



T.C
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI BENZİMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLERİN ASİTLİK
SABİTİ DEĞERLERİNİN SUSUZ ORTAMDA
BELİRLENMESİ**

Esra BAL

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

RİZE-2012

T.C
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI BENZİMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLERİN ASİTLİK SABİTİ DEĞERLERİNİN
SUSUZ ORTAMDA BELİRLENMESİ

Esra BAL

YÜKSEK LİSANS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 09.01.2013

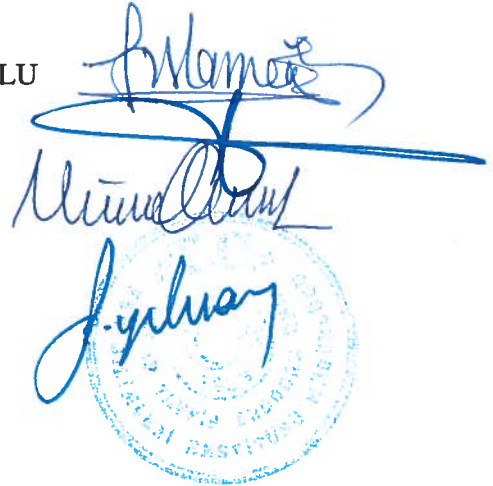
Tezin Savunma Tarihi : 09.01.2013

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Oktay TORUL

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Miraç OCAK

Enstitü Müdürü: Doç. Dr. Fatih YILMAZ



RİZE 2013

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada bazı yeni sentezlenmiş benzimidazol türevi bileşiklerin pKa değerleri, susuz ortamda TBAH titrantı kullanılarak, potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tayin edilmiştir.

Bu tez çalışması süresince, konu seçiminde, deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde, sonuçların yorumlanmasında, tezin yazılmasında ve düzeltilmesinde fiziki olduğu kadar manevi yardımlarını da esirgemeyen çok kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlemiş olduğu on adet yeni benzimidazol türevi bileşikleri bu tez çalışmasında kullanılmak üzere sunarak, çalışmanın temel taşlarının oluşmasını sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Bahittin Kahveci'ye ve ayrıca bilgi, destek ve yardımları için bölümdeki değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Varlığımı borçlu olduğum annem Fahriye BAL'a, desteklerinden ötürü sevgili kardeşim Derya BAL'a ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Esra BAL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Benzimidazol Bileşiklerinin Özellikleri.....	3
1.1.1.1. Adlandırma	3
1.1.1.2. Erime Noktaları, Kaynama Noktaları, Ayrışma Derecesi.....	4
1.1.1.3. Psödoasidik Karakter	4
1.1.1.4. Baziklik ve Elektronik Yapı	5
1.1.1.5. Tautomerik Karakter	6
1.1.1.6. Benzimidazollerin Assosiyasyonu	7
1.1.1.7. Kimyasal Özellikleri	7
1.1.1.8. İmino Hidrojen Atomunun Süstitüsüonu	8
1.1.1.9. Benzen Halkasında Süstitüsyon.....	8
1.2. Çözücü Seçimi	9
1.3. Çözücülerin Sınıflandırılması.....	10
1.4. Susuz Ortam Çözücüler.....	12
1.4.1. Organik Çözücüler	12
1.4.1.1. Amfiprotik Çözücüler	12
1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler	13
1.4.1.3. İnert Çözücüler	15
1.4.2. Anorganik Çözücüler	16
1.5. Çözücülerin Genel Özellikleri	17
1.5.1. Çözme Kuvveti	17

1.5.2.	Solvasyon	18
1.5.3.	Solvoliz.....	20
1.5.4.	İyon Çifti Haline Dönüşme ve Dissosiasyon Etkisi.....	21
1.5.5.	Assosiasyon	22
1.6.	Homokonjugasyon ve Heterokonjugasyon	23
1.7.	Otoprotoliz.....	26
1.8.	Dielektrik Sabiti.....	29
1.9.	Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi	31
1.10.	Çözücünün Asitliği ve Bazlığı.....	37
1.11.	Asidik Titrantlar.....	40
1.12.	Bazik Titrantlar	41
1.13.	pH'ın Anlamı	42
1.14.	Susuz Ortamda pH Değeri.....	43
1.15.	Çözücüler ve pH Ölçümü	45
1.16.	Asitlik Sabitinin Belirlenmesi ve Formüllendirilmesi	49
1.17.	Titration Eğrisi.....	51
1.18.	Susuz Ortam Titrationlarına Etki Eden Faktörler.....	51
1.18.1.	Su Etkisi	51
1.18.2.	Sıcaklık Etkisi.....	53
1.18.3.	Tuz Etkisi.....	53
1.18.4.	Sülfat İyonu Etkisi	54
1.18.5.	-SH (tiol) ve =S (sülfür) Grubunun Etkisi	54
1.19.	Potansiyometrik Titration.....	55
1.19.1.	Referans Elektrotlar	56
1.19.2.	İndikatör Elektrotlar	57
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	60
2.1.	Deneilerde Kullanılan Madde ve Cihazlar	60
2.1.1.	Çalışılan Maddeler	60
2.1.2.	Çözücüler.....	63
2.1.3.	Titrantlar	63
2.1.4.	Cihazlar	63
2.2.	Hazırlanan Çözeltiler	64

2.3.	Deneyin Yapılışı	64
2.4.	Yarı Nötralizasyon Yöntemi ile Asitlik Sabiti Tayini	65
2.5.	Yarı Nötralizasyon Yöntemi ile Dönüm Noktası Tayini	65
3.	BULGULAR	70
4.	TARTIŞMA.....	111
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	114
6.	KAYNAKLAR	118
	ÖZGEÇMİŞ.....	124

ÖZET

On adet yeni benzimidazol türevi bileşiği sentezlenerek bunlar potansiyometrik olarak incelendi. Bu bileşiklerin biyolojik aktif oldukları daha önce tespit edilerek pek çok pratik uygulamada önem kazandıkları bilinmektedir. Sentezlenen bileşiklerin sudaki çözünürlükleri çok az 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 *tert*-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 metot uygulandı. Titrasyon sonucunda elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verildi. Grafikler incelendiğinde tipik sigmoidal titrasyon eğrileri elde edildi. Yarı nötralizasyon metoduyla elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplandı. Elde edilen bilgilere göre bileşiklerin asitlik kuvvetlerinin çözücülerde farklılaştırıldığı belirlendi. On adet yeni benzimidazol türevi bileşiğin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri, çözücünün dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti ve seviyeleme-farklandırma etkileri incelendi. Bileşiklerin pKa değerleri 2-propanolde 11.91 - 15.75, *N,N*-dimetilformamidte 12.22 - 16.54, *tert*-butanolde 12.42 - 16.58 ve asetonitrilde 12.37 - 16.76 arasında olduğu saptandı.

Anahtar Kelimeler: Susuz Ortam, pKa Değeri, Yarı Nötralizasyon Metodu,
Potansiyometrik Titrasyon

SUMMARY

Determination of Acidity Constant Values Some Benzimidazole Derivative Compounds in Non-Aqueous Media

Ten new benzimidazole derivative compounds were synthesized and investigated by potentiometric method. It was determined that the benzimidazole derivative were biological active compounds. Because of that, the benzimidazole derivative compounds are very important in many practical application. Because of scarcely low solubility of the compounds in water, non-aqueous media were preferred. 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 *tert*-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 ten new benzimidazole derivative 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 11.91 - 15.75 for 2-propanol, 12.22 - 16.54 for *N,N*-dimethylformamide, 12.42 - 16.58 for *tert*-butyl alcohol, 12.37 - 16.76 for acetonitrile.

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. İmidazol	3
Şekil 2. Benzimidazol.....	3
Şekil 3. Benzimidazolün numaralandırılması	3
Şekil 4. Benzimidazol tautomerleri	4
Şekil 5. Benzimidazolün protonlanması	5
Şekil 6. Benzimidazol halkası içerisindeki konjugasyondan kaynaklanan baziklik farkı	6
Şekil 7. 2 -Metil-5(6)-benzimidazolkarboksilik asit oluşumu.	7
Şekil 8. <i>N,N</i> -dibenzoil- <i>o</i> -fenilendiamin oluşumu	8
Şekil 9. Formik asit ve 4-nitro- <i>o</i> -fenilendiaminden aynı nitrobenzimidazol oluşumu	8
Şekil 10. Glikolde karboksilli asit alkali tuzlarının çözünmesi.....	18
Şekil 11. Hidrojen bağlı $H_2SO_4.HSO_4^-$ konjuge çifti	20
Şekil 12. Benzaldoksim üzerindeki negatif yükün benzen halkasında delokalizasyonu.....	34
Şekil 13. Su, metanol ve sülfürik asit için proton seviye diyagramları.	36
Şekil 14. Değişik çözücüler için gözlenen pH ve voltaj oranı.	48
Şekil 15. % Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asitteki çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asidin 0.05 N çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyonu.....	52
Şekil 16. Kombine pH elektrodun kısımları.	59
Şekil 17. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol.....	60
Şekil 18. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol	60
Şekil 19. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol	60
Şekil 20. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol	61
Şekil 21. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol	61
Şekil 22. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol.....	61
Şekil 23. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol	62
Şekil 24. 2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol	62

Şekil 25. 2-(3-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol	62
Şekil 26. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol	63
Şekil 27. Potansiyometrik titrasyon deney düzeneği.....	64
Şekil 28. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin TBAH ile 2-propanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen mV-mL (TBAH) grafiği.....	68
Şekil 29. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin TBAH ile 2-propanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL (TBAH) grafiği.....	68
Şekil 30. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin TBAH ile 2-propanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta^2 V$ -mL (TBAH) grafiği.....	69
Şekil 31. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin TBAH ile 2-propanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL (TBAH) grafiği.....	69
Şekil 32. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği	72
Şekil 33. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	72
Şekil 34. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği.....	73
Şekil 35. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği	73
Şekil 36. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği.....	74
Şekil 37. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği	76
Şekil 38. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	76

- Şekil 39. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği..... 77
- Şekil 40. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği 77
- Şekil 41. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği..... 78
- Şekil 42. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği 80
- Şekil 43. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği 80
- Şekil 44. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği..... 81
- Şekil 45. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği 81
- Şekil 46. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği..... 82
- Şekil 47. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği 84
- Şekil 48. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği 84
- Şekil 49. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği..... 85

Şekil 50. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2E / \Delta V^2$ -mL grafiği	85
Şekil 51. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği.....	86
Şekil 52. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği	88
Şekil 53. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	88
Şekil 54. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği.....	89
Şekil 55. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2E / \Delta V^2$ -mL grafiği	89
Şekil 56. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği.....	90
Şekil 57. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği	92
Şekil 58. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	92
Şekil 59. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği.....	93
Şekil 60. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2E / \Delta V^2$ -mL grafiği	93

Şekil 61. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği.....	94
Şekil 62. 5(6)-Nitro-2-(4-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	96
Şekil 63. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	96
Şekil 64. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği.....	97
Şekil 65. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği	97
Şekil 66. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği.....	98
Şekil 67. 2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	100
Şekil 68. 2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	100
Şekil 69. 2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği.....	101
Şekil 70. 2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği	101
Şekil 71. 2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği.....	102

- Şekil 72. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği..... 104
- Şekil 73. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği..... 104
- Şekil 74. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği..... 105
- Şekil 75. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği 105
- Şekil 76. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği..... 106
- Şekil 77. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği 108
- Şekil 78. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....108
- Şekil 79. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği..... 109
- Şekil 80. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği 109
- Şekil 81. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği..... 110

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Çözücülerin sınıflandırılması	11
Tablo 2. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki relatif kuvvetleri	21
Tablo 3. Bazı susuz ortam çözücülerinin fizikokimyasal özellikleri	26
Tablo 4. 50 °C'de çözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri	29
Tablo 5. Bazı aminlerin formik asit ve sudaki pK _b değerleri.....	32
Tablo 6. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki dissosiasyon sabitleri (pK _{HA} olarak).....	32
Tablo 7. Bazı alkollerin ve suyun asitliği	38
Tablo 8. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titrantlar	42
Tablo 9. Çözücülerin 25 °C'de pK _a ve diğer özellikleri.....	47
Tablo 10. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin potansiyometrik titrasyonunun 2-propanoldeki deney sonuçları.....	66
Tablo 11. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin potansiyometrik titrasyonunun 2-propanoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri	67
Tablo 12. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	71
Tablo 13. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları	75
Tablo 14. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları	79
Tablo 15. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	83
Tablo 16. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	87

Tablo 17. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşığının 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	91
Tablo 18. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşığının 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	95
Tablo 19. 2-(2-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşığının 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	99
Tablo 20. 2-(3-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşığının 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları	103
Tablo 21. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol bileşığının 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	107

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AcO	: Asetat
a_i	: İndirgenmiş iyon
a_y	: Yükseltgenmiş iyon
HNP	: Yarı nötralizasyon potansiyeli (Half neutralization potential)
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Derneği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
K	: Denge sabiti
K_a	: Asidin iyonlaşma sabiti
K_c	: Konsantrasyonlar cinsinden denge sabiti
K_i	: İyon çiftine dönüştürme sabiti
K_c	: Otoprotoliz sabiti
K_w	: Suyun iyonlaşma sabiti
n	: Mol sayısı
pH	: Hidrojen iyonları konsantrasyonunun eksi logaritması
pK_a	: Asitlik sabitinin eksi logaritması
pK_s	: Otoprotoliz sabitinin eksi logaritması
pK_b	: Bazlık sabitinin eksi logaritması
ϵ	: Dielektrik sabiti
Qa	: Deneysel olarak elde edilen tepkime sabiti
TBAH	: Tetrabutil amonyum hidroksit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Fransız bilim adamı Boyle 1664'te asitlerin tatlarının ekşi olduğunu, turnusol kağıdının rengini kırmızıya çevirdiğini, suda çözünmeyen hidroksit ve karbonatları çözünür hale getirdiğini ileri sürmüştür. 1766'da Cavendih asitlerin kalay, çinko veya demir gibi aktif metallere etkisi sonucunda hidrojen çıktığını belirtmiştir. 1783'te Lavoisier ametal oksitlerin asidik olduklarını belirtti. Ancak bunun eksik bir belirleme olduğu 1810 yılında Davy'in HCl'in özellikleri üzerine yaptığı çalışma sonucunda belirlenmiştir (Tunalı ve Özkar, 1993).

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



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

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



Arrhenius teorisi amfiprotik çözücülerdeki asit-baz reaksiyonları için yorumlanabilir. Ancak dissosiyasyon olduğunda H_3O^+ vermeyen aprotik çözücüler için geçersizdir. Asit-baz tanımına evrensel yaklaşım 1923'te Brönsted-Lowry tarafından gerçekleştirildi. Brönsted-Lowry'e göre bazlar proton alan, asitler proton veren

maddelerdir. Bu tanımlama proton alış verişini içeren bütün nötralleşmeleri içerir. Örnek olarak,



denklemleri verilebilir.

Bu dinamik yaklaşım çoğu amfiprotik çözücüde oldukça etkindir. Madde asit veya baz gibi davranabilir.

Örneğin aşağıdaki seride H_2SO_4 ve HSO_4^- amfiprotik H_3SO_4^+ ve SO_4^{2-} saf asit veya bazdır.



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

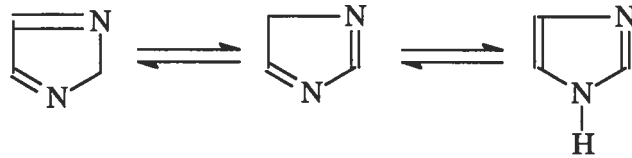
1923 yılında G.N. Lewis tarafından geliştirilen teoriye göre elektron çifti alan maddeler asit, verenler baz olarak davranır. Bu teoriye göre nötralleşme uygun bir elektron çifti veren ile elektron çifti alan madde reaksiyonunu içerir. Bu teori hidrojen gibi herhangi bir elementle sınırlı değildir (Huber, 1967).

1910 yılında ilk susuz ortam reaksiyonu Folin ve Wenworth tarafından gerçekleştirilmiştir. 1948 yılında Hall ve arkadaşları etilendiamin ortamında fenolü sodyum etoksitle titre etmiştir. Susuz ortam reaksiyonları 1950'li yıllarda kimyasal bağlar üzerindeki çalışmaların artması, enstrümental metotların gelişmesi ve çoğalması, özellikle çok saf maddelere ihtiyaç duyulması nedeniyle üzerinde çok durulan bir konu haline gelmiştir ve giderek önem kazanmıştır (Gündüz, 1988).

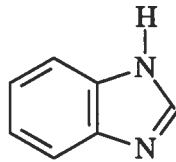
1.1.1. Benzimidazol Bileşiklerinin Özellikleri

1.1.1.1. Adlandırma

İmidazol halkasına 4,5- konumunda bir benzen halkasının kaynaşmış olduğu halkalı yapı benzimidazol olarak tanımlanır (Şekil 1). Halkalı yapı için 1,3-benzodiazol denilse de serinin ana bileşiğinin adı benzimidazoldür (Şekil 2).

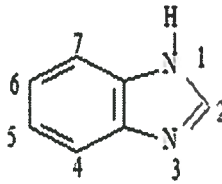


Şekil 1. İmidazol



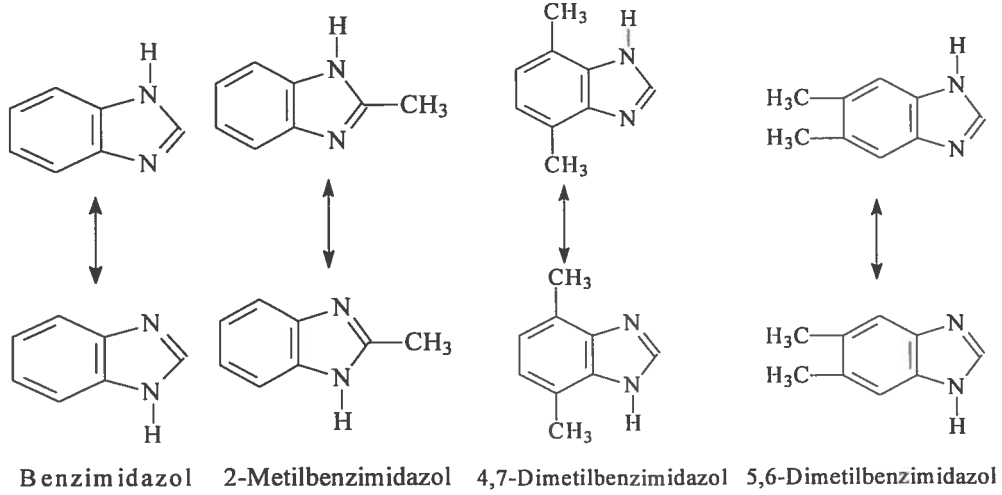
Şekil 2. Benzimidazol

Benzimidazol halkasının değişik konumları imino grubuna 1 numarası verilerek numaralandırılır (Şekil 3).



Şekil 3. Benzimidazolün numaralandırılması

Benzimidazoller bir serbest imino hidrojenine sahip olduklarından tautomeri gösterirler (Şekil 4).



Şekil 4. Benzimidazol tautomerleri

1.1.1.2. Erime Noktaları, Kaynama Noktaları, Ayrışma Derecesi

Benzimidazoller, genellikle kristal yapıda olan, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip, polar çözücüler içinde çözünen, apolar çözücülerde çözünürlükleri sınırlı olan katı bileşiklerdir.

Benzimidazoller, bir serbest imino hidrojeni bulunduran tautomerik sistemlerdir. İmino hidrojenindeki süstitüsyon erime ve kaynama noktasının düşmesine neden olur. Çünkü *N*-süstitüe benzimidazoller assosiyasyon yapamazlar.

Benzimidazoller ile imidazollerin pek çok açıdan benzerliği vardır. Her iki yapıda asidik ve bazik karakterlere sahiptir. Benzimidazoldeki -NH- grubu çok zayıf bazik ve görel olarak güçlü asidik özellik gösterir. Çoğu benzimidazoller sulu asit ve sulu baz çözeltilerinde çözünürler. Benzimidazoller, imidazollere göre suda çok az çözünürler. Fakat bazı örneklerde görüleceği gibi sıcak sudan kristallendirilebilirler.

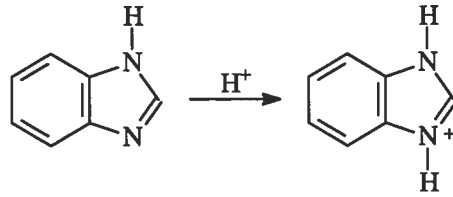
1.1.1.3. Psödoasidik Karakter

Benzimidazollerin, psödoasidik karakteri metallerle tuz oluşturmasıyla ortaya çıkmaktadır. Benzimidazollerin kaynar suda hazırlanan çözeltilerine gümüş nitrat çözeltisi ilave edildiğinde az çözünen gümüş tuzları oluşur. Ayrıca bakır, kobalt, kadmiyum, çinko, iyonlarının amonyaklı çözeltileri ile de tepkime vererek *N*-magnezyum halojenürleri oluşturmaları benzimidazollerin, asidik yapısını göstermektedir. İmino hidrojeninin süstitüsyonu sonucu oluşan *N*-süstitüye benzimidazollerde psödoasidik karakter ortadan kalkar.

Benzimidazollerin psödoasidik özelliğine etki eden önemli bir etken benzen halkası üzerindeki süstitüe gruplardır. Elektronegatif guplar benzimidazollerin asitliğini arttırmaktadır. Mesela nitrobenzimidazoller yeterince güçlü asitler olup sulu amonyak veya sodyum karbonat içerisinde çözünürler. 2-Metil-4,6 (veya 5,7)-dinitrobenzimidazol kararlı amonyum tuzları oluşturmaktadır. 5-Nitrobenzimidazolün pKa=10.86 olması asitliğinin yeterince güçlü olduğunu göstermektedir.

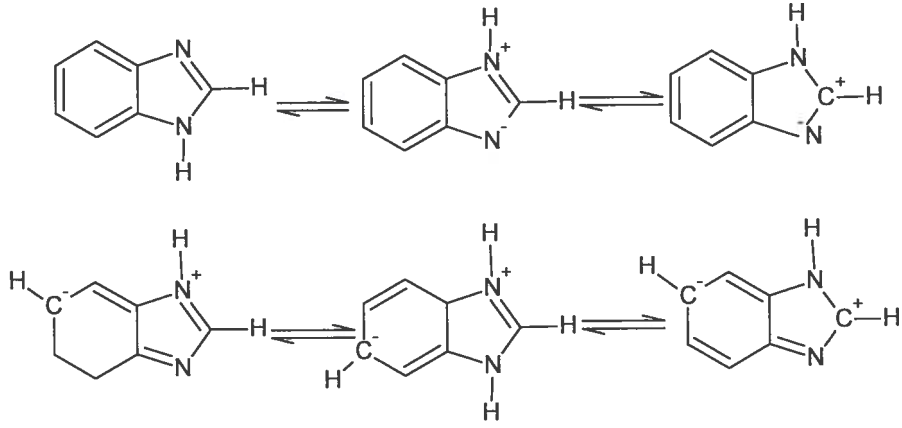
1.1.1.4. Baziklik ve Elektronik Yapı

Benzimidazoller asitlerle tuz oluşturabilecek kadar bazik bileşiklerdir. Bazik özellik tersiyer azottaki bir çift elektrondan ileri gelir ve bu azot proton kabul edebilir (Şekil 5). Benzimidazol (pKa=5.5), imidazole (pKa=7.0) göre daha zayıf bir bazdır. Bunun sebebi imidazol ve benzen halkaları arasındaki konjugasyondur.



Şekil 5. Benzimidazolün protonlanması

Benzimidazol halkası içerisindeki konjugasyon yapının kararlılığını artırmaktadır. Bu artan kararlılık aynı zamanda bazikliğin imidazollere göre daha düşük olmasına da neden olmaktadır. Benzen halkası üzerinde süstitüe grupların varlığı da bazik gücü etkilemektedir. Elektron çekici gruplar bazik gücü azaltırken, elektron salıcı gruplar bazik gücü artırmaktadır (Şekil 6).



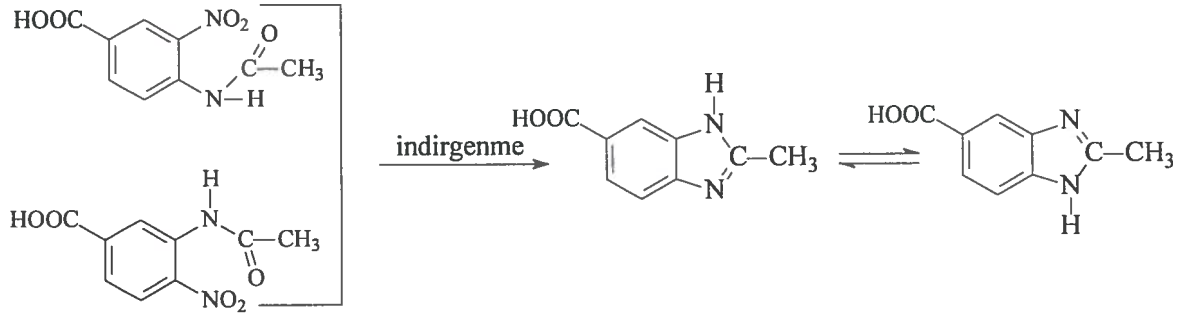
Şekil 6. Benzimidazol halkası içerisindeki konjugasyondan kaynaklanan baziklik farkı

Bu yapılar bakılarak imidazol ve benzimidazolün baziklikleri arasındaki fark kolaylıkla anlaşılabilir.

1.1.1.5. Tautomerik Karakter

Mono- ve polisüstitübenzimidazoller bir simetri düzlemine sahip olmadıklarından, bunlar için tek bir yapı formülü verilemez. Örneğin 4-metilbenzimidazol, 7-metilbenzimidazolün tautomeri olduğundan bu bileşiği 4(7)-metilbenzimidazol şeklinde adlandırmak daha doğrudur. Aynı nedenle 5-nitrobenzimidazol de 5(6)-nitrobenzimidazol şeklinde adlandırılır.

Benzimidazollerdeki imidazol halkasının tautomeri gösterdiği ilk kez Kaiser tarafından bildirilmiştir. 3-nitro-4-asetamidobenzoik asit ve 4-nitro-3-asetamidobenzoikasitin ayrı ayrı indirgenmesinden tek bir ürünün 2-metil-5(6)-benzimidazolkarboksilikasitin oluştuğunu gözlemiştir (Şekil 7). Aynı gözlem Gallinek tarafından da yapılmıştır.



Şekil 7. 2 -Metil-5(6)-benzimidazolkarboksilik asit oluşumu

İmino hidrojeninin süstitüsü ile bu tautomeri ortadan kalkar ve numaralandırmaya süstitüye azot atomundan başlanarak bileşik için tek bir yapı formülü verilebilir.

1.1.1.6. Benzimidazollerin Assosiyasyonu

1- Konumunda süstitüye grup bulundurmayan benzimidazoller yüksek derecede assosiyasyon halde bulunmakta fakat assosiyasyon imino hidrojeni yer değıştirdiğı zaman engellenmektedir. Bu durumda oluşan sonuç assosiyasyonun bir molekülün imino hidrojeni ile bir diğere molekülün tersiyer azotu arasında oluşan hidrojen bağlarıdır. Bu sebepten 1-Süstitüe benzimidazoller imino hidrojeni bulundurmadıkları için daha düşük erime ve kaynama noktasına sahiptirler.

1.1.1.7. Kimyasal Özellikleri

Benzimidazollerin en belirgin özelliklerinden biri kimyasal dayanıklılıklarıdır. Asitler ve bazlarla en etkin şekilde muameleye bile direnç gösterirler. İmidazol halkası yükseltgenmeye karşı çok dirençlidir. Benzimidazol KMnO₄ ile etkileştirildiğinde benzen halkası yükseltgenerek parçalanır ve 4,5-imidazolkarboksilik asit oluşur.

Benzimidazoldeki imidazol halkası indirgenmeye karşı da çok dirençlidir. Hatta benzen halkası bile indirgenmeye karşı biraz direnç gösterir. Benzimidazoller Ni ve hidrojenle indirgenmezken, 2-metil-2-etil- ve 1,2-dimetilbenzimidazol buzlu asetik asit içinde platin oksit üzerinde hidrojenlendiğı zaman karşılık gelen tetrahidro türevlerine dönüşür. 2-Fenilbenzimidazol bu koşullarda 2-siklo heksil-4,5,6,7-tetrahidrobenzimidazol verir. Benzimidazolün kimyasal etkinliğı, azotların tuz oluşumu, açılma ve alkillenme tepkimeleri ile benzen halkasının elektrofilik süstitüsyon tepkimesinden oluşmaktadır.

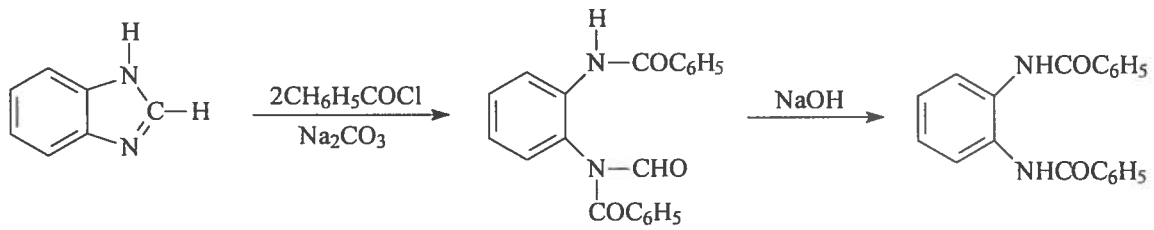
1.1.1.8. İmino Hidrojen Atomunun Sübstitüsü

1- Konumundaki alkilasyon metil sülfat ve alkil iyodür ile oldukça hızlı olmaktadır. Metil sülfat ile 5(6)-brombenzimidazolün metilasyonu ile ilgili bir çalışma, benzen halkasındaki elektron çekici sübstitüentlerin varlığından dolayı 1,6-izomerlerinin oluşumunun kolaylaştığını göstermiştir.

Alkileyiçi ayıraçların aşırısında benzimidazolun kuarterner tuzlarının oluşumu görülmektedir. Buna göre metanol çözeltisi içinde benzimidazol etil iyodür ile ısıtıldığında (150-160 °C) erime noktası 225-227 °C olan 1,3-dietilbenzimidazolium iyodür oluşur.

1-Sübstitüe benzimidazoller çoğunlukla assosiye moleküllerin oluşumunun yetersiz olması sonucu düşük erime noktasına sahiptir.

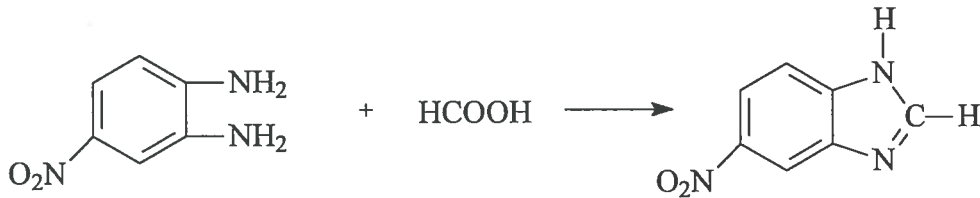
Na₂CO₃ varlığında benzoil klorür ile benzimidazolün etkileştirilmesiyle *N*-formil-*N,N*-dibenzoil-1, 2-diaminobenzen oluşur. Oluşan bileşiğin NaOH ile etkileştirilmesiyle 1,2-dibenzoilaminobenzen bileşiği ele geçer (Şekil 8).



Şekil 8. *N,N*-dibenzoil-*o*-fenilenamin oluşumu

1.1.1.9. Benzen Halkasında Sübstitüsyon

Benzimidazolün derişik nitrik ve sülfirik asitler ile nitrolanması 5(6)-nitrobenzimidazolü verir. Van der Want, formik asit ve 4-nitro-*o*-fenilendiaminden aynı nitrobenzimidazolü elde ederek nitro grubunun konumunu belirtmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Formik asit ve 4-nitro-*o*-fenilendiaminden aynı nitrobenzimidazol oluşumu

Buzlu asetik asit içinde 1 mol brom ile 2-metilbenzimidazolün etkileştirilmesiyle 4(7)-brom-2-metilbenzimidazol oluşmaktadır (Hofmann, 1953; Katritzky, 1963, (Katritzky, 1971; Katritzky, 1971; Mete, 1987; Auwers and Mauss, 1928).

1.2. Çözücü Seçimi

Uygun bir çözücü seçiminde bileşiğin çözücü içindeki çözünürlüğü, yapılacak çalışmalarda göz önüne alınmalıdır (Gündüz vd., 1988). Susuz ortam titrasyonlarında pratikte uygun çözücü seçmek ne kadar önemli ise teorik olarak da çözücüde oluşan olayları bilmek o derece önemlidir (Donald and Clyde, 1979). Susuz ortam çözücüleri oldukça fazla sayıda olduğu için çözücü seçimi en zor iştir. Bu işlem çözücüler denenerek yapılabilir. Ancak bu seçim de ideal değildir (Gündüz, 1988). Teorik olarak çözücü şu özelliklere sahip olmalıdır;

1. Analit asit ise iyi bir proton akseptör veya analit bir baz ise iyi bir proton donör olmalıdır (bu analitin gözlenen asitliğini veya bazlığını artırır),
2. Seviyelemeyi azaltmak için küçük otoprotoliz sabitine sahip olmalıdır,
3. İyon çifti dissosiasyonunu azaltmak için dielektrik sabiti büyük olmalıdır (Hargis, 1988).

Pratik olarak ise;

1. Çözücü titrasyonu yapılacak maddeyi, titrantı ve titrasyon esnasında ortamda meydana gelecek maddeleri çözmeli,
2. Çözücü geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunabilmeli,
3. Titrasyon esnasında jelimsi veya kristal madde oluşmamalı,
4. Asitlerin titrasyonu için seçilen çözücü yeterince bazik, bazların titrasyonu için seçilen çözücü yeterince asidik olmalıdır. Seçilen çözücü gereğinden fazla bazik olursa çözücü moleküllerinin konsantrasyon üstünlüğünden dolayı titrasyonun sonlarında bazik titrant molekülleriyle rekabete girer ve tuttuğu protonun titrantla reaksiyona girmesine engel olur. Bunun sonucunda asit konsantrasyonu düşük bulunur. Çözücü yeterince bazik değilse bu kez titre edilecek asiti yeterince kuvvetlendirmez ve ortamda bazla titre edilecek oranda solvatlaştırılmış proton bulunmaz (Gündüz, 1988),
5. Çözücünün dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalı (çözme ve iyonlaşma iyi, potansiyel okumaları kararlı olur),
6. Çözücüyle reaksiyona girmemeli ve madde çözücüde bozunmamalı,
7. Çözücü dipolar aprotik olmalı, dengeleme etkisi olmamalıdır,

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

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

Temelde ideal bir çözücü yoktur. Su ideal çözücü özelliklerine oldukça yakın olduğundan uygulamaların büyük bir bölümünde çözücü olarak kullanılır. Ancak analit suda çözünmüyorsa susuz ortam çözücülerini kullanılır (Hargis, 1988). Aşağıdaki örneklerin incelenmesi bu konuda yararlı olabilir.

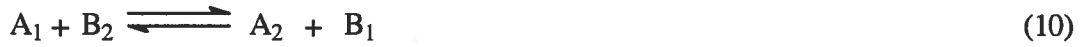
Eczacılıkta hazırlanan birçok aktif bileşik organik kökenli asidik ve bazik gruplar içerir. Bunlardan mefenamik asit, fenbufen, ibuprofen, diclofenac sodyum gibi asitler suda çözünmeyen, karboksilli grup içeren bileşiklerdir. Bu maddeler susuz ortam çözücülerinden asetonitril kullanılarak tetra n-butil amonyum hidroksitle titre edilmiştir. Titrasyonda dönüm noktasının gayet iyi belirlendiği ve yüksek potansiyel sıçrama elde edildiği görülmüştür (Çakırcı vd., 1999).

Şimdiye kadar ürenin analizi için muhtemelen nötral davranışı nedeniyle sulu ortamda hızlı bir tayin metodu bulunamamıştır. Üreyi asit veya baz olarak sulu ortamda titre etmek mümkün değildir. Ürenin bazik özelliğinin veya titrantın asidik özelliğinin denenen değişik 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 artırmaktadır (Gündüz ve Yılmaz 1994).

1.3. Çözücülerin Sınıflandırılması

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

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



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

Brönsted çözücülerini; asidik kuvvet, bazik kuvvet ve iyonlaşma gücü (yüksek dielektrik sabiti, ϵ) olmak üzere üç temel özellikleri ile sınıflandırmıştır. (+) işareti çözücünün bu özelliğe belirgin derecede sahip olduğunu, (-) işareti zayıf derecede sahip olduğunu, hiçbirini taşıması son sırada verilmiştir. Dördüncü tip çözücü dipolar aprotik olarak sınıflandırılır (Tablo1).

Tablo 1. Çözücülerin sınıflandırılması

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

Kuvvetli asitlerin suda eşit kuvvette olduğu görülür. Protofilik çözücülerde bunların tamamıyla hidrojen iyonu (hidronyum) ve asit anyonuna dönüştüğü bildirilir. Bu ifade Hantzsch tarafından seviyeleme etkisi olarak adlandırılmıştır. Aynı şekilde bütün kuvvetli bazlar su ile eşit miktarda OH'ye dönüşür. Kuvvetli asitler arasındaki kuvvet farkı sadece nötral çözücüler veya zayıf bazik karakterli (zayıf protofilik yapıda) olanlarda ortaya çıkar. Böyle çözücülere farklandırma çözücüsü denir (Bates, 1973).

1.4. Susuz Ortam Çözücüleri

Susuz ortam çözücüleri genel olarak iki gruba ayrılır;

1. Organik çözücüler
2. Anorganik çözücüler

1.4.1. Organik Çözücüler

Organik çözücüler, hidrojen bağı söz konusu ise üç gruba ayrılır;

1.4.1.1. Amfiprotik Çözücüler

Bu çözücüler hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülerdir. Amfiprotik çözücüler kendiliğinden iyonlaşabilirler ve otoprotolize uğrarlar (Gündüz ve Yılmaz, 1994). Bu çözücüler üç grupta incelenir.

Nötral Çözücüler: 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^+ ; liyonyum iyonu, S^- ; liyat iyonu olarak adlandırılır. Liyonyum iyonu böyle bir çözücüde en kuvvetli brönsted asidi, liyat iyonu ise en kuvvetli brönsted bazıdır. Bundan dolayı, çözüldüğünde ortamın SH_2^+ konsantrasyonunu artıran maddeler brönsted asidi, S^- konsantrasyonunu artıran maddeler de brönsted bazıdır.

