

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI 3,4-DİSUBSTİTUE-4,5-DİHİDRO-1H-1,2,4-TRİAZOL-5-ON
TÜREVLERİNİN SUSUZ ORTAMDA pK_a DEĞERLERİNİN TAYİNİ

Elif ŞANLI AÇIKOL
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Yrd.Doç.Dr. Fikret AKDENİZ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI
EYLÜL-2007
KARS

Elif ŞANLI AÇIKOL'un Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı **“Bazı 3,4-Disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Susuz Ortamda pK_a Değerlerinin Tayini”** adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı Jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oyile kabul edilmiştir.

...../...../ 2007

		Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	:	
Üye	:	
Üye	:	
Üye	:	

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../2007 gün ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asetonitril, N,N-dimetilformamid, tert-butil alkol ve 2-propanol çözücülerinde tetrabutilamonyum hidroksit ile susuz ortamda potansiyometrik titrasyonları yapılarak, yarı-nötralizasyon metodu ile pK_a değerleri bulundu.

Susuz ortamda çözücü olarak amfiprotik nötral çözücülerden 2-propanol ve tert-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden asetonitril ve N,N-dimetilformamid tercih edilmiştir. Titrant olarak susuz ortam titrasyonlarında geniş kullanım alanı olan tetrabutilamonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır.

Titrasyon sonucunda elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde S şeklinde tipik titrasyon eğrileri elde edilmiştir. Yarı-nötralizasyon metoduyla elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplanmıştır. 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri çözücünün dielektrik sabiti ve otoprotoliz sabiti incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 3,4-Disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on
Türevleri, Susuz Ortam Titrasyonları, pK_a Değerleri,
Yarı-Nötralizasyon Metodu

ABSTRACT**Determination of pK_a Values of Some 3,4-Disubstitue-4,5-dihydro-1H-1,2,4,-triazol-5-one Derivatives in Non-Aqueous Media**

In this study, some 3,4-disubstitue-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-one derivatives were chosen to obtain pK_a values. The acidity costants were determined by using potentiometric titration method. The chosen derivates were titrated with tetrabutylammonium hydroxide in solvents of dimethylformamide, tert-butyl alcohol, 2-propanol and acetonitrile.

In non-aqueous medium, 2-propanol and tert-butyl alcohol among the amphiprotic type, and acetonitrile and N,N-dimethylformamide among the dipolar aprotic type were preferred as solvent.

Tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) in 2-propanol, a titrant widely used in non-aqueous titrations, was used as titrant in all titrations.

The results obtained from the titrations are presented in tables and graphs. Typical S-shaped titration curves are observed in the graphs. The were investigated.

Keywords: 3,4-Disubstitue-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, Non-Aqueous Media Titrations, pK_a Values, Half-Neutralization method.

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü, Analitik Kimya Bilim Dalı'nda yapılmıştır.

Bu çalışmada, kaynak (20) uyarınca sentezlenen 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin susuz ortamda potasyometrik titrasyonla asitlik sabitleri tayin edilmiş (pK_a), karşılık gelen ve yarı nötralizasyon sabitleri (HNP) bulunmuştur.

Tez çalışmam süresince desteğini gördüğüm, değerli hocam, Fen Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Haydar YÜKSEK'e saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmamı planlayan ve tez çalışmam süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, tez danışmanım, değerli hocam, Fen Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Yrd.Doç.Dr. Fikret AKDENİZ'e saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmamda emeği geçen ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Zafer OCAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda emeği geçen değerli arkadaşım Arş. Gör. Özlem AKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bana her konuda her zaman destek olan ve güvenen aileme, eşime ve oğluma şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

Kabul ve Onay Sayfası.....		I
Özet.....		II
Abstract.....		III
Önsöz.....		IV
İçindekiler.....		V
Şekillerin Listesi.....		VIII
Resimlerin Listesi		XIII
Çizelgelerin Listesi.....		XIV
Simgeler ve Kısaltmalar Listesi.....		XVI
1.	Genel Bilgiler.....	1
2.	Giriş.....	2
3.	Potansiyometri.....	2
3.1.	Direkt Potansiyometrik Tayinler.....	7
3.2.	Potansiyometrik Titrasyonlar.....	8
4.	Susuz Ortam Titrasyonları.....	10
3.1.	Susuz ortam Titrasyonlarının Avantajları.....	11
4.2.	Susuz Çözücülerin Sınıflandırılması.....	12
4.2.1.	Organik Çözücüler.....	12
4.2.2.	İnorganik Çözücüler.....	13
4.3.	Uygun Çözücünün Seçilmesi.....	13
4.4.	Titrasyonun Doğruluğunu Etkileyen Faktörler.....	14
4.5.	Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Etkenler.....	14

4.5.1.	Su Etkisi.....	14
4.5.2.	Sıcaklık Etkisi.....	16
4.5.3.	Tuz Etkisi.....	16
4.5.4.	Sülfat İyonu Etkisi.....	17
4.5.5.	Tiol ve Sülfür Grubunun Etkisi.....	18
4.5.6.	Otoprotoliz.....	18
4.5.7.	Dielektrik Sabiti.....	21
4.6.	Asitlik Sabitlerinin Hesplanması.....	23
4.6.1.	Yarı Nötralizasyon Metodu.....	23
4.6.2.	Gran Metodu.....	29
5.	Yapılan Çalışmalar.....	65
5.1.	Deneylerde Kullanılan Madde ve Cihazlar.....	65
5.1.1.	Çalışılan Maddeler.....	65
5.1.2.	Çözücüler.....	65
5.1.3.	Titrantlar.....	65
5.1.4.	Cihazlar.....	66
5.1.5.	Hazırlanan Çözeltiler.....	66
5.2.	Deneyin Yapılışı.....	66
6.	Bulgular.....	67
6.1.	3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	68
6.2.	3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	70
6.3.	3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	72

6.4.	3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	74
6.5.	3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	76
6.6.	3-(p-Metilbenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	78
6.7.	3-(p-Klorobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	80
6.8.	3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on.....	82
7.	Sonuçlar.....	84
8.	Tartışma.....	87
9.	Kaynaklar.....	91
	Özgeçmiş.....	94

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1.	% Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asetikte çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asidin 0,05 N 'lik çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyonu.....	15
Şekil 4.2.	Bir titrasyon sonucunun çeşitli metotlarla değerlendirilmesi ve dönüm noktasının bulunması.....	25
Şekil 4.3.	3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	26
Şekil 4.4.	10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0,05 N TBAH ile <i>tert</i> -butil alkol oratmındaki titrasyonundan elde edilen a) mL-mV grafiği, b) $\Delta E/\Delta V$ eğrisi, c) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ eğrisi.....	29
Şekil 4.5.	Kuvvetli baz ile kuvvetli asit titrasyonuna ait Gran titrasyon grafiği.....	35
Şekil 4.6.	20,0 ml 0,05 M asetik asidin 0,106 M NaOH ile titrasyonuna ait Gran titrasyon grafiği.....	36
Şekil 4.7.	3-Alkil(aril)-4-(2,4-dihidroksibenzilideamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	37
Şekil 4.8.	3-Alkil(aril)-4-(2,4-dihidroksibenzilideamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğe ait mL-mV grafikleri.....	37
Şekil 4.9.	3-Alkil(aril)-4-(4-nitrobenzilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	40
Şekil 4.10.	3-Alkil(aril)-4-(4-nitrobenzilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-tiazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğe ait mL-mV grafikleri.....	40
Şekil 4.11.	5 cm ³ şarap + 100 cm ³ suyun 0,1 M NaOH ile titrasyonu. Baz eklenmesi ile pH ve Ø' 'ndeki değişimler grafiği.....	42
Şekil 4.12.	5 cm ³ model karışım (asetik asit, tartarik asit, malik asit, süksinik asit ve sitrik asidin sulu çözeltileri) + 100 cm ³ su, 0,1 M'lık KOH ile titre edildiğinde pH ve Ø' 'deki değişim grafiği.....	43

Şekil 4.13.	Titrant: TBAH; 1a, 1b, 3b: Sodyum Metilat; 2a, 3a, 5b: Potasyum Hidroksit; 4a, 2b, 4b. Metilprolondinde Benzoik Asit ve α -nitroso- β - naftol' deki potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	44
Şekil 4.14.	Titrant: 1a-TBAH; 3a, 1b, 3b, 5b, 6b, 7b: Sodyum Metilat; 2b, 4b-KOH. N,N-Dimetilformamit de asitlerin potansiyometrik titrasyonuna ait grafikler.....	45
Şekil 4.15.	Titrant: 2a, 1c: TBAH; 1a, 2b, 3c, 4c, 6d: Sodyum Metilat 3a, 1b, 2c, 5d: KOH. Piridin ile asitlerin potansiyometrik tayinine ait grafikler.....	45
Şekil 4.16.	KOH ve piridindeki atranalik asidin potansiyometrik titrasyonu grafikleri.....	46
Şekil 4.17.	Azlakton Türevlerinin Formülleri.....	47
Şekil 4.18.	Guarterner amonyum bazı TBAH ile dimetilformamitte azlakton bileşiklerinin poansiyometrik titrasyon (Ia, IIa, IIIa, IVa, Va) ve birinci türev (Ib, IIb, IIIb, IVb) eğrileri.....	48
Şekil 4.19.	Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin formülleri.....	49
Şekil 4.20.	Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerine ait mL-mV grafikleri.....	50
Şekil 4.21.	(a) 5.10^{-5} , (b) 1.10^{-4} , (c) $1,2.10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ Gümüş nitrat çözeltisi ile $1.10^{-5} \text{ mol}^{-1}$ iyodat'ın titrasyonuna ait gran eğrisi.....	52
Şekil 4.22.	İyodat ve klorat için ekivalens noktaları (1) ve (2) (A) Bir miktar titrant ile yapılan titrasyon eğrileri (B) Titrasyon eğrilerinin daha ayrıntılı bir sistemle gösterimi.....	52
Şekil 4.23.	4-Substitue fenil simetrik ve simetrik olmayan porpirinlerin yapıları.....	53
Şekil 4.24.	Nitrobenzende perklorikasit ile nitrofenil porpirin çözeltilerinin titrasyon eğrileri.....	53
Şekil 4.25.	Aminoporpirinin HNP değerindeki azalma ve nitrofenilporpirinin HNP değerlerindeki artış grafiği.....	54
Şekil 4.26.	Nitrobenzende perklorikasit ile aminofenilporpirinin titrasyon eğrileri.....	54
Şekil 4.27.	Fe(II) ve Fe(III) iyonlarına ait titrasyon eğrileri.....	56

Şekil 4.28.	Nitrobenzendeki perklorik asit ile n-butilaminlerin titrasyon grafiği.....	57
Şekil 4.29.	Alkil gruplarının numaralarına karşı nitrobenzendeki alifatik aminlerin HNP değerleri.....	57
Şekil 4.30.	Mefemanik asit, fenbufen, ibuprofen, diklofenik sodyumun yapıları.....	58
Şekil 4.31.	Asetonitrildeki tetrabutylamonyum hidroksit ile mefenamik asidin titrasyon eğrisi.....	59
Şekil 4.32.	Asetonitrildeki tetrabutylamonyum hidroksit ile fenbufen'nin titrasyon eğrisi.....	60
Şekil 4.33.	Asetonitrildeki tetrabutylamonyum hidroksit ile ibuprofen'in titrasyon eğrisi.....	61
Şekil 4.34.	Bazı şif bazlarının HNP ve pK_a değerleri.....	62
Şekil 4.35.	Piridindeki tetrabutylamonyum hidroksit ile aminlerin potansiyometrik titrasyonundan elde edilen HNP ve pK_a değerleri.....	63
Şekil 4.36.	Piridindeki TBAH ile 2-amino-3-siyano-4-etil-5-metilyhiophene'nin titrasyon eğrisi.....	64
Şekil 4.37.	Piridindeki TBAH ile 2-amino-3-siyano-4,5-difurylfuran' nın titrasyon eğrisi.....	64
Şekil 4.38.	Piridindeki TBAH ile 2-amino-3-siyano-4-fenilpirol'in titrasyon eğrisi.....	64
Şekil 6.1.	3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	68
Şekil 6.2.	3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	69
Şekil 6.3.	3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	70

Şekil 6.4.	3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	71
Şekil 6.5.	3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	72
Şekil 6.6.	3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	73
Şekil 6.7.	3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	74
Şekil 6.8.	3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	75
Şekil 6.9.	3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	76
Şekil 6.10.	3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	77
Şekil 6.11.	3-(p-Metilbenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	78
Şekil 6.12.	3-(p-Metilbenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	79
Şekil 6.13.	3-(p-Klorobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	80
Şekil 6.14.	3-(p-Klorobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	81
Şekil 6.15.	3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On bileşiği.....	82

Şekil 6.16.	3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	83
Şekil 7.1.	Bileşik yapıları a) Etoksikarbonilhidrazon bileşiği b)3-Alkil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği c)3-Alkil-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği.....	84
Şekil 8.1.	Dielektrik sabitine ait grafik.....	89
Şekil 8.2.	Otoprotoliz sabiti-pK _a değişimi grafiği.....	90

RESİMLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Resim 1. Potansiyometrik Titrasyon Düzenegi.....	9

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

		Sayfa No
Çizelge 4.1.	50 °C’de çözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri.....	21
Çizelge 4.2.	3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin <i>tert</i> -butil alkoldeki deney sonuçları.....	27
Çizelge 4.3.	3-Metil-4,5-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin <i>tert</i> -butil alkoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri.....	28
Çizelge 4.4.	Karışım + 50 ml su + 5 ml 0,1 M HCl’in 0,1 M NaOH ile titrasyonu sonuçları.....	35
Çizelge 4.5.	3-Alkil(aril)-4-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğin Gran metodu ile hesaplanmış pK _a değerleri.....	39
Çizelge 4.6.	3-Alkil(aril)-4-(4-nitrobenzilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğin Gran metodu ile hesaplanmış pK _a değerleri.....	42
Çizelge 4.7.	Azlakton boyalarının pK _a ve HNP değerleri.....	49
Çizelge 4.8.	Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin HNP ve pK _a değerleri.....	51
Çizelge 4.9.	Oda sıcaklığında nitrobenzendeki perklorikasit ile simetrik ve simetrik olmayan porpirinlerin potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen HNP değerleri.....	55
Çizelge 6.1.	3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	68
Çizelge 6.2.	3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 NTBAH ile titrasyonu sonuçları.....	70
Çizelge 6.3.	3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M’lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	72

Çizelge 6.4.	3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid,asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	74
Çizelge 6.5.	3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid,asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	76
Çizelge 6.6.	3-(p-Metilbenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid,asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} 'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	78
Çizelge 6.7.	3-(p-Klorobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid,asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	80
Çizelge 6.8.	3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid,asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	82
Çizelge 7.1.	Sekiz adet bileşiğin N,N- dimetilformamid, <i>tert</i> -butil alkol, 2-propanol ve asetonitrildeki pK_a ve HNP değerleri.....	84-86

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

- a_i** : İndirgenmiş iyon
- a_y** : Yükseltgenmiş iyon
- E** : Elektrot potansiyeli
- E_j** : Temas potansiyeli
- E_o** : Standart elektrot potansiyeli
- E_g** : Gözetlenen potansiyel farkı
- E_r** : Referans elektrodun potansiyeli
- E_s** : Sınır potansiyeli
- E_i** : İndikatör elektrot potansiyeli
- F** : Faraday
- HNP** : Yarı nötralizasyon potansiyeli
- IUPAC** : Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Derneği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
- K_a** : Asidin iyonlaşma sabiti
- K_b** : Bazın iyonlaşma sabiti
- K_s** : Otoprotoliz sabiti
- n** : Mol sayısı
- pH** : Hidrojen iyonlarının konsantrasyonunun eksi logaritması
- pK_a** : Asitlik sabitinin eksi logaritması
- pK_s** : Otoprotoliz sabitinin eksi logaritması
- T** : Sıcaklık
- V** : Hacim

1. GİRİŞ

1950'li yıllardan sonra susuz ortam titrasyonlarının önemi artmıştır. Suda çözünmeyen maddeler iyi çözüldükleri başka bir çözücüde çözülür. Bu çözücülerde susuz ortam çözücüleridir.

Bu çalışmada susuz ortam titrasyonlarından çok asitlik sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan yöntemler üzerinde duracağız.

Çalışmada 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik özellikleri potansiyometrik metodla ve R grupları ile değişik susuz çözücülerin asitlik üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda 8 farklı bileşiğin pK_a ve HNP değerleri yarı-nötralizasyon metodu kullanılarak tayin edildi. 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin sulu ortamdaki çözünürlükleri çok az olduğundan susuz ortam çözücülerini tercih edildi. Çözücü olarak 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid kullanıldı. Titrasyonda titrant olarak tetrabutylamonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı. 8 adet bileşiğin potansiyometrik titrasyonu yapıldı. Elde edilen mL-mV değerlerinden 8 adet bileşiğe ait titrasyon grafikleri çizildi. S şeklinde grafikler elde edildi. 8 adet bileşiğin asitlik sabitleride yarı-nötralizasyon metoduna göre hesaplandı. Asitlik üzerine çözücü ve yapı etkisi incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

İlk susuz ortam titrasyonu Folin ve Wenwort tarafından 1910 yılında gerçekleştirilmiştir. 1948 yılında da Hall ve arkadaşları etilendiamin ortamında fenolü sodyum etoksitle titre etmişlerdir. Susuz ortam titrasyonları 1950'li yıllarda kimyasal bağlar üzerindeki çalışmaların artması, instrumental metotların gelişmesi ve çoğalması, özellikle çok saf maddelere ihtiyaç duyulması nedeniyle üzerinde çok durulan bir konu haline gelmiştir ve giderek önem kazanmıştır (1).

Temelde ideal bir çözücü yoktur. Su ideal çözücü özelliklerine oldukça yakın olduğundan uygulamaların büyük bir bölümünde çözücü olarak kullanılır. Ancak analit suda çözünmüyorsa uygun bir çözücü aranır. Bu çözücülerde susuz ortam çözücüleridir (2).

Biz burada susuz ortam titrasyonlarının uygulanmasından çok asitlik sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan yöntemler üzerinde duracağız. Bu yöntemler yarı nötralizasyon ve Gran metodudur.

3. POTANSİYOMETRİ

Potansiyometrik titrasyonlar genellikle çok zayıf asit ve bazları, bazende asit ve baz karışımlarını titre etmek için kullanılır (3). 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. Titrimetrik yüksek hassasiyetle, kolay ve kullanışlı olması nedeniyle hala geniş ölçüde kullanılmaktadır (4).

Potansiyometrik metodlarla yapılan tayinler genellikle iki gruba ayrılır:

- a) Direkt potansiyometrik titrasyonlar
- b) Potansiyometrik titrasyonlar

Direkt potansiyometrik tayinde, dengede bulunan bir çözeltideki iyon (iyon cinsleri) konsantrasyonları tayin edildiği halde, potansiyometrik titrasyonlarda iyonun bütünü (stokiyometrisi) tayin edilir. İki metod arasındaki farkı daha iyi belirtmek için bir örnek verelim. Birisi kuvvetli bir asit olmak üzere konsantrasyonları ve hacimleri aynı iki çözeltinin, her iki metodla da tayin edildiğini kabul edelim. Direkt potansiyometrik metodla çözeltiler için farklı değerler bulunur. Halbuki potansiyometrik metodla her iki çözelti için aynı değer bulunur (aynı miktar standart sodyum hidroksit harcanır). Direkt potansiyometrik metodla, bir çözeltide bulunan iyonların aktiviteleri bulunduğundan, metod gerek sadece aktivite ve gerekse buna bağlı olan denge sabitlerinin tayininde de çok önemlidir.

Potansiyometrik titrasyon metodu her tip çözeltilere (renkli, renksiz, denge veren veya tamamen dissosiyasyon alan maddelerin çözeltilerine) uygulanır. Bu metodun en büyük dezavantajı, öteki indikatörlü metotlara göre daha çok zaman almasıdır.

Her iki metoda da söz konusu çözeltilere daldırılan elektrotla meydana getirilen galvanik pilin (hücrenin) potansiyeli (EMK) ölçülür. Elektrotlardan birisi referans elektrot potansiyeli, daldırıldığı çözeltiden etkilenmez. Potansiyeli sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır (sıcaklık yükselmesi potansiyelin düşmesine neden olur). İndikatör elektrot daldırıldığı çözeltide bulunan elektroaktif iyonun konsantrasyonuna bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Bu özellik Nerst denklemiyle gösterilir.

$$E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_i}{a_y} \quad [3.1]$$

a_i : iyonun indirgenmiş hali

a_y : iyonun yükseltgenmiş hali

Referans elektrotlar; birçok elektroanalitik uygulamada elektrotlardan birinin yarı hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenir. Bu tanıma uyan elektrot referans elektrot olarak adlandırılır. Referans elektrotlara standart elektrotlarda denir. Böyle elektrotlar

yardımla elektrot haline getirilebilen çözeltilerde bulunan iyonların aktiviteleri veya konsantrasyonları tayin edilir (3).

a) Kalomel Elektrot: Referans elektrotlarda kalomel elektrot çok kullanılan bir elektrottur. Elektrotta aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



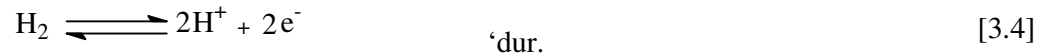
Böyle bir reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klor iyonu konsantrasyonuna bağlıdır. Piyasada çeşitli kalomel elektrotlar vardır. Doymuş kalomel elektrot kolay hazırlanması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılır. Diğer kalomel elektrotlarla kıyaslandığında sıcaklık sabitinin önemli ölçüde büyük olduğu görülür. Diğer bir dezavantajı sıcaklık değiştiğinde potansiyelin yeni bir değer alması, potasyum klorür ile kalomelin çözünürlük dengesinin yeniden kurulmasının zaman alması ve çok yavaş olmasıdır.

b) Gümüş-Gümüş Klorür Elektrodu:



reaksiyonuna dayanır. Gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür çözeltisine gümüş elektrodu batırılmasıyla elde edilir Bu elektrotlarda olmayan bir dezavantajı 60 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilirler. Ayrıca civa(I) iyonlarına nazaran daha az numune bileşeniyle reaksiyona girer. Bu tür reaksiyonlar elektrotlarla analit çözelti arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olur.

c) Hidrojen Elektrot: Hidrojen elektrodu da çok kullanılan bir referans elektrottur. Öteki referans elektrotları arasında özel bir yeri vardır. Öteki referans elektrotlar hidrojen referans elektroduna göre ayarlanırlar. Hidrojen elektrotta meydana gelen kimyasal reaksiyon,



Referans hidrojen elektrodunun potansiyeli her sıcaklıkta sıfır kabul edilir. Yapımı kolaydır. Aktivitesi bir (1,228 N) olan HCl çözeltisine daldırılan platinle kaplanmış platin elektrot üzerine basıncı bir atmosfer olan saf hidrojen gazı göndermekle elde edilir ve SHE olarak kısaltılır.

Potansiyometrik susuz ortam titrasyonlarında çözücünün potansiyel düşürmesini engellemek için elektrotlar arasındaki uzaklığı mümkün olduğunca küçük tutmak gerekir. Bunu sağlamak için her iki elektrot da bir cam boru içine yerleştirilir. Böyle elektrotlardan daha iyi sonuçlar elde edilir.

İndikatör elektrotlar; başlıca dört gruba ayrılır.

- a) Metalik elektrotlar (Birinci sınıftan elektrotlar)
- b) İkinci ve üçüncü sınıftan elektrotlar
- c) İner elektrotlar
- d) Mebran elektrotlar

Bir indikatör elektrot her iki potansiyometrik metodda da kullanılabilir.

Metalik elektrotlar, gümüş, kurşun, civa, bakır, çinko ve kadmiyum gibi yumuşak metaller, indikatör elektrot olarak kullanılır. Bunlara birinci sınıf elektrotlarda denir. Bu elektrot reaksiyonları tersinir ve tekrarlanabilir olduğundan, tuzların çözeltilerine batırılarak 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 asit 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 çözüldüklerinden 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 değerlerden $(-0,05921n)$, önemli ölçüde ve düzensiz bir şekilde sapmaları nedeniyle potansiyometrik analizlerde yaygın olarak kullanılmazlar.

Bir metal elektrot, kendi katyonu ile çökelek veya dayanıklı kompleks iyon bir anyonun aktivitesine cevap verecek şekilde tasarlanabilir. Az çözünen bir tuzun doymuş çözeltisi ile dengede olan metallerle II. sınıf elektrotlar adı verilir. Bunlar karşılaştırma elektrodu olarak kullanılır. AgCl'ün doymuş çözeltisiyle dengede bulunan Ag metali ve HgCl'ün doymuş çözeltisi ile dengede 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 çözeltinin pK_a değerini tayin edebilir.

Platin, altın, palladyum veya diğer inert metallerden yapılan elektrotlara inert elektrot denir. Bunlar bir metalin 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 (5-6).

pH cam elektrotlar hidrojen iyonlarına duyarlıdır. Genellikle özel bir lambaya bağlanmış iç referans elektrotlu ve içi çözeltiyle doldurulmuş yüksek dirençli cam gövdeden oluşur (7). Mevcut pH elektrotların çoğu referans ve pH' a duyarlı kısmın bir arada aynı elektrot içinde bulunduğu kombine elektrotlardır (8). pH ve referans elektrotlar aynı olarak da günümüzde de kullanılmaktadır, fakat bu eğilim araştırma ölçümlerinde yüksek kesinlik içindir. Doğal olarak kombine pH elektrotların kullanımı daha pratiktir.

3.1. Direkt Potansiyometrik Tayinler

Direkt potansiyometrik tayinler hızla gerçekleştirilen basit bir analiz şeklidir. Her hangi bir ön ayırmayı gerektirmez. Ancak bir takım dezavantajları vardır.

Direkt potansiyometrik metotla, dengede bulunan çözeltilerde iyon aktiviteleri tayin edilir. Bu amaçla tayini yapılacak çözeltiliye bir referans elektrot, bir de indikatör elektrot daldırılır. Bu elektrotlar arasındaki E_g , gözetlenen potansiyel farkı,

$$E_g = E_r - E_i + E_s \text{ olur.} \quad [3.5]$$

E_s , sınır potansiyeli olup, referans elektrot çözeltisiyle, tayini yapılacak çözeltinin sınır yüzeyleri arasında meydana gelir. E_r , referans elektrodun potansiyelidir ve sabittir. E_i ise indikatör elektrodun potansiyelidir. Tayini yapılacak iyonun ortamdaki aktivitesi nR

$$E_i = K + \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad [3.6]$$

eşitliğiyle bağlıdır.

