

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI 1,2,4-TRIAZOL-3-ON TÜREVLERİNİN pKa
DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

ZEYNEP LEVENT

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. FATİH İSLAMOĞLU
TEZ JÜRİLERİ
PROF. DR. OKTAY TORUL
YRD. DOÇ. DR. DERYA BAL ALTUNTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE-2015

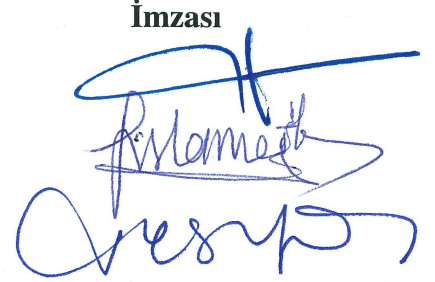
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI 1,2,4-TRIAZOL-3-ON TÜREVLERİNİN pKa DEĞERLERİNİN
HESAPLANMASI

Doç.Dr. Fatih İSLAMOĞLU danışmanlığında, Zeynep LEVENT tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/02/2015 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Ünvanı Adı Soyadı	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Oktay TORUL	
Üye	: Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Derya BAL ALTUNTAŞ	




Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca bana tüm bilgi ve deneyimleriyle yardımlarını esirgemeyen, maddi ve manevi anlamda her zaman bana destek olan danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca lisansüstü eğitimim boyunca bana yardımcı olan Kimya bölümünün Öğretim üyelerine ve Arş. Gör. Arife Pınar EKİNCİ' ye teşekkür ederim.

Maddi, manevi her türlü desteği sağlayan aileme ve çalışmalarım sırasındaki manevi desteğinden dolayı arkadaşım Havva ATASEVER' e ve yardımlarından dolayı Tolga TANYEL' e teşekkür ederim.

Zeynep LEVENT

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan bazı 1,2,4-Triazol-3-on Türevlerinin pKa Değerlerinin Hesaplanması başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 16/02/2015

Zeynep LEVENT

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

BAZI 1,2,4-TRIAZOL-3-ON TÜREVLERİNİN pKa DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

Zeynep LEVENT

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU

Bu çalışmada bazı triazol türevi bileşiklerin asidik iyonlaşma sabitleri çeşitli çözücü (2-propanol, *N,N*-dimetilformamit, *tert*-butanol, asetonitril) ortamlarında potansiyometrik titrasyon ile yarı – nötralizasyon metoduna göre tayin edilmiştir. Potansiyometrik titrasyon verilerinden yararlanarak asidik iyonlaşma sabitleri hesaplanmıştır. Deneysel yöntemler ile elde edilen pKa değerleri, SPARC programından (online teorik pKa hesaplama programı) hesaplanan teorik pKa değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin pKa değerleri, deneysel olarak 2-propanolde 11.45 (4. bileşik) - 12.88 (8. bileşik), *N,N*-dimetilformamidte 12.43 (5. bileşik) - 13.32 (8. Bileşik), *tert*-butanolde 12.47 (1. bileşik) - 15.07 (10. bileşik) ve asetonitrilde 15.41 (2. bileşik) - 16.53 (6. bileşik), teorik olarak ise, 2-propanolde 12.96 (10. bileşik) - 14.57 (8. bileşik), *N,N*-dimetilformamidte 14.12 (1. bileşik) - 15.57 (10. bileşik), *tert*-butanolde 14.22 (1. bileşik) - 18.26 (5. bileşik) ve asetonitrilde 17.70 (10. bileşik) - 19.21 (1. bileşik) arasındadır. Ayrıca, triazol türevi bileşiklerin asitlerin asitliği üzerine yapı ve çözücü etkiside incelenmiştir.

2015, 90 sayfa

Anahtar kelimeler: Triazol, Susuz Ortam, Asidik iyonlaşma sabiti

ABSTRACT

CALCULATION of pKa VALUES SOME 1,2,4-TRIAZOLE-3-ON DERIVATIVES

Zeynep LEVENT

Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master Thesis
Supervisor: Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU

In this study, acidic ionization constants of some triazole derivatives were determined in several solvent (izo-propylalcohol, *N,N*-dimethylformamide, *tert*-butylalcohol, acetonitrile) media by potentiometric titration method according to half-neutralization method. Using the potentiometric titration data, acidic ionization constants were calculated. Thep Kavalues obtained experimentally were compared to theoretic pKa values obtained from SPARC programme (online theoretic pKa calculation programme).pKa values of compounds as experimentally were in the range of 11.45 (compound 4) - 12.88 (compound 8) for izo-propylalcohol, 12.43 (compound 5) - 13.32 (compound 8) for *N,N*-dimethylformamide, 12.47 (compound 1) - 15.07 (compound 10) for *tert*-butylalcohol, 15.41 (compound 2) - 16.53 (compound 6) for acetonitrile, as theoretically were in the range of 12.96 (compound 10) - 14.57 (compound 8) for izo-propylalcohol, 14.12 (compound 1) - 15.57 (compound 10) for *N,N*-dimethylformamide, 14.22 (compound 1) - 18.26 (compound 5) for *tert*-butylalcohol, 17.70 (compound 10) - 19.21 (compound 1) for acetonitrile. Further more, the structural effect and solvent effect on the acidity of triazole derivatives were discussed.

2015, 90 pages

Keywords: Triazole, Non-aqueousmedia, Acidic ionization constants

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLERİN DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Triazoller	1
1.3. Asit – Baz Tanımı	2
1.3.1. Arrhenius Asit – Baz Tanımı	3
1.3.2. Brønsted-Lowry Asit – Baz Tanımı.....	4
1.3.3. Lewis Asit – Baz Tanımı	6
1.3.4. Usanovich Asit – Baz Tanımı	7
1.4. Organik Bileşiklerin Asitlik ve Bazlıkları	7
1.5. Susuz Ortam Reaksiyonları	8
1.6. Susuz Ortamda Kullanılan Çözücüler.....	17
1.6.1. Organik Çözücüler	17
1.6.1.1. Amfiprotik Çözücüler	18
1.6.1.2. Aprotik Çözücüler.....	19
1.6.1.3. İnert Çözücüler	20
1.6.2. İnorganik Çözücüler	20
1.7. Çözücü Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar	20
1.8. Asit ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Etkenler	21
1.8.1. Alan Etkileri.....	21
1.8.2. Rezonans Etkileri.....	22
1.8.3. İndüktif Etkiler.....	23
1.8.4. Hibritleşme Etkileri.....	24
1.8.5. Sterik Etkiler	24
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25

2.1.	Deneylerde Kullanılan Materyaller	25
2.1.1.	Çalışılan moleküller	25
2.1.2.	Çözücüler	30
2.1.3.	Titrantlar	30
2.1.4.	Cihazlar	30
2.2.	Hazırlanan Çözeltiler	31
2.3.	Deneyin Yapılışı	31
2.4.	Asitlik Sabitlerinin Tayini	32
2.4.1.	Yarı nötralizasyon metodu	32
2.4.2.	Online hesaplama programları	33
3.	BULGULAR	34
4.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR	64
5.	ÖNERİLER	82
	KAYNAKLAR	82
	ÖZGEÇMİŞ	90

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Şekil 1.	1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazol	2
Şekil 2.	Çalışılan 1. Molekül (4-[(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).....	25
Şekil 3.	Çalışılan 2. Molekül (4-[(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-etil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).....	25
Şekil 4.	Çalışılan 3. Molekül (4-[(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).....	26
Şekil 5.	Çalışılan 4. Molekül (4-[(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-benzil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).....	26
Şekil 6.	Çalışılan 5. Molekül (4-[(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-.....	27
Şekil 7.	Çalışılan 6. Molekül (4-[(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).....	27
Şekil 8.	Çalışılan 7. Molekül (4-[(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-etil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).....	28
Şekil 9.	Çalışılan 8. Molekül (4-[(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on	28
Şekil 10.	Çalışılan 9. Molekül (4-[(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-benzil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).....	29
Şekil 11.	Çalışılan 10. Molekül (4-[(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-.....	29
Şekil 12.	Potansiyometrik titrasyon deney düzeneği.....	31
Şekil 13.	1.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.	35
Şekil 14.	1.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	36
Şekil 15.	2.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.	38
Şekil 16.	2.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	39
Şekil 17.	3.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.	41
Şekil 18.	3.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	42
Şekil 19.	4.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği. ...	44
Şekil 20.	4.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	45
Şekil 21.	5.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.	47
Şekil 22.	5.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	48
Şekil 23.	6.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.	50

Şekil 24.	6. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	51
Şekil 25.	7. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.	53
Şekil 26.	7. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	54
Şekil 27.	8. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.	56
Şekil 28.	8. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	57
Şekil 29.	9. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.	59
Şekil 30.	9. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	60
Şekil 31.	10. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği. ..	62
Şekil 32.	10. Bileşiğın titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	63
Şekil 33.	1. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	64
Şekil 34.	2. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	65
Şekil 35.	3. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	66
Şekil 36.	4. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	67
Şekil 37.	5. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	68
Şekil 38.	6. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	69
Şekil 39.	7. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	70
Şekil 40.	8. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	71
Şekil 41.	9. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	72
Şekil 42.	10. Bileşiğın deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.	73
Şekil 43.	2-Propanol ortamında çalışılan tüm moleküllerin pKa değerleri.	74
Şekil 44.	<i>N,N</i> -Dimetilformamid ortamında çalışılan tüm moleküllerin pKa değerleri.	74
Şekil 45.	<i>Tert</i> -Butanol ortamında çalışılan tüm moleküllerin pKa değerleri.	75
Şekil 46.	Asetonitril ortamında çalışılan tüm moleküllerin pKa değerleri.	75
Şekil 47.	2-Propanol ortamında çalışılan tüm moleküllerin HNP (mV) değerleri.	76
Şekil 48.	<i>N,N</i> -Dimetilformamid ortamında çalışılan tüm moleküllerin HNP (mV) değerleri.	76
Şekil 49.	<i>Tert</i> -Butanol ortamında çalışılan tüm moleküllerin HNP (mV) değerleri.	77
Şekil 50.	Asetonitril ortamında çalışılan tüm moleküllerin HNP (mV) değerleri.	77

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.	1. bileşiminin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	34
Tablo 2.	2. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	37
Tablo 3.	3. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	40
Tablo 4.	4. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	43
Tablo 5.	5. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	46
Tablo 6.	6. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	49
Tablo 7.	7. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	52
Tablo 8.	8. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	55
Tablo 9.	9. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	58
Tablo 10.	10. Bileşimin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.	61
Tablo 11.	1. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	64
Tablo 12.	2. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	65
Tablo 13.	3. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	66
Tablo 14.	4. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	67
Tablo 15.	5. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	68
Tablo 16.	6. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	69
Tablo 17.	7. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	70
Tablo 18.	8. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	71
Tablo 19.	9. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	72
Tablo 20.	10. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.	73
Tablo 21.	Çalışılan on adetyeni 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiminin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması ve % hata değerleri.	80

SEMBOLLER DİZİNİ

pKa	Asitlik iyonlaşma sabitinin eksi logaritması
pH	Hidrojen iyonlarının aktivesinin eksi logaritması
mV	milivolt
mL	mililitre
D	dielektrik sabiti
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamit
DMSO	dimetilsülfoksit
TBAH	tetrabütilamonyum hidroksit
HNP	yarı – nötralizasyon potansiyeli

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

1.2. Triazoller

Heterosiklik moleküller doğada fazla miktarda bulunmaları ve yaşamın farklı yerlerinde kullanılmalarından ötürü büyük önem taşımaktadırlar. Bu moleküller özellikle nükleik asitler, proteinler, karbonhidratlar ve peptidlerin yapısında bulunurlar. Heterosiklik sistemler birçok biyoaktif bileşiğin yapısını oluşturan ana bileşenlerdir. Bunlar arasında özellikle azot içeren heterosiklik sistemler değişik uygulama alanlarının olmasından dolayı bilim adamlarının ilgisini çekmişlerdir. Triazoller, 1880'li yıllarda Bladin (Bladin, 1885) tarafından bilim dünyasına sunulmuş ve bu konudaki çalışmalar günümüze dek yoğun bir şekilde devam etmektedir. Triazoller, bitkilerin büyüme özellikle gelişmesinde etkin bir rolü olup onların biyotik ve abiyotik etmenlere karşı koyma gücünü önemli derecede artırır. Bazı 1,2,4-triazol türevi bileşikler ise farmakolojik aktivite gösterdiği gibi herbisit ve fungusit özellikleri de göstermektedir (George, 1984; Holla vd., 2001). Triazol türevlerinin bir bölümü de kemoterapi ilaçları olarak kullanılır. Bazı triazol türevi olan bileşikler ise antienflamatuvar (Atkinson ve Poyla, 1954), sedef ve kas gevşetici olarak kullanılmaktadır (Mori vd., 1985). Deterjan özelliğine sahip bazı antibiyotik ve antiseptikler, stoplazma geçirgenliğini artıran hücre içi yaşamsal önemi olan bileşiklerin dışarı sızmasına neden olarak bakterisid etki oluştururlar. Bunlar gelişimini tamamlamış bakterileri de öldürürler. Bu gruptaki ilaç sınıflarından biri de triazollerdir (Eweiss vd., 1986).

Oksijen, nitro, sülfür ve bakır gibi yan gruplar içeren triazol türevi bileşikler korozyonu önlemek amacıyla en yaygın olarak kullanılan inhibitör türleridir (Yanardağ, 2004). Bazı triazollerin diğer bir kullanım alanı da tekstil sanayisidir. Optik beyazlatıcı olarak kullanılır. Özellikle yapısı selüloz veya polyester olan kumaşların beyazlatılmasında kullanılırlar (Fleck vd., 1977). Son 50 yıldır 1,2,4-triazol-3-on bileşiklerinin biyolojik ve farmakolojik özelliklerinden dolayı sentez çalışmaları ve karakterizasyonu oldukça yaygın olup, bu alanda birçok çalışma yapılmıştır.

Beşli halkada üç azot atomu içeren bileşiklere ‘Triazoller’ adı verilir. Azot atomlarının birbirine karşı durumuna göre 1,2,3-triazol (a) ve 1,2,4-triazol (b) olmak üzere birbiri ile izomer iki triazol halkası vardır (Şekil 1).



(a) 1,2,3-Triazol sistemi

(b) 1,2,4-Triazol sistemi

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

Triazol iskeleti, pek çok bileşiğin yapısında yer alan ve bazı önemli fizyolojik olaylarda rol oynayan maddelerin (Histamin, Histidin ve B-12 vitamini gibi) yapısında bulunan imidazol’ün bir izosteri sayılabilir.

1.3. Asit – Baz Tanımı

Bilim adamları öteden beri asit-baz tepkimelerine ilgi duymuşlardır. Asitler ve bazlar kimyanın en önemli konularından biridir, çünkü kimyasal reaksiyonların çoğu asit baz reaksiyonudur. Asit-baz kimyasının temel prensipleri gözden geçirilirse kimyasal reaksiyonlar hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebilir. Özellikle organik kimyada meydana gelen reaksiyonların büyük bölümünde direkt olarak asit-baz etkileşmesi görülebilir. Dolayısıyla asit-baz reaksiyonları, kimyacıların bir reaksiyonun mekanizmasını anlayabilmesi için büyük önem taşır. Bir kimyager bu reaksiyonları inceleyerek bağ kırılmalarının ya da yeni bağ oluşumlarının mekanizması hakkında fikir yürütebilirler (Solomons, 1996).

Reaksiyon dengeye ulaşırken ne kadar ürün oluştuğunu ya da oluşabileceğini tahmin etmede, bazı termodinamik özelliklerin nasıl kullanılabileceği hakkındaki ipuçları, asit-baz reaksiyonlarının molekül yapısı ile molekül reaktifliği arasında nasıl bir ilişki bulunduğunun açıklanmasıyla elde edilebilir. Ayrıca asit-baz reaksiyonları

çözücülerin kimyasal tepkimelerde ne gibi rollere sahip olduğunu da ortaya koyar, organik sentezler hakkında detaylı bilgiler verir (Solomons, 1996).

Asit ve baz teorileri olarak ileri sürülen birkaç teori vardır. Aslında bunlar teoriden daha çok asit ve bazın ne olduğunu açıklayan tanımlardır. Bu tanımlamalardan herhangi birinin diğerine göre daha doğru veya yanlış olduğu iddia edilemez. Asit ve bazlarla ilgili herhangi bir olay için hangisi en uygun ise o kullanılır (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Fransız bilim adamı Boyle, 1664'te "Renklerin Denel Tarihi" adlı kitabında asitlerin tatlarının ekşi olduğunu, turnusol kağıdının rengini kırmızıya çevirdiğini, suda çözünmeyen hidroksit ve karbonatları çözünür hale getirdiğini yazmıştır. Cavendish 1776'da kalay, çinko veya demir gibi aktif metallere asitlerin etkisi sonucunda hidrojen çıktığını göstermiştir. Yine bu dönemde, sabunumsu ve kaygan olan bazların turnusol kağıdını maviye çevirdiği ve asitleri nötralleştirerek tuz oluşturdukları bilinmektedir. 1783'te Lavoisier asitlerin ametal oksitleri olduklarını söylemiştir. Ancak 1810'da Davy hidroklorik asitin özellikleriyle ilgili çalışmasında bunun doğru olmadığını belirtmiştir (Zor, D. L., 1988). Asitlik ve bazlıkla ilgili çalışma ve önerileri bir düzen içinde inceleyebilmek için, bazı önemli asit ve baz tanımlarının incelenmesinde yarar vardır.

1.3.1. Arrhenius Asit – Baz Tanımı

1883'te Arrhenius'un önerdiği asit-baz tanımı suyun iyonlaşma dengesine dayanmaktadır. Su, bugünkü bilgilerimize göre;



dengesine göre iyonlaşır. Suyun iyonlaşması için denge bağıntısı,

$$K_{\text{su}} = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] \quad (2)$$

olarak gösterilmektedir. K_{su} 0°C de 0.11×10^{-14} , 60°C de ise 9.55×10^{-14} 'tür. Ancak en çok kullanılan, 25°C deki 1.01×10^{-14} değeridir. Yine bu günkü bilgilerimizle $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ olması halinde çözelti asidik, $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ halinde bazik, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ halinde ise nötrdür. Arrhenius, asitleri hidrojen içeren ve çözündüklerinde H^+ iyonu verecek

şekilde iyonlaşan maddeler, bazıları da hidroksil içeren ve iyonlaştıklarında OH⁻ iyonu veren maddeler olarak tanımlanmıştır. Görüldüğü gibi bu tanıma göre HCl, H₂SO₄, CH₃COOH gibi maddeler asit, NaOH, NH₄OH gibi maddeler ise bazıları ifade etmektedir (Gündüz, 1996).



Arrhenius'un bu tanımı, proton içermediği halde çözeltilerinde H⁺ iyonu oluşturabilen asitler ile OH⁻ oluşturan bazıları içerecek şekilde değiştirilmiştir. Böylece tanım, asitler sudaki çözeltilerinde H⁺ iyonu oluşturabilen maddeler, bazıları da OH⁻ iyonu oluşturabilen maddeler şekline getirilmiştir. Yeni tanıma göre bir çok ametal oksit asit, metal oksit de baz olarak tanımlanabilmiştir (Tunalı ve Özkar, 1999).



Bu açıklama sulu çözeltiler için geçerlidir, buna karşılık H⁺ ve OH⁻ iyonlarının mevcut olmadığı katı ve gaz fazı tepkimeleri ile susuz çözeltiler için uygun değildir. Brønsted ve Lewis tarafından yapılan tanımlar genel kullanım için daha uygundur (Miesslerand ve Tarr, 2002).

1.3.2. Brønsted-Lowry Asit – Baz Tanımı

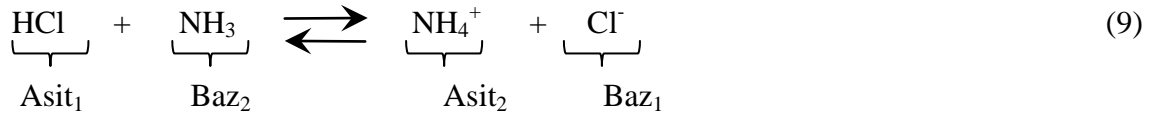
J.N. Brønsted ve T.M. Lowry 1923 yılında birbirinden bağımsız olarak asitlerin proton veren maddeler, bazıların proton alan maddeler olduğunu söylemişlerdir. Bu tanıma göre nötralleşme, bir asitten bir baza proton aktarımı olayıdır.



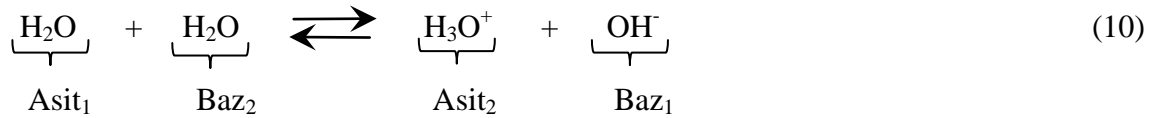
Yukarıdaki denge tepkimesinde HA asidi, B ise bazı göstermektedir. Geri tepkime düşünüldüğünde HB⁺'nin bir asit, A⁻'nin bir baz olduğu kolaylıkla görülür. Tepkimede HA ile A⁻ arasındaki fark yalnızca protonlanmış olma veya olmamadır. Aynı maddenin protonlanmış haline asit, protonlanmamış haline de baz denir (Tunalı ve Özkar, 1999). Böylece oluşan HA ve A⁻ çiftine konjuge asit–baz çifti denir. Buna göre nötralleşme tepkimeleri genel olarak şu şekilde yazılabilir:



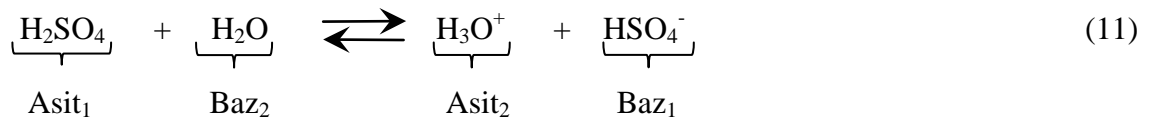
Örnek olarak HCl ile NH₃ arasındaki nötralleşme tepkimesi alındığında,

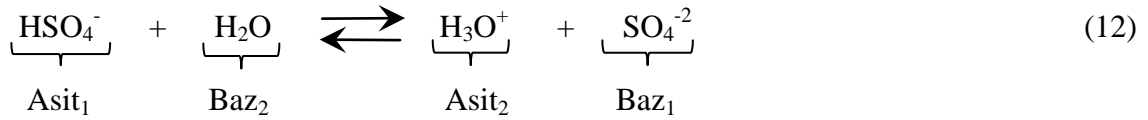


HCl ile Cl⁻'nin ve NH₃ ile NH₄⁺'nin konjuge asit–baz çiftleri olduğu görülür.



Suyun iyonlaşması olayında H₂O molekülünün asit veya baz olarak davranabildiği görülmektedir. Çok değerlikli (poliprotik) asitlerin ayrışma dengelerinde aynı iyon hem asit hem de baz olarak tanımlanabilir (Tunalı ve Özkar, 1999).





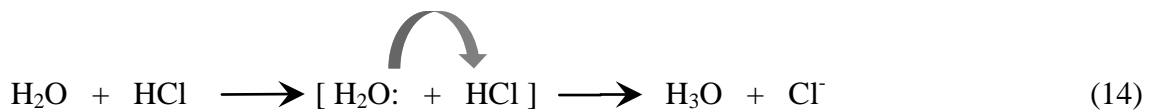
Birinci denge basamağı için bir baz olan HSO_4^- iyonu ikinci denge basamağı için bir asittir. Brønsted-Lowry'nin asit-baz tanımı yalnızca sudaki çözeltiler için değil, proton içeren diğer çözücülerdeki veya gaz fazındaki diğer tepkimeler için de geçerlidir (Solomons, 1996).

1.3.3. Lewis Asit – Baz Tanımı

1923 yılında G.N. Lewis asitleri elektron çifti alan maddeler, bazları da elektron çifti veren maddeler olarak tanımlamıştır. Kapsam olarak bu tanım, Brønsted-Lowry tanımından daha geniştir. Bu tanıma göre proton içermeyen bileşikler arasındaki tepkimeler de asit-baz tepkimeleridir. Ancak iki tanım arasında bir uyum vardır. Lewis'e göre asitler eksi yüklü tanecikler (elektron çifti) alan maddeler olarak tanımlanırken, Brønsted-Lowry'ye göre asitler artı yüklü tanecik (proton) veren maddeler olarak tanımlanır (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Bu tanımda proton bir Lewis asidi ve amonyak da bir Lewis bazıdır; çünkü ortaklaşa kullanılmak üzere, NH_3 elektron çifti sağlayıcıdır, H^+ da elektron çifti alıcıdır:



Benzer şekilde HCl bir Lewisasitidir; çünkü su gibi bir bazdan bir elektron çifti alır ve iyonlaşır.



Lewis' in baz kavramı, Lowry-Bronsted teorisine çok benzer. Çünkü Lewis'e göre de bir bazın proton alabilmesi için elektron vermesi gerekir (Solomons, 1996). Koordinasyon bileşiklerinin oluşmasında merkez atomu veya iyon elektron aldığından,

Lewis asitidir. Merkez atomuna bağlı ligandlar ise elektron verdiklerinden Lewis bazıdır.

