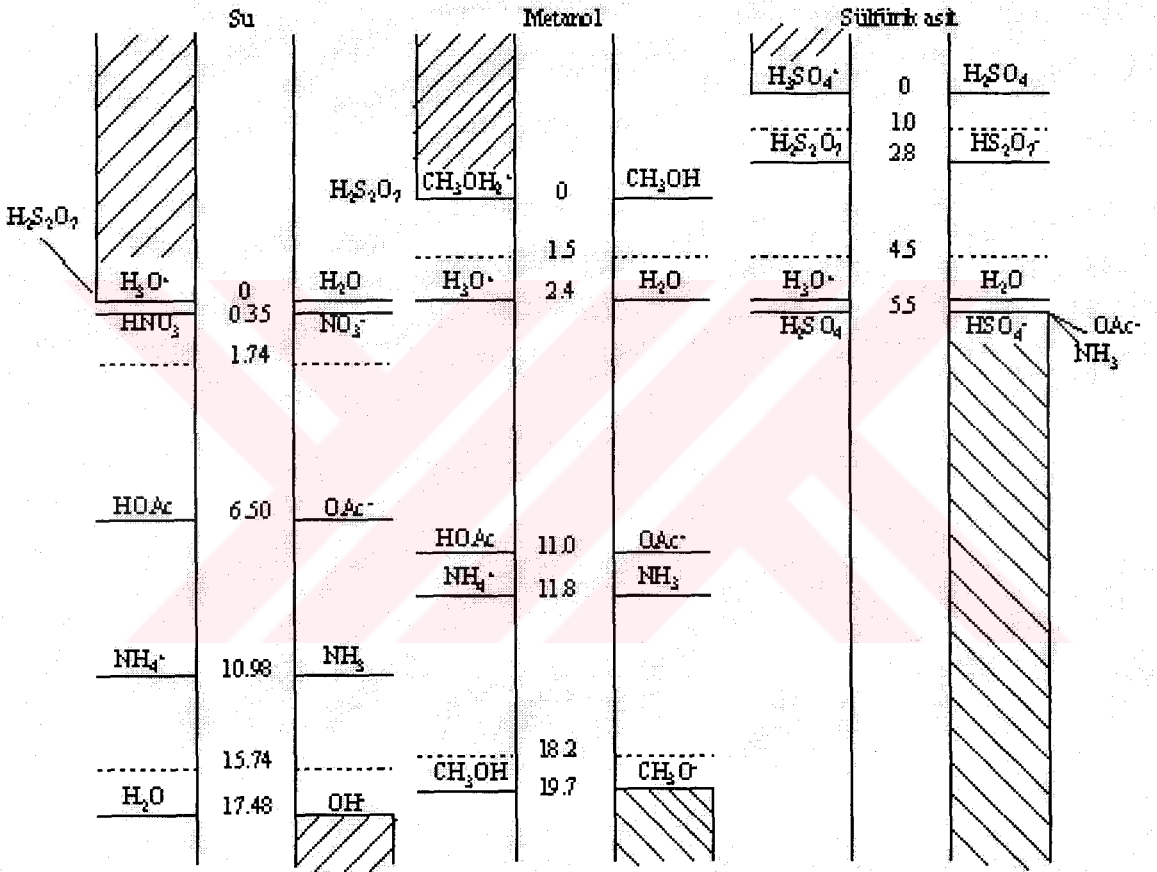


$SH_2^+ - SH$ için $pK_2 = 0$ 'a ait çeşitli asit-baz çiftlerinin pK_a 'ya göre proton seviyeleme diyagramı Şekil 4'te verilmiştir. Asitler (dolu seviyeler) sol tarafta ve bazlar (boş seviyeler) sağ tarafta sıralanmıştır.

Dolu proton seviyeleri protonlarını kaybederek boş seviyelere kendiliğinden geçerler. Bu nedenle, sudaki H_3O^+ asetat iyonuyla asetik asit vererek nötralleşir. Verilen sıcaklıkta dolu seviyeden boş seviyeye proton geçişi, yeterli enerjiye sahip küçük bir kısım sınırlıdır.

Nitekim asetik asidin dolu seviyesinden suyun boş seviyesine proton geçişi, su ile asidin iyonlaşması, oldukça sınırlıdır.

Dolu seviyenin üst sınırı çözücü katyonudur. Taralı bölgenin üzerinde kuvvetli asitler seviyelenir. Benzer şekilde en düşük boş seviye pK_s ile belirlenir bu seviye çözücü anyonu seviyesidir.



Şekil 4. Su, metanol ve sülfürik asit için proton seviye diyagramları.

Buraya kadar asit ve bazın eşit aktivitede olduğu "standart" seviyeleri dikkate alınmıştır. Asit aktifliği (veya konsantrasyon) artarsa, proton seviyesi yükselir ve asit iyi bir donör olur. Diyagramdaki üst ve alt seviyeler değişebilir. Diyagramda gösterilenler çözücünün birim molalitesi içindir. Çözücü $1000/M_{SH}$ mol kg^{-1} konsantrasyonundan daha yüksekse, üst ve alt

seviyelerdeki değişiklik kesikli yatay çizgiyle gösterilmiştir. Bu durumda farklanma bölgesi azalır. Su birim konsantrasyonda ise nitrik asit H_3O^+ 'dan daha zayıf asittir, ancak su konsantrasyonu $55.51 \text{ mol kg}^{-1}$ olduğunda daha kuvvetlidir.

Farklı çözücülerdeki proton seviyelerinin bağıl pozisyonları bilinmez. Çünkü $H_3O^+ - H_2O$ proton seviyesine dielektrik sabitinin değişimiyle çok fazla etkilenmeyeceği muhtemeldir. Şekil 4'de üç çözücü için aynı pozisyonlar keyfi olarak verildi. Her bir diyagramda önceden belirlenen üst ve alt seviyeler Q_p ve otoprotoliz sabiti K_s biliniyorsa sabit olabilir [27].

1.10. Çözücünün Asitliği ve Bazlığı

Çözeltinin asitliğinin belirlenmesinde çözücü büyük rol oynar. Gerçek asitlik gaz fazındaki çözücü molekülleri aracılığı ile ortaya çıkar. Amaç çözeltideki reaksiyonun gidişine asidik veya bazik bir etkiyi belirlemekse, çözelti asitliği tercihen reaksiyonda kullanılan çözücüde belirlenir [43]. Örnek olarak pridin pridin N-okside göre geniş pK_a değerine ve küçük proton afinitesine sahiptir. Buna göre pridin N-oksid gaz fazında kuvvetli baz, fakat suda pridinden daha zayıftır [44]. Çözücülerin bağıl asitlik ve bazlıkları incelendiğinde, düşük dielektrik sabitli çözücüler dikkate alınmadığında iyon çifti oluşumu fazla ise bir kuvvetler skalası oluşturmak mümkün olmaz. Kuvvetlerin karşılaştırıldıkları şartları açıkça belirtmek oldukça önemlidir. Böylece,



reaksiyonu göz önüne alındığında çözücü sudan alkole değiştiiğinde denge sola kayacaktır. Diğer bir deyimle metanolün suya göre asitliğinin arttığı görülecektir. Alkollerin ve suyun asitlik özelliklerini karşılaştırmak için ,



tipindeki dengeyi inceleyelim. Burada SH çözücüsünde (ROH) alkolleri düşük konsantrasyondadır. Bu standart çözücü zayıf bir asit ve iyi bir solvate edici olmak zorundadır.

Hine ve Hine, çözücü olarak 2-propanolü seçerek dengeyi spektrofotometrik metotla tayin etmiştir. Ballinger ve Long, su içinde alkolleri karşılaştırdı. Sudaki NaOH'ın çok seyreltik bir çözeltisine çok az miktarda alkol (0.01M) ilâve edildiğinde iletkenlikteki azalmayı ölçerek bunu yaptılar. Alkolün asitlik kuvveti şu eşitlikle ifade edilir.

$$Q = \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{ROH}][\text{S}^-]} \cong K \quad (51)$$

Aktiflik katsayısı faktörü ($\gamma_{\text{RO}} / \gamma_{\text{ROH}}\gamma_{\text{S}}$) düşük ROH konsantrasyonunda bire yakın olmalıdır. Çözücünün otoprotoliz sabiti (K_s) bilinirse, K asitlik sabitine dönüştürülebilir.

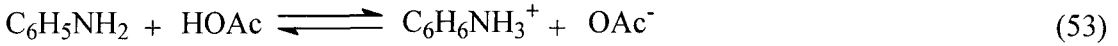
$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{RO}^-}}{a_{\text{ROH}}} = K \cdot K_s \quad (52)$$

Bu iki araştırmanın sonuçları Tablo 7'de verilmiştir. Özellikle, metanol sudan üç ya da dört kat daha asidiktir. Etanolden de biraz daha asidiktir. Asit kuvvetindeki bu küçük değişiklikleri böyle zayıf asitler için tayin etmek zordur. Üstelik, yukarıda varsayıldığı gibi ROH'ın aktifliği için standart durum SH için 1 m'lik çözelti değilse yani saf ROH ise biraz farklı sonuçlar elde edilir [27].

Tablo 7. Bazı alkollerin ve suyun asitliği

Madde	K/1 mol ⁻¹		pK _a Su
	2-propanol	Su	
C(CH ₂ OH) ₄	440	0.79	14.10
CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH	60	0.40	14.16
CH ₂ OHCH ₂ OH	43	0.17	14.77
CH ₃ OCH ₂ OH	8	0.15	14.82
CH ₃ OH	4.0	0.029	15.54
H ₂ O	1.20	0.018	15.75
CH ₃ CH ₂ OH	0.95	~0.01	16.00

Çözünen açısından düşünüldüğünde formik asit, asetik asit gibi proton verici olduğundan asidik çözücüdür. Bu çözücülerde çözünen maddenin asidik özelliği azalırken bazik özelliği artar. Asidik bir çözücü bazların bazikliğini artırırken asitlerin asitliğini zayıflatır. Örneğin anilin sulu çözeltide titre edilemez. Çünkü iyonlaşma sabiti yaklaşık 10^{-10} dur. Anilinin çözücüyle reaksiyon eğilimi artar. Böylece denge sabiti (53) reaksiyonu için K_b' değeri (54) reaksiyonundan daha büyüktür. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Fenol suda zayıf bir asitken etilendiamin gibi kuvvetli proton alıcı ve bu nedenle bazik olarak sınıflandırılan çözücü içinde standart bir baz ile titre edilebilecek kadar kuvvetlidir [45]. Protonlanmış aminlerin asetonitrilde sudakinden daha zayıf asit olduğu sonucuna varılmıştır. Alifatik aminlerde 7.5 birim, aromatiklerde 6.5 birim farklı olduğu tespit edildi [46].

Yapı etkisine gelince; molekülün asitlik ve bazlığında iki büyük faktör rol oynar. Bunlar yapı ve çözücü etkisidir. Moleküllerin çoğunda her iki etki oluşmasına rağmen daha çok yapı etkisi vardır. Bazen yapı ve çözücülerin etkisini farketmek oldukça güçtür [47].

Bazı alkil aminler üzerine çözücülerin etkisi incelenmiştir. Bu incelemede bir çok faktörün karmaşık etkileşimi dikkat çekicidir. Bu faktörler çözücü değişiminin bazikliğe etkisi ve bir seri substitue bazın protonasyondaki termodinamik fonksiyonlarını kontrol eder. Protonasyon verileri, farklı sınıflardaki çözücüler için (örneğin dimetil sülfoksit ve su gibi) karşılaştırıldığında çözücü etkisindeki karmaşıklık artar [48].

Yapı değişiminin asitliğe etkisi incelendiğinde Anilin DMSO içinde 30.6'lık bir pK_{HA} değerine sahiptir. Bu anilini amonyumdan yaklaşık 10.5 pK_{HA} birimi daha asidik yapar. Artışta benzen halkasındaki delokalize negatif yük ile anilid iyonunun rezonans kararlılığının birincil olarak etkili olduğuna inanılır. Yapılan çalışmalarda aminopridinlerin anilinden 2.9-4.1 pK_{HA} birimi daha asidik olduğu ayrıca asetamiddeki azot atomundaki her bir hidrojen yerine fenil grubu bağlanması asitliği dört pK_{HA} birimi artırdığı belirlenmiştir [49-50].

Bileşimin asitliğine olduğu gibi bazlığına da yapı ve çözücünün etkisi önemli iki faktördür. Çalışmalar metil ve etil pridinlerin, pridinden daha kuvvetli baz olduğunu göstermiştir. Alkil pridinlerin deneysel olarak belirlenen baziklik sırası incelenen çözücülerde 3-alkil pridin < 2-alkil pridin < 4-alkilpridin şeklindedir. Bu sıralamada temel olarak alkil gruplarının sterik ve elektronik etkisi önemlidir [51]. Elektron çekici grup pK_a değerini azaltır ve asitliği artırır. Substitue grubun sterik etkisindeki artış pK_a değerini artırır ve asitliği azaltır [52].

Genelde bileşiklerin bazikliğine etki eden faktörler: indüktif etki (substituent, alkil, aril etkileri), sterik etki, çözücü etkisi (dipol moment, dielektrik sabiti, asitlik ve bazlık), hidrojen bağı ve rezonans etki olarak sıralanabilir. Yapılan çalışmalar nitrobenzen içinde sif bazlarının bazikliğinde indüktif ve rezonans etkileri kuvvetli ve hidrojen bağı etkisi zayıftır [53]. Aminlerin suda bazikliğine hidrasyon ve indüktif etki etkilidir. Hidrasyon etkisi substitue alkil sayısının artışıyla azalır. Ancak indüktif etki alkil grubunun sayısı arttıkça artar. Nitrobenzen çözücüsü için bu durum geçerli değildir. Metil aminler için belirlenen $Me_2NH > Me_3N > MeNH_2 > NH_3$ sıralama dimetilsülfositte Benodit ve arkadaşları tarafından bulunan sıralama ile uyumsuz [54].

3.27-3.74 arasındaki pK_a değerleri alan 2-bromo-4-nitropikolin N oksitler ile bulunan değerler kıyaslandığında pridin halkasına 2 pozisyonundan bağlı elektronegatif halojenler 3 pozisyonundaki halojenlerden daha çarpıcı şekilde piridin N-oksidin bazikliğini azalttığı görülmüştür. 2 pozisyonuna yerleştirilen halojenlere (Cl^- , Br^- veya I^-) karşın pK_a değerindeki değişim metil grubunun pozisyonuna göre düzenli bir şekildedir. En düşük değer 6-metil substitue durumunda ve en yüksek değer 5-metil substitue türevlerinde elde edilmiştir [55].

Simetrik ve asimetrik 4-nitrofenil ve 4-aminofenil substituentli tetra aril porfirinler nitrobenzende perklorik asitle yapılan titrasyonlarında her nitro grubu yarı nötralizasyon potansiyelini yaklaşık 35 mV azaltırken her bir amino grubu ise yarı nötralizasyon potansiyelini yaklaşık 36.7 mV artırır. 35 ve 36.7 mV değerleri nitrobenzende porfirin sistemi için bir amino grubunun elektron bırakma gücü porfirin sisteminden bir nitro grubunun elektron çekme gücünden daha fazladır [56].

Metil, hidroksi amino, kloro, bromo, iyodo ve karboksilik anilin türevlerinin baziklikleri nitrobenzen çözücüsü içinde potansiyometrik olarak tayin edildiğinde metil, amino ve hidroksi gruplarının bazikliği artırıcı bir etki gösterdiği ancak diğerlerinin bazikliği azaltıcı etki

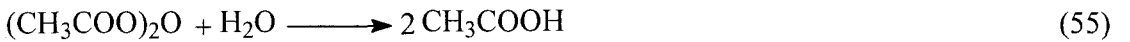
gösterdiği tespit edilmiştir. Anilin üzerinde her bir grubun bazikliği artırma etkisi hidroksi grubunda para>orto>meta şeklindedir. Halojenler, nitro ve karboksi grupları anilin bazikliğini azaltır. Azalma halojenlerde orto>meta>para, para türevlerinde sıralama I>Br>Cl ve orto, meta türevlerinde Br>Cl düzenindedir. Nitro grubunun bazikliği azaltması orto>para>meta sırasındadır. Karboksi gruplarında para> orto> meta şeklindedir. Tüm gruplarda bazikliği artırma sırası NH₂> OH> CH₃ ve bazikliği azaltma sırası NO₂> COOH> I> Br>Cl sırasındadır [57].

Metil, hidroksi, metoksi, karboksi, nitro, kloro, bromo ve iyodo gruplarının salisildenanilin'in bazikliğine etkisi incelendiğinde metil, metoksi ve hidroksi gruplarının amin bileşikleri üzerindeki pozisyonları dikkate alınmadığında bazikliği artırdığı, karboksi grubunun yalnız orto pozisyonunda bazikliği artırdığı görülmüştür. Nitro, kloro, bromo ve iyodo grupları amin bileşiğindeki herhangi bir pozisyonda bazikliği azaltmıştır [58].

Tüm alkil asetatlar amonyum asetatlardan daha baziktir. Ayrıca alkil gruplarının büyüklüğü hesaba katılmazsa alkil amonyum asetatların bazikliği alkil gruplarının sayısı arttıkça artar [59].

1.11. Asidik Titrantlar

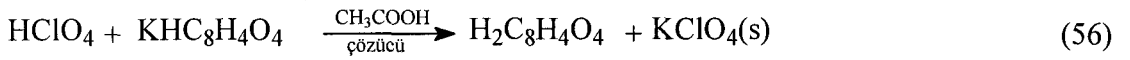
Perklorik asit bilinen kuvvetli bir asittir. Genellikle asidik titrant olarak kullanılır. Susuz ortamda perklorik asit titrantı hazırlamak için çözücü olarak genelde asetik asit ve dioksan kullanılır. Konsantre perklorik asidin %72'si HClO₄ ve %28'i H₂O dur. Dolayısıyla titrasyon çözeltisi su ile otomatik olarak seyreltilmiştir. Çözücü asetik asit olduğunda, suya eşdeğer miktarda asetik anhidrit ((CH₃CO₂)₂O) ilâve edilerek uzaklaştırılır.



Titrasyonda oluşan perklorat tuzu asetik asitte çözünmez ve dönüm noktasında belirsizliğe sebep olabilir. Dönüm noktası potansiyometrik olarak belirlenirse elektrotlara zarar verebilir [12].

Perklorik asitle baz karışımı titre edilecekse asidin dioksandaki çözeltisi kullanılır. Bunun sebebi asetik asidin bazları seviyeleme etkisine sahip olmasıdır [60].

Potasyum hidrojen ftalat, trishidroksimetilaminometan ve difenilguanidinin asetik asitteki perklorik asit çözeltisini standardize etmek için kullanılan primer standart bazlardır. Potasyum hidrojen ftalat sulu baz çözeltilerini standardize etmek için de kullanılır. Hidrojen ftalat iyonu amfiprotik bir maddedir ve asetik asit içinde asitlerin ayarlanmasında kullanılacak kadar baziktir. Perklorik asitle aşağıdaki reaksiyonu verir [12].

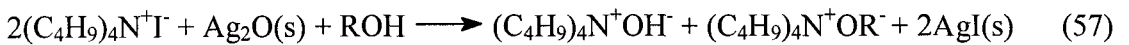


Asidikten çok bazik olan simetrik ve antisimetrik 4-nitrofenil ve 4-aminofenil substituentli tetra aril porfirinler nitro benzen ortamında potansiyometrik olarak titre edilebilir. Titre edilen bileşikler tetrabutil amonyum hidroksit ile titre edilemezken perklorik asit ile yapılan titrasyonlarda iyi bir titrasyon eğrisi ve stokiometrik dönüm noktası verir [56].

Susuz ortamda kullanılan diğer titrantlar hidrobromik asit, pikrik asit, triflorosülfonik asit, floro sülfonik asit, p-tolien sülfonik asit, 2,4,6-trinitrobenzen sülfonik asit, hidrojen tetraklorozinkattır.

1.12. Bazik Titrantlar

Alkol ve alkol benzeri çözücülerle sınırlanmasına rağmen TBAH bazik titrant olarak genellikle çok kullanılır. Çözelti hazırlamak için çözünürlüğü oldukça yeterlidir. TBAH'ın titrant olarak bilinen iki özelliği kuvvetli bir baz olması ve genellikle titrasyonda oluşan ürünleri çözmesidir. İki metotla hazırlanır. Birincisi tetrabutilamonyum iyodat, alkoldeki gümüş oksitle titre edilir. Oluşum reaksiyonu,



şeklindedir.

AgI ve aşırı AgO süzülerek uzaklaştırılır. Kalan çözelti benzenle seyreltilir. Seyreltilen titrant çözeltisi genellikle %10 alkol ve %90 benzendir.

İkinci metod t-butilamonyum iyodatın alkoldeki çözeltisi iyon değiştirici reğine iğinden geğirilir [12]. Tetraalkil amonyum hidroksit %1 kadar su ihtiva eden 2-propanolde ok dayanıklıdır. Alkali hatası meydana getirmezler. En buyk dezavantajı ise pridin, etilendiamin gibi bazik ozuclerde paralanmalarıdır [3]. Tepkime,



ile verilir.

Tetrabutilamonyum hidroksit kadar kuvvetli bazik grlmemesine rağmen sodyum ve potasyum metoksit metanol-benzen karışımı iinde zayıf asitlerin bazik ozuclerdeki ozeltisinin titrasyonunda kullanılır. Ayrıca titrasyonda oluşan tuz genellikle oznmez ve bu nedenle dnm noktasının belirlenmesi gtr [12].

Tablo 8. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titrantlar

Asidik titrantlar	Bazik titrantlar
Perklorik asit	TBAH
p-toluen slfonik asit	Sodyum asetat
2,4-dinitrobenzen slfonik asit	Potasyum metoksit
	Sodyum amino metoksit

1.13. pH'in Anlamı

Aynı ozucler kullanıldığında pH=3 ozeltisi pH=4 ozeltisinden on kez daha asidiktir. Tm ozucler iin niversal bir pH skalası yoktur. Bu nedenle sulu ozeltideki pH=6'nın etanol ozeltisindeki pH=7'den daha asidik olduğu sylenemez. Birka ozuc iin pH'yı kıyaslamak muhtemelen ayırt etmenin en kolay yoludur. Bu değer saf ozuc iin kolayca hesaplanabilir. nk hidrojen iyonunun konsantrasyonu otoprotoliz sabitinin karekkdr [12].

