

KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI 4,5-DİHİDRO-1H-1,2,4-TRİAZOL-5-ON BİLEŞİKLERİNİN SUSUZ
ORTAMDA POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLARI

Songül BOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Haydar YÜKSEK

HAZİRAN- 2006

KARS

Songül BOY'un Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı “**Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonları**” 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 (Danışman)
Üye	: Doç. Dr. Babir TAĞIYEV
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Muzaffer ALKAN

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

Doç. Dr. Yunus GICIK
Enstitü Müdür V.

ÖZET

“Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonları” adlı çalışmada 5 maddenin susuz ortamda potansiyometrik titrasyonları incelenmiştir. Bilindiği gibi son yıllarda susuz ortam titrasyonları giderek önem kazanmıştır. Çözücülerin seçiminde; çözücülerin farklı çözücü gruplarından olmaları, dielektrik sabitleri ve otoprotoliz sabitlerinin farklı olması önemli etken olmuştur. Susuz ortamda çözücü olarak amfiprotik nötral çözücülerden 2-propanol ve tert-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden asetonitril ve N,N-dimetilformamit tercih edilmiştir. Titrant olarak susuz ortam titrasyonlarında geniş kullanım alanı olan tetrabutilamonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Asitlik tayininde titrimetrik analiz yöntemlerinden dönüm noktasının belirlenmesi için kullanılan potansiyometrik metot uygulanmıştır.

Titrasyon sonucunda elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde S şeklinde tipik titrasyon eğrileri elde edilmiştir. Yarı nötralizasyon metoduyla elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen bilgilere göre bileşiklerin asitlik kuvvetlerinin çözücülerde farklılaştığı belirlenmiştir.

Farklı R grupları içeren N,N'-bis(3-alkil(aril)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiklerinin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: pK_a değeri, potansiyometri, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on, asitlik, HNP.

SUMMARY

The potentiometric titrations of the synthesized potentially bioactive 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 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 N,N'-bis(3-alkyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one-4-yl)-1,4-butandiamine compounds was observed to differ from the information obtained.

Keywords : pK_a values , potentiometry, 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one, acidity, HNP.

ÖNSÖZ

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

Bu çalışmada bazı N,N'-bis(3-alkil(aril)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiklerinin susuz ortamda asitlik sabitleri (pK_a) tayin edilmiş ve buna karşılık gelen yarı nötralizasyon sabitleri (HNP) bulunmuştur.

Tez çalışmamı planlayan ve tez çalışmam süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocam sayın Prof. Dr. Haydar YÜKSEK'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda emeği geçen değerli hocam sayın Yrd. Doc. Dr. Muzaffer ALKAN ve sayın Yrd. Doc. Dr. Zafer OCAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Çalışma esnasında emeği geçen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Onur AKYILDIRIM ve Arş. Gör. Özlem AKTAŞ'a ve her konuda bana destek olan eşime de teşekkürlerimi sunarım.

Kars-2006

Songül BOY

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No:
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	II
ÖZET.....	III
SUMMARY.....	IV
ÖNSÖZ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Susuz Çözücülerin Yararları.....	2
1.3. Uygun Çözücünün Seçilmesi.....	3
1.4. Çözücülerin Sınıflandırılması.....	4
1.4.1. Organik Çözücüler.....	4
1.4.1.1. Amfiprotik Çözücüler.....	4
1.4.1.1.1. Nötral Çözücüler.....	4
1.4.1.1.2. Protojenik Çözücüler.....	5
1.4.1.1.3. Protofilik Çözücüler.....	5
1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler.....	6
1.4.1.2.1. Protofilik Çözücüler.....	6
1.4.1.2.2. Protobik Çözücüler.....	7
1.4.1.3. İner Çözücüler.....	8
1.4.2. İnorganik Çözücüler.....	9
1.5. Çözücülerin Genel Özellikler.....	9
1.5.1. Çözme Kuvveti.....	9
1.5.2. Solvasyon.....	10
1.5.3. Solvoliz.....	11
1.5.4. Dielektrik Sabiti.....	11
1.5.5. Çözücünün Otoprotoliz Sabiti.....	13
1.5.6. Çözücünün Asit ve Baz Kuvvetinin Titrasyona Etkisi.....	14

15.7.	Çözücünün Dipol Moment ve Bağ Yapısı.....	15
1.6.	Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Etkenler	15
1.6.1.	Su Etkisi	15
1.6.2.	Sıcaklık Etkisi	17
1.6.3.	Tuz Etkisi	17
1.6.4.	Sülfat İyonu Etkisi	18
1.7.	Çözücülerin Dengeleme Etkisi	18
1.8.	Asidik Titrantlar	19
1.9.	Bazik Titrantlar	20
1.10.	Titrasyon Çeşitleri.....	21
1.10.1.	Termometrik Titrasyonlar	21
1.10.2.	Kondüktometrik Titrasyonlar.....	21
1.10.3.	Spektrometrik Titrasyonlar	21
1.10.4.	Potansiyometrik Titrasyonlar	21
1.11.	Titrasyon İçin Uygun Çözücü Seçimi	33
1.12.	Susuz Ortam Titrasyonlarında Yaygın Kullanılan Bazı Çözücüler ..	34
1.13.	Asitlik Sabitinin Tayini	35
1.13.1.	Yarı Nötralizasyon Metodu	35
1.13.2.	Gran Metodu.....	35
2.	ASİTLİK ÇALIŞMALARI (POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLAR).	37
2.1.	Triazol Bileşiklerinin Özellikleri.....	37
2.2.	4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-on Halkasının Asitliği Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	38
2.3.	Deneyde Kullanılan Madde ve Cihazlar.....	39
2.3.1.	Çalışılan Maddeler.....	39
2.3.1.2.	Çözücüler.....	39
2.3.1.3.	Titrantlar.....	40
2.3.1.4.	Cihazlar.....	40...
2.3.2.	Hazırlanan Çözeltiler	40
2.3.3.	Deneyin Yapılışı.....	40
3.	BULGULAR.....	41
3.1.	N,N'-bis(3-metil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butan-	

	diimin (1 bileşigi)	42
3.2.	N,N'-bis(3-etil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (2 bileşigi).....	44
3.3.	N,N'-bis(3-benzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (3 bileşigi).....	46
3.4.	N,N'-bis(3-p-metilbenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (4 bileşigi).....	48
3.5.	N,N'-bis(3-p-klorobenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (5 bileşigi).....	50
4.	SONUÇLAR.....	52
5.	TARTIŞMA.....	54
6.	KAYNAKLAR.....	56
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	% Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asitteki çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asidin 0,05 N'lik çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak elde edilen titrasyon grafiği.....	16
Şekil 2.	Potansiyometrik bir titrasyon eğrisi (sigmoit).....	23
Şekil 3.	Potansiyometrik asit titrasyonunda homokonjugasyonun eğrinin şekline etkisi.....	28
Şekil 4.	N,N'-bis(3-metil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandii-min bileşiğinin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M 'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	43
Şekil 5.	N,N'-bis(3-etil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandii-min (2) bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M 'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	45
Şekil 6.	N,N'-bis(3-benzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (3) bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M 'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	47
Şekil 7.	N,N'-bis(3-p-metilbenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiiimin (4) bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M 'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	49
Şekil 8.	N,N'-bis(3-p-klorobenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiiimin (5) bileşiğinin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M 'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	51

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	50 °C’de Bazıçözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri	13
Tablo 2.	N,N'-bis(3-metil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiğinin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	42
Tablo 3	N,N'-bis(3-etil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiiimin (2) bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları	44
Tablo 4.	N,N'-bis(3-benzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	46
Tablo 5.	N,N'-bis(3-p-metilbenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (4) bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	48
Tablo 6.	N,N'-bis(3-p-klorobenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (5) bileşiğinin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	50
Tablo 7.	Tez çalışmasındaki bileşiklerin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri.....	52

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	:	20°C’de mL/derece kübik genleşme katsayısı
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_{sp}	:	Çözünürlük çarpımı sabiti
K_w	:	Suyun iyonlaşma sabiti
n	:	Mol sayısı
pH	:	Hidrojen iyonları konsantrasyonunun eksi logaritması
pK_a	:	Asitlik sabitinin eksi logaritması
pK_{HA}	:	Toplam asitlik sabitinin eksi logaritması
pK_s	:	Otoprotoliz sabitinin eksi logaritması
R	:	Gaz sabiti
T	:	Sıcaklık
γ	:	Aktiflik katsayısı
ϵ	:	Dielektrik sabiti

1. GENEL BİLGİLER

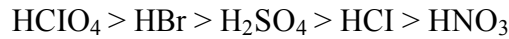
1. 1. Giriş

Susuz ortam reaksiyonları ilk olarak 1910 yılında Folin ve Wenworth tarafından gerçekleştirilmiştir. 1948 yılında Hall ve arkadaşları etilendiamin ortamında fenolü sodyumetoksitle titre etmiştir. Susuz ortam reaksiyonları 1950'li yıllarda kimyasal bağlar üzerindeki çalışmaların artması enstrümental metodların gelişmesi ve çoğalması, özellikle çok saf maddelere ihtiyaç duyulması nedeniyle üzerinde çok durulan bir konu haline gelmiştir ve giderek önem kazanmıştır [1].

Su çok iyi bir çözücü olmasına rağmen, tüm maddeler için uygun bir çözücü değildir. Bu nedenle organik asit ve bazların büyük çoğunluğunu çözemez. Bu nedenle de böyle maddelerin titrasyonları su ortamında yapılamaz.

Su polar özelliği büyük olan amfiprotik bir çözücüdür. Su ortamında en kuvvetli asit H_3O^+ iyonu, en kuvvetli baz OH^- iyonudur. Bunlardan hidrojen iyonu anilini, hidroksil iyonu da fenolü titre edecek kadar kuvvetli değildir. Halbuki susuz ortamda zayıf bazları ($pK_b > 11$) titre etmek için hidronyum iyonundan çok daha kuvvetli SH^+ , SH_2^+ , CH_3CO^+ katyonu gibi asitler bulunabilir. Zayıf asitleri titre etmek için de hidroksil iyonundan daha kuvvetli S^- , RCH_2^- , R_4NOH gibi bazlar bulunabilir.

Ayrıca su asitlik ve bazlık özellikleri dengeler. Örneğin su ortamında HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 ve $HClO_4$ gibi asitler bulunabilir. Aralarında kuvvetlik bakımından bir fark yoktur. Çünkü su ortamında hepsinde H_3O^+ asidini verirler. Halbuki gerçek böyle değildir. Bunların kuvvetlilikleri arasında bir fark vardır. Bu fark asetik asit ortamında şöyledir;



Su ortamında sadece Bronsted asitleri titre edildiği halde susuz ortamlarda hem Bronsted asitleri hem de Lewis asitleri titre edilebilmektedir. Böylece binlerce asidin titrasyonu yapılmakta ve özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir.

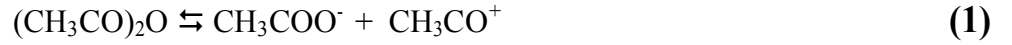
1. 2. Susuz Çözücülerin Yararları

1. Su ortamında titrasyonu mümkün olmayan bazı metal asetatlar ve amonyum halojenürler susuz ortamda titre edilebilmektedir.

2. Anhidritlerde ve açillerde serbest kalan asitleri su ortamında tayin etmek mümkün olmadığı halde, susuz ortamlarda titre edilerek tayin edilebilmektedir.

3. Su ortamında çözünmeyen ve dolayısıyla titrasyonu mümkün olmayan ilaç aktif maddelerini susuz ortamlarda tayin etmek mümkün olabilmektedir. Susuz çözücülerin sayısı çok, ayrıca çeşitli oranlarda karıştırılmaları da mümkün olduğundan bir maddenin titrasyonu için dielektrik sabiti değişik çözücülerini deneme imkanı vardır.

4. Bir maddenin asitlik ve bazlık özelliği çözücüye bağlı olarak değişmektedir. Diğer bir deyişle seçimi iyi yapılan bazik bir çözücü içinde zayıf asidi, seçimi iyi yapılan bir asidik çözücü içinde çözünen zayıf bir bazı kuvvetlendirmekte ve onu titre edebilecek bir hale getirmektedir. Örneğin, su ortamında yeterince bazik olmayan üre asetanhidrit ortamında perklorik asit ile titre edilebilecek kuvvete yükselir.



5. İki asidin dissosiasyon sabitleri arasında sulu ortamda 2 pK_a birimi kadar fark varsa bu fark susuz ortamlarda 5 pK_a birimine kadar çıkabilmektedir. Bu da yan yana titrasyonları kolaylaştırır.

Kısaca susuz ortam titrasyonlarının doğruluk derecesi yüksektir. Bu reaksiyonlar hızlıdır, basittir ve uygulama alanı geniştir.

1. 3. Uygun Çözücünün Seçilmesi

Uygun bir çözücü seçiminde bileşiğin çözücü içindeki çözünürlüğü yapılacak çalışmalarda göz önüne alınmalıdır [3]. Susuz ortam titrasyonlarında pratikte uygun çözücü seçmek ne kadar önemli ise teorik olarak da çözücüde oluşan olayları bilmek o derece önemlidir [4]. Susuz ortam çözümleri oldukça fazla sayıda olduğu için çözücü seçimi en zor iştir. Bu işlem çözümler denenerek yapılabilir. Ancak bu seçim de ideal değildir [2]. Teorik olarak çözücü şu özelliklere sahip olmalıdır.

1. Çözücü titrasyonu yapılacak maddeyi, titrantı ve titrasyon esnasında ortamda meydana gelebilecek maddeleri (moleküler-iyonik) çözmelidir.
2. Çözücü ucuz olmalı ve kolaylıkla temin edilebilmelidir.
3. Çözücü oda sıcaklığının altında ve üstünde geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunabilmelidir.
4. Titrasyon esnasında ortamda jelimsi veya kristalin madde oluşmamalıdır.
5. Çözücünün dissosiasyon sabiti (K_s) küçük diğer bir deyişle çalışma aralığı potansiyeli (mV olarak) geniş olmalıdır.
6. Asitlerin titrasyonu için seçilen çözücü yeterince bazik, bazların titrasyonu için seçilen çözücü yeterince asidik olmalıdır.
7. Çözücünün dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalıdır (çözme ve iyonlaşma iyi, potansiyel okumaları kararlı olur).
8. Çözücünün dengeleme etkisi olmamalıdır ve çözücü dipolar aprotik olmalıdır.
9. Çözücüde asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecekse bazik safsızlıklar olmamalıdır.
10. Seviyelemeyi azaltmak için küçük otoprotoliz sabitine sahip olmalıdır.
11. İyon çifti disosiasyonu azaltmak için dielektrik sabiti büyük olmalıdır [5].

Temelde ideal bir çözücü yoktur. Su ideal çözücü özelliklerine oldukça yakın olduğundan uygulamaların büyük bir bölümünde çözücü olarak kullanılır. Ancak analit suda çözünmüyorsa susuz ortam çözümleri kullanılır [5].

1. 4. Çözücülerin Sınıflandırılması

Susuz ortam çözücülerini genel olarak iki gruba ayırılır:

1. Organik çözücüler
2. Anorganik çözücüler

1. 4. 1. Organik Çözücüler

Organik çözücüler hidrojen bağı söz konusu ise üç gruba ayrılır:

1. 4. 1. 1. Amfiprotik Çözücüler

Bu çözücüler hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülerdir. Amfiprotik çözücüler kendiliğinden iyonlaşabilirler ve otoprotolize uğrarlar [7]. Bu çözücüler üç grupta incelenir.

1. 4. 1. 1. 1. Nötral Çözücüler

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



$$K_s = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] \quad (5)$$

Reaksiyon sonucu meydana gelen SH_2^+ a liyonyum iyonu, S^- 'ye de liyat iyonu denir. Liyonyum iyonu böyle bir çözücüde en kuvvetli Bronsted asidi, liyat iyonu ise en kuvvetli Bronsted bazıdır. Bundan hareketle çözündüğü ortamın SH_2^+ konsantrasyonunu arttıran maddeler Bronsted asidi, S^- iyonunu arttıran maddeler de Bronsted bazıdır.

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

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

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

1. 4. 1. 1. 2. Protojenik Çözücüler

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

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

Formik asitin de dielektrik sabiti büyük olduğundan içinde çözünen asitler büyük oranda disosiyasyona uğrar. Ancak titrasyonlarda titrasyon eğrilerinin sıçrama aralıkları çok dardır. Bu nedenle dönüm noktasının tayini çok zordur. Bu çözücülerde iki dönüm noktası tayin etmek mümkün değildir.

1. 4. 1. 1. 3. Protofilik Çözücüler

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

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

1. 4. 1. 2. Dipolar Aprotik Çözücüler

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

1. 4. 1. 2. 1. Protofilik Çözücüler

Protofilik çözücülerden en çok kullanılanı dimetil sülfoksittir (DMSO). DMSO alkali metallerle tuz vermesi ve çözücünün proton donör özelliğinin ortaya çıkmasıyla son yıllarda amfiprotik çözücüler arasında yer almaya başlamıştır. DMSO bazik özelliği sudan kuvvetli olduğundan ve otoprotoliz sabiti küçük olduğundan içinde çok zayıf asitler ve asit karışımları titre edilebilir. Ayrıca cam elektrot üzerinde etkisi olmadığından potansiyometrik titrasyonlarda tercih edilir. DMSO'nun bazikliği su ile kıyaslanabilir. N,N-dimetilformamid'den az daha kuvvetlidir. DMSO N,N-dimetilformamid gibi bazı asitleri farklandırma etkisi gösterir. DMSO'nun homokonjugasyon eğilimi N,N-dimetilformamid'den biraz daha zayıf olarak bulunmuştur [7].