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

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

Nötral çözücülerde dielektrik sabiti büyük olan alkollerde, suda olduğu gibi iyonlaşma ve dissosiyasyon 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.

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

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

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

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

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

1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler

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

Protofilik Çözücüler: Protofilik çözücülerden en çok kullanılanı dimetil sülfoksittir (DMSO). DMSO alkali metallerle tuz vermesi ve çözücünün proton donör özelliğinin ortaya çıkmasıyla son yıllarda amfiprotik çözücüler arasında yer almaya başlamıştır. DMSO bazik özelliği sudan kuvvetli olduğundan ve otoprotoliz sabiti küçük olduğundan içinde çok zayıf asitler ve asit karışımları titre edilebilir. Ayrıca cam elektrot

üzerinde etkisi olmadığından, potansiyometrik titrasyonlarda tercih edilir. DMSO'in bazikliği su ile kıyaslanabilir. *N,N*-dimetilformamid'den az daha kuvvetlidir. DMSO, *N,N*-dimetilformamid gibi bazı asitleri farklandırma etkisi gösterir. DMSO'in homokonjugasyon eğilimi *N,N*-dimetilformamid'den biraz daha zayıf olarak bulunmuştur.

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

N,N-dimetilformamid zayıf asidik ve nispeten kuvvetli bazik bir aprotik protofilik çözücüdür. Asitlere karşı farklandırma özelliği gösterir. Yüksüz asitler ile "sert" anyonlar bu çözücüde sudan daha zayıftır. Örneğin hidroklorik asit, substitue benzoik asit ve fenoller *N,N*-dimetilformamid'de zayıf asit iken perklorik asit, pikrik asit ve hidrobromik asit bu çözücüde tamamen iyonlaşır. Diğer yandan katyonik asitler, BH^+ , sudakinden 2-10 kez daha kuvvetlidir (Chmurzynski and Warnke, 1993).

Aprotik protofilik çözücülerde homo ve heterokonjugasyon sabitleri protofobik çözücülerden çok daha küçüktür. Bu nedenle hidrojen bağı donör ve akseptör özelliğinin titrasyon eğrisinin keskinliği üzerine etkisi, protofilik çözücülerde protofobik çözücülerden çok daha küçüktür (Kolthof, 1974).

THF (tetrahidrofuran) geniş ölçüde kullanılan dipolar aprotik çözücüler arasındadır. Çok düşük otoprotoliz sabitine sahip olan THF ($pK_s = 34.70$) sudan daha farklandırıcı bir çözücüdür. Buna rağmen THF'nin kullanımından elde edilebilecek birçok olası üstünlük, çözücü seçiminin büyük ölçüde denemelere dayanması nedeniyle tamamıyla gerçekleştirilememiştir (Barron and Barbosa, 2000).

Katyonik konjuge asitlerin ve substitue pridin *N*-oksitlerin kuvveti amfiprotik çözücülerin yanı sıra aprotik (protofilik ve protofobik) susuz ortam çözücülerini içeren bir çok çözücüde kıyaslanmıştır. Çalışılan çözücülerde protonlanmış *N*-oksidlerin artan asitlik kuvvetleri şöyle sıralanmıştır; asetonitril < benzonitril < propilenkarbonat < nitrometan < aseton < metanol < *N,N*-dimetilformamid < dimetil sülfoksit. Bu çözücülerdeki katyonik asitlerin pK_a değerleri sudakine benzer bulunmuştur (Chmurzynski, 1996).

Aminler ve scihff bazları, nitrobenzen ve asetik asit çözücülerinde perklorik asit ile baz gibi titre edilemez. Fakat pridin içinde TBAH ile asit gibi titre edilebilir. Bu

halkanın 3 pozisyonunda yer alan siyano grubunun elektron çekme etkisi nedeniyledir. Scihff bazındaki siyano grubunun elektron çekme etkisi salisilaldehitteki benzen halkasında imino grubuna doğru yayılabilir. Benzer etki naftalin halkasındaki 2-hidroksi-1-naftaldehidin asitliği elektron çekici naftalin halkasının asitliği ile yaklaşık dengede olmasına rağmen sezilebilir bir fark göstermez. Bu benzen halkasının daha asidik olduğunu gösterir. Naftalin halkası yaklaşık olarak 1.8 pK_a birim benzen halkasından daha asidiktir. Elektron çekme sıralaması halkalarda pirol>furan>tiyofenol şeklindedir. Elektron çekme etkisi furan halkasında benzen halkasından daha kuvvetlidir (Gündüz vd., 1986).

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

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

Asetonitril çözücü sistemi, pridin çözücü sistemine göre daha kuvvetli bazik bir ortamdır. Glutamik asitin asetonitril ve pridin çözücü sistemlerindeki pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri sırasıyla 7.85, 8.49, 10.98, 12.22 ile verilmiştir. Benzer eğilim aspartik asitte de görülür. Değerler 7.00, 7.48, 10.88, 11.63'dür. İki çözücü sistemindeki pK_a değeri farklılığı mono karboksilik asitler için bulunmuştur. Bununla birlikte dönüm noktaları %90 asetonitril-suda % 90 pridin-suya göre belirlenenden daha keskindir. Bu bakımdan tek amino asitli bileşiklerin titrasyonları için piridin bazlı çözücü sisteminin asetonitril bazlı çözücü sistemine göre daha iyi olduğu görülmektedir (Gündüz vd., 1988).

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

1.4.1.3. İnert Çözücüler

Oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbonlarla bunların halojenlenmesiyle meydana gelen ve oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbon türevlerine inert çözücüler denir. Bu çözücüler asidik ve bazik grup ihtiva etmediğinden dielektrik sabitleri ve dipol momentleri çok küçüktür. İnert çözücüler çok zayıf hidrojen bağı akseptörüdür, donörlükleri çok daha

zayıftır. Buna rağmen çözücülere mutlak anlamda inert demek doğru değildir. Benzen molekülü üzerine yapılan çalışmalarda, benzen buharlarının dimer halde olduğu ortaya konmuştur. Buna göre benzen molekülü başka benzen molekülü ile etkileştiğine göre başka bir asit veya baz ile de dimerleşebilir. Bu nedenle bu çözücülere mutlak anlamda inert demek doğru değildir (Gündüz, 1988).

Çözücü karışımları ilginçtir. Çünkü iki çözücü karışımı hem fiziksel (dielektrik sabiti, yoğunluk, viskozite) hem de kimyasal (asit-baz ve akseptör-donör özellikleri) olarak tamamen farklı bir çözücü özelliği gösterir. Çözücünün önemli bir özelliği asit-baz özelliği ile ilgilidir. Çözücü yapısının asit-baz kuvveti için önemlidir. Çözücünün polaritesi kadar afinitesi veya başka bir deyişle çözücünün proton donör ve proton akseptörlüğü özellikle önemlidir. Bunun yanında maddenin iyonlaşma derecesi çözücünün dielektrik sabitine bağlıdır. Ortamın dielektrik sabiti yüksekse kuvvetli iyonlaşma, dielektrik sabiti düşükse daha az iyonlaşma görülür. Ortamın dielektrik sabiti, farklı polaritedeki çözücülerin tam olarak oranı ile değişebilir. Aynı zamanda çözünen asitlerin ve bazların kuvvetini değiştirebilir. Çözme kapasitesinin artması, titrasyon esnasında indikatör renk değişiminin keskinliğinin artması ve daha uygun asit-baz titrasyon eğrisi vermesi nedeniyle çözücü karışımları tek çözücüden daha kullanışlıdır (Wrobel and Chmurzynski, 2000). Saf aprotik çözücüler genel olarak asitler ve bazları yeterince çözmezler. Aprotik-amfiprotik çözücü karışımının birçok uygulama alanı vardır. Seviyelemeyen aprotik çözücü ile çözme gücü olan amfiprotik çözücü karışımı kullanılması başarılı sonuçlar verebilir. Benzen–metanol veya hekzan-etilenglikol gibi çözücü karışımları buna örnek olarak verilebilir (Hargis, 1988).

Diüretiklerin pK_a değerleri artan asetonitril yüzdesiyle asetonitril-su karışımında belirlenmesine rağmen sadece asetonitrilde beklenen yüksek pK_a değerinden daha düşüktür. Asetonitril-su karışımındaki diüretiklerin pK_a değerlerindeki farklılık bu ortamda ayrıcalıklı çözme olması ve muhtemelen karışımın yapısal özellikleriyle açıklanabilir. Asetonitril-su karışımında özel çözünme sonucunda oluşan düşük pK_a değeri, su çözücü olarak tercih edildiğinde beklenenden daha küçüktür (Barbosa vd., 1988).

1.4.2. Anorganik Çözücüler

Bu çözücülere Brönsted asit-baz reaksiyonlarından çok Lewis asit-baz reaksiyonlarında rastlanır. Analitik amaçlı kullanımları çok sınırlıdır. Çünkü bunlar çoğunlukla çok aşındırıcı, toksik, hava nemine ve oksijene karşı çok duyarlıdır. Asit-baz

titrasyonları açısından önemli çözücülere fosforoksi klorür, arsenik triklorür, sıvı kükürt dioksit gibi örnekler verilebilir (Gündüz, 1988).

1.5. Çözücülerin Genel Özellikleri

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

1.5.1. Çözme Kuvveti

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

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

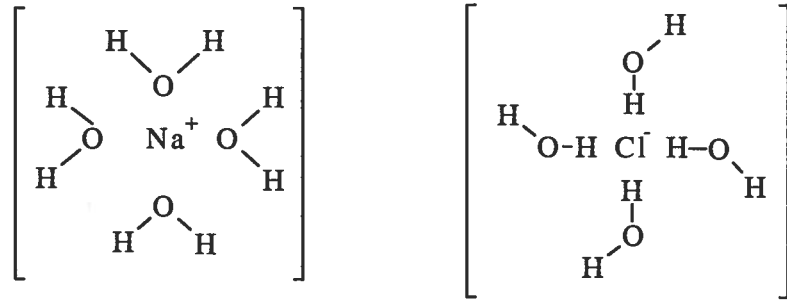
Çözünün dielektrik sabiti iyonik bileşiklerin çözünmesinde önemli bir faktördür. Dielektrik sabitinin ölçüsü karşıt yüklü iki iyon arasındaki etkileşimin azalmasıdır. Karşıt yüklü iyonlar arasındaki etkileşim asetik asitte vakumdakinin sadece 1/6'sı, n-butanolde 1/16'sı ve siklohegzanda 3/2'si kadardır. Bu nedenle n-butanolde iyon çiftinin bulunabilirliği düşüktür. Asetik asitte bu ihtimal daha artar ve siklohegzanda yüksek orandadır. Farklı şekildeki assosiasyon arasında farkedirirne yapmak güçtür. Çözme kuvveti zayıf olan çözücülerde dissosiyasyon 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 çözümlerini etkiler. Eğer molekülün bir kısmı hidrokarbon ise etki fazla olur. Çözünlüğü polar olmayan çözücülerde artar. Fakat molekül eğer polar fonksiyonel grup içeriyorsa çözücü içerisindeki çözünlüğü suya benzer şekilde artar ve polar olmayan çözücülerde azalır. Tipik örneği alkolooid tomatindir. Bu madde CCl_4 'te hemen hemen hiç çözünmez. Ancak çözücüye polar bir fenol bileşiği ilâve edildiğinde

çözünür.

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

Çözünen ile çözücü arasındaki spesifik etkileşim dielektrik sabitinden daha önemlidir. İyon dipol etkileşimi bu tip etkileşime bir örnektir. Sodyum klorür suda çözüldüğünde sudaki dipol oksijen atomları Na^+ iyonlarının etrafını sarar. Sonuç olarak denge, çekme ve sterik iyon-dipol itmesiyle oluşur. Klorür iyonunun birinci solvasyon seviyesi hidrojen bağı etkileşimi ile tutulur (Şekil 10). Çözelti, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olduğu bilinir. Diğer etkileşimler solvasyon, solvoliz, iyonlaşma ve molekül ve iyonların assosiasyonu gibidir.



Şekil 10. Glikolde karboksilli asit alkali tuzlarının çözünmesi

1.5.2. Solvasyon

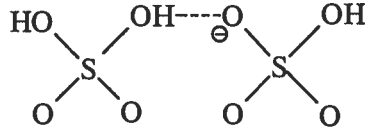
Solvasyon, çözelti oluşum süreci ile yakın ilişki içindedir. Genel olarak solvasyon çözücü ve çözünen molekül veya iyonlar arasındaki tüm etkileşimleri içerir. İyon ve moleküller polar bir çözücüde yönlendirilir ve çözücü çözünen yaklaşması sonucunda dışarıya enerji verir. Böylece sistem daha kararlı hale gelir. Solvasyon enerjisi çoğu kez kovalent bağ enerjisi ile aynıdır. Asitlerin konjuge bazlarla birlikte (anyonlu moleküler asit olması durumunda) çözünme enerjisindeki farklılık iki çözücü arasında ihmal edilebilir. Bu kabul, çözücülerin farklandırma etkilerinin varolmasının ana sebebidir. Solvasyon enerjisi sadece elektrostatik etkiyle değil bazikliğe ve çözücünün hidrojen bağı meyline de bağlıdır. Katyonlar ve Lewis asitleri nükleofilik çözücü molekülleri tarafından solvate edilmiş olduklarından gölgelenirler. Kovalent bağ oluştuğunda elektron eksikliği olan çözücü molekülleri (hidrojen içermezler) elektron donör anyonla etkileşirler. Aktif ya da asidik hidrojen içeren çözücülerde anyonun solvasyonu çözücünün asitliği ya da onun hidrojen

bağı oluşturma isteğine bağlanabilir. Bu şekilde oluşan katılma ürününün kararlılığı çok farklı olabilir. Bu nedenle hidrojen bağının oluşması için gereken enerjiye bağlı olarak hidrojen bağları aminler ve asit amidlerin serbest enerjisini azaltır. Hidrojen bağlarının olmaması bazikliği artırır. pK_a değeri diğer faktörlerinde bir fonksiyonudur. Örnek olarak London kuvvetleri, iyon çifti etkisi, çözünürlük gibi (Chmurzynski, 1996). Böylece sulu çözeltilerdeki asit ve baz kuvveti her zaman susuz çözücüde bulunanlarla karşılaştırılmayacağı anlaşılır (Gyenes vd., 1967).

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

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

İyonların solvasyonunda iyonlarla çözücü molekülleri arasında dipol etkileşimler olabilir. İyonlar suda (1.84 D), alkollerden (1.69 D) biraz daha fazla kararlıdır. Çözücü molekülü ve iyon arasındaki hidrojen bağları belki de kararlılığı sağlayan iyonlardan daha önemlidir. Anyonlar için çözücü, bağa proton verebilmelidir. Su, alkoller, asetik asit ve sülfürik asit, anyonları iyi solvate eden çözücülerdir. Ancak bu onların dielektrik sabitiyle ilgili değildir. Örneğin asetonitril, asetik asitten daha yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Fakat daha zayıf bir proton vericisidir. Asetik asitteki iyon çiftlerinin disosiasyonu anyon ve çözücü molekülleri arasındaki hidrojen bağları ile artırılır. Asetonitrilde bunun yerine anyon, bir asit molekülüyle birleşir. Sadece hidrojen bağı bir kompleks, örneğin $H_2SO_4.HSO_4^-$ oluşması için proton vericisi mevcuttur (Şekil 11). Kolthof bir asit ve konjuge baz arasındaki böyle kompleksler için konjuge çifti terimini kullanmıştır (King, 1965).



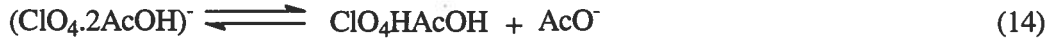
Şekil 11. Hidrojen bağlı $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{HSO}_4^-$ konjuge çifti

1.5.3. Solvoliz

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



ve



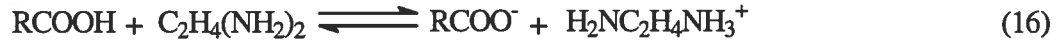
şeklinde gösterebiliriz.

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



şeklinde verebiliriz.

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



reaksiyonu verilebilir.

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

Tablo 2. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki relatif kuvvetleri

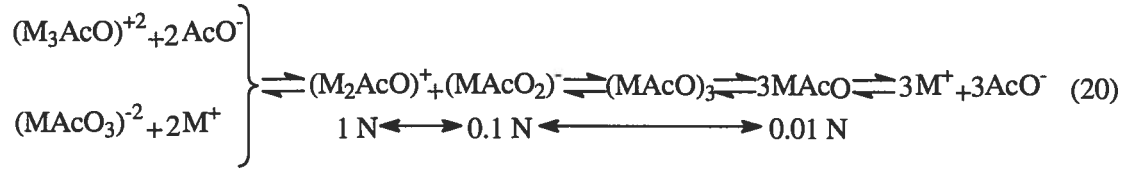
Asit	Su	DMF	Etilendiamin
HCl	Kuvvetli asit	Kuvvetli asit	Kuvvetli asit
Benzoik asit	Zayıf asit	Kuvvetli asit	Kuvvetli asit
Fenol	Titre edilemez	Çok zayıf asit	Zayıf asit

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

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

1.5.4. İyon Çifti Haline Dönüşme ve Dissosiasyon Etkisi

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



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

Kompleks iyonların ikinci dissosiasyonuna göre, büyük katyonlardan oluşan kompleksler asetik asit içinde basit tuzlardan daha büyük ölçüde dissosiyeye olurlar. Yukarıdaki şemanın sağındaki çok seyreltik çözeltilerde, tuzların bilinen dissosiasyonu gerçekleşir. Bununla birlikte konsantrasyondaki artışla iletkenlik bir minimum üzerinden geçer. Çünkü (MAcO)₃ tipinde assosiasyonlar oluşur. Fakat konsantrasyondaki daha fazla artış (yaklaşık 0.1N) bu yüksüz üçlü kompleksi, iki adet yüklü komplekse dönüştürür, böylece iletkenlik tekrar artar. Son olarak, şemanın solunda assosiasyonun artmasının dissosiasyondaki azalma ile birlikte yürüttüğü süreç gösterilmiştir. Kompleks iyonların asitlik yada bazlılığı konsantrasyon ile değişebilir (Gyenes vd., 1967).

1.6. Homokonjugasyon ve Heterokonjugasyon

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



Oluşan HA₂⁻ bileşiğine de homokonjugat denir. Bir anyonun kendisiyle ilgili olmayan HB asidiyle hidrojen bağı vermesine heterokonjugasyon denir.



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

Asidik dissosiasyon ve katyonik homokonjugasyon sabiti değerleri nitrometan ortamında dokuz adet substitue *N*-oksit için çalışılmıştır. Diğer polar aprotik çözücülerde olduğu gibi nitro metanda da katyonik homokonjugasyon göstermiştir. Homokonjugasyon sabitleri asetonitrilde diğerlerinden daha büyüktür ve *N*-oksitlerdeki baziklik arttıkça artar. Homokonjugasyon sabitlerinin polarite ve asit-baz kuvvetleri gibi temel çözücü özelliklerine bağlı olması önemlidir. Parker'a göre homokonjugasyon sabitleri çözücünün bazikliği ve çözme özelliklerinin artmasıyla azalır (Chmurzynski, 1991).

Homokonjugasyon sabiti *N*-oksitlerin bazikliğinin artışıyla 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 (Liwo and Chmurzynski, 1991).

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

Nitrometan>benzonitril>asetonitril>propilenkarbonat>aseton>metanol>*N,N*-dimetilformamid>dimetilsülfoksit.

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

Pridin içeren sistemlerin, türevlerinin ve katyonik konjuge asitlerin dissosiasyonlarının (23), katyonik homo (24) 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.

(24) dengesinde görüldüğü gibi katyonik homokonjugasyon katyonik asit BH⁺ reaktifi ile konjuge baz B reaksiyonu vasıtasıyla simetrik kompleks hidrojen bağlı iyon BHB⁺ vermiştir. Katyonik homokonjugasyon katyonik asit BH⁺ ile B₁ reaksiyonu ile hidrojen bağıyla bir arada tutulan BHB₁⁺ asimetrik kompleks iyonu meydana gelir. Komplekslerde B ve B₁ bazı bir amindir. Hidrojen bağları NHN⁺ şeklindedir (Augustin and Chmurzynski, 1999; Chmurzynski, 1996).

Çözücülerin yüksek proton değişimi sebebiyle su, metanol, etanol gibi amfiprotik çözücülerde protolitik denge oranı aprotik çözücülerden daha azdır. Bu dengede çözücü özellikleri ve polarite gibi özellikler etkilidir. Bununla birlikte su ve metanol gibi polar amfiprotik çözücülerde, anyonların kararlılığı ve dissosiyasyon olmamış asitler ile hidrojen bağlı kompleks formların olmaması, zayıf asit anyonlarının çözücü molekülleri ile kuvvetli solvasyonu sebebiyle anyonik homokonjugasyon olası değildir. Potansiyometrik ve kondüktometrik ölçümlerde aprotik bir çözücüye bir miktar amfiprotik çözücü ilâve edildiğinde anyonik homokonjugat türlerinin kararlılığı önemli ölçüde azalır. Bununla beraber, anyonik homokonjugasyon su ve alkoller gibi nötral amfiprotik çözücülerde meydana gelebilir (Chmurzynski, 1992).

Substitue pridinler ve konjuge katyonik asitler çözelti içinde asit-baz dengesine ulaşmıştır. Yani onların asit dissosiyasyonu katyonik homokonjugasyon ve katyonik heterokonjugasyon durumları daha önceden birçok polar aprotik çözücülerden propilen karbonat, asetonitril ve nitrometan içerisinde önceden çalışılmıştır. Çalışılan çözücüler göz önüne alındığında donörlik sayısı, akseptörlük sayısı ve dielektrik sabitleri verilebilir (Tablo 3).

Konjuge katyonik asitler ile substitue pridinlerin kuvvetleri, asetonitrilden başlayarak nitrometanda, propilen karbonata doğru arttığı bulundu. Kaba sıralamanın güvenilirliği, pK_a değerleri üzerindeki çözücü bazikliği, polarite ve otodissosiyasyon sabiti

gibi faktörlerin kontrolü ile doğrulanır. Çözücü bazikliğinin artmasıyla organik *N*-bazların artışıyla sistem içinde katyonik homokonjugasyon yönünde eğilim olduğuna dikkat edilmelidir. Ayrıca sonuçlar göstermiştir ki propilen karbonat, asetonitril ve nitrometan ortamında substitue piridinler ihmal edildiğinde, sistemde eğilim heterokonjugasyon olduğunu göstermiştir (Augustin vd., 2000).

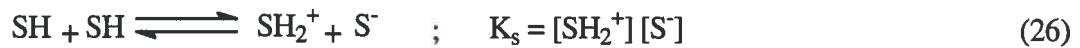
Tablo 3. Bazı susuz ortam çözücülerinin fizikokimyasal özellikleri

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

Katyonik heterokonjugasyon dengesi substitue pridin *N*-oksit ile polar susuz ortamda nitrobenzen, asetonitril, aseton ve metanolde yapılan çalışmalar *N*-oksitlerin çalışılan çözücülerdeki katyonik homokonjugasyona karşı eğilimin, çözücü bazikliğinin azalmasıyla nitrobenzen>asetonitril>aseton>metanol şekliyle arttığını göstermiştir (Chmurzynski, 1996).

1.7. Otoprotoliz

Susuz çözücülerde otoprotoliz veya otodissosiasyon daha çok amfiprotik çözücülerde görülen bir tepkimedir. Bu reaksiyon dipolar aprotik çözücülerde nadiren görülür. İnert çözücülerde ise hiç görülmez (Gündüz, 1988). 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 (Gündüz ve Yılmaz, 1994). Amfiprotik ve benzeri çözücüler SH ile gösterilirse otoprotoliz sabiti K_{SH} saf bir çözücünün iyonlaşma derecesini gösterir. Otoprotoliz reaksiyonu ve bu reaksiyon için otoprotoliz sabiti şöyle yazılabilir.



Bu dengede SH_2^+ iyonuna liyonyum iyonu, S^- iyonuna da liyat iyonu denir. Böyle çözücülerde en kuvvetli asit liyonyum iyonu, en kuvvetli bazda liyat iyonudur. Ortama liyonyum iyonundan daha kuvvetli bir asit ilâve edilirse kendine eşdeğer liyonyum iyonu meydana gelir. İlâve edilen asitler liyonyum iyonu ile dengelenir. Benzer durum liyat iyonu için de geçerlidir. Ancak çözücünün otoprotoliz sabiti çok küçük ($\text{p}K_s = 30$ gibi) olursa sözü edilen dengeleme olayına rastlanmaz. Böyle çözücüler asetonitril, dimetilsülfoksit gibi dipolar aprotik çözücülerdir.

Trisubstitue piridin *N*-oksitlerin, asetonitril ve asetondaki $\text{p}K_a$ değerleri incelendiğinde $\text{p}K_a$ değerinin her iki polar protobik aprotik çözücüdeki değişimi dört pozisyonundaki substituentlerin etkisine göre olduğu belirlenmiştir. Onların artışı elektron donör substituentten (MeO , Me) elektron akseptöre doğrudur (Cl , NO_2). Nitrometan, *N,N*-dimetilformamid ve metanoldeki dissosiasyon sabitleri asetonitril ve asetondakiyle karşılaştırıldığında sabitin değeri sadece çözücü bazikliğine bağlı değil, otoiyonizasyon sabiti ve çözücü polaritesine de bağlıdır (Kaczmarczyk and Chmurzynski, 2000).

Amfiprotik ve birkaç tane dipolar aprotik çözücülerde görülen otoprotoliz reaksiyonunun derecesi otoprotoliz sabiti denen bir sabitle verilir. $\text{p}K_s$ değerleri,

$$\text{p}K_s = [\text{SH}_2^+].[S^-] , \quad (27)$$

$$\text{p}K_s = \text{p}[\text{SH}_2^+] + \text{p}[S^-] \quad (28)$$

şeklinde verilir.

Bir çözücünün $\text{p}K_s$ değerinin büyük olması, onun çalışma potansiyel aralığının büyük olmasıdır. Böyle çözücülerde asit karışımları bile kademeli olarak titre edilebilir. Buradaki asit veya tüm asitler protonik brönsted asitleridir (Gündüz, 1988).

Titrasyonlarda otoprotoliz sabiti titrasyon reaksiyonları üzerinde etkilidir. Onun için asit-baz reaksiyonlarında çözme zorluğu yoksa mutlaka $\text{p}K_s$ değeri büyük olan çözücü seçilir. Örneğin zayıf HA asitinin suda kuvvetli baz NaOH ile titre edildiğini düşünelim. Titrasyon reaksiyonu,



ve iyonik reaksiyonu,



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



Reaksiyon (30) basitçe A⁻ bazı için iyonizasyon reaksiyonunun tersidir. Bu nedenle;

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

Benzer şekilde reaksiyon (32) için,

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

yazılabilir. K_b' ve K_a' baz ve asitin etanoldeki iyonlaşma sabitidir. Eşitlik (34)'e göre K_s artırıldığında K_{eq} küçülür, bunun anlamı titrasyon reaksiyonunun tamamlanmasının daha güç olacağı şeklindedir. Benzer eşitlik zayıf bazın kuvvetli asitle her bir çözücü için türetilebilir. Büyük oranda tamamlanan reaksiyonlar en iyi titrasyon eğrisi verir. Bu nedenle küçük otoprotoliz sabitli çözücüler tercih edilir (Hargis, 1988). Bazı çözücülerin otoprotoliz sabiti verilmiştir (Tablo 4).

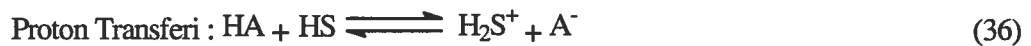
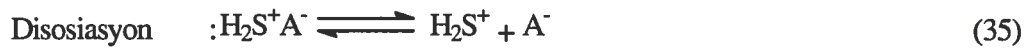
Son IUPAC dökümanlarında susuz ortam çözücülerinin otoprotoliz sabiti ve sulu organik çözücülerin her birindeki otoprotoliz sabitinin önemi belirtilmiştir. Yapılan çalışmada çözücü karışım türlerinin pK_s değeri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Tüm karışım oranlarının belirlenen pK_s değerleri asetonitrilin mol fraksiyonuna ve çözücü karışımının bağıl dielektrik sabiti ile doğrusal olarak bağıntılı olduğu belirlenmiştir (Barbosa and Sanz, 1991).

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

Çözücü	Otoprotoliz Sabiti (pK _s)	Dielektrik Sabiti
Amfiprotik		
Asetik Asit	14.45	6.1
Asetonitril	32.20	36.0
Amonyak	33.00	22.0
Etanol	19.50	24.3
Etilendiamin	15.30	12.9
Metanol	16.70	32.6
Su	14.00	78.5
Aprotik veya bazik		
Benzen	-	2.3
Dimetilformamid	-	36.7
Dioksan	-	2.2
n-Hegzan	-	1.9
Metil izobutil keton	-	13.1
Pridin	-	12.3

1.8. Dielektrik Sabiti

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



Tam iyonlaşma reaksiyonu bu iki reaksiyonun toplamıdır.



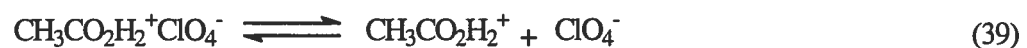
Proton transfer derecesinin ölçümü, çözünen ve çözücünün K_S 'si ve asit baz özellikleriyle belirlenir. Dissosiasyonun derecesini, çözücünün iyonik yükü ve dielektrik sabiti belirler.

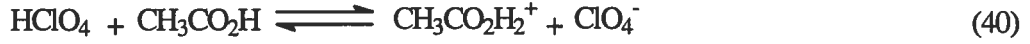
pK_a 'daki küçük bir değişim ilâve edilen düşük dielektrik sabitli (hekzan ve benzen) aprotik çözücülerden veya dielektrik sabiti *tert*-butanole yakın olan benzer çözücülerden tayin edilir. 2-propanol bu çözücülere bir örnek olarak verilebilir. Aksine pK_a 'daki en geniş değişim dielektrik sabiti yüksek benzer çözücülerden elde edilir. Pikrik asit çözeltisi için katılan su özel bir durumdur. Tetrabutilamonyum pikrat veya hidroksitte, su ilâve edildiğindeki etki, metil alkol ilâve edilmesine çok benzerdir. Fakat pikrik asit için su ilâve edildiğinde pK_a değerindeki düşüş metil alkol ilâvesine göre çok daha kuvvetlidir. Kolthoff ve Chantooni suyun *tert*-butanolde bir proton alıcısı olarak hareket ettiğini ve böylece ortamda bulunanların asitin iyonlaşmasını artırdığını, sonuçta pK_a beklenenden daha düşük değerde sonuçlandığını ileri sürmüştür (Bosch and Roses, 1988).

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

Çözücünün dielektrik sabiti düşük olduğundan titrasyon esnasında homokonjugasyon reaksiyonu meydana gelir. % 50 baz titre edildiğinde reaksiyon hızı artar ve maksimuma ulaşır. Homokonjugasyon reaksiyonunda kompleks formu (BHB⁺) solvate serbest baz B'den daha zayıf baziktir. Bu bir bazın yarı nötralizasyon potansiyeli civarında keskin bir eğime sebep olur. Bu eğim kolayca bir titrasyon eğrisi üzerinde görülebilir (Gündüz vd., 1986).

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





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



Reaksiyonlar için çözücünün dielektrik sabiti asit ve bazın kuvvetini (tam iyonlaşma miktarını) önemli derecede etkilemez (Hargis, 1988).

1.9. Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi

Amfiprotik çözücülerdeki seyreltik asit ve baz çözeltileri dikkate alınır ise çözücü katyonu SH_2^+ en kuvvetli asit, çözücü anyonu S^- ise en kuvvetli bazdır. Kuvvetli asitler çözücü içerisinde SH_2^+ ve kendi konjuge bazına tamamen dönüştüğünden çözücü tarafından dengelenir. Benzer şekilde S^- den daha kuvvetli baz çözücü tarafından dengelenir. Bu nedenle amfiprotik çözücülerde kuvvetli asitler ve bazlar sınırlıdır. Bu sınırlama çözücünün otoprotoliz sabiti ve asit veya bazın konsantrasyonuyla belirlenir. Bu oran 0.1 M sudaki çözelti için pK_s birden 13'e kadar, sülfürik asitte $\text{pK}_s:3.5$ daha az ve etanolde $\text{pK}_s:18.9$ dur. İnert çözücülerin seviyeleme etkisi yoktur. Çünkü yeterince asidik veya bazik değildir. Ayrıca pek çoğu düşük polariteli tuzlar için bile çözme gücü zayıf olan çözücülerdir. Bu durum çözeltilerin iletkenliğini azaltır. Benzen örneğinde olduğu gibi potansiyometrik titrasyonları mümkün değildir.

Amfiprotik çözücülerde karboksilli asitler ve aminler zayıf asit ve zayıf bazlardır. Buna karşılık amfiprotik protojenik çözücülerde, karboksilli asitlerin asitliği tespit edilemezken aminler kuvvetli baz haline gelir. Aminler su ortamında zayıf baziktir ve pK_b değerleri suda birbirinden farklıken formik asitte kuvvetli ve birbirlerine çok yakındır. Bunun sebebi kuvvetli asidik çözücülerin aminlerin bazlık kuvvetini dengelemesidir. Dengeleme bu maddelerin protonlanması üzerinden oluşur. Anilinde, anilinyum ve format iyonu, pridinde pridinyum ve format iyonu meydana gelir (Donald and Clyde, 1979). Oluşan format iyonu formik asit ortamında en kuvvetli baz olduğundan bu maddeler de bir asitle titre edilebilir (Tablo 5).

Tablo 5. Bazı aminlerin formik asit ve sudaki pK_b değerleri

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

Çözücünün asitliği ve bazlığının yanı sıra dielektrik sabiti de oldukça önemlidir. Ortamın dielektrik sabitinin büyük olması HA gibi yüksüz asitlerin iyonlaşmalarını kolaylaştırır. Bunun nedeni çözücünün yüklü taneciklerin oluşmasına engel oluşturmamasıdır (Gündüz, 1988). Asitlerin çeşitli çözücülerdeki dissosiyasyon sabitleri verilmiştir (Tablo 6).

Seviyeleme etkisinin sınırları titrasyon dönüm noktasının keskinliği nedeniyle kimyasal analizde önemlidir. Eğer asit titre ediliyorsa, onun konjuge bazı çözücü iyonundan çok daha kuvvetli olmalıdır ($pK_b(x) \ll pK_s$) (King, 1965).

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

Asit	Su	Metanol	2-propanol	<i>tert</i> -butanol	DMF	Asetonitril
Asetik Asit	4.7	9.7	11.3	14.3	13.5	22.3
Benzoik Asit	4.2	9.3	-	15.0	12.3	20.7
Salisilik Asit	3.0	7.8	-	-	8.2	16.7
Pikrik Asit	0.3	3.8	3.7	4.0	1.6	11.0

Asetik asit bazların titrasyonu ve belirli benzodiazofinler için çok kullanılan bir çözücü olmasına rağmen HB^+ 'nin oluşum sabiti asetonitrilde asetik asittekinden çok daha büyüktür. Bunun sonucu olarak dönüm noktasındaki pH aralığı asetonitrilde asetik asittekinden çok daha büyüktür. Ayrıca iki veya daha fazla farklı kuvvetteki bazın farkedilmesi için yapılan titrasyonda asetik asitin seviyeleme etkisinden sakınmak gerekir. Bunun için, seviyeleme etkisi olmayan asetonitril gibi çözücülerde ve perklorik asitin nitrometandaki çözeltisi kullanılarak yapılabilir (Barbosa and Sanz, 1989).

Seviyeleme bir çözücünün kullanımını sınırlar. Çünkü toplam asitlik veya bazlığı kantitatif olarak belirlenmesinde çözücü hala kullanılabilmesine rağmen seviyeleme, maddelerin kuvvetlerinin farklanmasını önler. Bu durum, ikinci bir protolitik etki ve

çözücülerle ilgili değildir. Bu tezat çözücüyle bileşen arasında belirlenen bir reaksiyondan kaynaklanır. Bu yöntem suda meydana gelseydi hidroliz olarak bilinirdi. Eğer protonsız formdaki asit A^- ile protonlanmış baz BH^+ ile gösterilirse protoliz dengesi;



şeklinde yazılır.

Eğer denge sağ tarafa doğru kuvvetli olarak kaymazsa çözücüyle rekabet nedeniyle keskin dönüm noktası beklenemez. Sonuç olarak, çözücü değişikliğine uğratılmadan kullanılamaz. Örneğin, aşağıda verilen asit ve bazlar verilen çözücüler değişikliğe uğratılmadan titre edilemez;

1. Suda fenol ve borik asit titrasyonu
2. Alkolde fenol ve borik asit titrasyonu

Bazlar için;

1. Suda aromatik aminlerin titrasyonu
2. DMF'de aromatik aminlerin titrasyonu

Amfiprotik çözücüler sadece asit-bazların kesin kuvvetleri için kullanılabilir. Bu değerlerden sapma, titrasyonda tuz formuyla seviyeleme veya protolize öncülük eder. Bu etki sapmadaki artışla belirlenir (Huber, 1967).

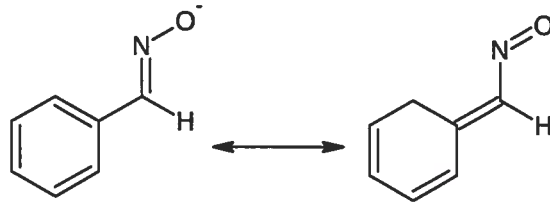
Çözücüdeki değişim farklandırma etkisi olabilir. Yani iki asitin bağıl kuvveti değişebilir. Birkaç tane farklı tip seviyeleme etkisi vardır. Asit bir çözücüde seviyelenirken daha zayıf bir bazik çözücüde farklandırılabilir. Örneğin, asetik asitte HCl , $HClO_4$ 'ten daha zayıf asittir. Halbuki iki asit suda aynı kuvvettedir. Benzer durum kuvvetli baz içinde geçerlidir.

% 90 asetonitril-asetik asitte α -aminoasitlerin hesaplanan pK_a değerleri asetik asitte hesaplanandan, yaklaşık 1.5 pK_a birimi büyüktür. Kesin bir tanımlama olmamasına rağmen kullanılan çözücünün seviyeleme etkisinin olmaması, çözücüyü iyileştirir (Gündüz vd., 1988).

Pikolin *N*-oksitli konjuge katyonik asitlerin asetonitrildeki pK_a değerleri 2, 3 ve 4 pozisyonunda substitue olmuş asit, sırayla artar. Bu nedenle asetonitrilde en kuvvetli baz 4-pikolin *N*-oksit ve en zayıf baz 2-pikolindir.