Çözeltinin pH'ı sadece proton konsantrasyonuna değil fakat bununla beraber, aktivite katsayısı üzerinden ortamda bulunan hidrojen iyonlarına da bağlıdır. Kimyasal dengede seyreltik çözeltide iyonik türler bulunur, K_c değeri ve diğerleri kantitatif olarak denge sabiti eşitliğinden, herhangi bir düzeltme yapmadan hesaplanır; iyonik kuvvet sabiti de değişmeden kalır [61].

1.14. Susuz Ortamda pH Değeri

Sulu çözeltilerde pH değeri suyun otoprotoliz sabitinin (K_w) izahıyla ilgilidir. İfade,

$$\text{pH} \equiv -\log \text{CH}_3\text{O}^+ = -\log K_w + \log \text{C}_{\text{OH}^-} \quad (59)$$

ile verilir.

Bu tanımlama suya benzer çözücülere kolayca uygulanabilir. Bunlar amfolittir ve otoprotolize uğrarlar. Suyun iyonlar çarpımı K_w çözücüye göre değişir. Suda olduğu gibi saf çözücülerin nötrallik noktası dengedeki liyonyum ve liyat iyonlarının konsantrasyonlarıyla belirlenir.

$$\text{pH}_{\text{nötrallik}} = -\log \sqrt{K_w} \quad (60)$$

Sudakine benzer ilişki susuz çözücülerde de bulunabilir.

Çeşitli çözücüler farklı K değerlerine sahip olduğundan nötralleşme noktalarındaki pH değerleri de farklıdır. Benzer şekilde verilen aktivitede asit çözeltisinin pH'sı tüm çözücülerin nötralleşme noktasındakinden aynı miktarda farklılık göstermez. Bu tanımlamanın genel anlatımı örneğin 0.1N kuvvetli asit olan HClO_4 'ün nötral amfiprotik çözücüler kullanıldığı dikkate alınmadığında yaklaşık pH değeri 1'dir, bu değer suyun nötrallik noktasında 6 birim, formik asitten 2.1 birimle etanolden 8.7 birim ve sıvı amonyaktan 10 birim farklıdır. Bu farklılık çeşitli çözücülerdeki farklı iyonik ürünlerden meydana gelir.

Nötral pH değeri pH_p olarak bilinir. Alt indis p saf çözücünün pH değeridir. Bu nedenle 0.1 N sudaki HCl'in sahip olduğu pH_7 değeri 1 dir.

Bu pH tanımı sadece nispeten yüksek polariteli amfiprotik çözücüler için geçerli olması nedeniyle bunun dezavantajıdır. Eğer pH liyonyum iyonları bulunmadan belirlenebilirse (sadece amfiprotik çözücülerde meydana gelir) universal bir skala bulunabilir. Fakat hidrojen iyonu aktivitesi bütün çözücüler için geçerlidir. Aşağıdaki eşitlik bütün çözücülere uygulanabilir.

$$P_A = -\log a_{H^+} \quad (61)$$

Hidrojen iyonu a_{H^+} aktivitesi artırılmadığı için bu tanımlama pratikten çok teorik olarak önemlidir.

DeneySEL güçlüklerden dolayı madde sabitleri bilgisi yetersizdir. Bu iki tanımlama pratikte sadece küçük bir rol oynamasına rağmen daha deneySEL üçüncü tanımlamanın daha faydalı olduğu kanıtlandı. Bu sistem Hammet'in (H_o) asit fonksiyonudur. Sulu ortamdaki seyreltik çözeltilerde bu pH değeridir, diğer çözücülerde indikatörlü pH ölçümleriyle kabul edilen değer belirlenen deneySEL verilerden çıkarılır. Herhangi bir çözücü boyaların dissosiasyonu yada renkli bazların protonasyon derecesi (örneğin pH ölçümleri) indikatörlerle yapılan ölçümlerle belirlenir. H_o ifadesi,

$$H_o = -\log h_o = pK(HB^+) + \log C_B/C_{HB^+} \quad (62)$$

ile verilir

Asitlik fonksiyonu seyreltik sulu çözeltilerdeki normal pH değeriyle eşdeğer olduğu sürece bu sistem özellikle konsantre veya susuz çözeltiler için geçerlidir. Pratikte referans bir madde (indikatör) seçilir ve bu ikinci özelliği değiştirilebilir indikatörle karşılaştırılır. Bu süreç farklı indikatörlerle tekrarlandığında tüm değerleri kapsayacak kadar skalayı genişletmek mümkündür. Öyle ki onların pK değerleri tüm çözücülerde yaklaşık sabittir. H_o değeri kuvvetli asitlerde konsantrasyonla umulandan çok daha hızlı artar. Örneğin 6M $HClO_4$ 'den H_o değeri 1 M $HClO_4$ 'den 100 kez daha büyüktür [2].

Susuz ortamlarda pH değerleri genel olarak pH_s şeklinde gösterilir ve tanımı su ortamındaki gibi yapılır. Buna göre, susuz ortamdaki pH_s solvatize olmuş proton aktivitesinin eksi logaritması olarak verilir. Ancak susuz ortamlarda seyreltik çözeltiler üzerinde,

$$pH_s = p_aH \quad (63)$$

çalışıldığından ve seyreltik çözeltilerde de asidin çok az bir kısmının çözüldüğü dikkate alınır. Solvatize olmuş proton konsantrasyonu, aktif proton konsantrasyonu gibi kabul edilir ve

$$pH_s = -\log[SH^+] = -\log[SH_2^+] \quad (64)$$

olur. Ancak pratikliği nedeniyle çoğu zaman pH_s yerine suda olduğu gibi sadece pH yazılır. Amfiprotik çözücülerde de solvatize olmuş protondan söz edilebilir. Ancak çözücüdeki proton pH_s olarak değil, pK_s olarak alınır. Bu durum,

$$[SH_2^+] = [S^-] \quad (65)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre,

$$K_s = [SH_2^+][S^-] \quad (66)$$

şeklinde verilir [3].

1.15. Çözücüler ve pH Ölçümü

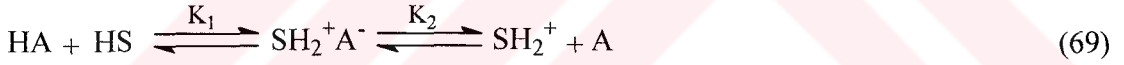
Karışım yada saf susuz ortam çözücüleri içindeki hidrojen iyonlarının aktifliği için potansiyometrik ölçümlerle ilgili uluslararası pH kabulünün tanımı henüz yapılmamıştır. Geniş bir seri çözücü için zordur. Bu seride bir çeşit geniş kimyasal özellikler bulunur. Çözücü tipinin sınıflandırılması bile zordur. Amfiprotik çözücüler hem asidik hem bazik özelliğe sahiptirler ve eşitlik (66)'de su için belirlendiği gibi bir K_s otoprotoliz sabiti ile karakterize edilir. Bu sınıf içinde sudan daha fazla asidik olan çözücüler protojenik olarak isimlendirilir ve daha bazik olanlar protofilik olarak değerlendirilir. Dipolar aprotik çözücüler etkin olarak H^+ verme eğilimine ve asitliğe sahip değildirler. Fakat büyük dipol momentleri ve orta yükseklikte dielektrik sabitlerine sahiptirler. Burada protofilik çözücüler profobik tiptekilerden daha iyi hidrojen bağı alıcılarıdır. İnert çözücüler hem zayıf asitler ya da bazlar hem de düşük dielektrik sabitleri sayesinde maddenin iyonlaşmasını engellediği ve asit baz transferi sadece çözünenler arasında olduğu düşünülür.

Asit-baz reaksiyonları amfiprotik çözücülerde sudakine benzer şekilde açıklanabilir. Yani dissosiasyon dengesi:



olur ve çoğunlukla burada sola kayar. H_2S ölçülen asit türü ve S bazik bileşendir. Çözünenlerin asit-baz kuvveti böylece çözücünün bağıl asit-baz kuvvetine bağlıdır. Suda çok az dissosiyeye olan organik asitler etilendiamin gibi daha fazla kuvvetli bazik SH içinde bu şekilde dissosiyeye olabilirler. Bunun aksine, suda seviyelenmiş ya da tamamen dissosiyeye olmuş mineral asitleri buzlu asetik asit gibi asidik çözücüde farklıdır. K_a çözünenin asit kuvveti için tekrar karakteristik olur; çeşitli çözücüler için bazı değerler Tablo 9'da verilmiştir.

Aprotik çözücülerin bir çoğunda ve gerçekte bütün inert çözücülerde asitliğin anlamı daha az açıktır. Asit dissosiasyonu aşağıdaki eşitliğe göre iyon çifti oluşumu ile bir arada olabilir. Bunu,



ile gösterbiliriz.

Buradaki K_1 iyonizasyonunu ve K_2 iyon çifti dissosiasyonunu temsil eder. $K_1.K_2$ çarpımı bilinen K_a 'yı oluşturur. Buna ilâveten eğer çözücü dissosiasyon ile oluşan anyonik yada katyonik türler için zayıf solvate etme özelliğine sahipse dissosiyeye olmamış asit çözünen türler ile solvasyon oluşturabilir. Nötral konjuge asit ile anyonun solvasyonu,



eşitliğine göre homokonjugasyon olarak isimlendirilir. Diğer türler olan HR tarafından solvasyon heterokonjugasyon olarak isimlendirilir ve benzer bir denge ile gösterilir.

Tablo 9. Çözücülerin 25 °C'de pK_a ve diğer özellikleri

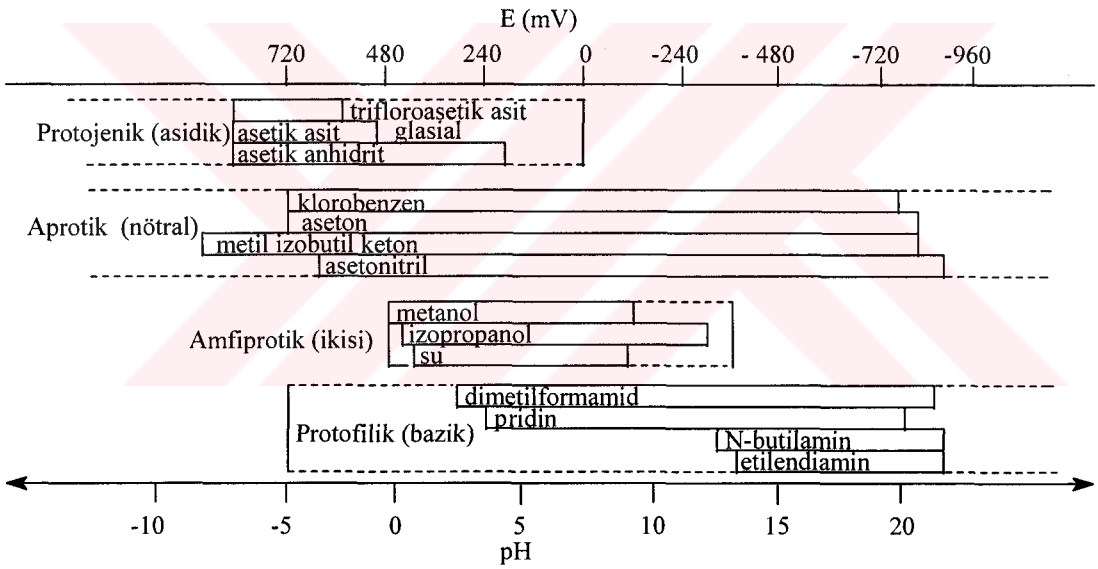
Çözücü	pK _s	Dielektrik Sabiti	Dipol Moment	Viskozite
Amfiprotik Nötral				
Su	14.2	78	1.83	0.89
2-propanol	20.6	19.4	1.66	2.08
Tert Butanol	22	12	1.66	-
Etilen Glikol	15.8	38	2.28	16.9
Amfiprotik Protojenik				
Asetik Asit	14.5	6	-	1.23
Amfiprotik Protofilik				
Formamid	-	109	3.73	3.30
Dimetil Sülfoksit	33	46	3.96	1.96
Dipolar Aprotik Protofilik				
N,N'-Dimetil Formamid	18	37	3.86	0.80
Dioksan	-	2,2	0,45	1,20
Dipolar Aprotik Protobik				
Asetonitril	33	36	3.92	0.34
Nitrometan	-	36	3.56	0.61
İnert				
Karbontetraklorür	-	2	0	0.88

Sonraki denge özellikle susuz ortam titrasyonlarında sıkıntı vericidir. Çünkü son nokta, bazik titrant ve HA'nın konjugeleri arasındaki yarışmadan dolayı kaybolur. İnert çözücülerdeki bu konjugasyon oligomerlere hatta polimerik basamaklara kadar ilerleyebilir ve herhangi bir türün disosiyasyon türlerinin bulunması kesin değildir.

Susuz çözücülerde pH ölçümlerinin yorumlanmasıyla ilerleyen üç yol vardır. Aşağıdaki metod, türlerinde kararlı tersinir indikatör ve referans elektrot hareketlerinin incelendiği kabul edilir. Birinci metod her bir bağımsız çözücü sistemi için bağımsız bir pH* skalası türetilerek ilerler. Uygun pH*_(s) değerleri çözücü içinde çözünmüş standart tamponlar ile açıklanır. E_j'nin sabit olduğu düşünülürse elde edilen pH*_(x) ölçümleri pH*_(s) ile kurulan çözücü skalasındaki

asitliği belirler. Bu metod uygun asitlik bilgisini verebilirken pH^* 'ın ya sulu pH skalası ya da herhangi bir diğer çözücüsünün pH^* skalası ile ilgisi belirlenemez.

Diğer yaygın süreç basitçe $pH(x)$ ölçümleri için hücre kalibrasyonunda NBS-merkezli sulu pH standartları kullanılır. Bunun anlamı hücre potansiyelinin tamamıyla belirsiz olmasıdır. Özellikle çözücü ve su arasındaki geniş E_j değişimi muhtemeldir. En iyi ölçümler tekrarlanabilir; Bunlar sabit çözücü bileşiminde değişik bilinmeyen maddeler için asitlikleri hakkında bağıl bilgi verebilir. Sık sık okunan hücre mV değerleri pH değerlerinden daha çok kullanılır. Çünkü pH yaygın olan 0-14 aralığını kolaylıkla aşabilir. Şekil 5'de pH-mV bileşimi sulu çözeltide $pH 7 = 0 V$ 'da izopotansiyel noktaya sahip olduğunda pH ve voltaj oranı değişik çözücüler için gözlenir.



Şekil 5. Değişik çözücüler için gözlenen pH ve voltaj oranı.

Değişik ortamlardaki pH ölçümleri arasındaki ilişki standardize edilebilir. Eğer üzerinde anlaşılın bir skala veya bir referans belirlenirse, bu suya ait skalaysa, pH pH^* ile ilişkili olabilir. Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir:

$$pH \simeq pa_H^+ = -\log m_H(w\gamma H) = pa^* - \log \gamma H \simeq pH^* - \log \gamma H \quad (71)$$

$s\gamma H$ proton transfer aktivite sabitidir. $s\gamma H$ değeri referans tuz kabul edilen PH_4As/BPh_4 'den türetilebilir. Bu durum her zaman geçerli değildir. Seyreltik madde içeren çözücülerde $pH^* - paH^*$ 'a yaklaştığı değerlendirilebilir. Su için belirlendiğinde, gerçekte pratik kullanımı su ve susuz ortamda kullanılan skala arasındaki tam ilişki E_j bileşeni içermelidir. Bu ilişkiyi,

$$pH_w(x) - pH^*(x) = -\log s\gamma H + \frac{\Delta E_j F}{RT} \ln 10 \quad (72)$$

ile verebiliriz ve $s\gamma H$ için türetilen değerler kullanıldığında, değişik atomlar için E_j değerlendirmesi mümkündür [62].

1.16. Asitlik Sabitinin Belirlenmesi ve Formüllendirilmesi

Moleküller veya katyonik asitler arasındaki etkileşimi incelemek ve temel olarak susuz ortam çözücüsü içindeki bir asit-baz dengesi modelini tahmin etmek mümkündür. Bu denge, kısmen aprotik çözücüler içinde, kompleks ve kullanılan ortamın yapısına bağlıdır. Yine de inert çözücüler içindeki durum, bir proton kaybetmiş tür olarak bulunmayabilir ve çözücü asit-baz etkileşiminde etkili olmayabilir; zayıf polar aprotik çözücülerdeki kadar karışıktır. Bu çözücülerde kompleksin, iyonik ve moleküler kümeler üretmek için dengeye ulaşması olasıdır.

Çözeltiler içindeki asit-baz dengelerini daha iyi anlamak için genellikle polar aprotik çözücüler kullanılır; bu polar aprotik çözücüler çok zayıf olmasına rağmen yine de ölçülebilir amfiprotik özellikler gösterir. Kuvvetli farklandırma özellikleri sebebiyle suda gözlenemeyen bazı özellikler polar aprotik çözücülerde gözlenebilir. Hetero ve homo sistemlerin her ikisindeki konjugasyon dengeleri örnek olarak verilebilir. Sulu ortamda, bunun yüksek polarite ve diğer türlerle proton değişimiyle, poliprotik dengenin boyutu polar aprotik çözücülerin oluşturduğu ortamlarla bağlı olarak oldukça sınırlıdır [63].

Asidik bir molekül olan HX 'in SH çözücüsü ile reaksiyonu üç basamakta formüllendirilebilir. Birincisi moleküler çözünme,



şeklinde gösterilir. Proton aktarımı ile bir iyon çifti oluşturulur.



Bu işlem iyon çifti oluşumu olarak adlandırılır. Bunu iyon çiftinin disosiasyon ile ayrılması izler.



Moleküler çözünmenin kolayca belirlenebilmesine rağmen iyonların ve iyon çiftlerinin çözünmesi bu kadar kolay belirlenemez. Bu durumu basitleştirmek için çözülmüş bütün türlerin HX , H^+X^- , H^+ ve X^- olduğunu farz edelim. Böylece iyon çifti oluşumu, disosiasyon ve klasik asitlik sabitini belirleriz.

$$K_i = \frac{a_{\text{H}^+\text{X}^-}}{a_{\text{HX}}} \quad (76)$$

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{X}^-}}{a_{\text{H}^+\text{X}^-}} \quad (77)$$

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{X}^-}}{a_{\text{HX}} + a_{\text{H}^+\text{X}^-}} = \frac{K_i K_d}{1 + K_i} \quad (78)$$

Benzer açıklamalar bir baz veya katyon asidi için aynı şekilde formüle edilir. Çözücünün aktivitesinin sabit olduğu ve bu açıklamalarda kesin olarak gösterilmediği farz edilmiştir. Asidin belirli çözücüdeki seyreltik çözeltisi ile ilgilendiğimiz sürece bu yeterli olur fakat asidin farklı çözücülerdeki asitlik sabitlerini karşılaştırdığımız zaman yeterli değildir. O zaman $K_a = K_a/a_{\text{SH}}$ değerlerini karşılaştırmamız gerekir. Asidin seyreltik çözeltisi için çözücünün aktifliği yaklaşık olarak gösterilmektedir.

$$\frac{a_{\text{SH}}}{\text{mol.kg}^{-1}} = \frac{1000}{M_{\text{SH}}} \quad (79)$$

$$\frac{a_{\text{SH}}}{\text{mol.L}^{-1}} = \frac{1000P^*}{M_{\text{SH}}} \quad (80)$$

Bu düzeltmenin sebebi bütün çözücülerin bir kilogram veya bir litredeki çözücü moleküllerinin sayısının birbirine eşit olmamasıdır.

Asitlerin susuz çözücülerdeki asitlik sabitleri yaygın olarak iletkenlik, EMK (elektromotor kuvvet) ve spektrofotometrik metotlarla belirlenir. Sülfürik asitle yapılan temel çalışmalar için kriyoskopik metodun kullanışlı olduğu ispatlanmıştır. İletkenlik ve EMK yöntemleri molekülü iyon çiftlerinden, spektrofotometri de iyon çiftini iyonlardan ayırt edemez.

Genel olarak iki asidin bağıl asitlik sabitini belirlemek, özellikle biri indikatör ise, asitlerin sabitlerini tek başına belirlemekten daha kolaydır. Doğru metotların uygulamalarındaki güçlüklerden kaçınmak ve işlemi kolaylaştırmak için bazı ihmaller yapılır. Örneğin, iyonlar arası kuvvetler yok sayılabilir. Dielektrik sabiti düşük olduğu zaman bu mümkündür. Gerçekte dielektrik sabitiyle tersinir çeşitli iyonlar arası kuvvetler mevcuttur. Çözeltideki iyonik kuvvetler, iyonların çoğu iyon çifti olarak bağlı olduğundan çok küçüktür. Asit konsantrasyonu düşük tutulmadıkça iyonların aktifliği, iyon çiftleri ve moleküller, iyonlar arası kuvvetler yok sayılsa bile bunların konsantrasyonlarından farklıdır. Böylece asitlik sabiti (K_a) ile deneysel olarak elde edilen (Q_a) denge sabitlerinin aynı kabul edilmesi asit konsantrasyonundan bağımsız olduğu ispatlanmadıkça uygun değildir [27].

1.17. Titrasyon Eğrisi

Susuz ortamdaki asit ve bazların dengedeki davranışları çok karmaşık olabilir. İyon çifti formunu görülmesi, düşük dielektrik sabitli çözücüyle karşılaşıldığında karmaşıktır. Birleşme reaksiyonlarının diğer şekli olan kendiliğinden birleşme meydana gelir:



Çok polar olmayan çözücüde iyonik maddeler az çözünebilir ve homokonjugasyonla dengeyi sağlamaya çalışır.



