

**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI 3-ALKİL(ARİL)-4-(4-METOKSİBENZOİLAMİNO)-4,5-DİHİDRO-1H-  
1,2,4-TRİAZOL-5-ON BİLEŞİKLERİNİN SUSUZ ORTAMDA  $pK_a$   
DEĞERLERİNİN TAYİNİ**

**Elif AĞYEL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Haydar YÜKSEK**

**ARALIK – 2005**

**KARS**

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı yüksek Lisans öğrencisi Elif AĞYEL'in yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Bazı 3-Alkil(Aril)-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Susuz Ortamda pK<sub>a</sub> Değerlerinin Tayini" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı jüri tarafından lisansüstü eğitim yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy..... ile kabul edilmiştir.

...../...../ 2006

	Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Haydar YÜKSEK	.....
Üye	: Doç. Dr. Babir TAĞIYEV	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. Zafer OCAK	.....

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../2006 gün ve ...../..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Yunus GICIK  
Enstitü Müdür V.

## ÖZET

“Bazı 3-Alkil(Aril)-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Susuz Ortamda pKa Değerlerinin Tayini” adlı çalışmada sentezlenen potansiyel biyolojik aktif bileşikler olan 3-alkil(aril)-4-(p-nitrobenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin potansiyometrik titrasyonları incelendi. Sentezlenen bileşiklerin sudaki çözünürlükleri çok küçük olduğundan susuz ortam tercih edilmiştir. Bilindiği gibi son yıllarda susuz ortam titrasyonları giderek önem kazanmıştır. Çözücülerin seçiminde farklı çözücü gruplarından olmaları, susuz ortam çözücüsü olarak yaygın kullanımları, dielektrik sabitleri ve otoprotoliz sabitlerinin farklı olması önemli etken olmuştur. Susuz ortamda çözücü olarak amfiprotik nötral çözücülerden izopropil alkol ve tert-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden aseton ve N,N-dimetilformamit tercih edilmiştir. Titrant olarak susuz ortam titrasyonlarında geniş kullanım alanı olan tetrabutylamonyum hidroksidin (TBAH) izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Asitlik tayininde titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesi için kullanılan potansiyometrik metot uygulanmıştır.

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

**Anahtar Kelimeler:** pK<sub>a</sub> değeri, Potansiyometri, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on, , Asitlik, Hnp,

## SUMMARY

The potentiometric titrations of the synthesized potentially bioactive 3-alkyl(aryl)-4-(p-methoxybenzoylamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one compounds were investigated in the current study, entitled "The Determination of  $pK_a$  values of Some 3-Substitue3-alkyl(aryl)-4-(p-methoxybenzoylamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-Aqueous media". Due to very low solubility of the compounds in water, non-aqueous media were used. The titrations in non-aqueous media have increasingly utilized in recent years. In determining the solvents used, their belonging to different solvent groups, wide use as solvent in non-aqueous investigations and having different autoprotolysis constants were considered. In non-aqueous medium, 2-propanol and tert-butyl alcohol among the amphiprotic type, and acetonitrile and N,N-dimethylformamide among the dipolar aprotic type were preferred as solvent.

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

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

**Keywords :**  $pK_a$  Values , Potentiometry, 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-One, Acidity, Hnp

## TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezi Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında tamamlanmıştır.

Bu çalışmada bazı 3-Alkil(Aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin susuz ortamda asitlik sabitleri ( $pK_a$ ) tayin edilmiş, ve buna karşılık gelen yarı nötralizasyon sabitleri (HNP) değerleri bulunmuştur.

Tez çalışmamda yardım ve desteklerini esirgemeyen, çalışmamın her aşamasında ve yetiştirilmemde büyük emekleri olan hocam sayın Prof. Dr. Haydar YÜKSEK'e sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunar, çalışmamda büyük katkıları olan Yrd. Doç. Dr. Zafer OCAK'a ve ayrıca tez çalışmamdaki yardımlarından ötürü tüm arkadaşlarıma ve beni daima destekleyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Kars, Aralık 2005

ELİF AĞYEL

## İÇİNDEKİLER

<b>SayfaNo:</b>		
KABUL VE ONAY SAYFASI.....		I
ÖZET.....		II
SUMMARY.....		III
TEŞEKKÜR.....		IV
İÇİNDEKİLER.....		V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....		VII
TABLolar DİZİNİ.....		VIII
KISALTMALAR DİZİNİ.....		IX
1. GENEL BİLGİLER.....		1
1.1. Giriş.....		1
1.2. Triazoller.....		3
1.3. Susuz Ortam Reaksiyonları .....		5
1.3.1. Susuz Çözücülerin Yararları.....		6
1.4. Susuz Ortam Çözücüler.....		7
1.4.1. Organik Çözücüler .....		7
1.4.1.1. Amfiprotik Çözücüler.....		8
1.4.1.1.1. Nötral Çözücüler .....		8
1.4.1.1.2. Protojenik Çözücüler .....		9
1.4.1.1.3. Protofilik Çözücüler .....		9
1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler .....		9
1.4.1.2.1. Protofilik Çözücüler .....		10
1.4.1.2.2. Protobik Çözücüler .....		11
1.4.1.3. İnert Çözücüler .....		11
1.4.2. İnorganik Çözücüler .....		12
1.5. Çözücülerin Genel Özellikler.....		12
1.6. Uygun Çözücünün Seçilmesi.....		12
1.7. Susuz Çözücülerde Hidrojen Bağları.....		13
1.8. Otoprotoliz.....		14

1.9.	Dielektrik Sabiti.....	17
1.10.	Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi .....	18
1.11.	Potansiyometri.....	19
1.12.	4,4-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5on Halkasının Asitliği Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	22
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	31
2.1.	Deneyde Kullanılan Madde ve Cihazlar.....	31
2.1.1.	Çalışılan Maddeler.....	31
2.1.2.	Çalışılan Maddelerin Sentezi.....	32
2.2.	Asitlik Sabiti Çalışmaları.....	33
2.2.1	Asitlik Sabiti Belirlenen Maddeler .....	33
2.2.2.	Çözücüler.....	34
2.2.3.	Titrantlar.....	34
2.2.4.	Cihazlar.....	34
2.2.5	Hazırlana Çözeltiler.....	34
2.2.6	Deneyin Yapılışı.....	35
2.3.	Asitlik Sabitlerinin Tayini.....	35
2.3.1.	Yarı Nötralizasyon Metodu.....	35
3.	BULGULAR.....	36
4.	SONUÇLAR.....	47
5.	TARTIŞMA.....	49
6.	ÖNERİLER.....	51
7.	KAYNAKLAR.....	52
	ÖZGEÇMİŞ.....	58

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazolün formülleri.....	3
Şekil 2. 3-Metil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	40
Şekil 3. 3-Etil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri....	
Şekil 4. 3-Benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	44
Şekil 5. 3-p-Metil Benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	46
Şekil 6. 3-p-Klorobenzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	48



## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1.	Bazı aminlerin formik asit ve sudaki $pK_b$ değerleri.....	19
Tablo 2.	3-metil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki $10^{-3}$ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	39
Tablo 3.	3-Etil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki $10^{-3}$ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	41
Tablo 4.	3-Benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki $10^{-3}$ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	43
Tablo 5.	3-p-Metil benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki $10^{-3}$ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları...	45
Tablo 6.	3-p-Klorobenzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki $10^{-3}$ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları...	47

## SEMBOLLER DİZİNİ

AcO	Asetat
$a_i$	İndirgenmiş iyon
$a_y$	Yükseltgenmiş iyon
E	Elektrot potansiyeli
$E_o$	Standart elektrot potansiyeli
HNP	Yarı nötralizasyon potansiyeli
K	Denge sabiti
$K_a$	Asidin iyonlaşma sabiti
$K_b$	Bazın iyonlaşma sabiti
$K_d$	Dissosiasyon sabiti
$K_i$	İyon çiftine dönüştürme sabiti
$K_s$	Otoprotoliz sabiti
$K_w$	Suyun iyonlaşma sabiti
pH	Hidrojen iyonları konsantrasyonunun eksi logaritması
$pK_a$	Asitlik Sabitinin eksi logaritması
$pK_s$	Otoprotoliz sabitinin eksi logaritması
$\epsilon$	Dielektrik sabiti

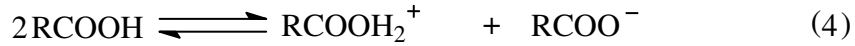
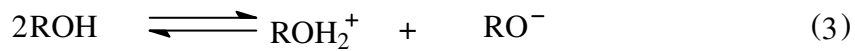
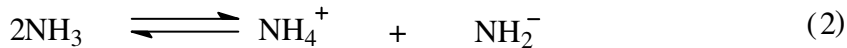
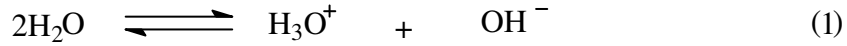
# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. GİRİŞ

“Bazı 3-Alkil(Aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Susuz Ortamda pK<sub>a</sub> Değerlerinin Tayini” adlı bu çalışmada literatürde kayıtlı yöntemler kullanılarak 5 adet 3-alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşiklerin 4 farklı susuz çözücünde (izopropil alkol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid) tetrabutilamonyum hidroksit (TBAH) potansiyometrik titrasyonları yapılarak yarı nötralizasyon metodu ile pK<sub>a</sub> değerleri tayin edilmiştir

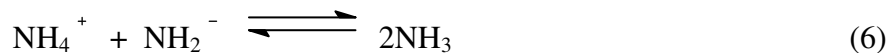
Böylece, asitlik üzerine çözücü ve strüktür etkileri incelenerek bulunan değerler yorumlanmıştır.

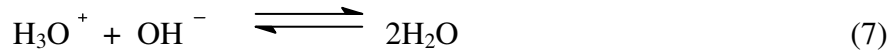
Arrhenius tarafından geliştirilen elektrokimyanın klasik görüşlerine göre bir asit, sulu çözeltide H<sup>+</sup> iyonu veren, baz ise OH<sup>-</sup> iyonu veren bir bileşiktir. Bu kavram kapsamlı çalışmalarla genişletilmiştir. Su saf halde kendi kendine az miktarda OH<sup>+</sup> ve H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonlarına ayrışır. Su ve suya benzerlik gösteren bileşiklerin kendi kendine ayrışması(otodisosiasyon) aşağıdaki gibi formüllendirilir.



Burada kendi kendine ayrışması gösterilen çözücüler amfiprotik çözücüler veya amfolitler olarak bilinirler.

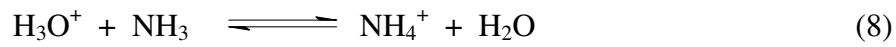
Su oluşturmak için bu iki iyonun reaksiyona sokulması nötralizasyon olayıdır. Nötralleşmeye susuz ortamda amonyum sistemini örneklendirirsek:



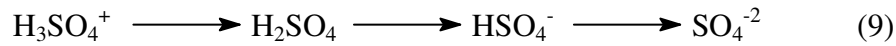


Bu teori amfiprotik çözücüler içerisindeki asit-baz reaksiyonlarına yorum getirmeye yardımcı olurken bazı disosiyasyon durumunda  $\text{H}_3\text{O}^+$  vermeyen aprotik çözücüler için bu teori geçerli değildir.

Asit baz tanımına ilk olarak Brönsted-Lowry tarafından evrensel bir yaklaşım getirildi. Buna göre bazlar proton alan, asitler proton veren maddelerdir. Bu tanımda proton alış verişini içeren tüm nötralleşmeleri içerir. Mesela;



Çoğu amfiprotik çözücüde bu dinamik yaklaşım oldukça etkindir. Madde asit veya baz gibi davranabilir. Örneğin aşağıdaki seride  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{HSO}_4^-$  amfiprotik  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  saf asit veya bazdır.



Yapı düşünüldüğünde sülfürik asidin bir baz olabileceği ilk olarak inanılmaz gibi görülsede bu gösterim sadece sülfürik asidin proton alabilirliğini göstermek içindir. Bu durumun tek avantajı yük konusunda bir sınırlama olmamasıdır. Böylece asit kation, nötral moleküller veya bir anyon olabilir ve bu bazlar içinde geçerlidir. Susuz çözücülerde pek çok nötralleşme reaksiyonu Brönsted Teorisi'nin desteğiyle açıklanabilir. Brönsted'in asit tanımı proton varlığına dayanır. Ancak proton içermeyen nötralleşmeye benzer reaksiyonlarda vardır. Örneğin bor ve alüminyum tuzları ile aminler ve eterler reaksiyondaki tuzlar asit gibi davranırlar. Aminler Brönsted teorisine göre bazdır.

G. N. Lewis'in geliştirdiği teoriye göre ise nötralizasyon genelde uygun bir elektron verici ile elektron çifti alıcı madde bileşimi içerir. Akseptör asit gibi davranırken diğeri baz gibi davranır. Eğer proton bir akseptör olarak göz önüne alınırsa Brönsted'in teorisine uygun olabilir. Klasik görüşlerden yola çıkılarak Lewis'in asit-baz tanımı tamamlanmıştır [1].

1910 yılında ilk susuz ortam reaksiyonu Folin ve Wenworth tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Hall ve arkadaşları etilendiamin ortamında fenolü sodyumetoksitle titre etmiştir. Susuz ortam reaksiyonları kimyasal bağlar üzerindeki çalışmaların artması, enstümental metotların gelişmesi ve çoğalması, özellikle çok saf maddelere ihtiyaç duyulması nedeniyle üzerinde çok durulan bir konu haline gelmiştir ve giderek önem kazanmıştır [2].

Bu çalışmada, zayıf asidik özelliği olduğu bilinen bu bileşiklerin izopropil alkol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetil formamid çözücülerinde tetrabutylamonyum hidroksit (TBAH) bazı ile potansiyometrik olarak titrasyonları yapılarak Yarı Nötralizasyon Metodu ile pKa değerleri tayin edilmiştir. Çalışmada böylece, asitlik üzerine çözücü ve strüktür etkileri incelenerek bulunan değerler yorumlanmıştır.

Bilindiği gibi [2], zayıf asitler ve bazların pH değerleri



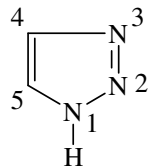
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

formülü ile bulunur.

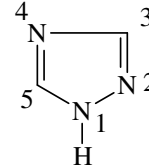
Yarı Nötralizasyon Metoduna göre, yarı nötralleşme noktasında  $[A^-] = [HA]$  olacağından bu noktada  $pH = pK_a$  olacaktır.

## 1.2. Triazoller

‘Triazoller’ beşli halkada üç azot içeren bileşiklerdir. 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol olmak üzere birbiri ile izomer iki triazol halkası vardır.



1,2,3-Triazol  
(v-Triazol)



1,2,4-Triazol  
(sim-Triazol)

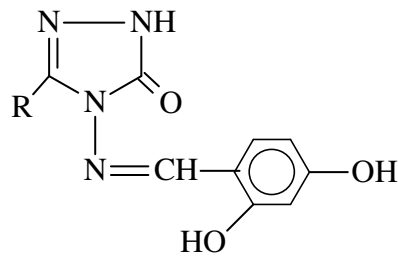
Şekil 1. 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazollerin formülleri

Her ikisi de aromatik karakterde olan bu halkalarda hidrojen taşıyan azot atomlarının elektroik durumu, pirrol'deki azot atomunun elektronik durumunun aynıdır. Diğer azot atomlarının elektronik durumu ise, diazol'lerdeki hidrojen taşımayan azot atomlarının elektronik durumu gibidir.

Triazol'ler, diazol'lerden daha zayıf bazik özellik gösteren bileşiklerdir. Buna karşın tetraazol'ler üç tersiyer azot atomunun indüktif etkileri sonucu, hemen hemen bir alifatik karboksilli asit kadar kuvvetli bir asitlik gösterirler [3].

Günümüzde 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin çok geniş bir alanda biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. 1,2,4-triazol halkasını içeren heterosiklik bileşiklerinin büyük bir kısmı daha çok çeşitli farmakolojik özellikleriyle tanınmaktadır. Bu özellikler genel olarak antifungal, antimikrobiyal, antitümör, anti HIV, antiviral, antidepresant, tüberkülastatik, iltihap önleyici, yağ miktarını düşüren, idrar söktürücü, yüksek tansiyon düşürücü, bitki büyüme düzenleyici, kan damarı genişletici, aritim önleyici, kan şekeri düşürücü, ağrı kesici v.b olduğu yapılan birçok inceleme ve araştırmalar sonucu ortaya konmuştur [4]. Aynı şekilde yapılan bir çalışmada 3-alkil-4-benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin altmış tümör hücresine karşı aktif olduğu bulunmuş ve raporlanmıştır [5].

Yapılan bir çalışmada, altı adet 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevinin asitlik sabitleri tayin edilmiştir. Sulu ortamda çözünürlükleri az olan bileşiklerin etanol-su karışımındaki asitlikleri incelenmiş, asitlikleri belirlenen altı bileşik potansiyometrik olarak titre edilip, elde edilen mV değerleri kaydedilmiş, gran metodu kullanılarak dönüm noktaları ve pK<sub>a</sub> değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen mV değerleri mL titrant hacmine karşı grafiğe geçirilmiş ve pK<sub>a</sub> değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklerin etanol-su ortamındaki asitlikleri incelendiğinde asitlik sıralaması 3>6>5>2>4>1 şeklindedir. Elde edilen verilerde 3'ün en kuvvetli asit 1'inde en zayıf asit olduğu tespit edilmiştir [ 6].



R

1. CH<sub>2</sub>
2. CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
3. CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
4. CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (p-)
5. CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (p-)
6. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

### 1.3. Susuz Ortam Reaksiyonları

Saf su dışındaki diğer çözücüler içinde gerçekleşen reaksiyonlara susuz ortam reaksiyonları denir. Fakat tam doğru olmamakla birlikte bazı çözücülerin suyla karıştırılmasıyla oluşan çözücülerdeki reaksiyonlara da susuz ortam reaksiyonları denilmektedir [2,7].