Eşitlikteki R , molar gaz sabiti olup, değeri 8,316 VQ/derecedir. F , faradaydır ve değeri 96500 kulondur. Bu değerler yerlerine konur, tabii logaritma da adi logaritmaya çevrilirse, eşitlik,

$$E_i = K + \frac{0,0059}{n} \log a_i \quad [3.7]$$

Olur. Yukarıdaki eşitlikte yerine konursa,

$$E_g = E_r - \left(K + \frac{0,059}{n} \log a_i \right) + E_s \quad [3.8]$$

$$-\frac{0,059}{n} \log a_i = E_g - E_r - E_s + K \quad [3.9]$$

$$-\log a_i = \frac{(E_g - E_r - E_s + K)n}{0,059} \quad [3.10]$$

$$-\log a_i = \frac{(E_g + K')n}{0,059} \quad [3.11]$$

$$K' = E_r + E_s - K \quad [3.12]$$

şeklinde bir bağıntı vardır.

K' üç terimi temsil etmektedir. Bunlardan sadece E_r sabittir. Metalik indikatör elektrotlar kullanıldığı zaman K elektrodunun standart elektrot potansiyelidir. Ancak, membran elektrotlar kullanıldığı zaman K asimetri potansiyelini de içine alan bir sabittir. Ne var ki, asimetri potansiyeli değiştiğinden K' da değişir. Bundan başka E_s potansiyeli de değiştiğinden K' de değişir. Bu nedenlerle bir çözelti üzerinde ölçü yapılmadan önce K' nün bilinmesi gerekir. Aksi halde bilinmeyen numune içindeki iyonunu aktivitesini tayin etmeden önce K' nün tayin edilmesi gerekir. Bu da tayini yapılacak iyonun, laboratuarda bulunan bir tuzundan konsantrasyonu bilinen bir iki çözelti hazırlanır ve bunlar üzerinde ölçü yapılır. Eşitlik [3.9]'da E_g yerine bu ölçülerde gözetlenen potansiyeller, a_1 yerine de konsantrasyonlar konarak K' değerleri bulunup bunların ortalaması alınır. Bu ortalama K' değeri bilinmeyen numune üzerinde yapılan ölçülerde kabul edilir ve bilinmeyen numunedeki iyonun a_1 aktivitesi bulunur. Ancak, analiz sayısı çok olduğu zaman ve uzadığı zaman K' nün yeniden tayin edilmesi uygun olur.

Bundan başka ölçüm yapmadan önce çözeltinin çok iyi karıştırılması gerekir. Böylece elektrot yüzeyinde her hangi bir konsantrasyonu farklı filmin meydana gelmesi engellenmiş olur. Ayrıca ölçmenin de zaman aralıklarında tekrarlanması uygun olur. Çünkü, bazı indikatör elektrotların dengeye varmaları zaman alır. Bu gibi hallerde sabit potansiyel elde edilinceye kadar ölçüm yapmaya devam edilir (3).

3.2. Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyon, ayırıcın her ilavesinden sonra potansiyel ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Titrasyon şekilde görülen düzenekle yapılır. Mekanik bir

karıştırıcıyla iyice karıştırılan çözeltiye prensip olarak ayıraç başlangıçta fazla fazla ilave edilir ve dönüm noktasına doğru yavaş yavaş azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı, her ilaveden sonra ölçülen potansiyelin değişme miktarından anlaşılır. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için titrasyona dönüm noktasının ötesinde de daha bir süre devam edilir. Çöktürme reaksiyonlarında denge yavaş kurulduğundan, çökelek iyice karıştırılır ve bir süre beledikten sonra ölçü yapılır. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa dayansın, ayıraç özellikle dönüm noktası yakınında azar azar ilave edilir ve ölçüler birkaç defa tekrar edilir. Çözelti veya karışım her ölçüden sonra iyice karıştırılır. Ayıracın sarf edilen ml sayısına karşılık kalomel elektroda karşı bulunan potansiyel farkları milimetrik bir kağıda çizilirse S eğrisi elde edilir (3).



Resim 3.1. Potansiyometrik Titrasyon Düzeneği

4. SUSUZ ORTAM TİTRASYONLARI

Su çok iyi bir çözücü olmasına rağmen, tüm maddeler için uygun bir çözücü değildir. Bu nedenle organik asit ve bazların bir çoğunluğunu çözemez. Bu nedenle de böyle maddelerin titrasyonları su ortamında yapılamaz. Sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf asit ve bazlar, susuz ortamlarda titre edilirler. Örneğin, fenol çok zayıf bir asit olduğundan, sulu ortamda titre edilemez. Çünkü, su fenol için oldukça asidik bir çözücüdür. Sulu ortamda fenolden oluşacak hidrojen iyonlarını hidroksil iyonu kadar fenolat iyonu da tutar. Başka bir deyimle sulu ortamda fenolat iyonu hidroksil iyonu kadar baziktir. Yani, her hangi bir anda ortamda N tane hidrojen iyonu varsa bunun yaklaşık yarısı fenolat iyonları, yarısı da hidroksil iyonları tarafından bağlanır.

Bu nedenle titrasyon sudan daha bazik bir ortamda ve hidroksil iyonundan daha bazik bir iyonla yapılması gerekir. Bunun için fenol sudan daha bazik olan dimetilformamidde (veya piridinde) çözülür ve hidroksil iyonundan daha bazik olan sodyum alkoksidin dimetilformamiddeki ayarlı çözeltisiyle titre edilir.



Susuz ortam titrasyonları çeşitli asit ve bazların kuvvetlilik derecelerinin belirtilmesinde de kullanılabilir. Ancak, bu gibi hallerde çözücü seçiminde çok dikkatli olunması gerekir. Örneğin, bir sülfonik asitle bir karboksilik asit asidin kuvvetlilikleri söz konusu olduğunda, çözücü olarak etilendiamin alınmışsa bir sonuca varılamaz. Çünkü, etilendiamin kuvvetli bir baz olduğundan, içinde hem sülfonik hem de karboksilik asit sonuna kadar iyonlaşır. Etilendiaminin dengelenme etkisi sonucu sülfonik asit ve karboksilik asit arasında bir fark kalmaz.

Böyle titrasyonlarda, bir cam elektrot ve standart kalomel elektrot kullanılır. Ölçme işlemlerinde bir pH metre kullanılırsa, pH metrenin potansiyel değerleri esas alınır. Bu tip titrasyonlarda, pH değerleri sulu ortamdaki değerlerden çok farklı olduğundan, pH değerleri verilecekse, sulu ortam pH değerlerinden farklı değerlerden karşılaşılır. Bunun bilinmesinde büyük yarar vardır.

4.1. Susuz Ortam Titrasyonlarının Avantajları

- Su ortamında titrasyonu mümkün olmayan bazı metal asetatlar ve amanyum (kuvartener) halejenürler susuz ortamda titre edilebilirler.
- Anhidritlerde ve alçillerde serbest kalan asitleri su ortamında tayin etmek mümkün olmadığı halde, susuz ortamlarda mümkün olmaktadır.
- Su ortamında çözünmeyen ve dolayısıyla titrasyonu mümkün olmayan ilaç aktif maddelerini de susuz ortamlarda tayin etmek mümkündür.
- Susuz çözücülerin sayısı çok olduğundan, çeşitli oranlarda karıştırılmaları da mümkün olduğundan bir maddenin titrasyonu için dielektrik sabiti değişik çözücüleri deneme imkanı vardır.
- Bir maddenin asitlik ve bazlık özelliği çözücüye bağlı olarak değişir. Diğer bir deyişle, seçimi iyi yapılan bazik bir çözücü, içinde çözülen zayıf asidi, seçimi iyi yapılan bir asidik çözücü içinde çözülen zayıf bir bazı kuvvetlendirir ve onu titre edilebilecek bir hale getirir. Örneğin, su ortamında yeterince bazik olmayan üre, asetanhidridi ortamında perklorik asitle titre edilebilecek kuvvete yükselir.



- İki asidin dissosiyasyon sabitleri sulu ortamda 2 pK_a birimi kadar fark varsa bu fark susuz ortamlarda 5 pK_a birimine kadar çıkabilir. Bu da yan yana titrasyonları kolaylaştırır. Kısaca, susuz ortam reaksiyonlarının doğruluk derecesi yüksektir. Bu reaksiyonlar hızlıdır, basittir ve uygulama alanı geniştir.

4.2. Susuz Çözücülerin Sınıflandırılması

Susuz çözücüler organik ve inorganik çözücüler olarak iki gruba ayrılır.

4.2.1. Organik Çözücüler

Organik çözücüler, hidrojen bağı akseptörü veya donörü olmalarına, ortaklanmamış elektron çifti akseptörü veya donörü olmalarına, dipol momentlerine ve dielektrik sabitlerine göre çeşitli gruplara ayrılabilir. Şöyle ki, elektron çifti donörü veya akseptörü olan çözücüler, hidrojen bağı donörü veya akseptörü olan çözücülerden farklı yapı ve özelliklerde çözücüler değildirler. Elektron çifti donörü olan dimetil sülfoksit, piridin, dioksan gibi çözücüler aynı zamanda hidrojen bağı akseptörüdürler. Elektron çifti akseptörü olan asetik asit, alkoller gibi çözücüler de hidrojen bağı donörü çözücülerdir. Hatta elektron çifti donörü olan dimetil sülfoksit, dioksan, hekza metil formamit gibi çözücüler, aynı zamanda elektron çifti akseptörleridir. Ancak, donörlük özellikleri daha fazladır. Bunun tersi de doğrudur. Bu nedenle bir çözücünün adı değişik özelliklere göre verilmiş çözücü çizelgelerinde görülebilir.

Hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücüler. Bu çözücülere amfiprotik çözücüler denir. Bu çözücülerde üçe ayrılır.

- a. Nötral çözücüler
- b. Protojenik çözücüler (asidik)
- c. Protofilik çözücüler (bazik)

Daha çok hidrojen bağı akseptörü olan çözücüler. Bu çözücülere dipolar aprotik çözücüler denir. Dipolar aprotik çözücüler ikiye ayrılır.

- a. Protofilik çözücüler
- b. Protobik çözücüler

Hidrojen donörü veya akseptörü olmayan çözücüler. Bunlara inert çözücüler denir.

4.2.2. İnorganik Çözücüler

Bu çözücülere Brönsted asit-baz reaksiyonlarından çok Lewis asit-baz reaksiyonlarda 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 kükürtdioksit gibi örnekler verilebilir (1).

4.3. Uygun Çözücünün Seçilmesi

Bir titrasyon için uygun olan çözücü ancak denenerek bulunur. Çünkü bir asidin titrasyonu için seçilecek çözücünün bazikliği gereğinden az veya çok olmamalıdır. Aksi halde titrasyon amacına ulaşmaz. İdeal bir çözücünün özellikleri şunlardır.

- a. Çözücü titrasyonu yapılacak maddenin titrantı ve titrasyon esnasında meydana gelebilecek maddeleri (moleküler-iyonik) çözmeli
- b. Çözücü ucuz olmalı ve kolaylıkla temin edilebilmeli
- c. Çözücü oda sıcaklığının altında ve üstünde geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunabilmeli
- d. Titrasyon esnasında ortamda jelimsi veya kristalin madde oluşmamalı
- e. Çözücünün dissosiasyon sabiti (K_s) küçük, bir diğer deyişle çalışma aralığı potansiyeli (mV olarak) geniş olmalı
- f. Asitlerin titrasyonu için seçilen çözücü yeterince bazik, bazların titrasyonu için ise yeterince asidik olmalı
- g. Çözücünün dipol momenti büyük viskozitesi küçük olmalı (çözme ve iyonlaşma iyi, potansiyel durumları kararlı olur).
- h. Çözücünün dengeleme etkisi olmamalıdır, dipolaraprotik olmalıdır
- i. Çözücüde asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecekse bazik safsızlıklar olmamalı
- j. Çözünen madde çözücüde bozunmamalı veya reaksiyona girmemeli

4.4. Titrasyonun Doğruluğunu Etkileyen Faktörler

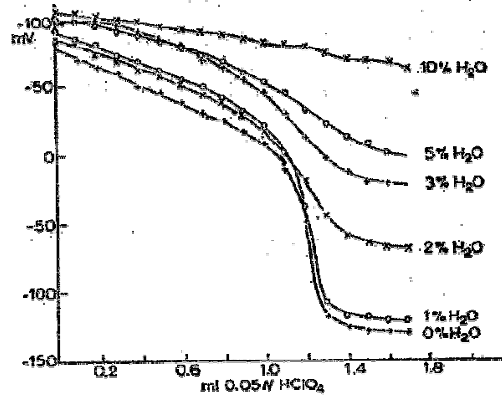
- a) Çözücünün solvatlaştırma etkisi
- b) Çözücünün dielektrik sabiti ve yükü
- c) Çözünün saflığı
- d) Kullanılan titrantın kuvveti
- e) Çalışmacının bilgisi, sabrı, tecrübesi ve laboratuvar imkanları (uygun çözücünün seçilmesi) gibi
- f) Kullanılan cihazın kalibrasyonu

4.5. Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Etkenler

4.5.1. Su Etkisi

Su asidik çözücünde zayıf baz, bazik çözücünde 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. Bir çok amin asetik asitte az çok kuvvetli bazdır. Çözücü %2-3 kadar su içerdiğinde titre edilebilir. Bir diğer yönden %0,2 kadar su, kafeinde olduğu gibi zayıf bazların titrasyonunun başarısına engel olabilir (2).

Çözücünün su içeriği mümkün olduğunca az olmalıdır. Asetik asit için en fazla %3 olması tavsiye edilir. Markuanus ve Riddicic titrasyonda başlangıç hacmi 30 ml olan asetik asitte %1,5'den fazla su içermemesi gerektiğini belirtmiştir. Başarılı bir titrasyon için su içeriğinin %0,3'ü aşmaması gerekir. Kuvvetli asidin, kuvvetli baz ile potansiyometrik titrasyonunda asetik asitteki su içeriği %3'e kadar olmasına rağmen kullanılabilir.



Şekil 4.1. % Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asetikte çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asidin 0,05 N 'lik çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyonu

Suyun istenmeyen etkisi zayıf bazik karakterinden dolayıdır. Tomicek ve Hetrusky'in çalışmaları %97'lik asetik asit ortamında çözünmüş protonların (pH birimi) konsantrasyonun 10 kat azalması veya artmasına bağlı olarak potansiyel değişim 10-15 mV kadar değiştiği ve yalnızca asetik anhidrit içeren asetik asitte ulaştığı teorik değerın 59 mV olduğunu gösterir. Su perklorik asit ile hidroksonyum perklorat oluşturur. Bu asetik asit ortamında perklorattan daha zayıf bir asittir. Hidroksonyum asetat formundaki asetik asidin su içeriği onun harcadığı perklorik asit kadardır. Hidroksonyum asetat zayıf bir baz olduğundan potansiyometrik titrasyonda hidrojen elektrotta herhangi bir potansiyel artışa sebep olmaz. Onun varlığında diğer bazlarda sodyum asetatdaki gibi düşük potansiyel artış olur. Aynı zamanda her iki bilim adamının gösterdiği gibi teorik miktarı aşan bir harcama yapar. Su varlığında benzer bozucu etki bazik çözücülerde de belirlenebilir. Eğer zayıf asit titre edilirse bazik çözücüler üzerinde zayıf asidik etki gösterir. Bu nedenle N,N-dimetilformamid %1'den fazla ve etilendiamin %5'den daha fazla su içermemelidir. Genel olarak tüm çözücülerdeki su içeriği mümkün olan düşük miktarda saklanmalıdır.

4.5.2. 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.

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

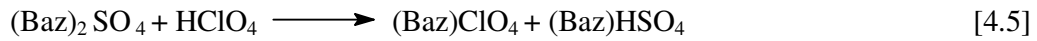
4.5.3. Tuz Etkisi

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 verir. Asitlik kuvvetleri aşağıdaki sıra ile 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 Wülman $0,002\text{M}$ 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 içerisinde titre edilebilir. Burada

buharlaşan halojen perklorik asit ile yer değiştirir. Pifer ve Wollish ilave edilen iyonlaşmamış nötral tuz formundaki civa asetat, susuz asetik asitteki titrasyonları tuz etkisinden korur. Susuz asetik asit içerisinde bulunabilen serbest tuzlar civa asetat ilavesi ile uzaklaştırılabilir. Susuz asetik asit içindeki %3'lük çözeltisi tuz iyonlarının etkisini gidermek için gereklidir.

4.5.4. 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 asit ile titre edilemez.

Gauntier ve Pellerin baryum asetatin 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 ilave edilir, bu miktar yeterlidir.

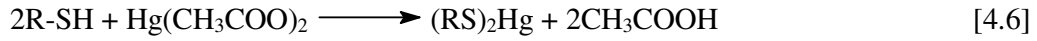
Organik baz olan sülfitin analizinde sülfürik asit içeriği ilk olarak su, etanol veya susuz ortamda alkalimetrik titrasyon ile belirlenmelidir. Yaklaşık benzidin miktarının %95'i (belirlenen sülfattan hesaplanır) 0,05M çözeltisi halinde ilave edilir ve ortaya çıkan baz 0,1N perklorik asit çözeltisi ile metil viyole indikatörü kullanılarak renk

yeşile dönüncüye kadar titre edilir. Benzidin sülfat çökeleği titrasyon başında kolayca çöker ve titrasyonu etkilemez.

Bu metot sülfat iyonunun alifatik, aromatik, heterosiklik aminlerin, alkolooid ve antibiyotiklerdeki sülfatların belirlenmesinde kullanılır.

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

Madde moleküllerinde bu grupların her ikisi de 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 ilave edilir. Bu yöntem tiyamazol, tiyokarbamid, tiosinamin, disülfiran, metiltiourasil ve tiobarbitali belirlemek için başarılı bir yöntemdir (9).

4.5.6. Otoprotoliz

Susuz çözücülerde otoprotoliz veya oto dissosiasyon daha çok amfiprotik çözücülerde görülen bir tepkimedir. Bu reaksiyon dipolar aprotik çözücülerde nadiren görülür. İnert çözücülerde ise hiç görülmez (1). Amfiprotik çözücüler kendi kendine iyonizasyano ya da otoprotolize uğrayabilirler. Otoprotolizin varlığı genellikle saf çözücünün fark edilebilir iletkenliğinden ya da ilave asit ya da bazla

ortaya çıkan iletkenlikteki artıştan anlaşılır. Buna rağmen safsızlıklardan gelen iletkenlikle otoprotolizden gelen iletkenlik arasındaki farkı ayırt etmek zordur (10). Amfiprotik ve benzeri çözücüler SH ile gösterilirse otoprotoliz sabiti K_s 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 ilave edilirse kendine eşdeğer liyonyum iyonu meydana gelir. İlave edilen asitler liyonyum iyonu ile dengelenir. Benzer durum liyat iyonu içinde geçerlidir. Ancak çözücünün otoprotoliz sabiti çok küçük ($pK_s=30$ gibi) olursa sözü edilen dengelenme olayına rastlanmaz. Böyle çözücüler asetonitril, dimetilsülfoksit gibi dipolar aprotik çözücülerdir.

Trisübtitüe pridin N-oksitlerin, asetonitril ve asetondaki pK_a değerleri incelendiğinde pK_a değerinin her iki polar protobik aprotik çözücüdeki değişimi dört pozisyondaki substituentlerin etkisine göre olduğu belirlenmiştir. Onların artışı elektron donör substituentten (MeO, Me) elektron akseptöre doğrudur (Cl, NO_2). Nitrometan, N,N-dimetilformamit ve metanoldeki disosiasyon sabitleri asetonitril ve asetondakiyle karşılaştırıldığında sabitin değeri sadece çözücü bazikliğine bağlı değil otoiyonizasyon sabiti ve çözücü polaritesine de bağlıdır (11).

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

$$pK_s = [SH_2^+] \cdot [S^-]$$

$$pK_s = [SH_2^+] + p[S^-]$$

[4.8]

şeklinde verilir.

Bir çözücünün pK_s değerinin büyük olması, onun çalışma potansiyel aralığının büyük olmasıdır. Böyle çözücülerde asit karışımları bile kademeli olarak titre edilebilir. Buradaki asit veya tüm asitler protonik brönsted asitleridir (1).

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



ve iyonik reaksiyonu,



Aynı asit etanolde kuvvetli baz olan sodyum etoksit (C_2H_5ONa) ile titre edilirse, şu reaksiyonları yazabiliriz;



Reaksiyon [4.10] basitçe A- bazı için iyonizasyon reaksiyonunun tersidir. Bu nedenle

$$K_{eq} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w} \quad [4.13]$$

Benzer şekilde reaksiyon [4.12] için

$$K_{eq} = \frac{1}{K'_b} = \frac{K'_a}{K_s} \quad [4.14]$$

K'_b ve K'_a baz ve asidin etanoldeki iyonlaşma sabitidir. Eşitlik [4.14]' e göre K_s arttırıldığında K_{eq} küçülür. Bunun anlamı titrasyon reaksiyonunun tamamlanmasının daha güç olacağı şeklindedir. Benzer eşitlik zayıf bazın kuvvetli asitle her bir çözücü için türetilir. Büyük oranda tamamlanan reaksiyonlar en iyi titrasyon eğrisi verir. Bu nedenle küçük otoprotoliz sabitli çözücüler tercih edilir. Bazı çözücülerin otoprotoliz sabiti Çizelge 4.1.'de verilmiştir (2).

Çizelge 4.1. 50 °C’de çözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri

Çözücü	Otoprotoliz Sabiti pK_s	Dielektrik Sabiti
Amfiprotik		
Asetik Asit	14.45	6.1
Asetonitril	32.2	36.0
Amonyak	33.0	22.0
Etanol	19.5	24.3
Etilendiamin	15.3	12.9
Metanol	16.7	32.6
Su	14.0	78.5
Aprotik veya Bazik		
Benzen	–	2.3
Dimetilfomamid	–	36.7
Dioksan	–	2.2
n-Hegzan	–	1.9
Metil İzobutil Keton	–	13.1
Pridin	–	12.3

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 (12).

4.5.7. 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.

Disosiasyon :



Proton Transferi :



Tam iyonlaşma reaksiyonu bu iki reaksiyonun toplamıdır.



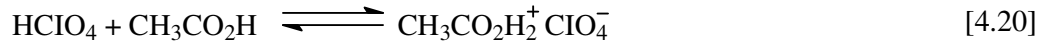
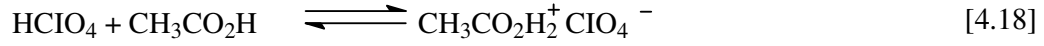
Proton transfer derecesinin ölçümü, çözünen ve çözücünün K_s ' si ve asit-baz özellikleriyle belirlenir. Disosiasyonun derecesini iyonik yükü ve dielektrik sabiti belirler.

pK_a 'daki küçük bir değişim ilave edilen düşük dielektrik sabiti (hekzan ve benzen) aprotik çözücülerden veya dielektrik sabiti *tert*-butil alkole yakın olan benzer çözücülerden tayin edilir. 2-propanol bu çözücülere 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. Tetrabutilamaonyum pikrat veya hidroksitte, su ilave edildiğindeki etki metil alkol ilave edilmesine çok benzerdir. Fakat pikrik asit için su ilave edildiğinde pK_a değerindeki düşüş metil alkol ilavesine göre çok daha kuvvetlidir. Kolthoff ve Chantooni suyun *tert*-butil alkolde bir proton alıcısı olarak hareket ettiğini ve böylece düşük değerde sonuçlandığını ileri sürmüştür (13).

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 ile titre edildiğinde reaksiyon hızı artar ve

maksimuma ulaşır. Homokonjugasyon reaksiyonunda kompleks formu (BHB^+) solvate serbest baz B'den daha zayıf bazıktır. Bu bir bazın yar nötralizasyon potansiyeli civarında keskin bir eğime sebep olur. Bu eğim kolayca bir titrasyon eğrisi üzerinde görülebilir (14).



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

Bazı asitler ve bazlar proton transfer reaksiyonuna uğrar, iyon çifti oluşturmazlar.

Aşağıdaki reaksiyonlar örnek olarak verilebilir:



Reaksiyonlar için çözücünün dielektrik sabiti ve bazın kuvvetini (tam iyonlaşma miktarını) önemli derecede etkilemez (2).

4.6. Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması

4.6.1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Titrasyonlar sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerden dönüm noktaları ilave edilen titrant hacmine (mL) karşılık mV değerindeki en büyük sıçramanın olduğu noktalardır. Bu değerlerden de yarı nötralizasyon noktaları belirlenmiştir. Zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki pK_a değerleri pH değerlerine

eşit olduğu için pH değerleri pK_a değerleri olarak alınmıştır. Zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad [4.23]$$

eşitliğinden yarı nöralizasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad [4.24]$$

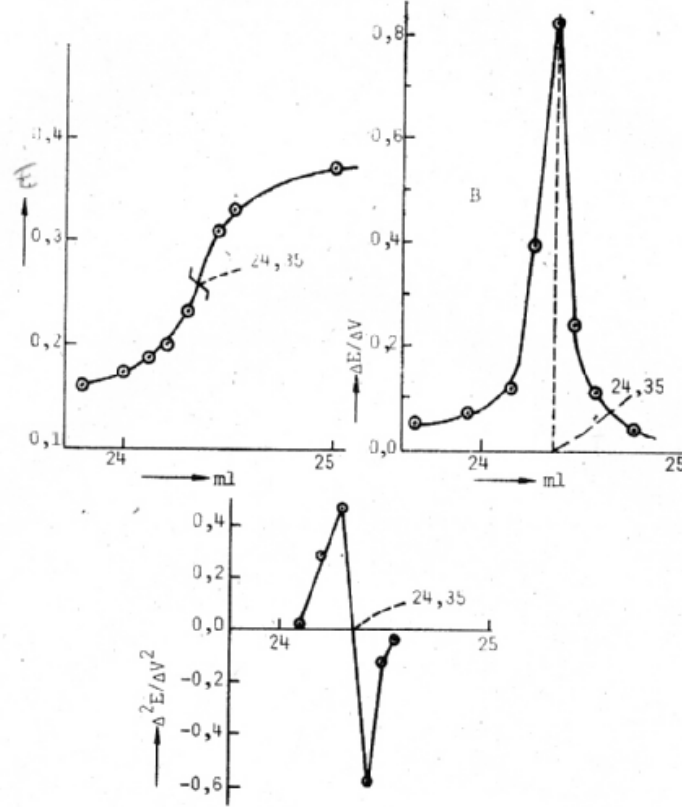
olduğundan $pH = pK_a$ elde edilir (10-11).

- a) ΔE -mL grafiğiyle
- b) $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiğiyle
- c) $\Delta^2 E - \Delta V^2$ -mL grafiğiyle

0,1000 N $AgNO_3$ ile bir klorür numunesinin tayininde

Titrasyonun dönüm noktasının çeşitli metotlarla tayini şöyle yapılır.

Önce sarf edilen mL sayısına karşılık okunan potansiyel farkı grafiğe (mL-E) çizilir. Eğrinin neredeyse dik olarak yükseldiği kısmın tam ortası bulunur. Buradan mL eksenine indirilen dikmenin bu eksen kestiği nokta titrasyon için sarf edilen 0,100 N $AgNO_3$ hacmini verir, bu da grafikten görüleceği gibi 24,35 mL' dir (3).



Şekil 4.2. Bir titrasyon sonucunun çeşitli metotlarla değerlendirilmesi ve dönüm noktasının bulunması.