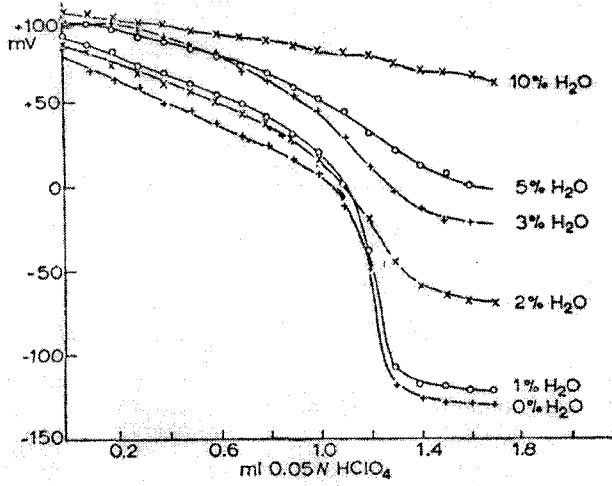
Kalitatif denge hesapları mümkün olsa bile birçok kabul içerir ve sulu ortam için hesaplanandan daha az doğrudur. Teorik titrasyon eğimini hesaplamak zor olduğundan susuz ortam hakkında bilinenlerin çoğu deneme ve yanılmayla öğrenilmektedir. Sulu ortam titrasyon eğrisine etki eden parametrelerin susuz ortam eğrisine etki edeceği mantıklıdır.

1.18. Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Etkenler

1.18.1. Su Etkisi

Su asidik çözücüde zayıf baz ve bazik çözücüde zayıf asit olarak proton için seviyeleme etkisi dolayısıyla çözücüyle rekabet eder . Eşdeğerlik noktası yakınlarında küçük pH aralıklarından dolayı elde edilen titrasyon sonuçları çok hassas değildir. Su miktarı titre edilen asit ve bazın kuvvetine bağlı olarak kısmen tolere edilebilir. Birçok amin asetik asitte az çok kuvvetli bazdır. Çözücü %2-3 kadar su içerdiğinde titre edilebilir. Bir diğer yönden %0.2 kadar su, kafeinde olduğu gibi zayıf bazların titrasyonunun başarısına engel olabilir [12].

Çözücünün su içeriği mümkün olduğunca az olmalıdır. Asetik asit için en fazla %3 olması tavsiye edilir. Markunas ve Riddicic titrasyonda başlangıç hacmi 30 mL olan asetik asitte %1.5'den fazla su içermemesi gerektiğini belirtmiştir. Başarılı bir titrasyon için su içeriğinin %0.3'ü aşmaması gerekir. Kuvvetli asit kuvvetli baz ile potansiyometrik titrasyonunda asetik asitteki su içeriği %3 kadar olmasına rağmen kullanılabilir (Şekil 6).



Şekil 6. % Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asitteki çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asidin 0.05N 'lik çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyonu

Suyun istenmeyen etkisi zayıf bazik karakterinden dolayıdır. Tomicek ve Hetrouscky'nin çalışmaları %97'lik asetik asit ortamında çözünmüş protonların (pH birimi) konsantrasyonun 10 kat azalması veya artmasına bağlı olarak potansiyel değişimin 10-15 mV kadar değiştiği ve yalnızca asetik anhidrit içeren asetik asitte ulaştığı teorik değer 59 mV olduğunu gösterir. Su perklorik asit ile hidroksonyum perklorat oluşturur. Bu asetik asit ortamında perklorattan daha zayıf bir asittir. Hidroksonyum asetat formundaki asetik asidin su içeriği onun harcadığı perklorik asit kadardır. Hidroksonyum asetat zayıf bir baz olduğundan potansiyometrik titrasyonda hidrojen elektrotta herhangi bir potansiyel artışa sebep olmaz. Onun varlığında diğer bazlarda sodyum asetatdaki gibi düşük potansiyel artış olur. Aynı zamanda her iki bilim adamının gösterdiği gibi teorik miktarı aşan bir harcama yapar.

Su varlığında benzer bozucu etki bazik çözücülerde de belirlenebilir. Eğer zayıf asit titre edilirse bazik çözücüler üzerinde zayıf asidik etki gösterir. Bu nedenle N,N-dimetilformamid %1'den fazla ve etilendiamin %5'den daha fazla su içermemelidir.

Genel olarak tüm çözücülerdeki su içeriği mümkün olan düşük miktarda saklanmalıdır.

1.18.2. Sıcaklık Etkisi

Birçok titrasyon oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Herhangi bir madde ısıtılarak çözülüyor, titrasyondan önce soğutuluyorsa, soğutulduğunda çöküyorsa çözelti tam soğumadan titre edilmelidir. Titrasyonun olası ilerleyişi veya her bir titrasyon için ön denemeleri dikkate almak gerekir. Buna rağmen, genel olarak, titre edilen çözeltinin sıcaklığının titrasyonun ilerleyişi üzerinde çok fazla etkiye sahip olmadığı söylenebilir.

Titrant hacmi üzerine sıcaklığın etkisi çok önemlidir. Susuz asetik asit, dioksan, benzen, kloroform ve çeşitli çözücülerin karışımları titrant çözeltilerinin hazırlanmasında çok sıkça kullanılır. Tüm bu çözücüler bazen sudan daha büyük genişleme katsayısına sahiptir ve hassas çözeltilerde kullanılan titrant hacminde sıcaklık düzeltmesi için gereklidir. Örnek ayarlandığından daha yüksek sıcaklıktaki bir titrant ile titre edilirse, kullanılan hacim $1 - [(T_1 - T_0)k]$ faktörüyle çarpılmalıdır. T_1 titrasyonda kullanılan titrant sıcaklığı, T_0 ayarlamadaki titrant sıcaklığı ve k 20 °C'de mL/derece kübik genişleme katsayısıdır. Eğer titrant sıcaklığı ayarlamadakinden daha düşükse kullanılan hacim $1 + [(T_0 - T_1)k]$ faktörüyle çarpılır.

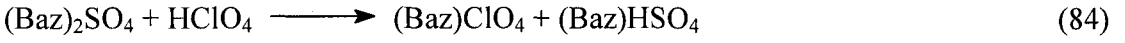
1.18.3. Tuz Etkisi

Susuz asetik asit ortamında HCl, HBr ve HI asitleri o kadar asidiktir ki onların metal tuzları da (civa ve bakır tuzları dışındaki bazıları) asidik reaksiyon gösterir. Asitlik kuvvetleri aşağıdaki sırayla azalır HI, HBr ve HCl. Perklorik asit asetik asit ortamında kuvvetli asit olmasına rağmen alkali metal tuzların titrasyonunda indikatör elektrotta potansiyel artışına sebep olacak kadar kuvvetli asit değildir. Kolthoff ve Willman 0.002M susuz asetik asitteki KCl çözeltisi aynı çözücüdeki 10×10^{-5} M'lık perklorik asit çözeltisi, 0.002 M KBr çözeltisi 2×10^{-5} M perklorik asit çözeltisi gibi eşdeğer kuvvette asidik reaksiyona sahiptir. Higuchi ve Concha'ya göre klorürler ve bromürler baz gibi kaynayan susuz asetik asit içinde titre edilebilir. Burada buharlaşan halojen perklorik asit ile yer değiştirir. Pifer ve Wollish ilâve edilen iyonlaşmamış nötral tuz formundaki civa asetat, susuz asetik asitteki titrasyonları tuz etkisinden korur. Susuz asetik asit içerisinde bulunabilen serbest tuzlar civa asetat ilâvesiyle

uzaklaştırılabilir. Susuz asetik asit içindeki %3'lük çözeltisi tuz iyonlarının etkisini gidermek için gereklidir.

1.18.4. Sülfat İyonu Etkisi

Alkoloidlerin nötral sülfatlarının perklorik asit ile titrasyonunda yalnızca bir eşdeğer baz titre edebileceği bulunmuştur. Hidrojen sülfat formundaki diğer eşdeğer baz:



şeklinde verilebilir.

HSO_4^- iyonu susuz asetik asit içinde o kadar kuvvetli asidiktir ki perklorik asitle titre edilemez.

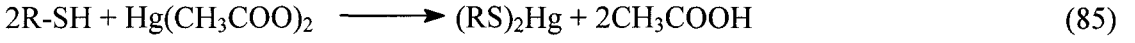
Gauntier ve Pellerin baryum asetatın susuz asetik asit içindeki çözeltisini kullanarak sülfat iyonunun bozucu etkisini ortadan kaldırmayı denedi. Organik baryum tuzu bu ortamda baz gibi titre edilir. Diğer yandan baryum sülfat susuz asetik asit içinde sudakinden daha fazla çözünür. Ayrıca benzidin sülfat susuz asetik asitte pratikte çözünmez fakat benzidin perkloratın, perklorik asit ile titrasyonundaki şekli, çözünürlüğü daha fazladır. Ortamda titre edilebilecek serbest benzidin bulunabileceğinden, sadece benzidinin eşdeğer miktarının %95'i ilâve edilir, bu miktar yeterlidir.

Organik baz olan sülfitin analizinde sülfürik asit içeriği ilk olarak su, etanol veya susuz ortamda alkalimetrik titrasyon ile belirlenmelidir. Yaklaşık benzidin miktarının %95'i (belirlenen sülfattan hesaplanır) 0.05M çözeltisi halinde ilâve edilir ve ortaya çıkan baz 0.1N perklorik asit çözeltisi ile metil viyole indikatörü kullanılarak renk yeşile dönünceye kadar titre edilir. Benzidin sülfat çökeleği titrasyon başında kolayca çöker ve titrasyonu etkilemez.

Bu metod sülfat iyonunun alifatik, aromatik, heterosiklik aminlerin, alkoloid ve antibiyotiklerdeki sülfatların belirlenmesinde kullanılır.

1.18.5. –SH (tiol) ve =S (sülfür) Grubunun Etkisi

Madde moleküllerinde bu grupların her ikisinde varsa bazen verilen maddenin perklorik asit ile doğrudan titrasyonu mümkün olmayabilir. Sulu ortamda tioller ve metal ile tuz halinde sülfür içeren ilgili organik bileşikler; ağır metal tuzları suda çözünmez.



Bayar ve Posgay bu reaksiyonun susuz asetik asit ortamında oluştuğunu buldular. –SH veya =S gruplarının etkisini gidermek için %3'lük civa asetatın susuz asetik asitteki çözeltisinin biraz aşırısı (stokiyometrik miktardan biraz fazlası) bu sınıf sülfür içeren organik maddelerin susuz asetik asitteki çözeltisine ilâve edilir. Bu yöntem tiyamazol, tiyokarbamid, tiosinamin, disülfiram, metiltiourasil ve tiobarbitali belirlemek için başarılı bir yöntemdir [64].

1.19. Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmezken yapılan potansiyel ölçümlerine dayanan yöntemlerdir. 20. yüzyılın başından beri potansiyometrik teknikler, titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılır. Titrimetri yüksek hassasiyetle, kolay ve kullanışlı olması nedeniyle hala geniş ölçüde kullanılmaktadır. Titrimetri kesin bir metot olarak çalışılabilir. Titrant konsantrasyonu kesin biliniyor ve kullanılan volumetrik kaplar ileri bir kalibrasyona ihtiyaç duymadığı sürece doğru titrasyonlar için kalibrasyon eğrilerine ihtiyaç duymazlar [65]. Daha sonraları bu yöntemlerle iyon seçici bir membran elektrodun doğrudan potansiyeli ölçülerek iyon derişimi belirlenmektedir. Bu elektrodlar önemli ölçüde girişimlere neden olmaksızın pek çok sayıda anyon ve katyonun kalitatif tayininin hızlı ve uygun olarak yapılmasına imkan sağlar.

Bir elektrodun potansiyeli içine daldırıldığı çözeltilerde bulunan iyon veya iyonların aktivitelere bağlıdır. Bu iyon veya iyonlar elektrot elementinin tuzlarından gelebileceği gibi, elektrot elementiyile ilgisi olmayan başka bir elementin tuzlarından da gelebilir. Potansiyometri bu temeller üzerine kurulmuştur.

Bir karşılaştırma elektrodu ve uygun bir ikinci elektrot ile oluşturulan elektrokimyasal hücrelerde ölçülen gerilim değerleri kullanılarak hücrenin çözeltisindeki iyonların nicel analizine potansiyometri denir.

Potansiyometrik yöntemlerin gerektirdiği düzenekler basit ve ucuzdurlar ve bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve potansiyel ölçüm cihazını içerirler. Çözeltiye daldırılan iki elektrotla meydana getirilen galvanik pilin (hücrenin) potansiyeli (EMK) ölçülür. Elektrotlardan birisi referans elektrot, diğeryise indikatör elektrottur. Referans elektrot potansiyeli daldırıldığı çözeltiden etkilenmez. Potansiyeli sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır, sıcaklık yükselmesi potansiyelin düşmesine neden olur. İndikatör elektrot daldırıldığı çözeltide bulunan elektroaktif iyonun konsantrasyonuna bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Bu özellik Nerst denklemiyle verilir.

$$E = E_o - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_i}{a_y} \quad a_i : \text{İndirgenmiş iyon}, a_y : \text{Yükseltgenmiş iyon} \quad (86)$$

Potansiyometrik dönüm noktası yaygın olarak kullanılmaktadır. Elde edilen veriler indikatör kullanılarak elde edilenden daha doğru sonuçlar verir. Özellikle renkli ve bulanık çözeltilerin titrasyonunda ve çözeltide bulunması istenmeyen türlerin varlığının saptanmasında kullanılır. Ne yazık ki otomatik titratör kullanılmadıkça bu yöntem indikatör kullanılarak gerçekleştirilen titrasyona oranla zaman alıcıdır.

Potansiyometrik titrasyon tekniğinin önemli bir avantajı spektrofotometrik yöntemlerle belirlenemeyen asitlik sabiti değerinin belirlenmesinde kullanılmasıdır. Ayrıca otomatik potansiyometrik titrasyonlar bir çok veriyi başarıyla verebilir, titrasyon grafiklerini oluşturabilir ve elde edilen asitlik sabitleri yüksek kesinliktedir [66].

1.19.1. Referans Elektrotlar

Birçok elektroanalitik uygulamada elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenir. Bu tanıma uyan elektrot referans olarak adlandırılır. Referans elektrotlar standart elektrot olarak da

adlandırılır. Böyle elektrotlar yardımıyla elektrot haline getirilebilen çözeltilerde bulunan iyonların aktiviteleri veya konsantrasyonları tayin edilir.

Referans elektrotlardan kalomel elektrot çok kullanılan bir elektrottur. Kalomel referans elektrotlar doygun civa (I) klorür ile temasta olan civadan oluşur. Bilinen konsantrasyonda KCl içerir. Elektrotta aşağıdaki reaksiyon meydana gelir:



Böyle bir reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klor iyonu konsantrasyonuna bağlıdır.

Doygun kalomel elektrot kolay hazırlanması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılır. Diğer kalomel elektrotla kıyaslandığında sıcaklık sabitinin önemli ölçüde büyük olduğu görülür. Diğer bir dezavantajı sıcaklık değiştiğinde potansiyelin yeni bir değer alması, potasyum klorür, ile kalomelin çözünürlük dengesinin yeniden kurulmasının zaman alması, çok yavaş olmasıdır.

Bir başka referans elektrot olan gümüş-gümüş klorür elektrotları



reaksiyonuna dayanır. Gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine gümüş elektrodun batırılmasıyla elde edilir. Bu elektrotların kalomel elektrotlarda olmayan bir avantajı 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilirler. Ayrıca civa (I) iyonları gümüş iyonlarına nazaran daha az numune bileşeniyle reaksiyona girer. Bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olur.

Hidrojen elektrot çok kullanılan bir standart elektrottur. Elektrotlara göre, diğer referans elektrotların bu elektroda göre ayarlanması gibi özel bir yere sahiptir. Bu elektrotta,



reaksiyonu meydana gelir. Referans hidrojen elektrodun her sıcaklıktaki potansiyeli 0 kabul edilir. Aktivitesi 1 olan HCl çözeltisine daldırılan platinle kaplanmış platin elektrot üzerine basıncı 1 atm olan saf hidrojen gazı gönderilerek elde edilir.

1.19.2. İndikatör Elektrotlar

Metalik elektrotlar (1. sınıf elektrotlar) gümüş, kurşun, civa, bakır, çinko ve kadmiyum gibi yumuşak metallere, indikatör elektrot olarak kullanılır. Bunlara birinci sınıf elektrotlar denir. Bu elektrot reaksiyonları tersinir ve tekrarlanabilir olduğundan, tuzlarının çözeltilerine batırılmakla elde edilen potansiyelleri iyonların aktivitelerini ölçmeye yarar. Krom, demir, nikel, kobalt gibi sert metallerin elektrotları tekrarlanabilen potansiyel vermezler. Çünkü kristal yapıları gergindir ve yüzeyleri bir oksit tabakasıyla kaplanır.

Birinci sınıf elektrotların çok seçici olmaları ve cevaplarının yalnız kendi katyonları için değil daha kolayca indirgenen katyonlar içinde geçerli olması, ayrıca çinko ve kadmiyum gibi bir çok metal elektrot asidik ortamda çözündüklerinden sadece nötral veya bazik çözeltilerde kullanılabilirler, çok kolay yükseltgenen bazı metallerle havası uzaklaştırılmamış çözeltilerde çalışma imkanının sınırlı olması, demir, krom, kobalt ve nikel gibi bazı metallerle tekrarlanabilir potansiyeller sağlayamamaları ve aktiviteye karşı çizilen pX grafiklerinin eğimleri teorik değerden $(-0,0592/n)$, önemli ölçüde ve düzensiz bir şekilde sapmaları nedeniyle potansiyometrik analizlerde yaygın olarak kullanılmazlar.

Bir metal elektrot, kendi katyonuyla çökelek veya dayanıklı kompleks iyon oluşturan bir anyonun aktivitesine cevap verecek şekilde tasarlanabilir. Az çözünen bir tuzun doymuş çözeltisi ile dengede olan metallere II. Sınıf elektrotlar adı verilir. Bunlar karşılaştırma elektrodu olarak kullanılır. $AgCl$ 'ün doymuş çözeltisi ile dengede bulunan Ag metali ve Hg_2Cl_2 'ün doymuş çözeltisiyle dengede bulunan Hg metali bütün elektrotlara örnektir.

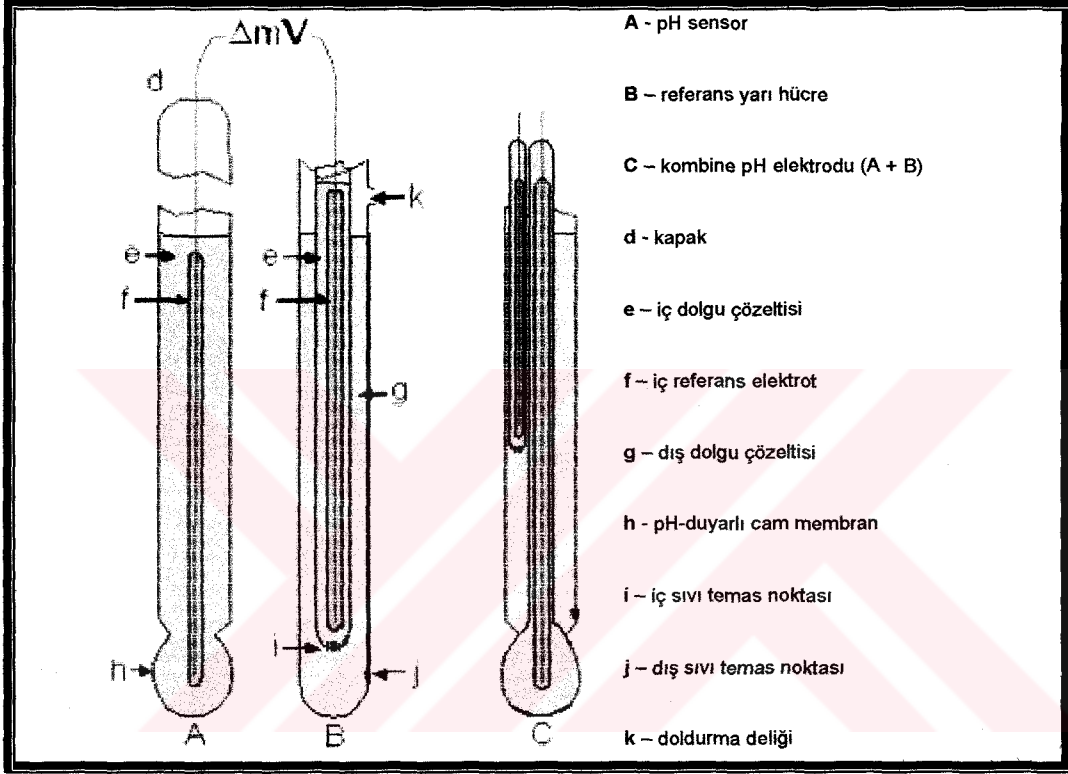
Bazı hallerde metal elektrot farklı bir katyona cevap verebilecek şekilde yapılandırılabilir. Böylece III. Sınıf elektrot haline gelir. Örneğin bir civa elektrot kalsiyum içeren bir çözeltilerin pCa değerini tayin edebilir.

Platin, altın, palladyum veya diğer inert metallerden yapılan elektrotlara inert elektrot denir. Bunlar bir metalin iki yükseltgenme basamağındaki iyonlarını ihtiva eden çözeltilere daldırılarak titrasyon yapılabilir.

Ayrıca anyon ve katyonun doğrudan potansiyometrik ölçümlerle hızlı ve seçici tayinine imkan veren çeşitli membran elektrotlar vardır [67-70].

pH cam elektrotlar hidrojen iyonlarına duyarlıdır. Genellikle özel bir lambaya bağlanmış iç referans elektrotlu ve içi çözeltiyle doldurulmuş yüksek dirençli cam gövdeden oluşur[71].