Bir reaksiyonun gerçekleşmesinde çözücü önemli bir rol oynar. Her maddeyi çözebilen ve adına üniversal çözücü denen bir çözücü yıllarca aranmıştır. Su üniversal olmaya en uygun çözücü olmasına karşın ne yazık ki üniversal değil sadece eşsiz bir çözücüdür. Suyun çözücü olarak en olumsuz yanı organik maddelerin çoğunu çözememesidir. Bu nedenle, suyun çözemediği maddelerin çözülmesi ve bazı özelliklerinin araştırılmasıyla susuz çözücülere ihtiyaç duyulmuş olup ve genellikle bunların organik çözücüler olduğu saptanmıştır [2,7].

Çok sayıda susuz çözücü olduğundan, suda çözünmeyen on binlerce organik madde bu çözücülerde çözülebilmüş ve titrasyonları mümkün olmuştur. Böylece organik maddeler hakkında çok yararlı bilgiler elde edilmiştir. Susuz ortamda gerçekleştirilen pek çok reaksiyon, sulu ortama benzer özellikler gösterir.

Susuz ortamlardaki kantitatif tayinlerde, sulu ortamlardaki gibi söz konusu maddelerin asitliğinden, bazlığınan, yükseltgenmesinden, indirgenmesinden, çökmesinden vs. yararlanılabilmektedir [2].

Susuz ortam reaksiyonları 1950'li yıllarda daha da önem kazanmıştır. Sebepler şu başlıklar altında toplanabilir:

- Kimyasal bağlar üzerindeki çalışmaların artması
- Instrumental metotların gelişmesi ve çoğalması
- Atom pilleri ve roket yapımında çok saf metallere ihtiyaç duyulması

Özellikle çok saf moleküllere ihtiyaç duyulması, bilim adamlarını susuz ortam çalışmalarına yöneltmiştir. Metal katyonları önce koordinasyon bileşikleri halinde çöktürülmüştür, susuz çözücülerde kristallendirilerek saflaştırılmış, sonuçta atom pilleri ve roket yapımında kullanılacak saflıkta metallere elde edilmiştir. Böylece, koordinasyon kimyası ve susuz ortam reaksiyonları birlikte gelişmeye ve önem kazanmaya başlamıştır. Uzay çalışmaları nedeniyle ABD ve eski Sovyetler Birliği bu konuya fazlasıyla önem vermişlerdir [2].

### 1.3.1. Susuz Çözücülerin Yararları

Susuz çözücülerin kullanılmasının birçok yararı vardır.

**a)** Su çok iyi bir çözücü olmasına karşın, üniversal bir çözücü değildir. Çünkü Organik asit ve bazların büyük bir çoğunluğunu çözemez. Bu nedenle de bu tip maddelerin titrasyonları su ortamında yapılamaz. Dolayısıyla da bu maddeler hakkında yeterli bilgiler (asit, baz, çökme, kompleksleşme, redoks vs.) elde edilemez. Oysa bu maddeler susuz çözücülerde çözünürler ve istenilen bilgiler elde edilebilir.

**b)** Su ortamında sadece Bronsted asitleri titre edilebildiği halde, susuz ortamda hem Bronsted asitleri, hem de Lewis asitleri titre edilebilmektedir. Böylece binlerce asidin titrasyonu yapılabilmekte ve özellikleri hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

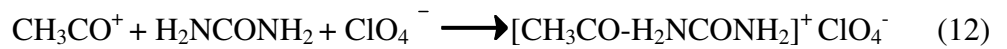
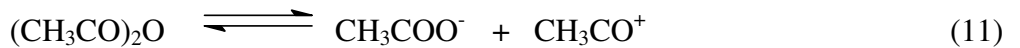
**c)** Su ortamında titrasyonları mümkün olmayan bazı metal asetatlar ve kuaterner amonyum halojenürler susuz ortamda titre edilebilirler.

**d)** Anhidrit ve açillerde serbest kalan asitler su ortamında tayin edilemediği halde susuz ortamda tayin edilebilir.

**e)** Suda çözünmeyen, dolayısıyla titrasyonu mümkün olmayan ilaç aktif maddeleri de susuz ortamda tayin edilebilir.

**f)** Susuz çözücülerin sayısı çok fazla olduğundan ve ayrıca çeşitli oranlarda Karıştırılabilirliklerinden herhangi bir maddenin titrasyonu için dielektrik sabiti değişik olan çözücüler denenebilir.

**g)** Bir maddenin asidiklik ve bazlığı çözücüye bağlı olarak değişir. Bu nedenle, seçimi iyi yapılan bir çözücü, içinde çözülen zayıf bir asidi; seçimi iyi yapılan bir asidik çözücüde içinde çözülen zayıf bir bazı kuvvetlendirir ve onu titre edilebilecek hale getirir. Örneğin, su ortamında yeterince bazik olmayan üre, asetik anhidritli ortamda perklorik asitle titre edilebilecek kuvvete yükselir.





h) İki asidin dissosiyasyon sabitleri arasında sulu ortamda 2 pKa birimi kadar fark varsa, bu fark susuz ortamda 5 pK<sub>a</sub> birimine kadar çıkabilir ve yan yana titrasyonları kolaylaştırır.

Sonuç olarak, susuz ortam reaksiyonları doğruluk derecesi yüksek, hızlı, basit ve uygulama alanı geniş reaksiyonlardır [2].

## 1.4. Susuz Ortam Çözücüleri

Susuz çözücüler organik ve inorganik çözücüler olmak üzere genel olarak iki gruba ayrılır.

### 1.4.1. 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 ayrılırlar. Ancak bunlar arasında kesin sınırlar yoktur. 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, pridin, dioksan gibi çözücüler aynı zamanda hidrojen bağı akseptörüdürler. Elektron çifti akseptörü olan asetik asit, alkoller gibi çözücüler de hidrojen bağı donörü çözücülerdir.

Organik çözücüler hidrojen bağı söz konusu olunca üç gruba ayrılır,

1. Hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülere amfiprotik çözücüler denir. Amfiprotik çözücüler bazik maddelerin varlığında asit; asidik maddelerin varlığında ise baz özelliği gösteren çözücülerdir. Bunlar nötral çözücüler, protojenik çözücüler ve Protofilik çözücülerdir.

2. Dipolar Aprotik Çözücüler: Daha çok hidrojen bağı akseptörü olan çözücülerdir. Dipolar aprotik çözücüler ikiye ayrılır: Protofilik çözücüler ve Protobik çözücülerdir.

3. İnert Çözücüler: Hidrojen bağı donörü veya akseptörü olmayan çözücülerdir [2].

### 1.4.1.1 Amfiprotik Çözücüler

Amfiprotik çözücüler kendiliğinden iyonlaşabilir ve otoprotolize uğrar [8]. Bu çözücüler üç grupta incelenir.

#### 1.4.1.1.1. Nötral Çözücüler

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



Ürünlerden  $\text{SH}_2^+$  a liyonyum iyonu,  $\text{S}^-$  ye de liyat iyonu denir. Liyonyum iyonu böyle bir çözücüde en kuvvetli Brönsted asidi, liyat iyonu ise en kuvvetli Brönsted bazıdır. Buda çözüldüğünde ortamın  $\text{SH}_2^+$  konsantrasyonunu artıran maddeler Brönsted asidi,  $\text{S}^-$  konsantrasyonunu artıran maddeler de Brönsted bazıdır. Nötral çözücüler hem asitlerin, hem de bazların titrasyonunda kullanılabilir. Bu çözücülerden en çok izopropil alkol ve *tert*-butil alkol kullanılır. Çünkü ikisinin de otoprotoliz sabiti çok küçüktür. *Tert*-butil alkolün donma noktasının yüksek olmasına karşın iyi bir hidrojen bağı akseptörü ve donörü olduğu için içindeki reaksiyonlarda homokonjugasyona pek rastlanmaz. Bundan dolayı karboksilli asit ve fenol karışımlarının titrasyonlarında da kullanılabilir.

Dielektrik sabiti büyük olan nötral çözücülerde iyon kümeleri veya iyon çiftleri oluşmaz. Yani bu çözücülerde konjugasyon olayına rastlanmaz. İzopropil alkol, metoksietanol ve metanol bu çözücülere örnek olabilir.

#### 1.4.1.1.2. Protojenik Çözücüler

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan formik asit, asetik asit gibi küçük moleküllü karboksilli asitlere protojenik çözücüler denir. Bu çözücüler iyi birer hidrojen bağı donörü fakat kötü birer hidrojen bağı akseptördürler. Bu nedenle daha çok bazik maddeleri çözmek ve titre etmek için kullanılır.

Bunlardan asetik asit en iyi incelenen çözücülerden biridir. Dielektrik sabiti küçük olduğundan iyonlar arası reaksiyonlar için pek uygun bir ortam değildir. Ayrıca asetik asit, asitler için iyi bir farklıdır.

Formik asitin dielektrik sabiti büyük olduğundan içinde çözünen asitler oldukça büyük oranda disosiasyona uğrar. Ancak titrasyonlarda titrasyon eğrilerinin sıçrama aralıkları çok dardır. Bu nedenle dönüm noktasının tayini çok zordur. Bu çözücülerde iki dönüm noktası elde etmek mümkün değildir. Önemli sakıncalarından biri hidrojen elektrotla iyi sonuç vermemesidir. Bunun nedeni formik asidin karbondioksit vermesidir [9].

#### **1.4.1.1.3. Protofilik Çözücüler**

Protofilik çözücüler kuvvetli hidrojen bağı akseptörü, zayıf hidrojen bağı donörüdür. Buna etilendiamin, bütiamin, tetrametilguanidin gibi çözücüler örnek olarak verilebilir. Etilendiamin bazik özelliği oldukça büyük olması nedeniyle asitleri dengeleyen ve en çok kullanılan protofilik çözücülerden biridir. Tetrametilguanidin çözücüsü asit karışımları için oldukça bazik bir çözücüdür. Ancak havadan nem ve karbondioksit çekmesi gibi istenmeyen özelliği vardır.

#### **1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler**

Dipolar aprotik çözücüler hidrojen bağı akseptörüdür. Dipol olan ve asit özelliği göstermeyen çözücülerdir. Bu çözücüler liyon iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Dipol aprotik çözücüler ikiye ayrılırlar.

##### **1.4.1.2.1. Protofilik Çözücüler**

Bu çözücülerden en çok kullanılanı dimetil sülfoksittir (DMSO). DMSO alkali metallere tuz vermesi ve çözücünün proton donör özelliğinin ortaya çıkmasıyla son yıllarda amfiprotik çözücüler arasında yer almaya başlamıştır. DMSO bazik özelliği sudan kuvvetli olduğundan ve otoprotoliz sabiti küçük olduğundan içinde çok zayıf

asitler ve asit karışımları titre edilebilir. Ayrıca cam elektrot üzerinde etkisi olmadığından potansiyometrik titrasyonlarda tercih edilir.

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

N,N-dimetil formamid zayıf asidik ve nispeten kuvvetli bazik bir aprotik protofilik çözücüdür. Asitlere karşı farkedirirne özelliği gösterir. Yüksüz asitler ile ‘sert’ anyonlar bu çözücüde sudan daha zayıftır. Örneğin; hidrflorik asit, substitue benzoik asit ve fenoller N,N-dimetil formamid’de zayıf asit iken perklorik asit, pikrik asit ve hidrobromik asit bu çözücüde tamamen iyonlaşır. Diğer yandan katyonik asitler,  $BH^+$ , sudakinden 2–10 defa daha kuvvetlidir [7].

THF (tetrahidrofuran) geniş ölçüde kullanılan dipolar aprotik çözücüler arasındadır. Çok düşük otoprotoliz sabitine sahip olan THF ( $pK_s = 34,70$ ) sudan daha farkediririci bir çözücüdür. Buna rağmen THF’nın kullanımında elde edilebilecek birçok olası üstünlük, çözücü seçiminin büyük ölçüde denemelere dayanması nedeniyle tamamıyla gerçekleştirilememiştir [10].

Protofilik çözücülere piridin, metil isobütül keton, aseton gibi çözücüler örnek verilebilir.

#### **1.4.1.2.2. Profobik Çözücüler**

Bu çözücülerden asetonitril sudan daha az asidik ve baziktir. Bunun nedeni otoprotoliz sabitinin küçük oluşudur. Çözücünün çok geniş bir çalışma aralığı vardır. Bu nedenle bazları ve asitleri titre etmek için çok iyi bir çözücüdür. pH değeri 16 olarak kabul edilir. Perklorik asit ve sülfürik asit asetonitril’de dayanıklı değildir. Bu nedenle çözücü ortamında yapılan titrasyonlarda perklorik asitin asetik asitteki çözeltisi kullanılır.

Profobik çözücülere sülfolan (TMS, tetra metil sülfon), nitrometan gibi çözücüler örnek olarak verilebilir [11].

### 1.4.1.3. İnerit Çözücüler

Oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbonlarla bunların halojenlenmesiyle meydana gelen ve oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbon türevlerine inerit çözücüler denir. Bu çözücüler asidik ve bazik grup ihtiva etmediğinden dielektrik sabitleri ve dipol momentleri çok küçüktür. İnerit çözücüler çok zayıf hidrojen bağı akseptörüdür, donörlükleri çok daha zayıftır. Buna rağmen çözücülere mutlak anlamda inerit demek doğru değildir. Benzen molekülü üzerine yapılan çalışmalarda benzen buharlarının dimer halde olduğu ortaya konmuştur. Buna göre benzen molekülü başka benzen molekülü ile etkileştiğine göre başka bir asit veya baz ile de dimerleşebilir. Bu nedenle bu çözücülere mutlak anlamda inerit demek doğru değildir [2].

İki çözücü karışımı hem fiziksel (dielektrik sabiti, yoğunluk, viskozite) hem de kimyasal (asit-baz ve akseptör-donör özellikleri) olarak tamamen farklı bir çözücü özelliği gösterir. Çözücünün önemli bir özelliği asit-baz özelliğidir. Çözücünün polaritesi kadar afinitesi yani çözücünün proton donör ve proton akseptörlüğü özellikle önemlidir. Bunun yanında maddenin iyonlaşma derecesi çözücünün dielektrik sabitine bağlıdır. Ortamın dielektrik sabiti yüksek ise kuvvetli iyonlaşma, düşük ise daha az iyonlaşma görülür. Ortamın dielektrik sabiti, farklı polaritedeki çözücülerin tam olarak oranı ile değişebilir. Aynı zamanda çözünen asitlerin ve bazların kuvvetini değiştirebilir. Çözme kapasitesinin artması, titrasyon esnasında indikatör renk değişiminin keskinliğinin artması ve uygun asit-baz titrasyon eğrisini vermesi nedeniyle çözücü karışımları tek çözücüden daha kullanışlıdır [12].

### 1.4.2. İnorganik Çözücüler

İnorganik çözücülere Brönsted asit-baz reaksiyonlarından çok Lewis asit-baz reaksiyonlarında rastlanır. Analitik amaçlı kullanımları çok sınırlıdır. Çünkü bunlar çoğunlukla çok aşındırıcı, toksik, hava nemine ve oksijene karşı çok duyarlıdırlar. Asit-baz titrasyonları açısından önemli çözüclere fosforoksi klorür, arsenik, triklorür, sıvı kükürtdioksit gibi örnekler verilebilir [2].

## 1.5. Çözücülerin Genel Özellikleri

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

## 1.6. Uygun Çözücünün Seçilmesi

Susuz çözücülerin sayısı çok fazla olduğundan uygun bir çözücünün seçimi çoğu kez zordur. Bilinen genel bir kurala göre, bir asit titre edilecekse bazik, bir baz titre edilecekse asidik bir çözücü seçilir. Ancak bu sadece ilk adımdır. Bu nedenle bir maddenin titrasyonu için uygun çözücü ancak denenerek bulunur. Çünkü bir asidin titrasyonu için seçilecek çözünün bazikliğı gereğinden az veya çok olmamalıdır [2].

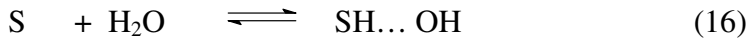
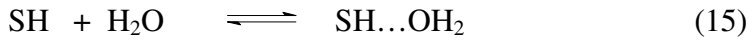
İdeal bir çözücüde aranan başlıca özellikler şunlardır:

- a. Çözücünün titrasyonu yapılacak maddeyi, titrantı ve titrasyon sırasında oluşacak maddeleri çözmeli
- b. Çözücü ucuz olmalı ve kolay bulunmalı
- c. Çözücü oda sıcaklığının altında ve üstünde geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunmalı
- d. Titrasyon sırasında ortamda jelimsi veya kristal maddeler oluşmamalı
- e. Çözücünün dissosiyasyon sabiti ( $K_s$ ), küçük, başka bir deyişle çalışma aralığı potansiyeli (mV olarak) geniş olmalı
- f. Asitlerin titrasyonu için seçilecek çözücü yeterince bazik, bazların titrasyonu için seçilecek çözücü de yeterince asidik olmalı
- g. Çözücünün dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalı. Böylece çözme ve iyonlaşma iyi, potansiyel okumaları kararlı olur
- h. Çözünen madde çözücüde bozunmamalı veya çözücüyle kalıcı bir reaksiyona girmemeli
- i. Çözücünün dengeleme etkisi olmamalı, çözücü dipolar aprotik olmalı

- j. Çözücüde asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecekse bazik safsızlıklar olmamalı [2].