Bu titrasyonun grafiği türev esasına göre çizilmiştir. Bu metot da ortalama ilave edilen titre edicinin birim hacmi başına potansiyel değişimleri ($\Delta E/\Delta V$) ordinat eksenine, titre edicinin ortalama ml sayıları da abscis eksenine işaretlenir. Genel olarak bulunan noktaların ekstrapolasyonundan bulunan maksimum AgNO_3 'ün sarfiyatını verir. Ancak, böyle bir maksimum bulunmasında bir takım hatalar yapılır. Çünkü, maksimum noktası ekstrapolasyonun nasıl yapıldığına bağlıdır.

Her iki metotta da dönüm noktasının bulunmasında eğrinin eşdeğerlik noktası etrafında simetrik olması esas olarak alınır. Ancak, her titrasyonda da bu esasa rastlanmaz.

Potansiyelin hacimle değişmesinin ikinci türevi alınmalı ve $\Delta^2E/\Delta V^2$ -mL grafiği çizilerek de dönüm noktası bulunabilir.

Böyle bir grafikte $\Delta^2E/\Delta V^2$ değerini sıfır olduğu nokta eşdeğerlik noktası olarak alınır. Bu grafiğe esas olan değerlerden de görüleceği gibi eşdeğerlik noktası 24,30 ml ile 24,40 mL arasında bir değerdedir. Çünkü, bu noktalarda ikinci türev 0,44 ve -0,59 değerlerini almaktadır. Buna göre eşdeğerlik noktası, iki sarfiyatın ortalaması olan 24,35 mL olarak alınabilir. Ancak, daha iyi sonuç

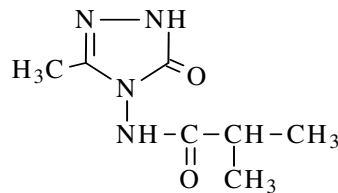
$$mL = 24,30 + 0,1 \frac{0,44}{0,44 + 0,59} = 22,34 \quad [4.25]$$

eşitliğiyle bulunur.

Kör Deneme Titrasyonu; Bir titrasyonda daha iyi sonuç almak için yukarıdaki yapılanlar yeterli değildir. Bir de kör deneme titrasyonu yapılmalı ve bundan bulunan değerler esas titrasyon değerlerinden çıkarılmalıdır. Bu işlem titrasyonlardan bulunan değerlerle çizilen eğrilerin birbirinden çıkarılmasıyla da gerçekleştirilebilir.

Kör deneme, titre edilen madde hariç olmak üzere, her yönden esas titrasyonu yapılan çözeltiye benzer bir çözelti hazırlanır ve bunun titrasyonu yapılır. Böylece bulunan değerler, esas titrasyondaki değerlerden çıkarılınca, titrasyon için kullanılan yardımcı maddelerden gelen etkiler bertaraf edilmiş olur (3).

Aşağıda örnek olarak: 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin *tert*-butil alkol ortamındaki potansiyometrik metodla titrasyon sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.3. 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

Çizelge 4.2. 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin *tert*-butil alkoldeki deney sonuçları

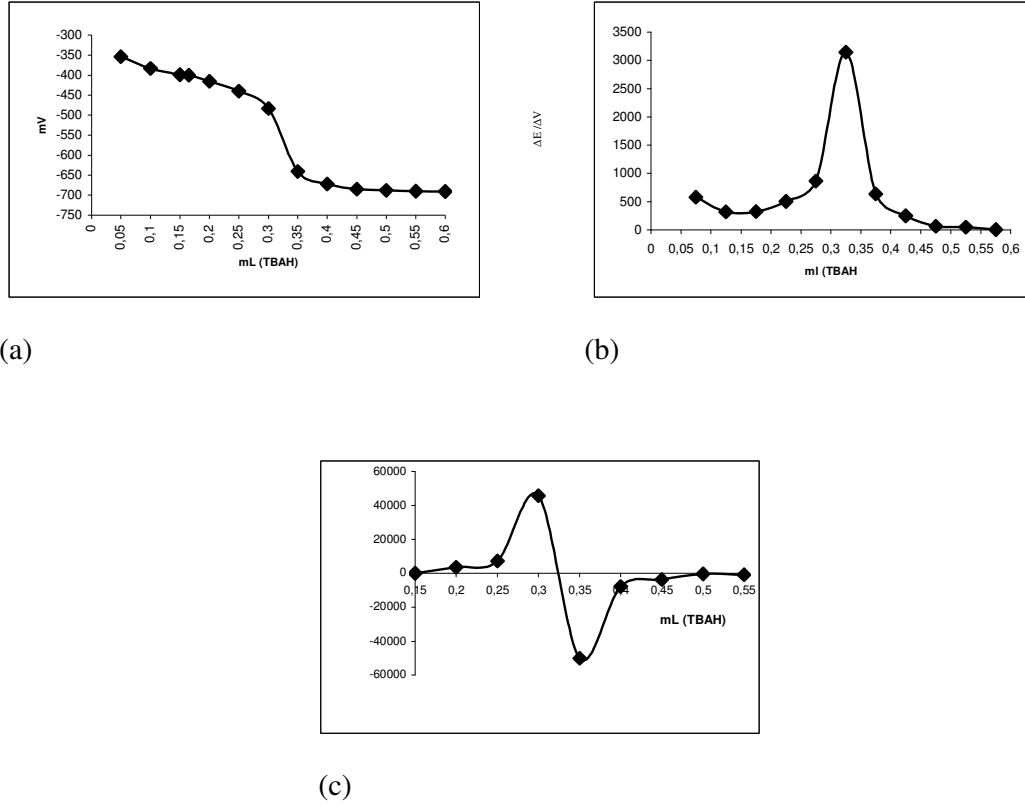
TBAH(mL)	pH	mV
0,05	13,130	-354,0
0,10	13,684	-382,8
0,15	14,004	-398,8
0,20	14,311	-415,0
0,25	14,791	-440,2
0,30	15,598	-483,3
0,35	-	-640,6
0,40	-	-672,4
0,45	-	-684,9
0,50	-	-688,0
0,55	-	-690,4
0,60	-	-690,6

Bu değerlerden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci türev ve ikinci türev eğrisi çizilmiştir. Bunun için $\Delta E/\Delta V$ değeri hesaplamak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilmiştir. $\Delta E/\Delta V$ değerleri titrant hacmine karşı hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. 3-Metil-4,5-izobutrilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin *tert*-butil alkoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri

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

Birinci ve türev eğrisinde yaralanarak, titrasyonun dönüm noktası belirlendi. Tablodaki değerlerden dönüm noktası 0,30-0,35 mL arasında olduğu görülür. Dönüm noktası 0,32 mL titrant hacmine karşı olan -561,9 mV' dur. Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0,16 mL olup pH değeri ise 14,070'dir. Yarı nötralizasyondaki $pH=pK_a$ olduğundan bileşiğinin *tert*-butil alkoldeki pK_a değeri 14,070, yarı nötralizasyon potansiyeli -402,0 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. 10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0,05 N TBAH ile *tert*-butil alkoldeki ortamındaki titrasyonundan elde edilen
a) mL–mV grafiği,
b) $\Delta E/\Delta V$ eğrisi,
c) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ eğrisi.

4.6.2. Gran Metodu

Potansiyometrik titrasyon verilerinin doğrusallaştırılmasında kullanılan başlıca metot Gran metodudur. 1952 yılında Gran tarafından asitliğin belirlenmesinde yeni bir kavram ortaya konulmuştur. Orijinal gran fonksiyonları dönüm noktasının belirlenmesinde klasik metotların başarısız olduğu ve titrasyondaki reaksiyonların kantitatif olarak göz önüne alınmadığı hesaplamalar için ileri sürülmüştür. Buna rağmen çok düşük denge sabitli titrasyon reaksiyonları için orijinal gran lineer eğrilerinde dikkate değer bir kavislenme görülür (15). Titrasyon sonuçlarının

belirlenmesinde kullanılan ana metot Gran metodudur. Titrant hacmine karşı elektrot potansiyeli yerine titrasyondaki her bir nokta için ortamda kalan analit konsantrasyonuna karşı grafik çizildiğinde ekivalens noktasında, konsantrasyonun sifıra kadar azaldığı doğrusal kısım esas alınır. Benzer şekilde ekivalens noktasından sonraki titrantın konsantrasyon eğrisi konsantrasyondaki artma ile doğrusal bir grafik oluşabilir. Konsantrasyon, dönüm noktasında sifıra ulaşır. Bu metot titrasyon verileri için kullanıldığında, biri ekivalens noktasından önce okunan değerler için ikincisi ekivalens noktasından sonra okunan değerler için iki fonksiyon türetilir. Her F fonksiyonu titrant hacmi V'ye lineer olarak bağlıdır ve her iki eşitlik ekivalens noktasında sifıra eşittir. Bu nedenle ekivalens noktasına ulaşmak için gereken değerlerin konumunu, bir veya daha fazla doğru ile eksenin kesiştiği nokta belirler. F fonksiyonu Gran metodu ile türetilmiştir. V_0 titrasyondan önce ilave edilen bir iyonik kuvvet ayarlama çözeltisi, maskeleye çözeltisi, tampon çözelti gibi herhangi bir reaktif çözeltisinin hacmini içeren titrasyon çözeltisinin başlangıç hacmidir. E ölçülen $E_{\text{hücre}}$ değeri, S elektrotun kalibrasyon değeridir. Eğer miktar olarak $-pX$ belirlenebiliyorsa veya hidrojen iyonu dışındaki iyon aktiviteleri belirlenebiliyorsa E/S, -pH olarak yazılabilir.

1. Kuvvetli Asit-Kuvvetli Baz,

a. Ekivalens noktasından önce: $F = (V_0 + V)10^{E/S}$ [4.26]

b. Ekivalens noktasından sonra: $F = (V_0 + V)10^{-E/S}$ [4.27]

2. Zayıf Asit-Kuvvetli Baz,

a. Ekivalens noktasından önce: $F = V \times 10^{E/S}$ [4.28]

b. Ekivalens noktasından sonra: $F = (V_0 + V)10^{-E/S}$ [4.29]

3. Zayıf Baz-Kuvvetli Asit,

a. Ekivalens noktasından önce: $F = V \times 10^{-E/S}$ [4.30]

b. Ekivalens noktasından sonra: $F = (V_0 + V)10^{E/S}$ [4.31]

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

a. Ekvivalens noktasından önce: $F=(V_0+V)10^{-bE/aS}$ [4.32]

b. Ekvivalens noktasından sonra: $F=(V_0+V)10^{E/S}$ [4.34]

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

a. Ekvivalens noktasından önce: $F=(V_0+V)10^{E/S}$ [4.35]

b. Ekvivalens noktasından sonra: $F=(V_0+V)10^{-aE/bS}$ [4.36]

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

a. Ekvivalens noktasından önce: $F=(V_0+V)10^{1-(1/a)} \times V^{1/a} \times 10^{-bE/aS}$ [4.37]

b. Ekvivalens noktasından sonra: $F=(V_0+V)10^{E/S}$ [4.38]

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

a. Ekvivalens noktasından önce: $F=(V_0+V)10^{E/S}$ [4.39]

b. Ekvivalens noktasından sonra: $F=(V_0+V)10^{1-(1/b)} \times 10^{-aE/bS}$ [4.40]

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

a. Ekvivalens noktasından önce: $F=V \times 10^{-n_A E/S}$ [4.41]

b. Ekvivalens noktasından sonra: $F=10^{n_B E/S}$ [4.42]

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

a. Ekvivalens noktasından önce: $F=V \times 10^{-n_A E/S}$ [4.43]

b. Ekvivalens noktasından sonra: $F=V \times 10^{-n_B E/S}$ [4.44]

Gran metodu deneysel olarak birçok yolla uygulanabilir. Analit konsantrasyonuna karşı potansiyel için bir kalibrasyon grafiği çizilebilir ve potansiyel okumaları direkt olarak konsantrasyona dönüştürmek için kullanılır; dönüm noktası sınırı, konsantrasyonun sıfır olduğu noktanın y eksenini üzerindeki karşılığıdır. Skala bir

veya daha fazla standartla kalibre edildikten sonra (her 59/n mV konsantrasyondaki 10 katlık bir değişime eşittir). pH metre üzerindeki logaritma skalası kullanılarak direkt konsantrasyon değerleri okunabilir. Alternatif olarak okunan pH'ın veya potansiyelin antilogaritması hesaplanır ve titrant hacmine karşı grafiğe geçirilir. Kesişme noktası analit konsantrasyonunun sıfır olduğu andaki potansiyele karşılık olabilir.

Lineer eğrilerin avantajlarından biri, Gran eğrisi potansiyel artışıdaki sapma, düşük seviyedeki iyonların algılanabilmesi ve ilâve edilen titrant artışının çok küçük olması nedeniyle dönüm noktası civarındaki ölçümlere gerek duymamasıdır. Diğer avantajı doğrusal grafik için birkaç nokta belirlenerek yatay eksene doğru grafik uzatılarak dönüm noktasının kolaylıkla bulunabilmesidir. Belirtilen sınırlamalar içinde kullanıldığında Gran metodunun avantajı titrasyon eğrisinin her bir kolunu belirlemek için yalnızca okunan altı $E_{hücre}$ ve titrant hacmine ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle titrant, titrasyon süresince sürekli ve orantılı olarak ortama ilâve edilmelidir. Ekvivalens noktasından önce ve sonra 6 değer okunursa ekivalens değeri için $F=0$ veren iki bağımsız değer için uygun iki fonksiyon bulunur. Ayrıca ekivalens noktası yakınındaki tampon bölgede $E_{hücre}$ denge değerine genellikle daha hızlı ulaşılır ve daha kararlıdır bunun sonucu olarak güvenli bir ekstrapolasyon yapılabilir. Küçük sıçrama noktalarında dönüm noktası Gran eğrisiyle çok kolayca belirlenebilir. Gran eğrisi $\Delta E/\Delta V-V$ birinci türev eğrisi ile belirlenebilir. Türetilen $\Delta E/\Delta V$ titrasyonunda ekivalens noktasında sonsuza gider, oluşan iki eğrinin kesiştiği yerde sıfıra gider ve V şeklinde bir eğriyle sonuçlanır. Bu kullanımda birinci türev grafiğinde olduğu gibi iki artış arasındaki ortalama hacim işaretlenir (16-17) .

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

Gran eğrileri diğer eğrilerden daha keskindir. Bunun sebebi daha az veri gerektirir ve elektrot tepkisi ölçümlerden ekstrapolasyon için ihtiyaç duyulan konsantrasyonlarda genellikle sabittir. Hesaplama kolay ve hızlıdır (18) .

Ölçüm kolaylığı, hesaplama kolaylığı, hassasiyet ve bu metotta pH aralığının sadece bir bölümünde elde edilen ölçümlerin kullanılması Gran metodunun avantajları arasındadır. pH~2.5’de hidroliz olan metal iyonu içeren asitler olduğunda geleneksel metotlarla bu tip kuvvetli asit çözeltilerinin konsantrasyonunu belirlemek çok güç olabilir (19).

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

Hidrojen iyonlarına tersinir olan elektrotla kombine referans elektrot bulunduran bir hücrede başlangıç konsantrasyonu H_1 olan bir asidin V hacmi, konsantrasyonu B_1 olan kuvvetli bazın v hacmi ile titre edilmiş olsun. Sırasıyla asidik ve bazik bölgelerde \emptyset ve \emptyset' gibi iki fonksiyonu şöyle tanımlayabiliriz:

$$\emptyset = (V + v) 10^{\frac{EF}{2,303RT}} \quad [4.45]$$

$$\emptyset' = (V + v) 10^{-\frac{EF}{2,303RT}} \quad [4.46]$$

Burada E hücrenin emk sı, F ise Faradaydır.

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

$$\emptyset \propto (V + v)[H] \quad [4.47]$$

$$\emptyset' \propto (V + v)[OH] \quad [4.48]$$

Dönüm noktasına ulaşılmadan önce ve sonra şu eşitlikler geçerlidir:

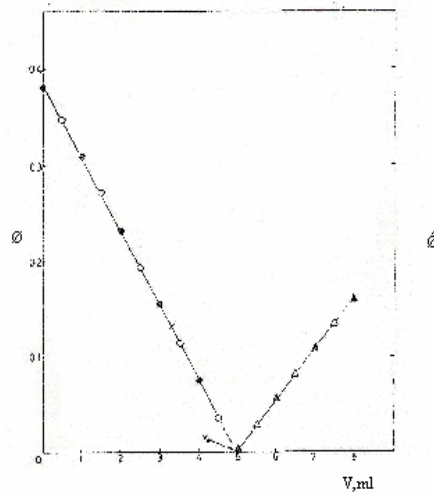
$$[H] = (H_i V - B_i v) / (V + v) \quad [4.49]$$

$$[OH] = (B_i v - H_i V) / (V + v) \quad [4.50]$$

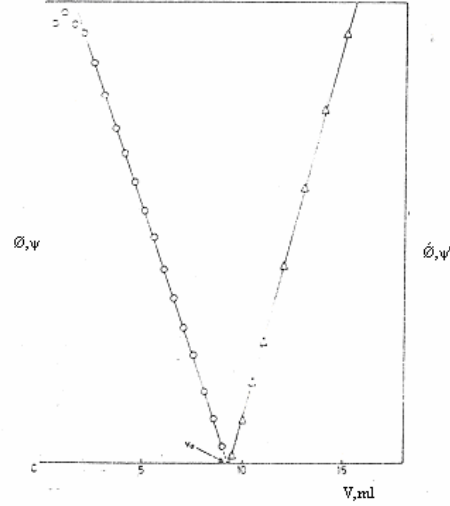
Böylece \emptyset ve \emptyset' büyüklüklerinin her ikisi de v'nin doğrusal fonksiyonlarıdır. v eşdeğerlik noktasında harcanan hacim olduğunda her ikisi de sıfır olur. Bu yüzden $\emptyset(v)$ ve $\emptyset'(v)$ eğrileri birbirini ve x eksenini eşdeğerlik noktasında kesmelidir. x ekseninin altındaki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

Çizelge 4.4. Karışım + 50 mL su + 5 mL 0,1 M HCl'in 0,1 M NaOH ile titrasyonu sonuçları; $v_e = 4,97$ mL, $B = 0,1006$

V	V+v	'pH'	'-pH'	$10^{-\text{pH}}$	\emptyset
0	55,0	2,160	3,840	$6,918 \cdot 10^{-3}$	0,831
1,00	56,0	2,257	3,743	$5,534 \cdot 10^{-3}$	0,310
2,00	57,0	2,393	3,607	$4,050 \cdot 10^{-3}$	0,231
3,00	58,0	2,575	3,425	$2,661 \cdot 10^{-3}$	0,154
4,00	59,0	2,897	3,103	$1,268 \cdot 10^{-3}$	0,75
				10^{pH}	$(5 \cdot 10^{-13}) \emptyset'$
5,00	60,0	9,828	-	$6,73 \cdot 10^9$	0,002
6,00	61,0	11,268	-	$185,2 \cdot 10^4$	0,056
7,00	62,0	11,549	-	$354,0 \cdot 10^4$	0,109

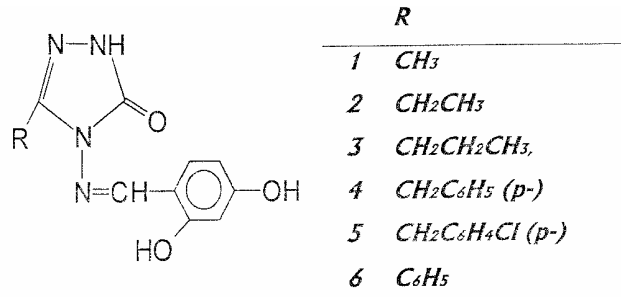


Şekil 4.5. Kuvvetli baz ile kuvvetli asit titrasyonuna ait Gran titrasyon grafiği

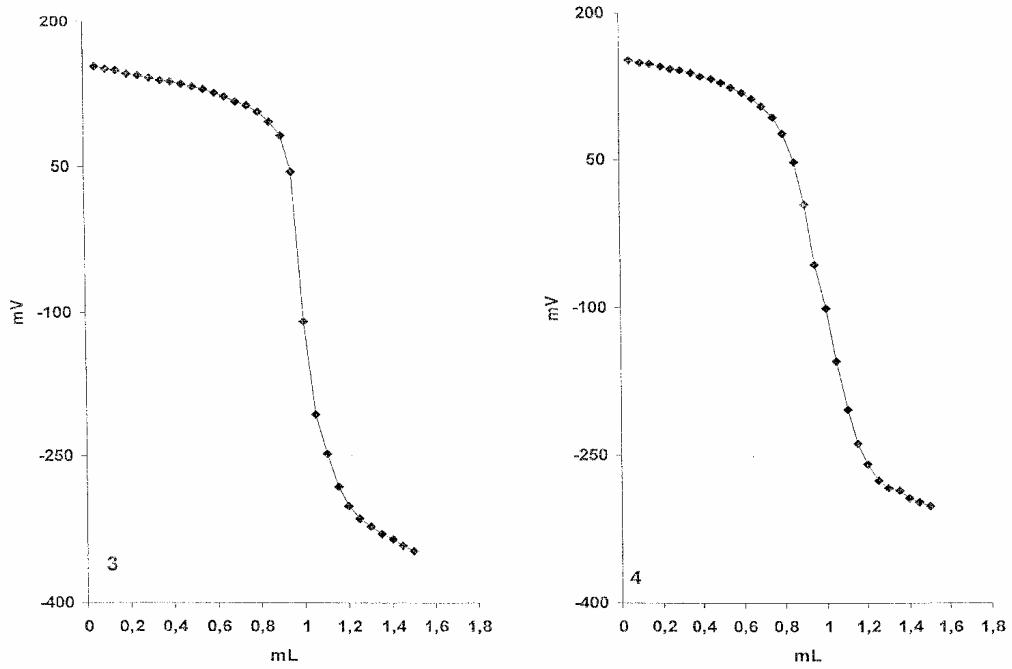


Şekil 4.6. 20,0 ml 0,05 M asetik asidin 0,106 M NaOH ile titrasyonuna ait Gran titrasyon grafiği

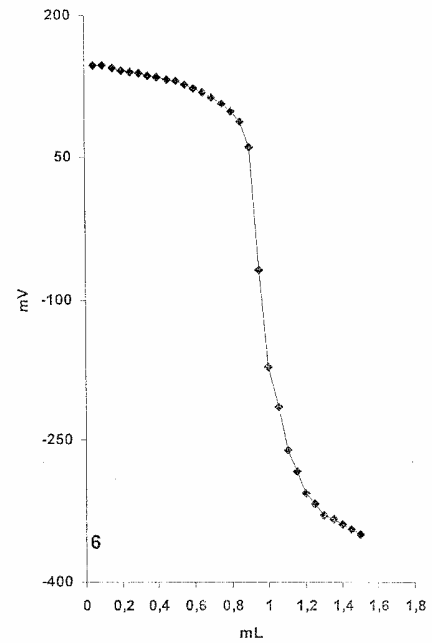
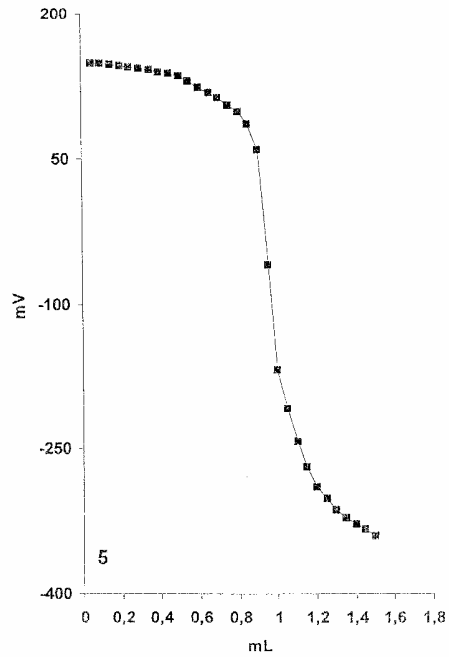
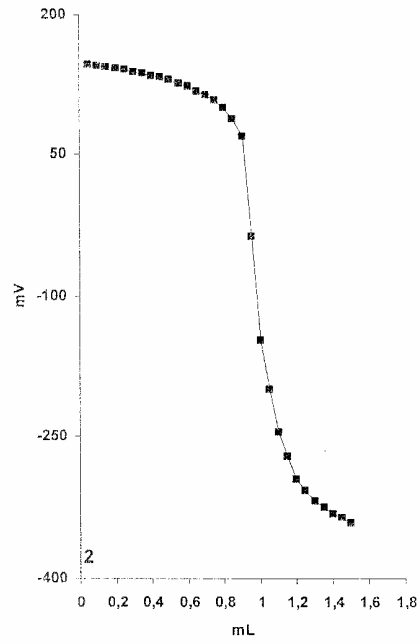
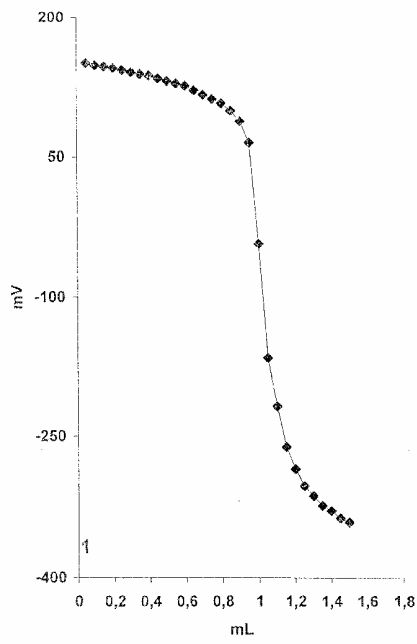
3-Alkil(aril)-4-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğin etanol-su karışımında potansiyometrik olarak titrasyonları yapılarak Gran metodu ile pK_a değerleri tayin edilmiştir. Altı adet bileşiğin etanol-su karışımında $3 \cdot 10^{-3}$ M'lık çözeltileri hazırlanmış. Titrant olarak da 0,1 N'lik NaOH'in sulu çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan titrant çözeltisi Na_2SO_3 'a karşı ayarlandı.50 mL'lik bir behere 1,25 mL $3 \cdot 10^{-3}$ M'lık bileşiğin, 0,5 mL ayarlı 0,1 M HCl çözeltisi, 2,5 mL 0,1 M NaCl çözeltisi,12,5 mL etanol ve 8,25 mL su ilave edildi. Böylece 25 mL'lik analit çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti bir magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ile titre edildi. Okunan mV değerlerinden Gran metodu kullanılarak pK_a değerleri hesaplandı. Elde edilen mL-mV grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.7. 3-Alkil(aril)-4-(2,4-dihidroksibenzilideamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği



Şekil 4.8. 3-Alkil(aril)-4-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğe ait mL-mV grafikleri



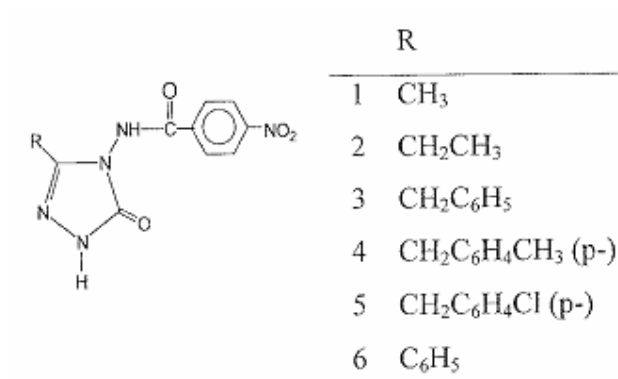
Şekil 4.8.Devam. 3-Alkil(aril)-4-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğe ait mL-mV grafikleri