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

Aprotik protofilik çözücülerde homo ve heterokonjugasyon sabitleri protofobik çözücülerden çok daha küçüktür. Bu nedenle hidrojen bağı donör ve akseptör özelliğinin titrasyon eğrisinin keskinliği üzerine etkisi protofilik çözücülerden çok daha küçüktür [8].

THF (tetrahidrofuran) geniş ölçüde kullanılan dipolar aprotik çözücüler arasındadır. Çok düşük otoprotoliz sabitine sahip olan THF ($pK_s = 34,70$) sudan daha farklıdır bir çözücüdür. Buna rağmen THF'nın kullanımında elde edilecek birçok olası üstünlük, çözücü seçiminin büyük ölçüde denemelere dayanması nedeniyle tamamiyle gerçekleştirilememiştir [9].

Katyonik konjuge asitlerin ve substituye piridin N-oksidlerin kuvvetleri amfiprotik çözücülerin yanı sıra aprotik susuz ortam çözücülerini içeren birçok çözücüde kıyaslanmıştır. Çalışılan çözücülerde protonlanmış N-oksidlerin artan asitlik kuvvetleri şöyle sıralanmıştır.

Asetonitril < benzonitril < propilenkarbonat < nitrometan < aseton < metanol < N,N-dimetilformamid < dimetilsulfoksit. Bu çözücülerdeki katyonik asitlerin pK_a değerleri sudakine benzer bulunmuştur [10].

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

1. 4. 1. 2. 2. Protobik Çözücüler

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

Asetonitril çözücü sistemi piridin çözücü sistemine göre daha kuvvetli bazik bir ortamdır. Glutamik asidin asetonitril ve piridin çözücü sistemlerindeki pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri sırasıyla 7.85, 8.49, 10.88, 12.22 ile verilmiştir. Benzer eğilim aspartik asitte de görülür, değerler; 7.00, 7.48, 10.88, 11.63'dür. İki çözücü sistemindeki pK_a değeri farklılığı monokarboksilli asitler için bulunmuştur. Bununla birlikte dönüm noktaları %90 asetonitril-suda %90 piridin-suya göre belirlenenden daha keskindir. Bu bakımdan tek amino asitli bileşiklerin titrasyonu için piridin bazlı çözücü sisteminin asetonitril bazlı çözücü sistemine göre daha iyi olduğu görülmektedir [12].

Protobik çözücülere sülfolan (TMS, tetrametilsülfon), nitrometan gibi çözücüler örnek olarak verilebilir.

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 üzerinde yapılan çalışmalarda benzen buharlarının dimer halde olduğu ortaya konmuştur. Buna göre benzen molekülü başka benzen molekülü ile etkileştğine göre başka bir asit veya baz ile de dimerleşebilir. Bu nedenle bu çözücülere mutlak anlamda inerit demek doğru değildir [2].

Çözücü karışımları ilginçtir. Çünkü iki çözücü karışımı hem fiziksel (dielektrik sabiti, yoğunluk, vizkosite) hem de kimyasal (asit- baz ve akseptör-donör özellikleri) olarak tamamen farklı bir çözücü özelliği gösterir. Çözücünün önemli bir özelliği asit-baz özelliği ile ilgilidir. Çözücünün polaritesi kadar afinitesi veya başka bir deyişle çözücünün proton donör ve proton akseptörlüğü özellikle önemlidir. Bunun yanında maddenin iyonlaşma derecesi çözücünün dielektrik sabitine bağlıdır. Ortamın dielektrik sabiti yüksekse kuvvetli iyonlaşma, dielektrik sabiti düşükse daha az iyonlaşma görülür. Ortamın dielektrik sabiti, farklı polaritedeki çözücülerin oranı ile değişebilir. Aynı zamanda çözünen asitlerin ve bazların kuvvetini de değiştirir. Çözme kapasitesinin artması, titrasyon esnasında indikatör renk değişiminin keskinliğinin artması ve daha uygun asit-baz titrasyon eğrisi vermesi nedeniyle çözücü karışımları tek çözücünden daha kullanışlıdır [12]. Saf aprotik çözücüler genel olarak asitleri ve bazları yeterince çözmezler. Aprotik-amfiprotik çözücü karışımının birçok uygulama alanı vardır. Seviyelemeyen aprotik çözücü ile çözme gücü olan amfiprotik çözücü karışımı kullanılması başarılı sonuçlar verebilir. Benzen-metanol veya heksan-etilenglikol gibi çözücü karışımları buna örnek olarak verilebilir [5].

Diüretiklerin pK_a değerleri artan asetonitril yüzdesiyle asetonitril-su karışımında belirlenmesine rağmen sadece asetonitrilde beklenen yüksek pK_a değerinden daha düşüktür.

Asetonitril-su karışımında diüretiklerin pK_a değerindeki farklılık bu ortamda ayrıcalıklı çözme olması ve muhtemelen karışımın yapısal özellikleriyle açıklanabilir. Asetonitril-su karışımında özel çözünme sonucunda oluşan pK_a değeri, su çözücü olarak tercih edildiğinde beklenenden daha küçüktür [12].

1. 4. 2. Anorganik Çözücüler

Bu çözücüler Bronsted asit-baz reaksiyonlarından çok Lewis asit-baz reaksiyonlarında kullanılır. Analitik amaçlı kullanımları çok sınırlıdır. Çünkü bunlar çoğunlukla çok aşındırıcı, toksik özellik gösteren, hava nemine ve oksijene çok duyarlı çözücülerdir. Asit-baz titrasyonları açısından önemli çözücülere fosforik 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 çok zayıf baz titre edildiğinde çözücü, titrasyonda önemli rol oynar. Uygun çözücü seçimi önem kazanır. Çünkü birçok doğal çözücü (aseton, metil etil keton ve metil izobutil keton) zayıf asidik veya bazik bileşikleri farklıdırabilir.

1. 5. 1. Çözme Kuvveti

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

1. Çözünen maddenin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve çözücü molekülleri, onların miktarı, polarlığı, asitliği, bazlığı, moleküldeki bağıl yeri,
2. Çözücünün dielektrik sabiti,

3. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları,
4. Homolog serideki karbon atomlarının sayısı ve yeri,
5. Yapıdaki çifte bağ veya aromatik grup,
6. Yapı veya sterik engelin yokluğu,

Organik bileşiklerin birçoğu polar ve apolar gruplar içerir. Bu grupların çözücü molekülleriyle etkileşimleri çözümlerini etkiler. Eğer molekülün bir kısmı hidro karbon ise fazla olur. Çözünürlüğü polar olmayan çözücülerde artar. Fakat molekül eğer polar fonksiyonel grup içeriyorsa çözücü içerisindeki çözünürlüğü suya benzer şekilde artar ve polar olmayan çözücülerde azalır.

1. 5. 2. Solvasyon

Solvasyon çözelti oluşum süreciyle yakın ilişki içindedir. Genel olarak solvasyon; çözücü ve çözünen molekül veya iyonlar arasındaki etkileşimi içerir. İyon ve moleküller polar bir çözücüde yönlendirilir ve çözücü çözünen yaklaşması sonucunda dışarıya enerji verir. Böylece sistem daha kararlı hale gelir. Solvasyon enerjisi çoğu kez kovalent bağ enerjisiyle aynıdır. Asitlerin konjuge bazlarla birlikte (anyonlu moleküller asit olması durumunda) çözünme enerjisindeki farklılık iki çözücü arasında ihmal edilebilir. Bu kabul, çözücülerin farklılaştırma etkilerinin var olmasının ana sebebidir. Solvasyon enerjisi sadece elektrostatik etki ile değil, bazikliğe ve çözücünün hidrojen bağ meyline de bağlıdır. Katyonlar ve Lewis asitleri nükleofilik çözücü molekülleri tarafından solvate edilmiş olduklarından gölgelenirler. Kovalent bağ oluştuğunda elektron eksikliği olan çözücü molekülleri (hidrojen içermezler) elektron donör anyonla etkileşir. Aktif ya da asidik hidrojen içeren çözücülerde anyonun solvasyonu çözücünün asitliği ya da onun hidrojen bağı oluşturma isteğine bağlıdır. Bu şekilde oluşan katılma ürününün kararlılığı çok farklı olabilir. Bu nedenle hidrojen bağının oluşması için gereken enerjiye bağlı olarak hidrojen bağları aminler ve asit amidlerin serbest enerjisini azaltır. pK_a değeri diğer faktörlerin de bir fonksiyonudur. Örnek olarak london kuvvetleri, iyon çifti etkisi, çözünürlük gibi [14]. Böylece sulu çözücülerdeki asitlik ve baz kuvveti her zaman susuz çözücüde bulunanlarla karşılaştırılamayacağı anlaşılır [15].

Çözücü ve çözünen molekülleri arasındaki hidrojen bağı oldukça güçlü olabilir. Örneğin asetik asitte bulunan az miktardaki N-metil asetamidi temizlemek zordur.

Çünkü bu safsızlık çözücü tarafından büyük bir kuvvetle tutulur. Çözeltide oluşan safsızlıklar spektrofotometrik olarak tayin edilebilir.

1. 5. 3. Solvoliz

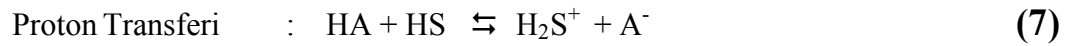
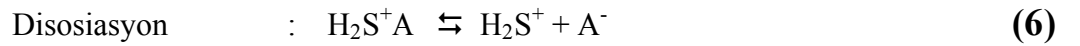
Solvoliz, elektrostatik anyon veya katyon etkileşmesine göre gerçekleşebilir. Çözücü dipolleri iyon-dipol bileşik ürününü anyon ya da katyonları şeklinde ayırır. Yani solvolizle pH değişir ve çözücü moleküllerinde bağ kırılması olur.

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

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

1. 5. 4. Dielektrik Sabiti

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



Tam iyonlaşma reaksiyonu bu iki reaksiyonun toplamıdır.



Proton transfer derecesinin ölçümü, çözünen ve çözücünün K_s 'si ve asit baz özellikleriyle belirlenir. Disosiasyonun derecesini çözücünün iyonik yükü ve dielektrik sabiti belirler. pK_a 'daki küçük bir değişim ilave edilen düşük dielektrik sabitli (hekzan ve benzen) aprotik çözücülerden veya dielektrik sabiti tert-butil alkole yakın olan benzer çözücülerden tayin edilir. 2-propanol alkol bu çözücülere örnek verilebilir. Aksine pK_a 'daki en geniş değişim dielektrik sabiti yüksek benzer çözücülerden elde edilir. Pikrik asit çözeltisi için katılan su özel bir durumdur. Tetrabutilamonyum pikrat veya hidroksitte, su ilave edildiğinde etki metil alkol ilave edilmesine çok benzerdir. Fakat pikrik asit için su ilave edildiğinde pK_a değerindeki düşüş metil alkol ilavesine göre çok daha kuvvetlidir. Kolthoff ve Chantooni suyun tert-butil alkolde bir proton alıcısı olarak hareket ettiğini ve böylece ortamda bulunanların asidin iyonlaşmasını artırdığını sonuçta pK_a beklenenden daha düşük değerde sonuçlandığını ileri sürmüştür [16].

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

Çözücünün dielektrik sabiti küçük olduğundan titrasyon esnasında homokonjugasyon reaksiyonu meydana gelir. %50 baz titre edildiğinde reaksiyon hızı artar ve maksimuma ulaşır. Homokonjugasyon reaksiyonunda kompleks formu (BHB^+) solvate serbest baz B'den daha zayıf baziktir. Bu bir bazın yarı nötralizasyon potansiyeli civarında keskin bir eğime sebep olur. Bu eğim kolayca bir titrasyon eğrisi üzerinde görülebilir [17].

Dielektrik sabitinin büyük olması yüksüz asitlerin (HA gibi) iyonlaşmasını kolaylaştırır. Çünkü çözücü yüklü taneciklerin meydana gelmesine engel olmaz. Dielektrik sabitinin küçük olması nedeniyle amonyakta iyonik maddeler sudakine göre daha az çözünür. Dielektrik sabiti sudan büyük olan sülfürik asidin ise viskozitesinin yüksek olması kristallere yapışma ve ayırmada güçlük çıkarır. İyonlar arası çekim kuvveti ortamın dielektrik sabiti ile ters orantılıdır.

1. 5. 5. Çözücünün Otoprotoliz Sabiti



$$\text{pK}_s = -\log [\text{SH}_2^+] [\text{S}^-] \quad (10)$$

$$\text{pK}_s = \text{P}[\text{SH}_2^+] + \text{P}[\text{S}^-] \quad (11)$$

Bir çözücünün pK_s değerinin büyük olması onun çalışma potansiyel aralığının büyük olması anlamına gelir. Bu yönden dipolar aprotik çözücüler çok uygun çözücülerdir. Bir çözücünün pK_s değeri çok önemlidir ve potansiyometrik, konduktometrik ve spektrometrik olmak üzere üç metotla tayin edilir. En kolay olanı potansiyometrik olandır. Çünkü $[\text{SH}_2^+]$ konsantrasyonu pH metreden kolayca ölçülür (pH metre aktiviteyi ölçer). Saf çözücünde $[\text{SH}_2^+] = [\text{S}^-]$ olacağından K_s hesaplanır ondanda pK_s bulunur [2].

Benzen, koroform, piridin, aseton gibi çözücülerde pK_s kavramı anlamsızdır. Yalnız böyle çözücülerin de çalışma potansiyel aralıkları vardır ve bu aralıklardan büyük ölçüde yararlanılır. Bir çözücünün pK_s değeri bilinmezse de onun çalışma aralığı ölçülebilir.

Bazı çözücülerin otoprotoliz sabiti tablo 1’de verilmiştir [5].

Tablo 1. 50 °C’de Bazı çözücülerin otoprotoliz ve dielektrik sabitleri.

Çözücü	Otoprotoliz Sabiti pK_s	Dielektrik Sabiti
Amfiprotik		
Asetik Asit	14.45	6.1
Asetonitril	32.2	36.0
Amonyak	33	22
Etenol	19.5	24.3
Etilendiamin	15.3	12.9
Metenol	16.7	32.6
Su	14.0	78.5
Aprotik veya Bazik		
Benzen	-	2.3
Dimetilformamid	-	36.7
Dioksan	-	2.2
n-Hekzan	-	1.9
Metil İzobütil Keton	-	13.1
Pridin	-	12.3

Bazı çözücülerin çalışma aralığı potansiyeli 0'ın altında ve üstünde 1000 mV'a kadar çıkabilir. Çalışma aralığı potansiyeli denel olarak saf çözücünün 20 mL'lik bir kısmına 0,2 mL ve 0,1 molar perklorik asit ilave edilir ve çözücünün asit sınır potansiyeli pH metre ile ölçülür. Ayrıca çözücünün 20 mL'lik bir kısmına 0,2 ml ve 0,1 molarlık TBAH ilave edilerek çözücünün baz sınır potansiyeli pH metre ile ölçülür. 0'ın altındaki potansiyeller o çözücünün bazik potansiyelleri 0'ın üstündeki potansiyeller ise o çözücünün asidik potansiyelleridir. mV değerleri pH'a dönüştürülebilir. 59 mV bir pH birimi kabul edilir. Pozitif potansiyel sınır değeri suyunkinden (+350 mV) daha büyük olan çözücüler asidik çözücülerdir. Negatif potansiyel aralığı suyunkinden daha küçük olanlar ise bazik çözücülerdir.

1. 5. 6. Çözücünün Asit ve Baz Kuvvetinin Titrasyona Etkisi



Bu reaksiyonda çözücüdeki en kuvvetli asit SH^+ asitidir. S çözücüsü, çözdüğü asitten protonu koparıp yeterli konsantrasyonda SH^+ iyonu verecek biçimde kuvvetli bazik, titrant olarak kullanılan B bazıyla da rekabete giremeyecek kadar zayıf olmalıdır. Yani;

$SH^+ + B \rightleftharpoons BH^+ + S$ reaksiyonunu kolayca kantitatif olarak verecek kadar zayıf bazik olmalıdır [12].

Bir zayıf bazın titrasyonunda kullanılacak asidik bir çözücü de titrasyonu yapılacak B bazıyla şu dengeyi verir.



Asidik çözücü de B bazıyla BH^+ iyonunu verecek kadar kuvvetli asidik, titrant olarak kullanılacak HA asidi ile titrasyon süresince reaksiyona girmeyecek kadar zayıf asidik olmalıdır.

1. 5. 7. Çözücünün Dipol Moment ve Bağ Yapısı

Polar bağ, kısmi + ve kısmi – atomlar arasında oluşan bağıdır. Polar kovalent bağların enerjisi, tam kovalent bağlarınkinden daha yüksektir. Çünkü bu bağlarda ortaklaşa kullanılan elektronların oluşturduğu bağ kuvvetine ek olarak kısmi + ve kısmi – yükler arasındaki çekme kuvvetinden ileri gelen bir kuvvet daha vardır ve polar kovalent bağlarda dipol moment oluşur.

Dipol moment = yük × uzaklık şeklinde formüle edilir.

Polar çözücülerde iyonik maddeler ve polar bileşikler daha kolay çözünür. Asetonitril ve aseton buna örnektir.

Hidrojen bağı, organik bileşiklerin yapısını güçlendirdiği halde iyon bileşiklerinin yapısını zayıflatır. Nedeni hidrojen bağlarının Vander Walls etkileşiminden kuvvetli, iyon bağlarından zayıf olmasıdır.