1.3.4. Usanovich Asit – Baz Tanımı

1939 yılında Rus bilgini Usanovich, Lewis'in asit-baz tanımını redoks tepkimelerini de kapsayacak şekilde genişletmiştir. Lewis'e göre asit ve bazlar, ortaklanmamış elektron çiftinin alınıp verilmesi esas alınarak tanımlanmaktadır. Bu kısıtlama kaldırıldığında tanım, bütün elektron alış verişlerine, dolayısıyla redoks tepkimelerine genişletilmiş olmaktadır. Asitler, Usanovich'e göre, katyon veren, anyon veya elektron alan maddelerdir. Bazlar da anyon veya elektron veren, katyon alan maddelerdir. Bu tanım asit-baz tepkimeleri içerecek şekilde genişletildiği için bir çok bilim adamı tarafından eleştirilmektedir. Ancak Lewis'in tanımı ile redoks tepkimeleri arasında bir ilişkinin olduğu unutulmamalıdır. Redoks tepkimelerindeki indirgen maddeler elektron vermeleri nedeniyle bazlara, yükseltgen maddeler de asitlere benzetilebilir (Rochester vd., 1971).

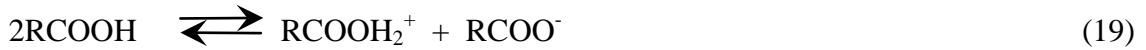
1.4. Organik Bileşiklerin Asitlik ve Bazlıkları

Özellikle organik asitlerin ve bazların yapıları ile asitlik ve bazlık kuvvetleri arasında modern elektronik teorilerin ışığında, çok başarılı korelasyonlar kurulabilmektedir. Buna göre moleküler yapısı bilinen bir bileşiğin ne denli kuvvetli bir asit veya ne denli kuvvetli bir baz olacağı, modern elektronik teorilerin yardımıyla önceden kestirilebilmektedir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Asitlerin ve bazların daha önceden de bahsedildiği gibi çok değişik tanımları vardır. Bu tanımların en önemlilerinden biri Brønsted-Lowry tanımıdır. Bu tanıma göre proton verebilen bileşikler asit, proton kabul eden bileşikler ise baz olarak kabul edilirler. Brønsted-Lowry tanımının kapsamına giren asitlere “proton asitleri” denir. Diğer taraftan Lewis tanımına göre bir çift elektronla koordinasyon kurabilen bileşikler asit, asitlerle koordinasyon kurabilecek bir çift elektrona sahip olan bileşikler ise baz olarak kabul edilir. Brønsted-Lowry tanımına kıyasla, Lewis tanımının çok daha geniş

kapsamlı bir tanım olduğunu özellikle vurgulamalıyız. Aslında asitlik ve bazlığın görece bir özellik olduğunu özellikle vurgulamalıyız. Bir bileşik bir maddeye karşı asit, bir ikinci maddeye karşı baz görevini üstlenebilir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Bazı bileşiklerin otoprotolizleri, suya benzetilerek aşağıdaki şekilde formüle edilmiştir.



Otoprotolize uğrayan çözücülere “amfiprotik çözücüler” veya “amfolitler”, bu reaksiyonu vermeyenlere de “aprotik çözücüler” denir. Bu teori, amfiprotik çözücülerde asit–baz reaksiyonlarını açıklayabildiği halde, proton vererek dissosiyasyon olmayan aprotik çözücülerde başarısızlığa uğrar. Bu durumda konuya daha geniş bakış açısı ile yaklaşma gereği ortaya çıkmıştır. Brønsted-Lowry tanımına göre asit proton verebilen madde baz ise protonu kabul eden maddeydi. Bu tanıma göre nötralizasyon bir proton değişimidir (Gündüz, 1987).

1.5. Susuz Ortam Reaksiyonları

Susuz ortam ve reaksiyonlarını tanımlamak gerekirse, saf su ortamı dışındaki, diğer çözücü ortamlarına veya suyun çok düşük oranlarda bulunduğu çözücü ortamlarına susuz ortam, bu ortamlarda gerçekleşen reaksiyonlara ise susuz ortam reaksiyonları denir (Gündüz, 1987). Dünyamızda su, çok miktarda ve maliyetsiz bir şekilde temin edilebilmesi ve bundan da önemlisi canlılar için tehlikesiz bir çözücü

olması nedeniyle her zaman için fazlaca tercih edilen bir çözücü olmuştur. Bunun yanında, dielektrik sabitinin ($D = 78$ Debye) büyük olması nedeniyle titrimetrik analizlerin gelişmesinde çok önemli bir rol oynamıştır. Özellikle 1900'lu yılların başlarına kadar sulu ortamda ceryan eden reaksiyonlar daima popülaritesini korumuştur. Fakat 20. yüzyılın başlarından itibaren su ortamındaki reaksiyonlar bilim ve teknoloji alanındaki gelişmeler karşısında yetersiz kalmış ve bu da bilim adamlarını sudan başka suya alternatif olabilecek çözücülerde meydana gelen kimyasal reaksiyonları detaylı bir şekilde araştırmaya itmiştir. Suyun yetersiz kaldığı koşullarda susuz ortam çözücülerini devreye girmiştir (Gündüz, 1987).

Su çok iyi bir çözücü olmasına rağmen bir çok organik bileşikler ya az çözmekte ya da hiç çözmemektedir. Bundan dolayı bu tip maddelerin su ortamında tayinlerinin yapılması mümkün olmamaktadır. Fakat bu tip suda çözünmeyen veya çok az çözünen maddeler susuz ortamda uygun çözücü veya çözücü karışımları yardımıyla çözülerek tayinleri yapılabilir duruma gelmektedir. Özellikle anhidritlerde ve açillerde serbest kalan asitleri sulu ortamda bozunmalarından dolayı tayin etmek mümkün olmadığı halde susuz ortamda bu tür maddelerin tayini mümkün olmaktadır (Gündüz, 1987).

Su amfiprotik özellikte bir çözücüdür. Bu nedenle su ortamında en kuvvetli asit H_3O^+ iyonu, en kuvvetli baz ise OH^- iyonudur. Bunlardan H_3O^+ asiti anilini titre edecek kadar kuvvetli bir asit, OH^- bazı da fenolü titre edecek kadar kuvvetli bir baz değildir. H_3O^+ ve OH^- sınırlamaları nedeni ile su ortamında 14 pH birimlik bir aralıkta çalışılmaktadır. Oysa, susuz ortamlarda böyle bir sınırlama yoktur. Zayıf bazları titre etmek için H_3O^+ dan daha kuvvetli asitler, zayıf asitleri titre etmek için de OH^- den daha kuvvetli bazlar vardır. Böylece 25-30 pH birimlik bir aralıkta çalışmak mümkün olmaktadır (Gündüz, 1987).

Suyun seviyeleme etkisinden dolayı su ortamında HNO_3 , $HClO_4$, HBr ve HCl gibi kuvvetli asitlerin yapıları farklı olmasından dolayı farklı asitlik kuvveti göstermesi gerekirken bu asitlerin kuvvetlilikleri arasında herhangi bir farkın olmadığı görülür. Gerçekte durum böyle değildir. Bu asitlerin kuvvetlilikleri arasındaki fark susuz ortamda belirgin hale gelir. Aynı molekül üzerinde farklı iki asit veya baz grubunu

bulunduran bileşiklerin büyük bir çoğunluğu sulu ortamda birbirinden bağımsız olarak titre edilme imkanı olmamasına karşın susuz ortamda bu tip bileşiklerin titrasyonları kolaylıkla yapılabilmektedir. Sulu ortamda yalnızca Bronsted asitleri titre edilebilmesine karşın susuz ortamda hem Bronsted hem de Lewis asitleri kolaylıkla titre edilebilmektedir. Özellikle bazı ilaç aktif maddeler sulu ortamda çözüldüğü zaman bozunmakta ve tayinleri yapılamamaktadır. Fakat bu tip maddelerinde tayinleri susuz ortamda yapılabilmektedir (Gündüz, 1987).

Bazı reaksiyonlar vardır ki bu reaksiyonların su ortamında düşünülmesi mümkün olmayan reaksiyonlardır. Bu tip reaksiyonlarda susuz ortamda rahatlıkla gerçekleşebilmektedir. Bu tip reaksiyonlara bir örnek vermek gerekirse; nitrometanla sıvı N_2O_4 karıştırılıp bu karışıma bakır bir tel daldırılırsa, tel çözünür ve susuz bakır nitrat elde edilir. Aynı reaksiyonu tek başına nitrometan veya N_2O_4 ortamında gerçekleştirmek mümkün değildir. Bunun yanında susuz çözücülerin birbirleri ile karıştırılmaları sonucunda dielektrik sabitleri çok farklı olan çözücüler ve çözücü karışımları elde edilebilir. Buda yapılacak olan titrasyonlar için çok önemlidir. İyonlaşma sabiti 10^{-8} 'den daha küçük asit ve bazlar suda çözünseler bile sulu ortamda titre edilemezler. Dolayısıyla bu tip maddelerin titrasyonu susuz ortamda yapılabilmektedir (Gündüz, 1987).

1910 yılında Folin ve Wentworth tarafından ilk susuz ortam reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu bilim adamlarının yapmış olduğu çalışmada yağ asitlerinin kloroform, karbon tetraklorür, benzen, toluen gibi çözücülerde, fenolftalein indikatörü yanında sodyum alkoksit ile titrasyonu için yeni bir metot öne sürülmüştür (Folin ve Wentworth, 1910). Fakat, uygulama ve teorik yönden çok önemli olan bu çalışmaya zamanında fazla önem verilmemiş, bu çalışmayı ancak bazı küçük çapta ve sayıda çalışmalar takip etmiştir. 1927 – 1930 yılları arasında Conant, Hall ve Werner'in yayınladıkları bir seri makale içerisinde önemli çalışmalar yer almaktadır (Conant ve Hall, 1927; Hall ve Werner, 1928; Conant ve Werner, 1930). Bu çalışmalarda Conant ve arkadaşları, organik aminlerin susuz asetik asit içerisinde perklorik asit gibi kuvvetli asitler ile titre edilmesi durumunda çok güzel dönüm noktaları verdiklerini ifade etmişlerdir. Bunun yanında su ve bazı alkollerde titre edilemeyecek kadar zayıf olan

aromatik aminlerin bile asetik asit içerisinde keskin dönüm noktası verecek şekilde titre edilebildiklerini vurgulamışlardır. 1950'li yıllar ise susuz ortamdaki çalışmaların daha iyi anlaşıldığı ve susuz ortam ile alakalı bilgilerin temelini teşkil eden çalışmaların yapıldığı yıllar olarak bilinmektedir (Kenar, 1991).

Fritz, öğrencileri ve bazı araştırmacılar (Fritz, 1950; Fritz ve Lisicki, 1951; Fritz ve Keen, 1952; Vespe ve Fritz, 1952; Fritz ve Fulda, 1953; Pifer ve Wollish, 1951; Pifer ve Wollish, 1952; Markunas ve Riddick, 1952) ile birlikte 1950 yılının başlarında zayıf asit ve bazların susuz ortamda titrasyonları için çeşitli metotlar geliştirmişlerdir. Susuz ortamda titrasyonlarının hızlı, doğru, basit ve geniş olarak uygulanabilir olması o yıllarda birçok bilim adamının dikkatini çekmiş ve bu sayede susuz ortamda asit ve bazların titrasyonu geniş bir alanda ilerleme göstermiştir. Susuz ortamdaki çalışmalara çok büyük emeği olan J.S. Fritz'in bir makalesinde 1953 yılında yayınlanmıştır (Pifer ve vd., 1953). Bu çalışmada, farklı bazikliğe sahip amin karışımlarının ayrı ayrı dönüm noktası verecek şekilde analizine ait titrasyonların teorisi tartışılmış, aromatik ve alifatik amin karışımlarının analizine ait örnekler verilmiştir. Bunun yanında primer ve sekonder amin karışımlarının da tek bir titrasyonla ayrı ayrı tayin edilebileceği bilgisi verilmiştir.

1956 ve 1957 yıllarında Kolthoff ve Bruckenstein yayınladıkları bir seri çalışmada susuz asetik asit ortamında bazı asit ve bazların spektrofotometrik olarak pKa değerini hesaplamış ve bu çalışmayı yayınlamışlardır (Bruckenstein ve Kolthoff, 1956). Bu değerleri kullanarak bir seri asit, baz ve tuzun pK değerlerini 25°C'de asetik asit ortamında potansiyometrik olarak tayin etmişlerdir (Bruckenstein ve Kolthoff, 1956). Bu çalışmada ayrıca asetik asitin otoprotoliz sabitinin de hesaplandığı belirtilmiştir. Bruckenstein ve Kolthoff asetik asit ortamında nicel olarak asit – baz titrasyonlarının yapılabileceğini ifade etmişlerdir. Bruckenstein ve Kolthoff, 1957 yılında yayınladıkları bir başka makalede ise asetik asit içindeki asit – baz titrasyonlarında dönüm noktasına suyun etkisini ortaya koymuşlardır (Bruckenstein ve Kolthoff, 1957). Fritz ve arkadaşları 1957 yılında yaptıkları bir çalışmada 2,4,6 pozisyonlarında en az iki nitro grubu, bir nitro grubu ve bir veya daha fazla kloro grubu ihtiva eden süstitüe

anilinlerin piridin ortamında trietil-n-bütülamonyum hidroksit ile asit olarak titre edilebileceğini ifade etmişlerdir (Fritz vd., 1957).

1958 yılında Streuli, asetanilit, asetamit, kafein, üre, metilüre, kinolin, piridin, tri-n-bütülamon ve anilin türevi gibi nötral ve anyonik bazların asetanhidritteki titrasyonlarını yapmış ve su içerisindeki pKa ve asetanhidritteki yarı-nötralizasyon potansiyelleri (HNP) arasında lineer bir ilişkinin var olduğunu göstermiştir. Fakat bu ilişkinin nötral bazlar ile iyonik bazlarda farklı olduğunu vurgulamıştır (Streuli, 1958).

1959 ve 1960 yıllarında Streuli'nin yapmış olduğu iki önemli çalışmadan birincisinde, nitrometanın iyi bir susuz ortam çözücüsü olduğunu, aminler, amidler ve ürenin bu ortamda farklı titrasyon karakteristikleri verdiğini ifade ederken titrasyon davranışları ile yapı arasındaki ilişkinin önemini incelemiştir. Bu çalışmasında titrant olarak perklorik asit kullanmıştır (Streuli, 1959). Diğer çalışmasında ise, piridin ve su ortamında süstitüe fenollerin bağıl asitlikleri potansiyometrik olarak incelenmiştir (Streuli, 1960). Streuli'nin bu çalışmasında karboksilik ve fenolik olmayan asitlerin, piridin ortamında karboksilik asitlere nazaran asitliklerinde bağıl olarak bir artma olduğunu ortaya koymuştur.

1962 yılında Marple ve Fritz, zayıf asitlerin potansiyometrik titrasyonlarını tetrabütülamonyum hidroksit titrantı kullanarak yapmışlardır. Bu çalışmada tetrabütülamonyum hidroksit içindeki amin, karbonat ve gümüş safsızlıkları araştırılmış ve bu safsızlıkların uzaklaştırılması için yapılan çalışmalar değerlendirilmiştir. Bunun yanında su, 2-propanol, *tert*-bütanol ve piridin içindeki dayanıklılığı da tayin edilmiştir (Marple ve Fritz, 1962).

1972 yılında Fritz ve Brugett yayınladıkları bir çalışmada, alifatik ve aromatik amin karışımlarının ayrılması için yapılan titrasyonda çözücü olarak asetonu kullanmıştır. Bunun yanında, asetonun yüksek dielektrik sabiti, asit – baz titrasyonları için geniş potansiyel aralığı, saflığı ve ekonomik fiyatı ile uygun bir susuz ortam çözücüsü olduğunu ifade etmişlerdir (Fritz ve Brugett, 1972).

1974 yılında Kolthoff, susuz ortam çözücülerinin sınıflandırılmasına ait bir çalışma yayınlamıştır. Bu çalışmada yapmış olduğu sınıflandırmada dipolaraprotik çözücülerde kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyon eğrileri ve asit – baz dengelerinde hidrojen bağı ile oluşan homokojugasyon ve heterokojugasyon etkisi incelenmiştir (Kolthoff vd., 1974).

1977 yılında Izutsu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada propilen karbonatı çözücü olarak kullanarak bazı zayıf asitlerin asitlik sabitlerini ve homokonjugasyon sabitlerini hesaplamışlardır (Izutsu vd., 1977).

1980 yılında Reyes ve Scott, alifatik aminlerin relatif bazlığına dimetilsülfoksitin spesifik etkisini incelemişler ve yayınladıkları çalışmada DMSO ile primer ve sekonder aminlerin arasında meydana gelen hidrojen bağının varlığını ve bu hidrojen bağlarının aminlerin bazlığını artırıcı yönde etki ettiğini ifade etmişlerdir (Reyes ve Scott, 1980).

1981 yılında Benoit ve arkadaşları, yayınladıkları çalışmada anilin, *N*-metil ve *N,N*-dimetilanilin ve piridin BH^+ konjuge asitlerinin iyonlaşma sabiti DMSO içerisinde potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada DMSO'deki bazlık sırası ile gaz fazındaki bazlık sırası karşılaştırılmıştır (Benoit vd., 1981).

Ülkemizde ise susuz ortam reaksiyonları ile ilgili çalışmalar Gündüz ve arkadaşları öncülüğünde başlamıştır. Gündüz ve arkadaşları susuz ortam titrasyonları ana başlığı altında bir seri çalışma yayınlamışlardır. Bunlardan bazılarını örnek vermek gerekirse, 1986 yılında Gündüz ve Kılıç yayınladıkları ilk çalışmada nitrobenzen ortamında bazı Schiff bazlarını perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon yöntemine göre titre ederek bazlık kuvvetine etki eden etmenleri incelemişlerdir. Bu çalışmalarında güzel S şeklinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinin elde edildiğini ifade etmişlerdir. Bunun yanında bazlık kuvvetine, çözücü etkisi, sterik etki, idüktif etki, rezonans etkisi ve hidrojen bağlarının etki eden faktörler içerisinde olduğunu belirtmişlerdir (Gündüz, 1987).

Gündüz ve arkadaşlarının 1986 yılında yaptıkları bir başka çalışmada, alifatik aminlerin nitrobenzen ortamındaki bazlık kuvveti sıralamasını incelemişlerdir (Gündüz vd., 1986). Bu çalışmada çözücü olarak nitrobenzen, titrant olarak ise perklorikasitin nitrobenzendeki çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan titrasyonlarda mükemmel S şeklinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinin elde edildiği belirtilmiştir. Bu çalışmada, aminlerdeki alkil grubunun sayısının artmasının genelde bazikliği artırıcı yönde etki ettiğini, alkil grubunun büyüklüğündeki artışın ise çoğunlukla bazikliği azaltıcı yönde etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. Gündüz ve arkadaşlarının 1986 yılında yaptıkları farklı bir başka çalışmada, nitrobenzen ortamında anilin, *N*-alkil ve *N*-arilsüstitüe anilinlerin bazlık sıralarının değişimlerini incelemişlerdir (Gündüz vd., 1986). Bu çalışmada kullanılan maddeleri perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon yöntemine göre titre etmişler ve HNP değerlerini belirlemişlerdir. Alkil süstitüe gruplarındaki H sayısına bağlı olarak HNP değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında, aniline *N*-alkil süstitüsyonun bazlığı artırıcı yönde, *N*-aril süstitüsyonun ise bazlığı azaltıcı yönde etki yaptığı vurgulanmıştır.

1986 ve 1987 yıllarında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları iki farklı çalışmada (Gündüz vd., 1987) bazı aminlerin ve bunların çeşitli aldehitler ile verdikleri Schiff bazlarının asitlik ve bazlık özelliğine süstitüentlerin etkisi incelenmiştir. 1987 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları farklı bir çalışmada, bazı siklotrifosfazenlerin nitrobenzen, nitrobenzen-benzen ve asetik asit gibi çözücü sistemlerinde, perklorik asit ile potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlarını yaparak elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır (Gündüz vd., 1987).

1987 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları farklı bir çalışmada, simetrik alifatik diamminlerin salisil aldehit ile verdiği Schiff bazlarının asetonitril, nitrobenzen ve asetik asit ortamında, perklorik asit ile yapılan potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen sonuçlardan $-CH_2$ grubunun artması ile titrasyon eğrilerinin şeklinin nasıl değişim gösterdiği incelenmiştir. Ayrıca asetik asitin çok iyi bir seviyeleme etkisinin olduğu ifade edilmiştir.

1988 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları bir çalışmada, anilinin siklik polieter türevlerinin ve açık zincirlerinin bazlık kuvvetleri incelenmiştir (Gündüz vd., 1988). Bu makalede, anilin, anilinin açık zincirli ve siklik polieter türevleri nitrobenzen çözücüsünde perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon yöntemine göre titre edilmiş ve pKa değerleri bulunmuştur. Bulunan bu değerler yardımıyla, anilinin bütün polieter türevlerinin anilinden daha bazik olduğu gözlemlenmiştir. Açık zincirli polieter türevlerinden, eter oksijen atomu sayısı ile birinci asidik iyonlaşma sabitleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu, anilinin siklik polieter türevlerinde de aynı ilişkinin olduğu ifade edilmiştir.

1988 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları farklı bir çalışmada, alifatik dikarboksilik asitler ve onların farklı ortamda ikili karışımlarının potansiyometrik titrasyonlarını incelemişlerdir (Gündüz vd., 1988). Bu makalede, oksalik asit, malonik asit, süksinik asit, glutarik asit, pimerik asit, süberik asit ve azelaik asitleri, piridin, 2-propanol ve her ikisinin benzen ile karışımından oluşan çözücülerde tetrabutilamonyum hidroksit 2-propanoldeki çözeltisi yardımı ile potansiyometrik olarak titre etmişlerdir. Bu çalışmada, metilen gruplarının sayısının artışı veya ortamın dielektrik sabitinin azalması karboksilik asitlerin titrasyonlarında dönüm noktası sayısını azalttığı ve bu sayısının çözücünün yapısına bağlı olduğu ifade edilmiştir.

1990 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları bir çalışmada, çeşitli sübstitüe fenollerin asetonitril çözücüsü içerisinde potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlarını yapmışlardır. Bu makalede, zayıf fenollerin trietilaminle kondüktometrik titrasyonu ve tetrabutilamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyonu için asetonitrilin çok uygun bir çözücü olduğu vurgulanmıştır (Gündüz vd., 1986).

1994 yılında Kılıç ve arkadaşlarının yayınladıkları bir çalışmada, bir kısım antibiyotiklerin susuz ortamda tayinlerini yapmışlardır. Bu makalede, ampisilin, amoksisilintrihidrat, rifompin, metilmisin sülfat ve siproflaksasinhidroklorür antibiyotikleri azot atmosferinde 25°C sıcaklıkta, piridin ortamında tetrabutilamonyum hidroksit ile titre edilmişlerdir (Kılıç vd., 1994).

Yakın zamanda yapılan çalışmalara baktığımızda, 2007 yılında İslamoğlu ve ark. bazı 3-alkil(aril)-4-(süstitübenzilamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one türevi bileşiklerin iyonlaşma sabitlerini Gran metoduna göre etanol-su karışımında(İslamoğlu vd., 2007) , 2008 yılında ise bu tip bileşiklerin türevlerini susuz ortamda (İslamoğlu, 2008) potansiyometrik titrasyon yöntemi ile hesaplamıştır. 2007 ve 2008 yılında İslamoğlu ve ark. 4-Açilamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one türevi bileşiklerin iyonlaşma sabitlerini susuz ortamda (Alkan vd., 2007; Yüksek vd., 2008) ve etanol-su karışımında (İslamoğlu vd., 2008) potansiyometrik titrasyon yöntemi ile hesaplamıştır.

2009 yılında İslamoğlu ve ark. iki çalışma ile bazı triazol türevi bileşiklerin (İslamoğlu , 2009c) (İslamoğlu , 2009a) ve bazı (2E)-1-(süstitü-metilthiophen-2-il)-3-(süstitü-piridinil)prop-2-en-1-one] bileşiklerin (İslamoğlu, 2009b) iyonlaşma sabitlerini yarı nötralizasyon yöntemine göre susuz ortamda hesaplamışlardır.

2010 yılı İslamoğlu ve ark., etanol – su ortamında bazı 3-alkil(aril)-4-(p-*t*-butil(benzil/benziliden)amino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one türevi bileşiklerin (İslamoğlu, 2010a) ve yeni sentezlenmiş bazı 5-(4-triflorometilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-one türevi bileşiklerin (Özil vd., 2010) susuz ortamda ve bazı ftalosiyanın türevi bileşiklerin (İslamoğlu vd., 2010c) susuz dipolar aprotik (protofilik) çözücü ortamında potansiyometrik titrasyon yöntemi ile, bazı yeni 3-alkil(aril)-4-(p-karboksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one bileşiklerin (İslamoğlu vd., 2010b) etanol – su ortamında spektrofotometrik yöntem ile iyonlaşma sabitleri hesaplanmıştır.

2011 yılında yine İslamoğlu ve ark., bazı 3-alkyl(aryl)-4-(p-*tert*-butil(benzil/benziliden)amino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi bileşiklerin (İslamoğlu vd., 2011a), iyonlaşma sabitlerini etanol – su ortamında spektrofotometrik yöntem ile, asidik özelliğe sahip bazı triazol türevi bileşiklerin (İslamoğlu vd., 2011b; Yüksek vd., 2011) iyonlaşma sabitleri ise susuz ortamda yarı nötralizasyon yöntemine göre, yine bazı triazol türevi bileşiklerin (İslamoğlu ve Kahveci , 2011) pKa değerleri dioksan – su ortamında hesaplanmıştır.

2012 ve 2013 yılında İslamoğlu ve ark., bazı yeni 4-(5-metil-2-Thienilmetileneamino)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi (Kol vd., 2012) ve bazı benzilidenamino türevi bileşiklerin (Menteşe vd., 2012; Mentese vd., 2013)pKa değerleri susuz ortamda yarı nötralizasyon yöntemine göre potansiyometrik titrasyon metoduyla hesaplanmıştır. 2013 yılı içerisinde yine İslamoğlu ve ark., bazı 1,2,4-triazol-3-one türevi bileşiklerin (İslamoğlu vd., 2013b) pKa değerlerini amfiprotik – su ve dipolar aprotik – su karışımlarında potansiyometrik titrasyon yöntemi ile hesaplamıştır.