Mevcut pH elektrotların çoğu referans ve pH duyarlı kısmın bir arada aynı elektrot içinde bulunduğu kombine elektrotlardır [72]. pH ve referans elektrotlar ayrı olarak da hala kullanılmaktadır, fakat bu eğilim araştırma ölçümlerinde yüksek kesinlik içindir. Doğal olarak kombine pH elektrotların kullanımı çok daha pratiktir. Kombine pH elektrodunun kısımları Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Kombine pH elektrodun kısımları

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneylerde Kullanılan Madde ve Cihazlar

2.1.1. Çalışılan Maddeler

Bazı potansiyel biyolojik aktif 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik sabitleri susuz ortamda potansiyometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Asitliklerine bakılan maddeler:

3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(1 bileşiği),
3-benzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(2 bileşiği),
3-p-metilbenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(3 bileşiği),
3-p-klorobenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(4 bileşiği),
3-fenil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(5 bileşiği),
3-benzil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(6 bileşiği),
3-metil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(7 bileşiği),
3-fenil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(8 bileşiği),
3-p-metilbenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(9 bileşiği),
3-p-klorobenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	(10 bileşiği)

şeklinde sıralanabilir. Bu maddelerin açık formülleri bulgular kısmında Şekil 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29'da verilmiştir. Yeni üretilen bu asitler 2001 yılında yapılmış olan doktora tezinden alınmıştır [73-76].

2.1.2. Çözücüler

3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik sabitlerinin tayininde susuz ortam çözücülerinden 2-propanol, t-butanol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid (DMF) tercih edilmiştir. Yapılan tercihte titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Titrant olarak (TBAH) tetrabutylamonyum

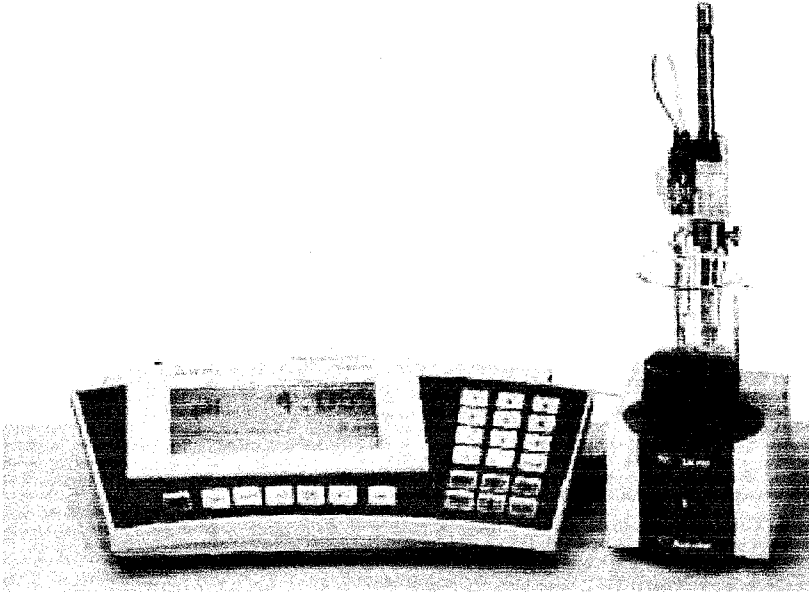
hidroksit'in 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Çözücüler 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanol Merck firmasından temin edilmiştir.

2.1.3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olan TBAH kullanıldı. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutilamonyum hidroksit'in (TBAH) 2-propanoldeki standart 0.1 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0.05 N'lik çözeltisi kullanıldı. Çözelti Merck firmasından alındı.

2.1.4. Cihazlar

Yapılan çalışmada Jenway 3040 Model Ion Analyser kullanılmıştır. Kullanılan Ion Analyser, pH ölçümlerinde ± 0.001 hassasiyette ± 0.005 kesinlikte, mV ölçümünde ± 0.1 'lik hassasiyette ve ± 0.2 kesinliktedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle ingold kombine pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 50 μL lik mikropipet kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Potansiyometrik titrasyon deney düzeneği

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin 2-propanol, t-butanol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın 2-propanoldeki 0.1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlandı.

2.3. Deneyin Yapılışı

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği kuruldu. Tampon tabletler yardımıyla pH'sı 7.00 ± 0.02 (25°C) ve 10.00 ± 0.05 (25°C) olan iki adet tampon çözelti hazırlandı. pH metre tamponlar yardımıyla kalibre edildi. Bütün çalışmalar 25°C 'de yapıldı. 3,4-Disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin hazırlanan 10^{-3} M'lık çözeltisinden 17 mL beher içine alındı. Çözelti mağnetik karıştırıcıyla karıştırılarak homojen hale getirildi. Mikropipetten karışmakta olan asit çözeltisine her defasında 0.05 mL 0.05 N'lik TBAH'ın 2-propanoldeki çözeltisi ilâve edildi. İlâveden sonra sabitleşen pH ve mV değerleri pH metreden okundu titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirildi.

2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini

2.4.1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Titrasyonlar sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerden dönüm noktaları bulunmuştur. Dönüm noktaları ilâve edilen titrant hacmine (mL) karşılık mV değerindeki en büyük sıçramanın olduğu noktalarlardır. Bu değerlerden de yarı nötralizasyon noktaları belirlenmiştir. Zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki pK_a değerleri pH değerlerine eşit olduğu için pH değerleri pK_a değerleri olarak alınmıştır. Zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (90)$$

eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad (91)$$

olduğundan $pH = pK_a$ elde edilir [77-78].

2.4.1.1. Dönüm Noktası Tayini

Aşağıda örnek olarak 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol ortamındaki potansiyometrik metotla titrasyon sonuçları verilmiştir.

Tablo 10. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin tert-butanoldeki deney sonuçları

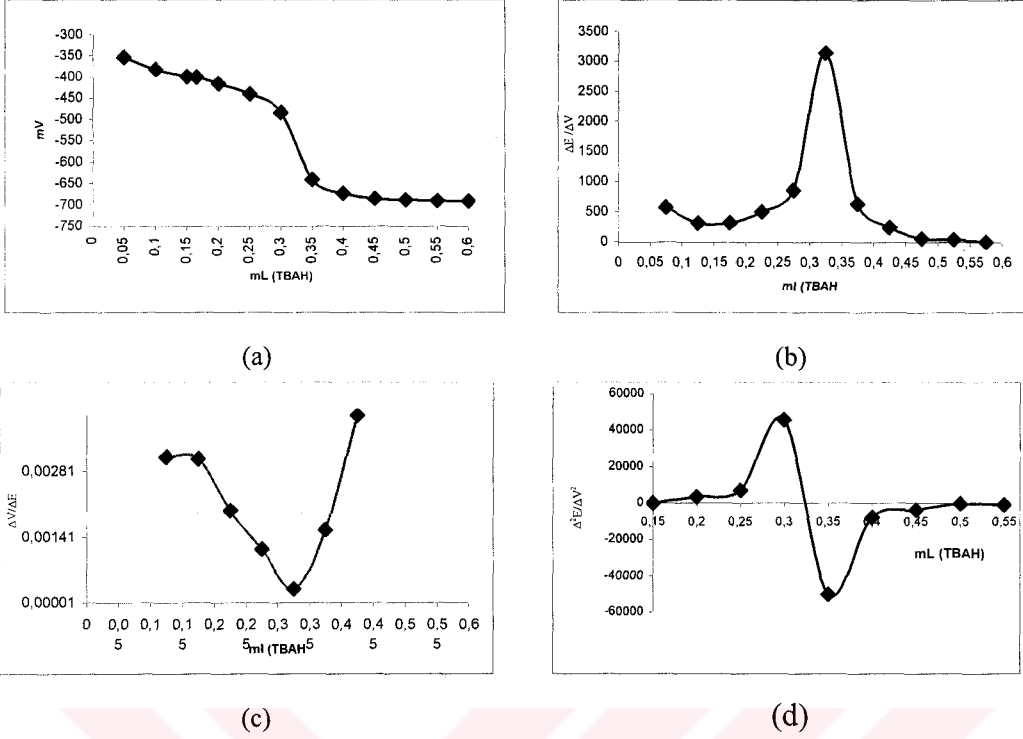
TBAH (mL)	pH	mV
0.05	13.130	-354.0
0.10	13.684	-382.8
0.15	14.004	-398.8
0.20	14.311	-415.0
0.25	14.791	-440.2
0.30	15.598	-483.3
0.35		-640.6
0.40		-672.4
0.45		-684.9
0.50		-688.0
0.55		-690.4
0.60		-690.6

Bu değerlerden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci türev ve ikinci türev eğrisi çizilmiştir (Şekil 9). Bunun için $\Delta E/\Delta V$ değeri hesaplanarak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilmiştir. $\Delta E/\Delta V$ değerleri titrant hacmine karşı hesaplanmıştır (Tablo 11).

Tablo 11. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşığının t-butanoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri

TBAH (mL)	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0.15	-398.8	324	3600
0.20	-415.0		
0.25	-440.2	504	7160
0.30	-483.3	862	45680
0.35	-640.6	3146	-50200
0.40	-672.4	636	-7720
0.45	-684.9	250	-3760
0.50	-688.0	62	
0.55			

Birinci ve türev eğrisinden yararlanarak, titrasyonun dönüm noktası belirlendi. Tablo 11'deki değerlerden dönüm noktası 0.30 - 0.35 mL arasında olduğu görülür. Dönüm noktası 0.32 mL titrant hacmine karşın olan -561.9 mV dur. Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0.16 mL olup pH değeri ise 14.070 dir. Yarı nötralizasyondaki $pH = pK_a$ olduğundan 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşığının t-butanoldeki pK_a değeri 14.070, yarı nötralizasyon potansiyeli -402.0 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 9. 10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0.05 N TBAH ile t-butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen;
 a. mL-mV grafiği,
 b. $\Delta E/\Delta V$ eğrisi,
 c. $\Delta V/\Delta E$ grafiği,
 d. $\Delta^2 E/\Delta V^2$ eğrisi.

Beş deney için elde edilen pK_a ve HNP değerleri için ortalama değerleri hesaplandı, ortalama değerler kullanılarak,

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N-1}} \text{ formülü ile standart sapma değerleri hesaplandı. Bu değerler}$$

kullanılarak bağıl standart sapmaları $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$ formülünden hesaplandı. Ayrıca

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \text{ formülü kullanılarak \%90 güven sınırları belirlendi.}$$

2.4.2. Gran Metodu

Potansiyometrik titrasyon verilerinin doğrusallaştırılmasında kullanılan başlıca metot Gran metodudur. 1952 yılında Gran tarafından asitliğin belirlenmesinde yeni bir kavram

ortaya konulmuştur. Orjinal gran fonksiyonları dönüm noktasının belirlenmesinde klasik metotların başarısız olduğu ve titrasyondaki reaksiyonların kantitatif olarak göz önüne alınmadığı hesaplamalar için ileri sürülmüştür. Buna rağmen çok düşük denge sabitli titrasyon reaksiyonları için orijinal gran lineer eğrilerinde dikkate değer bir kavislenme görülür [79]. Titrasyon sonuçlarının belirlenmesinde kullanılan ana metot Gran metodudur. Titrant hacmine karşı elektrot potansiyeli yerine titrasyondaki her bir nokta için ortamda kalan analit konsantrasyonuna karşı grafik çizildiğinde ekivalens noktasında, konsantrasyonun sıfıra kadar azaldığı doğrusal kısım esas alınır. Benzer şekilde ekivalens noktasından sonraki titrantın konsantrasyon eğrisi konsantrasyondaki artma ile doğrusal bir grafik oluşabilir. Konsantrasyon, dönüm noktasında sıfıra ulaşır. Bu metot titrasyon verileri için kullanıldığında, biri ekivalens noktasından önce okunan değerler için ikincisi ekivalens noktasından sonra okunan değerler için iki fonksiyon türetilir. Her F fonksiyonu titrant hacmi V'ye lineer olarak bağlıdır ve her iki eşitlik ekivalens noktasında sıfıra eşittir. Bu nedenle ekivalens noktasına ulaşmak için gereken değerlerin konumunu, bir veya daha fazla doğru ile eksenin kesiştiği nokta belirler. F fonksiyonu Gran metodu ile türetilmiştir. V_0 titrasyondan önce ilâve edilen bir iyonik kuvvet ayarlama çözeltisi, maskeleye çözeltisi, tampon çözelti gibi herhangi bir reaktif çözeltisinin hacmini içeren titrasyon çözeltisinin başlangıç hacmidir. E ölçülen $E_{\text{hücre}}$ değeri, S elektrotun kalibrasyon değeridir. Eğer miktar olarak -pX belirlenebiliyorsa veya hidrojen iyonu dışındaki iyon aktiviteleri belirlenebiliyorsa E/S, -pH olarak yazılabilir.

1. Kuvvetli Asit- Kuvvetli Baz,

a. Ekivalens noktasından önce : $F = (V_0 + V)10^{E/S}$

b. Ekivalens noktasından sonra : $F = (V_0 + V)10^{-E/S}$

2. Zayıf asit –Kuvvetli Baz,

a. Ekivalens noktasından önce : $F = Vx10^{E/S}$

b. Ekivalens noktasından sonra : $F = (V_0 + V)10^{-E/S}$

3. Zayıf Baz- Kuvvetli Asit,

a. Ekivalens noktasından önce : $F = Vx10^{-E/S}$

b. Ekivalens noktasından sonra : $F = (V_0 + V)10^{E/S}$

4. Çökeltme Titrasyonu $aA + bB \longrightarrow A_aB_b$ B (Titrant) İçin Elektrot Cevabı.

a. Ekvivalens noktasından önce : $F = (V_0 + V)10^{-bE/aS}$

b. Ekvivalens noktasından sonra : $F = (V_0 + V)10^{E/S}$

5. Çökeltme Titrasyonu $aA + bB \longrightarrow A_aB_b$ A (Tayin edilen) İçin Elektrot Cevabı

a. Ekvivalens noktasından önce : $F = (V_0 + V)10^{E/S}$

b. Ekvivalens noktasından sonra : $F = (V_0 + V)10^{-aE/bS}$

6. Kompleksometrik Titrasyon $aA + bB \longrightarrow A_aB_b$ B (Titrant) İçin Elektrot Cevabı

a. Ekvivalens noktasından önce : $F = (V_0 + V)10^{1-(1/a)} \times V^{1/a} \times 10^{-bE/aS}$

b. Ekvivalens noktasından sonra : $F = (V_0 + V)10^{E/S}$

7. Kompleksometrik Titrasyon $aA + bB \longrightarrow A_aB_b$ A (Tayin edilen) İçin Elektrot

Cevabı

a. Ekvivalens noktasından önce : $F = (V_0 + V)10^{E/S}$

b. Ekvivalens noktasından sonra : $F = (V_0 + V)10^{1-(1/b)} \times 10^{-aE/bS}$

8. Oksidasyonla (yükseltgenme) Tayinler $n_B A_{red} + n_A B_{oksi} \longrightarrow n_B A_{oksi} + n_A B_{red}$

a. Ekvivalens noktasından önce : $F = V \times 10^{-n_A E/S}$

b. Ekvivalens noktasından sonra : $F = 10^{n_B E/S}$

9. İndirgenme Tayinler $n_B A_{oksi} + n_A B_{red} \longrightarrow n_B A_{red} + n_A B_{oksi}$

a. Ekvivalens noktasından önce : $F = V \times 10^{n_A E/S}$

b. Ekvivalens noktasından sonra : $F = V \times 10^{-n_B E/S}$

Gran metodu deneysel olarak bir çok yolla uygulanabilir. Analit konsantrasyonuna karşı potansiyel için bir kalibrasyon grafiği çizilebilir ve potansiyel okumaları direkt olarak konsantrasyona dönüştürmek için kullanılır; dönüm noktası sınırı, konsantrasyonun sıfır olduğu noktanın y eksenini üzerindeki karşılığıdır. Skala bir veya daha fazla standartla kalibre edildikten sonra (her $59/n$ mV konsantrasyondaki 10 katlık bir değişime eşittir). pH metre üzerindeki logaritma skalası kullanılarak direkt konsantrasyon değerleri okunabilir. Alternatif olarak okunan pH'nın veya potansiyelin antilogaritması hesaplanır ve titrant

hacmine karşı grafiği çizilir (Ealog C, antilogaritma EαC). Kesişme noktası analit konsantrasyonunun sıfır olduğu andaki potansiyele karşılık olabilir.

Lineer eğrilerin avantajlarından biri, Gran eğrisi potansiyel artışıdaki sapma, düşük seviyedeki iyonların algılanabilmesi ve ilâve edilen titrant artışının çok küçük olması nedeniyle dönüm noktası civarındaki ölçümlere gerek duymamasıdır. Diğer avantajı doğrusal grafik için birkaç nokta belirlenerek yatay eksene doğru grafik uzatılarak dönüm noktasının kolaylıkla bulunabilmesidir. Belirtilen sınırlamalar içinde kullanıldığında Gran metodunun avantajı titrasyon eğrisinin her bir kolunu belirlemek için yalnızca okunan altı $E_{hücre}$ ve titrant hacmine ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle titrant, titrasyon süresince sürekli ve orantılı olarak ortama ilâve edilmelidir. Ekivalens noktasından önce ve sonra 6 değer okunursa ekivalens değeri için $F=0$ veren iki bağımsız değer için uygun iki fonksiyon bulunur. Ayrıca ekivalens noktası yakınındaki tampon bölgede $E_{hücre}$ denge değerine genellikle daha hızlı ulaşılır ve daha kararlıdır bunun sonucu olarak güvenli bir ekstrapolasyon yapılabilir. Küçük sıçrama noktalarında dönüm noktası Gran eğrisiyle çok kolayca belirlenebilir.

Gran eğrisi $\Delta E/\Delta V-V$ birinci türev eğrisi ile belirlenebilir. Türetilen $\Delta E/\Delta V$ titrasyonunda ekivalens noktasında sonsuza gider, oluşan iki eğrinin kesiştiği yerde sıfıra gider ve V şeklinde bir eğriyle sonuçlanır. Bu kullanımda birinci türev grafiğinde olduğu gibi iki artış arasındaki ortalama hacim işaretlenir [80-81].

Potansiyometrik titrasyonlarda birkaç metot kullanılabilir. Dönüm noktası için türevlerin kullanılmasındaki problem, titrasyon sonuçlarında dönüm noktasının kesin belirlenmesinin çok zor olmasıdır. Çünkü tamponlama en az, elektrot tepkisi yavaştır. Gran eğrisi dönüm noktası öncesinden dönüm noktasının belirlenmesine kadar verilerin kullanılmasına izin veren bir grafik metodudur.

Gran eğrileri diğer eğrilerden daha keskindir. Bunun sebebi daha az veri gerektirir ve elektrot tepkisi ölçümlerden ekstrapolasyon için ihtiyaç duyulan konsantrasyonlarda genellikle sabittir. Hesaplama kolay ve hızlıdır [82].

Ölçüm kolaylığı, hesaplama kolaylığı, hassasiyet ve bu metotta pH aralığının sadece bir bölümünde elde edilen ölçümlerin kullanılması Gran metodunun avantajları arasındadır. pH~2.5'de hidroliz olan metal iyonu içeren asitler olduğunda geleneksel metotlarla bu tip kuvvetli asit çözeltilerinin konsantrasyonunu belirlemek çok güç olabilir [83].

2.4.2.1. Dönüm Noktası Tayini

Bu metot titrimetrik verilere uygulanırken iki fonksiyon türetilir; bunlardan biri eşdeğerlik noktasından önce diğeri eşdeğerlik noktasından sonra elde edilen verilerle ilgilidir. Herbir \emptyset fonksiyonu titrant hacmi v' ye doğrusal olarak bağlıdır ve bu fonksiyonların her ikisi de eşdeğerlik noktasında sıfır olur. Böylece bu noktaya ulaşmak için gerekli hacim fonksiyonlarından elde edilen doğruların herhangi birinin veya her ikisinin hacimlerinin geçirildiği yatay eksen kestigi noktadan bulunabilir. Gran tarafından türetilen \emptyset fonksiyonları titrant-titre edilen sistemin durumuna bağlı olarak değişmektedir. Burada bizim kullandığımız kuvvetli asit-kuvvetli baz sistemi için Gran fonksiyonları üzerinde duracağız.

Hidrojen iyonlarına tersinir olan elektrotla kombine referans elektrot bulunduran bir hücrede başlangıç konsantrasyonu H_i olan bir asidin V hacmi, konsantrasyonu B_i olan kuvvetli bazın v hacmi ile titre edilmiş olsun. Sırasıyla asidik ve bazik bölgelerde \emptyset ve \emptyset' gibi iki fonksiyonu şöyle tanımlayabiliriz :

$$\emptyset = (V + v) 10^{EF/2,303RT} \quad (92)$$

$$\emptyset' = (V + v) 10^{-EF/2,303RT} \quad (93)$$

Burada E hücrenin emk sı, F ise Faradaydır.

$10^{EF/2,303RT}$ büyüklüğü serbest hidrojen iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğundan şu ifadeleri yazabiliriz :

$$\emptyset \propto (V + v) [H] \quad (94)$$

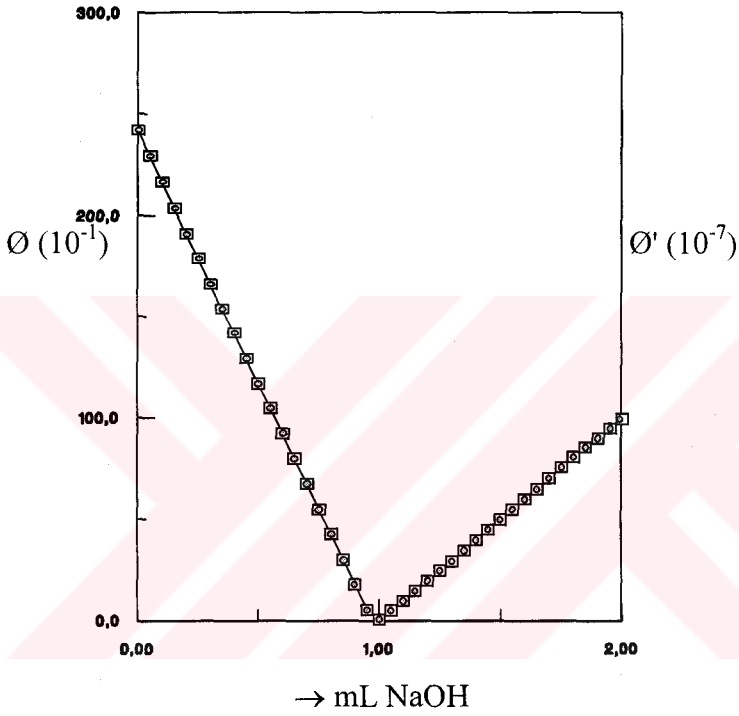
$$\emptyset' \propto (V + v) [OH] \quad (95)$$

Dönüm noktasına ulaşılmadan önce ve sonra şu eşitlikler geçerlidir:

$$[H] = (H_i V - B_i v) / (V + v) \quad (96)$$

$$[OH] = (B_i v - H_i V) / (V + v) \quad (97)$$

Böylece \emptyset ve \emptyset' büyüklüklerinin her ikisi de v 'nin doğrusal fonksiyonlarıdır. v eşdeğerlik noktasında harcanan hacim olduğunda her ikisi de sıfır olur. Bu yüzden $\emptyset (v)$ ve $\emptyset' (v)$ eğrileri birbirini ve x eksenini eşdeğerlik noktasında kesmelidir. x ekseninin altındaki bir kesişme bazın karbonatla kirlendiğini gösterir. Böyle durumlarda $\emptyset' (v)$ eğrisi göz önüne alınmamalıdır ve eşdeğerlik noktası $\emptyset (v)$ ve x ekseninin kesişim noktasından elde edilmelidir. Gran eğrisine bir örnek Şekil 10'da verilmiştir.