1. 6. Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Etkenler

1. 6. 1. Su Etkisi

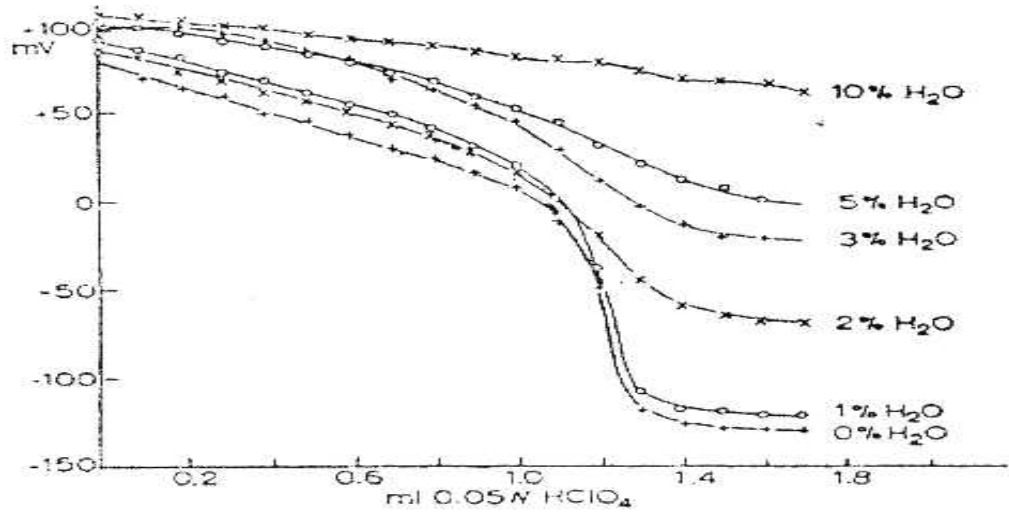
Su asidik çözücüde zayıf baz ve bazik çözücüde zayıf asit olarak proton için seviyeleme etkisi dolayısıyla çözücüyle rekabet eder. Eşdeğerlik noktası yakınlarında küçük pH aralıklarından dolayı elde edilen titrasyonlar çok hassas değildir. Su miktarı titre edilen asit ve bazın kuvvetine bağlı olarak kısmen tolere edilebilir. Birçok amin asetik asitte az çok kuvvetli bazdır. Çözücü %2–3 kadar su içerdiğinde titre edilebilir. Bir diğer yönden %0,2 kadar su, kafeinde olduğu gibi zayıf bazın titrasyonunun başarısına engel olabilir [5].

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

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

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

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



Şekil 1. % Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asitteki çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asitin 0,05 N'lik çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyon grafiği.

1. 6. 2. Sıcaklık Etkisi

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

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

1. 6. 3. Tuz Etkisi

Susuz asetik asit ortamında HCl, HBr ve HI asitleri o kadar asidiktir ki onların metal tuzları da (civa, bakır tuzları dışındaki tuzlar) asidik reaksiyon gösterir. Asidik kuvvetleri aşağıdaki sırayla azalır; HI, HBr, HCl. Perklorik asit, asetik asit ortamında kuvvetli asit olmasına rağmen alkali metal tuzların titrasyonunda indikatör elektrotta potansiyel artışına sebep olacak kadar kuvvetli asit değildir. Kolthoff ve Willman 0.002M KBr çözeltisi $2 \cdot 10^{-5}$ M perklorik asit çözeltisi gibi eşdeğer kuvvette asidik reaksiyona sahiptir. Higuchi ve Concha'ya göre klorürler ve bromürler baz gibi kaynayan susuz asetik asit içinde titre edilebilir. Burada buharlaşan halojen perklorik asit ile yer değiştirir. Pifer ve Wollish ilave edilen iyonlaşmamış nötral tuz formundaki civa asetat, susuz asetik asitteki titrasyonları tuz etkisinden korur. Susuz asetik asit içerisindeki bulunabilen serbest tuzlar civa asetat ilavesiyle uzaklaştırılabilir. Susuz asetik asit içerisindeki %3'lük çözeltisi tuz iyonlarının etkisini gidermek için gereklidir.

1. 6. 4. Sülfat İyonu Etkisi

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



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

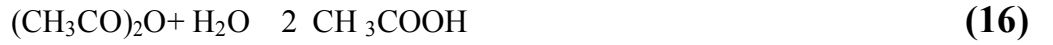
Guaniter ve Pelerin baryum asetatın susuz asetik asit içindeki çözeltisini kullanarak sülfat iyonunun bozucu etkisini ortadan kaldırmayı denemiştir. Organik baryum tuzu bu ortamda baz gibi titre edilir. Diğer yandan baryum sülfat susuz asetik asit içinde sudakinden daha fazla çözünür. Ayrıca benzidin sülfat, susuz asetik asitte pratikte çözünmez fakat benzidin perkloratın, perklorik asit ile titrasyonundaki çözünürlüğü daha fazladır.

1. 7. Çözücülerin Dengeleme Etkisi

Aminlerin su ortamındaki bazlıkları genel olarak çok zayıf ve birbirlerinden çok farklı iken formik asitte kuvvetli ve birbirlerine çok yakındır. Bunun nedeni formik asidin aminleri kuvvetlendirmesi ve bunları çok dar bir aralığa getirmesidir. Başka bir deyişle bu olay kuvvetli asidik çözücülerin aminlerin bazlık kuvvetini dengelemesidir. Dengeleme bu maddelerin protonlanması üzerinden cereyan eder. Anilinden anilinyum ve format iyonu, piridinden piridinyum ve format iyonu meydana gelir. O da bir asitle titre edilir. Bilindiği gibi format iyonu formik asit ortamında bulunabilecek en kuvvetli bazdır. Buna karşılık aynı formik asit su ortamında dengelenen ve hepside kuvvetli olan HCl , HNO_3 , HClO_4 gibi asitleri kuvvetlilikleri bakımından farklıdır. Öte yandan etilendiamin formik asidin aksine su gibi onları dengeler ve hepsi aynı kuvvette imiş gibi davranırlar. Dipolar aprotik çözücülerin dengeleme etkisi yoktur. Çünkü bunlar ne yeterince asidik ne de yeterince baziktirler.

1. 8. Asidik Titrantlar

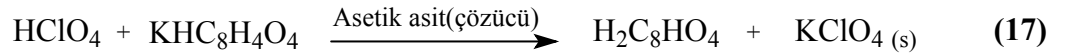
Perklorik asit bilinen kuvvetli bir asittir ve genellikle asidik titrant olarak kullanılır. Susuz ortamda perklorik asit titrantı hazırlamak için çözücü olarak genellikle asetik asit ve dioksan kullanılır. Konsantre, perklorik asidin % 72'si HClO₄ ve % 28'i H₂O'dur. Dolayısıyla titrasyon çözeltisi su ile otomatik olarak seyreltilmiştir. Çözücü asetik asit olduğunda, suya eş değer miktarda asetik anhidrit (CH₃CO)₂O ilave edilerek su uzaklaştırılır.



Titrasyonda oluşan perklorat tuzu asetik asitte çözünmez ve dönüm noktasında belirsizliğe sebep olabilir. Dönüm noktası potansiyometrik olarak belirlenirse elektrotlara zarar verebilir [11].

Perklorik asitle baz karışımı titre edilecekse asidin dioksandaki çözeltisi kullanılır. Bunun sebebi asetik asidin bazları seviyeleme etkisinin olmasıdır [18].

Potasyum hidrojen ftalat, trishidroksimetilaminometan ve difenilguanidin asetik asitteki perklorik asit çözeltisini standarize etmek için kullanılan primer standart bazlardır. Potasyum hidrojen ftalat sulu baz çözeltilerini standarize etmek için kullanılır. Hidrojen ftalat iyonu amfiprotik bir maddedir ve asetik asit içinde asitlerin ayarlanmasında kullanılacak kadar baziktir. Perklorik asitle aşağıdaki reaksiyonu verir [5].

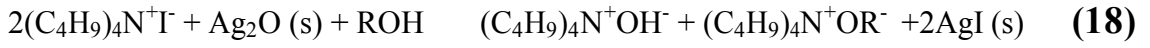


Asitten çok bazik olan simetrik ve antisimetrik 4-nitrofenil ve 4-aminofenil substituentli tetra aril porfirinler nitrobenzen ortamında potansiyometrik olarak titre edilebilir. Titre edilen bileşikler tetrabutil amonyum hidroksitle titre edilemezken perklorik asit ile yapılan titrasyonlarda iyi bir titrasyon eğrisi ve stokiyometrik dönüm noktası verir [19].

Susuz ortamda kullanılan diğer titrantlar hidrobromik asit, pikrik asit, triflorosülfonik asit, florosülfonik asit, p-toluen sülfonik asit, 2,4,6-trinitrobenzen.

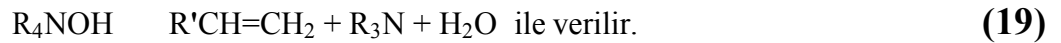
1. 9. Bazik Titrantlar

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



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

İkinci t-butilamonyum iyodatın alkoldeki çözeltisi iyon değiştirici reçine içinden geçirilir [5]. Tetraalkil amonyum hidroksit %1 kadar su ihtiva eden 2-proponalde çok dayanıklıdır. Alkali hatası meydana getirmezler. En büyük dezavantajı ise piridin, etilendiamin gibi bazik çözücülerde parçalanmalarıdır [2]. Tepkime;



Tetrabutilamonyum hidroksit kadar kuvvetli bazik özellik göstermemesine rağmen sodyum ve potasyum metoksit, metanol-benzen karışımı içinde zayıf asitlerin bazik çözücülerdeki çözeltisinin titrasyonunda kullanılır. Ayrıca titrasyonda oluşan tuz genellikle çözünmediğinden dönüm noktasının belirlenmesi güçtür [5].

1. 10. Titrasyon Çeşitleri

1. 10. 1. Termometrik Titrasyonlar

Adyabatik bir sistemde gerçekleştirilen bir reaksiyonda, kullanılan titrantın hacmine bağlı olarak çözeltinin sıcaklığının yükselmesi veya alçalması üzerine kurulmuş olan titrasyon şekline termometrik titrasyon (ΔT - mL eğrisi) denir.

Sıcaklığın yükselmesine neden olan reaksiyonlara ekzotermik, alçalmasına neden olan reaksiyonlara da endotermik reaksiyonlar denir. Termometrik titrasyonlar sonunda elde edilen ΔT - mL eğrilerine de etalpogramlar denir. Böyle titrasyonlarda titrantla titre edilen arasında sıcaklık farkı olmamalı veya çok az olmalıdır.

1. 10. 2. Kondüktometrik Titrasyonlar

Kondüktometrenin asit ve baz titrasyonlarına uygulanması oldukça yenidir. Kondüktometrik titrasyonlarda titrantın mL sayısına karşılık kondüktometreden okunan iletkenlik değeri milimetrik bir grafik kağıdına çizilir ve böylece bir eğri elde edilir.

1. 10. 3. Spektrometrik Titrasyonlar

Asit ve baz titrasyonlarında spektrometrik metot da kullanılabilir. Bu metot, aromatik aminler ve karışımları için çok iyi sonuç verir. Böyle bir titrasyonda titre edilenin (titrantın) görünür alan ve UV alanındaki absorpsiyonundan yararlanır. Ayrıca ortama ilave edilen indikatörün aynı alanlarda absorpsiyonundan da yararlanır.

1. 10. 4. Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmezken yapılan potansiyel ölçümlere dayanan yöntemlerdir. 20. Yüzyılın başından beri potansiyometrik teknikler, titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılır. Titrimetri, yüksek hassasiyetle kolay ve kullanışlı olması nedeniyle hala geniş ölçüde kullanılmaktadır. Titrant konsantrasyonu kesin

biliniyor ve kullanılan volumetrik kablara için ileri bir kalibrasyona ihtiyaç duyulmadığı sürece doğru titrasyonlar için kalibrasyon eğrilerine ihtiyaç duyulmaz [20]. Daha sonraları bu yöntemlerle iyon seçici bir membran elektrotun doğrudan potansiyeli ölçülerek iyon derişimi belirlenmektedir. Bu elektrotlar önemli ölçüde girişimlere neden olmaksızın pek çok sayıda anyon ve katyonun kalitatif tayininin hızlı ve uygun olarak yapılmasına imkan sağlar.

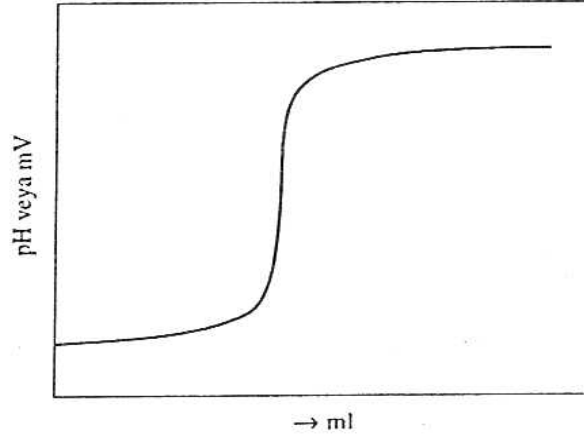
Bir elektrotun potansiyeli içine daldırıldığı çözeltilde bulunan iyon veya iyonların aktivitelerine bağlıdır. Bu iyon veya iyonlar elektrot elementinin tuzlarından gelebileceği gibi elektrot elementiyle ilgisi olmayan başka bir elementin tuzlarından da gelebilir. Potansiyometri bu temeller üzerine kurulmuştur.

Bir karşılaştırma elektrodu ve uygun bir ikinci elektrot ile oluşturulan elektrokimyasal hücrelerde ölçülen gerilim değerleri kullanılarak hücrenin çözeltilindeki iyonların nicel analizine potansiyometri denir. Potansiyometrik tayinle yapılan tayinler genellikle iki gruba ayrılır.

- a) Direkt potansiyometrik tayinler
- b) Potansiyometrik titrasyonlar

Direkt potansiyometrik tayinde, dengede bulunan bir çözeltildeki iyon (iyon cinsleri) konsantrasyonu tayin edildiği halde potansiyometrik titrasyonlarda iyonun bütünü tayin edilir.

Potansiyometrik titrasyonlar genellikle çok zayıf asit ve bazları, bazen de asit ve baz karışımlarını titre etmek için kullanılır. Bunun için bir pH metreten yararlanılır. Bir pH metrede iki skala bulunur. Bunlardan biri pH, diğeri mV skalasıdır. Bu nedenle bir pH metre aynı zamanda bir potansiyometredir. Titrasyonlarda bu skalalardan birinden yararlanılır ve kullanılan titrantın hacmine (mL olarak) karşı skaladan okunan mV değerleri milimetrik bir grafik kağıdına geçirilir. Böylece görünüşü kabaca S' ye benzeyen bir titrasyon eğrisi elde edilir. Bu eğriye bazen sigmoit de (S'ye benzeyen anlamında) denir.



Şekil 2. Potansiyometrik bir titrasyon eğrisi (sigmoid)

Potansiyometrik titrasyonlarda titrant kesikli olarak elle ilave edilebileceği gibi otomatik olarak cihazlarla da ilave edilebilir. Hatta böyle cihazlar titrasyon eğrisini bile çizebilir.

Potansiyometrik yöntemlerin gerektirdiği düzenekler basit ve ucuzdurlar. Bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve potansiyel ölçüm cihazını içerir. Çözeltiye daldırılan iki elektrotla meydana getirilen galvanik pilin (hücrenin) potansiyeli (EMK) ölçülür. Bu elektrotlardan biri indikatör, diğeri referans (standart) elektrottur. Referans elektrot potansiyeli, daldırıldığı çözeltilerden etkilenmez. Potansiyeli sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır, sıcaklık yükselmesi potansiyel düşmesine neden olur. İndikatör elektrot daldırıldığı çözeltilerde bulunan elektroaktif iyonun konsantrasyonuna bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Bu özellik Nerst denklemiyle verilir.

$$E = E_0 - 0,059/n \log a_i/a_y \quad (20)$$

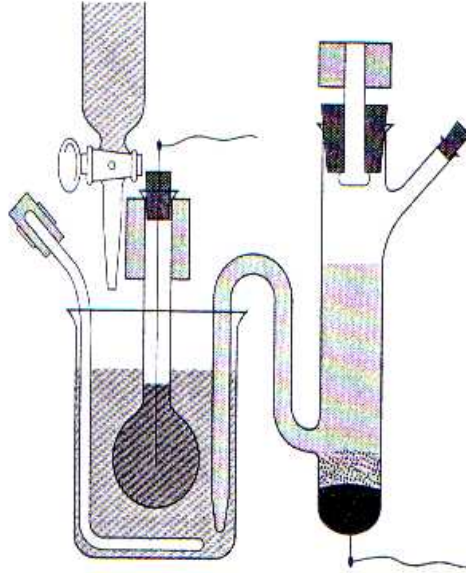
a_i : indirgenmiş iyon , a_y : yükseltgenmiş iyon

Potansiyometrik dönüm noktası yaygın olarak kullanılmaktadır. Elde edilen veriler indikatör kullanılarak elde edilenden daha doğru sonuçlar verir. Özellikle renkli ve bulanık çözeltilerin titrasyonunda ve çözeltilerde bulunması istenmeyen türlerin varlığının saptanmasında kullanılır. Ne yazık ki otomatik titrant kullanılmadıkça bu yöntem indikatör kullanılarak gerçekleştirilen titrasyona oranla zaman alıcıdır. Potansiyometrik titrasyon tekniğinin önemli bir avantajı spektrometrik metotla belirlenemeyen asitlik sabiti değerinin belirlenmesinde kullanılmasıdır.