2013 yılında İslamoğlu ve ark., bazı triazol türevi bileşiklerin (İslamoğlu vd., 2013a) pKa değerlerini potansiyometrik yöntemle deneysel olarak, SPARC bilgisayar programı yardımıyla da teorik olarak hesaplamıştır. 2013 yılında Kol ve ark., 4-(3-metil-2-thienil-metilen-amino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi bazı bileşiklerin (Kol vd., 2013) asidik özelliklerini potansiyometrik titrasyon yöntemi ile susuz ortamda incelemişlerdir.

2014 yılında ise Bekircan ve ark., simetrik olmayan bazı 3,5-disübstitüe 1,2,4-triazole türevi bileşiklerin (Bekircan vd., 2014) pKa değerlerini susuz ortamda potansiyometrik titrasyon yöntemi ile hesaplamışlardır.

1.6. Susuz Ortamda Kullanılan Çözücüler

Susuz ortamda kullanılan çözücüler genel olarak organik çözücüler ve anorganik çözücüler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Aynı zamanda bu çözücüler kendi içerisinde alt gruplara da ayrılırlar.

1.6.1. Organik Çözücüler

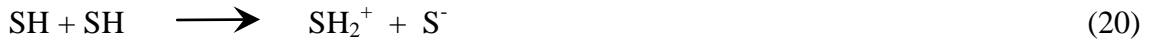
1938 yılında Bronsted ilk olarak organik çözücülerini asidik ve bazik gruplarını temel olarak 4 ana gruba ayırmıştır. Daha sonralarında 1938 yılında Davis bu yapılan sınıflandırmayı biraz daha genişleterek her bir sınıfı dielektrik sabiti 20'den büyük ve küçük çözücüler diye iki gruba ayırmıştır. Bunun yanında çok düşük dielektrik sabitinden dolayı içinde iyonik dengelerden söz edilmeyen çözücüler inert çözücü

olarak ayrı bir sınıf altında toplanmışlardır. Organik çözücülerin sınıflandırılmasında çözücülerin daha çok hidrojen bağı donörlüğü ve hidrojen bağı akseptörlüğü üzerine kurulmuştur (Kolthoff, 1974). Buna göre organik çözücüler üç ana gruba ayrılır. Bunlar;

- a) Amfiprotik çözücüler
- b) Aprotik çözücüler
- c) İnert çözücüler

1.6.1.1. Amfiprotik Çözücüler

Amfiprotik çözücüler yapısında kısmen de olsa oynak proton ihtiva eden çözücülerdir ve SH şeklinde gösterilirler. Bu tip çözücüler otoprotoliz dengesiyle karakterize edilirler.



Yukarıda verilen otoprotoliz dengesinde SH_2^+ iyonuna “liyonyum iyonu”, S^- iyonuna da “liyat iyonu” denir. Yukarıda verilen denge nedeniyle amfiprotik çözücüler hem asidik hem de bazik özellik gösterirler. Amfiprotik çözücüler başlıca üç gruba ayrılır. Bunlar;

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

Bu çözücülerini sırasıyla açıklamaya çalışırsak, nötral çözücüler hem hidrojen bağı akseptörü hem de hidrojen bağı dönörü olarak hareket ederler. Kısacası, hem asidik karakteri hem de bazik karakteri benzer olan çözücülerdir. Nötral çözücülerin prototipi sudur. Alkollerin (metanol, etanol gibi monoalkaollerin) otoprotoliz ve dielektrik sabitleri sudan çok küçük olmasına rağmen onlarda nötral çözücüler sınıfı içerisinde yer alır. Sudan biraz daha asidik olan glikol gibi dikarboksilli alkoller de bu sınıfa dahil edilir (Gündüz, 1987).

Protojenik çözücüler ise iyi bir hidrojen bağı donörü ve kötü bir hidrojen bağı akseptörüdür. Bunun anlamı, sudan daha kuvvetli asit ve daha zayıf baz özelliği göstermesi şeklinde ifade edilebilir. Bunlara örnek vermek gerekirse, asetik asit ve diğer sıvı karboksilli asitler verilebilir (Gündüz, 1987).

Protofilik çözücüler iyi birer hidrojen bağı akseptörü ve kötü bir hidrojen bağı donörüdür. Kısaca, sudan daha kuvvetli baz ve daha zayıf asit özelliği gösterirler. Bunlara örnek olarak, etilendiamin, formaldehit ve dimetilsülfoksit gibi çözücüler verilebilir (Gündüz, 1987).

1.6.1.2. Aprotik Çözücüler

Aprotik çözücüler genel olarak otoprotoliz dengesi meydana getirmeyen ve çok zayıf asidik özelliğe sahip çözücülerdir. Aprotik çözücülerin dipol momentleri genellikle büyük olduğundan bu tip çözücülere dipolaraprotik çözücüler de söylenmektedir. Aprotik çözücüler kendi içerisinde iki gruba ayrılırlar (Gündüz, 1987). Bunlar;

- a) Protofilik çözücüler
- b) Protofobik çözücüler

Burada sözünü ettiğimiz aprotik çözücüler grubu içerisinde yer alan protofilik çözücüler ile amfiprotik çözücüler grubu içerisinde yer alan protofilik çözücüler protona karşı benzer özellik gösterirler. Protofilik çözücülerin başlıca özellikleri, katyonları çok iyi solvatlaştırmalarına karşın anyonları solvatlaştıramamalarıdır. Aprotik protofilik çözücülerin hidrojen bağı akseptörlükleri amfiprotik protofilik çözücülerinkinden daha zayıftır (Gündüz, 1987).

Protofobik çözücüler ise sudan daha az bazik olan çözücülerdir. Bu sebepten dolayı su ortamında kolaylıkla titre edilemeyen bazı bazlar bu tip çözücülerde kolaylıkla titre edilebilir. Zayıf bazların titrasyonunda kullanılan çözücü ne kadar az bazik olursa o kadar iyidir. Protofobik çözücülerde görülen homokonjugasyon olayı nedeniyle dönüm

noktasının tespiti kolay olmaz ve bunun neticesinde sonuçların hatalı çıkmasına sebep olur. Bundan dolayı homokonjugasyon olayı görülmeyen protofilik çözücüler daha çok tercih edilir (Gündüz, 1987).

1.6.1.3. İnert Çözücüler

Grubun son sınıfı olan inert çözücüler hem hidrojen bağı donörlükleri hem de hidrojen bağı akseptörlükleri çok zayıf olan çözücülerdir. Fakat hidrojen bağı donörlükleri akseptörlüklerinden daha zayıftır. Bu çözücülerin bir başka farklı özelliği de dipol momentlerinin çok küçük olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı inert çözücüler daha çok protobik çözücülere benzerler (Gündüz, 1987).

1.6.2. İnorganik Çözücüler

İnorganik çözücüler Lewis asitleridir şeklinde tanımlayabiliriz. Bu çözücülerin hidrojen bağı donörlükleri hiç olmamasına karşın hidrojen bağı akseptörlükleri bir miktar vardır. İnorganik çözücülerin çoğu korrozif, zehirli, hava nemi ve oksijene karşı hassas olmasından dolayı analitik titrasyonlarda kullanılması oldukça sınırlıdır. Bundan dolayı bu çözücü ortamlarındaki bilimsel çalışmaların sayısı çok değildir. Fakat, bu çözücülerin analitik amaçla kullanılabilmesi ve ileride önem kazanacağı ihtimali halen sürmektedir. Asit-baz titrasyonları yönünden üzerinde en çok çalışılan inorganik çözücüler; sıvı kükürt dioksit, fosforoksiklorür, tiyonil klorür, selenyum oksiklorür ve arsenik triklorürdür. Bunların yanında halojenler arası bileşikler, civa(II) klorür, sülfürlü klorür gibi maddeler de çözücü olarak kullanılabilirler (Gündüz, 1987).

1.7. Çözücü Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

Susuz ortam titrasyonlarında en uygun çözücünün seçimi çok önemlidir. Çözücü seçiminde, çözücüde bir takım özellikler aranır. Bu özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz;

1) Seçilen çözücü özellikle titrasyonu yapılacak maddeyi ve titrasyon sonucunda oluşabilecek iyonları çözmeli ve ortamda kristalin veya jelimsi maddeler gibi maddelerin oluşumuna izin vermemelidir.

2) Çözücünün otoprotoliz sabitinin küçük olması istenir. Çünkü, titrasyonlar için geniş potansiyel bölgesi sağlanması istenir.

3) Özellikle zayıf asitlerin titrasyonları için bazik bir çözücü, zayıf bazların titrasyonları için ise asidik özellikte bir çözücü seçimi yapılmalıdır. Çözücü olması gerekenden fazla asidik veya bazik özelliklere sahip olmamalıdır.

4) Çözücünün dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalıdır.

5) Çözücü çözdüğü madde ile proton alışverişi hariç hiçbir şekilde bir kimyasal reaksiyona girmemelidir ve hidrolize karşı koymalıdır.

6) Çözücü mümkün olduğu kadar saf olmalıdır. Çözücü içerisinde asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecekse bazik safsızlıklar olmamalıdır. Şayet var ise, çözücüdeki asidik safsızlıklar TBAH ile, bazik türden olan safsızlıklar da HClO₄ ile titre yapılmak suretiyle tespit edilirler.

7) Çözücünün kolayca temin edilebilmesi ve maliyetinin düşük olması da önemlidir (Gündüz, 1987).

1.8. Asit ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Etkenler

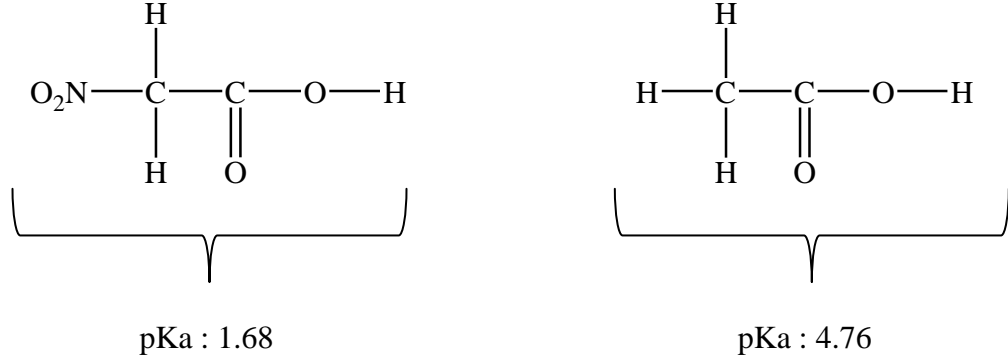
Temel yapıya bağlı olan fonksiyonel gruptaki atomların konumları, özellikleri ve düzenlenmeleri asitliği ve bazlığı etkileyen temel etkenlerdendir. Bu etkenler yapısaletkenler olarak açıklanır. Yapısal etkenleri aşağıda ki gibi sıralayabiliriz.

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

1.8.1. Alan Etkileri

Alan etkilerinin asitlik üzerine etkisine örnek olarak, asetik asit ve nitroasetik asidin asitliği karşılaştırılabilir. Bu iki molekülün yapısındaki tek fark H yerine

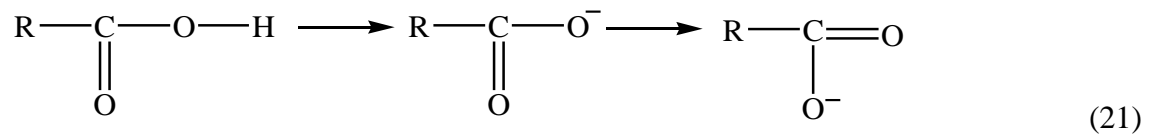
NO₂'nun bulunmasıdır. NO₂ grubu kuvvetli elektron çekici bir grup olduğundan nitroasetik asidin anyonundaki negatif yüklü COO⁻ grubundan elektronları çeker. pKa değerleri kıyaslanacak olursa, nitroasetik asidin asetik asitten 1000 defa daha kuvvetli asit olduğu görülür.

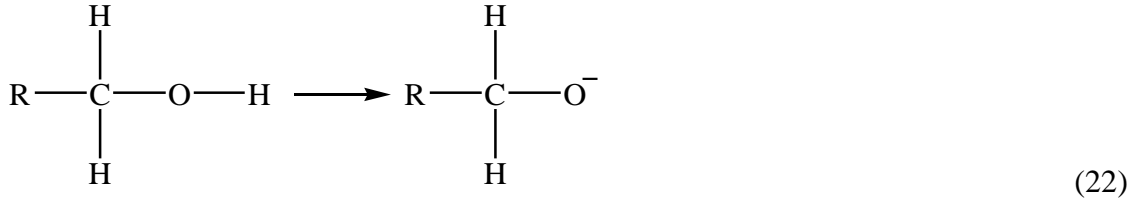


Negatif yüklü bir merkezden elektron çekilmesi ile oluşan bir etki, yükü dağıttığı ve bunun sonucunda elektron yoğunluğunu azalttığı için, kararlaştırıcı bir etkidir. Böylece elektron çekici gruplar, anyonun negatif yükünü dağıttıkları için asitliği arttırmaları, bazikliği azaltırlar. Elektron salıcı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

1.8.2. Rezonans Etkileri

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





Karboksilat anyonu rezonans ile kararlı bir anyondur. Alkoksi anyonu ise böyle bir kararlılığa sahip değildir. Böylece negatif yük, karboksilat anyonunda iki oksijen atomu üzerinde dağılmaktadır. Alkoksi anyonunda ise, oksijen atomu üzerinde yoğunlaşmıştır. Aynı etki C - O veya C = N grubu taşıyan bileşiklerde de görülür. Bu nedenle amidler (RCONH₂), aminler (RCH₂NH₂)'den daha asidik, esterler (RCH₂COOR'), eterlerden (RCH₂CH₂OR') ve ketonlar (RCH₂COR') alkanlardan (RCH₂CH₂R') daha asidiktir. Rezonans etkisi, aynı karbon atomuna iki karbonil grubu takıldığı zaman artar. Örnek olarak β-keto esterler, basit ketonlar veya esterlerden daha asidiktir (March, 1985).

1.8.3. İndüktif Etkiler

İndüktif etki, bir bağ veya grubun sigma bağları aracılığı ile komşu bağlara polarizasyon kazandırmasıdır. Eksi yüke sahip grup veya atomlar ile eksi yüklü reaktif merkeze doğru yönelmiş polar grupların elektron itici indüktif etkileri vardır. İndüktif elektron itici gruplar I⁺, indüktif elektron çekici gruplar ise I⁻ ile gösterilir. İndüktif elektron çeken gruplar (I⁻), asitliği arttırırken bazlığı azaltırlar. İndüktif elektron çeken gruplar (I⁻), elektron yoğunluğunu kendi üzerlerine çekerek elektron yoğunluğu azaltırlar ve bu yapıyı kararlı kılar, buda anyonun kararlığına, dolayısıyla asitliğin artmasına neden olur. Baziklik açısından bu durum, bazikliğin azalmasına neden olur. İndüktif elektron iten gruplar (I⁺) ise, anyonun elektron yoğunluğunu daha da arttıracaktır, buda anyonun kararsız olması ve asitliğin azalması anlamına gelir. Baziklik açısından bu durum düşünüldüğünde, elektron yoğunluğunun artması ile bir çift elektron verme yatkınlığı artacak, dolayısıyla bazikliğin artmasına sebep olacaktır (March, 1985).

1.8.4. Hibritleşme Etkileri

Organik bir bazın bazikliği, ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu hibrit orbitallerine göre değişir. Ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitalde s karakteri arttıkça, baziklik azalır. Ortaklanmamış elektron çifti sp^3 hibritorbitalinde ise baziklik en fazla, sp^2 de ise az ve sp hibrit orbitalinde ise baziklik en az olacaktır. Bir orbitalde s karakteri arttıkça, bu orbital elektronlarının daha sıkı tutulmaları söz konusudur. Ortaklanmamış elektron çiftinin merkez atom tarafından sıkı tutulması, bu elektronların Lewis asitleri ile bağ kurabilme yatkınlıklarını, dolayısı ile bazikliği azaltır. Asitlik açısından düşünülürse, en fazla asitlik sp hibritleşmiş bileşiklerde, en az asitliğin ise sp^3 hibritleşmiş bileşiklerde olduğu görülür (March, 1985).

Bir s orbitalinin enerjisi, bir p orbitalininkinden daha düşüktür. Bu nedenle, daha fazla s karakterine (%s miktarı) sahip olan hibrit orbitalinin enerjisi daha düşüktür. Bu yüzden, sp hibritize bir karbondan oluşan bir karbonyon, sp^2 hibritize bir karbonunkinden daha kararlıdır. Yani, $H-C\equiv C^-$ 'de ortaklanmamış elektron çiftinin olduğu karbonun s karakteri, $CH_2=CH^-$ ve $CH_3CH_2^-$ 'den daha fazla olduğundan daha zayıf bazdır (March, 1985).

1.8.5. Sterik Etkiler

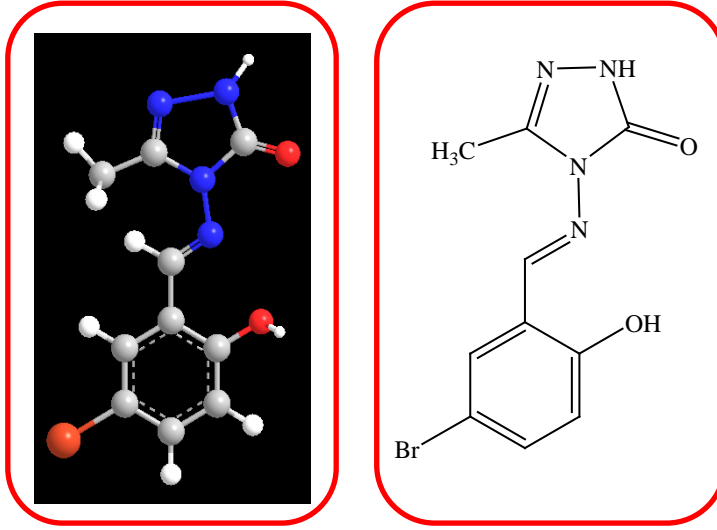
Protonun kendisi çok küçük olduğundan, proton transfer reaksiyonlarında sterik engele çok nadiren rastlanır. Sterik etkiler, daha büyük asitlerin yer aldığı Lewis asit-baz reaksiyonlarında daha yaygındır. Örnek olarak o-t-butilbenzoik asit, p-izomerinden 10 kat daha fazla asidiktir. Proton asit-baz reaksiyonları, sterik etkilere çok duyarlı değildir. Protonun son derece küçük bir iyon olması nedeniyle, bir molekülden ayrılarak ikinci moleküle bağlanması, her iki molekül açısından önemli bir hacim değişikliğine neden olmaz. Bir bileşiğin birincil, ikincil, üçüncül olmaları durumunda ki asitlik ve bazlık birbirine yakındır. Ancak, sterik yönden oldukça engelli bir bileşikte protonun ayrılması sonunda oluşan anyonun çözücü molekülleri tarafından iyi solvatize edilememesinden kaynaklanan sterik etkiden dolayı, asitlik azalma gösterir. Sterik etkinin, asit ve bazların kuvvetlerini etkilememelerinin bir diğer dolaylı yolu da, rezonansı engellemeleridir (March, 1985).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

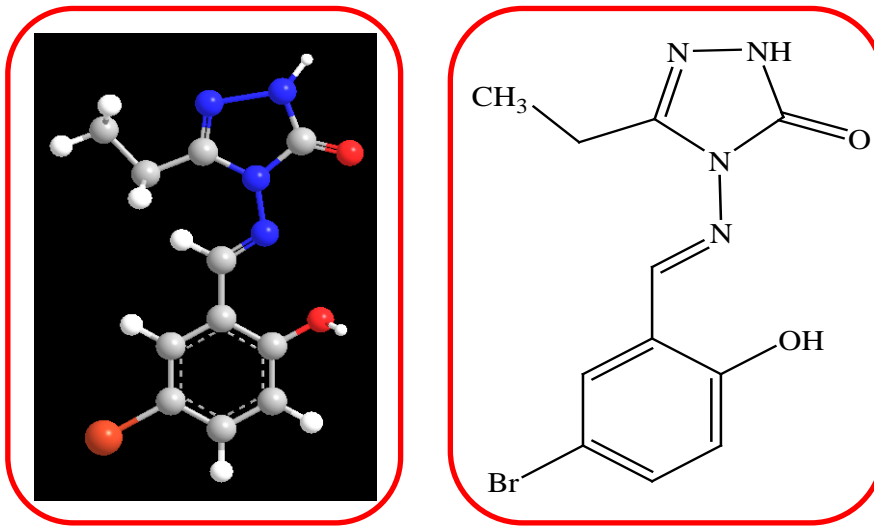
2.1. Deneyleerde Kullanılan Materyaller

2.1.1. Çalışılan moleküller

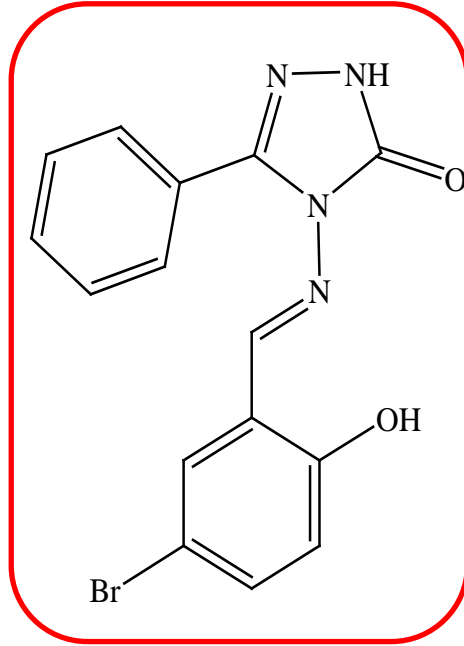
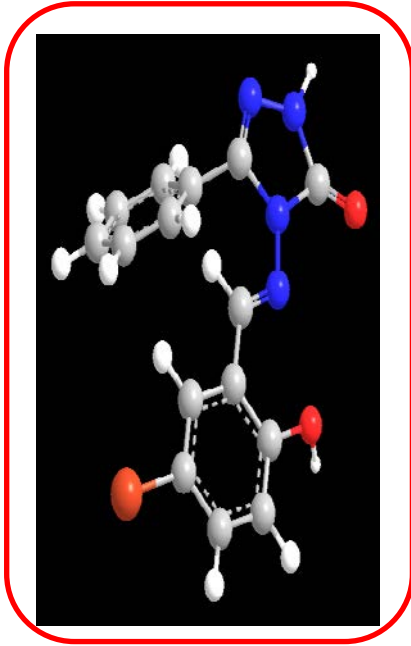
Çalışılan maddelerin moleköl formülleri Şekil 2-11'de verilmiştir.



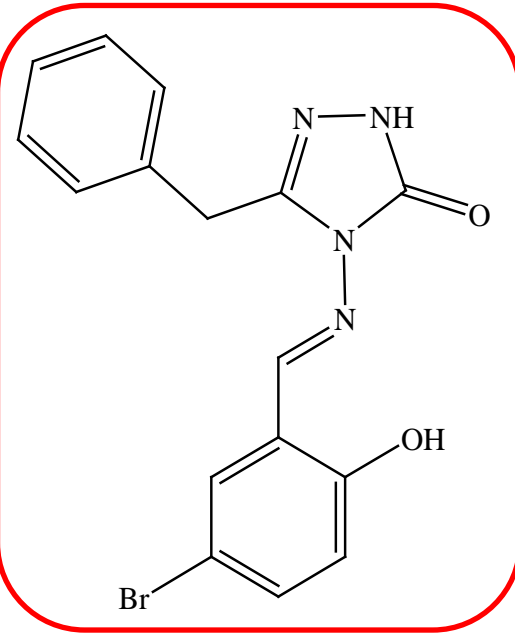
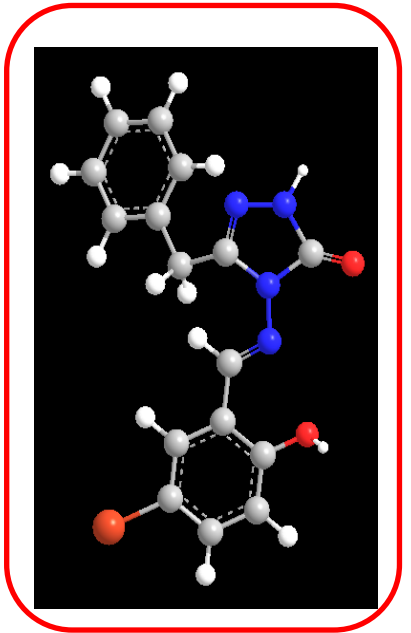
Şekil 2. Çalışılan 1. Molekül (4-{{[(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino}}-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).



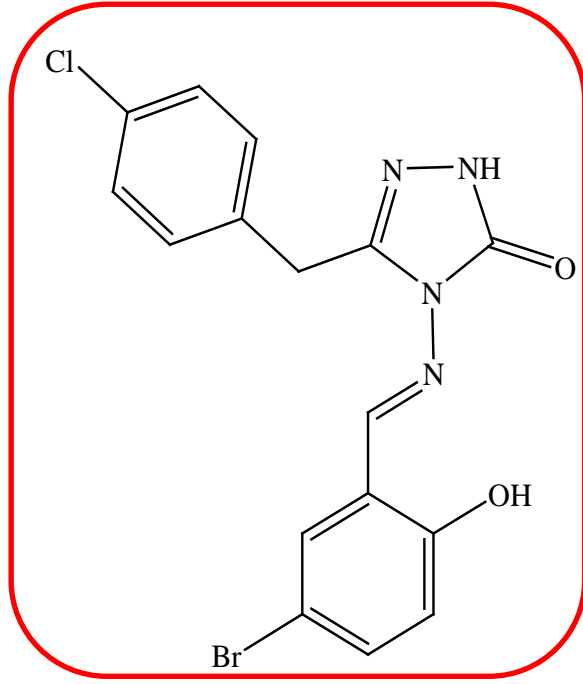
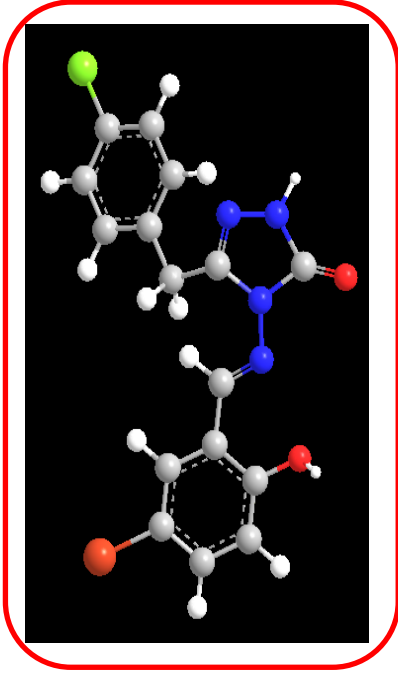
Şekil 3. Çalışılan 2. Molekül (4-{{[(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino}}-5-etil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).



