

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI YENİ 1,2,4-TRIAZOLLERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
POTANSİYOMETRİK OLARAK İNCELENMESİ**

Fatih İSLAMOĞLU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Doktor”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Enstitüye Verildiği Tarih : 27/06/2006
Tezin Savunma Tarihi : 27/07/2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Orhan DEĞER
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Yücel KADIOĞLU**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2006

ÖNSÖZ

Potansiyel biyolojik aktif bazı 4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki farklı 1,2,4-triazol bileşiklerin amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerde TBAH ile potansiyometrik yöntem kullanılarak pK_a değerleri tayin edilmiştir. Bu çalışma, Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki Analitik Kimya araştırma laboratuvarında gerçekleştirildi.

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

Doktora çalışmamda kullandığım bazı 4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki farklı 1,2,4-triazol bileşikleri çalışmam için bana sağlayan ve çalışmam süresince bilgi ve deneyimiyle beni aydınlatan değerli hocam Prof. Dr. Haydar YÜKSEK'e ve bu çalışmam süresince bana yol gösteren ve desteğini hiç esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Zafer OCAK'a çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince yol gösteren ve değerli katkılarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK'e, Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye, Prof. Dr. Oktay TORUL'a, Yrd. Doç. Dr. Bahittin KAHVECİ'ye, Yrd. Doç. Dr. Miraç OCAK'a, Yrd. Doç. Dr. Ümmühan OCAK'a teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan değerli annem Zehra İSLAMOĞLU'na, babam Salih İSLAMOĞLU'na, eşim Hanife İSLAMOĞLU'na ve kızım Zehra Nur İSLAMOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Fatih İSLAMOĞLU

Trabzon, 2006

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XXI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri.....	4
1.3. Asit – Baz Kavramı.....	4
1.3.1. Asit – Baz Kavramında Seviyeleme ve Protoliz.....	7
1.3.2. Asit – Baz Dissosyasyon Sabitleri.....	8
1.3.3. Asit ve Bazlığa Elektronegativitenin ve Atom Boyutunun Etkisi.....	10
1.3.4. Asit ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Etkenler.....	10
1.3.4.1. Alan Etkileri.....	10
1.3.4.2. Rezonans Etkileri.....	11
1.3.4.3. İndüktif Etkiler.....	13
1.3.4.4. Hibritleşme Etkileri.....	13
1.3.4.5. Sterik Etkiler.....	14
1.3.4.6. Hidrojen Bağı Etkileri.....	14
1.3.4.7. Periyodik Tablodan Karşılaştırmalar.....	14
1.3.5. Asit ve Bazlığa Çözücü Etkisi.....	15

1.3.6.	Asit ve Baz Kuvvetine Ortamın Etkisi	15
1.3.7.	Asidlik ve Bazlık Üzerine Dielektrik Sabitinin Etkisi.....	17
1.3.8.	Asidlerin ve Bazların Titrasyonunda Kullanılan Genel Çözücüler	18
1.3.8.1.	Su	18
1.3.8.2.	Aseton	21
1.3.8.3.	Alkoller	22
1.3.8.4.	Sülfalanlar	22
1.3.8.5.	Organik – Su Karışımları	22
1.3.8.6.	ASTM Titrasyon Çözücüsü	23
1.4.	Susuz Ortam Çalışmaları	23
1.4.1.	Susuz Ortam Reaksiyonları	24
1.4.2.	Susuz Ortam Titrasyonları	26
1.4.2.1.	Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılan Yöntemler	27
1.4.2.2.	Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Faktörler.....	28
1.4.2.2.1.	Su Etkisi.....	28
1.4.2.2.2.	Sıcaklık Etkisi.....	28
1.4.2.2.3.	Tuz Etkisi.....	29
1.4.2.2.4.	Sülfat İyonu Etkisi	29
1.4.2.2.5.	–SH (Tiol) ve =S (Sülfür) Grubunun Etkisi	30
1.4.2.3.	Susuz Ortamda Asit – Baz Titrasyonları	30
1.4.2.3.1.	Susuz Ortamda Asidlerin Titrasyonu.....	31
1.4.2.3.2.	Susuz Ortamda Bazların Titrasyonu.....	32
1.4.2.4.	Susuz Ortam Çözücülerin Seçimi.....	32
1.4.2.5.	Susuz Ortam Çözücülerin Sınıflandırılması	34
1.4.2.5.1.	Organik Çözücüler	34

1.4.2.5.1.1.	Amfiprotik Çözücüler.....	35
1.4.2.5.1.1.1.	Nötral Çözücüler.....	37
1.4.2.5.1.1.2.	Protojenik Çözücüler	38
1.4.2.5.1.1.3.	Protofilik Çözücüler.....	38
1.4.2.5.1.2.	Dipolar Aprotik Çözücüler	39
1.4.2.5.1.2.1.	Protofilik Çözücüler.....	39
1.4.2.5.1.2.2.	Protobobik Çözücüler.....	40
1.4.2.5.1.3.	İnert Çözücüler	40
1.4.2.5.2.	Anorganik Çözücüler.....	41
1.5.	Çözücülerin Genel Özellikleri	41
1.5.1.	Çözme Kuvveti	42
1.5.2.	Solvasyon.....	42
1.5.3.	Solviliz	43
1.5.4.	İyon Çifti Haline Dönüşme ve Dissosyasyon Etkisi.....	44
1.5.5.	Assosyasyon	45
1.6.	Çözücünün Asidlik veya Bazlığının Çözünenin Davranışına Etkisi	46
1.7.	Bazik Çözücülerde Nötralleşme Titrasyonları.....	46
1.8.	Asidlerin Titrasyonunda Kullanılan Bazı Çözücüler.....	46
1.8.1.	T- Butil Alkol.....	46
1.8.2.	N,N-Dimetil Formamid (DMF).....	47
1.8.3.	Dimetilsülfoksit (DMSO).....	48
1.8.4.	Etilendiamin.....	48
1.8.5.	Piridin	49
1.8.6.	Metil İzobutil Keton	49
1.9.	Bazların Titrasyonunda Kullanılan Bazı Çözücüler	50

1.9.1.	Asetik Asit	50
1.9.2.	Sülfürik Asit.....	51
1.9.3.	Formik Asit.....	51
1.9.4.	Asetik Asit Anhidriti.....	52
1.9.5.	Dioksan	52
1.9.6.	Nitrometan	52
1.9.7.	Asetonitril	53
1.9.8.	Glikol – Hidrokarbonlar	54
1.10.	Homokonjugasyon ve Heterokonjugasyon.....	55
1.11.	Otoprotoliz.....	57
1.12.	Dielektrik Sabiti.....	59
1.13.	Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi	60
1.14.	Çözücünün Asidliği ve Bazlığı.....	62
1.15.	Titranlar	65
1.15.1.	Asidik Titranlar.....	65
1.15.1.1.	Perklorik Asit.....	66
1.15.1.2.	Sülfonik Asidler.....	66
1.15.1.3.	Sülfürik Asit.....	67
1.15.1.4.	Lewis Asidleri.....	67
1.15.1.5.	Çok Yönlü Titranlar.....	67
1.15.1.6.	Diğer Asidik Titre Ediciler	68
1.15.2.	Asidik Titranların Ayarlanması	68
1.15.3.	Bazik Titranlar.....	69
1.15.3.1.	Alkali Metal Bazları	69
1.15.3.2.	Kuaterner Amonyum Hidroksitler.....	69

1.15.3.3.	Tetrabutylamonyum Hidroksit (TBAH).....	70
1.15.3.4.	Sodyum Trifenil Metan.....	70
1.15.4.	Bazik Titrantların Ayarlanması	71
1.16.	İndikatörler	71
1.16.1.	Asidlerin Tayininde Kullanılan Renk İndikatörleri.....	71
1.16.2.	Bazların Tayininde Kullanılan Renk İndikatörleri	71
1.17.	pH 'ın Anlamı	72
1.17.1.	Susuz Ortamda pH Değeri	72
1.17.2.	Çözücüler ve pH Ölçümü	74
1.18.	Asidlik Sabitinin Belirlenmesi ve Formüllendirilmesi	76
1.19.	Dönüm Noktası Tayin Yöntemleri	77
1.19.1.	Potansiyometrik Yöntem	78
1.19.2.	Kondüktometrik Yöntem	79
1.19.3.	Voltametrik ve Amperometrik Yöntemler.....	80
1.19.4.	Yüksek Frekans Yöntemi	80
1.19.5.	Termometrik Yöntem	81
1.19.6.	Renk İndikatörü İle Dönüm Noktası Tayin Yönteni	81
1.19.7.	Spektrometrik Yöntem.....	81
1.20.	Potansiyometrik Titrasyonlar.....	82
1.21.	Potansiyometrik Tayinlerde Kullanılan Elektrodlar	84
1.21.1.	Membran İndikatör Elektrodlar	86
1.21.2.	Susuz Ortam Elektrodları	89
1.21.2.1.	Susuz Ortamda Kullanılabilecek İndikatör Elektrodlar.....	89
1.21.2.2.	Referans Elektrodlar	90
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	93

Sayfa No:

2.1.	DeneYlerde Kullanılan Madde ve Cihazlar.....	93
2.1.1.	Çalışılan Maddeler.....	93
2.1.2.	Çözücüler.....	98
2.1.3.	Titranlar	98
2.1.4.	Cihazlar.....	98
2.2.	Hazırlanan Çözeltiler	98
2.3.	DeneYin Yapılışı.....	99
2.4.	Yarı Nötralizasyon Yöntemi İle Asidlik Sabiti Tayini.....	99
2.5.	Yarı Nötralizasyon Yöntemi İle Dönüm Noktası Tayini.....	100
3.	BULGULAR.....	105
4.	TARTIŞMA.....	170
5.	SONUÇLAR.....	174
6.	ÖNERİLER.....	178
7.	KAYNAKLAR.....	179
	ÖZGEÇMİŞ.....	190

ÖZET

Onaltı yeni 1,2,4-triazol bileşiği ilk kez sentezlenerek bunların potansiyometrik incelemesi yapıldı. Bu bileşiklerin biyolojik aktif oldukları bilinmektedir. Bu nedenle pek çok pratik uygulamada önem kazanmışlardır. Sentezlenen bileşiklerin sudaki çözünürlükleri çok küçük olduğundan susuz ortam tercih edildi. Çözücülerin seçiminde çözücünün farklı çözücü gruplarından olması, susuz ortam çözücüsü olarak yaygın kullanılması, dielektrik sabitleri ve otoprotoliz sabitlerinin farklı olması önemli etken oldu. Susuz ortamda çözücü olarak amfiprotik nötral çözücülerden 2-propanol ve t-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden asetonitril ve N,N-dimetilformamid tercih edildi. Titrant olarak susuz ortam titrasyonlarında geniş kullanım alanı olan tetrabutylamonyum hidroksitin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı. Asitlik tayininde titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesi için kullanılan potansiyometrik yöntem uygulandı. Titrasyon sonucunda elde edilen bulgular tablolar ve grafikler halinde verildi. Grafikler incelendiğinde tipik sigmoid titrasyon eğrileri elde edildiği görüldü. Yarı nötralizasyon yöntemiyle elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplandı. Elde edilen bilgilere göre bileşiklerin asitlik kuvvetlerinin çözücülerde farklılaştığı belirlendi. Onaltı yeni 1,2,4-triazol bileşiğinin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri, çözücünün dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti ve seviyeleme – farklılaştırma etkileri incelendi. Bileşiklerin pK_a değerleri 2-propanolde 10.05 - 15.30, N,N-dimetilformamidte 12.34 - 15.61, t-butil alkolde 10.38 - 14.85 ve asetonitrilde 11.06 - 15.61 arasında bulundu.

Anahtar Kelimeler : Susuz Ortam Titrasyonları, pK_a Değerleri, Yarı Nötralizasyon Yöntemi, Potansiyometrik Titrasyon, Triazol

SUMMARY

Potentiometric Investigation of Chemical Properties of Some Novel 1,2,4-Triazole Compounds

Sixteen new 1,2,4-triazole compounds were first time synthesized and investigated by potentiometric method. It was known that the triazoles were biological active compounds. Because of that, the triazole compounds are very important in many practical application. Because of scarcely low solubility of the compounds in water, non-aqueous media were used. The following principles were considered in choosing the non-aqueous solvents used; They should be widely used in the non-aqueous solution media, be from different solvents groups, and have distinct autoprotolysis constants. In non-aqueous medium, 2-propanol and t-butyl alcohol among the amphiprotic type, and acetonitrile and N,N-dimethylformamide among the dipolar aprotic type were taken 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 sigmoid 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 1,2,4-triazole compounds in different solvents, dielectric constant of the solvents, autoprotolysis constant and leveling-differentiation effects were investigated. pK_a values of compounds were in the range of 10.05 - 15.30 for 2-propanol, 12.34 - 15.61 for N,N-dimethylformamide, 10.38 - 14.85 for t-butyl alcohol, 11.06 - 15.61 for acetonitrile.

Keywords : Non-Aqueous Media Titrations, pK_a Values, Half-Neutralization Method, Potentiometric Titration, Triazoles

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

Şekil 1.	Suyun iyonlaşmasından oluşan $H_9O_4^+$ katyonunun açık yapısının gösterimi .	19
Şekil 2.	Potansiyometrik titrasyon düzeneği.....	85
Şekil 3.	Silikat camın ağ örgüsü	88
Şekil 4.	Kombine pH elektrodun kısımları	90
Şekil 5.	3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	93
Şekil 6.	3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	93
Şekil 7.	3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	93
Şekil 8.	3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	94
Şekil 9.	3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	94
Şekil 10.	3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	94
Şekil 11.	3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	95
Şekil 12.	3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	95
Şekil 13.	3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	95
Şekil 14.	3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	96
Şekil 15.	1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan	96
Şekil 16.	Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan.....	96
Şekil 17.	1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan.....	96
Şekil 18.	Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il	97
Şekil 19.	1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan	97
Şekil 20.	1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan.....	97
Şekil 21.	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 mL-mV grafiği.....	102
Şekil 22.	10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0.05 NTBAH ile t-butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ eğrisi	102
Şekil 23.	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 $\Delta^2 E/\Delta V^2$ eğrisi	103
Şekil 24.	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 $\Delta V/\Delta E$ grafiği.....	103

- Şekil 25. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.. 107
- Şekil 26. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği. 107
- Şekil 27. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 108
- Şekil 28. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 108
- Şekil 29. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 109
- Şekil 30. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.. 111
- Şekil 31. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği. 111
- Şekil 32. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 112
- Şekil 33. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 112
- Şekil 34. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 113
- Şekil 35. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.. 115
- Şekil 36. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği. 115

- Şekil 37. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 116
- Şekil 38. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 116
- Şekil 39. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 117
- Şekil 40. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 119
- Şekil 41. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 119
- Şekil 42. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 120
- Şekil 43. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 120
- Şekil 44. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 121
- Şekil 45. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 123
- Şekil 46. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 123

- Şekil 47. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği 124
- Şekil 48. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 124
- Şekil 49. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği 125
- Şekil 50. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.. 127
- Şekil 51. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği. 127
- Şekil 52. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 128
- Şekil 53. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 128
- Şekil 54. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 129
- Şekil 55. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.. 131
- Şekil 56. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği. 131
- Şekil 57. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 132

- Şekil 58. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 132
- Şekil 59. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 133
- Şekil 60. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.. 135
- Şekil 61. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği. 135
- Şekil 62. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 136
- Şekil 63. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 136
- Şekil 64. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 137
- Şekil 65. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.. 139
- Şekil 66. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği. 139
- Şekil 67. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 140
- Şekil 68. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 140

- Şekil 69. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 141
- Şekil 70. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.. 143
- Şekil 71. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği. 143
- Şekil 72. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 144
- Şekil 73. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 144
- Şekil 74. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 145
- Şekil 75. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 147
- Şekil 76. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 147
- Şekil 77. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 148
- Şekil 78. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 148
- Şekil 79. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 149
- Şekil 80. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 151

- Şekil 81. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 151
- Şekil 82. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 152
- Şekil 83. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 152
- Şekil 84. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 153
- Şekil 85. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 155
- Şekil 86. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 155
- Şekil 87. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 156
- Şekil 88. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 156
- Şekil 89. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 157
- Şekil 90. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 159
- Şekil 91. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 159
- Şekil 92. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 160
- Şekil 93. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 160

- Şekil 94. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 161
- Şekil 95. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 163
- Şekil 96. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 163
- Şekil 97. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 164
- Şekil 98. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 164
- Şekil 99. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 165
- Şekil 100. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 167
- Şekil 101. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 167
- Şekil 102. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği..... 168
- Şekil 103. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği..... 168
- Şekil 104. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği..... 169

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No:

Tablo 1.	Bazı alkollerin fiziksel özellikleri.....	21
Tablo 2.	Titre edilebilen bazı asidik ve bazik bileşikler	31
Tablo 3.	50 °C’de çözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri [70].	58
Tablo 4.	Asidlerin ayarlanmasında kullanılan bazı primer standart maddeler	68
Tablo 5.	Çözücülerin 25 °C’deki pK _S ve diğer özellikleri	74
Tablo 6.	Spektrometrik titrasyonların sınıflandırılmasının çeşitli yolları.....	82
Tablo 7.	İyon selektif membran elektrodların sınıflandırılması	88
Tablo 8.	Modifiye edilmiş kalomel elektrod tipleri	91
Tablo 9.	3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin t-butanoldeki deney sonuçları	100
Tablo 10.	3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin t-butanoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri	101
Tablo 11.	3-metil-4-fenilasetilamino-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	106
Tablo 12.	3-etil-4-fenilasetilamino-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	110
Tablo 13.	3-benzil-4-fenilasetilamino-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	114
Tablo 14.	3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-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.....	118
Tablo 15.	3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-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.....	122
Tablo 16.	3-metil-4-açilamino-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	126
Tablo 17.	3-etil-4-açilamino-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.....	130
Tablo 18.	3-benzil-4-açilamino-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	134

Tablo 19.	3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları	138
Tablo 20.	3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları	142
Tablo 21.	1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	146
Tablo 22.	Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	150
Tablo 23.	1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	154
Tablo 24.	Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	158
Tablo 25.	1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	162
Tablo 26.	1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	166

SEMBOLLER DİZİNİ

AcO	Asetat
a_i	İndirgenmiş iyon
a_y	Yükseltgenmiş iyon
DMF	N,N-dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
E	Elektrod potansiyeli
E_o	Standart elektrod potansiyeli
e.n.	Erime noktası
EMK	Elektromotor kuvveti
HNP	Yarı nötralizasyon potansiyeli
H_o	Hammet'in asidlik fonksiyonu
K	Denge sabiti
k	20°C'de mL/derece kübik genleşme katsayısı
K_a	Asidin iyonlaşma sabiti
K_b	Bazın iyonlaşma sabiti
K_c	Derişimler cinsinden denge sabiti
K_d	Dissosyasyon sabiti
K_i	İyon çiftine dönüştürme sabiti
K_s	Otoprotoliz sabiti
K_{sp}	Çözünürlük çarpımı sabiti
K_w	Suyun iyonlaşma sabiti
k.n.	Kaynama noktası
pH	Hidrojen iyonları derişiminin eksi logaritması
pK_a	Asidlik sabitinin eksi logaritması
pK_{HA}	Toplam asidlik sabitinin eksi logaritması
pK_s	Otoprotoliz sabitinin eksi logaritması
T	Sıcaklık
TBAH	Tetrabutilamonyum hidroksit
THAM	Tris-hidroksimetil aminometan
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametil sülfon

TNMS	2,4,6-Trinitrobenzensülfonik asit
UV	Ultra viyole
Q_a	Deneysel olarak elde edilen tepkime sabiti
ϵ	Dielektrik sabiti

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Titrimetrik analizde su, bir çok üstünlükleri nedeniyle önemli bir çözücü niteliği taşımakla birlikte, asidlik ve bazlık sabitleri 10^{-8} ve daha düşük olan bileşiklerin sulu ortamda titrasyonları mümkün olmamaktadır. Ayrıca organik bileşiklerin çoğu suda çözünmemektedir. Bundan dolayı birçok organik maddenin susuz ortamda titrasyonları önem kazanmıştır. Susuz ortam titrasyonlarının çözücüye bağlı olarak farklılıklar gösterdiği bilinmektedir. Susuz ortamda uygulanabilen potansiyometrik, kondüktometrik, amperometrik ve spektrofotometrik titrasyonlar gibi titrasyon yöntemleri içinde en yaygın olanı potansiyometrik yöntemdir. Asidik özellik gösteren birçok organik bileşiğin potansiyometrik titrasyonları yapılarak, çeşitli çözücülerdeki pK_a değerleri tayin edilmiştir. Kantitatif bir tayin imkanı veren çalışmalar oldukça azdır [1-10].

Son yıllarda susuz ortamda triazol bileşiklerinin pK_a değerlerinin tayini ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmıştır [11-18]. Bu çalışmalarda susuz ortam çözücüsü olarak izopropil alkol, titrant olarak izopropil alkolde çözülmüş tetrabutilamonyum hidroksit (TBAH) kullanılmıştır [19-23]. Bu çalışmalarda genellikle kalitatif sonuçlar elde edilmiş, özellikle moleküldeki süstitüe grupların asidliğe etkisi detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Literatürde triazol bileşiklerinin başka çözücülerde de susuz ortam titrasyonlarının yapıldığı tespit edilmiştir [24-31].

Susuz ortam titrasyonları bir çok bileşiğin tayinine imkan vermekle birlikte kullanımda bir takım dezavantajları da beraberinde getirir. Genellikle çözücüler pahalıdır. Uçuculuğu yüksek olan maddelerdir ve çoğu zehirlidir. Çoğunun hacimce genleşme katsayısı sudan daha büyük olduğundan hacim ölçümlerinde hatalara yol açmamak için sıcaklık kontrollü çalışmak gerekir.

Literatürde verilen protonasyon sabitlerinin büyük bir çoğunluğu su ortamındaki değerlerdir. Ancak son yıllarda, biyolojik ortamların susuz ortamlara daha çok benzediği düşüncesi, susuz ortamlarda veya su ile karışık çözücülerde bulunan değerlerin önemini daha da artırmaktadır. Böyle ortamlarda tayin edilen protonasyon sabitlerinin canlı sistemlerdeki olayların aydınlatılmasında daha çok yardımcı olabileceği, bilim adamları tarafından düşünülmektedir. Konu bu açıdan da önem taşımaktadır.

Bir çözelti ortamında açığa çıkan proton, potansiyometrik yöntem ile en iyi izlenebildiğinden ve ayrıca bu amaçla kullanılacak diğer bütün yöntemlere göre doğruluğu daha yüksek olduğundan, protonasyon sabitlerinin tayininde potansiyometrik yöntem tercih edilir. Protonasyon sabitlerinin spektrofotometrik yöntem ile tayini, potansiyometrik yöntemden daha fazla zaman almaktadır, fakat spektrofotometrik yöntem potansiyometrik yöntem ile tayin edilemeyecek kadar çözünürlüğü az ve protonasyon sabiti oldukça düşük veya yüksek olan maddeler için ise ideal bir yöntemdir.

Geçen yüzyıl içinde, çoğu kimyasal maddenin sulu çözeltisindeki iyonik halleri, iyon hareketlilikleri, iyonik şiddetleri ve bunlardaki farklılıkların karşılaştırılması konusunda yeterli bilgi edinilmiştir. Bununla beraber susuz çözücülerdeki çalışmalar 1950'li yıllara kadar çok az yapılmış, bundan sonraki yıllarda ise bu konuya biraz daha fazla önem vermeye başlanmıştır. Çünkü dielektrik sabiti geniş bir skalada değişen ve solvasyon kabiliyeti farklı çözücülerdeki çözünen madde, çözücü ilişkilerini özellikle çok saf metal ve metal bileşiklerini elde etme süreçlerinde önemlidir. Bunun yanı sıra suda çözünmeyen organik bileşiklerin, asidlik, bazlık, iyon hareketliliği gibi bazı özelliklerinin susuz ortam çözücülerinde incelenmesi de önemlidir.

Su ortamında kuvvetli asitleri asidlik sırasına göre dizmek, suyun seviyeleme etkisi nedeniyle mümkün değildir. Halbu ki susuz asetik asit ortamında yapılan çalışmalar kuvvetli asitlerin de kendi aralarında kuvvetlilik sırasına sahip olduğunu göstermiştir (HClO_4 , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl). Ayrıca çok zayıf asitler ve bazlar su ortamında titre edilmemektedir. Bunun nedeni asit ve bazın, asidlik ve bazlık sabitlerinin çok düşük olmasının yanı sıra suyun 14 pH birimlik bir pH skalasına sahip olmasıdır. Halbu ki bazı çözücülerde bu skala 25 - 30 pH birimine kadar çıkabilmekte ve çok zayıf asit ve bazların dönüm noktaları saptanabilmektedir. Bunun yanında çok zayıf asitler bazik karakterli çözücüler içinde, çok zayıf bazlar ise asidik karakterli çözücüler içinde titre edilebilmektedir.

İyonlaşma sabiti deyimi genellikle asitlerin ve bazların kuvvetini ölçmek için kullanılan bir deyimdir. Bazen bu terim yerine "ayırışma sabiti" terimi kullanılırsa da, bu durum karışıklık oluşturur. Örneğin, polimerlerden monomerlerin ve hatta iyot moleküllerinden iyot atomlarının oluşması birer ayırışma olayıdır. Bu tip pek çok denge olayı bilinmektedir. Ancak bunların büyük çoğunluğu iyonlaşma değildir. Diğer taraftan, amino asitler gibi dipolar iyonlar iyonlaşmış durumda oldukları halde burada ayırışma söz konusu değildir. Bu karışıklığı ortadan kaldırmak için "iyonlaşma sabiti" deyimi sadece

dengedeki H^+ ve OH^- iyonlarının oluşumun söz konusu olduğu dengeler için kullanılmaktadır. H^+ iyonunun oluşumu ile ilgili iyonlaşma dengelerinin yerine bunlara protonasyon dengeleri denir ve bu dengelerin denge sabiti olan protonasyon sabitleri de ilgili iyonlaşma sabitinin tersidir.

Literatürde yaklaşık 8000 asidin iyonlaşma sabiti değerleri (pK_a) verilmektedir. Bu kadar çok pK_a değerinin tayin edilmesinin sebebi, tabii veya sentetik pek çok sayıdaki organik bileşikte asidik ve/veya bazik grupların bulunması ve bu grupların maddelerin kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerine tesir etmesidir.

İyonlaşma sabiti, bir maddenin herhangi bir pH'da oluşan farklı iyonik türlerin kesriyle ilgili bir sabit olduğundan, bir asit veya bazın iyonlaşma sabiti kullanılarak herhangi bir pH değeri için iyonlaşma yüzdesi hesaplanabilir.

İyonlaşma sabitlerinin tayin edilmesinin sebeplerini kısaca şöyle özetlemek mümkündür.

- a) Genellikle farklı iyonik türler farklı UV spektrumuna sahiptir. Ancak tek bir iyonik türün mevcut olduğu uygun pH seçildiğinde spektrofotometrik tayin yapılabilir. Bu pH'ın seçilmesi için iyonlaşma sabitinin bilinmesi gerektiği açıktır.
- b) Belli bir maddenin iyonik türlerinin fiziksel özellikleri kadar kimyasal ve biyolojik özellikleri de birbirinden farklıdır. Bir maddenin iyonlaşma sabiti bilindiği takdirde, bu maddenin en az iyonlaştığı pH aralığı bulunarak maksimum verimle izole edilebileceği şartlar tespit edilebilir ve bu bilgiler preparatif kimyada çok önemlidir.
- c) İyonlaşma sabitleri, yeni izole edilmiş maddelerin yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olabilir. Bu amaçla deneysel pK_a değerinin, teklif edilen yapı için teorik pK_a değerine uyup uymadığına bakılır. Eğer uyuyorsa teklif edilen yapıya önemli bir destek var demektir.
- d) Analitik kimyada pK_a değerleri poliprotik asit veya bazların, asit - baz titrasyon eğrilerinin yorumlanmasında da kullanılabilir.
- e) Tampon çözelti hazırlamak için kullanılan asidin pK_a 'sı biliniyorsa çeşitli pH'larda uygun tampon çözeltiler hazırlanabilir.
- f) pK_a değerlerinin bilinmesi metal - kompleks dengesi yönünden de önemlidir. Protonlanmış ve protonlanmamış ligandlar metallerle bağlanabilir. Bu tipteki metal kompleksleri metal ve ligandların kalitatif ve kantitatif tayini için kolaylık sağlar.

1.2. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri

Beşli halkada üç azot atomu ihtiva eden bileşiklere triazol 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 atomunununki ile aynıdır. Diğer azot atomlarının elektronik durumu ise diazollerdeki hidrojen taşımayan azot atomlarının durumu gibidir. Triazol, diazollerden daha zayıf bazik özellik gösterirken tetrazoller üç tersiyer azot atomunun indüktif etkileri sonucu hemen hemen bir alifatik karboksilli asit kadar kuvvetli bir asidlik gösterirler. Zayıf asidik özelliğe sahip 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5on halkasının asidliğinin tayini konusunda pek çok sayıda çalışma yapılmıştır. Çalışılan bileşiklere benzer yapıdaki triazol bileşiklerinin çeşitli susuz ortam çözücülerinde asidlikleri tayin edilmiş ve bu bileşiklerin asidlikleri üzerine çözücünün ve strüktürün etkisi incelenmiştir. 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5on türevi bileşikler ve 1,2,4-triazol türevi bileşiklerin asetonitril, 2-propanol, t-butanol ve N,N-dimetilformamid çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir. 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 miktarı düşürücü, idrar söktürücü, yüksek tansiyon düşürücü, ateş düşürücü, bitki büyüme düzenleyici, kan damarı genişletici, aritm önleyici, kan şekeri düşürücü, ağrı kesici v.b olmak üzere birçok biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir.

Yapılan bu çalışmada bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri, bazı 4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ile bazı 1,2,4-triazol türevi bileşiklerinin asidik özellikleri incelendi. Çalışmada farklı gruptaki çözücüler kullanılarak her bir ortam için asidlikleri belirlendi. Ayrıca çalışma sonuçları çözücünün, substituentin, dielektrik sabitinin ve her bir çözücüdeki asidik kuvvetlerinin etkisi yönünden incelendi [32-46]. Çalışılan maddelerin açık formülleri Şekil 5 – 20.'de verilmiştir.

1.3. Asit – Baz Kavramı

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 ise asidlerin kalay, çinko veya demir gibi aktif metallere etkisi sonucunda hidrojenin açığa çıktığını belirtmiştir. 1783'te Lavoisier, ametal oksitlerin asidik olduklarını belirtmiştir. Ancak bunun eksik bir belirleme olduğu, 1810 yılında Davy'in HCl'in özellikleri üzerine yaptığı çalışma sonucunda ortaya çıkmıştır [47].

1883 yılında Arrhenius, asidleri sulu çözeltide H^+ iyonu veren, bazıları ise OH^- iyonu veren bileşikler 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 (otodissosyasyon) şöyle gösterilebilir:



Kendi kendine ayrışma gösteren çözücüler amfiprotik çözücüler veya amfolitler olarak bilinir. Buradaki çözücüler amfiprotiktir.

Bu iki iyonun su molekülü oluşturmak üzere reaksiyona sokulması nötralizasyondur. Susuz ortamda amonyum sistemi için nötralleşmeye örnek, aşağıdaki gibi verilebilir.



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

Asit - baz tanımına evrensel yaklaşım 1923'te Brönsted-Lowry tarafından gelmiştir. Brönsted - Lowry'e göre bazlar proton alan, asidler ise proton veren maddelerdir. Bu tanımlama, proton alış verişini içeren bütün nötralleşme reaksiyonlarını içerir. Örnek olarak;



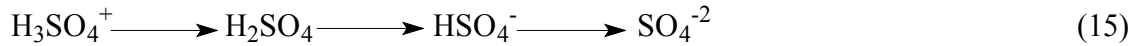
reaksiyon denklemi verilebilir.

Brönsted - Lowry'e göre asit - baz tarifindeki en çarpıcı nokta, bir asidin bir proton kaybederek yeni bir bazı (konjuge bazı), bir bazın proton alarak yeni bir asidi (konjuge asidi) oluşturmasıdır.



Asidin kuvvetliliği, moleküldeki H^+ iyonunu veya iyonlarını kolayca çözeltilmeye verebilme özelliğidir. Asit kuvvetliyse konjuge bazı zayıf, baz kuvvetliyse konjuge asidi zayıftır.

Bu dinamik yaklaşım çoğu amfiprotik çözücünde 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 göstermek içindir. Bu durumun tek dezavantajı, yük konusunda bir sınırlamanın kesinlikle olmayışıdır. Böylece asit, katyon (CH_3O^+), nötral molekül (CH_3COOH) veya anyon (HSO_4^-) olabilir. Bu durum bazlar içinde geçerlidir. Susuz ortamdaki pek çok nötralleşme reaksiyonu bu teori ile 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, elektron çifti veren maddeler ise baz olarak davranır. Bu teoriye göre nötralleşme, uygun bir elektron çifti veren ile o elektron çiftini alan madde arasındaki reaksiyonu içerir. Bu teori, hidrojen iyonu gibi bir elementle sınırlı değildir [48].

1.3.1. Asit – Baz Kavramında Seviyeleme ve Protoliz

Asit ve bazlar, amfiprotik çözücülerde çözüldüğü zaman aşağıdaki dengelerin oluşmasına bağlı olarak kısmi Bronsted nötralizasyonu (otoprotolizi) ortaya çıkar.

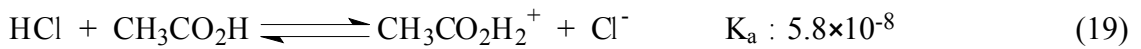
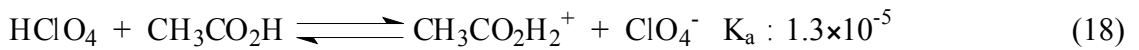
SH : Çözücü, AH : Asit ve B : Baz ise;



Burada şayet denge sağ tarafa doğru çalışıyorsa (yani iyonizasyon yönü tercih ediliyorsa), seviyeleme denilen özel bir durum ortaya çıkar. Bu otoprotolizde oluşan katyonlara liyonyum iyonu, anyonlara ise liyat iyonu denir. Bir çözücünün tabiatı, kuvvetli asit veya bazın bu çözücüde ne kadar kuvvetli olduğunu belirler.

Bir sulu çözelti için, en kuvvetli muhtemel asit H_3O^+ (H^+) iyonu, en kuvvetli baz ise OH^- iyonudur. H_3O^+ iyonundan kuvvetli (proton verici) bütün asitler H_3O^+ iyonu oluşturmak için suya proton verirler. OH^- iyonundan kuvvetli bütün bazlar H_2O 'dan H^+ iyonu alarak onu OH^- iyonu haline getirirler. H_3O^+ iyonundan güçlü olan asidin gücünün H_3O^+ iyonu değerine düşürülmesi, OH^- iyonundan güçlü olan bir bazın gücünün OH^- iyonu değerine düşürülmesi "seviyeleme etkisi" olarak adlandırılır [49].

Sulu çözeltilerde, kuvvetlerinin ayırımı yapılamayan asit ve bazların susuz çözücülerde kuvvetlerinin ayırımının yapılabilmesi mümkündür. Örneğin, perklorik asit ve hidroklorik asidin kuvveti, sulu çözeltide H_3O^+ iyonu kuvveti ile seviyelenmiştir. Oysaki $HClO_4$, asetik asit çözücüsü içinde HCl 'den daha kuvvetli bir asittir.



1.3.2. Asit – Baz Dissosyasyon Sabitleri

Bronsted - Lowry 'ye göre ;



Ancak proton transferi için proton alan bir bazın varlığı gereklidir. Hem proton alabilen hem proton verebilen bir çözücü molekülü, bir baz gibi davranabilir. SH ile gösterilen böyle amfiprotik çözücüler su, alkoller, karboksilli asitler (formik asit, asetik asit) olabilir.



Burada SH_2^+ iyonu, proton alımı sırasında oluşan liyonyum iyonu, yani solvate protonudur. Dengenin durumu, SH ve A^- molekül veya iyonunun bağlı bazikliği tarafından belirlenir. Denge sabiti ifadesi;

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{SH}_2^+]}{[\text{AH}] \cdot [\text{SH}]} \quad (23)$$

şeklindedir. Seyreltik çözeltilerde çözücünün miktarı, sabit olarak düşünülebileceğinden asidin dissosyasyon sabiti;

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{SH}_2^+]}{[\text{AH}]} \quad (24)$$

olarak yazılabilir. (22) dengesine göre, dengenin oldukça sağa kaydığı asitler kuvvetli asitlerdir ve asidlik sabiti çözücünün bazikliği ile orantılıdır. Ancak, çeşitli faktörler dengeyi etkiler. (24) dengesine benzer bir denge sabiti ifadesi, diğer konjuge asit - baz sistemleri için geçerlidir. Örneğin, yüklü A^- anyonu durumunda olan benzoat anyonu bir protonu bağlar. Proton veren molekül ile etkileşimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.



Burada S^- ; OH^- , CH_3O^- , CH_3COO^- iyonu (liyat iyonu) olabilir. Bu durumda bazlık sabiti,

$$K_b = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{S}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (26)$$

şeklinde yazılabilir. $[AH]$ çekilir ise;

$$[AH] = \frac{K_b \cdot [A^-]}{[S^-]} \quad (27)$$

ve (24) dengesinde yerine konursa;

$$K_a = \frac{[SH_2^+].[S^-]}{K_b} \quad (28)$$

elde edilir. Çözücünün su olması durumunda $[SH_2^+].[S^-]$ çarpımı suyun iyonlar çarpımına karşılık gelir.

$$[SH_2^+].[S^-] = K_w = K_a \cdot K_b \quad (29)$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad (30)$$

Proton alan bazlar (anilin gibi), amfiprotik çözücülerde (asetik asit gibi) çözüldüklerinde proton transferi çözülmüş bazın serbest elektron çiftine doğru bir eğilim gösterir. Dissosiyasyon dengesi ve denge sabiti,



$$K_b = \frac{[BH^+].[S^-]}{[B]} \quad (32)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece, proton kabulü sırasında yeni bir asit oluşur. Daha kuvvetli donör - asit, daha zayıf akseptör - baza karşılık gelir. Aşağıdaki ilişki katyonik bir asidin proton veren rolünü göstermektedir [50].



$$K_a = K_{BH^+} = \frac{[SH_2^+].[B]}{[BH^+]} \quad (34)$$

1.3.3. Asit ve Bazlığa Elektronegativitenin ve Atom Boyutunun Etkisi

Organik monoprotik asitleri HA şeklinde ifade edersek, A atomunun elektronegativitesinin asidliği etkileyen en temel etkilerin başında geldiği belirtilebilir. A atomunun elektronegativitesi ne denli fazla ise HA bileşiklerine ilişkin asidlik o denli fazla olur. Zira A atomunun elektronegativitesi arttıkça bağ polarizasyonu artar.



Farklı bir ifade ile, HA kovalent bağına ilişkin iyonik karakterin A atomunun elektronegativitesindeki artışa bağlı bir artış gösterir. Buna göre, HA molekülünden baz görevini üstlenecek bir moleküle (B:) protonun aktarılmasının daha kolay gerçekleşeceği görülür.

1.3.4. Asit ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Etkenler

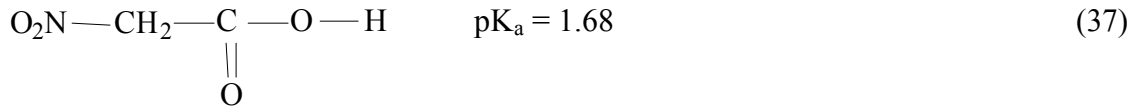
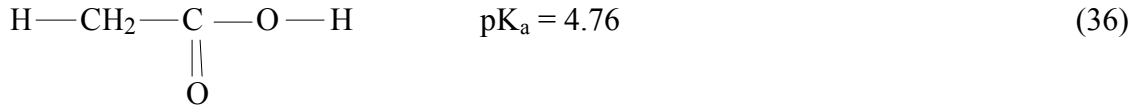
Temel yapıya bağlı olan fonksiyonel gruptaki atomların konumları, özellikleri ve düzenlenmeleri asidliği ve bazlığı etkileyen temel etkenlerdendir. Bu etkenler yapısal etkenler olarak açıklanır. Yapısal etkenleri aşağıda ki gibi sıralıyabiliriz.

- a) Alan Etkileri
- b) Rezonans Etkileri
- c) İndüktif Etkiler
- d) Hibritleşme Etkileri
- e) Sterik Etkiler
- f) Hidrojen Bağı Etkileri
- g) Periyodik Tablodan Karşılaştırmalar

1.3.4.1. Alan Etkileri

Alan etkilerinin asidlik üzerine etkisine örnek olarak, asetik asit ve nitroasetik asidin asidliği karşılaştırılabilir. Bu iki molekülün yapısındaki tek fark H yerine NO₂'nin bulunmasıdır. NO₂ grubu kuvvetli elektron çekici bir grup olduğundan nitroasetik asidin anyonundaki negatif yüklü COO⁻ grubundan elektronları çeker.

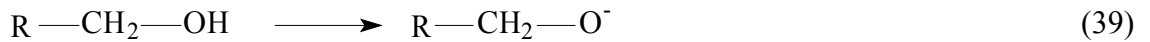
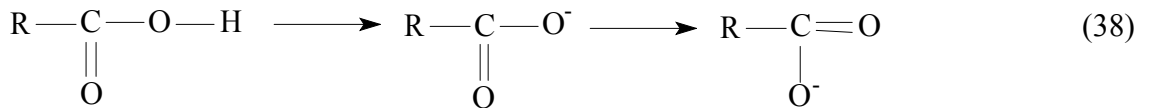
pK_a değerleri kıyaslanacak olursa, nitroasetik asidin asetik asidten 1000 defa daha kuvvetli asit olduğu görülür.



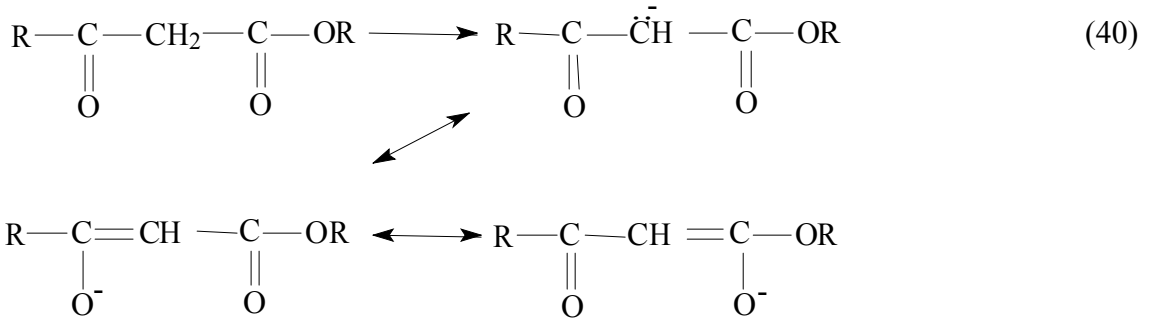
Negatif yüklü bir merkezden elektron çekilmesi ile oluşan bir etki, yükü dağıttığı ve bunun sonucunda elektron yoğunluğunu azalttığı için, kararlılaştırıcı bir etkidir. Böylece elektron çekici gruplar, anyonun negatif yükünü dağıttıkları için asidliği arttırmalar, bazikliği azaltırlar. Elektron salıcı gruplar ise anyonun negatif yük yoğunluğunu arttırdığından asidliği azaltıcı, bazikliği arttırıcı etkide bulunurlar.

1.3.4.2. Rezonans Etkileri

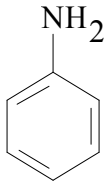
Bazı durumlarda kararlı kılan ancak konjuge asidini kararlı kılmayan rezonans, asidliğin artmasına neden olur. Karboksilik asitlerin asidliklerinin primer alkollerin asidliğinden daha yüksek olması bu etki ile açıklanabilir.



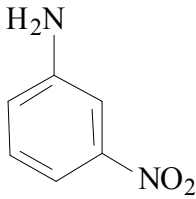
Karboksilat anyonu rezonans ile kararlı bir anyondur. Alkoksi anyonu ise böyle bir kararlılığa sahip değildir. Böylece negatif yük, karboksilat anyonunda iki oksijen atomu üzerinde dağılmaktadır. Alkoksi anyonunda ise, oksijen atomu üzerinde yoğunlaşmıştır. Aynı etki C - O veya C = N grubu taşıyan bileşiklerde de görülür. Bu nedenle amidler (RCONH_2), aminler (RCH_2NH_2)'den daha asidik, esterler ($\text{RCH}_2\text{COOR}'$), eterlerden ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$) ve ketonlar ($\text{RCH}_2\text{COR}'$) alkanlardan ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}'$) daha asidikdir. Rezonans etkisi, aynı karbon atomuna iki karbonil grubu takıldığı zaman artar. Örnek olarak β -keto esterler, basit ketonlar veya esterlerden daha asidikdir.



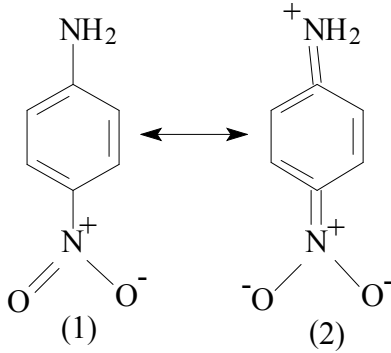
Rezonans etkileri, aromatik aminlerde de önemlidir. m-nitroanilin, anilinden zayıf bir bazdır.



Konjuge asidin $\text{pK}_a = 4.60$ (41)



Konjuge asidin $\text{pK}_a = 2.47$ (42)



Konjuge asidin $\text{pK}_a = 1.11$ (43)

p-nitroanilin ise, daha da zayıf bazdır. Çünkü, NO_2 grubu daha uzak olduğundan elektron çekmesi daha azdır. Bu sonucu (2) rezonans yapısını göz önüne alarak açıklayabiliriz. Ortaklanmamış elektron çiftinin elektron yoğunluğu, p-nitroanilinde m-nitroanilindekinden daha azdır. m-nitroanilinde (2) rezonans yapısı mümkün değildir [51].

1.3.4.3. İndüktif Etkiler

İndüktif etki, bir bağ veya grubun sigma bağları aracılığı ile komşu bağlara polarizasyon kazandırmasıdır. Eksi yüke sahip grup veya atomlar ile eksi yüklü reaktif merkeze doğru yönelmiş polar grupların elektron itici indüktif etkileri vardır. İndüktif elektron itici gruplar I^+ , indüktif elektron çekici gruplar ise I^- ile gösterilir. İndüktif elektron çeken gruplar (I^-), asidliği arttırırken bazlığı azaltırlar. İndüktif elektron çeken gruplar (I^-), elektron yoğunluğunu kendi üzerlerine çekerek elektron yoğunluğu azaltırlar ve bu yapıyı kararlı kılar, buda anyonun kararlığına, dolayısıyla asidliğin artmasına neden olur. Baziklik açısından bu durum, bazikliğin azalmasına neden olur.

İndüktif elektron iten gruplar (I^+) ise, anyonun elektron yoğunluğunu daha da arttıracaktır, buda anyonun kararsız olması ve asidliğin azalması anlamına gelir. Baziklik açısından bu durum düşünüldüğünde, elektron yoğunluğunun artması ile bir çift elektron verme yatkınlığı artacak, dolayısıyla bazikliğin artmasına sebep olacaktır.

1.3.4.4. Hibritleşme Etkileri

Organik bir bazın bazikliğı, ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu hibrit orbitallerine göre değişir. Ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitalde s karakteri arttıkça, baziklik azalır. Ortaklanmamış elektron çifti sp^3 hibrit orbitalinde ise baziklik en fazla, sp^2 de ise az ve sp hibrit orbitalinde ise baziklik en az olacaktır.

Bir orbitalde s karakteri arttıkça, bu orbital elektronlarının daha sıkı tutulmaları söz konusudur. Ortaklanmamış elektron çiftinin merkez atom tarafından sıkı tutulması, bu elektronların Lewis asidleri ile bağ kurabilme yatkınlıklarını, dolayısı ile bazikliğı azaltır. Asidlik açısından düşünülürse, en fazla asidlik sp hibritleşmiş bileşiklerde, en az asidliğin ise sp^3 hibritleşmiş bileşiklerde olduğu görülür.

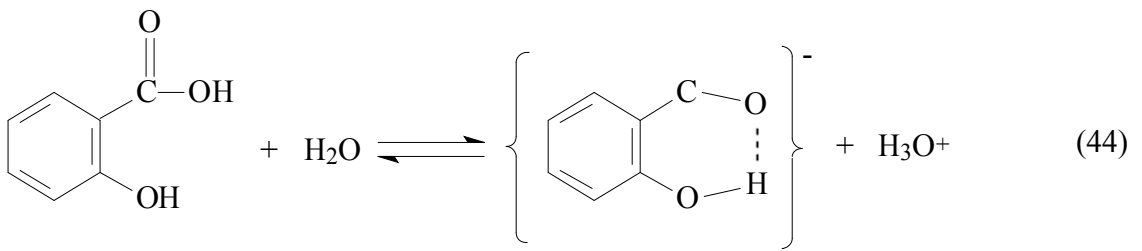
Bir s orbitalinin enerjisi, bir p orbitalininkinden daha düşüktür. Bu nedenle, daha fazla s karakterine (%s miktarı) sahip olan hibrit orbitalinin enerjisi daha düşüktür. Bu yüzden, sp hibritize bir karbondan oluşan bir karbanyon, sp^2 hibritize bir karbonunkinden daha kararlıdır. Yani, $H-C \equiv C:^-$ 'de ortaklanmamış elektron çiftinin olduğu karbonun s karakteri, $CH_2=C:^-$ ve $CH_3CH_2:^-$ 'den daha fazla olduğundan daha zayıf bazdır [51].

1.3.4.5. Sterik Etkiler

Protonun kendisi çok küçük olduğundan, proton transfer reaksiyonlarında sterik engele çok nadiren rastlanır. Sterik etkiler, daha büyük asidlerin yer aldığı Lewis asit - baz reaksiyonlarında daha yaygındır. Örnek olarak o-t-butil benzoik asit, p-izomerinden 10 kat daha fazla asidiktir. Proton asit - baz reaksiyonları, sterik etkilere çok duyarlı değillerdir. Protonun son derece küçük bir iyon olması nedeniyle, bir molekülün ayrılarak ikinci moleküle bağlanması, her iki molekül açısından önemli bir hacim değişikliğine neden olmaz. Bir bileşiğin birincil, ikincil, üçüncül olmaları durumunda ki asidlik ve bazlık birbirine yakındır. Ancak, sterik yönden oldukça engelli bir bileşikte protonun ayrılması sonunda oluşan anyonun çözücü molekülleri tarafından iyi solvatize edilememesinden kaynaklanan sterik etkiden dolayı, asidlik azalma gösterir. Sterik etkinin, asit ve bazların kuvvetlerini etkilememelerinin bir diğer dolaylı yoluda, rezonans engellemeleridir [52].

1.3.4.6. Hidrojen Bağı Etkileri

Molekül içi hidrojen bağı, asit veya baz kuvvetini büyük ölçüde etkileyebilir. Örneğin, o-hidroksi benzoik asit için pK_a 2.98 iken, p-izomeri için 4.58 'dir. Orto izomerin konjuge bazının OH^- ve COO^- grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağı, anyonu kararlı kılar ve asidliğin artmasına neden olur. Molekül içi hidrojen bağlanması asidliği arttırıcı, bazikliğı azaltıcı bir etki gösterir.

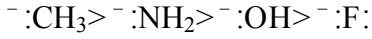


Oluşan anyon, molekül içi hidrojen bağlanmasından dolayı daha kararlı hale gelmiştir. Anyonun kararlı olması ise, asidliğin artmasına neden olur. Baziklik açısından ise, hidrojen bağlanması elektron sunabilirliğini engelleyeceğinden bazikliğı azaltır.

1.3.4.7. Periyodik Tablodan Karşılaştırmalar

Periyodik tabloda bir periyotta soldan sağa gidildikçe asidlik,

$\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ sırasına göre artar. Baziklik ise,



sırasına göre azalır. Bu davranış, elektronegatifliğin bir periyotta soldan sağa doğru artması ile açıklanabilir. Karboksilik asitler, amidler ve ketonlar arasındaki asidlik farkının ($\text{RCOOH} >> \text{RCONH}_2 >> \text{RCOCH}_3$) sorumlusu bu etkidir. Periyodik tabloda bir grupta yukarıdan aşağıya doğru inildikçe elektronegatifliğin azalmasına rağmen asidlik artar, baziklik azalır. Asidlik, $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ ve $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S}$, bazlık sırası $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$ şeklindedir. Bu davranış, söz konusu atomların büyüklükleri ile ilgilidir. Örneğin F^- iyonu, I^- iyonundan daha küçüktür ve protonu daha kolay çeker.

1.3.5. Asit ve Bazlığa Çözücü Etkisi

Organik bileşiklerin asidlikleri veya baziklikleri, içinde çözüldükleri çözücünün niteliklerine bağlıdır. Çözücünün asidlik veya bazlık kuvveti, çözünen asidin veya bazın kuvvetini etkiler. Ayrıca çözücünün iyonize etme gücü de çözünen asit veya bazların kuvvetlerini etkileyen önemli bir etkidir. Diğer taraftan çözücünün iyonize etme gücü ise, dielektrik sabitinin yüksekliğine ve iyonları solvatize edebilme özelliklerine bağlıdır.

Etanoik asidin su ve benzen içindeki asidlikleri kıyaslandığında, su içinde $\text{pK}_a = 4.76$ iken, benzen içindeki asidlik ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu durum, benzenin dielektrik sabitinin çok küçük ($\epsilon = 2.3$) olmasının yanı sıra, bazik özellik göstermemesi ve iyonları solvatize edememesinden kaynaklanır.