Ayrıca potansiyometrik titrasyonlar birçok veriyi başarıyla verebilir, titrasyon grafiklerini oluşturabilir ve elde edilen asitlik sabitleri yüksek kesinliktedir [21].

İndikatör elektrot olarak en çok cam elektrot kullanılır. Cam elektrotlar hidrojen iyonlarına duyarlıdır. Genellikle özel bir lambaya bağlanmış iç referans elektrotlu ve içi çözeltiyle doldurulmuş yüksek dirençli cam gövdeden oluşur [22]. Cam elektrot hem asit hem de baz titrasyonlarında tekrarlanabilir ve iyi sonuçlar verir. Ancak, bazik çözücülerde alkali alkoksitlerin kullanıldığı titrasyonlarda iyi sonuç vermez. Tekrarlanan sonuçlar arasında farklar görülür. Bu farklar alkali hatası denilen bir hatadan ileri gelir. Alkali hatası titrasyon eğrisinin sıçrama aralığını ve sıçrama aralığı potansiyelini düşürür.

Buna rağmen elde olmayan nedenlerle bazen alkali alkoksitler de kullanılır. Ancak laboratuarlarda bir tetraalkilamonyum hidroksit varsa, alkoksit kullanmaya gerek kalmaz. Tetraalkilamonyum katyonunun çapı potasyum katyonunkinden bile büyük olduğundan alkali hatası meydana gelmez. Çünkü cam elektrottaki cam (özel) yüzeyinden tetraalkilamonyum katyonu, sodyum ve potasyum iyonları gibi difüzenemez.



Cam Elektrot

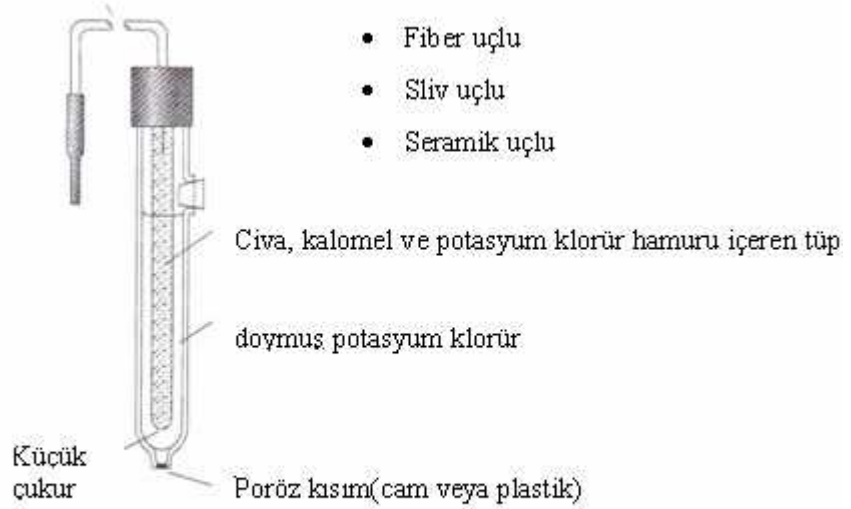
Cam elektrot kullanılmadığı zamanlarda saf suya veya hangi çözücüde çalışılıyorsa o çözücüye daldırılmış olarak bırakılmalıdır.

İndikatör elektrot olarak son zamanlarda altın-altın asetat veya platin-platin çiftleri de kullanılmaktadır. Ancak bunlar henüz yaygın hale gelmemiştir. Ayrıca anyon ve kationun doğrudan potansiyometrik ölçümlerle hızlı ve seçici tayinine imkan veren çeşitli membran elektrotlar da vardır [23–26].

Potansiyometrik titrasyonlarda en çok kalomel referans elektrot kullanılır. Kalomel referans elektrotlar doygun civa (I) klorür ile temasta olan civadan oluşur. Bilinen konsantrasyonda KCl içerir. Elektrotta aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Böyle bir reaksiyonun potansiyeli klor iyonu konsantrasyonuna bağlıdır. Kalomel referans elektrot başlıca aşağıdaki şekilde bulunur;



Kalomel Elektrot

Fiber uçlu (tıkaçlı) kalomel elektrot içine aldığı çözeltiliye fiber tıkaç vasıtasıyla temas eder. Bu elektrot dielektrik sabiti 5'ten büyük olan çözücülerde iyi sonuç verir. Bir çözücünün dielektrik sabiti büyük olursa içindeki serbest iyonların konsantrasyonu büyük ve dolayısıyla çözeltinin elektriksel direnci düşük olur.

Bunun sonucu potansiyel düşmesi (IR) az olur. Dielektrik sabiti düşük çözücülerde iyonlar iyon çiftleri halinde bulunurlar. İyon çiftleri genelde bir molekül gibi davranırlar.

Fiber uçlu elektrodun en büyük sakıncası, fiber ucun zamanla tıkanması ve elektrodun titrasyon ortamıyla ilgisinin kesilmesi. Bu gibi durumlarda elektrotun fiber ucunun ince bir zımpara kâğıdıyla zımparalanması iyi sonuç verebilir ve uç açılıp fonksiyonunu yerine getirebilir.

Sliv uçlu elektrotlarda fiber tıkaç yerine iç içe geçmiş cam borular bulunur. Kalomel elektrotla çözelti arasındaki temas bu boruların arasından sızan elektrot çözelti vasıtasıyla sağlanır. Bu tip elektrodun en büyük sakıncası, elektrot çözeltisinin ortama geçişinin iyi ayarlanamamasıdır.

Seramik uçlu elektrotlarda, elektrot çözeltisiyle içinde titrasyon yapılan çözelti gözenekli seramik bir silindir vasıtasıyla temas eder. Böyle bir elektrot yukarıda adı geçen elektrotlardan daha kullanışlıdır.

Elektrot içindeki çözelti, ortama fiber uçlu elektrottakinden bile yavaş geçer. Buna rağmen, titrasyon ortamındaki çözelti elektrotun içine geçemez ve dolayısıyla elektrot zehirlenmesi olmaz.

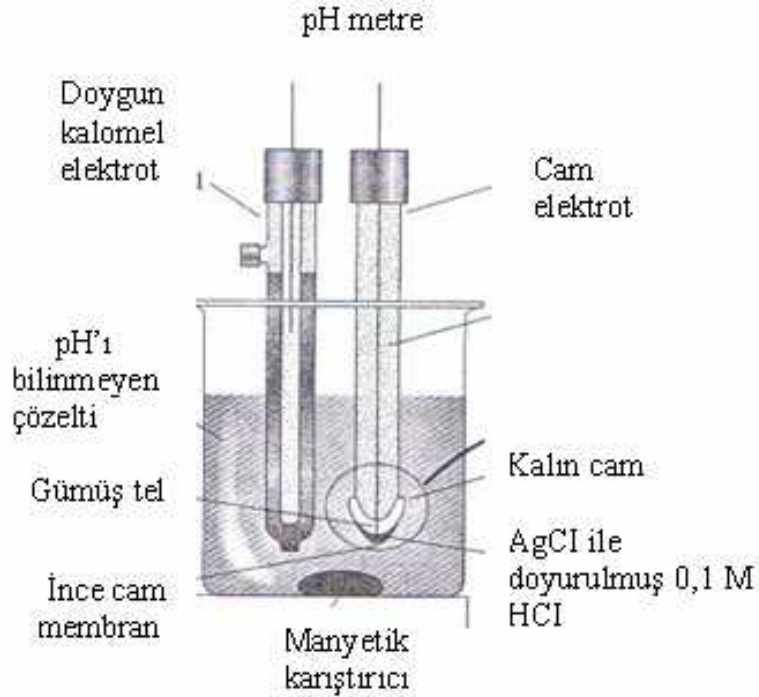
Kalomel elektrottaki sulu doymuş potasyum klorür çözeltisi boşaltılıp yerine potasyum klorürün mutlak metanoldeki doymuş çözeltisi koyulursa daha iyi bir sıçrama aralığı dolayısıyla daha iyi sonuç alınır. Mutlak metanolda doymuş potasyum klorür çözeltisi yerine 2-propanolde tetrametilamonyum klorür çözeltisi de kullanılabilir. Referans elektrot olarak kalomel elektrottan başka gümüş-gümüş klorür elektrot da kullanılır. Bu elektrot özellikle yüksek sıcaklıklarda yapılacak titrasyonlar için tercih edilir ve aşağıdaki reaksiyona dayanır.



Gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine gümüş elektrotun batırılmasıyla elde edilir. Bu elektrotun kalomel elektrotta olmayan bir avantajı 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmesi olmasıdır. Ayrıca civa (I) iyonları gümüş iyonlarına nazaran daha az numune bileşenleriyle reaksiyona girer. Bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına sebep olur.



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

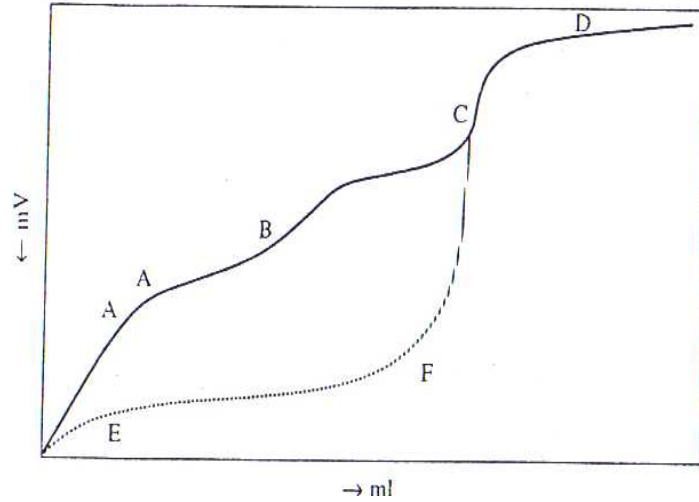


Potansiyometrik pH ölçümü için elektrot sistemi

Potansiyometrik titrasyonla elde edilen eğrilerin şekilleri titrasyon ortamında cereyan eden reaksiyonlar hakkında ipuçları verir. Çünkü eğrilerin şekilleri üzerinde çeşitli faktörler rol oynar. Bu faktörler başlıca şöyledir:

1. Titrantın ve titre edilenin asitlik ve bazlık kuvveti,
2. Titrantın ve titre edilenin konsantrasyonu,
3. Ortamda bulunan yabancı maddeler,
4. Çözücünün cinsi (dielektrik sabiti, dipol momentini, hidrojen bağı yapısı yapmaması),

Dielektrik sabiti küçük olan benzen, kloroform, dioksan gibi çözücüler potansiyometrik titrasyonlar için pek uygun sayılmaz. Bu çözücülerin yüksek elektriksel dirençleri nedeniyle tekrarlanabilir potansiyelleri okumak bir hayli güçtür.



Şekil 3. Potansiyometrik asit titrasyonunda homokonjugasyonun eğrinin şekline etkisi.

Çözücülerin hidrojen bağıyla ilgili özelliklerinin biraz daha yakından incelenmesi potansiyometride çok önemlidir.

Titrasyon başlangıcında eğrinin yaklaşık çizgisel olmasının nedeni, çözeltinin henüz iyice tamponlanmamış ve ortamda asit konsantrasyonunun büyük olmasıdır (A noktasına kadar). Titrasyona yeni başlandığında titre edilen asidin anyonu henüz eser orandadır. Ortamda iyi bir tampon meydana gelmemiştir. İyi bir tampon için asit ve bazın konsantrasyonları oranının 10–0,1 arasında olması gerekir (en iyisi 1 olmasıdır). Tamponlanmanın iyice olduğu yerlerde titrasyon eğrisi daha az yükselir (A-B).

Bu durum yarı nötralizasyon noktasının yakınına kadar devam eder. Bundan sonra eğride başlangıçtaki kadar olmasa bile bir yükselme olur (B noktası). Çünkü bu bölgede çözeltinin tamponluğu zayıflamış ve yarı nötralizasyon noktasında ise en aza inmiştir. Bu anda ortamda sadece HA_2^- ve BH^+ iyonları bulunur. Titrasyona devam edildiğinde ortam tekrar tamponlanmaya başlar. Ancak bu kez ortamdaki tampon başlangıç bölgesindeki HA/HA_2^- tamponu değil, HA_2^-/A^- tamponudur.

Bu tampon titrasyonunun dönüm noktası yakınına kadar devam eder. Neredeyse çözücünün negatif potansiyeli düşmesi düşük olur. Ancak, bu sıçrama yine de yarı nötralizasyon noktasında görülen sıçramadan daha keskindir.

Dönüm noktasına gelindiğinde ortamda yalnızca BH^+ ve A^- iyonları bulunur (C noktası). Baz ilavesine devam edildiğinde ortamda bu defa da bazik B/BH^+ tamponu meydana gelir ve eğri çok az bir yükselmeyle (seyrelme etkisi de düşünülmeli) devam eder. Burada akla pozitif yüklü HB_2^+ homokonjugatı da gelebilir. Ancak, böyle bir konjugatın meydana gelmesine oldukça az rastlanır.

Ortamda hidrojen bağlı bileşik (homokonjugat) meydana gelmeseydi, yaklaşık EFCD eğrisi elde edilmiş olurdu.

Zayıf bazların kuvvetli asitlerle titrasyonunda da benzer reaksiyonlar meydana gelir ve benzer titrasyon eğrilerinden söz edilir.

Hidrojen bağı yapan çözücüler daha önce de söylendiği gibi hidrojen bağı donörü ve akseptörü diye ikiye ayrılır.

Hidrojen bağı donörü olan çözücüler asidik çözücülerdir. Bunlar zayıf bazları titre etmek için kullanılır ve başlıca üçe ayrılır:

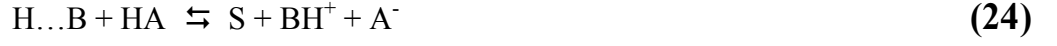
1. Yeterince az asidik olan çözücüler
2. Yeterince asidik olan çözücüler
3. Yeterinden çok asidik olan çözücüler

Yeterinden az asidik olan çözücülerde, çözücü molekülü SH ile titre edilmek istenen baz (B) arasında,



şeklinde hidrojen bağı olan yeni bir bileşik meydana gelir.

Böyle SH... B şeklinde hidrojen bağı olan bir baz, yalın haldeki B bazından daha da zayıftır. Bundan dolayı titrant olarak kullanılan HA asidiyle aşağıdaki gibi ancak bir denge reaksiyonu verir.



Çünkü SH... B hidrojen bağı kompleks molekülünden B bazını ayırmak için ayrıca bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerjiyi temin edecek bir kaynak olmadığından böyle bir ortamda B bazını titre etmek iyi sonuç vermez. Başka bir deyişle böyle titrasyonlardan dönüm noktası tespiti güç olan titrasyon eğrileri elde edilir. Bunların ise analitik bir önemi yoktur.

Yeterince asidik olan çözücülerde, çözücü molekülü (SH) ile titre edilmek istenen B bazı arasında,



dengeleri meydana gelir. İkinci dengede meydana gelen S^- iyonu SH çözücüsünde bulunabilecek en kuvvetli bazdır. Başka bir deyişle, ortamda B bazının yerine ondan daha kuvvetli olan S^- bazı meydana gelmiştir. B bazı titrant olarak kullanılan HA asidiyle kantitatif olarak reaksiyona girmediği halde, S^- bazı girer. Bu durum tek yönlü aşağıdaki reaksiyonla gösterilir.



Seçilen SH çözücüsü B bazıyla reaksiyona girip S^- iyonunu verecek kadar kuvvetli asidik, buna karşılık titrant olarak kullanılan HA asidiyle, konsantrasyon avantajına rağmen rekabet edemeyecek kadar da zayıf asidik olmalıdır. Yani S^- bazı, A^- bazından çok daha kuvvetli olmalı ve protonu kendi üzerine çekebilmelidir.

Bilindiği gibi bir asit ne kadar zayıfsa konjuge bazı o kadar kuvvetlidir. Mevcut durumda A^- iyonu S^- iyonu ile rekabet edemeyecek kadar zayıf bazik olduğuna göre, SH asidi de (çözücü molekülü) titrant olarak kullanılan HA asidiyle rekabet edemeyecek (HA'nın konsantrasyon dezavantajına rağmen) kadar zayıf asidik demektir.

Yeterinden fazla asidik çözücülerdeyse tek yönlü,



reaksiyonu cereyan eder. Yani çözülen B bazı tamamen protonlanır. Bundan sonra titrant olarak kullanılan HA asidi, SH asidiyle rekabete girip onun konjuge bazı olan S⁻'yi protonlayıp SH haline dönüştüremez, dolayısıyla titrasyon olmaz. Bir bazı titre etmek için asidik çözücü kullanılmalı, ama çözücünün asitliği belli sınırlar içinde olmalıdır. Bu da ancak çeşitli asidik çözücülerini denemek suretiyle tespit edilir.

Hidrojen bağı akseptörü olan çözücüler bazik çözücülerdir. Böyle çözücüler zayıf asitleri titre etmek için kullanılır. Bunlarda asidik çözücülerde olduğu gibi üçe ayrılır.

1. Yeterince bazik olmayan çözücüler
2. Yeterince bazik olan çözücüler
3. Yeterinden fazla bazik olan çözücüler

Çözücü yeterince bazik değilse, böyle bir ortamda çözülmüş olan HA asidiyle, çözücü molekülü S arasında aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Bu reaksiyon sonucu titre edilmek istenen HA asidi S molekülü ile hidrojen bağı verir ve sabitleşir. Başka bir deyişle, daha zayıf bir asit durumuna gelir.