### 1.7. Susuz Çözücülerde Hidrojen Bağları

Hidrojen bağı oluşumu susuz çözücülerde çözme ve çözünme olaylarında önemli bir rol oynar. Örneğin hidrojen bağı verebilen fenol gibi bir maddenin inert bir çözücü içindeki aktivitesi konsantrasyonunun artmasıyla hızla azalmaktadır. Çözücü çok zayıf bir hidrojen bağı akseptörü veya donörü ise, böyle çözücülerde çözülen su ve alkol arasında muhtemelen çok zayıf bir hidrojen bağı olan,



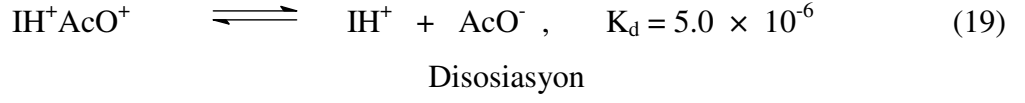
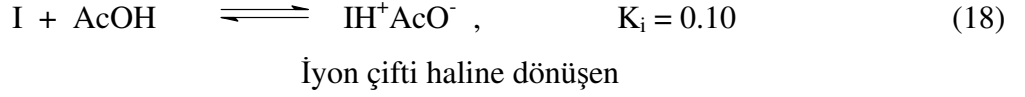
Şeklinde karma kompleksler meydana gelir. Çözücünün hidrojen bağı verme özelliği daha da zayıf ise çözünenle hidrojen bağı yapmamışta olabilir.

Bütün proton transferleri bir hidrojen bağı üzerinden cereyan eder. Buna göre yükü ne olursa olsun, bir asit bazik bir çözücüde çözüldüğü zaman ara ürün, olarak hidrojen bağlı bir kompleks meydana gelir; onu iyonlaşma ve iyonlaşmayı da iyonik dissosiyasyon reaksiyonu takip eder.



Ayrıca ortamda meydana gelen  $\text{SH}^+$  iyonu bir başka S molekülü ile hidrojen bağı  $\text{SH}^+\dots\text{S}$  bileşiğini verir. Bu şekilde meydana gelen  $\text{SH}^+\dots\text{S}$  bileşiğine de solvatize olmuş proton denir ve  $\text{H}_s^+$  şeklinde gösterilir. Amfiprotik çözücülerde, birkaç tane SH çözücü molekülü kendi aralarında hidrojen bağı yaparak solvatize olmuş protona bağlanırlar ve  $\text{SH}_2^+(\text{SH})_n$  şeklinde bileşikler veya kompleksler meydana getirirler [2].

Susuz ortamdaki titrasyonlarda düşük dielektrik sabitli çözücülerdeki asit ve bazların kuvvetlerini ölçülen asit ve bazların iyon çifti haline dönüştürme sabitleri, dissosiyasyon sabitlerinin yaptığından daha doğru açıklar. Örneğin *p*.dimetil amino azobenzenin (asetik asitte kuvvetli bir bazdır.)iyon çifti haline dönüştürme sabitleri  $K_i$  ile gösterilirse, iyon çiftinin dissosiyasyon sabiti  $K_d$  ve tüm dissosiyasyon sabiti  $K$  ile gösterilir. Böylece;



Ve tam disosiasyon sabiti,

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

Şeklinde yazılır. Burada;

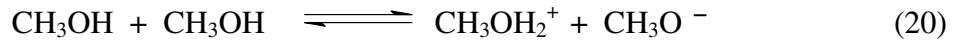
I = İndikatör,  $\text{IH}^+$  = İndikatörün asidik şekli,

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

Hidrojen bağlı iyon çiftlerine çözücü etkisi 2,4,6 trimetilpridinyumtrifloroasetatın dielektrik sabiti 4–40 arasındaki çözücüler seçilerek yapılan çalışmada, hidrojen bağlı iyon çiftlerinin disosiasyonunun çözücünün dielektrik sabiti ve tuzun konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir [13].

### 1.8. Otoprotoliz

Amfiprotolik çözücüler kendi kendilerine iyonlaşırlar veya otoprotolize uğrayarak bir çift iyon oluştururlar. Otoprotoliz de şu eşitliklerde gösterildiği gibi, bir asit-baz reaksiyonudur.

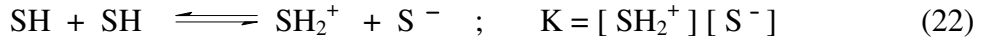


Otoprotoliz, aynı zamanda otodissosiyasyon olarak da bilinir ve bir maddenin moleküllerinin kendiliğinden reaksiyona girerek bir çift iyon oluşturmasını ifade eder [14].

Otoprotoliz varlığı genellikle saf çözücünün fark edilebilir iletkenliğinden ya da ilave asit veya bazla ortaya çıkan iletkenlikteki artıştan anlaşılabilir. Buna rağmen safsızlıklardan gelen iletkenlikle otoprotolizden gelen iletkenlik arasındaki farkı ayırt etmek zordur [15]. 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 dengedeki  $SH_2^+$  iyonuna liyonyum iyonu,  $S^-$  iyonuna da liyat iyonu denir. Böyle çözücülerde en kuvvetli asit liyonyum iyonu, en kuvvetli baz da liyat iyonudur. Ortama liyonyum iyonundan daha kuvvetli bir asit ilave edilirse, kendine eşdeğer liyonyum iyonu meydana gelir. İlave edilen asitlerin hepsi liyonyum iyonuyla dengelenirler. Liyat iyonundan daha kuvvetli bazlarda asitlerdeki gibi liyat iyonunda dengelenirler. Ancak çözücünün otoprotoliz sabiti çok küçük ( $pK_s = 30$  gibi) olursa dengeleme olayına rastlanmaz. Böyle çözücüler asetonitril, dimetilsülfoksit gibi dipolar aprotik çözücülerdir.

Trisubstitüe pridin N-oksitlerin, asetonitril ve asetondaki  $pK_a$  değerleri incelendiğinde  $pK_a$  değerinin her iki polar protobik aprotik çözücüdeki değişimi dört pozisyonundaki substituentlerin etkisine göre olduğu belirlenmiştir. Onların artışı elektron donör substituentten (MeO, Me) elektron akseptöre doğrudur (Cl, NO<sub>2</sub>). Nitrometan, N,N-dimetilformamid ve metanoldeki disosiasyon sabitleri asetonitril ve asetondakiyle karşılaştırıldığında sabitin değeri sadece çözücü bazikliğine bağlı değil otoiyonizasyon sabiti ve çözücü polaritesine de bağlıdır [16].

Amfiprotik ve bazı dipolar aprotik çözücülerde görülen otoprotoliz reaksiyonunun derecesi otoprotoliz sabiti ile verilir.  $pK_s$  değerleri,

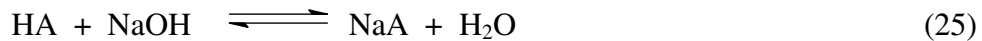
$$pK_s = [SH_2^+][S^-], \quad (23)$$

$$pK_s = p[SH_2^+] + p[S^-], \quad (24)$$

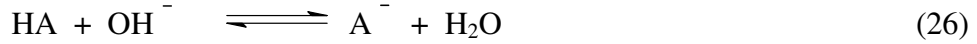
Şeklinde verilir.

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 Brünsted asitleridir [2].

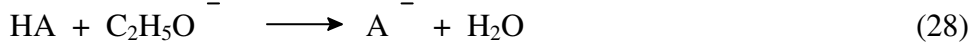
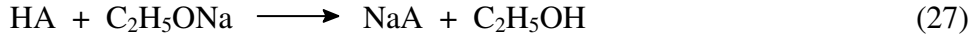
Titrasyonlarda otoprotoliz sabiti titrasyon reaksiyonları üzerinde etkilidir. Onun için asit-baz reaksiyonlarında çözme zorluğu yoksa mutlaka  $pK_s$  değeri büyük olan çözücü seçilir. Örneğin zayıf HA asidinin suda kuvvetli baz NaOH ile titre edildiğini düşünürsek, titrasyon reaksiyonu,



ve iyonik reaksiyonu,



Aynı asit etanolda kuvvetli baz olan sodyum etoksi ile titre edilirse, şu reaksiyonu yazabiliriz;



Reaksiyon (26) basitçe  $\text{A}^-$  bazı için iyonizasyon reaksiyonunun tersidir. Bu nedenle,

$$K_{\text{eq}} = \frac{1}{K_{\text{b}}} = \frac{K_{\text{a}}}{K_{\text{w}}} \quad (29)$$

Benzer şekil reaksiyon (28) için,

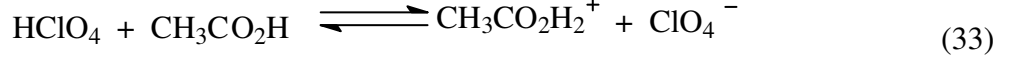
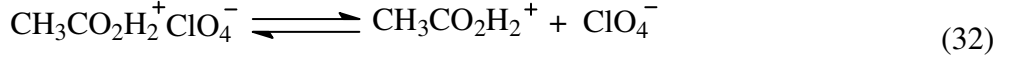
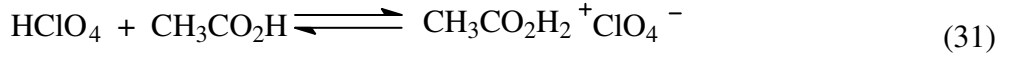
$$K_{\text{eq}} = \frac{1}{K_{\text{b}'}} = \frac{K_{\text{a}'}}{K_{\text{s}}} \quad (30)$$

$K_{\text{b}'}$  ve  $K_{\text{a}'}$  baz ve asidin etanoldaki iyonlaşma sabitidir. Eşitlik (26)'e göre  $K_{\text{s}}$  artırıldığında  $K_{\text{eq}}$  küçülür. Bu da titrasyon reaksiyonunun çok daha güç tamamlanacağı anlamına gelir. Benzer eşitlik zayıf bazın kuvvetli asitle her bir çözücü için düşünülebilir. Büyük oranda tamamlanan reaksiyonlar en iyi titrasyon eğrisi verir. Bu nedenle küçük otoprotoliz sabiti olan çözücüler tercih edilmektedir [17].

## 1.9. Dielektrik Sabiti

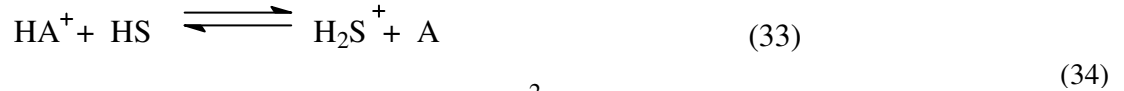
Dielektrik sabiti bir çözücünün zıt yüklü parçacıkları ayırma yeteneğini ölçer. Dissosiasyonu takiben proton aktarımı oluşması asitlerin ve bazların susuz çözücüler içindeki davranışları hakkında fikir verir. Proton transfer derecesinin ölçümü, çözünen ve çözücünün  $K_{\text{s}}$ 'si ve asit-baz özellikleriyle belirlenir. Dissosiasyon derecesini çözücünün iyonik yükü ve elektrik sabiti belirler [18].

Dielektrik sabitinin büyük olması çözücünün iyi ayırma gücüne sahip olduğunu gösterir. Su dielektrik sabiti en büyük çözücülerdendir. Tam iyonlaşma proton transferi derecesiyle belirlenir. Asetik asitin dielektrik sabiti 6.2 olup iyon çiftlerini ayırmada çok etkili değildir. Asetik asitte perklorik asit çözüldüğünde şu dengeler oluşur:



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

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



Reaksiyonlar için çözücünün dielektrik sabiti asit ve bazın kuvvetini (tam iyonlaşma miktarını ) önemli derecede etkilemez [17].

### 1.10. Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi

Bir asit veya bazın kuvvetini, içerisinde çözüldüğü çözücünün bir proton alma ve verme eğilimi belirler. Farklandırıcı bir çözücüde, çeşitli asitler farklı derecelerde iyonlaşırlar ve bu farklı kuvvete sahip iken, seviyeleme çözücüsünde ise asitler tamamen iyonlaştığı için kuvvetleri arasındaki fark gözlenmez bir hal alır [14]. Amfiprotik çözücülerdeki seyreltik asit ve baz çözeltileri dikkate alınır çözücü kationu  $\text{SH}_2^+$  en kuvvetli asit, çözücü anyonu  $\text{S}^-$  en kuvvetli bazdır. Kuvvetli asitler çözücü içerisinde  $\text{SH}_2^+$  ve kendi konjuge bazına tamamen dönüştüğünden çözücü tarafından dengelenir. Bu nedenle amfiprotik çözücülerde kuvvetli asitler ve bazlar sınırlıdır. İnert çözücülerin seviyeleme etkisi yoktur [19]. Bunun nedeni yeterince asidik veya bazik olmayışlarıdır. Ayrıca pek çoğu düşük polariteli tuzlar için bile çözme gücü zayıf olan çözücülerdir. Bu durum çözeltinin iletkenliğini azaltır. Örneğin benzende potansiyometrik titrasyon mümkün değildir.

Karboksilli asitler ve aminler, amfiprotik çözücülerde zayıf asit ve bazlardır. Buna karşılık protojenik çözücülerde, formik asit ve asetik asit gibi karboksilli

asitlerin asitliği tespit edilmezken, aminler kuvvetli baz haline gelirler. Aminlerin  $pK_b$  değerleri suda birbirinden farklıken formik asitte kuvvetli ve birbirine çok yakındır. Bunun nedeni kuvvetli asidik çözücülerin, aminlerin bazlık kuvvetini dengelemesidir. Dengeleme bu maddelerin protonlanması üzerinden oluşur. Oluşan format iyonu formik asit ortamında en kuvvetli baz olduğundan bu maddelerde bir asitle titre edilebilir (Tablo 1).

**Tablo 1.** Bazı aminlerin formik asit ve sudaki  $pK_b$  değerleri

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

Çözücünün asitliği bazlığı dışında dielektrik sabiti de oldukça önemlidir. ortamın dielektrik sabitinin büyük olması yüksüz asitlerin iyonlaşmasını kolaylaştırır. Bunun nedeni çözücünün yüklü taneciklerin oluşmasına engel oluşturmamasıdır [2].

Seviyeleme bir çözücünün kullanımını sınırlar. Eğer protosuz haldeki asit  $A^-$  ile protonlanmış baz  $BH^+$  ile gösterilirse protoliz dengesi:



(SH = çözücü)şeklinde yazılır.

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

1. Suda fenol ve borik asit titrasyonu
2. Alkolde fenol ve borik asit titrasyonu
3. Suda aromatik aminlerin titrasyonu
4. DMF'de aromatik aminlerin titrasyonu

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

Çözücüdeki değişim farklandırma etkisi olabilir. Yani iki asidin bağıl kuvveti değişebilir. Asit bir çözücüde seviyelenirken daha zayıf bir bazik çözücüde farklandırılabilir. Örneğin asetik asitte HCl, HClO<sub>4</sub>'ten daha zayıf asittir. Oysaki iki asit suda aynı kuvvettedir. Benzer durum kuvvetli baz içinde geçerlidir.

$\alpha$ -aminoasitlerin %90 asetonitril-asetik asitte hesaplanan pK<sub>a</sub> değerleri asetik asitte hesaplanandan, yaklaşık 1.5 pK<sub>a</sub> birimi büyüktür. Bu durum asetik asitin seviyeleme etkisi kullanılan bileşiklerin bazı özelliklerini etkilediğini gösterir. Kesin bir tanımlama olmamasına karşın kullanılan çözücünün seviyeleme etkisinin olmaması, çözücüü iyileştirir [20].

### 1.11. Potansiyometri

Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmezken yapılan potansiyel ölçümlere dayanan yöntemlerdir. Potansiyometrik teknikler, titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılmaktayken, daha sonraları bu yöntemlerle iyon seçici bir membran elektrodun doğrudan potansiyeli ölçülerek iyon derişimi belirlenmektedir. Bu elektrotlar önemli ölçüde girişimlere neden olmaksızın pek çok sayıda anyon ve kationun kalitatif tayininin hızlı ve uygun olarak yapılmasına imkan sağlar [21].

Potansiyometrinin temelinde, bir elektrodun potansiyeli içine daldırıldığı çözeltide bulunan iyon veya iyonların aktivitelerine bağlıdır. Bu iyon veya iyonlar elektrot elementinin tuzlarından gelebileceği, elektrot elementiyle ilgisi olmayan başka bir element tuzlarından da gelebilir.

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

Potansiyometrik titrasyonlar, kimyasal indikatörlerin kullanıldığı titrasyonlardan elde edilen verilerden daha makul sonuçlar verirler ve özellikle renkli veya bulanık çözeltilere de uygulanabilirler. Ayrıca potansiyometrik titrasyonlarla

numune çözeltisinde var olduğu bilinmeyen türlerde gözlenebilir. Böyle titrasyonlar kolayca otomatik hale getirilebilirler. Yine elle yapılan potansiyometrik titrasyonlar indikatörlerle yapılan titrasyonlara göre daha fazla zaman alır [22].

Potansiyometrik yöntemlerin gerektirdiği düzenekler basit ve ucuzdurlar. Bu düzeneklerde bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve potansiyel ölçüm cihazı bulunur. Çözeltiye daldırılan iki elektrotla meydana getirilen galvanik pilin (hücrenin) potansiyeli ölçülür. Elektrotlardan birisi referans elektrot, diğeri indikatör elektrottur. Referans elektrot potansiyeli, daldırıldığı çözeltiden etkilenmez. Potansiyeli, sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır. İndikatör elektrot daldırıldığı çözeltide bulunan elektroaktif iyonun konsantrasyonuna bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Bu özellik Nerst denklemi ile ifade edilir.

$$E = E_o - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_i}{a_y} \quad (38)$$

$a_i$ : indirgenmiş iyon,  $a_y$ : yükseltgenmiş iyon

Potansiyometrik titrasyon tekniğinin önemli bir avantajı spektrofotometrik yöntemlerle belirlenemeyen asitlik sabiti değerinin belirlenmesinde kullanılmasıdır.