Suyun bir çok madde için iyi bir çözücü olmasına rağmen, organik bir asit veya bazın suda çözünmemesi veya pK_a ve pK_b değerlerinin 14 - 0 arasındaki bölgesinin dışında olmaları durumunda, su içinde pK_a veya pK_b değerlerini bulmak güçtür. Bu durumda, susuz ortam veya su - çözücü karışımlarında asidlik veya bazlık sabitleri tayin edilir.

1.3.6. Asit ve Baz Kuvvetine Ortamın Etkisi

Yapısal özellikler, asidlik ve bazlık kuvvetini etkileyen yegane etkenler değildir. Sıcaklık, etkenlerden biridir. Ancak daha da önemlisi, çözücü etkisidir. Çözücü, solvasyon yoluyla asidlik ve bazlık kuvvetini önemli ölçüde etkiler. Bir baz, konjuge asidinden daha fazla solvate olmuşsa, daha kararlı olduğu söylenir. Örneğin, sterik etkilerin söz konusu olmadığı metilamin, amonyaktan daha kuvvetli amindir. Dimetil amin ise, daha kuvvetlidir. Bu sonuçlar, elektron salıcı metil gruplarının etkisi ile açıklanabilir. Ancak,

daha da kuvvetli olması beklenen trimetilamin, dimetilaminden ve metilaminden daha zayıf bazdır. Bu anormal davranış, hidrasyonla (bir iyonun su molekülleri ile solvate olması) açıklanabilir. Pozitif yüklü NH_4^+ iyonunun su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturması, dolayısıyla NH_3 'dan daha iyi solvate olur. Bu etki, amonyağın baz kuvvetinin 11 pK birimi daha fazla olmasına yol açar. Hidrojenler yerine metil gruplarının girmesi ile hidrasyon azalır ve trimetilaminin baz kuvveti 6 pK birimi kadar fazla olur.

Burada iki etki zıt yönde çalışmaktadır. Metil gruplarının sayılarının artması ile alan etkisi bazlığı arttırırken, hidrasyon yoluyla solvasyonu da azaltmaktadır. Çözücünün protik veya aprotik olması da asidliği veya bazlığı etkiler. Çünkü, anyonların protik çözücü ile (hidrojen bağı oluşturabilir) veya aprotik çözücü ile solvasyonunda farklılık vardır. Örnek olarak, N,N-dimetilformamid içinde pikrik asit HBr 'den daha kuvvetlidir. Su da ise, HBr daha kuvvetlidir. Bu durum, anyonun büyüklüğü ile açıklanabilir. Yani, büyük iyon pikrat $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$ çözücü tarafından küçük iyon Br^- iyonundan daha iyi solvate olur. Çözücünün iyonik şiddeti de aktiflik katsayısını etkilediğinden, asidlik ve bazlığı etkiler. Proton transfer derecesinin belirlenmesi için genel olarak amfiprotik çözücünün kendisi, referans asit ve baz olarak ele alınır. Literatürde ki çoğu K_a ve K_b verilerinde su, referans asit ve baz alınarak hesaplanmıştır. Su, çok zayıf bir asit ve bazdır. Benzer amfiprotik özellikte birçok çözücü vardır. Metanol, izopropanol ve asetik asit gibi.

Uygun çözücünün seçimi, K_a değerlerini karşılaştırmak için önemlidir. Çok yüksek bazik çözücüde kuvvetli ve orta kuvvette asitlerin dissosiyasyon sabitleri arasındaki fark, çözücünün seviyeleme etkisi nedeniyle güçlkle görülür. Çok asidik ortam da uygun değildir. p-Toluen sülfonik asit, sülfürik asit içinde güçlkle dissosye olur. Triklorasetik asit ise, asetik asit içinde zayıf asittir. Zayıf bazların baz kuvveti, ya konjuge asidin kuvveti ile yada $1 / K_{\text{BH}^+}$ değeri ile ifade edilir. Konjuge asidin asidlik sabiti ne kadar büyük i se, onun $1/\text{uzaklık}$ değeri o kadar küçüktür. Yani, o kadar daha zayıf bazdır. Anilinyum iyonunun asidlik sabiti, $10^{-4.58}$ 'dir ve asetik asidten ($10^{-4.76}$) daha kuvvetlidir. Çok asidik çözücülerde su, proton alandır. Formik, asetik ve propiyonik asidte su, baz gibi davranır. Suyun baz kuvveti, çözücüye göre değişir.



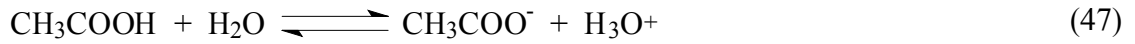
Burada, SH etanol veya formik asit olabilir. Etanolde $\text{pK}_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0.8$ iken, formik asidte $\text{pK}_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1.2$ 'dir. Görüldüğü gibi, hidroksonyum iyonu etanolde daha kuvvetli katyonik

asittir. Yada, su etanolde daha zayıf bazdır. Buradan, asidik çözücülerin çok zayıf bazların titrasyonunda kullanılmadan önce susuz hale getirilmesi gerektiği açıklığa kavuşmaktadır.

Çok zayıf bazların sülfürik asitte iyonlaşması düşünülürse, sülfürik asit iyonik ve iyonik olmayan maddeleri çözmesi bakımından önemli bir çözücüdür. Sülfürik asit iyon - solvasyon kabiliyeti en yüksek çözücülerden biridir. Oksijen ve azot atomlarını içeren çoğu molekül, (aminler, eterler, ketonlar, aldehytler, alkoller ve esterler) sülfürik asidteki protonları koordine etme yetenekleri vardır [50-51].

1.3.7. Asidlik ve Bazlık Üzerine Dielektrik Sabitinin Etkisi

Çözücünün dielektrik sabiti büyüdükçe, hem asidlik hemde bazlık sabiti büyür. Örneğin, suyun dielektrik sabiti $\epsilon = 79$, metanolün ki $\epsilon = 33$ 'dür. Bu, suyu H^+ ve OH^- iyonları şeklinde ayırmak için gerekli enerjinin, alkolü H^+ ve $C_2H_5O^-$ iyonları şeklinde ayırmak için gerekli enerjiden daha az olduğu anlamına gelir. Bir çözücünün dielektrik sabiti ne kadar büyük ise, içinde çözünen yüksüz bir asit veya bazın sabiti o kadar büyük olur. Bir asidin protolizi aşağıdaki üç tipten birine uyar.



Çözücünün dielektrik özelliklerindeki değişimin bu üç tipten her biri üzerinde farklı etkisi vardır. Bu etkileri, aşağıdaki durumlar şeklinde sıralıyabiliriz.

1. Durum: Reaksiyona giren maddeler arasında herhangi bir Coulomb çekimi yoktur. Protonların ilerleme derecesi, bu nedenle esas olarak çözücünün dielektrik sabitine değil, çözücünün bazlığına bağlıdır. (Coulomb çekimi varsa, dielektrik sabiti ile ters orantılıdır)

2. Durum: Coulomb çekimi, dissosyasyonu engeller. Bu nedenle asidin asidliği, çözücünün dielektrik sabiti ile artar. Dielektrik sabitinin artışı, Coulomb çekiminin azalması demektir.

3. Durum: Bu etki, asit negatif yük taşıdığı zaman daha çok telaffuz edilir. Bu durumda dissosyasyon, iki değerli negatif iyonu oluşturur.

Örneğin, pozitif yüklü amonyum iyonunun suda ve alkolde (ikisinin de bazlığı hemen hemen aynı) ki asidlik sabitleri hemen hemen aynıdır. İki çözücünün dielektrik sabitleri

önemli ölçüde farklı olmasına rağmen, bir karboksilik asidin asidliği alkolde, sudakinden daha düşüktür. Karboksilik asidin ve amonyum iyonunun sudaki asidlikleri aynı olsaydı, iki maddeden herhangi biri, diğerinin varlığında titre edilemezdi. Ancak, daha az polar bir çözücüde karboksilik asit daha az asidik olup, iki maddeyi ayrı ayrı titre etme olanağı olacaktır [3].

1.3.8. Asidlerin ve Bazların Titrasyonunda Kullanılan Genel Çözücüler

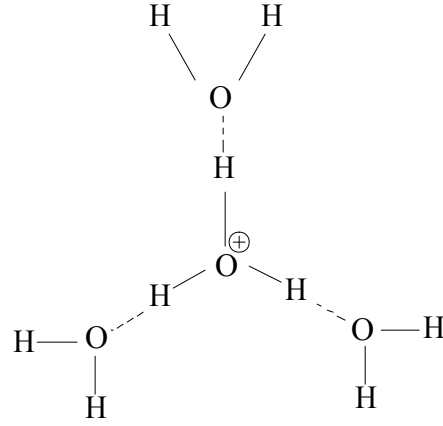
1.3.8.1. Su

Su, tabiatta yaygın olarak bulunan ve özellikle analitik kimyada çok kullanılan bir çözücüdür. Bu durum, suyun tuzlarda iyonlar arası çekim kuvvetlerini azaltmasından, bazı moleküler yapıdaki maddelerin iyonlarına ayrılmasını kolaylaştırmasından, buharlaşma ısısının çok büyük olması ve geniş bir sıcaklık aralığında sıvı olmasından ve hidrojen bağı verme meylinde kaynaklanır. Su moleküllerinin kovalent karakterinden dolayı, saf su elektriği pek az iletir. Fakat gerçekte, oksijen - hidrojen bağı iki elementin elektronegativitelerindeki farktan dolayı polar karaktere sahiptir. Su molekülünün açılmalı yapısı, molekülün polar bir karaktere sahip olmasına sebep olur. Hidrojen atomları kısmi pozitif, oksijen atomları ise kısmi negatif yüklüdür.

Çok hassas elektriksel ölçümler, saf suyun elektrik akımını çok az fakat ölçülebilecek derecede iletmediğini gösterir. Çok saf suyun spesifik iletkenliği, 18°C 'de 4.4×10^{-8} S. cm 'dir. Bu, suyun çok az fakat önemli ölçüde proton transfer reaksiyonuna göre iyonlaştığını ve bir denge oluşturduğunu gösterir.



Aslında bu eşitliklerin her ikisi de tam doğru değildir. Basit eşitlik, serbest protonların varlığını düşündürür. Fakat böyle küçük yüklü bir parçacığın dissosye olmamış ama polar karakterli su molekülleriyle etkileşmeden kalması, pek muhtemel değildir. Sıvı su molekülleri birbirleriyle de etkileşeceklerdir ve suyun birkaç molekülden ibaret agregatlar içerdiği bilinmektedir. Böylece, suyun iyonlaşmasından oluşan katyonu H_3O^+ şeklinde göstermek daha doğru olur, hatta belki de aşağıdaki gibi H_9O_4^+ katyonu gösterimi gerçeğe daha yakın olacaktır.

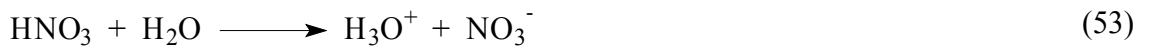


Şekil 1. Suyun iyonlaşmasından oluşan H_3O^+ kationunun açık yapısının gösterimi

Bunlara rağmen, hidratlaşmış protonların boyutu ve bileşimi gerçekte sabit olmayıp şartlara bağlı olarak değişebilir. Bu yüzden, gelenek olarak hidronyum iyonu denilen H_3O^+ gösterimi kullanılır. Yanlış anlama tehlikesi yoksa, söz konusu iyon herhangi bir asit - baz reaksiyonuyla ilgili değilse, basitçe H^+ iyonu gösterimi kullanılır. Bu sembolün, sulu çözeltilerde daima hidratlaşmış bir protonu gösterdiği düşünülür.

Suyun iyonlaşması reaksiyonunda, su moleküllerinden birisi diğer moleküle proton vererek H_3O^+ iyonunu oluşturur. Proton kaybeden moleküle proton donör, proton alan moleküle ise proton akseptör denir. Bazı su moleküllerinin donör, bazılarının ise akseptör olduğu ifadesi elbette keyfi bir ifadedir. Genel olarak burada, protonla ilgili olarak su moleküllerinin donör - akseptör karakteri kastedilir.

Su moleküllerinin donör - akseptör karakteri, sadece kendi aralarındaki etkileşmelerinden değil, aynı zamanda başka moleküller ile olan reaksiyonlarında da söz konusudur. Bu donör - akseptör özelliği, asit - baz reaksiyonlarının temelini oluşturur. Su, hem zayıf asit hem de zayıf bazdır. Kuvvetli asitler suda tamamıyla dissosye olurlar.



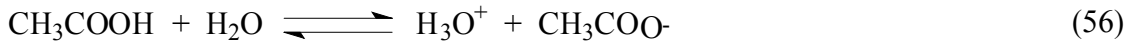
Bu üç kuvvetli asit, farklı asidlik kuvvetine sahip olmasına rağmen hepsi suda aynı asidi (H_3O^+ iyonu) oluştururlar. Bu yüzden aynı asidlik kuvvetinde görünürler. Su ile

asidlerin reaksiyonu sonucunda daha zayıf asit olan H_3O^+ asidi oluşur. Bu asit ise, asidlerin kuvvetini azaltır. Buna dengeleme etkisi denir. Kuvvetli bazlar da su ile tamamen reaksiyona girerler.

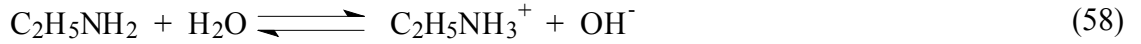


Bu iyonlar suda solvatize olmuşlardır. Fakat su, solvatize proton olduğunda sadece bir iyon için kimyasal formülde hesaba katılır. Bu örnekler, su içinde var olabilen en kuvvetli bazın OH^- iyonu olduğunu ve daha kuvvetli bazlar sulu çözeltilerde OH^- iyonunun baziklik kuvvetini dengelediğini gösterir.

Zayıf asit ve bazlar suda kısmen iyonlaşırlar. Asidlerin ve bazların kuvvetleri onların iyonlaşma sabitleriyle (K_a veya K_b) verilir. Örneğin;



$$K_a = \frac{[H_3O^+].[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad (57)$$



$$K_b = \frac{[C_2H_5NH_3^+].[OH^-]}{[C_2H_5NH_2]} = 4 \times 10^{-4} \quad (59)$$

Burada suyun amfoter olduğu bariz bir şekilde görülmektedir. Tuzlar su içinde bir hayli fazla iyonlaşırlar. Zayıf bir asit ve kuvvetli bir bazdan oluşan tuz veya zayıf bir baz ile kuvvetli bir asitten oluşan tuzun suda tamamen iyonlaştığı farzedilir. Bundan dolayı, suda tipik bir asit - baz titrasyonunda denge sabiti, zayıf asit ve bazın dissosyasyon sabitiyle, çözücünün K_s 'sine bağlıdır. Örneğin, zayıf asit HA'nın kuvvetli baz NaOH ile titrasyonu,



$$K = \frac{[A^-]}{[HA].[OH^-]} \quad (61)$$

pay ve payda $[H^+]$ ile çarpıldığında,

$$K = \frac{[A^-].[H^+]}{[HA].[OH^-].[H^+]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (62)$$

ifadesi elde edilir.

1.3.8.2. Aseton



Yüksek saflıktaki aseton (k.n. = 56 °C, $\epsilon = 20.7$, $K_s = 10^{-30}$), önemsenmeyecek ölçüde asidik ve bazik safsızlıklara sahip olduğundan dolayı saflaştırılmaksızın kullanılabilir. Geniş potansiyel aralığına sahiptir. Fenoller, karboksilik asitler ve diğer asidik bileşiklerin pek çoğu, aseton içinde başarılı bir şekilde titre edilebilir. Baz karışımlarının titrasyonu için iyi bir çözücüdür. Anilin kadar zayıf bazlar, dioksandaki HClO₄ çözeltisiyle aseton içinde rahatlıkla titre edilebilirler.

Tablo 1. Bazı alkollerin fiziksel özellikleri

Alkoller	Kaynama Noktası (°C)	ϵ	K_s
Metanol CH ₃ OH	64.7	33.0	$10^{-16.7}$
Etanol C ₂ H ₅ OH	78.4	24.0	$10^{-19.5}$
2-propanol $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$	82.4	18.3	$10^{-20.8}$

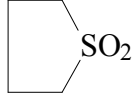
1.3.8.3. Alkoller

İzopropil alkol, listedeki üç alkolden en büyük potansiyel aralığına sahip olanıdır ve otoprotoliz sabiti de en küçüktür. Uçuculuğunun az olması, mükemmel saflıkta üretilmesi, daha düşük asidliği ve yüksek dielektrik sabitine sahip olması, 2-propanolü asit ve bazların pek çoğunun titrasyonu için mükemmel bir çözücü yapmaktadır.

HClO₄ ve kuaterner amonyum hidroksit titrantları, hem asitlerin hemde bazların titrasyonunda 2-propanol içinde kararlıdır. Alkoller, iyi solvatize özelliklere sahiptir. Asit ve bazların titrasyonunda, homokonjugasyon etkileri görülmez.

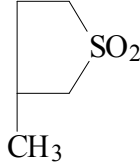
1.3.8.4. Sülfalanlar

Sülfalan



(64)

3-metil sülfalan



(65)

Sülfalan (k.n. = 285 °C, ϵ = 44, e.n. = 28 °C) ve 3-metil sülfalan (k.n. = 276 °C, e.n. = 0 °C), çözücülerinin asit - baz titrasyonlarında çözücü olarak davranışları oldukça benzerdir. Sülfalan daha ucuzdur. 3-metil sülfalan, oda sıcaklığında sıvı olmasından dolayı daha kullanışlıdır. Her ikisi de pek çok numunenin çözülmesi için iyi birer çözücüdür. İkisinin karışımı da kullanılabilir. Asit - baz titrasyonlarında kullanılan çözücüler içinde en büyük potansiyel aralığına sahip olanıdır ve bu potansiyel aralığı 1750 mV olarak tespit edilmiştir. Bazlar, dioksandaki HClO₄ veya daha kararlı sülfalandaki HClO₄ ile sülfalan içinde, asitler ise 2-propanoldeki TBAH ile titre edilirler. Sülfalanlar, vakumda fraksiyonlu destilasyon ile veya taze hazırlanmış alumine kolondan geçirerek saflaştırılır.

1.3.8.5. Organik – Su Karışımları

Bazı zaman zayıf asit ve bazları sulu çözeltilerde titre etmek gerekir. Su ve karışabilir organik çözücü ilavesiyle, titrasyondaki dönüm noktasının keskinliği arttırılabilir. Sulu çözeltiye organik çözücü ilavesiyle çok daha keskin dönüm noktası elde edilir.

1.3.8.6. ASTM Titrasyon Çözücüsü

%50 Toluen , %49.5 2-propanol ve %0.5 sudan ibarettir. Bu karışım, petrol ve diğer endüstri numunelerinin büyük bir çoğunluğunu çözer. Bir çok asit ve bazların titrasyonuna izin verir. Asidler, 2-propanoldeki KOH ile, bazlar ise 2-propanoldeki HCl ile titre edilirler.

1.4. Susuz Ortam Çalışmaları

Susuz ortamda, teorik ve pratik önemi olan ilk makale 1910 yılında Folin ve Wentwort tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada, yağ asidlerinin kloroform, karbontetraklorür, benzen, toluen gibi çözücülerde, fenolftalein indikatörü yanında sodyum etoksit ile titrasyonu için bir yöntem verilmiştir [53]. Ancak bu yöntem o zamanlarda çok az ilgi görmüş ve bir müddet bu konu ile ilgili makale yayınlanmamıştır. 1947 yılında Witschonke ve Kraus, nitrobenzende bazı maddelerin iletkenlikleri, bazikliği üzerine çalışmalar yapmış ve bu çözücü de elektrodların özelliklerini incelemiştir. Aynı zamanda asetik asit, metanol, asetonitril ve nitrometan gibi diğer çözücüler içerisinde bulunan değerler ile nitrobenzendeki değerleri karşılaştırmışlardır [54]. 1953 yılında, susuz ortamdaki çalışmalara büyük emeği geçen James S. Fritz'in bir makalesi yayınlanmıştır [53]. Bu makalede, farklı bazikliğe sahip amin karışımlarının ayrı ayrı dönüm noktası verecek şekilde analizine ait titrasyonların teorisi tartışılmış, aromatik ve alifatik amin karışımlarının analizine ait örnekler verilmiştir. Ayrıca, primer ve sekonder amin karışımlarının da tek bir titrasyonla ayrı ayrı tayin edilebileceği rapor edilmiştir. Böyle bir karışımın analizi, ortama salisilaldehit ilave edilerek primer aminin schiff bazı oluşturmasına dayandırılmıştır.

Bir ilaç firmasında çalışan Ciaccio ve arkadaşları, farmakolojide çok yaygın olarak kullanılan 1 - 4 disubstitue piperazinlerin susuz ortamda hızlı, basit ve ucuz olarak tayin edilebileceğini 1957 yılında yayınladıkları bir çalışmada belirtmişlerdir. Bu çalışmada çözücü olarak asetik asit, nitrometan ve asetonitril, titrant olarak ise perklorik asit kullanmışlardır.

Gündüz ve Kılıç, ilk makalede nitrobenzen ortamında bazı schiff bazlarını perklorik asit ile potansiyometrik olarak titre ederek schiff bazlarının bazlık gücüne etki eden faktörleri incelemiştir [5]. Bu makalede düzgün, S şeklinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinin elde edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu makalede, bazlığa etki eden faktörlerin

indüktif etki, sterik etki, çözücü etkisi, hidrojen bağları ve rezonans etkisinin de olduğu vurgulanmıştır.

Gündüz ve arkadaşları yine 1986 yılında yayınladıkları bir başka makalede, alifatik aminlerin nitrobenzen ortamındaki baziklik sırasını incelemiştirler [8]. Bu çalışmada, çözücü olarak nitrobenzen, titrant olarak perklorik asidin nitrobenzendeki çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan titrasyonlarda çok iyi S şeklinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinin elde edildiği belirtilmiştir. Makalede, aminlerdeki alkil grubunun sayısının artmasının genelde bazikliği artırıcı yönde ve alkil grubunun büyüklüğündeki artışın ise, genelde bazikliği azaltıcı yönde etki ettiği sonucuna varılmıştır.

Gündüz ve arkadaşları tarafından 1987 yılında yayınlanan diğer bir makalede, nitrobenzen ortamında anilin, N-alkil ve N-aril substitue anilinlerin bazlık sıralarının nasıl değiştiğini incelemiştirler [55]. Çalışmacılar, bu amaçla söz konusu maddeleri perklorik asitte potansiyometrik yöntem kullanarak titre etmişler ve K_b değerlerini tayin etmişlerdir. Makalede, anilin türevlerinin titrasyon eğrileri toplu olarak verilmektedir.

1987 yılında, anilinin bazikliğine substituenflorin etkisinin incelendiği bir diğer makale yayınlanmıştır. Bu çalışmada anilin, -o, -m, -p yerlerine -metil, -amino, -hidroksi, -klor, -brom, -iyot ve -karboksi grupları bağlanmasıyla hazırlanan türevlerin, nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu yapılmıştır. Gündüz ve arkadaşları 1987 yılında yaptığı başka bir çalışmada, simetrik alifatik diaminlerin salisil aldehit ile verdiği schiff bazlarının asetonitril, nitrobenzen ve asetik asit ortamında, perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen sonuçlardan $-CH_2$ grubunun artmasıyla titrasyon eğrilerinin şeklinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Ayrıca asetik asidin, kuvvetli bir seviyeleme etkisinin olduğunu rapor etmişlerdir.

1.4.1. Susuz Ortam Reaksiyonları

Suyun çözücü olarak kullanılmadığı veya çok düşük oranlarda kullanıldığı reaksiyonlara susuz ortam reaksiyonları denir [55]. Su, bol ve ucuz olarak temin edilebilmesi, canlılar için tehlikesiz ve dielektrik sabitinin büyük olması nedeniyle titrimetrik analizlerin gelişmesinde önemli rol oynamış, yirminci yüzyılın başlarına kadar sulu ortam reaksiyonları güncelliğini korumuştur. Ancak, yirminci yüzyılın başlarından sonra bilim ve teknolojiye gelişmelere su ortamındaki reaksiyonlar cevap verememeye başladığından dolayı bilim adamlarını sudan başka çözücülerde meydana gelen

reaksiyonları araştırmaya itmiştir. Suyun yetersiz kaldığı durumları şu şekilde sıralayabiliriz;

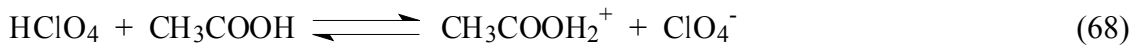
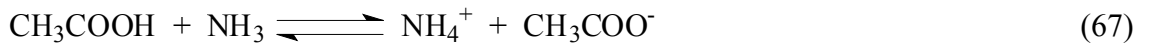
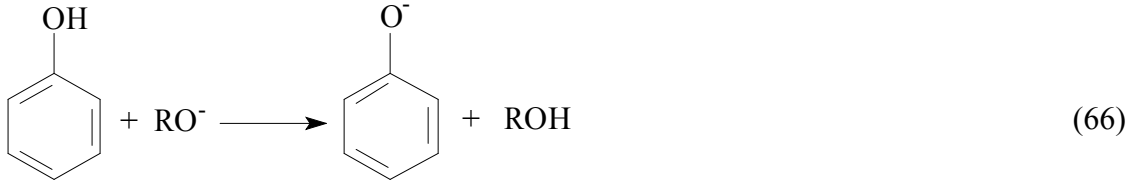
- a) Bir çok organik bileşik suda çok az çözünmekte veya hiç çözünmemektedir. Aminler ve fenoller buna örnek olarak verilebilir.
- b) Açıl klorür veya asitanhidrit gibi bazı bileşikler su ile reaksiyona girerler.
- c) Su, yüksek dielektrik sabitine sahip amfiprotik bir çözücüdür. Su içinde en kuvvetli asit H_3O^+ iyonudur. Bu asit, anilin gibi çok zayıf bazların titrasyonu için yeterli kuvvette değildir. Aynı zamanda $HClO_4$, HNO_3 , HCl , HBr gibi yapıları farklı, dolayısıyla asidlik güçleri farklı olması gereken asitler suda çözüldüklerinde H_3O^+ iyonu verirler, dolayısıyla bütün bu kuvvetli asitler su ortamında aynı kuvvette görünürler, buna suyun seviyeleme etkisi denir. Aynı şekilde, su içinde en kuvvetli baz da OH^- iyonudur ve bu da fenol gibi zayıf asitlerin titrasyonu için yeterli kuvvete sahip değildir.
- d) Farklı iki asit veya baz grubunu aynı molekül üzerinde bulunduran bileşiklerin pek çoğu sulu ortamda birbirinden bağımsız olarak titre edilememektedir. Bu nedenle, sudan başka çözücüler çoğu zaman tercih edilir.

Susuz ortamın sulu ortama göre üstünlükleri ise şöyle sıralanabilir;

- a) Seviyeleme etkisi ortadan kalktığı ve bazı çözücülerde farklı bölgelere kaydığı için, su ortamında aynı şiddette görülen bazı asit ve bazların kuvvetlilik sıralaması tespit edilebilmektedir.
- b) Suyun çalışma pH aralığı 1 - 14 arasındadır. Halbu ki susuz ortam çözücülerini ile 25 - 30 pH birimlik bir aralıkta çalışmak mümkün olmaktadır. Bu da, bir kaç fonksiyonlu grubu içeren nokta veya madde karışımlarının dönüm noktalarının, bir skalada görülmesi sağlanmaktadır.
- c) Sulu ortamda sadece Brönsted asitleri titre edilebildiği halde, susuz ortamda hem Brönsted hemde Lewis asitleri titre edilebilmektedir.
- d) Su ortamında bozulan bazı ilaç aktif maddelerin titrasyonu susuz ortamda yapılabilmektedir.
- e) Çeşitli organik çözücüler karıştırılarak dielektrik sabiti farklı pek çok yeni çözücü sistemleri elde edilebilmektedir.
- f) Suda çözünse bile, ayrışma sabiti 10^{-8} 'den daha küçük asit ve bazlar sulu ortamda titre edilemezler. Bunların titrasyonu, uygun susuz ortamda olanaklıdır.
- g) Suda çözünmeyen organik maddelerin tayini yapılabilir.

1.4.2. Susuz Ortam Titrasyonları

Sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf asit ve bazlar, susuz ortamda titre edilirler. Örneğin, fenol çok zayıf bir asit olduğundan sulu ortamda titre edilemez. Çünkü su, fenol için oldukça asidik bir çözücüdür. Sulu ortamda fenolden oluşacak hidrojen iyonlarını, hidroksil iyonu kadar fenolat iyonu da tutar. Başka bir ifadeyle, sulu ortamda fenolat iyonu hidroksil iyonu kadar baziktir. Yani, herhangi bir anda ortamda n tane hidrojen iyonu varsa bunun yaklaşık yarısı fenolat iyonları yarısı da hidroksil iyonları tarafından bağlanır. Bu nedenle titrasyon sudan daha bazik bir ortamda ve hidroksil iyonundan daha bazik bir iyonla yapılması gerekir. Bunun için, fenol sudan daha bazik olan dimetilformamidte (veya pridinde) çözülür ve hidroksil iyonundan daha bazik olan sodyum alkoksitin dimetilformamidteki ayarlı çözeltisiyle titre edilir [4]. Susuz ortam titrasyonları, çeşitli asit ve bazların kuvvetlilik derecelerinin belirtilmesinde de kullanılabilir. Örneğin, asetik asit sıvı amonyak ortamında tıpkı su ortamındaki HCl, HNO₃ gibi asitlerin seyreltik çözeltilerine benzer. Yani %100 iyonlarına ayrılır. Böylece sıvı amonyak, asitlerin kuvvet farklarını bir nevi ortadan kaldırır ve onları dengeler. Halbuki su, sadece kuvvetli olduğu söylenen HCl, HNO₃, H₂SO₄ gibi asitleri dengeler. Öte yandan, asetik asit sudan daha kuvvetli asit olduğundan içinde sadece birkaç asit yaklaşık %100 iyonlarına ayrılır.



Su ortamında kuvvet bakımından aralarında fark olmayan asitler, asetik asit ortamında farklılar ve bu farklılıkta, HClO₄>HBr>H₂SO₄>HCl>HNO₃ sırası ortaya çıkar. Çözücü olarak sıvı HF, H₂SO₄ gibi daha kuvvetli asitler kullanılacak olursa, asitlerin kuvvetleri daha da zayıftır. Örneğin, sıvı HF ortamında HNO₃ baz gibi davranır [56].



Bu gibi hallerde çözücü seçiminde çok dikkatli olunması gerekir. Örneğin, bir sülfonik asit ile bir karboksilik asidin kuvvetlilikleri söz konusu olduğu zaman, çözücü olarak etilendiamin alınmışsa bir sonuca varılamaz. Çünkü, etilendiamin kuvvetli bir baz olduğundan içinde hem sülfonik hem de karboksilik asit sonuna kadar iyonlaşır. Nasıl ki, suyun dengeleme etkisi sonucu perklorik asit ile hidroklorik asit arasında kuvvet bakımından bir fark kalmazsa, etilendiaminin dengeleme etkisi sonucu da sülfonik asit ile karboksilik asit arasında bir fark kalmaz. Potansiyometrik titrasyonlarda bir cam elektrod ve standart kalomel elektrod kullanılır. Ölçme işlemlerinde bir pH metre kullanılırsa, pH metrenin potansiyel değerleri esas alınır. Bu tip tirasyonlarda pH değerleri sulu ortamdaki değerlerden çok farklı olduğundan, pH değerleri verilecekse sulu ortam pH değerlerinden farklı pH değerleri ile karşılaştırılır. Bunun bilinmesinde büyük yarar vardır. Susuz ortamların asidlik ve bazlıkla ilgili bazı özellikler şöyle özetlenebilir;

- Asit ve bazların iyonlaşmalarını ve dissosyasyonlarını azaltır.
- Bazılarının viskoz olmaları nedeniyle titrasyonda dengenin kurulması gecikir.
- İyon çiftlerinin meydana gelmesine neden olur.
- Hidrojen bağları meydana gelmesine neden olur.

Susuz ortamların diğer bazı üstünlükleri de şöyle sıralanabilir;

- Sülfürik asit, su ortamında tek dönüm noktasıyla titre edilebildiği halde susuz asetik asit ortamında sodyum asetatla çift dönüm noktalı bir asit olarak titre edilebilir. Sülfürik asit ile hidroklorik asit karışımı yine asetik asit içinde üç dönüm noktası ile ayrı ayrı tayin edilebilir.
- Fenoller, dielektrik sabiti küçük olan toluen gibi çözücülerde keskin dönüm noktası vererek tayin edilebilir.
- Sıvı amonyak içinde çözülmüş olan metalik sodyum, dimetilsülfürle titre edilir.



- Bazı komplekslerin stokiyometrilere rahatlıkla bulunabilir [4].

1.4.2.1. Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılan Yöntemler

Susuz ortam titrasyonlarında başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar potansiyometrik, kondüktometrik ve spektrofotometrik yöntemlerdir. Bu çalışmada potansiyometrik yöntem kullanılmıştır.

1.4.2.2. Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Faktörler

1.4.2.2.1. Su Etkisi

Su miktarı, titre edilen asit ve bazın kuvvetine bağlı olarak kısmen tolere edilebilir. Bir çok 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 da engel olabilir. Su, asidik çözücüde zayıf baz, 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 [57].

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 ile kuvvetli bazın potansiyometrik titrasyonunda, asetik asidteki su içeriği %3 kadar olmasına rağmen kullanılabilir [128].

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 elektrodta herhangi bir potansiyel artışa sebep olmaz. Onun varlığında diğer bazlar da sodyum asetatdaki gibi düşük potansiyel artışı olur. Suyun mevcudiyetinde 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, etilendiamin %5'den daha fazla su içermemelidir. Genelde tüm çözücülerdeki su içeriği mümkün olan en düşük miktarda tutulmalıdır.

1.4.2.2.2. Sıcaklık Etkisi

Herhangi bir madde ısıtılarak çözülüyor ve titrasyondan önce soğutuluyorsa, soğutulduğunda da 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. Birçok titrasyon oda sıcaklığında gerçekleştiği için titrant hacmi üzerine sıcaklığın etkisi çok önemlidir.

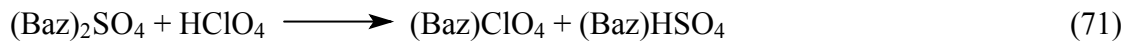
Susuz asetik asit, dioksan, benzen, kloroform ve çeşitli çözücülerin karışımları titrant çözeltilerinin hazırlanmasında çok sıkça kullanılır. Tüm bu çözücüler bazen sudan daha büyük genleşme katsayısına sahiptir ve hassas çözeltilerde kullanılan titrant hacminde sıcaklık düzeltilmesi için gereklidir.

1.4.2.2.3. Tuz Etkisi

Perklorik asit, asetik asit ortamında kuvvetli asit olmasına rağmen alkali metal tuzların titrasyonunda indikatör, elektrodta potansiyel artışına sebep olacak kadar kuvvetli asit değildir. Susuz asetik asit ortamında HCl, HBr ve HI asitleri o kadar asidiktir ki onların metal tuzları da (civa ve bakır tuzları dışında) asidik reaksiyon gösterir. Asidlik kuvvetleri HI, HBr ve HCl sırasıyla azalır. Kolthoff ve Willman 0.002 M susuz asetik asidteki 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. Pifer ve Wollish, ilâve edilen iyonlaşmamış nötral tuz formundaki civa asetat, susuz asetik asidteki 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. Hıguchi ve Concha'ya göre, klorürler ve bromürler susuz asetik asit içinde titre edilebilir.

1.4.2.2.4. Sülfat İyonu Etkisi

Gauntier ve Pelerin, baryum asetatın susuz asetik asit içindeki çözeltilisini kullanarak sülfat iyonunun bozucu etkisini ortadan kaldırmayı denemiştir. 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 asidte 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. 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 asit ile titre edilemez. Organik bir baz olan sülfatin analizinde sülfürik asit içeriği,

ilk olarak su - etanol veya susuz ortamda alkalimetrik titrasyon ile belirlenmelidir. Bu yöntem sülfat iyonunun alifatik, aromatik, heterosiklik aminlerin, alkaloid ve antibiyotiklerdeki sülfatların belirlenmesinde kullanılır.

1.4.2.2.5. –SH (Tiol) ve =S (Sülfür) Grubunun Etkisi

Sulu ortamda tioller ve metal ile tuz halinde sülfür içeren ilgili organik bileşiklerin;



ağır metal tuzları suda çözünmez. Madde moleküllerinde bu grupların her ikisinde varsa, bazen verilen maddenin perklorik asit ile doğrudan titrasyonu mümkün olmayabilir. Bayer ve Posgay, (72) reaksiyonun susuz asetik asit ortamında oluştuğunu buldular. – SH veya = S gruplarının etkisini gidermek için %3'lük civa asetatın susuz asetik asidteki çözeltisinin biraz aşırısı (stokiyometrik miktardan biraz fazlası), bu sınıf sülfür içeren organik maddelerin susuz asetik asidteki çözeltisine ilâve edilir. Bu yöntem tiyamazol, tiyokarbamid, tiosinamin, disülfiram, metiltiourasil ve tiobarbitali belirlemek için başarılı bir yöntemdir [58].

1.4.2.3. Susuz Ortamda Asit – Baz Titrasyonları

Asit - baz titrasyonları genelde sulu ortam titrasyonları ile sınırlandırılmıştır [59]. Titrimetrik reaksiyonların en önemli özelliklerinden birisi reaksiyonların tam olmasıdır. Asidlik ve bazlık sabitleri 10^{-8} ve daha küçük asit ve bazların titrasyonları bu şartı gerçekleştirmediğinden, bu tür asidlerin titrasyonları susuz ortamda gerçekleştirilir [60]. K_a ve K_b değerleri 10^{-7} 'den daha küçük ve 0.1 M derişimdeki asit ve bazların titrasyonu için susuz ortam gereklidir. Çünkü, bu asit ve bazların sulu ortamda yapılan titrasyonu sonucunda elde edilen titrasyon eğrisi yeterince keskin değildir [61].

Organik nötralleşme reaksiyonları çok hızlı ve kantitatifdir. Dolayısıyla organik bileşiklerin nötralleşmesiyle ilgili bir çok yöntem bulunabilir. Bu yöntem, asidik veya bazik organik bileşiklerin standart bir organik asit veya bazla titrasyonunu içeren doğrudan titrasyonlar, ürünlerin veya reaktantların asidik veya bazik özelliğinin azaldığını gösteren doğrudan olmayan titrasyonlar olabilir.

1.4.2.3.1. Susuz Ortamda Asidlerin Titrasyonu

Bir çok organik bileşik uygun bir baz ile susuz çözücülerde titre edilebilecek kadar asidiktir. Susuz ortamda titre edilebilen bileşiklerden bazıları şunlardır; Sülfonik asidler (ArSO_3H), karboksilik asidler, fenoller (Ar-OH), enoller ($-\text{COCH}_2\text{CO}-$), imidler ($-\text{CONHCOO}$), bazı nitro bileşikleri ve sülfür ihtiva eden grupları içeren bileşikler titre edilebilir [61-62].

Tablo 2. Titre edilebilen bazı asidik ve bazik bileşikler

Asidler	Bazlar
Alifatik karboksilik asidler	Alifatik aminler
Aromatik karboksilik asidler	Aromatik aminler
Fenoller	Alkoksitler
Enoller	Kuaterner amonyum hidroksit
İmidler	Poliaminler
Tiyöreler	Alkoloidler
Sülfonamidler	Aminoasitler
Sülfonik asit	Antihistaminler
Fosfonik asit	Ksantatlar
Arsenik asidler	Fenotiazinler
Tiyofenoller	Schiff bazları
Barbitatlar	Hidrazitler
İnorganik asidler	N-, P- veya S- oksitleri

Titrasyon için kullanılacak çözücü, titre edilen bileşiği kolayca çözmeli ve çözücü asidik özellik göstermemelidir. Karışım içindeki asidlerin başarılı bir şekilde titrasyonu için kullanılan çözücü, karışımdaki asidleri seviyeleyecek derecede kuvvetli bazik olmamalıdır. Asidlerin titrasyonunda alkoller uygun çözücü olmasına rağmen, bazı alkoller çözücü olarak çok asidiktir. Alkollerden t-butil alkol, organik asidlerin titrasyonu için iyi bir çözücüdür. Bunun yanında çözücü olarak pridin, aseton, N,N-dimetilformamid, butilamin, metil izobutil keton örnek olarak gösterilebilir [61].

Asidlerin titrasyonunda kullanılan titrantlar, asidik özellik taşımayan bir çözücüde çözünen kuvvetli bir baz olmalıdır. Asidlerin titrasyonu için kullanılacak en iyi titrant

TBAH'ın izopropil alkol veya benzen - metil alkol çözeltisinin titrasyonunda sodyum trifenil metan kullanılabilir. Asidik ve bazik bileşiklerin bazıları Tablo 2.'de verilmiştir.

1.4.2.3.2. Susuz Ortamda Bazların Titrasyonu

Uygun şartlarda suda az iyonlaşan bazlar, $pK_b = 10$ veya 11 (suda)'de susuz çözücülerde kolayca titre edilebilirler. Bir dereceye kadar, daha zayıf bazların titrasyonu özel teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Titre edilen bileşikler, alifatik aminler, aromatik aminler, azotlu heterosiklikler, bir çok asidlerin alkali metal amin tuzları ve bazı bazik bileşikleridir.

Zayıf bazların titrasyonunda kullanılacak çözücü, mümkün olduğu kadar az bazik özellik göstermelidir. Alkoller, alifatik aminler gibi orta kuvvetteki bazların titrasyonunda çözücü olarak kullanılır. Ancak anilin ve piridin gibi zayıf bazların titrasyonunda kullanılmazlar. Bazların titrasyonunda asetik asit mükemmel olarak geniş ölçüde kullanılır. Asetik asidin içerisinde, aminler, aminoasitler, karboksilli asidlerin Na^+ , K^+ , NH_4^+ tuzları, sodyum ve potasyumun Na_2SO_4 , $NaBr$, $NaCN$, Na_2CO_3 gibi anorganik tuzları büyük başarıyla titre edilebilir. Piridin ve anilin gibi zayıf bazların titrasyonunda, nispeten bazik özellik taşıyan su kullanılmaz. Piridinin titrasyonu için, çözücü olarak iyonlaşmayan ve dielektrik sabiti çok düşük olan dioksan kullanılır [30-31]. Çok zayıf baz olan anilinin titrasyonunda ise, çözücü olarak sadece buzlu asetik asit kullanılır. Bazların titrasyonunda buzlu asetik asit ve dioksan dışında, asetonitril ve 1:1 oranında etilen glikol - izopropil alkol gibi çözücüler de kullanılabilir. Bazların titrasyonunda kullanılacak titrant, kuvvetli bir asit olmalıdır [62]. Bunun yanında HCl , HBr , HNO_3 gibi mineral asidleri ve sülfonik asidler gibi asidler de titrant olarak kullanılabilir.

1.4.2.4. Susuz Ortam Çözücülerin Seçimi

Her şeyden önce, susuz ortam için ideal çözücü seçiminde bileşiğin çözücü içindeki çözünürlüğü, yapılacak çalışmalarda dikkate alınmalıdır [63]. Susuz ortam titrasyonlarında pratikte uygun çözücü seçmek ne kadar önemli ise teorik olarak da çözücüde oluşan olayları bilmek o derece önem arz etmektedir. [64]. Susuz ortam çözücüleri oldukça fazla sayıda olduğu için, çözücü seçimi en zor iştir. Bu işlem çözücüler denenerek yapılabilir. Ancak bu seçim de ideal değildir [65]. Teorik olarak çözücü şu özelliklere sahip olmalıdır:

a) Analit asit ise, iyi bir proton akseptör veya analit bir baz ise, iyi bir proton donör olmalıdır. Bu analitin gözlenen asidliğini veya bazlığını artırır.

b) Seviyelemeyi azaltmak için küçük otoprotoliz sabitine sahip olmalıdır.

c) İyon çifti dissosyasyonunu azaltmak için dielektrik sabiti büyük olmalıdır [57].

d) Çözücü, titrasyonu yapılacak maddeyi, titrantı ve titrasyon esnasında ortamda meydana gelecek maddeleri çözmelidir.

e) Çözücü geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunabilmelidir.

f) Titrasyon esnasında jelimsi veya kristal madde oluşmamalıdır.

g) Asidlerin 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 derişimi düşük bulunur. Çözücü yeterince bazik değil ise, bu kez titre edilecek asidi yeterince kuvvetlendirmez ve ortamda bazla titre edilecek oranda solvatlaştırılmış proton bulunmaz [65].

h) Çözücünün dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalıdır (çözme ve iyonlaşma iyi, potansiyel okumaları kararlı olur).

ı) Çözücüyle reaksiyona girmemeli ve madde çözücünde bozunmamalıdır.

i) Çözücü dipolar aprotik olmalı, dengeleme etkisi olmamalıdır.

Çözücüde asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecek ise bazik safsızlıklar olmamalıdır.

j) Kolay çalışılabilmesi, toksik özellik içermemeli ve buhar basıncı küçük olmalı, indikatörün renk değişimini örtecek renke sahip olmamalıdır.

k) Su ideal çözücü özelliklerine oldukça yakın olduğundan, uygulamaların büyük bir bölümünde çözücü olarak kullanılır. Ancak analit suda çözünmüyorsa, susuz ortam çözücüleri kullanılır [57].

l) Eczacılıkta hazırlanan birçok aktif bileşik, organik orjinli asidik ve bazik gruplar içerir. Bunlardan mefenamik asit, fenbufen, ibuprofen, diclofenac sodyum gibi asidler suda çözünmeyen, karboksilli grup içeren bileşiklerdir. Bu maddeler susuz ortam çözücülerinden asetonitril kullanılarak tetra n-butil amonyum hidroksitle titre edilmiştir. Titrasyonda dönüm noktasının gayet iyi belirlendiği ve yüksek potansiyel sıçrama elde edildiği görülmüştür [66].

Üreyi, asit veya baz olarak sulu ortamda titre etmek mümkün değildir. Ürenin bazik özelliğinin veya titrantın asidik özelliğinin, denenen değişik çözücülerle 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 [67].

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 dissosiyasyon, çözücünün katıldığı proton aktarımı veya proton salınımı şeklinde olur ve reaksiyon (73) ile gösterilir:



Asit - baz reaksiyonlarının veya tuz oluşumunun ölçüsünü, çözücünün asidik veya bazik özelliğinin yanı sıra çözünen maddenin asidliği ve bazlığı belirler. Eğer çözünen madde iyonik ise, çözücünün dielektrik sabiti ayrışma derecesini etkiler. Brönsted, çözücülerini üç temel özellikleri ile vasıflandırmıştır. Bunlar, proton donörlük gücü (asidliği), proton akseptör özelliği (bazikliği) ve iyonlaşma gücü (yüksek dielektrik sabiti, ϵ) şeklindedir [68].

1.4.2.5. Susuz Ortam Çözücülerin Sınıflandırılması

- a) Organik Çözücüler
- b) Anorganik Çözücüler

1.4.2.5.1. Organik Çözücüler

Organik çözücüler, hidrojen bağı söz konusu ise üç gruba ayrılırlar.

- a) Amfiprotik Çözücüler

- b) Dipolar Aprotik Çözücüler
- c) İnerç Çözücüler

1.4.2.5.1.1. Amfiprotik Çözücüler

Bu çözücüler, hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülerdir. Amfiprotik çözücüler kendiliğinden iyonlaşabilirler ve otoprotolize uğrarlar [69]. Bu çözücüler üç grupta incelenir.

- a) Nötral Çözücüler
- b) Protojenik Çözücüler
- c) Protofilik Çözücüler

Amfiprotik çözücülerde titrasyonu ele aldığımızda, sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf baz B ile kuvvetli asit ise H_3O^+ ile gösterilirse,



$$\frac{K_b}{K_w} = \frac{[BH^+]}{[B].[OH^-]} \quad (75)$$

olur. Çok zayıf bir asit HA ile kuvvetli baz da OH^- ile gösterilirse;



$$\frac{K_a}{K_w} = \frac{[A^-]}{[HA].[OH^-]} \quad (77)$$

olur. Bu dengelerin her ikisinde büyük ölçüde sol tarafa kaymıştır. Dengeleri sağ tarafa kaydırmak için çözücülerini değiştirmek gerekir. Örneğin, su yerine formik asit alınırsa çok zayıf baz dengesi büyük ölçüde sağ tarafa kayar. Yani, sulu ortamdaki kuvvetli asidin (perklorik asit gibi) yerini susuz ortamda aynı asit alırsa, B bazı da büyük oranda proton bağlar. Perklorik asit gibi kuvvetli bir asit, su veya formik asitte,



dengelerini meydana getirir. Buna göre formik asitli ortamda,



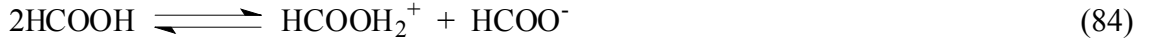
dengesi kurulur. Bu dengenin sabiti,

$$\frac{K'_b}{K_s} = \frac{[BH^+]}{[B].[HCOOH_2^+]} \quad (81)$$

dır. Burada K'_b , zayıf bazın formik asit içindeki bazlık sabitidir.



$$K'_b = \frac{[BH^+].[HCOO^-]}{[B]} \quad (83)$$



$$K_s = [HCOOH_2^+].[HCOO^-] \quad (85)$$

$$\frac{K'_b}{K_s} = \frac{[BH^+].[HCOO^-]}{[B].[HCOOH_2^+].[HCOO^-]} = \frac{[BH^+].[HCOO^-]}{[B]} \cdot \frac{1}{[HCOOH_2^+].[HCOO^-]} \quad (86)$$

$$\frac{K'_b}{K_s} = \frac{[BH^+]}{[B].[HCOOH_2^+]} \quad (87)$$

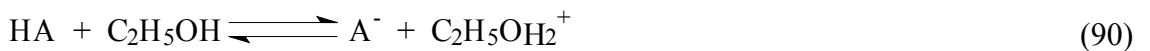
Seyreltik hallerde formik asidin molar konsantrasyonu sabit olduğundan K'_b 'nin içine alınmıştır. K_s saf formik asidin iyonlar çarpımıdır. (83) nolu eşitlik (85) nolu eşitliğe bölünürse (81) nolu eşitlik elde edilir. Yukarıda anlatılanlara paralel olarak sulu ortamdaki kuvvetli baz OH^- iyonunun yerine susuz ortamda $C_2H_5O^-$ iyonu alınırsa,



reaksiyon çok büyük oranda sağ tarafa kayan bir denge meydana getirir. Bu reaksiyonun denge sabiti, aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{K'_a}{K_s} = \frac{[A^-]}{[HA].[C_2H_5O^-]} \quad (89)$$

Buradaki K'_a zayıf asidin etil alkoldeki asidlik sabiti ise,



$$K'_a = \frac{[A^-]}{[HA].[C_2H_5O^-]} \quad (91)$$

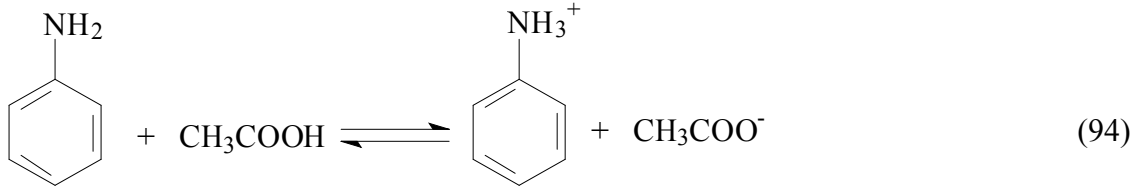
şeklinde ifade edilir. Burada ki K_s ise etil alkolün iyonlar çarpımıdır.



$$K_s = [C_2H_5OH^-] \cdot [C_2H_5OH_2^+] \quad (93)$$

Susuz ortamda kurulan dengelerin sabitleri, söz konusu bazın veya asidin çözücü içindeki sabitine ve çözücünün iyonlar çarpımına bağlıdır.

Baz veya asidin sabiti ne kadar büyük, çözücünün iyonlar çarpımı ne kadar küçük ise, reaksiyon o kadar sağ tarafa kayar. Ne var ki, bu iki sabit birbirinden bağımsız değildir. Susuz ortamdaki çözücünün iyonlar çarpımı K_s , suyun iyonlar çarpımı K_w yerini alır. Daha çok asidik özellik gösteren bir çözücü (asetik asit, formik asit gibi) bazlık özelliğini artırır.



Örneğin anilinın bazlık sabiti, suda yaklaşık 10^{-10} iken asetik asit içinde, bundan binlerce defa daha büyüktür. Bundan dolayı da anilin, asetik asit içinde titre edilebilir. Asidik çözeltiler bazik özelliğini böyle arttırırken, asidik özelliğini azaltırlar. Örneğin hidroklorik asit, asetik asit içinde zayıf bir asittir. Ama perklorik asit, asetik asitte de kuvvetli bir asittir. Bu perklorik asidin hidroklorik asitten daha kuvvetli bir asit olduğunu gösterir. Zayıf asitler, asetik asitte daha da zayıflarlar.

Etilendiamin, amonyak gibi bazik çözücülerde asidik özelliği arttırırlar. Sulu ortamda zayıf bir asit olan fenol, etilendiamin ortamında titre edilecek kuvvete erişir. Metanol, etanol gibi alkoller nötral çözücülerdir. Bunlar hem asidik hemde bazik özelliğini arttırırlar.

1.4.2.5.1.1.1. Nötral Çözücüler

Nötral çözücüler, asidlere 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 asidlerin 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 çözücülerden dielektrik sabiti büyükçe olan alkollerde, suda olduğu gibi iyonlaşma ve dissosyasyon olma, 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.

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



Reaksiyon sonucu meydana gelen SH_2^+ iyonuna liyonyum iyonu, S^- iyonuna ise liyat iyonu denir. Liyonyum iyonu böyle bir çözücüde en kuvvetli brönsted asidi, liyat iyonu ise en kuvvetli brönsted bazıdır. Buradan hareketle çözündüğünde ortamın SH_2^+ derişimini artıran maddeler brönsted asidi, S^- iyonu derişimini artıran maddeler ise brönsted bazıdır.