Çünkü (29). reaksiyon (30). reaksiyondan daha güç meydana gelir. Daha öncede söylendiği gibi hidrojen bağıyla bağlanmış olan bir maddeyi serbest hale getirip titre

etmek için enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerji bir yerden temin edilemediğine göre, yeterince bazik olmayan çözücüler titrasyonu kolaylaştıracak yerde zorlaştırır.

Çözücü yeterince bazikse, çözücü molekülü (S) ile titre edilmek istenen HA asidi arasında aşağıdaki reaksiyon meydana gelir:



Reaksiyonda meydana gelen SH^+ asidi ortamda bulunabilecek en kuvvetli asit olduğundan, titrant olarak kullanılan B bazıyla kolayca aşağıdaki reaksiyona girer.



Böyle çözücülerde konsantrasyon avantajına rağmen, S bazı, B bazıyla rekabet edemez. Buna göre, yeterince bazik bir çözücü, titre edilmek istenen HA asidiyle reaksiyona girip SH^+ iyonu verecek kadar bazik titrant olarak kullanılan B bazıyla konsantrasyon avantajına rağmen rekabet edemeyecek kadar da zayıf bazik olmalıdır.

Çözücü yeterinden daha fazla bazikse, bu defa da aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Bunun sonucu titrant olarak kullanılan B bazı çözücü molekülü S bazıyla rekabete giremez. Başka bir deyişle, beklenen aşağıdaki reaksiyon meydana gelemez.



Dolayısıyla HA asidi B bazıyla değil, S bazıyla (çözücü molekülü) reaksiyona girer. Nötralleşme çözücü molekülleriyle HA asidi arasında olur. Bu istenen değil istenmeyen bir reaksiyondur.

1. 11. Titrasyon İçin Uygun Çözücü Seçimi

Asit –baz titrasyonlarında önemli nitelikler şunlardır:

Zayıf asitler daha bazik çözücülerde daha kantitatif titre edilirler.

Çözücünün öz iyonlaşma sabiti küçük olana öncelik verilmelidir. Bu çözücülerde eşdeğerlikten dolayı pH sıçraması daha büyüktür. Böylece doğruluk artar.

Dielektrik sabiti titrasyon tepkimesinin tamlık derecesine etki eder. Çözücünün dielektrik sabiti ne kadar büyükse tepkimenin tamlığı o kadar fazla olur.

Dielektrik sabitinin asitlik bazlık sabitleri ve etkisi asit ve bazın türüne bağlıdır. Yüksüz asit ve bazlarda,



Dengeleri nedeniyle yük değişimi olur. Bu nedenle bu tür asit ve bazların asitlik-bazlık sabitlerinde dielektrik sabiti etkin olur. SH çözücüdür. Örneğin asetik asidin sudaki asitlik sabiti 10^{-5} iken etanoldeki asitlik sabiti 10^{-10} dur. Çünkü bu çözücülerin dielektrik sabitleri sırasıyla 78,5 ve 24,3'tür. Diğer taraftan asit veya baz yüklü türden ise çözücülerdeki dengesi ile iyonsal yük değişimi olmuyorsa dielektrik sabiti fazla etkin olmaz. Örneğin, aşağıdaki asit ve baz dengeleri gibi reaksiyonlarda çözücünün dielektrik sabiti fazla etkin olmaz. NH_4^+ 'nın sudaki asitlik sabiti $10^{-9,2}$ iken etanoldeki sabiti 10^{-10} dur.



1. 12. Susuz Ortam Titrasyonlarında Yaygın Kullanılan Bazı Çözücüler

Etilen Diaminindeki Titrasyonlar: Etilen diaminin öz iyonlaşma sabiti $5 \cdot 10^{-16}$, dielektrik sabiti 12,5'tir.

Sulu ortamda doğrudan titre edilemeyecek kadar zayıf olan asitlerin titrasyonu için iyi bir çözücüdür. Bu çözücüde fenoller, amino asitler, çok zayıf karboksilik asitler sodyum amino etoksi kuvvetli bazı ile titre edilebilir. Titrasyon sonu potansiyometrik olarak saptanır.

Buzlu Asetik Asitteki Titrasyonlar: Asetik asidin öz iyonlaşma sabiti $3,5 \cdot 10^{-15}$, dielektrik sabiti 6,1'dir. Bu çözücü suda doğrudan titre edilemeyen çok zayıf bazların titrasyonu için uygundur. Karboksilli asitlerin K^+ , Na^+ , NH_4^+ tuzları, Na_2SO_4 , $NaBr$ ve $NaHCO_3$ buzlu asetik asitte kolayca titre edilebilir. Titre edici kuvvetli asit olarak asetik asitte çözülmüş perklorik asit kullanılır. Ayar için potasyum hidrojen ftalat kullanılır. Titrasyonlarda iyi sonuç alabilmek için ortamda suyun bulunmaması gerekir. Reaktiflerdeki su, ortamlarına asetik anhidrit katılarak giderilir. Titrasyon sonu potansiyometrik olarak saptanır.

Metanol ve Etanoldeki Titrasyonlar: Metanolün öz iyonlaşma sabiti $2 \cdot 10^{-17}$, dielektrik sabiti 32,6'dır. Etanolün öz iyonlaşma sabiti $8 \cdot 10^{-20}$, dielektrik sabiti 24,3'tür.

Bu çözücülerde NH_4^+ gibi yüklü asitlerin titrasyonları yürütülür. Titre edici baz olarak sodyum etoksi ve sodyum metoksi kuvvetli bazıları kullanılır. Titrasyon sonucunu saptamada potansiyometrik yöntem öncelik verilir.

Metil İzo Bütil Ketonda Titrasyonlar: Bu çözücü nötrale yakın bir niteliktedir. Hem zayıf asit hem de zayıf bazların titrasyonları için uygundur. Kuvvetli asit karışımlarının titrasyonunda da kullanılır. Asitlerin kuvvetlerini farklandırarak birçok asidin yan yana titrasyonunu sağlar. Örneğin bu çözücüde;

1. H_2SO_4 iki basamaklı titrasyon eğrisi verir.
2. HCl ve perklorik asit karışımı önce perklorik asit basamağını sonra HCl basamağını verir.
3. Perklorik asit ve sülfürik asit karışımı ayrı ayrı basamakları verir.
4. Perklorik asit, HCl, salisilik asit ve fenol karışımı her birine ilişkin ayrı basamaklar verir.

Titre edici baz olarak $(C_4H_9)_4NOH$ tetrabutil amonyum hidroksit kuvvetli bazı kullanılır. Bu baz 2-propanolde çözümlenerek hazırlanır. Zayıf bazların titrasyonunda ise dioksanla hazırlanmış perklorik asit çözeltileri kullanılır. Bu çözücüde de titrasyon sonu saptanmasında potansiyometrik yöntem önceliklidir.

1. 13. Asitlik Sabitinin Tayini

1. 13. 1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Titrasyon sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilmiştir. Dönüm noktaları ilave edilen titrant hacmine (mL) karşılık mV değerindeki en büyük sıçramanın olduğu noktalardır.

Bu değerlerden de yarı nötralizasyon noktaları belirlenmiştir. Zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki pK_a değerleri pH değerlerine eşit olduğundan pH değerleri pK_a değerleri olarak alınmıştır. Zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide

$$pH = pK_a + \log\left[\frac{A^-}{HA}\right] \quad (45)$$

eşitliğinden yarı nötralizasyonda ,

$$[A^-] = [HA] \quad \text{olduğundan,} \quad (46)$$

$$pH = pK_a \quad \text{elde edilir [27-29].} \quad (47)$$

Potansiyometrik titrasyon sonucu elde edilen verilerden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci türev ve ikinci türev eğrisi çizilir. Bunun için $\Delta E/\Delta V$ değeri hesaplanarak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilir.

1. 13. 2. Gran Metodu

Potansiyometrik titrasyon verilerinin doğrusallaştırılmasında kullanılan başlıca metod Gran metodudur. Orjinal Gran fonksiyonları dönüm noktasının belirlenmesinde klasik metodların başarısız oldukları ve titrasyondaki reaksiyonların kantitatif olarak göz önüne alınmadığı hesaplamalar için ileri sürülmüştür. Buna rağmen çok düşük denge sabitli titrasyon reaksiyonları için orijinal gran lineer eğrilerinde dikkate değer bir kavislenme görülür. Gran metodunda titrant hacmine karşı elektrot potansiyeli yerine titrasyondaki her bir nokta için ortamda kalan analit konsantrasyonuna karşı grafik

izildiğinde ekivalens noktasında konsantrasyonun sıfıra kadar azaldığı doğrusal kısım esas alınır. Benzer şekilde ekivalans noktasından sonraki titrantın konsantrasyon eğrisi konsantrasyondaki artma ile doğrusal bir grafik oluşabilir. Konsantrasyon dönüm noktasında sıfıra ulaşır. Bu metod titrasyon verileri için kullanıldığında, biri ekivalens noktasından önce okunan değerler için ikincisi ekivalans noktasından sonra okunan değerler için iki fonksiyon türetilebilir.

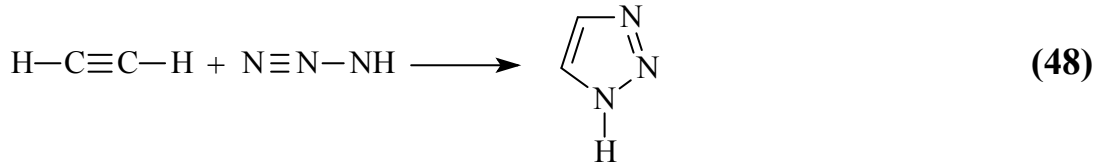
Her F fonksiyonu titrant hacmi V'ye lineer olarak bağlıdır ve her iki eşitlik ekivalans noktasında sıfıra eşittir. Bu nedenle ekivalans noktasına ulaşmak için gereken değerlerin konumunu bir veya daha fazla doğru ile eksenin kesiştiği nokta belirler. F fonksiyonu Gran metodu ile türetilmiştir.

2. ASİTLİK ÇALIŞMALARI (POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLAR)

2. 1. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri

Beşli halkada birden fazla hetero-atom bulunan bileşiklere azoller denir. Beşli halka üç tane azot ihtiva ediyorsa böyle bileşiklere de triazoller denir. Triazollerin iki izomeri vardır. 1,2,3-triazoller (osotriazoller) ve 1,2,4-triazoller.

1,2,3-triazol, k.n. 206° olan sıvı bir bileşiktir, kararlıdır, tautomeri şekilleri vardır. Asetilen eterli çözeltide azotür asidiyle (N₃H) etkinleştğinde en basit 1,2,3-triazol meydana gelir.



1,2,4-triazol ise e.n. 121° , k.n. 260° olan katı bir bileşiktir, oldukça kararlıdır. Tautomer şekilleri vardır. En basit 1,2,4-triazol sentezlemek için formilhidrazin yani (formhidrazit) formamitle etkileştirilir [30].

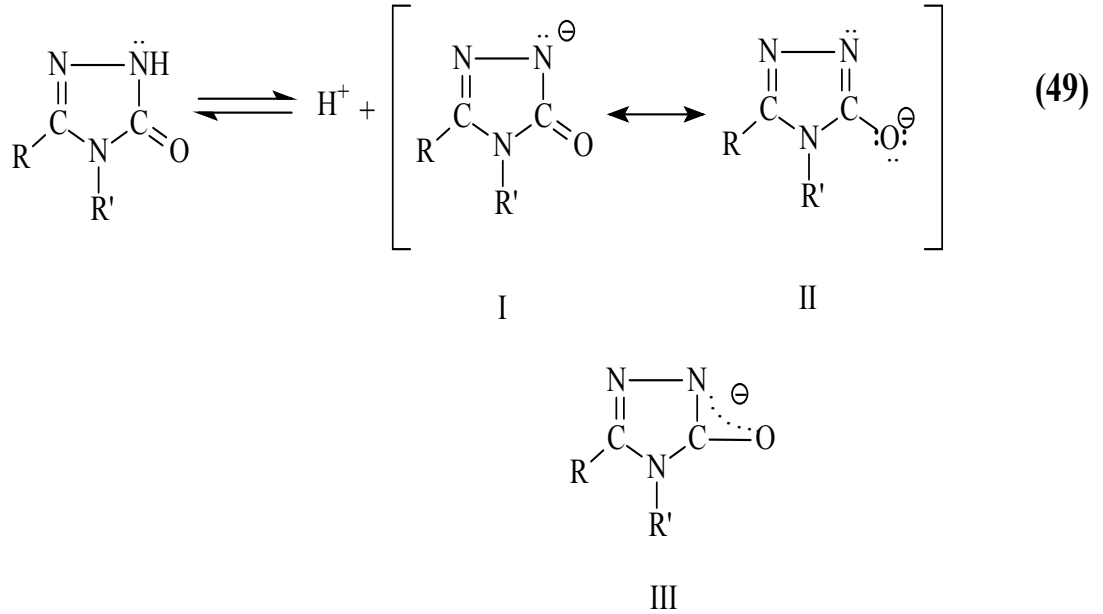
Her ikisi de aromatik karakterde olan bu halkalarda hidrojen taşıyan azot atomlarının elektronik yapısı pirroldeki azot atomununki ile aynıdır. Diğer azot atomlarının elektronik durumu ise diazollerdeki hidrojen taşımayan azot atomlarının durumu gibidir. Triazoller zayıf asidik özelliğe sahiptir. Azot atomlarından dolayı rezonans etkisiyle azotun elektron çifti salmasıyla diğer azotların elektron yoğunlukları ve buna bağlı olarak da bazlık gücü artar. Triazoller diazollerden daha zayıf bazik özellik gösterirken tetrazoller üç tersiyer azot atomunun indüktif etkileri sonucu hemen hemen bir alifatik karboksilli asit kadar kuvvetli bir asitlik gösterir.

Terapatik aktiviteye sahip birçok biyolojik maddenin yapısında beşli halka bulunmaktadır. Bunlardan bazıları da 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleridir.

Antifungal, antibakteriyel, antiastım, antitümör, antiHIV, antiviral, antidepresant, tüberkülostatik, iltihap önleyici, yağ miktarını düşüren, idrar söktürücü, yüksek tansiyon düşürücü, ateş düşürücü, yatıştırıcı, bitki büyüme düzenleyicisi, kan damarı genişletici, aritm önleyici, kan şekeri düşürücü, ağrı kesici v.b olmak üzere çok geniş bir alanda biyolojik aktiviteye sahip bileşikler olduğu bilinmektedir.

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

1,2,4-Triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasının zayıf asidik özellik taşıdığı bilinmektedir [31-41]. Bu nedendir ki 3-alkil(aril)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri sodyum hidroksitli veya sodyum etoksitli ortamda çözünürler.



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

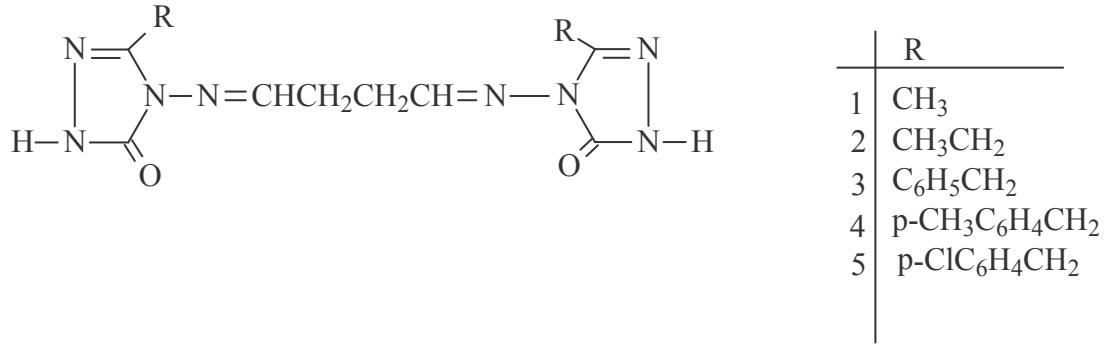
Zayıf asidik özelliğe sahip 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasının asitliğini belirlemek ve pK_a değerlerini tayin etmek amacıyla sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda daha önce belirtilen nedenlerden dolayı bileşiklerin susuz bir çözücüdeki çözeltisi tetrabutilamonyum hidroksit (THAH) ile potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır.

Son yıllarda ise 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak asitlik sabitlerinin belirlendiği bazı çalışmalar yapılmıştır [42-90].

2. 3. Deneylerde Kullanılan Madde ve Cihazlar

2. 3. 1. Çalışılan Maddeler

Kaynak [91]'e göre sentezlenen ve asitlikleri incelenen N,N'-bis(3-alkil(aril)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on -4-il)-1,4-butandiimin'in yeni türevleri aşağıda verilmiştir



N,N'-bis(3-metil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (1 bileşiği),
N,N'-bis(3-etil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (2 bileşiği),
N,N'-bis(3-benzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (3 bileşiği),
N,N'-bis(3-p-metilbenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin
(4 bileşiği),
N,N'-bis(3-p-klorobenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin
(5 bileşiği),

2. 3. 1. 2. Çözücüler

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

2. 3. 1. 3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan ve bazik bir titrant olan TBAH kullanıldı. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutilamonyum hidroksit'in (TBAH) 2-propanoldeki standart 0,1 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0.05 N'lik çözeltisi kullanıldı. Çözelti Merck firmasından alınmıştır.