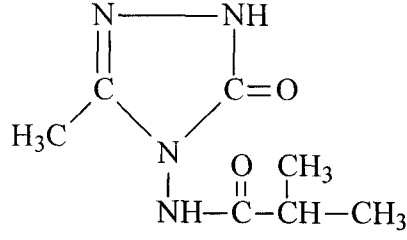
Şekil 10. Titrant olarak kullanılan NaOH çözeltisi için elde edilen gran eğrisi

3. BULGULAR

Bu bölümde 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asetonitril, N,N-dimetilformamid, t-butanol, 2-propanol çözücülerindeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak Tablo 12-21'de verilmiştir. Ayrıca asitlerin mL-mV titrasyon grafikleri de Şekil 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30'da verilmiştir. Deneyler beşer kez tekrarlanmıştır. Bu grafikler Sigma Plot 8.0 programında, maddelerin formülleri Chemwindow 6.0 programında çizilmiştir. Asitlerin formülleri, okunan pH ve mV değerleri ve çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.



3.1. 3-Metil-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (1 bileşiği)

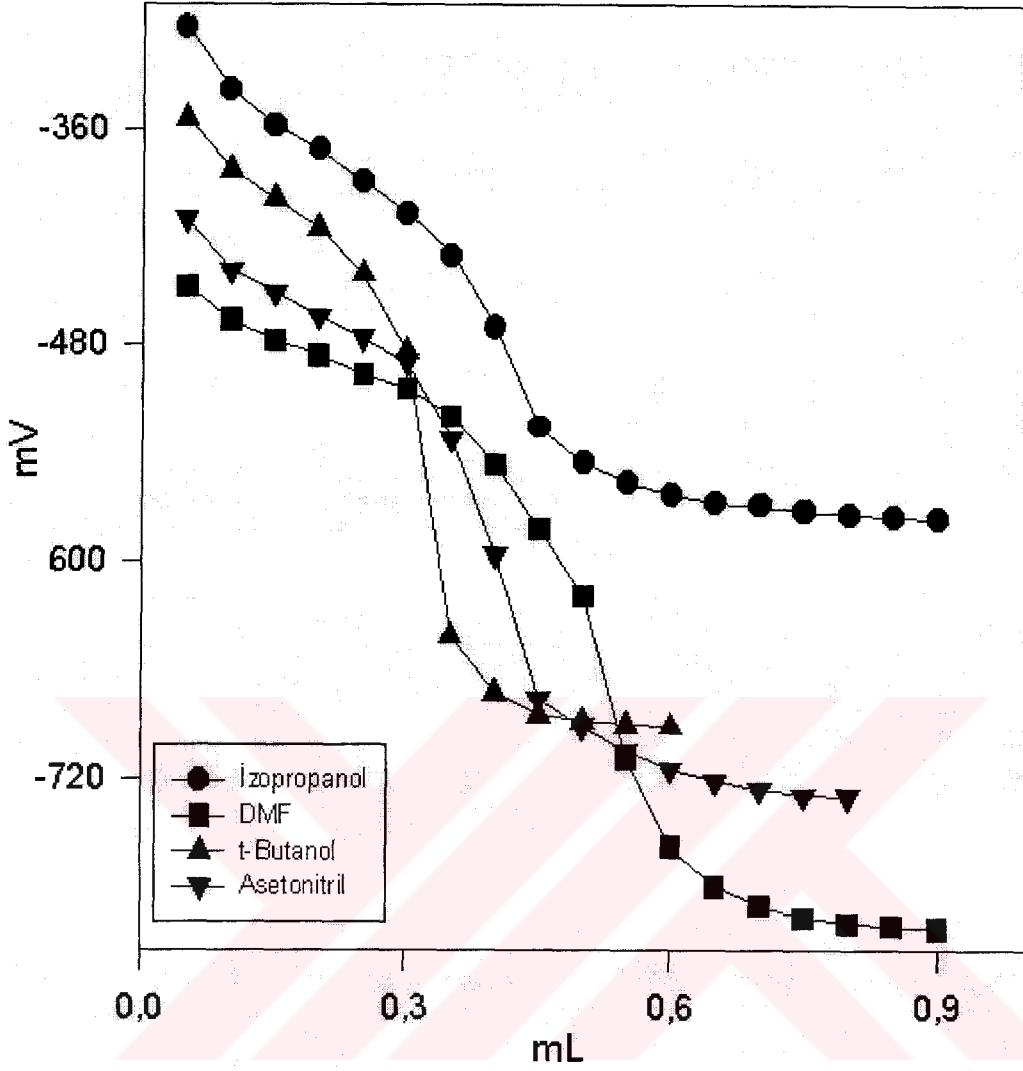


(1 bileşiği)

Şekil 11. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

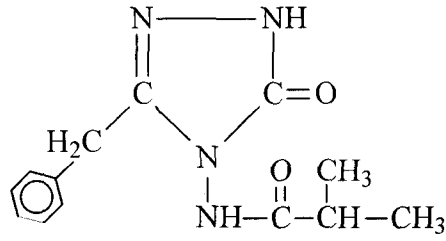
Tablo 12. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

1 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12.270	-303.1	14.911	-447.1	13.130	-354.0	14.240	-410.3
0.10	12.891	-338.1	15.276	-465.7	13.684	-382.8	14.804	-438.5
0.15	13.240	-358.2	15.494	-477.1	14.004	-398.8	15.026	-450.8
0.20	13.561	-372.0	15.667	-485.6	14.311	-415.0	15.264	-463.9
0.25	13.851	-388.9	15.864	-496.0	14.791	-440.2	15.573	-476.0
0.30	14.221	-406.6		-504.3	15.598	-483.3	15.852	-489.1
0.35	14.670	-430.0		-519.8		-640.6		-532.0
0.40	15.418	-470.1		-546.6		-672.4		-595.9
0.45		-525.8		-581.6		-684.9		-675.6
0.50		-545.7		-618.8		-688.0		-690.9
0.55		-556.5		-708.2		-690.4		-704.3
0.60		-562.9		-757.2		-690.6		-714.8
0.65		-567.2		-779.5				-721.2
0.70		-569.1		-790.2				-725.9
0.75		-571.9		-796.8				-729.2
0.80		-574.0		-800.0				-729.9
0.85		-575.5		-801.5				
0.90		-576.6		-802.9				



Şekil 12. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

3.2. 3-Benzil-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (2 bileşiği)

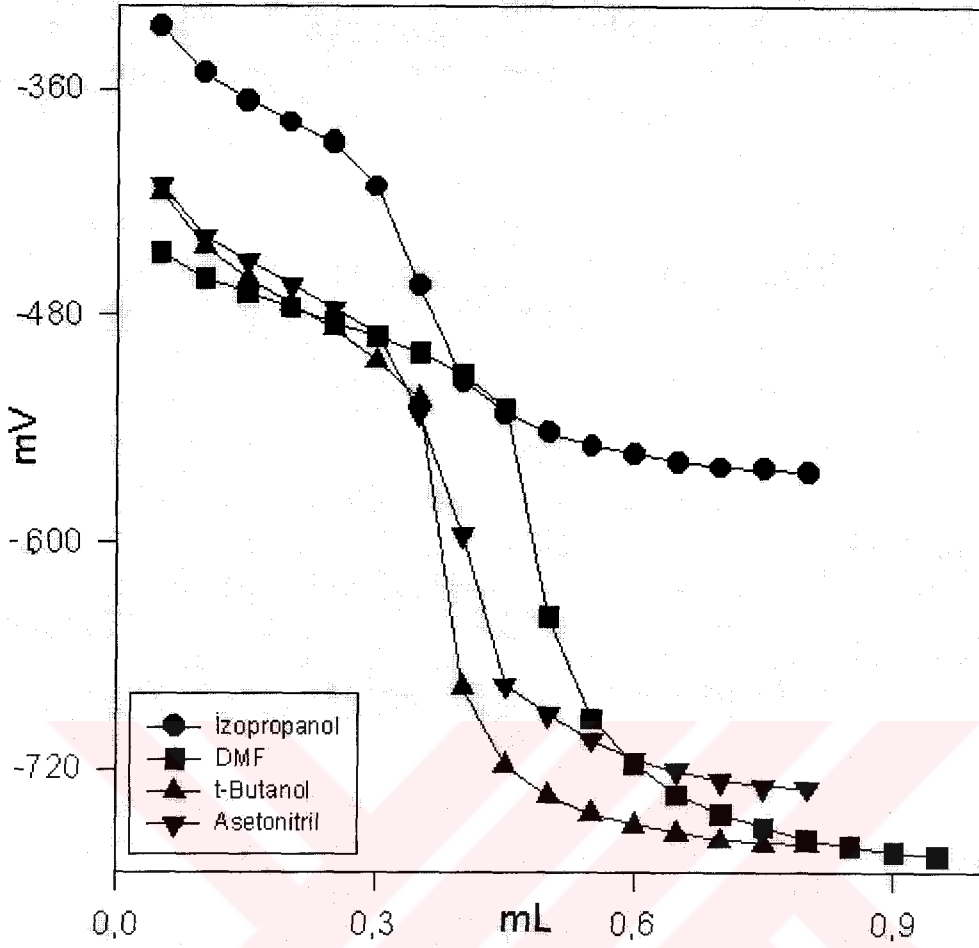


(2 bileşiği)

Şekil 13. 3-benzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

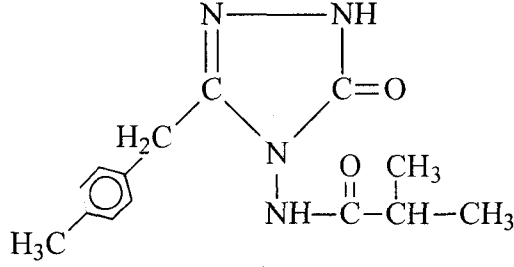
Tablo 13. 3-benzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

2 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12.793	-326.7	14.381	-446.5	13.422	-363.4	14.462	-414.4
0.10	13.282	-351.1	14.627	-460.5	13.840	-384.7	15.040	-442.9
0.15	13.557	-365.7	14.773	-467.9	14.119	-398.0	15.355	-460.8
0.20	13.780	-377.2	14.927	-475.9	14.316	-408.5	15.607	-474.0
0.25	13.983	-387.8	15.056	-483.3	15.556	-421.0	15.857	-486.7
0.30	14.425	-411.3	15.204	-491.3	15.023	-443.9		-504.1
0.35	15.645	-464.5	15.369	-500.0		-624.0		-524.1
0.40		-515.1	15.575	-511.0		-660.5		-676.4
0.45		-531.9	15.933	-529.8		-672.8		-718.1
0.50		-542.2		-639.2		-678.3		-734.1
0.55		-549.1		-693.1		-681.1		-743.4
0.60		-553.5		-717.8		-682.6		-749.6
0.65		-557.4		-733.7		-682.6		-753.8
0.70		-560.5		-744.1				-757.8
0.75		-561.5		-750.8				-759.3
0.80		-562.8		-757.6				-760.0
0.85				-760.8				
0.90				-763.9				
0.95				-766.3				



Şekil 14. 3-benzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

**3.3. 3-p-Metilbenzil-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On
(3 bileşiği)**

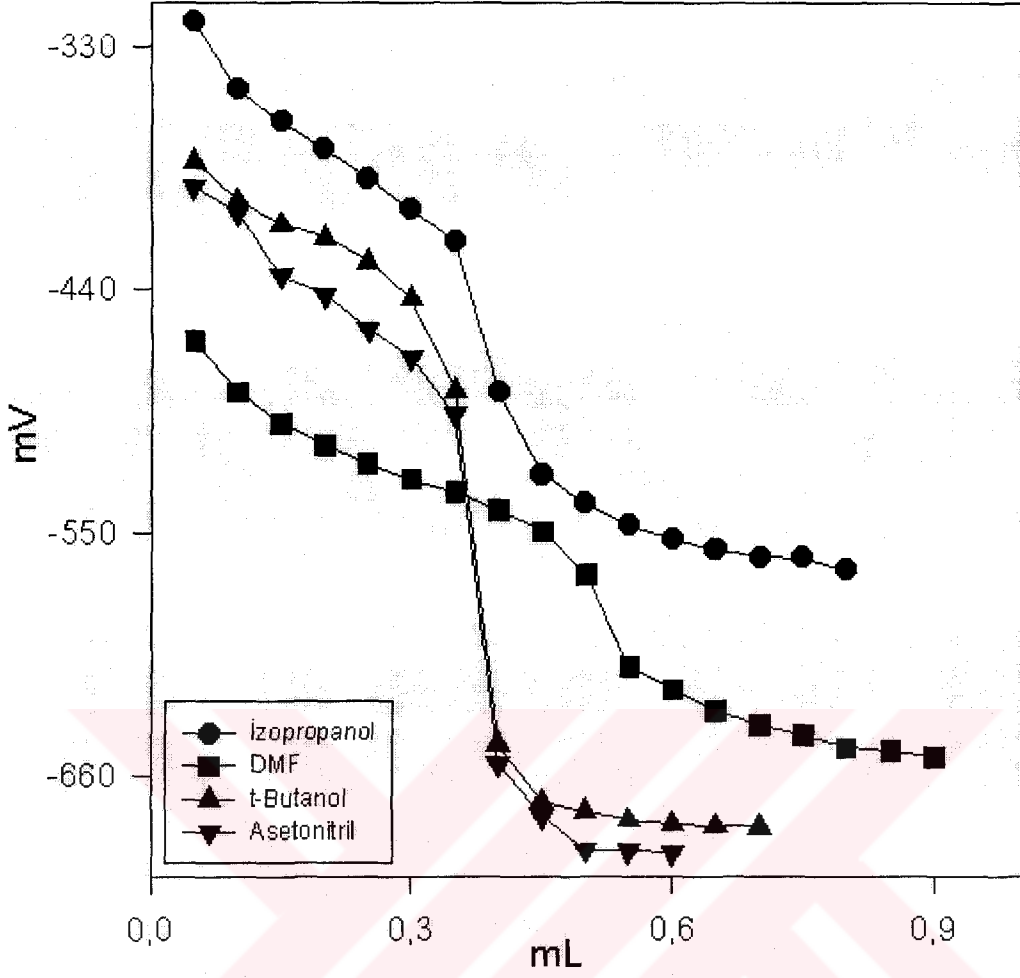


(3 bileşiği)

Şekil 15. 3-p-metilbenzil-4-izobutirilamino -4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

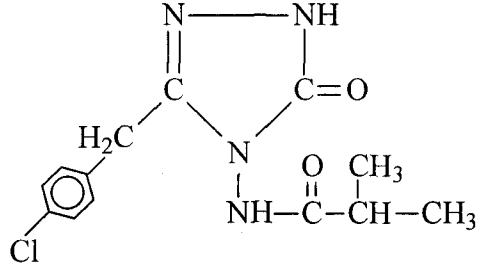
Tablo 14. 3-p-metilbenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

3 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12.755	-318.5	14.501	-463.8	14.119	-382.2	14.373	-393.9
0.10	13.449	-349.5	14.986	-486.6	14.505	-400.1	14.615	-405.7
0.15	13.769	-364.3	15.339	-500.7	14.767	-411.1	15.249	-434.0
0.20	14.023	-376.9	15.524	-510.9	14.854	-416.5	15.466	-443.1
0.25	14.353	-390.4	15.688	-519.0	15.118	-427.6	15.781	-458.1
0.30	14.652	-404.2	15.803	-525.8	15.476	-444.2		-471.2
0.35	14.954	-418.2	15.91	-531.8		-485.7		-496.9
0.40		-486.8		-540.1		-646.1		-654.3
0.45		-523.7		-549.3		-671.7		-678.4
0.50		-536.9		-568.9		-676.0		-693.2
0.55		-546.9		-610.5		-679.8		-693.7
0.60		-552.9		-621.1		-681.8		-694.5
0.65		-557.9		-630.7		-682.7		
0.70		-561.1		-637.2		-682.9		
0.75		-561.4		-641.5				
0.80		-566.9		-647.4				
0.85				-649.1				
0.90				-651.5				



Şekil 16. 3-p-metilbenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

3.4. 3-p-Klorobenzil-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On
(4 bileşiği)

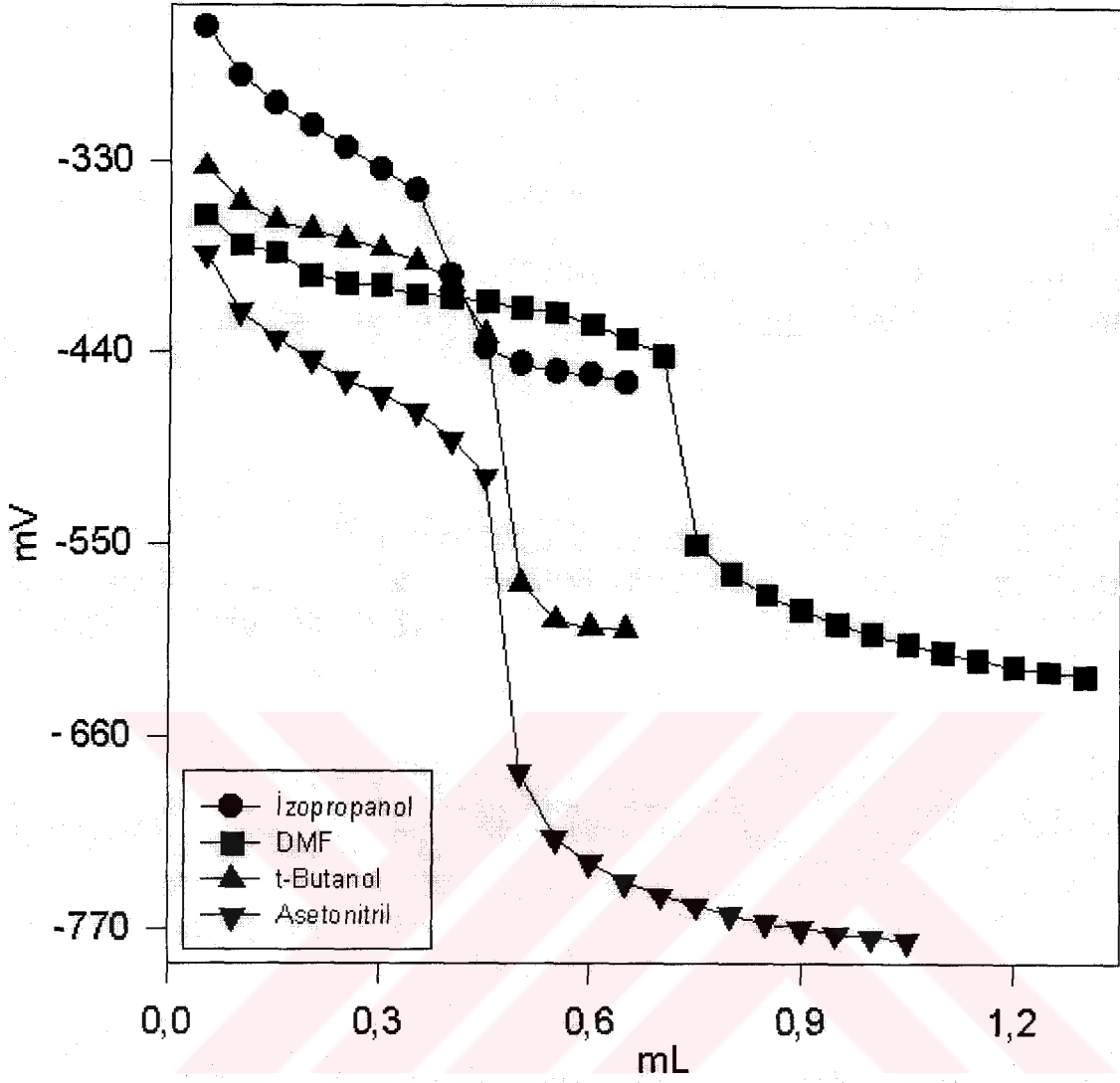


(4 bileşiği)

Şekil 17. 3-p-klorobenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

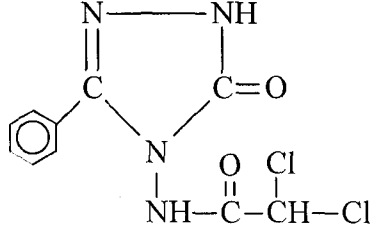
Tablo 15. 3-p-klorobenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