1.4.2.5.1.1.2. Protojenik Çözücüler

Bu çözücüler iyi birer hidrojen bağı donörü fakat kötü birer hidrojen bağı akseptörüdür. Bu nedenle, çok bazik maddeleri çözmek ve titre etmek için kullanılır. Asetik asit, formik asit gibi küçük molekülü karboksilli asidlere protojenik çözücüler denir. Asetik asit, özellikleri en iyi incelenen çözücülerden biridir. Dielektrik sabiti 6 olduğundan, iyonlar arası reaksiyonlar için pek uygun bir ortam değildir. Aynı zamanda asetik asit, asidler için iyi bir farklıdır. Formik asitte ise dielektrik sabiti büyük olduğundan, içinde çözünen asidler büyük oranda dissosyasyona uğrar fakat, titrasyonlarda titrasyon eğrilerinin sıçrama aralıkları çok dardır. Bu nedenle, dönüm noktasının tayini çok zordur. Bu çözücülerde iki dönüm noktası elde etmek mümkün değildir. Burada önemli sakıncalardan biri, hidrojen elektrodun iyi sonuç vermemesidir. Bunun nedeni, formik asidin karbon monoksit vermesidir.

1.4.2.5.1.1.3. Protofilik Çözücüler

Kuvvetli hidrojen bağı akseptörü, zayıf hidrojen bağı donörüdür. Buna etilendiamin, butilamin, tetrametilguanidin gibi çözücülerini örnek verebiliriz. Bunlardan en çok

kullanılan, etilendiamindir. Bazik özelliği oldukça büyük olması nedeniyle, asitleri dengeler. Tetrametilguanidin ise, oldukça bazik bir çözücüdür. Asit karışımları için kullanılır. Ancak, havadan nem ve karbondioksit çekmesi gibi sakıncalı yönleri mevcuttur.

1.4.2.5.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler

Dipolar aprotik çözücüler, dipol olan ve asit özelliği göstermeyen çözücülerdir. Hidrojen bağı akseptörüdür. Dipol momentlerinin büyük olmasıyla inert çözücülerden ayrılır. Bu çözücüler, liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Bazı çözücüler ne proton alır nede proton verirler. Bunların otoprotoliz sabiti çok küçük (sıfıra yakın) olduğundan, nötralizasyon reaksiyonu bunlar içinde neredeyse tamdır. Yalnız, söz konusu asit - baz ve ortamda meydana gelen maddelerin böyle çözücüler içerisindeki çözünürlükleri azdır. Bundan dolayı, aprotik çözücüler daha polar çözücüler ile veya amfiprotik çözücüler ile karıştırılıp kullanılır. Bunlara benzen - metanol, hekzan - etilen glikol karışımlarını örnek verebiliriz [1-4]. Dipolar aprotik çözücüler iki gruba ayrılır:

- a) Protofilik Çözücüler
- b) Protobik Çözücüler

1.4.2.5.1.2.1. Protofilik Çözücüler

Protofilik çözücülerden en çok kullanılanı dimetil sülfoksitdir (DMSO). DMSO, alkali metallerle tuz vermesi ve çözücünün proton donör özelliğinin ortaya çıkmasıyla son yıllarda amfiprotik çözücüler arasında yer almaya başlamıştır. DMSO'nin bazikliği su ile kıyaslanabilir. N,N-dimetilformamid'ten az daha kuvvetlidir. DMSO, N,N-dimetilformamid gibi bazı asitleri farklandırma etkisi gösterir. DMSO'nin homokonjugasyon eğilimi, N,N-dimetilformamid'ten biraz daha zayıf olarak bulunmuştur [70]. DMSO, bazik özelliği sudan kuvvetli olduğundan ve otoprotoliz sabiti küçük olduğundan, içinde çok zayıf asitler ve asit karışımları titre edilebilir. Ayrıca cam elektrod üzerinde etkisi olmadığından, potansiyometrik titrasyonlarda tercih edilir.

Alkali ve amonyum klorürler hariç birçok tuz, N,N-dimetilformamid'te 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. N,N-dimetilformamid asit ve asit karışımlarının titrasyonunda da çok

kullanılan bir çözücüdür. Çok az da olsa asidik dissosyasyon özelliği gösterir. Fakat oluşan liyat iyonu dayanıklı değildir. Bu nedenle dipolar aprotik çözücüler içinde yer alır [70].

Bu tip çözücülerde homo ve heterokonjugasyon sabitleri protofobik çözücülerden çok daha küçük olması nedeniyle, hidrojen bağı donör ve akseptör özelliğinin titrasyon eğrisinin keskinliği üzerine etkisi protofilik çözücülerde, protofobik çözücülerden çok daha küçüktür [71]. Geniş ölçüde kullanılan dipolar aprotik çözücüler arasında yer alan THF (tetrahidrofur), çok düşük otoprotoliz sabitine sahip olması nedeniyle ($pK_s = 34.70$) sudan daha farklı bir çözücüdür. Buna rağmen THF'nin kullanımından elde edilebilecek birçok olası üstünlük, çözücü seçiminin büyük ölçüde denemelere dayanması nedeniyle, tamamıyla gerçekleştirilememiştir [72]. Katyonik konjuge asitlerin ve substitue piridin N-oksitlerin kuvveti, amfiprotik çözücülerin yanı sıra aprotik (protofilik ve protofobik) susuz ortam çözücülerini içeren birçok çözücüde kıyaslanmıştır [73].

1.4.2.5.1.2.2. Protobik Çözücüler

Asetonitril çözücü sistemi, piridin çözücü sistemine göre daha kuvvetli bazik bir ortamdır. Tek amino asitli bileşiklerin titrasyonları için piridin, bazlı çözücü sisteminin asetonitril bazlı çözücü sistemine göre daha iyi olduğu belirtilmektedir [74]. Protobik çözücülere sülfolan (TMS, tetra metil sülfon), nitrometan gibi çözücüler örnek olarak verilebilir. Asetonitril, önemli protobik çözücülerden olup, sudan daha az asidik ve baziktir. Bunun nedeni, otoprotoliz sabitinin ($K_s \sim 10^{-33}$) küçük olmasıdır. 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 asitdeki çözeltisi kullanılır.

1.4.2.5.1.3. İner Çözücüler

Bu tipdeki çözücüler, asidik ve bazik grup ihtiva etmediğinden dielektrik sabitleri ve dipol momentleri çok küçüktür. Çok zayıf hidrojen bağı akseptörüdürler ve donörlükleri çok daha zayıftır. Buna rağmen çözücülere mutlak anlamda iner demek doğru değildir. Doğru bir şekilde tanımını yapmak gerekirse, oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbonlarla bunların halojenlenmesiyle meydana gelen ve oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbon türevlerine iner çözücüler denir. Benzen molekülü üzerine yapılan çalışmalarda ise,

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 çözücülerde mutlak anlamda inert demek doğru olmayacaktır [65].

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 [75].

Saf aprotik çözücüler genel olarak asitler ve bazları yeterince çözmezler. Aprotik - amfiprotik çözücü karışımının birçok uygulama alanı vardır. Seviyelenmeyen 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 [57].

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 ve muhtemelen karışımın yapısal özellikleriyle açıklanabilir. [76].

1.4.2.5.2. Anorganik Çözücüler

Anorganik çözücülerin çok aşındırıcı olması, toksik, hava nemine ve oksijene karşı çok duyarlı olması nedeniyle analitik amaçlı kullanımları çok sınırlıdır ve bu çözücülerde Brönsted asit - baz reaksiyonlarından çok Lewis asit - baz reaksiyonlarına rastlanır. Asit - baz titrasyonları açısından önemli çözücülere fosforoksi klorür, arsenik triklorür, sıvı kükürt dioksit, örnek verilebilir [65].

1.5. Çözücülerin Genel Özellikleri

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

Çözücülerin genel özelliklerini, çözme kuvveti, solvasyon, solvoliz, iyon çifti haline dönüşme, dissosyasyon etkisi ve assosyasyon başlıkları altında sınıflandırabiliriz. Şimdi bunları ayrıntılı olarak irdeliyelim.

1.5.1. Çözme Kuvveti

Organik bileşiklerin çözünürlüklerini, çözünen maddenin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve çözücü moleküllerin miktarı, polarlığı, asidliği, bazlığı, moleküldeki bağlı yeri, çözücünün dielektrik sabiti, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları, homolog serideki karbon atomlarının sayısı ve yeri, yapıdaki çifte bağ veya aromatik grup, yapı veya sterik engelin yokluğu etkiler. Organik bileşiklerin karmaşık yapılarından dolayı, çözünmelerinde molekül içi ve moleküller arası kuvvetler bu noktada bir hayli etkilidir.

Çözme kuvveti zayıf olan çözücülerde dissosye iyonlar, kovalent bağlı moleküller ve iyon kümeleri arasında birçok ara durum olasıdır. Organik bileşiklerin birçoğu polar ve apolar gruplar içerir. Bu grupların çözücü molekülleriyle etkileşimi çözünmelerini etkiler. Eğer molekülün bir kısmı hidrokarbon ise etki fazla olur. Polar olmayan çözücülerde çözünürlüğü artar. Fakat molekül eğer polar fonksiyonel grup içeriyorsa, çözücü içerisindeki çözünürlüğü suya benzer şekilde artar ve polar olmayan çözücülerde azalır. Tipik örneği alkoloit tomatindir. Bu madde CCl_4 'te hemen hemen hiç çözünmez. Ancak çözücüye polar bir fenol bileşiği ilâve edildiğinde çözünür.

Molekül kütlelerinin artması molekül içi kuvvetleri arttıracığından, çözünürlük azalacaktır. 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 etkileşimiyle oluşur. Klorür iyonunun birinci solvasyon seviyesi, hidrojen bağı etkileşimi ile tutulur.

1.5.2. Solvasyon

Solvasyon, çözücü ve çözünen molekül veya iyonlar arasındaki tüm etkileşimleri içerir ve çözelti oluşum süreci ile yakın ilişki içindedir. 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.

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

eksiği olan çözücü molekülleri (hidrojen içermezler) elektron donör anyonla etkileşirler. Aktif ya da asidik hidrojen içeren çözücülerde anyonun solvasyonu, çözücünün asidliği 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, aminlerin ve asit amidlerin serbest enerjisini azaltır. Hidrojen bağlarının olmaması bazikliği artırır. pK_a değeri, diğer faktörlerinde bir fonksiyonudur [50].

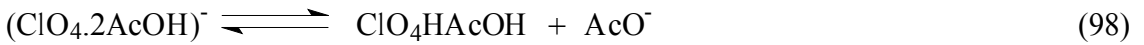
Hidrojen bağları oluşturmayan çözücüler içinde asit molekülleri birbiriyle bağlanabilir. İyonların solvasyonunda ise iyonlar ile çözücü molekülleri arasında dipol etkileşimler olabilir.

Çözücü molekülü ve iyon arasındaki hidrojen bağları, belki de kararlılığı sağlayan iyonlardan daha önemlidir. 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.

Kolthof, bir asit ve konjuge baz arasındaki kompleksler için konjuge çifti terimini kullanmıştır [77].

1.5.3. Solvoliz

Solvoliz, elektrostatik anyon ya da kation etkileşmesine göre gerçekleşebilir. Çözücü dipolleri iyon - dipol birleşik ürününü, çözücü anyon ya da kationları şeklinde ayırır. Bunu,

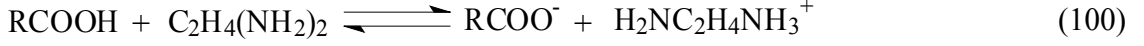


şeklinde gösterebiliriz.

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



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

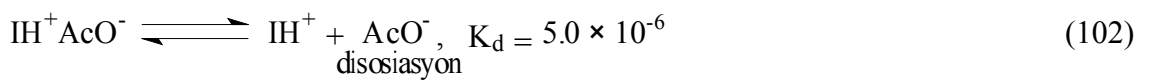
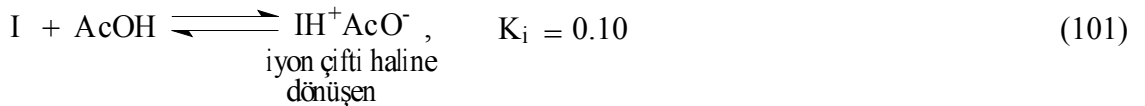


reaksiyonu verilebilir.

Hekzan, benzen ve karbontetraklorür gibi inert çözücülerde, çözünen ve çözücü arasındaki etkileşme oldukça farklıdır. Çünkü herhangi bir solvoliz olayı oluşmaz ve asit ile bazların kuvveti, çözücü tarafından çok az etkilenir. Bununla birlikte asit ve bazların görünen kuvvetleri referans asit ya da bazların kuvvetleri ile değişebilir, buda assosyasyonun sonucudur. İntert çözücülerde iyon çiftlerinin oluşumu mümkündür. Fakat dissosyasyon ve solvoliz oluşmaz, seviyeleme etkisi gözlenmez. Proton transferi, çözeltide asitten baza doğru gerçekleşir. Teorik olarak, inert çözücülerin titrasyonları basitleştirdiği düşünülür. Fakat pratikte birçok deneysel şartlar böyle çözücülerdeki titrasyonları karmaşık hale getirir.

1.5.4. İyon Çifti Haline Dönüşme ve Dissosyasyon Etkisi

Düşük dielektrik sabitli çözücülerde ölçülen asit ve bazların iyon çifti haline dönüştürme sabitleri, asitlerin ve bazların kuvvetlerini, dissosyasyon sabitlerinin yaptığından daha doğru olarak açıklar. Bundan dolayı, susuz ortamdaki titrasyon teorisinde iyon çifti haline dönüştürme ve dissosyasyon arasındaki fark önemlidir. Örneğin p-dimetil amino azobenzenin (asetik asitte kuvvetli bir bazdır), iyon çifti haline dönüşme sabitleri K_i ile gösterilirse, iyon çiftinin dissosyasyon sabiti (K_d) ve tüm dissosyasyon sabiti (K) ile gösterilir. Böylece;

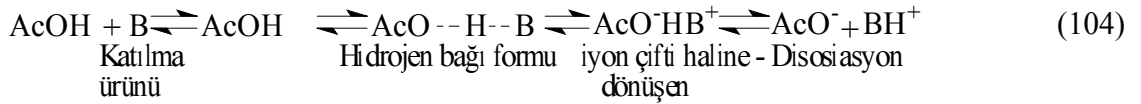


ve tam dissosyasyon sabiti,

$$K = K_i \times K_d / (1 + K_i) = 4.6 \times 10^{-7} \quad (103)$$

şeklinde yazılır. Burada; I = İndikatör, IH^+ = İndikatörün asidik şeklidir.

Hidrojen bağının mümkün olduğu bir çözücünde, süreçteki ilk adım çözülmüş bir katılma ürünü oluşumudur (örneğin CH_3COOH). Bu hidrojen bağının oluşumunu takip eder. Sonuçta, dengenin iyonizasyon - dissosiyasyon 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 dissosye 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 dissosiyasyonunun, çözücünün dielektrik sabiti ve tuzun derişimine bağlı olduğu belirlenmiştir [78].

1.5.5. Assosiyasyon

Düşük dielektrik sabitli çözücülerde iyonların aktifliği 1'den büyük ölçüde sapar. Bu sapma iyon çiftlerinin oluşumu ve diğer assosiyasyonlarla da açıklanabilir. İyon çiftlerinin polaritesi, assosiyasyon sabitleri ve bazlık derecesi çözücüye bağlıdır. Ancak belli durumlarda derişime de bağlı olmaktadır. Kompleks iyonların asidlik yada bazlığı, derişim ile değişebilir [50]. Kompleks iyonların ikinci dissosiyasyonuna göre, büyük katyonlardan oluşan kompleksler asetik asit içinde basit tuzlardan daha büyük ölçüde dissosye olurlar. Bununla birlikte derişimde ki artışla, iletkenlik bir minimum üzerinden geçer.

Organik çözücünde çözünen moleküller kendi aralarında ya da çözünen ve çözücü molekülleri arasında gerçekleşen assosiyasyondan dolayı ve derişimle değişen assosiyasyon derecesi sebebiyle incelemek daha zor hale gelir. Sonuç olarak, organik bir çözücündeki denge ilişkileri karmaşık haldedir. Oswald'ın seyreltme kanunu, seyreltik çözeltiler için bile geçersiz olur.

1.6. Çözücünün Asidlik veya Bazlığının Çözünenin Davranışına Etkisi

Formik asit, asetik asit ve sülfürik asit iyi birer proton vericidirler. Bundan dolayı asidik çözücülerdir. Bu çözücülerde çözünenin asidik özelliği azalırken, bazik özelliği artar. Asidik bir çözücü, bazların bazikliğini arttırırken, asidlerin asidliğini zayıflatır. HCl suda kuvvetli bir asit iken, buzlu asetik asidte kısmen ayrıştığından zayıf asittir. Suda zayıf olan asit ise, asidik çözücüde çok daha zayıftır. Etilendiamin, sıvı amonyak gibi çözücüler kuvvetli proton alıcıdır. Bu nedenle bazik olarak sınıflandırılırlar. Fenol, suda zayıf bir asit iken (ayırışma sabiti yaklaşık 10^{-10}), etilendiamin içinde standart bir baz ile titre edilebilecek kadar kuvvetlenir. Bu tür çözücülerde de bazların kuvveti azalır [77].

1.7. Bazik Çözücülerde Nötralleşme Titrasyonları

Bazik susuz olarak piridin, etilendiamin, butilamin, DMF, aseton, metil izobutil keton, etilen glikol ile izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımları kullanılabilir. Çeşitli kuvvetteki bazik çözünenler bu çözücülerle birlikte kullanılır. Örneğin, benzen - metanol karışımındaki standart sodyum metoksit çözeltisi, bu çözücülerin bazılarında çözünen zayıf asidlerin titrasyonunda yararlı olduğu görülmüştür. Etilendiaminde çözünmüş sodyum amino etoksit, bazı fenollerin ve birçok zayıf karboksilli asidlerin tayininde kullanılmaktadır. Benzen - metanol karışımındaki TBAH'ın ayarlı çözeltisi, zayıf bazların titrasyonunda kullanılabilir. Bütün karboksilli asidler, bazik çözücülerde kolayca tayin edilebilir. Fenollerin çoğunda da bu durum geçerlidir. Ayrıca amonyum tuzları, alifatik ve aromatik amin tuzları dahil bir çok zayıf bazların tuzları, etilendiamin ve dimetil formamid içinde titre edilebilirler. Bazı enoller ve imidler de bu çözücülerde titre edilebilirler [77].

1.8. Asidlerin Titrasyonunda Kullanılan Bazı Çözücüler

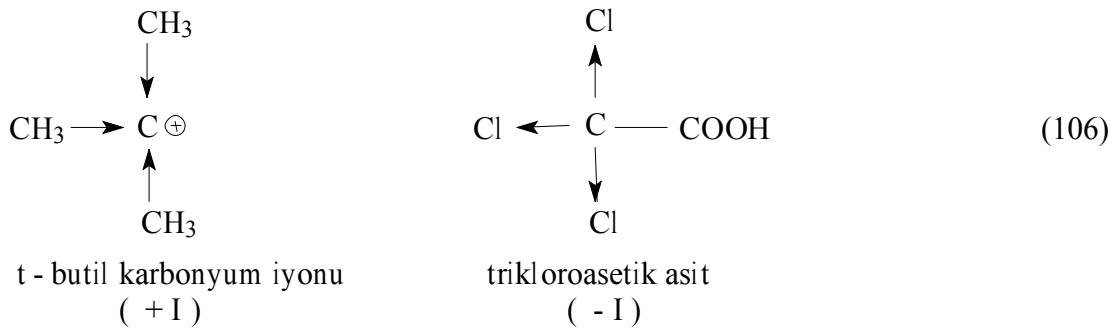
1.8.1. T- Butil Alkol



T – butil alkol, zayıf asidlerin titrasyonunda yaygın olarak kullanılan bir çözücüdür. Çözücünün solvatize kabiliyeti, asidlerin titrasyonu esnasında homokonjugasyonu önleyecek kadar iyidir. Bu özelliğinden dolayı karboksilli asidler, fenol karışımların titrasyonunda kullanılabilir. Homokonjugasyon reaksiyonu, dönüm noktalarının daha az belirgin olmasına neden olur. Bu durum, çözücüler arasında t-butil alkole belirgin bir avantaj sağlar. Ayrıca t-butil alkolün büyük potansiyel aralığa sahip olması, çok küçük otoprotoliz sabitine sahip olduğunu gösterir.

T-butil alkol (k.n. = 82 °C, $\epsilon = 10.9$), diğer alkollerden daha bazıktır. Dolayısıyla, fenoller gibi daha zayıf asidlerin titrasyonunda kullanılır. T-butil alkolde asidler genel olarak 2-propanolde çözülmüş kuaterner amonyum hidroksit ile titre edilirler. T-butil alkolde yapılan titrasyonlarda kararlı potansiyeller elde edilir. Buda sık sık kararsız bazik potansiyellerin okunduğu piridin, aseton gibi çözücülere ters bir durumdur. Sülfürik asit ve diğer kuvvetli asidler t-butil alkolde kantitatif olarak tayin edilebilirler.

Karbon atomundaki üç metil grubunun indüktif etkisinden dolayı, buradaki karbon atomuna hidroksil grubu çekilir. T-butil alkol, küçük primer ve sekonder alkollerden daha az asidiktir. Bu yüzden fenol kadar zayıf asidler, t-butil alkolde iyi bir şekilde titre edilebilir. Bir atom veya grubun elektronları çekme yada itme (salı verme) yatkinliğından ileri gelen etkiye İndüktif Etki (I Etkisi) adı verilir. Bir alkil grubu Elektron İtici İndüktif Etki (+I) ile gösterir. Bazı atom veya gruplar ise elektronları çekme yatkinliğına sahiptir ve Elektron Çekici İndüktif Etki (-I) ile gösterirler. T-butil alkol çok az asidik safsızlıklara sahiptir ve genellikle saflaştırmaya gerek yoktur. Basit bir destilasyon, safsızlıkları azaltır.



1.8.2. N,N-Dimetil Formamid (DMF)

DMF (k.n. = 153 °C, $\epsilon = 27$, $K_s = 10^{-18}$), oldukça bazik ve iyonlaşmayan bileşiklerin karışımları için mükemmel bir çözücüdür. DMF, esasen kokusuz ve temizlenmeye ihtiyaç

duyulmayacak kadar saftır [69]. Çözücü çok zayıf asidik özellik gösterir. Ancak liyat iyonu dayanıksız olduğundan, aprotik çözücüler arasında yer alır. DMF, asit analogları ve asit karışımlarının titrasyonu için uygun bir çözücüdür. DMF, bütün titrasyonlarda çözücü olarak tavsiye edilir. Ayrıca pek çok organik maddeyi ve birçok tuzu da içine alarak iyi bir şekilde çözer. Ancak çok zayıf organik asitler için oldukça bazik bir çözücüye ihtiyaç vardır. Titrasyonda titrant olarak, sodyum metoksitin benzen - metanol içindeki çözeltisi kullanılır [69]. Dimetil formamidin en büyük dezavantajı, çözücü su içerdiği zaman içinde bulunan su ile hidrolize uğrayarak formik asit ve dimetil amin vermesidir.



1.8.3. Dimetilsülfoksit (DMSO)

Dimetilsülfoksit (k.n. = 100 °C, $\epsilon = 46.7$, $K_s = 10^{-33}$), iyi bir çözücü özelliğine sahip olduğundan asitlerin titrasyonunda kullanılır. Kuaterner amonyum hidroksit titrantıyla reaksiyon verdiği için, zayıf asitlerin titrasyonunda kullanılmaz. Ancak fenoller, alkol ve diğer bazı zayıf asitler, indikatör kullanarak kuru azot atmosferinde $\text{DMSO} \cdot \text{Na}^+$ ile titre edilir.



1.8.4. Etilendiamin



Susuz etilendiamin (k.n. = 117°C , $\epsilon = 12.5$, $K_s = 10^{-15.3}$), asitlerin büyük bir kısmı için iyi bir çözücüdür. Sodyum amino etoksit titrantı kullanılarak çok zayıf asitlerin titrasyonu etilendiaminde mümkündür. Belirgin bazik özelliği yüzünden, asitler için dengeleme çözücüsüdür yalnız asit karışımlarının ayrılması için uygun değildir. Oldukça korroziftir ve CO_2 bağlanmasını önlemek için dikkatli kullanılmalıdır.

1.8.5. Piridin

Piridin (k.n. = 115 °C , ϵ = 12.3), kuaterner amonyum hidroksit ($R_4N^+OH^-$) titrantıyla bir çok asit ve karışımlarının titrasyonu için iyi bir çözücüdür. Kararlı potansiyel okumalarına izin verecek kadar yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Piridin, görünüşte aprotik bir çözücü olmasına rağmen, alkoldeki kuaterner amonyum hidroksit ile titrasyonundan büyük bir potansiyel aralığı sağlar.

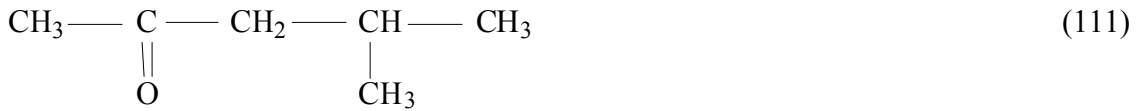


Pridin

(110)

Kuvvetli asidler, piridinde dengelenme nedeniyle ayrılamazlar. Ancak asidlik kuvvetlerinde çok miktarda fark varsa ayrılabilirler. Titrasyon yavaş yapılırsa, piridinde zayıfça asidik alkil fenollerin titrasyonunda yüksek sonuçlar elde edilir. Bu, piridin içinde TBAH titrantının kısmen bozunmasına atfedilir. Ancak kuvvetli asidlerin titrasyonunda bu hatayla karşılaşılmaz. Pridin genellikle az safsızlık ihtiva eder. Daha ileri saflaştırma, BaO üzerinden destilasyon ile yapılır [2].

1.8.6. Metil İzobutil Keton



Metil izobutil keton (k.n. = 116.8 °C, e. n. = -84.7 , ϵ = 13, $K_s = 10^{-28.6}$), asit karışımlarının ve azotlu bazların titrasyonu için mükemmel bir çözücüdür. Cam ve kalomel elektrod kullanılarak ölçülen potansiyel aralığı 1400 mV olarak tespit edilmiştir. Karışımlarının titrasyonu için geniş ölçüde kullanılan bir çözücüdür [69]. Bunun yanında azotlu bileşiklerin titrasyonunda da kullanılabilir. Yapılan çalışmalar, onbeş farklı asit karışımını, 2-propanoldeki TBAH çözeltisi kullanılarak titre edilebildiğini göstermiştir. Bazlar ise dioksandaki $HClO_4$ ile titre edilir. Asetik asit içinde perklorik asit, sülfürik asitten 200 kat daha kuvvetli olmasına rağmen, bu durum perklorik asit ile sülfürik asidin titrasyonla kademeli olarak birbirinden ayrılması için yeterli değildir. Fakat metil izobutil keton içinde TBAH titrant olarak kullanılırsa, üç kademe elde edilir. Birinci kademe

perklorik asidten, diğer iki kademe sülfürik asidin iki protonunun kademeli olarak titrasyonundan elde edilir. Sülfürik asidin ikinci protonunu asetik asitte titre etmek için çok zayıftır [69].

1.9. Bazların Titrasyonunda Kullanılan Bazı Çözücüler

1.9.1. Asetik Asit



Buzlu asetik asit (k.n. = 118.5 °C , $\epsilon = 6.1$, $K_s = 10^{-14.45}$), otoprotoliz sabiti suyunkinden farklı olmayan bir diğer amfiprotik çözücüdür.



Asetik asit, su ve asetonitrilden çok daha asidik olması ve çok düşük dielektrik sabitine sahip olması bakımından farklıdır. Asetik asitte bütün kuvvetli asitler iyonize olurlar fakat düşük dielektrik sabiti nedeniyle iyon çiftleri oluştururlar. Asetik asit içinde en kuvvetli asit HClO_4 olup, dissosiyasyon sabiti $10^{-4.87}$ 'dir.

Asetik asit, sudan daha az baziktir ve kuvvetli asitler ile dengelenmez. – NO_2 ve – Cl gibi elektron çekici substituentli aromatik aminler çok zayıf asidik olup, asetik asit ile dengelenmezler. Asetik asitte 0.5 - 1.0 M kadar su, saf bazın HClO_4 ile titrasyonunda ekivalent noktasına kadar olan pH'larda çok az etkiye sahiptir. Ekivalent noktasında ve sonrasında su pH'yı yükseltir. Bu yüzden potansiyel aralığını kısaltır. Örneğin 0.5 M su, tipik titrasyonda son pH'yı yaklaşık bir pH birimi yükseltir. Suyun daha büyük miktarları oldukça zararlıdır.

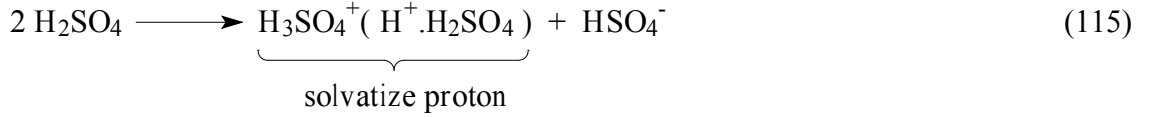
Asetik asit, zayıf bazların titrasyonunda çözücü olarak çok kullanılır. Çoğu bazları çözer ve indikatörler ile veya potansiyometrik olarak titrasyonlarda, dönüm noktaları genellikle keskindir. Yüksek saflıktaki asetik asit çözücüsü çok saftır ve bazik safsızlıklar içermez. Asetik asitte hazırlanan HClO_4 titrantları uzun süre kararlıdır.

1.9.2. Sülfürik Asit



Sülfürik asit (k.n. = 340 °C, $\epsilon = 84$, $K_s = 2.4 \times 10^{-4}$), yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Birçok madde sülfürik asitte kolayca iyonize olur. Bu yüzden iyi bir çözücüdür. Zayıf bazların titrasyonunda çözücü olarak kullanılır. Yüksek otoprotoliz sabiti nedeniyle, dönüm noktası sıçramasını sınırlar ve birçok madde sülfürik asitte kararsızdır.

Tetra (hidrojen sülfata) borik asit $\text{HB}(\text{H}_2\text{SO}_4)_4$ titrant olarak kullanılarak kondüktometrik olarak benzofenon, alifatik ketonlar, benzaldehit, benzamid ve benzoik asit başarılı bir şekilde titre edilir. $\text{HB}(\text{H}_2\text{SO}_4)_4$ titrantı, sülfürik asit içerisinde en kuvvetli asidik özellik gösterir.



Sülfürik asidin otoprotoliziyle hidrojen sülfat iyonu ve bir solvatize proton meydana gelir.

1.9.3. Formik Asit

Susuz formik asit (k.n. = 100.7 °C, $\epsilon = 56.1$, $K_s = 10^{-6.7}$), oldukça kararsız olup higroskopik bir yapıya sahiptir. Yeni destillenmiş formik asit hemen kullanılmalıdır. Büyük otoprotoliz sabitine sahip olması, potansiyel aralığını kısaltır. Ancak kafein ve birçok zayıf baz, kinhidron elektrod kullanarak p-toluen sülfanik asit ile titre edilebilir.



Formik asit, çözülmesi güç olan pek çok madde için iyi bir çözücüdür. Polimerler içindeki bazik gruplar, susuz formik asitte çözünerek tayin edilirler.

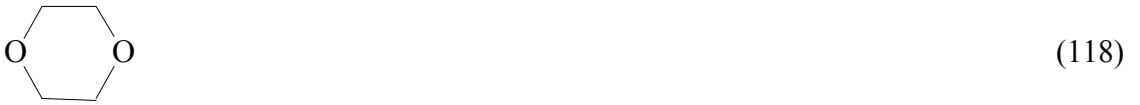
1.9.4. Asetik Asit Anhidriti

Asetik asit anhidriti (k.n. = 140 °C, $\epsilon = 20.7$, $K_s = 10^{-14.5}$), amidlerin, t-aminlerin, tuzların ve bazı zayıf bazların titrasyonu için iyi bir çözücüdür. Asetik aside, nitrometana ve asetonitrile %5 - 20 oranında asetik asit anhidriti katılırsa, kafein ve diğer zayıf bazların titrasyonu için daha keskin titrasyon eğrisi elde edilir. Asetik asit anhidrit ilavesi, potansiyel bölgesinin aralığını 100 mV veya daha fazla büyütür.

Asetik asit anhidritteki titrasyonlar, cam ve kalomel elektrodlar kullanılarak potansiyometrik yöntemle veya indikatörlerle yapılabilir. Titrant çözeltisi, CH₃COOH veya dioksanda hazırlanmalıdır. Çünkü HClO₄ asetik asit anhidritte uzun süre kararlı değildir. Yüksek saflıktaki asetik asit anhidriti, ileri bir saflaştırmaya ihtiyaç olmaksızın kullanılabilir.



1.9.5. Dioksan

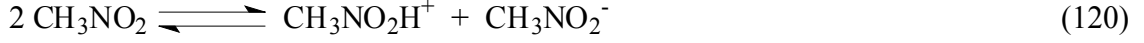


1,4-Dioksan (k.n. = 140 °C, $\epsilon = 20.7$), asetik asitten daha küçük dielektrik sabitine sahiptir. Dioksan, çok zayıf baz olup amfiprotik değildir. Kuvvetli asitler ile reaksiyon vererek solvatlanmış proton ve asit anyonu oluşturur. Çok düşük dielektrik sabiti nedeniyle bu iyon çifti dissosye olur. Dioksan içinde çözünen bazlar serbest olarak kalırlar.

1.9.6. Nitrometan



Nitrometan (k.n. = 100 °C, $\epsilon = 35.9$), büyük potansiyel aralığına sahiptir. Bu yüzden otoprotoliz sabiti küçüktür. Otoprotoliz dengesi ise şöyledir:



Yüksek dielektrik sabiti ve zayıfça asidik özellikleri nedeniyle bazların titrasyonu için iyi bir çözücüdür. Çoğu organik maddeyi rahatlıkla çözerken, çoğu tuzu az çözer. Dengeleme etkisi yoktur [2].

1.9.7. Asetonitril

Asetonitril ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, k.n. = 80 °C, $\epsilon = 36$, $K_s = 10^{-28.6}$), amfoter özellik gösteren bir maddedir. Bu sebeple, kuvvetli asitler asetonitrilde dengelenmez ve asidik kuvvetlerinde farklılıklar gösterirler. Hidroklorik asit veya diğer kuvvetli asitler, asetonitrilde çok fazla iyonize olurlar fakat bu çözücünün düşük dielektrik sabiti, kısmen dissosye olan iyon çiftlerinin oluşmasına neden olur. Oluşan bu iyon çiftleri, molekül gibi davranırlar ve elektrik akımını iletmezler. Bu yüzden asit - baz denge hesaplarında dissosyasyon sabiti, birincil öneme sahiptir. Dissosyasyon sabitleri, potansiyometrik, kondüktometrik ve spektrofotometrik ölçümlerle yapılır [130].

Asetonitril, çözücü olarak sudan kendisini ayırt eden en az üç farklı fiziksel sabite sahiptir. Asetonitril, sudan daha zayıf asit ve bazdır. Otoprotoliz sabiti çok daha küçüktür ve daha düşük dielektrik sabitine sahiptir. İyonlaşabilen amfiprotik bir çözücüdür. Potansiyometrik titrasyonlarda, sudan çok daha geniş titrasyon bölgesi verir. Farklı kuvvetteki asit ve baz karışımlarının tayini rahatlıkla yapılır. Asetonitrilde, trietilamin ve anilin karışımının HClO_4 ile titrasyonunda her bir baz için mükemmel dönüm noktası elde edilir. Gerek asidik gerekse bazik safsızlıkların giderilmesi için asetonitril saflaştırılmalıdır. Saflaştırılmış çözücünün hidrolizini önlemek için kuru olarak muhafaza edilmelidir.

Asetonitril kimyasal yapıdaki farklılıkların yanı sıra çözücü olarak sudan kendisini ayıran şu özelliklere sahiptir. Asetonitril, sudan daha zayıf asidik ve bazik, otoprotoliz sabiti, dielektrik sabiti daha küçüktür. Bu çözücü üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda otoprotoliz sabitinin $K_s = 10^{-28.6}$ olduğu belirlenmiştir. Otoprotoliz sabitinin tam değeri şüpheli olabilir. Çünkü KOH gibi kuvvetli bazlar asetonitrilde hemen hemen hiç çözünmez. Na ve K metaliyle CH_2CN^- 'ni yeterli derişimde üretmek için herhangi bir

deneme çözücünün polimerizasyonuna yol açar. Otoprotoliz sabiti $10^{-28.6}$ olarak kabul edilirse, pH aralığı 0 - 28.6 ve pH 14.3 'de nötral olarak kabul edilir. Bundan dolayı potansiyometrik titrasyonlarda geniş bir bölge verir. Asetonitril bu özelliği nedeniyle farklı kuvvetteki asit - baz karışımlarının tayininde daha avantajlıdır. Asetonitril, iyonlaşabilen amfiprotik bir çözücüdür. Asetonitrilin iyonlaşma denklemi aşağıdaki gibidir.



Çözücü sudan daha zayıf asidik ve bazik özelliğe sahip olduğundan, kuvvetli asidleri dengelemez. Ancak asidlik kuvvetlerinde farklılık gösterir. Asetonitril içindeki bazı asidlerin asidlik kuvvetleri, kuvvetlilik sırasına göre şöyledir [50].

Asetik asit < Pikrik asit < Perklorik asit

Hidrobromik asit > Hidroklorik asit > Sülfürik asit > Okzalik asit > Benzoik asit > Asetik asit

Perklorik asit ve sülfürik asit gibi asidler asetonitril ortamında dayanıklı değildir. Ancak daha zayıf asidlerin asetonitril içindeki çözeltileri oldukça dayanıklıdır. Asetonitril ortamında yapılan titrasyonlarda perklorik asidin asetik asit içindeki çözeltisi kullanılır. Titrasyon esnasında ortamda perklorik asit fazlası olduğunda, sabit bir potansiyel okunamaz. Bunun nedeni, asidin bozunmasıdır. Perklorik asidin asetonitrildeki çözeltisi dayanıklı olmasada, titrasyon eğrilerindeki dönüm noktası çok keskindir. Birçok halde dönüm noktası gözle izlenebilir. Bu nedenle asetonitril ortamında kullanılacak birçok indikatör bulunmuştur. HCl ve diğer kuvvetli asidler, asetonitrilde çok fazla iyonize olurlar. Asetonitrilin daha düşük dielektrik sabiti, kısmen dissosye olan iyon çiftlerinin oluşmasına sebep olur. İyon çiftindeki her bir tür, tam bir negatif ve pozitif yük taşır. Ancak, serbest iyonlar gibi hareketli olmasına rağmen esasta akım iletmez. Çözeltide molekül gibi davranır.

1.9.8. Glikol – Hidrokarbonlar

Karışık çözücülerden glikol - hidrokarbon çözücüsü, Palit tarafından geliştirilmiştir. Çözücü eşit hacimde glikol ve hidrokarbondan oluşur. Glikol olarak etilen ve propilen glikol, hidrokarbonlardan 2-propanol veya kloroform kullanılır. Karışımdaki glikoller iyi solvatize kabiliyetine sahiptir. Örnek olarak, karboksilik ve dikarboksilik asit tuzlarını iyi çözer. Hidrokarbonlar viskoziteyi azaltır. Bu çözücü karışımında bazlar HClO_4 ve HCl ile,

asidler ise NaOH ile titre edilir. Ayrıca anilin ve fenol gibi zayıf asit ve bazlarda bu çözücü karışımında titre edildiğinde çok keskin dönüm noktası vermezler.

1.10. Homokonjugasyon ve Heterokonjugasyon

Bir anyonun, konjuge asidi ile 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.

Anyonlarla hiç hidrojen bağı yapmayan protobik çözücüler, asit molekülleriyle de çok zayıf hidrojen bağı yaparlar. Bundan dolayı anyonları hiç sabitleştiremezler, asit moleküllerini de küçük oranda sabitleştirirler. Neticede ortamda bulunan anyonlar ile asit molekülleri kendi aralarında hidrojen bağı bileşikler vererek sabitleşirler. Sonuçta oluşan bileşik veya konjugat daha büyük molekül olduğundan üzerindeki yük delokalize olur ve protobik çözücüde daha rahat tutunur.

Asetonitrilde homokonjugasyon sabitleri, diğerlerinden daha büyüktür ve N-oksitlerdeki baziklik arttıkça artar. Polarite ve asit - baz kuvvetleri gibi homokonjugasyon sabitlerinin de temel çözücü özelliklerine bağlı olması önemlidir. Homokonjugasyon sabitleri Parker'a göre çözücünün bazikliği ve çözme özelliklerinin artmasıyla azalır [79]. N-oksitlerin bazikliğinin artışıyla homokonjugasyon sabiti artar ve $pK_a < 5$ için belirlenemeyecek kadar küçük olur. Bu değer aprotik çözücülerde kararlı hal alır. Asetonitril ve benzonitrilde belirlenen homokonjugasyonun değerleri asetondaki ile karşılaştırılırsa, asetondaki homokonjugasyon sabiti yarım logaritma birimi daha fazladır. Örneğin piridinoksit sisteminde logaritmalar, benzonitril ve asetonitril için sırasıyla 3.57 ve 3.22'dir. Asetonitrilde bulunan 2.69 ile karşılaştırılabilir. Bu nedenle anyonik homokonjugasyonun aksine, çözücünün bazikliği arttıkça katyonik homokonjugasyona negatif etki yapar [80].

Pridin içeren sistemlerin türevlerinin ve katyonik konjuge asidlerin dissosiyasyonlarının (124), katyonik homo (126) ve katyonik heterokonjugasyonlarının polar susuz ortam içinde ana dengeleri aşağıdaki gibi yazılabilir.



B ve B₁ baz molekülleri (pridin veya substitue pridin), BH⁺ protonlanmış baz ve SH polar susuz çözücü molekülünü gösterir.

(125) 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⁺ katyonu B₁ reaksiyonu ile hidrojen bağıyla bir arada tutulan BHB₁⁺ asimetrik kompleks iyonu meydana gelir. Tepken proton donör özelliğine bağlı olarak, simetrik veya asimetrik hidrojen bağlı formda olabilir. Komplekslerde B ve B₁ bazı amindir. Hidrojen bağları NHN⁺ şeklindedir [81-82].

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 [83].

Çözücü bazikliğinin artmasıyla organik N-bazların artışı, sistem içinde katyonik homokonjugasyon yönünde eğilim artar. Ayrıca propilen karbonat, asetonitril ve nitrometan ortamında substitue piridinler ihmal edildiğinde, sistemde eğilim heterokonjugasyon olduğunu göstermiştir [84].

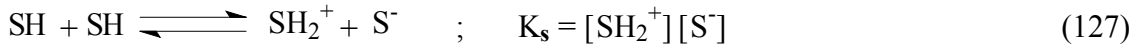
Katyonik heterokonjugasyon dengesi, substitue pridin N-oksit ile polar susuz ortamda nitrobenzen, asetonitril, aseton ve metanolde yapılan çalışmalar, N-oksitlerin çalışılan çözücülerdeki katyonik homokonjugasyona karşı eğilimin, çözücü bazikliğinin azalmasıyla nitrobenzen > asetonitril > aseton > metanol şekliyle arttığını göstermiştir [85].

1.11. Otoprotoliz

Otoprotoliz veya otodissosyasyon daha çok susuz çözücülerden olan amfiprotik çözücülerde görülen bir reaksiyondur. Dipolar aprotik çözücülerde ise pek sık görülmez. İnert çözücülerde ise hiç görülmez [65].

Amfiprotik çözücüler kendi kendine iyonizasyona ya da otoprotolize uğrayabilirler. Otoprotolizin varlığı genellikle saf çözücünün fark edilebilir iletkenliğinden ya da ilâve asit ya da bazla ortaya çıkan iletkenlikteki artıştan anlaşılır. Buna rağmen safsızlıklardan gelen iletkenlikle otoprotolizden gelen iletkenlik arasındaki farkı ayırt etmek zordur [67].

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 ifadede SH_2^+ iyonu liyonyum iyonu, S^- iyonu da liyat iyonudur. Bu tip 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 iyonuyla 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 [86].

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

$$-\log K_s = pK_s = -\log [SH_2^+][S^-] \quad (128)$$

$$pK_s = p[SH_2^+] + p[S^-] \quad (129)$$

şeklinde verilir.

Çözücünün pK_s değerinin büyük olması, onun çalışma potansiyel aralığının büyük olması anlamına gelir. Böyle çözücülerde asit karışımları bile kademeli olarak titre edilebilir. Buradaki asit veya tüm asitler, protonik brönsted asitleridir [65].

Yapılan 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 ve iyonik reaksiyonu,



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



Reaksiyon (131) basitçe A^- bazı için iyonizasyon reaksiyonunun tersidir.

$$K_{eq} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w} \quad (133)$$

$$K_{eq} = \frac{1}{K_b'} = \frac{K_a'}{K_S} \quad (134)$$

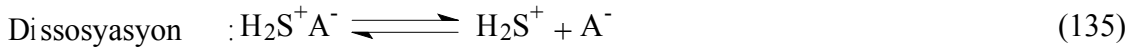
Tablo 3. 50 °C’de çözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri [70].

Çözücü	Otoprotoliz Sabiti pK_s	Dielektrik Sabiti
Amfiprotik		
Asetik Asit	14.45	6.10
Asetonitril	32.20	36.00
Amonyak	33.00	22.00
Etanol	19.50	24.30
Etilendiamin	15.30	12.90
Metanol	16.70	32.60
Su	14.00	78.50
Aprotik veya bazik		
Benzen	-	2.30
Dimetilformamid	-	36.70
Dioksan	-	2.20
n-Hegzan	-	1.90
Metil izobutil keton	-	13.10
Pridin	-	12.30

K'_b ve K'_a baz ve asidin etanoldeki iyonlaşma sabitidir. Eşitlik (134)'e göre K_s artırıldığında K_{eq} küçülür, bunun anlamı titrasyon reaksiyonunun tamamlanmasının daha güç olacağı şeklindedir. Yapılan çalışmalarda çözücü karışım türlerinin pK_s değeri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Tüm karışım oranlarının belirlenen pK_s değerleri, asetonitrilin mol kesrine ve çözücü karışımının bağlı dielektrik sabiti ile doğrusal olarak bağıntılı olduğu belirlenmiştir [87].

1.12. Dielektrik Sabiti

Bir çözücünün dielektrik sabiti, bir çözücünün zıt yüklü parçacıkları ayırma yeteneğini ölçer. Burada iyonlaşmanın iki basamakta gerçekleştiği düşünülebilir. Dissosiyasyon (iyon çiftinin ayrılması), ve takiben proton aktarımı oluşması asit - bazların susuz çözücüler içindeki davranışları hakkında fikir verir. Bir HS çözücüsü içinde HA asidi için şunu yazabiliriz.



Tam iyonlaşma reaksiyonu bu iki reaksiyonun toplamıdır.

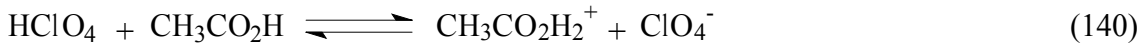
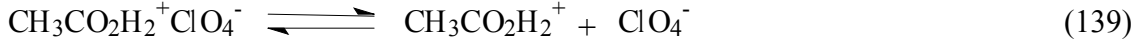


Dissosiyasyon derecesini, çözücünün iyonik yükü ve dielektrik sabiti belirler. pK_a 'daki küçük bir değişim, ilâve edilen düşük dielektrik sabitli (hekzan ve benzen) aprotik çözücülerde veya dielektrik sabiti t-butil alkole yakın olan benzer çözücülerde tayin edilir. pK_a 'daki en geniş değişim, dielektrik sabiti yüksek çözücülerden elde edilir.

Kolthoff ve Chantooni, suyun t-butil alkolde bir proton alıcısı olarak hareket ettiğini ve böylece ortamda bulunan asidin iyonlaşmasını artırdığını, sonuçta pK_a 'nın beklenenden daha düşük değerde sonuçlandığını ileri sürmüşlerdir [88].

Dielektrik sabiti düşük çözücülerde, 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 baziktir. Bu bir bazın yarı nötralizasyon potansiyeli civarında keskin bir eğime sebep olur. Bu eğim, kolayca bir titrasyon eğrisi üzerinde görülebilir [8].

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



Perklorik asidin asetik asit içerisinde zayıf asit olduğu sonucuna varabiliriz. Araştırmalar proton transferinin tamamlandığını gösterir. Yani perklorik asit, su da kuvvetli bir asittir. Küçük denge sabiti, asetik asidin proton transferinde iyon çiftini ayırmak için yetersiz olmasındandır.

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



Çözücünün dielektrik sabiti, reaksiyonlar için asit ve bazın kuvvetini (tam iyonlaşma miktarını) önemli derecede etkilemez [57].

1.13. Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi

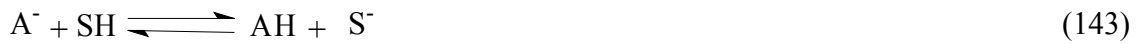
Amfiprotik çözücülerdeki seyreltik asit ve baz çözeltileri dikkate alınırsa çözücü kationu SH_2^+ en kuvvetli asit, çözücü anyonu S^- ise kuvvetli bazdır. Kuvvetli asitler çözücü içerisinde SH_2^+ ve kendi konjuge bazına tamamen dönüştüğünden çözücü tarafından dengelenir. Benzer şekilde S^- 'den daha kuvvetli baz, çözücü tarafından dengelenir. Bu nedenle amfiprotik çözücülerde kuvvetli asitler ve bazlar sınırlıdır. Bu sınırlama çözücünün otoprotoliz sabiti, asit ve bazın derişimiyle belirlenir. Bu oran, 0.1 M sudaki çözelti için pK_s birden 13'e kadar, sülfürik asitte pK_s 3.5'tan daha az ve etanolde pK_s 18.9 'dir. İnert çözücülerin seviyeleme etkisi yoktur [64]. Çünkü yeterince asidik veya bazik değildir.

Ortamın dielektrik sabitinin büyük olması, HA gibi yüksüz asitlerin iyonlaşmalarını kolaylaştırır. Bunun nedeni, çözücünün yüklü taneciklerin oluşmasına engel oluşturmamasıdır [65].

Seviyeleme etkisinin sınırları, titrasyon dönüm noktasının keskinliği nedeniyle kimyasal analizde önemlidir. Eğer asit titre ediliyorsa onun konjuge bazı, çözücü iyonundan çok daha kuvvetli olmalıdır. Bunun için derişik sülfürik asidteki potansiyometrik titrasyonun eşdeğerlik noktasındaki potansiyel değişimi çok küçük olduğundan analiz için yetersizdir [89].

Asetik asit, bazların titrasyonu ve belirli benzodiazofinler için çok kullanılan bir çözücü olmasına rağmen, HB^+ 'nin oluşum sabiti asetonitrilde asetik asidtekinden çok daha büyüktür. Bunun sonucu olarak dönüm noktasındaki pH aralığı, asetonitrilde asetik asidtekinden çok daha büyüktür. Ayrıca iki veya daha fazla farklı kuvvetteki bazın farklılandırılması için yapılan titrasyonda, asetik asidin seviyeleme etkisinden sakınmak gerekir. Bunun için, seviyeleme etkisi olmayan asetonitril gibi çözücülerde ve perklorik asidin nitrometandaki çözeltisi kullanılarak yapılabilir [90].

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



(SH = çözücü) şeklinde yazılır.

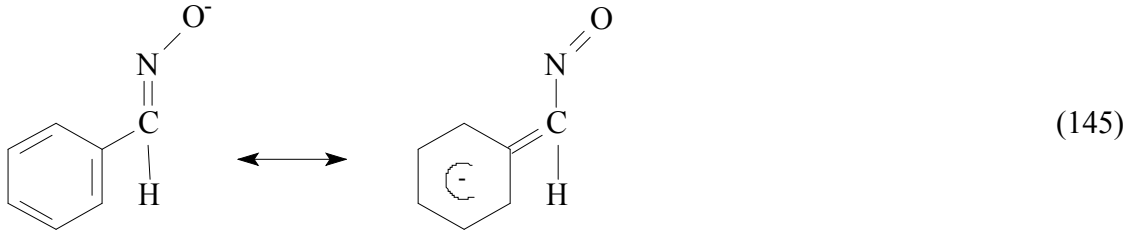
Amfiprotik çözücüler sadece asit - bazların kesin kuvvetleri için kullanılabilir. Bu değerlerden sapma, titrasyonda tuz formuyla seviyeleme veya protolize öncülük eder. Bu etki sapmadaki artışla belirlenir [48].

Birkaç tane farklı tip seviyeleme etkisi vardır. Asit bir çözücüde seviyelenirken daha zayıf bir bazik çözücüde farklılandırılabilir. Örneğin asetik asidte HCl, HClO_4 'ten daha zayıf asittir. Halbu ki iki asit suda aynı kuvvettedir. Benzer durum kuvvetli baz içinde geçerlidir.

%90 asetonitril - asetik asidte α -aminoasitlerin hesaplanan pK_a değerleri, asetik asidte 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 [63].

Asetonitrilde protonlanmış pikolin N-oksitlerin belirlenen pK_a değerleri, çözücünün farklıdırma kapasitesi nedeniyle aynı ortamda pikolin N-oksitlerin belirlenen pK_a değerleri suda belirlenenden daha baziktir [91].

Farklı çözücülerdeki proton seviyelerinin bağlı pozisyonları bilinmez. Çünkü H_3O^+ - H_2O proton seviyesine dielektrik sabitinin değişimiyle çok fazla etkilenmeyeceği muhtemeldir.