2. 3. 1. 4. Cihazlar

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

2. 3. 2. Hazırlanan Çözeltiler

4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin 2 -propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Titrant olarak da TBAH'ın 2-propanoldeki 0,1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

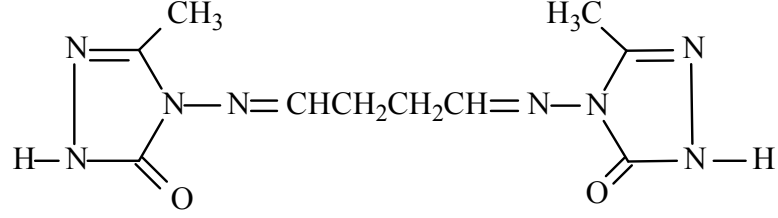
2. 3. 3. Deneyin Yapılışı

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

3. BULGULAR

Kaynak [91]'e göre sentezlen 5 adet N,N'-bis(3-alkil(aril)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiminin asetonitril, 2-propanol, tert-butil alkol ve N,N-dimetilformamid çözücülerindeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen mV değerleri titrant hacmine (TBAH)'e karşı Tablo 2-6'da verilmiştir. Ayrıca asitlerin mL-mV titrasyon grafikleri de Şekil 4-8'de verilmiştir. Bu grafikler excel programında, maddelerin formülleri Chemwindow 6.0 programında çizilmiştir. Asitlerin formülleri, okunan pH ve mV değerleri ve çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.

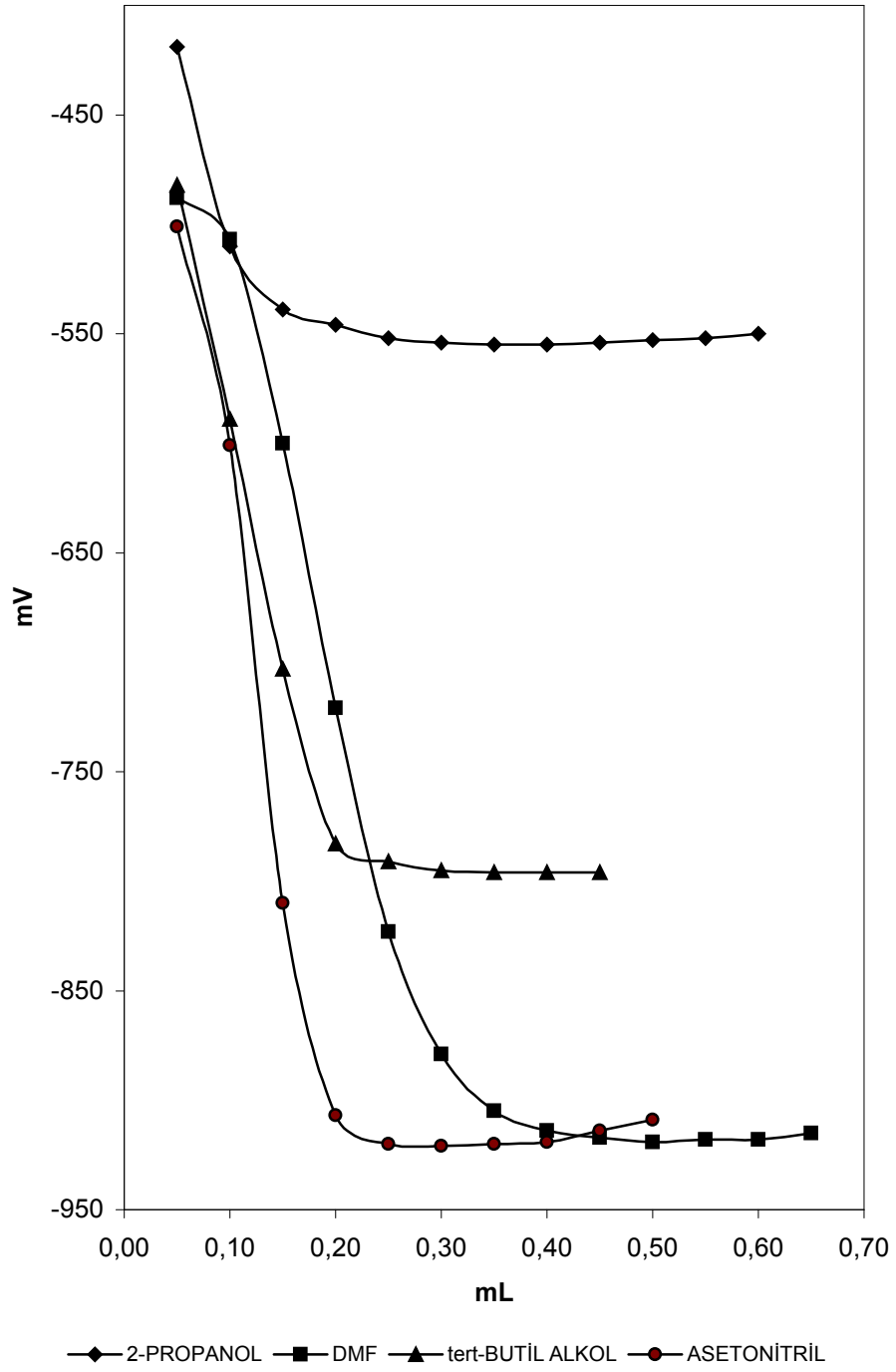
**3. 1. N,N'-bis(3-metil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin
(1 bileşiği)**



1

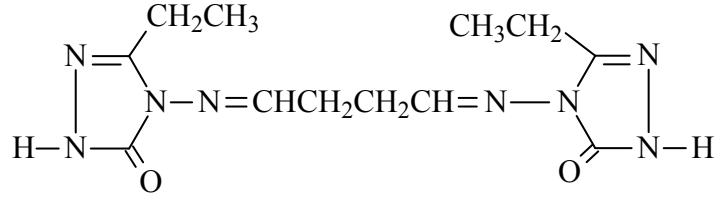
Tablo 2. N,N'-bis(3-metil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiğinin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

1 Bileşiği	DMF		tert-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,05	15.43	-488	14.89	-487	14.95	-501	13.78	-419
0,10	15.80	-507	16.89	-589	16.81	-601	15.44	-510
0,15	17.56	-600	19.04	-703		-810	15.96	-539
0,20	19.91	-721		-783		-907	16.10	-546
0,25		-823		-791		-920	16.21	-552
0,30		-879		-795		-921	16.25	-555
0,35		-905		-796		-920	16.29	-555
0,40		-914		-796		-919	16.28	-554
0,45		-917		-793		-914	16,25	-553
0,50		-919		-791		-909	16,23	-552
0,55		-918		-789			16,21	-550
0,60		-918					16,19	
0,65		-915						



Şekil 4. N,N' -bis(3-metil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiğinin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N -dimetilformamiddeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

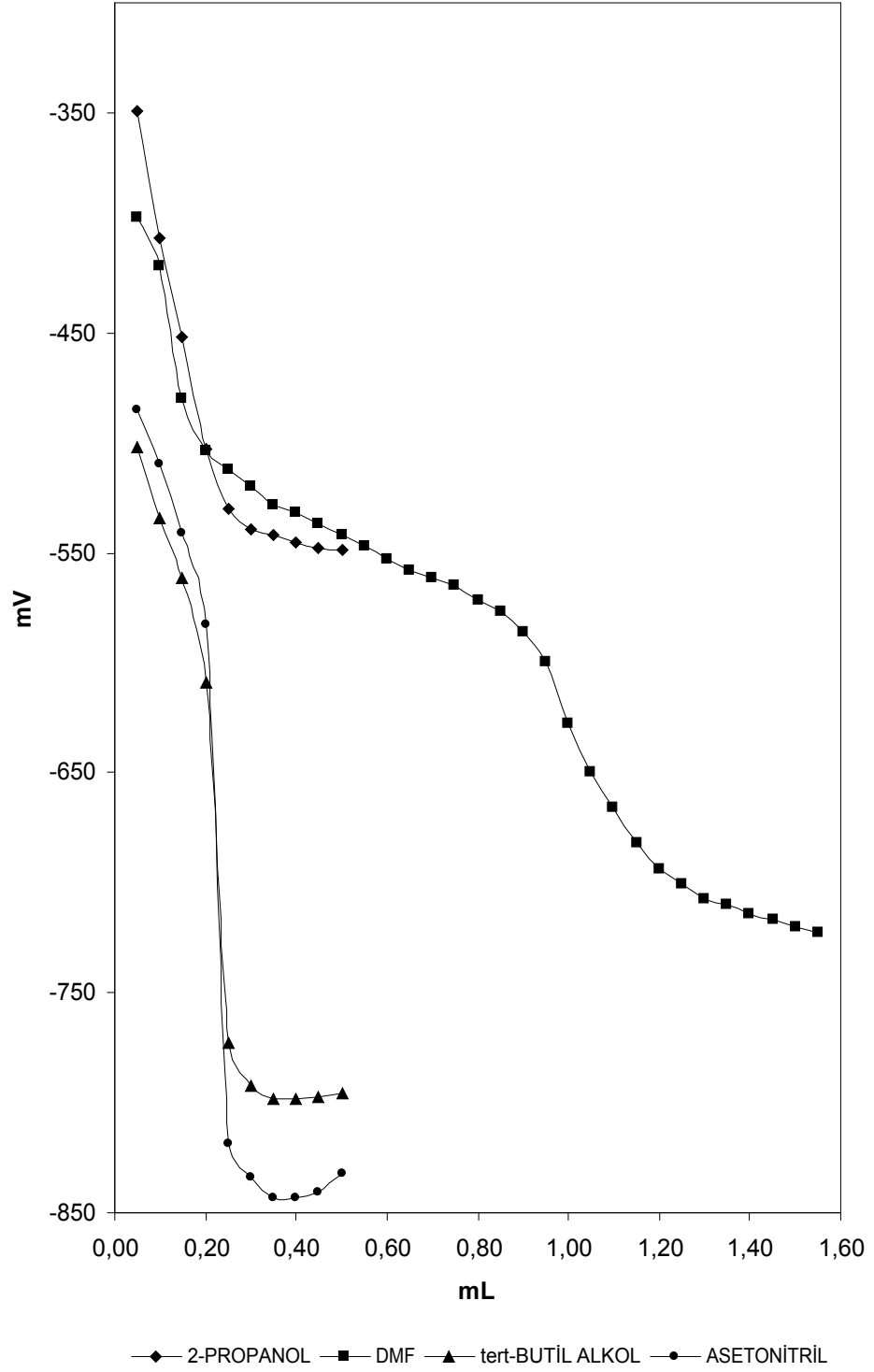
**3. 2. N,N'-bis(3-etil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin
(2 bileşigi)**



2

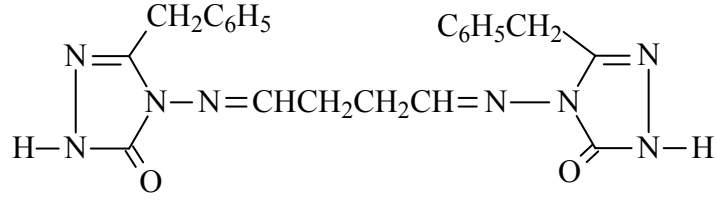
Tablo 3. N,N'-bis(3-etil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiginin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

2 Bileşigi	DMF		tert-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,05	13,25	-398	14,97	-502	14,82	485	12,8	-349
0,10	13,58	-420	15,56	-534	15,29	-510	13,9	-407
0,15	14,56	-480	15,99	-561	15,80	-541	14,76	-452
0,20	14,93	-504	16,85	-609	16,55	-583	15,72	-503
0,25	15,10	-512	19,63	-773		-819	16,24	-530
0,30	15,24	-520	19,94	-792		-834	16,40	-539
0,35	15,37	-528		-798		-843	16,48	-542
0,40	15,46	-532		-797		-843	16,53	-545
0,45	15,54	-537		-796		-832	16,56	-548
0,50	15,62	-542					16,60	-549
0,55	15,72	-547					16,60	-549
0,60	15,82	-553					16,61	-550
0,65	15,91	-558					16,62	-550
0,70	15,98	-561					16,61	-550
0,75	16,04	-565						
0,80	16,15	-572						



Şekil 5. N,N'-bis(3-etil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (2) bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

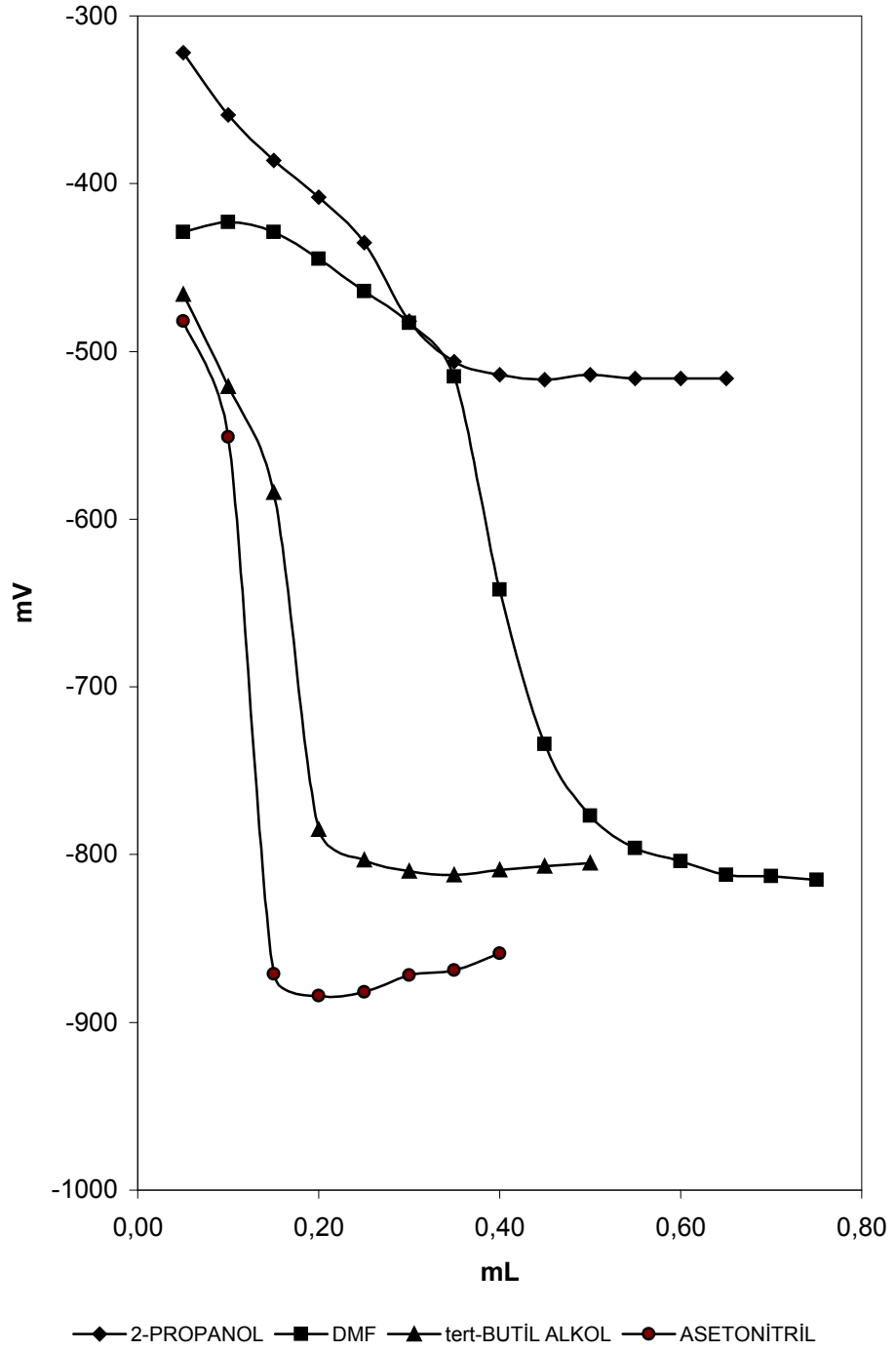
**3. 3. N,N'-bis(3-benzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin
(3 bileşiği)**



3

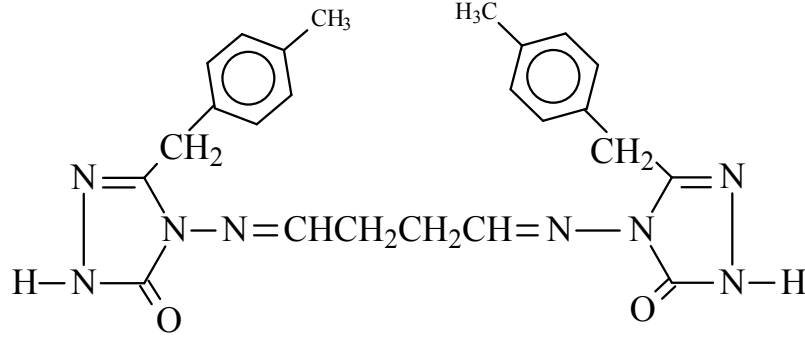
Tablo 4. N,N'-bis(3-benzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

3 Bileşiği	DMF		tert-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,05	13,46	-411	14,64	-493	14,77	-483	12,30	-322
0,10	14,05	-452	15,32	-529	15,69	-531	13,91	-410
0,15	14,87	-499	15,73	-554	16,57	-581	13,53	-387
0,20	15,13	-515	16,11	-577		-824	14,08	-420
0,25	15,35	-527	16,88	-623		-849	14,95	-467
0,30	15,69	-547	18,65	-728		-852	15,60	-502
0,35	16,36	-585	19,37	-772		-845	15,90	-514
0,40	16,78	-617	19,53	-783		-842	16,02	-528
0,45	17,06	-634	19,60	-785		-833	16,13	-531
0,50	17,35	-650	19,57	-785			16,22	-533
0,55	17,63	-665	19,56	-784			16,25	-535
0,60	17,82	-677	19,55	-782			16,27	-537
0,65	17,90	-683					16,30	-539
0,70	17,95	-687					16,30	-539
0,75	18,02	-692					16,32	-540
0,80	18,08	-695						-540
0,85	18,15	-700						