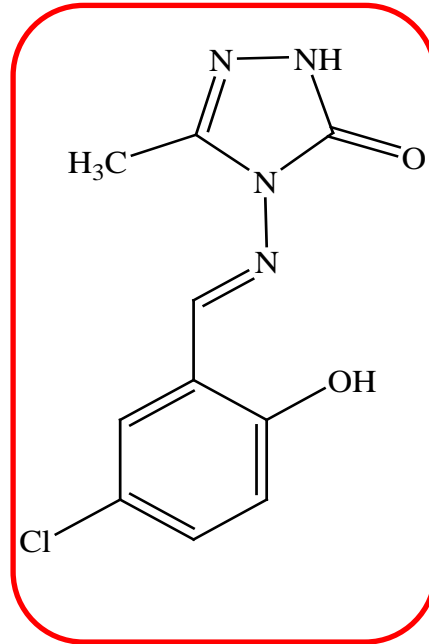
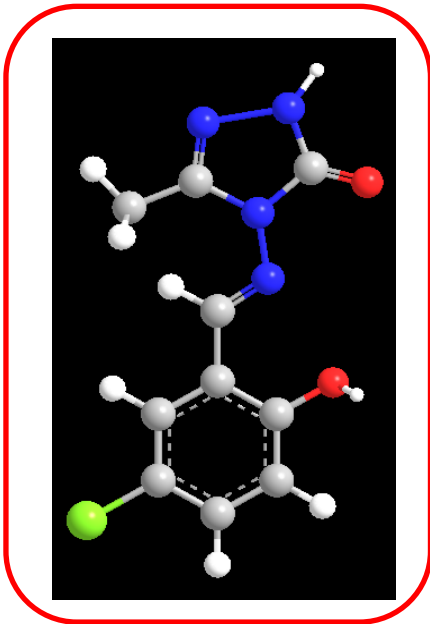
Şekil 4. Çalışılan 3. Molekül (4-[[5-bromo-2-hidroksifenil]metilen]amino}-5-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).



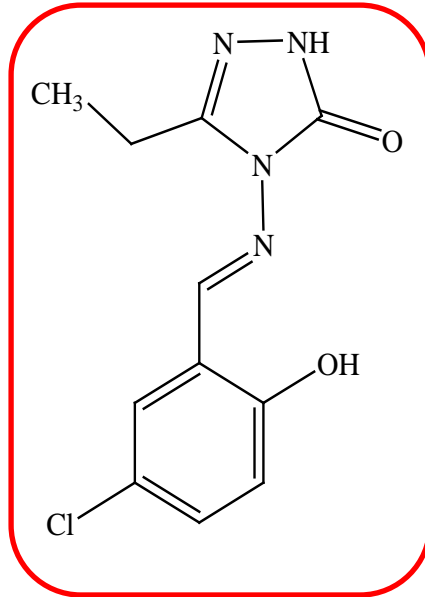
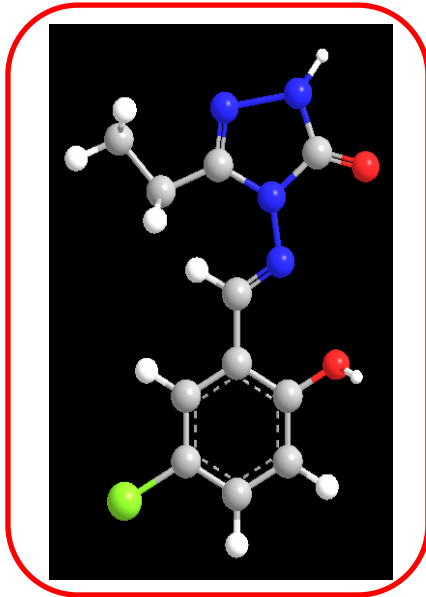
Şekil 5. Çalışılan 4. Molekül (4-[[5-bromo-2-hidroksifenil]metilen]amino}-5-benzil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).



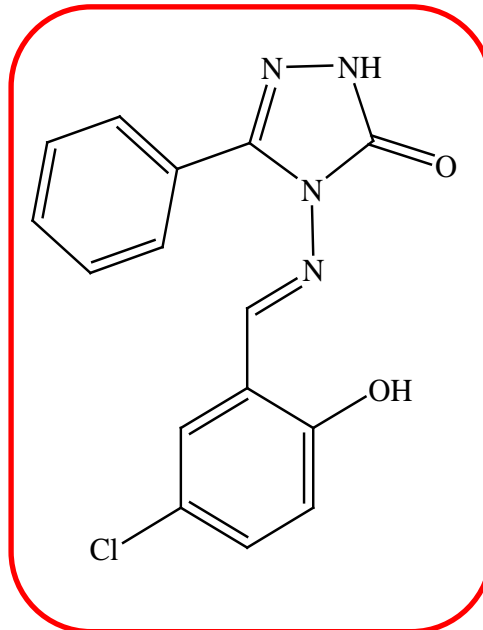
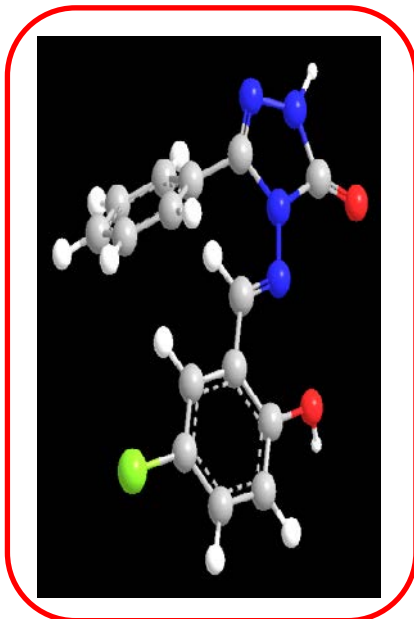
Şekil 6. Çalışılan 5. Molekül (4-[(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-(4-klorobenzil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).



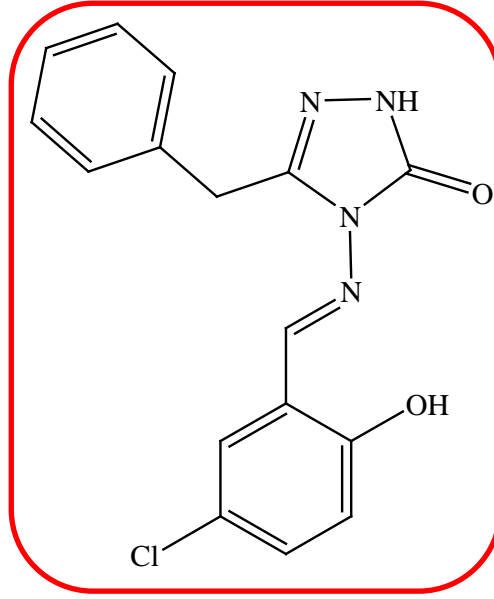
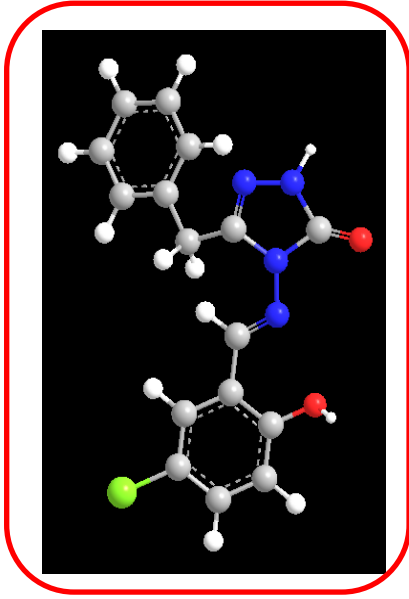
Şekil 7. Çalışılan 6. Molekül (4-[(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen]amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).



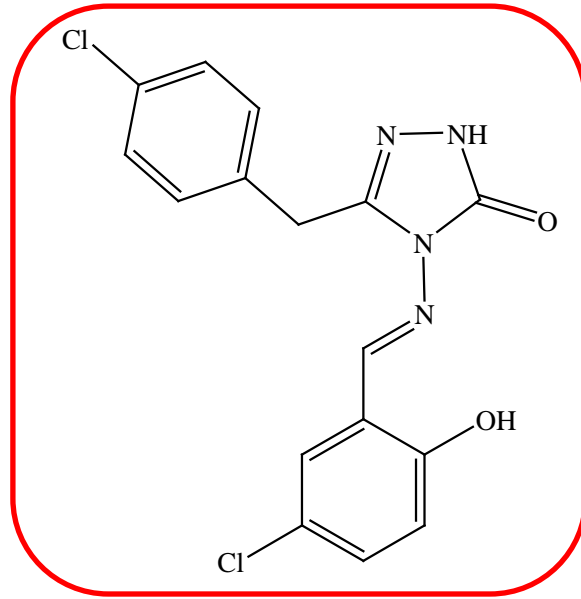
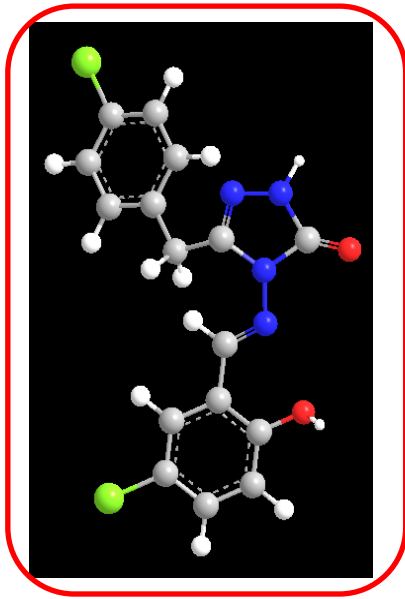
Şekil 8. Çalışılan 7. Molekül (4-[[5-(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen]amino]-5-etil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on).



Şekil 9. Çalışılan 8. Molekül (4-[[5-(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen]amino]-5-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on)



Şekil 10. Çalışılan 9. Molekül (4-{{(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen}amino}}-5-benzil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on).



Şekil 11. Çalışılan 10. Molekül (4-{{(5-kloro-2-hidroksifenil)metilen}amino}}-5-(4-klorobenzil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on).

On farklı 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiğin pKa değerleri susuz ortamda potansiyometrik titrasyon yöntemi ile yarı – nötralizasyon metoduna göre tayin edildi. pKa değerleri hesaplanan moleküller, yukarıda açık yapıları ile birlikte verilmiştir. Bu moleküller Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda sentezlenmiş ve bu sentez kısmı yayınlamıştır (Kahveci vd., 2014).

2.1.2. Çözücüler

On farklı 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiğin pKa değerlerinin tayininde, susuz ortam çözücülerinden 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid (DMF), *tert*-butanol ve asetonitril kullanıldı. Yapılan tercihte, titrant ve moleküllerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, literatürde bu konuda yapılan çalışmalarda en çok kullanılan çözücüler içerisinde yer alması ve atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Titrant olarak (TBAH) tetrabutylamonyum hidroksit'in 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan çözücülerin hepsi Merck firmasından temin edildi.

2.1.3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olan TBAH kullanıldı. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak TBAH'ın 2-propanoldeki standart 0.1000 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0.0500 N'lik çözeltisi kullanıldı. Çözelti Merck firmasından temin edildi.

2.1.4. Cihazlar

Yapılan çalışmada Orion 420A Model pH Metre kullanılmıştır. Kullanılan pH metre, pH ölçümlerinde ± 0.01 hassasiyette, mV ölçümünde ± 0.1 'lik hassasiyettedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle kombine pH elektrodu tercih edildi. Titrasyonlarda 50 mL'lik mikropipet kullanıldı. Deney düzeneği Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 12. Potansiyometrik titrasyon deney düzeneği

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

On farklı 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiğin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M 100 mL' lik çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın 2-propanoldeki 0.1000 N' lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.0500 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlandı.

2.3. Deneyin Yapılışı

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği kuruldu. pH metre pH 4, 7 ve 10 tamponlar yardımıyla kalibre edildi. Bütün çalışmalar 25°C 'de yapıldı. 1,2,4-triazol-3-on türevlerinin hazırlanan 10^{-3} M'lık çözeltisinden 17 mL beher içine alındı. Çözelti magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak homojen hale getirildi. Mikropipetten karışmakta olan asit çözeltisine her defasında 0.05 mL 0.0500 N'lik TBAH'ın 2-propanoldeki çözeltisi ilâve edildi. İlâveden sonra sabitleşen pH ve mV değerleri pH metreden okundu ve titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirildi.

2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini

2.4.1. Yarı nötralizasyon metodu

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (23)$$

eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad (24)$$

olduğundan $pH = pK_a$ elde edilir.

Üç deney için elde edilen pK_a ve HNP değerlerinin ortalaması hesaplandı, ortalama değerler kullanılarak, standart sapma değerleri hesaplandı.

2.4.2. Online Hesaplama Programları

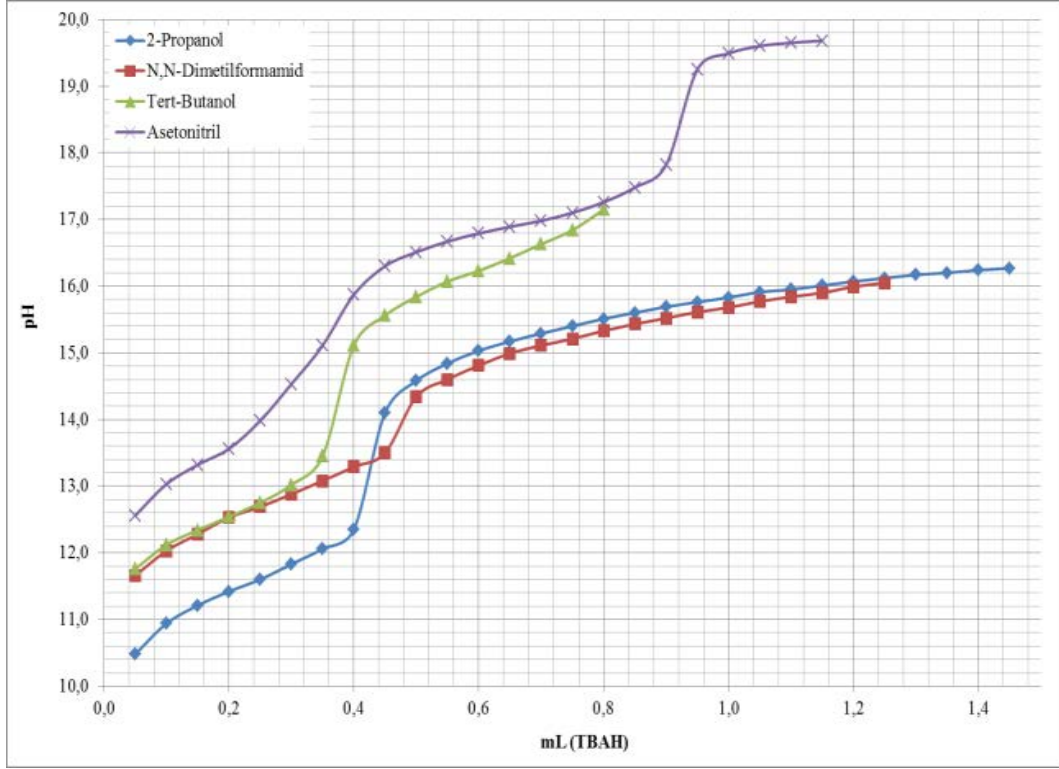
Bu tez çalışmamızda teorik pKa'ların hesaplanmasında SPARC bilgisayar programını kullandık. Bu program, aşağıda verilen termodinamik döngü içerisinde yer alan reaksiyonların serbest enerji değişimleri üzerinden sıvı fazda cereyan eden iyonlaşma reaksiyonunun serbest enerji değişimini hesaplar (Sardoğan ve Kir, 2009). Günümüzde çeşitli molekül orbital modellemeleri üzerinden daha ayrıntılı ve karmaşık bilgisayar programları ile teorik hesaplamalar yapılmaktadır. Bunlar içerisinde SPARC bilgisayar programı kullanım kolaylığı ve basitliği bakımından uygulanabilirliği çok kolay olan bir bilgisayar programıdır. Bu çalışmamızda elde ettiğimiz deneysel verileri teorik değerler ile karşılaştırma yapmak için SPARC bilgisayar programı tercih edilmiştir.

3. BULGULAR

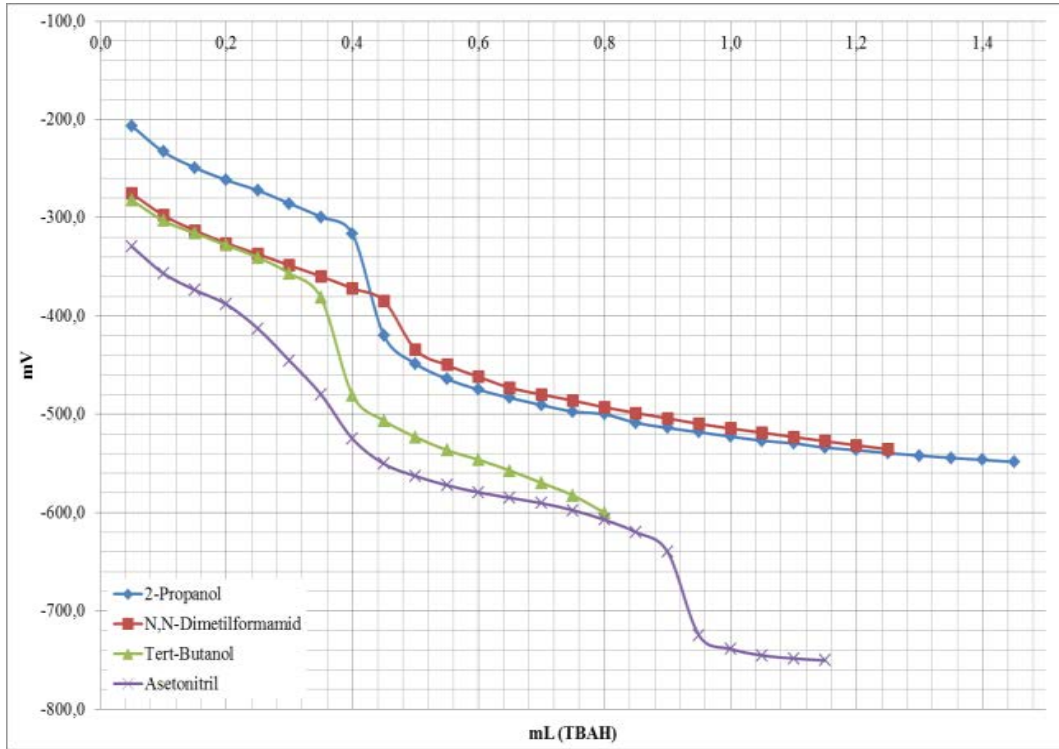
Elde edilen ortalama değerler Tablo 1-10'de ve pH- mL, mV-mL, $\Delta E/\Delta V$ -mL ve $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafikleri Şekil 13-32'de verildi. Daha sonra çizilen grafikler yardımıyla bileşiğin her bir çözücüdeki pKa değerleri yarı nötralizasyon yöntemine göre hesaplandı.

Tablo 1. 1. bileşiğinin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Bütanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	10,48	-206,7	11,66	-275,5	11,76	-282,2	12,56	-329,4
0,100	10,94	-233,0	12,03	-297,6	12,12	-303,0	13,03	-356,6
0,150	11,21	-249,1	12,28	-313,0	12,34	-315,8	13,32	-373,5
0,200	11,42	-261,8	12,53	-326,0	12,54	-328,0	13,56	-388,2
0,250	11,60	-272,3	12,69	-337,0	12,75	-340,4	13,98	-412,8
0,300	11,83	-285,6	12,88	-348,5	13,02	-356,6	14,53	-445,4
0,350	12,06	-299,3	13,08	-359,6	13,45	-381,4	15,11	-479,8
0,400	12,35	-316,6	13,29	-371,9	15,11	-480,4	15,87	-524,8
0,450	14,10	-419,9	13,50	-384,8	15,56	-506,4	16,30	-550,3
0,500	14,58	-448,4	14,34	-434,2	15,84	-523,0	16,51	-562,8
0,550	14,84	-464,0	14,60	-449,9	16,07	-536,5	16,67	-572,2
0,600	15,03	-475,0	14,81	-461,8	16,23	-546,2	16,79	-579,3
0,650	15,17	-483,3	14,99	-473,0	16,42	-557,2	16,89	-585,0
0,700	15,29	-490,6	15,11	-479,8	16,63	-569,8	16,98	-590,4
0,750	15,40	-497,1	15,21	-486,0	16,84	-582,5	17,10	-597,6
0,800	15,51	-500,0	15,33	-492,8	17,15	-600,3	17,26	-607,3
0,850	15,60	-508,6	15,43	-498,7			17,48	-619,9
0,900	15,69	-513,8	15,52	-504,1			17,82	-639,9
0,950	15,76	-518,2	15,61	-509,7			19,25	-725,0
1,000	15,83	-522,6	15,68	-514,4			19,49	-738,6
1,050	15,91	-526,8	15,77	-518,6			19,60	-745,2
1,100	15,95	-529,5	15,84	-523,0			19,65	-748,3
1,150	16,01	-533,8	15,90	-527,3			19,68	-750,3
1,200	16,07	-536,4	15,99	-531,5				
1,250	16,12	-539,4	16,05	-535,5				
1,300	16,17	-542,0						
1,350	16,20	-544,3						
1,400	16,24	-546,3						
1,450	16,27	-548,4						

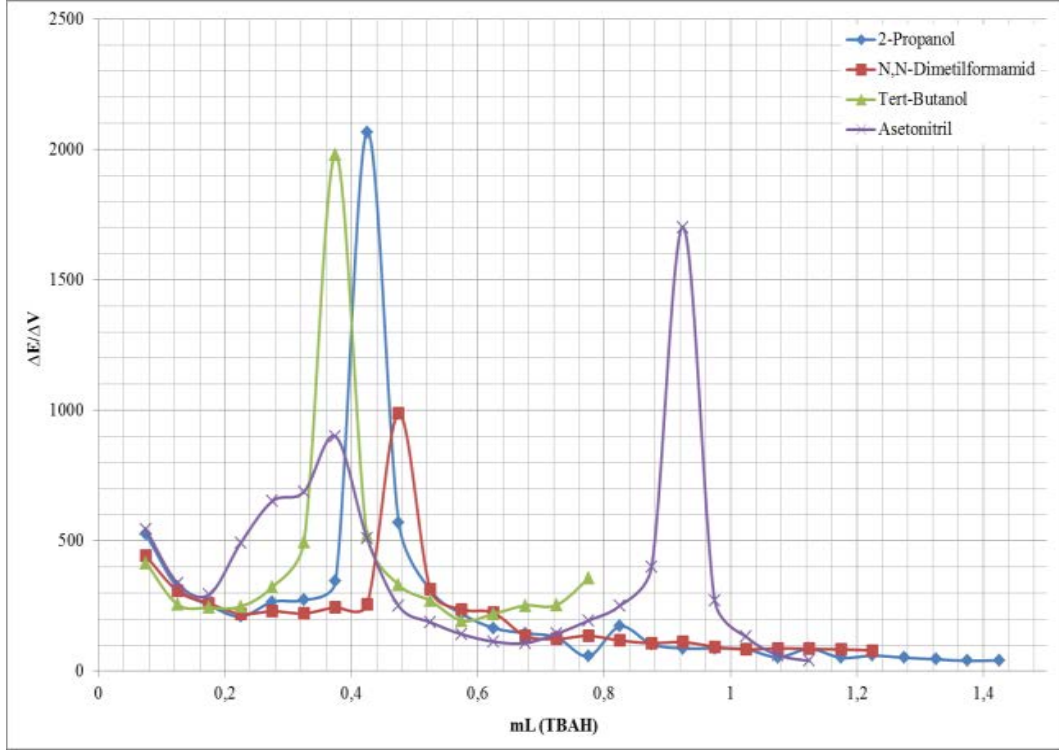


(a)