Ayrıca otomatik potansiyometrik titrasyonlar birçok veriyi başarıyla verebilir, titrasyon grafiklerini oluşturabilir ve elde edilen asitlik sabitlikleri yüksek kesinliktedir [23].

Birçok elektroanalitik uygulamada, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenir. Bu tanıma uyan elektrot referans olarak nitelendirilir. Referans elektrota bağlı olarak çalışan ve potansiyeli analit derişimine bağlı olan elektrota da indikatör elektrot veya çalışma elektrodu denir.

İdeal bir referans elektrot:

1. Tersinirdir ve nerst eşitliğine uyar,
2. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır,
3. Küçük bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner,
4. Sıcaklık değişimi ile küçük bir histerisis gösterir,

Bu özellikleri tam anlamıyla sağlayan referans elektrot nadiren bulunur [21].

Kalomel referans elektrotlar en çok kullanılan referans elektrotlardır. Kalomel elektrotlardan en çok kullanılanı, hazırlanması ve kullanılması daha kolay olan doymuş kalomel elektrottur. Bu elektrotun bir mahzur yanı sıcaklığa çok bağlı olması ve dengeye geç gelmesidir. Buna karşılık düşük KCl'li kalomel elektrotlar dengeye çok çabuk gelirler ve sıcaklığa bağımlılıkları daha azdır [24].

Diğer bir referans elektrot gümüş/gümüş klorür elektrotlarıdır. Bu elektrotlar 60 °C'ın üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilirler için kalomel elektrotlardan daha avantajlıdır.

İndikatör elektrotlar, tayini yapılacak iyonun aktivitesinde meydana gelen bir değişikliğe çok kısa zamanda cevap veren ve özelliklerini her zaman devam ettiren elektrotlardır. Fakat, hiçbir elektrot, cevabında bir iyonun kesin olarak spesifik değildir. İndikatör elektrotlar ikiye ayrılır. Bunlar:

1. Metalik elektrotlar (1 sınıf elektrotlar),
2. Membran elektrotlar (2 sınıf elektrotlar),

Metalik elektrotlar gümüş, kurşun, civa, bakır, çinko ve kadmiyum gibi yumuşak metaller, indikatör elektrot olarak kullanılır.

Az çözünen bir tuzun doymuş çözeltisi ile dengede olan metaller II. Sınıf elektrotlar denir. Bunlar karşılaştırma elektrotu olarak kullanılırlar. AgCl'ün doymuş çözeltisi ile dengede bulunan Ag metali ve Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'ün doymuş çözeltisiyle dengede bulunan Hg metali bütün elektrotlara örnektir.

Ayrıca anyon ve kationun doğrudan potansiyometrik ölçümlerle hızlı ve seçici tayinine imkân veren çeşitli membran elektrotlarda vardır [25–26].

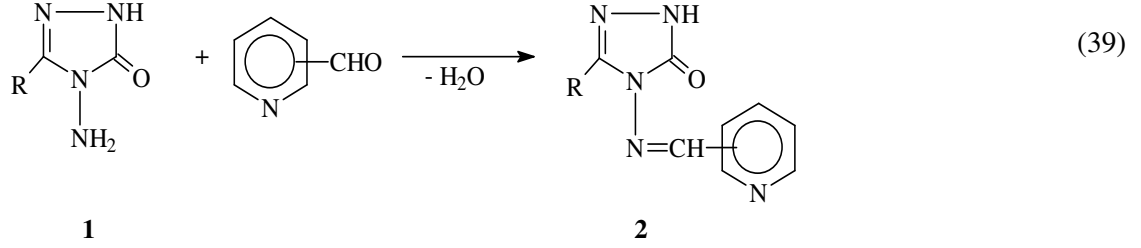
Platin, altın, palladyum veya diğer inert metallerden yapılan elektrotlara inert elektrot denir. Bunlar bir metalin yükseltgenme basamağındaki iyonlarını ihtiva eden çözeltilere daldırılarak titrasyon yapılabilir.

### **1.12. 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Halkasının Asitliği Üzerine Yapılan Çalışmalar**

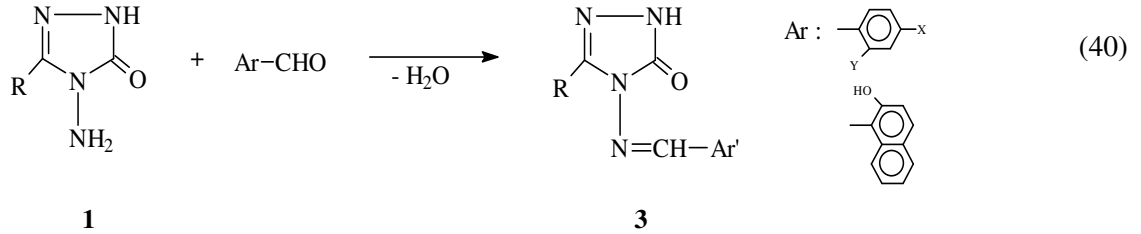
Kimyanın birçok alanında, tıpta, sanayide, teknolojiye geniş bir kullanım alanı bulan, aldehid ve ketonların primer aminler ile reaksiyonlarından oluşan imin tipi Schiff Bazları bir primer amin gibi hareket eden ve N-NH<sub>2</sub> grubu içeren **1** tipi

bileşiklerin bazı aromatik ve/veya heteroaromatik aldehidlerle muamelesinden heterosiklik bileşikler elde edilmiştir [27,28].

Böylece, **1** tipi bileşiklerin piridin-2-, piridin-3- ve piridin-4-karboksi aldehidler ile muamelesinden **2** tipi Schiff Bazları elde edilmiş ve bu bileşiklerin antifungal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Denklem 11) [29].

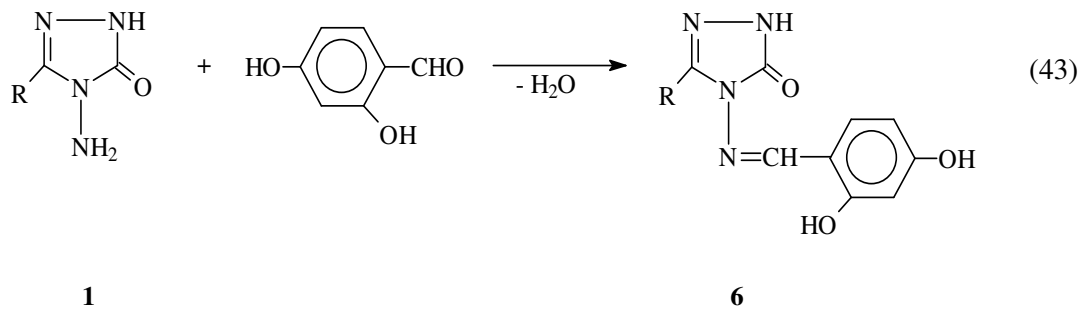
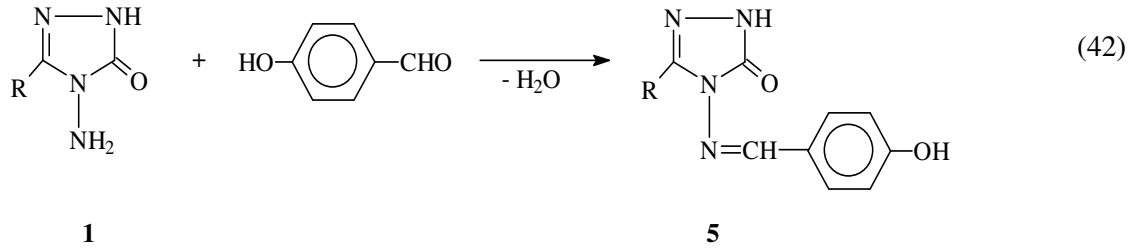
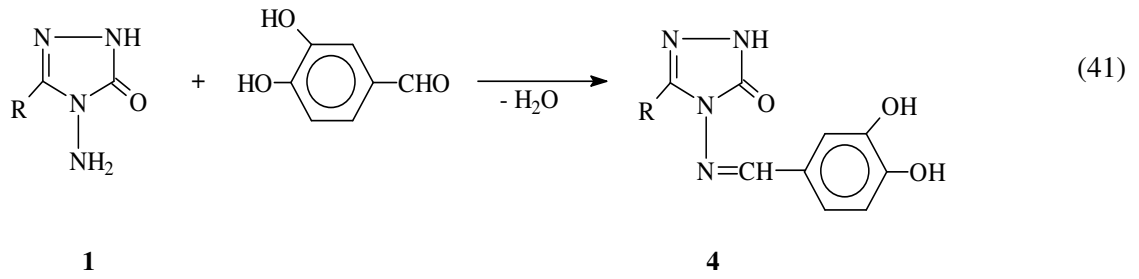


Bir başka çalışmada da, **1** bileşiklerinin bazı aromatik aldehidler ile reaksiyonundan **3** tipi Schiff Bazları elde edilmiş ve bu bileşiklerin Anti-kanser ve Anti-HIV aktiviteleri incelenmiştir (Denklem 12) [5].

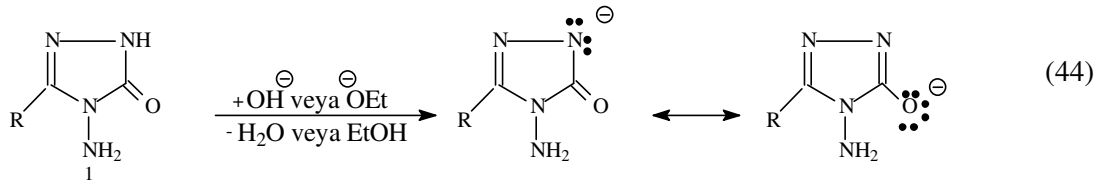


Biyomolekülleri oksidasyon hasarından koruyan ve organizmanın kendisinin sentezlediği yada dışarıdan alınan antioksidanlarla ilgili olarak son birkaç yılda **1** tipi bileşiklerle yapılan üç çalışmadan birinde **1** bileşiklerinin 3,4-dihidroksibenzaldehid ile muamelesinden **4** tipi bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin susuz ortamda potansiyometrik yöntemle pK<sub>a</sub> değerleri belirlenmiş ve antioksidan özellikleri incelenmiş; diğesinde 4-hidroksibenzaldehid ile muamelesinden oluşan **5** tipi bileşiklerin TBAH ile potansiyometrik olarak susuz ortam titrasyonları incelenerek pK<sub>a</sub> değerleri belirlenmiş ve antioksidan özellikleri incelenmiş ve son olarak **1** tipi bileşiklerin 2,4-dihidroksibenzaldehid ile reaksiyonundan sentezlenen **6** tipi bileşiklerin *antioksidan* özellikleri incelenmiştir (Denklem 13-15) [30-33].





1 tipi bileşiklerin türevlerindeki 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkalarının zayıf asidik özellik taşıdığı bilinmektedir [30-34]. Bundan dolayı 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (1) bileşikleri sodyum hidroksitli veya sodyum etoksitli ortamda çözünürler (Denklem 1) [34].

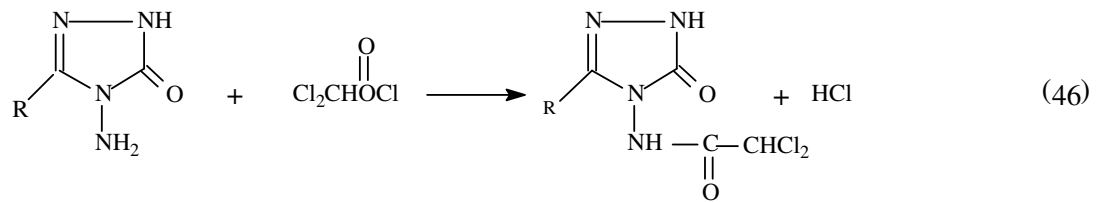
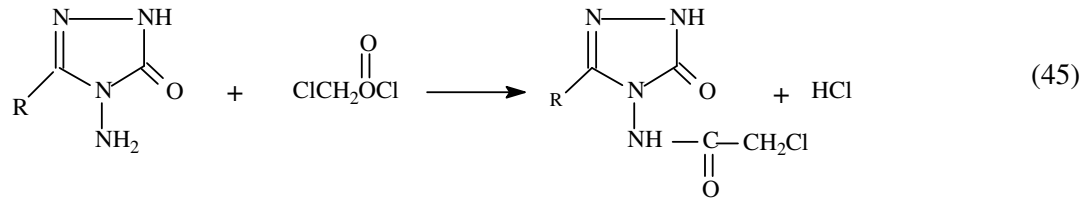


Zayıf asidik özelliğe sahip olduğu bilinen 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasının asitliğinin belirlenmesi ve pKa değerlerinin tayin edilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda bileşiklerin susuz bir çözücüdeki çözeltisi tetrabutylamonyum hidroksit (TBAH) ile potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmaların birinde susuz çözücü olarak izopropil alkol

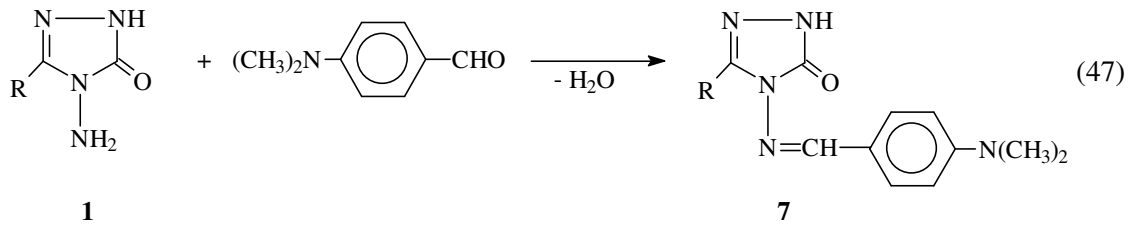
kullanılmış ve potansiyometrik titrasyonları yapılarak 2 tipi bileşiklerin pKa değerleri tayin edilmiştir [35].

Başka bir çalışmada 3 tipi bileşiklerin çözücü olarak izopropil alkol kullanılarak potansiyometrik titrasyonları yapılarak asitlik üzerine strüktürün etkisi incelenmiş ve pKa değerleri 12,03–13,29 arasında bulunmuştur [36].

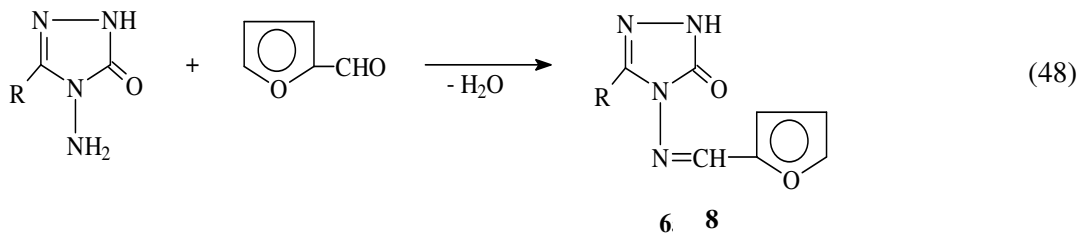
Yapılan başka bir çalışmada 1 tipi bileşiklerin kloroasetil klorür ve dikloroasetil klorür ile muamelesinden karşın olan 3-alkil(aril)-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (10) ve 3-alkil(aril)-4-dikloroasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (11) bileşikleri elde edilmiş ve bu bileşiklerin asetonitril, izopropil alkol ve N,N-dimetilformamid susuz çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik titrasyonları yapılarak yarı nötralizasyon potansiyelleri buna karşılık gelen pKa değerleri bulunarak asitlik üzerine çözücü ve strüktür etkileri incelenmiştir (Denklem 3 ve Denklem 4) [6,37].



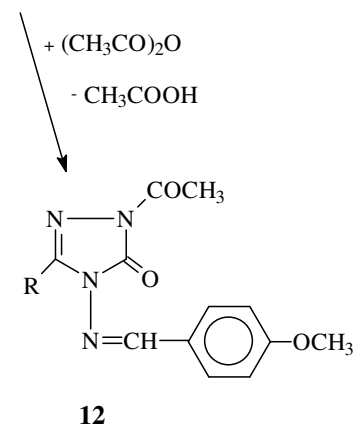
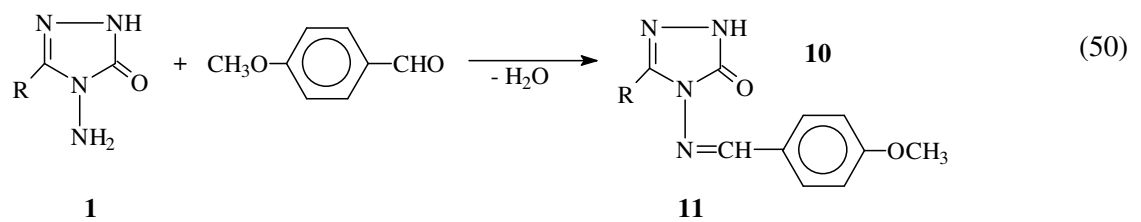
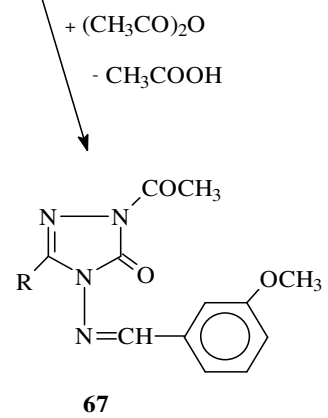
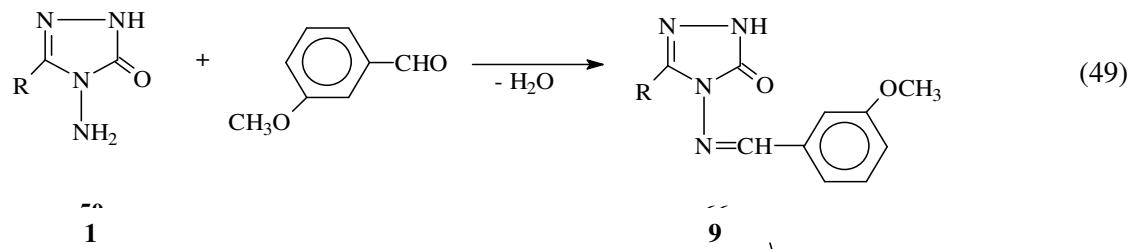
Yakın zamanlarda yapılan bir çalışmada 1 tipi bileşiklerin 4-(N,N-dimetilamino)-benzalhid ile reaksiyonundan sentezlenen **64** tipi yeni bileşiklerin asetonitril, izopropil alkol ve N,N-dimetilformamid susuz çözücülerinde potansiyometrik olarak tetrabutylamonyum hidroksit (TBAH) ile titrasyonları yapılmış ve yarı-nötralizasyon metodu ile pKa değerleri hesaplanarak asitlik üzerine çözücü ve strüktür etkileri incelenmiştir. Çalışmada bileşiklerin pKa değerleri çözücü ve yapıya bağlı olarak 12.44-17.63 arasında bulunmuştur. (Denklem 17) [38].