4 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	11.274	-253.0	13.504	-360.7	12.636	-333.1	14.477	-383.2
0.10	11.762	-280.6	13.592	-377.9	13.036	-353.4	15.082	-416.4
0.15	12.048	-296.6	13.896	-382.7	13.221	-363.9	15.392	-432.0
0.20	12.262	-309.1	14.147	-395.7	13.333	-369.4	15.628	-444.3
0.25	12.491	-321.8	14.271	-400.4	13.411	-374.9	15.843	-455.3
0.30	12.701	-334.2	14.391	-401.8	13.509	-380.1		-464.5
0.35	12.910	-346.5	14.418	-406.6	13.622	-387.6		-473.9
0.40	14.560	-375.0	14.470	-408.3	13.876	-400.3		-489.5
0.45	14.561	-438.0	14.535	-411.0	14.418	-429.8		-511.1
0.50	14.698	-446.3	14.5780	-414.2		-571.9		-680.0
0.55	14.751	-450.9	14.666	-417.1		-593.4		-717.7
0.60	14.789	-452.4	14.869	-423.7		-597.6		-732.2
0.65	14.836	-456.9	15.061	-431.9		-598.1		-743.0
0.70			15.715	-441.4				-750.9
0.75				-550.2				-756.4
0.80				-566.6				-761.6
0.85				-578.4				-766.3
0.90				-587.6				-769.3
0.95				-595.0				-772.4
1.00				-601.3				-774.8
1.05				-606.6				-776.2
1.10				-611.4				
1.15				-615.7				
1.20				-619.5				
1.25				-622.1				
1.30				-624.9				



Şekil 18. 3-p-klorobenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

3.5. 3-Fenil-4-Dikloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (5 bileşiği)

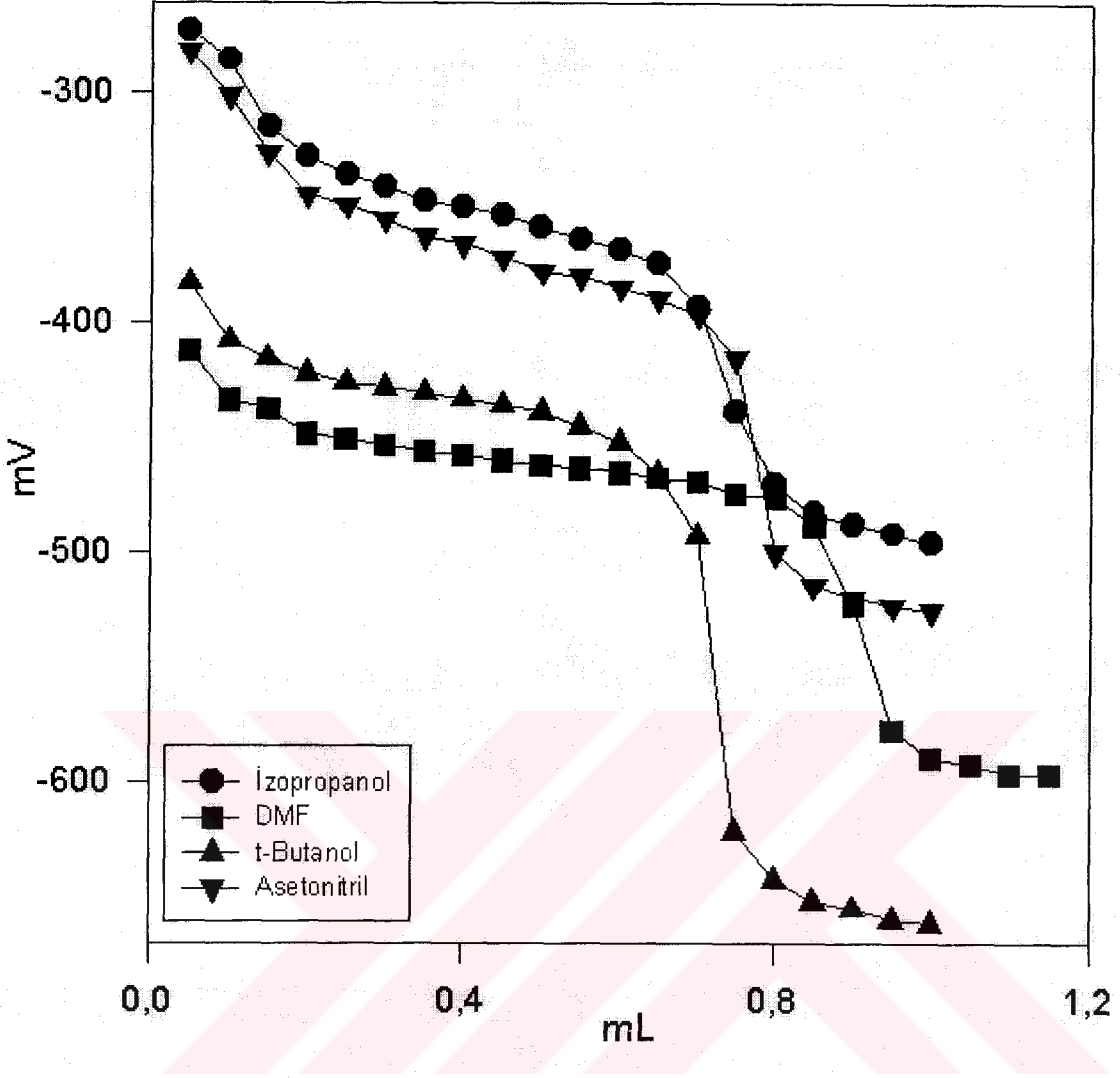


(5 bileşiği)

Şekil 19. 3-Fenil-4-dikloro asetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

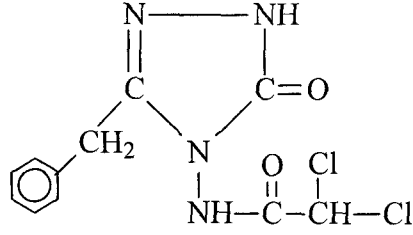
Tablo 16. 3-Fenil-4-dikloro asetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

5 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	8.436	-79.0	14.584	-412.8	13.950	-382.6	12.179	-281.8
0.10	12.157	-285.5	14.808	-434.0	14.333	-408.1	12.542	-301.2
0.15	12.693	-314.6	15.135	-438.0	14.522	-416.0	13.051	-326.3
0.20	12.928	-328.1	15.333	-449.0	14.675	-422.4	13.416	-344.7
0.25	13.094	-335.4	15.375	-451.3	14.736	-426.6	13.455	-348.9
0.30	13.208	-341.1	15.418	-453.7	14.781	-428.8	13.630	-355.0
0.35	13.287	-347.1	15.469	-456.3	14.805	-430.9	13.647	-362.5
0.40	13.325	-349.4	15.502	-458.2	14.845	-433.6	13.804	-365.8
0.45	13.390	-353.6	15.541	-460.4	14.883	-436.0	13.916	-371.7
0.50	13.480	-358.7	15.584	-462.6	14.937	-439.0	13.990	-377.9
0.55	13.556	-363.3	15.611	-463.8	15.046	-445.5	14.109	-380.2
0.60	13.651	-368.1	15.640	-465.6	15.166	-452.0	14.161	-384.7
0.65	13.772	-374.6	15.674	-467.5	15.428	-466.2	14.250	-389.5
0.70	13.928	-393.1	15.710	-469.2	15.922	-493.1	14.399	-397.0
0.75	14.211	-438.9	15.761	-474.9		-621.2	14.781	-415.8
0.80	14.626	-470.9	15.840	-476.2		-642.1		-499.7
0.85	14.897	-483.1	15.879	-488.3		-651.8		-514.5
0.90	14.916	-487.9		-522.6		-654.7		-519.60
0.95	14.995	-491.9		-577.3		-659.5		-523.2
1.00	15.053	-495.9		-589.6		-661.2		-525.4
1.05				-592.3				
1.10				-596.4				



Şekil 20. 3-fenil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

3.6. 3-Benzil-4-Dikloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On
(6 bileşiği)

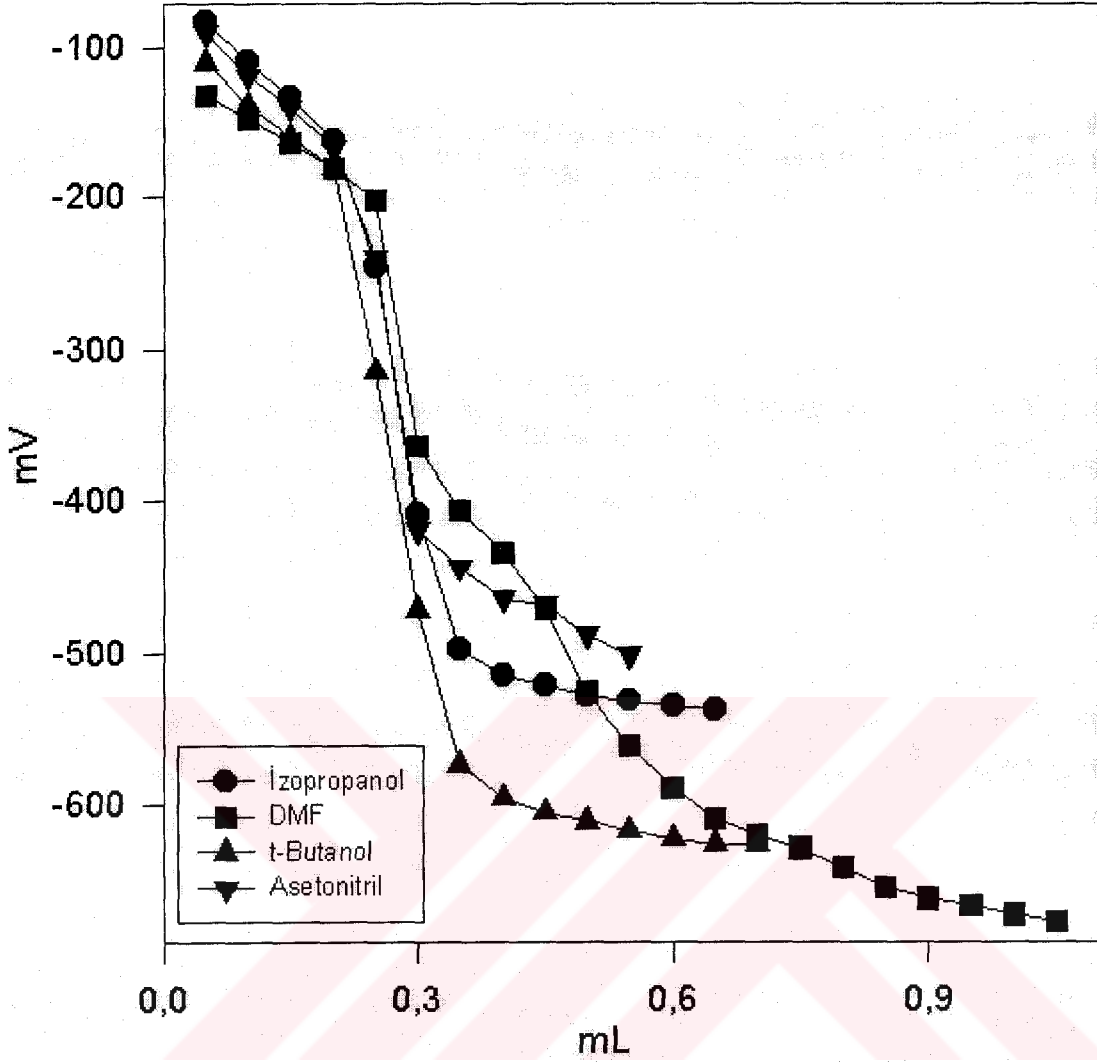


(6 bileşiği)

Şekil 21. 3-benzil-4-dikloro asetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

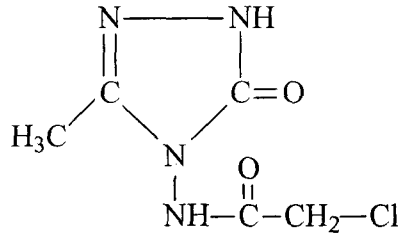
Tablo 17. 3-benzil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

6 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	7.688	-82.5	8.694	-131.6	8.078	-109.4	7.907	-90.3
0.10	8.268	-109.5	9.003	-148.1	8.802	-138.0	8.555	-118.4
0.15	8.694	-132.7	9.316	-163.2	9.232	-160.2	9.014	-139.8
0.20	9.272	-162.2	9.612	-180.4	9.657	-180.5	9.618	-167.0
0.25	10.776	-245.6	10.026	-201.7	12.001	-314.0	11.176	-239.3
0.30	14.749	-408.9	13.066	-363.5	15.249	-471.1	15.054	-418.7
0.35	15.663	-497.2	13.888	-405.8		-573.4	15.607	-443.4
0.40		-514.2	14.314	-434.1		-594.8		-463.7
0.45		-521.8	15.094	-471.2		-604.6		-467.6
0.50		-527.8		-526.1		-610.1		-487.9
0.55		-531.4		-561.5		-616.6		-501.2
0.60		-534.3		-588.9		-622.0		
0.65		-536.9		-608.6		-625.3		
0.70				-619.7		-626.1		
0.75				-628.1				
0.80				-640.7				
0.85				-653.9				
0.90				-661.1				
0.95				-665.8				
1.00				-671.6				
1.05				-676.5				



Şekil 22. 3-benzil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

**3.7. 3-Metil-4-Kloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On
(7 bileşiği)**

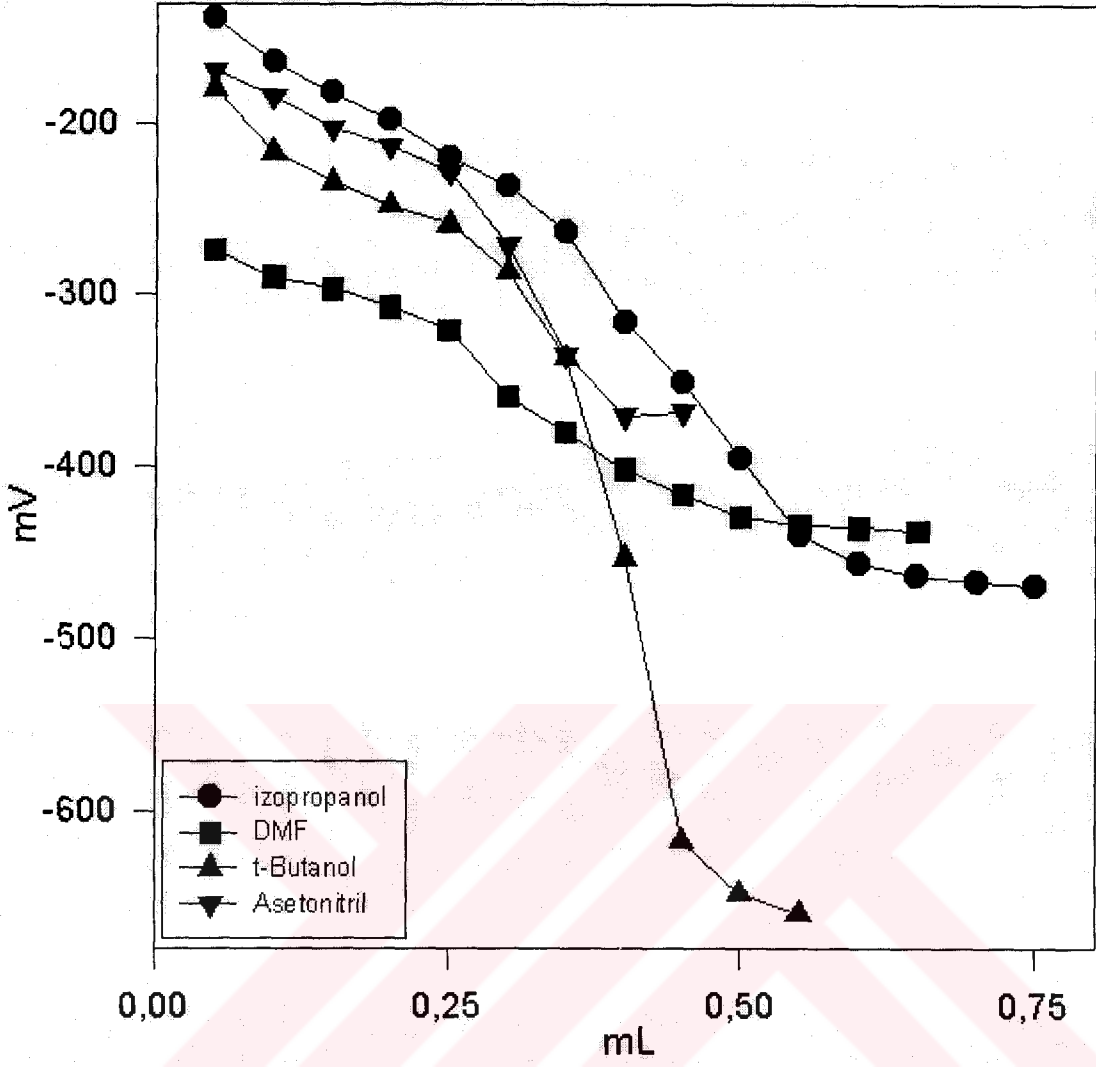


(7 bileşiği)

Şekil 23. 3-metil-4-kloro asetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

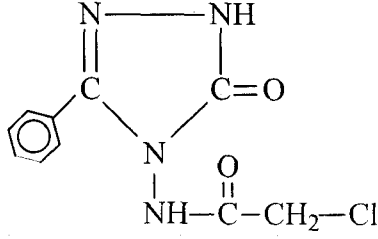
Tablo 18. 3-metil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

7 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	9.325	-138.9	12.504	-274.6	10.075	-180.0	10.066	-169.3
0.10	9.782	-164.0	12.832	-290.2	10.788	-216.9	10.311	-184.4
0.15	10.088	-182.4	12.955	-297.0	11.118	-234.7	10.748	-203.3
0.20	10.354	-198.6	13.195	-307.3	11.367	-248.4	10.951	-213.8
0.25	10.795	-220.4	13.411	-321.2	11.601	-259.3	11.272	-228.7
0.30	11.064	-236.5	14.226	-359.7	12.038	-286.8	12.092	-271.7
0.35	11.57	-263.3	14.741	-380.3	12.992	-337.1	13.142	-335.1
0.40	12.548	-316.1	15.209	-402.3	15.123	-453.1	14.086	-371.2
0.45	13.060	-351.6	15.477	-416.8		-617.8	13.786	-368.6
0.50	13.912	-395.7	15.616	-430.1		-647.9		
0.55	14.814	-440.7	15.917	-434.8		-659.9		
0.60	15.048	-457.1		-436.2				
0.65		-463.2		-438.0				
0.70		-467.1						
0.75		-469.8						



Şekil 24. 3-metil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

**3.8. 3-Fenil-4-Kloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On
(8 bileşiği)**

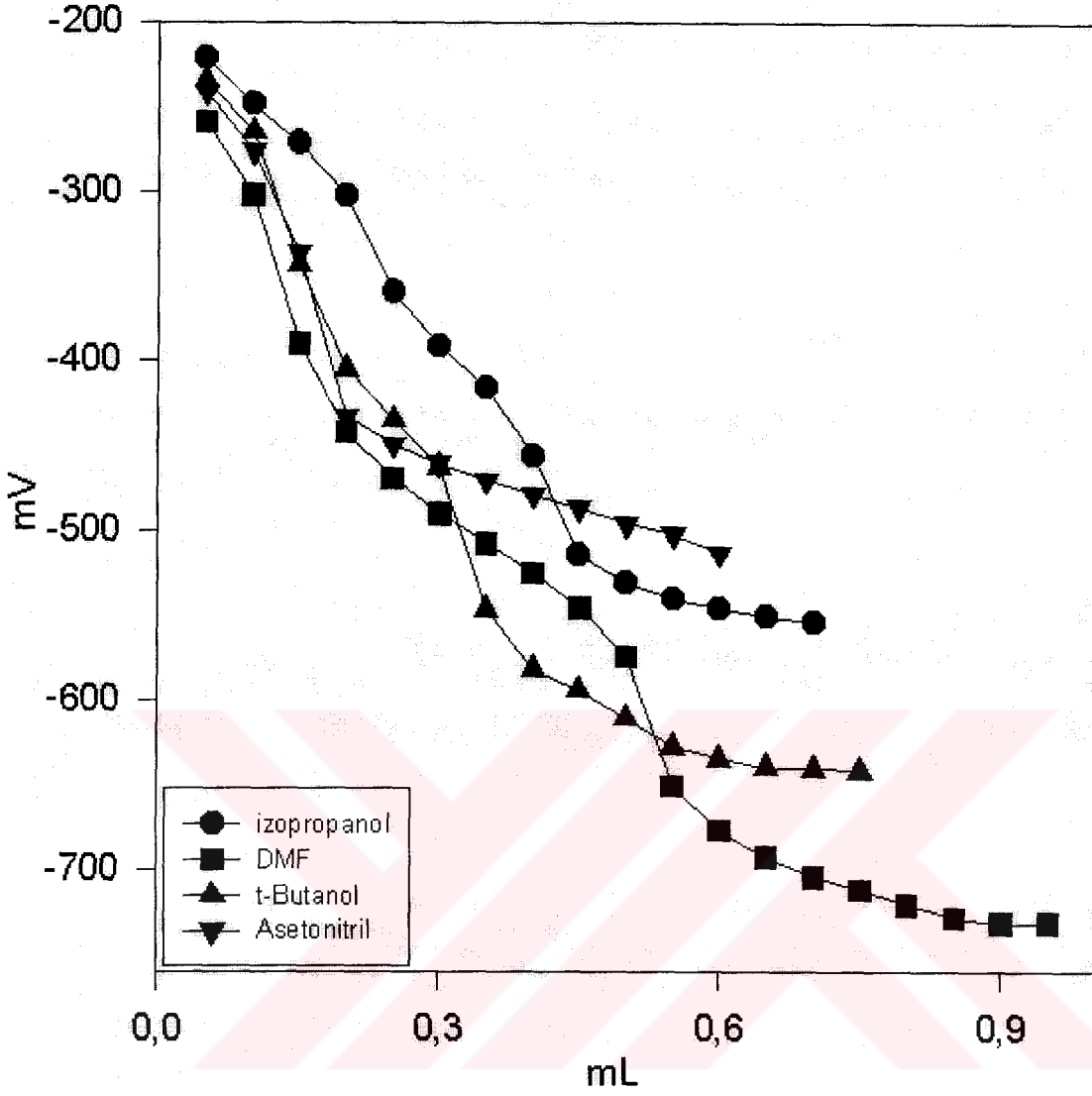


(8 bileşiği)

Şekil 25. 3-Fenil-4-Kloro Asetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On