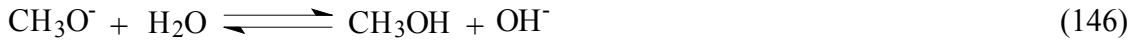
Alifatik ketonlardan türetilen oksimler için sulu ortamdaki pK_{HA} değeri benzaldoksimden 1 pK_{HA} birimi büyüktür. Ancak DMSO çözeltilisinde bulunan fark 4 - 6 pK_{HA} birimidir. Bulunan pK_{HA} değerleri DMSO'da asetaldoksim için benzaldoksimden 8.5 birim daha fazladır. Asetaldoksim ve benzaldoksim arasındaki bu fark benzaldoksim üzerindeki negatif yükün benzen halkasında delokalizasyonu ile açıklanır (145). Oysa sulu çözeltide 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 [92].

1.14. Çözücünün Asidliği ve Bazlığı

Çözücü, çözeltilinin asidliğinin belirlenmesinde çok önemli rol oynar. Asıl asidlik, gaz fazındaki çözücü molekülleri aracılığı ile ortaya çıkar. Gaye, çözeltideki reaksiyonun gidişine asidik veya bazik bir etkiyi belirlemekse, çözelti asidliği tercihen reaksiyonda

kullanılan çözücüde belirlenir [93]. Örnek olarak pridin, pridin N-oksit göre geniş pK_a değerine ve küçük proton afinitesine sahiptir. Buna göre pridin N-oksit gaz fazında kuvvetli baz, fakat suda pridinden daha zayıftır [94].

Çözücülerin bağıl asidlik 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,



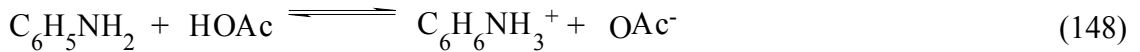
reaksiyonu göz önüne alındığında, çözücü sudan alkole değiştiğinde denge sola kayacaktır. Diğer bir deyimle, metanolün suya göre asidliğinin arttığı görülecektir. Alkollerin ve suyun asidlik özelliklerini karşılaştırmak için;



tipindeki denge incelendiğinde, SH çözücüsünde (ROH) alkollerini düşük derişimdedir. Bu standart çözücü zayıf bir asit ve iyi bir solvate edici olmak zorundadır.

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 [89].

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 arttırırken, asitlerin asidliğini zayıflatır. Örneğin anilin, sulu çözeltide titre edilemez. Çünkü iyonlaşma sabiti yaklaşık 10^{-10} 'dur. Anilin çözücüyle reaksiyon eğilimi artar. Böylece denge sabiti, (148) reaksiyonu için K_b' değeri (149) reaksiyonundan daha büyüktür. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Fenol suda zayıf bir asit iken etilendiamin gibi kuvvetli proton alıcı ve bu nedenle bazik olarak sınıflandırılan çözücü içinde standart bir baz ile titre edilebilecek kadar kuvvetlidir [89]. Protonlanmış aminlerin asetonitrilde, sudakinden daha zayıf asit olduğu sonucuna varılmıştır. Alifatik aminlerde 7.5 birim, aromatiklerde 6.5 birim farklı olduğu tespit edilmiştir [95]. Yapı etkisine gelince; molekülün asidlik 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 farklılaştırmak oldukça güçtür [96].

Bazı alkil aminler üzerine çözücülerin etkisi incelenmiştir. Bu incelemede birçok 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 [97].

Yapı değişiminin asidliğe 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, asidliği dört pK_{HA} birimi artırdığı belirlenmiştir [98-99]. Bileşiğin asidliğine olduğu gibi bazlığına da yapı ve çözücünün etkisi önemli iki faktördür. Çalışmalar metil ve etil pridinlerin, pridinden daha kuvvetli baz olduğunu göstermiştir [100].

Elektron çekici grup pK_a değerini azaltır ve asidliği artırır. Substitue grubun sterik etkisindeki artış pK_a değerini artırır ve asidliği azaltır [101].

Bileşiklerin bazikliğine etki eden faktörler: indüktif etkisi (substituent, alkil, aril etkileri), sterik etkisi, çözücü etkisi (dipol moment, dielektrik sabiti, asidlik ve bazlık), hidrojen bağı ve rezonans etkisi olarak sıralanabilir. Yapılan çalışmalar nitrobenzen içinde schiff bazlarının bazikliğinde indüktif ve rezonans etkileri kuvvetli ve hidrojen bağı etkisi zayıftır [102].

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-oksitin 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 [103].

Simetrik ve asimetric 4-nitrofenil ve 4-aminofenil substituentli tetra aril porfirinler, nitrobenzende perklorik asit ile 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 [104].

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 [105].

Tüm alkil asetatlar, amonyum asetatlardan daha baziktir. Ayrıca alkil gruplarının büyüklüğü hesaba katılmazsa, alkil amonyum asetatların bazikliği alkil gruplarının sayısı arttıkça artar [106].

1.15. Titrantlar

- a) Asidik Titrantlar
- b) Bazik Titrantlar

1.15.1. Asidik Titrantlar

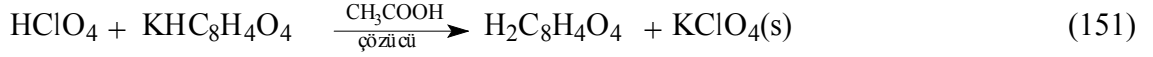
Perklorik asit bilinen kuvvetli bir asittir ve genellikle asidik titrant olarak kullanılır. Susuz ortamda perklorik asit titrantı hazırlamak için çözücü olarak genellikle asetik asit ve dioksan kullanılır. Derişik perklorik asidin %72'si HClO₄ ve %28'i H₂O dur. Dolayısıyla titrasyon çözültisi su ile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



Titrasyonda meydana gelen perklorat tuzu asetik asitte çözünmez ve dönüm noktasında belirsizliğe sebep olabilir. Dönüm noktası potansiyometrik olarak belirlenirse elektrodla zarar verebilir [57].

Perklorik asit ile baz karışımı titre edilecekse asidin dioksandaki çözültisi kullanılır. Bunun sebebi, asetik asidin bazıları seviyeleme etkisine sahip olmasıdır [61]. Potasyum

hidrojen ftalat, trishidroksimetilaminometan ve difenilguanidinin asetik asidteki perklorik asit çözeltisini ayarlamak için kullanılan primer standart bazlardır. Potasyum hidrojen ftalat, sulu baz çözeltilerini ayarlamak için de kullanılır. Hidrojen ftalat iyonu, amfiprotik bir maddedir ve asetik asit içinde asidlerin ayarlanmasında kullanılacak kadar baziktir. Perklorik asit ile aşağıdaki reaksiyonu verir [57].



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.

1.15.1.1. Perklorik Asit

Bir bazın titrasyonundan iyi bir sonuç alabilmek için titrant mümkün olduğu kadar kuvvetli bir asit olmalıdır. Sulu çözeltilerdeki kuvvetli asidler (HCl, HBr, HClO₄ ve HNO₃), susuz ortamda da kullanılabilir. Çünkü her biri suda H₃O⁺ iyonu verecek şekilde iyonlaşırlar. Fakat sudan daha az bazik olan CH₃COOH içerisinde bu asidlerin kuvvetleri farklıdır.

HClO₄, CH₃COOH içinde HNO₃, HCl ve HBr 'den daha kuvvetli asit olduğundan, CH₃COOH ve diğer çözücülerde çözülerek bazların titrasyonu için yaygın olarak kullanılır. Asetik asidteki ayarlı perklorik asit çözeltisi bir çok tuzların, aminlerin, amidlerin ve amino asidlerin tayinlerinde iyi bir titranttır. Perklorik asit çözeltisi 0.01 - 0.05 M'lık hazırlanır ve kullanılır. Bazı durumlarda asetik asit dengeleme etkisinden dolayı titrasyon ortamında istenmez. Bu durumlarda dioksan içinde hazırlanmış HClO₄ değişik çözücülerde çözülmüş bazların titrasyonunda kullanılır.

1.15.1.2. Sülfonik Asidler

Kloroformda çözülmüş p-toluen sülfonik asit titrantları bazlarda başarılı bir şekilde kullanılır. Asetik asit ve metil izobutil keton içinde çözülmüş çeşitli sübstituent gruplar içeren 12 değişik sülfonik asit, titrant olarak perklorik asidten daha zayıf ve daha kısa dönüm noktalı potansiyel eğrileri verir. 2,4-Dinitrobenzensülfonik asidin asidlik kuvveti yaklaşık olarak perklorik asidin asidlik kuvvetine eşittir. Aromatik sülfonik asidlerin birçok organik çözücüde çözünebilir oluşu, perklorik aside göre bir avantajdır.

Belli oranlarda asetik anhidrit ihtiva eden çözücü karışımlarını titre edebilmek için 2,4,6-trinitrobenzen-sülfonik asit (TNBS) titrant olarak kullanılabilir. TNBS, perklorik asidin kuvvetine eşittir. %90 asetik asit anhidriti ve %10 asetik asit karışımında çözünmüş polimer amidler TNBS ile titre edilebilir.

Buzlu asetik asitte çözünmüş triflorometansülfonik asit CF_3SO_3H , titrant olarak kullanılabilir. Bu titrant asetik asidteki perklorik asit kadar kuvvetlidir. Potasyom asit ftalat ve diğer bazların titrasyonunda bir çökelek oluşturmaz.

1.15.1.3. Sülfürik Asit

Su içinde perklorik asit ile aynı kuvvette olan sülfürik asit, asetik asit ortamında daha zayıf bir asittir. Sülfürik asidin asetik asit içindeki ayrışma sabiti $10^{-7.24}$ 'dir.

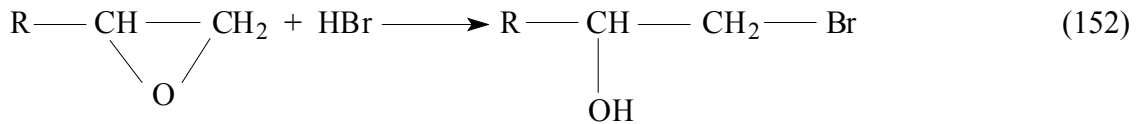
1.15.1.4. Lewis Asidleri

Lewis asidleri, çeşitli bazların titrasyonunda titrant olarak kullanılır. Örneğin, pridin ve kinolin nitrobenzende çözünmüş bor tribromür (BBr_3) ile kondüktometrik olarak titre edilebilir. Tersiyer aromatik aminler, kristal viyole indikatörü kullanılarak $SnCl_4$ veya $TiCl_4$ titrantlarıyla, asetonitrildeki azot bazları, benzendeki oksijen bazları (alkoller gibi) $SnCl_4$ titrantıyla kantitatif olarak titre edilebilir.

Lewis asidleri kuru bir kapta saklanmalı ve hidrolizi önlemek için nemden mutlaka korunmalıdır. Lewis asit titrantlarının en önemli avantajı, alkoller gibi çok zayıf bazları titre edebilmeleridir.

1.15.1.5. Çok Yönlü Titrantlar

Asetik asitte çözünmüş susuz HBr, epoksitleri titre etmek için kullanılır.



HBr kuvvetli asit olduğundan, azot bazları doğru bir şekilde titre edilebilir. Asetik asit veya asetil klorürde çözünmüş kükürt trioksit, pridin ve tersiyer aminler de HBr ile titre edilir.

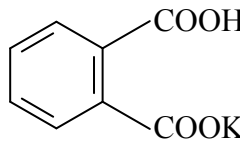
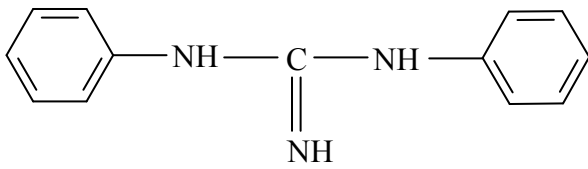
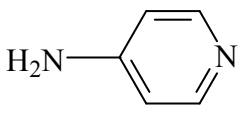
1.15.1.6. Diğer Asidik Titre Ediciler

Pikrik asit ve 3,5-dinitrobenzoik asidi asidik titre ediciler sınıfına dahil etmek mümkündür. Bu asidlerin nitrobenzende hazırlanmış çözeltileri, nitrobenzen ortamındaki titrasyonlar için titrant olarak kullanılmıştır.

1.15.2. Asidik Titrantların Ayarlanması

Asetik asitte çözülmüş perklorik asidin ayarlanmasında genellikle potasyum asit flatat kullanılır. Bu madde primer standart olarak bulunur ve higroskopik değildir. Böyle bir ortamda potasyum asit flatat kuvvetli bir baz gibi davranır ve titrasyon sonunda serbest flatat asit verir (molekül halinde ortamda kalır).

Tablo 4. Asidlerin ayarlanmasında kullanılan bazı primer standart maddeler

Madde Adı	Maddenin Molekül Formülü
Potasyum asit flatat	
Tris hidroksimetil aminometan	$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$
Difenilguanidin	
Sodyum karbonat	Na_2CO_3
Sülfamik asit	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$
4 – Aminopiridin	

Perklorik asidin ayarlanmasında primer standart sodyum karbonat da kullanılabilir. Tris-hidroksimetil aminometan (THAM), $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ çok iyi bir primer standart maddedir ve hemen hemen bütün asidik titrantların ayarlanmasında kullanılabilir. Burada aşırı miktarda asetik asit anhidrit ihtiva eden çözücüler kullanılmalıdır. Difenilguanidin,

aprotik çözücülerde çözünmesinden dolayı birçok avantajlara sahiptir. Primer standart olarak kullanmadan önce toluenden üç defa kristallendirilmeli ve 100°C civarında kurutulmalıdır.

1.15.3. Bazik Titrantlar

1.15.3.1. Alkali Metal Bazları

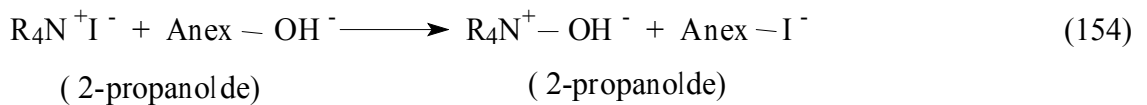
Alkali KOH orta zayıflıktaki asidler için iyi bir titranttır. Çeşitli sodyum ve potasyum alkolatlar da titrant olarak kullanılabilir. Bununla beraber, genelde asidik bileşiklerin titrasyonunda kullanılmakla birlikte, benzen - metanol karışımındaki sodyum ve potasyum metoksit çözeltisi zayıf asidler için daha iyi bir titranttır. Metoksit titrantı, alkali metal ile metanolün reaksiyonundan elde edilir ve daha sonra benzenle seyreltilir. Benzen, titrant için inert seyreltici görevi görmekte ve aynı zamanda titrasyon esnasında ilave edilen metanol miktarını azaltmaktadır. Bu durum önemlidir, çünkü ortamda fazla metanol varlığında metanolün asidik karakteri, titre edilen zayıf asidin titrasyon eğrisindeki sıçrama aralığı belirginliğini azaltır.



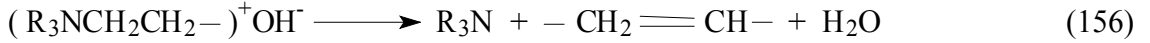
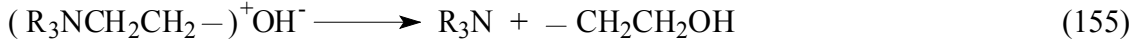
Kuvvetli baz olarak sodyum etoksitin etilendiamindeki çözeltisi de kullanılabilir. Bu çözeltiyle bir çok fenoller ve zayıf karboksilli asidler tayin edilebilir.

1.15.3.2. Kuaterner Amonyum Hidroksitler

İzopropil alkol veya benzen - metanol karışımındaki ayarlı tetrabutilamonyum hidroksit (TBAH) çözeltisi, susuz ortamda zayıf asidleri titre etmek için yaygın olarak kullanılan bir titranttır. Bu ve diğer kuaterner amonyum hidroksitler, diğer titrantlara nazaran en az iki büyük avantaja sahiptir. Bunlardan birincisi, titre edilen zayıf asidlerin tetra alkil amonyum tuzları yaygın olarak kullanılan bütün çözücülerde çözünürler. Diğer bir avantajıda, cam ve kalomel elektrodlarla mükemmel iyi potansiyel eğrileri vermeleridir.



Özellikle bazik çözücülerde cam elektrod kullanılarak metal titrantları ilavesinde alkali hata en aza indirilir. İzopropil alkol içindeki kuaterner amonyum hidroksit titrantları, kuaterner amonyum iyodür çözeltisinin hidroksil formundaki büyük bir anyon değiştirici kolondan geçirilmesiyle hazırlanır. İyodürün hidroksit ile reaksiyonundan iyi bir verim elde etmek için, kolonun akış hızının yavaş olması gerekir. Bu şekilde hazırlanmış olan TBAH, oda sıcaklığında 2 - 4 hafta sabit iken, buzdolabında muhafaza edilirse daha uzun süre stabil kalır. Bu yüzden TBAH kullanılmadan önce ayarlanmalıdır. Herhangi bazik bir titrant çok dikkatli hazırlanmalı ve karbonat karışmasından sakınılarak kullanılmalıdır. Çünkü, tetra alkilamonyum hidroksit Hofmann eliminasyonu yoluyla bozunmaya uğrar.



(156) eşitliği ile gösterilen reaksiyon hızlı ve genelde gerçekleşen reaksiyondur. Oluşan tersiyer amin, kuaterner amonyum hidroksitten daha zayıf bazdır. Sulu ortamdaki asidlerin titrasyonunda karbonatsız NaOH ile, titrasyondaki hataya benzer bir hata yapılır. Gerçekten karbonat safsızlıklarını tamamen gidererek kuaterner amonyum hidroksit hazırlamak zordur. Karbonat safsızlıkları, titrasyon eğrisinde ilave eğilmelere sebep olur.

1.15.3.3. Tetrabutilamonyum Hidroksit (TBAH)

İzopropil alkolde çözünen TBAH, $((C_4H_9)_4NOH)$, çözücü karışımları çok kullanılan bir titranttır. Bunun nedeni, bir çok çözücüde çözülebilmesi ve çok kuvvetli bir baz olmasıdır. Tetrabutilamonyum iyodat ile Ag_2O reaksiyonundan kolayca hazırlanır. Oluşan gümüş iyodat süzülür. Fazlalık, Ag_2O 'dır.

1.15.3.4. Sodyum Trifenil Metan

Sodyum trifenil metan, TBAH ve sodyum metoksitten çok daha kuvvetli bir titranttır. Avantajı, eter veya aromatik hidrokarbonlar içinde çözülebilir. Bu nedenle reaksiyonun sonunda alkolik safsızlıklar oluşmaz. Sodyum trifenil metan, koyu kan kırmızısı renginde ve indikatör olarak kullanılır. Nem ve oksijen etkisiyle bozunur.

1.15.4. Bazik Titrantların Ayarlanması

Bazik titrantlar genelde iyi bir primer standart madde olan benzoik aside karşı ayarlanır. Titrantın ayarlanması asidik örneklerin titrasyonunun yapıldığı şartlarda yapılır. Çözücüdeki asidik safsızlıklar, kör deneme yoluyla ölçülür ve titrasyon çözeltisinin molaritesinin hesaplanmasında göz önüne alınır.

1.16. İndikatörler

Kullanılışları çok spesifikdir ve belli çözücüler için sınırlıdır. Burada en çok kullanılanlara değinilecektir.

1.16.1. Asidlerin Tayininde Kullanılan Renk İndikatörleri

a) Timol Mavisi : Karboksilli asidlerin tayininde yaygın kullanılan bir sülfon ftaleyndir. Dönüm noktasında renk değişimi, sarıdan maviye doğrudur. Dimetilformamid, butil amin, pridin, aseton, alkoller, benzen ve asetonitrilde kullanılabilir. İndikatör, dioksanda %0.2 'lik çözeltisi olarak hazırlanır.

b) Azoviyolet : Zayıf karboksilli asidler için uygundur. Etilendiamin, piridin, dimetilformamidte kullanılabilir. Renk dönüşümü kırmızıdan maviye doğrudur.

c) Fenolftaleyn ve Timolftaleyn : Susuz ortamda renk şiddeti düşüktür. Dimetilformamidte kullanılır.

Bunların yanında krezol kırmızısı, o-nitroanilin, p-hidroksiazobenzen, p-fenilaminoazobenzen' de renk indikatörü olarak kullanılabilir. Ancak kullanımları sınırlıdır.

1.16.2. Bazların Tayininde Kullanılan Renk İndikatörleri

a) Kristal Viyole : (Metil viyole)

b) Malahit Yeşili : Zayıf bazlar, alkoloidler için uygundur. Asetik asit anhidrit içerisinde veya %0.1 'lik buzlu asetik asitte çözülerek kullanılır.

c) α – Naftol Benzein : Zayıf bazların tayini için kullanılır. İndikatör çözeltisi %0.1'lik buzlu asetik asitte veya izopropil alkolde hazırlanır.

d) Doğal Kırmızı : Zayıf bazlar için (kafein) asetik asit anhidrit içinde kullanılır. Dönüm noktasında renk dönüşümü pembeden maviye doğru olur.

d) Trifenil Karbinol : Doğal kırmızı gibidir. Tek farkı renk dönüşümünde, renksizden sarıya doğru olmasıdır.

e) Dibenzal Aseton : Üre gibi çok zayıf bazların asetik asit anhidrit içindeki titrasyonunda kullanılır. Renk dönüşümü renksizden sarıya doğrudur.

f) Quinaldin Kırmızı : Buzlu asetik asitte kuvvetli baz olabilen maddelerin tayininde kullanılır.

g) Eosin : Asetonitrilde, aromatik aminler varlığında kuvvetli bazik alifatik aminlerin titrasyonunda kullanılır. Dönüm noktasında renk değişimi pembeden sarıya doğrudur.

h) Dimetil – Yellow (Tereyağı Sarısı) : Sulu ve susuz ortamda %10 metilen mavisi eklenerek (Tashiro indikatörü) karışık indikatör olarak kullanılır.

1.17. pH 'ın Anlamı

Bir çözeltinin pH'ını sadece proton derişimine değil aynı zamanda 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. İyonik kuvvet sabiti de değişmeden kalır [107]. Birkaç çözücü için pH'yı kıyaslamak muhtemelen ayırt etmenin en kolay yoludur. Bu değer saf çözücü için kolayca hesaplanabilir. Çünkü hidrojen iyonunun derişimi, otoprotoliz sabitinin kareköküdür [57]. Tüm çözücüler için genel bir pH skalası yoktur. Bu nedenle sulu çözeltideki pH = 6'nın etanoldeki pH = 7'den daha asidik olduğu söylenemez.

1.17.1. Susuz Ortamda pH Değeri

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

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log K_w + \log C_{\text{OH}^-} \quad (157)$$

ile verilir ve 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 derişimleriyle belirlenir.

$$\text{pH}_{\text{nötrallik}} = -\log \sqrt{K_w} \quad (158)$$

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.

Hidrojen iyonu aktivitesi bütün çözücüler için geçerlidir. Aşağıdaki eşitlik bütün çözücülere uygulanabilir.

$$P_A = -\log a_{H^+} \quad (159)$$

Hidrojen iyonu a_{H^+} aktivitesi artırılmadığı için bu tanımlama pratikten çok teorik olarak önemlidir. Deneysel güçlüklerden dolayı madde sabitleri bilgisi yetersizdir.

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

$$\text{pH}_s = \text{p}a_H \quad (160)$$

çalışıldığından ve seyreltik çözeltilerde de asidin çok az bir kısmının çözüldüğü dikkate alınırsa, solvatize olmuş proton derişimi aktif proton derişimi gibi kabul edilir.

$$\text{pH}_s = -\log[\text{SH}^+] = -\log[\text{SH}_2^+] \quad (161)$$

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,

$$[\text{SH}_2^+] = [\text{S}^-] \quad (162)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre,

$$K_s = [\text{SH}_2^+] \cdot [\text{S}^-] \quad (163)$$

şeklinde verilir [65].

1.17.2. Çözücüler ve pH Ölçümü

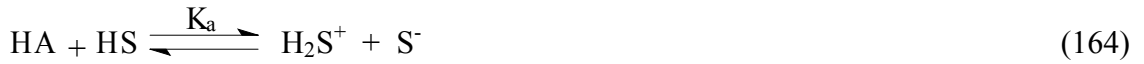
Amfiprotik çözücüler hem asidik hem bazik özelliğe sahiptirler ve eşitlik (163)'da su için belirlendiği gibi bir K_s otoprotoliz sabiti ile karakterize edilir. Bu sınıf içinde sudan daha fazla asidik olan çözücüler protojenik olarak isimlendirilir ve daha bazik olanlar protofilik olarak değerlendirilir.

Tablo 5. Çözücülerin 25 °C'deki pK_s ve diğer özellikleri

Çözücü	pK_s	Dielektrik Sabiti	Dipol Moment	Viskozite
Amfiprotik Nötral				
Su	14.20	78.00	1.83	0.89
2-propanol	20.60	19.40	1.66	2.08
Tert Butanol	22.00	12.00	1.66	-
Etilen Glikol	15.80	38.00	2.28	16.90
Amfiprotik Protojenik				
Asetik Asit	14.50	6.00	-	1.23
Amfiprotik Protofilik				
Formamid	-	109.00	3.73	3.30
Dimetil Sülfoksit	33.00	46.00	3.96	1.96
Dipolar Aprotik Protofilik				
N,N'-Dimetil Formamid	18.00	37.00	3.86	0.80
Dioksan	-	2.20	0.45	1.20
Dipolar Aprotik Protofobik				
Asetonitril	33.00	36.00	3.92	0.34
Nitrometan	-	36.00	3.56	0.61
İnert				
Karbontetraklorür	-	2.00	0	0.88

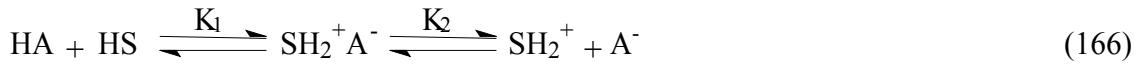
Dipolar aprotik çözücüler, etkin olarak H^+ verme eğilimine ve asidliğe sahip değillerdir. Fakat büyük dipol momentleri ve orta yükseklikte dielektrik sabitlerine sahiptirler. Burada protofilik çözücüler, protofobik tiptekilerden daha iyi hidrojen bağı alıcılarıdır. İnerç çözücüler, hem zayıf asitler ya da bazlar hem de düşük dielektrik sabitleri sayesinde maddenin iyonlaşmasını engellediği ve asit - baz transferi sadece çözünenler arasında olduğu düşünülür [129].

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



olur ve çoğunlukla burada sola kayar.

Suda çok az dissosye olan organik asitler, etilendiamin gibi daha fazla kuvvetli bazik SH içinde dissosye olabilirler. Bunun aksine, suda seviyelenmiş ya da tamamen dissosye olmuş mineral asitleri, buzlu asetik asit gibi asidik çözücülerde farklıdır. K_a çözünenin asit kuvveti için tekrar karakteristik olur. Çeşitli çözücüler için bazı değerler Tablo 5'de verilmiştir. Aprotik çözücülerin bir çoğunda ve gerçekte bütün inerç çözücülerde asidliğin anlamı daha az açıktır. Asit dissosiyasyonu aşağıdaki eşitliğe göre iyon çifti oluşumu ile bir arada olabilir. Bunu,



ile gösterbiliriz.

Buradaki K_1 iyonizasyonu ve K_2 iyon çifti dissosiyasyonu temsil eder. $K_1 \cdot K_2$ çarpımı bilinen K_a 'yı oluşturur. Buna ilâveten eğer çözücü, dissosiyasyon ile oluşan anyonik yada katyonik türler için zayıf solvate etme özelliğine sahipse, dissosye 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 [108].

1.18. Asidlik Sabitinin Belirlenmesi ve Formüllendirilmesi

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 ortamla bağlı olarak oldukça sınırlıdır [109].

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 dissosyasyon ile ayrılması izler.



Moleküler çözünmenin kolayca belirlenebilmesine rağmen iyonların ve iyon çiftlerinin çözünmesi bu kadar kolay belirlenemez. Bu durumu basitleştirmek için çözünmüş bütün türlerin HX, H⁺X⁻, H⁺ ve X⁻ olduğunu farz edelim. Böylece iyon çifti oluşumu, dissosyasyon ve klasik asidlik sabitini belirler.

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

Asidlerin susuz çözücülerdeki asidlik sabitleri yaygın olarak iletkenlik, EMK (elektromotor kuvvet) ve spektrofotometrik yöntemler ile belirlenir. Sülfürik asit ile yapılan temel çalışmalar için kriyoskopik yöntemin kullanışlı olduğu ispatlanmıştır. İletkenlik ve EMK yöntemleri, molekülü iyon çiftlerinden, spektrofotometri de iyon çiftini iyonlardan ayırt edemez. Genel olarak iki asidin bağıl asidlik sabitini belirlemek, özellikle biri indikatör ise, asidlerin sabitlerini tek başına belirlemekten daha kolaydır. Doğru yöntemlerin 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 derişimi düşük tutulmadıkça iyonların aktifliği, iyon çiftleri ve moleküller, iyonlar arası kuvvetler yok sayılsa bile bunların derişimlerinden farklıdır. Böylece asidlik sabiti (K_a) ile deneysel olarak elde edilen (Q_a) denge sabitlerinin aynı kabul edilmesi asit derişimden bağımsız olduğu ispatlanmadıkça uygun değildir [89].

1.19. Dönüm Noktası Tayin Yöntemleri

Titrasyon sonunun belirlenmesinde çeşitli yöntemler vardır. Bunlar, potansiyometrik yöntem, kondüktometrik yöntem, voltametrik yöntem ve amperometrik yöntem, yüksek frekans yöntemleri, termometrik yöntem, renk indikatörleri yardımı ile dönüm noktası belirlenmesi ve spektrofotometrik yöntem olarak sıralanabilir. Burada potansiyometrik yöntem geniş ölçüde ele alınıp açıklanacaktır.

Potansiyometrik yöntem, dengelemenin olmadığı veya nötralizasyon ürününün çözücü ile reaksiyona girmediği durumlarda pK tayininde büyük kolaylık sağlar.

pK değeri, yarı nötralizasyon noktasında pH 'a eşittir. HA asidi için;

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \quad (171)$$

yarı nötralizasyon noktasında $[A^-] = [HA]$ olduğundan, $K_a = [H^+]$ ve buradan $pK_a = pH$ olur. Eşitlik, bazlar içinde aynı şekildedir. Kondüktometrik yöntem, polarlığı az olan çözücülerde elektrolitin çok az dissosye olmasından dolayı iyi sonuç vermez. Kolkolthoff ve Bruckenstein, karakteristik maksimum absorbanası olan maddeler için spektrofotometrik yöntemi kullanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir.

1.19.1. Potansiyometrik Yöntem

Potansiyometrik titrasyonlarda galvanik pilin elektromotor kuvveti (EMK), ilave edilen titrant miktarının bir fonksiyonu olarak izlenir. Pilin bir yarısını titre edilen çözelti içine daldırılan ve titrant ile tayin edilecek bileşiğin derişimdeki değişmelerden etkilenen bir indikatör elektrod oluşturur. Pilin diğer yarısı ise, referans elektrodudur. Bu elektrodun potansiyeli yeniden ayarlanmalı ve en azından titrasyon süresince değişmeden sabit kalmalıdır. Bu nedenle referans elektrodlar genellikle bir tuz köprüsü ile ana reaksiyon çözeltisine bağlanan, sabit bileşimli bir çözeltiye daldırılmış elektrodlardır. Böyle bir pilin elektromotor kuvvetindeki değişmeler Nernst derişim pillerinde geçerli olan kurallara uyar. Yani bunlar, bahsedilen iyonların mutlak derişimleri ile değil, bu derişimlerdeki relatif değişimlerle ters orantılıdır. Oda sıcaklığında derişim on kat değiştğinde EMK yaklaşık 58 mV değişir. Bu özellik dönüm noktasını bulmamızı mümkün kılar. Çünkü bu noktada EMK 'daki değişim en üst düzeydedir ve dönüm noktası potansiyel eğrisindeki bükülmeye karşılık gelir.

Çok zayıf bazların dönüm noktasını tayin etmek mümkün değildir. Eğri üzerindeki HNP noktası, yarı nötralizasyon potansiyeline karşılık gelir ve bazın pK değerini verir. Aynı yorumlar çeşitli kuvvetlerdeki asidlerin, kuvvetli baz ile potansiyometrik titrasyonu için de geçerlidir. Kuvvetli bir baz ile kuvvetli bir asidin titrasyonunda potansiyel eğrisinin bükülmesi, çözeltinin nötralizasyon noktasına rastlar ve bu tam olarak dönüm noktasının karşılığıdır. Zayıf baz ile kuvvetli asidin titrasyonu, iki bükümlü bir eğri verir. Bunlardan birincisi asidin yarı nötralize olduğu noktaya karşılık gelir. Asidin kesin pK_a değeri bu noktanın pozisyonundan hesaplanabilir. İkinci büküm dönüm noktasına karşılık gelir, ancak nötralizasyonda oluşan tuz ile çözücü arasındaki protolitik reaksiyonlar nedeni ile bu büküm her zaman çözücünün nötralizasyon noktasına rastlamaz. Burada, doğru dönüm noktası ile bükülme arasında biraz fark vardır. Fakat bu hata, genellikle ihmal edilebilir düzeydedir. Bu fark, derişimin ve asidin K_a 'sının azalmasına bağlı olarak artar. K_a biliniyorsa hesap yoluyla yada bazın aynı K_a değerine sahip bir aside karşı ayarlanması ile elümine edilebilir. Potansiyel eğrisinde herhangi bir bükülme olmadığında çok zayıf asidler bu yöntem ile belirlenemezler. Potansiyel eğrisinin büküldüğü titrasyonlar oldukça yaygın olarak kullanılır. Titrasyon, bir diferansiyel titrasyon olarak da gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, bu deneyi yapan kişinin pratikten yoksun olduğu ve potansiyel eğrisinin otomatik olarak çizilmediği durumlarda, oldukça emek isteyen çok güç bir yöntemdir. Bu

nedenle, sulu çözeltilerdeki asit-baz titrasyonlarında çok çok hassas renk indikatörü kullanımı yaygındır ve deneysel olarak dönüm noktasına karşılık geldiği bilinen bir pH değeri titre edilir. Bu yöntem her ne kadar basit ise de susuz ortamlarda gelişi güzel kullanılması tehlike oluşturmaktadır.

Eğer potansiyometride kaydedici varsa potansiyometrik eğrinin bükülmesini bulmak oldukça kolaydır. Eğer eğri kuvvetli asit - baz titrasyonlarında olduğu gibi simetrik ise, bükülme grafiksel konstruksiyon ile bulunabilir. Simetrik potansiyometrik eğriler için dönüm noktasının bulunması, eğriye çizilen iki paralel teğetin ortasından onlara paralel olarak çizilen çizgidir ve dönüm noktası orta noktada eğriyi keser. Bu yöntem kuvvetli alkali alanlarda, cam elektrodun doğrusal olmayışı yüzünden çok zayıf asidlerin titrasyonundan elde edilenler gibi asimetrik bir eğri olması durumunda başarısızdır. Başarı ile denenmiş bir yöntem de ring (daire) yöntemidir. Bir şeffaf kağıt üzerine birbirine paralel daireler çizilir. Bu daireler potansiyometrik eğrinin iki kavisi ile çakışan uygun eğrilerin en küçüğünü bulmak için denenir. Dairelerin merkezlerinden geçen bir doğru, bükülme noktasında eğriyi keser. Fakat bu yöntemin herhangi bir bilimsel dayanağı yoktur. Yöntem asimetrik eğrilerde de kullanılabilir. Fakat oldukça yorucudur. Aynı sistem, çok küçük kareler içeren matematiksel yöntemde uygundur.

1.19.2. Kondüktometrik Yöntem

Kondüktometrik titrasyonlar, analizlenecek çözeltilerin titrant ilavesi ile iletkenliğinin değişmesi esasına dayanır. Örneğin bir kuvvetli asit ile kuvvetli bir baz olan NaOH titrasyonunu ele aldığımızda, protonun hareketliliği öteki iyonların yaklaşık beş katı, hidroksitin ki ise anyonların yaklaşık üç katı olduğundan, kuvvetli asit - baz titrasyonlarında keskin dönüm noktaları elde edilir. Titrant derişimi, titre edilenin yaklaşık yüz katı olduğunda hacim düzeltmesine de gerek kalmaz. Titrasyona girenlerin birinin zayıf asit veya baz olması halinde eğrinin şekli değişir. Zayıf bir asidin kuvvetli baz NaOH ile reaksiyonunda ise, titrasyon başlangıcında ortamda iletkenliği büyük olan H^+ iyonu bulunur. Bunun yerini iletkenliği küçük olan Na^+ iyonu alacağından iletkenlik düşer.

Titrasyonun belli bir aşamasında meydana gelen tuzun iletkenliği hissedilir. Bu dönüm noktasına kadar artar. Dönüm noktasından sonra hareketli OH^- iyonları geldiğinden iletkenlik hızla artar. Kondüktometrik yöntemin potansiyometrik yöntem üzerine üstünlüğü, eğrilerin her iki tarafının da lineer olmasından dolayı az sayıdaki deneysel ölçümlerden ekstrapolasyon yoluyla titrasyon sonuna gidilebilmesidir. Fakat kondüktometrik yöntemin

susuz ortamda kullanımının tartışıldığı bazı yönleri vardır. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

a) Yeterli iletkenliği sağlayabilmek için potansiyometrik yöntemde olduğundan daha polar çözücüleri kullanmak gerekir.

b) Az çözünen tuzların oluşması, çökmesi ve elektroda yapışmasının önlenmesi potansiyometrik yöntemde olduğundan çok daha önemlidir.

c) Bu çalışmalarda kullanılan çözücüler genellikle amfiprotik olduğundan diğer yönlerden tayinleri altüst eder.

d) Eşdeğerlik noktasındaki $[H^+]$ derişimi yada bu noktada protonun durumu ile eşdeğer iletkenlik ilişkisi, amfiprotik çözücüler için açıklanmıştır.

e) H^+ iyonunun oluşumu yada kaybolmasının iletkenlik üzerine etkisi, aprotik çözücülerde açıklanamamıştır.

Başlangıçta iletkenlik çok düşük olup genellikle kuvvetli elektrolit olan titrantın ilavesi ile artar. Bu durum, iki fonksiyonel grup içeren bileşiklerin titrasyonunda her iki fonksiyonel grubun başarı ile titre edilmesine imkan verir. Kondüktometrik titrasyonlarda eğrinin şekli, yalnızca maddenin pK değerine bağlı olmayıp, karşı gelen iyonların taşınma sayıları ile de ilgilidir. Bu yüzden bilinmeyen karışımlar için bu yöntem kullanılmamalıdır.

1.19.3. Voltametrik ve Amperometrik Yöntemler

Voltametrde ve amperometrde dönüm noktasını hesaplayabilmek için potansiyometrik yonteme göre dikkate değer derecede fazla akımın elektrodlar arasından geçmesi gerekir. Voltametrde ve amperometrde test edilen numunede veya titrantta bir redoks olayının olması gerekir. Şu kesinlikle bilinmelidir ki, değişik yöntemlerin duyarlılıkları çözücülerin yada ortamın iletkenliğine göre değişir.

1.19.4. Yüksek Frekans Yöntemi

Yüksek frekans yönteminin susuz ortam titrasyonları için uygun olduğu anlaşılmıştır. Yüksek frekans yönteminde, dirençten alternatif akım geçirildiğinde alternatif akımın kondüktansındaki (atmittansdaki) değişiklikler, ilave edilen reaktif hacmine karşı grafiğe geçirilir. Kondüktometrik titrasyonlardan farkı, ölçümlerin elektrodsuz yapılmasıdır [110].

1.19.5. Termometrik Yöntem

Bu yöntem ile dönüm noktasının belirlenmesinde reaksiyon entalpisi kullanılır. Diğer yandan ulaşılabilen maksimum duyarlık %1 'dir. Başlangıçta titrant ve reaksiyon çözeltisi aynı sıcaklığa getirilir (aralarındaki sıcaklık farkı yaklaşık 0.3°C 'den az olmalıdır). Titrasyon, termostatik kontrollü odada yapılmalıdır. Otomatik aletlerde sıcaklığa duyarlı elementin cevap verme süresi bir saniyeye indirilmiştir.

1.19.6. Renk İndikatörü İle Dönüm Noktası Tayin Yönteni

Sulu ortamda çok yaygın olarak kullanılan renkli indikatörler, susuz ortamda özel durumlarda kullanılır. Çoğunun renk değişimi pH 'ları sulu ortam için tayin edilmiştir. Susuz ortam için bilinen birkaç indikatör vardır. Sulu ortamdaki çalışmalar ile kıyaslandığında dönüm noktası civarındaki renk değişiminin kesinliği daha azdır. İndikatörün renk değişiminin kesinliği üzerine etkisi vardır. Dolayısıyla indikatörün derişimi mümkün olduğu kadar düşük tutulmalı veya denenerek arttırılmalıdır. Çok zayıf bazlar ($pK < 9$), özel önlemler alınmadan tatmin edici şekilde titre edilemezler. Sıcaklık değişiminden kaynaklanabilecek hataları giderebilmek için termostatik kontrollü şartlarda çalışılmalıdır [110].

1.19.7. Spektrometrik Yöntem

Titrasyon, analitik kimyanın genel bir tekniğidir ve kantitatif tayinde çok sık başvurulan bir yöntemdir. Genel anlamda titrasyon, titrant ilavesi ile bir kimyasal dengenin kontrollü olarak değiştirilmesidir. Spektrometrik titrasyon ise titrasyon sistemindeki bazı değişkenlerin fonksiyonu olarak titrasyon sisteminde elde edilen spektrumların kaydedilmesinden ve değerlendirilmesinden ibarettir.

Spektrometrik titrasyonlarda yapılan tayinlerde, titrasyon sisteminde meydana gelen absorbans, derişim, hacim, pH ve benzeri parametrelerdeki değişiklikler, bir maddede mevcut iyonlaşabilir grupların tipi ve sayısı hakkında bilgi elde etmek veya iyonlaşma sabitleri arasında ilişki kurmak için kullanılabilir ve bu parametrelerden faydalanarak maddenin protonasyon ve iyonlaşma sabiti de tayin edilebilir. Spektrometrik titrasyon yöntemleri bir takım kriterlere göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Spektrometrik titrasyonların sınıflandırılmasının çeşitli yolları

<p>1. Titrasyon dengeleri arasındaki ilişkilere göre</p> <p>a) Ardışık, dallanmamış denge</p> <p>b) Ardışık, dallanmış denge</p> <p>c) Aynı anda yürüyen (paralel) denge</p>
<p>2. Kimyasal reaksiyon tipine göre</p> <p>a) Protoliz dengesi (asit - baz titrasyonları)</p> <p>b) Metal kompleks dengesi</p> <p>c) Assosyasyon</p> <p>d) Redoks dengesi</p>
<p>3. Kullanılan spektrometrenin tipine göre</p> <p>a) UV – VIS absorpsiyon</p> <p>b) UV – VIS floresans</p> <p>c) Spektropolarimetri (optikal rotari dispersiyon, ORD)</p> <p>d) Sirküler dikroizm (CD)</p> <p>e) IR ve Raman spektroskopisi</p> <p>f) Nükleer magnetik rezonans spektrometri (NMR)</p>
<p>4. Elektrokimyasal değişkenin yapısına göre</p> <p>a) Hidrojen iyonu aktivitesi veya pH</p> <p>b) İyonik aktivitesi</p> <p>c) Redoks potansiyeli</p>
<p>5. Titrasyon kontrol moduna göre</p> <p>a) Devamlı</p> <p>b) Analog (devamlı veri)</p> <p>c) Dijital (farklı veri)</p>

1.20. Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyonlar, analitik kimyada oldukça önemli bir konudur. Bir çok asit-baz titrasyonlarında kullanılan indikatörler ile titrasyonun bittiği nokta (dönüm noktası) belirlenir. Ancak indikatör ile bulanık, renkli ve çok seyreltik çözeltilerde pek

doğru sonuç alınamaz. Halbu ki potansiyometrik titrasyonlar, kirli, bulanık, renkli - renksiz, seyreltik her türlü çözeltilere uygulanabilir. Potansiyometrik titrasyonların temeli, çözeltilerde bulunan iyon veya iyonların aktivitelerine bağlıdır. Bu iyon veya iyonlar, elektrod elementinin tuzlarından gelebileceği gibi elektrod elementiyle ilgisi olmayan başka bir elementin tuzlarından da gelebilir. Potansiyometrik titrasyonlarda söz konusu çözeltiye daldırılan iki elektrodta meydana getirilen galvanik pilin potansiyeli ölçülür. Elektrodlardan birisi referans elektrod, diğeri ise indikatör elektrodur. Referans elektrod potansiyeli, daldırıldığı çözeltiden etkilenmez.

Potansiyeli, sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır (sıcaklık yükselmesi potansiyelin düşmesine neden olur). İndikatör elektrod, çözeltide bulunan elektroaktif iyonun derişimine bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Bu özellik Nernst denklemi ile gösterilir.

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_i}{a_y} \quad (172)$$

Burada; n : alınan veya verilen elektron sayısı,

E^o : standart elektrod potansiyeli,

E : pil potansiyeli,

a_i : söz konusu iyonun indirgenmiş halinin aktivitesi,

a_y : söz konusu iyonun yükseltgenmiş halinin aktivitesini gösterir.

Potansiyometrik tirasyonlar, nötralleşme, çökme, redoks ve kompleksleşme reaksiyonlarına uygulanabilir. Potansiyometrik titrasyon, reaktifin her ilavesinden sonra potansiyelin ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Bir karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye prensip olarak reaktif başlangıçta fazla fazla ilave edilir ve dönüm noktasına doğru azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı her ilaveden sonra ölçülen poansiyelin değişme miktarından anlaşılır. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için, titrasyona dönüm noktasının ötesinde bir süre devam edilir. Çöktürme reaksiyonlarında denge yavaş kurulduğundan çökelek iyice karıştırılır ve bir süre bekledikten sonra ölçme yapılır. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa dayansın, reaktif özellikle dönüm noktası yakınında azar azar ilave edilir ve ölçülür. Bu olay birkaç defa tekrarlanır (çözelti veya karışım her ölçüden sonra iyice karıştırılır). Reaktifin sarf edilen mL sayısına karşılık cam elektroda karşı bulunan potansiyel farkları bir grafiğe geçirildiğinde, bir S eğrisi elde edilir. Dönüm noktası, bu eğri üzerinden bulunarak titre edilen çözeltinin derişimi hesaplanır. Potansiyometrik titrasyonlar çok fazla hassasiyet isteyen düşük miktardaki maddelerin tayininde

kullanılabilen uygun bir yöntemdir. Bundan dolayıdır ki biyokimya, analitik kimya ve gıda sanayinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Potansiyometrik titrasyonlar, kompleks iyonların kararlılık sabitlerinin tayininde de önemli bir uygulamadır. Ligantların, çeşitli asidik ve bazik maddelerin pK_a değerleri potansiyometrik olarak tayin edilebilmektedir. Potansiyometrik titrasyonların en büyük dezavantajı, diğer indikatörlü yöntemlere göre daha çok zaman almasıdır. 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 yöntem olarak çalışılabilir. Titrant derişimi kesin biliniyor ve kullanılan volumetrik kaplar ileri bir kalibrasyona ihtiyaç duymadığı sürece, doğru titrasyonlar için kalibrasyon eğrilerine ihtiyaç duymazlar [110].

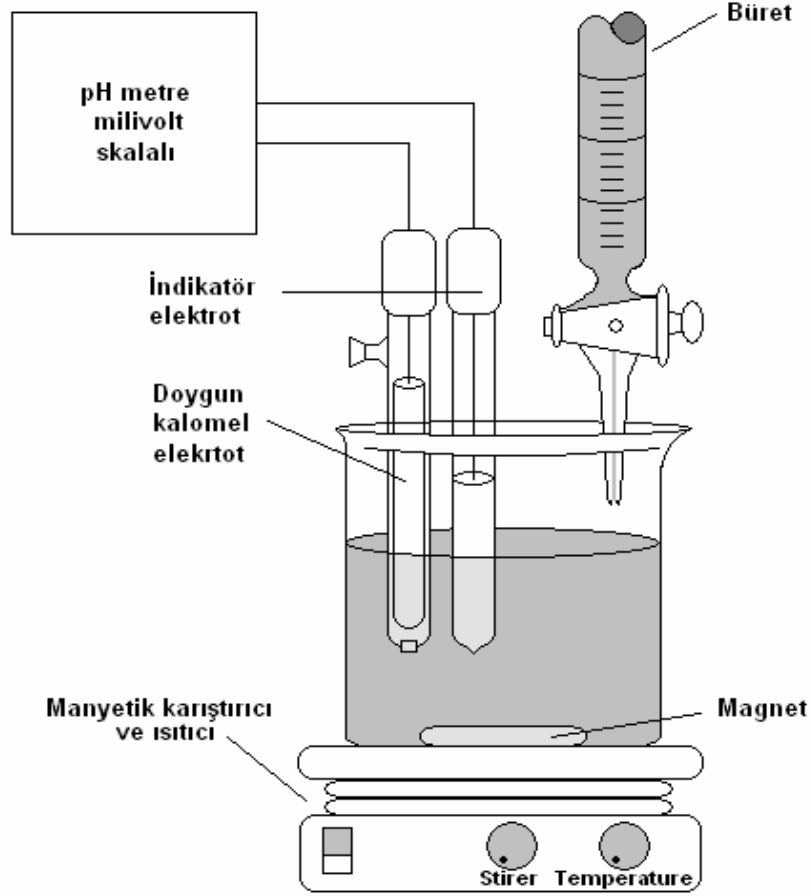
Bir karşılaştırma elektrodu ve uygun bir ikinci elektrod ile oluşturulan elektrokimyasal hücrelerde ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak, hücrenin çözeltisindeki iyonların kantitatif analizine potansiyometri denir.

Potansiyometrik titrasyon tekniğinin önemli bir avantajı, spektrofotometrik yöntemlerle belirlenemeyen asidlik sabiti değerinin belirlenmesinde kullanılmasıdır. Ayrıca otomatik potansiyometrik titrasyonlar birçok veriyi başarıyla verebilir, titrasyon grafiklerini oluşturabilir ve elde edilen asidlik sabitleri yüksek kesinliktedir [111].

1.21. Potansiyometrik Tayinlerde Kullanılan Elektrodlar

Potansiyometrik titrasyonlarda oluşan galvanik pilin elektromotor kuvveti, ilave edilen titrant miktarının bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Pilin bir tarafı, titre edilen çözeltiye batırılan numune ve titrasyon çözeltisindeki değişikliklere göre reaksiyon gösteren “İndikatör Elektrodu” ‘dur. Pilin diğer tarafı titrasyon süresince potansiyeli sabit kalan “Referans Elektrod” ‘dur ve bir tuz köprüsü üzerinden diğer elektroda bağlanır. Böyle bir pilin potansiyelindeki değişiklikler Nerst yasasına uyar, fakat ortamdaki iyonların mutlak derişimlerini değil, relatif değişikliklerini yansıtır. İdeal bir referans elektrod reversibildir ve Nerst eşitliğine uyarak kararlı potansiyel okumaları verir. Potansiyeli değiştiren faktör ortadan kalkınca, orjinal potansiyeline geri döner. Sıcaklık

değişikliklerinden az etkilenir. Bu özelliklere uyan elektrodlar kalomel elektrod ve Ag/AgCl elektrodudur.



Şekil 2. Potansiyometrik titrasyon düzeneği

Referans elektrodu kullanırken iç sıvının seviyesi daima numune çözeltisinin seviyesinin üstünde tutulmalı veya tuz köprüsü kullanılmalıdır. İdeal bir indikatör elektrod, numunedeki iyon aktivitesine çabuk ve tekrarlanabilir bir şekilde cevap vermelidir.

Referans elektrodlar metalik ve membran elektrodlar olarak iki ana gruba ayrılırlar.

Metalik elektrodlar;

Tip Elektrodlar

Tip Elektrodlar

Tip Elektrodlar

Redoks Elektrodları

olarak dört sınıfa ayrılırlar. I. Tip metalik elektrodlar, elektrodun yapıldığı metale ilişkin kationun aktivitesini ölçer (Cu indikatör elektrot, Cu^{+2} iyonlarının aktivitesini ölçmede

kullanılır). II. Tip metalik elektrodlar, anyonun az çözünen tuzundan gelen veya kararlı kompleks iyonlara cevap veren elektrodlardır. Örneğin gümüş, halojenür veya halojenür benzeri iyonlar için II. tip elektrod uygun olarak görülebilir. Cl^- iyonunu tayin edecek bir elektrod hazırlamak için analizlenecek çözeltinin elektrod ile temas halindeki tabakasını AgCl ile doyurmak gerekir.



Nerst eşitliği uygulanırsa;

$$E_{\text{ind}} = 0.222 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} = 0.222 - 0.0592 \text{ pCl}^- \quad (174)$$

olur. Ag tel / KCl sistemi ile de elektrod hazırlanabilir. Bu sınıftan bir diğer elektrod da EDTA anyonu, Y^{4-} aktivitesini ölçen düşük derişimde kararlı Hg(II) - EDTA kompleksi içeren civa elektrodudur. EDTA titrasyonlarında kullanımı çok uygundur. Bazı şartlarda bir metal elektrod farklı katyonlara da cevap verebilir. Bunlara III. tip elektrodlar diyoruz. Örneğin civa elektrod, Ca^{+2} iyonları içeren bir çözeltide kalsiyum tayininde kullanılabilir. Önceki örnekteki gibi düşük derişimdeki EDTA - Hg(II) kompleksi çözeltiye ilave edilir.

Metalik redoks elektrodlarında ise, redoks sistemlerinde platin, altın, palladyum veya diğer soy metaller elektrod olarak kullanılır. Örneğin, Ce(III) , Ce(IV) sisteminde pH elektrodu, indikatör elektrodu olarak kullanılabilir.