Benzer sıralama suda belirlendiğinde 4, 3 ve 2 pikolin *N*-oksit için sudaki pK_a değerleri sırasıyla 1.29, 1.08 ve 1.02 olarak bulunmuştur. Asetonitrilde protonlanmış pikolin *N*-oksitlerin belirlenen pK_a değerleri çözücünün farklılaştırma kapasitesi nedeniyle aynı ortamda pikolin *N*-oksitlerin belirlenen pK_a değerleri suda belirlenenenden daha baziktir (Chmurzynski vd., 1989).

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 (Şekil 12).



(45)

Şekil 12. Benzaldoksim üzerindeki negatif yükün benzen halkasında delokalizasyonu

Oysa sulu çözeltilide 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 (Bordwell and Ji, 1992).

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

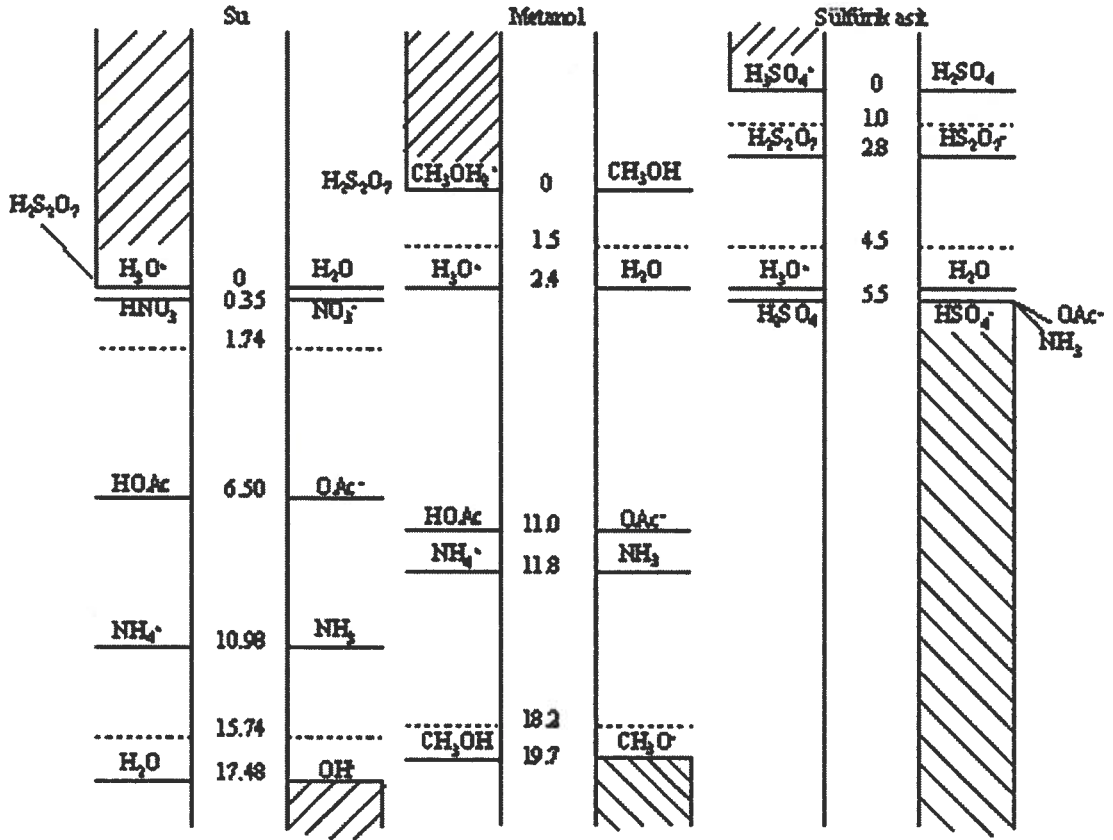
Her bir protoliz reaksiyonu iki yarı reaksiyon arasındaki fark olarak düşünülebilir. Her bir asit ve konjuge bazı;



SH_2^+ -SH için $pK_2 = 0$ 'a ait çeşitli asit-baz çiftlerinin pK_a 'ya göre proton seviyeleme diyagramı verilmiştir (Şekil 13). Asitler (dolu seviyeler) sol tarafta ve bazlar (boş seviyeler) sağ tarafta sıralanmıştır.

Dolu proton seviyeleri protonlarını kaybederek boş seviyelere kendiliğinden geçerler. Bu nedenle, sudaki H_3O^+ asetat iyonu ile asetik asit vererek nötralleşir. Verilen sıcaklıkta dolu seviyeden boş seviyeye proton geçişi, yeterli enerjiye sahip küçük bir kısım ile sınırlıdır. Nitekim asetik asitin dolu seviyesinden suyun boş seviyesine proton geçişi, su ile asitin iyonlaşması, oldukça sınırlıdır.

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



Şekil 13. Su, metanol ve sülfürik asit için proton seviye diyagramları

Buraya kadar asit ve bazın eşit aktivitede olduğu "standart" seviyeleri dikkate alınmıştır. Asit aktifliği (veya konsantrasyon) artarsa, proton seviyesi yükselir ve asit iyi bir donör olur. Diyagramdaki üst ve alt seviyeler değişebilir. Diyagramda gösterilenler çözücünün birim molalitesi içindir. Çözücü $1000/M_{SH} \text{ mol.kg}^{-1}$ konsantrasyonundan daha yüksekse, üst ve alt seviyelerdeki değişiklik kesikli yatay çizgiyle gösterilmiştir. Bu durumda farklanma bölgesi azalır. Su birim konsantrasyonda ise nitrik asit H_3O^+ 'dan daha zayıf asittir, ancak su konsantrasyonu $55.51 \text{ mol.kg}^{-1}$ olduğunda daha kuvvetlidir.

Farklı çözücülerdeki proton seviyelerinin bağlı pozisyonları bilinmez. Çünkü H_3O^+ - H_2O proton seviyesine dielektrik sabitinin değişimiyle çok fazla etkilenmeyeceği muhtemeldir. Şekil 4'de üç çözücü için aynı pozisyonlar keyfi olarak verildi. Her bir diyagramda önceden belirlenen üst ve alt seviyeler Q_p ve otoprotoliz sabiti K_s biliniyorsa sabit olabilir (King, 1965).

1.10. Çözücünün Asitliği ve Bazlığı

Çözeltinin asitliğinin belirlenmesinde çözücü büyük rol oynar. Gerçek asitlik, gaz fazındaki çözücü molekülleri aracılığı ile ortaya çıkar. Amaç çözeltideki reaksiyonun gidişine asidik veya bazik bir etkiyi belirlemekse, çözelti asitliği tercihen reaksiyonda kullanılan çözücüde belirlenir (Güven vd., 2000). Örnek olarak pridin, *N*-okside göre geniş pK_a değerine ve küçük proton afinitesine sahiptir. Buna göre pridin *N*-oksit gaz fazında kuvvetli baz, fakat suda pridinden daha zayıftır (Nogaj vd., 1990). Çözücülerin bağıl asitlik ve bazlıkları incelendiğinde, düşük dielektrik sabitli çözücüler dikkate alınmadığında, iyon çifti oluşumu fazla ise bir kuvvetler skalası oluşturmak mümkün olmaz. Kuvvetlerin karşılaştırıldıkları şartları açıkça belirtmek oldukça önemlidir. Böylece,



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



tipindeki dengeyi inceleyelim. Burada SH çözücüsünde (ROH) alkollerini düşük konsantrasyondadır. Bu standart çözücü zayıf bir asit ve iyi bir solvate edici olmak zorundadır. Alkolün asitlik kuvveti şu eşitlikle ifade edilir

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

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

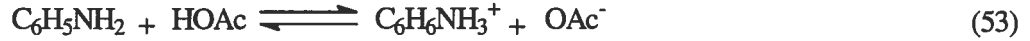
$$K\partial = \frac{a_H \cdot a_{RO}}{a_{ROH}} = K \cdot K_s \quad (52)$$

Bu iki araştırmanın sonuçları Tablo 7'de verilmiştir. Özellikle, metanol sudan üç ya da dört kat daha asidiktir. Etanolden de biraz daha asidiktir. Asit kuvvetindeki bu küçük değişiklikleri böyle zayıf asitler için tayin etmek zordur. Üstelik, yukarıda varsayıldığı gibi ROH'ın aktifliği için standart durum SH için 1 m'lik çözelti değilse, yani saf ROH ise biraz farklı sonuçlar elde edilir (King, 1965).

Tablo 7. Bazı alkollerin ve suyun asitliği

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

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



Fenol suda zayıf bir asitken etilendiamin gibi kuvvetli proton alıcı ve bu nedenle bazik olarak sınıflandırılan çözücü içinde, standart bir baz ile titre edilebilecek kadar kuvvetlidir (Skoog and West, 1976). Protonlanmış aminlerin asetonitrilde sudakinden daha zayıf asit olduğu sonucuna varılmıştır. Alifatik aminlerde 7.5 birim, aromatiklerde 6.5 birim farklı olduğu tespit edildi (Pawlak vd., 1984).

Yapı etkisine gelince; molekülün asitlik ve bazlığında iki büyük faktör rol oynar. Bunlar yapı ve çözücü etkisidir. Moleküllerin çoğunda her iki etki oluşmasına rağmen daha çok yapı etkisi vardır. Bazen yapı ve çözücülerin etkisini farkedilmemek oldukça güçtür (Gündüz vd., 1987).

Bazı alkil aminler üzerine çözücülerin etkisi incelenmiştir. Bu incelemede, bir çok faktörün karmaşık etkileşimi dikkat çekicidir. Bu faktörler çözücü değişiminin bazikliğe etkisi ve bir seri substitue bazın protonasyondaki termodinamik fonksiyonlarını kontrol

eder. Protonasyon verileri, farklı sınıflardaki çözücüler için (örneğin dimetil sülfoksit ve su gibi) karşılaştırıldığında çözücü etkisindeki karmaşıklık artar (Mucci vd., 1980).

Yapı değişiminin asitliğe etkisi incelendiğinde, anilin DMSO içinde 30.6'lık bir pK_{HA} değerine sahiptir. Bu anilini amonyumdan yaklaşık 10.5 pK_{HA} birimi daha asidik yapar. Artışta benzen halkasındaki delokalize negatif yük ile anilinin iyonunun rezonans kararlılığının birincil olarak etkili olduğuna inanılır. Yapılan çalışmalarda aminopridinlerin anilinden 2.9-4.1 pK_{HA} birimi daha asidik olduğu, ayrıca asetamiddeki azot atomundaki her bir hidrojen yerine fenil grubu bağlanması asitliği dört pK_{HA} birimi artırdığı belirlenmiştir (Bordwell vd., 1993; Bordwell vd., 1991).

Bileşiğin asitliğine olduğu gibi bazlığına da yapı ve çözücünün etkisi önemli iki faktördür. Çalışmalar metil ve etil pridinlerin, pridinden daha kuvvetli baz olduğunu göstermiştir. Alkil pridinlerin deneysel olarak belirlenen baziklik sırası incelenen çözücülerde 3-alkil pridin < 2-alkil pridin < 4-alkilpridin şeklindedir. Bu sıralamada temel olarak alkil gruplarının sterik ve elektronik etkisi önemlidir (Kılıç vd., 1994). Elektron çekici grup pK_a değerini azaltır ve asitliği artırır. Substitue grubun sterik etkisindeki artış pK_a değerini artırır ve asitliği azaltır (Qingtao and Wenxiang, 2000).

Genelde bileşiklerin bazikliğine etki eden faktörler; indüktif etki (substituent, alkil, aril etkileri), sterik etki, çözücü etkisi (dipol moment, dielektrik sabiti, asitlik ve bazlık), hidrojen bağı ve rezonans etki olarak sıralanabilir. Yapılan çalışmalar nitrobenzen içinde scihff bazlarının bazikliğinde indüktif ve rezonans etkileri kuvvetli ve hidrojen bağı etkisi zayıftır (Kılıç and Gündüz, 1986). Aminlerin suda bazikliğine hidrasyon ve indüktif etki etkilidir. Hidrasyon etkisi substitue alkil sayısının artışıyla azalır. Ancak indüktif etki alkil grubunun sayısı arttıkça artar. Nitrobenzen çözücüsü için bu durum geçerli değildir. Metil aminler için belirlenen $Me_2NH > Me_3N > MeNH_2 > NH_3$ sıralama, dimetilsülfositte Benodit ve arkadaşları tarafından bulunan sıralama ile uyumsuz (Gündüz vd., 1986).

3.27-3.74 arasındaki pK_a değerleri alan 2-bromo-4-nitropikolin *N*-oksitler ile bulunan değerler kıyaslandığında pridin halkasına 2 pozisyonundan bağlı elektronegatif halojenler 3 pozisyonundaki halojenlerden daha çarpıcı şekilde piridin *N*-oksidin bazikliğini azalttığı görülmüştür. 2 pozisyonuna yerleştirilen halojenlere (Cl^- , Br^- veya I^-) karşın pK_a değerindeki değişim metil grubunun pozisyonuna göre düzenli bir şekildedir. En düşük değer 6-metil substitue durumunda ve en yüksek değer 5-metil substitue türevlerinde elde edilmiştir (Kaczmarczyk vd., 1999).

Simetrik ve asimetric 4-nitrofenil ve 4-aminofenil substituentli tetra aril porfirinler, nitrobenzende perklorik asitle yapılan titrasyonlarında her nitro grubu yarı nötralizasyon potansiyelini yaklaşık 35 mV azaltırken her bir amino grubu ise yarı nötralizasyon potansiyelini yaklaşık 36.7 mV artırır. 35 ve 36.7 mV değerleri nitrobenzende porfirin sistemi için bir amino grubunun elektron bırakma gücü porfirin sisteminden bir nitro grubunun elektron çekme gücünden daha fazladır (Gündüz vd., 1999).

Metil, hidroksi amino, kloro, bromo, iyodo ve karboksilik anilin türevlerinin baziklikleri nitrobenzen çözücüsü içinde potansiyometrik olarak tayin edildiğinde metil, amino ve hidroksi gruplarının bazikliğini artıran bir etki gösterdiği, ancak diğerlerinin bazikliğı azaltan etki gösterdiği tespit edilmiştir. Anilin üzerinde her bir grubun bazikliğı artırma etkisi hidroksi grubunda para > orto > meta şeklindedir. Halojenler, nitro ve karboksi grupları anilinin bazikliğini azaltır. Azalma halojenlerde orto > meta > para, para türevlerinde sıralama I > Br > Cl ve orto, meta türevlerinde Br > Cl düzenindedir. Nitro grubunun bazikliğı azaltması orto>para>meta sırasındadır. Karboksi gruplarında para > orto > meta şeklindedir. Tüm gruplarda bazikliğı artırma sırası NH₂ > OH > CH₃ ve bazikliğı azaltma sırası NO₂ > COOH > I > Br > Cl sırasındadır (Gündüz vd., 1987).

Metil, hidroksi, metoksi, karboksi, nitro, kloro, bromo ve iyodo gruplarının salisildenanilin'in bazikliğıne etkisi incelendiğinde metil, metoksi ve hidroksi gruplarının amin bileşikleri üzerindeki pozisyonları dikkate alınmadığında bazikliğı artırdığı, karboksi grubunun yalnız orto pozisyonunda bazikliğı artırdığı görülmüştür. Nitro, kloro, bromo ve iyodo grupları amin bileşindeki herhangi bir pozisyonda bazikliğı azaltmıştır (Gündüz vd., 1989).

Tüm alkil asetatlar, amonyum asetatlardan daha baziktir. Ayrıca alkil gruplarının büyüklüğü hesaba katılmazsa, alkil amonyum asetatların bazikliğı alkil gruplarının sayısı arttıkça artar (Gündüz vd., 1987).

1.11. Asidik Titrantlar

Perklorik asit bilinen kuvvetli bir asittir. Genellikle asidik titrant olarak kullanılır. Susuz ortamda perklorik asit titrantı hazırlamak için çözücü olarak genelde asetik asit ve dioksan kullanılır. Konsantre perklorik asidin % 72'si HClO₄ ve % 28'i H₂O'dur. Dolayısıyla titrasyon çözeltisi su ile otomatik olarak seyreltilmiştir. Çözücü asetik asit

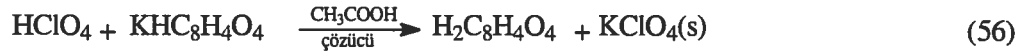
olduğunda, suya eşdeğer miktarda asetik anhidrit ((CH₃CO₂)₂O) ilâve edilerek uzaklaştırılır.



Titrasyonda oluşan perklorat tuzu, asetik asitte çözünmez ve dönüm noktasında belirsizliğe sebep olabilir. Dönüm noktası potansiyometrik olarak belirlenirse elektrotlara zarar verebilir (Hargis, 1988).

Perklorik asitle baz karışımı titre edilecekse, asitin dioksandaki çözeltisi kullanılır. Bunun sebebi, asetik asitin bazları seviyeleme etkisine sahip olmasıdır (Fritz and Schenk, 1979).

Potasyum hidrojen ftalat, trishidroksimetilaminometan ve difenilguanidinin asetik asitteki perklorik asit çözeltisini standardize etmek için kullanılan primer standart bazlardır. Potasyum hidrojen ftalat, sulu baz çözeltilerini standardize etmek için de kullanılır. Hidrojen ftalat iyonu, amfiprotik bir maddedir ve asetik asit içinde asitlerin ayarlanmasında kullanılacak kadar baziktir. Perklorik asitle aşağıdaki reaksiyonu verir (Hargis, 1988).



Asidikten çok bazik olan simetrik ve antisimetrik 4-nitrofenil ve 4-aminofenil substituentli tetra aril porfirinler, nitro benzen ortamında potansiyometrik olarak titre edilebilir. Titre edilen bileşikler, tetrabutil amonyum hidroksit ile titre edilemezken perklorik asit ile yapılan titrasyonlarda iyi bir titrasyon eğrisi ve stokiometrik dönüm noktası verir (Gündüz vd., 1999).

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

1.12. Bazik Titrantlar

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



şeklindedir.

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

İkinci metod *tert*-butilamonyum iyodatın alkoldeki çözeltisi iyon değiştirici reçine içinden geçirilir (Hargis, 1988). Tetraalkil amonyum hidroksit % 1 kadar su ihtiva eden 2-propanolde çok dayanıklıdır. En büyük dezavantajı ise pridin, etilendiamin gibi bazik çözücülerde parçalanmalarıdır (Gündüz, 1988). Tepkime,



ile verilir.

Tetrabutilamonyum hidroksit kadar kuvvetli bazik görülmemesine rağmen, sodyum ve potasyum metoksit metanol-benzen karışımı içinde zayıf asitlerin bazik çözücülerdeki çözeltisinin titrasyonunda kullanılır. Bu ifade Tablo 8'de verilmiştir. Ayrıca titrasyonda oluşan tuz genellikle çözünmez ve bu nedenle dönüm noktasının belirlenmesi güçtür (Hargis, 1988).

Tablo 8. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titrantlar

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

1.13. pH'in Anlamı

Aynı çözücüler kullanıldığında pH=3 çözeltisi pH=4 çözeltisinden on kez daha asidiktir. Tüm çözücüler için universal bir pH skalası yoktur. Bu nedenle sulu çözeltideki pH=6'nın etanol çözeltisindeki pH=7'den daha asidik olduğu söylenemez. Birkaç çözücü için pH'yı kıyaslamak muhtemelen ayırt etmenin en kolay yoludur.

Bu değer saf çözücü için kolayca hesaplanabilir. Çünkü hidrojen iyonunun konsantrasyonu otoprotoliz sabitinin kareköküdür (Hargis, 1988).

Çözeltinin pH'ı sadece proton konsantrasyonuna değil, bununla beraber aktivite katsayısı üzerinden ortamda bulunan hidrojen iyonlarına da bağlıdır. Kimyasal dengede seyreltik çözeltide iyonik türler bulunur, K_c değeri ve diğerleri kantitatif olarak denge

sabiti eşitliğinden, herhangi bir düzeltme yapmadan hesaplanır; iyonik kuvvet sabiti de değişmeden kalır (Partanen and Karki, 1994).

1.14. Susuz Ortamda pH Değeri

Sulu çözeltilerde pH değeri suyun otoprotoliz sabitinin (K_w) izahıyla ilgilidir. İfade, $\text{pH} = -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log K_w + \log C_{\text{OH}^-}$ (59) olarak verilir.

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

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

Sudakine benzer ilişki susuz çözücülerde de bulunabilir. Çeşitli çözücüler farklı K değerlerine sahip olduğundan, nötralleşme noktalarındaki pH değerleri de farklıdır. Benzer şekilde verilen aktivitede, asit çözeltilisinin 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 birim, 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 geçerlidir. Eğer pH liyonyum iyonları bulunmadan belirlenebilirse (sadece amfiprotik çözücülerde meydana gelir), universal bir skala bulunabilir. Fakat hidrojen iyonu aktivitesi bütün çözücüler için geçerlidir. Aşağıdaki eşitlik bütün çözücülere uygulanabilir.

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

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

Deneysel güçlüklerden dolayı madde sabitleri bilgisi yetersizdir. Bu iki tanımlama pratikte sadece küçük bir rol oynamasına rağmen, deneysel üçüncü tanımlamanın daha faydalı olduğu kanıtlandı. Bu sistem Hammet'in (H_0) asit fonksiyonudur. Sulu ortamdaki seyreltik çözeltilerde bu pH değeridir, diğer çözücülerde indikatörlü pH ölçümleriyle kabul edilen değer, belirlenen deneysel verilerden çıkarılır. Herhangi bir çözücü, boyaların

dissosiasyonu yada renkli bazların protonasyon derecesi (örneğin pH ölçümleri), indikatörlerle yapılan ölçümlerle belirlenir.

H_o ifadesi,

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

ile verilir.

Asitlik fonksiyonu seyreltik sulu çözeltilerdeki normal pH değeriyle eşdeğer olduğu sürece bu sistem özellikle konsantre veya susuz çözeltiler için geçerlidir. Pratikte referans bir madde (indikatör) seçilir ve bu ikinci özelliği, değiştirilebilir indikatörle karşılaştırılır. Bu süreç farklı indikatörlerle tekrarlandığında, tüm değerleri kapsayacak kadar skalayı genişletmek mümkündür. Öyle ki onların pK değerleri tüm çözücülerde yaklaşık sabittir. H_o değeri, kuvvetli asitlerde konsantrasyonla umulandan çok daha hızlı artar. Örneğin 6 M $HClO_4$ 'den H_o değeri 1 M $HClO_4$ 'den 100 kez daha büyüktür (Huber, 1967).

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

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

çalışıldığından ve seyreltik çözeltilerde de asitin çok az bir kısmının çözündüğü dikkate alınır solvatize olmuş proton konsantrasyonu, aktif proton konsantrasyonu gibi kabul edilir ve;

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

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

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

şeklinde ifade edilir. Buna göre;

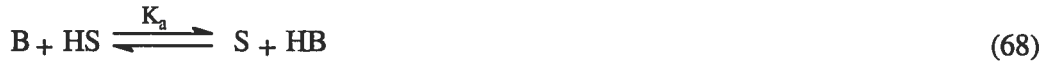
$$K_s = [SH_2^+][S^-] \quad (66)$$

şeklinde verilir (Gündüz, 1988).

1.15. Çözücüler ve pH Ölçümü

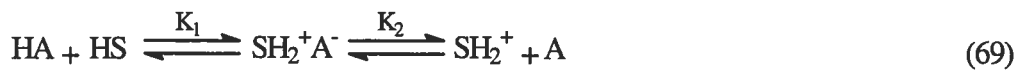
Karışım yada saf susuz ortam çözücülerinde hidrojen iyonlarının aktifliği için potansiyometrik ölçümlerle ilgili uluslararası pH kabulünün tanımı henüz yapılmamıştır. Bu seride bir çeşit geniş kimyasal özellikler bulunur. Çözücü tipinin sınıflandırılması bile zordur. Amfiprotik çözücüler hem asidik hem de bazik özelliğe sahiptirler ve eşitlik (66)'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. Dipolar aprotik çözücüler etkin olarak H^+ verme eğilimine ve asitliğe sahip değildir. 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 transferinin sadece çözünenler arasında oluştuğu düşünülür.

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



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

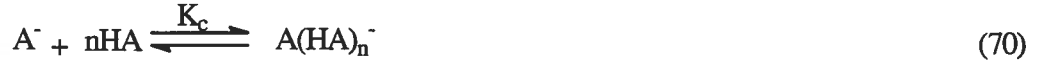
Aprotik çözücülerin bir çoğunda ve gerçekte bütün inerç çözücülerde asitliğin anlamı daha az açıktır. Asit dissosiasyonu aşağıdaki eşitliğe göre iyon çifti oluşumu ile bir arada olabilir. Bunu;



ile gösterbiliriz.

Buradaki K_1 iyonizasyonunu ve K_2 iyon çifti dissosiasyonunu temsil eder. $K_1 \cdot K_2$ çarpımı bilinen K_a 'yı oluşturur. Buna ilâveten, eğer çözücü dissosiasyon ile oluşan anyonik

yada katyonik türler için zayıf solvate etme özelliğine sahipse, dissosiyeye olmamış asit çözünen türler ile solvasyon oluşturabilir. Nötral konjuge asit ile anyonun solvasyonu;



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

Tablo 9. Çözücülerin 25 °C’de pKa ve diğer özellikleri

Çözücü	pK _s	Dielektrik Sabiti F/m	Dipol Moment (D) C.mm = A.m.s	Viskozite N.s.m ⁻²
Amfiprotik Nötral				
Su	14.2	78.0	1.83	0.89
2-propanol	20.6	19.4	1.66	2.08
Tert-Butanol	22.0	12.0	1.66	-
Etilen Glikol	15.8	38.0	2.28	16.90
Amfiprotik Protojenik				
Asetik Asit	14.5	6.0	-	1.23
Amfiprotik Protofilik				
Formamid	-	109.0	3.73	3.30
Dimetil Sülfoksit	33.0	46.0	3.96	1.96
Dipolar Aprotik Protofilik				
N,N'-Dimetil Formamid	18.0	37.0	3.86	0.80
Dioksan	-	2.2	0.45	1.20
Dipolar Aprotik Protobik				
Asetonitril	33.0	36.0	3.92	0.34
Nitrometan	-	36.0	3.56	0.61
İnert				
Karbontetraklorür	-	2.0	0.00	0.88

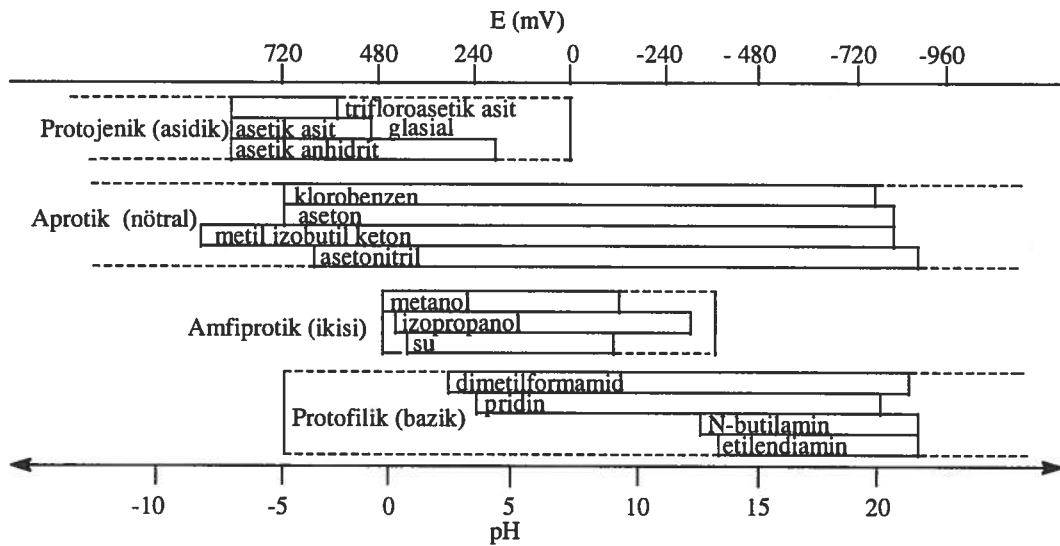
Sonraki denge özellikle susuz ortam titrasyonlarında sıkıntı vericidir. Çünkü son nokta, bazik titrant ve HA'nın konjugeleri arasındaki yarışmadan dolayı kaybolur. İnert çözücülerdeki bu konjugasyon oligomerlere hatta polimerik basamaklara kadar ilerleyebilir ve herhangi bir türün dissosiyasyonu olmuş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

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

verebilirken pH^* 'ın ya sulu pH skalası ya da herhangi bir diğer çözücüsünün pH^* skalası ile ilgisi belirlenemez.

Diğer yaygın süreç, basitçe $pH(x)$ ölçümleri için hücre kalibrasyonunda NBS-merkezli sulu pH standartları kullanılır. Bunun anlamı, hücre potansiyelinin tamamıyla belirsiz olmasıdır. Özellikle çözücü ve su arasındaki geniş E_j değişimi muhtemeldir. En iyi ölçümler tekrarlanabilir. Bunlar sabit çözücü bileşiminde değişik bilinmeyen maddeler için asitlikleri hakkında bağıl bilgi verebilir. Sık sık okunan hücre mV değerleri pH değerlerinden daha çok kullanılır. Çünkü pH, yaygın olan 0-14 aralığını kolaylıkla aşabilir.

Şekil 14'de pH-mV bileşimi sulu çözeltide $pH 7 = 0 V$ 'da izopotansiyel noktaya sahip olduğunda pH ve voltaj oranı değişik çözücüler için gözlenir.



Şekil 14. Değişik çözücüler için gözlenen pH ve voltaj oranı

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

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

$s\gamma H$, proton transfer aktivite sabitidir. $s\gamma H$ değeri, referans tuz kabul edilen PH_4As/BPh_4 'den türetilir. Bu durum her zaman geçerli değildir. Seyreltik madde içeren çözücülerde pH^* pa_H^{*+} 'a yaklaştığı değerlendirilebilir. Su için belirlendiğinde, gerçekte

pratik kullanımı su ve susuz ortamda kullanılan skala arasındaki tam ilişki E_j bileşeni içermelidir. Bu ilişkiyi;

$$pH_w(x) - pH^*(x) = -\log s\gamma_H + (\Delta E_j F / RT) \cdot \ln 10 \quad (72)$$

ile verebiliriz ve $s\gamma_H$ için türetilen değerler kullanıldığında, değişik atomlar için E_j değerlendirmesi mümkündür.

1.16. Asitlik Sabitinin Belirlenmesi ve Formüllendirilmesi

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

Çözeltiler içindeki asit-baz dengelerini daha iyi anlamak için genellikle polar aprotik çözücüler kullanılır. Bu polar aprotik çözücüler çok zayıf olmasına rağmen yine de ölçülebilir amfiprotik özellikler gösterir. Kuvvetli farklandırma özellikleri sebebiyle suda gözlenemeyen bazı özellikler polar aprotik çözücülerde gözlenebilir. Hetero ve homo sistemlerin her ikisindeki konjugasyon dengeleri örnek olarak verilebilir. Sulu ortamda, bunun yüksek polarite ve diğer türlerle proton değişimiyle, poliprotik dengenin boyutu polar aprotik çözücülerin oluşturduğu ortamla bağlı olarak oldukça sınırlıdır (Rossiter and Hamilton, 1986).

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 dissosiasyon 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, dissosiasyon ve klasik asitlik sabitini belirleriz.

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

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

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

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

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

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

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

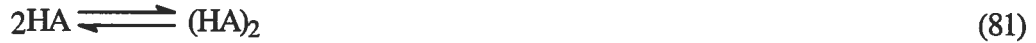
Asitlerin susuz çözücülerdeki asitlik sabitleri yaygın olarak iletkenlik, EMK (elektromotor kuvvet) ve spektrofotometrik metotlarla belirlenir. Sülfürik asitle yapılan temel çalışmalar için kriyoskopik metodun kullanışlı olduğu ispatlanmıştır. İletkenlik ve EMK yöntemleri molekülü iyon çiftlerinden,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

Genel olarak iki asitin bağlı asitlik sabitini belirlemek, özellikle biri indikatör ise, asitlerin sabitlerini tek başına belirlemekten daha kolaydır. Doğru metotların uygulamalarındaki güçlüklerden kaçınmak ve işlemi kolaylaştırmak için bazı ihmaller yapılır. Örneğin, iyonlar arası kuvvetler yok sayılabilir. Dielektrik sabiti düşük olduğu zaman bu mümkündür. Gerçekte dielektrik sabitiyle tersinir çeşitli iyonlar arası kuvvetler

mevcuttur. Çözeltideki iyonik kuvvetler, iyonların çoğu iyon çifti olarak bağlı olduğundan çok küçüktür. Asit konsantrasyonu düşük tutulmadıkça iyonların aktifliği, iyon çiftleri ve moleküller, iyonlar arası kuvvetler yok sayılsa bile bunların konsantrasyonlarından farklıdır. Böylece asitlik sabiti (K_a) ile deneysel olarak elde edilen (Q_a) denge sabitlerinin aynı kabul edilmesi asit konsantrasyonundan bağımsız olduğu ispatlanmadıkça uygun değildir (King, 1965).

1.17. Titrasyon Eğrisi

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



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



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

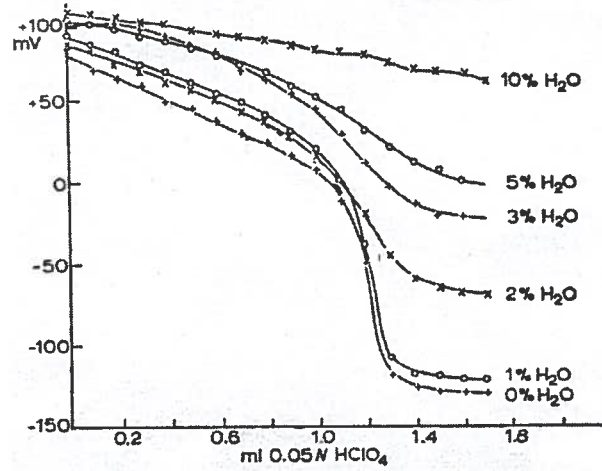
1.18. Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Faktörler

1.18.1. Su Etkisi

Su asidik çözücüde zayıf baz ve bazik çözücüde zayıf asit olarak proton için seviyeleme etkisi dolayısıyla çözücüyle rekabet eder. Eşdeğerlik noktası yakınlarında küçük pH aralıklarından dolayı elde edilen titrasyon sonuçları çok hassas değildir. Su miktarı titre edilen asit ve bazın kuvvetine bağlı olarak kısmen tolere edilebilir. Birçok amin asetik asitte az çok kuvvetli bazdır. Çözücü % 2-3 kadar su içerdiğinde titre edilebilir. Bir diğer yünden % 0.2 kadar su, kafeinde olduğu gibi zayıf bazların titrasyonunun başarısına engel olabilir (Hargis, 1988).

Çözücünün su içeriği mümkün olduğunca az olmalıdır. Asetik asit için en fazla % 3 olması tavsiye edilir. Markunas ve Riddicic titrasyonda başlangıç hacmi 30 mL olan asetik

asetik % 1.5'den fazla su içermemesi gerektiğini belirtmiştir. Başarılı bir titrasyon için su içeriğinin % 0.3'ü aşmaması gerekir. Kuvvetli asit kuvvetli baz ile potansiyometrik titrasyonunda asetik asitteki su içeriği % 3 kadar olmasına rağmen kullanılabilir (Şekil 15).



Şekil 15. % Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asitteki çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asitin 0.05 N'lik çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyonu

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

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

Genel olarak tüm çözücülerdeki su içeriği mümkün olan en düşük miktarda tutulmalıdır.

1.18.2. Sıcaklık Etkisi

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

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

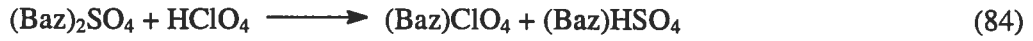
1.18.3. Tuz Etkisi

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

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

1.18.4. Sülfat İyonu Etkisi

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



şeklinde verilebilir.

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

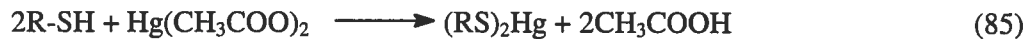
Gauntier ve Pellerin, baryum asetatın susuz asetik asit içindeki çözeltisini kullanarak sülfat iyonunun bozucu etkisini ortadan kaldırmayı denedi. Organik baryum tuzu bu ortamda baz gibi titre edilir. Diğer yandan baryum sülfat, susuz asetik asit içinde sudakinden daha fazla çözünür. Ayrıca benzidin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

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

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

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

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



Bayer ve Posgay bu reaksiyonun susuz asetik asit ortamında oluştuğunu buldular. –SH veya = S gruplarının etkisini gidermek için % 3'lük civa asetatın susuz asetik asitteki çözeltisinin biraz aşırısı (stokiyometrik miktardan biraz fazlası) bu sınıf sülfür içeren organik maddelerin susuz asetik asitteki çözeltisine ilâve edilir. Bu yöntem tiyamazol, tiyokarbamid, tiosinamin, disülfiram, metiltiourasil ve tiobarbitali belirlemek için başarılı bir yöntemdir (Kucharsyk and Safarik, 1965).

1.19. Potansiyometrik Titrasyon

Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmezken, yapılan potansiyel ölçümlerine dayanan yöntemlerdir. 20. yüzyılın başından beri potansiyometrik teknikler, titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılır. Titrimetri yüksek hassasiyetle, kolay ve kullanışlı olması nedeniyle hala geniş ölçüde kullanılmaktadır. Titrimetri, kesin bir metot olarak çalışılabilir. Titrant konsantrasyonu kesin biliniyor ve kullanılan volumetrik kaplar ileri bir kalibrasyona ihtiyaç duymadığı sürece doğru titrasyonlar için kalibrasyon eğrilerine ihtiyaç duymazlar (Dasgupta vd., 2001). Daha sonraları bu yöntemlerle iyon seçici bir membran elektrodun doğrudan potansiyeli ölçülerek iyon derişimi belirlenmektedir. Bu elektrodun önemli ölçüde girişimlere neden olmaksızın pek çok sayıda anyon ve katyonun kantitatif tayininin hızlı ve uygun olarak yapılmasına imkan sağlar.