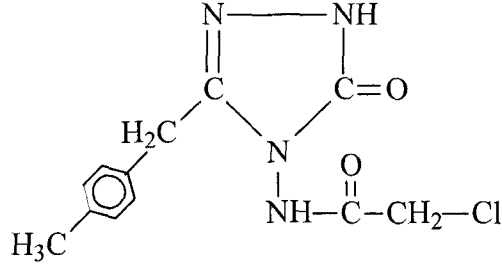
Tablo 19. 3-fenil-4-kloro asetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

8 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10.582	-221.2	11.458	-258.8	10.865	-234.5	11.185	-241.2
0.10	11.191	-248.70	12.337	-301.9	11.542	-264.5	11.936	-276.0
0.15	11.700	-271.2	14.266	-389.7	13.252	-343.1	13.249	-335.9
0.20	12.401	-302.6	15.445	-442.5	14.690	-405.0	15.298	-433.3
0.25	13.672	-359.5		-469.7	15.324	-435.2	15.699	-449.8
0.30	14.366	-391.6		-489.9	15.908	-462.8	15.933	-460.8
0.35	14.932	-416.3		-507.8		-546.7		-470.8
0.40	15.841	-456.6		-524.8		-582.2		-479.0
0.45		-514.7		-545.4		-594.2		-486.8
0.50		-530.8		-574.1		-610.8		-496.0
0.55		-540.0		-651.1		-627.5		-502.3
0.60		-546.0		-677.1		-634.4		-513.2
0.65		-550.5		-692.7		-639.9		
0.70		-554.3		-704.2		-640.9		
0.75				-712.3		-641.8		
0.80				-720.7				
0.85				-728.6				
0.90				-731.6				
0.95				-731.6				



Şekil 26. 3-fenil-4-kloro asetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

3.9. 3-p-Metil-Benzil-4-Kloro Asetilamino -4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On (9 bileşiği)

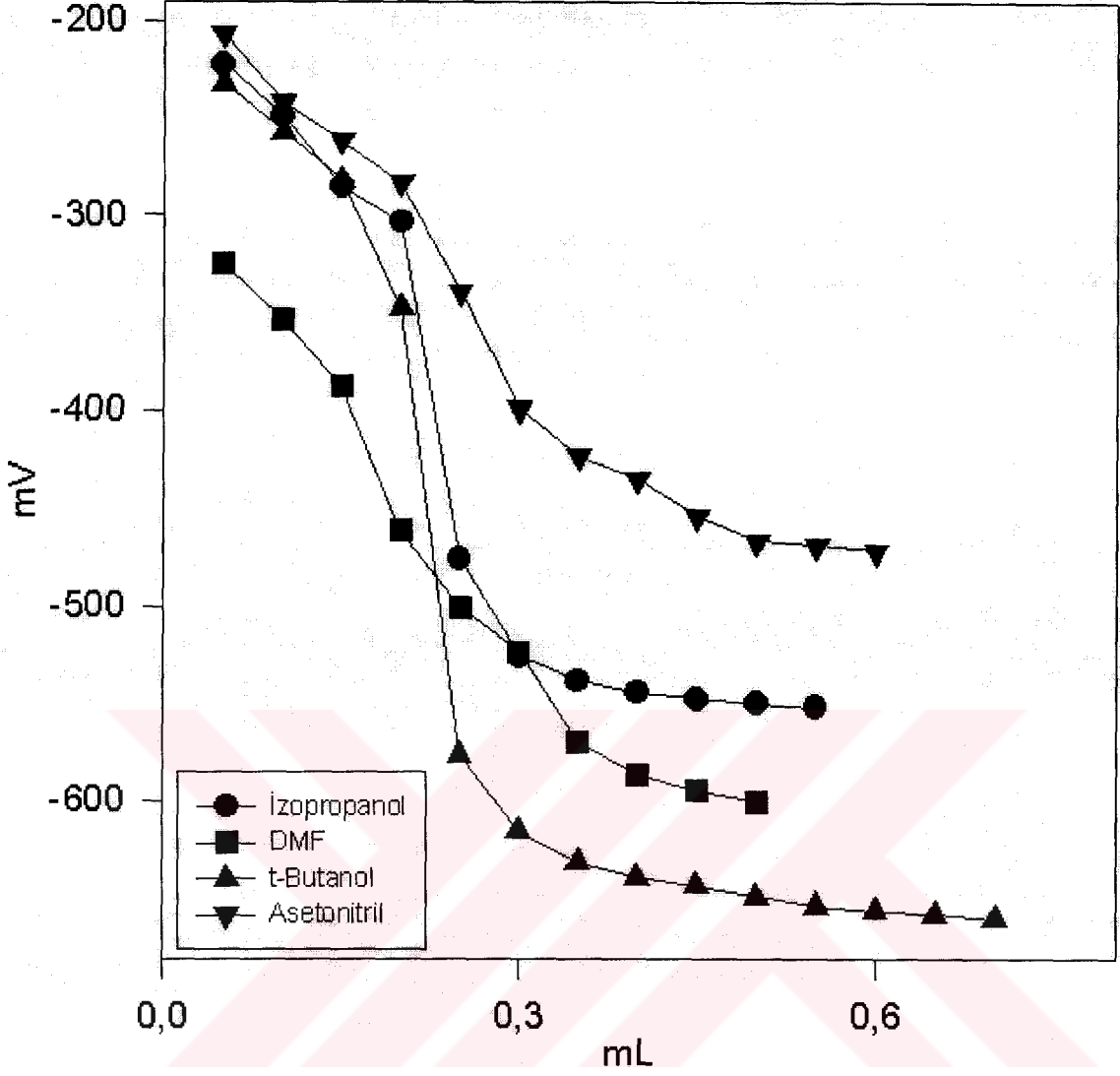


(9 bileşiği)

Şekil 27 . 3-p-Metil-benzil-4-kloro asetilamino -4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-On

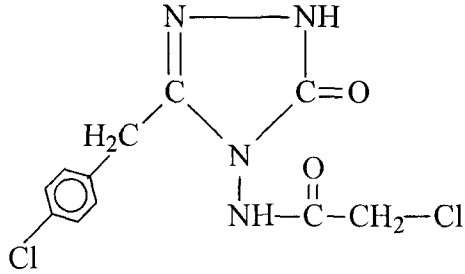
Tablo 20. 3-p-metil-benzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

9 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10.471	-222.7	12.751	-325.4	10.567	-232.4	10.459	-207.4
0.10	11.061	-249.0	13.377	-354.0	11.207	-256.9	11.219	-242.3
0.15	11.888	-285.5	14.150	-388.1	11.734	-282.2	11.632	-261.9
0.20	12.323	-303.9	15.784	-461.6	13.243	-348.1	12.115	-283.7
0.25		-475.9		-500.6		-576.1	13.314	-339.7
0.30		-525.8		-523.5		-615.4	14.601	-399.2
0.35		-538.3		-569.7		-631.2	15.152	-423.5
0.40		-544.0		-586.2		-639.1	15.703	-435.2
0.45		-547.5		-594.7		-643.4		-454.2
0.50		-549.9		-600.2		-648.8		-467.0
0.55		-551.8				-653.4		-469.1
0.60						-656.0		-472.0
0.65						-657.5		
0.70						-660.1		



Şekil 28. 3-p-metil-benzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

**3.10. 3-p-Klorobenzil-4-Kloroasetilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On
(10 bileşiği)**

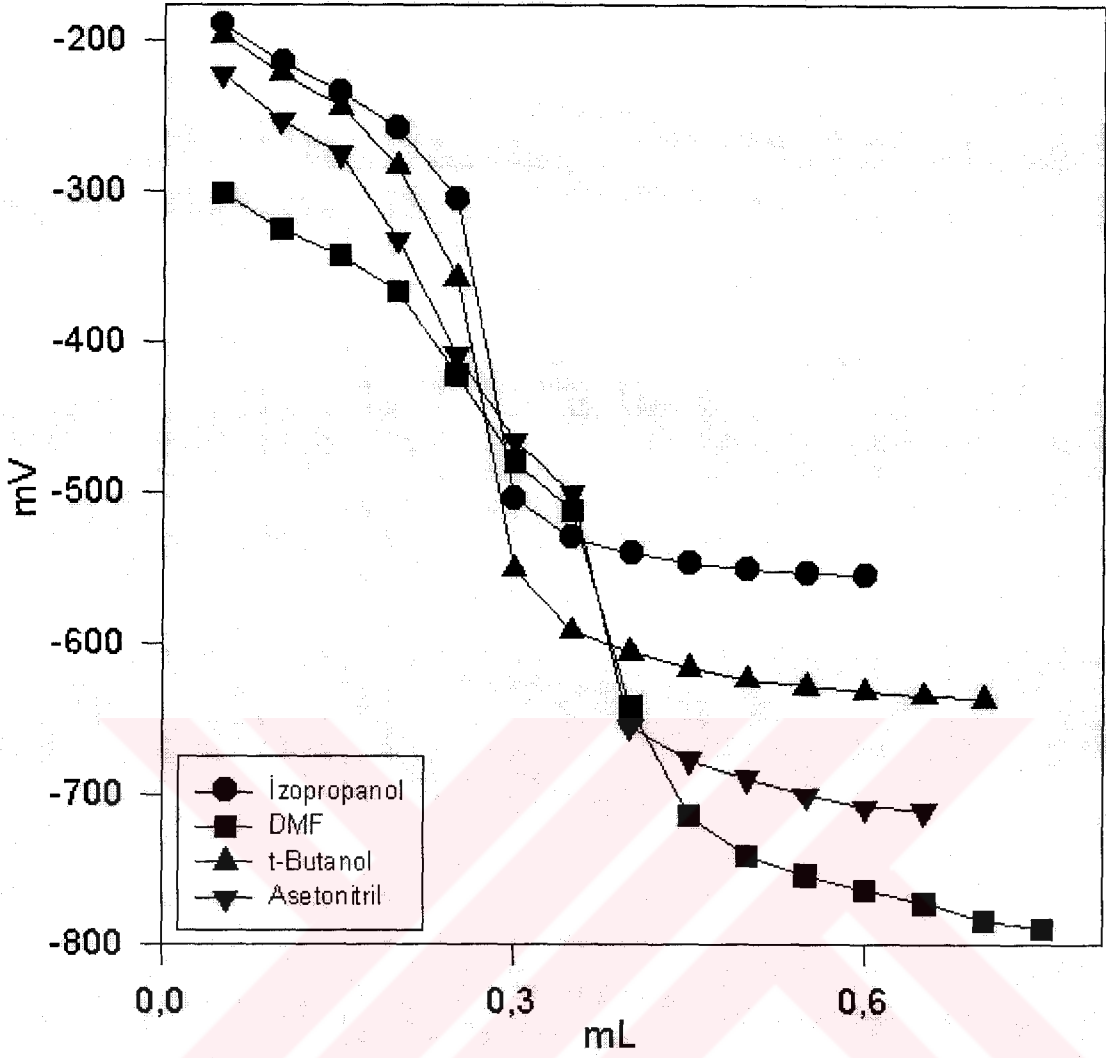


(10 bileşiği)

Şekil 29. 3-p-Klorobenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-On

Tablo 21. 3-p-klorobenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

10 Bileşiği	2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	9.560	-188.5	11.693	-301.5	9.597	-196.1	10.918	-222.6
0.10	10.052	-214.6	12.137	-325.0	10.148	-222.0	11.538	-253.5
0.15	10.428	-234.2	12.457	-342.8	10.572	-244.2	11.988	-275.9
0.20	10.884	-258.6	12.908	-367.3	11.310	-283.8	12.516	-322.3
0.25	11.798	-305.8	13.878	-422.3	12.690	-357.8	14.446	-409.0
0.30	15.546	-503.9	14.973	-479.8		-550.9	15.363	-465.8
0.35		-530.4	15.629	-512.7		-592.1		-501.4
0.40		-540.2		-642.5		-606.4		-655.5
0.45		-547.5		-714.0		-617.1		-677.5
0.50		-551.0		-740.5		-624.1		-689.1
0.55		-553.5		-753.7		-628.9		-700.9
0.60		-555.7		-763.8		-632.5		-709.0
0.65				-772.0		-635.2		-710.7
0.70				-783.9		-637.0		
0.75				-788.8				

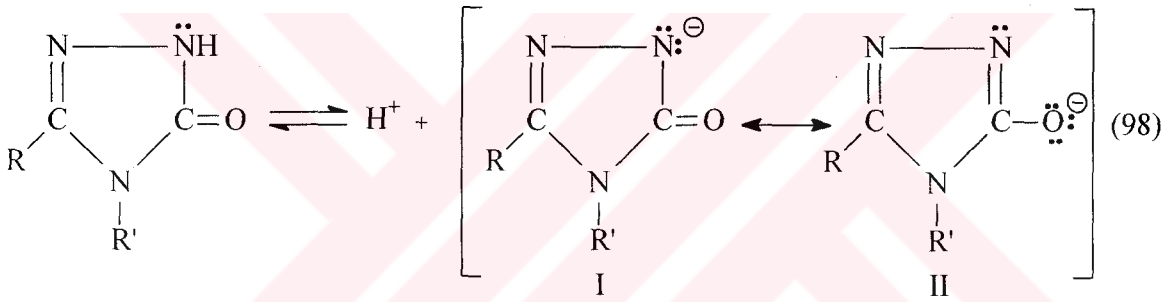


Şekil 30. 3-p-klorobenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

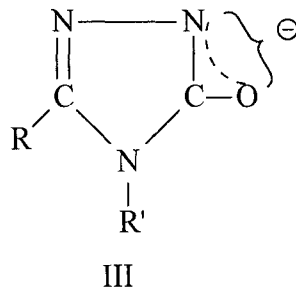
4. TARTIŞMA

4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halka sisteminde N-H protonunun zayıf asidik özellik gösterdiği bilinir. N-H protonunun asidik özellik göstermesi aşağıdaki gibi açıklanabilir:

4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H hidrojeni proton halinde ayrıldığında oluşan anyon rezonans ile kararlılık kazandığından, başka bir deyişle hidrojen proton halinde ayrıldığında geride kalan elektron çifti ikinci elektronegatif atom olan oksijeni de içine alacak şekilde delokalize olduğundan barındırılması kolay olduğundan denge sağa kayar; dolayısıyla da asitlik artar.



I ve II rezonans yapılarının rezonans hibridi III olup, negatif yükün elektronegatif azot ve oksijen atomlarını içine alacak şekilde delokalize olduğunu göstermektedir.



4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asitlik özellikleri her bir R' grubu için farklı R grupları kullanılarak değişik susuz ortam çözücülerinde potansiyometrik metotla incelendi. Yapılan çalışmalarda 10 farklı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

bileşiminin pK_a ve HNP değerleri tayin edildi. 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücülerini tercih edildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerden 2-propanol, t-butanol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid kullanıldı. Titrasyonda titrant olarak yaygın kullanılan tetrabutil amonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı.

Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak asitlik sıralaması dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabiti artar. Bu sonuca göre asitlik sabiti artışı t-butanol < 2-propanol < asetonitril < N,N-dimetil formamid şeklindedir. Elde edilen sonuçlar pK_a değerindeki artışa göre (veya asitlikteki azalmaya göre sıralandığında) incelendiğinde 1, 3, 9 ve 10 bileşiklerinde sıralama 2-propanol < t-butanol < asetonitril < N,N-dimetilformamid şeklindedir. 2 ve 4 bileşiklerinde sıralama 2-propanol < t-butanol < N,N-dimetilformamid < asetonitril sırasındadır, 5, 6 ve 7 bileşiklerinde 2-propanol < asetonitril < t-butanol < N,N-dimetilformamid sıralaması elde edilmiştir. 8 bileşiminde asetonitril < 2-propanol < t-butanol < N,N-dimetilformamid, sıralaması elde edilmiştir.

Dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde 2-propanol ve t-butanol'ün dielektrik sabitleri sırasıyla 19.4 ve 12.0 olan çözücülerdeki 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerini asitliklerinin dielektrik sabiti büyük olan çözücüde (2-propanolde) daha asidik olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde tüm bileşikler bu sıralamaya uygun olduğu görülür.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde asitlik kuvvetindeki artış AN < N,N-dimetilformamid sıralamasında olması beklenirken 2 ve 4 bileşiği dışındaki bileşiklerin bu sıralamaya uymadığı görülmüştür. Bu durum daha önceden 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri üzerindeki çalışma sonuçlarına uygun ancak genel kurala terstir.

Bilindiği gibi dipolar aprotik çözücüler liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Moleküler asit HA ve çözücü S olduğunda protofilik (N,N-dimetilformamid gibi) çözücülerde denge,



şeklindedir. (99) numaralı dengelerde protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH^+ ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan

reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protobik (asetonitril gibi) ise (99) dengesi çok daha düşük oranda sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda meydana gelir. Böyle protobik çözücüde meydana gelen SH^+ iyonu, protofilik çözücüde meydana gelenden çok daha kuvvetli asittir. Bu teorik açıklamaya dayanarak çalışılan asitlerin çoğunluğunda asetonitril ortamında N,N-dimetilformamiddekinden daha asidik olması açıklanabilir.

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde 2-propanol ortamında 1,2,3,4,5,8 ve 9 zayıf asidik 7 ve 10 nötral 6 ise asidik özellik göstermektedir. N,N-dimetilformamid ortamında 6 nötral özellik gösterirken diğer bütün bileşikler zayıf asidiktir. Asetonitril ortamında çalışılan bütün bileşikler asidik karakterdedir.

Farklı çözücülerdeki 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asitlikleri incelendiğinde 1,2,3,4,5,6,7,9 ve 10 bileşikleri 2-propanol ortamında 8 bileşiği asetonitril ortamında daha asidik özellik göstermişlerdir. 2 ve 4 bileşikleri dışındaki tüm bileşikler N,N-dimetilformamid ortamında zayıf asidik özellik gösterirler.

Fonksiyonel gruplara göre incelendiğinde:

R fonksiyonel gruplarının asidik protona olan uzaklığı nedeniyle etkisi çok azdır.

Her bir çözücüye göre seriler incelendiğinde asitlik kuvvetinin azalışı 1, 2, 3 ve 4 serisinde 2-propanol ortamında $4 > 1 > 2 > 3$, N,N-dimetilformamid ortamında $4 > 2 > 3 > 1$, t-butanolde $4 > 1 > 2 > 3$ ve asetonitril ortamında $1 > 3 > 2 > 4$ şeklinde belirlendi. Asetonitril ortamında 4 bileşiği en zayıfa asitken diğer çözücülerde en kuvvetli asidik özellik göstermiştir. 1 bileşiği asetonitrilde kuvveti asit iken N,N-dimetilformamid ortamında en zayıf asittir. 5 ve 6 için incelendiğinde 6 bileşiği daha asidiktir. 7 -10 bileşikleri için 2-propanolde $7 > 10 > 9 > 8$, N,N-dimetilformamid ortamında $10 > 7 > 9 > 8$, t-butanolde $10 > 9 > 7 > 8$, asetonitril ortamında $7 > 9 > 8 > 10$ şeklindedir. 7 bileşiği asetonitril ve 2-propanol ortamında en asidik, t-butanol'de zayıf asidik özelliktedir. 10 bileşiği ise t-butanolde ve N,N-dimetilformamitte kuvvetli asit iken asetonitrilde en zayıf asittir. Asitlik kuvvetindeki bu sıralamaya C_3 'e bağlı farklı grupların etkisinin yanında literatürde de yer aldığı gibi asitlik kuvvetine London çekim kuvvetleri, çözünürlük gibi faktörlerin de etkili olduğu düşünülmektedir.

Asitliği incelenen tüm bileşiklerin geneli değerlendirildiğinde 6 bileşiği asitlik olarak diğerlerinden daha kuvvetli asidiktir. 3 bileşiği 2-propanol ve t-butanolde, 4 bileşiği asetonitrilde ve 1 bileşiği N,N-dimetilformamid ortamında en zayıf asidik özellik göstermektedir.

Çözücülerin farklıdırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde 1-4 bileşikleri için 2-propanol ve t-butanol seviyelendiği, N,N-dimetilformamitte ve asetonitrilde farklıdırıldığı görüldü. 5-6 bileşiklerinin ise çalışılan çözücülerde seviyelendiği, 7-10 bileşiklerinin kullanılan çözücülerde farklıdırıldığı görüldü. Bunun en belirgin örneği 10 bileşigidir. 10 bileşigi t-butanol ve N,N-dimetilformamitte en kuvvetli asit iken asetonitril ortamında en zayıf asidik özellik göstermektedir.

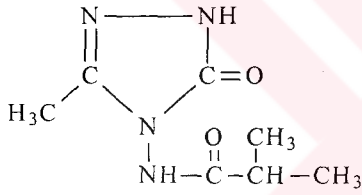


5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden 1,2,3,4,5,6,7,8,9 ve 10 bileşiklerinin asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon değerleri tayin edildi. Çalışma potansiyometrik metod kullanılarak 25°C'de susuz ortamda gerçekleştirildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücüler olan 2-propanol, t-butanol, asetonitril, N,N-dimetilformamid tercih edildi. Kullanılan çözücülerdeki elde edilen sonuçlar Tablo 12-21'de verildi. Elde edilen verilerden pK_a değerleri yarı nötralizasyon metoduna göre hesaplamalar yapıldı.