1.21.1. Membran İndikatör Elektrodlar

Çok sayıda anyonun ve katyonun tayinine olanak veren çeşitli membran elektrodlar vardır. Bunlar direkt potansiyometrik ölçümlerde kullanılır. P iyon elektrodları veya iyon selektif elektrodlar olarak adlandırılırlar. Temel prensipleri metal elektrodlarınkinden farklıdır. Metal elektrodta potansiyel değişimleri, elektrod yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme - indirgenme eğilimleri yüzündendir. Membran elektrodlarda gözlenen potansiyel, referans çözeltisiyle numune çözelti arasındaki zar yüzeyinde ortaya çıkan temas potansiyelidir. İyon selektif membranlarda bulunması gereken özellikler şöyle sıralanabilir.

a) Minimum Çözünürlük : İyon seçici ortamın analizlenecek çözelti içindeki çözünürlüğünün sıfır olması istenir. Bir çok membran, büyük moleküllerden yada molekül agregatlardan veya polimerik yapılardan oluşmuştur.

b) Elektriksel İletkenlik : Genellikle membran elektrodlar az da olsa elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu, membrandaki tek yüklü iyonların göçü ile oluşur.

c) Analizlenecek Numuneye Karşı Seçici Olma : Bu, analizlenecek iyonu seçerek bağlamak suretiyle olur. Üç tip bağlama şekli bilinmektedir. İyon değişimi, kristalizasyon ve kompleksleşme. Bu bağlanma şekillerinden son ikisi daha çok bilinir.

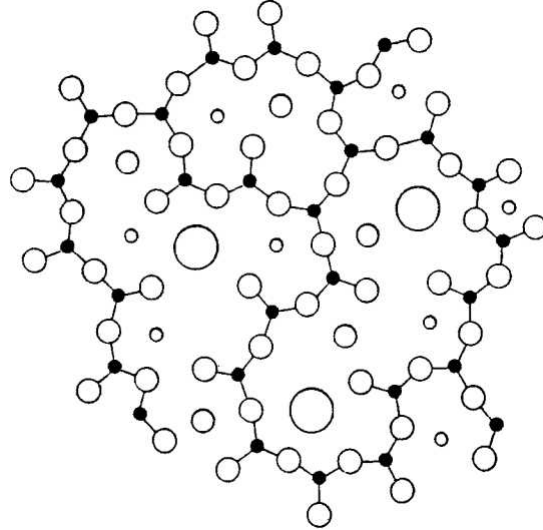
1930 'larda pH tayin etmek için en çok başvurulan yol numune ve referans çözeltilerini bir cam membran zar ile ayırıp potansiyel farkını ölçmektir. Bu konuda çalışmalar sürdü ve 1960 'larda iki düzine veya daha fazla iyon için selektif elektrod geliştirildi ve piyasaya sürülmüştür. Tipik bir pH ölçüm hücresi, bir indikatör cam elektrod ile Ag/AgCl veya doymuş kalomel referans elektrodlerden oluşur. İndikatör elektrod, bir cam veya plastik tüpün ucuna ince pH 'a hassas cam membran birleştirilerek yapılmıştır. Tüpün içine az miktarda AgCl ile doyurulmuş seyreltik HCl bulunur. Bazı elektrodlarda Cl⁻ iyonu içeren tamponlar kullanılır. Bu çözeltinin içinden geçen gümüş tel Ag/AgCl referans elektrodu oluşturur ve uçlarından potansiyel ölçme cihazına bağlanmıştır. Referans elektrod ise, diğer uca bağlanmıştır. Burada iki tip referans elektrodten söz edilmiştir. İç referans elektrod, cam elektrodun bir parçasıdır. Ama pH 'a hassas kısım değildir. pH 'a hassas kısım cam membrandır.

Cam membranın bileşiminin, proton veya diğer katyonlara karşı hassasiyetini etkilediği ve elektrod üretiminde bir kaç çeşit formülasyona gidildiği bilinmektedir. Corning 015 camı, membranlarda çok yaygın olarak kullanılmakta olup yaklaşık %22 Na₂O, %6 CaO ve %72 SiO₂ 'den oluşmuştur. Su ortamında çalışırken, cam membran pH elektrodu olarak kullanılmadan önce hidrolize edilmelidir. pH 'a hassas cam membranın hidrasyonu şu şekilde olur. Cam elektrodun yapısındaki tek yüklü katyonlar, elektrodun batırıldığı çözeltideki proton ile yer değiştirir. İki ve üç yüklü katyonlar ise silikat yapısında çok kuvvetli tuttuklarından yer değiştiremezler. Ayrıca anyon ve katyonun doğrudan potansiyometrik ölçümlerle hızlı ve seçici tayinine imkan veren çeşitli membran elektrodlar vardır [4,112-114].

Camdan yapılmış membran pH dokuza kadar H⁺ iyonuna hassas fakat dokuzdan sonra Na⁺ ve Ca⁺² iyonlarının Li⁺ ve Ba⁺² iyonları ile yer değiştirmesi, membranın özelliklerini iyileştirmiştir. Membran olarak kullanılan silikocamlar, üç boyutlu SiO₄⁻⁴ gruplarından oluşmuştur. Yapıdaki boşluklardan, boyutları uygun katyonlar geçerek yük dengesini sağlarlar. Tek yüklü katyonlar, örgü ağında hareketlidir ve membrandaki elektriksel iletkenliği sağlarlar. Aşağıda Şekil 3 'de silikat camın ağ örgüsü görülmektedir.

Tablo 7. İyon selektif membran elektrodların sınıflandırılması

<p>1. Kristal Membran Elektrodlar</p> <p>a) Tekli kristal (F^- tayini için LaF_3)</p> <p>b) Polikristalin veya karışık kristalin (S^{2-} ve Ag için Ag_2S)</p>
<p>2. Kristalin Olmayan Membran Elektrodlar</p> <p>a) Cam elektrod (Silikat camları, Na^+ ve H^+ için)</p> <p>b) Sıvı elektrod (Ca^{+2} için sıvı iyon değiştirici K^+ için nötral taşıyıcılar)</p> <p>c) Rigit bir polimer içerisinde immobilize sıvı (Ca^{+2} ve NO_3^- için polivinil klorür matriksi)</p>



• Silikon o Oksijen O Katyonlar

Şekil 3. Silikat camın ağ örgüsü



Reaksiyonun denge sabiti çok yüksektir. Bu yüzden hidrolize olmuş cam membranın yüzeyi tamamen silik asit içerir. Kuvvetli bazik ortamda ise, H^+ iyonu derişimi az olduğundan SiO_4^{4-} yapısının büyük kısmı Na^+ iyonu ile dolar. Cam elektrodun alkali ortamda hem H^+ iyonu hemde Na^+ iyonuna (alkali metal iyonlarına) karşılık vermesi, alkali hatası olarak bilinen hataya yol açar (negatif sapmalar). Benzer şekilde pH 0.5 'in altında olduğunda, okunan değerlerin çok yüksek çıkma eğiliminde olduğu görülmüştür (asit hatası). Bunun daha çok faktöre bağlı olduğu düşünülmektedir, fakat tam olarak

açıklanamamıştır. İyon selektif membran elektrodlerden sonra moleküler selektif elektrod sistemleride geliştirilmiş olup, bunlar CO₂, NH₃ gibi çözülmüş gazların tayininde kullanılmaktadır. Biyokatalitik membranlar ise glikoz, üre gibi organik bileşiklerin tayinine imkan verir.

1.21.2. Susuz Ortam Elektrodları

Susuz ortamda cam elektrod yaygın olarak kullanılmaktadır. Tek dezavantajı, mutlak potansiyelin tekrarlanabilirliğin az olmasıdır. Fakat potansiyometrik titrasyonlarda mutlak potansiyel okunmadığından, eğrinin gidişini ve keskinliğini etkilemez. Susuz ortamda çalışırken elektrodun çalışılan ortamda bekletilip bekletilmeyeceği uzun uzun tartışılmış, bekletilmiş elektrodun daha çabuk cevap verdiği, tekrarlanabilirliğin de daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Kurutulmuş (suyu çekilmiş) cam membranlarda cevap süresinin daha uzun fakat tekrarlanabilirliğin daha iyi olduğu görülmüştür. Elektroda yapılacak ön işlemlerin, elektrodun duyarlılığını artırmadığı görülmüştür. Alkali hatasıyla, çok zayıf asitler ile çalışırken karşılaşılır. Genellikle susuz ortamda kuvvetli organik bazlar (tetraalkilamonyum hidroksitler) kullanıldığından alkali hatası çok küçüktür.

pH cam elektrodlar hidrojen iyonlarına duyarlıdır. Genellikle özel bir lambaya bağlanmış iç referans elektrodlu ve içi çözeltiyle doldurulmuş yüksek dirençli cam gövdeden oluşur [115]. Mevcut pH elektrodların çoğu referans ve pH'a duyarlı kısmın bir arada aynı elektrod içinde bulunduğu kombine elektrodlardır [116]. pH ve referans elektrodlar ayrı olarak da hala kullanılmaktadır, fakat bu eğilim araştırma ölçümlerinde yüksek kesinlik içindir. Doğal olarak kombine pH elektrodların kullanımı çok daha pratiktir. Kombine pH elektrodunun kısımları Şekil 4'te verilmiştir.

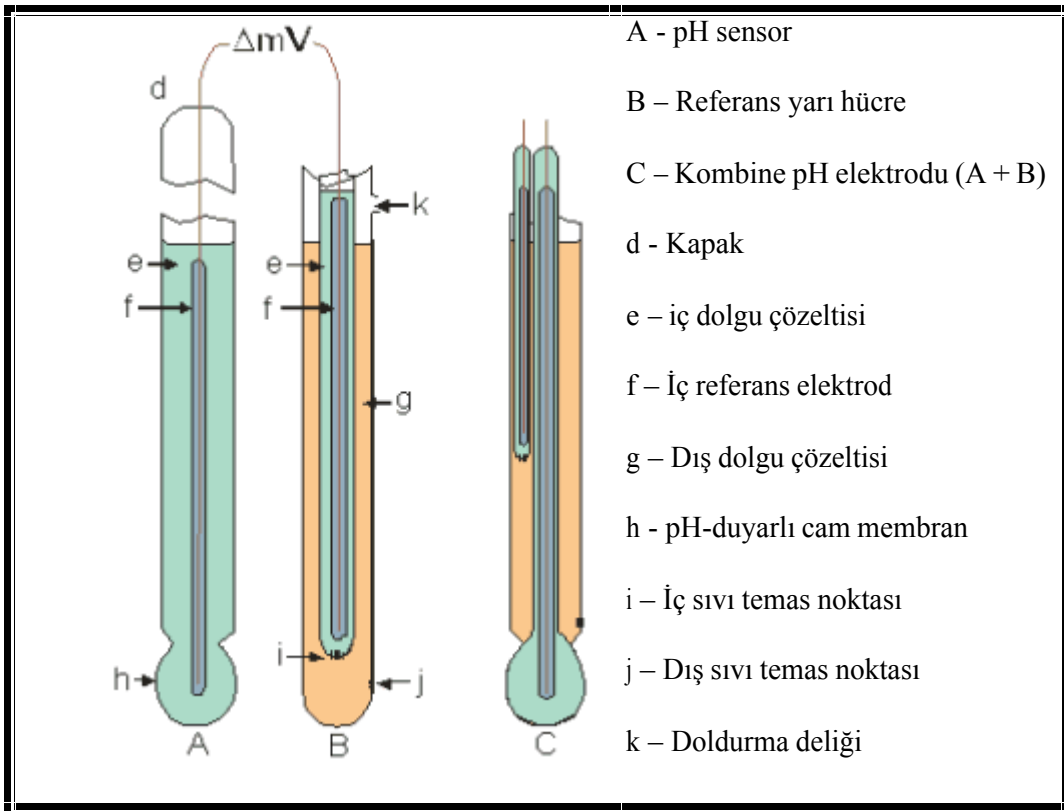
1.21.2.1. Susuz Ortamda Kullanılabilecek İndikatör Elektrodlar

Sulu ortamda hiç kullanılmayan yada az kullanılan saf hidrojen elektrod, susuz ortamda öncelik kazanır. Alkolde, asetik asidte, bütirik asidte, piridinde ve formik asidte başarı ile kullanılabilir. Elektrod materyali Pt bazende Pd 'dur. Hidrojen elektrod, buzlu asetik asit içinde tetraklorokinon ile modifiye edildiğinde, çok başarılı sonuçlar alınmıştır. Değişken potansiyelli elektrodlarda kullanılabilir. Basıncı değişen hidrojen elektrod, başka bir deyişle platinlenmiş platin elektrod, alkali ortamda zayıf ve çok zayıf asitlerin titrasyonunda başarı ile kullanılır. Antimon elektrod, tellür elektrod, tungsten elektrod,

palladyum veya palladyumhidrür elektrod ve civa elektrod da bu alanda kullanılır. Halojenlerin, merkaptanların susuz ortam tayininde ise Ag elektrod uygundur. Halojenür iyonları aynı zamanda civa elektrod ile tayin edilebilir. Özel olarak alkollerin tayininde alüminyum elektrod teklif edilir [3].

1.21.2.2. Referans Elektrodlar

Bu alanda en yaygın kullanılan referans elektrod kalomel elektrodur. Kalomel elektrod, indikatör elektrod ile birleştirilmiş şekilde tek elektrod olarak pratikte çok kullanılmaktadır. Kalomel elektrodun susuz ortamda kullanımında dikkat edilecek bazı noktalar vardır. Titrasyon çözeltisi tuz köprüsünden geçebilecek iyonlar ile (K^+ , Cl^-) kirlenebilir.



Şekil 4. Kombine pH elektrodun kısımları

Mutlak potansiyel okumalardaki belirsizlik, difüzyon potansiyellerinin sulu ortamlardakinden çok farklı olmasından kaynaklanır. Alkol / doymuş sulu KCl çözeltisinin arasında şu değerler kaydedilmiştir.

%50 Alkol / sulu KCl arasında 25 mV,

%80 Alkol / sulu KCl arasında 75 mV,

%100 Alkol / sulu KCl arasında 140 mV.

Doğru mutlak potansiyel ölçümleri yapmak için modifiye edilmiş elektrod şarttır. Suyu mutlaka titrasyon sisteminden çıkarmak gerekir. Elektrodun tuz köprüsündeki su, o sistem için zararsız olan çözücü ile değiştirilmelidir. Bunu yaparken şu özelliklerin bulunmasına dikkat edilmelidir.

Tablo 8. Modifiye edilmiş kalomel elektrod tipleri

Sistem	Özellikler
Hg / HgCl ₂ NaCl + NaClO ₄	Buzlu asetik asit içindeki hassas ölçümler için
Buzlu asetik asidteki doymuş çözeltisi	Tekrarlanabilirlik yaklaşık 0.25 mV
Ticari kalomel elektrod KCl 'ün metanoldeki doymuş çözeltisi ile doldurulmuş	Fenollerin titrasyonunda uygun modifikasyonlar metanol yerine izopropanol veya etanol ile yapılabilir
Hg / Hg ₂ Cl ₂ / LiCl etilendiaminde doymuş çözelti	Zayıf asitlerin etilendiamindeki titrasyonları için
Hg / Hg ₂ Cl ₂ / LiClO ₄ asetik anhidritte	Çok zayıf bazların buzlu asetik asit / asidik anhidrit içerisindeki titrasyonlarda
Ticari kalomel elektrod tetrabutylamonyum klorürün 1N sulu çözeltisi ile doldurulmuş	Zayıf asitlerin titrasyonunda potasyumsuz elektrodlarda alkali hatasını önlemek için

İnert çözücü olabildiğince polar olmalı, buhar basıncı çok büyük olmalı,

K⁺ iyonu tetrabutylamonyum iyonu ile yer değiştirmeli,

Cl⁻ iyonu, NO₃⁻, alkilsülfanat gibi bir iyonla yer değiştirmelidir.

Birçok elektroanalitik uygulamada elektrodlardan birinin yarı - hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenir. Bu tanıma uyan elektrod, referans olarak adlandırılır. Referans elektrodlar, standart elektrod olarak da adlandırılır. Böyle elektrodlar yardımıyla elektrod haline getirilebilen

çözeltilerde bulunan iyonların aktiviteleri veya derişimleri tayin edilir. Referans elektrodlerden kalomel elektrod, çok kullanılan bir elektrodur. Kalomel referans elektrodlar doygun civa (I) klorür ile temasta olan civadan oluşur. Bilinen derişimde KCl içerir. Elektrodta aşağıdaki reaksiyon meydana gelir:



Böyle bir reaksiyonun potansiyeli, ortamdaki klor iyonu derişimine bağlıdır. Doygun kalomel elektrod, kolay hazırlanması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılır. Diğer kalomel elektrodla kıyaslandığında, sıcaklık sabitinin önemli ölçüde büyük olduğu görülür. Diğer bir dezavantajı, sıcaklık değiştğinde potansiyelin yeni bir değer alması, potasyum klorür ile kalomelin çözünürlük dengesinin yeniden kurulmasının zaman alması, çok yavaş olmasıdır. Gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine gümüş elektrodun batırılmasıyla elde edilen gümüş - gümüş klorür elektrodları, kalomel elektrodlarda 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 elektrodla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olur.

Hidrojen elektrot çok kullanılan bir standart elektrodur. Elektrodlara göre, diğer referans elektrodların bu elektroda göre ayarlanması gibi özel bir yere sahiptir. Bu elektrodta,



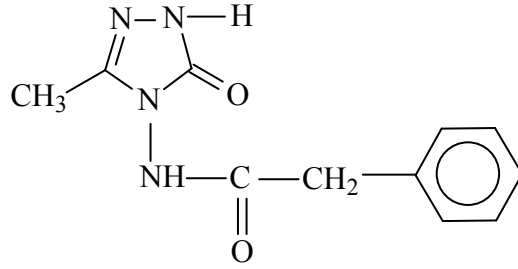
reaksiyonu meydana gelir. Referans hidrojen elektrodun her sıcaklıktaki potansiyeli 0 kabul edilir. Aktivitesi 1 olan HCl çözeltisine daldırılan platinle kaplanmış platin elektrod üzerine basıncı 1 atm olan saf hidrojen gazı gönderilerek elde edilir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. DeneYlerde Kullanılan Madde ve Cihazlar

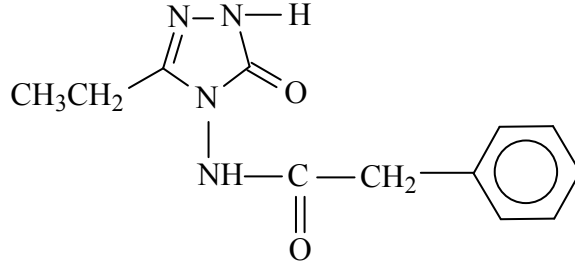
2.1.1. Çalışılan Maddeler

1. Bileşik :



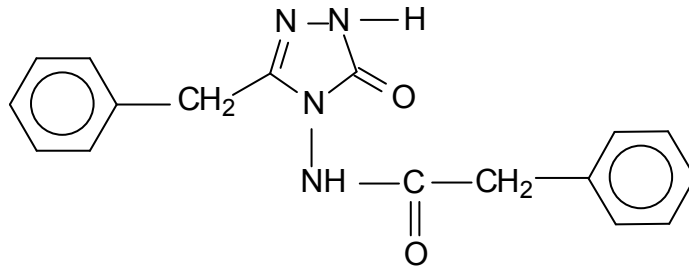
Şekil 5. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

2. Bileşik :

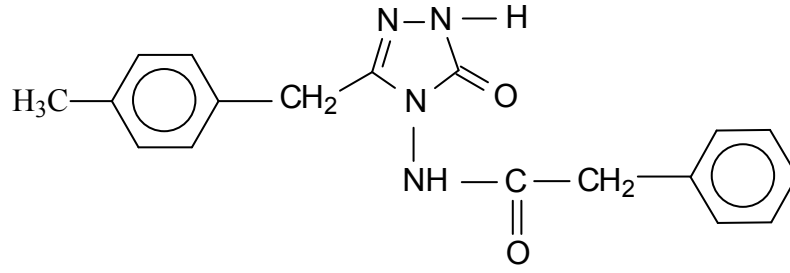


Şekil 6. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

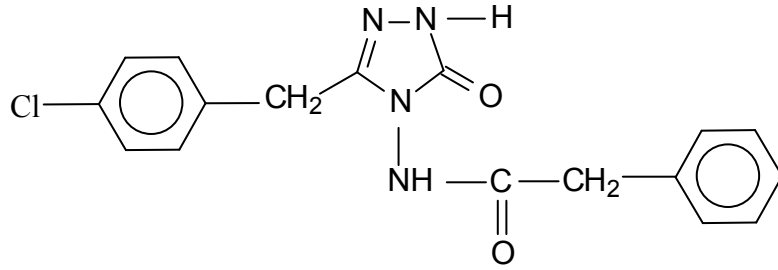
3. Bileşik :



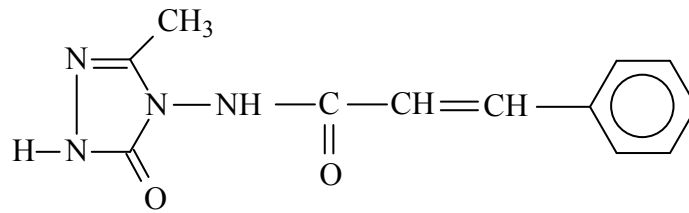
Şekil 7. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

4. Bileşik :

Şekil 8. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

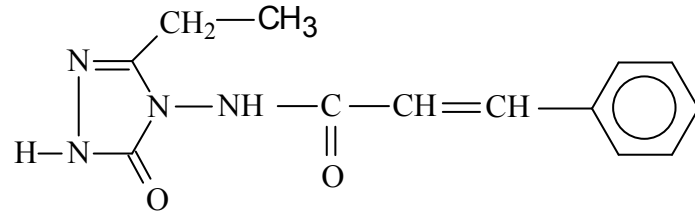
5. Bileşik :

Şekil 9. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

6. Bileşik :

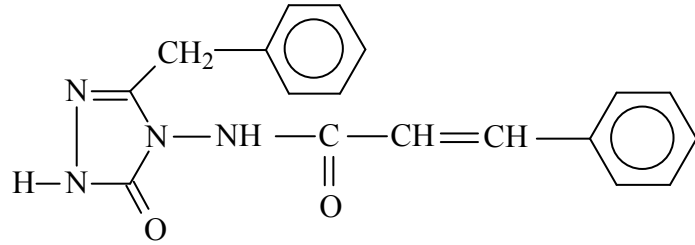
Şekil 10. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

7. Bileşik :



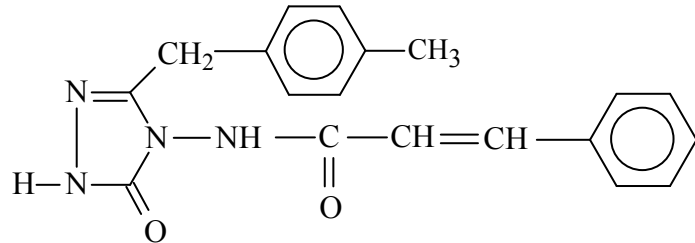
Şekil 11. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

8. Bileşik :

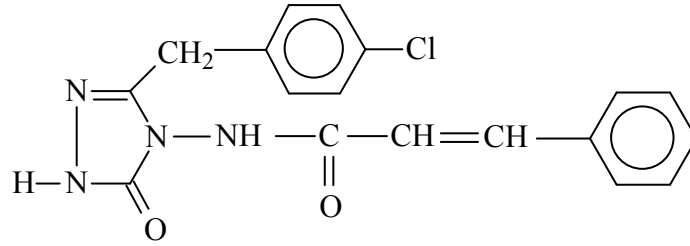


Şekil 12. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

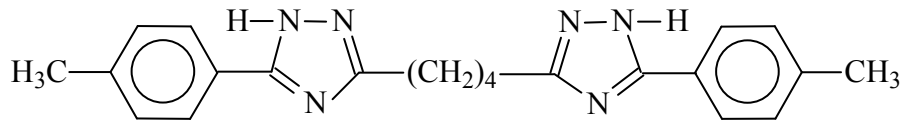
9. Bileşik :



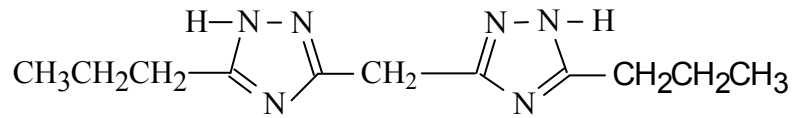
Şekil 13. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

10. Bileşik :

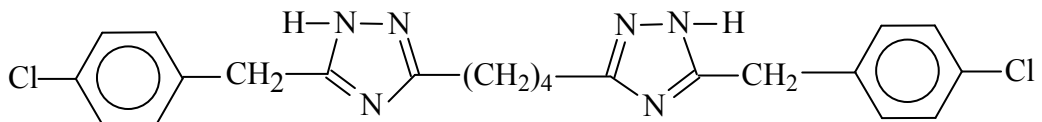
Şekil 14. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

11. Bileşik :

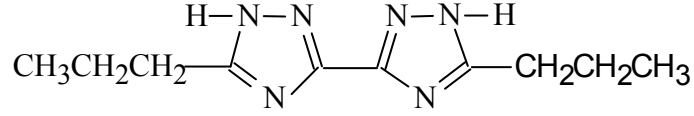
Şekil 15. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan

12. Bileşik :

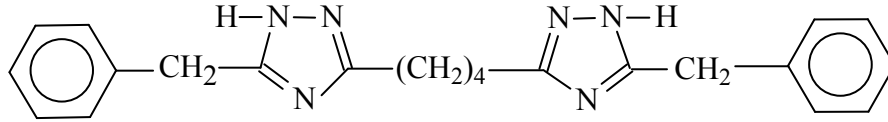
Şekil 16. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan

13. Bileşik :

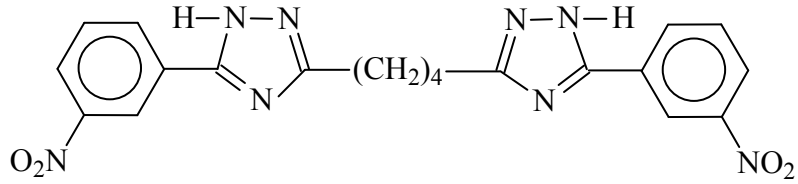
Şekil 17. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan

14. Bileşik :

Şekil 18. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il

15. Bileşik :

Şekil 19. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan

16. Bileşik :

Şekil 20. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan

Potansiyel biyolojik aktif bazı 4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki 16 farklı 1,2,4-triazol bileşiğinin asidlik sabitleri susuz ortamda potansiyometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Asidliklerine bakılan maddeler, yukarıda açık yapıları ile birlikte verilmiştir. Bu asidlerden 1 - 10 nolu bileşikler, 2001 yılında yapılmış olan doktora tezinden [131], diğer 11. nolu bileşik kaynak [131-132] 'ten, geri kalan 12 - 16 nolu bileşikler ise kaynak [132] 'ten temin edilmiştir. .

2.1.2. Çözücüler

4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki 16 farklı 1,2,4-triazol bileşiğinin asidlik sabitlerinin tayininde, susuz ortam çözücülerinden 2-propanol, t-butanol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid (DMF) tercih edilmiştir. Yapılan tercihte, titrant ve asidlerin 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

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

2.1.4. Cihazlar

Yapılan çalışmada Orion 420A Model pH Metre kullanılmıştır. Kullanılan pH metre sayesinde, pH ölçümlerinde ± 0.01 hassasiyette, mV ölçümünde ± 0.1 'lik hassasiyettedir. Elektrod olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle ingold kombine pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 50 μ L lik mikropipet kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 2'de verilmiştir.

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki 16 farklı 1,2,4-triazol bileşiğinin 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 ± 0.01 (25 °C) ve 10.00 ± 0.01 (25 °C) olan iki adet tampon çözelti hazırlandı. pH metre tamponlar yardımıyla kalibre edildi. Bütün çalışmalar 25 °C'de yapıldı. 4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki 16 farklı 1,2,4-triazol bileşiklerinin hazırlanan 10^{-3} M'lık çözeltisinden 17 mL beher içine alındı. Çözelti magnetik 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 ve titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirildi.

2.4. Yarı Nötralizasyon Yöntemi İle Asidlik Sabiti Tayini

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (178)$$

eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad (179)$$

olduğundan $pH = pK_a$ elde edilir [117-127].

2.5. Yarı Nötralizasyon Yöntemi İle Dönüm Noktası Tayini

Tablo 9. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin t-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

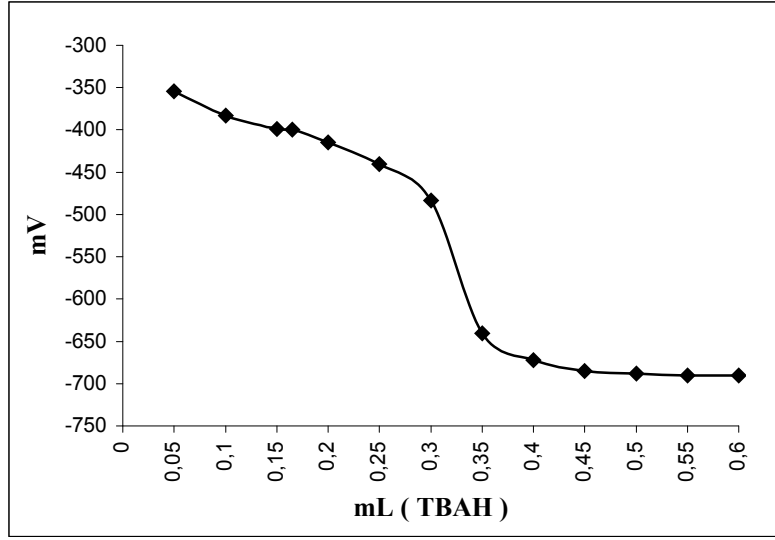
Yukarıda örnek olarak 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin t-butanol ortamındaki potansiyometrik yöntemle titrasyon sonuçları verilmiştir.

Bu değerlerden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci türev ve ikinci türev eğrisi çizilmiştir (Şekil 22-23). Bunun için $\Delta E/\Delta V$ değeri hesaplanarak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilmiştir. $\Delta E/\Delta V$ değerleri titrant hacmine karşı hesaplanmıştır (Tablo 10).

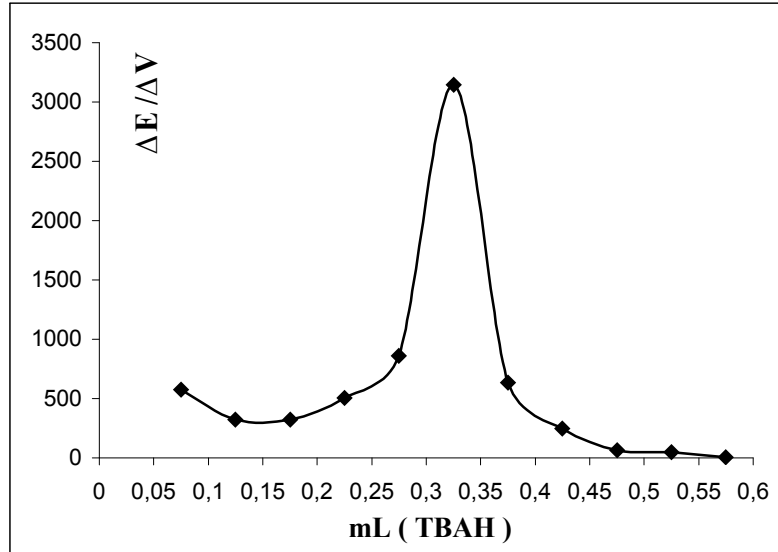
Birinci ve ikinci türev eğrilerinden yararlanarak, titrasyonun dönüm noktası belirlendi. Tablo 10'daki değerlerden dönüm noktası 0.30 - 0.35 mL arasında olduğu görülür. Dönüm noktası 0.32 mL titrant hacmine karşın olan -561.9 mV 'dur. Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0.16 mL olup pH değeri ise 14.070 'dir. Yarı nötralizasyondaki $pH = pK_a$ olduğundan 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin t-butanoldeki pK_a değeri 14.070, yarı nötralizasyon potansiyeli -402.0 olarak hesaplandı.

Tablo 10. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşğinin t-butanoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri

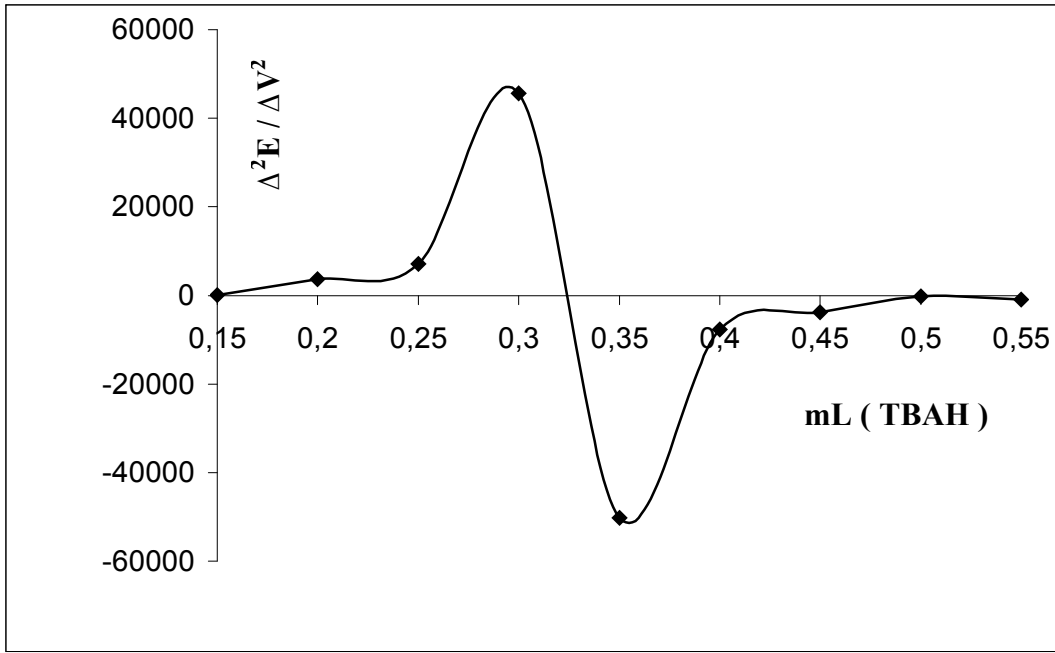
TBAH (mL)	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0.15	-398.8		
0.20	-415.0	324	3600
0.25	-440.2	504	7160
0.30	-483.3	862	45680
0.35	-640.6	3146	-50200
0.40	-672.4	636	-7720
0.45	-684.9	250	-3760
0.50	-688.0	62	
0.55			



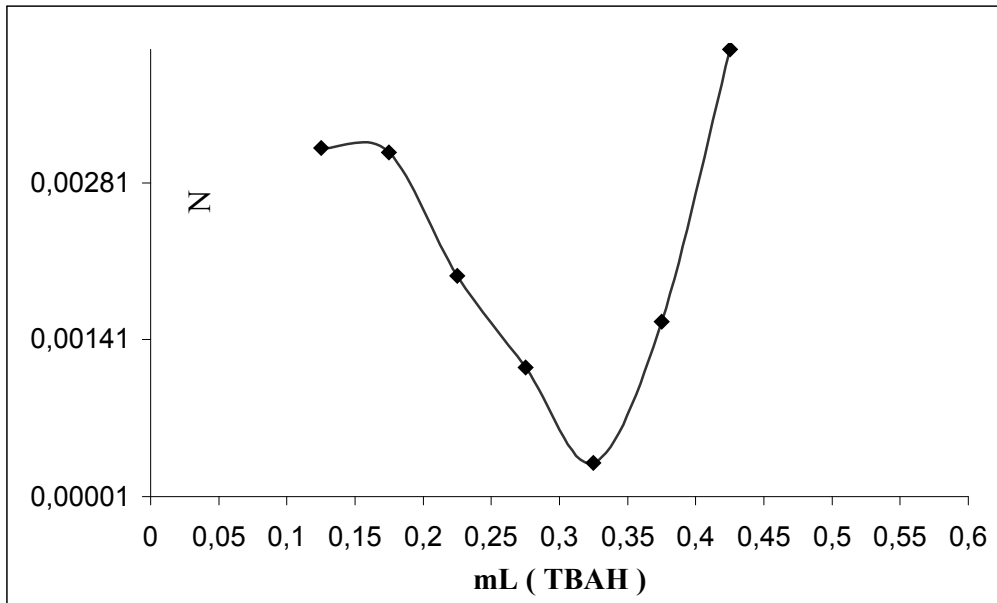
Şekil 21. 10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0.05 N TBAH ile t-butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen mL-mV grafiği



Şekil 22. 10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0.05 NTBAH ile t-butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ eğrisi



Şekil 23. 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 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ eğrisi



Şekil 24. 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 $\Delta V / \Delta E$ grafiği

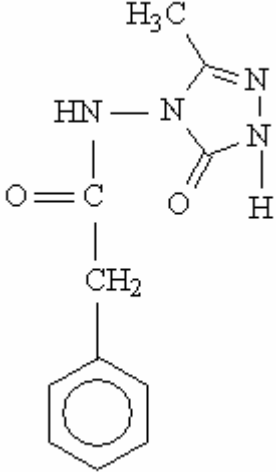
Beş deney için elde edilen pK_a ve HNP değerleri için ortalama değerleri hesaplandı, ortalama değerler kullanılarak,

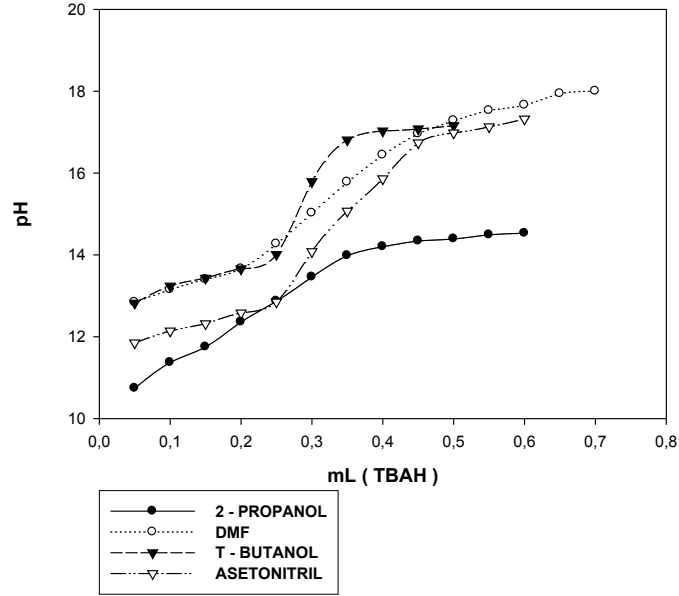
$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}}$ formülü ile standart sapma değerleri hesaplandı.

3. BULGULAR

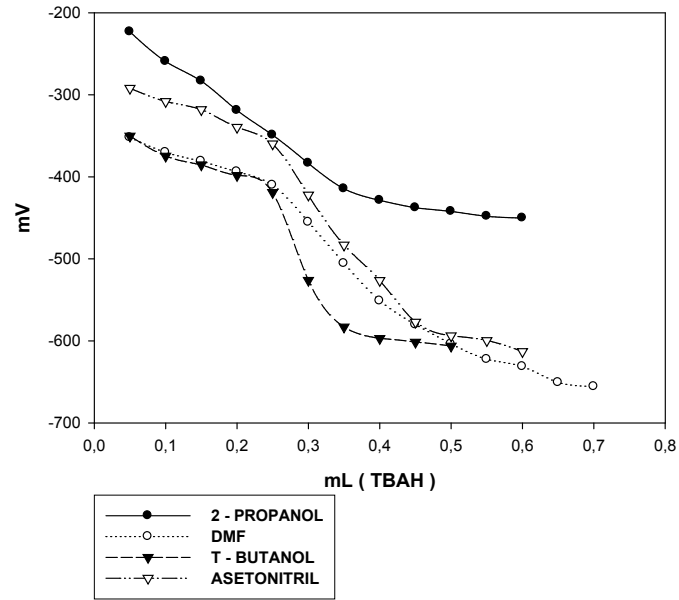
Bu bölümde bazı 4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki 16 farklı 1,2,4-triazol bileşiğinin asetonitril, N,N-dimetilformamid, t-butanol, 2-propanol çözücülerindeki 10^{-3} M'lık çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak Tablo 11 - 26'da verilmiştir. Ayrıca asidlerin, pH - mL (TBAH), mV-mL (TBAH), $\Delta E/\Delta V$ -mL (TBAH), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (TBAH) ve $\Delta V/\Delta E$ -mL (TBAH) titrasyon grafikleri de Şekil 25 - 104'te verilmiştir. Deneyler beşer kez tekrarlanmıştır. Bu grafikler Sigma Plot 8.0 programında, maddelerin formülleri Chemwindow 6.0 programında çizilmiştir. Asidlerin formülleri, çalışılan her çözücüde okunan pH ve mV değerleri ve çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 11. 3-metil-4-fenilasetilamino-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

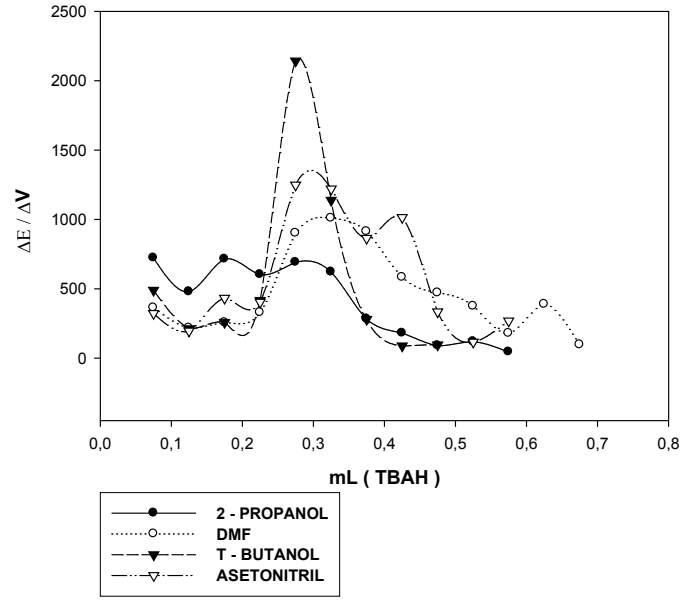
ÇALIŞILAN MADDE 1. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	10.74	-223.3	12.84	-352.2	12.82	-350.3	11.85	-292.1
	0.10	11.37	-259.4	13.15	-370.3	13.24	-374.8	12.14	-308.2
	0.15	11.75	-283.3	13.40	-381.1	13.43	-385.4	12.32	-318.0
	0.20	12.36	-319.0	13.66	-393.9	13.66	-398.3	12.58	-339.6
	0.25	12.87	-349.1	14.27	-410.3	14.01	-419.1	12.85	-359.8
	0.30	13.46	-383.6	15.02	-455.3	15.79	-526.2	14.08	-422.2
	0.35	13.98	-414.6	15.78	-505.7	16.81	-583.1	15.07	-483.2
	0.40	14.20	-428.7	16.44	-551.3	17.03	-597.1	15.86	-526.4
	0.45	14.34	-437.7	16.96	-580.4	17.08	-601.5	16.74	-577.1
	0.50	14.39	-442.2	17.28	-603.9	17.16	-606.3	16.98	-593.8
	0.55	14.49	-448.1	17.53	-622.6			17.13	-599.6
	0.60	14.53	-450.3	17.66	-631.5			17.32	-613.0
	0.65			17.94	-650.9				
	0.70			18.00	-655.7				



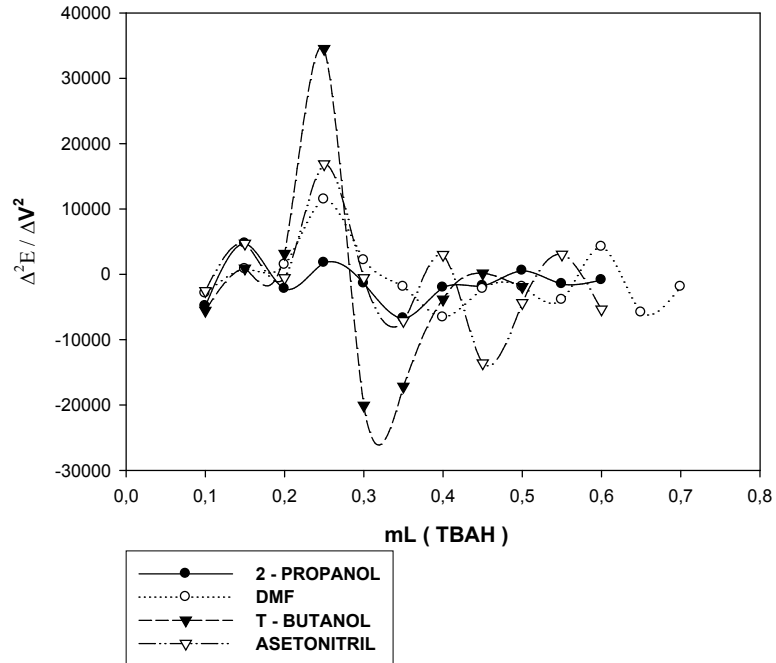
Şekil 25. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



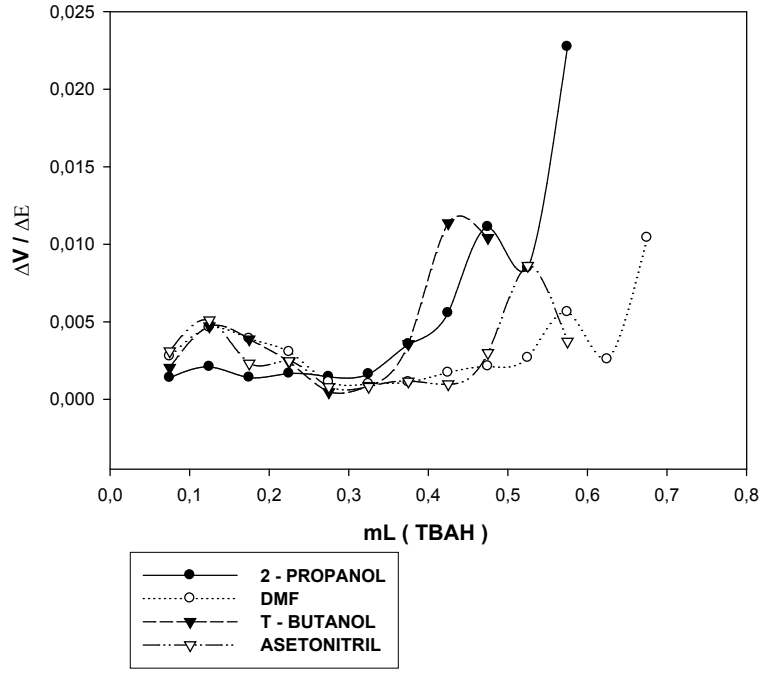
Şekil 26. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 27. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M 'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

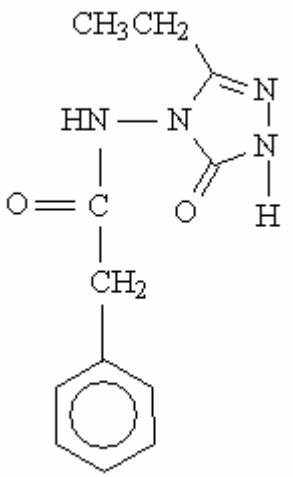


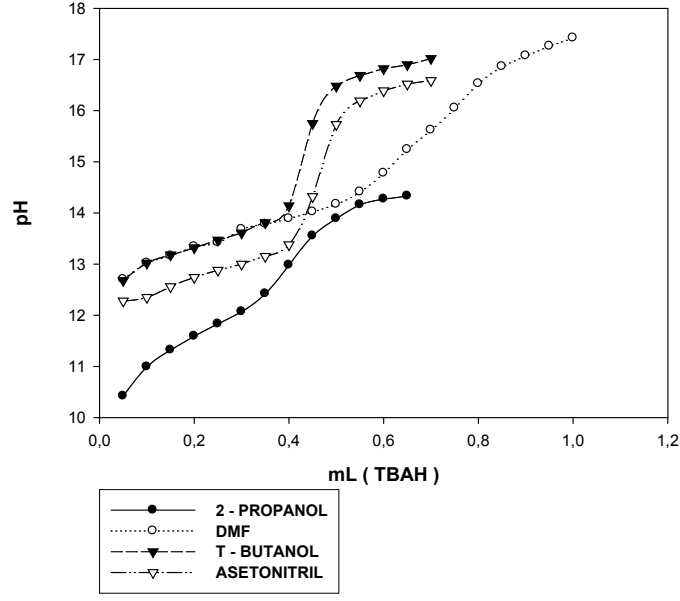
Şekil 28. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M 'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



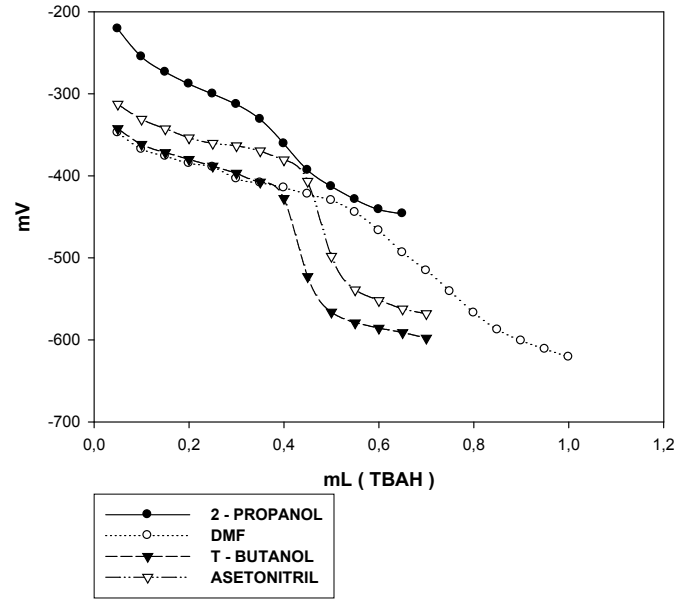
Şekil 29. 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonytrildeki 10^{-3} M 'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 12. 3-etil-4-fenilasetilamino-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

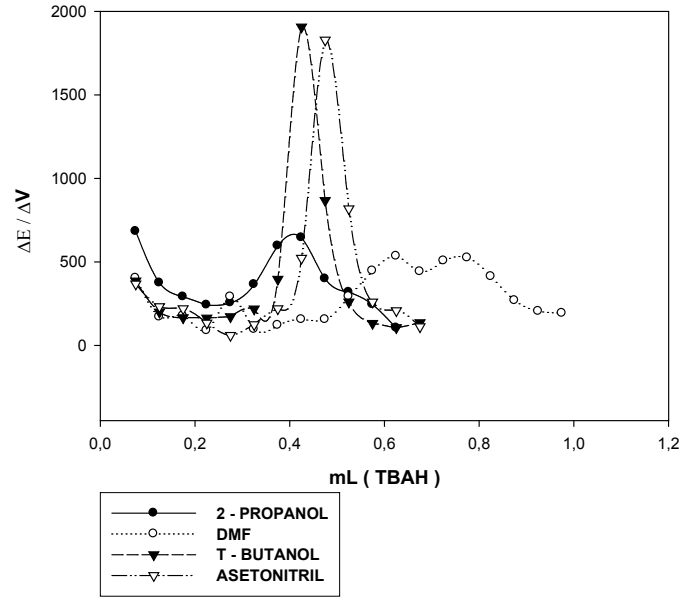
ÇALIŞILAN MADDE 2. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	10.42	-220.9	12.70	-347.6	12.68	-342.4	12.28	-312.7
	0.10	10.99	-255.0	13.02	-367.7	13.02	-361.7	12.35	-331.1
	0.15	11.32	-273.7	13.16	-376.2	13.18	-371.7	12.56	-342.7
	0.20	11.59	-288.2	13.34	-385.0	13.32	-380.0	12.74	-353.7
	0.25	11.83	-300.3	13.42	-389.4	13.47	-388.2	12.88	-360.4
	0.30	12.07	-313.0	13.68	-403.9	13.61	-396.8	13.00	-363.4
	0.35	12.42	-331.2	13.78	-408.7	13.81	-407.7	13.15	-369.6
	0.40	12.98	-361.0	13.89	-414.7	14.14	-427.5	13.38	-380.6
	0.45	13.55	-393.2	14.02	-422.4	15.75	-522.8	14.32	-406.7
	0.50	13.89	-413.1	14.17	-430.1	16.48	-566.2	15.73	-498.1
	0.55	14.16	-429.0	14.41	-444.7	16.69	-579.2	16.19	-539.0
	0.60	14.27	-441.2	14.78	-467.0	16.82	-585.8	16.39	-552.0
	0.65	14.33	-446.4	15.24	-493.7	16.90	-591.1	16.52	-562.4
	0.70			15.62	-515.8	17.02	-597.9	16.59	-568.0
	0.75			16.05	-541.1				
	0.80			16.53	-567.3				
	0.85			16.86	-587.9				
	0.90			17.07	-601.3				
	0.95			17.26	-611.5				
	1.00			17.42	-621.1				



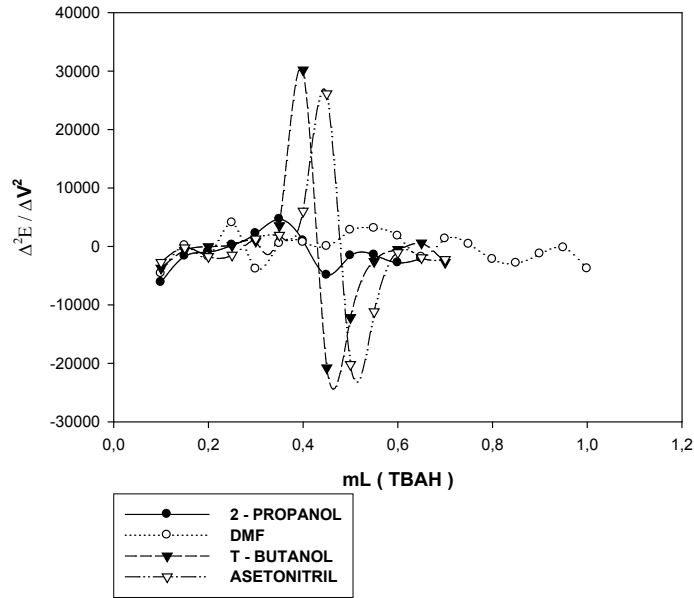
Şekil 30. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