Bileşiklerin pK_a değerleri Gran metodu ile hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

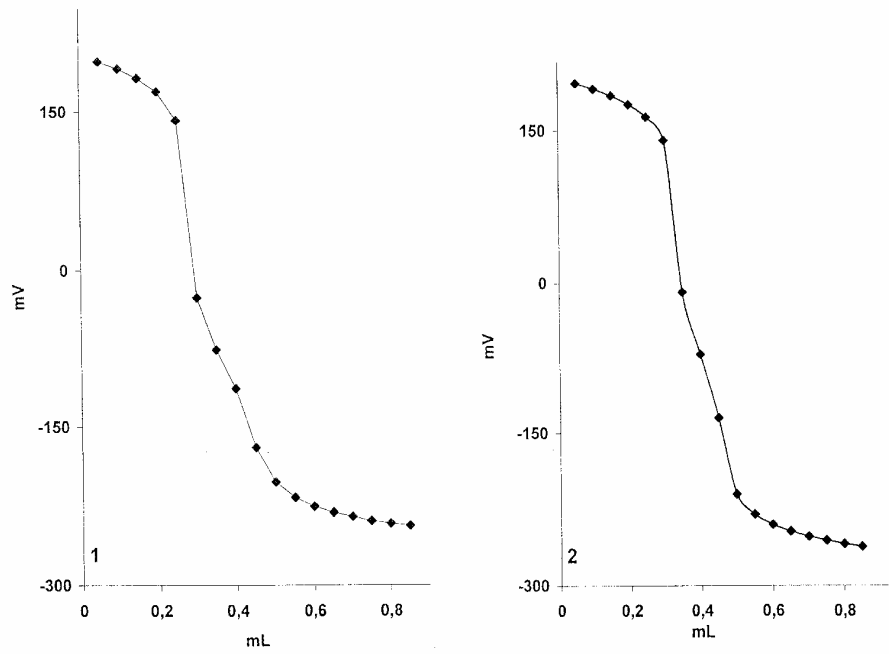
Çizelge 4.5. 3-Alkil(aril)-4-(2,4-dihidroksibenilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğin Gran metodu ile hesaplanmış pK_a değerleri

BİLEŞİK	HNP (mV)	pK_a
1	126,5	3,065
2	130,8	2,984
3	132,8	2,950
4	129,5	3,007
5	134,5	2,974
6	131,8	2,968

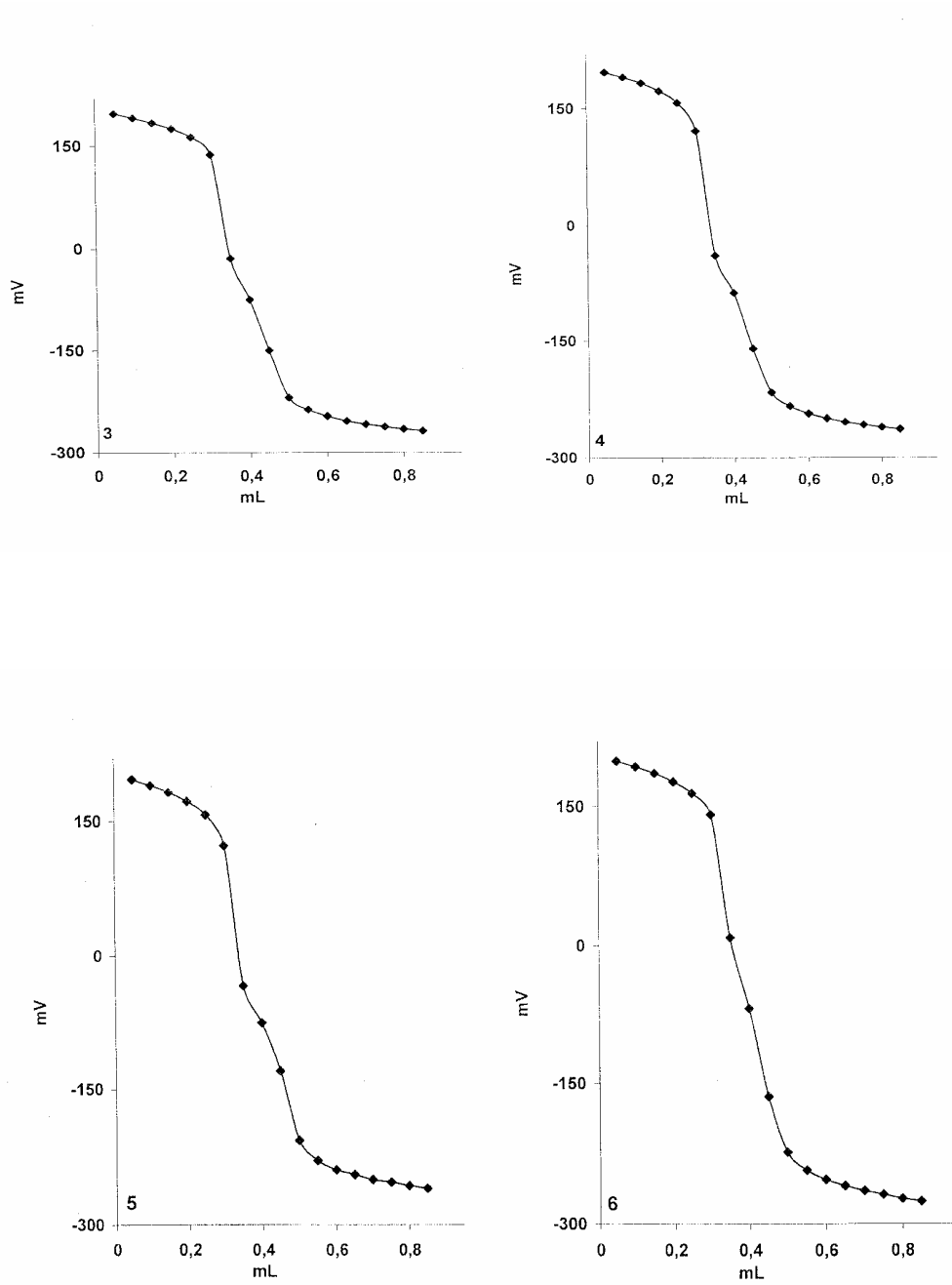
3-Alkil(aril)-4-(4-nitrobenzilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğin metanol-su karışımında potansiyometrik olarak titrasyonları yapılmış ve Gran metodu ile pK_a değerleri tayin edilmiştir. Altı adet bileşiğin metanol-su karışımında $3 \cdot 10^{-3}$ M'lık çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak 0,1 N'lik NaOH'in sulu çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan titrant çözeltisi Na_2CO_3 'a karşı ayarlandı. 50 mL'lik behere 1,25 mL $3 \cdot 10^{-3}$ M'lık bileşiğin, 0,5 ml ayarlı 0,1 M HCl çözeltisi, 12,5 mL metanol ve 8,25 mL su ilave edilmiştir. Böylece 25 mL'lik analat çözeltisi hazırlanmış oldu ve bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ile titre edildi. Okunan mV değerlerinden Gran metodu kullanılarak pK_a değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen mL-mV grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.9. 3-Alkil(aril)-4-(4-nitrobenzilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği



Şekil 4.10. 3-Alkil(aril)-4-(4-nitrobenzilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğe ait mL-mV grafikleri

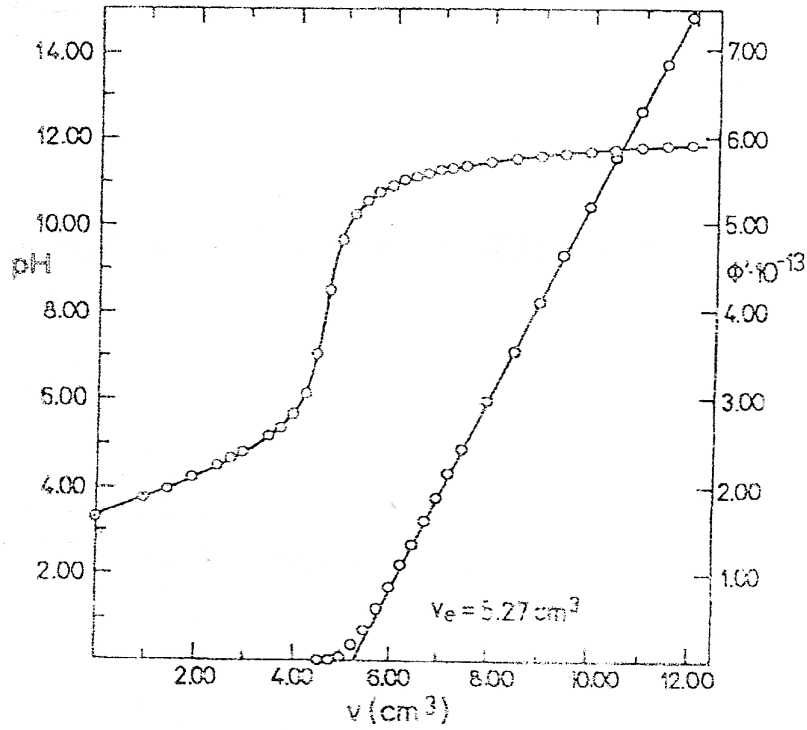


Şekil 4.10.Devam. 3-Alkil(aril)-4-(4-nitrobenzilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğe ait mL-mV grafikleri

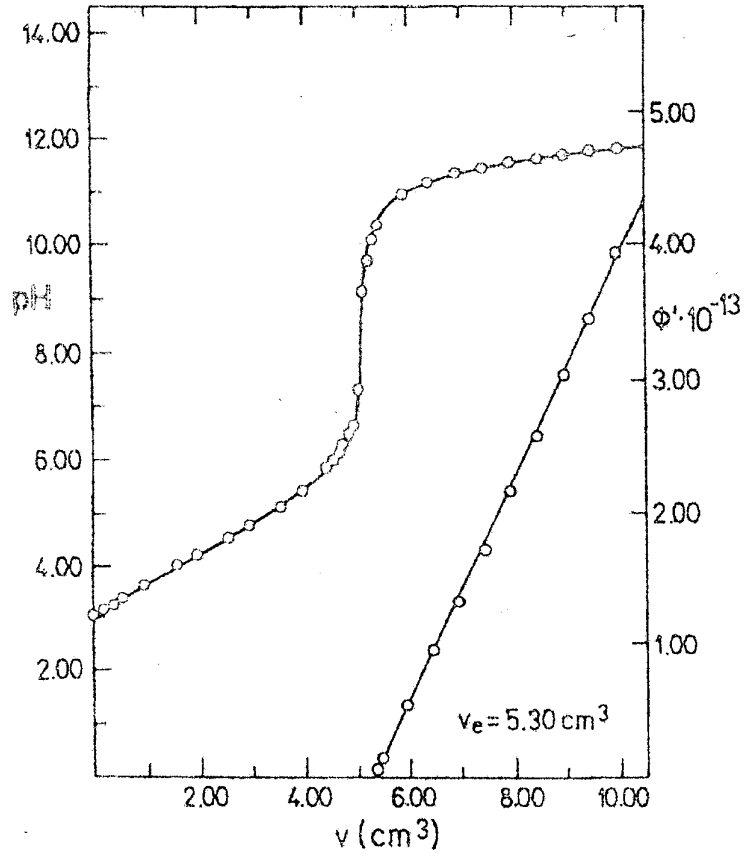
Çizelge 4.6. 3-Alkil(aril)-4-(4-nitrobenzilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden oluşan altı adet bileşiğin Gran metodu ile hesaplanmış pK_a değerleri

BİLEŞİK	HNP (mV)	pK_a
1	183,0	3,890
2	180,5	3,918
3	179,8	3,913
4	177,6	3,965
6	177,3	3,958

Bir başka örnekte şarabın potansiyometrik titrasyonudur. Bir kaba 100 cm^3 kaynamış iyonsuz su ile 5 cm^3 şarap örneği konur. Çözücü ve çözünenin özelliklerini etkilemesinden dolayı etanolün konsantrasyonu düşürülür. Şarap örneği $298,15 \pm 0,05 \text{ K}$ 'de $0,1 \text{ M}$ 'lık NaOH çözeltisi ile titre edilir. Titrasyondan elde edilen değerler aşağıda verilmiştir.



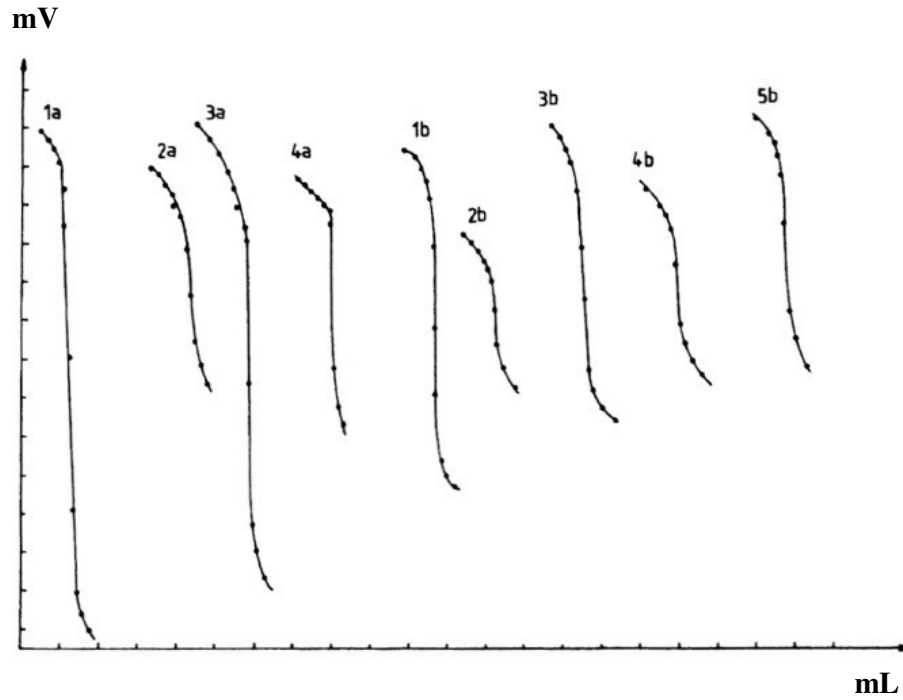
Şekil 4.11. 5 cm^3 şarap + 100 cm^3 suyun $0,1 \text{ M}$ NaOH ile titrasyonu. Baz eklenmesi ile pH ve $\text{Ø}'$ 'ndeki değişimler; $pH_e = 10,26$, $C = 0.1044 \text{ M}$



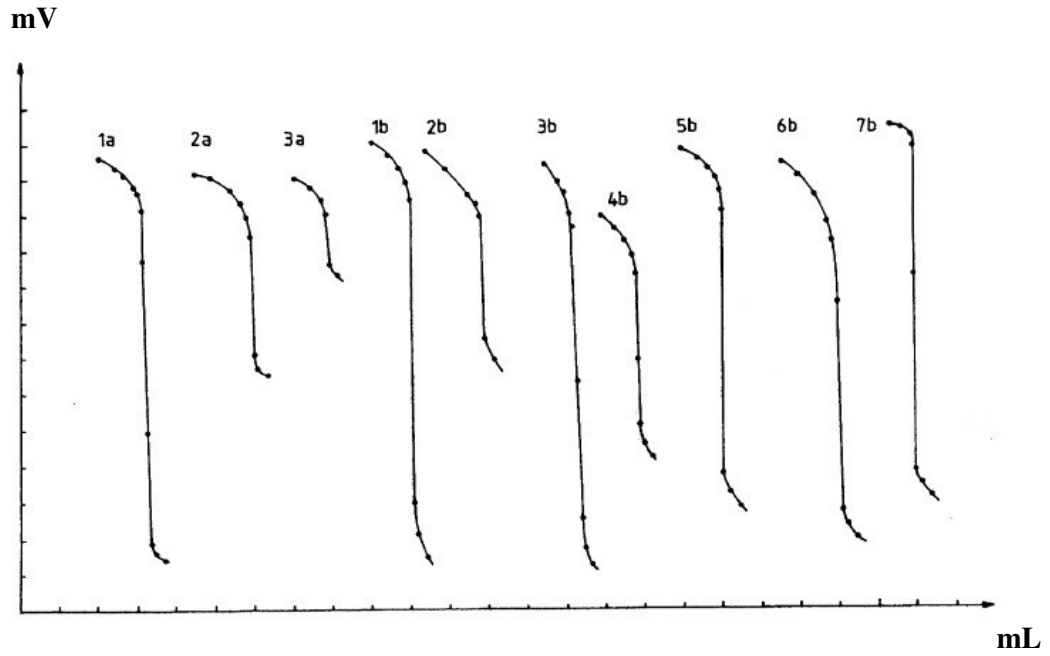
Şekil 4.12. 5 cm^3 model karışım (asetik asit, tartarik asit, malik asit, süksinik asit ve sitrik asidin sulu çözeltileri) + 100 cm^3 su, $0,1 \text{ M}$ 'lık KOH ile titre edildiğinde pH ve ϕ 'deki değişim; $\text{pH}_e = 9,74$, $C = 0,1055 \text{ M}$

N,N-dimetilformamit, metilprolidin ve piridin de zayıf asidin potansiyometrik tayini;

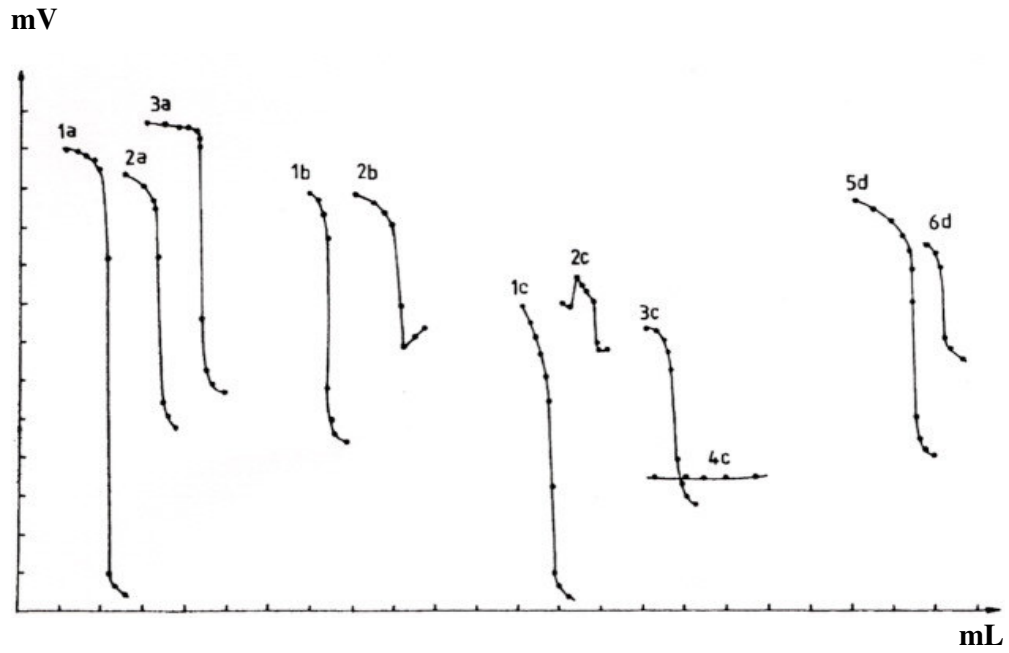
Genellikle zayıf ve çok zayıf asitler N,N-dimetilformamid, metilprolidin ve piridin gibi bazik çözücülerle titre edilir. Sulu titrasyonlar gibi susuz titrasyonlarda da indikatör elektrot olarak cam elektrot kullanılır (21).



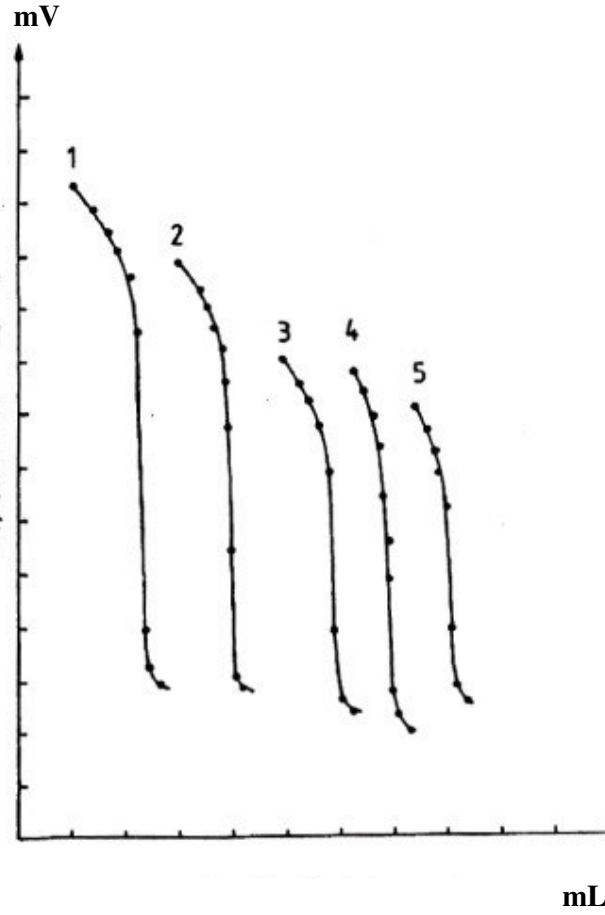
Şekil 4.13. Titrant: TBAH; 1a, 1b, 3b: Sodyum Metilat; 2a, 3a, 5b: Potasyum Hidroksit; 4a, 2b, 4b. Metilprolidinde Benzoik Asit ve α -nitroso- β -naftol' deki potansiyometrik titrasyonları



Şekil 4.14. Titrant: 1a-TBAH; 3a, 1b, 3b, 5b, 6b, 7b: Sodyum Metilat; 2b, 4b-KOH. N,N-Dimetilformamit de asitlerin potansiyometrik titrasyonu



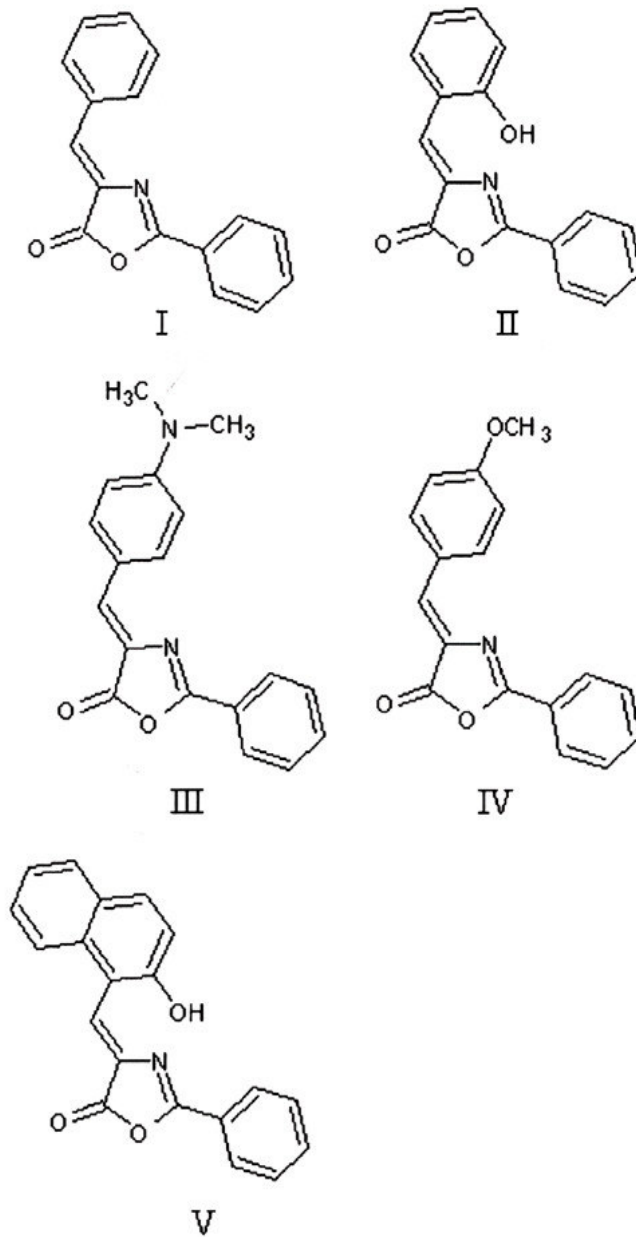
Şekil 4.15. Titrant: 2a, 1c: TBAH; 1a, 2b, 3c, 4c, 6d: Sodyum Metilat 3a, 1b, 2c, 5d: KOH. Piridin ile asitlerin potansiyometrik tayini



Şekil 4.16. KOH ve piridindeki atranalik asidin potansiyometrik titrasyonu.
1: Susuz Ortam; 2: % 0.5 su; 3: % 1 su; 4: % 5 su; % 10 su

Susuz ortamda azlakton boyalarının pK_a değerlerinin tayini;

Okzalon türevleri susuz çözücülerde çözülebilir. TBAOH güçlü kuaterner amonyum bazı ile iyi bir kesinlikte potansiyometrik titrasyonu yapılır. TBAOH ile okzalon halkası etkileşerek stokiyometrik son noktaya uygunluk gösterir. Okzalon türevleri ile çalışmak için beş çözücü arasından iyi çözen aseton seçilir. Metodun doğruluğunu değerlendirmek için, üç farklı okzalon türevi aseton çözücüsünde beş kere test edildi. HNP değerleri, potansiyometrik tayin ile $\pm 6,7$ mV' dan daha az ortalama hata ile tayin edilir (22).