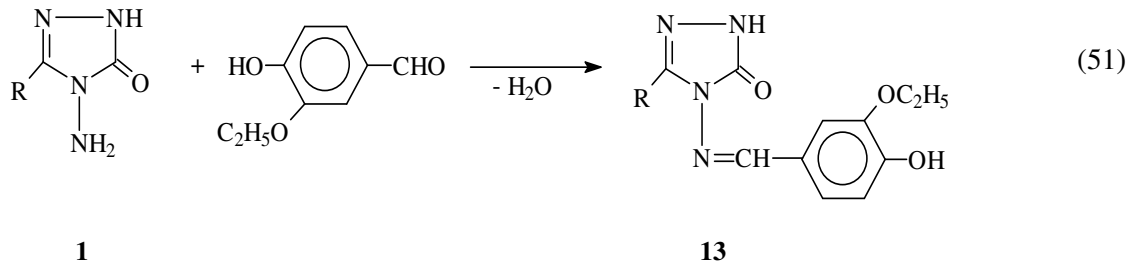
Benzer nitelikteki başka bir çalışmada **1** bileşiklerinin furfural ile reaksiyonu incelenmiş ve elde edilen **8** tipi bileşiklerin 4 farklı susuz çözücünde (asetonitril, metil alkol, izopropil alkol ve *tert*-butil alkol) potansiyometrik olarak TBAH ile titrasyonları yapılarak yarı-nötralizasyon metodu ile pK<sub>a</sub> değerleri hesaplanmış yapı ve çözücüye bağlı olarak pK<sub>a</sub>=13.17-15.82 arasında bulunmuş ve ayrıca, **8** bileşiklerinin N-asetil türevleri elde edilmiştir (Denklem 18) [39].



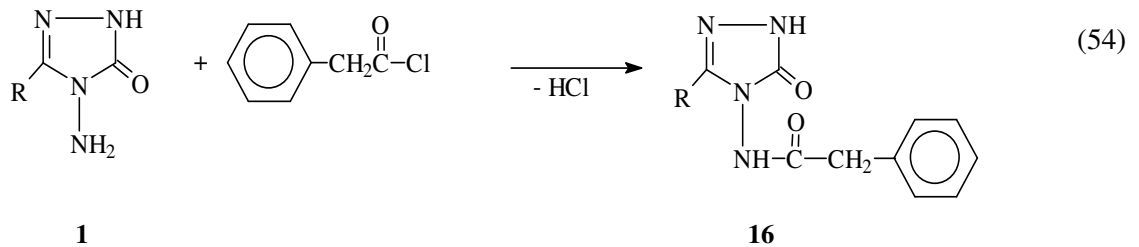
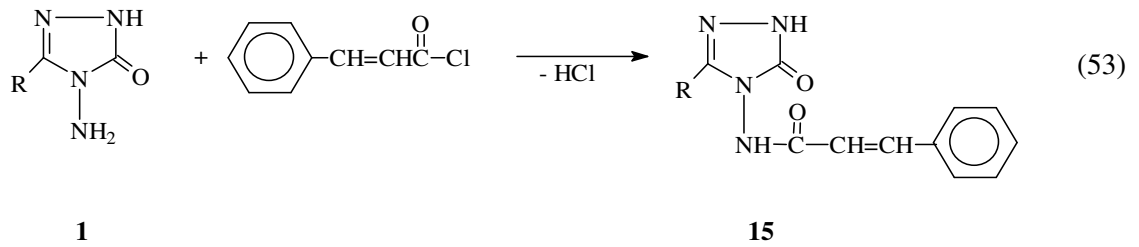
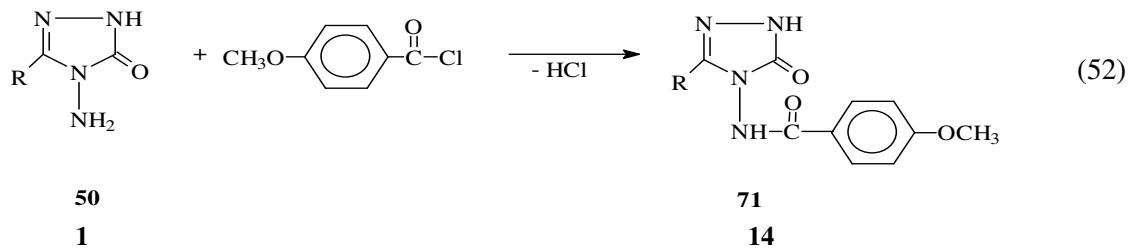
Schiff bazı tipinden **9** ve **11** bileşiklerinin sentezlendiği iki farklı çalışmadan biri [40] yeni gerçekleştirilmiş ve elde edilen yeni **9** tipi bileşiklerin metil alkol, izopropil alkol, *tert*-butil alkol ve *N,N*-dimetilformamid susuz çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik titrasyonları yapılarak yarı-nötralizasyon metodu ile pK<sub>a</sub> değerleri 9.04-15.44 arasında bulunmuş, ayrıca **9** bileşiklerinin N-asetil türevleri (**10**) elde edilmiştir. Diğerinde [41] ise sentezlenen **11** tipi yeni bileşiklerin aynı çözücülerde benzer yöntemle pK<sub>a</sub> değerleri hesaplanmış ve pK<sub>a</sub>=9,04-15.87 arasında bulunmuştur. Ayrıca, **11** bileşiklerinin N-asetil türevleri **12** elde edilmiştir.



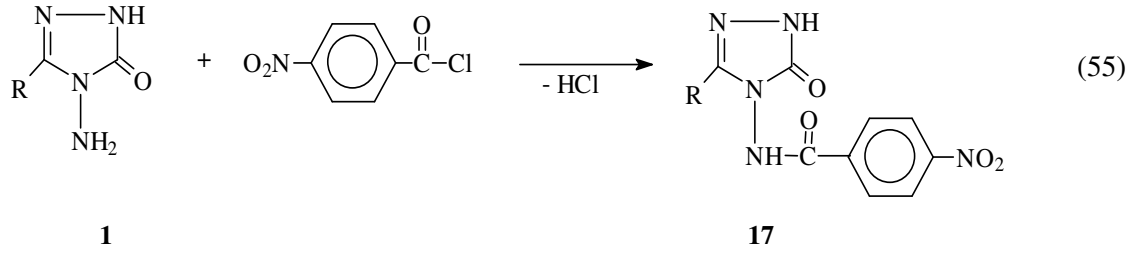
Yine son birkaç yılda yapılmış bir çalışmada **13** tipi bileşikler elde edilmiş yapılarının aydınlatılma çalışmaları yapılarak susuz ortamda potansiyometrik olarak asitlik sabitleri tayin edilmiştir (Denklem 21) [42].



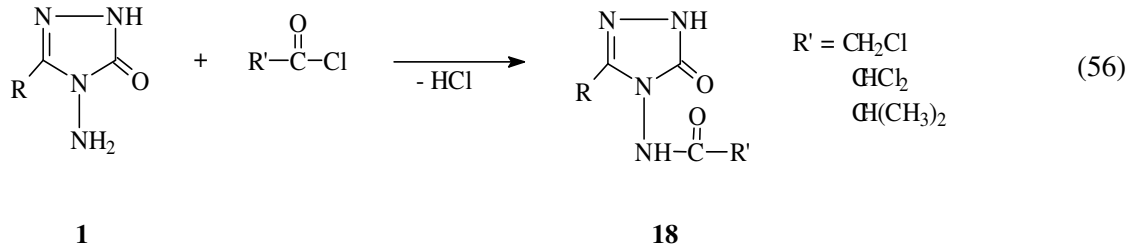
**1** Tipi bileşiklerin bir başka ilginç reaksiyon serisinde ise açillendirme reaksiyonları incelenmiştir. Gerçekleştirilen üç çalışmadan birinde **1** bileşiklerinin p-metoksibenzoil klorür ile, diğerinde sinnamoil klorür ve üçüncüsünde fenilasetil klorür ile reaksiyonları incelenerek karşın olan yeni **14-16** bileşikleri elde edilmiş (Denklem 22-24) [43-45].



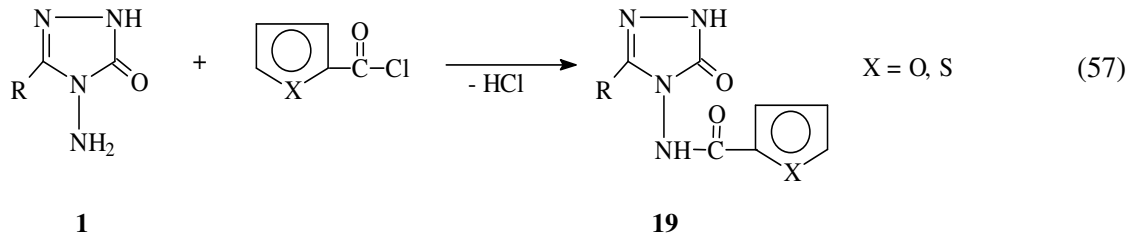
Yine **1** tipi bileşiklerin p-nitrobenzoil klorür ile de reaksiyonları incelenerek **17** bileşikleri elde edilmiş ve susuz ortam titrasyonları potansiyometrik olarak incelenmiş, yarı-nötralizasyon metodu ile pK<sub>a</sub> değerleri bulunmuş ve asitlik üzerine strüktür ve çözücü etkileri incelenmiştir (Denklem 25) [46].



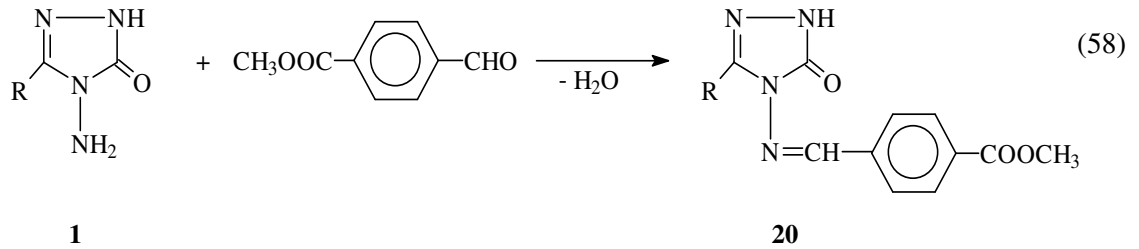
Sentezlenen yeni bileşiklerin izopropil alkol, *tert*-butil alkol, *N,N*-dimetilformamid ve asetonitril çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik olarak titrasyonlarının yapıldığı bir diğer çalışmada ise, **1** Tipi bileşiklerin alifatik asid klorürleri ile de açillendirme reaksiyonları sonucu **18** tipi bileşikler elde edilmiş, yapıları aydınlatılmış ve izopropil alkol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamid susuz çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik titrasyonları yapılarak her bileşik için her bir çözücüdeki pK<sub>a</sub> değerleri (8.69-16.75 arasında) yarı-nötralizasyon metodu ile bulunmuştur (Denklem 26) [47].



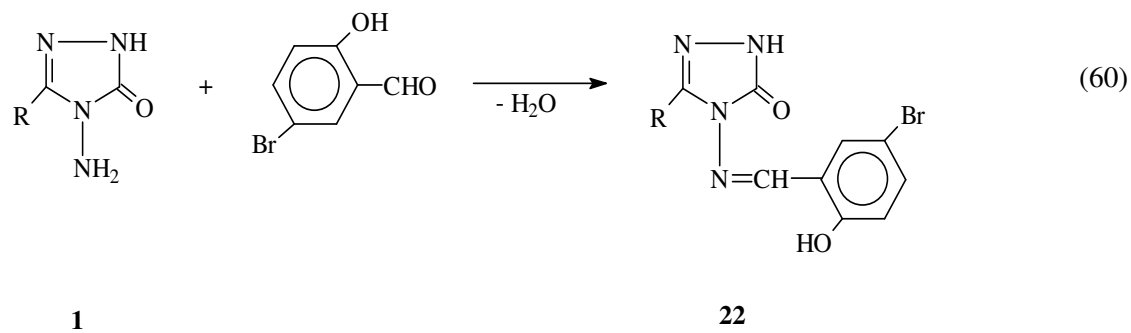
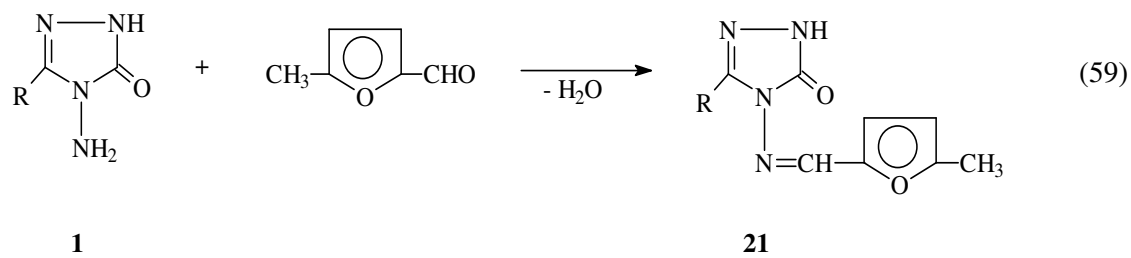
**1** bileşiklerinin 2-furoil klorür ve tiyofen-2-karbonil klorür ile reaksiyonları incelenerek 3-alkil(aril)-4-(2-furoil(2-tiyenilkarbonil)amino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**76**) bileşikleri elde edilmiştir. Titrasyonda elde edilen değerler mV-TBAH hacmi (mL) ne karşı grafiğe geçirilerek titrasyon eğrileri elde edilmiş ve yarı-nötralizasyon metodu ile pK<sub>a</sub> değerleri (8.48-14.57) tayin edilmiştir. (Denklem 27) [48].



3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onların (**1**) bazı yeni türevleri ile ilgili bazı teorik çalışmalar da yapılmıştır. Bunlardan birinde **3** bileşiklerinin 4-formilbenzoat ile muamelesinden **20** tipi bileşikler elde edilmiş, yapıları aydınlatılmış ve bu bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Bu amaçla bileşikler önce B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311G, HF/6-31G(d,p), HF/6-311G, B3PW/6-31G(d,p) ve B3PW/6-311G temel fonksiyonelleri kullanılarak optimize edilmiş [40]. Optimizasyondan sonra  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kayma değerleri GIAO [50] metoduna göre Gaussian 98 [49] programı kullanılarak hesaplanmış. Bulunan değerler aynı temel fonksiyoneller kullanılarak TMS için bulunan değerlerden çıkarılmış ve bulunan değerlerin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür (Denklem 28) [51].



Yine  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarının deneysel ve teorik olarak incelendiği iki seri madde iki farklı çalışmada elde edilmiştir. Çalışmalardan birinde **21** tipi bileşikler **1** bileşiklerinin 5-metil-2-furfural ile muamelesinden, diğerinde ise **22** tipi bileşikler **1** bileşiklerinin 5-bromosalisilaldehid ile reaksiyonundan elde edilmiş, yapıları aydınlatılmış ve  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR incelemeleri deneysel ve teorik olarak yapılmıştır (Denklem 29 ve 30) [52,53].



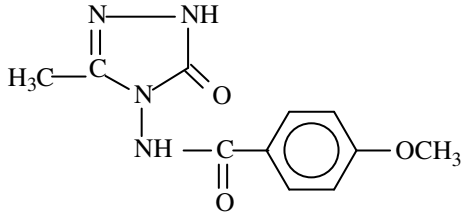


## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

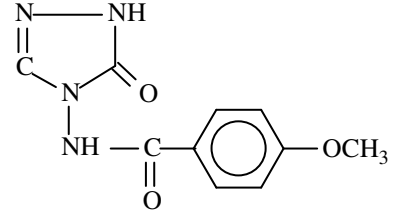
### 2.1. Deneylerde Kullanılan Madde ve Cihazlar

#### 2.1.1. Çalışılan Maddeler

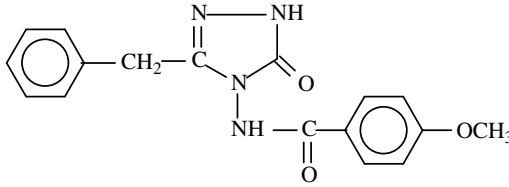
TBAH ile susuz ortam titrasyonları yapılarak yarı nötralizasyon yöntemi ile  $pK_a$  değerleri bulunan beş adet 3-alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin formülleri aşağıda verilmiş olup, bu bileşikler Kaynak [54] uyarınca sentezlenmiştir.