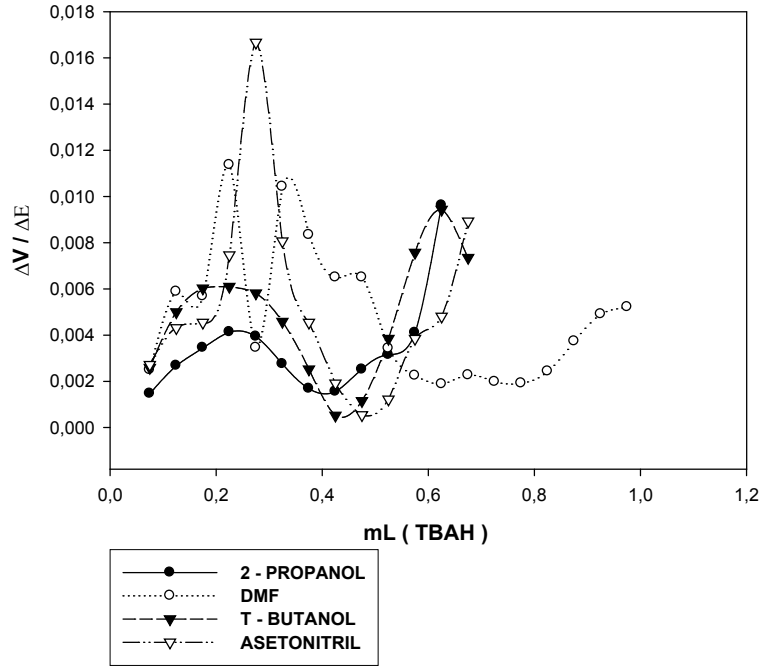
Şekil 31. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 32. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

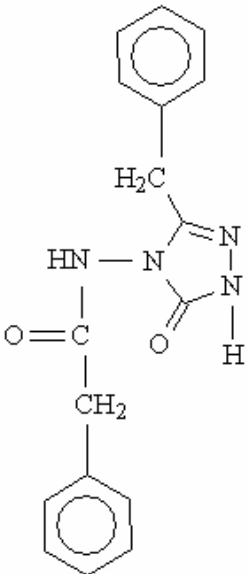


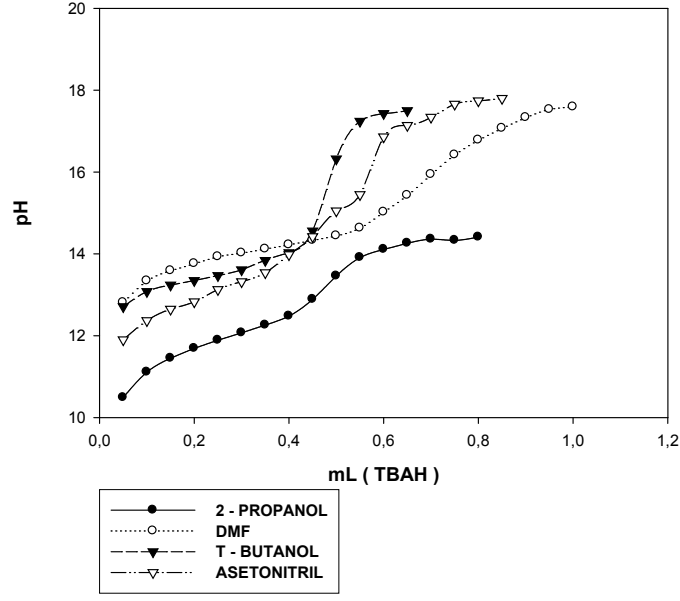
Şekil 33. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



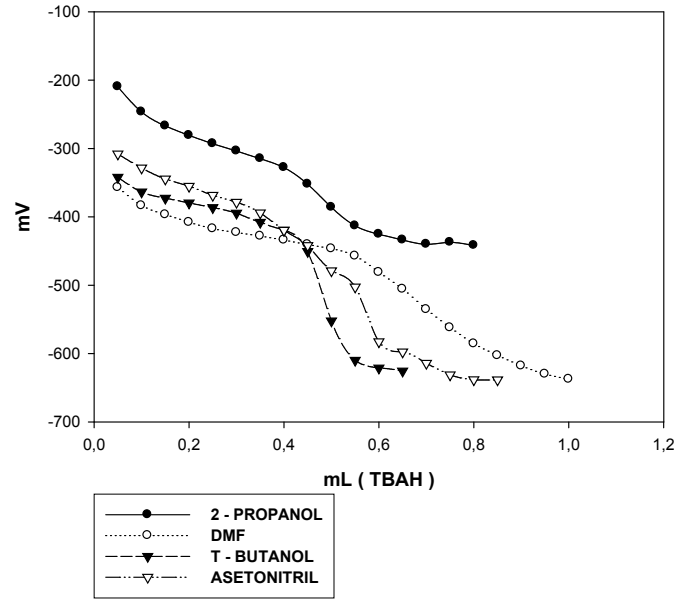
Şekil 34. 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 13. 3-benzil-4-fenilasetilamino-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

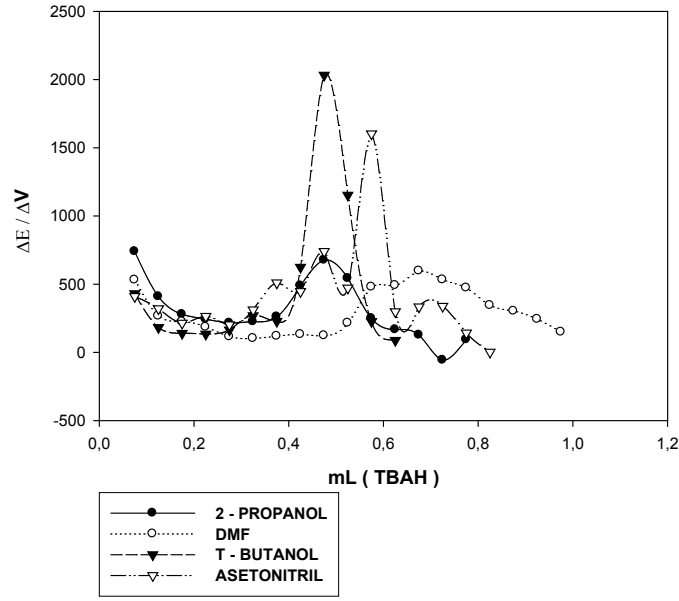
ÇALIŞILAN MADDE 3. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	10.49	-209.7	12.81	-357.2	12.71	-342.1	11.90	-308.1
	0.10	11.11	-246.6	13.34	-383.7	13.08	-363.6	12.37	-328.6
	0.15	11.45	-267.0	13.59	-397.0	13.24	-372.7	12.65	-344.6
	0.20	11.69	-280.9	13.76	-408.2	13.35	-379.7	12.83	-355.3
	0.25	11.89	-293.0	13.93	-417.4	13.47	-386.4	13.13	-368.5
	0.30	12.07	-303.7	14.02	-423.1	13.61	-394.6	13.32	-378.6
	0.35	12.26	-314.9	14.12	-428.2	13.84	-408.0	13.54	-394.2
	0.40	12.48	-327.9	14.22	-434.1	14.03	-419.4	13.98	-419.7
	0.45	12.89	-352.3	14.33	-440.6	14.56	-450.6	14.42	-442.0
	0.50	13.46	-386.1	14.44	-446.7	16.32	-552.2	15.05	-479.0
	0.55	13.91	-413.2	14.63	-457.4	17.24	-609.8	15.45	-502.6
	0.60	14.11	-425.6	15.02	-481.3	17.43	-621.1	16.86	-582.7
	0.65	14.26	-433.9	15.43	-505.8	17.50	-625.5	17.14	-597.6
	0.70	14.36	-440.2	15.94	-535.6			17.34	-614.3
	0.75	14.33	-437.3	16.42	-562.2			17.66	-631.2
	0.80	14.41	-441.9	16.78	-585.8			17.74	-638.3
	0.85			17.07	-603.0			17.80	-638.4
	0.90			17.33	-618.1				
	0.95			17.53	-630.2				
	1.00			17.59	-637.6				



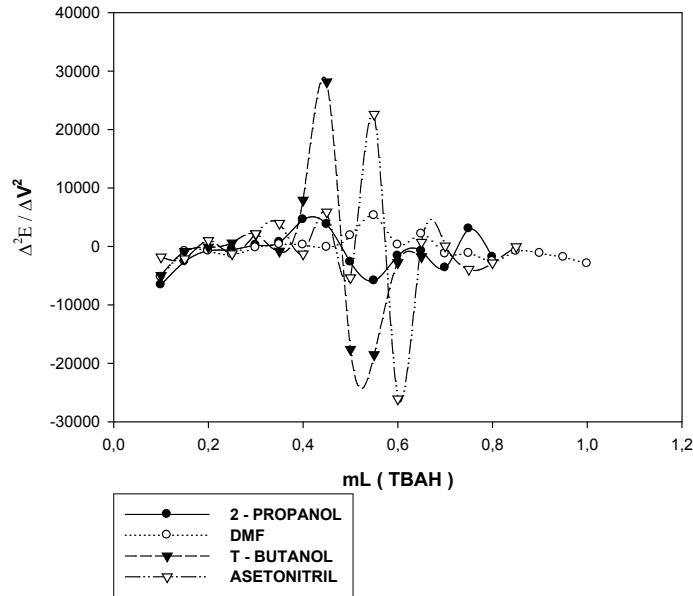
Şekil 35. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



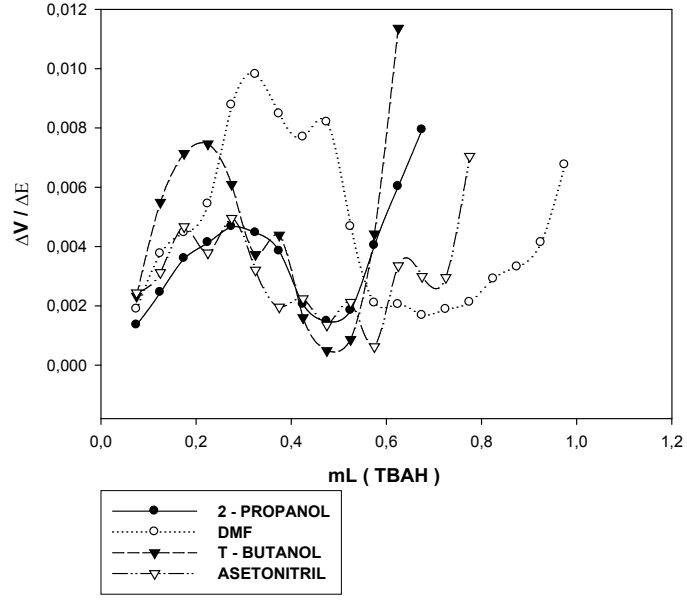
Şekil 36. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 37. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

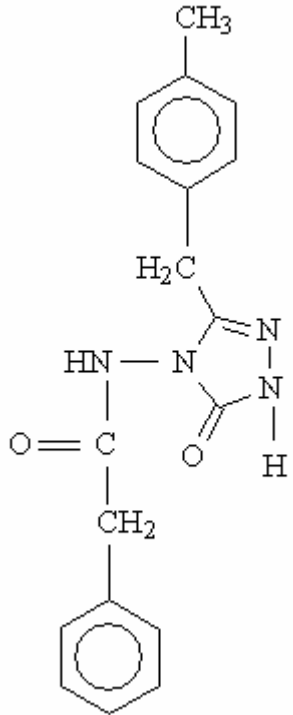


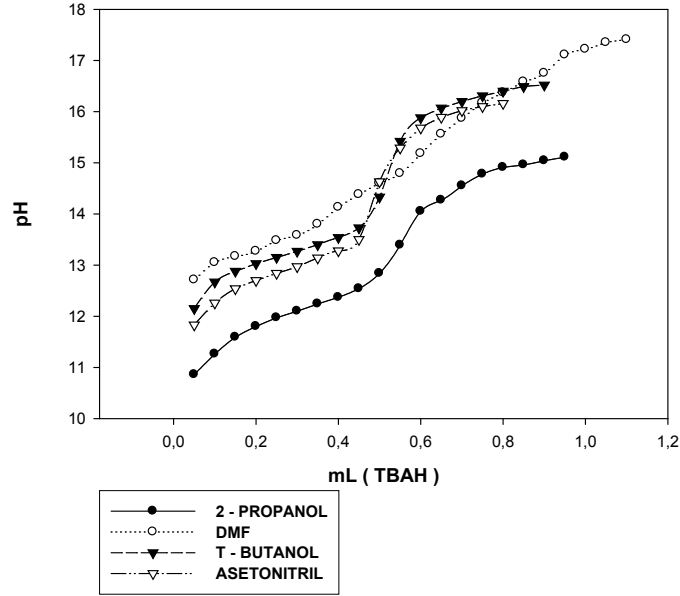
Şekil 38. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



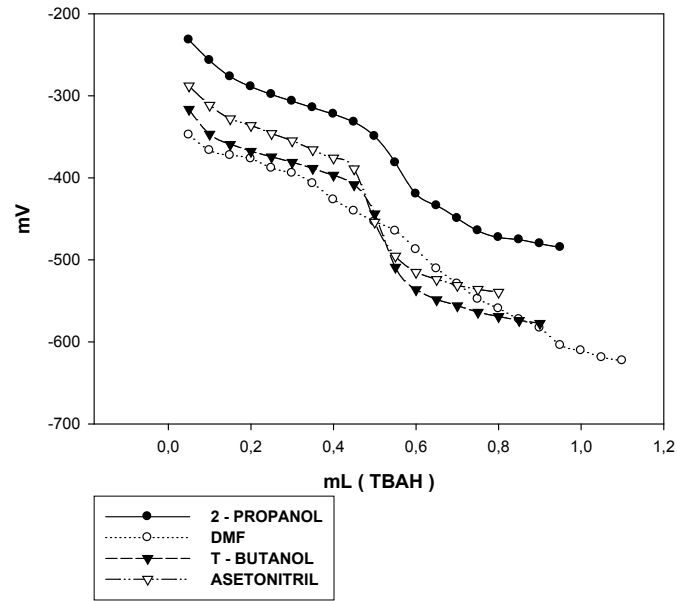
Şekil 39. 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 14. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-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

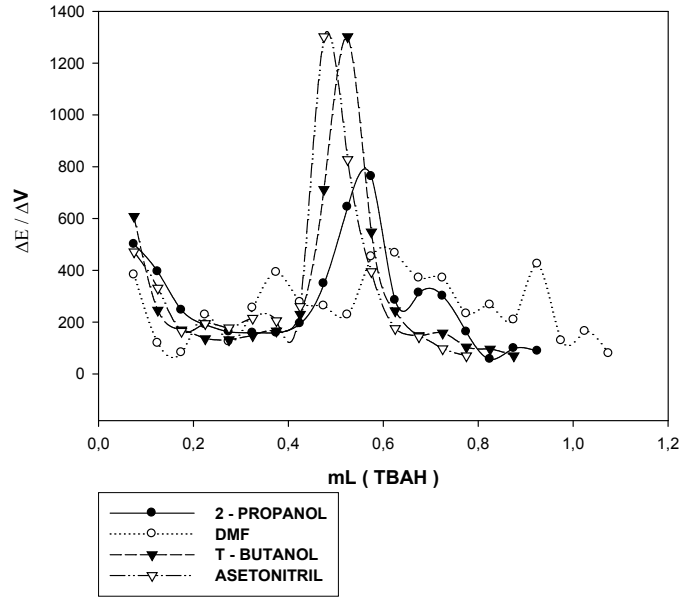
ÇALIŞILAN MADDE 4. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	10.86	-232.0	12.71	-347.7	12.15	-316.5	11.83	-288.0
	0.10	11.26	-257.0	13.05	-366.8	12.67	-346.9	12.26	-311.5
	0.15	11.59	-276.7	13.17	-372.7	12.88	-359.2	12.54	-328.1
	0.20	11.80	-289.0	13.27	-376.8	13.03	-367.7	12.70	-336.3
	0.25	11.97	-298.5	13.48	-388.2	13.15	-374.5	12.84	-346.1
	0.30	12.10	-306.6	13.58	-394.4	13.27	-381.1	12.97	-355.0
	0.35	12.24	-314.5	13.80	-407.1	13.40	-388.5	13.14	-365.7
	0.40	12.37	-322.4	14.13	-426.7	13.54	-396.8	13.28	-376.0
	0.45	12.54	-332.1	14.38	-440.5	13.73	-408.3	13.50	-389.0
	0.50	12.84	-349.5	14.60	-453.6	14.33	-443.9	14.63	-454.1
	0.55	13.39	-381.7	14.79	-465.0	15.42	-509.0	15.29	-495.5
	0.60	14.05	-419.8	15.18	-487.6	15.88	-536.4	15.68	-515.2
	0.65	14.27	-434.0	15.56	-510.9	16.07	-548.6	15.89	-524.0
	0.70	14.55	-449.6	15.87	-529.4	16.20	-556.0	16.02	-531.2
	0.75	14.78	-464.6	16.17	-547.9	16.31	-563.9	16.10	-536.0
	0.80	14.91	-472.7	16.37	-559.5	16.40	-569.1	16.16	-539.5
	0.85	14.96	-475.5	16.58	-572.8	16.49	-573.9		
	0.90	15.04	-480.4	16.75	-583.2	16.52	-577.4		
	0.95	15.11	-484.8	17.11	-604.4				
	1.00			17.22	-610.8				



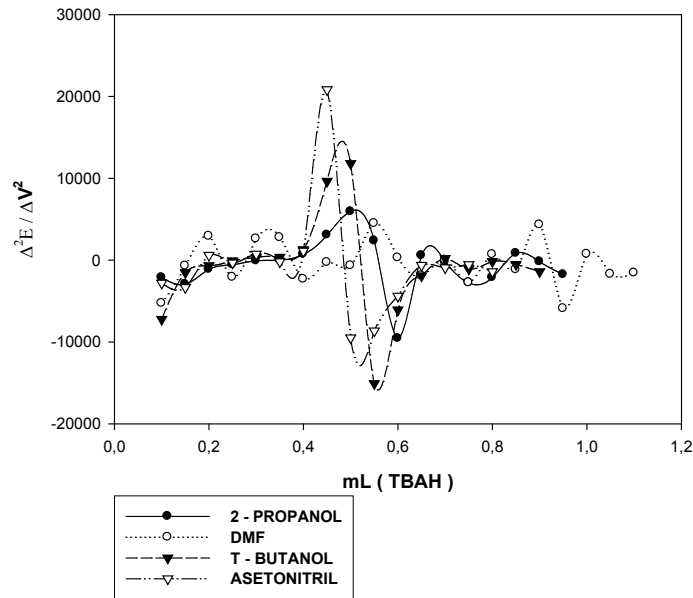
Şekil 40. 3-p-metilbenzil-4- fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



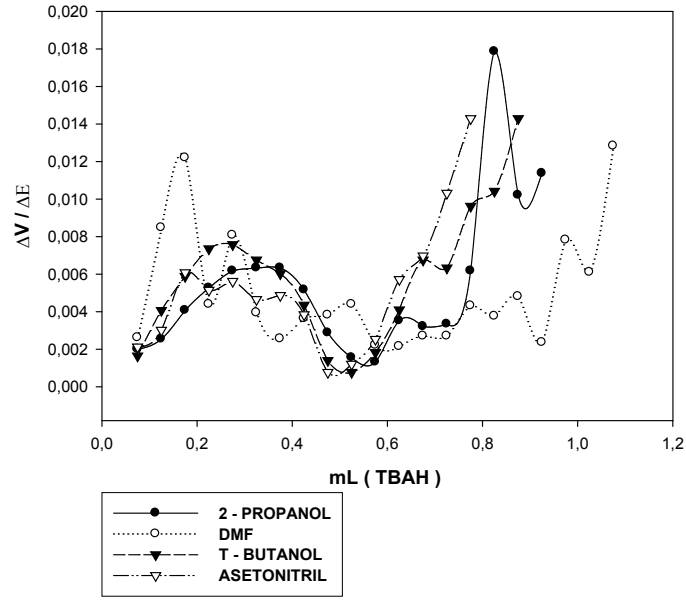
Şekil 41. 3-p-metilbenzil-4- fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 42. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

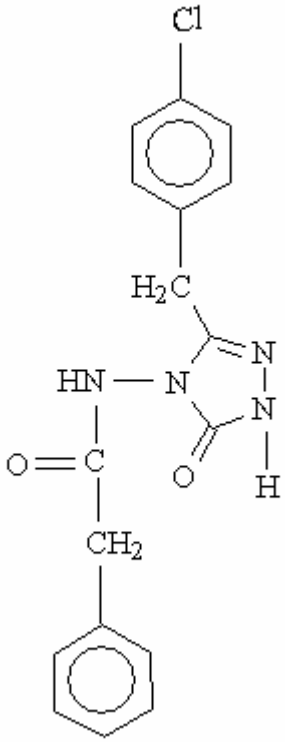


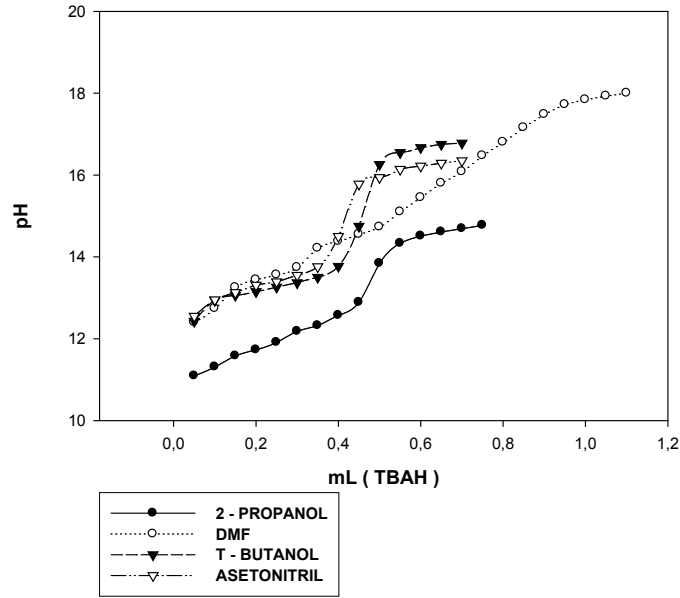
Şekil 43. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



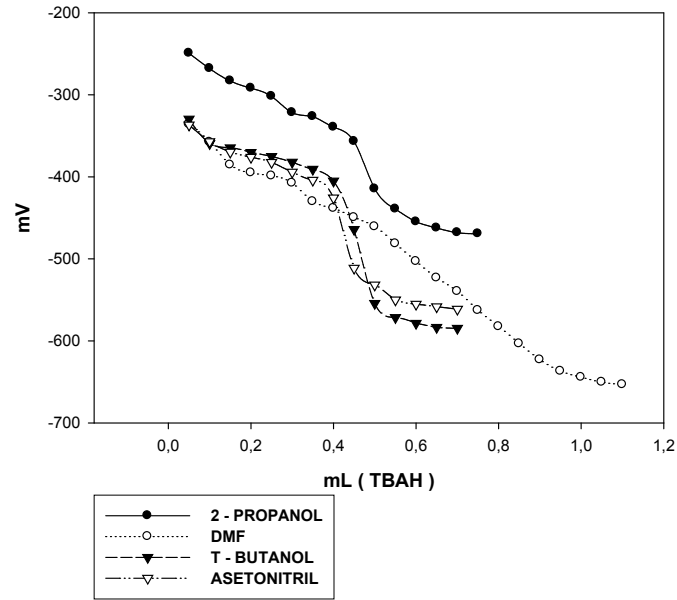
Şekil 44. 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 15. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-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

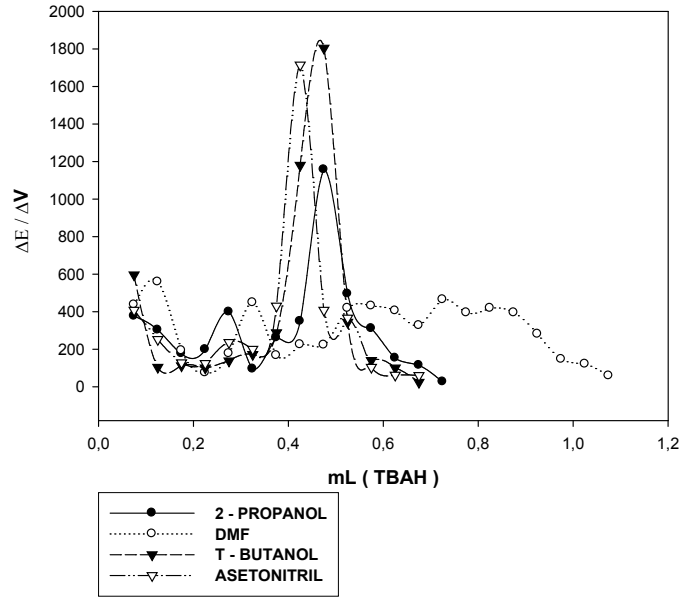
ÇALIŞILAN MADDE 5. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	11.09	-249.3	12.40	-336.0	12.43	-329.6	12.55	-336.8
	0.10	11.31	-268.1	12.74	-357.8	12.94	-359.4	12.95	-357.2
	0.15	11.58	-283.2	13.25	-385.7	13.06	-364.6	13.13	-369.8
	0.20	11.73	-292.0	13.44	-395.3	13.15	-370.2	13.31	-376.2
	0.25	11.91	-301.9	13.56	-399.0	13.26	-375.2	13.39	-382.4
	0.30	12.18	-321.8	13.74	-407.8	13.37	-382.1	13.55	-394.2
	0.35	12.32	-326.5	14.21	-430.2	13.50	-390.7	13.76	-404.2
	0.40	12.57	-339.5	14.38	-438.5	13.77	-405.1	14.50	-425.7
	0.45	12.89	-356.9	14.55	-449.7	14.75	-464.1	15.78	-511.4
	0.50	13.84	-414.7	14.73	-460.8	16.26	-554.3	15.94	-531.8
	0.55	14.33	-439.4	15.10	-481.7	16.55	-571.5	16.14	-550.1
	0.60	14.51	-454.9	15.45	-503.2	16.67	-578.5	16.22	-555.3
	0.65	14.61	-462.5	15.80	-523.4	16.75	-583.5	16.29	-558.4
	0.70	14.69	-468.2	16.08	-539.7	16.78	-584.7	16.35	-561.4
	0.75	14.77	-469.5	16.47	-562.9				
	0.80			16.80	-582.6				
	0.85			17.16	-603.5				
	0.90			17.48	-623.2				
	0.95			17.72	-637.2				
	1.00			17.84	-644.5				
1.05			17.93	-650.5					
1.10			18.00	-653.4					



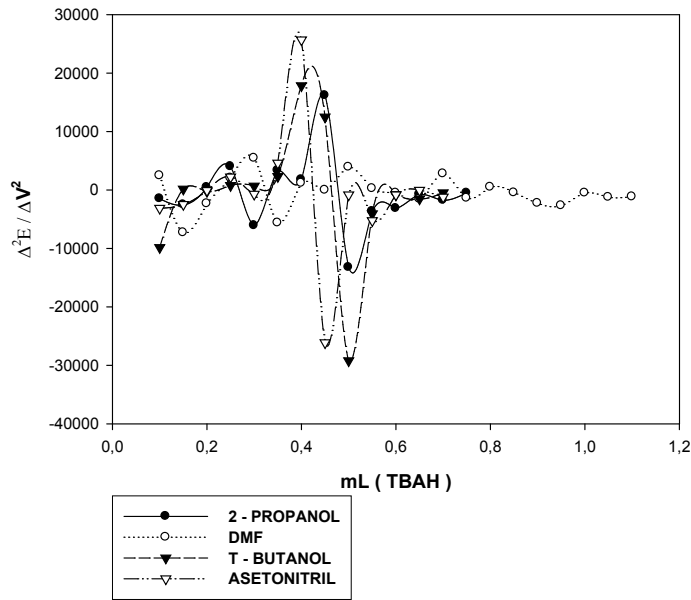
Şekil 45. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



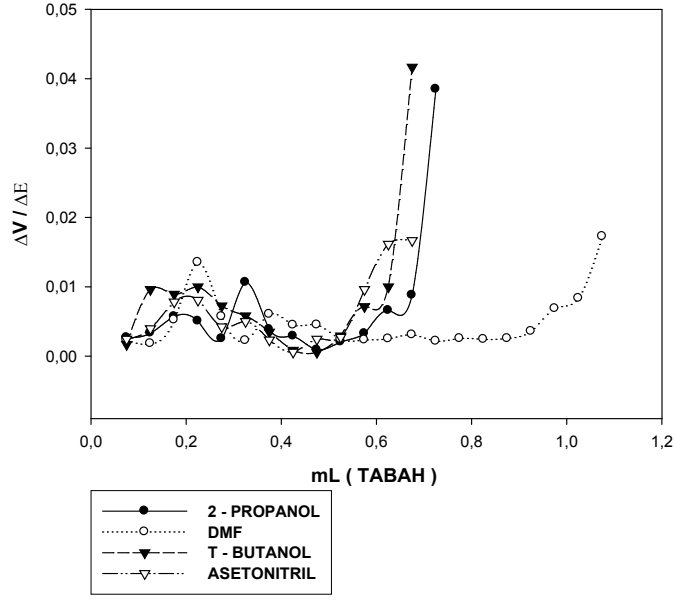
Şekil 46. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 47. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

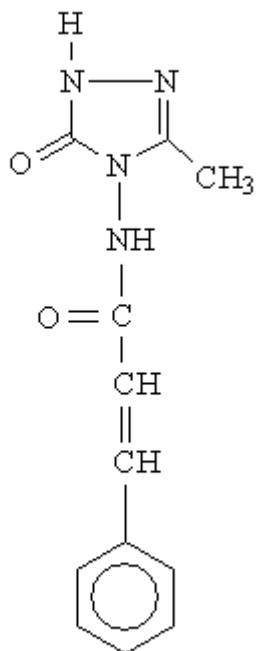


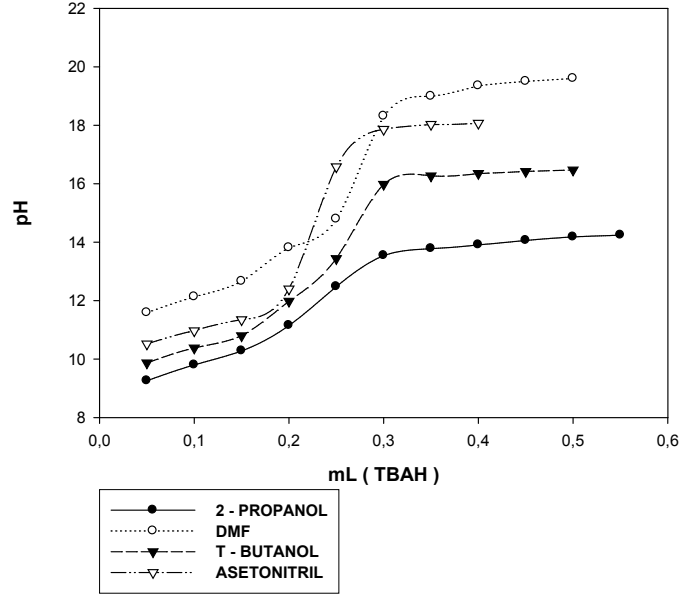
Şekil 48. 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



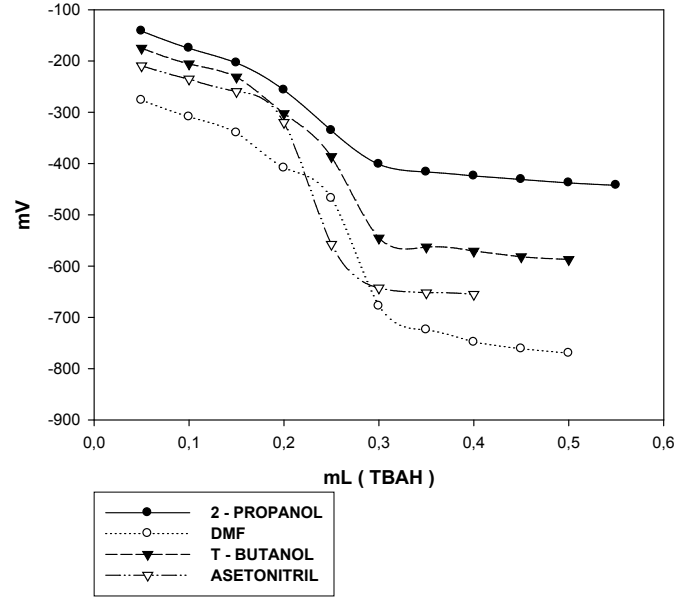
Şekil 49. 3-p-klorobenzil-4- fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 16. 3-metil-4-açilamino-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

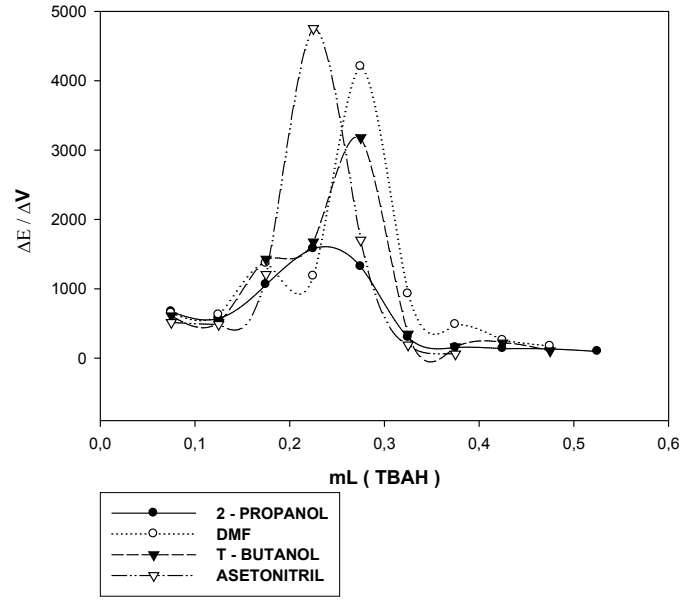
ÇALIŞILAN MADDE 6. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	9.26	-141.6	11.59	-276.6	9.87	-175.1	10.52	-209.5
	0.10	9.80	-175.0	12.13	-309.1	10.38	-205.6	10.97	-235.2
	0.15	10.28	-203.7	12.66	-340.4	10.80	-231.4	11.35	-259.5
	0.20	11.15	-256.8	13.81	-408.8	11.98	-302.7	12.40	-319.9
	0.25	12.48	-335.6	14.79	-467.9	13.44	-386.5	16.58	-557.5
	0.30	13.54	-401.6	18.31	-678.1	15.98	-545.4	17.86	-642.6
	0.35	13.78	-416.5	18.99	-724.4	16.27	-562.8	18.03	-652.1
	0.40	13.91	-424.2	19.35	-748.6	16.35	-570.9	18.07	-655.1
	0.45	14.06	-431.0	19.50	-761.4	16.42	-581.9		
	0.50	14.18	-437.7	19.60	-770.0	16.47	-587.1		
	0.55	14.24	-442.5						



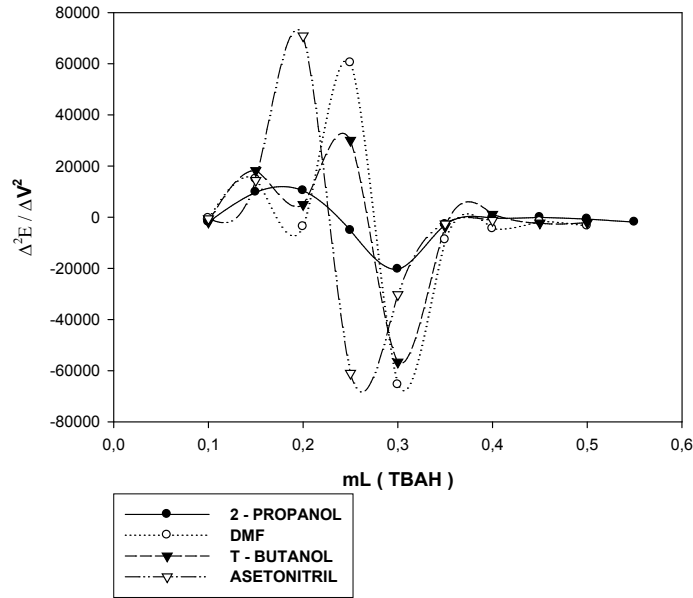
Şekil 50. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



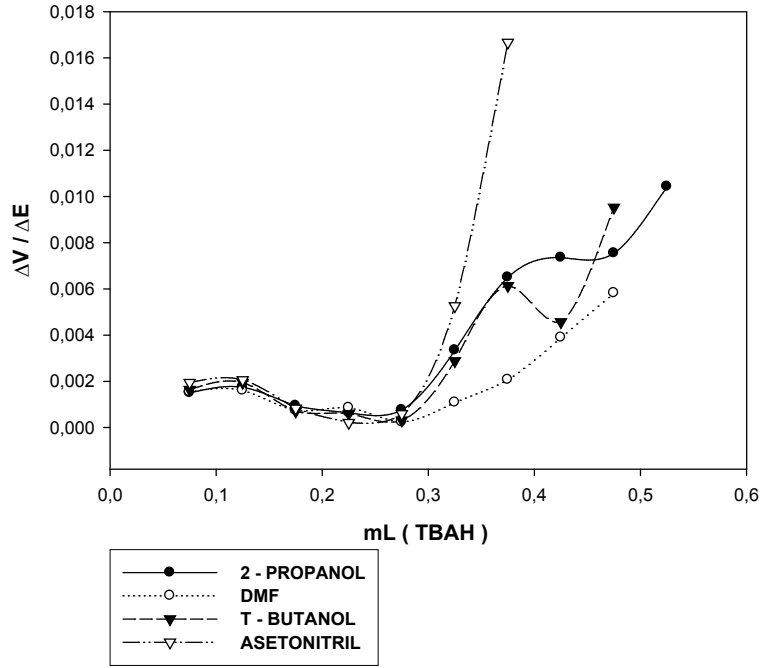
Şekil 51. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 52. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

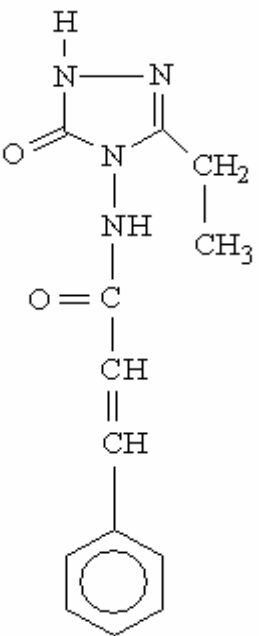


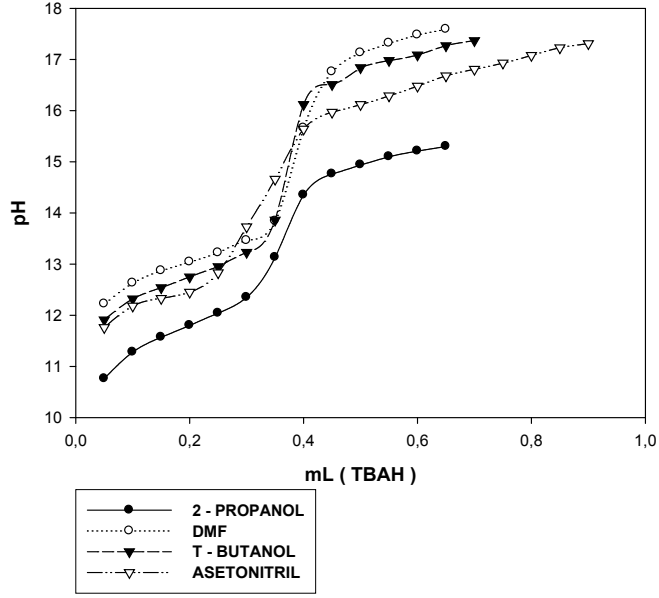
Şekil 53. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



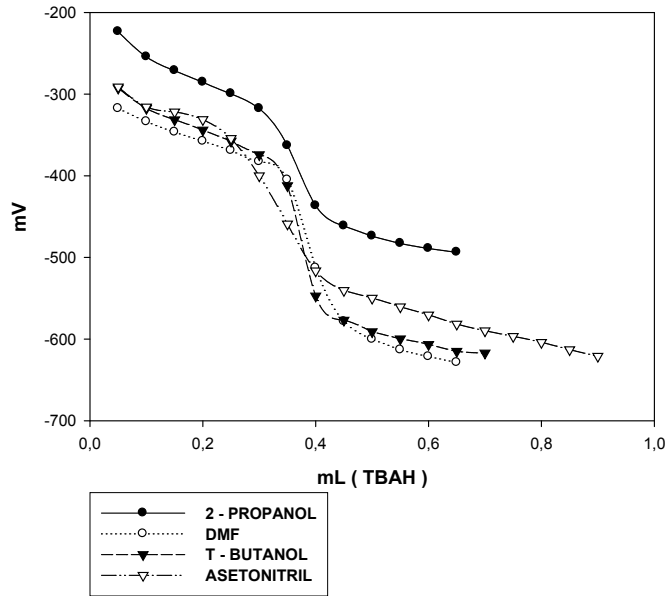
Şekil 54. 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 17. 3-etil-4-açilamino-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

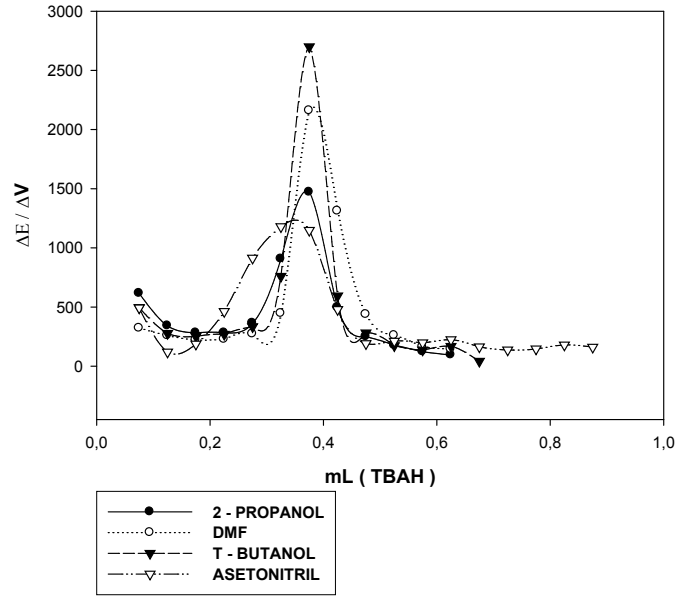
ÇALIŞILAN MADDE 7. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	10.76	-223.6	11.91	-291.1	11.91	-292.7	11.76	-291.2
	0.10	11.28	-254.4	12.10	-303.8	12.32	-317.5	12.18	-315.9
	0.15	11.57	-271.4	12.27	-312.9	12.54	-331.4	12.33	-321.9
	0.20	11.80	-285.5	12.39	-323.6	12.75	-344.0	12.45	-331.2
	0.25	12.04	-299.6	12.61	-337.3	12.95	-357.5	12.83	-354.4
	0.30	12.35	-317.8	12.96	-355.8	13.23	-374.2	13.73	-400.1
	0.35	13.13	-363.2	13.95	-413.0	13.86	-412.2	14.66	-459.1
	0.40	14.35	-436.7	15.49	-505.4	16.12	-547.2	15.64	-516.5
	0.45	14.76	-461.6	16.30	-553.3	16.51	-576.9	15.97	-540.4
	0.50	14.94	-474.1	16.57	-571.8	16.84	-591.0	16.12	-550.0
	0.55	15.10	-482.9	16.87	-589.3	16.98	-599.7	16.29	-560.6
	0.60	15.21	-489.1	17.03	-596.8	17.09	-606.6	16.48	-570.5
	0.65	15.30	-493.8	17.13	-604.0	17.27	-615.0	16.68	-581.7
	0.70					17.37	-617.1	16.81	-589.9
	0.75							16.93	-596.8
	0.80							17.08	-604.1
	0.85							17.23	-613.1
	0.90							17.31	-621.1



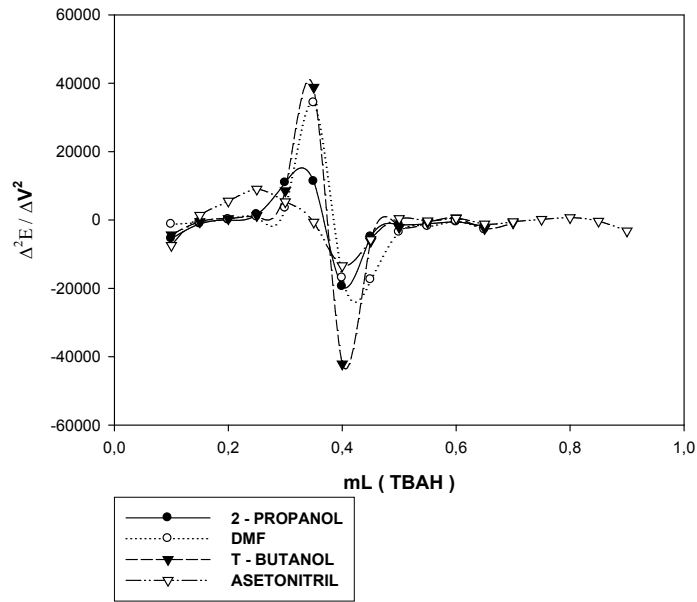
Şekil 55. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



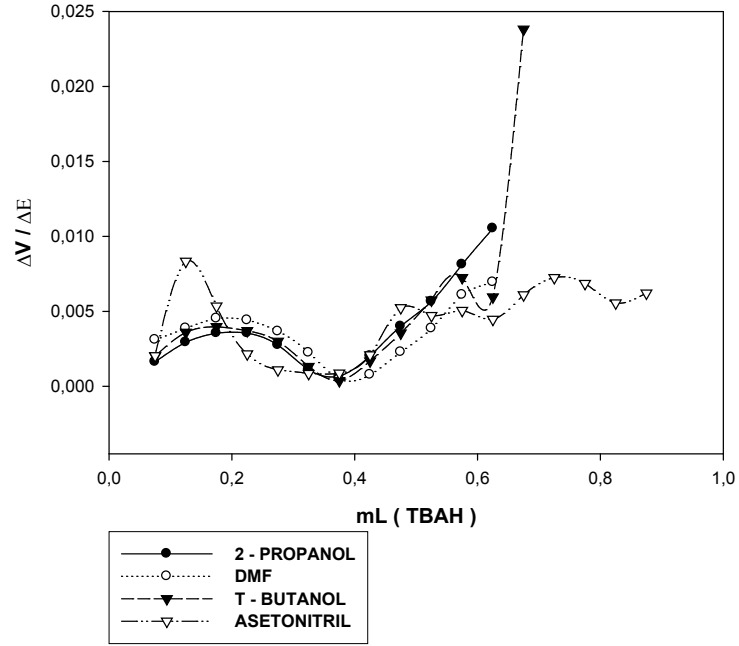
Şekil 56. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 57. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

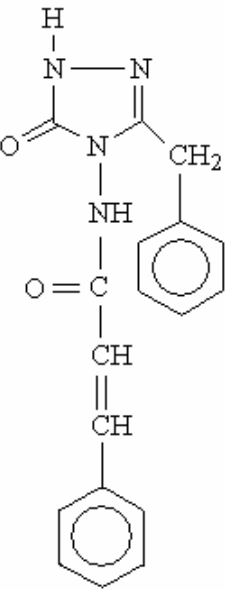


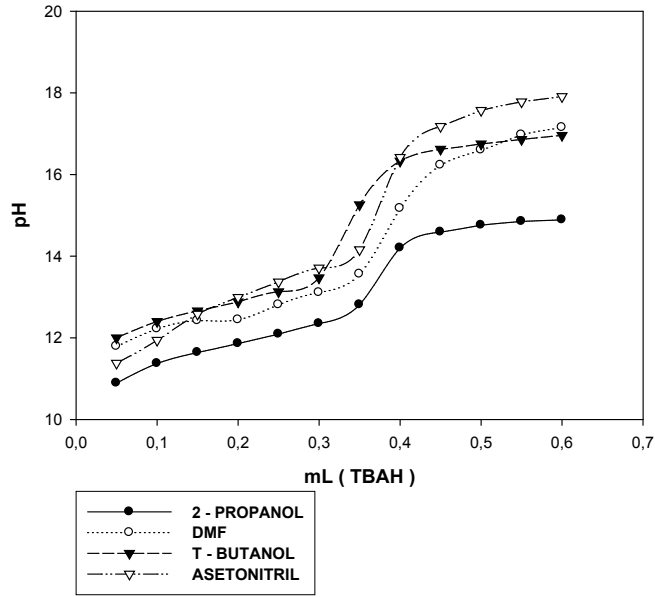
Şekil 58. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



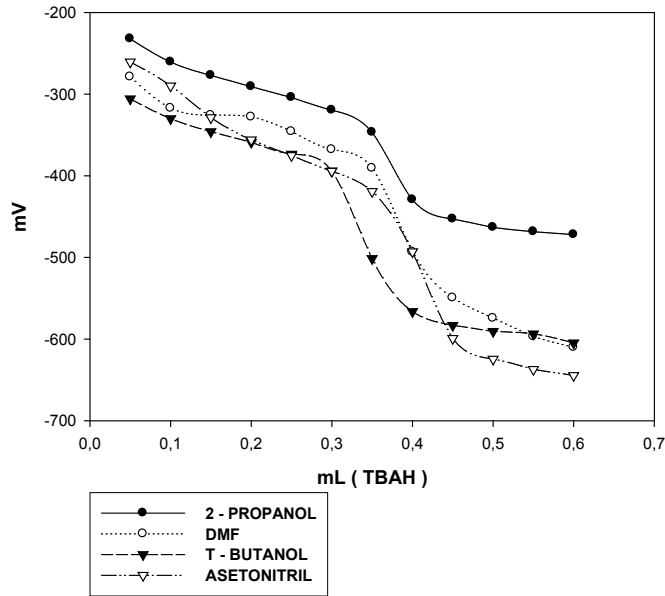
Şekil 59. 3-etil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 18. 3-benzil-4-açilamino-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

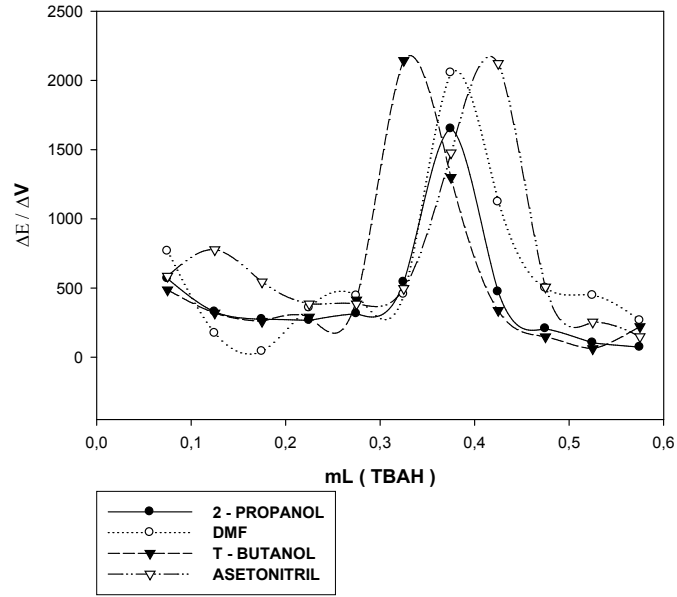
ÇALIŞILAN MADDE 8. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	10.89	-232.3	11.79	-279.0	12.00	-305.8	11.38	-260.7
	0.10	11.37	-260.7	12.22	-317.3	12.40	-330.1	11.94	-289.9
	0.15	11.64	-277.1	12.42	-325.9	12.66	-346.1	12.58	-328.8
	0.20	11.86	-290.8	12.44	-328.0	12.88	-359.0	12.99	-356.0
	0.25	12.09	-304.1	12.81	-345.8	13.13	-373.5	13.37	-375.2
	0.30	12.35	-319.8	13.11	-368.0	13.47	-394.2	13.71	-394.5
	0.35	12.81	-346.9	13.56	-390.8	15.26	-501.4	14.16	-419.3
	0.40	14.20	-429.4	15.17	-493.5	16.33	-566.3	16.42	-493.1
	0.45	14.59	-453.0	16.23	-549.6	16.62	-583.2	17.18	-599.2
	0.50	14.76	-463.3	16.60	-574.6	16.75	-590.6	17.57	-624.5
	0.55	14.85	-468.5	16.97	-596.9	16.86	-593.7	17.78	-637.2
	0.60	14.89	-472.1	17.15	-610.2	16.96	-604.7	17.91	-644.6



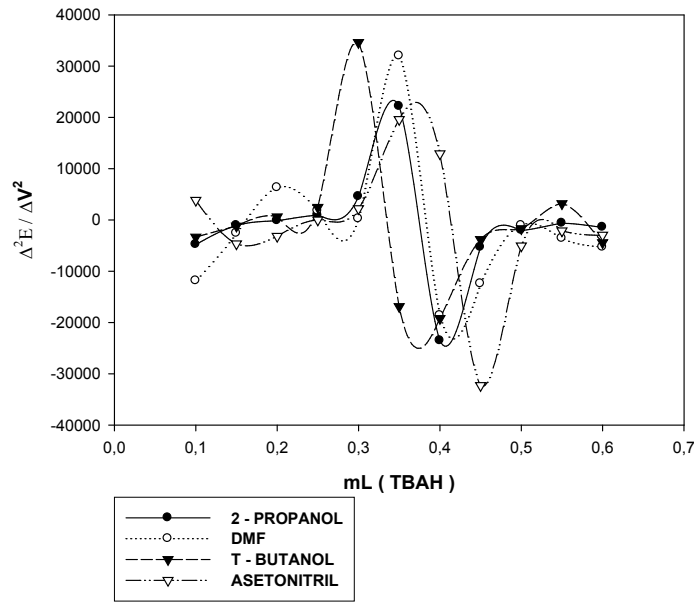
Şekil 60. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