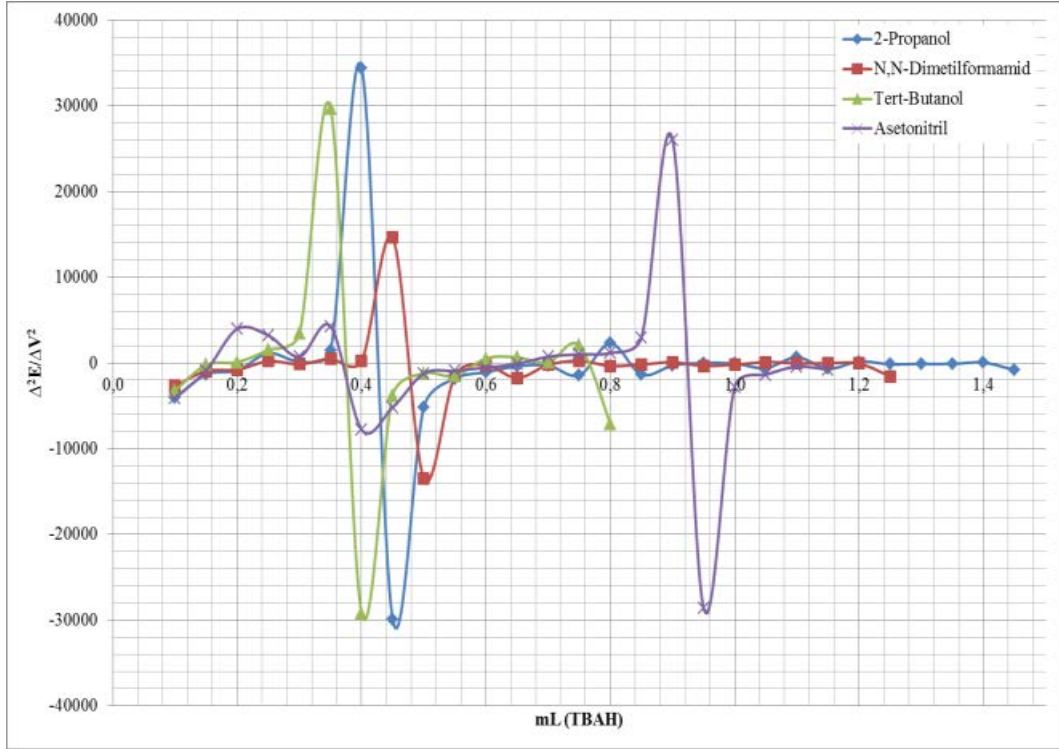


(b)

Şekil 13. 1.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

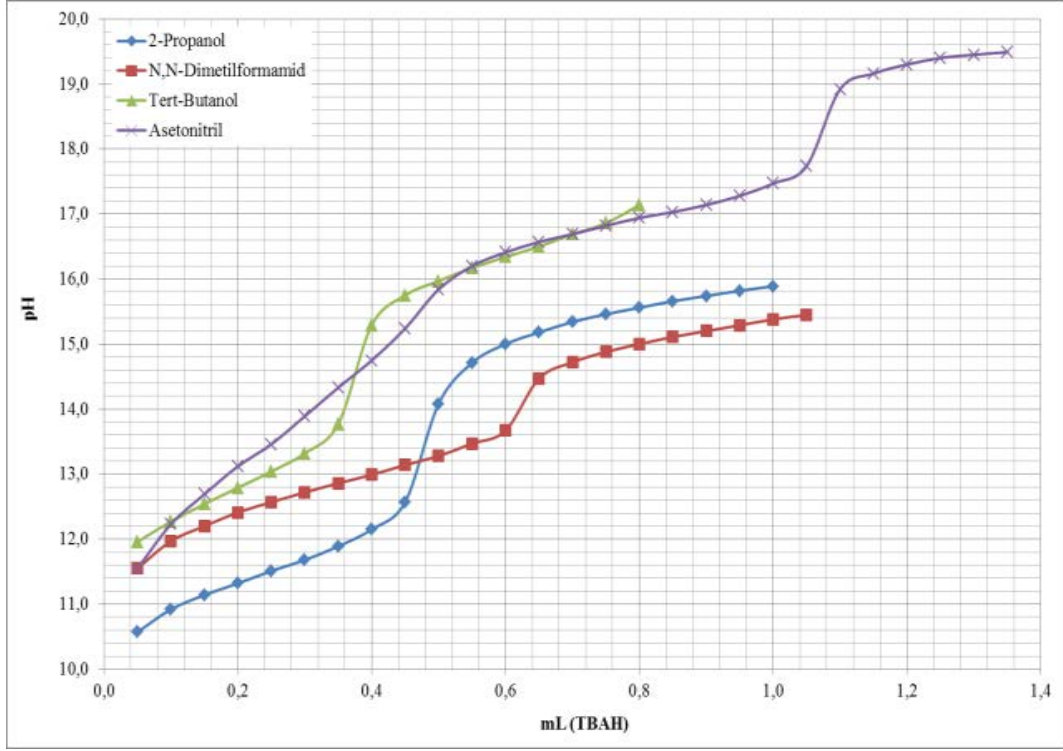


(b)

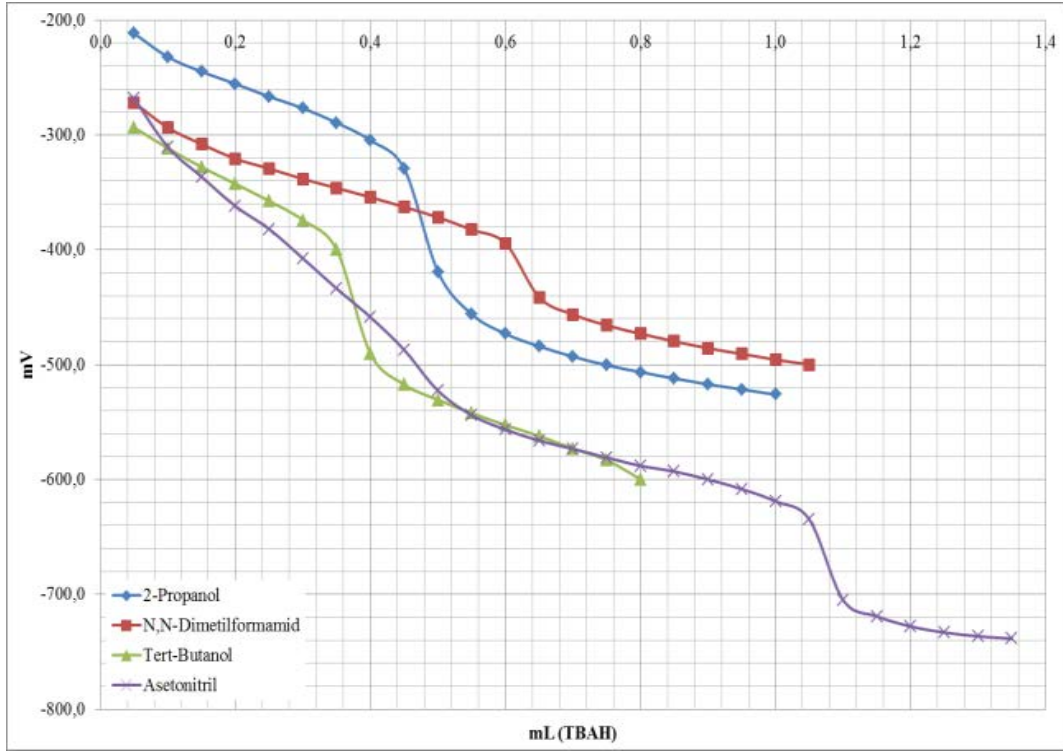
Şekil 14.1. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 2. 2. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Bütanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	10,57	-211,6	11,55	-271,7	11,96	-293,5	11,55	-268,3
0,100	10,92	-232,1	11,97	-293,7	12,27	-311,6	12,23	-310,5
0,150	11,14	-244,9	12,20	-308,0	12,54	-328,0	12,69	-336,5
0,200	11,32	-255,5	12,41	-320,7	12,79	-342,6	13,12	-362,0
0,250	11,51	-266,6	12,57	-329,3	13,04	-357,5	13,46	-382,0
0,300	11,68	-276,8	12,72	-338,3	13,32	-374,1	13,89	-407,5
0,350	11,89	-289,4	12,86	-346,2	13,77	-400,1	14,33	-433,8
0,400	12,15	-304,7	12,99	-354,2	15,29	-490,5	14,75	-458,7
0,450	12,57	-329,4	13,14	-362,7	15,75	-517,3	15,24	-487,2
0,500	14,08	-419,1	13,28	-371,7	15,97	-530,6	15,84	-522,7
0,550	14,71	-456,1	13,47	-382,5	16,17	-542,2	16,20	-544,0
0,600	15,00	-473,1	13,67	-394,5	16,34	-552,6	16,41	-556,6
0,650	15,18	-484,1	14,47	-441,4	16,50	-562,2	16,57	-566,1
0,700	15,34	-493,0	14,72	-456,3	16,69	-573,1	16,69	-573,4
0,750	15,46	-500,5	14,88	-465,8	16,86	-583,2	16,82	-580,9
0,800	15,56	-506,5	15,00	-473,1	17,14	-599,8	16,94	-588,1
0,850	15,66	-512,1	15,11	-479,7			17,03	-593,0
0,900	15,74	-517,1	15,20	-485,7			17,14	-600,0
0,950	15,82	-521,6	15,29	-490,7			17,28	-608,3
1,000	15,89	-526,0	15,38	-495,6			17,47	-619,0
1,050			15,45	-500,0			17,74	-634,9
1,100							18,92	-704,9
1,150							19,16	-719,1
1,200							19,30	-727,9
1,250							19,40	-733,2
1,300							19,45	-736,5
1,350							19,49	-738,5

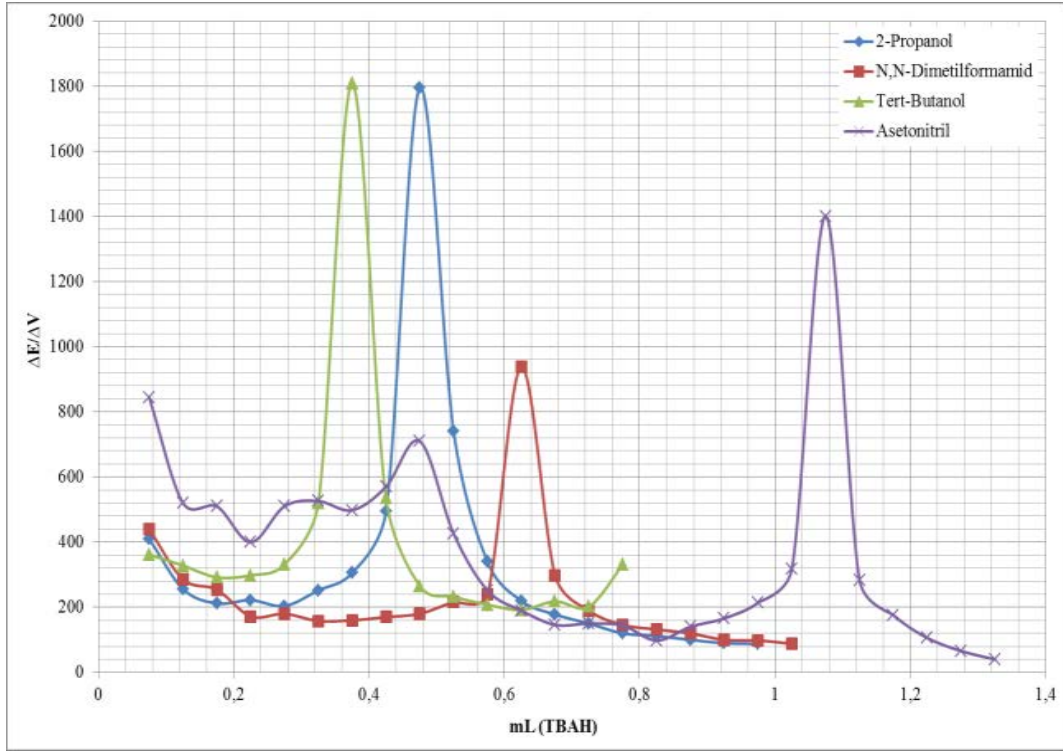


(a)

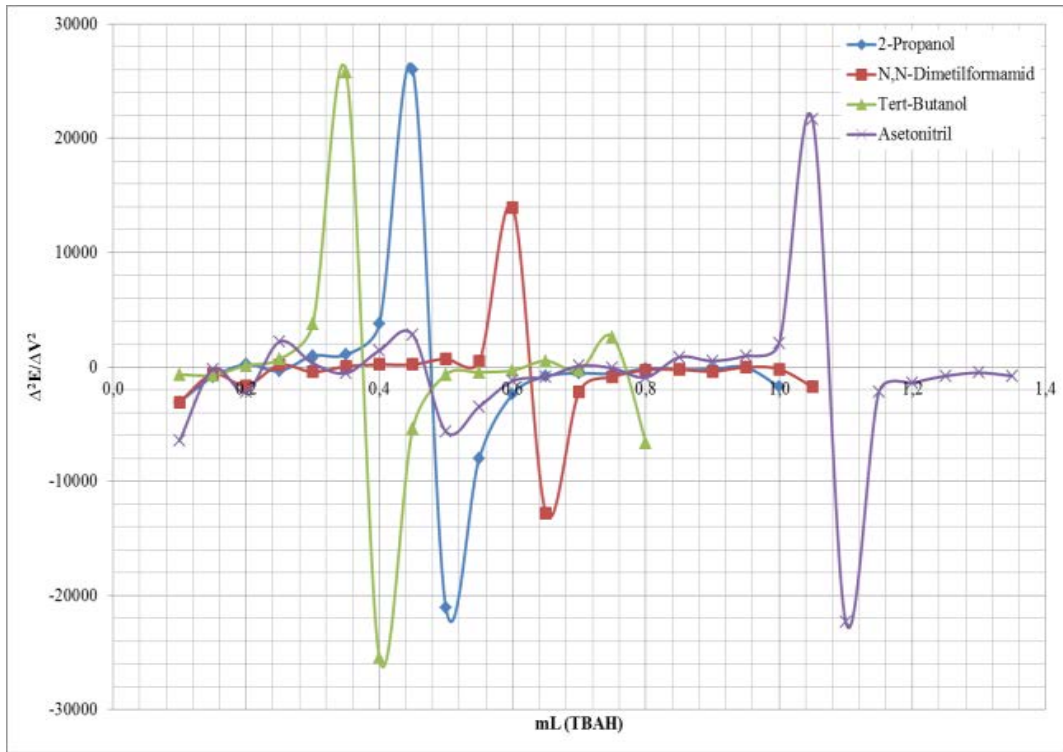


(b)

Şekil 15. 2.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

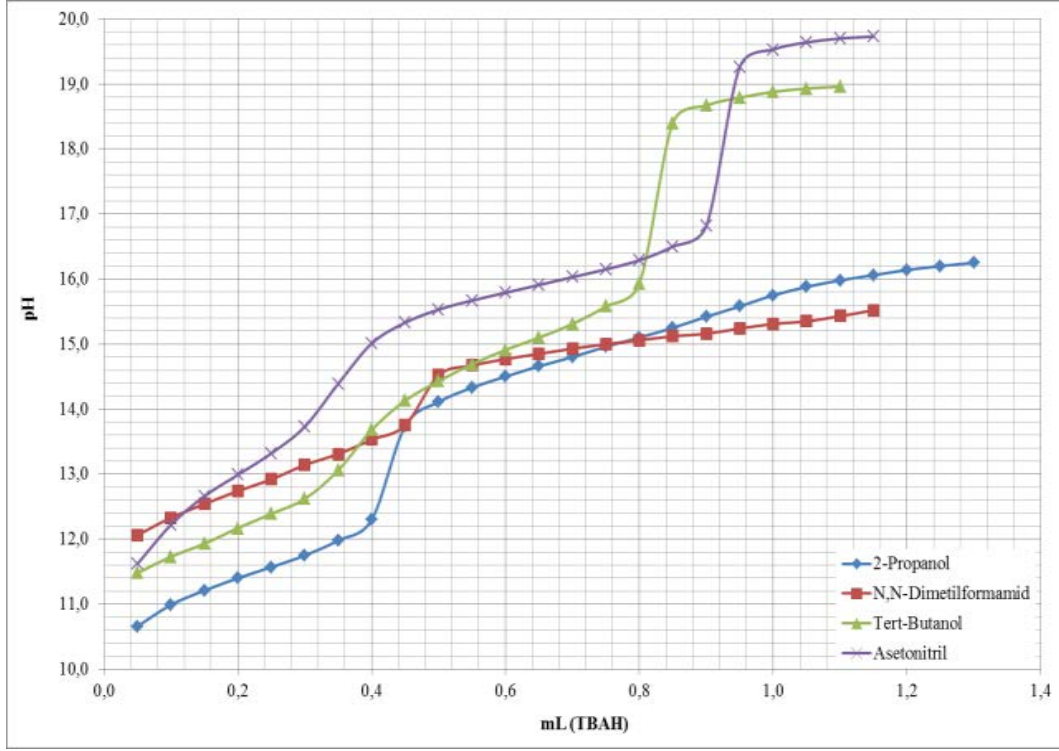


(b)

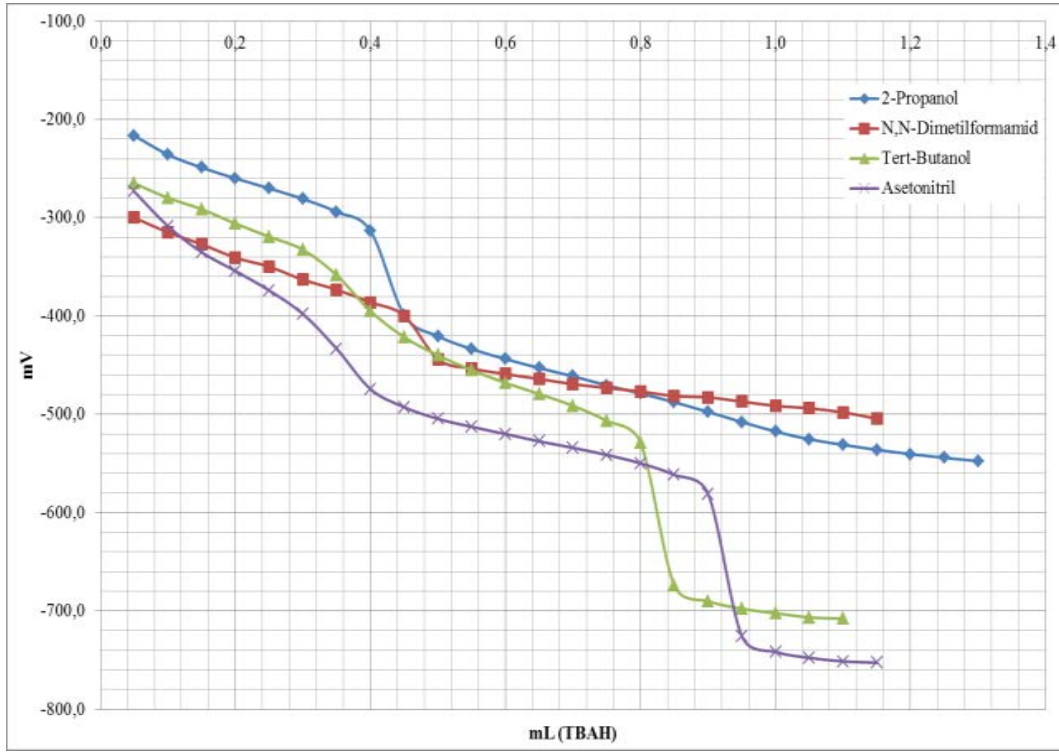
Şekil 16. 2.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 3.3. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH. mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Bütanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	10,66	-216,5	12,06	-300,0	11,48	-265,0	11,62	-273,3
0,100	10,99	-235,8	12,33	-314,8	11,73	-279,8	12,22	-308,6
0,150	11,21	-249,0	12,54	-327,0	11,93	-291,4	12,66	-335,1
0,200	11,40	-260,0	12,74	-340,6	12,17	-306,0	12,99	-354,2
0,250	11,57	-270,2	12,92	-349,8	12,39	-319,3	13,32	-374,0
0,300	11,75	-280,9	13,14	-363,1	12,62	-332,6	13,73	-398,0
0,350	11,98	-294,1	13,31	-373,2	13,06	-358,5	14,39	-433,3
0,400	12,30	-313,4	13,53	-386,0	13,68	-395,0	15,01	-474,3
0,450	13,74	-399,0	13,75	-399,7	14,13	-421,5	15,33	-492,7
0,500	14,11	-420,5	14,52	-444,0	14,43	-440,0	15,53	-504,6
0,550	14,33	-433,6	14,67	-453,4	14,69	-455,0	15,67	-512,7
0,600	14,50	-443,8	14,77	-459,0	14,91	-468,0	15,79	-520,0
0,650	14,66	-452,9	14,85	-464,0	15,10	-479,3	15,91	-527,5
0,700	14,80	-461,3	14,93	-469,3	15,31	-491,4	16,03	-534,0
0,750	14,96	-470,5	15,00	-473,1	15,58	-506,7	16,15	-541,3
0,800	15,10	-478,8	15,06	-476,8	15,93	-528,9	16,29	-549,8
0,850	15,25	-487,6	15,12	-481,3	18,40	-674,1	16,50	-561,6
0,900	15,42	-497,6	15,16	-482,8	18,67	-690,0	16,82	-580,8
0,950	15,58	-507,8	15,24	-487,0	18,79	-697,7	19,26	-725,6
1,000	15,75	-517,5	15,31	-491,4	18,88	-702,3	19,53	-741,6
1,050	15,88	-525,4	15,35	-493,8	18,93	-706,5	19,64	-747,7
1,100	15,98	-531,0	15,43	-498,0	18,96	-707,8	19,70	-751,2
1,150	16,06	-536,1	15,52	-504,4			19,73	-752,6
1,200	16,14	-540,5						
1,250	16,20	-544,2						
1,300	16,25	-547,5						

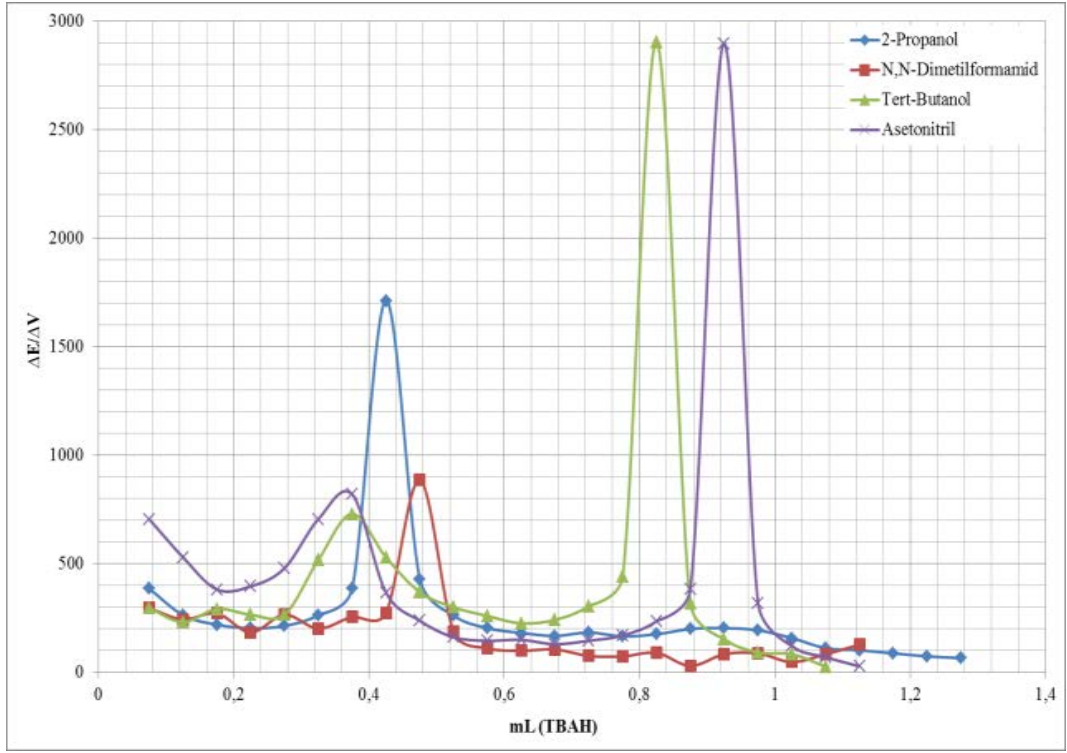


(a)

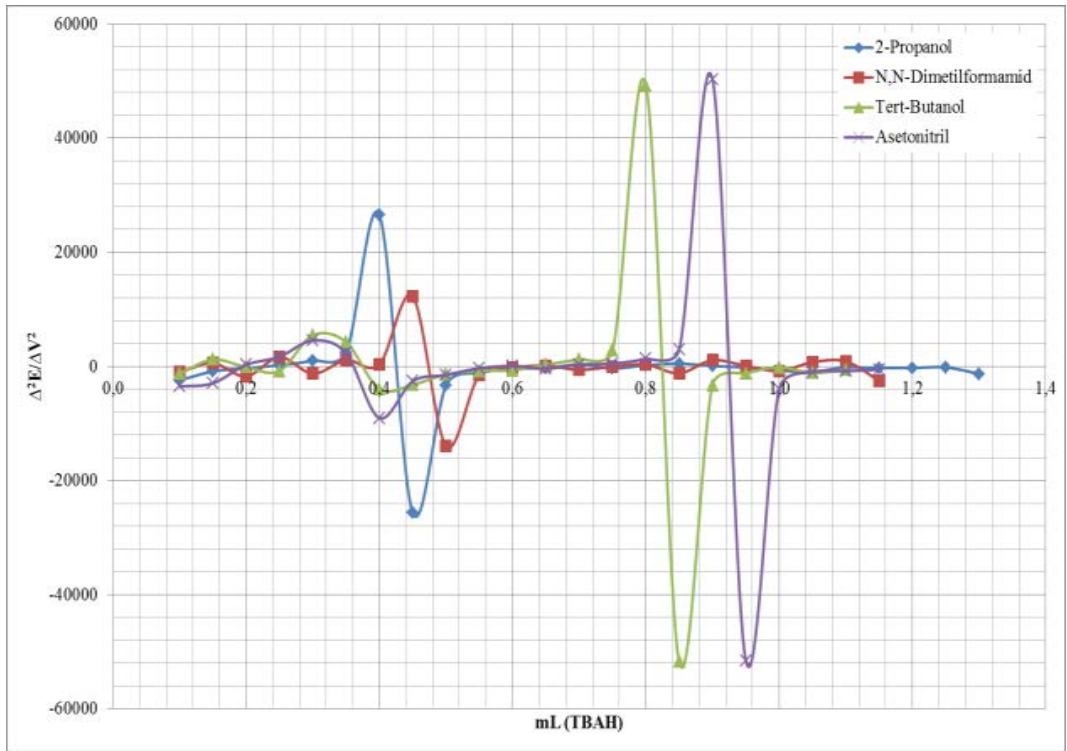


(b)