Şekil 4.17. Azlakton Türevleri;

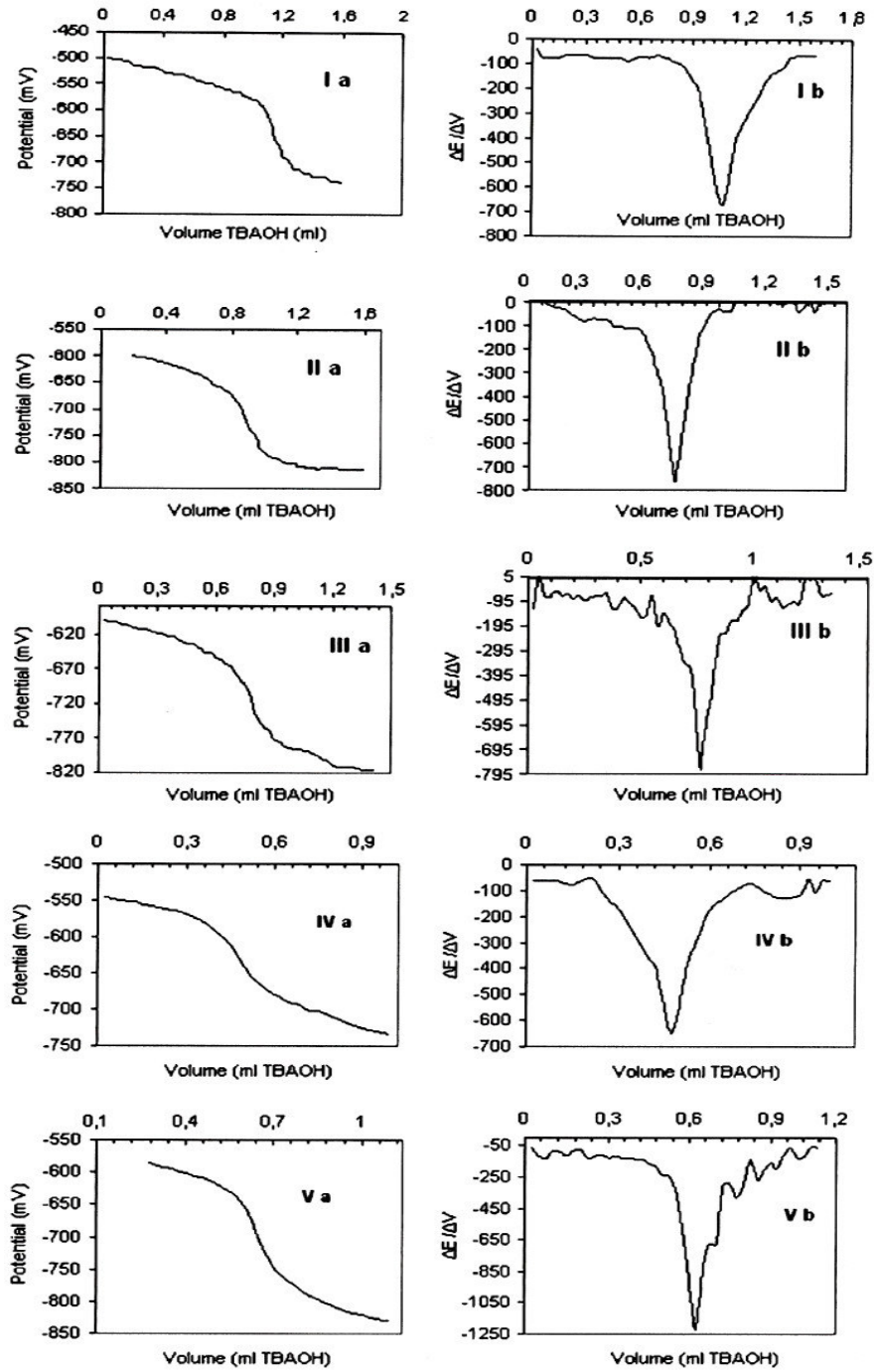
4-Fenilmetilen-2-fenil-5-okzalon (**I**)

4-o-Hidroksifenilmetilen-2-fenil-5-okzalon (**II**)

4-(p-N,N-dimetilamino fenilmetilen)-2-fenil-5-okzalon (**III**)

4-(p-Metoksifenilmetilen)-2-fenil-5-okzalon (**IV**)

4-(2-Hidroksinaftilmetilen)-2-fenil-5-okzalon (**V**)



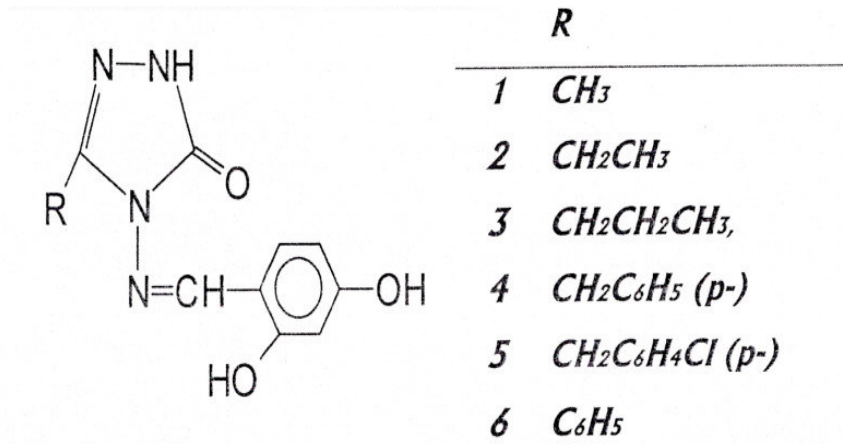
Şekil 4.18. Guarterner amonyum bazı TBAH ile dimetilformamitte azlakton bileşiklerinin poansiyometrik titrasyon (Ia, IIa, IIIa, IVa, Va) ve birinci türev (Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb) eğrileri

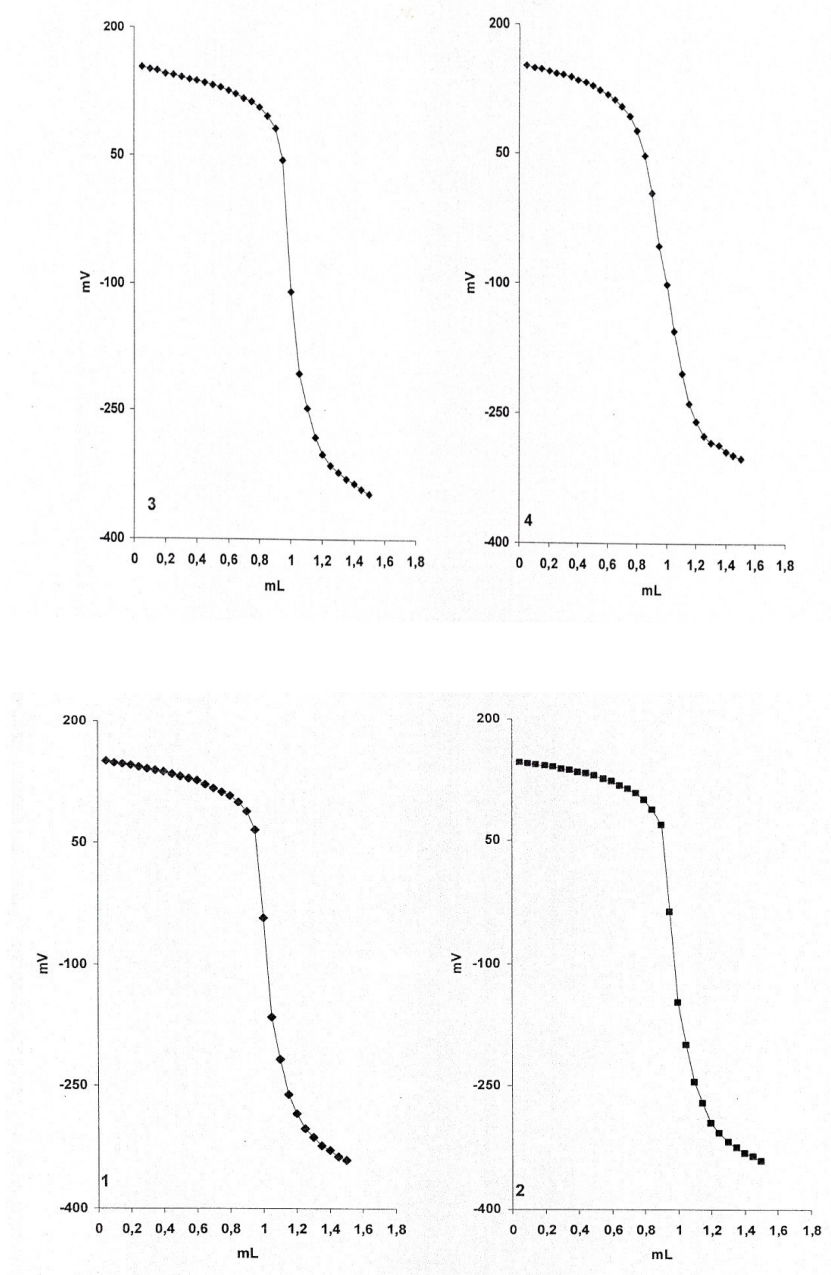
Çizelge 4.7. Azlakton boyalarının pK_a ve HNP değerleri

Bileşikler	(HNP; mV) pK_a				
	N,N-DMF	<i>tert</i> -Butil Alkol	Asetonitril	Piridin	Aseton
I	(-532) 11.85	(-501) 11.06	(-587) 11.34	(-540) 12.87	(-250) 15.65
II	(-617) 12.87	(-480) 10.56	(-575) 11.21	(-517) 12.07	(-267) 15.81
III	(-629) 12.88	(-467) 10.34	(-557) 10.81	(-610) 13.89	(-240) 15.57
IV	(-580) 12.56	(-470) 10.39	(-542) 10.44	(-520) 12.09	(-187) 14.09
V	(-598) 12.81	(-490) 10.84	(-548) 10.64	(-530) 12.16	(-248) 15.58

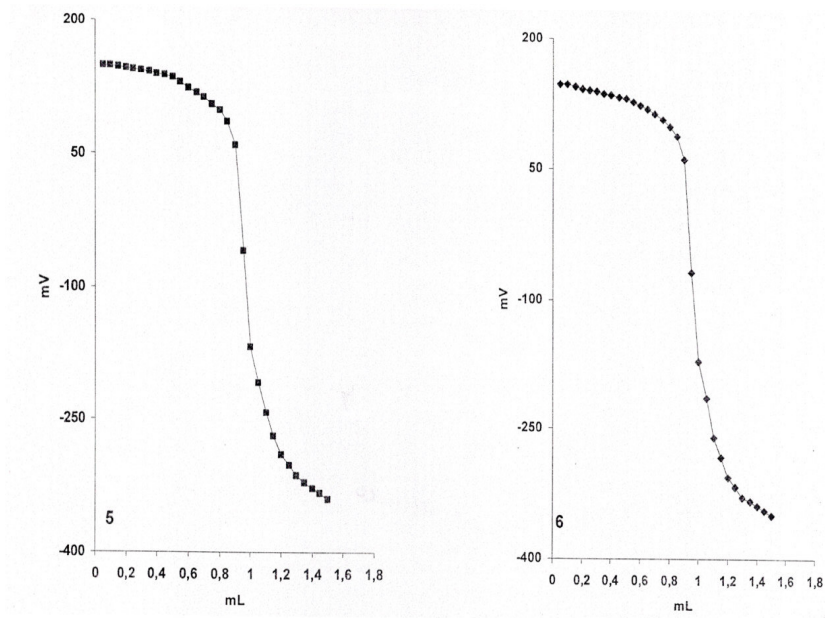
Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin etanol-su karışımında Gran metodu ile pK_a değerlerinin tayini;

Bu çalışmada 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik sabitleri tayin edilmiştir. Sulu ortamda çözünürlükleri az olan bileşiklerin etanol-su karışımındaki asitlikleri incelenmiştir. Titrasyonlar potansiyometrik metotla yapılmıştır. pK_a değerleri okunan mV değerlerinden Gran metodu ile dönüm noktaları ve pH değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıda verilmiştir (23).

**Şekil 4.19.** Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri



Şekil 4.20. Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden 6 adet bileşiğe ait mL-mV grafikleri



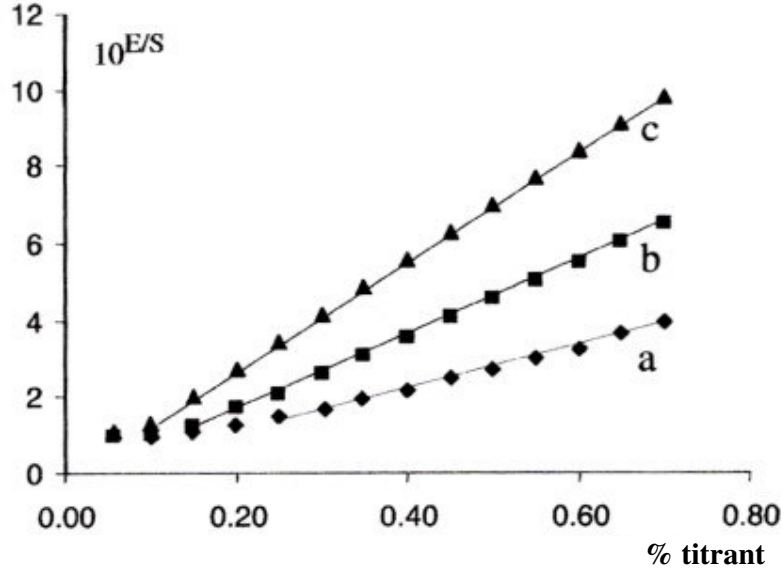
Şekil 4.20.Devam. Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden 6 adet bileşiğe ait mL-mV grafikleri

Çizelge 4.8. Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin HNP ve pK_a değerleri

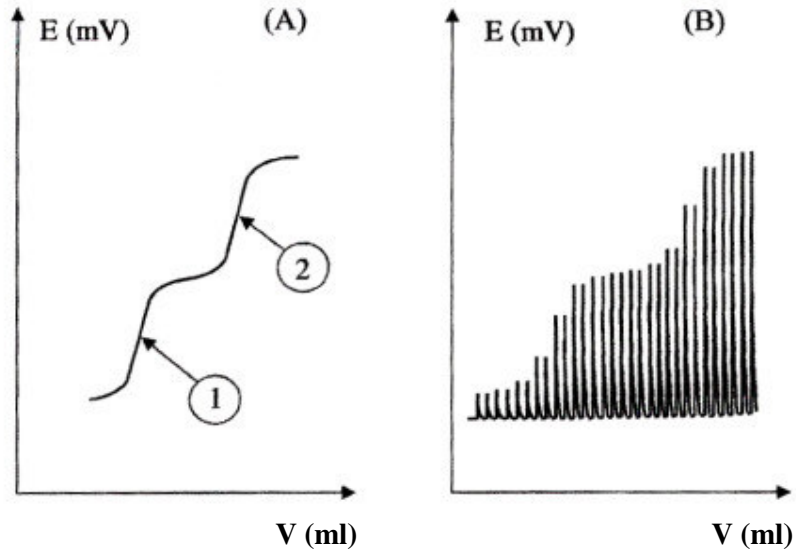
Bileşik	HNP (mV)	pK_a
1	126.5	3.065
2	130.8	2.984
3	132.8	2.950
4	129.5	3.007
5	134.5	2.974
6	131.5	2.968

Gran metodu ile iyodat ve klorit tayini;

Gran metodunun en önemli avantajları ekivalens noktası ve son nokta arasında bir ayırma ürününe duyarlı ya da duyarsızlığında ekivalens noktası için genellikle en uzak experiental veriler elde edilir. Gran metodunun sonuçlarına uygulanır (24).

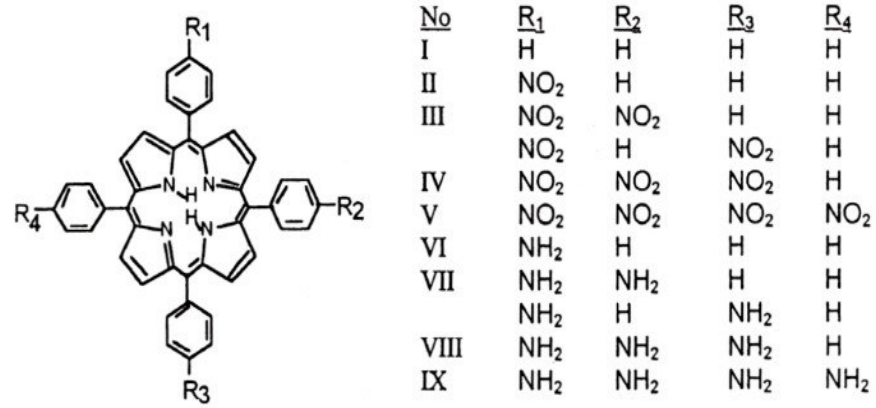


Şekil 4.21. (a) $5 \cdot 10^{-5}$, (b) $1 \cdot 10^{-4}$, (c) $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ Gümüş nitrat çözeltisi ile $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1}$ iyodat'ın titrasyonuna ait gran eğrisi

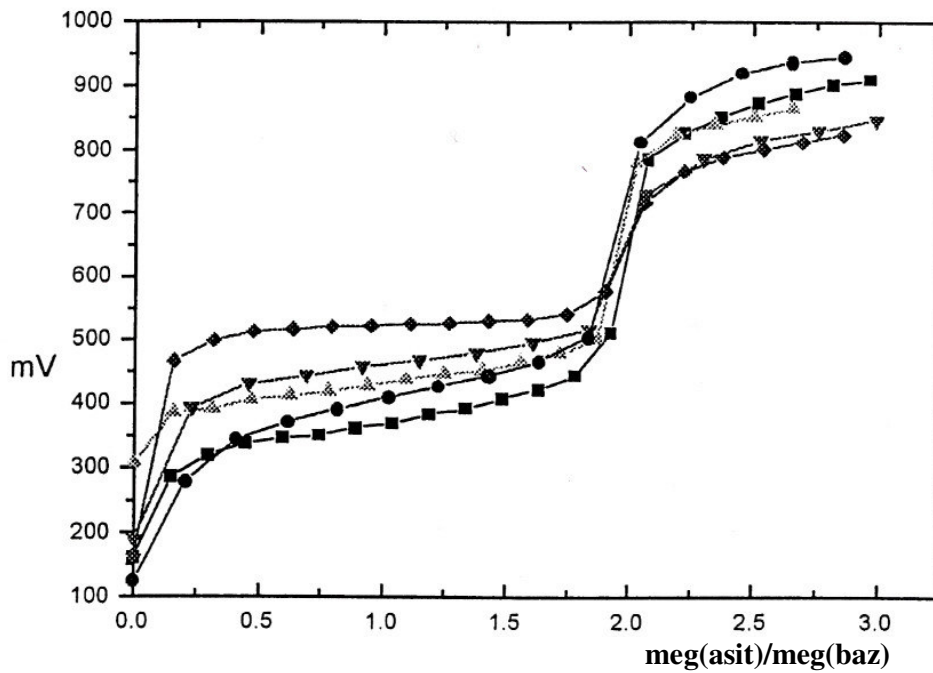


Şekil 4.22. İyodat ve klorat için ekivalens noktaları (1) ve (2)
 (A) Bir miktar titrant ile yapılan titrasyon eğrileri
 (B) Titrasyon eğrilerinin daha ayrıntılı bir sistemle gösterimi

Nitro benzende 4-aminofenil, 4-nitrofenil ile simetrik ve simetrik olmayan tetra arilporpirinlerin susuz ortamda potansiyometrik titrasyonu (25).

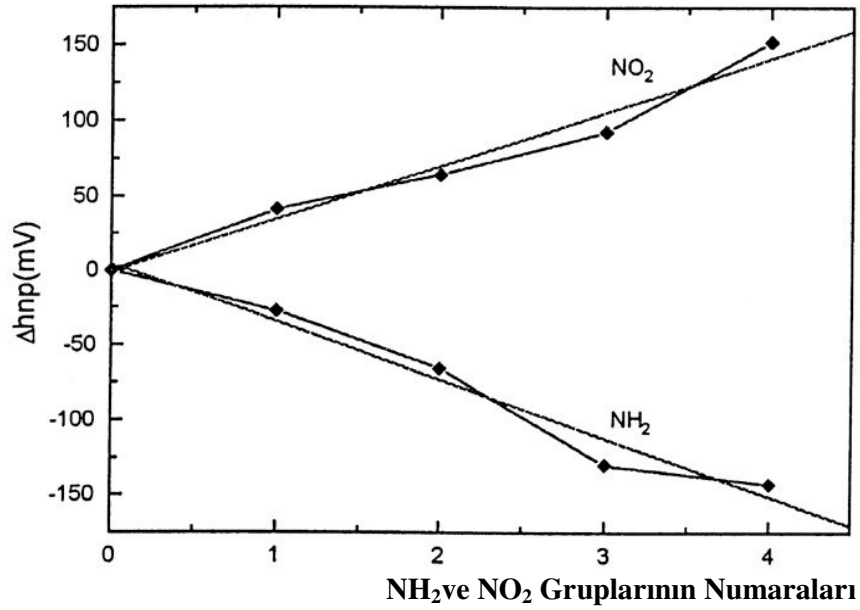


Şekil 4.23. 4-Substitue fenil simetrik ve simetrik olmayan porpirinlerin yapıları

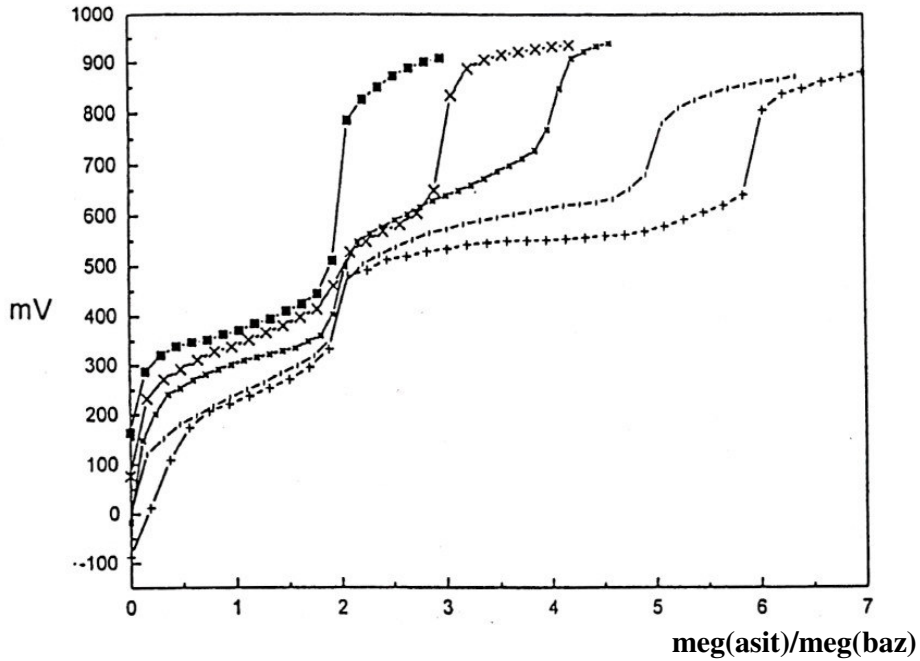


Şekil 4.24. Nitrobenzende perklorikasit ile nitrofenil porpirin çözeltilerinin titrasyon eğrileri

- (■) Tetrafenilporpirin
- (●) 5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-Trifenilporpirin
- (▲) 5,10+5,15-Bis-(4-Nitrofenil)-15,20-Difenilporpirin
- (▼) 5,10,15-Tris-(4-Nitrofenil)-20-Fenilporpirin
- (◆) 5,10,15,20-Tetrakis-(4-Nitrofenil)Porpirin



Şekil 4.25. Aminoporphirin HNP değerindeki azalma ve nitrofenilporfirin HNP değerlerindeki artma



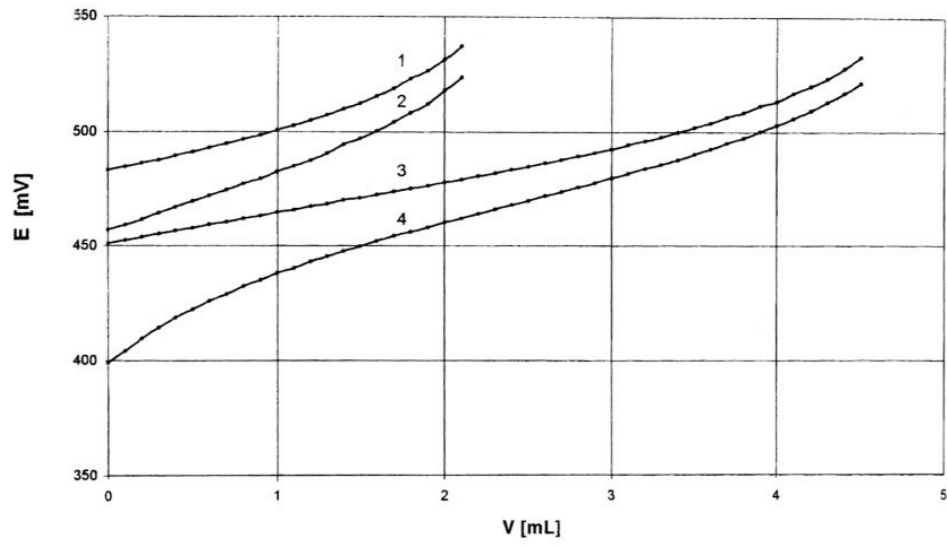
Şekil 4.26. Nitrobenzende perklorikasit ile aminofenilporfirin titrasyon eğrileri (■) Tetrafenilporfirin; (X) 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin; (*) 5,10+5,15-bis-(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirin; (l) 5,10,15,-tris-(4-aminofenil)-20-fenilporfirin; (+)5,10,15,20-tetrakis-(4-amino fenil)porfirin

Çizelge 4.9. Oda sıcaklığında nitrobenzendeki perklorikasit ile simetrik ve simetik olmayan porpirinlerin potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen HNP değerleri

BİLEŞİKLER	NO	HNP(mV)	ΔHNP(mV)
5,10,15,20,-Tetrafenilporpirin (referans)	I	368	00
5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-Trifenilporpirin	II	409	+41
5,10+5,15-bis-(4-Nitrofenil)-15,20-Difenil porpirin	III	432	+64
5,10,15-tris-(4-Nitrofenil)-20-Fenilporpirin	IV	461	+93
5,10,15,20-tetrakis-(4-nitrofenil)porpirin	V	520	+152
5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporpirin	VI	340	-28
5,10+5,15-bis-(4-aminofenil)-15,20-difenil porpirin	VII	302	-66
5,10,15,-tris-(4-aminofenil)-20-fenilporpirin	VIII	238	-130
5,10,15,20-tetrakis-(4-aminofenil)porpirin	IX	225	-143

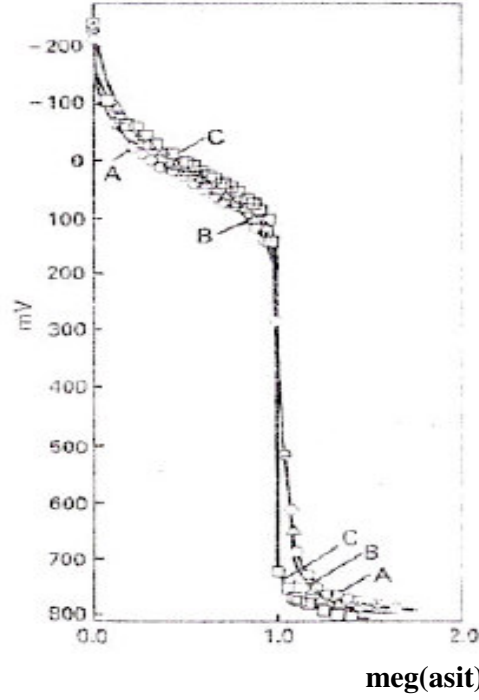
Potasyum permanganat ile Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının potansiyometrik tayini;

Potasyum permanganat ile Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının potansiyometrik tayininde Gran metodu kullanılmıştır (26).