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

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

Potansiyometrik yöntemlerin gerektirdiği düzenekler basit ve ucuzdur. Bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve potansiyel ölçüm cihazını içerirler. Çözeltiye daldırılan iki elektrotla meydana getirilen galvanik pilin (hücrenin) potansiyeli (EMK) ölçülür. Elektrotlardan birisi referans elektrot, diğeryse indikatör elektrottur. Referans elektrot potansiyeli daldırıldığı çözeltiden etkilenmez. Potansiyeli sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır, sıcaklık yükselmesi potansiyelin düşmesine neden olur. İndikatör elektrot,

daldırıldığı çözeltilerde bulunan elektroaktif iyonun konsantrasyonuna bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Bu özellik Nerst denklemiyle verilir.

$$E = E_o - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_i}{a_y} \quad (86)$$

a_i : İndirgenmiş iyon, a_y : Yükseltgenmiş iyon

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

Potansiyometrik titrasyon tekniğinin önemli bir avantajı, spektrofotometrik yöntemlerle belirlenemeyen asitlik sabiti değerinin belirlenmesinde kullanılmasıdır. Ayrıca otomatik potansiyometrik titrasyonlar bir çok veriyi başarıyla verebilir, titrasyon grafiklerini oluşturabilir ve elde edilen asitlik sabitleri yüksek kesinlikte (Martinez vd., 2000).

1.19.1. Referans Elektrotlar

Birçok elektroanalitik uygulamada elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltilerin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenir. Bu tanıma uyan elektrot referans olarak adlandırılır. Referans elektrotlar standart elektrot olarak da adlandırılır. Böyle elektrotlar yardımıyla elektrot haline getirilebilen çözeltilerde bulunan iyonların aktiviteleri veya konsantrasyonları tayin edilir.

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



Böyle bir reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klorür iyonu konsantrasyonuna bağlıdır. Doymuş kalomel elektrot, kolay hazırlanması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılır. Diğer referans elektrotla kıyaslandığında, sıcaklık sabitinin önemli ölçüde büyük olduğu görülür. Diğer bir dezavantajı sıcaklık değiştiğinde potansiyelin yeni bir değer alması, potasyum klorür ile kalomelin çözünürlük dengesinin

yeniden kurulmasının zaman alması, çok yavaş olmasıdır. Bir başka referans elektrot olan gümüş-gümüş klorür elektrotları;



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

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



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

1.19.2. İndikatör Elektrotlar

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

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

Bir metal elektrot, kendi katyonuyla çökelek veya dayanıklı kompleks iyon oluşturan bir anyonun aktivitesine cevap verecek şekilde tasarlanabilir. Az çözünen bir

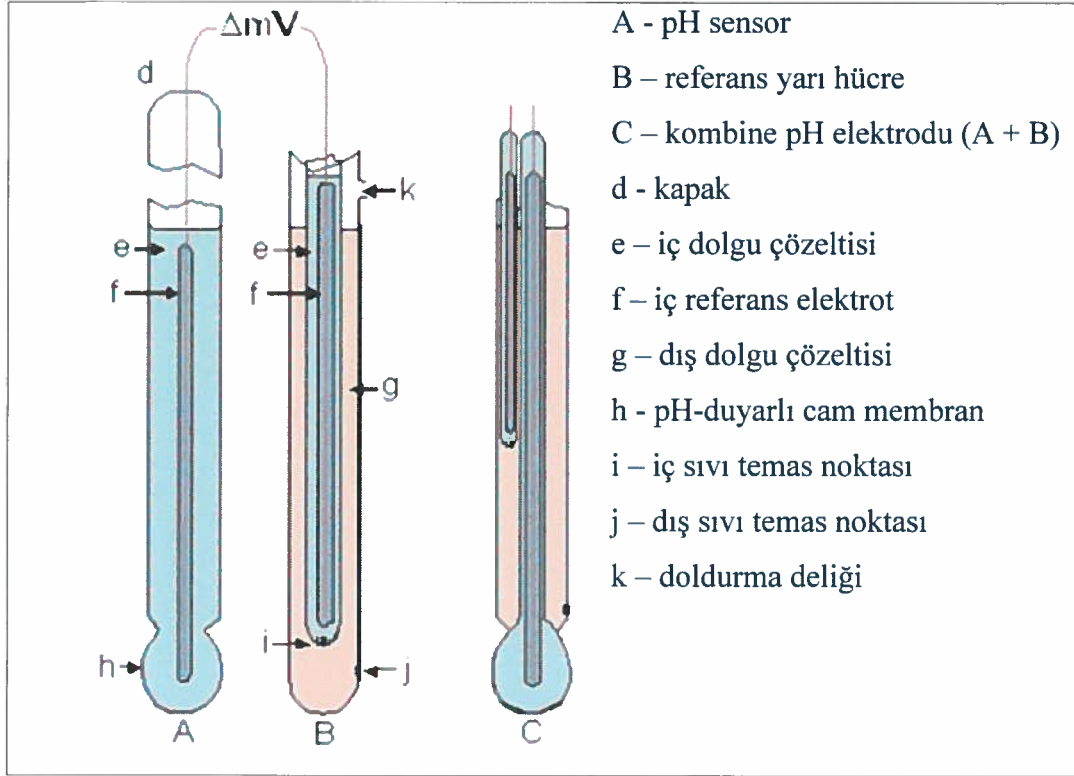
tuzun doymun çözeltilisi ile dengede olan metallere II. sınıf elektrotlar adı verilir. Bunlar karşılaştırma elektrodu olarak kullanılır. AgCl'ün doymun çözeltilisi ile dengede bulunan Ag metali ve Hg₂Cl₂'ün doymun çözeltilisiyle dengede bulunan Hg metali bütün elektrotlara örnektir.

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

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

Ayrıca anyon ve katyonun doğrudan potansiyometrik ölçümlerle hızlı ve seçici tayinine imkan veren çeşitli membran elektrotlar vardır (Yıldız ve Genç, 1993; Gündüz, 1988; Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1992).

pH cam elektrotlar hidrojen iyonlarına duyarlıdır. Genellikle özel bir lambaya bağlanmış iç referans elektrotlu ve içi çözeltiliyle doldurulmuş yüksek dirençli cam gövdeden oluşur (Covington vd., 1985). Mevcut pH elektrotların çoğu referans ve pH duyarlı kısmın bir arada aynı elektrot içinde bulunduğu kombine elektrotlardır (Willard , 1998). pH ve referans elektrotlar ayrı olarak da hala kullanılmaktadır, fakat bu eğilim araştırma ölçümlerinde yüksek kesinlik içindir. Doğal olarak kombine pH elektrotların kullanımı çok daha pratiktir. Kombine pH elektrodunun kısımları Şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16. Kombine pH elektrodun kısımları

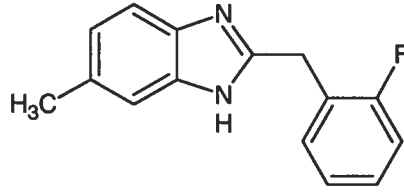
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneylerde Kullanılan Madde ve Cihazlar

2.1.1. Çalışılan Maddeler

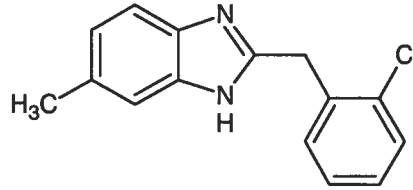
On adet benzimidazol türevi bileşik ile çalışıldı. Bu bileşikler çalışma sırasına göre, bileşik isimleri ve molekül formülleri ile birlikte verildi.

1. Bileşik :



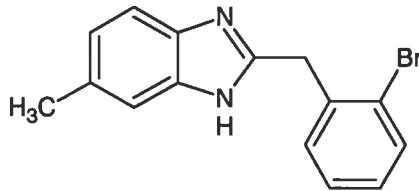
Şekil 17. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1H-benzimidazol

2. Bileşik :



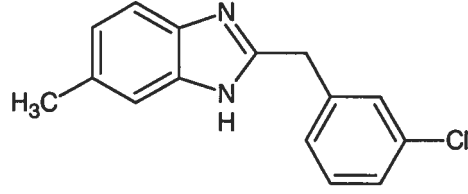
Şekil 18. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1H-benzimidazol

3. Bileşik :



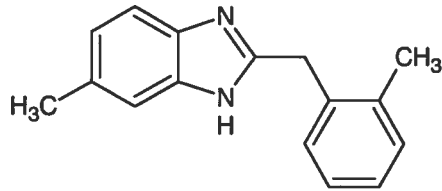
Şekil 19. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol

4. Bileşik :



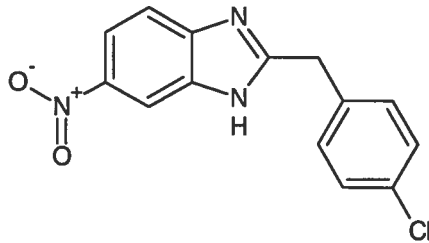
Şekil 20. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol

5. Bileşik :



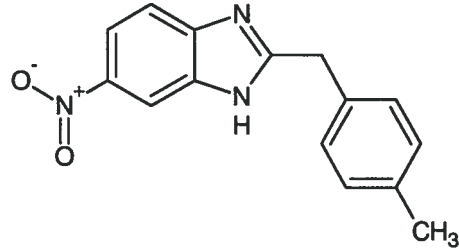
Şekil 21. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol

6. Bileşik :



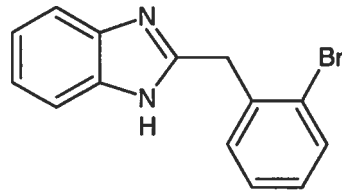
Şekil 22. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol

7. Bileşik :



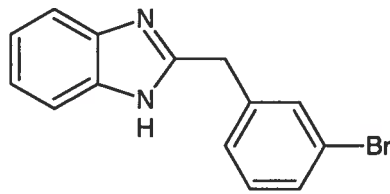
Şekil 23. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol

8. Bileşik :



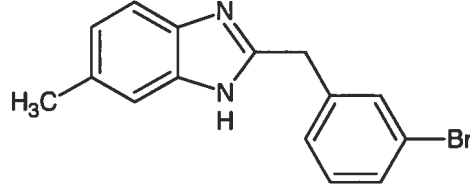
Şekil 24. 2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol

9. Bileşik :



Şekil 25. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol

10. Bileşik :



Şekil 26. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol

Potansiyel biyolojik aktif bazı benzimidazol türevi yapısındaki 10 farklı bileşiğin asitlik sabiti, susuz ortamda potansiyometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Asitliklerine bakılan maddeler, yukarıda açık yapıları ile birlikte verilmiştir. Bu benzimidazol türevi bileşikler, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiştir.

2.1.2. Çözücüler

Benzimidazol türevi yapısındaki 10 farklı bileşiğin asitlik sabitlerinin tayininde, susuz ortam çözücülerinden 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid (DMF), *tert*-butanol ve asetonitril tercih edilmiştir. Yapılan tercihte, titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Titrant olarak tetrabutylamonyum hidroksit (TBAH)'in 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Çözücüler 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitril Merck firmasından temin edilmiştir.

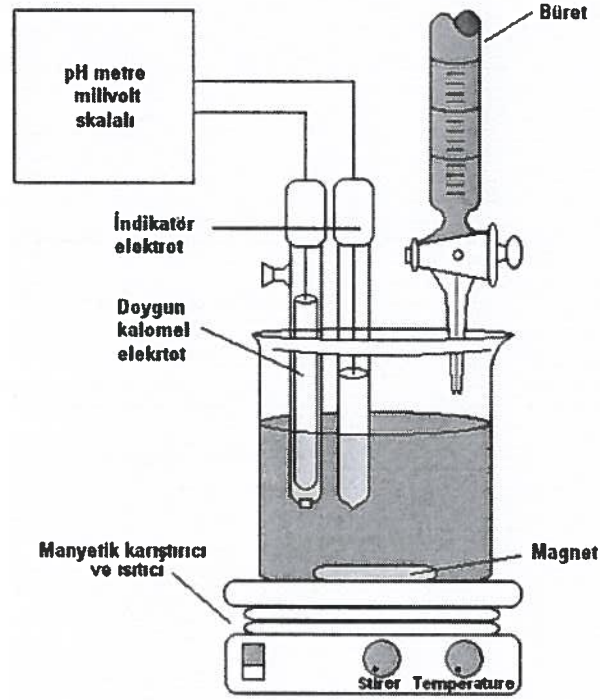
2.1.3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olan TBAH kullanıldı. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutylamonyum hidroksit'in (TBAH) 2-propanoldeki standart 0.1 N çözeltisi seyreltilerek 0.05 N 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. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle ingold kombine pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 50 µL mikropipet kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 27’de verilmiştir.



Şekil 27. Potansiyometrik titrasyon deney düzeneği

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

Benzimidazol türevi yapısındaki 10 farklı bileşik 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrilde 10^{-3} M 100 mL çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak kullanılan TBAH’ın 2-propanoldeki 0.1 N standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL çözeltisi hazırlandı.

2.3. Deneyin Yapılışı

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği kuruldu. Tampon tabletler yardımıyla pH 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. Benzimidazol türevi bileşiklerinin hazırlanan 10^{-3} M 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 TBAH

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 ile Asitlik 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 pKa değerleri pH değerlerine eşit olduğu için pH değerleri pKa değerleri olarak alındı. Zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide;

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA]$$

olduğundan $pH = pKa$ elde edilir (İslamoğlu, 2006).

2.5. Yarı Nötralizasyon Yöntemi ile Dönüm Noktası Tayini

Tablo 10'da örnek olarak, zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğinin 2-propanol ortamındaki potansiyometrik metodla titrasyon sonuçları verilmiştir.

Tablo 10. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşğin potansiyometrik titrasyonunun 2-propanoldeki deney sonuçları

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

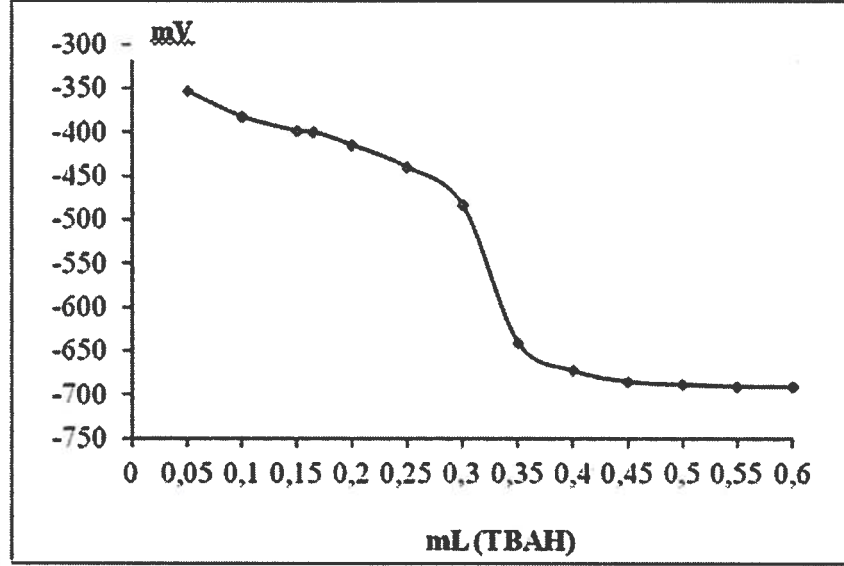
Bu değerlerden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci türev ve ikinci türev eğrisi çizilir (Şekil 29–30-31). Bunun için $\Delta E/\Delta V$ değeri hesaplanarak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilir. $\Delta E/\Delta V$ değerleri titrant hacmine karşı hesaplanmıştır (Tablo 11).

Tablo 11. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşimin potansiyometrik titrasyonunun 2-propdeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri

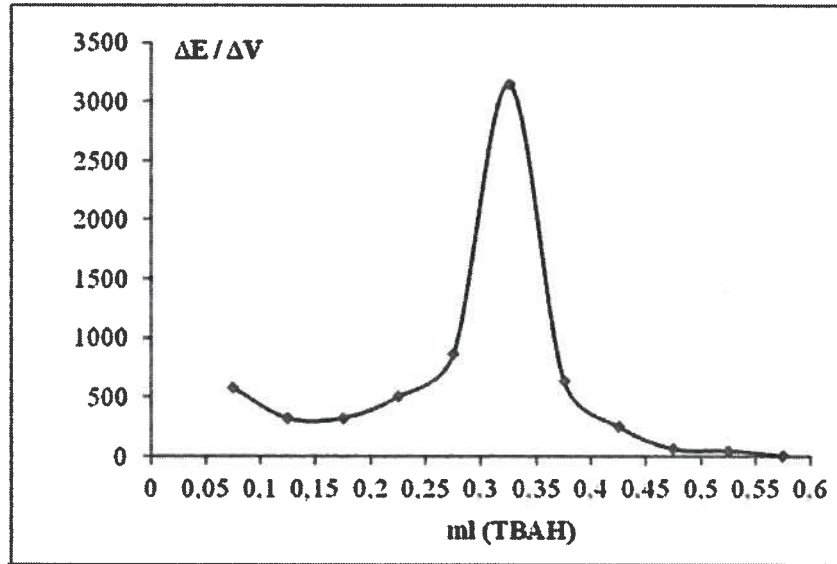
TBAH (mL)	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0.15	-398.8	324	3600
0.20	-415.0		
0.25	-440.2	504	7160
		862	
0.30	-483.3	3146	45680
0.35	-640.6		
0.40	-672.4	636	-7720
		250	
0.45	-684.9	62	-3760
0.50	-688.0		
0.55			

Birinci ve ikinci türev eğrisinden yararlanarak, titrasyonun dönüm noktası belirlendi. Tablo 11'deki değerlerden dönüm noktası 0.30 - 0.35 mL arasında olduğu görüldü. Dönüm noktası 0.32 mL titrant hacmine karşın olan -561.9 mV'dur (Şekil 28). Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0.16 mL olup pH değeri ise 14.070 dir. Yarı nötralizasyondaki $pH = pK_a$ olduğundan, zayıf asidik özellik gösteren bu organik bileşimin

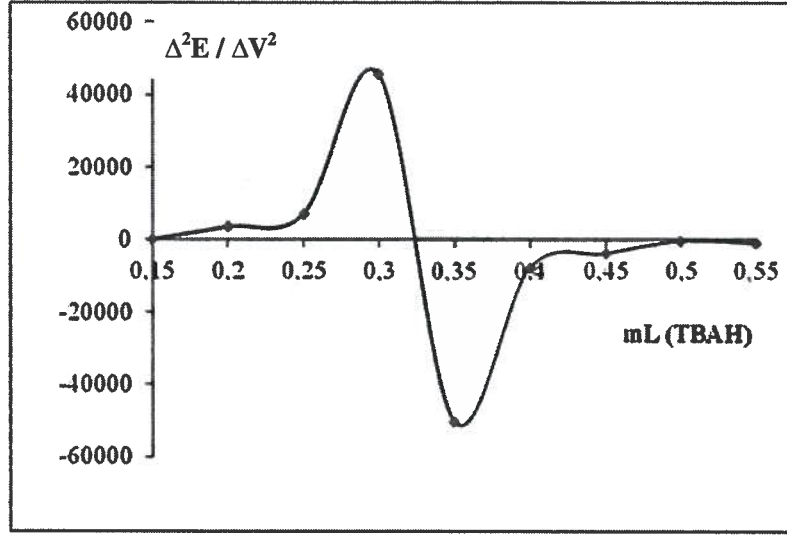
potansiyometrik titrasyonunun 2-propanoldeki pK_a değeri 14.070, yarı nötralizasyon potansiyeli -402.0 olarak hesaplanmıştır.



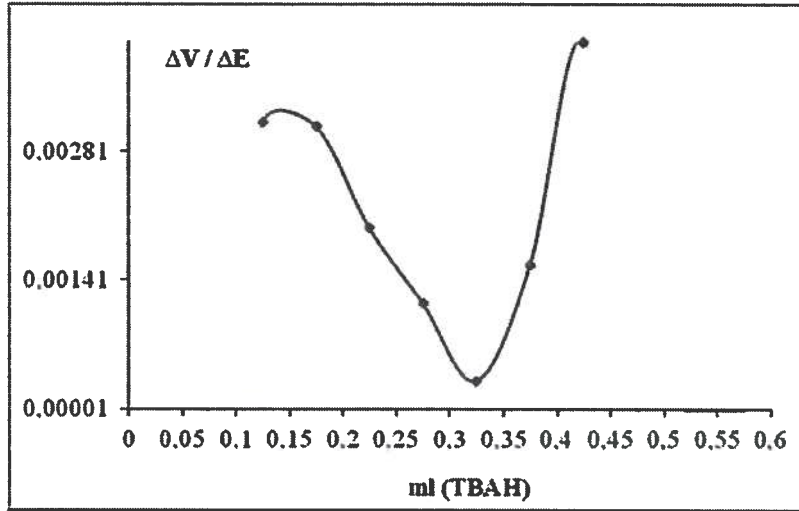
Şekil 28. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin TBAH ile 2-propanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen mV-mL (TBAH) grafiği



Şekil 29. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin TBAH ile 2-propanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL (TBAH) grafiği



Şekil 30. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin TBAH ile 2-propanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta^2 V$ -mL (TBAH) grafiği



Şekil 31. Zayıf asidik özellik gösteren organik bir bileşiğin TBAH ile 2-propanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL (TBAH) grafiği

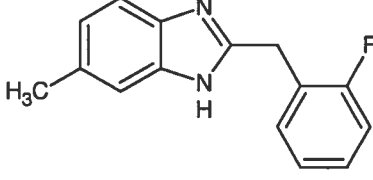
Beş deney için elde edilen pK_a ve HNP değerleri için ortalama değerleri hesaplandı, ortalama değerler kullanılarak,

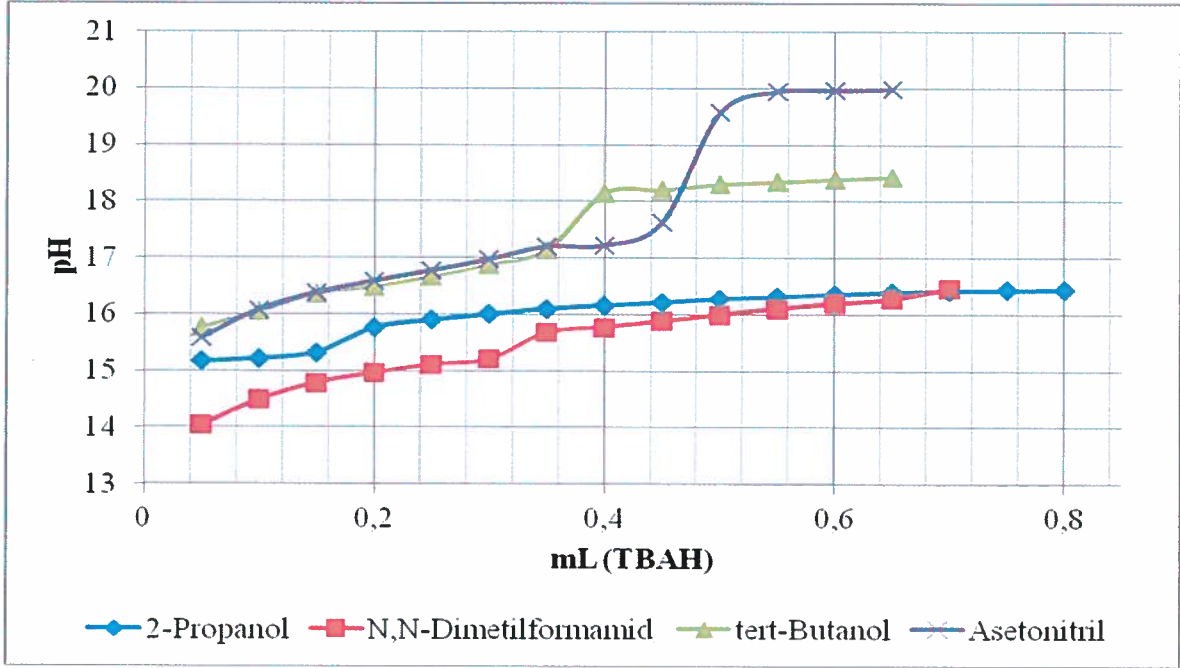
$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad \text{formülü ile standart sapma değerleri hesaplandı.}$$

3. BULGULAR

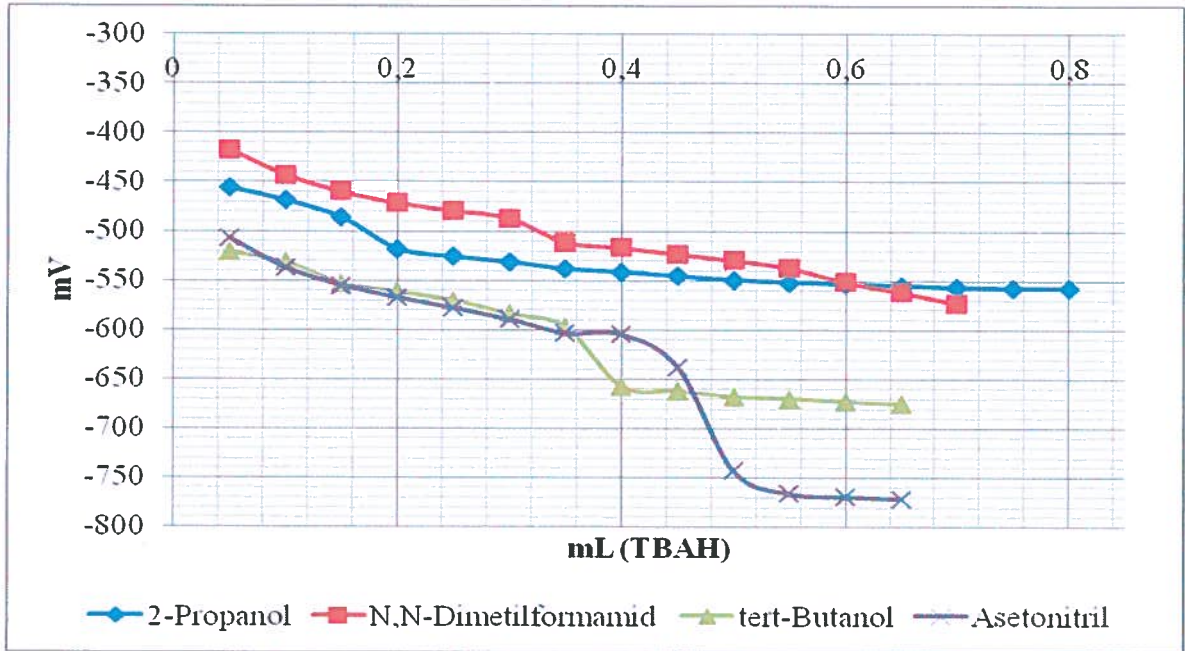
Bu bölümde benzimidazol türevleri yapısındaki 10 farklı bileşiğin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonytril çözücülerindeki 10^{-3} M çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak Tablo 12-21'de verilmiştir. Ayrıca asitlerin, 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 32-80'de verilmiştir. Deneyler beşer kez tekrarlanmıştır. Bu grafikler Microsoft Office Excel programında, maddelerin formülleri Chem Scetch programında çizilmiştir. Asitlerin formülleri, çalışılan her çözücüde okunan pH ve mV değerleri ve çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 12. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

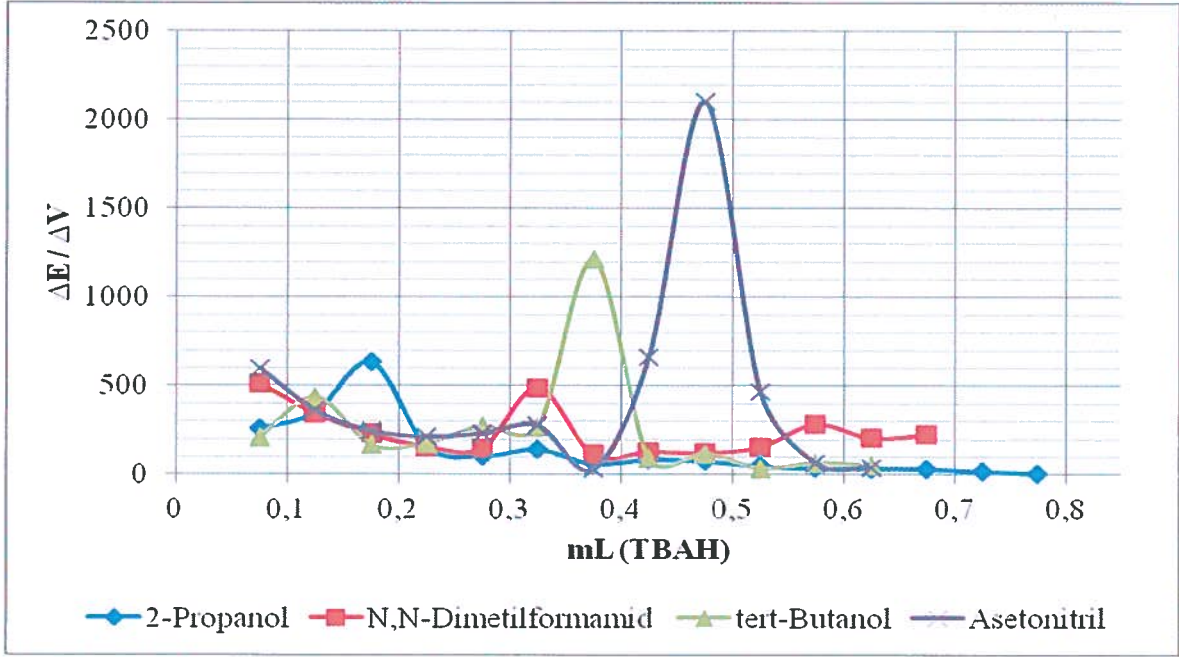
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	15.16	-455.7	14.00	-415.0	15.69	-515.1	15.46	-501.2
0.10	15.21	-468.6	14.43	-438.6	16.08	-537.3	15.96	-530.1
0.15	15.32	-486.2	14.69	-454.6	16.35	-552.9	16.29	-549.4
0.20	15.76	-518.0	14.89	-466.3	16.48	-560.5	16.50	-561.8
0.25	15.90	-525.9	15.07	-476.8	16.69	-572.9	16.66	-571.2
0.30	16.00	-531.2	15.20	-485.0	16.83	-581.1	16.81	-580.2
0.35	16.10	-538.3	15.34	-492.9	17.88	-642.8	17.38	-612.3
0.40	16.16	-541.4	15.47	-500.8	18.29	-667.8	17.49	-622.1
0.45	16.22	-545.6	15.58	-507.5	18.48	-678.4	17.67	-634.6
0.50	16.28	-549.4	15.72	-515.8	18.47	-679.7	17.77	-642.9
0.55	16.31	-551.8	15.90	-526.0	18.51	-681.3	17.84	-649.3
0.60	16.36	-553.6	17.35	-634.3	18.52	-681.9		
0.65	16.39	-555.3	17.47	-641.1				
0.70	16.42	-557.0	17.55	-655.3				
0.75	16.43	-557.9	17.65	-661.0				
0.80	16.44	-558.3	17.74	-677.1				
0.85			17.86	-684.3				
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	1. Bileşik : 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol							
								



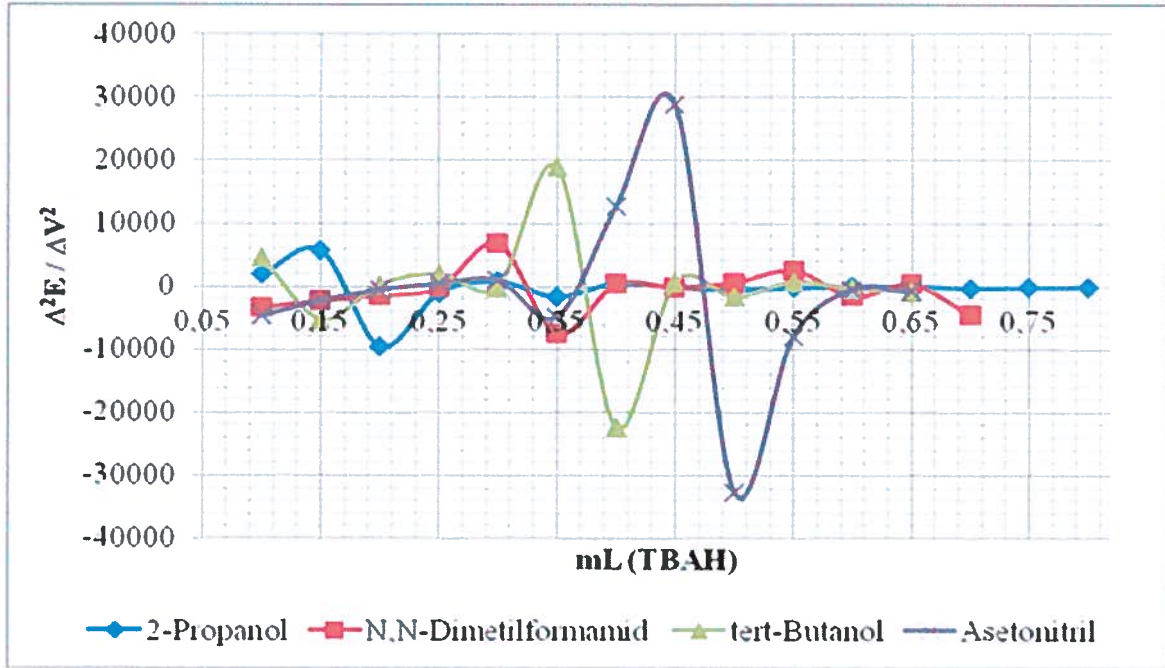
Şekil 32. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



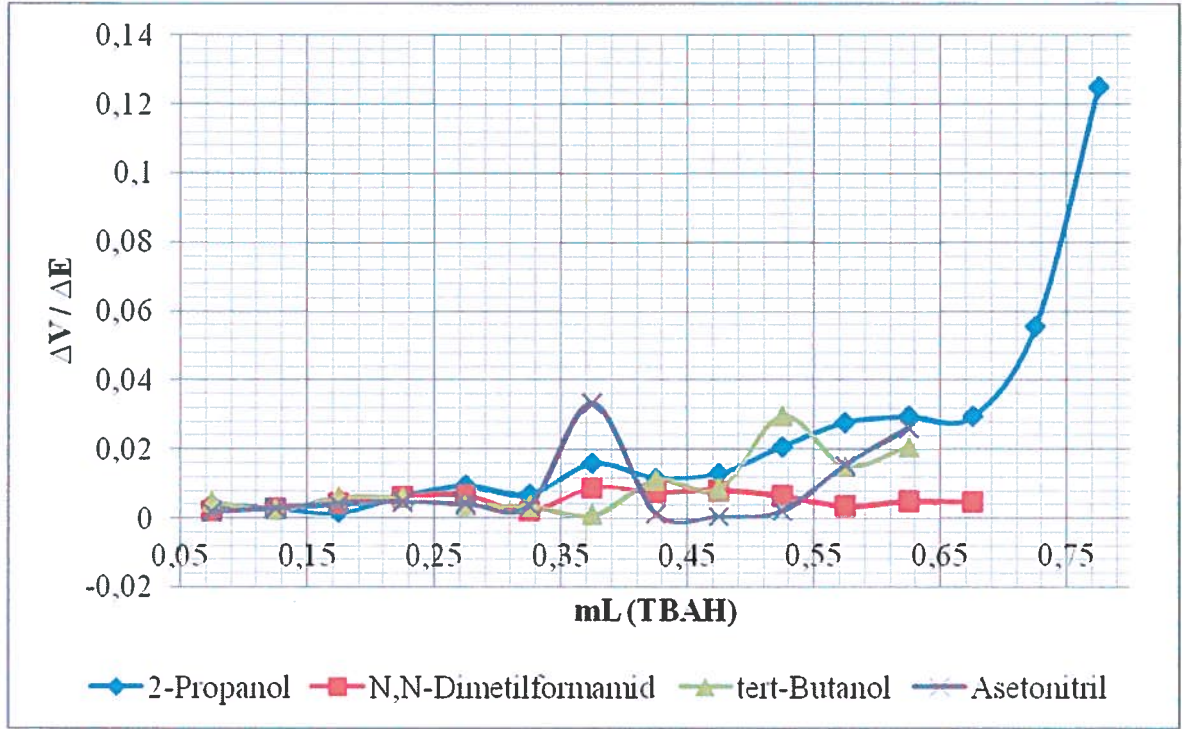
Şekil 33. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 34. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

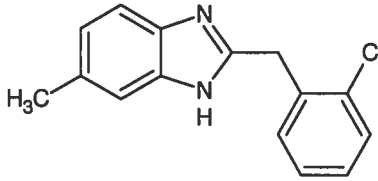


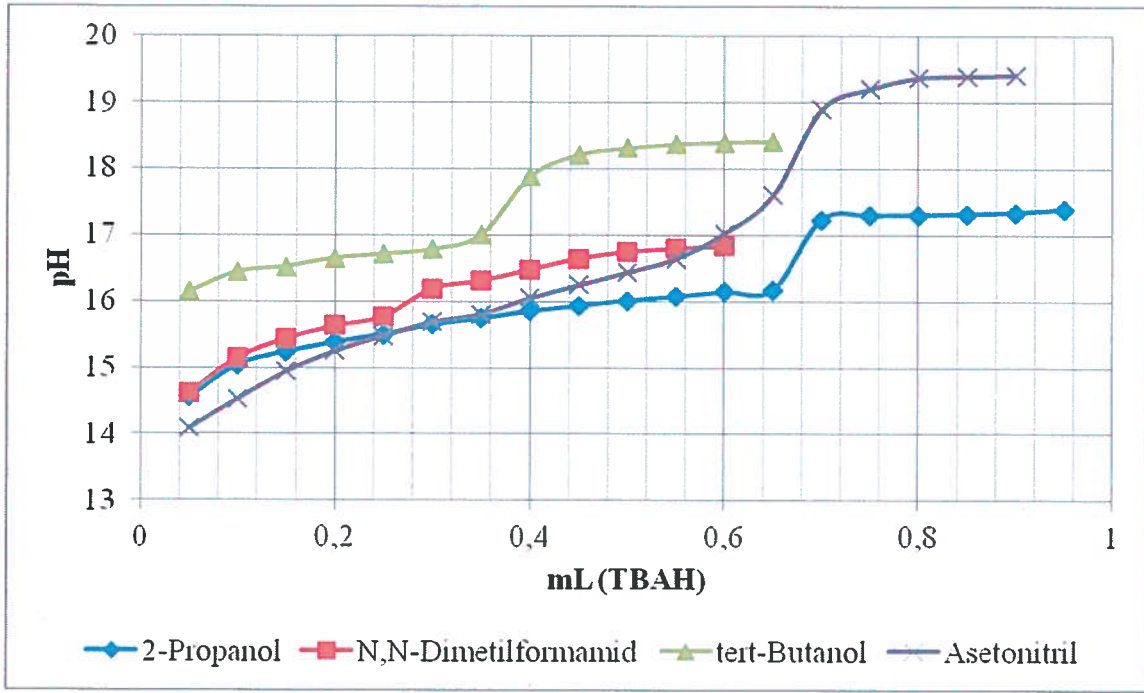
Şekil 35. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