Şekil 17. 3.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

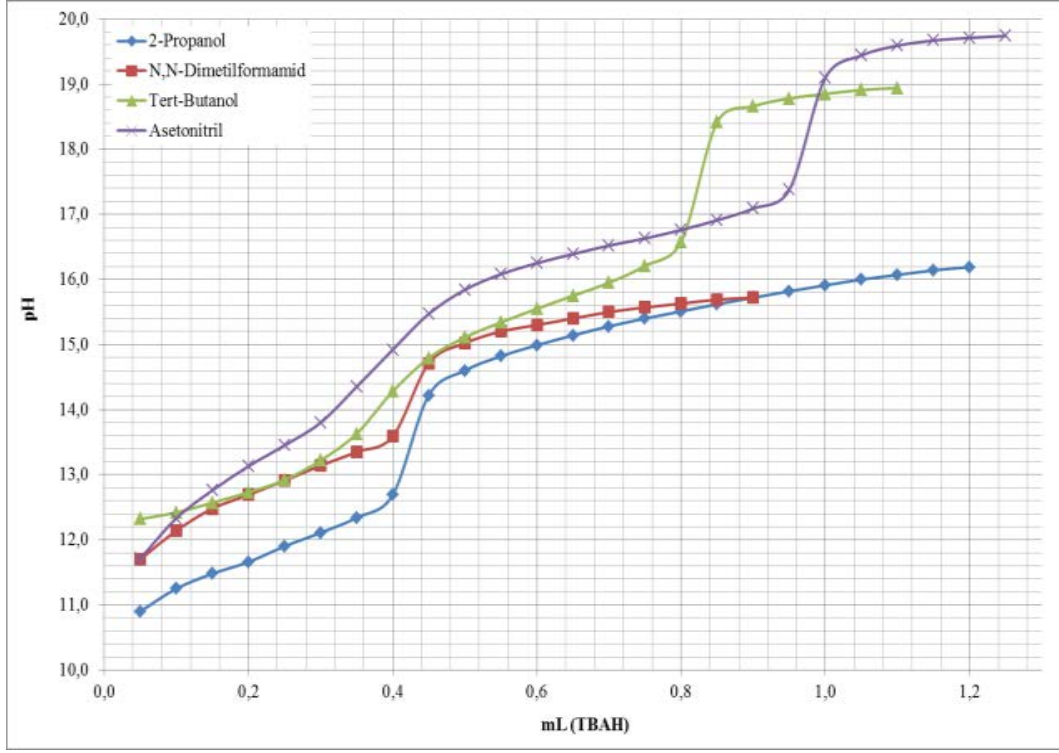


(b)

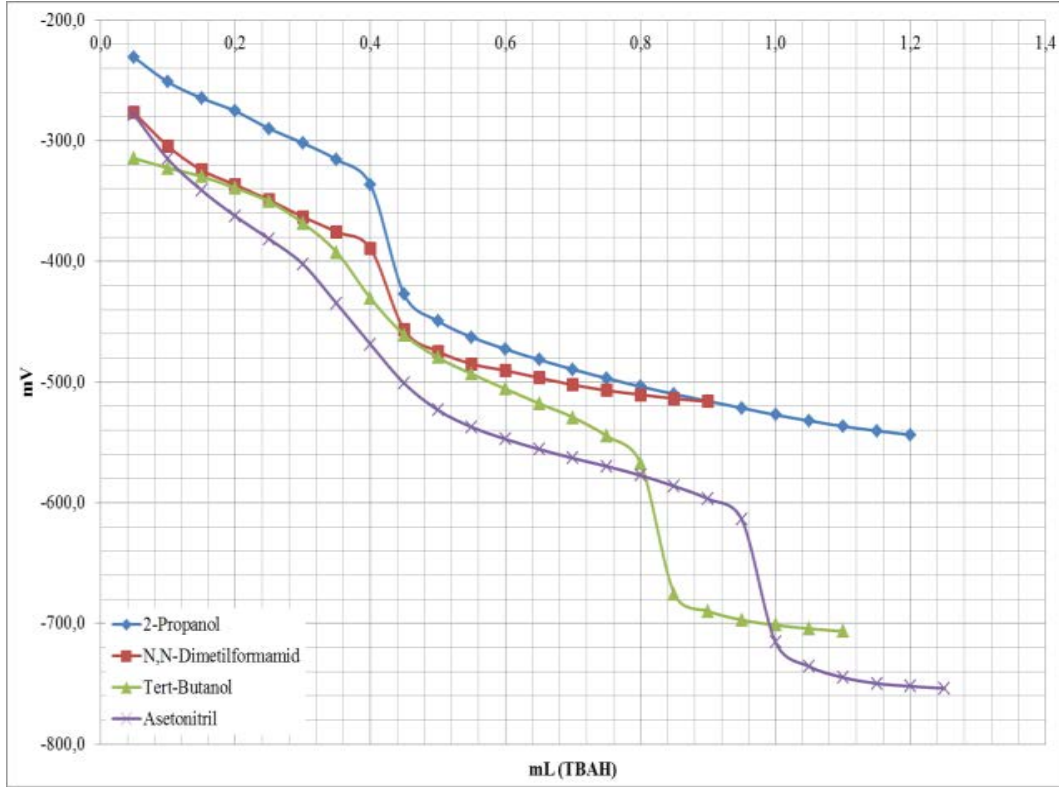
Şekil 18. 3.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 4. 4. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Bütanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	10,90	-231,0	11,70	-276,8	12,32	-314,6	11,71	-278,4
0,100	11,25	-251,4	12,14	-304,5	12,42	-322,6	12,33	-315,2
0,150	11,48	-264,7	12,48	-324,4	12,57	-329,6	12,76	-341,1
0,200	11,66	-275,5	12,69	-336,6	12,73	-339,3	13,13	-362,6
0,250	11,90	-290,0	12,91	-349,2	12,92	-350,5	13,45	-381,5
0,300	12,11	-302,0	13,14	-363,1	13,22	-368,3	13,80	-402,3
0,350	12,34	-315,8	13,35	-375,6	13,63	-392,5	14,35	-435,0
0,400	12,69	-336,5	13,59	-389,5	14,28	-430,5	14,92	-468,7
0,450	14,22	-427,5	14,71	-456,6	14,79	-460,8	15,47	-501,1
0,500	14,60	-449,4	15,02	-474,6	15,11	-479,7	15,84	-523,2
0,550	14,82	-462,8	15,20	-485,0	15,34	-493,3	16,08	-537,3
0,600	14,99	-472,7	15,30	-490,5	15,55	-505,7	16,25	-547,3
0,650	15,14	-481,6	15,40	-496,5	15,75	-517,8	16,39	-555,7
0,700	15,28	-489,6	15,50	-502,3	15,95	-529,3	16,52	-563,1
0,750	15,40	-496,9	15,57	-507,0	16,21	-544,8	16,63	-569,8
0,800	15,51	-503,8	15,63	-510,4	16,58	-567,1	16,76	-577,3
0,850	15,62	-510,0	15,69	-513,7	18,42	-675,5	16,91	-586,3
0,900	15,72	-515,8	15,72	-516,1	18,66	-689,8	17,09	-596,9
0,950	15,82	-521,5			18,78	-697,1	17,38	-614,0
1,000	15,91	-527,2			18,85	-701,4	19,10	-715,7
1,050	16,00	-532,1			18,91	-704,3	19,44	-735,7
1,100	16,07	-536,7			18,94	-706,5	19,59	-744,8
1,150	16,14	-540,4					19,67	-749,8
1,200	16,19	-543,8					19,71	-752,1

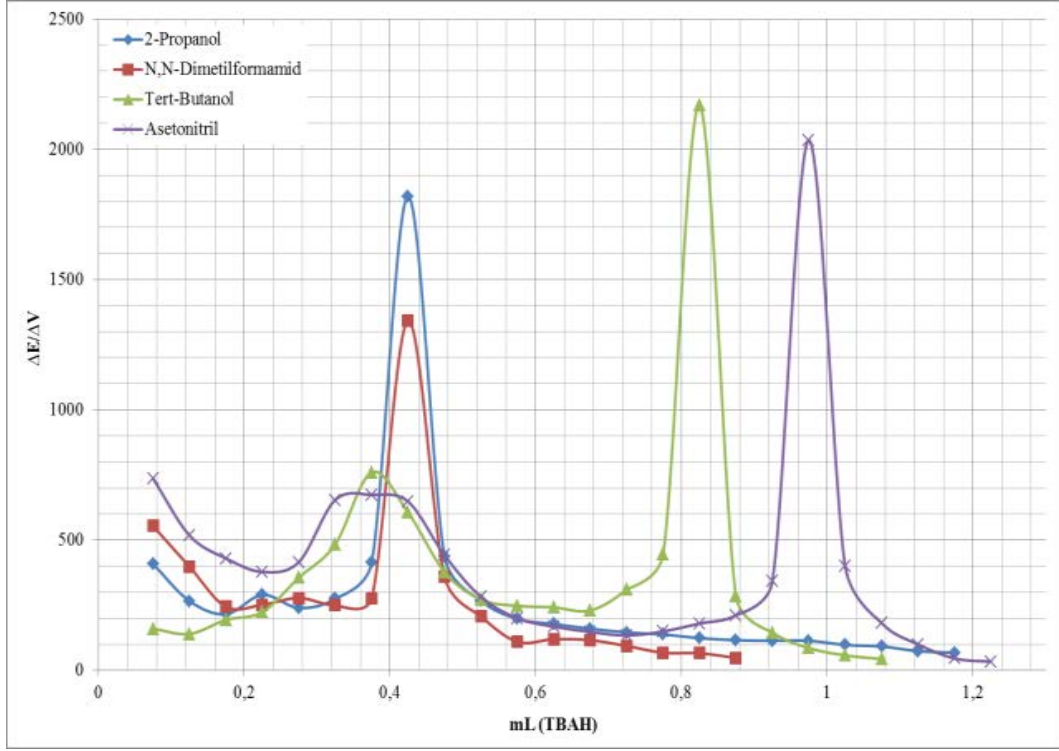


(a)

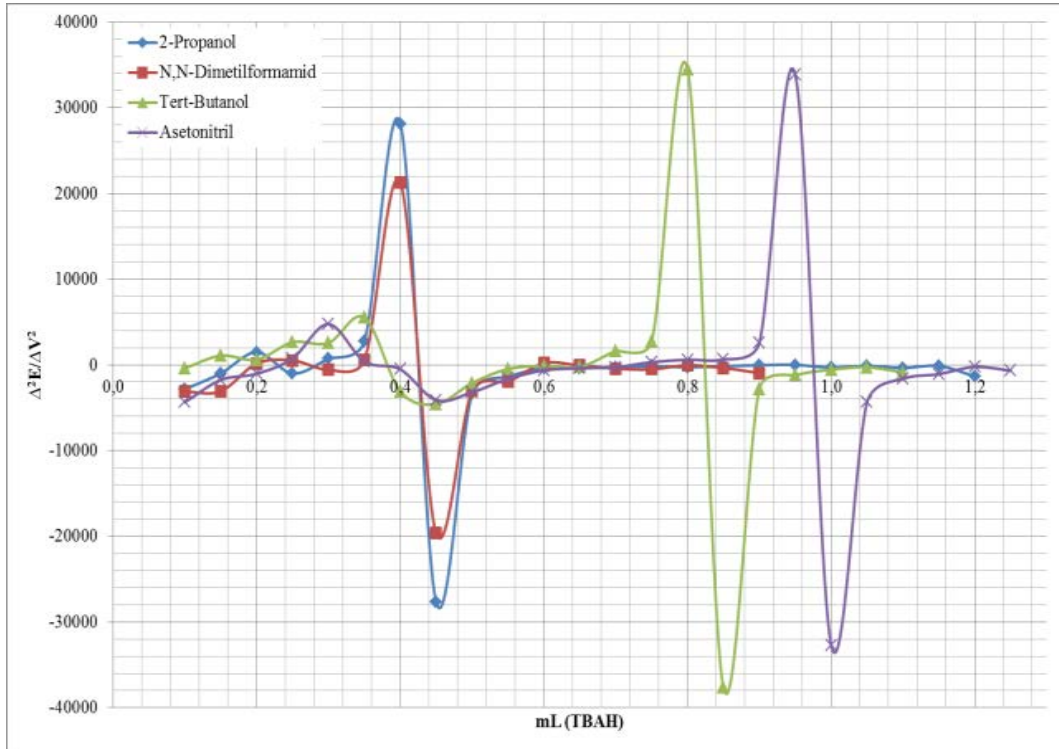


(b)

Şekil 19. 4.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

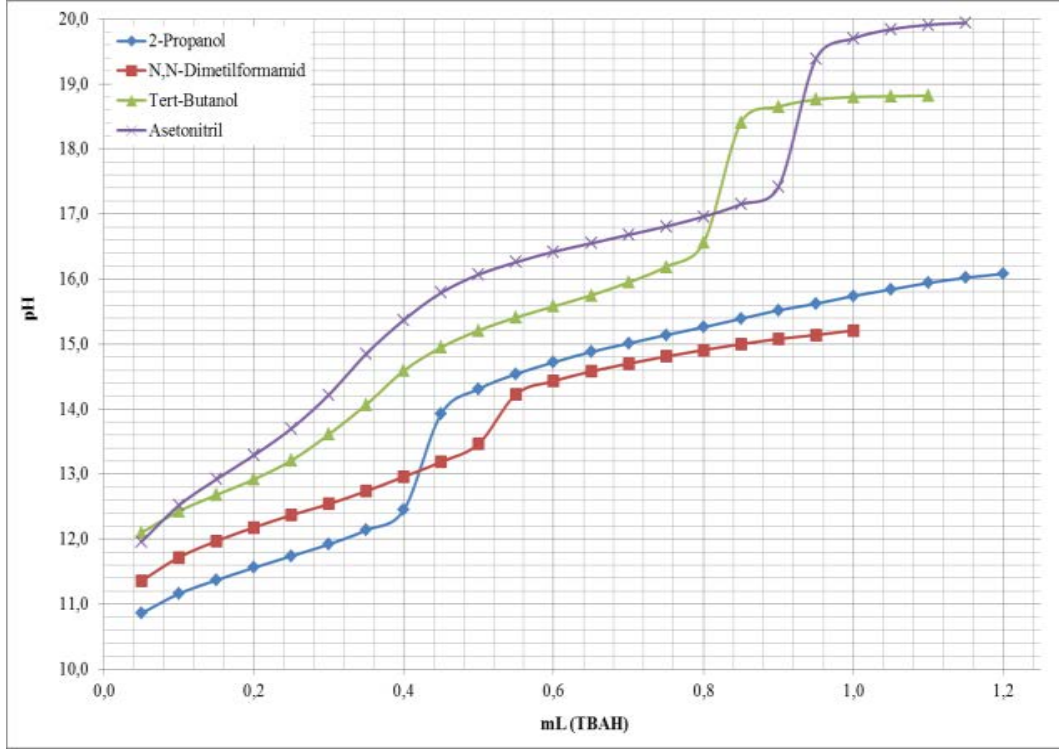


(b)

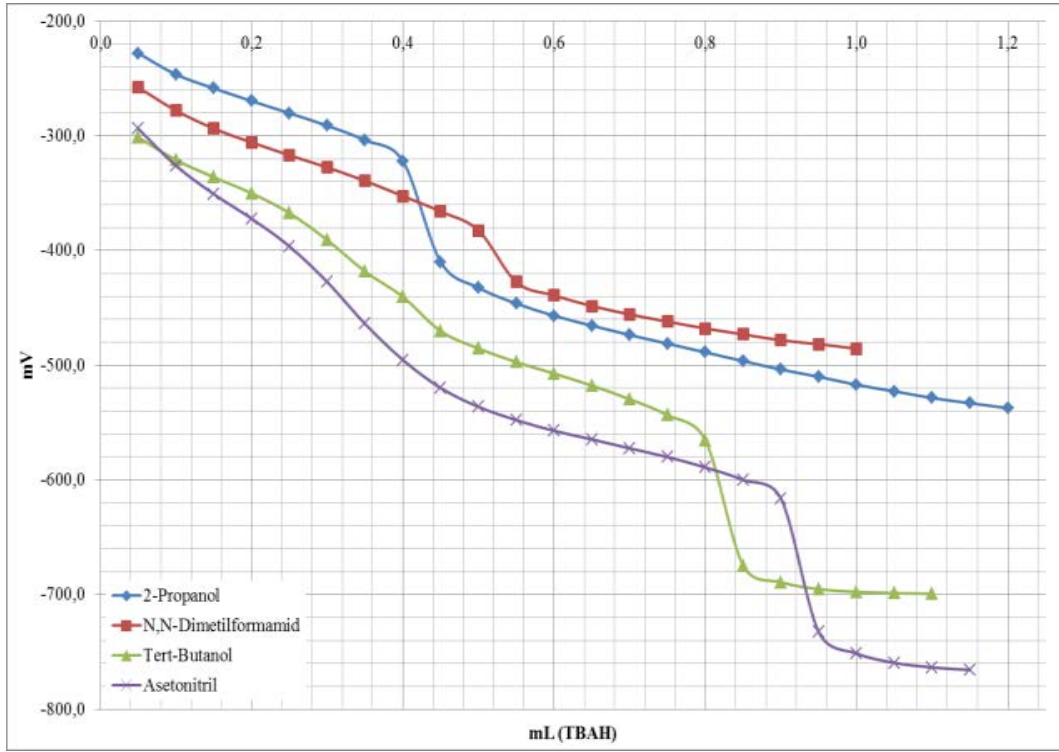
Şekil 20. 4.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 5. 5. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Butanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	10,86	-228,0	11,36	-257,8	12,10	-301,4	11,96	-293,8
0,100	11,16	-246,5	11,72	-278,0	12,43	-321,1	12,52	-326,1
0,150	11,37	-258,6	11,97	-293,7	12,68	-336,1	12,92	-350,8
0,200	11,56	-269,7	12,18	-305,8	12,92	-350,1	13,29	-372,3
0,250	11,74	-280,3	12,37	-317,0	13,21	-367,4	13,70	-396,4
0,300	11,92	-291,2	12,54	-327,6	13,61	-390,9	14,22	-427,5
0,350	12,14	-303,9	12,74	-339,3	14,07	-418,3	14,85	-464,0
0,400	12,45	-322,1	12,96	-352,6	14,59	-440,4	15,37	-495,4
0,450	13,93	-410,0	13,19	-366,0	14,95	-470,3	15,79	-519,9
0,500	14,31	-432,5	13,47	-382,6	15,21	-485,4	16,07	-536,3
0,550	14,54	-446,2	14,23	-427,5	15,41	-497,3	16,26	-547,9
0,600	14,72	-456,9	14,43	-439,2	15,58	-507,3	16,42	-557,2
0,650	14,88	-465,6	14,58	-448,4	15,75	-517,8	16,55	-564,7
0,700	15,01	-473,7	14,70	-455,7	15,95	-529,7	16,68	-572,5
0,750	15,14	-481,2	14,81	-462,0	16,19	-543,6	16,81	-580,1
0,800	15,26	-488,8	14,91	-468,0	16,56	-565,4	16,96	-589,1
0,850	15,39	-496,4	15,00	-473,1	18,41	-674,8	17,15	-600,1
0,900	15,52	-503,8	15,08	-478,3	18,65	-689,2	17,42	-616,4
0,950	15,62	-510,1	15,14	-481,7	18,76	-695,2	19,39	-732,7
1,000	15,74	-517,1	15,21	-485,6	18,80	-697,7	19,70	-751,3
1,050	15,84	-522,8			18,81	-698,7	19,84	-759,5
1,100	15,94	-528,6			18,82	-699,3	19,91	-763,5
1,150	16,02	-533,1					19,94	-765,7
1,200	16,08	-537,4						

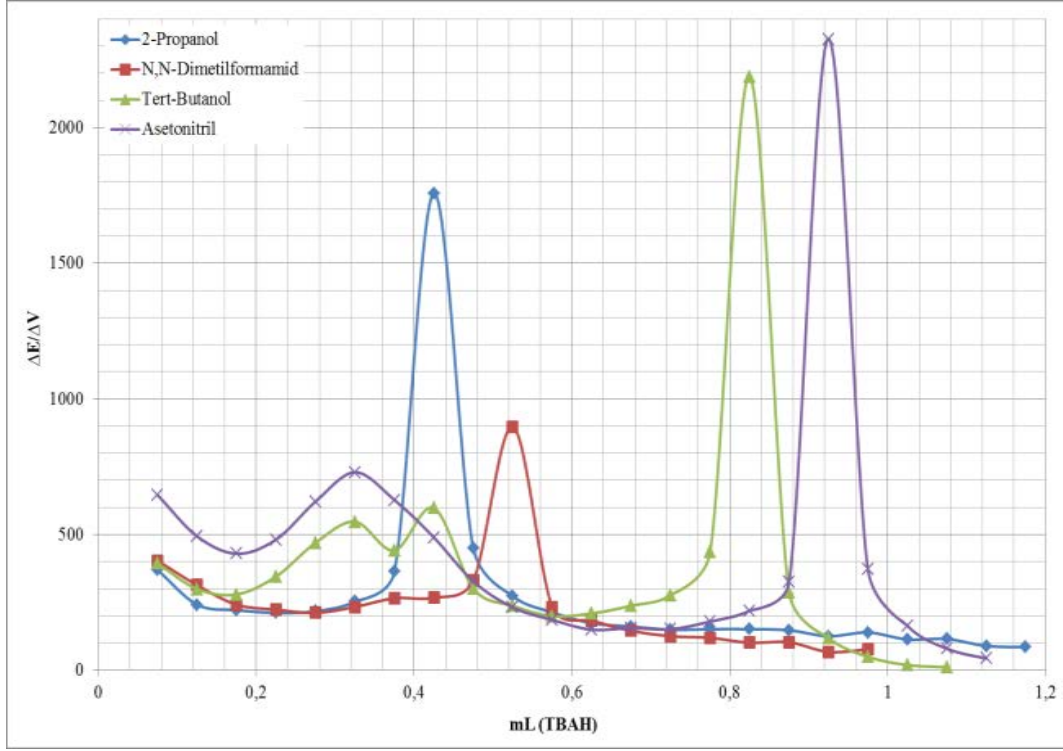


(a)

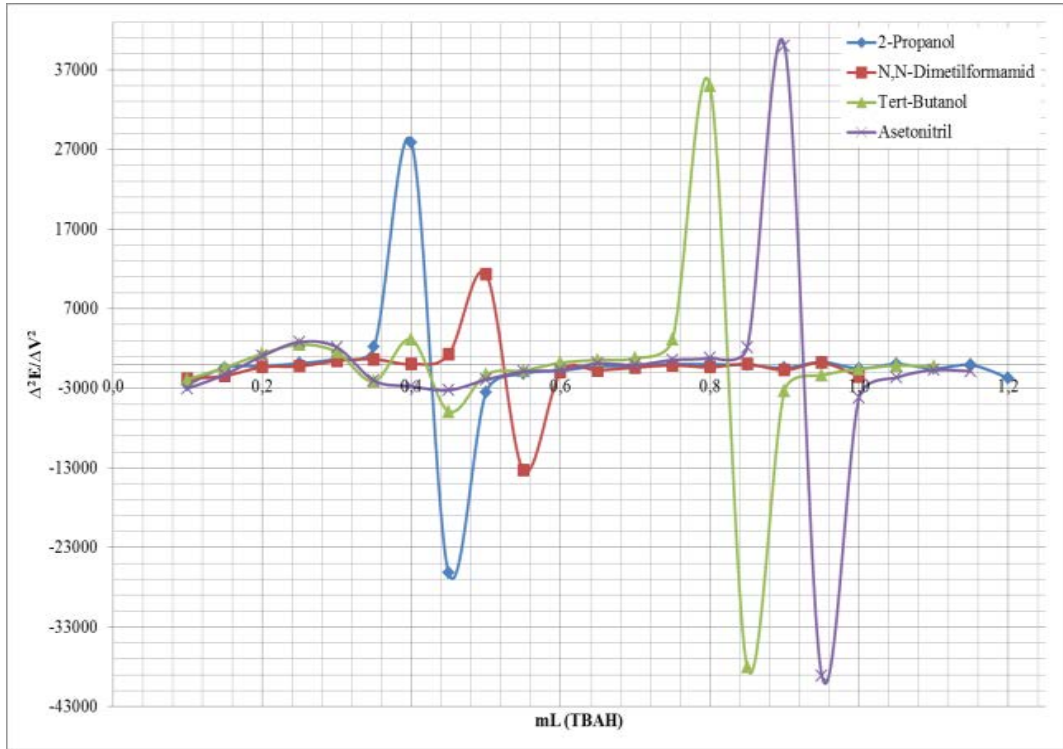


(b)