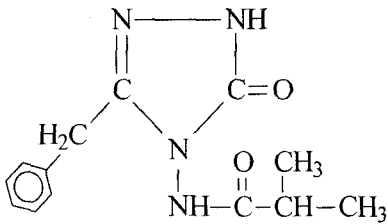
Bileşiklerin 2-propanol, t-butanol, asetonitril, N,N-dimetilformamid çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıdaki gibidir:

3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (1 bileşiği) için



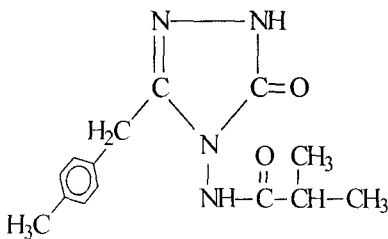
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	13,560±0,060	-365,1±6.0
t-Butanol	14,110±0,050	-401,4±5.0
Asetonitril	15,369±0,070	-455,5±6.0
N,N-Dimetilformamid	-	-495,4±7.0

3-benzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (2 bileşiği) için



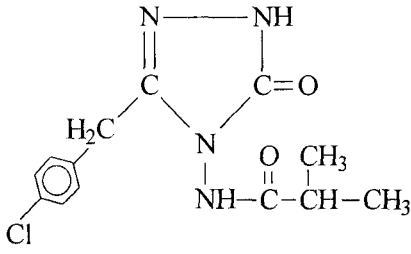
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	13,664±0,070	-368,5±6.0
t-Butanol	14,217±0,080	-403,2±7.0
Asetonitril	15,578±0,040	-470,5±5.0
N,N-Dimetilformamid	15,053±0,040	-440,8±6.0

3-p-metilbenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3 bileşiği) için



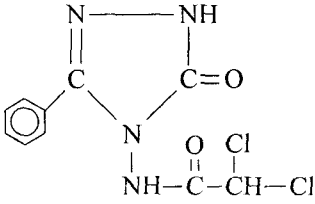
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	13,936±0,070	-376,5±8.0
t-Butanol	14,837±0,060	-444,5±5.0
Asetonitril	15,410±0,060	-461,8±4.0
N,N-Dimetilformamid	15,675± 0,070	-481,4±7.0

3-p-klorobenzil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (4 bileşigi) için



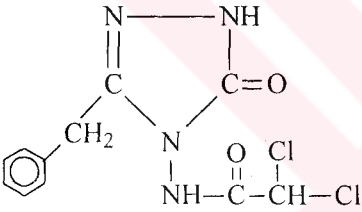
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	12,494±0,070	-319,4±7.0
t-Butanol	13,411±0,080	-362,3±8.0
Asetonitril	15,844±0,070	-495,3±6.0
N,N-Dimetilformamid	14,444±0,080	-407,2±8.0

3-fenil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (5 bileşigi) için



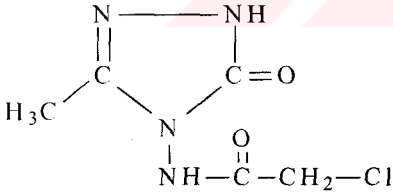
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	13,306±0,040	-349,9±7.0
t-Butanol	14,825±0,070	-432,3±6.0
Asetonitril	13,804±0,030	-370,8±6.0
N,N-Dimetilformamid	15,562±0,050	-467,5±5.0

3-benzil-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (6 bileşigi) için



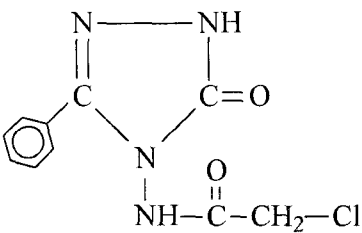
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	8,654±0,060	-130,2±5.0
t-Butanol	9,070±0,070	-152,1±4.0
Asetonitril	8,958±0,080	-137,8±5.0
N,N-Dimetilformamid	9,268±0,050	-161,7±7.0

3-metil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (7 bileşigi) için



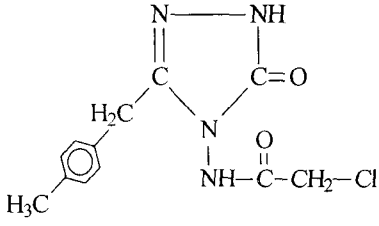
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	10,324±0,020	-196,7±5.0
t-Butanol	11,447±0,040	-262,8±7.0
Asetonitril	10,839±0,030	-240,7±7.0
N,N-Dimetilformamid	12,950±0,070	-330,5±6.0

3-fenil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (8 bileşigi) için



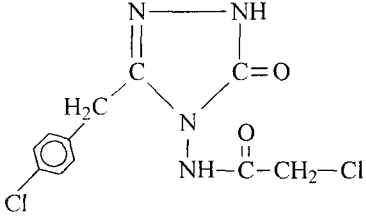
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	12,897±0,080	-328,6±7.0
t-Butanol	13,871±0,070	-373,5±8.0
Asetonitril	11,836±0,070	-271,0±8.0
N,N-Dimetilformamid	-	-472,8±7.0

3-p-metilbenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (9 bileşiği) için



Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11,374±0,080	-252,8±6.0
t-Butanol	11,395±0,070	-259,2±5.0
Asetonitril	11,581±0,060	-266,3±7.0
N,N-Dimetilformamid	13,283±0,050	-348,2±8.0

3-p-klorobenzil-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (10 bileşiği) için



Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	10,390±0,040	-228.5±4.0
t-Butanol	10,496±0,080	-232,7±6.0
Asetonitril	12,415±0,060	-317,9±5.0
N,N-Dimetilformamid	12,832±0,050	-324,6±5.0

Deneyler beşer kez tekrarlandı. Bağlı standart sapma değerleri pK_a için %1'den HNP değerleri için %5'den küçüktür.

Elde edilen sonuçlardan yapılan hesaplamalarda yarı nötralleşme değerlerine karşılık herhangi bir pH değeri okunamadığından 1 ve 8 bileşiklerinin N,N-dimetilformamid'teki pK_a değerleri verilememiştir. Bu nedenle hesaplanan yarı nötralizasyon potansiyeli değerleri mV olarak verilmiştir.

6. ÖNERİLER

Tez çalışmasında 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik sabitleri incelendi. Önerilen bu çalışmaların yanında farklı susuz ortam çözücülerinde ve çözücü karışımlarında asitlik özellikleri incelenebilir. Ayrıca çalışmalar sırasında bazı bileşiklerde görülen indikatör özellikleri incelenebilir ve bu bileşiklerin kompleks kararlılık sabitleri belirlenebilir.



7. KAYNAKLAR

1. Tunalı, N.K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
2. Huber, W., Titrations in Nonaqueous Solvents, Express Translation Service, Academic Press Inc., New York, 1967.
3. Gündüz, T., Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 1988.
4. İkizler, A., Heterohalkalı Bileşikler, I. Baskı, Karadeniz Üniversitesi Yayınları, Trabzon, 1984.
5. Demirbaş, N., Uğurlu, R. ve Demirbaş, A., Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-Alkylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ones as Antitumor Agents, Bioorganic&Medicinal Chemistry, 10(2002) 3717-3723.
6. Papakonstantinou- Garoufalias, S., Pouli, N., Marakos,P. ve Chytyroglou-Ladas, A., Synthesis Antimicrobial and Antifungal Activity of Some New 3-Substituted Derivates of 4-(2,4-dichlorophenyl)-5-Adamantyl-1H-1,2,4-Triazole, II Farmaco, 57(2002) 973-977.
7. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Köksal, C. ve Özdemir, M., Synthesis and Potentiometric Titration of New 4,5- Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-on Derivates in Non-Aqueous Media, Mustafa Kemal University International Organic Chemistry Meeting, 25-28 Mart 2002, Hatay, Book of Abstracts, 66.
8. Köksal, C., Bazı 3-alkil(aril)-4-(3,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2001.
9. Karhanoglu, M. S, Bazı Yeni Potansiyel Biyolojik Aktif 3-Siklopropil-4-Amino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4- Triazol-5-On Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, 2003.
10. Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu,F. Ve Öztaş, S.G., Part XIII. Potentiometric and Conductometric Titrations of α - Amino Acids with Perchloric Acid in Acetic Acid and Acetonitrile–Acetic Acid Solvents, Analyst, 113(1988) 1313-1316.
11. Donald,J.P., Clyde, W.F., Analytical Chemistry, Second Edition, Academic Press Inc. LTD, London, 1979.
12. Hargis, L.G., Analytical Chemistry Principles and Techniques, Prentice-Hall. Inch, New Jersey, 1988.

13. Çakırer, O., Kılıç, E., Atakol, O. ve Kenar., A., The Non-Aqueous Titrimetric Assay of The Selected Anti-Inflammatory Agents Using Tetra-n-Butylammonium Hydroxide As Titrant, Journal of Pharmaceutical And Biomedical Analysis, 20(1999) 19-26.
14. Gündüz, T. ve Yılmaz, S., Potentiometric Determination of Urea With Perchloric Acid In Acetic Anhydride, Talanta, 41(1994) 1471-1474.
15. Bates, R.G., Determination of pH Theory and Practice, second edition, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1973.
16. Christian, G.D., Analytical Chemistry, Second Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 1977.
17. Chmurzynski, L. ve Warnke, Z., Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridine N-Oxides in N,N-Dimethylformamide and Dimethyl sulfoxide, Australian Journal of Chemistry, 46(1993) 185-194.
18. Kolthof, I. M., Acid-Base Equilibria In Dipolar Aprotic Solvents, Analytical Chemistry, 46(1974) 1992-2003.
19. Barron, D. ve Barbosa, J., Acid-Base Behavior of Substituted Phenolic Substances and Resolution of Acid Strength in Tetrahydrofuran, Analytica Chimica Acta, 403(2000) 339-347.
20. Chmurzynski, L., Studies on Correlations of Acid-Base Properties of Substituted Pyridine N-Oxides in Solutions. Part 1. Correlations of The pKa Values in Non-Aqueous Solvent and Water, Analytica Chimica Acta, 321(1996) 237-244.
21. Gündüz, T., Kılıç, E., Ertüzün, V. ve Çetinel, G., Part V. Acid-Base Behaviour Of Substituted 2-Amino-3-Cyanofurans, 2-Amino-3-Cyanothiophenes and 2-Amino-3-Cyanopyrrole And Their Schiff Bases With Salicylaldehyde And 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde, Analyst, 111(1986) 1439-1442.
22. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Öztaş, S.G., Part X. Potentiometric And Conductometric Titrations of Amino Acids With Tetrabutylammonium Hydroxide In Pyridine And Acetonitrile Solvents, Analyst, 113(1988) 715-719.
23. Wrobel, R. ve Chmurzynski, L., Potentiometric pKa determination of Standard Substances in Binary Solvent Systems, Analytica Chimica Acta, 405(2000) 303-308.
24. Barbosa, J., Baron, D., Beltran, J.L. ve Buti, S., On The Role of Solvent in Acid-Base Equilibria Of Diuretics In Acetonitrile- Water Mixed Solvents, Talanta, 45(1998) 817-827.
25. Chmurzynski, L., Studies on Correlations of Acid-Base Properties of Substituted Pyridine N-Oxides in Solutions. Part 2. Correlations of The pKa Values In Non-Aqueous Media, Analytica Chimica Acta, 329(1996) 267-274.

26. Gyenes, I., Titration In Non-Aqueous Media, Cohen, D., Millar, I.T., Iliffe Books LTD, London, 1967.
27. King, E.J., Acid Base Equilibria, First Edition, Pergamon Press Inc. Oxford, 1965.
28. Mehta, S.K. ve Chawla, B., Hydrogen-Bonded Ionic Species of Pyridinium Trifluoroacetates-I. Conductance Behaviour In Various Solvents, Electrochemical Acta, 27(1982) 9-13.
29. Chmurzynski, L., Acid-Base and Cationic Homoconjugation Equilibria In Nitromethane Solutions Of Substituted Pyridine N-Oxide Systems, Journal Of Chemical Society Faraday Trans., 87, 11(1991) 1729-1732.
30. Liwo, A. ve Chmurzynski, L., Acid- Base and Cationic Homoconjugation Equilibria of Substituted Pyridine N-Oxides In Acetone, Journal of Chemical Society Faraday Trans., 87, 24(1991) 3853-3856.
31. Augustin-Nowacka, D. ve Chmurzynski, L., A Potentiometric Study of Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridines in Acetonitrile, Analytica Chimica Acta, 381(1999) 215-220.
32. Chmurzynski, L., Studies on Correlations of Acid-Base Properties of Substituted Pyridine N-Oxides in Solutions. Correlations of Cationic Homoconjugation Constant and pK_a Values in Non-Aqueous Media, Analytica Chimica Acta, 334(1996) 155-159.
33. Chmurzynski, L., Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridine N-Oxides in Methanol, Journal of Solution Chemistry, 21(1992) 171-178.
34. Augustin-Nowacka, D., Makowski, M. ve Chmurzynski, L., Acid-Base Equilibria in Systems Involving Substituted Pyridines in Polar Aprotic Protophobic Media And in The Amphiprotic Methanol, Analytica Chimica Acta, 418(2000) 233-240.
35. Chmurzynski, L., Cationic Heteroconjugation Equilibria in Systems with Heterocyclic N-Oxides In Non- Aqueous Media, Molecules, 1(1996) 99-105.
36. Kaczmarczyk, E. ve Chmurzynski, L., Studies On Acid-Base Equilibria Of 4-R-2,6-Dimethylpyridine N-Oxide Systems in Non-Aqueous Solvents, Journal of Molecular Structure, 526(2000) 41-47.
37. Barbosa, B. ve Sanz-Nebot, V., Autoprotolysis Constant And Standardization of The Glass Electrode in Acetonitrile- Water Mixtures. Effect of Solvent Composition, Analytica Chimica Acta, 244(1991) 183-191.
38. Bosch, E. ve Roses, M., Ionic Equilibria In Neutral Amphiprotic Solvents: Variation Of Electrolyte Dissociation Constants in tert-Butyl Alcohol With Addition Of a Second Solvent, Analytical Chemistry, 60(1988) 2008-2013.

39. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. ve Kenar, A., Part IV. Solvent Effects On Basicity Of Aliphatic Amines, Analyst, 111(1986) 1345-1347.
40. Barbosa, J. ve Sanz-Nebot, V., Acid-Base Equilibria And Assay Of Benzodiazepines In Acetonitrile Medium, Talanta, 36(1989) 837-842.
41. Chmurzynski, L., Wawrzynow, A. ve Pawlak, Z., Ionic Equilibria in Acetonitrile Solutions of 2-, 3- and 4-Picoline N-Oxide Perchlorates, Studied by Potentiometry and Conductometry, Journal Society, Faraday Trans., 85(12) (1989) 4269-4276.
42. Bordwell, F. G. ve Ji, G. Z., Equilibrium Acidities And Homolytic Bond Dissociation Energies of The H-O Bonds in Oximes And Amidoximes., Journal of Organic Chemistry, 57(1992) 3019-3025.
43. Güven, A., Yekeler, H. ve Özkan, R., Prediction Of The Acidities of Organic Bases In Aqueous Solution Using AM1 COSMO Solvent Model, Journal Of Molecular Structure (Theochem), 499(2000) 13-19.
44. Nogaj, B., Szafran, M., Koziol, P. ve Katritzky, A.R., Chlorin-35 Nuclear Quadrupole Resonance And Infrared Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding in Complexes of Dichloroacetic Acid with Nitrogen And Oxygen Bases. Correlation of Spectroscopic Properties With Proton Affinity and Aqueous pK_a, Journal of Physical Chemistry, 94(1990) 1279-1285.
45. Skoog, D.A. ve West, D.M., Fundamental of Analytical Chemistry, Third Edition, 1, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
46. Pawlak, Z., Zundel, G. ve Fritsch, J., Proton Transfer in Acetonitrile: Homo- And Heteroassociation ($\equiv\text{NHN}_1\equiv$)⁺ N-Bases and Trimethyl-N-Oxide, Electrochimica Acta, 29(1984) 391-395.
47. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. ve Gürkan, P., Part VI. Effects of Substituents on Basicity or Acidity of N-Salicylidene-2-Hydroxyaniline, Analyst, 112(1987) 1057-1061.
48. Mucci, A., Domain, R. ve Benoit, R.L., Solvent Effect on The Protonation of Some Alkylamines, Canadian Journal of Chemistry, 58(1980) 953-958.
49. Bordwell, F. G., Singer, D. L. ve Satish, A.V., Effect of Structural Changes on Acidities and Homolytic Bond Dissociation Energies of The N-H Bonds in Pyridones And Related Heterocycles, Journal of American Chemical Society, 115(1993) 3543-3547.
50. Bordwell, F. G. ve Ji, G. Z., Effects of Structural Changes on Acidities and Homolytic Bond Dissociation Energies of The H-N Bonds in Amidines, Carboxamides, and Thiocarboxamides, Journal of American Chemical Society, 113(1991) 8398-8401.

51. Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Başgut, Ö., Protonation Constants of Some Pyridine Derivates in Ethanol-Water Mixtures, Analytica Chimica Acta, 294(1994) 215-220.
52. Qingtao, P. ve Wenxiang, H., Determination of pK_a And Partition Coefficients of Acidic Organophosphorus Esters in Oil-Water System and Substituent Effects, Chemical Journal of Internet, 2, 7(2000) 34-41.
53. Kılıç E. ve Gündüz, T., Part I. Determination of Factors Influencing The Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent, Analyst, 111(1986) 949-952.
54. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kenar, A. ve Çetinel, G., Part II. Basicity order of Aliphatic Amines in Nitrobenzene Solvent, Analyst, 111(1986) 1099-1101.
55. Kaczmarczyk, E., Puzsko, A., Lorenc, J. ve Chmurzynski, L., A Study of Acid-Base Equilibria in Acetonitrile Systems of 2-Halo(Cl, Br,I)-4-Nitropicoline (3,5,6) N-Oxides, Molecules, 4(1999) 94-103.
56. Gündüz, N., Gündüz, T. ve Havyalı, M., Titrations in Non-Aqueous Media: Potentiometric Investigation of Symmetrical and Unsymmetrical Tetra-Aryl Porphyrins With 4-Nitrophenyl and 4-Aminophenyl Substituents in Nitrobenzene Solvent, Talanta, 48(1999) 71-79.
57. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kenar, A. ve Atakol, O., Part VII. Effects of Substituents on Basicity of Aniline, Analyst, 1373(1987) 1376.
58. Gündüz, T., Kılıç, E. ve Atakol, O., Part XVII. Potentiometric Investigation of Several Electron-Donating and – Withdrawing Substituents on The Basicity of The Azomethine Group of Salicylideneaniline in Nitrobenzene, Analyst, 114(1989) 475-477.
59. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. ve Kenar, A., Part VIII. Basicity Order of Alkylammonium Acetates in The Presence of Mercury (II) Acetate in Nitrobenzene- Acetic Acid Mixture, Analyst, 112(1987) 1377-1379.
60. Fritz, J.S. ve Schenk, G.H., Quantitative Analytical Chemistry, Fourth Edition, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1979.
61. Partanen , J.I. ve Karki, M.H., Determination of The Thermodynamic Dissociation Constant of a Weak Acid by Potentiometric Acid-Base Titration, Journal of Chemical Education, 71(1994) A120-A122.
62. Rossiter, B.W. ve Hamilton, J.F., Physical Methods of Chemistry, II Volume, Second Edition, A Wiley- Interscience Publication, New York, 1986.
63. Chmurzynski, L., Kaczmarczyk, E., Nesterowicz, Wawrzyniak, G. ve Warnke, Z., A Potentiometric Study on Proton-Transfer Equilibria and Cationic Conjugated in Pyridine N-Oxide Systems in Acetone and Methanol, Australian Journal of Chemistry, 49(1996) 931-942.

64. Kucharsky, J. ve Safarik, L., Titrations in Non-Aqueous Solvent, Sumner, K., Second Edition, Elsevier Publishing Company., Amsterdam, L, 1965.
65. Dasgupta, P. K., Tanaka, H. ve Jo, K.D., Continuous On-Line Titrations by Feedback Based Flow Ratiometry: Application to Potentiometric Acid-Base Titrations, Analytica Chimica Acta, 435(2001) 289-297.
66. Martinez, V., Maguregui, M. I., Jimenez, R.M. ve Alonso, R.M., Determination of The pK_a Values of β -Blockers by Automated Potentiometric Titrations, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 23(2000) 459-468.
67. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara, 1993.
68. Gündüz, T., İnrümental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1988.
69. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., Enstrümental Analiz Yöntemleri, İkinci Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara, 1997.
70. Skoog, A. D., Holler, F. F. ve Nieman, T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1992.
71. Covington, A.K., Bates, R.G. ve Durst, R.A., Definition of pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH And Related Terminology, International Union Of Pure And Applied Chemistry, 57(1985) 531-542.
72. Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A. ve Settle, A.F., Instrumental Methods of Analysis, Seventy Edition, Wadworth Inc, California , 1998.
73. Alkan, M., Bazı Potensiyel Biyolojik Aktif 3,4-Disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2001.
74. Yüksek, H., 3-Alkil(aril)-4-Amino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On'ların Bazı Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1992.
75. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Azaklı, İ., Alkan, M. ve Özdemir, M., Synthesis and Determination of pK_a Values of Some New 4-Acylamino- 4,5- Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Derivates in Non-Aqueous Media, Mustafa Kemal University International Organic Chemistry Meeting, 25-28 Mart 2002, Hatay, Book of Abstracts, 67.
76. Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z. ve Özdemir, M., Bazı Yeni 3-Alkil(aril)-4-İzobutirilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Bileşiklerinin Sentezi ve Susuz Ortamda pK_a Değerlerinin Tayini , XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, Bildiri Özetleri Kitabı, 684.

77. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Köksal, C. ve Özdemir, M., Synthesis and Non-Aqueous Medium Titrations of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Derivates, Acta Chimica Slovenica, 49(2002) 783-784.
78. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Azaklı, İ., Alkan, M. ve Özdemir, M., Synthesis and Potentiometric Titrations of Some New 4-(benzylideneamino)-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Derivates in Non-Aqueous Media, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 67(8) (2002) 1215-1222.
79. Vasjari, M., Merkoçi, A. ve Alegret, S., Potentiometric Characterisation of Acid Rains Using Corrected Linear Plots, Analytica Chimica Acta, 405(2000) 173-178.
80. Christian, G.D., Analytical Chemistry, Fifty Edition John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
81. Serjeant, E.P., Potentiometry and Potentiometric Titration, Awiley-Interscience Publication, New York, 1984.
82. Rudan, D. ve Klofutar, C., Gran's Plots For End Point Detection In Potentiometric Titration Of Wine, Analisis, 26(1998) 25-28.
83. Rossotti, F.J.C. ve Rossotti, H., Potentiometric Titrations Using Gran Plots, Journal of Chemical Education, 42(1965) 375-378.

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Trabzon'da doğdu. Lise öğrenimini Akçaabat'ta tamamladı. 1988 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne girdi. 1992 yılında Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 1996 yılında yüksek lisansı tamamladı. 1996 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora başladı. Yabancı dili İngilizcedir.