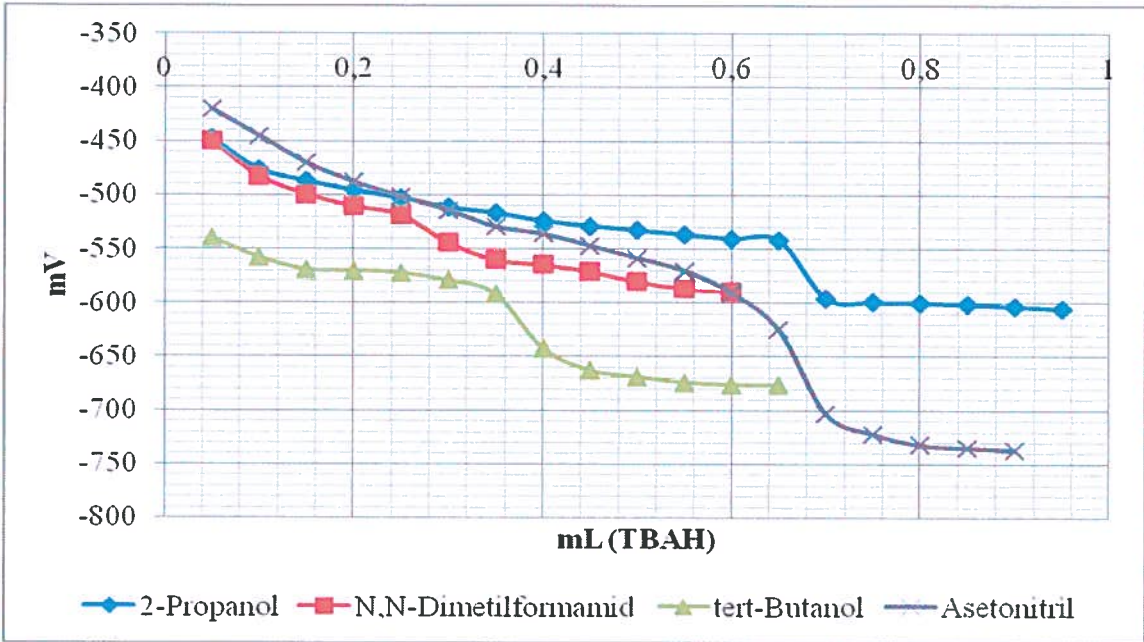
Şekil 36. 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0,05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 13. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

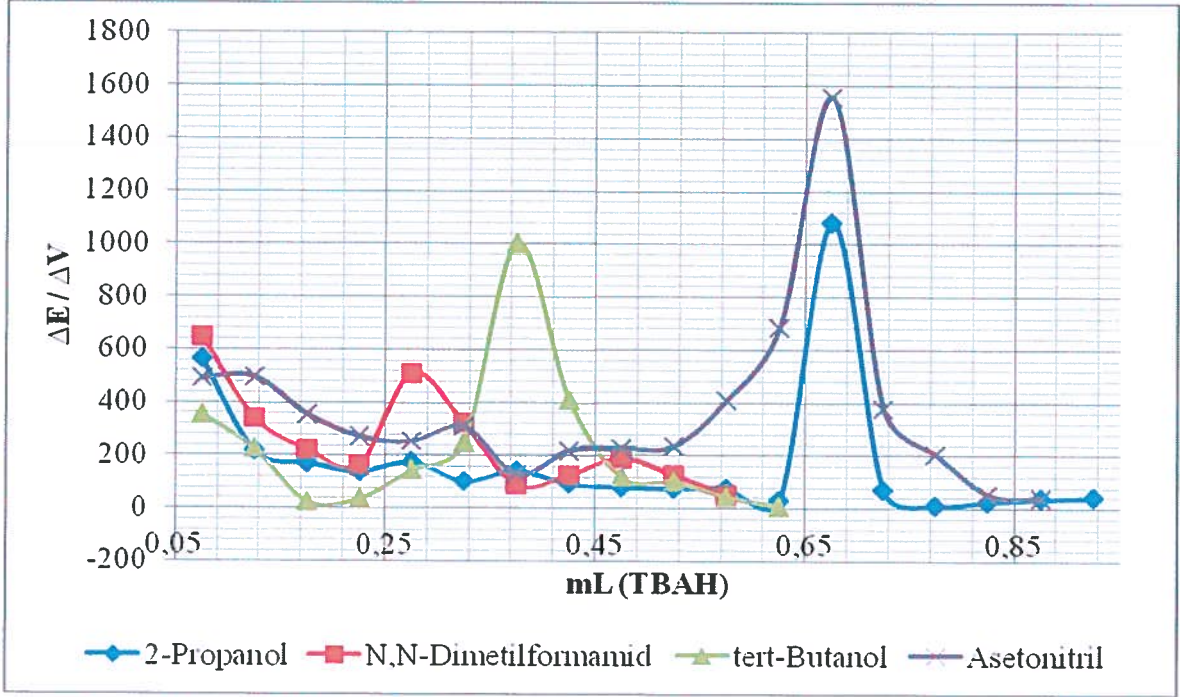
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	14.56	-447.7	14.62	-450.1	16.14	-540.2	14.09	-420.6
0.10	15.04	-475.9	15.15	-482.4	16.44	-557.9	14.53	-445.2
0.15	15.24	-486.9	15.44	-499.4	16.52	-569.2	14.94	-470.1
0.20	15.38	-495.6	15.63	-510.5	16.65	-570.5	15.25	-487.9
0.25	15.50	-502.7	15.77	-518.7	16.71	-572.4	15.48	-501.5
0.30	15.65	-511.6	16.19	-544.2	16.78	-579.6	15.69	-514.2
0.35	15.74	-516.8	16.31	-560.3	17.00	-592.1	15.81	-529.6
0.40	15.85	-524.1	16.48	-564.7	17.88	-642.3	16.05	-536.1
0.45	15.93	-528.8	16.65	-571.0	18.21	-662.9	16.25	-547.1
0.50	16.01	-532.9	16.75	-580.5	18.31	-668.9	16.44	-558.5
0.55	16.07	-536.7	16.80	-586.8	18.37	-674.0	16.65	-570.3
0.60	16.14	-540.6	16.84	-589.4	18.40	-676.2	17.03	-590.8
0.65	16.17	-542.2			18.41	-676.7	17.60	-625.1
0.70	17.23	-596.2					18.90	-702.9
0.75	17.29	-599.7					19.21	-721.7
0.80	17.30	-600.4					19.38	-732.0
0.85	17.32	-601.8					19.40	-734.7
0.90	17.34	-603.7					19.42	-736.6
0.95	17.39	-605.9						
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	2. Bileşik : 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1<i>H</i>-benzimidazol							
								



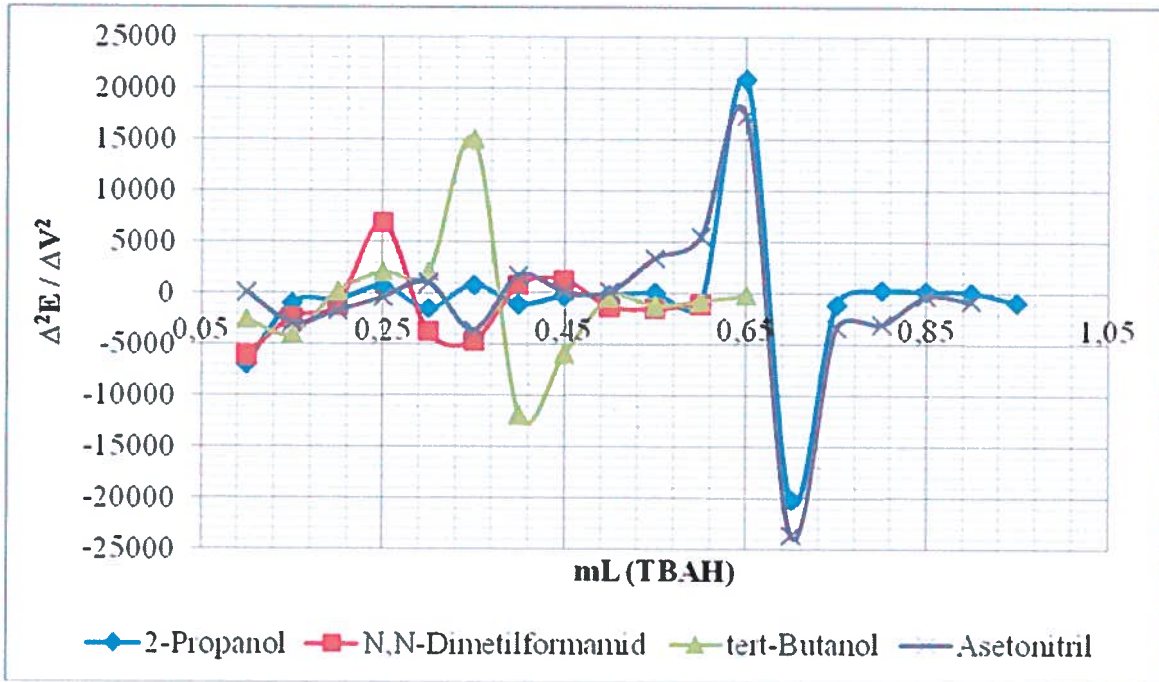
Şekil 37. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



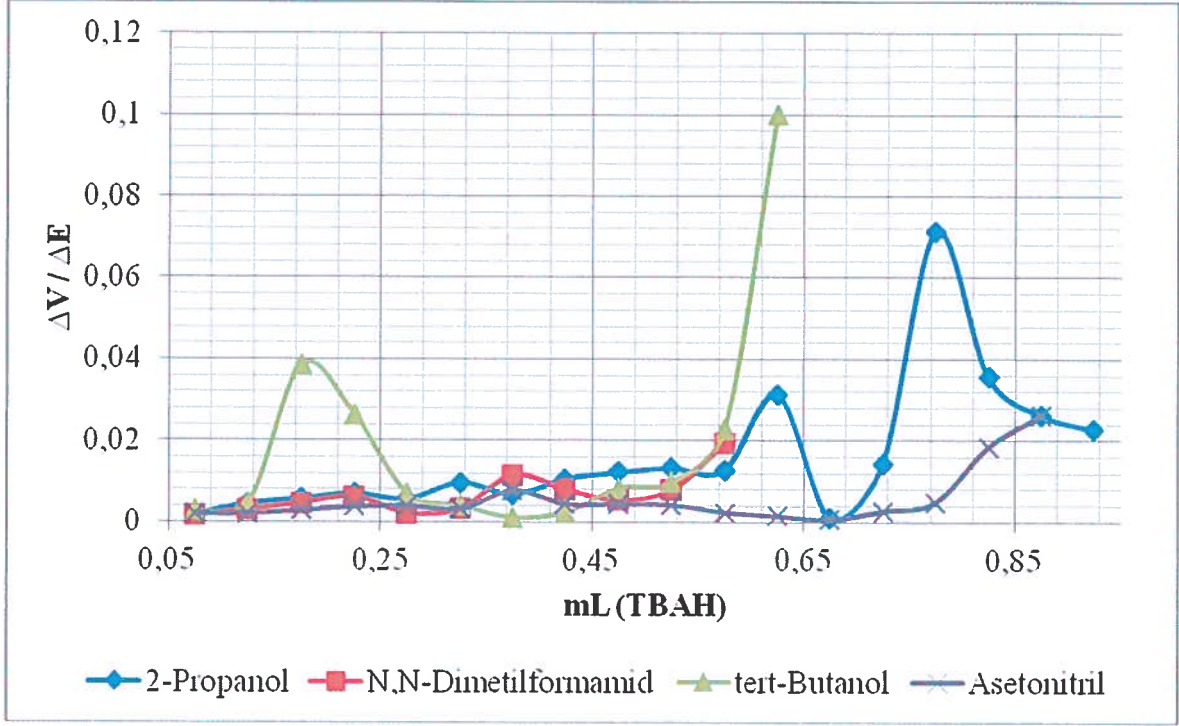
Şekil 38. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 39. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

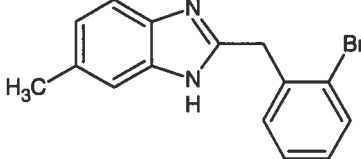


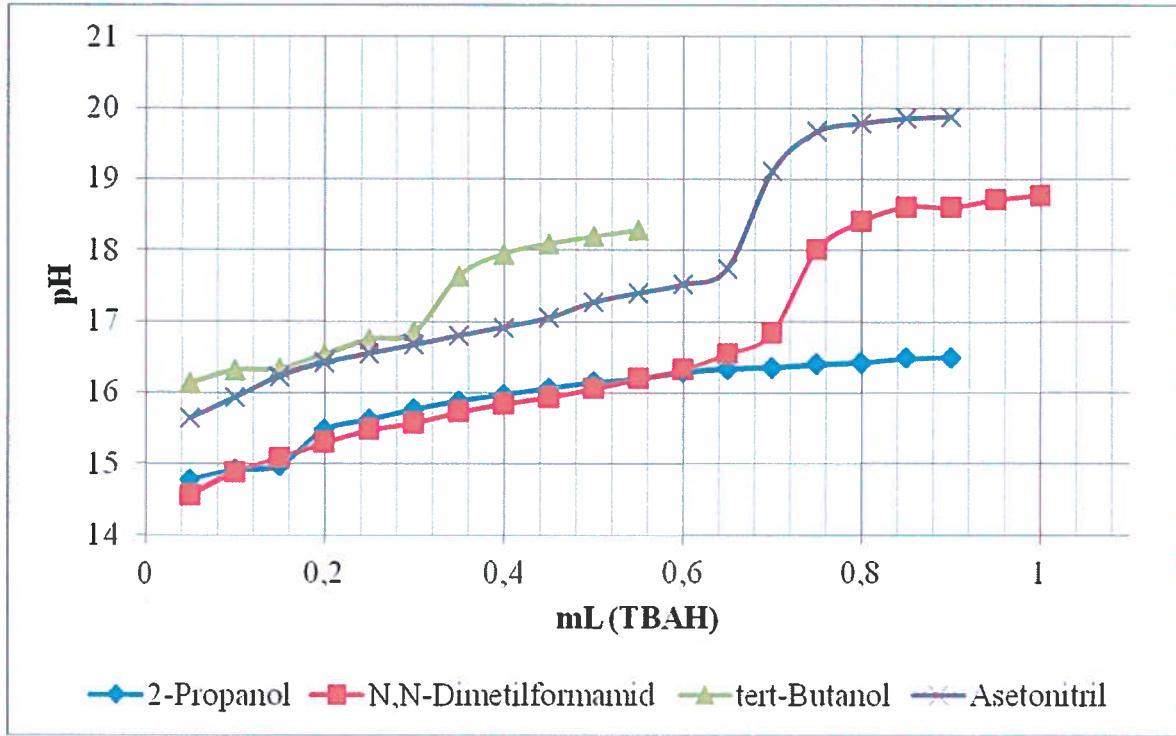
Şekil 40. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



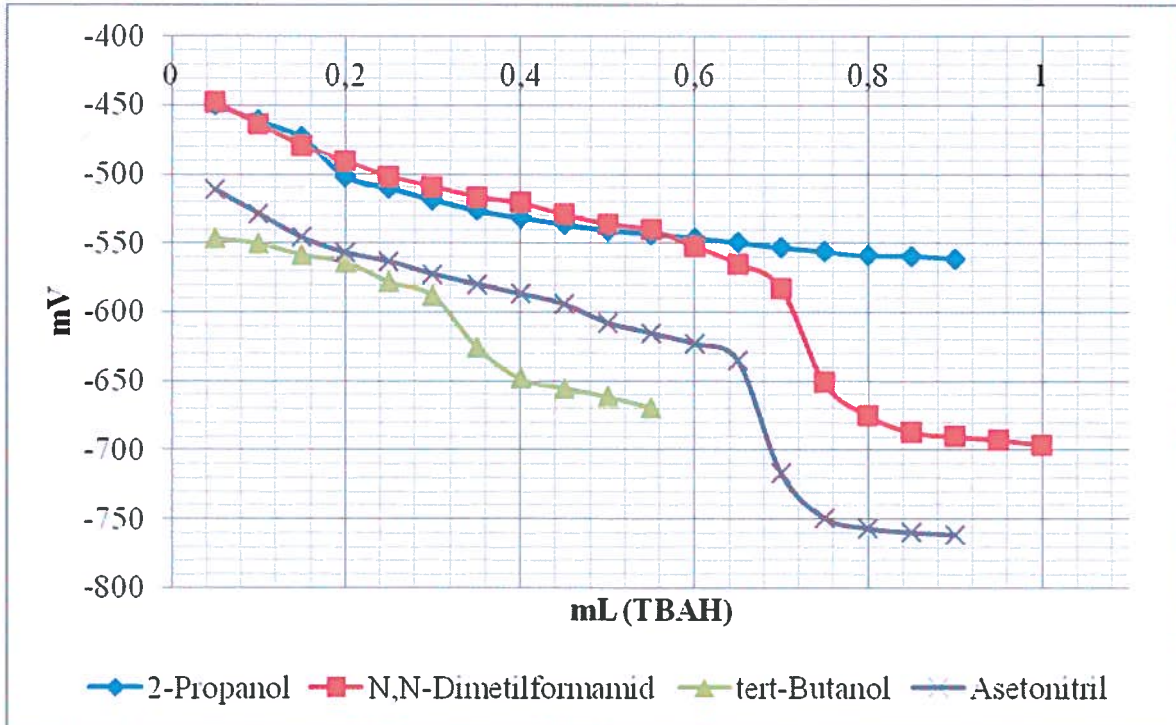
Şekil 41. 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 14. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşığının 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

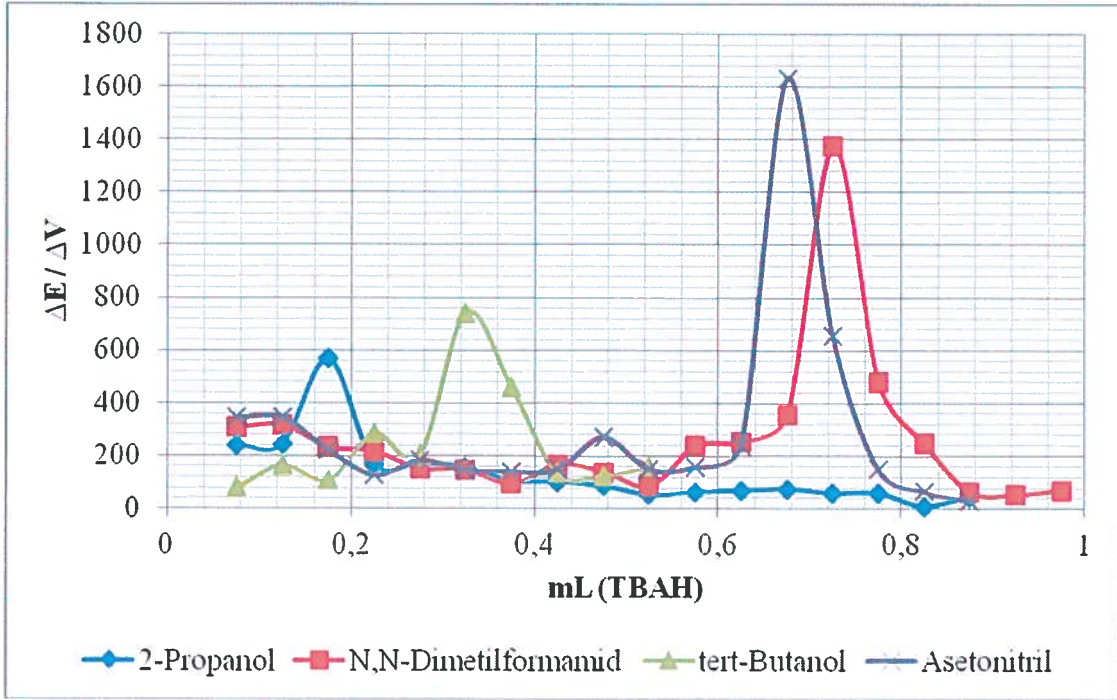
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	14.78	-449.1	14.57	-447.8	16.14	-546.3	15.64	-511.4
0.10	14.92	-461.1	14.89	-463.2	16.32	-550.2	15.93	-528.7
0.15	14.98	-473.3	15.09	-479.0	16.34	-558.4	16.23	-545.9
0.20	15.48	-501.6	15.30	-490.6	16.54	-563.9	16.42	-557.0
0.25	15.63	-510.0	15.48	-501.4	16.75	-578.1	16.55	-563.3
0.30	15.77	-518.6	15.58	-508.9	16.85	-588.2	16.67	-572.4
0.35	15.89	-526.3	15.73	-516.2	17.64	-625.3	16.80	-579.7
0.40	15.98	-531.5	15.85	-520.8	17.95	-648.4	16.92	-586.8
0.45	16.07	-536.5	15.94	-529.1	18.09	-655.1	17.05	-594.2
0.50	16.15	-540.7	16.06	-536.0	18.19	-661.3	17.27	-607.7
0.55	16.20	-543.2	16.20	-540.2	18.28	-669.2	17.40	-615.2
0.60	16.29	-546.3	16.33	-552.0			17.52	-623.1
0.65	16.34	-549.6	16.55	-564.6			17.75	-635.0
0.70	16.36	-553.2	16.84	-582.3			19.11	-716.5
0.75	16.40	-556.0	18.01	-651.1			19.67	-749.2
0.80	16.43	-558.8	18.41	-675.0			19.79	-756.7
0.85	16.49	-559.1	18.62	-687.3			19.86	-759.9
0.90	16.50	-561.3	18.61	-690.3			19.88	-761.4
0.95			18.72	-692.8				
1.00			18.78	-696.2				
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	<p>3. Bileşik : 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1<i>H</i>-benzimidazol</p> 							



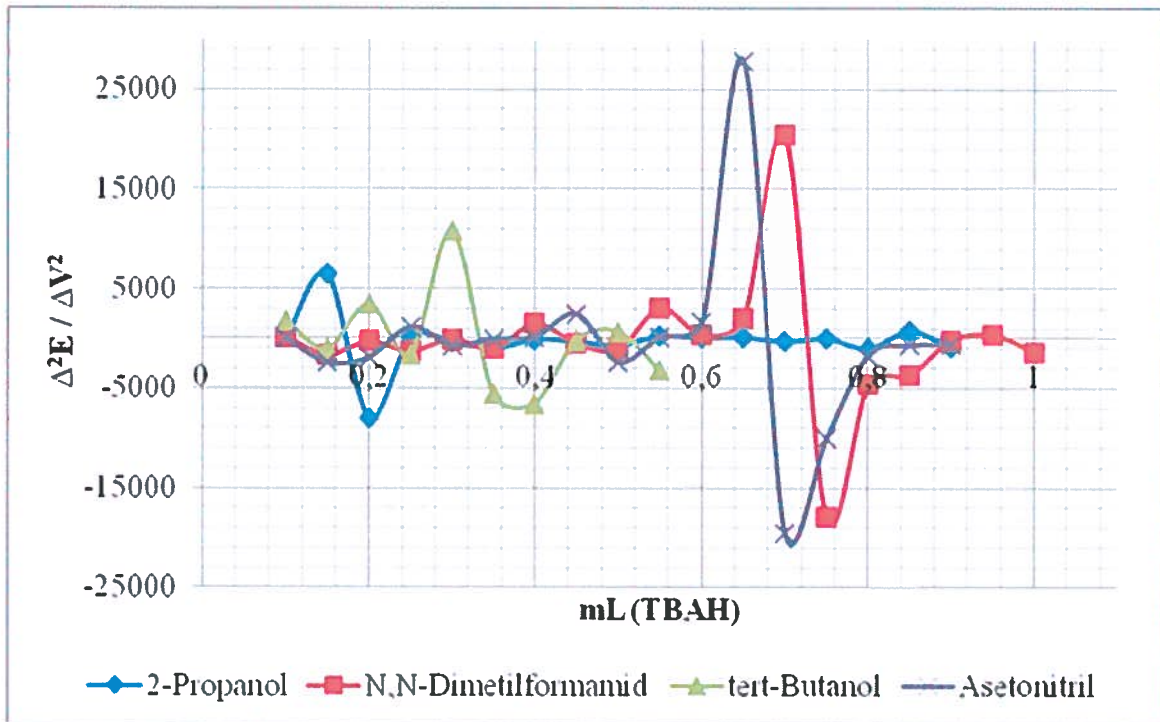
Şekil 42. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



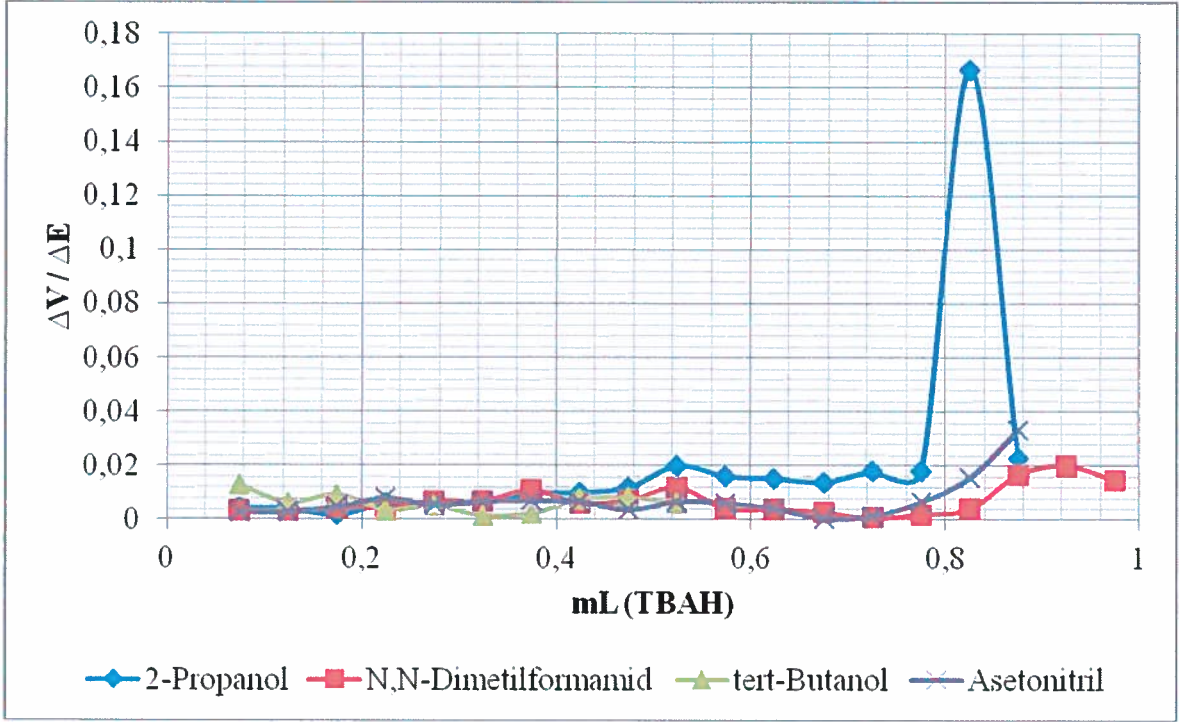
Şekil 43. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 44. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

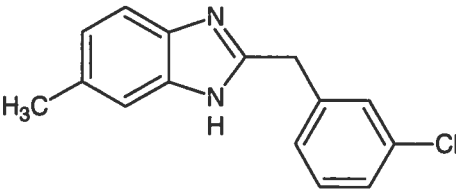


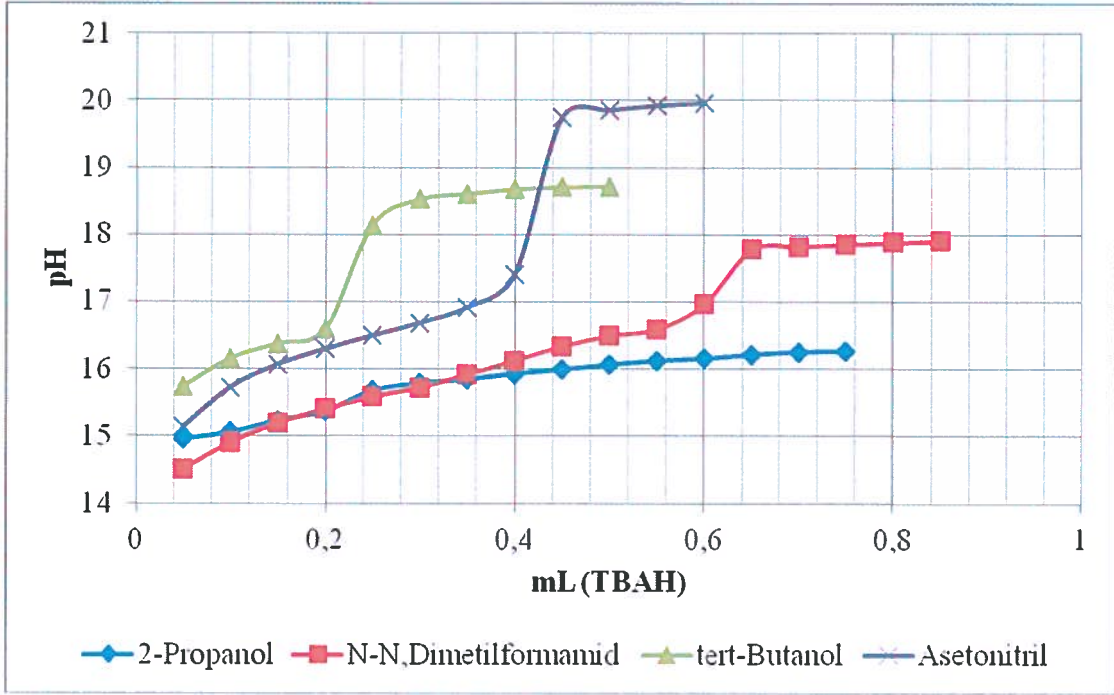
Şekil 45. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



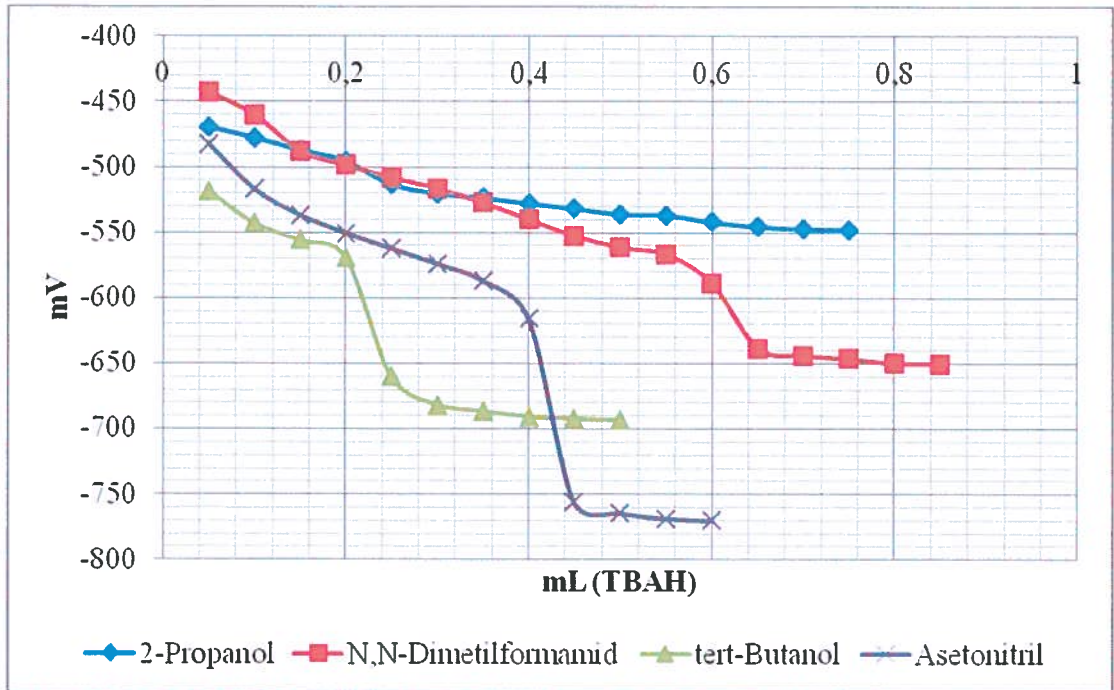
Şekil 46. 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0,05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 15. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

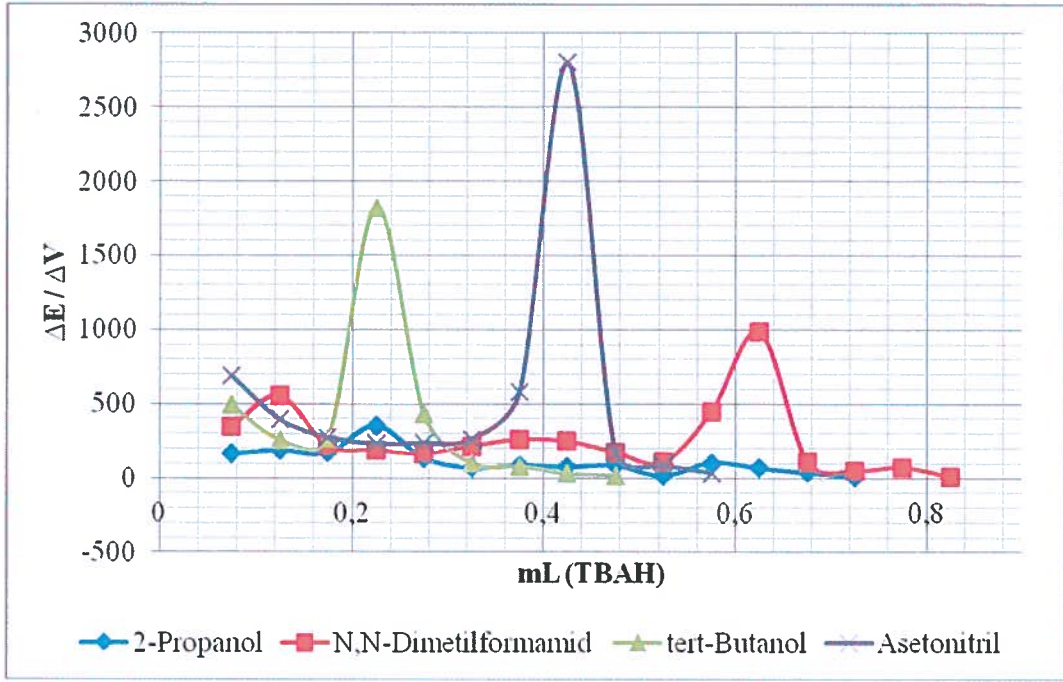
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	14.97	-469.3	14.51	-442.5	15.74	-518.2	15.14	-482.4
0.10	15.07	-477.5	14.91	-459.9	16.16	-542.7	15.73	-516.8
0.15	15.24	-486.8	15.20	-487.6	16.38	-555.8	16.07	-536.7
0.20	15.59	-507.6	15.41	-498.5	16.60	-569.1	16.30	-550.4
0.25	15.68	-513.1	15.59	-507.9	18.14	-660.1	16.50	-562.1
0.30	15.79	-519.9	15.73	-516.2	18.53	-681.7	16.69	-573.8
0.35	15.85	-523.4	15.92	-526.9	18.61	-686.8	16.92	-586.8
0.40	15.93	-527.7	16.13	-539.9	18.68	-690.9	17.41	-615.8
0.45	15.99	-531.5	16.34	-552.3	18.71	-692.5	19.75	-755.8
0.50	16.06	-535.8	16.50	-561.0	18.72	-693.4	19.86	-764.2
0.55	16.12	-536.6	16.60	-566.4			19.93	-768.5
0.60	16.15	-541.9	16.97	-588.8			19.97	-770.1
0.65	16.21	-545.3	17.78	-638.1				
0.70	16.25	-547.1	17.83	-643.7				
0.75	16.26	-547.6	17.86	-646.2				
0.80			17.89	-649.7				
0.85			17.91	-650.1				
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	4. Bileşik : 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1<i>H</i>-benzimidazol							
								



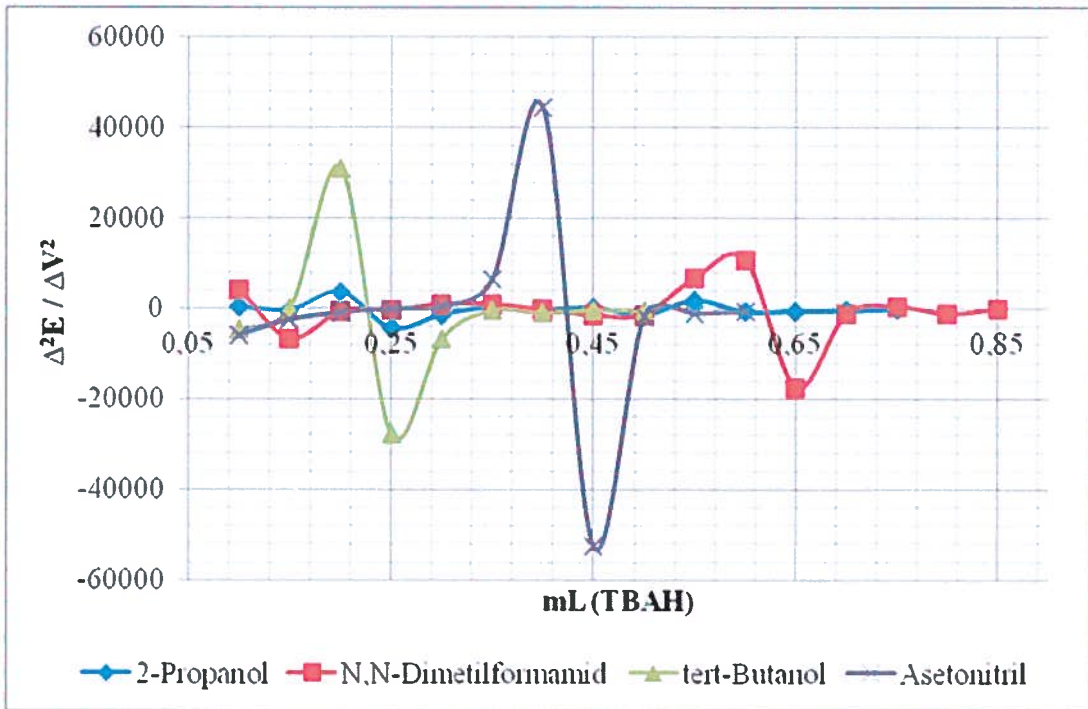
Şekil 47. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