Şekil 21. 5.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

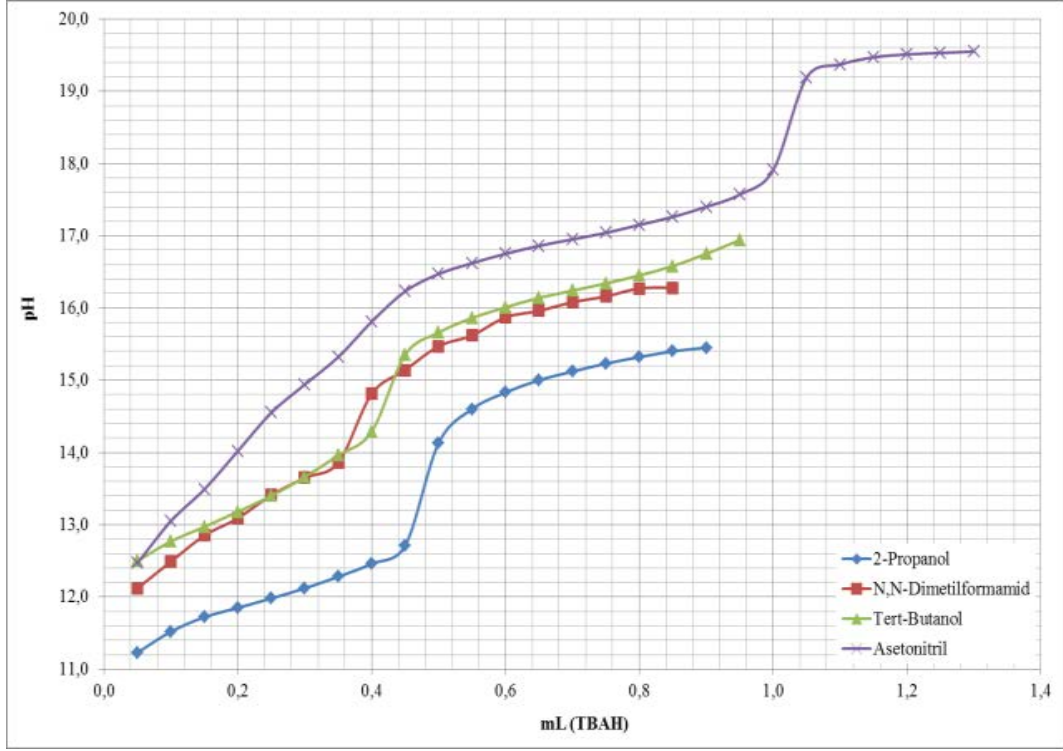


(b)

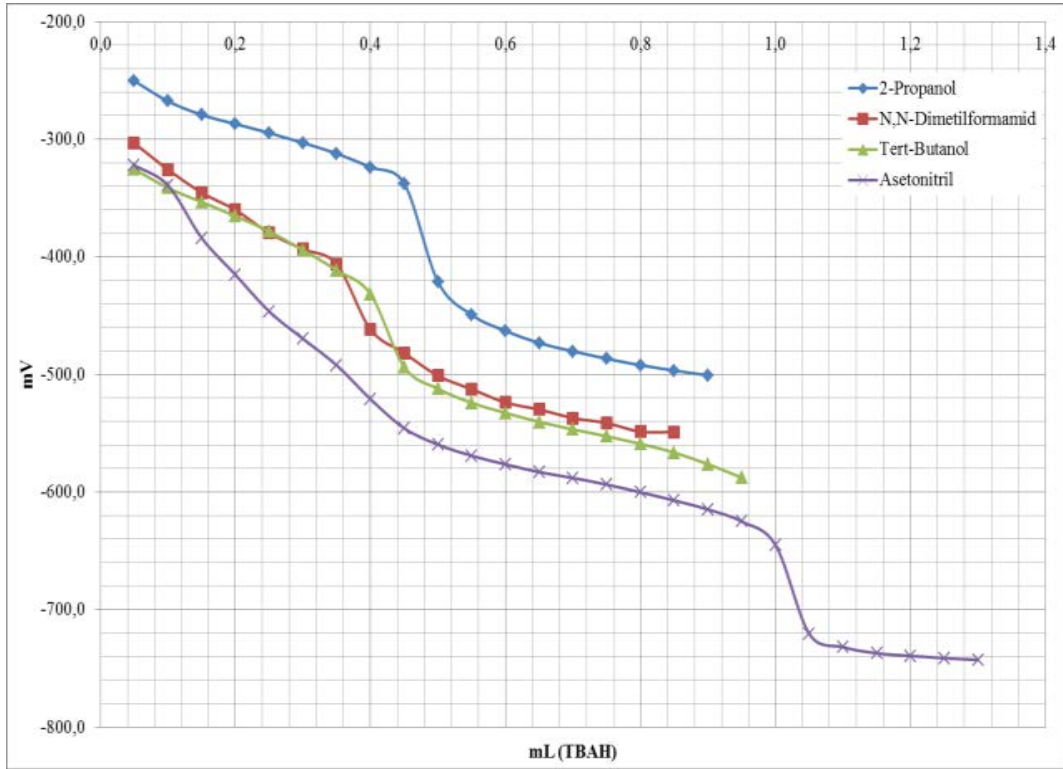
Şekil 22. 5.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 6. 6. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Bütanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	11,23	-250,4	12,12	-303,3	12,50	-325,5	12,47	-322,1
0,100	11,52	-267,7	12,49	-325,8	12,77	-341,4	13,05	-339,3
0,150	11,72	-279,3	12,85	-345,5	12,97	-353,5	13,49	-384,0
0,200	11,85	-287,1	13,09	-360,2	13,18	-365,4	14,02	-415,3
0,250	11,98	-294,7	13,41	-379,8	13,40	-378,5	14,55	-446,5
0,300	12,12	-303,1	13,65	-393,5	13,66	-394,3	14,94	-469,7
0,350	12,28	-312,3	13,86	-406,4	13,96	-411,5	15,32	-492,3
0,400	12,46	-323,9	14,81	-461,7	14,29	-431,8	15,81	-521,0
0,450	12,71	-337,7	15,14	-481,8	15,35	-493,7	16,23	-545,8
0,500	14,13	-421,3	15,47	-501,2	15,66	-512,2	16,47	-559,7
0,550	14,60	-449,4	15,62	-512,6	15,86	-524,2	16,62	-569,2
0,600	14,83	-463,1	15,87	-523,9	16,01	-532,8	16,75	-576,5
0,650	15,00	-473,3	15,96	-529,9	16,14	-540,4	16,86	-583,1
0,700	15,12	-480,4	16,08	-537,1	16,24	-546,8	16,95	-588,1
0,750	15,23	-486,7	16,16	-541,4	16,34	-552,6	17,04	-593,7
0,800	15,32	-492,2	16,27	-548,7	16,45	-559,1	17,15	-600,3
0,850	15,40	-496,7	16,28	-548,9	16,58	-566,5	17,26	-607,2
0,900	15,45	-500,8			16,75	-576,4	17,40	-614,9
0,950					16,94	-587,8	17,57	-625,1
1,000							17,91	-645,3
1,050							19,19	-720,7
1,100							19,37	-731,9
1,150							19,47	-737,1
1,200							19,51	-739,3
1,250							19,53	-741,3
1,300							19,55	-742,7

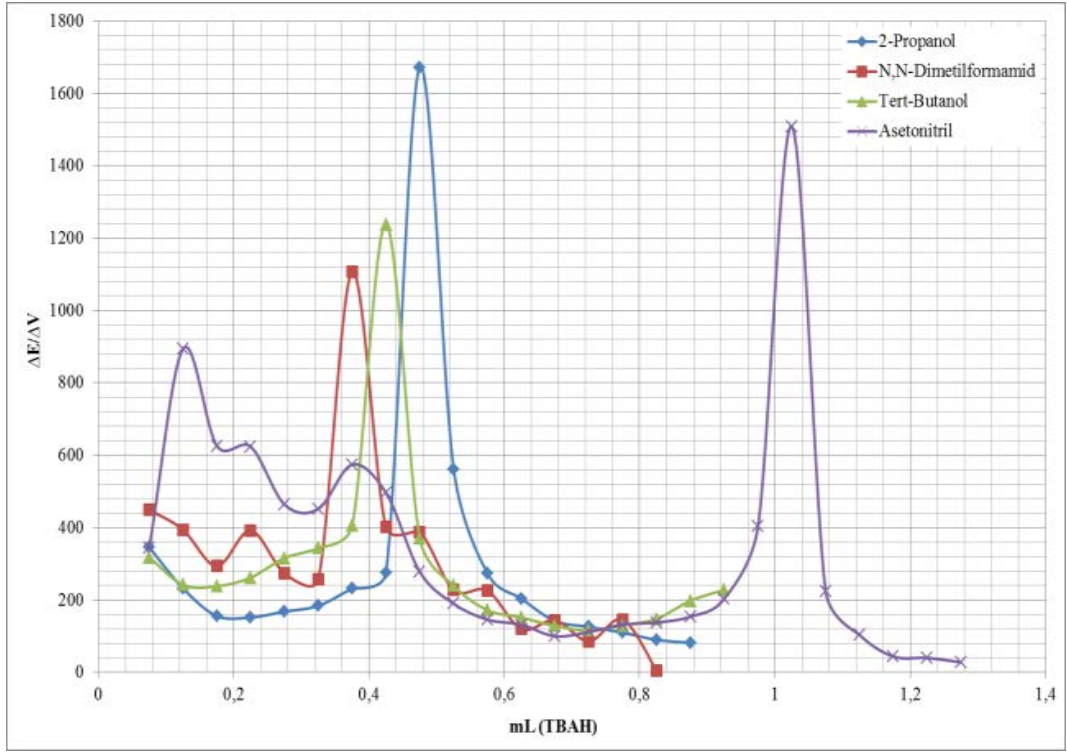


(a)

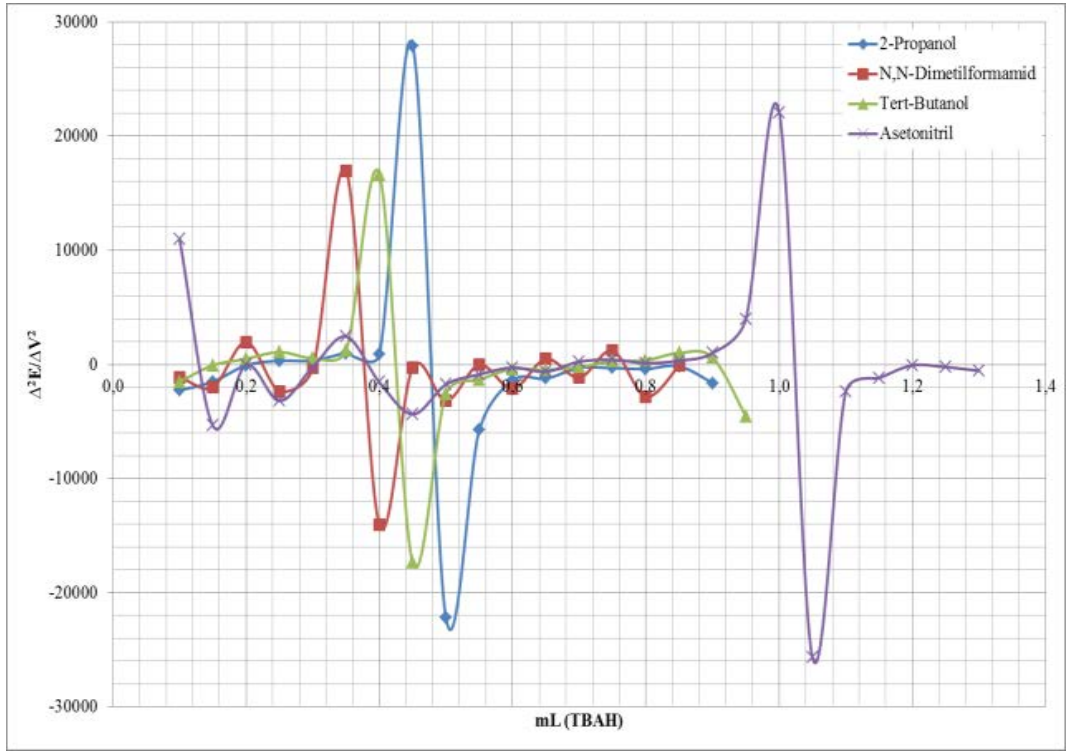


(b)

Şekil 23. 6.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

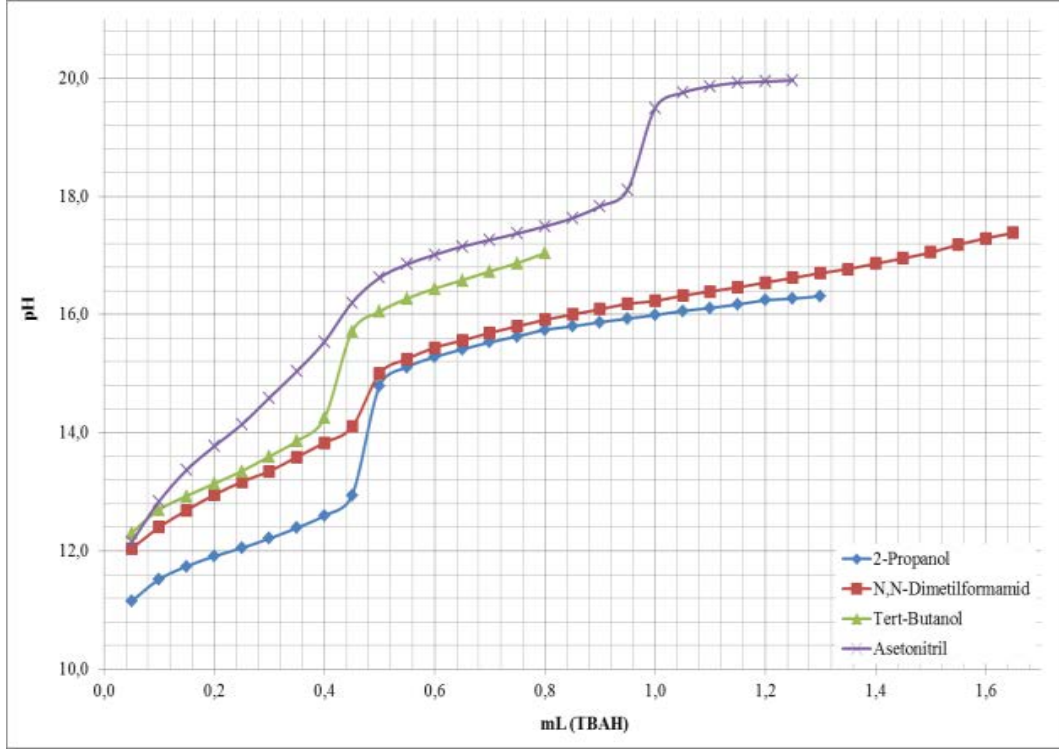


(b)

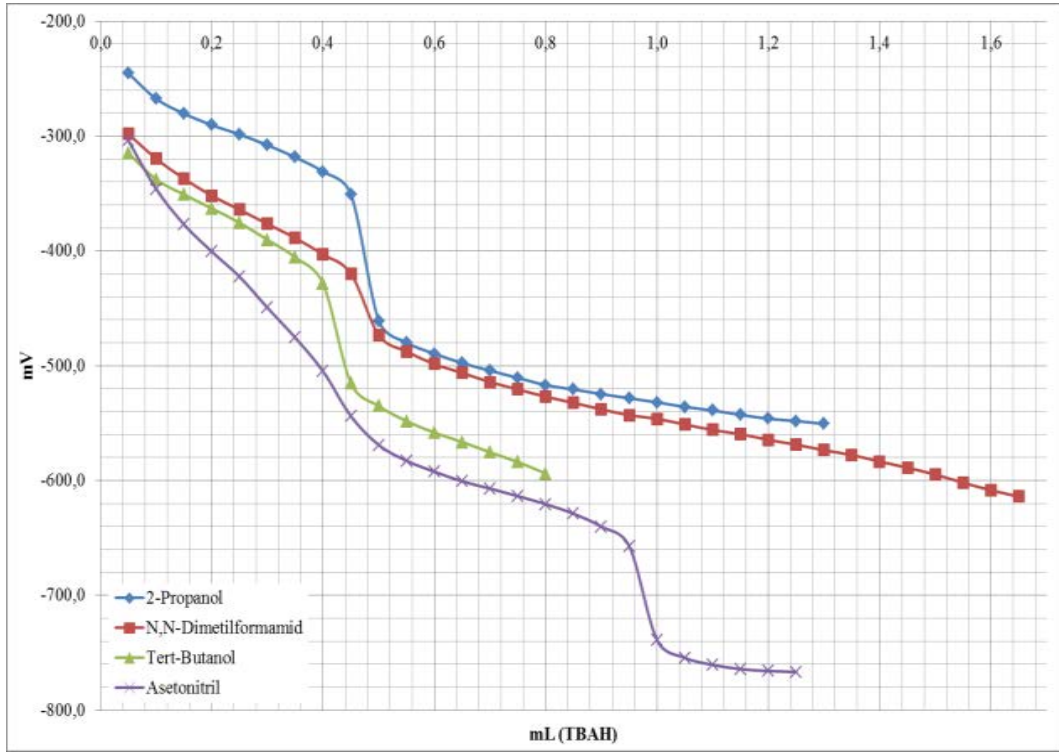
Şekil 24. 6. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 7. 7. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Bütanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	11,15	-245,4	12,04	-298,3	12,31	-314,8	12,15	-304,0
0,100	11,52	-267,6	12,40	-319,7	12,70	-337,8	12,84	-346,1
0,150	11,74	-280,5	12,69	-337,2	12,93	-351,0	13,37	-377,0
0,200	11,91	-290,5	12,95	-352,0	13,14	-363,1	13,77	-400,7
0,250	12,05	-298,7	13,17	-364,2	13,35	-375,6	14,14	-422,6
0,300	12,21	-308,0	13,35	-376,6	13,60	-390,4	14,59	-449,6
0,350	12,39	-318,6	13,59	-388,9	13,86	-405,7	15,04	-475,7
0,400	12,60	-331,2	13,83	-403,2	14,25	-428,8	15,54	-505,0
0,450	12,94	-350,8	14,10	-420,0	15,71	-515,4	16,20	-544,0
0,500	14,79	-460,8	15,00	-473,3	16,05	-535,1	16,62	-569,1
0,550	15,11	-479,8	15,25	-487,6	16,27	-548,3	16,85	-582,8
0,600	15,28	-489,6	15,44	-498,6	16,44	-558,3	17,01	-592,3
0,650	15,41	-497,7	15,56	-506,3	16,58	-566,5	17,15	-600,7
0,700	15,53	-504,4	15,69	-514,3	16,73	-575,4	17,26	-607,0
0,750	15,63	-510,6	15,80	-520,7	16,87	-583,9	17,37	-613,6
0,800	15,74	-516,9	15,91	-527,0	17,04	-593,9	17,49	-620,6
0,850	15,80	-520,7	16,00	-532,4			17,63	-628,9
0,900	15,87	-524,7	16,09	-538,0			17,83	-640,2
0,950	15,93	-528,4	16,18	-543,1			18,11	-657,2
1,000	15,99	-531,9	16,23	-546,3			19,49	-739,0
1,050	16,06	-535,9	16,32	-551,2			19,75	-754,3
1,100	16,11	-539,0	16,39	-556,0			19,86	-760,5
1,150	16,17	-542,8	16,46	-559,6			19,92	-764,2
1,200	16,24	-546,2	16,54	-564,6			19,94	-765,8
1,250	16,27	-548,2	16,62	-568,8			19,96	-766,7
1,300	16,31	-550,7	16,70	-573,6				
1,350			16,77	-577,8				
1,400			16,86	-583,4				
1,450			16,95	-588,9				
1,500			17,05	-594,8				
1,550			17,18	-601,9				
1,600			17,29	-608,5				
1,650			17,38	-614,0				

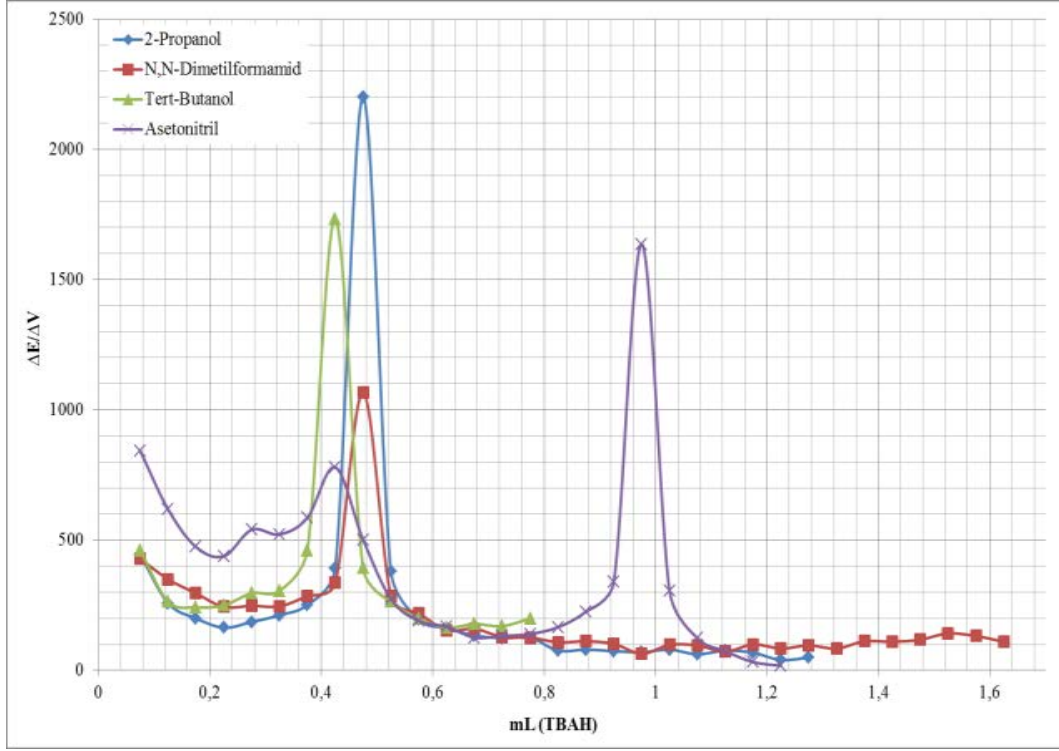


(a)

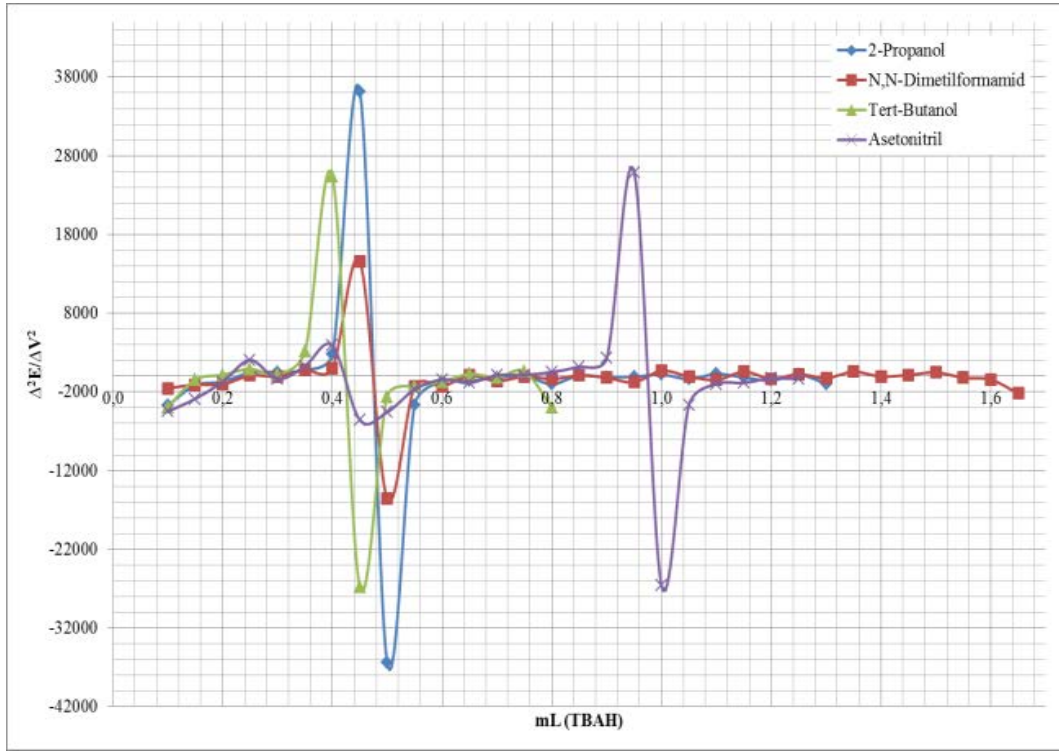


(b)

Şekil 25. 7.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

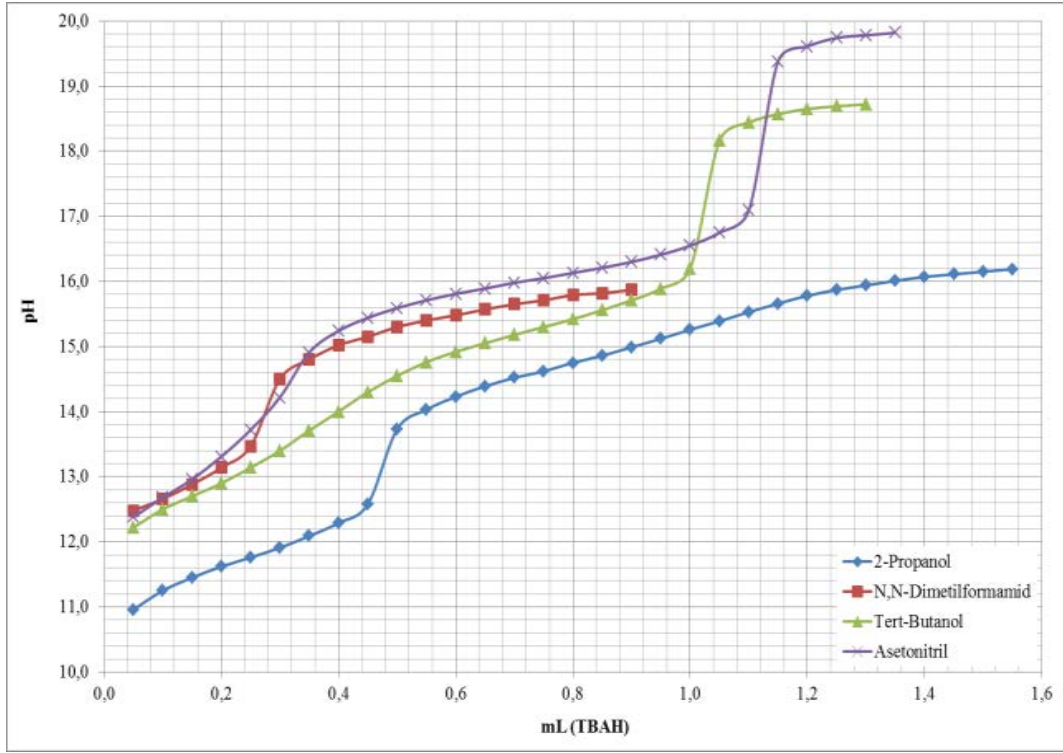


(b)