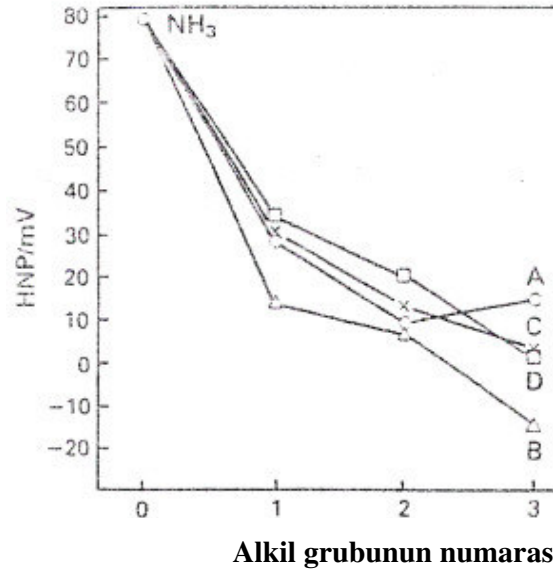


Şekil 4.27. Fe(II) ve Fe(III) iyonlarına ait Titrasyon eğrileri

Nitro benzende alifatik aminlerin susuz ortamda potansiyometrik tayini (27).

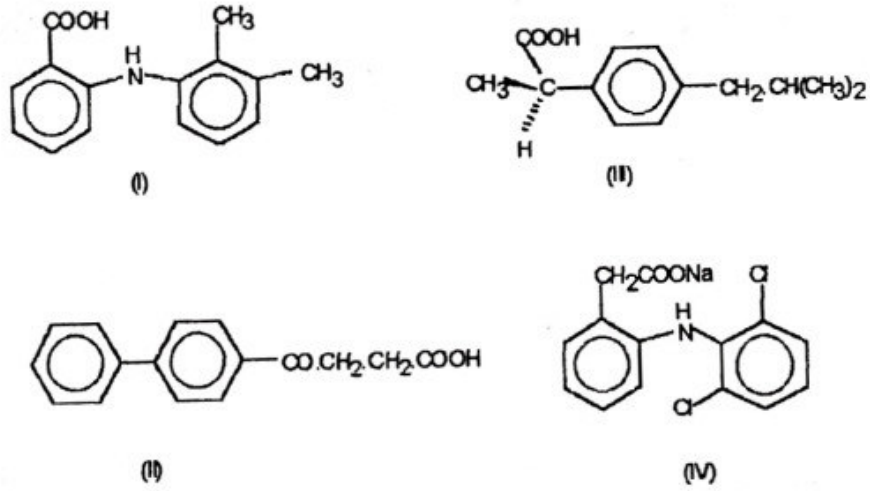


Şekil 4.28. Nitrobenzendeki perklorik asit ile n-butilaminlerin titrasyonu grafiği
A: n-BuNH₂, B: n-Bu₂NH, C: n-Bu₃NH

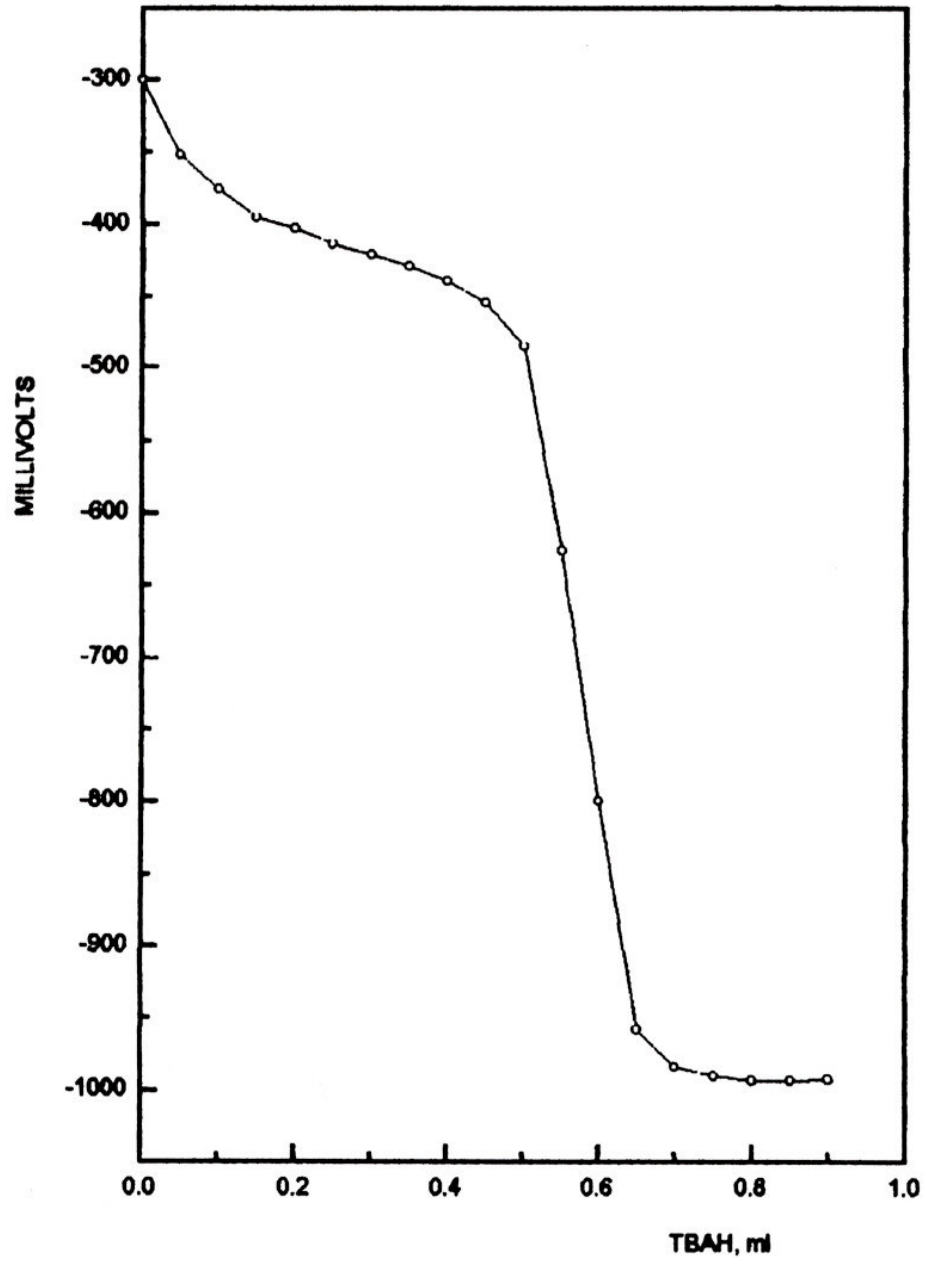


Şekil 4.29. Alkil gruplarının numaralarına karşı nitrobenzendeki alifatik aminlerin HNP değerleri

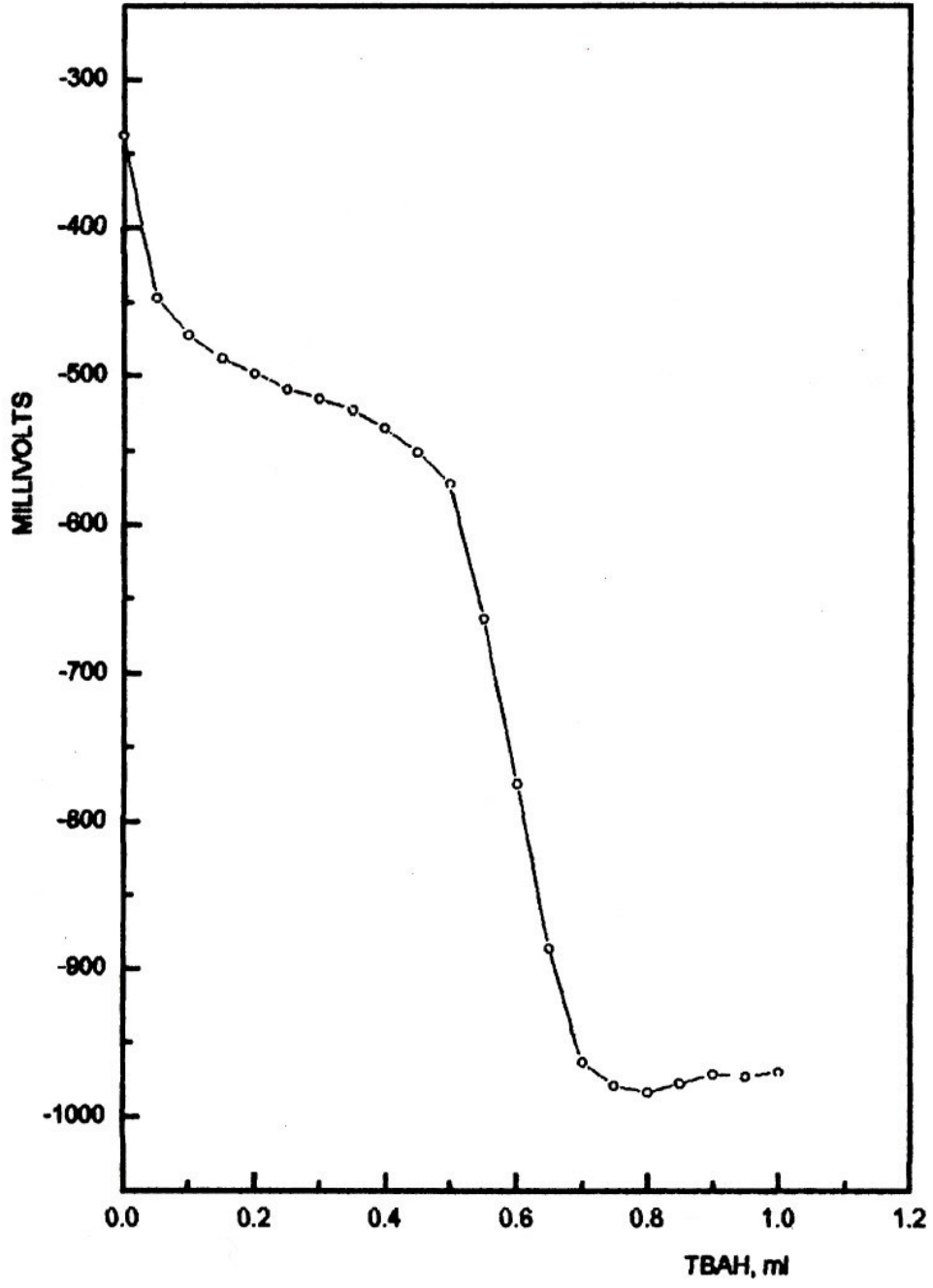
Tetra-n-butilamonyum hidroksiti ile aşağıdaki bileşiklerin susuz ortamda titrasyonu yapılmıştır (27).



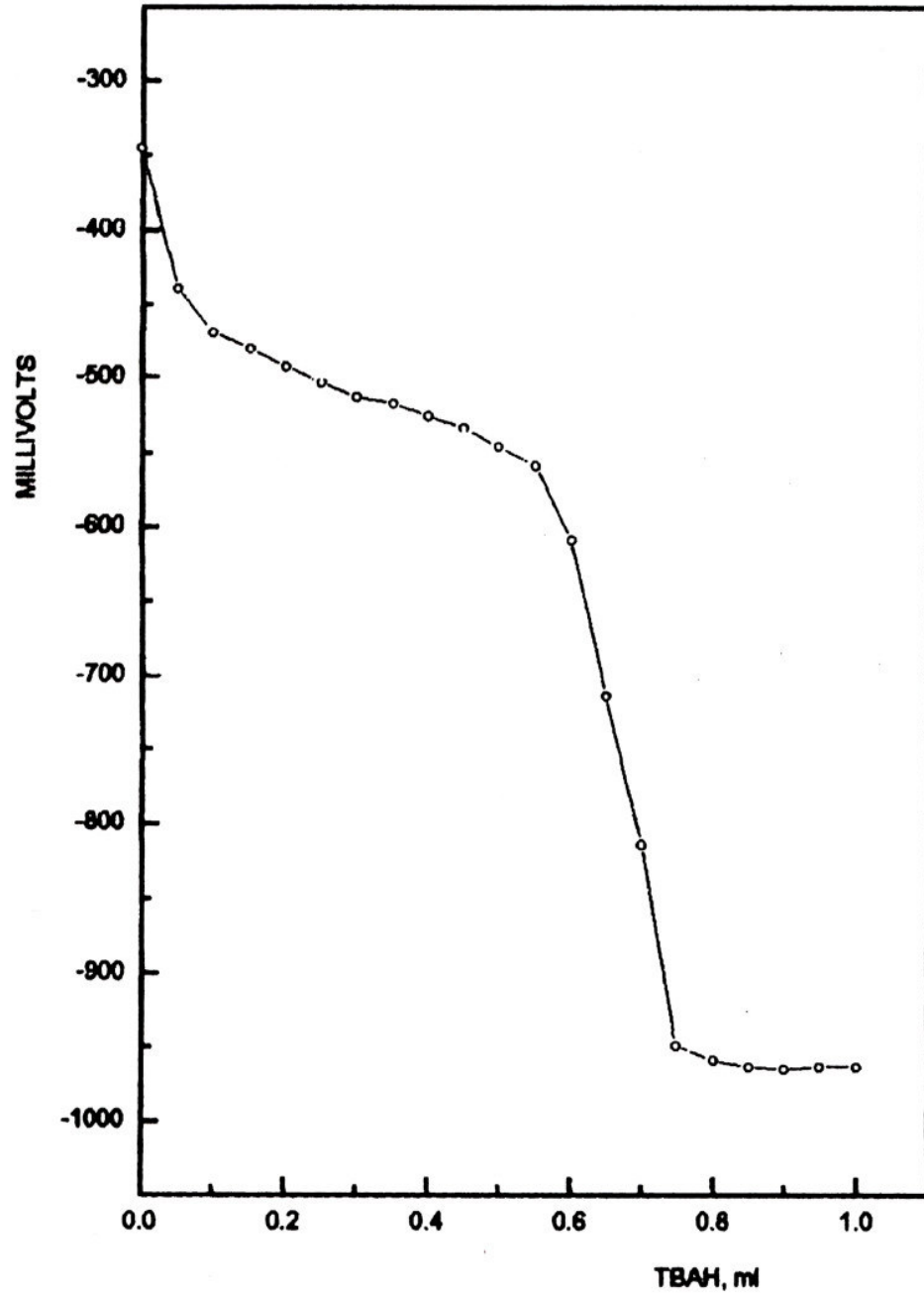
şekil 4.30. Mefemanik asit, fenbufen, ibuprofen, diklofenik sodyumun yapıları
 (I). Mefemanik asit
 (II). Fenbufen
 (III). İbuprofen
 (IV). Diklofenik sodyum



Şekil 4.31. Asetonitrildeki tetrabutylamonyun hidroksit ile mefenamik asidin titrasyon eğrisi

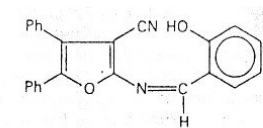
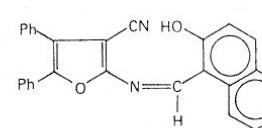
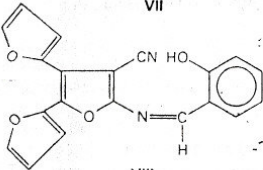
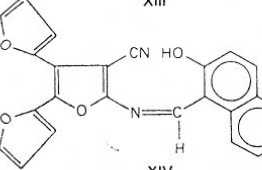
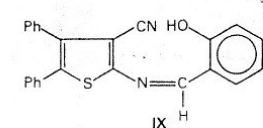
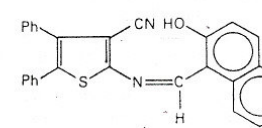
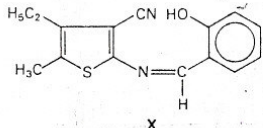
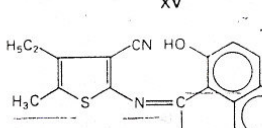
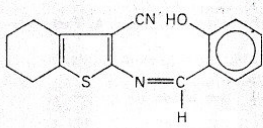
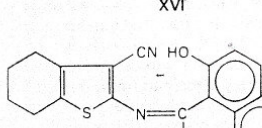
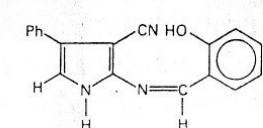
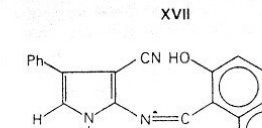


Şekil 4.32. Asetonitrildeki tetrabutylamonyum hidroksit ile fenbufen'nin titrasyon eğrisi

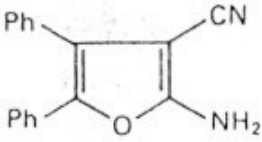
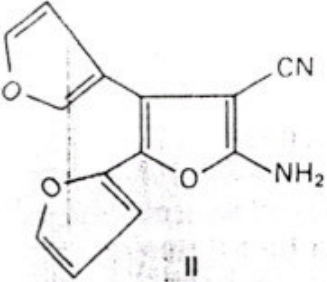
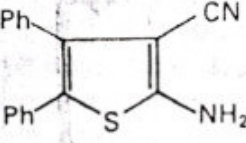
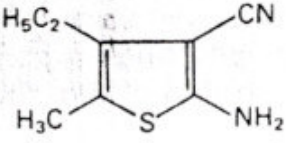
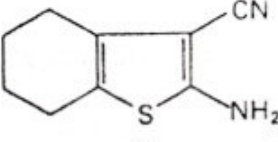
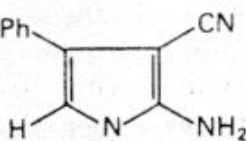


Şekil 4.33. Asetonitrildeki tetrabutylamonyum hidroksit ile ibuprofen'in titrasyon eğrisi

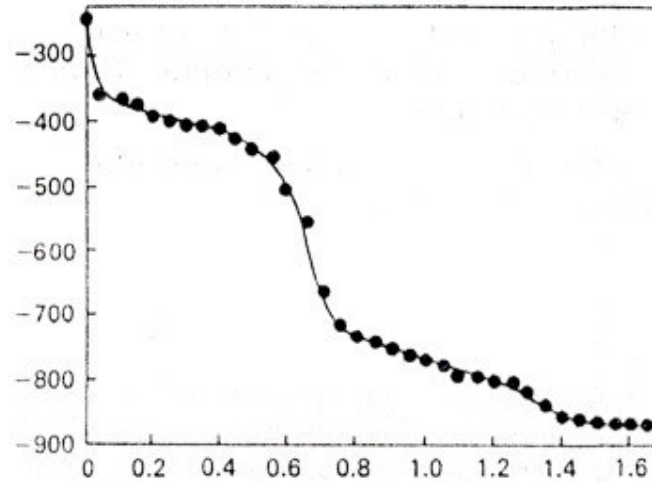
2-Hidroksi-1-naftilaldehit ve salisilaldehit ile diğer shif bazlarının ve 2-amino-3-siyanofuran, 2-amino-3-siyanohiophenes'in asit-baz davranışları incelenmiştir (28).

Shif Bazı	HNP	pK _a	Shif Bazı	HNP	pK _a
 VII	-440	14.2	 XIII	-343	12.5
 VIII	-450	14.3	 XIV	-327	12.3
 IX	-452	14.5	 XV	-350	12.6
 X	-482	14.9	 XVI	-375	13.1
 XI	-500	15.2	 XVII	-405	13.6
 XII	-413 -780	13.7 19.9	 XVIII	-385 -675	13.2 18.2

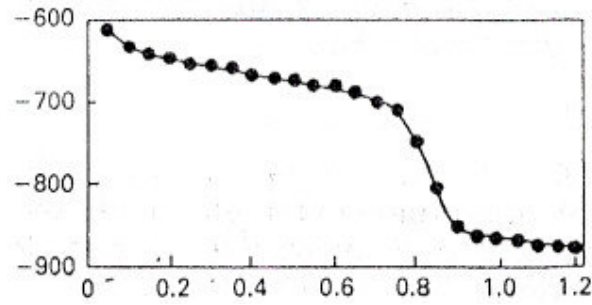
Şekil 4.34. Bazı shif bazlarının HNP ve pK_a değerleri

Baz	HNP	pK _a
 <p>I</p>	-700	18.6
 <p>II</p>	-664	18.0
 <p>III</p>	-754	19.5
 <p>IV</p>	-827	20.7
 <p>V</p>	-824	20.7
 <p>VI</p>	-620	17.2

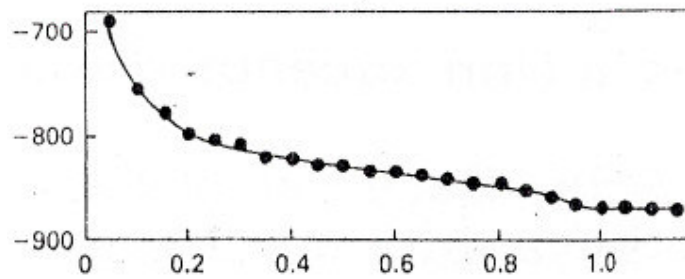
Şekil 4.35. Piridindeki tetrabutilamonyum hidroksit ile aminlerin potansiyometrik titrasyonundan elde edilen HNP ve pK_a değerleri



Şekil 4.36. Piridindeki TBAH ile 2-amino-3-siyano-4-etil-5-metilyhiophene'nin titrasyon eğrisi



Şekil 4.37. Piridindeki TBAH ile 2-amino-3-siyano-4,5-difurylfuran'ın titrasyon eğrisi



Şekil 4.38. Piridindeki TBAH ile 2-amino-3-siyano-4-fenilpirol'in titrasyon eğrisi

5. YAPILAN ÇALIŞMALAR

5.1. Deneylerde Kullanılan Madde ve Cihazlar

5.1.1. Çalışılan Maddeler

Çalışmalarda asitlikleri incelenen 8 adet bileşik aşağıda verilmiştir.

3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (1 bileşiği)

3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (2 bileşiği)

3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3 bileşiği)

3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (4 bileşiği)

3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (5 bileşiği)

3-(p-Metilbenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (6 bileşiği)

3-(p-Kolrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (7 bileşiği)

3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (8 bileşiği)

5.1.2. Çözücüler

8 adet bileşiklerin asitlik sabitlerinin tayininde susuz ortam çözücülerinden 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve N,N- dimetilformamid (DMF) tercih edilmiştir. Yapılan tercihte titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözümleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Titrant olarak (TBAH) tetrabutylamonyum hidroksit'in 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Çözücüler 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki Merck firmasından temin edilmiştir.

5.1.3. 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'lik çözeltisi seyreltilerek 0.05 N'lik çözeltisi kullanıldı. Çözelti Merck firmasından alındı.

5.1.4. Cihazlar

Yapılan çalışmada Jenco model pH metre kullanılmıştır. Kullanılan pH metre pH ölçümlerinde ± 0.01 kesinlikte, mV ölçümünde ± 0.05 'lik kesinliktedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 1 ml lik pipet kullanılmıştır.

5.1.5. Hazırlanan Çözeltiler

3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki (DMF) 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın 2-propanoldeki 0.1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlandı.

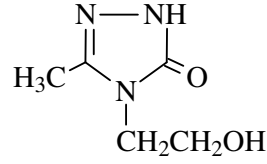
5.2. Deneyin Yapılışı

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

6. BULGULAR

Bu bölümde 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asetonitril, N,N-dimetilformamid (DMF), *tert*-butil alkol, 2-propanol çözücülerindeki 10^{-3} M'lık çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak Çizelge 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8'de verilmiştir. Ayrıca asitlerin mL-mV titrasyon grafikleri de Şekil 6.2, 6.4, 6.6, 6.8, 6.10, 6.12, 6.14, 6.16 'da verilmiştir. Bu grafikler Excel programında, maddelerin formülleri Chemwindow 6.0 programında çizilmiştir. Asitlerin formülleri, okunan pH ve mV değerleri ve çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.