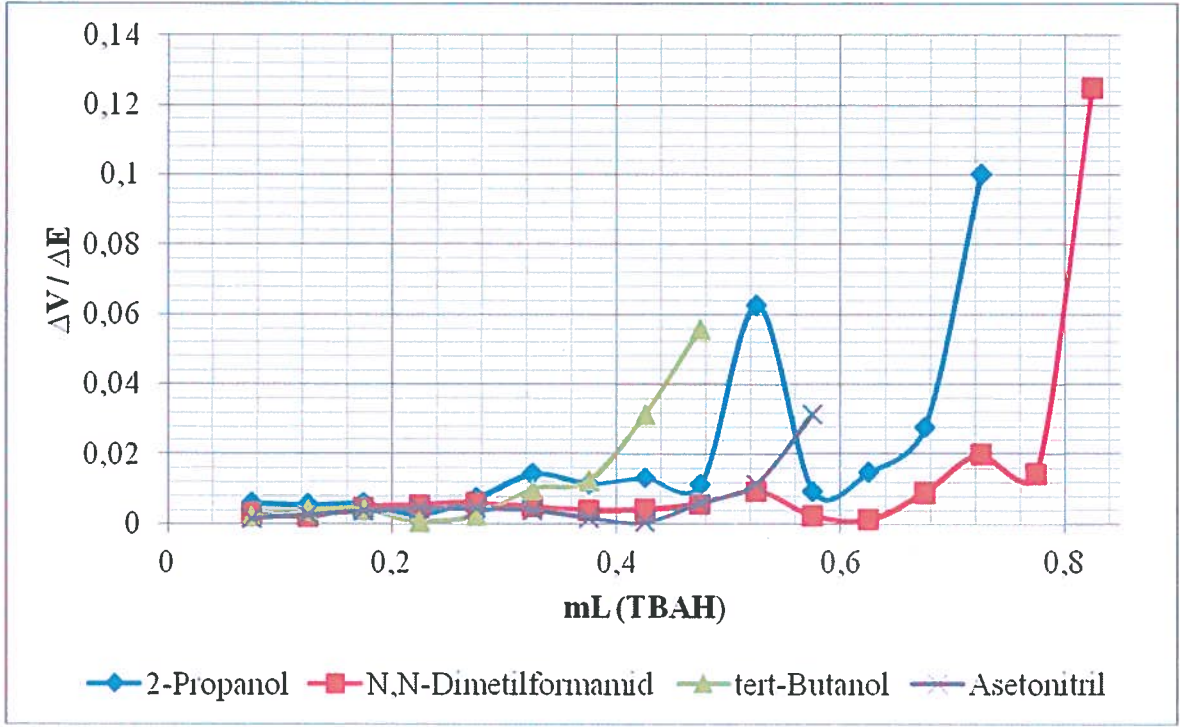
Şekil 48. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 49. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

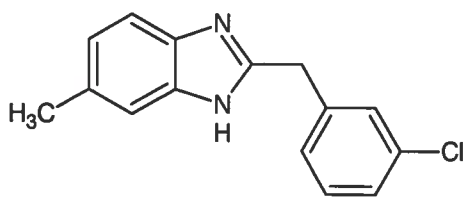


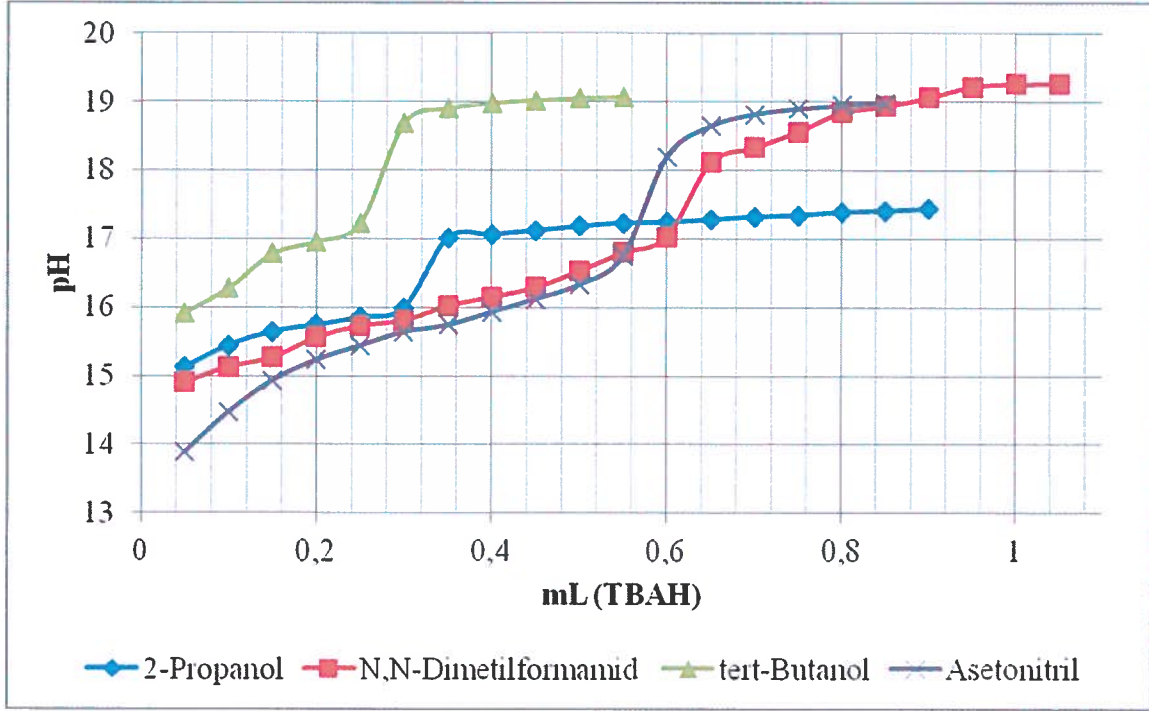
Şekil 50. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



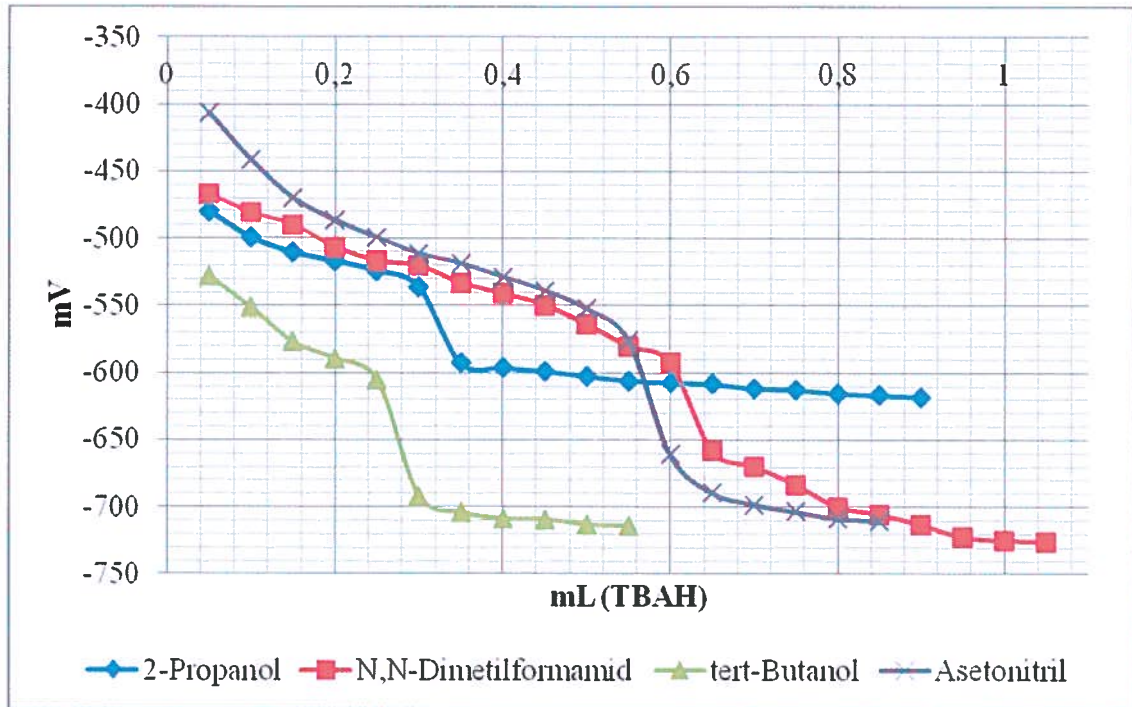
Şekil 51. 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 16. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

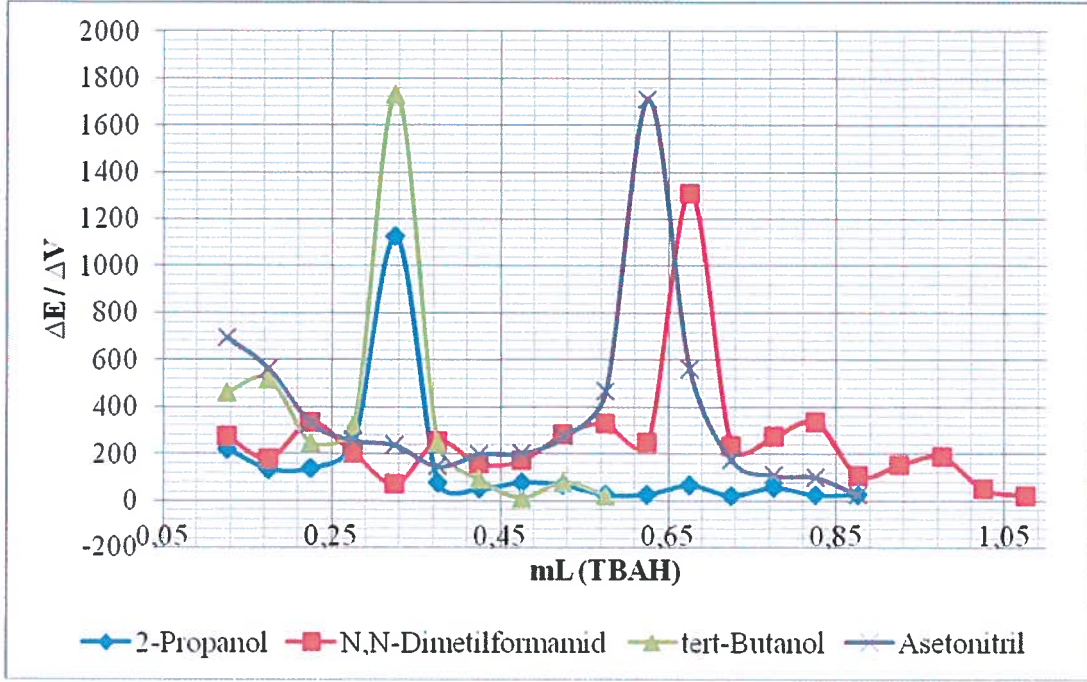
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	15.12	-480.4	14.91	-467.5	15.92	-528.1	13.88	-406.8
0.10	15.44	-499.6	15.13	-481.1	16.28	-551.2	14.47	-441.6
0.15	15.64	-510.6	15.27	-490.1	16.78	-577.1	14.93	-469.8
0.20	15.74	-517.3	15.56	-506.8	16.96	-589.3	15.23	-486.4
0.25	15.85	-524.2	15.73	-517.0	17.23	-605.2	15.44	-499.3
0.30	15.99	-536.5	15.81	-520.6	18.69	-691.8	15.64	-511.2
0.35	17.01	-592.7	16.02	-533.3	18.90	-704.1	15.74	-518.5
0.40	17.06	-596.5	16.15	-541.1	18.98	-708.6	15.93	-528.5
0.45	17.12	-599.0	16.29	-549.7	19.02	-709.2	16.12	-538.7
0.50	17.18	-602.8	16.53	-563.9	19.05	-713.1	16.33	-552.3
0.55	17.23	-606.1	16.80	-580.4	19.07	-714.2	16.75	-575.6
0.60	17.24	-607.3	17.03	-592.8			18.20	-661.1
0.65	17.28	-608.6	18.11	-658.3			18.65	-689.3
0.70	17.32	-611.8	18.33	-669.9			18.82	-698.0
0.75	17.34	-612.8	18.56	-683.7			18.90	-703.5
0.80	17.39	-615.6	18.84	-700.4			18.95	-708.6
0.85	17.41	-616.8	18.93	-705.8			18.98	-710.0
0.90	17.44	-618.1	19.06	-713.5				
0.95			19.22	-722.8				
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	5. Bileşik : 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1<i>H</i>-benzimidazol							
								



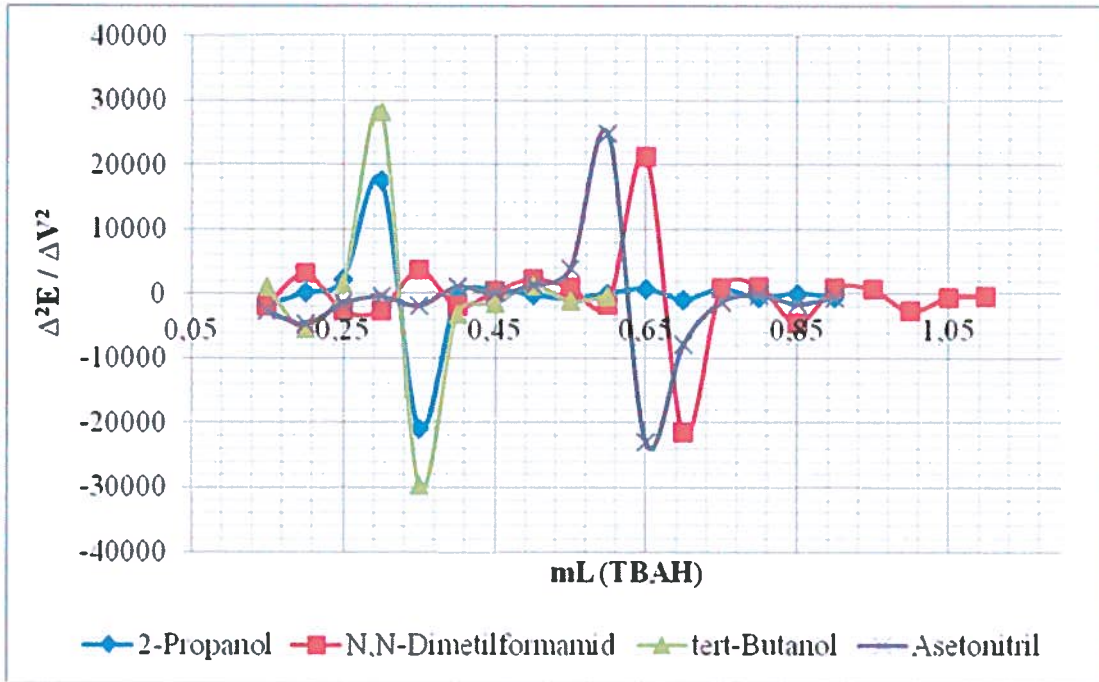
Şekil 52. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



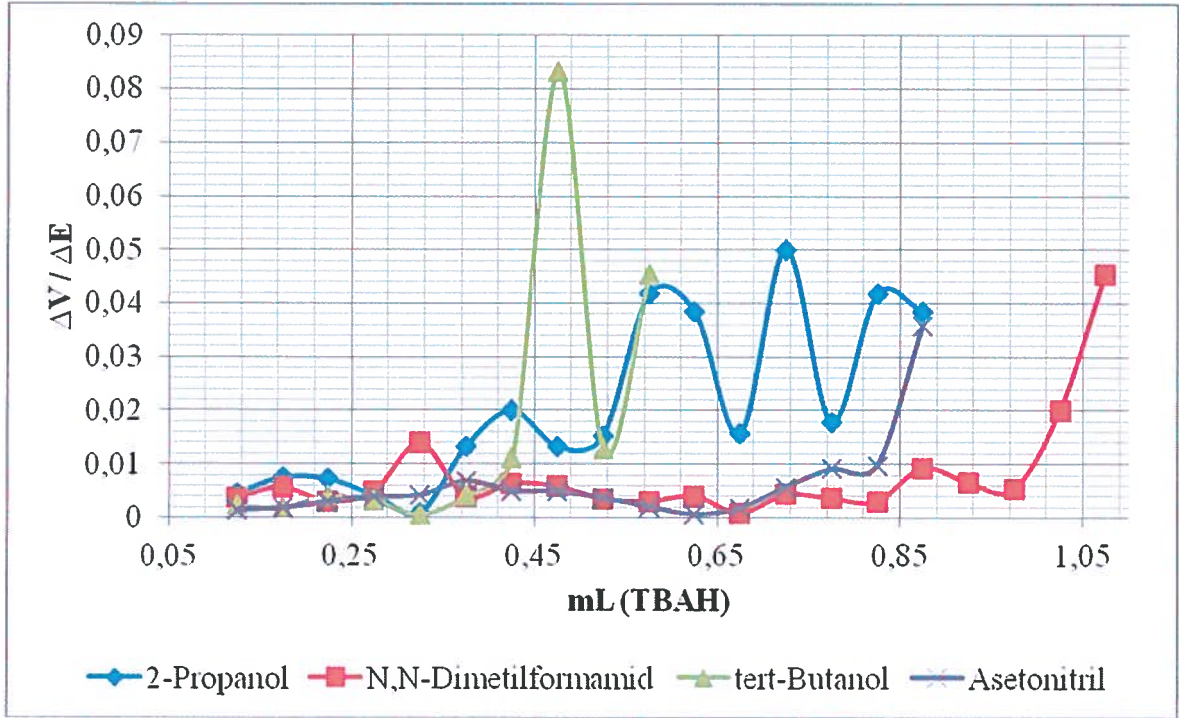
Şekil 53. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 54. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

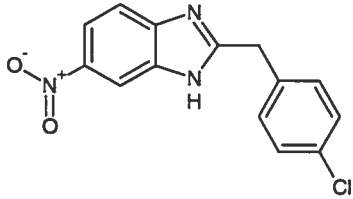


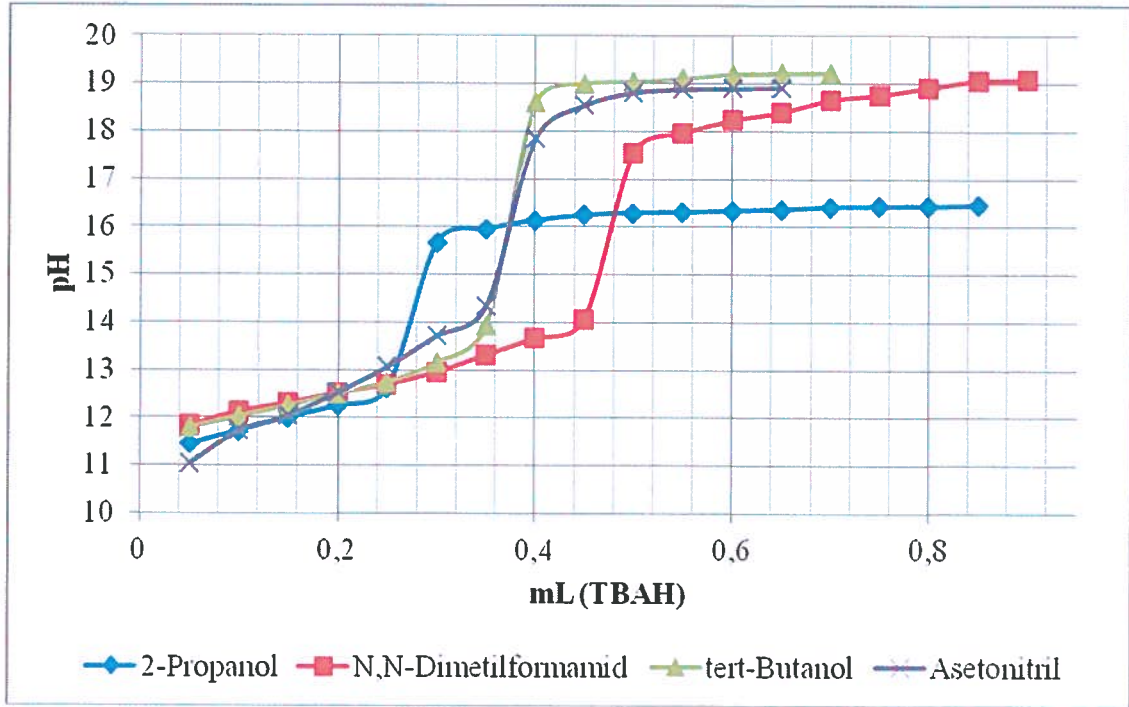
Şekil 55. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



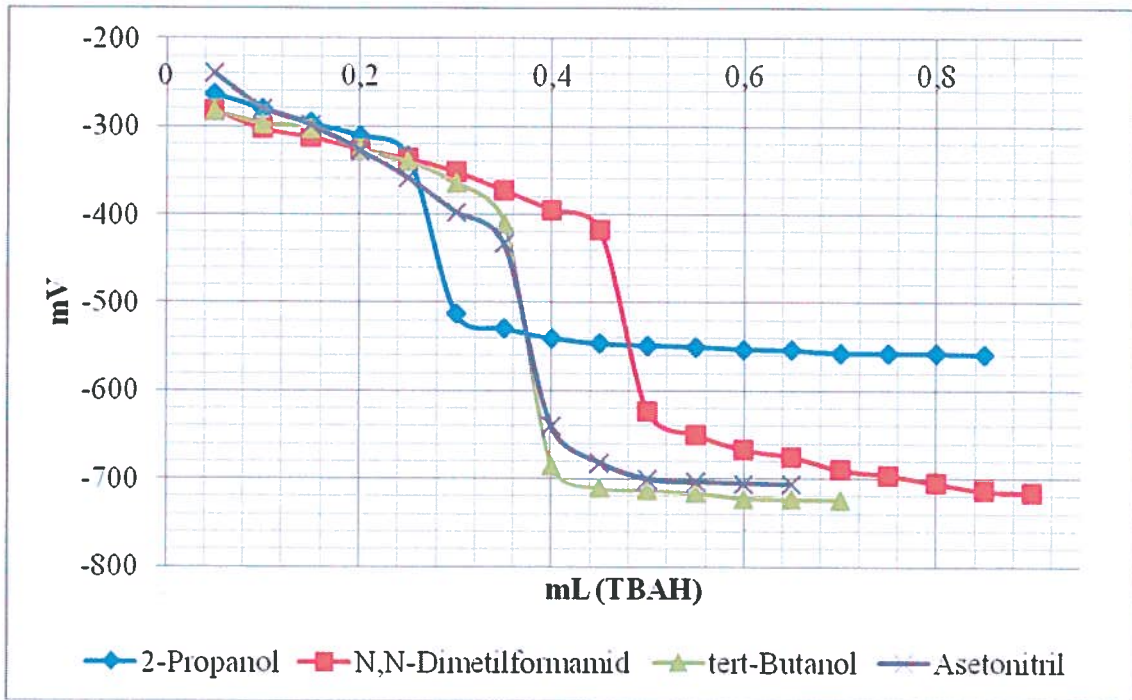
Şekil 56. 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 17. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

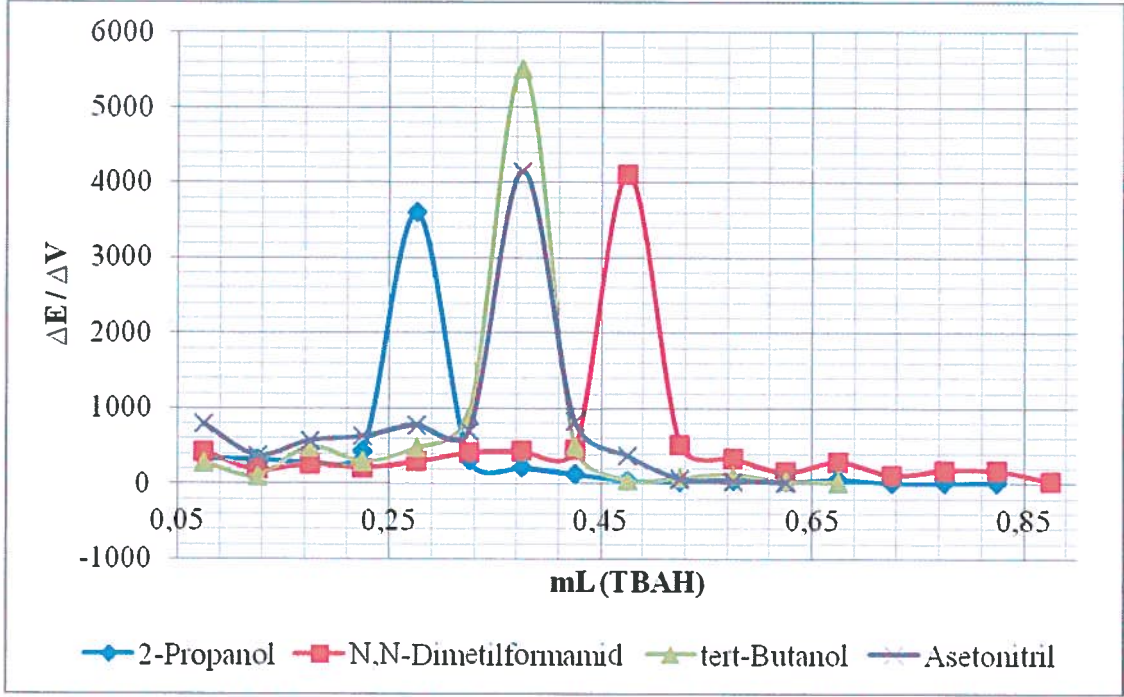
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	11.44	-263.0	11.83	-281.8	11.79	-283.6	11.05	-240.1
0.10	11.72	-279.8	12.12	-303.2	12.03	-297.2	11.73	-279.5
0.15	12.00	-296.0	12.30	-312.6	12.25	-302.2	12.05	-298.5
0.20	12.25	-310.5	12.51	-325.9	12.51	-326.3	12.54	-327.1
0.25	12.62	-332.7	12.69	-336.7	12.75	-340.8	13.07	-358.4
0.30	15.67	-513.2	12.95	-351.7	13.16	-364.8	13.72	-397.6
0.35	15.95	-529.5	13.31	-372.8	13.92	-409.8	14.33	-432.8
0.40	16.13	-540.4	13.66	-394.6	18.59	-685.1	17.84	-640.2
0.45	16.24	-546.7	14.06	-417.4	19.00	-710.2	18.54	-681.6
0.50	16.29	-548.7	17.54	-623.3	19.04	-712.5	18.81	-700.2
0.55	16.30	-550.2	17.96	-649.6	19.11	-716.2	18.88	-703.6
0.60	16.33	-552.8	18.23	-666.9	19.20	-722.2	18.90	-705.4
0.65	16.36	-554.0	18.40	-674.8	19.22	-723.5	18.92	-706.5
0.70	16.41	-556.9	18.66	-689.6	19.23	-724.0		
0.75	16.42	-557.5	18.76	-695.6				
0.80	16.43	-557.9	18.92	-704.8				
0.85	16.45	-558.9	19.07	-713.6				
0.90			19.08	-715.3				
0.95								
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	<p>6. Bileşik : 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1<i>H</i>-benzimidazol</p> 							



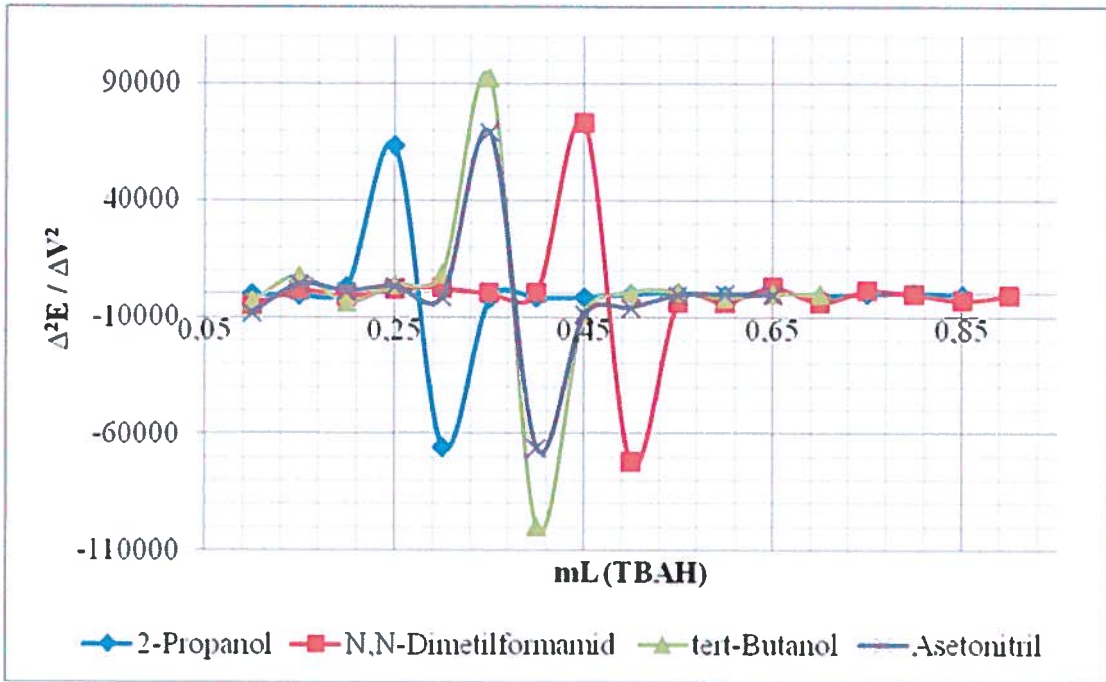
Şekil 57. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



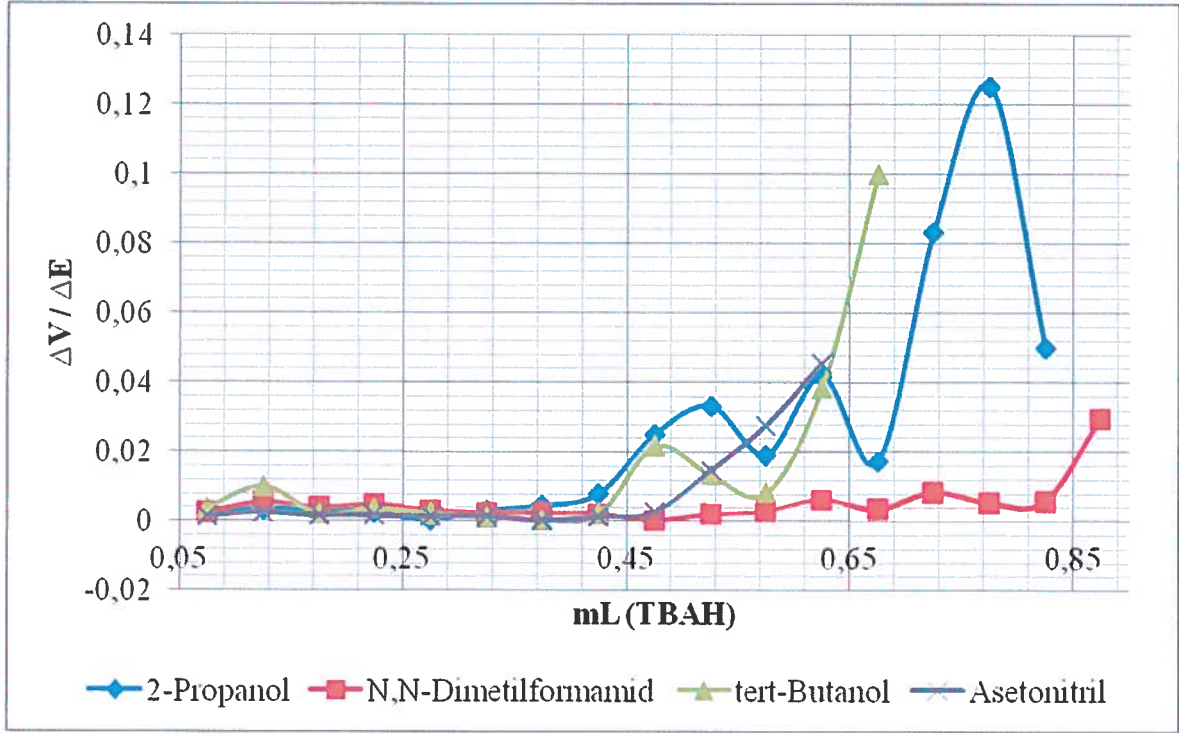
Şekil 58. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 59. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

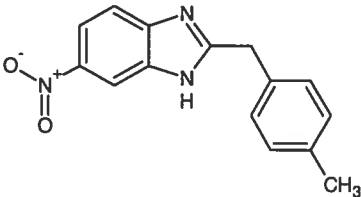


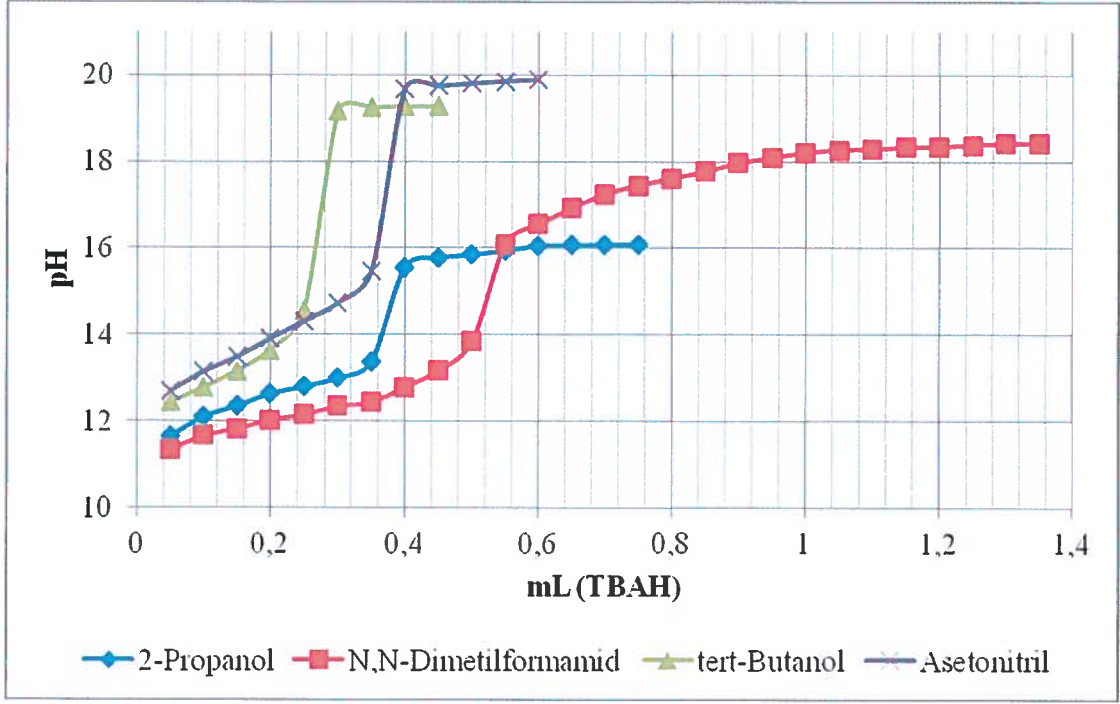
Şekil 60. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



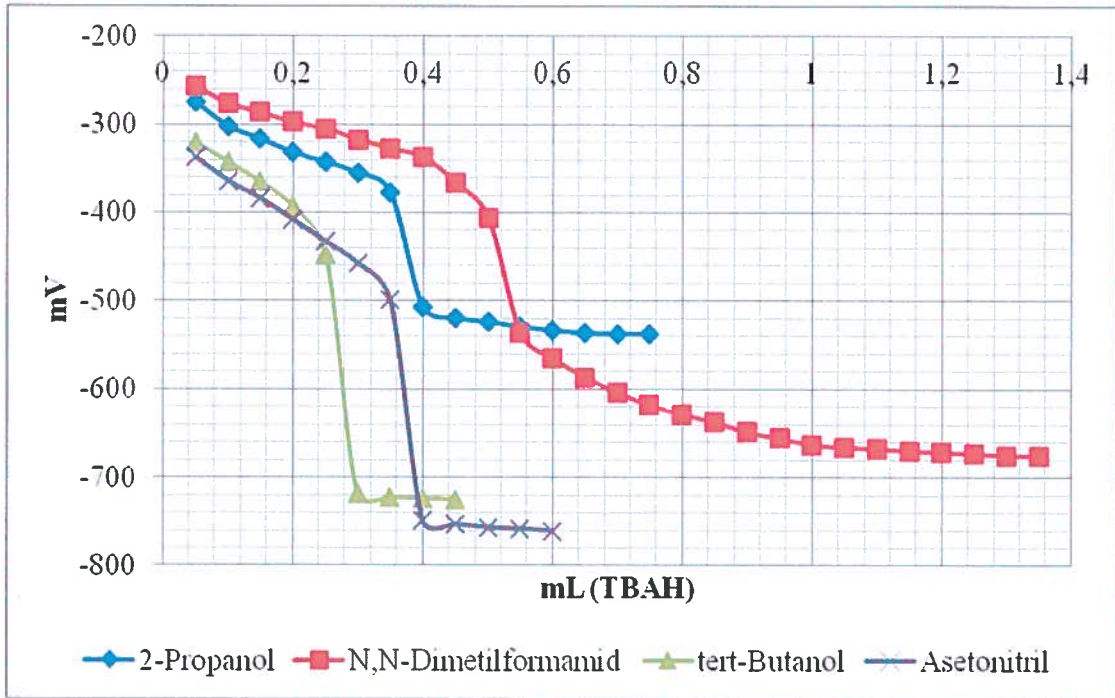
Şekil 61. 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 18. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