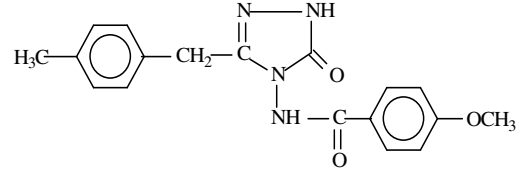
26 a



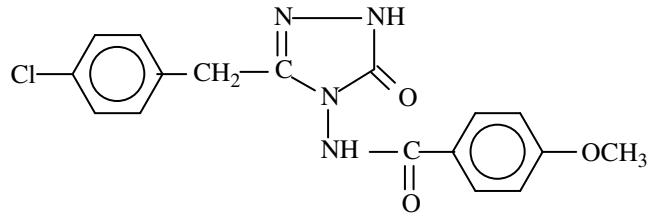
26 b



26 c



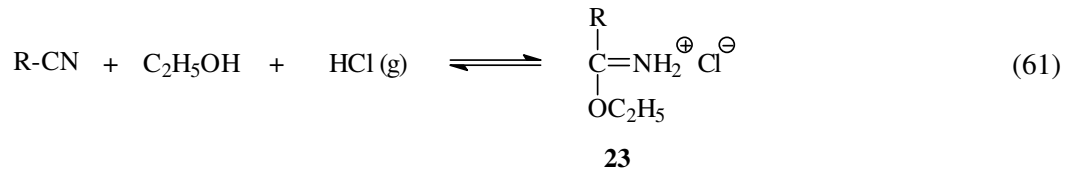
26 d



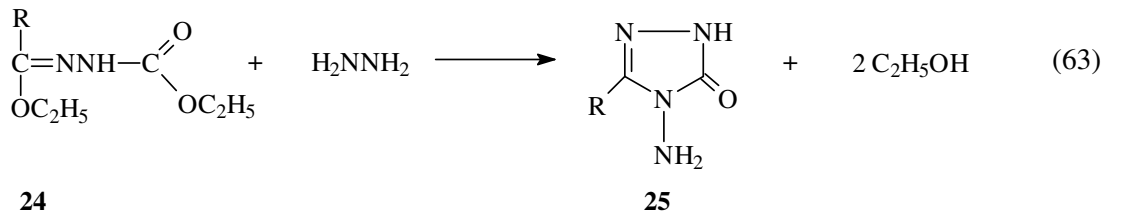
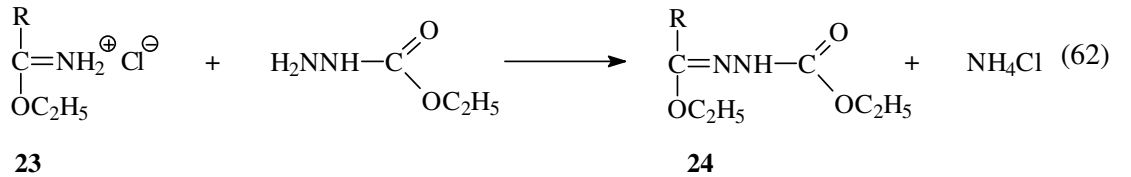
26 e

### 2.1.2 Çalışılan Maddelerin Sentezi

Çalışmada asitlikleri incelenen 3-alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on tipi bileşiklerin sentezi Kaynak 54 uyarınca gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle, Pinner Metodu [10] kullanılarak nitrillerin mutlak etanol ile eter gibi susuz bir çözücü içinde HCl gazı ile soğukta muamelesinden iminoester hidroklorürler (alkil imidat hidroklorürler) (**23**) elde edilmiştir.

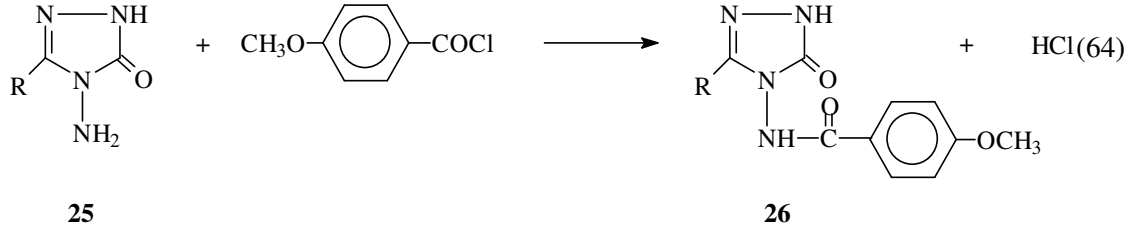


İminoester hidroklorürlerinin (**1**) soğukta mutlak etanollü ortamda etil karbazat ile muamelesinden elde edilen ester etoksikarbonilhidrazonların (**2**) kaynar sulu ortamda hidrazin hidrat ile reaksiyonundan 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onlar (**25**) sentezlenmiştir.



Çalışmada kullanılan **26** tipi 3-alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri **25** tipi bileşiklerin p-metoksibenzoil klorürle ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu amaçla, **25a**, **25b**, **25c**, **25d** ve **25e**

bileşiklerinin ayrı ayrı p-metoksibenzoil klorürle muamelesinden, sırasıyla, karşın olan **26** tipi 3-metil-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**26a**), 3-etil-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**26b**), 3-benzil-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**26c**), 3-p-metilbenzil-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**26d**) ve 3-p-klorobenzil-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**26e**) bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin Kaynak 54 da sentezlenen bileşiklere identik oldukları erime noktasıdeğerleri ve ir spektrum verileri ile kanıtlanmıştır.



## 2. 2. Asitlik Sabiti Çalışmaları

### 2.2.1 Asitlik Sabiti Belirlenen Maddeler

Sentezlenen 3-alkil(Aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi beş bileşiğin asitlik sabitleri susuz ortamda potansiyometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Asitliklerine bakılan maddeler sırasıyla şöyledir:

3-Metil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26a)

3-Etil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26b)

3-Benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26c)

3-p-Metilbenzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26d)

3-p-Klorobenzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26e)

## **2.2 Çözücüler**

3,4-disubstitie-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik sabitlerinin tayininde susuz ortam çözücülerinden izopropil alkol, t-butanol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid (DMF) tercih edilmiştir. Yapılan tercihte titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Titrant olarak (TBAH) tetrabutilamonyum hidroksit'in izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Çözücüler izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, aseton ve t-butanol Merck firmasından temin edilmiştir.

### **2.2.3. Titrantlar**

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olan TBAH kullanıldı. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutilamonyum hidroksit'in (TBAH) izopropil alkoldeki standart 0,1 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0.05 N'lik çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti Merck firmasından temin edilmiştir.

### **2.2.4. Cihazlar**

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

### **2.2.5. Hazırlanan Çözeltiler**

3-Alkil(Aril)-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi beş maddenin izopropil alkol, t-butanol, aseton ve N,N-dimetilformamiddeki  $10^{-3}$  M 100 mL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın izopropil alkoldeki 0,1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

## 2.2.6 Deneyin Yapılışı

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği kurulmuştur. Tampon tabletler yardımıyla pH'sı  $7.00 \pm 0.02$  ( $25^\circ\text{C}$ ) ve  $10.00 \pm 0.05$  ( $25^\circ\text{C}$ ) olan iki adet tampon çözelti hazırlandı. pH metre tamponlar yardımıyla kalibre edildi. Bütün çalışmalar  $25^\circ\text{C}$ 'de yapıldı. 3,4-disubstitüe-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 izopropil alkoldeki çözeltisi ilâve edildi. İlâveden sonra sabitleşen pH ve mV değerleri pH metreden okundu titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirildi.

## 2.3. Asitlik Sabitlerinin Tayini

### 2.3.1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Titrasyonlar sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerden dönüm noktaları bulunmuştur. Dönüm noktaları ilâve edilen titrant hacmine (mL) karşılık mV değerindeki en büyük sıçramanın olduğu 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:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (65)$$

Eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad (66)$$

Olduğundan  $\text{pH} = \text{p}K_a$  elde edilir [2].

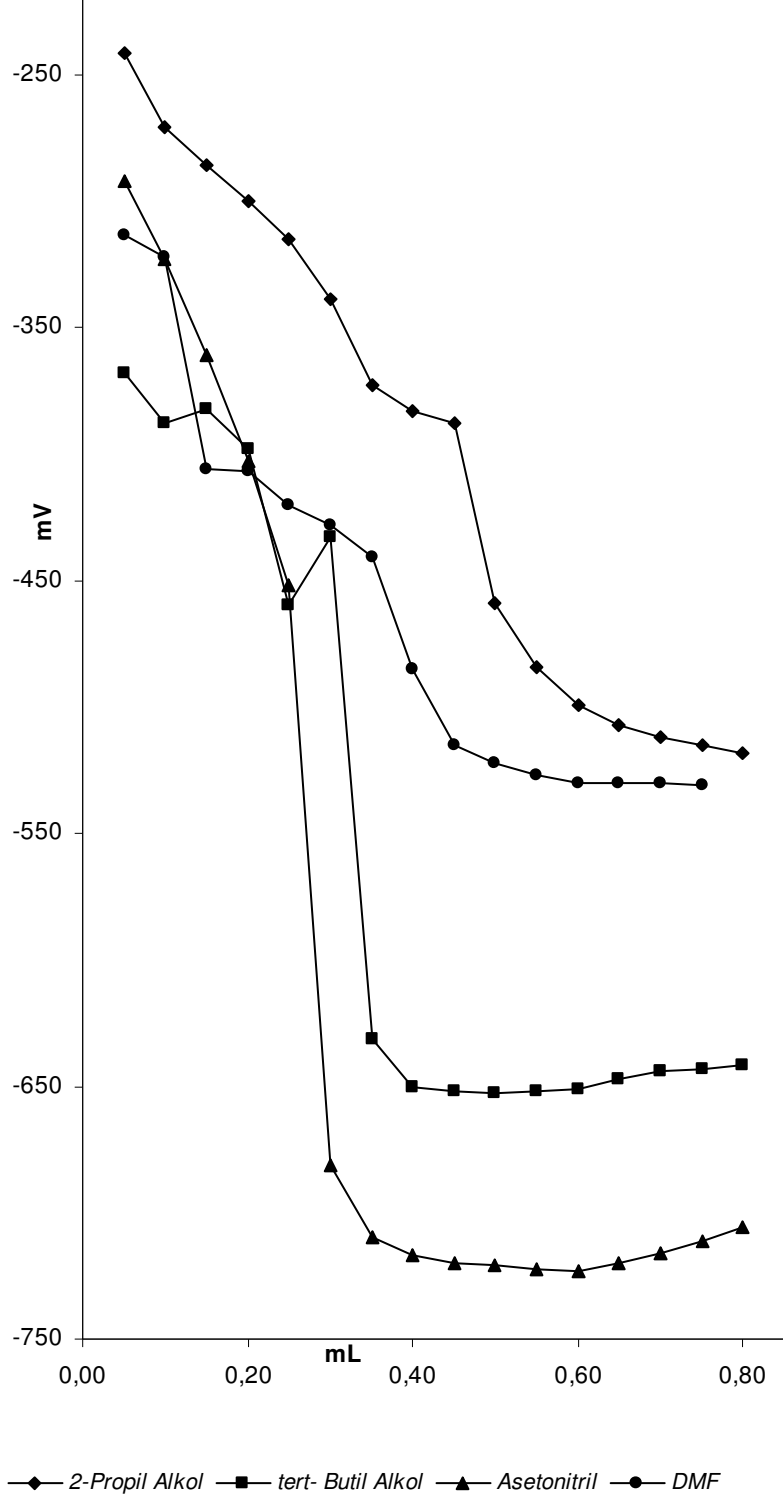
### 3. BULGULAR

Bu bölümde 3-Alkil(Aril)-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asetonitril, N,N-dimetilformamid, t-butanol ve izopropil alkol çözücülerindeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak Tablo 2,3,4,5 ve 6'da verilmiştir. Ayrıca asitlerin mL-mV titrasyon grafikleri de Şekil 2.3.4.5. ve 6.'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.

### 3.1. 3-Metil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26a) bileşigi

**Tablo 2.** 3-Metil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26a) bileşiginin izopropil alkol tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

26a Bileşigi	İZOPROPİL ALKOL		t-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		DMF	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,10	11.46	—241	13.71	-368	12.48	-292	12.95	-313
0,15	12.09	—271	14.24	-388	13.16	-323	13.13	-322
0,20	12.37	—286	14.30	-382	13.91	-361	14.86	-406
0,25	12.65	—300	14.54	-398	14.77	-403	14.88	-407
0,30	12.94	—315	15.88	-460	15.84	-452	15.18	-420
0,35	13.42	—339	15.33	-433		-681	15.54	-428
0,40	14.11	—373	19.20	-631		-710	15.60	-441
0,45	14.39	—383	19.56	-650		-717	16.91	-485
0,50	15.66	—388	19.65	-652		-720	17.14	-515
0,55	15.84	—459	19.63	-653		-721	17.28	-522
0,60	16.30	—484	19.64	-653		-722	17.38	-527
0,65	16.63	—499	19.63	-652		-723	17.45	-530
0,70	16.75	—507	19.60	-651		-720	17.45	-530
0,75	16.84	—512	19.54	-647		-716	17.45	-530
0,80	16.92	—515	19.48	-644		-711	17.45	-531
0,85	16.98	—518	19.42	-643		-706		
0,90	17.03	—521	19.40	-642		-697		
0,95	17.06	—523	119.38	-640		-692		
1,00	17.08	—524	19.37	-639		-686		
1,05	17.15	—527	19.32	-637		-679		
1,10	17.16	—528	19.25	-633		-674		
1,15	17.18	—529	19.26	-633		-669		
1,20	17.20	—529	19.20	-629		-665		
1,25	17.21	—531	19.13	-627		-659		
1,30	17.22	—531	18.99	-622		-655		
1,35	17.25	—532	19.06	-618		-649		
1,40	17.26	—534	18.90	-616				
1,45	17.28	—533	18.78	-611				
1,50	17.31	—536	18.82	-612				
1,55	17.30	—534	18.84	-613				
1,60	17.31	—535	18.89	-615				
1,65	17.31	—535	18.82	-615				



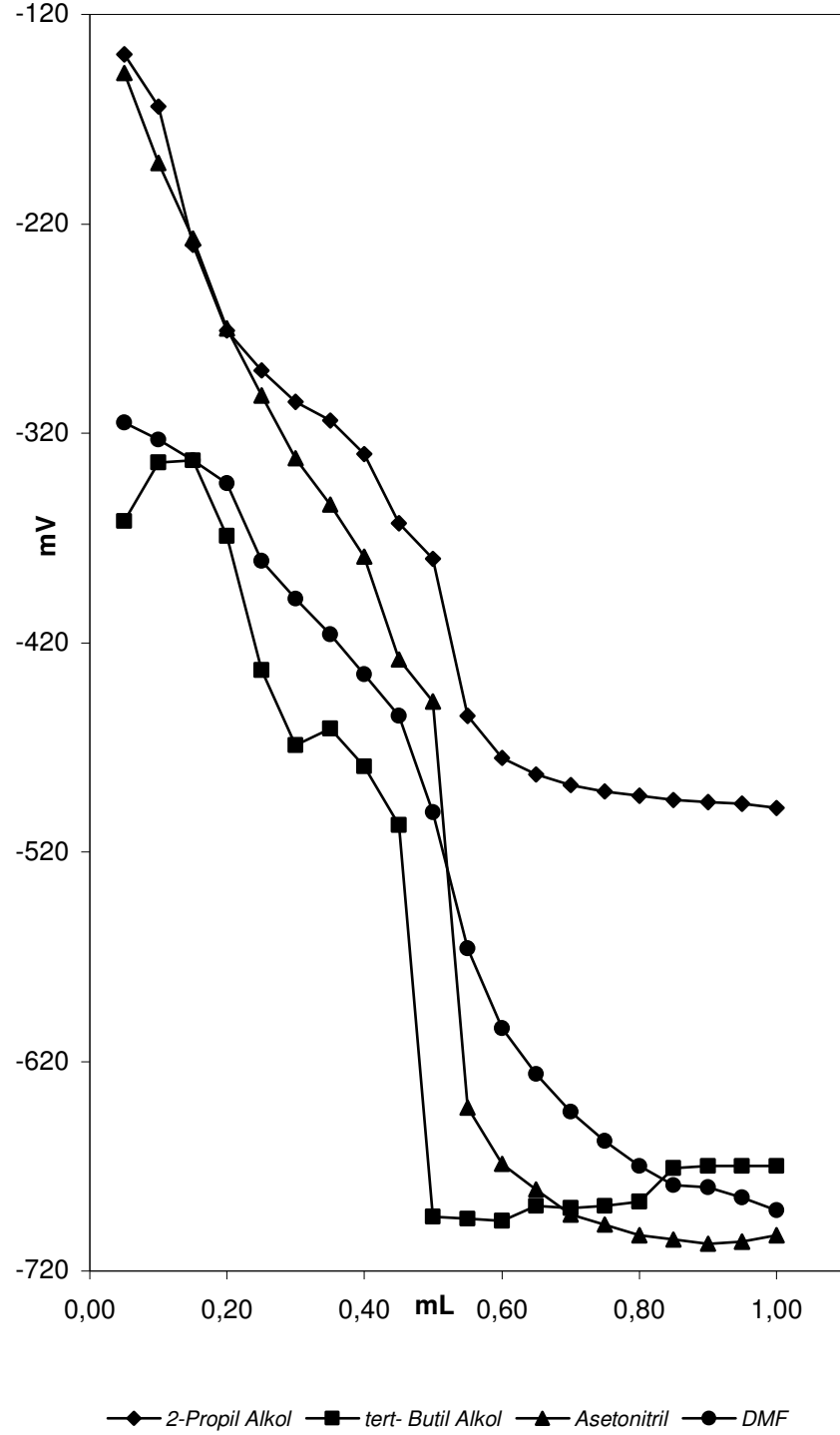
**Şekil 2.** 3-Metil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26a) bileşiğinin izopropil alkol tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.