6.1. 3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

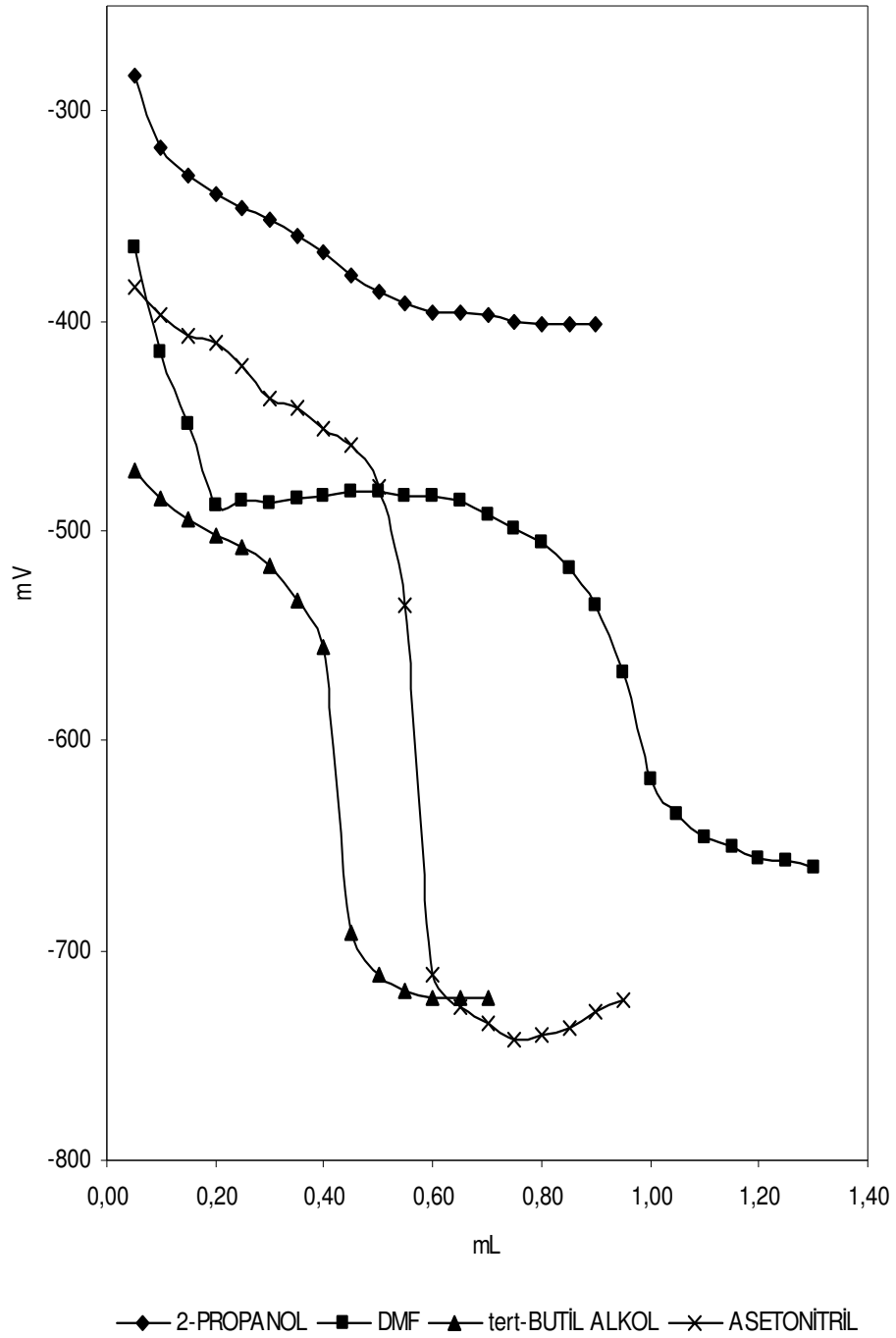


(1 bileşigi)

Şekil 6.1. 3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

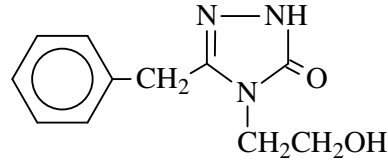
Çizelge 6.1. 3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (1bileşigi) bileşiginin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

1 Bileşigi	2-Propanol		DMF		<i>tert</i> -Butil Alkol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	11,80	-283,5	13,78	-365	15,93	-471	14,27	-384
0.10	12,18	-317,8	15,07	-415	16,30	-485	14,39	-397
0.15	12,40	-330,7	15,84	-449	16,51	-495	14,63	-407
0.20	12,70	-340,1	16,71	-488	16,67	-502	14,72	-410
0.25	12,72	-346,5	16,80	-486	16,77	-508	14,97	-422
0.30	12,79	-352,1	16,82	-487	16,97	-517	15,26	-437
0.35	12,92	-359,8	16,71	-485	17,30	-533	15,36	-441
0.40	13,09	-367,4	16,62	-483	17,73	-555	15,50	-451
0.45	13,33	-378,3	16,57	-481		-692	15,68	-459
0.50	13,44	-385,7	16,57	-481		-711	16,15	-479
0.55	13,49	-391,5	16,61	-483		-719	17,36	-536
0.60	13,53	-396,0	16,63	-484		-722		-712
0.65	13,55	-396,6	16,69	-486		-722		-727
0.70	13,55	-397,6	16,81	-492		-722		-735
0.75	13,59	-401	16,93	-499		-721		-742
0.80	13,59	-402	17,08	-506		-721		-740
0.85	13,63	-402	17,36	-518		-717		-737
0.90	13,61	-402	17,76	-535				-729



Şekil 6.2. 3-Metil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**1bileşiği**) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

6.2. 3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

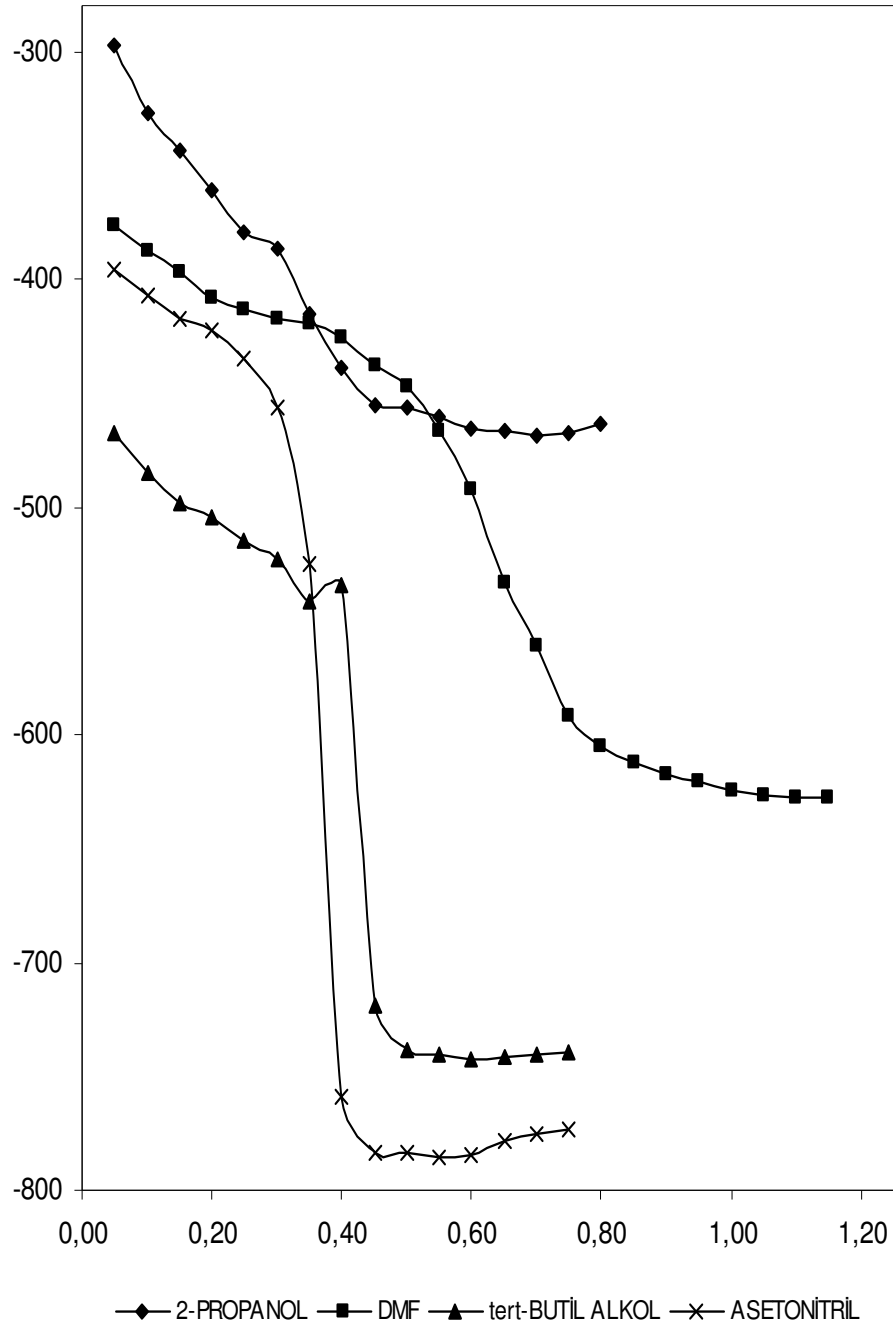


(2 bileşigi)

Şekil 6.3. 3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

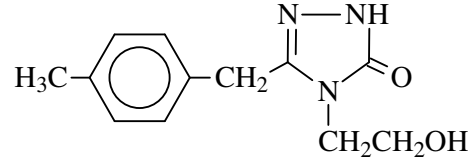
Çizelge 6.2. 3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (2 bileşigi) bileşiginin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

2 Bileşigi	2-Propanol		DMF		<i>tert</i> -Butil Alkol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12,57	-297,5	14,36	-376	15,92	-468	14,59	-396
0.10	12,77	-327,1	14,61	-388	16,30	-485	14,71	-407
0.15	13,40	-343,3	14,78	-397	16,59	-498	14,89	-417
0.20	12,83	-360,8	15,03	-408	16,71	-505	14,99	-423
0.25	12,83	-379,6	15,12	-413	16,94	-515	15,28	-435
0.30	13,36	-387,1	15,19	-417	17,09	-523	15,61	-456
0.35	13,89	-415	15,25	-419	17,48	-542	17,11	-525
0.40		-439	15,37	-426	18,53	-594		-759
0.45		-455	15,50	-438		-719		-784
0.50		-456	15,85	-447		-738		-784
0.55		-461	16,27	-467		-741		-786
0.60		-466	16,81	-492		-743		-785
0.65		-467	17,69	-533		-742		-778
0.70		-469	18,28	-561		-740		-775
0.75		-468	18,94	-592		-739		-773
0.80		-464	19,19	-605				
0.85		-465	19,35	-612				
0.90		-462	19,44	-617				
0.95			19,50	-620				



Şekil 6.4. 3-Benzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-on (**2 bileşiği**) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

6.3. 3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

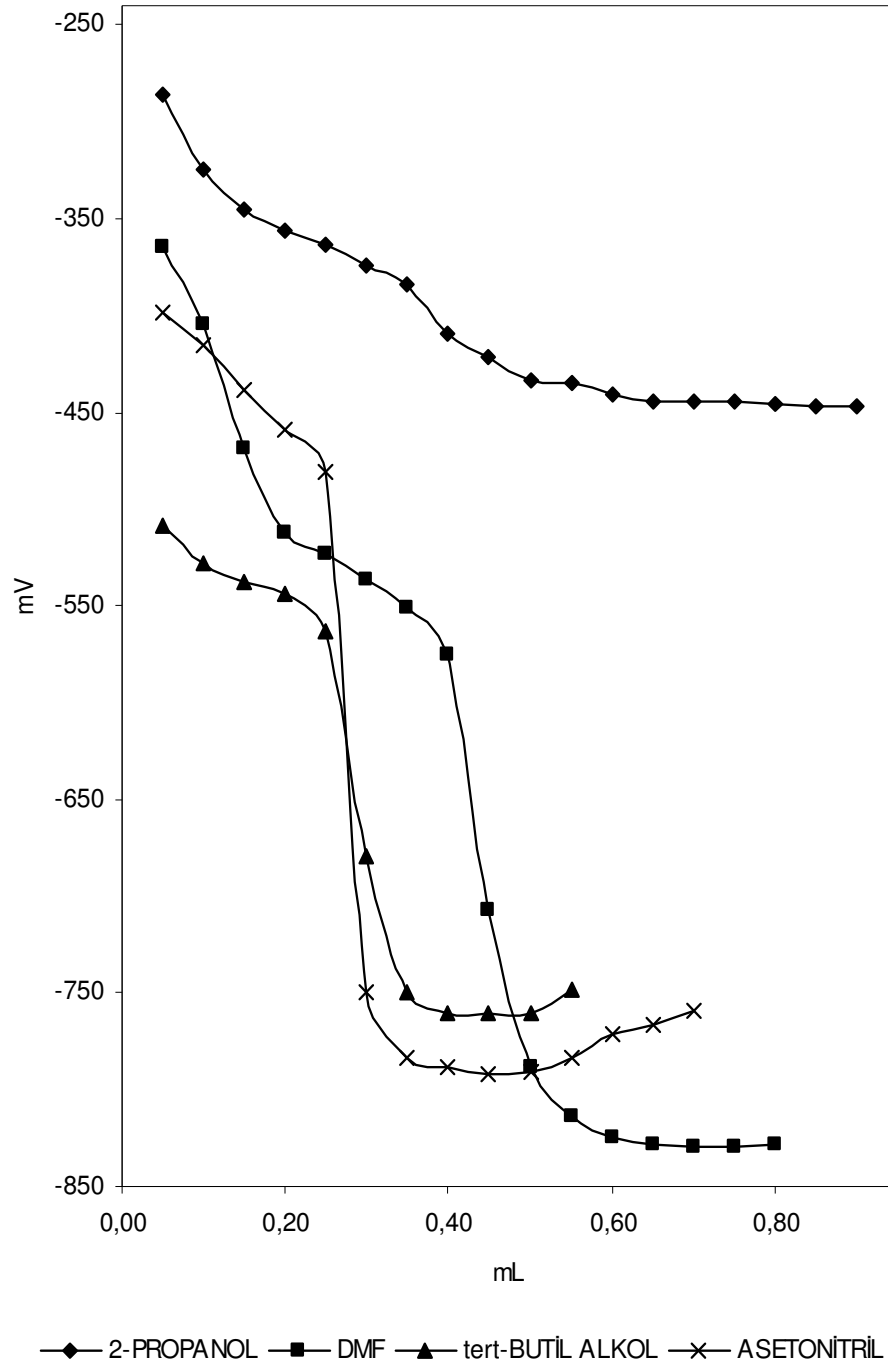


(3 bileşiği)

Şekil 6.5. 3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

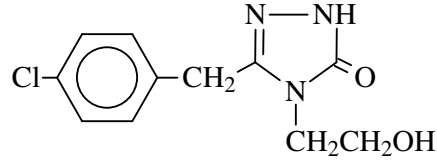
Çizelge 6.3. 3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3 bileşiği) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

3 Bileşiği	2-Propanol		DMF		<i>tert</i> -Butil Alkol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12,60	-285,4	14,08	-365	16,78	-509	14,52	-399
0.10	12,30	-324,8	14,90	-405	17,18	-528	14,94	-415
0.15	12,60	-345,3	16,29	-469	17,41	-538	15,26	-439
0.20	12,87	-356,5	17,19	-512	17,51	-544	15,70	-459
0.25	12,98	-363,0	17,44	-523	17,95	-563	16,18	-481
0.30	13,18	-374,0	17,71	-537		-679		-749
0.35	13,38	-384,1	18,03	-551		-750		-783
0.40	13,71	-410	18,58	-575		-760		-788
0.45	13,97	-421		-707		-761		-792
0.50		-434		-788		-760		-791
0.55		-435		-814		-748		-783
0.60		-441		-824		-747		-771
0.65		-445		-828		-737		-767
0.70		-444		-830		-734		-759
0.75		-445		-829		-736		
0.80		-446		-828				
0.85		-447						
0.90		-447						



Şekil 6.6. 3-(p-Metilbenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3 bileşiği) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

6.4. 3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

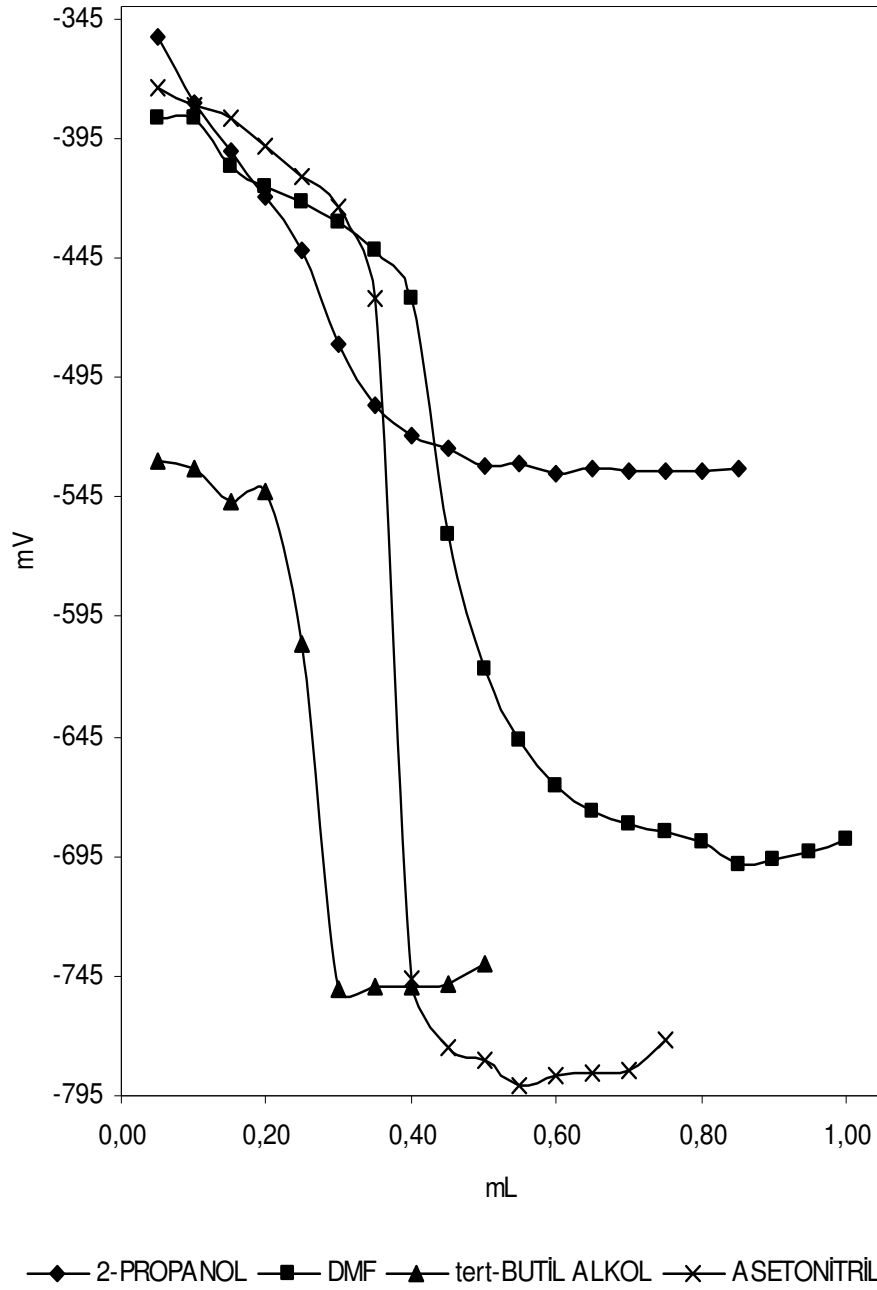


(4 bileşigi)

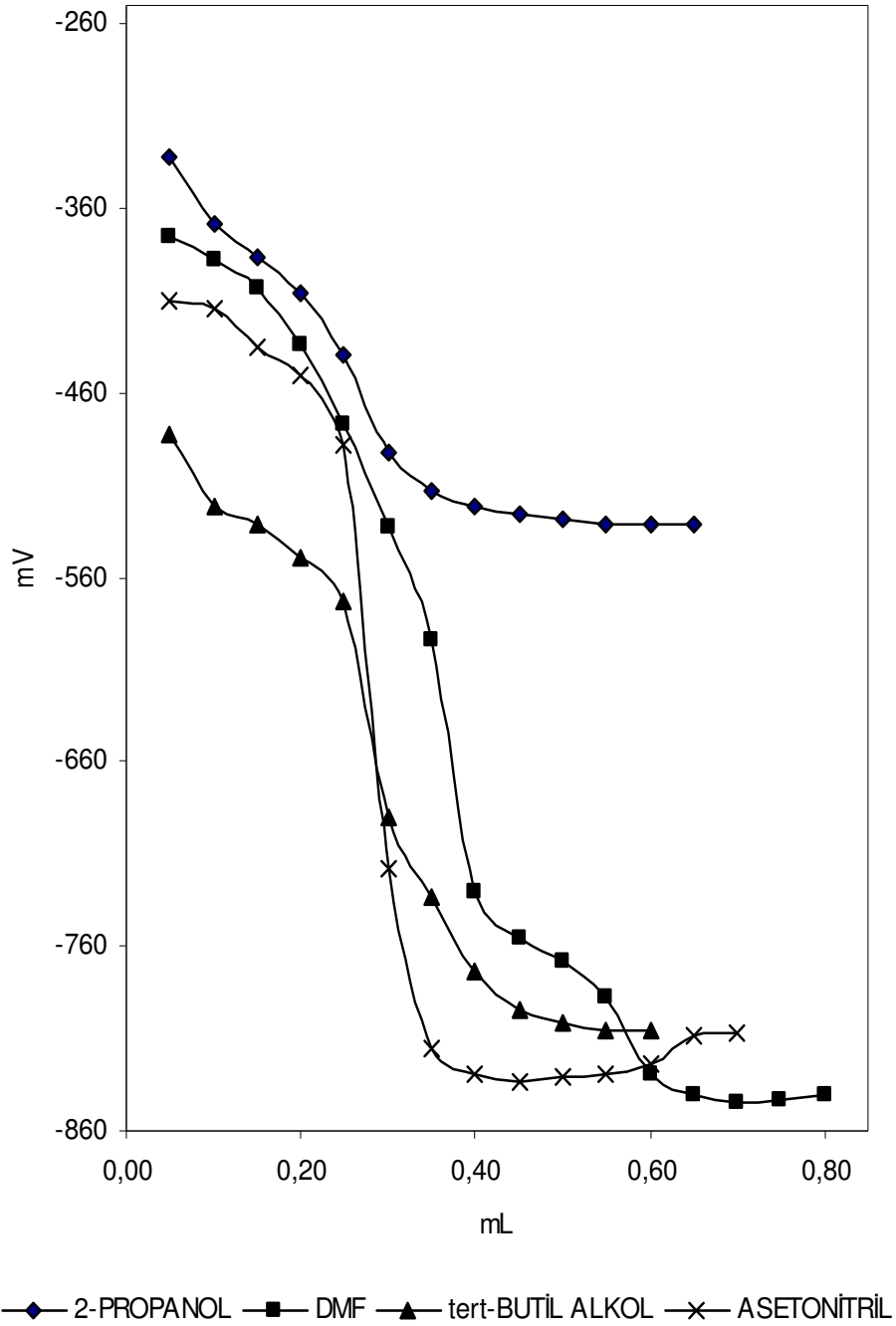
Şekil 6.7. 3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

Çizelge 6.4. 3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (4 bileşigi) bileşiginin 2-propanol, DMF,asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

4 Bileşigi	2-Propanol		DMF		<i>tert</i> -Butil Alkol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12,52	-352,7	14,59	-387	17,30	-530	14,15	-374
0.10	13,15	-380,2	14,56	-387	17,30	-533	14,16	-381
0.15	13,58	-400	15,01	-407	17,43	-547	14,22	-387
0.20	13,78	-420	15,16	-415	17,44	-543	14,51	-398
0.25		-442	15,32	-422	18,75	-606	14,71	-411
0.30		-481	15,47	-430		-750	15,08	-424
0.35		-507	15,75	-442		-749	15,76	-462
0.40		-519	16,24	-462		-749		-746
0.45		-525	18,32	-561		-748		-775
0.50		-532	19,47	-617		-740		-780
0.55		-531	19,98	-647		-741		-791
0.60		-535		-666		-739		-786
0.65		-533		-676				-785
0.70		-534		-681				-784
0.75		-535		-685				-772
0.80		-534		-689				
0.85		-533		-698				
0.90		-532		-696				
0.95				-693				
1.00				-688				

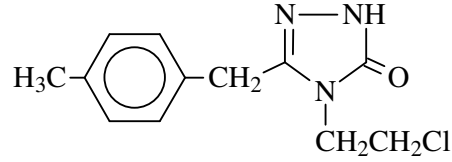


Şekil 6.8. 3-(p-Klorobenzil)-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (4 bileşigi) bileşiginin 2-propanol, DMF, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0,05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 6.10. 3-p-Nitrobenzil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (5 bileşigi) bileşiginin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

6.6. 3-(p-Metil benzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

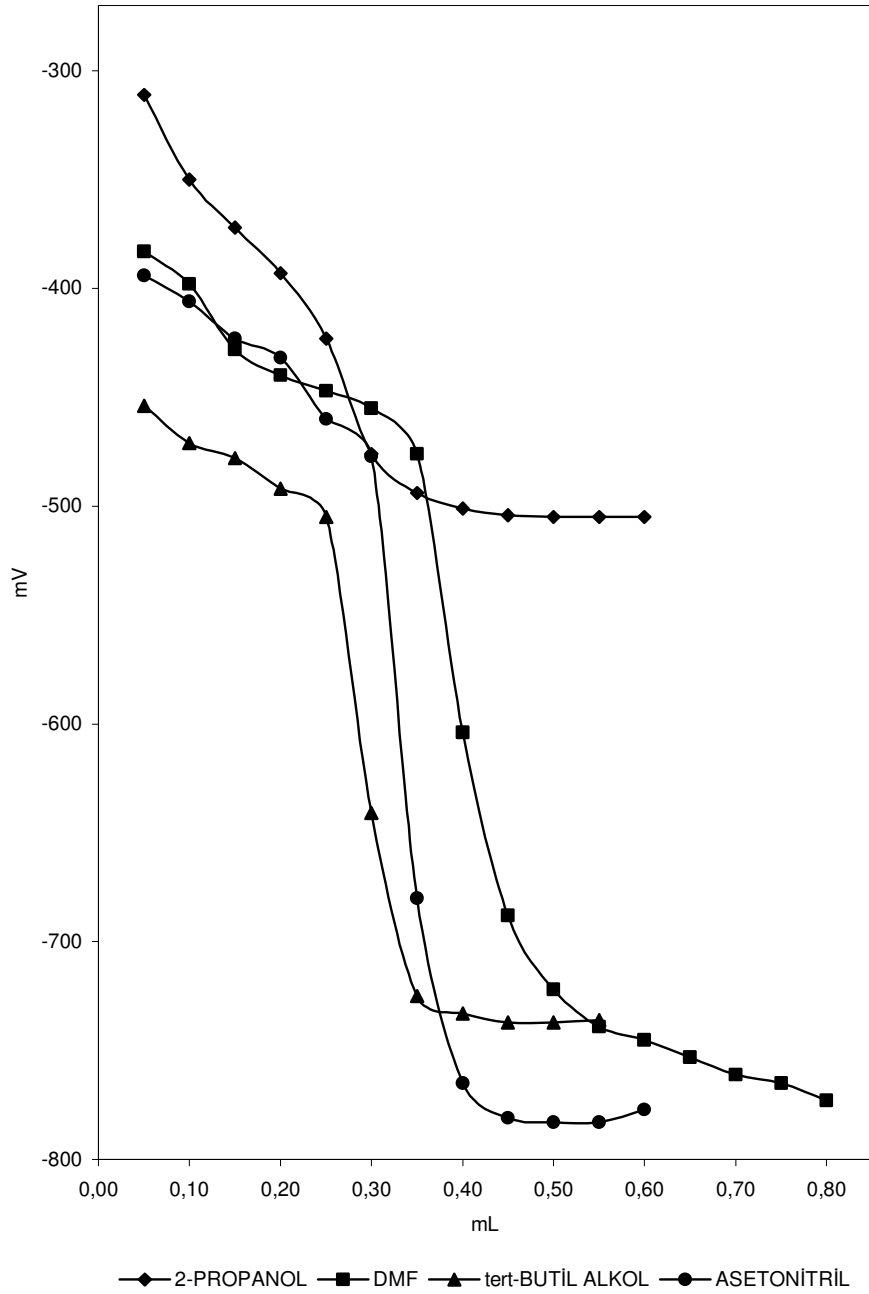


(6 bileşiği)

Şekil 6.11. 3-(p-Metilbenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

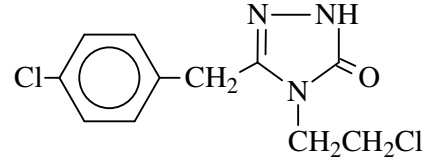
Çizelge 6.6. 3-(p-Metilbenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (6 bileşiği) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M' lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

6 Bileşiği	2-Propanol		DMF		<i>tert</i> -ButilAlkol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12,97	-311	14,51	-383	15,62	-454	14,35	-394
0.10	13,77	-350	14,84	-398	16,03	-471	14,75	-406
0.15	14,25	-372	15,46	-428	16,18	-478	14,93	-423
0.20	14,71	-393	15,70	-440	16,45	-492	15,22	-432
0.25	15,36	-423	15,85	-447	16,72	-505	15,55	-460
0.30	16,49	-476	16,02	-455	19,55	-641	16,09	-477
0.35	16,87	-494	16,50	-476		-725		-680
0.40	17,01	-501	19,18	-604		-733		-765
0.45	17,06	-504		-688		-737		-781
0.50	17,11	-505		-722		-737		-783
0.55	17,11	-505		-739		-736		-783
0.60	17,09	-505		-745		-733		-777
0.65	17,09	-504		-753		-730		
0.70				-761				
0.75				-765				
0.80				-773				
0.85				-772				
0.90				-771				



Şekil 6.12. 3-(p-Metilbenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (6 bileşiği) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