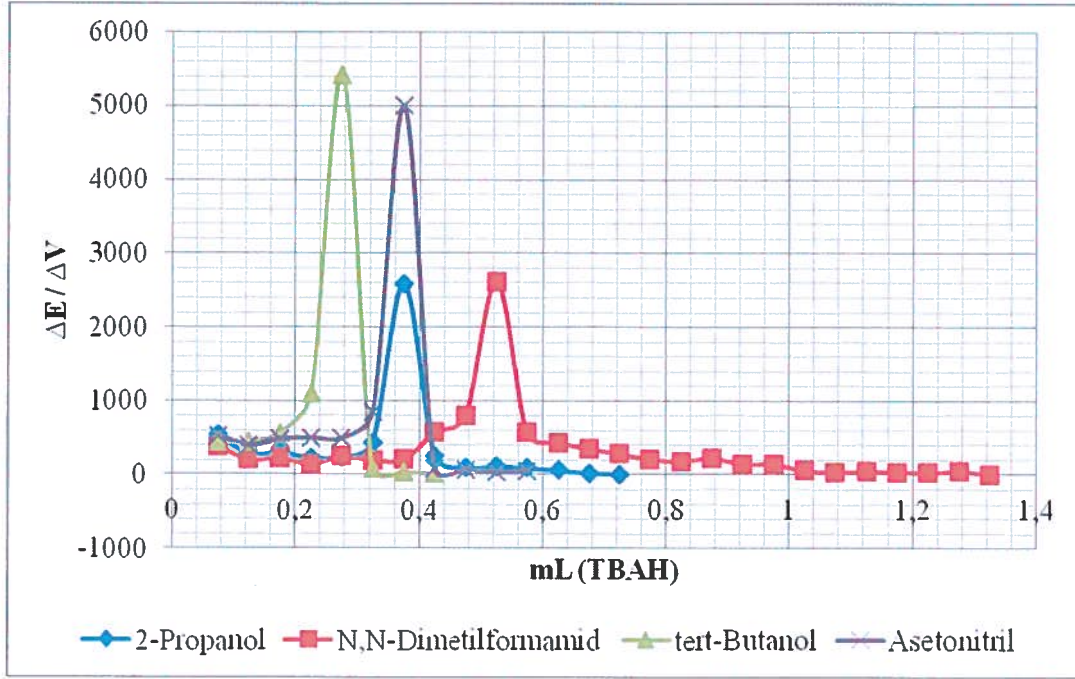
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	11.65	-275.6	11.35	-257.0	12.43	-319.9	12.70	-337.4
0.10	12.10	-302.7	11.67	-276.5	12.77	-342.0	13.15	-364.1
0.15	12.35	-317.0	11.83	-286.5	13.16	-364.7	13.49	-384.0
0.20	12.63	-332.1	12.03	-297.7	13.64	-392.8	13.91	-408.1
0.25	12.80	-343.3	12.16	-304.9	14.57	-447.9	14.31	-432.9
0.30	13.00	-355.3	12.35	-317.3	19.16	-719.1	14.73	-457.5
0.35	13.38	-377.2	12.44	-327.2	19.24	-723.1	15.45	-499.4
0.40	15.56	-506.5	12.79	-337.2	19.26	-724.4	19.67	-749.4
0.45	15.78	-519.6	13.17	-365.9	19.27	-725.3	19.74	-753.2
0.50	15.85	-524.1	13.85	-405.7			19.80	-756.6
0.55	15.95	-529.4	16.09	-536.3			19.85	-758.1
0.60	16.06	-533.8	16.55	-564.7			19.89	-760.70
0.65	16.07	-536.6	16.93	-586.6				
0.70	16.09	-537.6	17.25	-603.9				
0.75	16.09	-537.8	17.45	-618.0				
0.80			17.62	-628.3				
0.85			17.77	-637.3				
0.90			17.97	-648.5				
0.95			18.09	-655.6				
1.05			18.21	-662.8				
1.10			18.27	-665.6				
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	7. Bileşik : 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol							
								



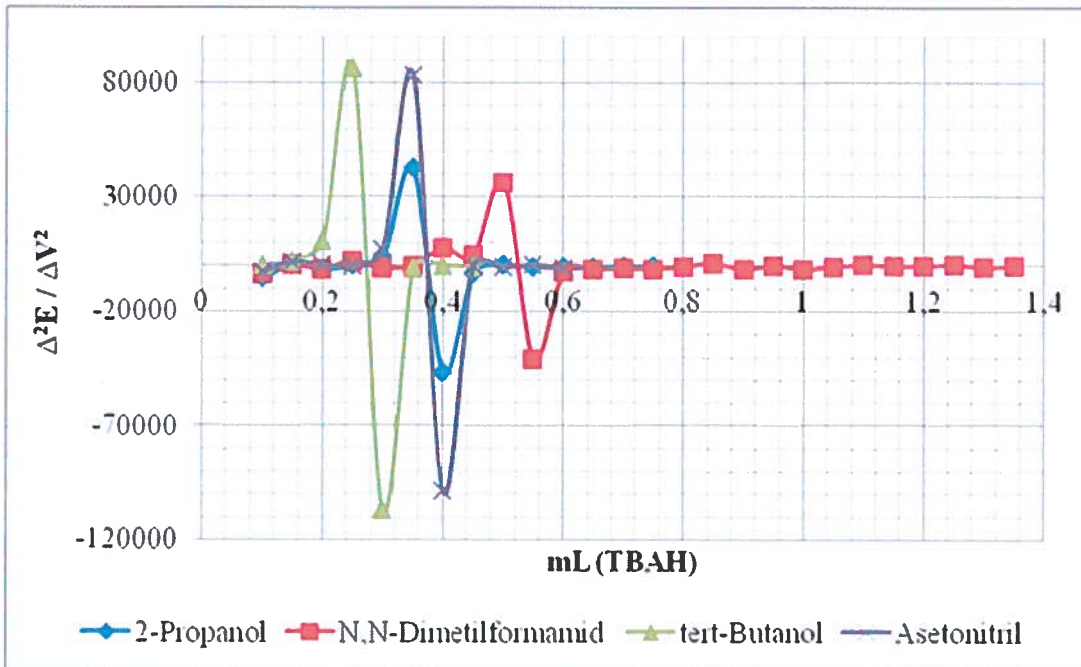
Şekil 62. 5(6)-Nitro-2-(4-metilbenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



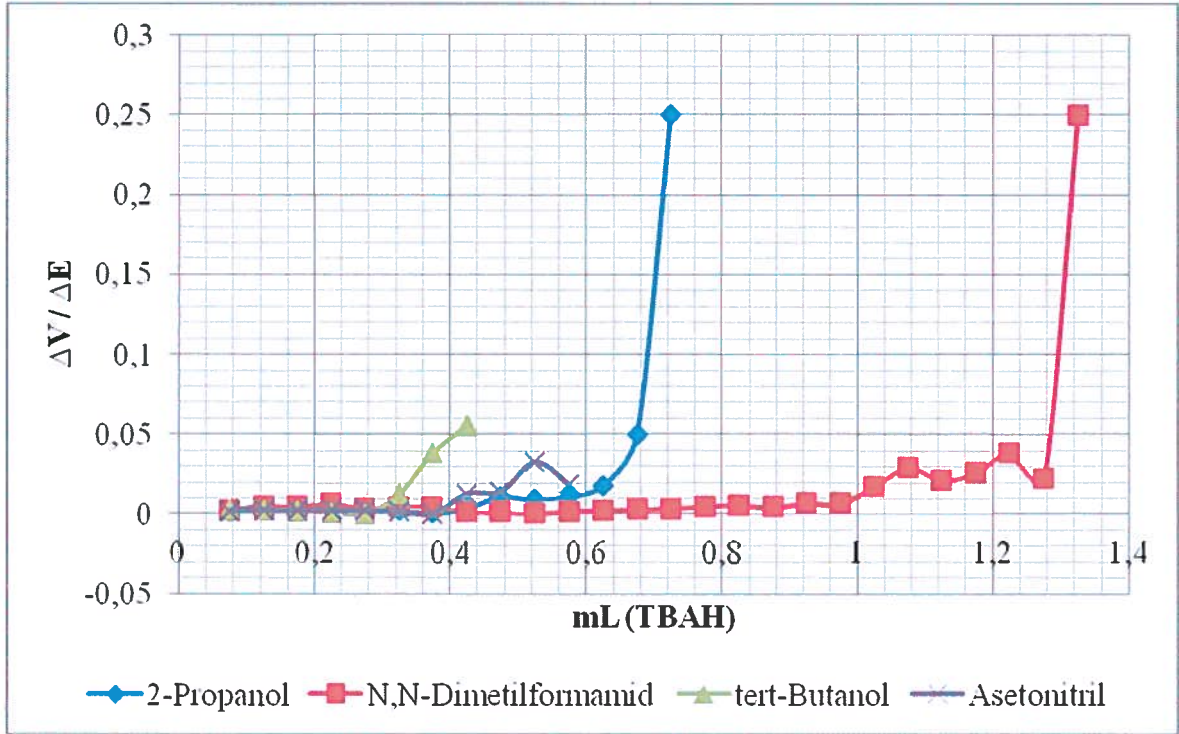
Şekil 63. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 64. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

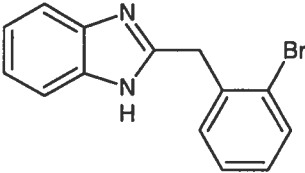


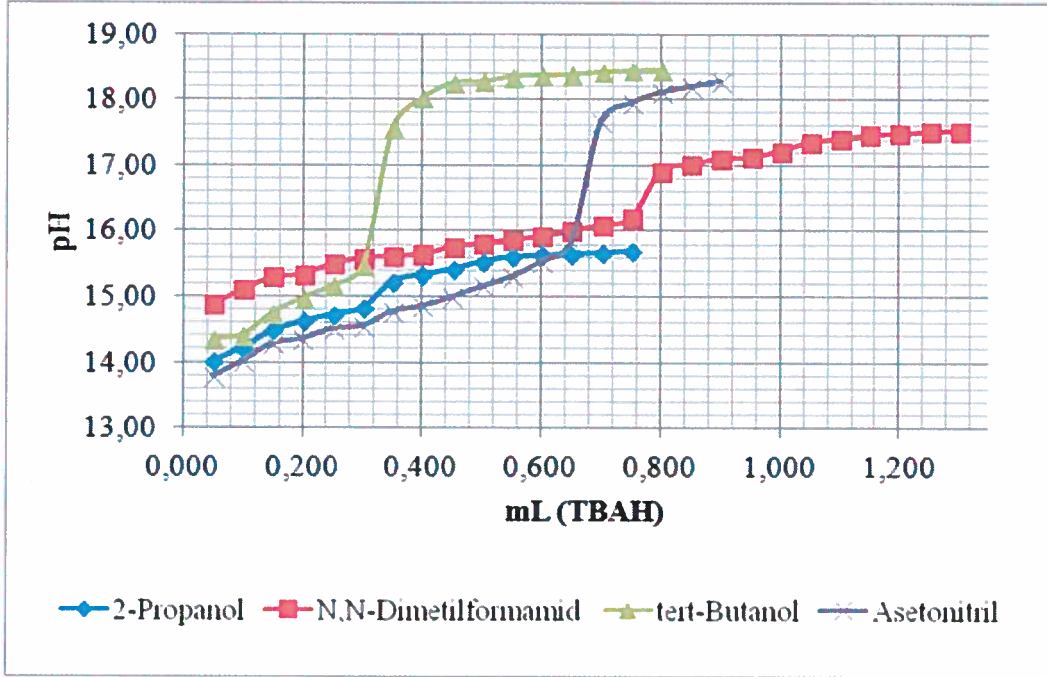
Şekil 65. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



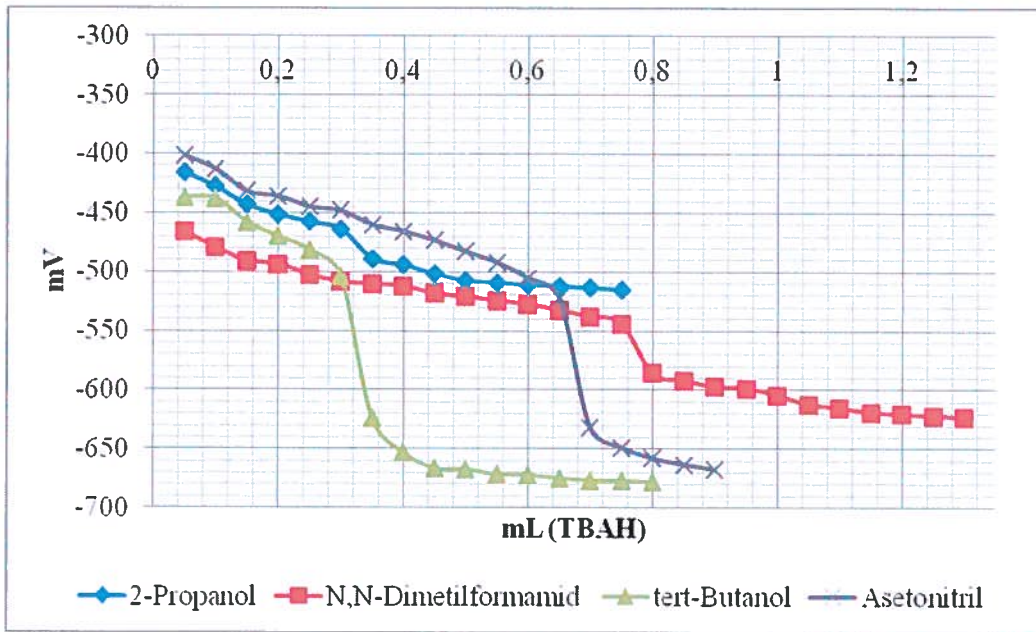
Şekil 66. 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0,05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 19. 2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

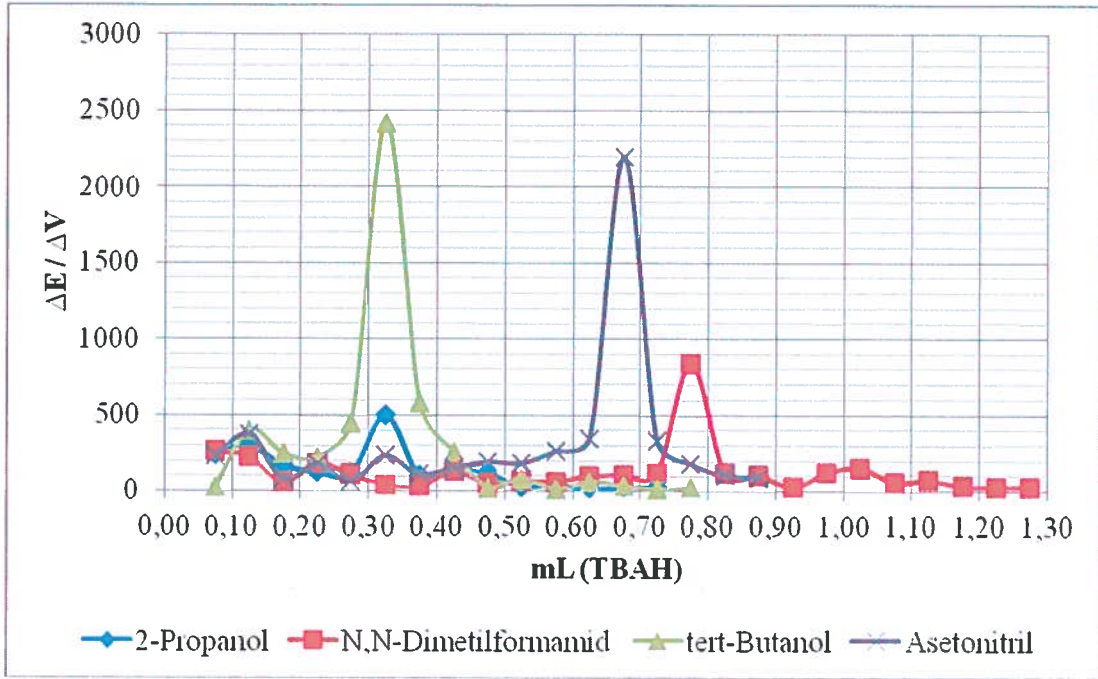
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	14.02	-415.6	14.89	-466.4	14.35	-436.8	13.79	-401.4
0.10	14.23	-427.7	15.10	-479.5	14.41	-438.0	14.02	-413.0
0.15	14.49	-442.8	15.30	-490.9	14.75	-457.9	14.29	-431.7
0.20	14.63	-451.4	15.34	-493.7	14.97	-470.1	14.36	-435.9
0.25	14.74	-457.7	15.50	-502.8	15.16	-481.4	14.52	-444.8
0.30	14.84	-463.8	15.59	-508.3	15.47	-503.8	14.56	-448.1
0.35	15.24	-488.8	15.62	-510.5	17.58	-624.6	14.78	-460.0
0.40	15.35	-494.1	15.65	-512.2	18.03	-653.5	14.86	-465.6
0.45	15.43	-501.9	15.76	-518.5	18.26	-666.4	15.00	-473.2
0.50	15.55	-507.7	15.81	-521.1	18.28	-667.5	15.16	-482.8
0.55	15.62	-509.2	15.87	-524.5	18.36	-671.7	15.31	-492.0
0.60	15.64	-511.4	15.92	-527.6	18.38	-672.2	15.54	-505.1
0.65	15.66	-512.2	16.00	-532.5	18.39	-675.1	15.84	-522.3
0.70	15.68	-513.6	16.09	-537.9	18.43	-676.7	17.68	-631.9
0.75	15.71	-515.3	16.20	-543.9	18.45	-677.1	17.96	-648.8
0.80			16.91	-585.9	18.46	-678.3	18.12	-658.1
0.85			17.01	-592.0			18.21	-663.4
0.90			17.10	-597.3			18.29	-667.8
0.95			17.12	-598.6				
1.00			17.22	-604.5				
1.05			17.35	-612.3				
1.10			17.40	-615.3				
1.15			17.46	-619.0				
1.20			17.48	-620.6				
1.25			17.51	-622.0				
1.30			17.52	-623.4				
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	8. Bileşik : 2-(2-bromobenzil)-1<i>H</i>-benzimidazol							
								



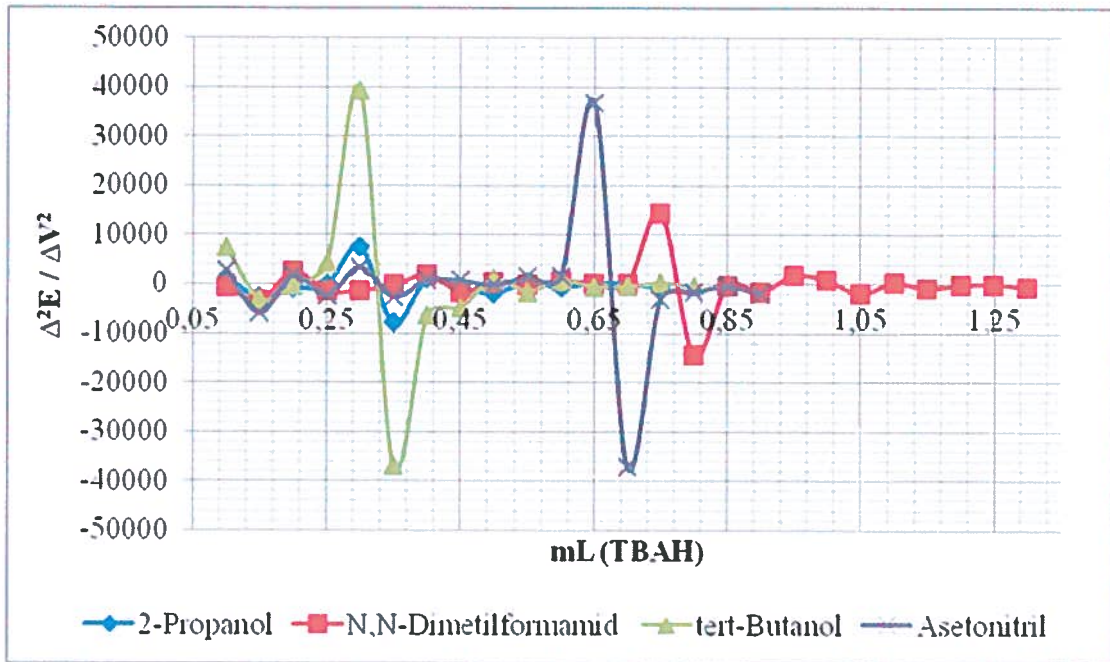
Şekil 67. 2-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



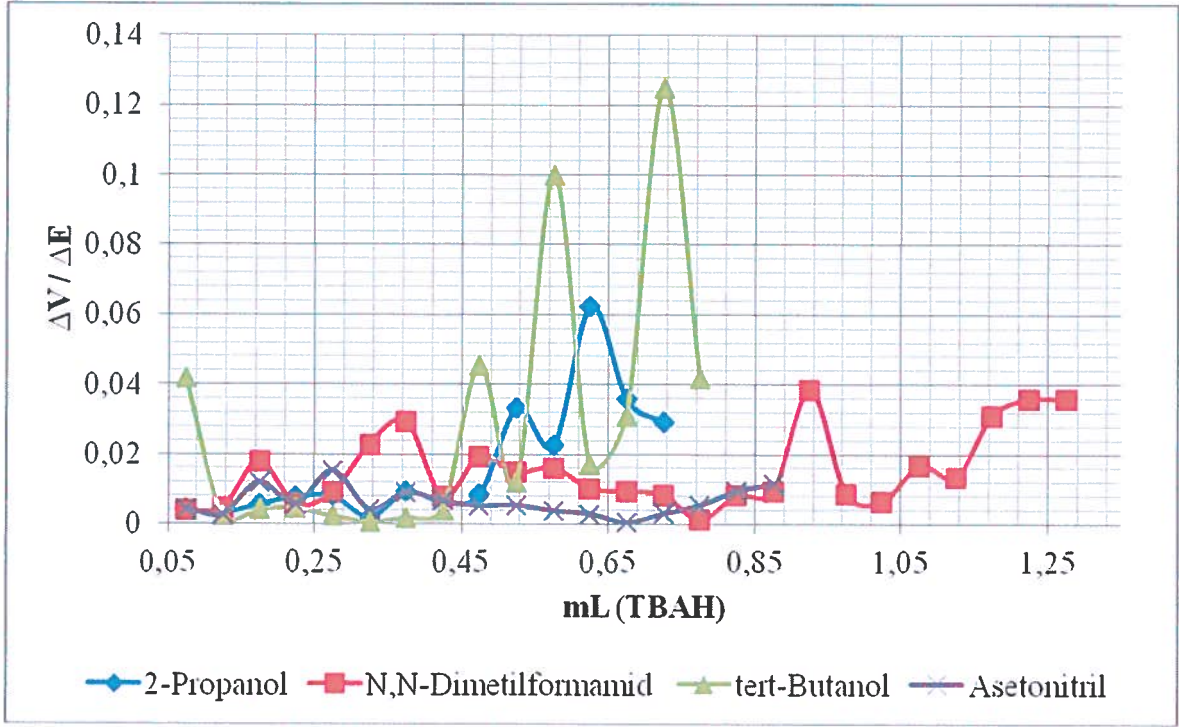
Şekil 68. 2-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 69. 2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

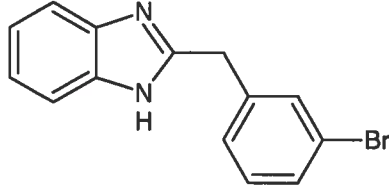


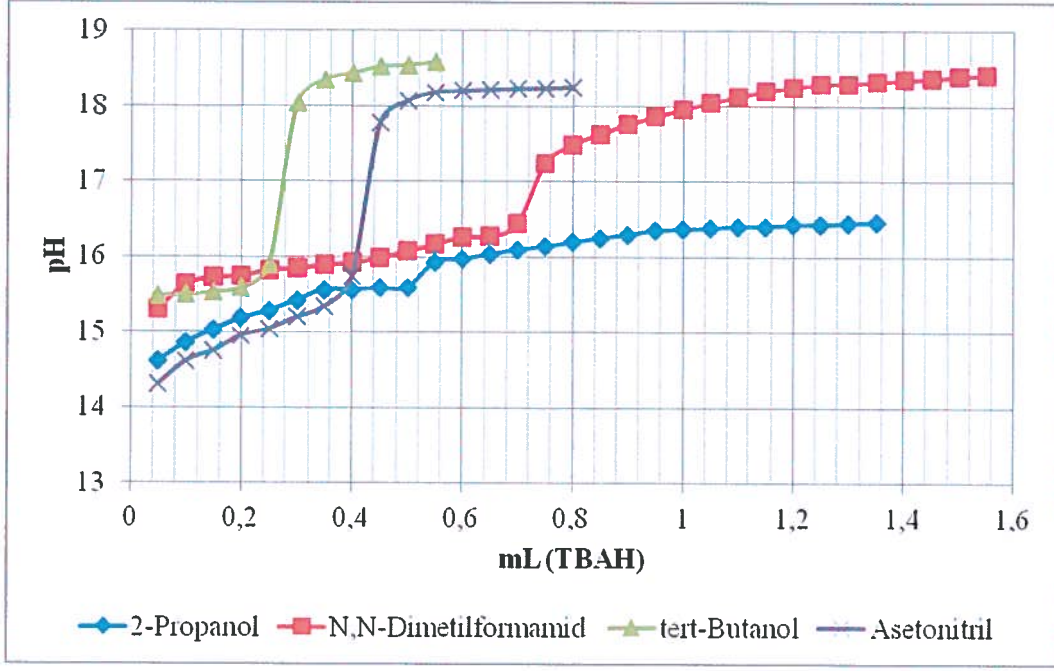
Şekil 70. 2-(2-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



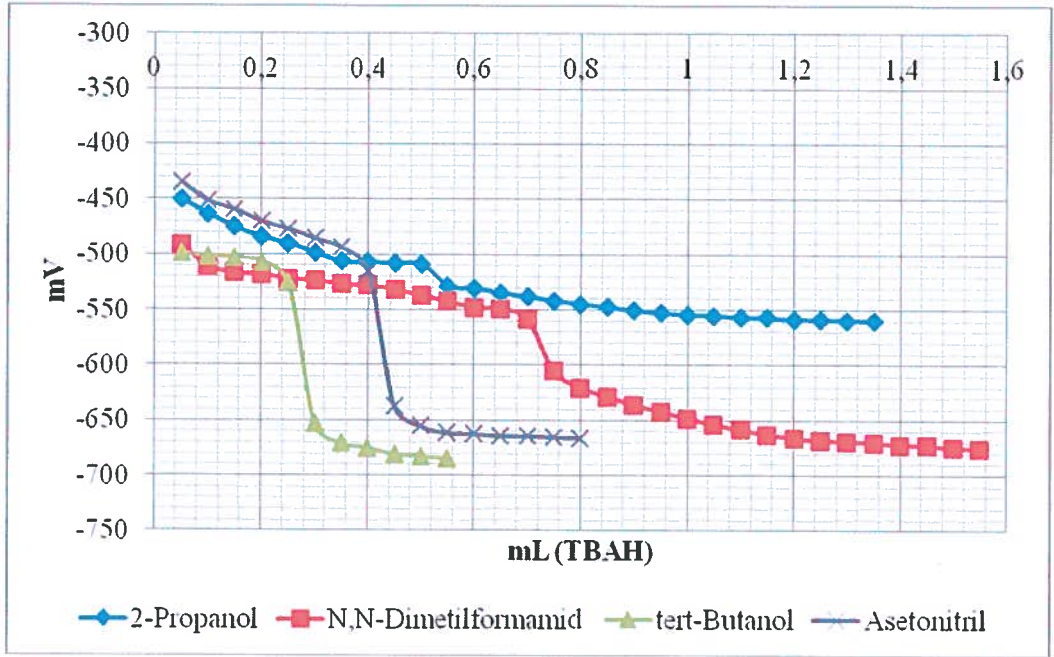
Şekil 71. 2-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 20. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

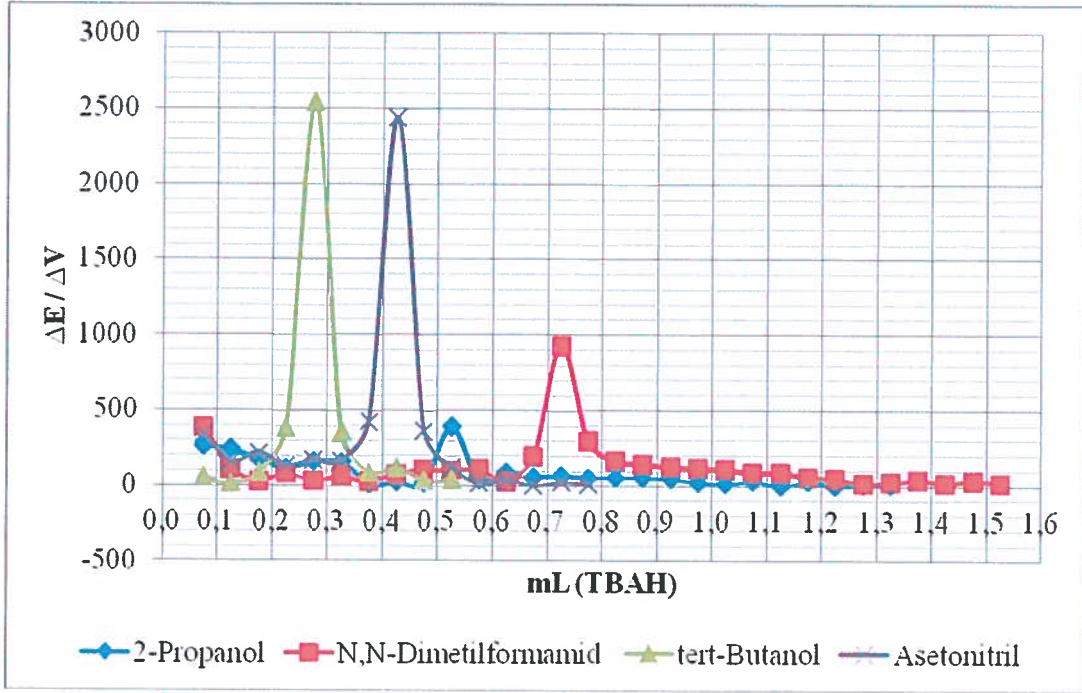
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	14.61	-450.1	15.31	-491.7	15.49	-499.1	14.31	-434.5
0.10	14.86	-463.2	15.64	-511.0	15.50	-501.8	14.62	-451.4
0.15	15.03	-475.4	15.73	-516.7	15.54	-502.5	14.76	-459.4
0.20	15.19	-484.2	15.75	-518.1	15.59	-506.7	14.96	-470.2
0.25	15.29	-490.3	15.83	-522.1	15.90	-526.1	15.05	-476.9
0.30	15.43	-498.5	15.85	-523.7	18.04	-653.3	15.21	-485.5
0.35	15.57	-506.5	15.90	-526.9	18.34	-670.9	15.35	-493.8
0.40	15.57	-506.9	15.93	-528.2	18.43	-675.1	15.74	-515.0
0.45	15.59	-508.0	15.99	-532.0	18.52	-681.0	17.78	-637.2
0.50	15.60	-508.9	16.08	-537.2	18.54	-682.6	18.07	-655.3
0.55	15.93	-528.6	16.17	-542.5	18.58	-684.7	18.18	-661.5
0.60	15.97	-530.6	16.27	-548.0			18.20	-662.2
0.65	16.04	-534.9	16.28	-549.2			18.22	-664.0
0.70	16.10	-538.2	16.45	-558.9			18.23	-664.1
0.75	16.14	-541.8	17.24	-605.4			18.24	-665.2
0.80	16.20	-544.8	17.49	-620.4			18.25	-665.8
0.85	16.25	-547.7	17.63	-628.8				
0.90	16.30	-550.6	17.76	-636.1				
0.95	16.35	-553.0	17.86	-642.4				
1.00	16.37	-554.4	17.96	-648.2				
1.05	16.38	-555.2	18.05	-653.8				
1.10	16.41	-556.9	18.13	-658.3				
1.15	16.41	-557.1	18.20	-662.8				
1.20	16.43	-558.6	18.25	-665.8				
1.25	16.43	-558.8	18.29	-668.1				
1.30	16.45	-559.3	18.30	-668.9				
1.35	16.46	-559.8	18.32	-670.0				
1.40			18.35	-672.0				
1.45			18.37	-672.9				
1.50			18.40	-674.7				
1.55			18.42	-675.6				
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	<p>9. Bileşik : 2-(3-bromobenzil)-1<i>H</i>-benzimidazol</p> 							



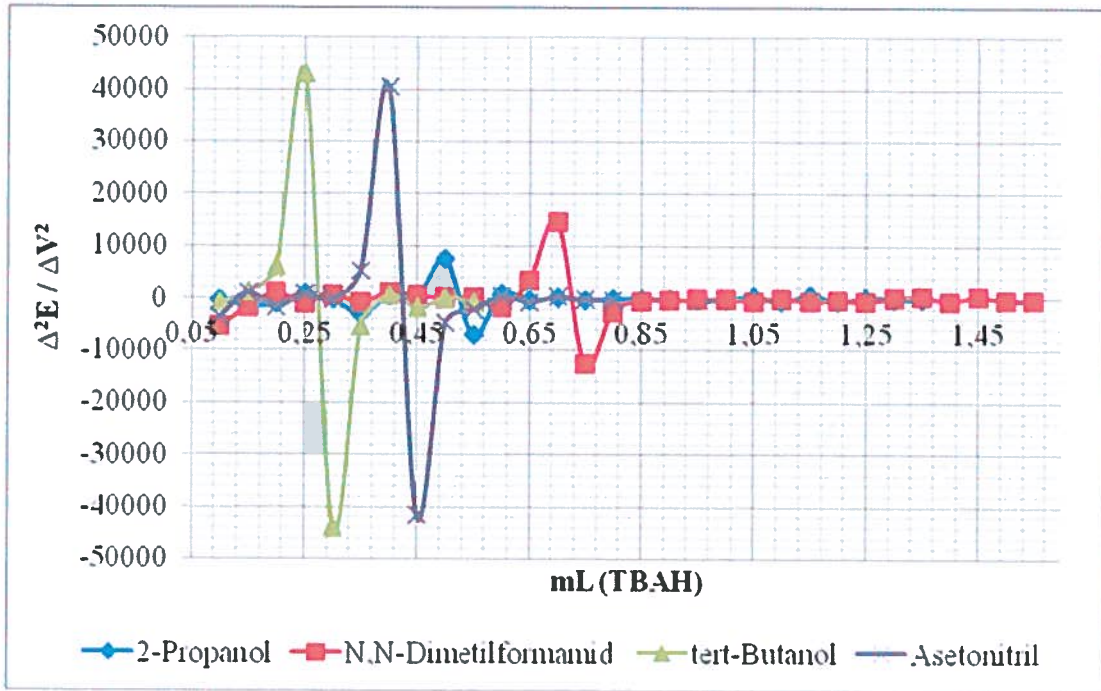
Şekil 72. 2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



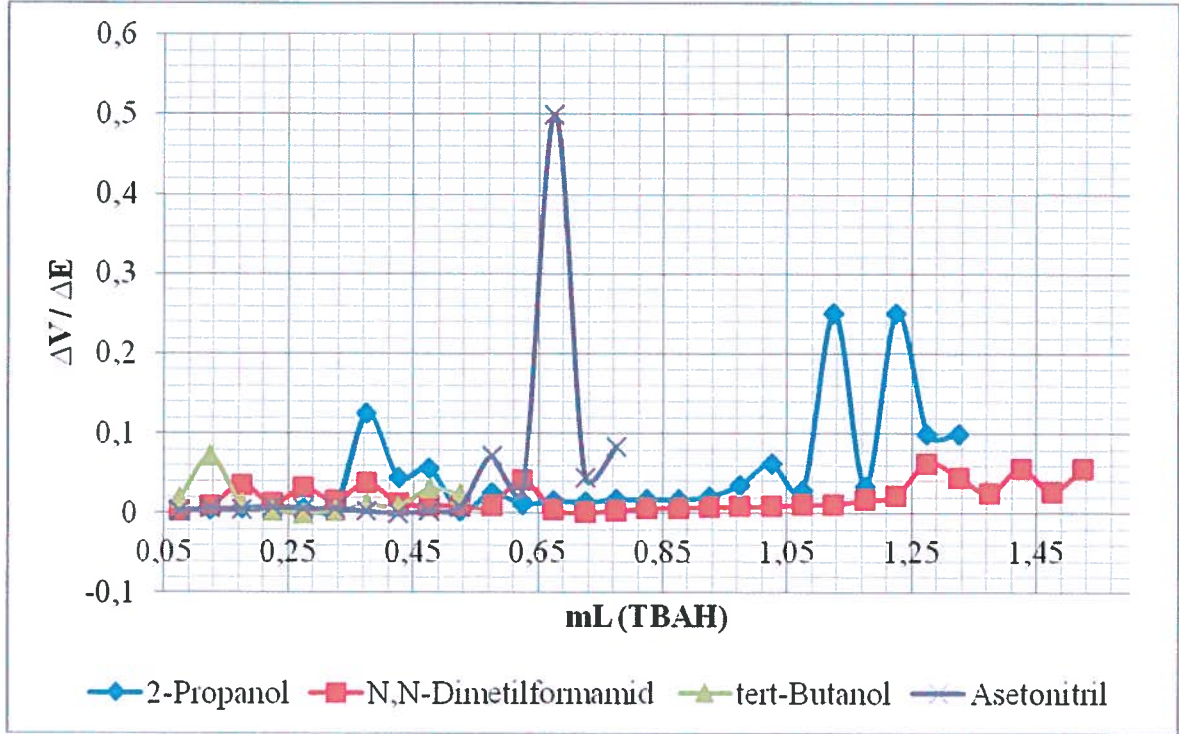
Şekil 73. 2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³ M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 74. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

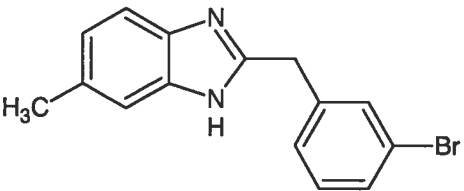


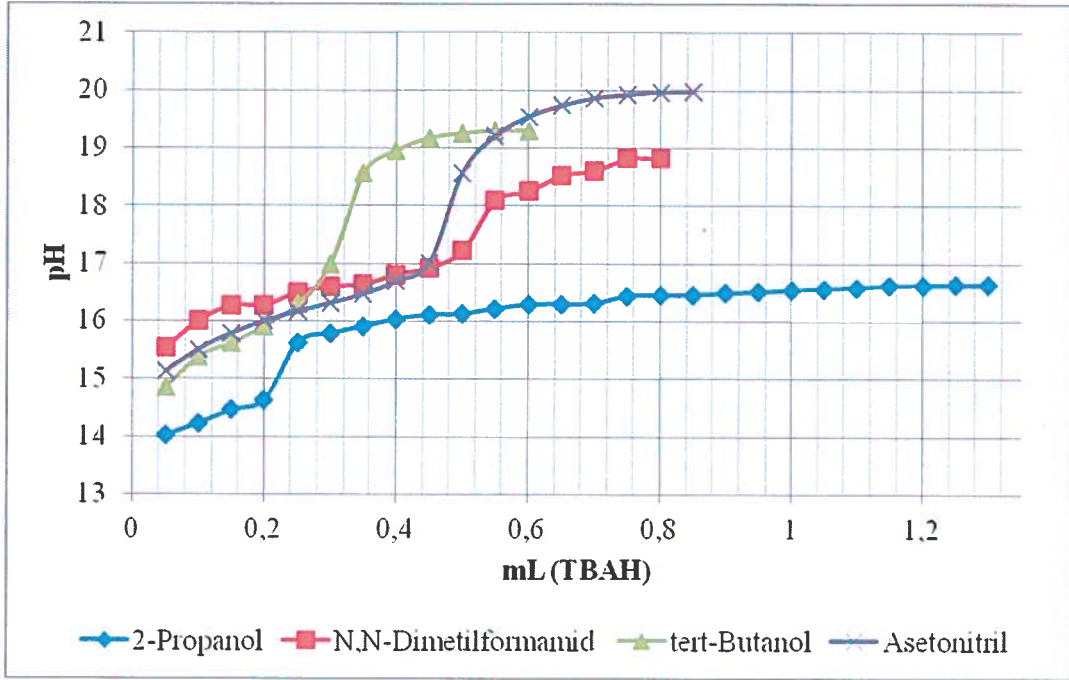
Şekil 75. 2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