### 3.2. 3-Etil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26b) bileşigi

**Tablo 3.** 3-Etil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26b) bileşiginin izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

26b Bileşigi	İZOPROPİL ALKOL		t-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		DMF	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,05	9.44	-139	13.94	-362	9.50	-148	12.93	-315
0,10	9.91	-164	13.36	-334	10.41	-191	13.05	-323
0,15	11.25	-230	13.26	-333	11.16	-227	13.23	-333
0,20	12.06	-271	13.97	-369	12.03	-270	13.49	-344
0,25	12.44	-290	15.24	-433	12.69	-302	14.22	-381
0,30	12.73	-305	15.96	-469	13.27	-332	14.58	-399
0,35	12.93	-314	16.03	-461	13.70	-354	14.92	-416
0,40	13.23	-330	16.08	-479	14.26	-379	15.29	-435
0,45	13.91	-363	16.77	-507	15.30	-428	15.70	-455
0,50	14.26	-380		-694	19.40	-448	16.62	-501
0,55	15.76	-455		-672	19.70	-642	17.87	-566
0,60	16.17	-475		-696		-669	18.65	-604
0,65	16.28	-483		-689		-681	19.07	-626
0,70	16.38	-488		-690		-693	19.45	-644
0,75	16.44	-491		-689		-698	19.73	-658
0,80	16.47	-493		-687		-703	19.96	-670
0,85	16.53	-495		-671		-705		-679
0,90	16.55	-496		-670		-707		-680
0,95	16.56	-497		-670		-706		-685
1,00	16.58	-499		-670		703		-691
1,05	16.61	-500				-700		-698
1,10	16.62	-501				-696		-701
1,15	16.63	-501				-691		-704
1,20	16.65	-502				-687		-706
1,25	16.66	-503				-683		-707
1,30	16.68	-504				-679		-710
1,35	16.70	-505				-675		-711
1,40	16.73	-506				-670		-712

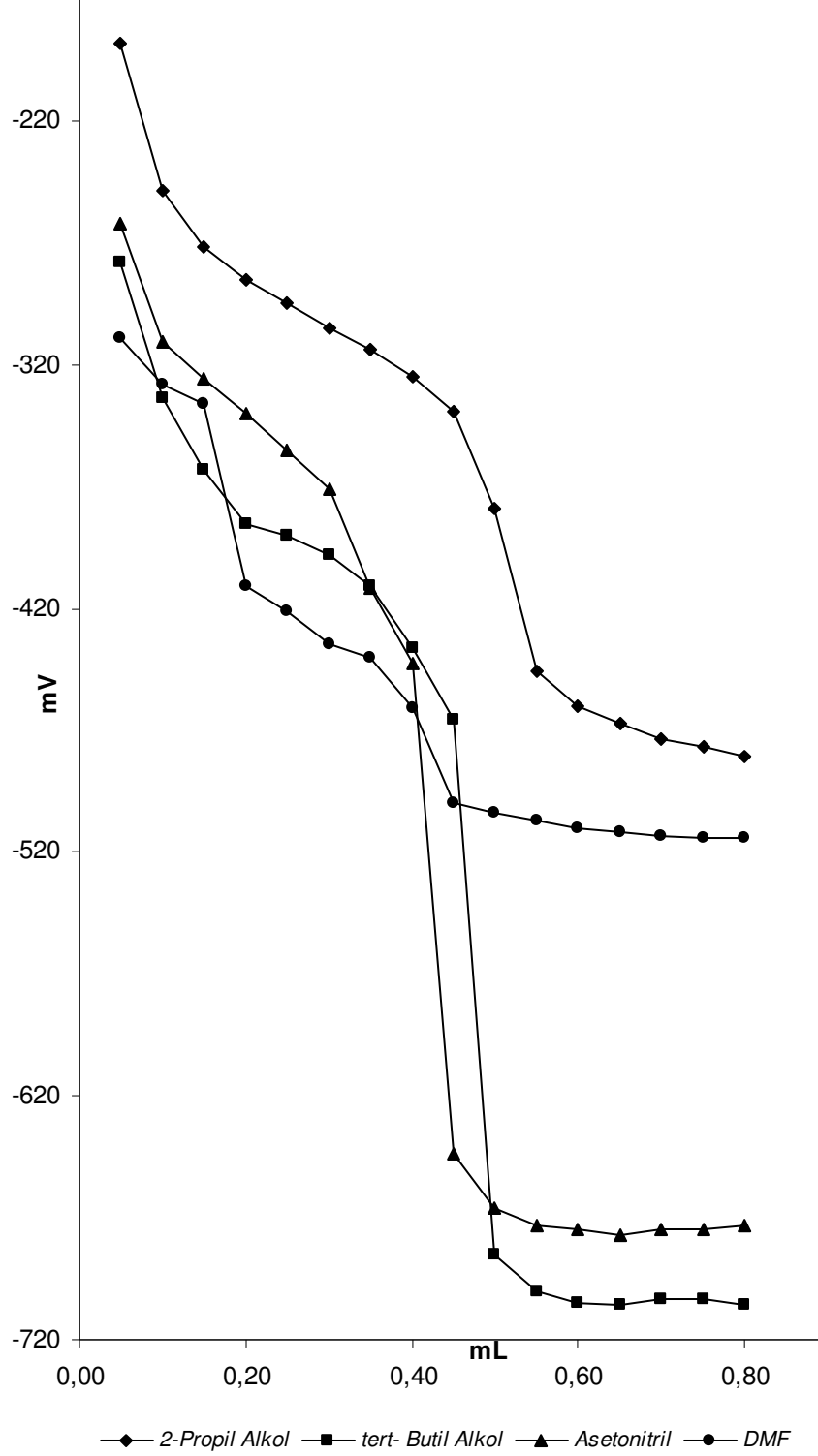


**Şekil 3.** 3-Etil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin (26b) izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

### 3.3. 3-Benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26c) bileşigi

**Tablo 4.** 3-Benzil-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26c) bileşiginin izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

26c Bileşigi	İZOPROPİL ALKOL		t-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		DMF	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10.41	-188	12.16	-278	11.88	-262	12.88	-309
0.10	11.61	-249	13.31	-334	12.72	-311	13.26	-328
0.15	12.06	-272	13.88	-363	13.08	-326	13.41	-336
0.20	12.34	-285	14.35	-385	13.46	-340	14.94	-411
0.25	12.54	-295	14.44	-390	13.76	-355	15.23	-421
0.30	12.73	-305	14.59	-398	14.10	-371	15.50	-435
0.35	12.90	-314	14.84	-411	14.93	-412	15.71	-440
0.40	13.12	-325	15.27	-436	15.60	-443	16.02	-461
0.45	13.41	-339	16.06	-466	19.71	-644	16.80	-500
0.50	14.22	-379		-685		-666	16.86	-504
0.55	15.55	-446		-700		-673	16.86	-507
0.60	15.81	-460		-705		-675	17.01	-510
0.65	15.96	-467		-706		-677	17.05	-512
0.70	16.09	-474		-703		-675	17.08	-513
0.75	16.15	-477		-703		-675	17.11	-514
0.80	16.23	-481		-706		-673	17.10	-514
0,85	16.29	-484		-706		-671	17.15	-516
0,90	16.34	-487				-669	17.45	-532
0,95	16.38	-489				-666	17.39	-529
1,00	16.47	-494				-665	17.41	-530
1,05	16.43	-492				-662	17.38	-528
1,10	16.47	-494				-660		
1,15	16.52	-496				-657		

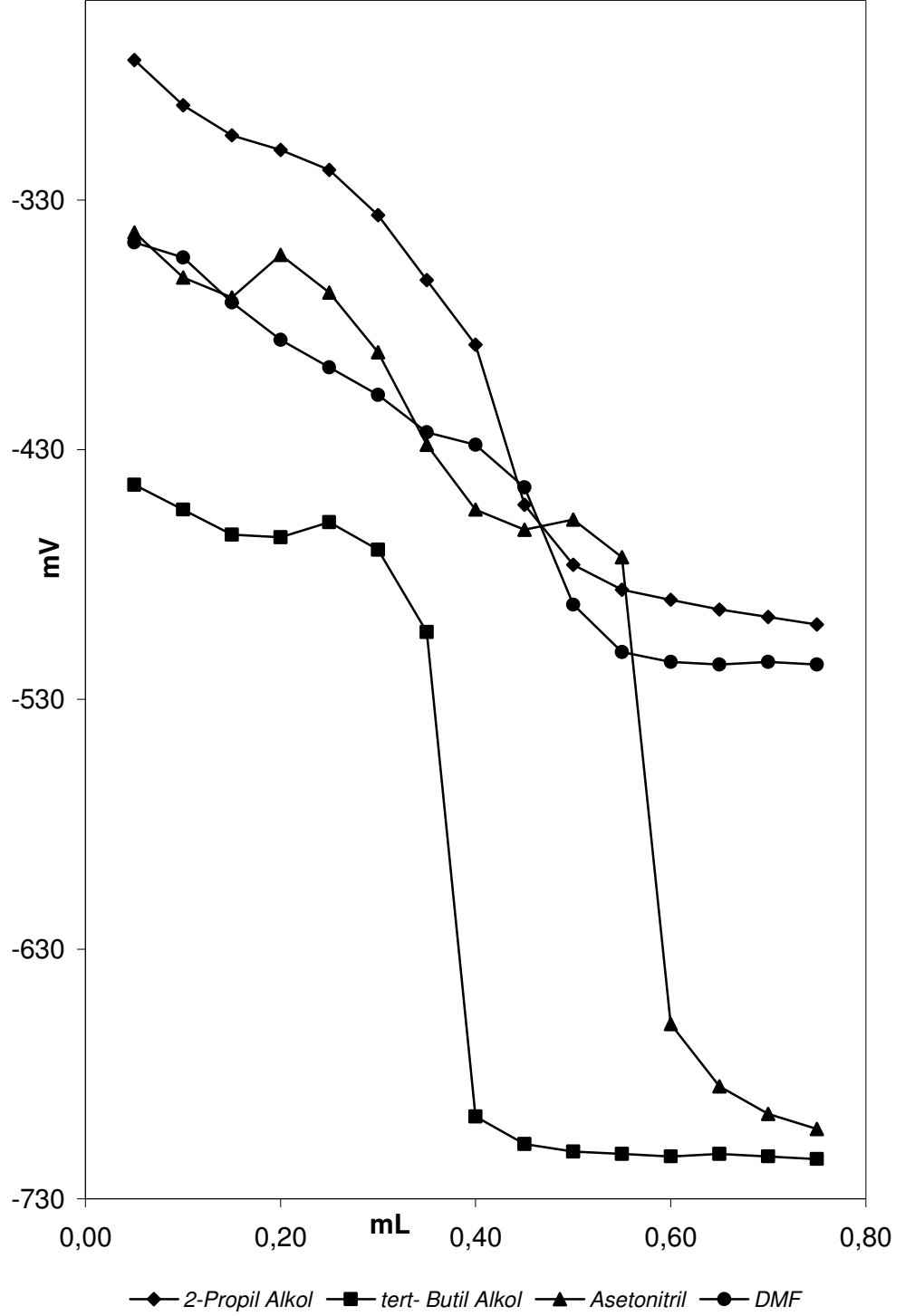


**Şekil 4.** 3-Benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26c) bileşğinin izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

**3. 4. 3-p-Metil benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26d) bileşigi**

**Tablo 5.** 3-p-Metil benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26d) bileşiginin izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

26d Bileşigi	İZOPROPİL ALKOL		t-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		DMF	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,05	12.12	-274	15.58	-444	13.55	-343	12.66	-347
0,10	12.49	-292	15.62	-454	13.93	-361	13.74	-353
0,15	12.73	-304	15.64	-464	14.18	-369	14.12	-371
0,20	12.86	-310	15.92	-465	13.73	-352	14.43	-386
0,25	13.02	-318	15.78	-459	14.03	-367	14.66	-397
0,30	13.36	-336	16.04	-470	14.51	-391	14.89	-408
0,35	13.87	-362	16.71	-503	15.27	-428	15.19	-423
0,40	14.42	-388		-697	15.85	-454	15.30	-428
0,45	15.68	-452		-708	16.00	-462	15.65	-445
0,50	16.14	-476		-711	16.05	-458	16.65	-492
0,55	16.33	-486		-712	19.78	-473	17.04	-511
0,60	16.43	-490		-713		-660	17.12	-515
0,65	16.49	-494		-712		-685	17.15	-516
0,70	16.54	-497		-713		-696	17.12	-515
0,75	16.60	-500		-714		-702	17.13	-516
0,80	16.64	-502		-714		-708	17.16	-515
0,85	16.68	-504		-713		-713	17.13	-516
0,90	16.73	-506		-713		-717	17.11	-515
0,95	16.77	-508		-711		-722	17.05	-509
1,00	16.80	-510		-711		-726	17.00	-510
1,05	16.83	-511				-728	16.94	-507
1,10	16.85	-513				-729	16.77	-499
1,15	16.89	-514				-730		
1,20	16.90	-515				-729		
1,25	16.93	-516				-728		
1,30	16.96	-518				-727		

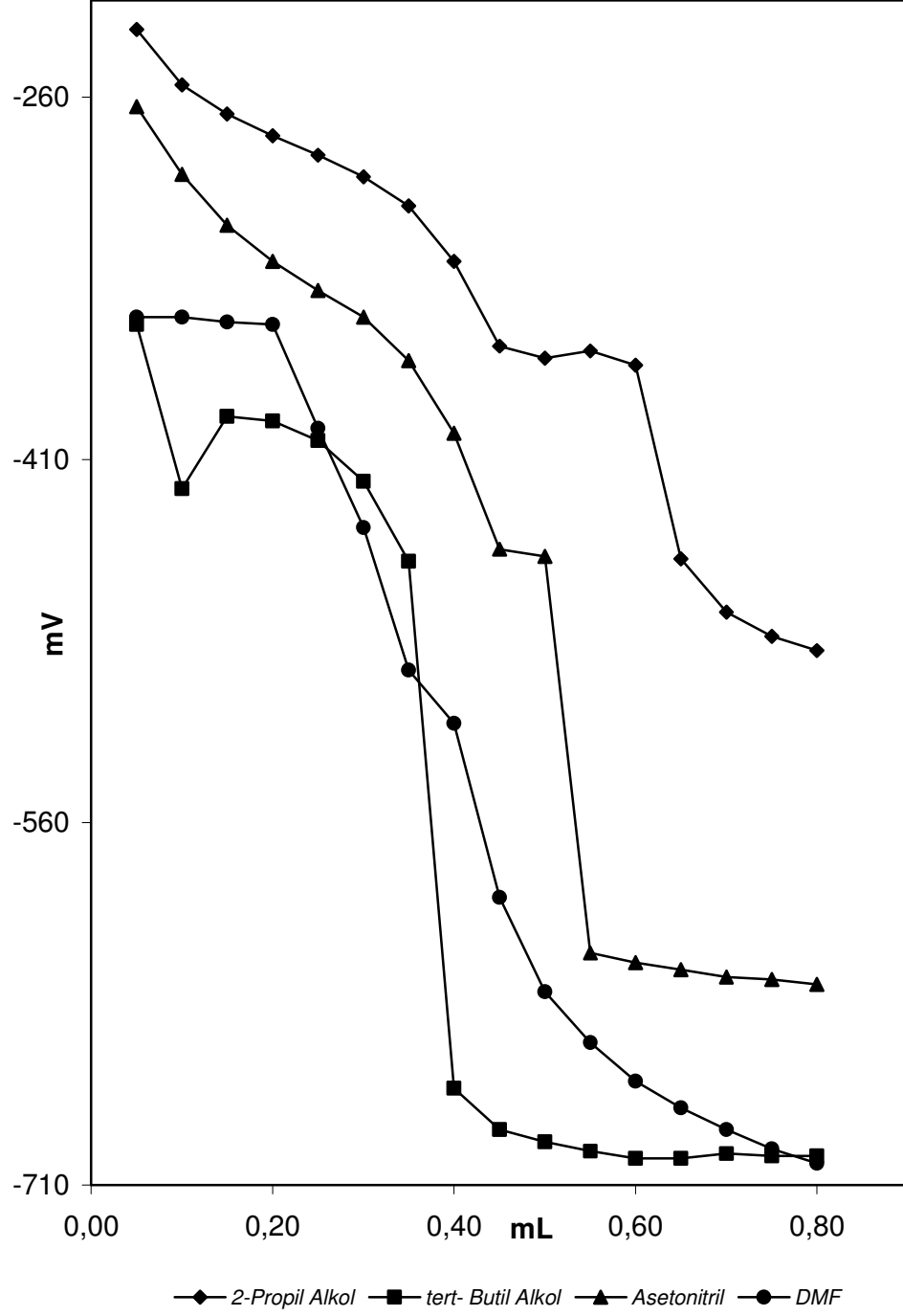


**Şekil 5.** 3-p-Metil benzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**26d**) bileşiğinin izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

### 3.5. 3-p-Klorobenzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on(26e) bileşigi

**Tablo 6.** 3-p-Klorobenzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26e) bileşiginin izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

26e Bileşigi	İZOPROPİL ALKOL		t-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		DMF	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,05	11.29	-232	13.59	-354	11.61	-264	13.68	-351
0,10	11.74	-255	15.09	-422	12.50	-292	13.65	-351
0,15	11.97	-267	14.46	-392	12.95	-313	13.69	-353
0,20	12.18	-276	14.49	-394	13.23	-328	13.70	-354
0,25	12.33	-284	14.66	-402	13.51	-340	14.47	-397
0,30	12.50	-293	15.01	-419	13.74	-351	15.36	-438
0,35	12.73	-305	15.69	-452	14.10	-369	16.59	-497
0,40	13.20	-328	20.00	-670	14.71	-399	17.94	-519
0,45	13.91	-363		-687	19.02	-447	18.41	-591
0,50	14.00	-368		-692	19.05	-450	19.19	-630
0,55	13.95	-365		-696	19.16	-614	19.59	-651
0,60	14.07	-371		-699	19.43	-618	19.90	-667
0,65	15.66	-451		-699	19.33	-621		-678
0,70	16.09	-473		-697	19.37	-624		-687
0,75	16.27	-483		-698	19.40	-625		-695
0,80	16.39	-489		-698	19.42	-627		-701
0,85	16.47	-493		-697	19.46	-629		-705
0,90	16.53	-496		-696	19.47	-629		-708
0,95	16.57	-498		-696	19.49	-630		-712
0,35	16.59	-499			19.50	-630		-713
0,40	16.62	-500			19.48	-630		-716
0,45	16.64	-501			19.48	-629		-718
0,50	16.65	-502			19.42	-627		-719
0,55	16.66	-503						-720
0,60	16.68	-504						-721



**Şekil 6.** 3-p-Klorobenzil-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin (26e) izopropil alkol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve t-butil alkoldeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

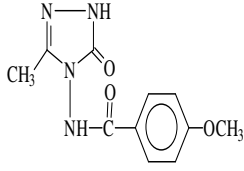


#### 4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada 3-Alkil(Aril)-4-(4-Metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinden 26a, 26b, 26c, 26d ve 26e bileşiklerinin asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon değerleri tayin edilmiştir. Çalışma potansiyometrik metod kullanılarak 25°C'de susuz ortamda gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücüler olan izopropil alkol, t-butanol, asetonitril, N,N-dimetilformamid tercih edilmiştir. Kullanılan çözücülerdeki elde edilen sonuçlar Tablo 2-6'de verilmiştir. Elde edilen verilerden pK<sub>a</sub> değerleri yarı nötralizasyon metoduna göre hesaplamalar yapılmıştır.