6.7. 3-(p-Klorobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

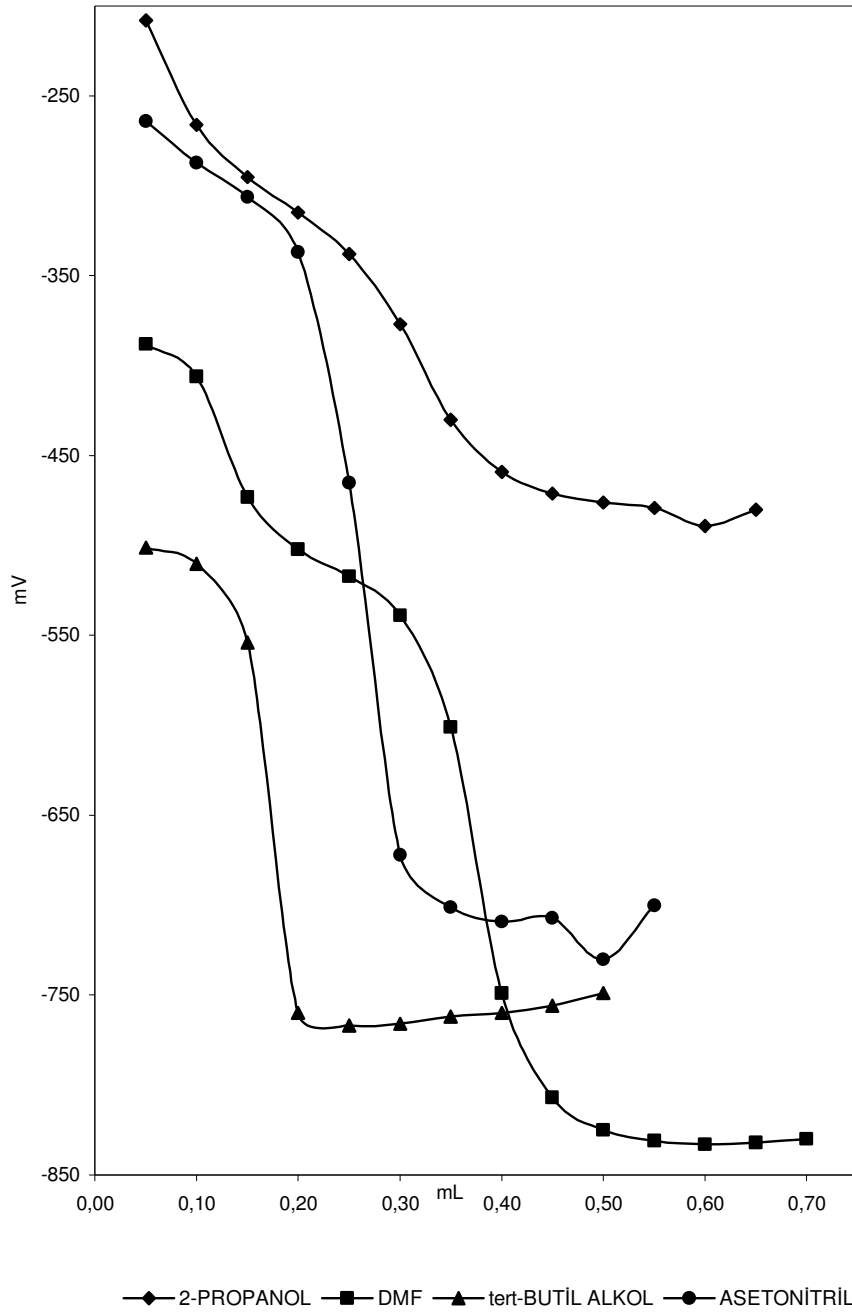


(7 bileşiği)

Şekil 6.13. 3-(p-Klorobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

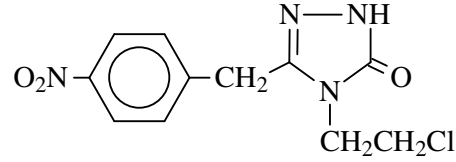
Çizelge 6.7. 3-(p-Klorobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (7 bileşiği) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

7 Bileşiği	2-Propanol		DMF		<i>tert</i> -Butil Alkol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10,84	-208	14,73	-388	16,38	-501	11,83	-264
0.10	11,96	-266	15,13	-406	16,83	-510	12,26	-287
0.15	12,56	-295	16,36	-473	17,76	-554	12,59	-306
0.20	13,01	-315	16,97	-502		-760	13,18	-337
0.25	13,52	-338	17,30	-517		-767	15,94	-465
0.30	14,34	-377	17,77	-539		-766		-672
0.35	15,48	-430	19,20	-601		-762		-701
0.40	16,11	-459		-749		-760		-709
0.45	16,38	-471		-807		-756		-707
0.50	16,48	-476		-825		-749		-703
0.55	16,55	-479		-831				-700
0.60	16,59	-481		-833				
0.65	16,57	-480		-831				
0.70	16,57	-480		-830				
0.75	16,57	-480		-824				



Şekil 6.14. 3-(p-Klorobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (7 bileşiği) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0,05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

6.8. 3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

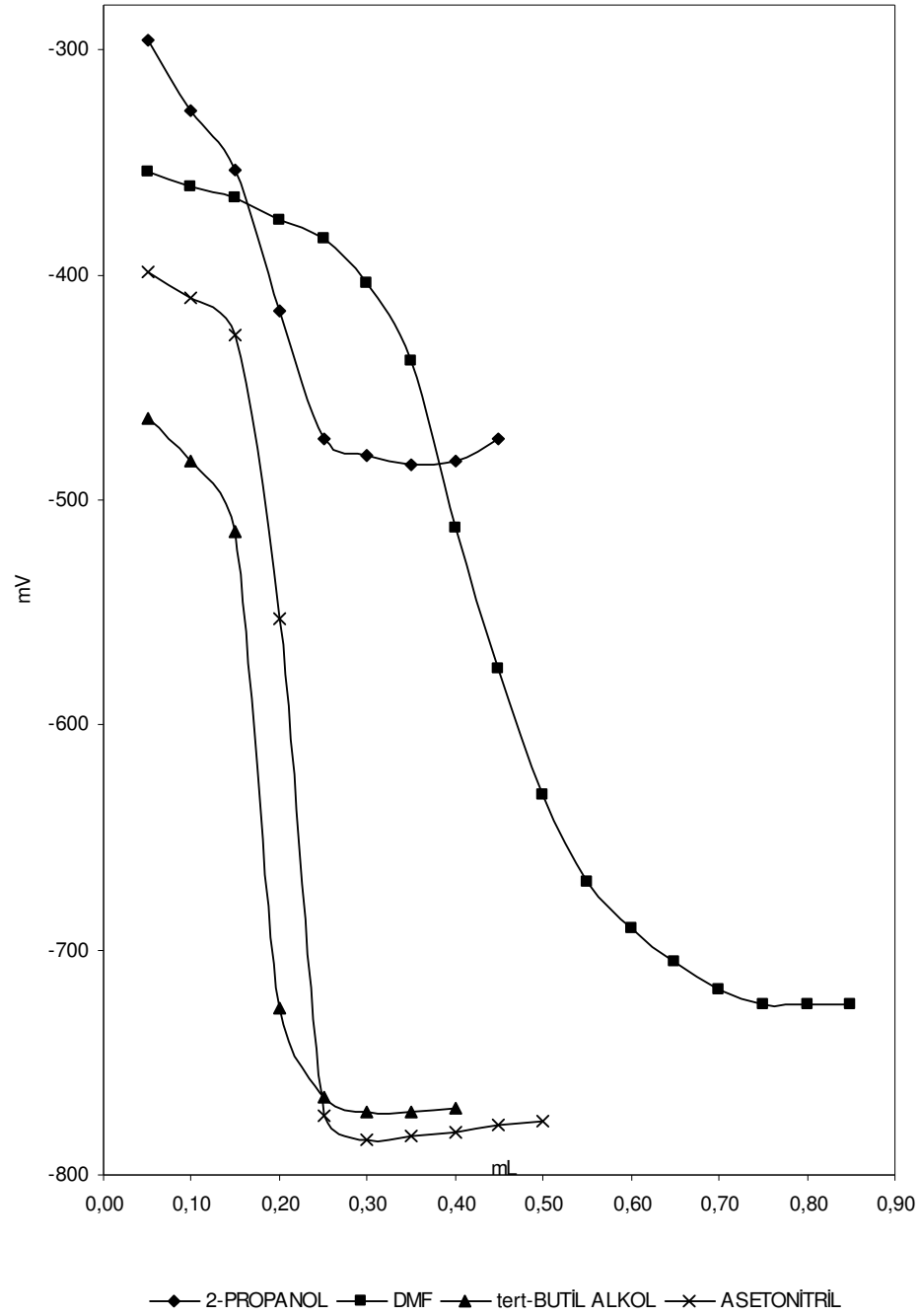


(8 bileşiği)

Şekil 6.15. 3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-On

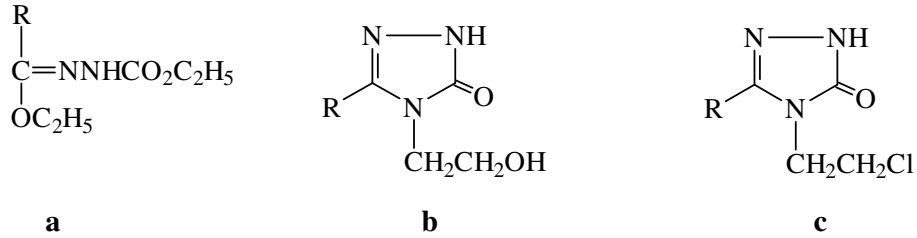
Çizelge 6.8. 3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (8 bileşiği) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

8 Bileşiği	2-Propanol		DMF		<i>tert</i> -Butil Alkol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12,68	-296	13,88	-354	15,84	-464	14,54	-399
0.10	13,25	-327	14,06	-361	16,26	-483	14,83	-410
0.15	13,87	-353	14,16	-366	16,89	-514	15,15	-427
0.20	15,26	-416	14,51	-376		-726	17,72	-553
0.25	16,47	-473	14,50	-384		-765		-774
0.30	16,62	-480	15,01	-404		-772		-784
0.35	16,66	-484	16,90	-438		-772		-783
0.40	16,66	-483	17,45	-512		-770		-781
0.45	16,44	-473		-575		-767		-778
0.50				-631		-766		-776
0.55				-670		-763		
0.60				-690				
0.65				-705				
0.70				-718				
0.75				-724				
0.80				-724				
0.85				-724				



Şekil 6.16. 3-(p-Nitrobenzil)-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (8 bileşiği) bileşiğinin 2-propanol, DMF, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

7. SONUÇLAR



Şekil 7.1. Bileşik yapıları

- a) Etoksikarbonilhidrazon bileşiği
b) 3-Alkil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği
c) 3-Alkil-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği

Bu tez çalışmasında, kaynak (20) uyarınca sentezlenen ester etoksikarbonilhidrazonların **a** etanolamin ile reaksiyonu sonucu elde edilen **b** tipi ve bu bileşiklerden sentezlenen **c** tipi bileşiklerin susuz çözücülerde tetrabutilamonyum hidroksit(TBAH) ile potansiyometrik titrasyonları yapılarak, yarı-nötralizasyon metodu ile pK_a değerleri bulunmuş ve asitlik üzerine çözücü ve yapı etkisi incelenmiştir.

Bileşiklerin 2-propanol, *tert*-butil alkol, N,N-dimetilformamid (DMF) ve asetonitril çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıdaki gibidir:

Çizelge 7.1. 8 adet bileşiğin N,N- dimetilformamid, *tert*-butil alkol, 2-propanol ve asetonitrildeki pK_a ve HNP değerleri

1 Bileşiği		
Çözücü	pK_a	HNP (mV)
2-propanol	12,70	-340,1
DMF	16,57	-481,0
<i>tert</i> -butil alkol	16,67	-502,0
Asetonitril	15,14	-429,0

2 Bileşigi		
Çözücü	pK_a	HNP (mV)
2-propanol	13,40	343,3
DMF	15,19	-417,0
<i>tert</i> -butil alkol	16,71	-505,0
Asetonitril	14,94	-420,0
3 Bileşigi		
Çözücü	pK_a	HNP (mV)
2-propanol	12,68	-350,9
DMF	17,19	-512,0
<i>tert</i> -butil alkol	17,29	-533,0
Asetonitril	15,16	-427,0
4 Bileşigi		
Çözücü	pK_a	HNP (mV)
2-propanol	13,36	-390,1
DMF	15,16	-415,0
<i>tert</i> -butil alkol	17,36	-540,0
Asetonitril	14,36	400,0
5 Bileşigi		
Çözücü	pK_a	HNP (mV)
2-propanol	13,58	377,5
DMF	15,19	-418,5
<i>tert</i> -butil alkol	17,16	-526,0
Asetonitril	15,01	424,5
6 Bileşigi		
Çözücü	pK_a	HNP (mV)
2-propanol	14,01	-361,0
DMF	15,58	-434,0
<i>tert</i> -butil alkol	16,05	474,5
Asetonitril	14,93	-423,0

7 Bileşigi		
Çözücü	pK_a	HNP (mV)
2-propanol	12,56	-295,0
DMF	16,66	-487,5
<i>tert</i> -butil alkol	16,60	-505,5
Asetonitril	12,42	-296,5
8 Bileşigi		
Çözücü	pK_a	HNP (mV)
2-propanol	13,25	-327,0
DMF	14,33	-371,0
<i>tert</i> -butil alkol	16,05	473,5
Asetonitril	14,83	-410,0

8. TARTIŞMA

4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asitlik özellikleri her bir bileşik için dört farklı susuz çözünücüde potansiyometrik metotla incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda 8 farklı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin pK_a ve HNP değerleri tayin edildi. 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücülerini tercih edildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerden 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Titrasyonda titrant olarak yaygın kullanılan tetrabutilamoniyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır.

Bileşiklerin dört farklı çözünücüdeki asitlik kuvvetleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

2-propanol	: 7>3>1>8>4 >2>5>6
<i>tert</i> -butil alkol	: 6=8>7>1>2>5>3>4
Asetonitril	: 7>4>8>6>2>5 >1>3
N,N-dimetilformamid(DMF)	: 8>4>2=5>6>1>7>3

Bileşiklerin farklı çözücülerindeki asitlik kuvvetlerinin sıralaması aşağıdaki gibidir:

- 1: 2-propanol>Asetonitril>N,N-dimetilformamid(DMF)>*tert*-butil alkol
- 2: 2-propanol>Asetonitril> N,N-dimetilformamid(DMF)>*tert*-butil alkol
- 3: 2-propanol>Asetonitril> N,N-dimetilformamid(DMF)>*tert*-butil alkol
- 4: 2-propanol>Asetonitril> N,N-dimetilformamid(DMF)>*tert*-butil alkol
- 5: 2-propanol>Asetonitril> N,N-dimetilformamid(DMF)>*tert*-butil alkol
- 6: 2-propanol>Asetonitril> N,N-dimetilformamid(DMF)>*tert*-butil alkol
- 7: Asetonitril>2-propanol>*tert*-butil alkol>N,N-dimetilformamid(DMF)
- 8: 2-propanol>N,N-dimetilformamid(DMF)>Asetonitril>*tert*-butil alkol

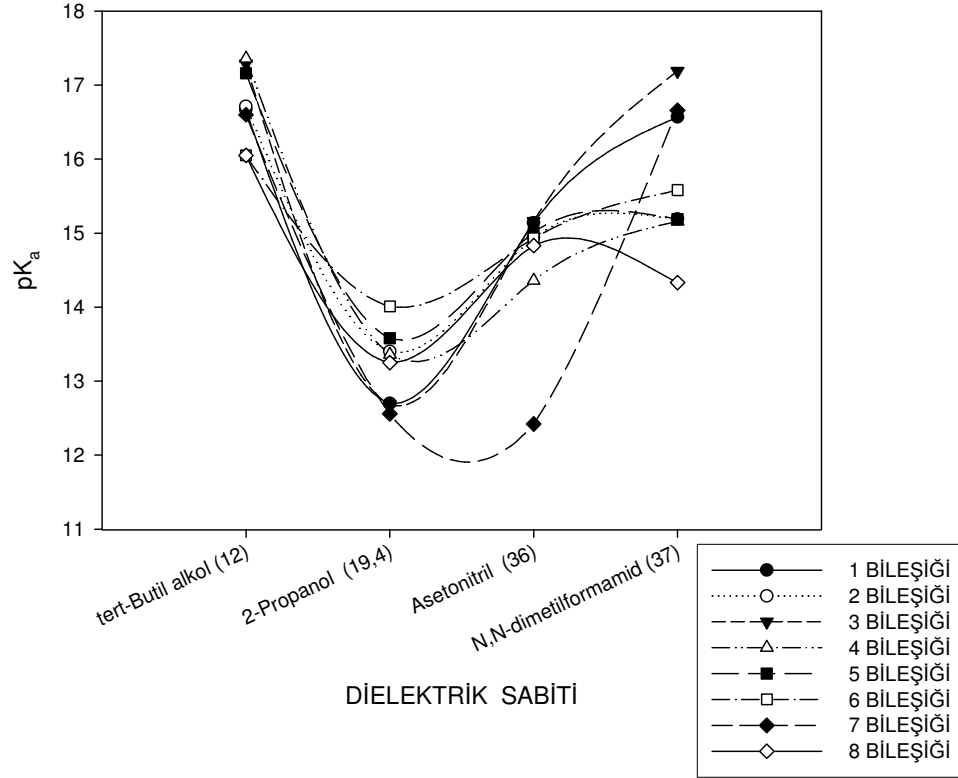
Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabiti artar. Dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde 2-propanol ve *tert*-butil alkol'ün dielektrik sabitleri sırasıyla 19.4 ve

12.0 olan çözücülerdeki 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asitliklerinin dielektrik sabiti büyük olan çözücüde (2-propanolde) daha asidik olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde 7 bileşiği dışındaki tüm bileşiklerin bu sıralamaya uygun olduğu görülür.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde asitlik kuvvetindeki artış asetonytril<N,N-dimetilformamid(DMF) sıralamasında olması beklenirken 8 bileşiği dışındaki bileşiklerin bu sıralamaya uymadığı görülmüştür. Bilindiği gibi dipolar aprotik çözücüler liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Moleküller asit HA ve çözücü S olduğunda protofilik (N,N-dimetilformamid gibi) çözücülerde denge;

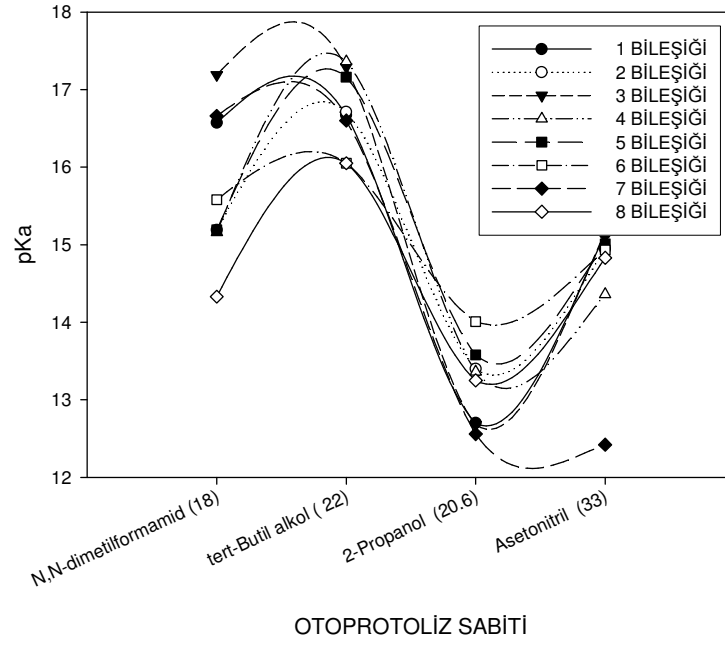


şeklinde dir. [8.1] numaralı dengelerde protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH^+ ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protofobik (asetonytril gibi) ise [8.1] dengesi 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 asetonytril ortamında N,N-dimetilformamiddekinden (DMF) daha asidik olması açıklanabilir.



Şekil 8.1. Dielektrik sabitine ait grafik

Çözücülerin farklandırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde 2 ve 5 bileşiğinin *N,N*-dimetilformamidde , 6 ve 8 bileşiği *tert*-butil alkol ortamında seviyelendiği diğer bileşiklerin farklı dört çözücüde farklandırıldığı görülmüştür.



Şekil 8.2. Otoprotoliz sabiti-pK_a değişimi grafiği

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde çalışılan bütün bileşiklerin zayıf asidik özellik gösterdiği gözlenmiştir.

9. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., “Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı”, *Gazi Büro Kitapevi Tic. Ltd. Şti.*, Ankara, 99-111 (1998).
2. Hargis, L.G., “Analytical Chemistry Principles and Techniques, 1nd ed.”, *Prentice Hall Inc.*, New Jersey, 191-198 (1988).
3. Gündüz, T., “İnstrümental Analiz, Üçüncü Baskı”, *Bilge Yayıncılık*, Ankara, 463-495 (1993).
4. Dasgupta, P. K., Tanaka, H. And Jo, K. D., “Continuous On-Line Titrations by Feedback Based Flow Ratiometry: Application to Potantiometric Acid-Base Titrations”, *Analytica Chimica Acta*, 435: 298-297 (2001).
5. Yıldız, A. Ve Genç, Ö., “Enstrümental Analiz, Birinci Baskı”, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64*, Ankara, (1993).
6. Skoog, A. D., Holler, F. F. And Nieman, T. A., “İnstrümental Analiz İlkeleri”, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, (1992).
7. Convington, A. K., Bates, R.G., and Durst, R. A., “Definition Of Ph Scales, Standard Referance Values, Measurement Of pH and Related Terminolıgy”, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 57: 531-542 (1985).
8. Willard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J.A., and Setle, A.F., “Instrumental Methods of Analysis, 70nd ed.”, *Wadworth Inc.*, California, (1998).
9. Kucharsky, J., and Safarik, L., “Titrations in Non-aqueous Solvents, Sumbera, K., 2nd ed.”, *Elsevier Publishing Company*, Amsterdam, L.,63-70 (1965).
10. Gündüz, T. And Yılmaz, S., “Potentiometric Determination of Urea With Perchloric Acid In Acetic Anhydride”, *Talanta*, 41: 1471-1474 (1994).
11. Kaczmarczyk, E., and Chmurzynski, L., “Studies On Acid-Base Equilibria of 4-R-2,6-Dimethylpyridine N-Oxide Systems in Non-Aqueous Solvents”, *Journal of Molecular Structure*, 526: 41-47 (2000).
12. Barbosa, B. And Sanz-Nebot, V., “Autoprotolysis Constant andStandardization of The Glass Electrode in Acetonitrile-Water Mixtures.Effect of Solvent Composition”, *Analytica Chimica Acta*, 244: 183-191 (1991).

13. Bosch, E. And Roses, M., "Ionic Equilibria In Neutral Amphiprotic Solvents: Variation of Electrolyte Dissociation Constants in *tert*-Butyl Alcohol with Addition of a Second Solvent", *Analytical Chemistry*, 60: 2008-2013 (1988).
14. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. And Kenar, A., Part IV. "Solvent Effects On Basicity Of Aliphatic Amines", *Analyst*, 111: 1345-1347 (1986).
15. Vasjari, M., Merkoçi, A., and Alegert, S., "Potantiometric Characterisation of Acid Rains Using Corrected Linear Plots", *Analytica Chimica Acta*, 405: 173-178 (2000).
16. Christian, G.D., "Analytica Chemistry, 2nd ed"., *John Wiley&Sons Inc.*, New York, 251-262 (1994).
17. Serjant, E.P., "Potantiometry and Potantiometric Titration", *Awiley-İterscience Publication*, New York, (1984).
18. Rudan, D., and Klofutar, C., "Gran's Plots For End Point Detection in Potantiometric Titration of Wine", *Analisis*, 26: 25-26 (1998).
19. Rosotti, F.J.C., and Rosotti, H., "Potantiometric Titrations Using Gran Plots", *Journal of Chemical Education*, 42: 375-378 (1965).
20. İkizler, A.A., Yüksek, H., "Synthesis of 3-Alkyl-4-(2-Hidroxyethyl) and 3-Alkyl-4-(2-Chloroethyl)-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ones", *Doğa-Tr.J.Chem.*, 16: 284-288 (1992).
21. Mihajloviç, Lj.V., Mihajloviç, R.P., Antonijeivic, M.M., Vukanovic, B.V., "Natural Monocrystalline Pyrite as a Sensor in Non-aqueous Solution Part I: Potantiometric Titration of Weak Acids in, N,N-Dimethylformamide, Methylpyrrolidone and pyridine", *Talanta*, 64: 879-886 (2004).
22. Ertekin K., Alp, S., Yalçın, İ., "Determination of Values of Azlactone Dyes in Non-Aqueous Media", *Dyes and Pigments*, 65: 33-38 (2005).
23. Ocak, M., Gökçe, P., Ocak, Ü., Yıldırım, N., Bahçeci, Ş., Özdemir, M., Yüksek, H., "Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-On Türevlerinin Etanol-Su Karışımında Gran Metodu ile pKa değerlerinin Tayini", *XVIII.Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, 172 (2004)
24. Araujo, A.N., Montenegro, M.C.B.S.M., Kousalova, L., Sklenarova, H., Solich, P., Olmos, R.P., "Sequential Injection Systemfor Simultaneous Determination of Chloride and İodide by Gran's Plot Method", *Analytica Chimica Acta*, 505: 161-166 (2004).

25. Gündüz, N., Gündüz, T., Havyalı, M., "Titrations in Non-aqueous Media: Potentiometric Investigation of Symmetrical and Unsymmetrical Tetra-Aryl Porphyrins with 4-Nitrophenyl and 4-Aminophenyl Substituents in Nitrobenzene Solvent", *Talanta*, 48: 71-79 (1999).
26. Michalowski, T., Batorowicz, A., Madej, A., Kochana, J., "Extended Gran Method and its Applicability for Simultaneous Determination of Fe(II) and Fe(III)", *Analytica Chimica Acta*, 442: 287-293 (2001).
27. Çakırcı, O., Kılıç, E., Atakol, O., Kenar, A., "The Non-Aqueous Titrimetric Assay of The Anti-Inflammatory Agents Using Tetra-n-Butylammonium Hydroxide as Titrant", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 20: 19-26 (1999).
28. Gündüz, T., Kılıç, E., Ertüzün, V., Çetinel, G., "Part V: Acid-Base Behaviour of Substituted 2-Amino-3-Cyanofurans, 2-Amino-3-Cyanothiophenes and 2-Amino-3-Cyanopyrrole and Their Schiff Bases with Salicylaldehyde and 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde", *Analyst*, 111: 1439-1442 (1986).

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Rize'nin Pazar ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2000 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2002 yılında sınıf öğretmeni olarak çalışmaya başladı. Daha sonra alan değişikliği ile branşına geçerek Susuz Lisesinde çalıştı. Halen Kars İmam Hatip Lisesi kimya öğretmeni olarak çalışmaktadır.