Şekil 6. N,N'-bis(3-benzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (3) bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

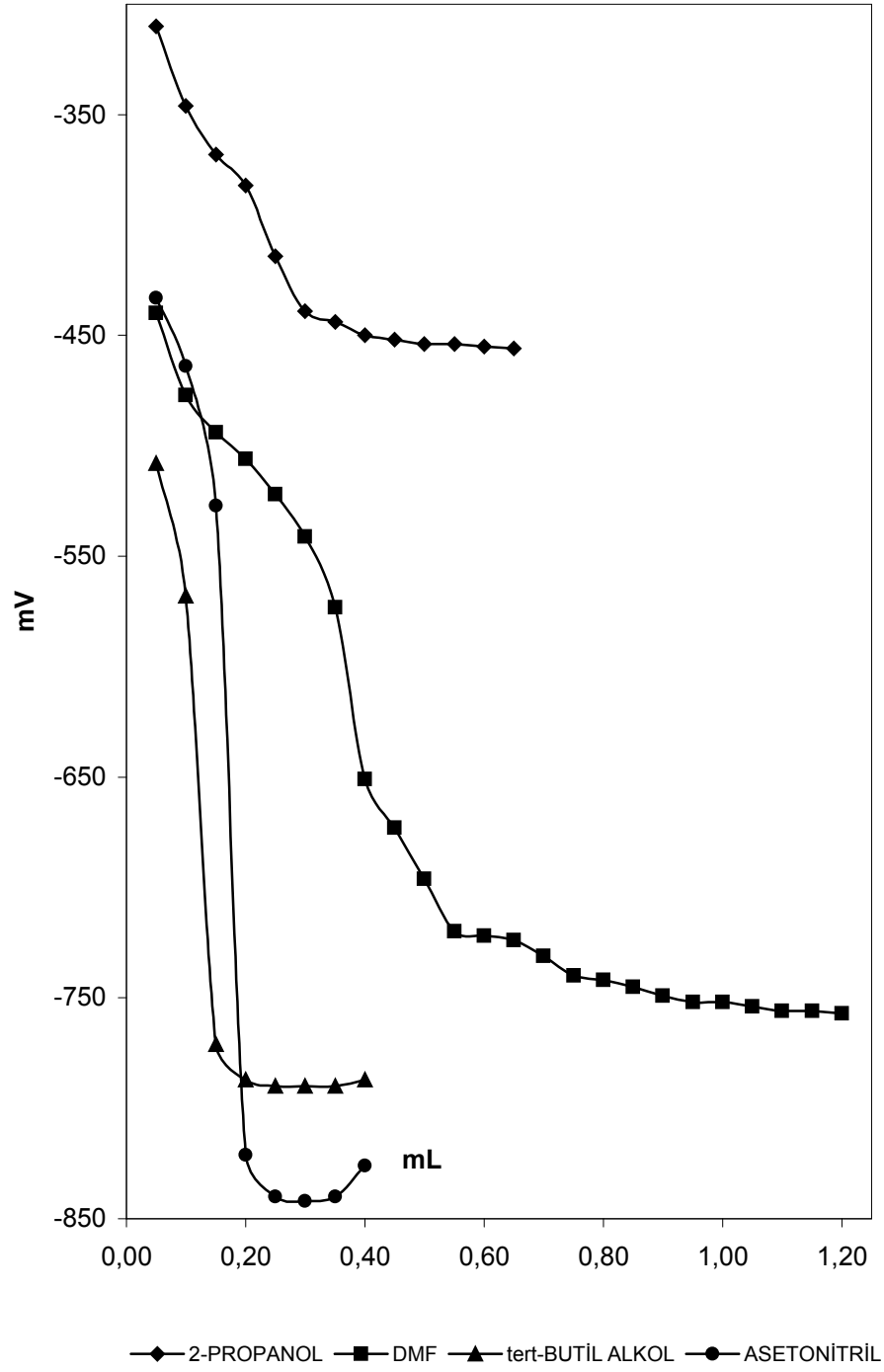
3. 4. N,N'-bis(3-p-metilbenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandii-min (4 bileşigi)



4

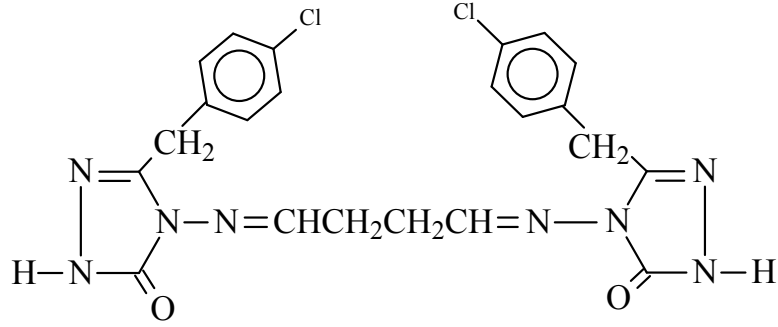
Tablo 5. N,N'-bis(3-p-metilbenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin (4) bileşiginin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

4 Bileşigi	DMF		tert-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,05	13,91	-440	14,86	-508	13,94	-433	11,89	-310
0,10	14,55	-477	15,90	-568	14,44	-464	12,51	-346
0,15	14,84	-494	19,28	-771	15,63	-527	12,92	-368
0,20	15,06	-506	19,57	-787		-821	13,21	-382
0,25	15,37	-522	19,62	-790		-840	13,79	-414
0,30	15,65	-541	19,63	-790		-842	14,20	-439
0,35	16,24	-573	19,62	-790		-840	14,29	-444
0,40	17,58	-651	19,63	-787		-826	14,39	-450
0,45	17,98	-673				-817	14,43	-452
0,50	18,30	-696				-	14,47	-454
0,55	18,72	-720				-	14,48	-454
0,60	18,86	-722					14,50	-455
0,65	18,80	-724					14,51	-456
0,70	18,97	-731						
0,75	19,09	-740						



Şekil 7. N,N'-bis(3-p-metilbenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandii-min (4) bileşiğinin 2-propanol, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve tert-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0,05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

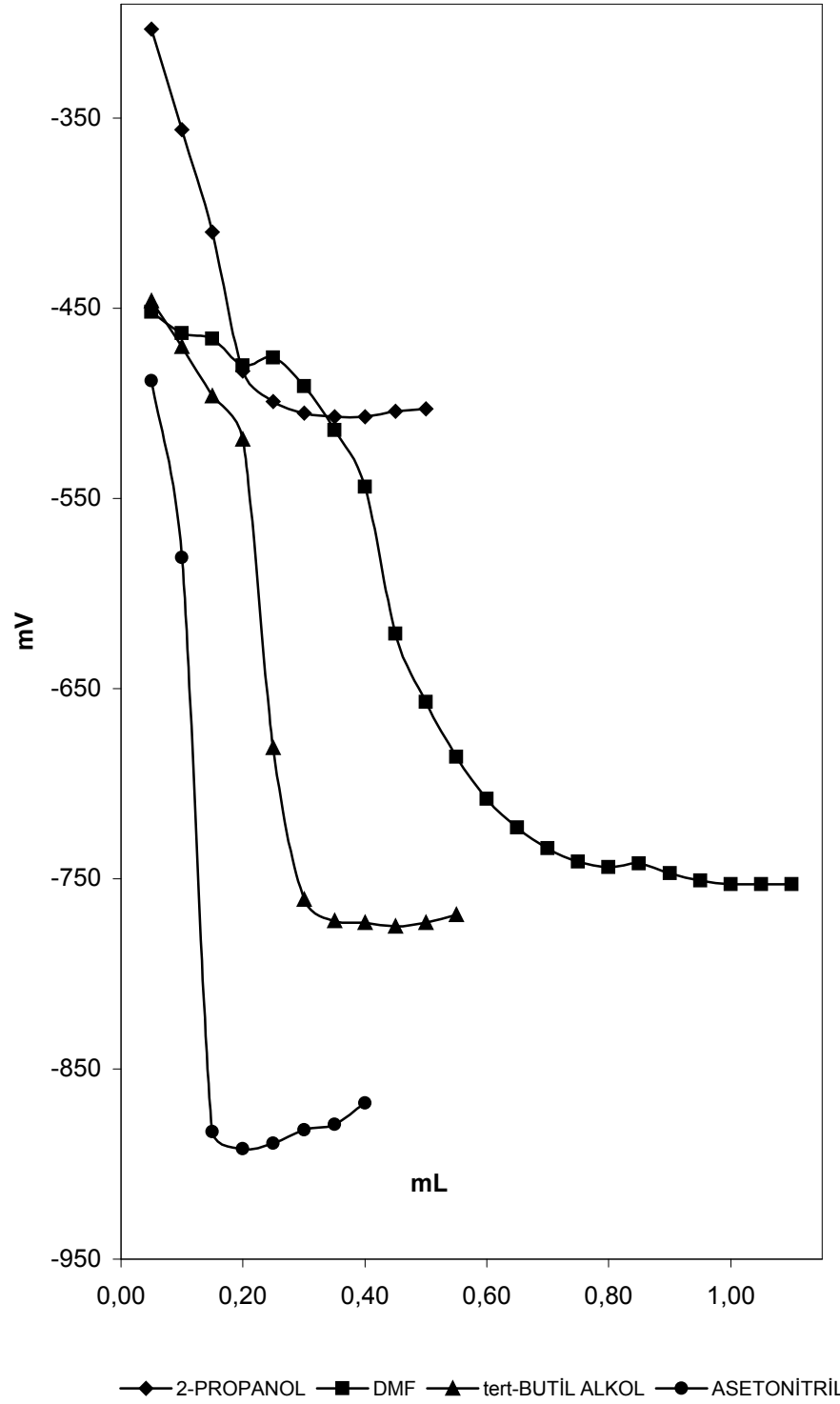
3. 5. N,N'-bis(3-p-klorobenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandii-min (5 bileşigi)



5

Tablo 6. N,N'-bis(3-p-klorobenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandii-min (5) bileşiginin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M'luk çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.

5	DMF		tert-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,05	14,25	-452	14,30	-446	14,83	-488	11,96	-303
0,10	14,36	-463	14,78	-470	16,75	-581	12,94	-356
0,15	14,45	-466	15,22	-496		-883	13,97	-410
0,20	14,63	-480	15,65	-519		-892	15,35	-483
0,25	14,59	-476	18,61	-681		-889	15,68	-499
0,30	14,84	-491		-761		-882	15,79	-505
0,35	15,22	-514		-772		-879	15,83	-507
0,40	15,77	-544		-773		-868	15,81	-507
0,45	17,08	-621		-775			15,80	-504
0,50	17,67	-657		-773			15,74	-503
0,55	18,16	-686		-769			15,70	-500
0,60	18,56	-708						
0,65	18,83	-723						
0,70	19,00	-734						



Şekil 8. N,N'-bis(3-p-klorobenzil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandii-min (5) bileşiğinin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamiddeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında kaynak [91]'e göre sentezlenmiş 5 adet N,N'-bis(3-alkil(aril)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin türevlerinden olan 1-5 bileşiklerinin asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon medoyla hesaplanmıştır. Çalışma potansiyometrik metod kullanılarak 25°C'de susuz ortamda gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücüler olan 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid tercih edilmiştir. Kullanılan çözücülerdeki elde edilen sonuçlar Tablo 2-6'da verilmiştir.

Tablo 7. Çalışmada kullanılan bileşiklerin 2-propanol, tert-butil alkol, asetonitril ve N,N-dimetilformamid çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıdaki gibidir.

1		
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
N,N-Dimetilformamid	15,61	-497
tert-butil alkol	14,89	-482
2-propanol	-	-
Asetonitril	14,95	-501

2		
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
N,N-Dimetilformamid	15,58	-539
tert-butil alkol	15,56	-534
2-propanol	13,35	-378
Asetonitril	15,29	-510

3		
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
N,N-Dimetilformamid	14,47	-437
tert-butil alkol	14,64	-493
2-propanol	13,25	-372
Asetonitril	14,74	-482

4		
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
N,N-Dimetilformamid	14,95	-500
tert-butil alkol	14,86	-508
2-propanol	12,51	-346
Asetonitril	14,19	-448

5		
Çözücü	pK _a	HNP (mV)
N,N-Dimetilformamid	14,63	-480
tert-butil alkol	14,78	-470
2-propanol	12,45	-329
Asetonitril	14,83	-488

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada, potansiyometrik yöntem kullanılarak bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin susuz ortamda asitlik sabitleri incelenmiştir. Çözücü olarak amfiprotik ve aprotik çözücüler tercih edilmiştir. Kaynak [91] uyarınca sentezlenen 5 adet N,N'-bis(3-alkil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiğinin dört farklı susuz çözücüdeki 10^{-3} M'lık çözeltileri hazırlanarak 0.05 N tetrabutylamonyum hidroksit (TBAH)'in 2-propanoldeki çözeltisi ile potansiyometrik metodla titre edilmiş ve elde edilen sonuçlardan yarı-nötralizasyon metoduyla asitlik sabitleri tayin edilmiştir.

Yapılan çalışmada beş adet 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevinin susuz ortamda asitlik sabitleri belirlenerek asitlik sabitine etki eden dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti, substituent etkisi gibi parametreler irdelenmiştir.

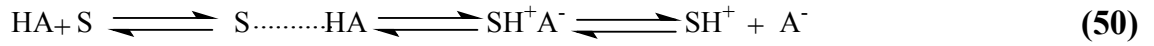
Bileşiklerin dört farklı çözücüdeki asitlik kuvvetleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

2-propanol : 5>2>4>3 *tert-butil alkol* : 1>2>5>4>3
Asetonitril : 5>2>1>3>4 *N,N*-dimetilformamid: 2>1>5>3>4

Sonuçlar, çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabitinin artması beklenir. Dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde dielektrik sabitleri sırasıyla 19.4 ve 12.0 olan 2-propanol ve *tert-butil alkol* çözücülerindeki N,N'-bis(3-alkil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-1,4-butandiimin bileşiklerinin asitliklerinin dielektrik sabiti büyük olan çözücüde (2-propanolde) daha fazla olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde bileşiklerin bu sıralamaya uygun olduğu görülmüştür.

Bileşiklerin asitlik kuvvetleri dipolar aprotik çözücülerde incelendiğinde asitlik kuvvetindeki artışın asetonitril < *N,N*-dimetilformamid sıralamasında olması beklenirken bu sıralamaya 1-3 bileşiklerinin uyduğu, 4 ve 5 bileşiğinin uymadığı görülür. 4 ve 5 bileşiklerinin uymama sebebi şöyle açıklanabilir:

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



şeklindedir. (50) Numaralı dengelerde protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH^+ ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protofobik (asetonitril gibi) ise (50) dengesi çok daha düşük oranda sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda meydana gelir. Böyle protofobik çözücüde meydana gelen SH^+ iyonu, protofilik çözücüde meydana gelenden çok daha kuvvetli asittir

Çözücülerin farklandırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde 3 bileşiğinin asetonitril ve tert-butil alkol ortamında seviyelendiği diğer bileşiklerin farklı dört çözücüde farklandırıldığı görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

1. Tunalı, N.K. ve Öskar, S., 1993, Anorganik Kimya, İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara.
2. Gündüz, T., 1988, Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
3. Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Öztaş, S.G., 1988, Part XIII. Potentiometric and Conductometric Titrations of α -Amino Acids with Perchloric Acids in Acetic Acid and Acetonitril-Acetic Acid Solvents, *Analyst*, 113 1313-1316.
4. Donald, J.P. and Clyde, W.F., 1979, Analytical Chemistry, Second Edition, Academic Press Inc, LTD, London.
5. Hargis, L.G, 1988, Analytical Chemistry Principles and Techniques, Prentice-Hall, New Jersey.
6. Christion, G.D., 1977, Analytical Chemistry, Second Edition, John Wiley and Sons Inc., New York.
7. Chmurzynski, L. and Warnke, Z., 1993, Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridine N-Oxides in N,N-Dimethylformamide and Dimethyl Sulfoxide, *Australian Journal of Chemistry*, 46 185-194.
8. Kolthof, I.M., 1974, Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents, *Analytical Chemistry*, 46 1992-2003.
9. Baron, D. and Barbose, J., 2000, Acid-Base Behaviour of Substituted Phenolic Substances and Resolution of Acid Strength in Tetrahydrofuran, *Analytica Chimica Acta*, 403 339-347.
10. Chmurzynski, L., 1996, Studies on Correlations of Acid-Base Properties of Substituted Pyridine N-Oxides in Solutions. Part 1. Correlations of The pKa Values in Non-Aqueous Solvent and Water, *Analytica Chimica Acta*, 32 237-244.
11. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Öztaş, S.G., 1988, Part X. 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. Barbosa, J., Baron, D., Beltran, J.L. and Buti, S., 1988, on The Role of Solvent in Acid-Base Equilibria of Diuretics in Acetonitrile-Water Mixed Solventz, *Talanta*, 45 817-827.
14. Chmurzynski, L., 1996, Studies on Correlations of Acid-Base Properties of Substituted Pyridine N-Oxides in Solutions. Part 1. Correlations of The pKa Values in Non-Aqueous Media, *Analytica Chimica Acta*, 329 267-274.
15. Gyenes, I., 1967, Titration in Non-Aqueous Media, Chon D., Millar I.T., Lifle Books LTD, London.
16. Bosch, E. and Roses, M., 1988, İonic 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.
17. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. ve Kenar, A., 1986, Part IV. Solvent Effects on Basicity of Aliphatic Amines, *Analyst*, 111 1345-1347.
18. Fritz, J.S. and Schenk, G.H., 1979, Quantitative Analytical Chemistry, Fourth Edition Allyn and Bacon Inc, Boston.
19. Gündüz, N., Gündüz, T. and Havyalı, M., 1999, Titrations in Non-Aqueous Media: Potentiometric Investigation of Unsymmetrical Tetra-Arly Porphyrins with 4-Nitrophenyl and 4-Aminophenyl Substituents in Nitrobenzene Solvent, *Talanta*, 48 71-79.
20. Dasgupta, P.K., Tanaka, H. and Jo, K.D., 2001, Continuous on Line Titrations by Feedback Based Flow Radiometry: Application to Potentiometric Titrations Acid-Base Titrations, *Analytica Chimica Acta*, 435 289-297.
21. Martinez, V., Maguregui, M.I., Jimenez, R.M. and Alonso R.M., 2000, Determination of The pKa Values of β -Blockers by Automated Potentiometric Titrations, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23 459-468.
22. Vasjari, M., Merkoçi, A. and Alegret, S., 2000, Potentiometric Characterisation of Acid Rain Using Corrected Linear Plots, *Analytica Chimica Acta*, 405 1215-1222.
23. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., 1997, Enstrümental Analiz Yöntemleri, İkinci Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara.
24. Gündüz, T., 1988, Enstrümental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.

25. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., 1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara.
26. Skoog, A.D., Hooler, F.F. and Niema T.A., 1992, Enstrümental Analiz İlkeleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.
27. Covington, A.K., Bates, R.G. and Durs R.A., 1985, Definition of pH Scales, Standatd Referance Values, Measurement of pH and Related Terminolıgyg, *İnternational Union of Pure and Applied Chemistry*, 57 531-542.
28. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Öztaş, S.G., 1987, Titrations in Non-Aqueous Media: Part X. Potentiometric Titrations of Amino Acids with Tetrabutylammonium Hydroxide in Pyridine and Acetonitrile Solvents, *Analyst*, 113 715.
29. Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Öztaş, S.G., 1988, Titrations in Non-aqueous Media: Part XIII. Potentiometric and Conductometric Titrations of Amino Acids with Perchloric Acid in Acetic Acid and Acetonitrile-Acetic Acid Solvents, *Analyst*, 113 1313-1316.
30. Tüzün C., 1999, Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara.
31. Schmidt, J. and Gehlen, H., 1965, pK-werte von Derivatlen des 1,2,4-triazols, *Z. Chem.*, 5 304.
32. Kroger, C.F. and Feiberg, W., 1965, Ionisation Konstanten von 1,2,4-triazols, *Z. Chem.*, 5 381-382.
33. Katritzky, A.R. and Öğretir, C., 1982, The Kinetic Nitration and Basicity of 1,2,4-triazol-5-ones, *Chim. Acta Turc.*, 10 137,146.
34. İvizler, A.A. ve Şentürk, H.B., 1985, Bazı 4H-1,2,4-triazolin-5-on Türevlerinin Susuz Ortamda pK_a Değerlerinin Hesaplanması, *Journal Karadeniz University, Faculty of Arts and Sciences, Series of Chemistry-Biolgy*, I 41-47.
35. İvizler, A.A., İvizler, A., Şentürk, H.B. ve Serdar, M., Susuz Ortamda Bazı 1,2,4-triazol ve 1,2,4-triazolin-5-on Türevlerinin pK_a Değerlerinin Hesaplanması, *Doğa Tr. Kimya D.*, 12 55-56.
36. İvizler, A.A. ve Erdoğan, Y., 1991, Determination of pK_a Values of Some Benzylidenamino Compounds in Non-Aqueous Media, *Doğa Tr. J. Of Chemistry*, 15 337-344.
37. İvizler, A.A., İvizler, A., and Şentürk, H.B., 1991, pK_a Values of Some 1,2,4-

- Triazole Derivatives in Non-Aqueous Media, *Doğa Tr. J. of Chemistry*, 15 345,354.
38. Yüksek, H., 1992, 3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'ların Bazı Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
 39. Yüksek, H., Demirbaş, A., İkizler, A., Johansson, C.B., Çelik, C. and İkizler, A.A., 1997, Synthesis and Antibacterial Activites of Some of 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-ones, *Arzneim-Forsch./Drug. Res.*, 47 405-409.
 40. Erdoğan, Y., Aslan, A., Demirbaş, A. and Yaylı, N., 1994, Potentiometric Titration of Two Carboxylic Acids and Two Triazol Dervatives in Non-Aqueous Media, Modelling, Measurement and Control C. AMSE Pres, 46 49-54.
 41. Karaböcek, S., Dalman, Ö., Nohut, S., Tüfekçi, M., Sancak, K. and Güner, S., 1998, Determination of Relative Acidities of Some α , ω -bis(3-Alkyl(aryl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-ly) Alkanes, *Journol of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 17 375-378.
 42. Üçüncü, O., 2003, Bazı Potansiyel Biyolojik Aktif Schiff Bazlarının Sentezi ve Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonları, Kafkas Üniversitesi.
 43. Akbaba, A., 2005, Bazı 3-Siklopropil-4-substitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Potansiyometrik Titrasyonları, Kafkas Üniversitesi.
 44. Aksu, H., 2005, Bazı 3-Substitue-4-(p-nitrobenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Asitlik Kuvvetlerinin Tayini, Kafkas Üniversitesi.
 45. Akyıldırım, O., 2005, 3-Alkil(Aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Susuz Ortam Titrasyonları, Kafkas Üniversitesi.
 46. Ağyel, E., 2006, Bazı 3-Alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Susuz Ortamda pK_a Değerlerinin Tayini, Kafkas Üniversitesi.
 47. Kardeş, F., 2006, Bazı Yeni 3-Substitue-4-(4-metiltiyobenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Sentezi, Potansiyometrik Titrasyonları ve Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi, Kafkas Üniversitesi.
 48. Ocak, Z., 2003, Bazı Yeni Triazol Bileşiklerinin Potansiyometrik Özellikleri, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
 49. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Azaklı, İ., Alkan, M., Özdemir, M., 2002,

- Synthesis and Potentiometric Titrations of Some New 4-(Benzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-Aqueous Media, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 67 1215-1222.
50. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Köksal, C., Özdemir, M., 2002, Synthesis and Non-Aqueous Medium Titrations of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Acta Chemica Slovenica*, 49 783-794.
 51. 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.
 52. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Alkan, M., Özdemir, M., 2004, Synthesis and Determination of pK_a Values of Some New 3,4-Disubstituted-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-Aqueous Solvents, *Molecules*, 9 232-240.
 53. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Alkan, M., Özdemir, M., Ocak, 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.*, 43B 1527-1531.
 54. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Alkan, M., Ermiş, B., Mutlu, T., Ocak, M., 2004, Synthesis of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Indian J. Heterocy. Ch.*, 13 369-372.
 55. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Özdemir, M., Ermiş, B., Mutlu, T., Ocak, M., 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(1) 195-201.
 56. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Alkan, M., Üçüncü, O., 2005, Non-Aqueous Medium Titrations of Some New 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Molecules*, 10 961-970.
 57. Yüksek, H., Küçük, M., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Kolaylı, S., Ocak, Z., Ocak, U., Şahinbaş, E., Ocak, M., 2006, Synthesis and Antioxidant Activities of Some New 4-(4-hydroxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives with Their Acidic Properties, *Asian J. Chem*, 18 539-550.
 58. Yüksek, H., Alkan, M., Bahçeci, Ş., 2006, Synthesis and Acidic Properties of Novel 3-Methyl-4-[(2-amino-1,3,4-thiadiazol-5-yl)-thioacetylamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one, *Molbank*, M462.

59. Yüksek, H., Alkan, M., Bahçeci, Ş., 2006, Synthesis and Acidic Properties of New 1-Phenylacetyl-3-ethyl-4-(4-hydroxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one, *Molbank*, M463.
60. Yüksek, H., Kolaylı, S., Küçük, M., Yüksek, M.Ö., Ocak, U., Şahinbaş, E., Sivrikaya, E., Ocak, M., 2006, Synthesis and Antioxidant Activities of Some 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Indian J. of Chem. Sect. B*, 45B 715-718.
61. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Köksal, C., Özdemir, M., 2002, Synthesis and Potentiometric Titrations of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Mustafa Kemal University-International Organic Chemistry Meeting*, Mustafa Kemal University, Hatay, Book of Abstracts, 66.
62. Bahçeci Ş., Alkan, M., Yüksek, H., Ocak, Z., Ocak, M., 2002, Synthesis and Determination of pK_a Values of Some New 4-Acylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-Aqueous Media, *Mustafa Kemal University-International Organic Chemistry Meeting*, Mustafa Kemal University, Hatay, Book of Abstracts, 67.
63. Ocak, Z., Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Özdemir, M., 2003, Determination of pK_a Values of Some 4-Benzylidenlamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-Aqueous Solvents, *2nd Balak Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (2nd BBCAC)*, Yıldız Teknik University, Şile-İstanbul, Book of Abstracts, 268.
64. Yüksek, H., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Ocak, M., 2003, Non-Aqueous Media Titrations of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *2nd Balak Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (2nd BBCAC)*, Yıldız Teknik University, Şile-İstanbul, Book of Abstracts, 202.
65. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Azaklı, İ., Özdemir, M. ve Alkan, M., 2002, Bazı Yeni 4-Benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi ve Susuz Ortamda TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonları, *Kimya 2002, XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, Konya, Bildiri Özetler Kitabı, 655.
66. Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z. ve Özdemir, M., 2002, Bazı Yeni 3-Alkil(aril)-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi ve Susuz Ortamda pK_a Değerlerinin Tayini, *Kimya 2002, XVI. Ulusal*

- Kimya Kongresi*, Konya, Bildiri Özetler Kitabı, 684.
67. Ocak, Z., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, M. ve Özdemir, M., 2002, Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Farklı Susuz Çözücülerde Potansiyometrik Titrasyonları, *Kimya 2002, XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, Konya, Bildiri Özetler Kitabı, 162.
 68. Yüksek, H., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Özdemir, M., 2003, Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Potansiyometrik Yöntemle Asitlik Sabitlerinin Tayini, *Kimya 2003, XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, Bildiri Özetler Kitabı, 86.
 69. Alkan, M., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Özdemir, M. ve Ocak, M., 2003, Susuz Ortamda Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin pK_a Sabitlerinin Tayini, *Kimya 2003, XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, Bildiri Özetler Kitabı, 87.
 70. Ocak, Z., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, M. ve Özdemir, M., 2003, Amfiprotik ve Dipolar Aprotik Çözücülerde Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonları, *Kimya 2003, XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, Bildiri Özetler Kitabı, 88.
 71. Yüksek, H., Sultanoğlu, M.K., Ocak, Z., Alkan, M., 2003, Bazı Yeni 3,4-Disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi ve Asitliklerinin İncelenmesi, *Kimya 2003, XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, Bildiri Özetler Kitabı, 591.
 72. Yüksek, H., Alkan, M., Ocak, Z., Ocak, M. ve Bahçeci, Ş., 2004, Bazı 3-Siklopropil-4-substitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Susuz Çözücülerde pK_a Sabitlerinin Tayini, *Kimya 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, Bildiri Özetler Kitabı, 249.
 73. İslamoğlu, F., Yüksek, H., Ocak, Ü., Bahçeci, Ş. ve Özdemir, M., 2004, Bazı 3-Alkil(aril)-4-(4-Nitrobenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin pK_a Değerlerinin Potansiyometrik Yöntemle Tayini, *Kimya 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, Bildiri Özetler Kitabı, 250.
 74. Yüksek, H., Üçüncü, O., Alkan, M. ve Ocak, Z., 2004, Bazı 4-Benzilendiamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Asitliklerinin İncelenmesi, *Kimya 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, Bildiri Özetler Kitabı, 237.

75. Yüksek, M.Ö., Sivrikaya, E., Alkan, A.H. ve Yüksek, H., 2004, Bazı Yeni Heterosiklik Schiff Bazlarının Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Asitliklerinin İncelenmesi, Kimya 2004, *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, Bildiri Özetler Kitabı, 75.
76. Alkan, M., İslamoğlu, F., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Yüksek, H., Özdemir, M. ve Ocak, U., 2004, Bazı 3-Alkil(aril)-4-(4-metoksibenzoilnamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onların Metenol-Su Karışımında Potansiyometrik Titrasyonları, Kimya 2004, *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, Bildiri Özetler Kitabı, 76.
77. Ocak, Z., Gürsoy, Ö., Yüksek, H., Alkan, M. ve Baykara, H., 2004, Dielektrik Sabitinin Asitlik Üzerine Etkisinin İncelenmesi, *II. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Malatya, Bildiri Özetler Kitabı, 94.
78. Yüksek, H., İnce, S., Alkan, M., Ocak, Z. Ve Baykara, H., 2004, Bazı Yeni Triazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerine Su Etkisinin İncelenmesi, *II. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Malatya, Bildiri Özetler Kitabı, Ç13, 51.
79. Yüksek, H., Ocak, Z., Aksu, H., Akyıldırım, O. ve Bahçeci, Ş., 2005, Bazı 4-Aroilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Susuz Ortam Çözücülerindeki Asitlik Kuvvetleri, Kimya 2005, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, İzmir, Bildiri Özetler Kitabı, 848.
80. Alkan, M., Kayalar, M.T., Yüksek, H., Ocak, Z., Tağıyev, B. ve Bahçeci, Ş., 2005, Bazı 1,2,4-Triazol Türevlerinin Potansiyometrik Titrasyonlarının İncelenmesi, Kimya 2005, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, İzmir, Bildiri Özetler Kitabı, 123.
81. Yüksek, H., Akyıldırım, O., Ocak, Z., Bahçeci, Ş. ve Alkan, M., 2005, 3-m-Klorobenzil-4-substitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Yarı Nötralizasyon Metodu ile Asitliklerinin Tayini, Kimya 2005, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, İzmir, Bildiri Özetler Kitabı, 122.
82. Yüksek, H., Aktaş, Ö., Ocak, Z., Bahçeci, Ş. ve Akyıldırım, O., 2005, 1,2,4-Triazol Türevlerinin Organik Çözücülerdeki Asitlik Kuvvetlerinin Tayini, Kimya 2005, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, İzmir, Bildiri Özetler Kitabı, 910.
83. İnce, S., Yüksek, H., Ocak, Z. ve Akyıldırım, O., 2005, Bazı Heterosiklik Schiff Bazlarının Susuz Ortamdaki Asitlik Sabitleri, Kimya 2005, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, İzmir, Bildiri Özetler Kitabı, 155.
84. İslamoğlu, F., Yüksek, H., Özdemir, M., Alkan, M. ve Bahçeci, Ş., 2006, Bazı 4-

- Fenilasetilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Susuz Ortamdaki Asitlik Kuvvetleri, *III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Çanakkale, Bildiri Özetler Kitabı, 208.
85. Akdeniz, F., Yüksek, H., Açıkol, E.Ş., Akyıldırım, O., 2006, Bazı 3,4-Disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Susuz Çözücülerde Yarı Nötralizasyon Metodu ile pK_a Değerlerinin Tayini, *III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Çanakkale, Bildiri Özetler Kitabı, 85.
86. Yüksek, H., Kardaş, F., Aktaş, Ö., 2006, Bazı 4-(4-Metiltiyobenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin TBAH ile Potansiyometrik Olarak Susuz Ortam Titrasyonları, *III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Çanakkale, Bildiri Özetler Kitabı, 41.
87. Akyıldırım, O., Ocak, Z., Yüksek, H., 2006, Bazı Heterosiklik Schiff Bazlarının pK_a Değerlerinin Potansiyometrik Yöntemle Tayini, *III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Çanakkale, Bildiri Özetler Kitabı, 76.
88. Yüksek, H., Ocak, Z., Aktaş, Ö., Akkuştur, S., Baykara, H., 2006, Bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Potansiyometrik Yöntemle Asitlik Sabitlerinin Tayini, *III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Çanakkale, Bildiri Özetler Kitabı, 75.
89. Yüksek, H., Ağyel, E., Ocak, Z., Aktaş, Ö., Alkan, M., Bahçeci, Ş., 2006, Susuz Çözücülerde Bazı 3-Alkil(aril)-4-(4-Metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonları, *III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Çanakkale, Bildiri Özetler Kitabı, 74.
90. Akdeniz, F., Yüksek, H., Akyıldırım, O., Kol, Ö.G., 2006, Bazı N,N'-Bağlı Biheterohalkalı Bileşiklerin Yarı Nötralizasyon Metodu ile Asitlik Sabitlerinin Tayini, *III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Çanakkale, Bildiri Özetler Kitabı, 84.
91. İkizler, A.A., and Yüksek, H., 1993, Reaction of 4-Amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones With 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 59 731-735.

ÖZGEÇMİŞ

28.10.1980 tarihinde Kars'ta doğdu. İlkokulu Kars'ta, ortaokulu İzmir'de ve lise öğrenimini Kars'ta tamamladı. 1999 yılında Çanakkale Onsekizmart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2004 tarihinde mezun oldu. Aynı yıl Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Bilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen bu eğitimine devam etmektedir.