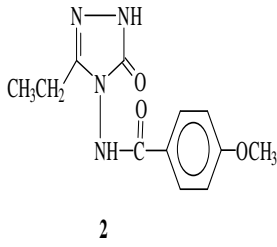
Bileşiklerin izopropil alkol, t-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıdaki gibidir:

### 26a bileşiği



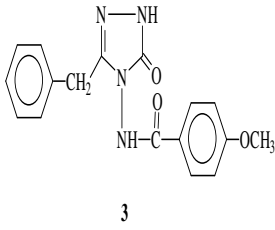
Çözücü	pK <sub>a</sub>	HNP (mV)
izopropil Alkol	12,79	-307
t-Butil Alkol	14,30	-382
Asetonitril	13,53	-342
N,N-Dimetilformamid	12,95	-313

### 26b bileşiği



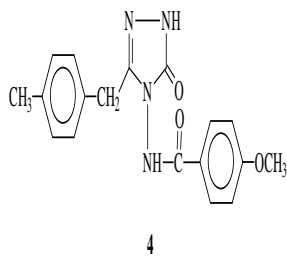
Çözücü	pK <sub>a</sub>	HNP (mV)
izopropil Alkol	12,44	-290
t-Butil Alkol	13,36	-334
Asetonitril	15,99	-465
N,N-Dimetilformamid	12,69	-302
N,N-Dimetilformamid	14,22	-381

### 26c bileşiği



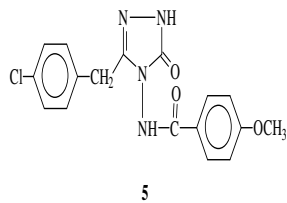
Çözücü	pK <sub>a</sub>	HNP (mV)
izopropil Alkol	12,54	-295
t-Butil Alkol	14,40	-388
Asetonitril	13,46	-340
N,N-Dimetilformamid	13,07	-318

### 26d bileşiği



Çözücü	pK <sub>a</sub>	HNP (mV)
izopropil Alkol	12,86	-310
t-Butil Alkol	15,78	-465
Asetonitril	14,27	-379
N,N-Dimetilformamid	14,55	-392

### 26e bileşiği



Çözücü	pK <sub>a</sub>	HNP (mV)
izopropil Alkol	12,50	-293
t-Butil Alkol	14,48	-393
Asetonitril	13,46	-340
N,N-Dimetilformamid	13,69	-353

## 5. TARTIŞMA

4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halka sisteminde N-H protonunun zayıf asidik özellik gösterdiği bilinir. Bu çalışmada 3-alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinde C3'e bağlı substituentlerin etkisi incelenmemiştir.

Yapılan çalışmalarda 3-alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi beş bileşiğinin pK<sub>a</sub> ve HNP değerleri tayin edilmiştir. Çözücü olarak susuz ortam çözücülerinden amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerden izopropil alkol, t-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid kullanılmıştır. Titrasyonda titrant olarak yaygın kullanılan tetrabutil amonyum hidroksidin (TBAH) izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır.

Çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak asitlik sıralaması dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabiti artar. Bu sonuca göre asitlik sabiti artışı t-butil alkol<izopropil alkol<asetonitril<N,N-dimetil formamid şeklindedir. Elde edilen sonuçlar 26a ve 26c bileşiklerinde izopropil alkol>N,N-dimetilformamid>asetonitril>tert-Butil alkol şeklinde, 26d ve 26e bileşiğinde izopropil alkol>asetonitril>N,N-dimetilformamid>tert-Butil alkol şeklinde 26b bileşiğinde izopropil alkol>asetonitril>tert-Butanol>N,N-dimetilformamid şeklindedir. Sonuçlar incelendiğinde genel sıralamaya uymamakta ancak daha önce yapılan 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi bileşiklerden elde edilen sonuçlara benzerdir.

Bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sıralamaları çözücünün dielektrik sabitine göre yapılırsa sıralama şöyle olduğu görülmüştür.

izopropil Alkol : 26b>26e>26c>26a>26d

Tert-butil Alkol : 26b>26a>26c>26e>26d

Asetonitril : 26b>26c=26e>26a>26d

N,N-dimetilformamid : 26a>26c>26e>26b>26d

Dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde izopropil alkol ve t-butanol'ün dielektrik sabitleri sırasıyla 19.4 ve 12.0 olan çözücülerdeki 3-alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerini asitliklerinin dielektrik sabiti büyük olan çözücüde (izopropil alkolde) daha asidik

olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde tüm bileşikler bu sıralamaya uygun olduğu görülür.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde asitlik kuvvetindeki artış Asetonitril<N,N-dimetilformamid sıralamasında olması beklenirken 26a ve 26c bileşiği dışındaki bileşiklerin bu sıralamaya uymadığı görülmüştür. Bu durum daha önceden 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri üzerindeki çalışma sonuçlarına uygun ancak genel kurala terstir.

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



Şeklinde dir. Dengelerde protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH<sup>+</sup> ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protofobik (asetonitril gibi) ise (67) dengesi çok daha düşük oranda sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda meydana gelir. Böyle protofobik çözücüde meydana gelen SH<sup>+</sup> iyonu, protofilik çözücüde meydana gelenden çok daha kuvvetli asittir. Bu teorik açıklamaya dayanarak çalışılan asitlerin çoğunluğunda asetonitril ortamında N,N-dimetilformamiddekenden daha asidik olması açıklanabilir.

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde kullanılan dört çözücüde de bileşiklerin zayıf asidik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmalarda elde edilen verilerden de görüldüğü gibi asetinitrilde 26c ve 26e bileşikleri dışında kullanılan çözücülerde seviyeleme etkisi gözlenmemiştir. Asetonitrilde 26c, 26e bileşikleri seviyelenmiş ve asitlik kuvvetleri birbirine eşit çıkmıştır

## 6. ÖNERİLER

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

## KAYNAKLAR

1. Huber, W., 1967, Titrations in Nonaqueous Solvents, Express Translation Service, Academic Press Inc., New York.
2. Gündüz, T., Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 1988.
3. İkizler, A., Heterohalkalı Bileşikler, II. Baskı, Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları, Trabzon, 1996.
4. Papakonstantionu-Garoufalias, S., Pouli, N., Marakos, P. and Chytyroglou-Ladas, A., 2002, Synthesis Antimicrobial Activity of Some New 3-Substitued Derivates of 4(2,4-Dichlorophenyl)-5-adamantly-1H-1,2,4-triazole, II Farmaco, 57 973-977.
5. İkizler, A., İkizler, A., Yüksek, H., Serdar, M., 1998, Synthesis and Antitumor Activities of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, Modelling, Measurement & Control C, AMSE pres, 57 25-33.
6. Ocak, M., Gökçe, P., Ocak, Ü., Yıldırım, N., Bahçeci, Ş., Özdemir, M., Yüksek, H., 2002, Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Etanol-Su Karışımında Gran Metodu İle pK<sub>a</sub> Değerlerinin Tayini, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 172.
7. Gündüz, T., Susuz ortam reaksiyonları ve önemi, Kimya 97, XI. Ulusal Kimya Kongresi, Van, Kongre Özetleri Kitabı, 117, 1997.
8. Christion, G.D., Analytical Chemistry, Second Edition, John Wiew and Sons Inc., New York, 1977.
9. Chmuzynski, L. and Warnke, Z., 1993, Acid-Base Equilibria of Substitued Pyridine N- Oxides in N,N-Dimethyl Sulfoxide, *Australian Journal of Chemistry*.
10. Baron, D. and Barbosa, J., 2000, Acid-Base Behavior of Substitued Phenolic Substances and Resolution of Acid Strength in Tetrahydrofuran, *Analytica Chimica Acta*, 403 339-347.

11. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Öztaş, S.G., Part X., 1998, Potentiometric and Conductometric Titrations of Amino Acids with Tetrabutylammonium Hydroxide in Pyridine and Acetonitrile Solvents, *Analyst*, 113 715-719.
12. Wrobel, R. and Chmurzynski, L., 2000, Potentiometric  $pK_a$  Determination of Standard Substances in Binary Solvent Systems, *Analytica Chimica Acta*, 405 303-308.
13. Mehta, S.K. and Chawla, B., 1982, Hydrogen-Bonded Ionic Species of Pyridinium Trifluoroacetates-I. Conductance Behaviour In Various Solvents, *Electrochemical Acta*, 279-13.
14. Haris, C.D., 1996, *Analytical Chemistry*, Çeviri Editörleri: Somer, G., Solak, O.A., Türker, R.A., Kılıç, E., Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
15. Gündüz, T. and Yılmaz, S., 1994, Potentiometric Determination of Urea with Perchloric Acid In Acetic Anhydride, *Talanta*, 41 1471-1474.
16. Kaczmarczyk, E. and Chmurzynski, L., 2000, Studies On Acid-Base Equilibria of 4-R<sub>2</sub>,6-Dimethylpyridine N-Oxide Systems in Non-Aqueous Solvents, *Journal of Molecular Structure*, 526 41-47.
17. Hargis, L.G., 1988, *Analytical Chemistry Principles and Techniques*, Prentice-Hall, Inc, New Jersey.
18. Bosch, E. and Roses, M., 1988, Ionic Equilibria In Neutral Amphiprotic Solvents: Variation of Electrolyte Dissociation Constants in tert-Butyl Alcohol with Addition of a Second Solvent, *Analytical Chemistry*, 60 2008-2013.
19. Donald, J. P., 1979, Clyde, W.F., *Analytical Chemistry*, Second Edition, Academic Press Inc. LTD, London.

20. Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Öztaş, S.G., 1988, Part XIII. Potentiometric and Conductometric Titrations of  $\alpha$ -Amino Acids with Perchloric Acid in Acetic Acid and Acetonitrile-Acetic Acid Solvents, *Analyst*, 113 1313-1316.
21. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., Enstrümental Analiz Yöntemleri, İkinci Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara, 1997.
22. Gündüz, T., 1996, Kantitatif Analiz Ders Kitabı, 5.Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınlar, Ankara.
23. Martinez, V., Maguregui, M. I., Jimenez, R. M. and Alonso, R.M., 2000, Determination of The pK<sub>a</sub> Values of  $\beta$ -Blockers by Automated Potentiometric Titrations, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23 459-468.
24. Gündüz, T., 1988, İnrümental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
25. Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara.
26. Skoog, A. D., Holler, F. F. and Nieman, T. A., 1992, Enstrümental Analiz İlkeleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.
27. İkizler, A.A., İkizler, A., Yıldırım, N., 1991, Synthesis of Some Benzylidenamino Compounds, *Monatsh. Chem.*, 122 557-563.
28. İkizler, A.A., Yıldırım, N., Yüksek, H., 1996, Synthesis of Some Arylidenamino Compounds, *Model. Measur. Cont. C*, 54 21-30.
29. İkizler, A. A., Uçar, F., Yüksek, H., Aytin, A., Yasa, I., Gezer, T., 1997, Synthesis and Antifungal Activity of Some New arylidenamino Compounds, *Acta Pol. Pharm-Drug Res.*, 54 135-140.



30. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Köksal, C., Ozdemir, M., 2002, Synthesis and Non-aqueous Medium Titrations of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Acta Chim. Slov.*, 49 783-794.
31. Yüksek, M.Ö., Sivrikaya, E., Alkan, A.H., Ocak, M., Yüksek, H., Kolaylı, S., Küçük, M., Ocak, Ü., Şahinbaş, E., 2004, Bazı 4-Benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin antioksidan özellikleri XVIII. Ulusal Kimya Kong., Bildiri Özet. Kitabı, 541.
32. Ocak, M., Yüksek, H., Kolaylı, S., Küçük, M., Ocak, Ü., Bahçeci, Ş., Alkan, M., Şahinbaş, E., Yıldırım, N., 2004, Triazol halkas içeren bazı schiff bazlarının antioksidan özellikleri XVIII. Ulusal Kimya Kong., Bildiri Özet. Kitabı, 556.
33. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Alkan, M., 2001, Bazı 4-(4-hidroksilbenzilideamino)-4,5-dihidro-1H—1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin ve Asetil türevlerinin sentezi XV. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, OK-P13.
34. Yüksek, H., Demibaş, A., İkizler, A., Johansson, C. B., Çelik, C., İkizler, A. A., 1997, Synthesis and Antibacterial Activities of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 47 405-409.
35. İkizler, A.A., Şentürk, H.B., İkizler, A., 1991, pK<sub>a</sub> Values of Some 1,2,4-Triazole Derivatives in Non-Aqueous Media, *Doğa-Tr. J. of Chem.*, 15 345-354.
36. İkizler, A.A., Erdoğan, Y., 1991, Determination of pK<sub>a</sub> Values of Some Benzylidenamino Compounds in Non-Aqueous Media, *Doğa-Tr. J. of Chem.*, 15 337-344.
37. Bahçeci Ş., Alkan, M., Yüksek, H., Ocak, Z., Ocak, M., 2002, Mustafa Kemal University-International Organic Chemistry Meeting, Hatay, Boks of Abstracts,67.

38. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Azaklı, A., Alkan, M., Ozdemir, M., 2002, Synthesis and Potentiometric Titrations of Some New 4-(Benzylidenamino)-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non aqueous Media, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 67 1215-1222.
39. Yüksek, H., Ocak, Z., Özdemir, M., Ocak, M., Bekar, M., Aksoy, M., 2003, A Study on Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *Indian J. Heterocy. Ch.*, 13 49-52.
40. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Özdemir, M., Ocak, M., Ermiş, B., Mutlu, T., 2005, Synthesis and Determination of Acid Dissociation Constants of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-one Derivatives” *Asian J. Chem.*, 17 195-201.
41. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Alkan, M., Ermiş, B., Mutlu, T., Ocak, M., Özdemir, M., 2004, Synthesis of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *Indian J. Heterocy. Ch.*, 13 369-372.
42. Yüksek, H., Üçüncü, O., Alkan, M., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., 2005, Non-Aqueous Medium Titrations of Some New 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Molecules*, 10 (in press).
43. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Alkan, M., 2003, 3-Alkil(Aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin N-Açıl türevlerinin Sentezi XVII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 603.
44. Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., 2004, Bazı Alkil(Aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on’ların sentezi ve yapılarının aydınlatılması XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 898.
45. Alkan, M., Yüksek, H., Bahçeci, Ş., 2004, Bazı yeni 3-Alkil(Aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on’ların sentezi XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 1052.

46. Yüksek, H., Kolomuç, A., Bahçeci, Ş., 2002, Bazı 3-Alkil(Aril)-4-(p-nitrobenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 765.
47. Yüksek, H., Alkan, M., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Özdemir, M., 2004, Synthesis and Acidic Properties of Some New Potential Biologically active 4-Acylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives” *Indian J. of Chem., Sect. B*, 43 1527-1531.
48. Yüksek, H., Ocak, Z., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Özdemir, M., 2004, Synthesis and Determination of pK<sub>a</sub> Values of Some New 3,4-Disubstitued-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-aqueous solvents”, *Molecules*, 9 232-240.
49. Frish, M.J. ve diğerleri, 2001, Gaussian 98 Rev. A,11,Gaussian, Pittsburgh, PA.
50. Yüksek, H., Gürsoy, Ö., Çakmak, İ., Alkan, M., 2005, Synthesis and GIAO NMR Calculation for Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Chemical Shifts, *Magn. Res. Chem.*, 43 585-587.
51. İnce, S., Yüksek, H., Alkan, M., Çakmak, İ., 2004, 2<sup>nd</sup> International Aegean Physical Chemistry Days, Balıkesir, Book of Abstracts, 67.
52. Yüksek, H., Çakmak, İ., Sadi, S., Alkan, M., 2005, Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Chemical Shifts, *Int. J. Mol. Sci.*, (in press).
53. Pinner, A., Die Imidoather und Ihre Derivate, 1. Auflage, Oppenheim, Berlin, 1892.
54. Alkan, M., 2001, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon

## **ÖZGEÇMİŞ**

01.10.1976 yılında Kars'ta doğdu. İlkokulu Kars'ta orta ve lise öğrenimini Kırklareli'de tamamladı. 1998 yılında Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Milli Eğitim Bakanlığınca Öğretmen olarak atandı. 2003 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Kars Anadolu Ticaret Meslek ve Ticaret Meslek lisesinde Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.