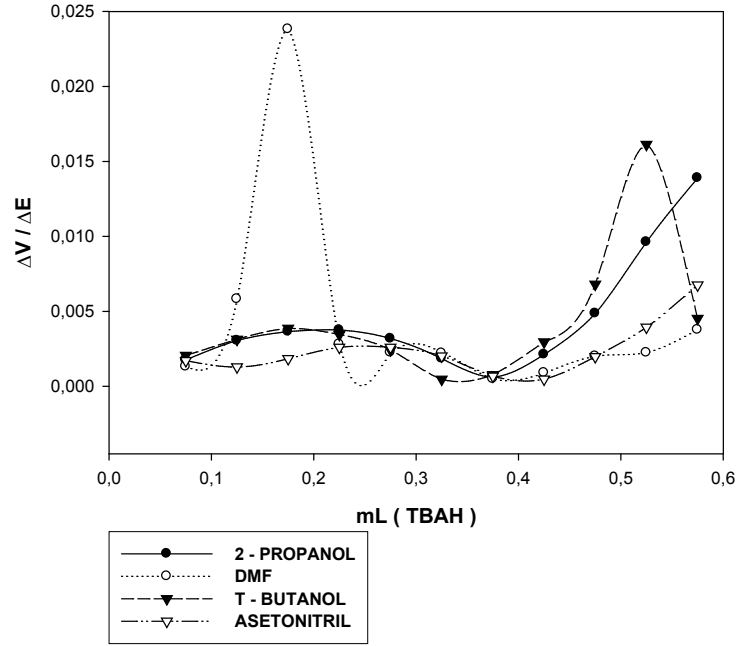
Şekil 61. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 62. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

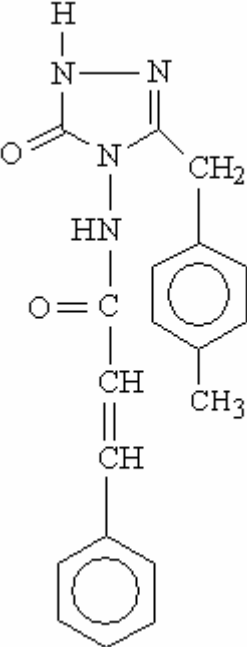


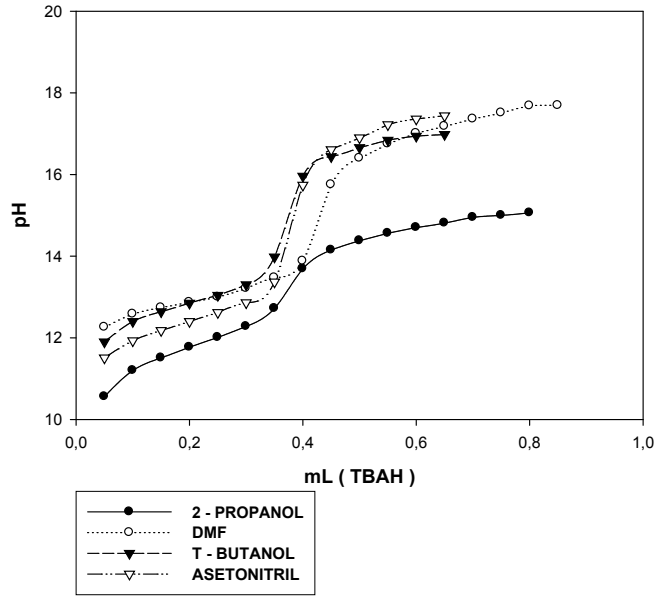
Şekil 63. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



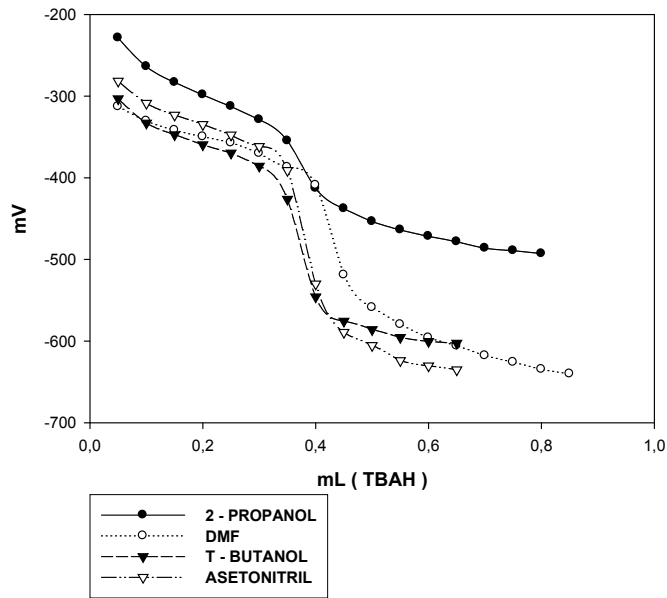
Şekil 64. 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 19. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-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

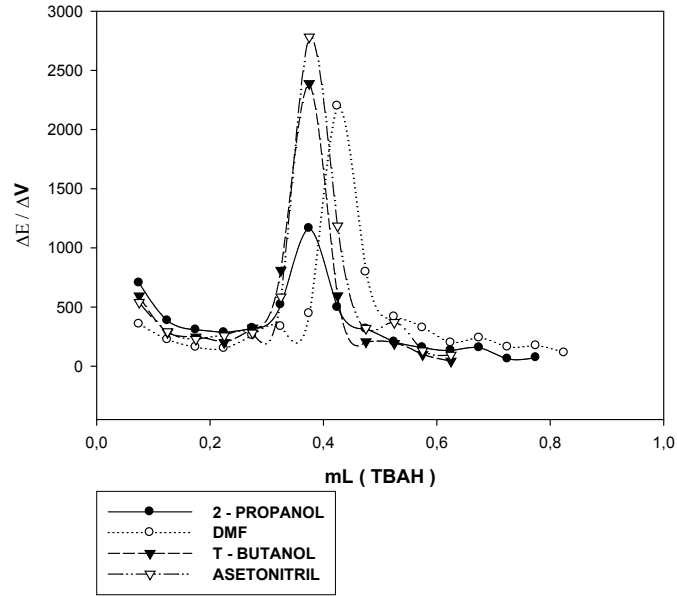
ÇALIŞILAN MADDE 9. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	10.56	-228.8	12.26	-312.9	11.90	-303.3	11.51	-281.7
	0.10	11.20	-263.9	12.58	-330.7	12.40	-333.0	11.93	-308,7
	0.15	11.51	-283.2	12.74	-341.9	12.64	-347.3	12.18	-323.3
	0.20	11.77	-298.5	12.87	-349.9	12.85	-359.6	12.40	-334.7
	0.25	12.01	-312.8	13.00	-357.4	13.04	-369.7	12.62	-347.6
	0.30	12.28	-328.9	13.21	-370.3	13.30	-385.8	12.86	-361.7
	0.35	12.72	-354.8	13.47	-387.1	13.98	-426.4	13.37	-391.0
	0.40	13.69	-413.1	13.88	-409.3	15.96	-545.8	15.74	-530.1
	0.45	14.15	-437.9	15.75	-519.2	16.44	-575.6	16.61	-589.3
	0.50	14.38	-453.7	16.40	-559.0	16.66	-585.9	16.90	-605.4
	0.55	14.56	-463.9	16.75	-579.8	16.84	-595.5	17.22	-623.9
	0.60	14.70	-471.8	17.01	-596.1	16.94	-600.5	17.36	-630.4
	0.65	14.81	-478.4	17.18	-606.0	16.98	-602.6	17.44	-635.1
	0.70	14.95	-486.2	17.36	-617.9				
	0.75	15.00	-489.3	17.51	-626.0				
	0.80	15.06	-492.9	17.68	-634.7				
	0.85			17.69	-640.3				



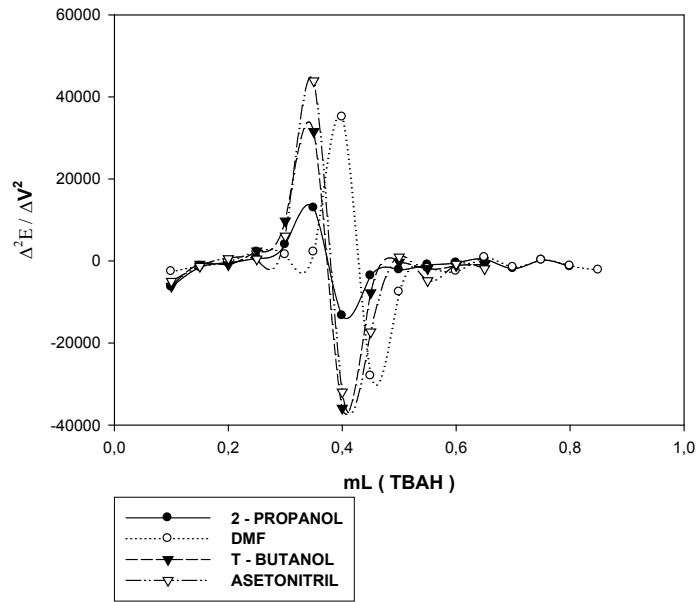
Şekil 65. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



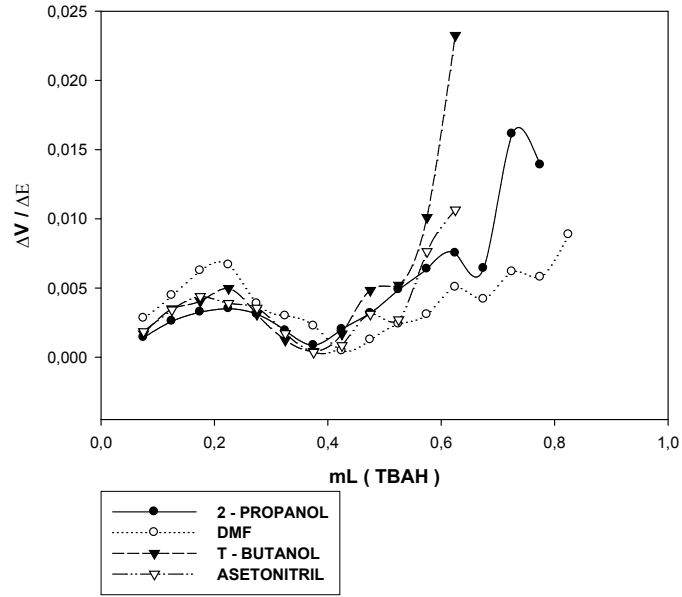
Şekil 66. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 67. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

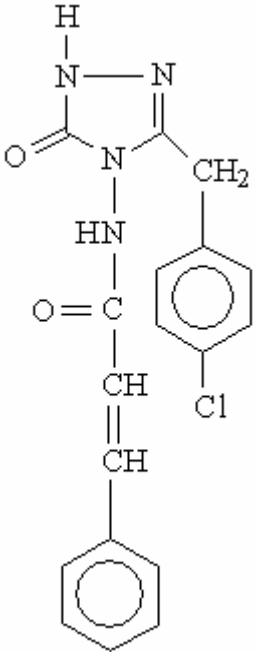


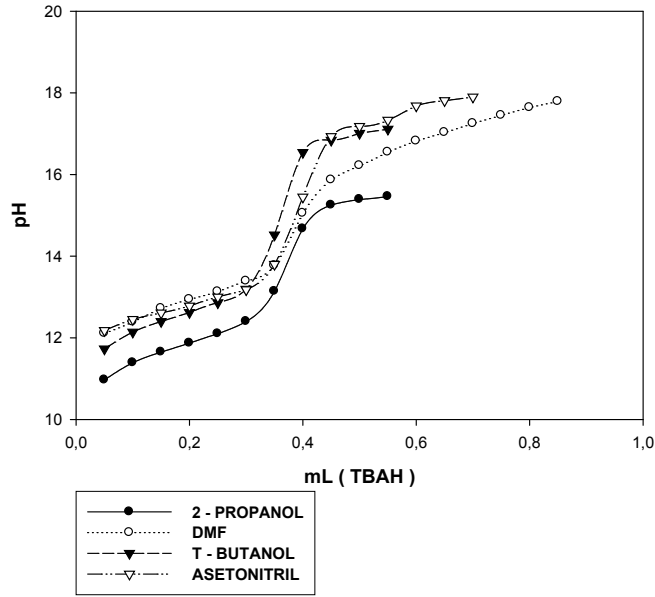
Şekil 68. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



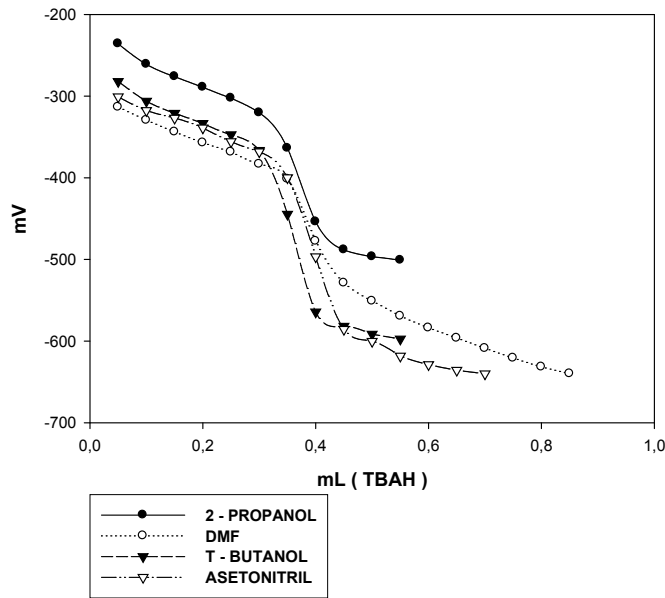
Şekil 69. 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 20. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-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

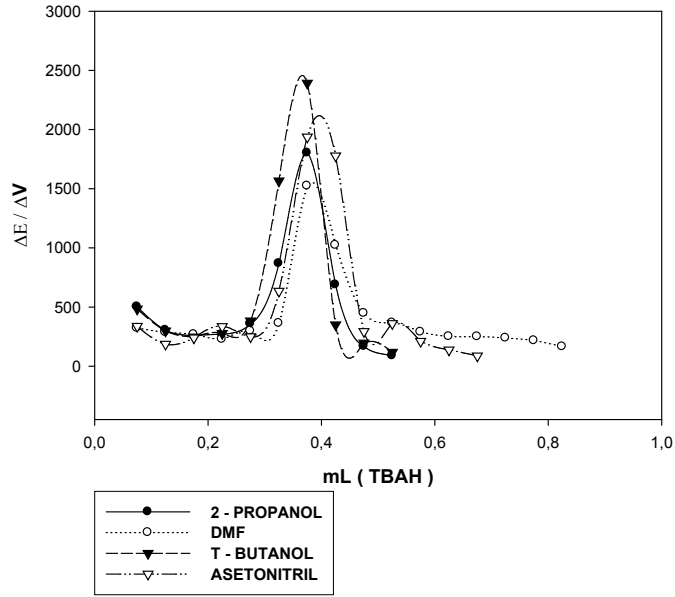
ÇALIŞILAN MADDE 10. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	10.97	-235.9	12.11	-313.5	11.73	-282.0	12.18	-300.8
	0.10	11.39	-261.0	12.39	-329.6	12.14	-306.2	12.45	-317.7
	0.15	11.65	-276.2	12.72	-343.9	12.40	-321.1	12.61	-327.0
	0.20	11.87	-289.1	12.94	-357.3	12.62	-333.4	12.78	-339.0
	0.25	12.10	-302.5	13.13	-368.6	12.86	-347.3	13.00	-355.7
	0.30	12.40	-320.4	13.39	-383.5	13.19	-366.4	13.18	-368.2
	0.35	13.14	-363.8	13.77	-401.6	14.52	-444.7	13.80	-399.9
	0.40	14.67	-453.9	15.05	-477.8	16.54	-564.3	15.45	-496.8
	0.45	15.25	-488.3	15.87	-528.9	16.84	-581.8	16.93	-585.6
	0.50	15.39	-496.7	16.22	-551.2	17.01	-591.6	17.18	-600.3
	0.55	15.46	-501.1	16.55	-569.5	17.11	-597.5	17.33	-618.3
	0.60			16.82	-584.0			17.68	-628.9
	0.65			17.03	-596.5			17.81	-635.8
	0.70			17.25	-609.0			17.90	-640.1
	0.75			17.45	-620.9				
	0.80			17.64	-631.7				
	0.85			17.79	-640.0				



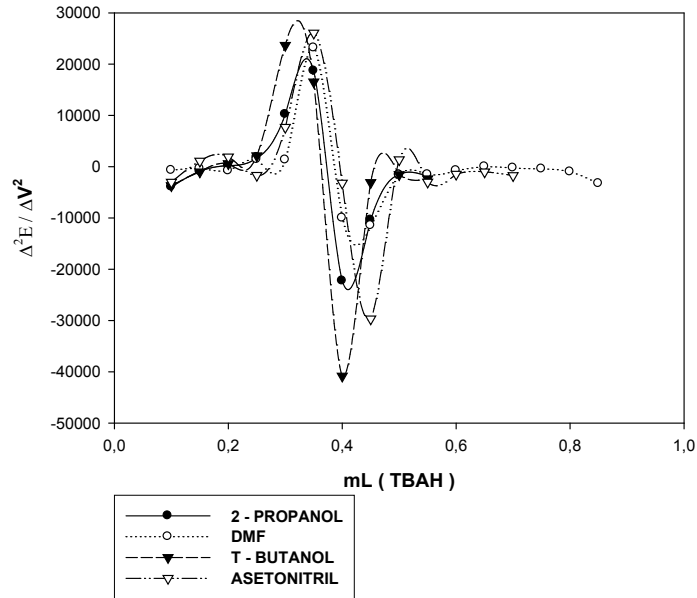
Şekil 70. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



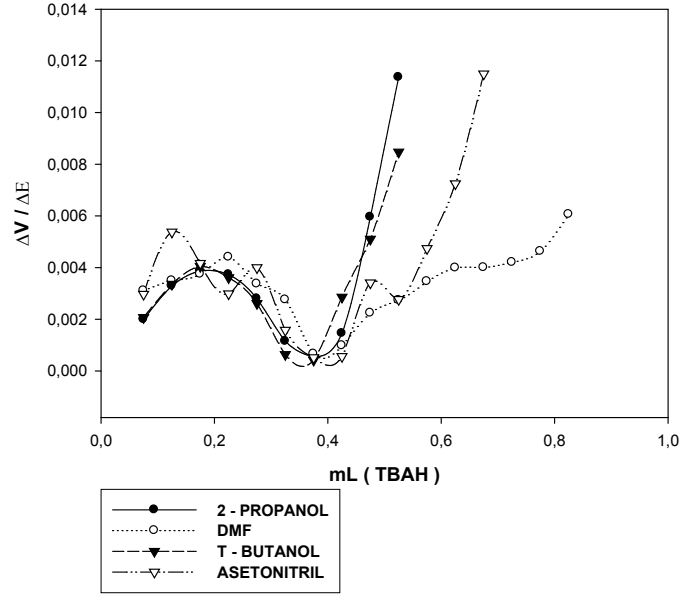
Şekil 71. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 72. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

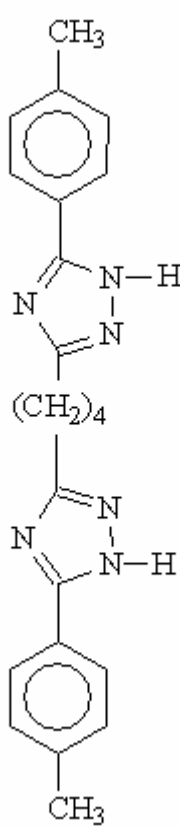


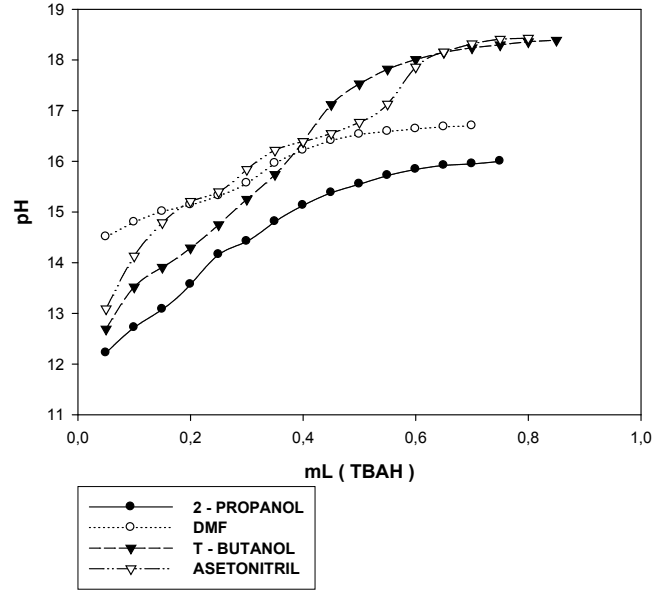
Şekil 73. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



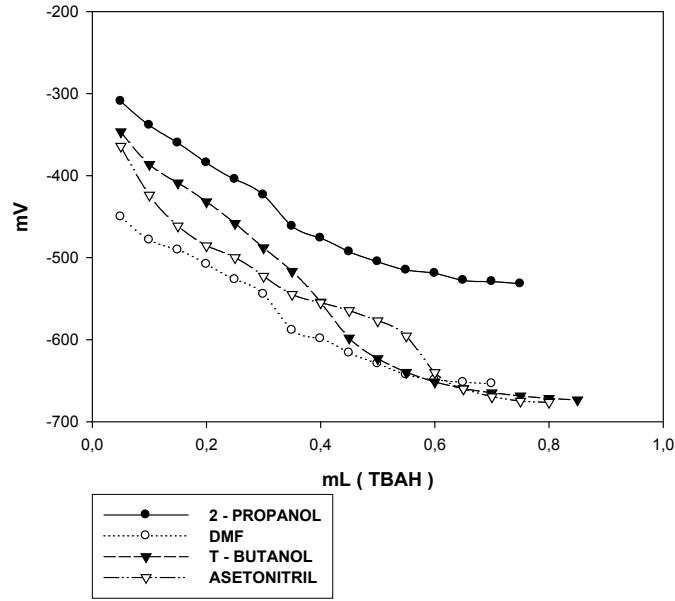
Şekil 74. 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 21. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

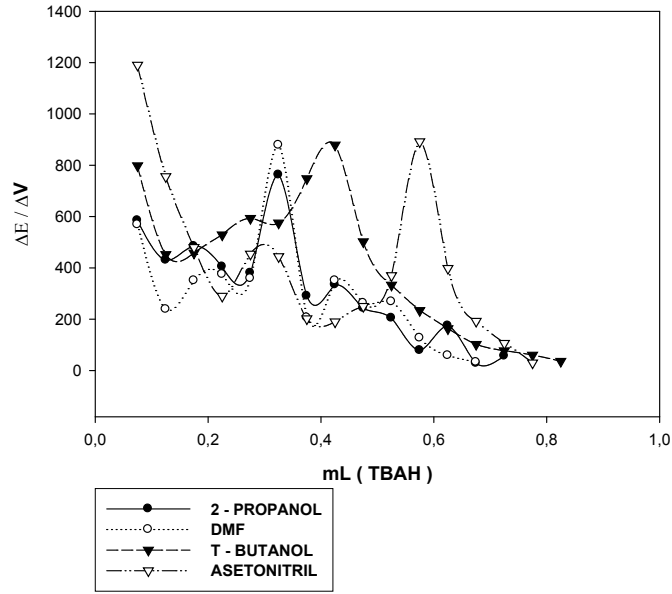
ÇALIŞILAN MADDE 11. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	12.22	-309.5	14.51	-450.3	12.69	-346.5	13.09	-364.2
	0.10	12.72	-338.7	14.80	-478.7	13.52	-386.4	14.13	-423.7
	0.15	13.08	-360.2	15.01	-490.6	13.91	-409.0	14.79	-461.5
	0.20	13.57	-384.4	15.14	-508.1	14.29	-431.9	15.21	-485.5
	0.25	14.16	-404.6	15.32	-526.8	14.75	-458.4	15.40	-500.0
	0.30	14.42	-423.6	15.57	-544.7	15.25	-488.0	15.84	-522.7
	0.35	14.81	-461.7	15.96	-588.6	15.74	-516.8	16.22	-544.9
	0.40	15.13	-476.2	16.22	-598.9	16.39	-554.2	16.39	-555.0
	0.45	15.38	-492.9	16.41	-616.4	17.12	-598.1	16.55	-564.5
	0.50	15.55	-505.0	16.53	-629.5	17.53	-623.2	16.77	-577.0
	0.55	15.72	-515.2	16.59	-642.9	17.82	-639.9	17.13	-595.5
	0.60	15.84	-519.1	16.64	-649.2	18.01	-651.6	17.86	-640.1
	0.65	15.92	-527.8	16.68	-652.1	18.15	-659.7	18.16	-660.0
	0.70	15.95	-529.2	16.70	-653.7	18.24	-664.8	18.32	-669.6
	0.75	16.00	-532.0			18.30	-668.7	18.41	-674.9
	0.80					18.36	-671.7	18.43	-676.4
	0.85					18.39	-673.5		



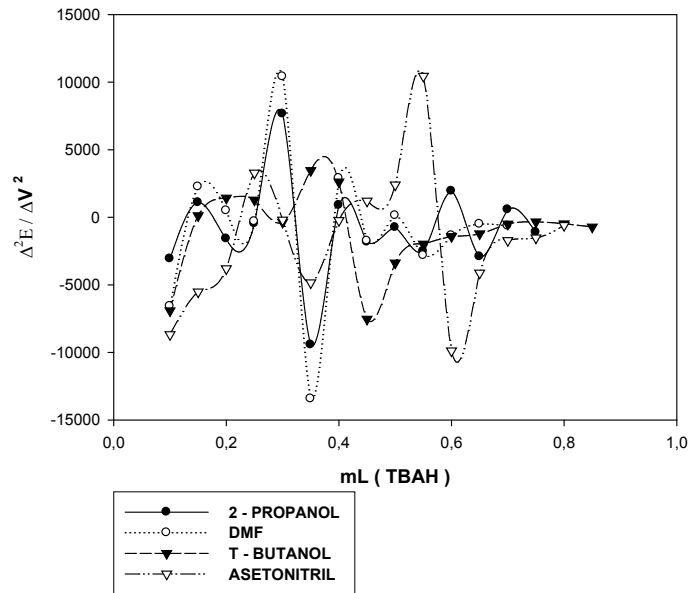
Şekil 75. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



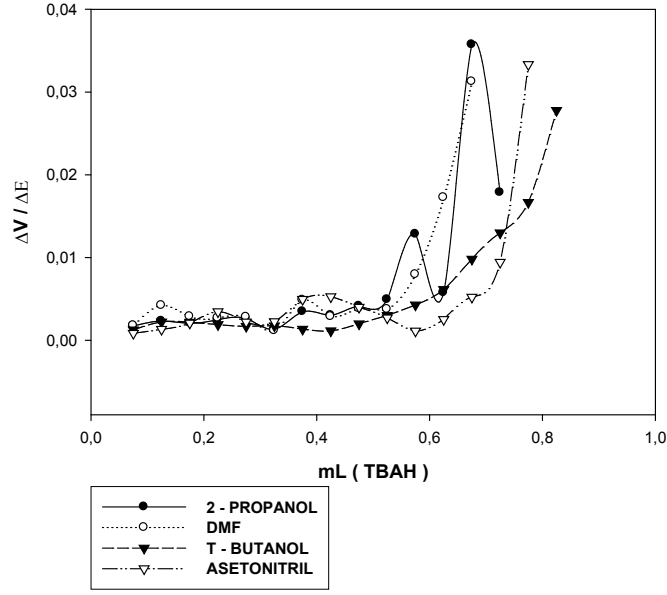
Şekil 76. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 77. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

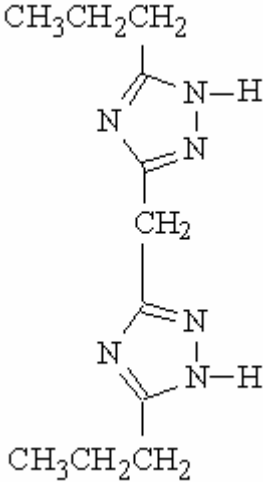


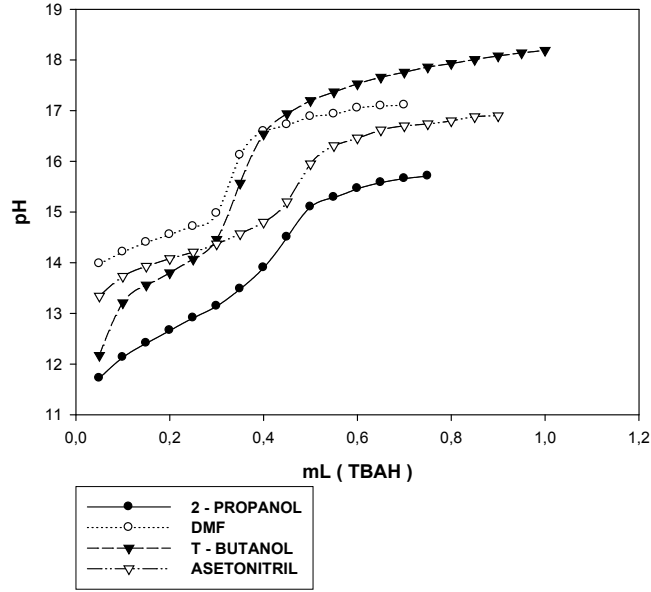
Şekil 78. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



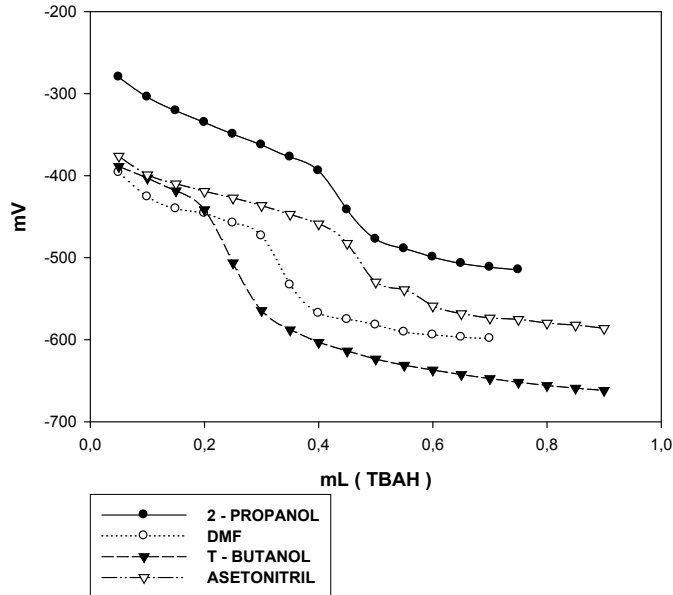
Şekil 79. 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 22. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

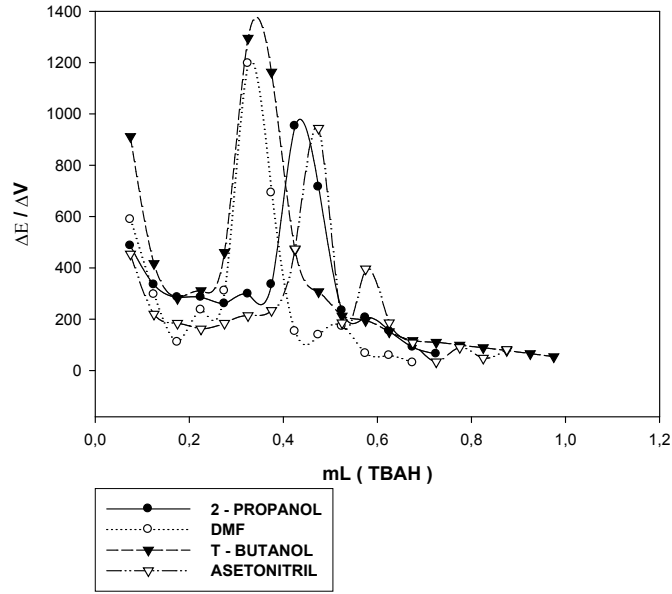
ÇALIŞILAN MADDE 12. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	11.72	-280.0	13.98	-396.4	12.17	-322.5	13.34	-376.3
	0.10	12.13	-304.3	14.21	-425.8	13.21	-368.1	13.73	-399.0
	0.15	12.41	-321.0	14.40	-440.6	13.56	-388.9	13.93	-410.0
	0.20	12.66	-335.3	14.55	-446.1	13.80	-403.0	14.08	-419.2
	0.25	12.91	-349.5	14.71	-457.9	14.07	-418.5	14.21	-427.3
	0.30	13.14	-362.5	14.97	-473.4	14.46	-441.5	14.37	-436.5
	0.35	13.48	-377.4	16.12	-533.2	15.57	-506.3	14.57	-447.2
	0.40	13.90	-394.2	16.59	-567.8	16.54	-564.4	14.80	-458.9
	0.45	14.50	-441.8	16.72	-575.4	16.94	-588.0	15.20	-482.6
	0.50	15.10	-477.5	16.88	-582.3	17.20	-603.3	15.95	-529.8
	0.55	15.29	-489.2	16.93	-590.9	17.37	-613.9	16.31	-539.1
	0.60	15.46	-499.5	17.05	-594.2	17.53	-623.7	16.46	-558.9
	0.65	15.58	-507.2	17.09	-597.1	17.66	-631.2	16.62	-568.2
	0.70	15.66	-511.7	17.11	-598.6	17.76	-637.1	16.70	-573.6
	0.75	15.71	-514.9			17.86	-642.6	16.74	-575.3
	0.80					17.93	-647.5	16.80	-579.8
	0.85					18.01	-652.0	16.88	-582.2
0.90					18.08	-655.9	16.90	-586.3	
0.95					18.14	-659.2			
1.00					18.19	-661.9			



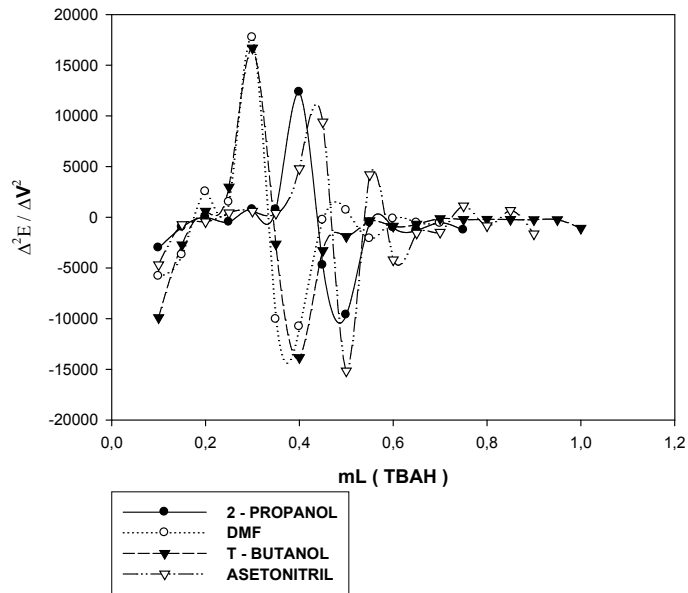
Şekil 80. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



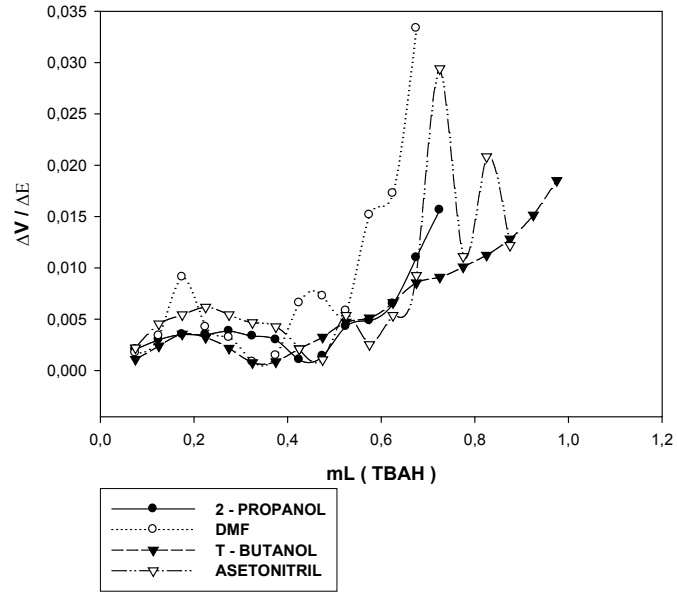
Şekil 81. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 82. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

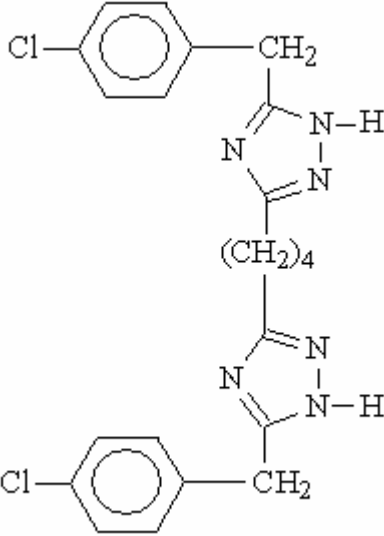


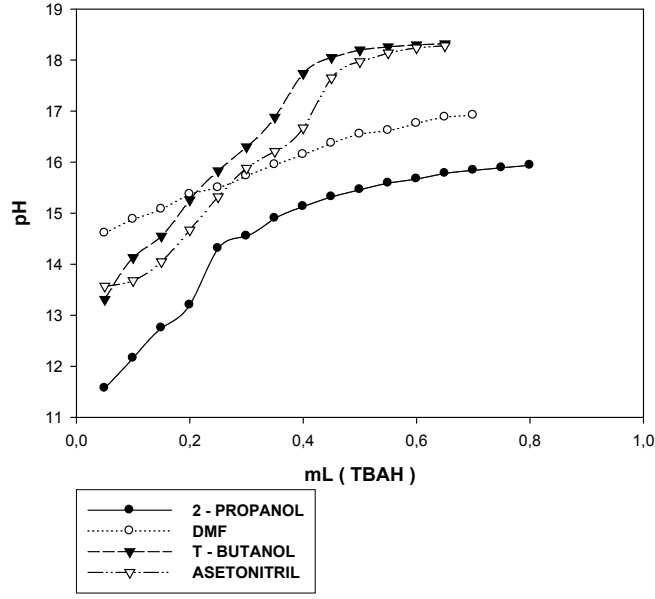
Şekil 83. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



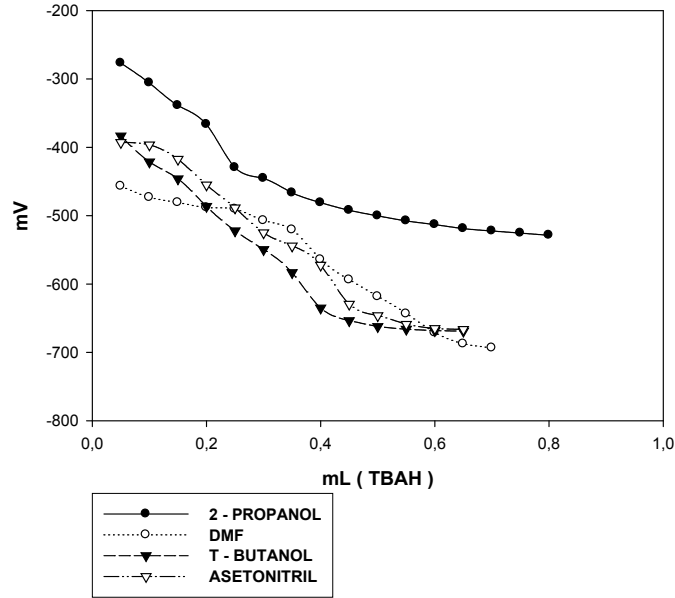
Şekil 84. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 23. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

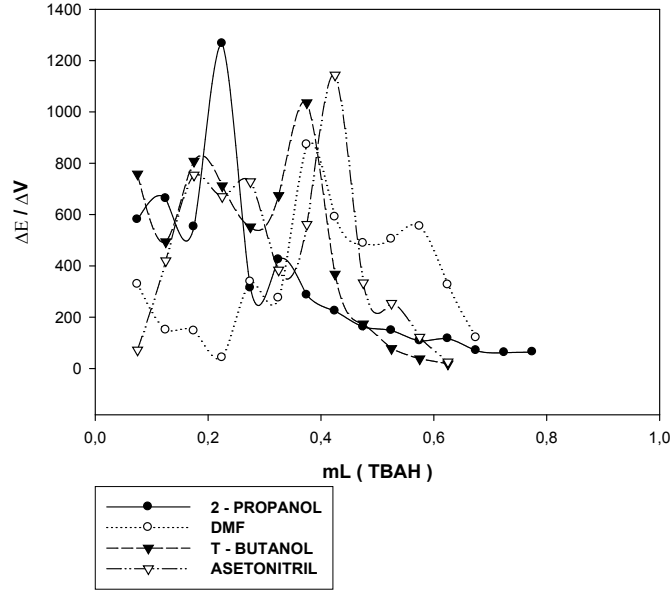
ÇALIŞILAN MADDE 13. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	11.57	-276.8	14.61	-457.0	13.31	-383.5	13.57	-392.9
	0.10	12.16	-305.8	14.88	-473.4	14.13	-421.4	13.68	-396.5
	0.15	12.75	-338.9	15.08	-480.9	14.55	-446.1	14.05	-417.5
	0.20	13.20	-366.5	15.37	-488.2	15.26	-486.5	14.67	-455.2
	0.25	14.31	-429.8	15.50	-490.3	15.83	-522.1	15.32	-488.7
	0.30	14.55	-445.5	15.73	-507.2	16.30	-549.7	15.88	-525.1
	0.35	14.90	-466.7	15.95	-520.9	16.88	-583.4	16.21	-544.3
	0.40	15.13	-481.0	16.15	-564.5	17.74	-635.2	16.67	-572.4
	0.45	15.32	-492.2	16.37	-594.0	18.05	-653.6	17.65	-629.6
	0.50	15.46	-500.3	16.55	-618.4	18.20	-662.3	17.97	-646.3
	0.55	15.59	-507.7	16.62	-643.6	18.26	-666.2	18.14	-659.0
	0.60	15.67	-513.1	16.76	-671.3	18.30	-668.1	18.24	-665.1
	0.65	15.78	-518.9	16.88	-687.6	18.32	-669.0	18.28	-666.4
	0.70	15.84	-522.4	16.92	-693.6				
	0.75	15.89	-525.5						
	0.80	15.94	-528.7						



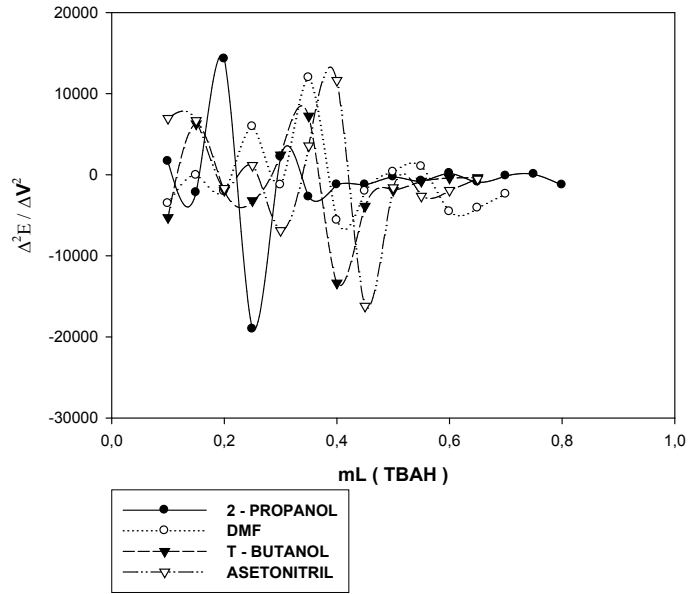
Şekil 85. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



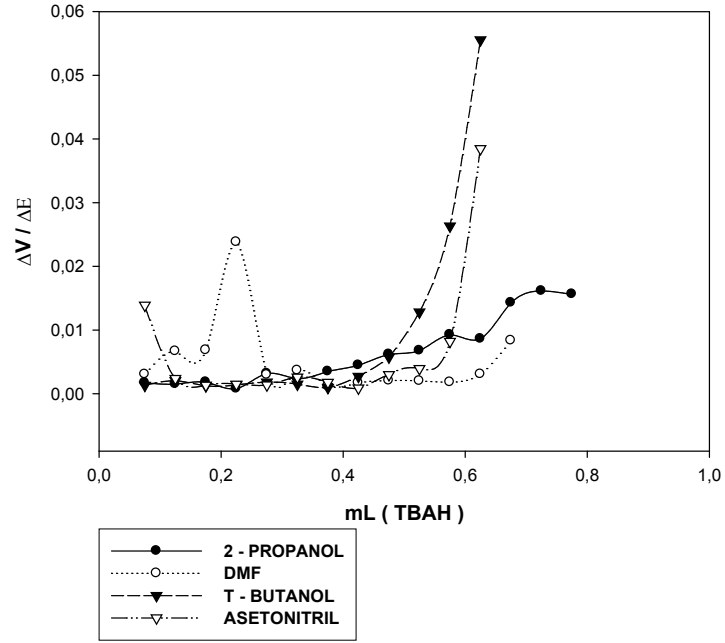
Şekil 86. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 87. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

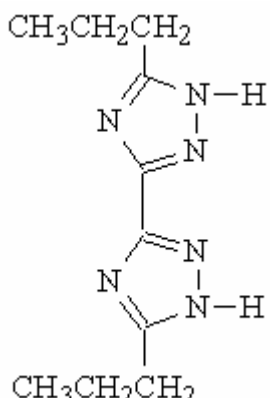


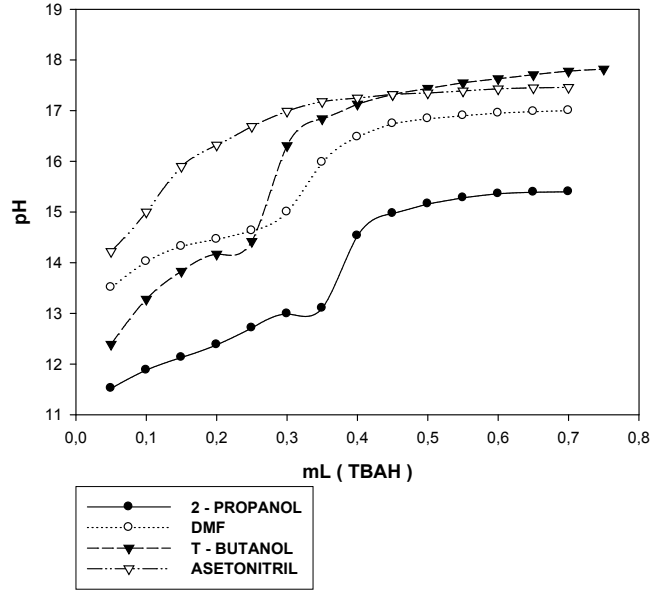
Şekil 88. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



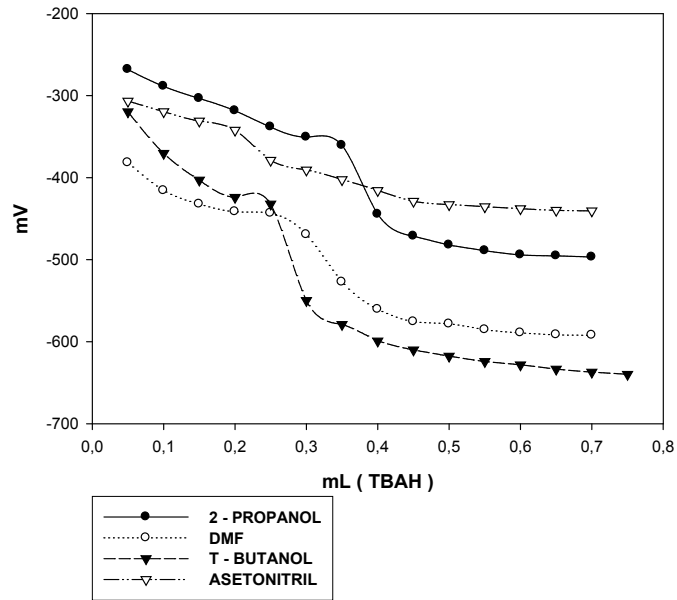
Şekil 89. 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 24. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

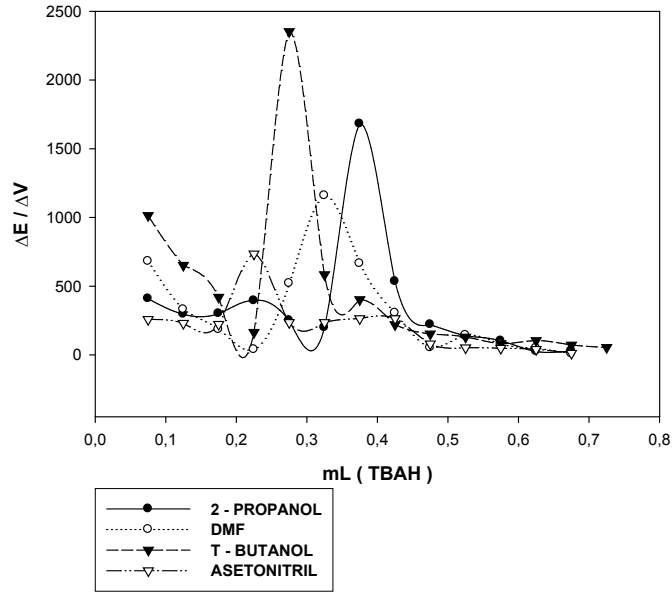
ÇALIŞILAN MADDE 14. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	11.52	-268.3	13.51	-381.9	12.39	-319.7	14.22	-306.7
	0.10	11.88	-288.7	14.02	-415.9	13.28	-370.4	15.00	-319.6
	0.15	12.13	-303.5	14.32	-432.4	13.83	-403.0	15.90	-331.1
	0.20	12.38	-318.5	14.46	-441.6	14.17	-424.0	16.32	-342.2
	0.25	12.71	-338.2	14.63	-443.5	14.42	-432.2	16.69	-378.9
	0.30	12.99	-350.7	15.00	-469.5	16.31	-549.8	16.99	-390.7
	0.35	13.10	-360.6	15.98	-527.4	16.84	-579.0	17.18	-402.5
	0.40	14.53	-444.6	16.48	-560.6	17.13	-599.1	17.25	-415.7
	0.45	14.97	-471.3	16.74	-575.8	17.32	-610.1	17.32	-428.9
	0.50	15.16	-482.3	16.84	-578.4	17.44	-617.7	17.35	-432.9
	0.55	15.28	-489.1	16.90	-585.5	17.55	-624.2	17.39	-435.5
	0.60	15.36	-494.2	16.95	-589.3	17.63	-628.3	17.43	-437.9
	0.65	15.39	-495.4	16.98	-591.7	17.71	-633.5	17.45	-439.9
	0.70	15.40	-496.8	17.00	-592.1	17.78	-637.1	17.46	-440.5
	0.75					17.82	-639.8		



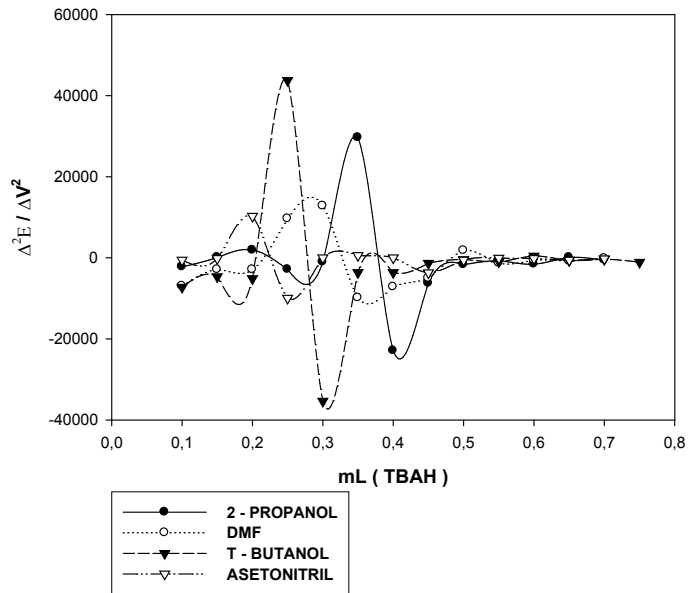
Şekil 90. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



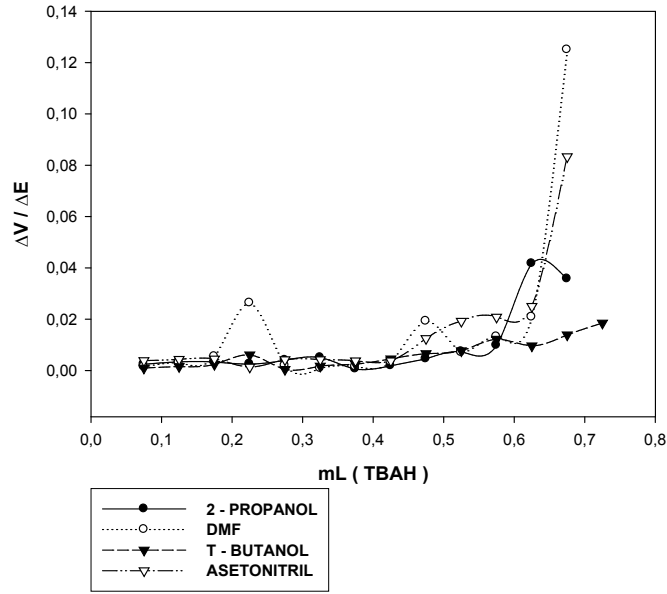
Şekil 91. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 92. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği