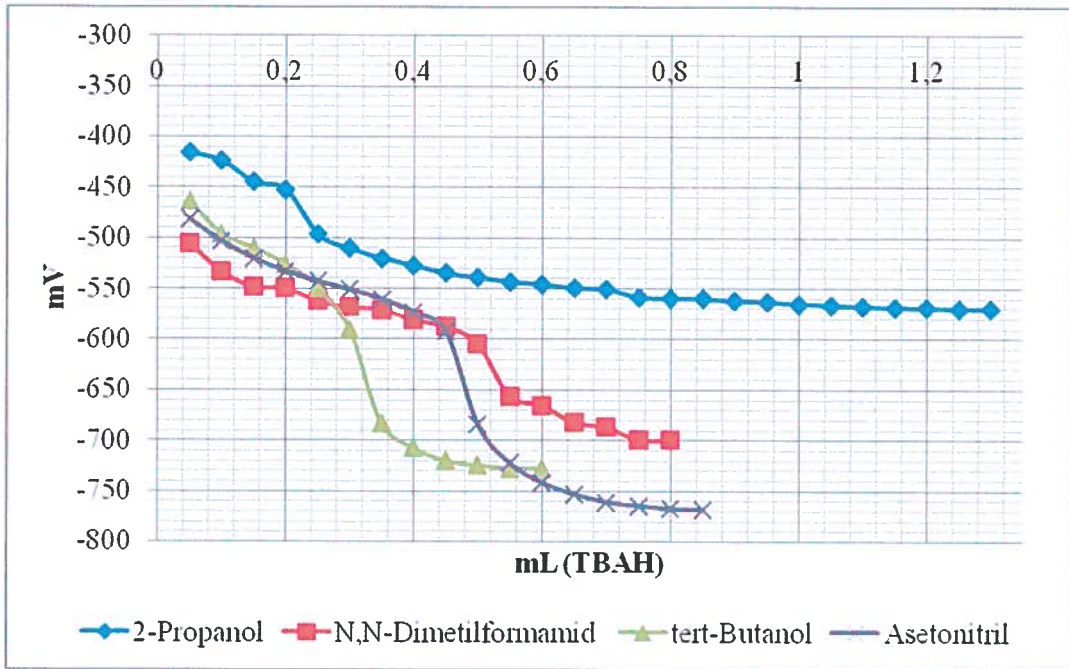
Şekil 76. 2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

Tablo 21. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiginin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

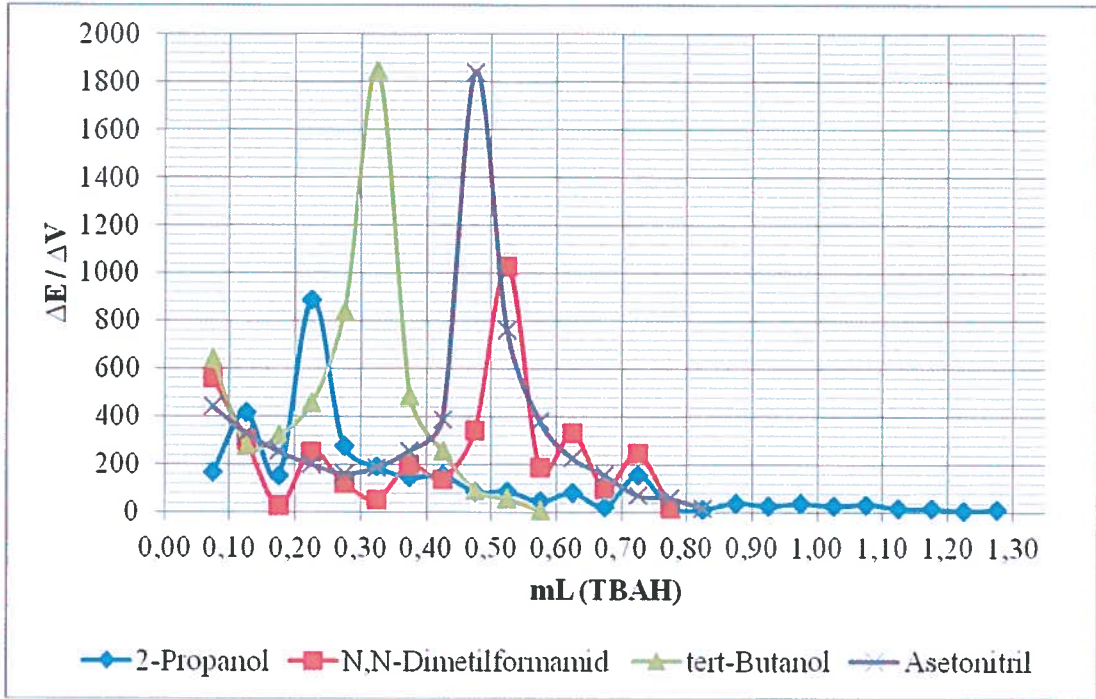
TİTRANT (TBAH, mL)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		TERT-BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	14.02	-415.4	15.54	-505.5	14.85	-464.2	15.13	-481.4
0.10	14.23	-423.7	16.01	-533.5	15.38	-496.3	15.51	-503.5
0.15	14.46	-444.6	16.27	-548.5	15.62	-510.1	15.79	-520.1
0.20	14.64	-452.1	16.28	-549.8	15.91	-526.1	16.00	-532.8
0.25	15.63	-496.5	16.50	-562.3	16.29	-548.9	16.17	-542.8
0.30	15.79	-510.4	16.60	-568.3	16.99	-590.8	16.31	-550.9
0.35	15.91	-519.9	16.64	-570.9	18.56	-683.2	16.47	-560.3
0.40	16.04	-527.1	16.81	-580.7	18.95	-707.5	16.69	-573.2
0.45	16.11	-534.8	16.93	-587.6	19.17	-720.2	17.01	-592.5
0.50	16.13	-539.0	17.22	-604.6	19.25	-724.8	18.57	-684.5
0.55	16.22	-543.3	18.09	-656.0	19.30	-727.5	19.21	-722.6
0.60	16.29	-545.5	18.25	-665.3	19.30	-727.8	19.54	-741.8
0.65	16.30	-549.5	18.53	-681.9			19.73	-753.2
0.70	16.31	-550.6	18.61	-686.8			19.86	-761.0
0.75	16.44	-558.4	18.82	-699.0			19.92	-764.6
0.80	16.45	-559.4	18.82	-699.7			19.97	-767.6
0.85	16.46	-560.0					19.98	-768.5
0.90	16.49	-561.9						
0.95	16.51	-563.1						
1.00	16.54	-564.9						
1.05	16.56	-566.1						
1.15	16.58	-567.7						
1.20	16.61	-568.5						
1.25	16.62	-569.2						
1.30	16.63	-569.5						
1.35	16.63	-570.0						
ÇALIŞILAN BİLEŞİK	10. Bileşik : 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol							
								



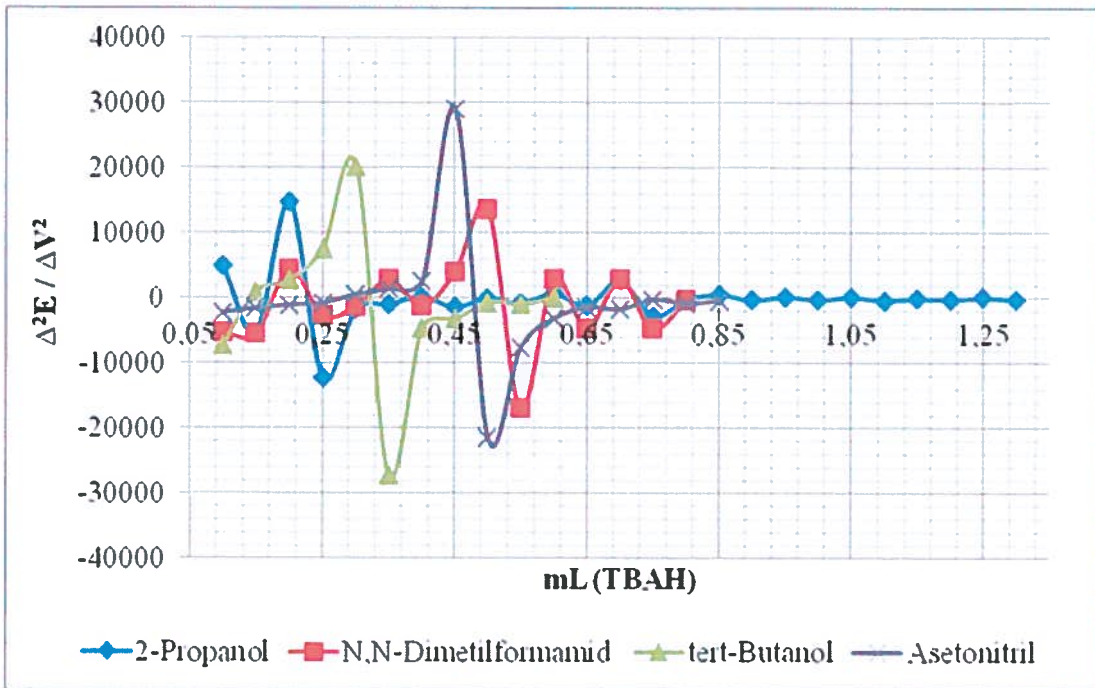
Şekil 77. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



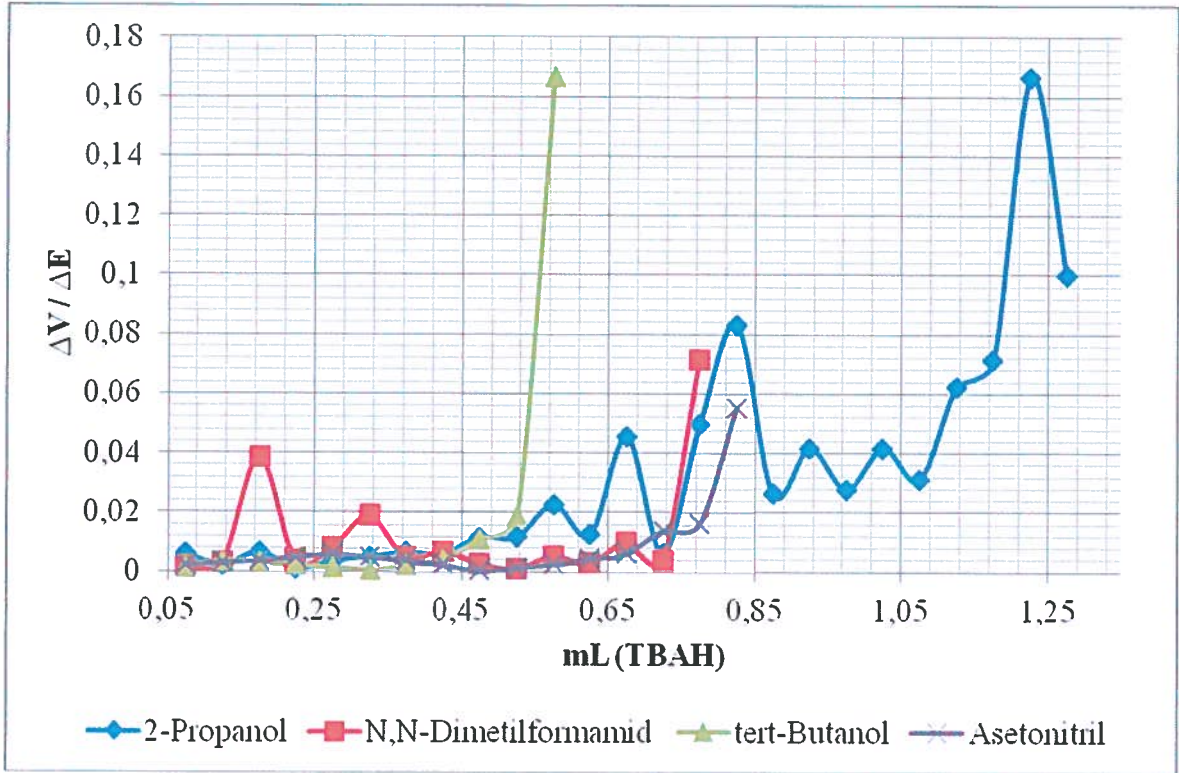
Şekil 78. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 79. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği



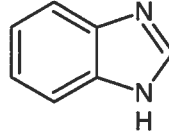
Şekil 80. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1*H*-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



Şekil 81. 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M çözeltilerinin 0,05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V / \Delta E$ -mL grafiği

4. TARTIŞMA

Benzimidazol halka sisteminde N-H protonunun zayıf asidik özellik gösterdiği bilinir.



Şekil 2. Benzimidazol

Benzimidazol türevi bileşiklerinin asitlik özellikleri her bir R' grubu için farklı R grupları kullanılarak değişik susuz ortam çözücülerinde potansiyometrik metotla incelendi. Yapılan çalışmalarda 10 farklı benzimidazol türevi bileşiğinin pK_a ve HNP değerleri tayin edildi. Benzimidazol türevi bileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücülerini tercih edildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerden 2-propanol, N,N-dimetilformamid, tert-butanol ve asetonytril kullanıldı. Titrasyonda titrant olarak yaygın kullanılan tetrabutyl amonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı.

Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak asitlik sıralaması dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabiti artar. Bu sonuca göre asitlik sabiti artışı tert-butanol (D = 12.0) < 2-propanol (D = 19.4) < asetonytril (D = 36) < N,N-dimetil formamid (D = 37) şeklindedir. Elde edilen sonuçlar pK_a değerindeki artışa göre (veya asitlikteki azalmaya göre sıralandığında) incelendiğinde; 1 ve 2 nolu bileşiklerde sıralama N,N-dimetilformamid > 2-propanol > asetonytril > tert-butanol, 3 ve 4 nolu bileşiklerde sıralama 2-propanol > N,N-dimetilformamid > tert-butanol > asetonytril, 6 ve 8 nolu bileşiklerde sıralama 2-propanol > asetonytril > tert-butanol > N,N-dimetilformamid, 5 nolu bileşikte sıralama asetonytril > 2-propanol > N,N-dimetilformamid > tert-butanol, 7 nolu bileşikte sıralama N,N-dimetilformamid > 2-propanol > tert-butanol > asetonytril, 9 nolu bileşikte sıralama asetonytril > 2-propanol > tert-butanol > N,N-dimetilformamid ve 10 nolu bileşikte sıralama da 2-propanol > tert-butanol > asetonytril > N,N-dimetilformamid sıralaması elde edilmiştir.

Amfiprotik çözücüler açısından bakıldığında dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde, 2-propanol ve tert-butanol'ün dielektrik sabitleri sırasıyla 19.4 ve 12.0 olan çözücülerdeki benzimidazol türevi bileşiklerin asitliklerinin dielektrik sabiti

büyük olan çözücüde (2-propanolde) daha asidik olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde, tüm bileşikler bu sıralamaya uygun olduğu görülmektedir. Dipolar aprotik çözücüler açısından incelendiğinde, asitlik kuvvetindeki artış asetonytril < *N,N*-dimetilformamid sıralamasında olması beklenirken 5, 6, 8 ve 10 nolu bileşikler dışındaki bileşiklerin bu sıralamaya uyduğu görülmüştür.

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. Bu dengelerde protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH⁺ ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protofobik (asetonytril gibi) ise denge çok daha düşük oranda sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda meydana gelir. Böyle protofobik çözücüde meydana gelen SH⁺ iyonu, protofilik çözücüde meydana gelenden çok daha kuvvetli asittir. Bu teorik açıklamaya dayanarak çalışılan asitlerin çoğunluğunda *N,N*-dimetilformamidin asetonytril ortamındakinden daha asidik olması ile açıklanabilir.

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid ve *tert*-butanol ortamında tüm bileşikler zayıf asidik özellik göstermektedir. Asetonytril ortamında ise 3 nolu bileşik zayıf asidik, diğer bileşikler ise asidik özellik göstermektedirler.

Fonksiyonel gruplara göre incelendiğinde, 6 ve 7 nolu bileşiklerdeki bağlı bulunan NO₂ gruplarının elektron çekici etkisinin diğer fonksiyonel gruplara göre çok yüksek olmasından dolayı asitliğe önemli derece etki etmesi beklenir. Bu çalışmamızda bunu çok bariz bir şekilde gözlemledik. Bu 2 bileşiğin pKa değerlerinde diğer 8 bileşikten çok büyük bir farklılık gözlemledik.

Farklı çözücülerdeki benzimidazol türevi bileşiklerin asitlikleri incelendiğinde 3, 4, 6, 8 ve 10 nolu bileşikler 2-propanol ortamında, 1, 2 ve 7 nolu bileşikler *N,N*-dimetilformamid ortamında, 5 ve 9 nolu bileşiklerde asetonytril ortamında daha asidik özellik göstermişlerdir.

Her bir çözücüye göre tüm bileşikler incelendiğinde, asitlik kuvvetinin azalışı 2-propanol ortamında 6>7>10>8>3>4>1>9>2>5, *N,N*-dimetilformamid ortamında 7>6>1>2>8>3>4>5>9>10, *tert*-butanol ortamında 6>7>8>9>10>3>1>4>5>2 ve asetonytril

ortamında 6>7>8>9>5>2>10>1>4>3 şeklinde belirlendi. 6 nolu bileşik 2-propanol, *tert*-butanol ve asetonitril ortamında en kuvvetli asidik özellik gösteren bileşik olarak gözlendi. 5 nolu bileşik 2-propanol ortamında, 10 nolu bileşik *N,N*-dimetilformamid ortamında, 2 nolu bileşik *tert*-butanol ortamında ve 3 nolu bileşik asetonitril ortamında en zayıf asidik özellik gösteren bileşik olduğu saptandı. Çözücülerin farklandırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde tüm bileşiklerin farklandırıldığı görüldü.

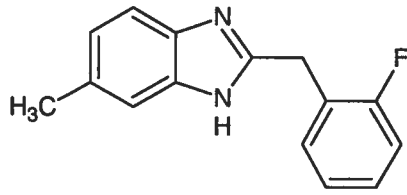
Asitlik kuvvetindeki bu sıralamaya yapıya bağlı farklı grupların etkisinin yanında literatürde de yer aldığı gibi asitlik kuvvetine London çekim kuvvetleri, çözünürlük gibi faktörlerin de etkili olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, benzimidazol türevlerinden 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 nolu bileşiklerin asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon değerleri tayin edildi. Çalışma potansiyometrik metot kullanılarak 25°C'de susuz ortamda gerçekleştirildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücüler olan 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitril tercih edildi. Kullanılan çözücülerdeki elde edilen sonuçlar (Tablo 10-21)'de verildi. Elde edilen verilerden pK_a değerleri, yarı nötralizasyon metoduna göre hesaplandı.

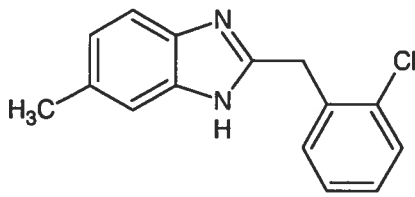
Bileşiklerin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitril çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıdaki gibidir:

1.Bileşik: 5(6)-metil-2-(2-florobenzil)-1*H*-benzimidazol için;



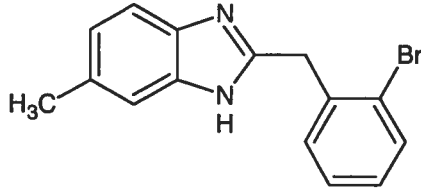
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	15.26±0.09	-478.9±5.7
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15.20±0.04	-486.7±6.3
<i>tert</i> -Butanol	16.40±0.07	-556.3 ±2.9
Asetonitril	16.22±0.05	-545.6±8.4

2.Bileşik: 5(6)-metil-2-(2-klorobenzil)-1*H*-benzimidazol için;



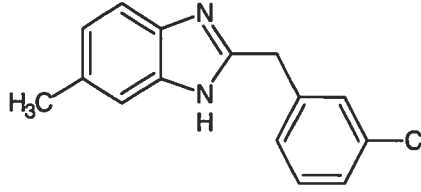
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	15.63±0.11	-510.6±6.4
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15.46±0.08	-501.2±4.6
<i>tert</i> -Butanol	16.58±0.10	-568.4±7.1
Asetonitril	15.78±0.06	-521.4±5.8

3.Bileşik: 5(6)-metil-2-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol için;



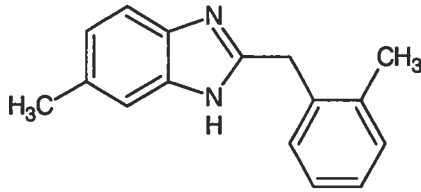
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	15.03±0.13	-470.3±3.9
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15.66±0.06	-511.8±5.6
<i>tert</i> -Butanol	16.33±0.08	-554.2±4.7
Asetonitril	16.76±0.07	-577.9±7.8

4.Bileşik: 5(6)-metil-2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol için;



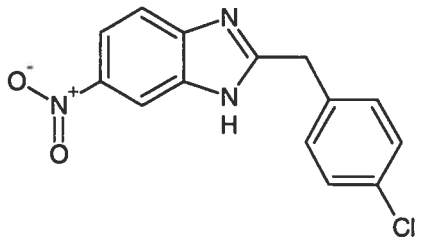
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	15.08±0.09	-477.4±6.2
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15.78±0.11	-519.0±8.4
<i>tert</i> -Butanol	16.47±0.10	-560.7±5.9
Asetonitril	16.48±0.08	-561.3±7.1

5.Bileşik: 5(6)-metil-2-(2-metilbenzil)-1H-benzimidazol için;



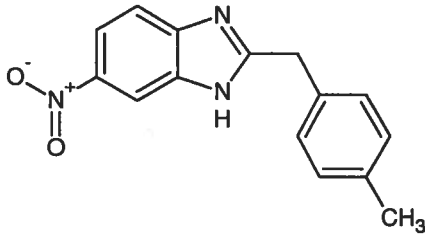
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	15.75±0.10	-517.2±8.4
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15.80±0.08	-525.5±6.9
<i>tert</i> -Butanol	16.48±0.12	-561.1±4.7
Asetonitril	15.44±0.09	-499.8±6.3

6.Bileşik: 5(6)-nitro-2-(4-klorobenzil)-1H-benzimidazol için;



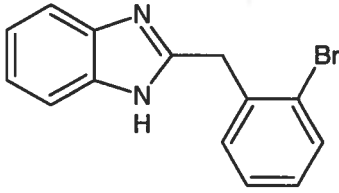
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	11.91±0.05	-290.8±5.2
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12.63±0.04	-332.9±5.8
<i>tert</i> -Butanol	12.42±0.08	-318.3±6.1
Asetonitril	12.37±0.07	-317.1±4.9

7.Bileşik: 5(6)-nitro-2-(4-metilbenzil)-1H-benzimidazol için;



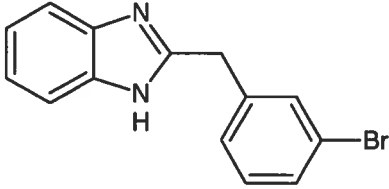
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	12.54±0.09	-327.3±7.3
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12.22±0.11	-308.7±4.3
<i>tert</i> -Butanol	13.02±0.07	-356.8±8.6
Asetonitril	13.77±0.06	-399.9±5.2

8.Bileşik: 2-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol için;



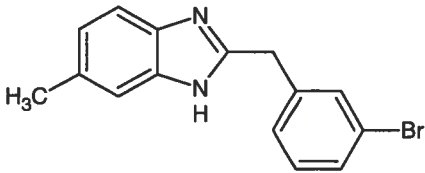
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	14.54±0.07	-446.2±5.7
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15.63±0.10	-511.3±6.1
<i>tert</i> -Butanol	14.83±0.08	-462.6±4.9
Asetonitril	14.71±0.05	-456.2±5.5

9.Bileşik: 2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol için;



<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	15.33±0.09	-492.9±7.5
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	15.91±0.06	-527.4±8.2
<i>tert</i> -Butanol	15.53±0.05	-502.1±5.8
Asetonitril	15.00±0.07	-472.7±6.3

10.Bileşik: 5(6)-metil-2-(3-bromobenzil)-1H-benzimidazol için;



<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	14.31±0.05	-430.2±6.6
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	16.54±0.08	-564.9±7.8
<i>tert</i> -Butanol	15.71±0.09	-515.0±6.5
Asetonitril	16.12±0.06	-539.7±7.1

Tez çalışmasında potansiyel biyolojik aktif bazı benzimidazol türevi yapısındaki 10 farklı bileşiğin asitlik sabitleri incelendi. Önerilen bu çalışmaların yanında farklı susuz

ortam çözücülerinde ve çözücü karışımlarında asitlik özellikleri incelenebilir. Ayrıca çalışmalar sırasında bazı bileşiklerde görülen indikatör özellikleri incelenebilir ve bu bileşiklerin kompleks kararlılık sabitleri belirlenebilir.

6.KAYNAKLAR

- Augustin-Nowacka D and Chmurzynski L. 1999. A Potentiometric Study of Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridines in Acetonitrile. *Analytica Chimica Acta*, 381, 215-220.
- Augustin-Nowacka D, Makowski M and Chmurzynski L. 2000. Acid-Base Equilibria in Systems Involving Substituted Pyridines in Polar Aprotic Protophobic Media and in The Amphiprotic Methanol. *Analytica Chimica Acta*, 418, 233-240.
- Auwers KV and Mauss W. 1928. Über die relative haftfestigkeit von alkylen am stickstoff. *Berichte D.Chem.Gesellschaft*, 2411.
- Barbosa J and Sanz-Nebot V 1989. Acid-Base Equilibria and Assay Of Benzodiazepines in Acetonitrile Medium. *Talanta*, 36, 837-842.
- Barbosa J, Baron D, Beltran JL and Buti S. 1998. On The Role of Solvent in Acid-Base Equilibria of Diuretics in Acetonitrile- Water Mixed Solvents. *Talanta*, 45, 817-827.
- Barbosa B and Sanz-Nebot V. 1991. Autoprotolysis Constant and Standardization of The Glass Electrode in Acetonitrile- Water Mixtures Effect of Solvent Composition. *Analytica Chimica Acta*, 244, 183-191.
- Barron D and Barbosa J. 2000. Acid-Base Behavior of Substituted Phenolic Substances and Resolution of Acid Strength in Tetrahydrofuran. *Analytica Chimica Acta*, 403, 339-347.
- Bates RG. 1973. Determination of pH Theory and Practice, second edition, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Bordwell FG and Ji GZ. 1991. 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, 8398-8401.
- Bordwell FG and Ji, G. Z. 1992. Equilibrium Acidities and Homolytic Bond Dissociation Energies of The H-O Bonds in Oximes and Amidoximes. *Journal of Organic Chemistry*, 57, 3019-3025.
- Bordwell FG, Singer DL and Satish AV. 1993. 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, 3543-3547.

- Bosch E and Roses M. 1988. Ionic Equilibria in Neutral Amphiprotic Solvents: Variation of Electrolyte Dissociation Constants in tert-Butyl Alcohol With Addition of a Second Solvent. *Analytical Chemistry*, 60, 2008-2013.
- Chmurzynski L. 1991. Acid-Base and Cationic Homoconjugation Equilibria in Nitromethane Solutions of Substituted Pyridine N-Oxide Systems. *Journal of Chemical*, 87, 1729-1732.
- Chmurzynski L. 1992. Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridine N-Oxides in Methanol. *Journal of Solution Chemistry*, 21, 171-178.
- Chmurzynski L and Warnke Z. 1993. Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridine N-Oxides in N,N-Dimethylformamide and Dimethyl sulfoxide. *Journal of Chemistry*, 46, 185-194.
- Chmurzynski L. 1996. 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, 237-244.
- Chmurzynski L. 1996. Studies on Correlations of Acid-Base Properties of Substituted Pyridine N-Oxides in Solutions. Correlations of The pKa Values In Non-Aqueous Media. *Analytica Chimica Acta*, Part 2, 329, 267-274.
- Chmurzynski L. 1996. Studies on Correlations of Acid-Base Properties of Substituted Pyridine N-Oxides in Solutions. Correlations of Cationic Homoconjugation Constant and pKa Values in Non-Aqueous Media. *Analytica Chimica Acta*, 334, 155-159.
- Chmurzynski L. 1996. Cationic Heteroconjugation Equilibria in Systems with Heterocyclic N Oxides In Non- Aqueous Media. *Molecules*, 1, 99-105.
- Chmurzynski L, Wawrzynow A and Pawlak Z. 1989. 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), 4269-4276.
- Chmurzynski L, Kaczmarczyk E, Nesterowicz, Wawrzyniak G and Warnke Z. 1996. A Potentiometric Study on Proton-Transfer Equilibria and Cationic Conjugated in Pyridine N-Oxide Systems in Acetone and Methanol. *Australian Journal of Chemistry*, 49, 931-942.
- Covington AK, Bates RG and Durst RA 1985. Definition of pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH and Related Terminology. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 57, p. 531-542.

- Çakırer O, Kılıç E, Atakol O and Kenar, A. 1999. 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, 19-26.
- Donald JP and Clyde WF. 1979. *Analytical Chemistry*, Second Edition. Academic Press Inc. LTD, London.
- Dasgupta PK, Tanaka H and Jo KD. 2001. Continuous On-Line Titrations by Feedback Based Flow Ratiometry: Application to Potentiometric Acid-Base Titrations. *Analytica Chimica Acta*, 435, 289-297.
- Fritz JS and Schenk GH. 1979. *Quantitative Analytical Chemistry*, Fourth Edition. Allyn and Bacon Inc., Boston.
- Gündüz T, Kılıç E, Köseoğlu F and Öztaş SG. 1988. Potentiometric and Conductometric Titrations of α - Amino Acids with Perchloric Acid in Acetic Acid and Acetonitrile–Acetic Acid Solvents. *Analyst*, Part XIII, 113, 1313-1316.
- Gündüz T and Yılmaz S. 1994. Potentiometric Determination of Urea With Perchloric Acid In Acetic Anhydride. *Talanta*, 41, 1471-1474.
- Gündüz T. 1988. *Susuz Ortam Reaksiyonları*, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Gündüz T, Kılıç E, Ertüzün V and Çetinel G. 1986. Part V. Acid-Base Behaviour Of Substituted 2-Amino-3-Cyanofurans, 2-Amino-3-Cyanothiophenes and 2-Amino-3-Cyanopyrrole and Their Schiff Bases With Salicylaldehyde and 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde. *Analyst*, 111, 1439-1442.
- Gündüz T, Gündüz N, Kılıç E, Köseoğlu F and Öztaş SG. 1988. Potentiometric and Conductometric Titrations of Amino Acids With Tetrabutylammonium Hydroxide In Pyridine and Acetonitrile Solvents, *Analyst*, Part X, 113, 715-719.
- Gyenes I, Cohen D and Millar IT. 1967. *Titration In Non-Aqueous Media*, Iliffe Books LTD, London s.25.
- Gündüz T, Gündüz N, Kılıç E and Kenar A. 1986. Solvent Effects on Basicity of Aliphatic Amines. *Analyst*, Part IV, 111, 1345-1347.
- Güven, A., Yekeler, H. and Özkan, R. 2000. Prediction of The Acidities of Organic Bases In Aqueous Solution Using AM1 COSMO Solvent Model. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 499, 13-19.

- Gündüz T and Yılmaz S. 1994. Potentiometric Determination of Urea With Perchloric Acid In Acetic Anhydride, *Talanta*, 41, 1471-1474.
- Gündüz T, Gündüz N, Kılıç E and Gürkan P. 1987. Effects of Substituents on Basicity or Acidity of N-Salicylidene-2-Hydroxyaniline. *Analyst*, Part VI, 112, 1057-1061.
- Gündüz T, Gündüz N, Kılıç E, Kenar A and Çetinel G. 1986. Part II. Basicity order of Aliphatic Amines in Nitrobenzene Solvent. *Analyst*, 111, 1099-1101.
- Gündüz N, Gündüz T and Havyalı M. 1999. 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, 71-79.
- Gündüz T, Gündüz N, Kılıç E, Kenar A and Atakol O. 1987. Effects of Substituents on Basicity of Aniline. *Analyst*, Part VII, 1373-1376.
- Gündüz T, Kılıç E and Atakol O. 1989. Potentiometric Investigation of Several Electron-Donating and – Withdrawing Substituents on The Basicity of The Azomethine Group of Salicylideneaniline in Nitrobenzene. *Analyst*, Part XVII, 114, 475-477.
- Gündüz T, Gündüz N, Kılıç E, Atakol O and Kenar A. 1987. Basicity Order of Alkylammonium Acetates in The Presence of Mercury (II) Acetate in Nitrobenzene- Acetic Acid Mixture. *Analyst*, Part VIII, 112, 1377-1379.
- Gündüz T. 1988. *İnstrümental Analiz*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Hargis LG. 1988. *Analytical Chemistry Principles and Techniques*, Prentice-Hall. Inch, New Jersey.
- Hofmann K. 1953. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds İmidazole and Its Derivatives*. Interscience Publishers Inc, Part I, 247-261.
- Huber W. 1967. *Titration in Nonaqueous Solvents*, Express Translation Service. Academic Press Inc., New York.
- İslamoğlu F. 2006. Bazı Yeni 1,2,4-Triazolollerin Kimyasal Özelliklerinin Potansiyometrik Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon.

- Kaczmarczyk E, Puzsko A, Lorenc J and Chmurzynski L. 1999. A Study of Acid-Base Equilibria in Acetonitrile Systems of 2-Halo(Cl, Br,I)-4-Nitropicoline (3,5,6) N-Oxides. *Molecules*, 4, 94-103.
- Kaczmarczyk E and Chmurzynski L. 2000. Studies on Acid-Base Equilibria of 4-R-2,6 Dimethylpyridine N-Oxide Systems in Non-Aqueous Solvents. *Journal of Molecular Structure*, 526, 41-47.
- Katritzky AR. 1963. *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*. Academic Press, Volume 2, New York, 59,210.
- Katritzky AR. 1971. *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*. Academic Press, Volume 3, New York, 100, 178,196.
- Katritzky AR. 1971. *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*. Academic Press, Volume 4, New York, 106,126.
- Kılıç E, Köseoğlu F and Başgut Ö. 1994. Protonation Constants of Some Pyridine Derivates in Ethanol-Water Mixtures. *Analytica Chimica Acta*, 294, 215-220.
- Kılıç E and Gündüz T. 1986. Determination of Factors Influencing The Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent. *Analyst*, Part I,111, 949-952.
- King EJ. 1965. *Acid Base Equilibria*, First Edition, Pergamon Press Inc. Oxford.
- Kolthof IM. 1974. Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents. *Analytical Chemistry*, 46, 1992-2003.
- Kucharsky J, Safarik L and Sumbera K. 1965. *Titrations in Non-Aqueous Solvent*, Second Edition, Elsevier Publishing Company., Amsterdam.
- Liwo A and Chmurzynski L. 1991. Acid- Base and Cationic Homoconjugation Equilibria of Substituted Pyrdine N-Oxides In Acetone. *Journal of Chemical Society Faraday Trans*, 87, 3853-3856.
- Martinez V, Maguregui MI, Jimenez RM and Alonso RM. 2000. Determination of The pK_a Values of β -Blockers by Automated Potentiometric Titrations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23, 459-468.
- Mehta SK and Chawla B. 1982. Hydrogen-Bonded Ionic Species of Pyridinium Trifluoroacetates-I. Conductance Behaviour In Various Solvents. *Electrochemical Acta*, 27, 9-13.

- Mete A. 1987. Sübstitüe Benzimidazoller ve Fosfor İçeren o-Fenilendiamin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Türkiye.
- Mucci A, Domain R and Benoit RL. 1980. Solvent Effect on The Protonation of Some Alkylamines. Canadian Journal of Chemistry, 58, 953-958.
- Nogaj B, Szafran M, Koziol P and Katritzky AR. 1990. 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, 1279-1285.
- Pawlak Z, Zundel G and Fritsch J. 1984. Proton Transfer in Acetonitrile: Homo-Anad Heteroassociation ($\equiv\text{NHN}_1\equiv$)⁺ N-Bases and Trimethyl-N-Oxide. Electrochimica Acta, 29, 391-395.
- Partanen JI and Karki MH. 1994. Determination of The Thermodynamic Dissociation Constant of a Weak Acid by Potentiometric Acid-Base Titration. Journal of Chemical Education, 71, A120-A122.
- Qingtao P and Wenxiang H. 2000. Determination of pK_a and Partition Coefficients of Acidic Organophosphorus Esters in Oil-Water System and Substituent Effects. Chemical Journal of Internet, 34-41.
- Rossiter BW and Hamilton JF 1986. Physical Methods of Chemistry. A Wiley-Intersciencem Publication Volume 2, Second Edition, New York.
- Skoog DA and West DM. 1976. Fundamental of Analytical Chemistry, Third Edition, 1, Holt, Rienehart and Winston, New York.
- Skoog AD, Holler FF and Nieman TA. 1992. Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Tunalı NK ve Özkar S. 1993. Anorganik Kimya, İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Willard HH, Merritt LL, Dean JA and Settle AF. 1998. Instrumental Methods of Analysis, Seventy Edition, Wadworth Inc, California.
- Wrobel R and Chmurzynski L. 2000. Potentiometric pK_a determination of Standard Substances in Binary Solvent Systems, Analytica Chimica Acta, 405, 303-308.

Yıldız A ve Genç Ö. 1993. Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara.

Yıldız A, Genç Ö ve Bektaş S. 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, İkinci Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A64, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

01.12.1977 tarihinde Rize’de doğdu. İlköğrenimini Engindere İlkokulu’nda, ortaöğrenimini Mehmet Akif Ersoy Ortaokulu ve Lise eğitimini Rize Lisesi’nde tamamladı. 1994 yılında Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitimine başlayıp 1999 yılında eğitimini tamamladı. 2001 yılında Altın Filiz Çay Fabrikası’nda Üretimden Sorumlu Müdür olarak çalışma hayatına başladı. 2002 yılında Andon İçmesuyu Arıtma Tesisi’nde kamu görevine devam etti. Halen Rize Belediyesi Su Laboratuvarı’nda Kimyager olarak çalışmakta olup, 2010 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladığı Tezli Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.