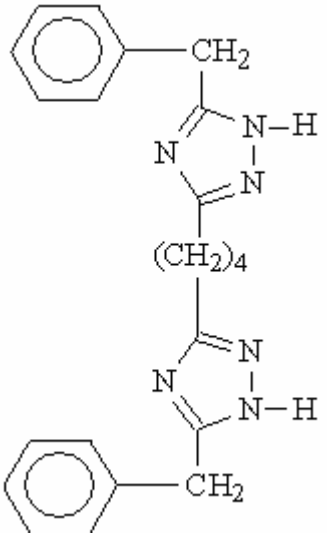


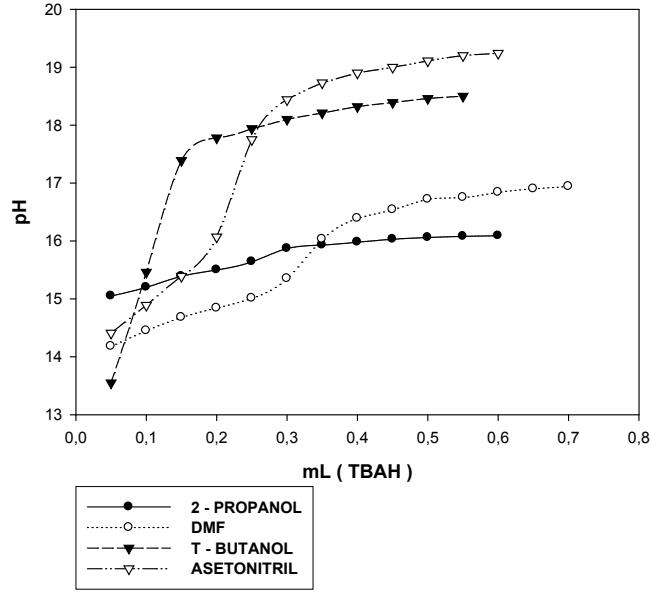
Şekil 93. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



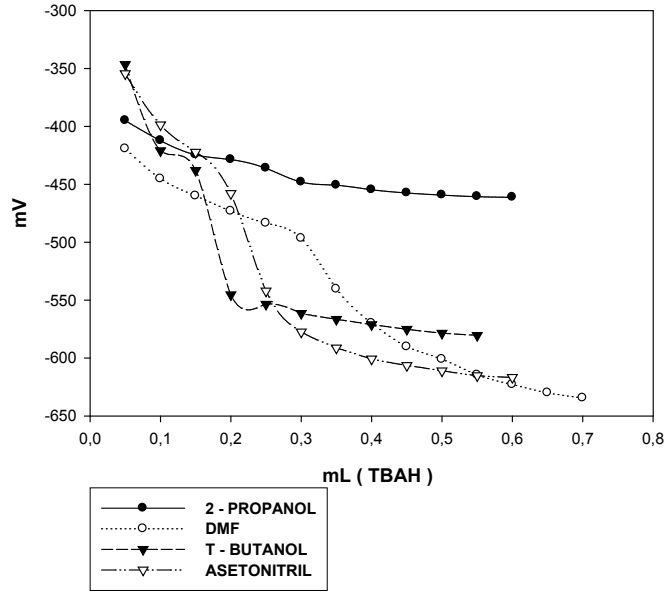
Şekil 94. Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 25. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

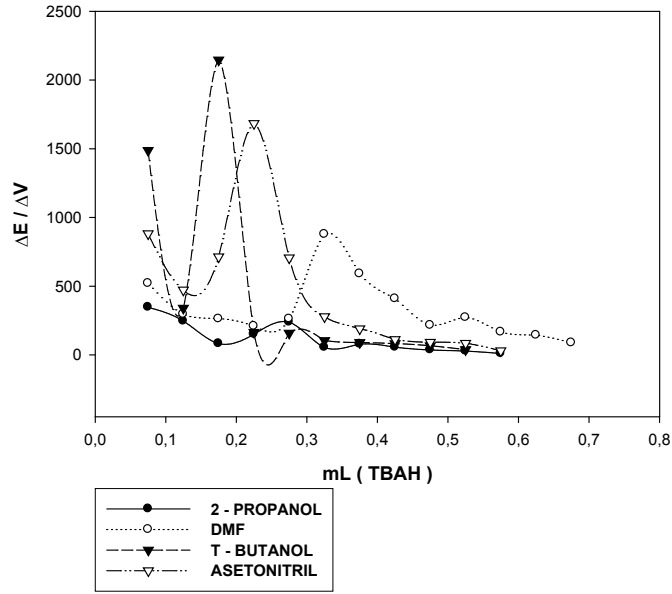
ÇALIŞILAN MADDE 15. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	15.05	-395.0	14.18	-419.4	13.55	-346.6	14.41	-354.5
	0.10	15.20	-412.3	14.45	-445.4	15.46	-421.0	14.89	-398.6
	0.15	15.39	-424.6	14.68	-460.1	17.39	-438.0	15.39	-422.2
	0.20	15.50	-428.7	14.84	-473.2	17.78	-545.3	16.07	-457.9
	0.25	15.64	-436.2	15.01	-483.6	17.94	-553.5	17.75	-542.1
	0.30	15.87	-448.1	15.35	-496.7	18.10	-561.4	18.44	-577.4
	0.35	15.93	-450.8	16.03	-540.5	18.21	-566.6	18.73	-591.3
	0.40	15.98	-454.7	16.39	-570.0	18.32	-571.1	18.90	-600.8
	0.45	16.03	-457.5	16.54	-590.4	18.39	-575.2	19.00	-606.4
	0.50	16.06	-459.3	16.72	-601.2	18.46	-578.5	19.11	-611.0
	0.55	16.08	-460.7	16.75	-614.7	18.50	-580.4	19.20	-615.2
	0.60	16.09	-461.2	16.84	-623.0			19.24	-616.7
	0.65			16.90	-630.1				
	0.70			16.94	-634.5				
	0.75			16.96	-635.9				



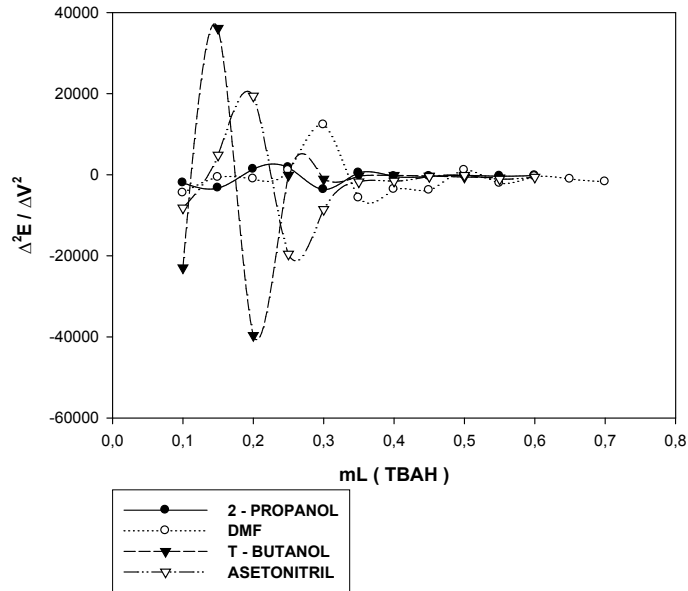
Şekil 95. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonytrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



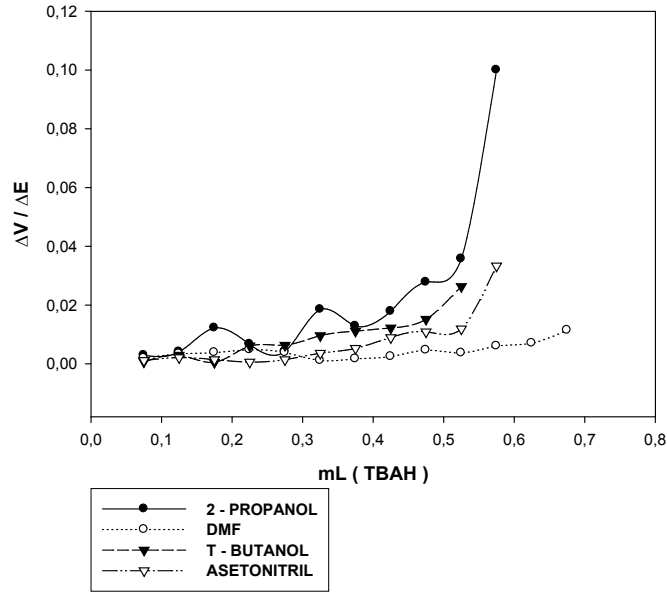
Şekil 96. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonytrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 97. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

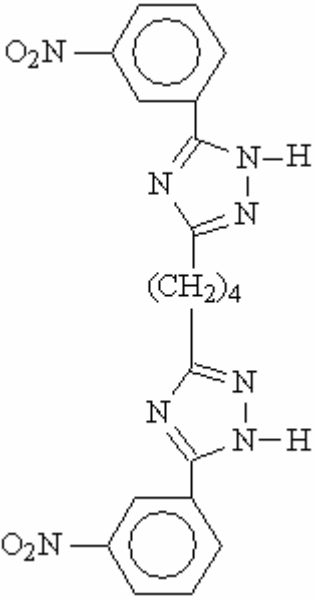


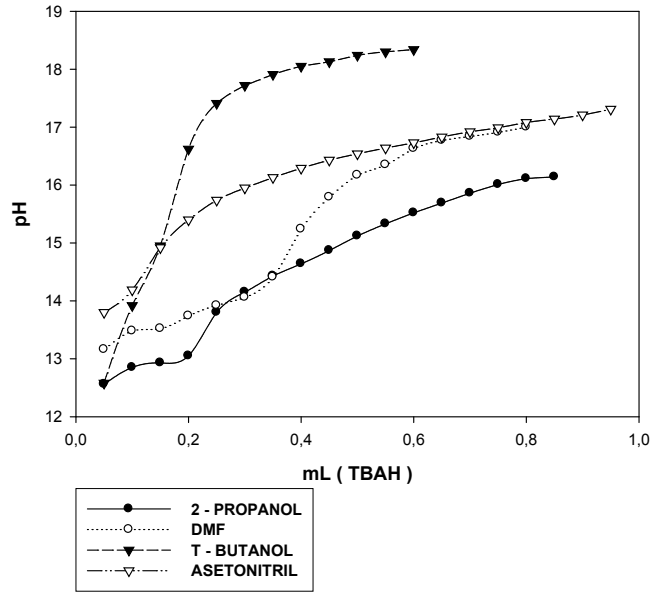
Şekil 98. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



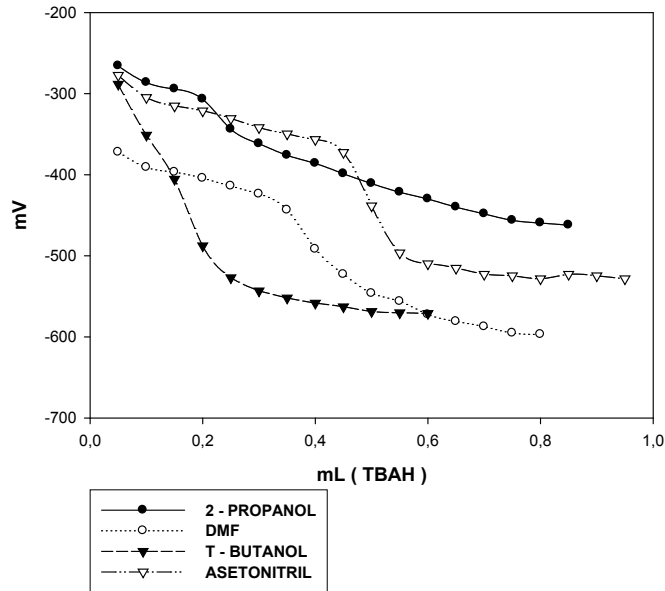
Şekil 99. 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 26. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

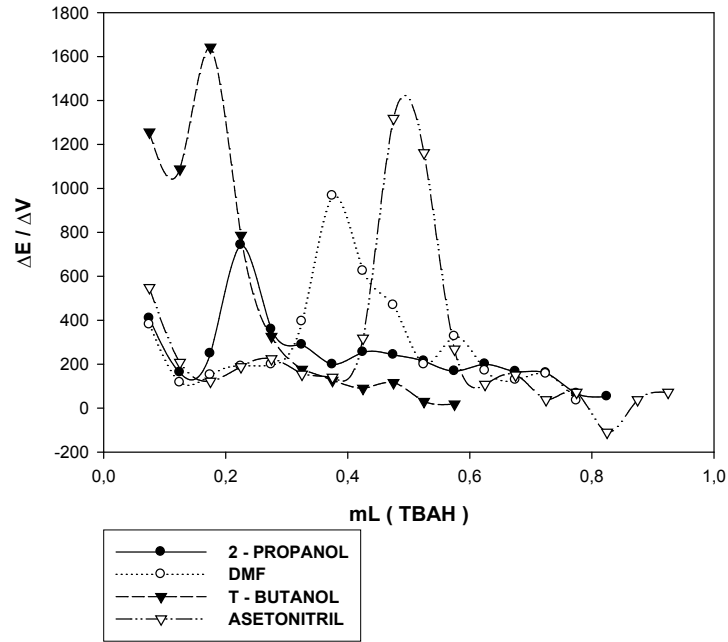
ÇALIŞILAN MADDE 16. Bileşik	mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
		2-PROPANOL		DMF		T-BUTANOL		ASETONİTRİL	
		pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
	0.05	12.56	-265.9	13.16	-372.2	12.58	-288.4	13.80	-277.4
	0.10	12.85	-286.3	13.48	-391.2	13.92	-351.2	14.19	-304.8
	0.15	12.93	-294.4	13.52	-397.0	14.95	-405.6	14.92	-315.2
	0.20	13.05	-306.8	13.74	-404.5	16.62	-487.7	15.40	-321.3
	0.25	13.80	-343.9	13.92	-414.0	17.41	-527.0	15.74	-330.7
	0.30	14.15	-361.8	14.06	-423.9	17.72	-543.3	15.95	-341.9
	0.35	14.43	-376.2	14.41	-443.6	17.91	-552.1	16.13	-349.6
	0.40	14.64	-386.1	15.24	-491.9	18.05	-558.4	16.29	-356.6
	0.45	14.87	-398.8	15.79	-523.1	18.13	-562.9	16.43	-372.5
	0.50	15.12	-410.9	16.17	-546.5	18.24	-568.7	16.54	-438.4
	0.55	15.33	-421.6	16.35	-556.4	18.30	-570.2	16.64	-496.5
	0.60	15.52	-430.0	16.63	-572.7	18.34	-571.1	16.73	-509.9
	0.65	15.69	-440.0	16.77	-581.2			16.83	-515.3
	0.70	15.86	-448.3	16.84	-587.6			16.92	-522.8
	0.75	16.01	-456.3	16.91	-595.4			16.99	-524.7
	0.80	16.11	-459.6	17.00	-597.1			17.08	-528.3
	0.85	16.14	-462.2					17.14	-522.8
0.90							17.21	-524.7	
0.95							17.31	-528.3	



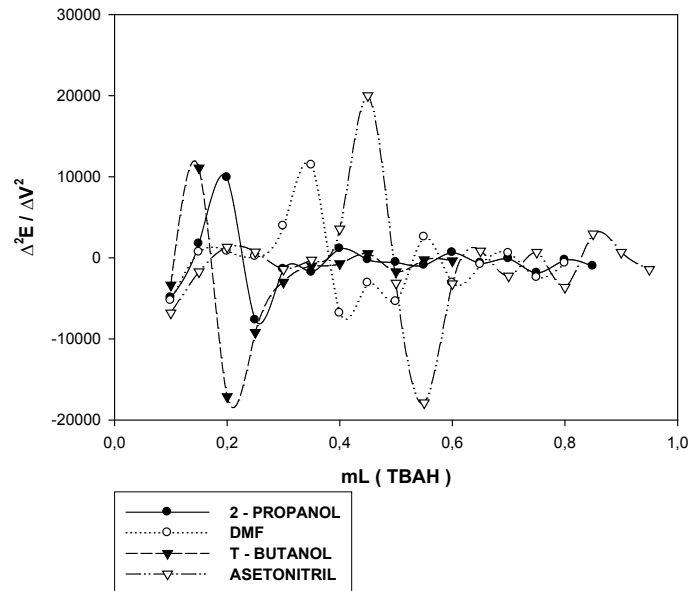
Şekil 100. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



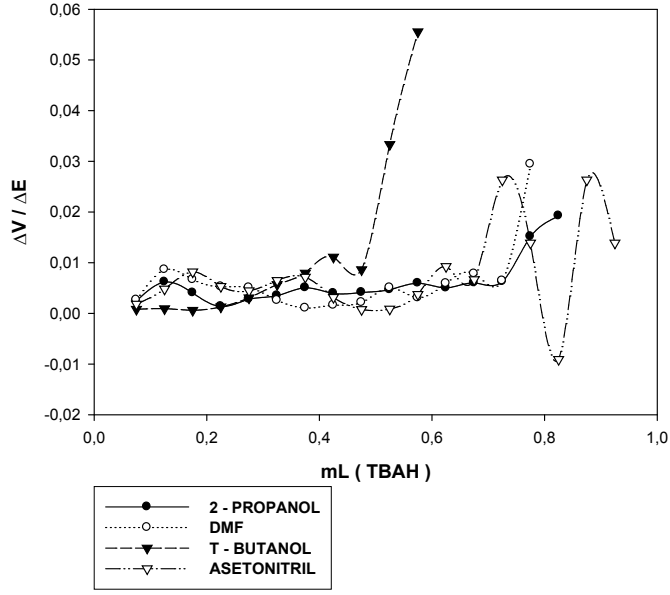
Şekil 101. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 102. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği



Şekil 103. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

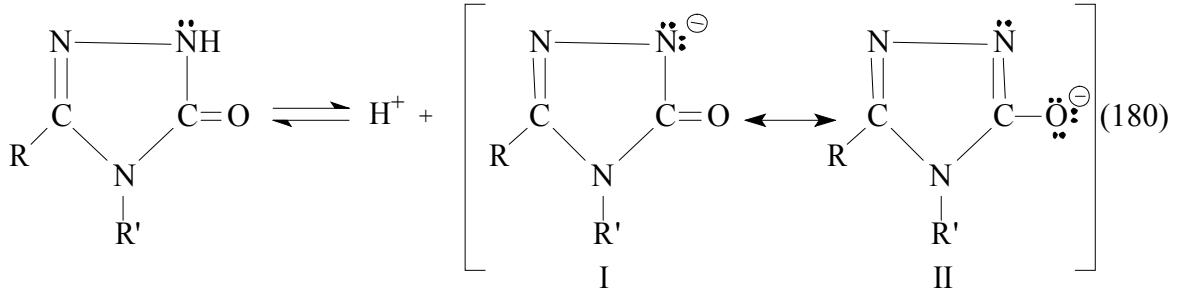


Şekil 104. 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

4. TARTIŞMA

4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halka sisteminde N-H protonunun zayıf asidik özellik gösterdiği bilinmektedir. 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 olup denge sağa kayar; dolayısıyla da asidlik artar.



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



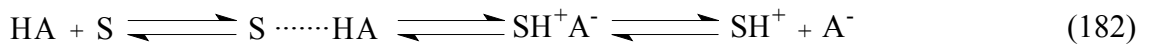
4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on ve 1,2,4-triazol bileşiklerinin asidik özellikleri her bir R' grubu için farklı R grupları kullanılarak değişik susuz ortam çözücülerinde potansiyometrik yöntemle incelendi. Yapılan çalışmalarda 10 farklı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği ile 6 farklı 1,2,4-triazol bileşiğinin pK_a ve HNP değerleri tayin edildi. 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on ve 1,2,4-triazol 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 hidroksit (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi ile çalışıldı.

Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde, teorik olarak asidlik sıralaması dielektrik sabitinin artmasıyla asidlik sabiti artar. Bu sonuca göre asidlik sabiti artışı t-butanol<2-propanol<asetonitril<N,N-dimetilformamid şeklindedir. Elde edilen sonuçlar pK_a değerindeki artışa göre (veya asidlikteki azalmaya göre sıralandığında) incelendiğinde 1 ve 9 nolu bileşiklerde sıralama 2-propanol>asetonitril>N,N-dimetilformamid>t-butanol şeklinde olduğu görüldü. 2, 3, 4, 7, 10 ve 14 nolu bileşiklerde sıralamanın 2-propanol>asetonitril>t-butanol>N,N-dimetilformamid şeklinde gözlemlendi. 5, 6, 11, 12, 13 ve 16 nolu bileşiklerde 2-propanol>t-butanol>asetonitril>N,N-dimetilformamid sıralaması elde edildi. 8 nolu bileşikte 2-propanol>N,N-dimetilformamid>t-butanol>asetonitril sıralaması elde edildi. 15 nolu bileşikte t-butanol>asetonitril>2-propanol>N,N-dimetilformamid sıralaması elde edildi.

Dielektrik sabitine göre asidlik 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 ve 1,2,4-triazol bileşiklerin asidliklerinin dielektrik sabiti, büyük olan çözücüde (2-propanolde) daha asidik olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ve 16 nolu bileşiklerin bu sıralamaya uygun olduğu, sadece 15 nolu bileşiğin bu sıralamaya uygun olmadığı görüldü.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde, asidlik kuvvetindeki artış asetonitril<N,N-dimetilformamid sıralamasında olması beklenirken 8 nolu bileşiğin dışındaki bileşiklerin bu sıralamaya uymadığı görüldü. Bu durum daha önceden 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve 1,2,4-triazol bileşiklerin 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. (182) numaralı dengelerde, protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH⁺ iyonu ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla

doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protobik (asetonitril gibi) ise, (182) dengesi çok daha düşük oranda sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda meydana gelir. Böyle protobik çözücünde meydana gelen SH^+ iyonu, protofilik çözücünde meydana gelenden çok daha kuvvetli asittir. Bu teorik açıklamaya dayanarak çalışılan asidlerin çoğunluğunda asetonitril ortamında N,N-dimetilformamiddekinden daha asidik olma durumuyla açıklanabilir.

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde, 2-propanol ortamında 6 nolu bileşik asidik özellik gösterirken diğer bileşikler zayıf asidik özellikler gösterdi. N,N-dimetilformamid ortamında tüm bileşikler zayıf asidik özellik gösterdi. Asetonitril ortamında çalışılan bütün bileşikler asidik karakterli olduğu görüldü. t-butanol ortamında ise 6 nolu bileşik asidik özellik gösterirken diğer bileşikler zayıf asidik özellik gösterdi.

Farklı çözücülerdeki 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on ve 1,2,4-triazol bileşiklerin asidlikleri incelendiğinde 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ve 16 nolu bileşiklerin 2-propanol ortamında, 15 nolu bileşiğin t-butanol ortamında daha asidik özellik gösterdi. 2 ve 4 bileşikleri dışındaki tüm bileşikler N,N-dimetilformamid ortamında zayıf asidik özellik gösterdi. 1, 8, 10, 11, 14, 15 ve 16 nolu bileşikler dışındaki tüm bileşikler N,N-dimetilformamid ortamında zayıf asidik özellik gösterdi.

Fonksiyonel gruplara göre incelendiğinde, R fonksiyonel gruplarının asidik protona olan uzaklığı nedeniyle etkisi çok azdır.

Her bir çözücüye göre seriler incelendiğinde, asidlik kuvvetinin azalışı 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu bileşiklerin oluşturduğu seride 2-propanol ortamında $1 > 2 > 5 > 3 > 4$, N,N-dimetilformamid ortamında $1 > 4 > 2 > 5 > 3$, t-butanol ortamında $4 = 5 > 2 > 1 = 3$ ve asetonitril ortamında $1 > 4 > 2 > 3 > 5$ şeklinde belirlendi. 2-propanol ortamında 4 nolu bileşik en zayıf asit özelliği gösterirken, t-butanol ortamında kuvvetli asidik özellik gösterdi. Benzer şekilde 1 nolu bileşik t-butanol ortamında en zayıf asidik özellik gösterirken, asetonitril ortamında en kuvvetli asidik özellik gösterdi. 6, 7, 8, 9 ve 10 nolu bileşiklerin oluşturduğu seri incelendiğinde asidik kuvvetinin azalışı 2-propanol ortamında $6 > 9 > 7 > 8 > 10$, N,N-dimetilformamid ortamında $8 > 6 > 10 > 9 > 7$, t-butanol ortamında $6 > 8 > 7 > 9 > 10$, asetonitril ortamında $6 > 9 > 10 > 7 > 8$ şeklinde belirlendi. N,N-dimetilformamid ortamında 8 nolu bileşik kuvvetli asidik özellik gösterirken, asetonitril ortamında en zayıf asidik özellik gösterdi. 11, 13, 15 ve 16 nolu bileşiklerin oluşturduğu seri incelendiğinde, 2-propanol ortamında $16 > 14 > 11 > 15$, N,N-dimetilformamid ortamında $16 > 15 > 11 > 13$, t-butanol ortamında $16 > 11 > 15 > 13$ ve asetonitril ortamında $13 > 15 > 16 > 11$ şeklinde sıralama elde edildi. t-

butanol ve N,N-dimetilformamid ortamında en zayıf asidik özellik gösteren 13 nolu bileşik asetonitril ortamında en kuvvetli asidik özellik gösteren bileşik olduğu görüldü. 2-propanol, N,N-dimetilformamid ve t-butanol ortamında kuvvetli asidik özellik gösteren 16 nolu bileşik, asetonitril ortamında aynı etkiyi göstermediği tespit edildi. Asidlik kuvvetindeki bu sıralamaya C₃'e bağlı farklı grupların etkisinin yanında literatürde de yer aldığı gibi asidlik kuvvetine London çekim kuvvetleri, çözünürlük gibi faktörlerin de etkili olduğu düşünüldü

Asidliği incelenen tüm bileşiklerin geneli değerlendirildiğinde, 6 nolu bileşik asidik olarak diğerlerinden daha kuvvetli asidiktir. 15 nolu bileşiğin 2-propanolde, 13 nolu bileşiğin t-butanolde, 11 nolu bileşiğin asetonitrilde ve 13 nolu bileşiğin N,N-dimetilformamidte en zayıf asidik özellik gösterdiği belirlendi.

Çözücülerin farklılaştırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde, 1-5 nolu bileşiklerin oluşturduğu seri için 2-propanol ortamında seviyelendiği, N,N-dimetilformamidte, asetonitrilde ve t-butanolde farklılandırıldığı görüldü. 6-10 nolu bileşiklerin oluşturduğu seri için 2-propanol ortamında seviyelendiği, N,N-dimetilformamidte, asetonitrilde ve t-butanolde farklılandırıldığı görüldü. 11, 13, 15 ve 16 nolu bileşiklerin oluşturduğu seri için seviyeleme ve farklılaştırma gözlenmedi.

5. SONUÇLAR

Biyolojik aktif bazı 4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki 16 farklı 1,2,4-triazol bileşiğinin asidlik sabitleri ve yarı nötralizasyon değerleri tayin edildi. Çalışma potansiyometrik yöntem 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 11 - 26'da verildi. Elde edilen verilerden pK_a değerleri yarı nötralizasyon yöntemine göre hesaplandı ve ayrıntılı olarak verildi. Bileşiklerin 2-propanol, t-butanol, asetonitril, N,N-dimetilformamid çözücülerindeki asidlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıda verilmektedir.

1. Bileşik : 3-metil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.51 ± 0.28	-268.4 ± 16.9
N,N-Dimetilformamid	13.37 ± 0.19	-381.8 ± 9.9
t-Butanol	13.44 ± 0.12	-385.5 ± 7.1
Asetonitril	12.37 ± 0.33	-324.0 ± 17.8

2. Bileşik : 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.58 ± 0.11	-275.9 ± 6.6
N,N-Dimetilformamid	13.68 ± 0.11	-403.3 ± 6.0
t-Butanol	13.39 ± 0.10	-384.1 ± 8.9
Asetonitril	12.82 ± 0.32	-357.6 ± 10.5

3. Bileşik : 3-benzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.84 ± 0.20	-290.0 ± 13.7
N,N-Dimetilformamid	14.07 ± 0.26	-425.3 ± 13.0
t-Butanol	13.44 ± 0.18	-385.1 ± 12.4
Asetonitril	13.15 ± 0.24	-369.4 ± 14.1

4. Bileşik : 3-p-metilbenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.99 ± 0.32	-299.9 ± 19.9
N,N-Dimetilformamid	13.56 ± 0.14	-393.8 ± 7.9
t-Butanol	13.20 ± 0.08	-377.8 ± 1.8
Asetonitril	12.77 ± 0.36	-341.2 ± 16.3

5. Bileşik : 3-p-klorobenzil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.81 ± 0.02	-296.3 ± 1.1
N,N-Dimetilformamid	13.69 ± 0.13	-405.1 ± 6.1
t-Butanol	13.20 ± 0.03	-372.7 ± 1.9
Asetonitril	13.35 ± 0.04	-379.0 ± 2.0

6. Bileşik : 3-metil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	10.05 ± 0.12	-190.3 ± 5.6
N,N-Dimetilformamid	12.34 ± 0.09	-319.2 ± 5.4
t-Butanol	10.38 ± 0.05	-211.9 ± 2.5
Asetonitril	11.06 ± 0.21	-240.9 ± 10.9

7. Bileşik : 3-etil-4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.71 ± 0.08	-279.8 ± 5.1
N,N-Dimetilformamid	12.94 ± 0.10	-352.6 ± 4.4
t-Butanol	12.77 ± 0.15	-344.9 ± 7.4
Asetonitril	12.64 ± 0.07	-338.8 ± 1.5

8. Bileşik : 3-benzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.80 ± 0.03	-287.3 ± 0.8
N,N-Dimetilformamid	12.24 ± 0.10	-312.8 ± 8.6
t-Butanol	12.71 ± 0.03	-348.6 ± 3.8
Asetonitril	13.10 ± 0.30	-361.6 ± 10.1

9. Bileşik : 3-p-metilbenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.69 ± 0.11	-294.9 ± 8.1
N,N-Dimetilformamid	12.89 ± 0.08	-351.5 ± 1.8
t-Butanol	12.80 ± 0.02	-358.2 ± 3.4
Asetonitril	12.32 ± 0.06	-330.0 ± 3.9

10. Bileşik : 3-p-klorobenzil-4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	11.85 ± 0.08	-287.7 ± 5.6
N,N-Dimetilformamid	12.81 ± 0.14	-348.8 ± 11.7
t-Butanol	12.82 ± 0.13	-345.7 ± 6.6
Asetonitril	12.39 ± 0.30	-316.1 ± 11.0

11. Bileşik : 1,4-di-(5-p-tolil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	13.31 ± 0.19	-372.5 ± 10.3
N,N-Dimetilformamid	15.22 ± 0.13	-517.5 ± 8.70
t-Butanol	14.40 ± 0.08	-438.2 ± 5.90
Asetonitril	15.61 ± 0.26	-511.0 ± 12.5

12. Bileşik : Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il-metan için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	12.78 ± 0.10	-342.5 ± 6.70
N,N-Dimetilformamid	14.48 ± 0.14	-443.6 ± 6.10
t-Butanol	13.69 ± 0.11	-396.4 ± 8.30
Asetonitril	14.15 ± 0.18	-423.3 ± 9.80

13. Bileşik : 1,4-di-(3-p-klorobenzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	12.47 ± 0.13	-322.6 ± 7.60
N,N-Dimetilformamid	15.61 ± 0.17	-498.1 ± 11.8
t-Butanol	14.85 ± 0.12	-463.1 ± 7.60
Asetonitril	15.00 ± 0.26	-472.2 ± 12.1

14. Bileşik : Di-3-n-propil-1,2,4-triazol-5-il için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	12.25 ± 0.07	-310.8 ± 4.50
N,N-Dimetilformamid	14.40 ± 0.15	-438.0 ± 8.60
t-Butanol	13.59 ± 0.09	-388.5 ± 5.40
Asetonitril	15.48 ± 0.16	-325.5 ± 9.20

15. Bileşik : 1,4-di-(3-benzil-1,2,4-triazol-5-il)-n-butan için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	15.30 ± 0.14	-419.3 ± 7.80
N,N-Dimetilformamid	14.76 ± 0.19	-476.0 ± 12.4
t-Butanol	14.41 ± 0.07	-383.3 ± 4.40
Asetonitril	15.15 ± 0.12	-411.3 ± 8.60

16. Bileşik : 1,4-di-(5-m-nitrofenil-1,2,4-triazol-3-il)-n-butan için;

Çözücü	pK _a	HNP (mV)
2-propanol	12.90 ± 0.16	-290.9 ± 11.7
N,N-Dimetilformamid	13.62 ± 0.12	-400.6 ± 8.20
t-Butanol	13.20 ± 0.15	-317.2 ± 9.70
Asetonitril	15.59 ± 0.12	-325.7 ± 8.90

6. ÖNERİLER

Tez çalışmasında potansiyel biyolojik aktif bazı 4-fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve bazı 4-açilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri ile bazı 1,2,4-triazol-3-il ve bazı 1,2,4-triazol-5-il yapısındaki 16 farklı 1,2,4-triazol bileşiğinin asidlik sabitleri incelendi. Önerilen bu çalışmaların yanında farklı susuz ortam çözücülerinde ve çözücü karışımlarında asidlik özellikleri incelenebilir. Ayrıca çalışmalar sırasında bazı bileşiklerde görülen indikatör özellikleri incelenebilir ve bu bileşiklerin kompleks kararlılık sabitleri belirlenebilir.

7. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, 122, 4, Ankara, 1975.
2. Fritz, J. S., Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1973.
3. Huber, W., Titrations in Nonaqueous Solvents, Academic Press, London, 1967.
4. Gündüz, T., Instrumental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 147, 6, Ankara, 1988.
5. Kılıç, E., Gündüz, T., Titrations in Non-aqueous Media, Part 1. Determination of Factors Influencing the Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent, Analyst., 3(1986) 942-953.
6. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., et al., Titrations in Nonaqueous Media, Part 2., Basicity Order of Aliphatic Amines in Nitrobenzene Solvent, Analyst., 3(1986) 1099-1101.
7. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kenar, E., Titrations in Nonaqueous Media, Part 3., Basicity Order of Aniline, N-Alkyl- and N-Aryl-Substituted Anilines and Pyridine in Nitrobenzene Solvent, Analyst., 3(1986) 1103-1105.
8. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kenar, A., Titrations in Nonaqueous Media, Part 4., Solvent Effects on Basicity of Aliphatic Amines, Analyst. 3(1986) 1345-1347.
9. Gündüz, T., Kılıç, E., Ertüzün, V., Çetinel, G., Titrations in Non-aqueous Media, Part. 5., Acid-Base Behaviour of Substituted 2-Amino-3-Cyanopyrroles and Their Schiff Bases with Salicylaldehyde and Hydroxy-1-Naphtaldehyde, Analyst., 3(1986) 1439-1442.
10. Gündüz, T., Kılıç, E., Özkan, G., Awaad, M.F., Taştekin, M., Conductimetric and Potentiometric Titrations of Phenolic Acid with Triethylamine and Tetrabutylammonium Hidroksid in Acetonitrile, Analytica Chimica Acta, 234 (1990) 339-344.
11. Yüksek, H., Ocak, Z., Özdemir, M., Ocak, M., Bekar, M., Aksoy, M., A Study on Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, Indian J. Heterocy. Ch., 13(2003) 49-52 .
12. Yüksek, H., Ocak, Z., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Özdemir, M., Synthesis and Determination of pKa Values of Some New 3,4-Disubstituted-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-aqueous solvents, Molecules, 9(2004) 232-240.

13. Yüksek, H., Alkan, M., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Özdemir, M., Synthesis and Acidic Properties of Some New Potential Biologically active 4-Acylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, Indian J. of Chem., 43B(2004) 1527-1531.
14. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Alkan, M., Ermiş, B., Mutlu, T., Ocak, M., Synthesis of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, Indian J. Heterocy. Ch., 13(2004) 369-372.
15. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Özdemir, M., Ocak, M., Ermiş, B., Mutlu, T., Synthesis and Determination of Acid Dissociation Constants of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-one Derivatives, Asian J. Chem., 17 (1)(2005) 195-201.
16. Yüksek, H., Üçüncü, O., Alkan, M., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., 2005, Non-Aqueous Medium Titrations of Some New 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, Molecules, 10(2005) 961-970.
17. Yüksek, H., Küçük, M., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Kolaylı, S., Ocak, Z., Ocak, U., Şahinbaş, E., Ocak, M., Synthesis and Antioxidant Activities of Some New 4-(4-Hydroxy-benzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives with Their Acidic Properties, Asian J. Chem., 18(2006) (in press).
18. Yüksek, H., Kolaylı, S., Küçük, M., Yüksek, M.Ö., Ocak, U., Şahinbaş, E., Sivrikaya, E., Ocak, M., Synthesis and Antioxidant Activities of Some 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, Indian J. of Chem. Sect. B, (2006) (in press).
19. Ocak, Z., Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Özdemir, M., Determination of pKa Values of Some 4-Benzylidenlamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-Aqueous Solvents, 2nd Black Sea Basın Conference on Analytical Chemistry (2nd BBCAC), Yıldız Teknik University, Şile-İstanbul, Book of Abstracts, (2003) 268.
20. Yüksek, H., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Non-Aqueous Media Titrations of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, 2nd Black Sea Basın Conference on Analytical Chemistry (2nd BBCAC), Yıldız Teknik University, Şile-İstanbul, Book of Abstracts, (2003) 202.
21. Yüksek, H., Gökçe, G., Zeybek, B., Bahçeci, Ş., Kılıç, E., 2005, Electrochemical Behaviour of Some 3,4-Disubstitue-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, 3rd Black Sea Basın Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC), Constanta, Romania, Book of Abstracts, (2005) 121-22.
22. Gökçe, G., Durmuş, Z., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Kılıç, E., 2005, Electrochemical Behaviour of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, 3rd Black Sea Basın Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC), Constanta, Romania, Book of Abstracts, (2005) 127-128.

23. Gökçe, G., Yüksek, H., Demirel, A., Bahçeci, Ş., Kılıç, E., 2005, Electrochemical Behaviour of Some 4-(4-Methoxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, 3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC), Constanta, Romania, Book of Abstracts, (2005) 129-30.
24. Yüksek, H., Ocak, M., Yıldırım, N., Ocak, U., Ocak, Z., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Transition Metal Complexes of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, 2nd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (2nd BBCAC), Yıldız Teknik University, Şile-İstanbul, Book of Abstracts, (2003) 203.
25. İkizler, A.A., Erdoğan, Y., Determination of pKa Values of Some Benzylidenamino Compounds in Nonaqueous Media, Doğa-Tr. J. of Chemistry, 15(1991) 337-344.
26. İkizler, A.A., Şentürk, H.B., İkizler, A., pK'a Values of Some 1,2,4-Triazole Derivatives in Non-aqueous Media, Doğa-Tr. J. of Chemistry, 15(1991) 345-354.
27. Erdoğan, Y., Susuz Ortamda Bazı 1,2,4-Triazol Türevlerinin pKa Değerlerinin Tayini, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi, 3, 1(1991) 95-104.
28. Alkan, M., İslamoğlu, F., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Yüksek, H., Özdemir, M., Ocak, Ü., Bazı 3-Alkil(Aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-Onların Metanol – Su karışımında Potansiyometrik Tittasyonları, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars (2004), Bildiri Özetleri Kitabı, 76.
29. Ocak, M., Gökçe, P., Ocak, Ü., Yıldırım, N., Bahçeci, Ş., Özdemir, M., Yüksek, H., Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Türevlerinin Etanol – Su Karışımında Gran Metodu ile pKa Değerlerinin Tayini, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars (2004), Bildiri Özetleri Kitabı, 172.
30. Gökçe, D., Yılmaz, İ., Çukurovalı, A., Bazı Sübstitue Hidrazon Türevlerinin Protonasyon Sabitlerinin Dioksan – Su Ortamında Potansiyometrik Metotla Tayini, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars (2004), Bildiri Özetleri Kitabı, 94.
31. Cankurtaran, H., Kunt, G., Yalçın, M., 4-Dimetilaminosinnamaldehyt Esaslı Schiff Bazlarının Protonlanma Sabitlerinin Aseton ve Dioksanlı Sulu Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntemle Saptanması, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars (2004), Bildiri Özetleri Kitabı, 126.
32. İkizler, A., Heterohalkalı Bileşikler, I. Baskı, Karadeniz Üniversitesi Yayınları, Trabzon, 1984.
33. 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.
34. Papakonstantionu- 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, Il Farmaco, 57(2002) 973-977.

35. 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.
36. 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.
37. Karhanoğlu, 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.
38. Kolaylı, S., Küçük, M., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Ocak, U., Şahinbaş, E., Ocak, M. ve Yüksek, H., Bazı Yeni 4-(4-Hidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi, Kimya 2005, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir (2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 520.
39. İnce, S., Yüksek, H., Ocak, Z. ve Akyıldırım, O., Bazı Heterosiklik Schiff Bazlarının Susuz Ortamdaki Asitlik Sabitleri, Kimya 2005, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir (2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 155.
40. Yüksek, H., Aktaş, Ö., Ocak, Z., Bahçeci, Ş. ve Akyıldırım, O., 1,2,4-Triazol Türevlerinin Organik Çözücülerdeki Asidik Kuvvetlerinin Tayini, Kimya 2005, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir (2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 910.
41. Yüksek, H., Akyıldırım, O., Ocak, Z., Bahçeci, Ş. ve Alkan, M., 3-m-Klorobenzil-4-substitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Yarı Nötralizasyon Metodu İle Asitliklerinin Tayini, Kimya 2005, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir (2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 122.
42. Alkan, M., Kayalar, M.T., Yüksek, H., Ocak, Z., Tağıyev, B. ve Bahçeci, Ş., Bazı 1,2,4-Triazol Türevlerinin Potansiyometrik Titrasyonlarının İncelenmesi, Kimya 2005, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir (2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 123.
43. Yüksek, H., Ocak, Z., Aksu, H., Akyıldırım, O. ve Bahçeci, Ş., Bazı 4-Aroilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Susuz Ortam Çözücülerindeki Asidik Kuvvetleri, Kimya 2005, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir (2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 848.
44. Gökçe, G., Yüksek, H., İnce, S. Demirel, A. ve Kılıç, E., Bazı 4-(2-Hidroksi-5-bromobenzilidenamino)-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Kimya 2005, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir (2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 140.
45. Yüksek, H., İnce, S., Alkan, M., Ocak, Z. ve Baykara, H., Bazı Yeni Triazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerine su Etkisinin İncelenmesi, II. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Malatya (2004), Bildiri Özetleri Kitabı, 96.

46. Ocak, M., Yüksek, H., Kolaylı, S., Küçük, M., Ocak, Ü., Bahçeci, Ş., Alkan, M., Şahinbaş, E. ve Yıldırım, N., Triazol Halkası İçeren Bazı Schiff Bazlarının Antioksidan Özellikleri, Kimya 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars (2004), Bildiri Özetler Kitabı, 556.
47. Tunalı, N.K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
48. Huber, W., Titrations in Nonaqueous Solvents, Express Translation Service, Academic Press Inc., New York, 1967.
49. Harris, D. C., Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman Co., New York, 1987.
50. Gyenes, I., Titration in Non-aqueous Media, Van Nostrand Co., London, 1967.
51. March, J., Advanced Organic Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1985.
52. Zor, D. L., Organik Bileşiklerin Asitlik ve Bazlıkları, Yüksek Lisans Ders Notları, 1988.
53. Fritz, J. S., Moye, A. J., Richard, M. J., Titration of Nitroaromatic Amines as Acids. 1685 – 1688 , 1953.
54. Fritz, J. S., Burgett, C. A., Titrations of Aminos in Acetone. Anal. Chem., 44, 1673–1674 , 1972
55. Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O., Kenar, A., Titration in Non – aqueous Media Part VII. Effect of Substituenti on Basicity of Aniline. Analyst. 112(1987) 1373.
56. Gündüz, T., Kalitatif Analiz Ders Kitabı, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, 143, 5, Ankara, 1996.
57. Hargis, L.G., Analytical Chemistry Principles and Techniques, Prentice-Hall. Inch, New Jersey, 1988.
58. Kucharsky, J. ve Safarik, L., Titrations in Non-Aqueous Solvent, Sumbera, K., Second Edition, Elsevier Publishing Company., Amsterdam, L, 1965.
59. Flaschka, H. A., Barnard, A. J., ve Sturrock, P. E., Analitik Kimya Teori ve Problemleri, Bekaroğlu, Ö., Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 1980.
60. Gündüz, T., Kantitatif Analiz Ders Kitabı, İkinci Baskı, İnönü Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Yayınları, Malatya, 1983.
61. Fritz, J. S. ve Schenk, G. H., Quantitative Analytical Chemistry, Fourth Edition, Ally and Bacon Inc., Boston, 1979.
62. Usanmaz, A., Quantitative Analytical Chemistry, ODTÜ Basım İşliğı, Ankara, 1991.

63. 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.
64. Donald, J.P., Clyde, W.F., Analytical Chemistry, Second Edition, Academic Press Inc. LTD, London, 1979.
65. Gündüz, T., Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 1988.
66. 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.
67. Gündüz, T. ve Yılmaz, S., Potentiometric Determination of Urea With Perchloric Acid In Acetic Anhydride, Talanta, 41(1994) 1471-1474.
68. Bates, R.G., Determination of pH Theory and Practice, second edition, A Wiley- Interscience Publication, New York, 1973.
69. Christion, G.D., Analytical Chemistry, Second Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 1977.
70. 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.
71. Kolthof, I. M., Acid-Base Equilibria In Dipolar Aprotic Solvents, Analytical Chemistry, 46(1974) 1992-2003.
72. 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.
73. 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.
74. 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.
75. Wrobel, R. ve Chmurzynski, L., Potentiometric pKa determination of Standard Substances in Binary Solvent Systems, Analytica Chimica Acta, 405 (2000) 303-308.
76. Barbosa, J., Barron, 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.

77. Skoog, D. A., ve West, D. M., Fundamental of Analytical Chemistry, Third Edition, 1, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
78. 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.
79. 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.
80. Liwo, A. ve Chmurzynski, L., Acid- Base and Cationic Homoconjugation Equilibria of Substituted Pyrdine N-Oxides In Acetone, Journal of Chemical Society Faraday Trans., 87, 24(1991) 3853-3856.
81. 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.
82. Chmurzynski, L., Studies on Correlations of Acid-Base Proparties 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.
83. Chmurzynski, L., Acid-Base Equilibria of Substituted Pyrdine N-Oxides in Methanol, Journal of Solution Chemistry, 21(1992) 171-178.
84. Agustin-Nowacka, D., Makowski, M. ve Chmurzynski, L., Acid-Base Equilibria in Systems Involving Substituted Pyridines in Polar Aprotic Protofobic Media And in The Amphiprotic Methanol, Analytica Chimica Acta, 418(2000) 233-240.
85. Chmurzynski, L., Cationic Heteroconjugation Equilibria in Systems with Heterocyclic N-Oxides In Non- Aqueous Media, Molecules, 1(1996) 99-105.
86. 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 Molcular Structure, 526(2000) 41-47.
87. 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.
88. Bosch, E. ve Roses, M., Ionic Equilibria In Neutral Amphiprotic Solvents: Variation Of Electrolyte Dissociation Constants in tert-Butyl Alchol With Addition Of a Second Solvent, Analytical Chemistry, 60(1988) 2008-2013.
89. King, E.J., Acid Base Equilibria, First Edition, Pergamon Press Inc. Oxford, 1965.

90. Barbosa, J. ve Sanz-Nebot, V., Acid-Base Equilibria And Assay Of Benzodiazepines In Acetonitrile Medium, Talanta, 36(1989) 837-842.
91. 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.
92. 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.
93. 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.
94. 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.
95. Pawlak, Z., Zundel, G. ve Fritsch, J., Proton Transfer in Acetonitrile: Homo- And Heteroassociation ($=\text{NHN}_1=$)⁺ N-Bases and Trimethyl-N-Oxide, Electrochimica Acta, 29(1984) 391-395.
96. 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.
97. Mucci, A., Domain, R. ve Benoit, R.L., Solvent Effect on The Protonation of Some Alkylamines, Canadian Journal of Chemistry, 58(1980) 953-958.
98. 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.
99. 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.
100. Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Başgut, Ö., Protonation Constants of Some Pyridine Derivates in Ethanol-Water Mixtures, Analytica Chimica Acta, 294(1994) 215-220.
101. 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.

102. Kılıç E. ve Gündüz, T., Part I. Determination of Factors Influencing The Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent, Analyst, 111(1986) 949-952.
103. Kaczmarczyk, E., Puszko, 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.
104. 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.
105. 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.
106. 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.
107. 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.
108. Rossiter, B.W. ve Hamilton, J.F., Physical Methods of Chemistry, II Volume, Second Edition, A Wiley- Interscience Publication, New York, 1986.
109. 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.
110. 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.
111. 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.
112. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara, 1993.
113. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., Enstrümental Analiz Yöntemleri, İkinci Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara, 1997.

114. Skoog, A. D., Holler, F. F. ve Nieman, T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1992.
115. Covington, A.K., Bates, R.G. ve Durst, R.A., Definition of pH Scales, Standard Measurement of pH And Related Terminology, International Union Of Pure And Applied Chemistry, 57(1985) 531-542.
116. Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A. ve Settle, A.F., Instrumental Methods of Analysis, Seventy Edition, Wadworth Inc, California , 1998.
117. Yüksek, H., Alkan, M. And Bahçeci, Ş., Synthesis and Acidic Properties of Novel 3 – methyl – 4 – [(2 – amino – 1,3,4 – thiadiazol – 5 – il) – Thioacetyl amino] – 4,5 – Dihydro – 1H – 1,2,4 – Triazol – 5 – One, Molbank , M(2006) 462.
118. Yüksek, H., Alkan, M. and Bahçeci, Ş., Synthesis and Acidic Properties of New 1 – Phenylacetyl – 3 – Ethyl – 4 – (4 – Hydroxybenzylidenamino) – 4,5 – Dihydro – 1H – 1,2,4 – Triazol – 5 – one, Molbank , M(2006) 463.
119. Yüksek, H., Üçüncü, O., Alkan, M., Ocak, Z., Bazı 4-Benzilidenamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Türevlerinin Asitliklerinin İncelenmesi, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars(2004), Bildiri Özetleri Kitabı, 237.
120. Yüksek, H., Alkan, M., Ocak, Z., Ocak, M., Bahçeci, Ş., Bazı 3-Siklopropil-4-Substitue-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Bileşiklerinin Susuz Çözücülerde pKa Sabitlerinin Tayini, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars(2004), Bildiri Özetleri Kitabı, 249.
121. İslamoğlu, F., Yüksek, H., Ocak, M., Ocak, Ü., Bahçeci, Ş., Özdemir, M., Bazı 3-Alkil(Aril)-4-(4-Nitrobenzoilamino)-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Bileşiklerinin pKa Değerlerinin Potansiyometrik Yöntemle Tayini, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars(2004), Bildiri Özetleri Kitabı, 250.
122. Yüksek, H., Akyıldırım, O., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Alkan, M., 3-m-Klorobenzil-4-Substitue-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Türevlerinin Yarı Nötralizasyon Metodu İle Asitliklerinin Tayini, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası(2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 122.
123. Alkan, M., Kayalar, M. T., Yüksek, H., Ocak, Z., Tağıyev, B., Bahçeci, Ş., Bazı 1,2,4-Triazol Türevlerinin Potansiyometrik Titrasyonlarının İncelenmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası(2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 123.
124. Necefoğlu, H., Gökçe, G., Yüksek, H., Demirci, S. İ., Demirel, A., Kılıç, E., Bazı 4-(2-Hidroksi-5-Bromobenzilidenamino)-4,5-Dihidro-1,2,4-Triazol-5-On Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası(2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 140.
125. Demirci, S. İ., Yüksek, H., Ocak, Z., Akyıldırım, O., Bazı Heterosiklik Schiff Bazlarının Susuz Ortamdaki Asitlik Sabitleri, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası(2005), Bildiri Özetleri Kitabı, 155.

126. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Azaklı, İ., Alkan, M., Özdemir, M., “Synthesis and Potentiometric Titrations of Some New 4-(Benzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-aqueous Media”, Collect. Czech. Chem. Commun. 67(2002) 1215-1222.
127. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Köksal, C., Özdemir, M., “Synthesis and Non-aqueous Medium Titrations of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives”, Acta Chemica Slovenica, 49(2002) 783-794.
128. Ocak, Z., Bazı Yeni Triazol Türevlerinin Potansiyometrik Özellikleri, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2003.
129. Ocak, Z., Bazı Organik Asitlerin pKa Değerlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1996.
130. Aslan, A., Bazı Organik Bileşiklerin Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonları, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1992.
131. 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.
132. A. A. İkizler, H. Yüksek, Ş. Bahçeci, 1H – NMR Spectra of Some Ditriazolyls and Ditriazolylkanes, Monatshefte Für Chemie, 123(1992) 191 – 198.
133. İkizler, A., İkizler, A. A. ve Yüksek, H., Adipik Asid Dihidrazid’in Bazı İminoesterler ile Reaksiyonu, Doğa TU Kim. D. C., 13(1989) 7-12.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Rize'de doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Rize'de tamamladı. 1992 yılında K.T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde eğitime başladı. 1996 yılında Kimyager ünvanı ile bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2000 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak yüksek Kimyager ünvanı ile mezun oldu. 2002 - 2003 Eğitim - Öğretim yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 1998 yılında K.T.Ü. Rize Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu görevi sürdürmektedir. Evli olup bir kız çocuğuna sahiptir. Yabancı dili İngilizcedir.