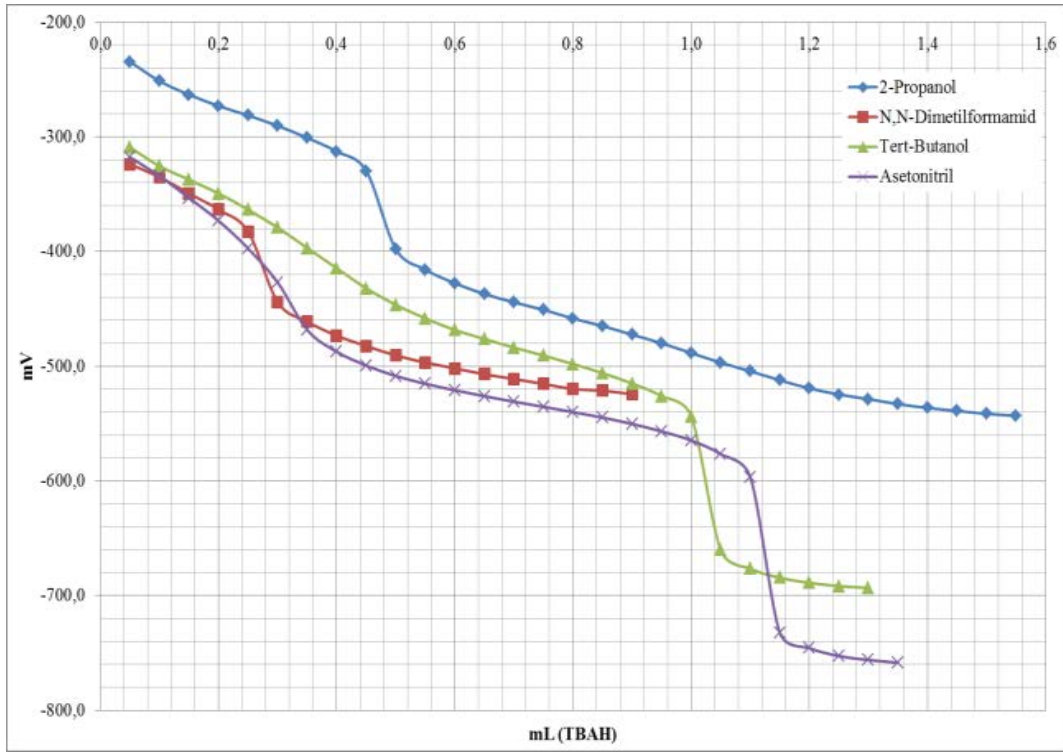
Şekil 26. 7. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 8. 8. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Butanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	10,96	-234,5	12,48	-323,9	12,22	-309,2	12,38	-317,8
0,100	11,25	-251,4	12,66	-335,1	12,50	-325,5	12,68	-334,2
0,150	11,45	-263,3	12,88	-349,4	12,70	-337,4	12,96	-353,3
0,200	11,62	-273,1	13,14	-363,5	12,90	-349,4	13,31	-373,2
0,250	11,76	-281,4	13,47	-382,7	13,14	-363,5	13,72	-397,4
0,300	11,91	-290,4	14,50	-444,0	13,40	-379,2	14,22	-427,0
0,350	12,09	-300,9	14,80	-461,1	13,71	-396,9	14,91	-468,3
0,400	12,29	-312,8	15,02	-473,4	14,00	-414,6	15,24	-487,4
0,450	12,58	-329,8	15,15	-482,4	14,30	-432,1	15,44	-499,4
0,500	13,73	-397,9	15,30	-490,6	14,55	-446,5	15,59	-508,6
0,550	14,03	-415,8	15,40	-496,8	14,76	-458,2	15,71	-515,3
0,600	14,23	-427,7	15,48	-501,9	14,92	-468,5	15,81	-521,0
0,650	14,39	-437,0	15,57	-507,0	15,05	-476,2	15,89	-526,1
0,700	14,52	-444,4	15,65	-511,2	15,18	-483,8	15,98	-531,0
0,750	14,62	-450,8	15,71	-515,4	15,30	-490,7	16,05	-535,4
0,800	14,75	-458,4	15,79	-519,9	15,42	-498,1	16,13	-540,0
0,850	14,86	-465,0	15,82	-521,4	15,56	-506,0	16,21	-544,8
0,900	14,99	-472,5	15,87	-524,4	15,71	-515,1	16,30	-550,3
0,950	15,12	-480,0			15,89	-526,1	16,41	-556,9
1,000	15,26	-488,5			16,20	-543,7	16,55	-564,7
1,050	15,39	-496,9			18,16	-660,3	16,75	-576,7
1,100	15,53	-504,4			18,44	-676,5	17,09	-596,7
1,150	15,66	-512,2			18,57	-684,4	19,38	-732,2
1,200	15,78	-519,3			18,65	-688,9	19,61	-745,7
1,250	15,87	-524,7			18,69	-691,7	19,74	-752,7
1,300	15,94	-528,7			18,72	-693,3	19,78	-756,1
1,350	16,01	-533,0					19,82	-758,5
1,400	16,07	-536,4						
1,450	16,11	-539,0						
1,500	16,15	-541,5						
1,550	16,19	-543,3						

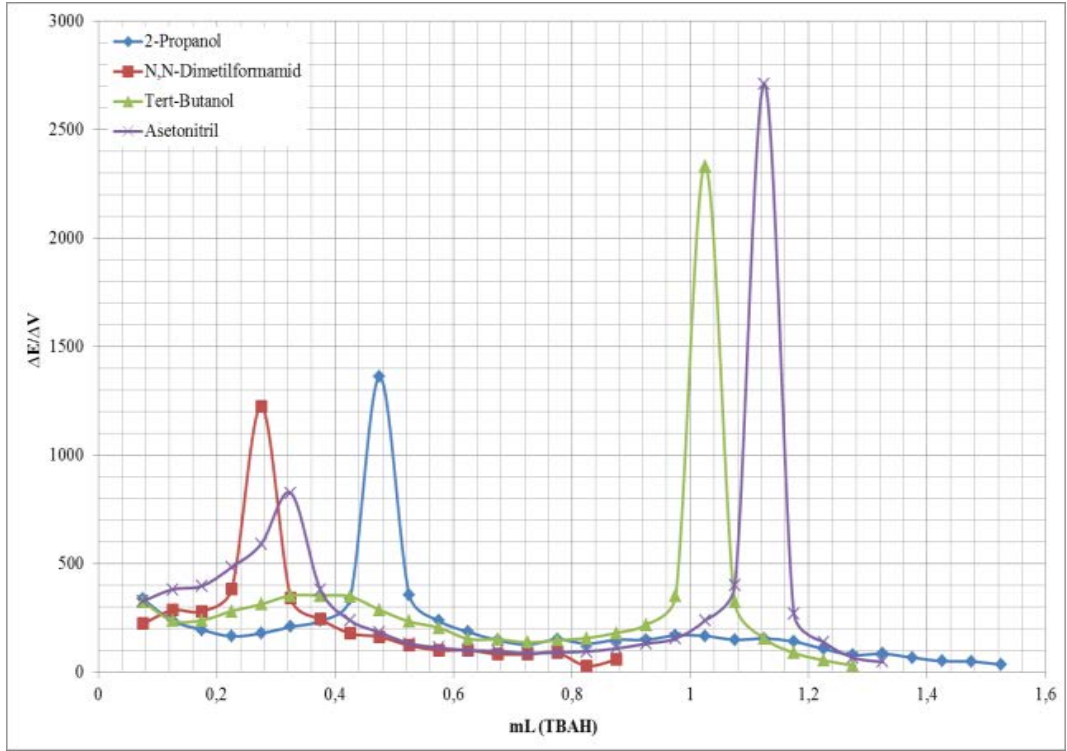


(a)

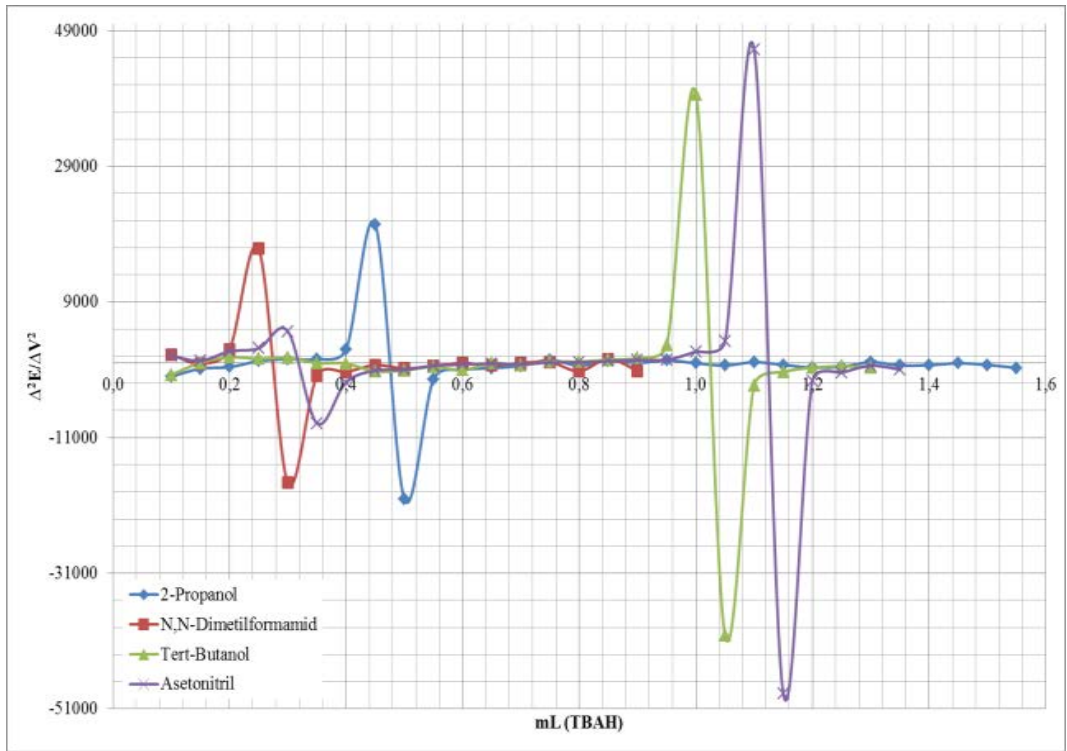


(b)

Şekil 27. 8.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

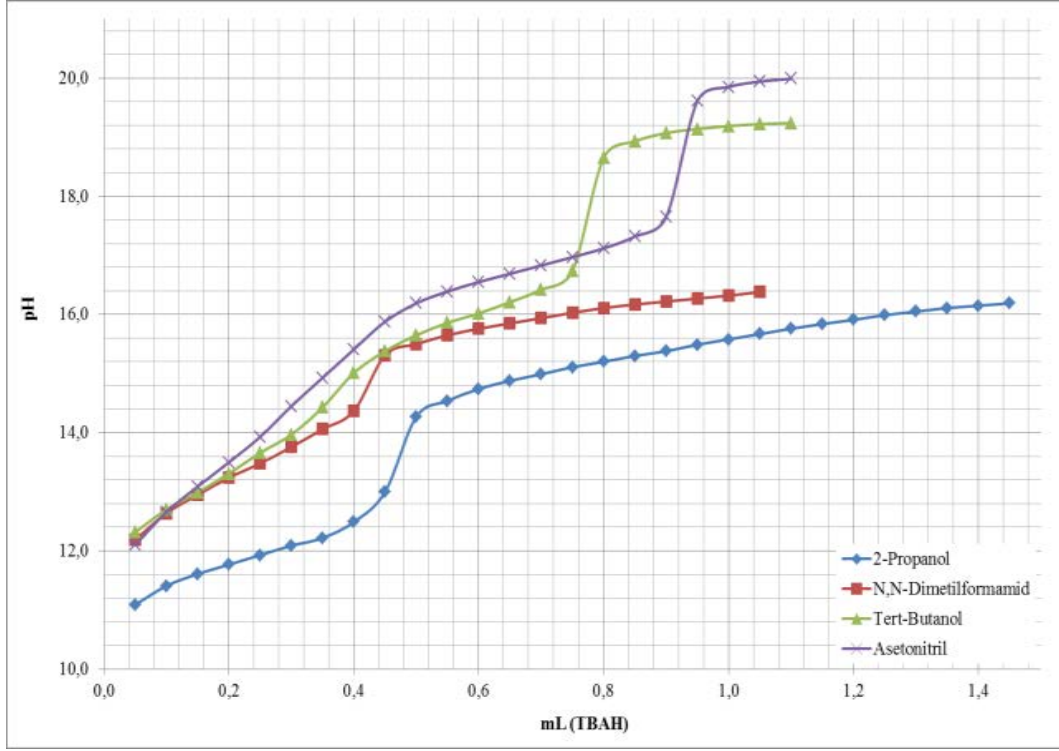


(b)

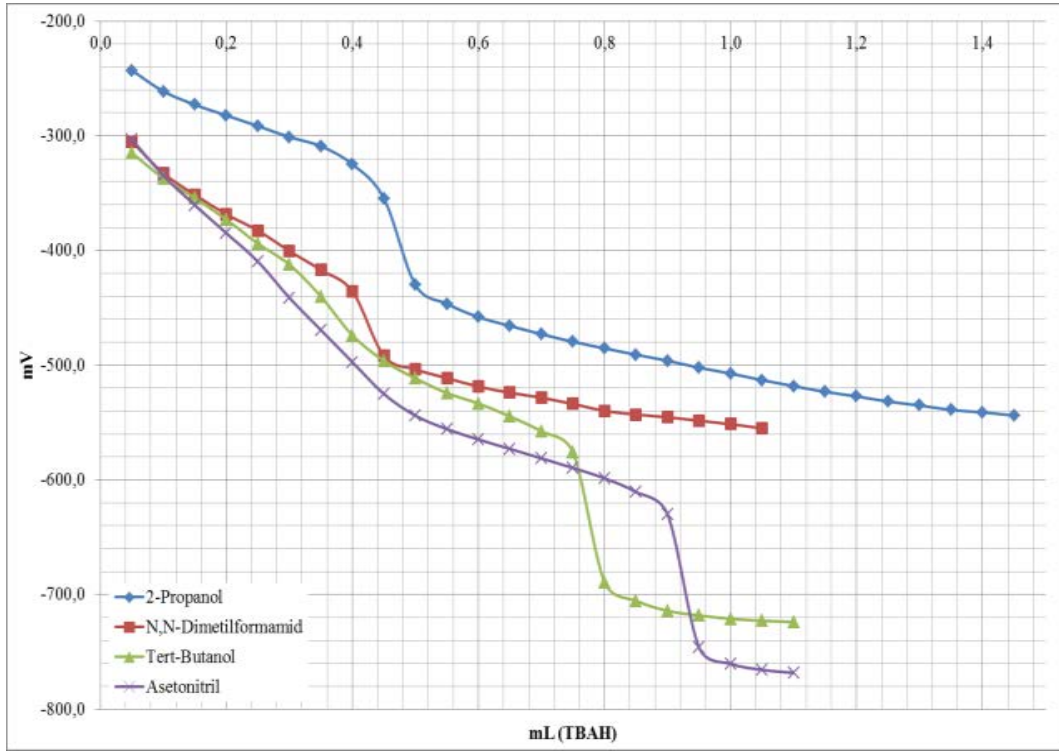
Şekil 28. 8. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 9. 9. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Bütanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	11,09	-243,0	12,19	-305,1	12,32	-315,0	12,10	-303,2
0,100	11,41	-261,3	12,64	-332,6	12,70	-337,1	12,66	-334,7
0,150	11,61	-272,9	12,95	-351,5	12,99	-354,3	13,09	-360,5
0,200	11,77	-282,3	13,24	-368,5	13,31	-373,1	13,50	-385,0
0,250	11,93	-291,5	13,48	-382,7	13,66	-394,0	13,93	-409,7
0,300	12,09	-301,1	13,76	-400,5	13,97	-412,3	14,45	-441,3
0,350	12,22	-309,1	14,06	-417,0	14,43	-440,2	14,93	-469,4
0,400	12,49	-324,9	14,37	-435,8	15,01	-474,0	15,41	-497,4
0,450	13,00	-354,8	15,31	-491,9	15,38	-496,2	15,88	-525,1
0,500	14,27	-430,1	15,50	-503,6	15,65	-511,5	16,19	-544,0
0,550	14,54	-446,5	15,65	-511,3	15,86	-524,3	16,39	-555,7
0,600	14,74	-458,1	15,76	-518,7	16,02	-533,4	16,55	-564,8
0,650	14,88	-465,8	15,85	-524,0	16,21	-544,7	16,69	-573,0
0,700	14,99	-473,0	15,94	-528,4	16,42	-557,8	16,83	-581,2
0,750	15,11	-479,6	16,03	-533,8	16,74	-576,2	16,97	-589,6
0,800	15,20	-485,3	16,11	-539,8	18,65	-689,2	17,12	-598,6
0,850	15,30	-490,9	16,17	-543,0	18,93	-705,4	17,32	-610,6
0,900	15,38	-496,1	16,22	-545,4	19,07	-714,1	17,65	-630,2
0,950	15,49	-502,2	16,27	-548,4	19,14	-718,2	19,61	-746,1
1,000	15,58	-507,3	16,32	-551,4	19,19	-721,1	19,85	-760,3
1,050	15,67	-513,0	16,38	-555,0	19,22	-722,8	19,94	-765,6
1,100	15,76	-518,3			19,24	-723,9	19,99	-768,2
1,150	15,84	-523,2						
1,200	15,91	-527,2						
1,250	15,99	-531,7						
1,300	16,05	-535,1						
1,350	16,11	-539,0						
1,400	16,15	-541,1						
1,450	16,19	-543,9						

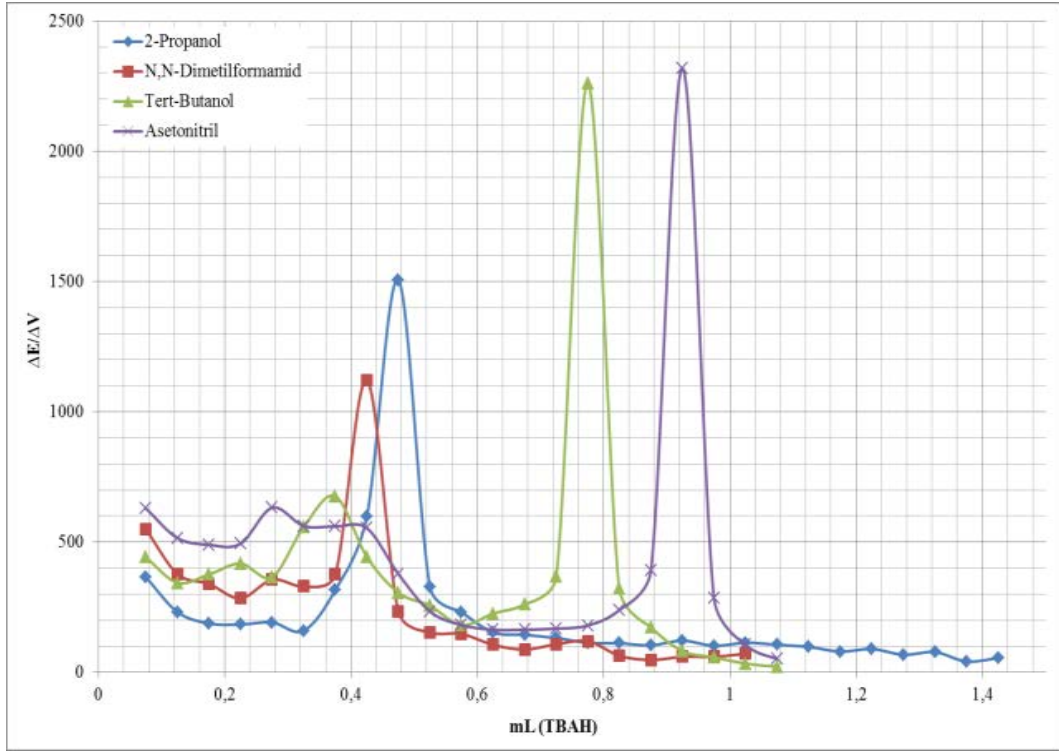


(a)

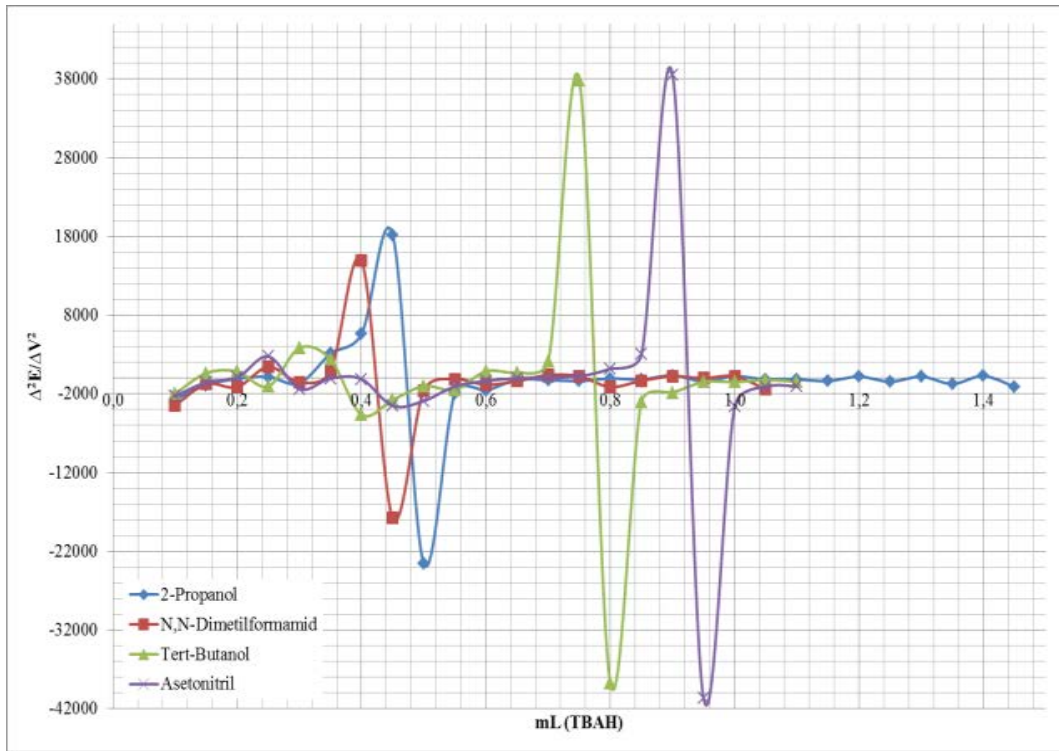


(b)

Şekil 29. 9.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)

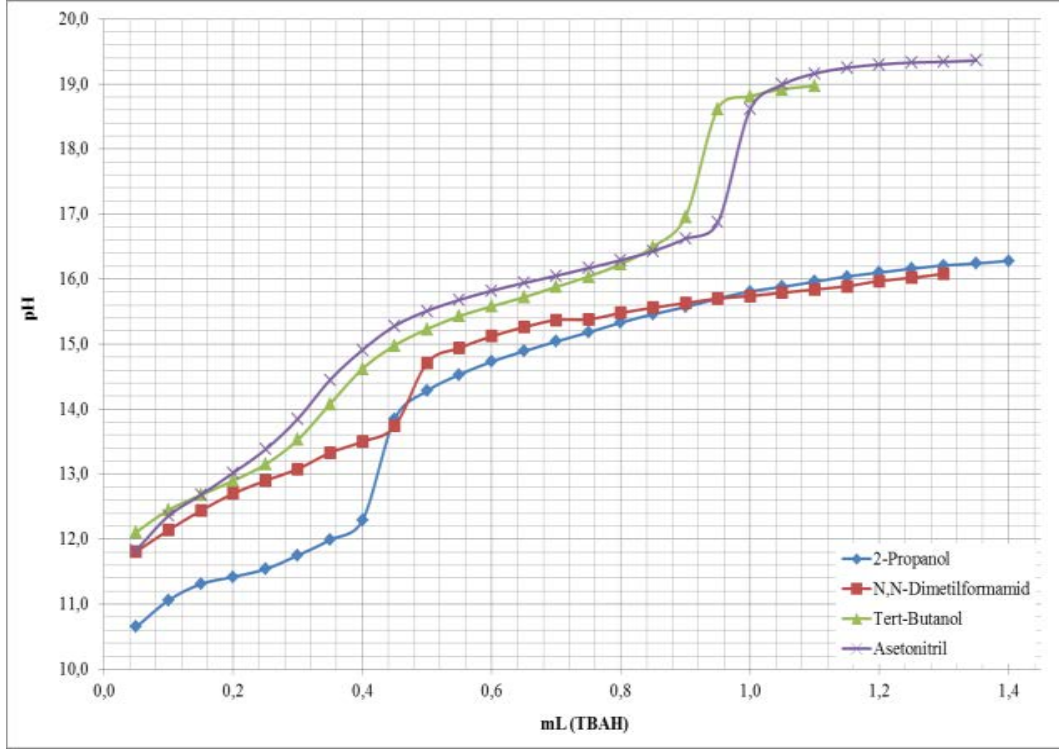


(b)

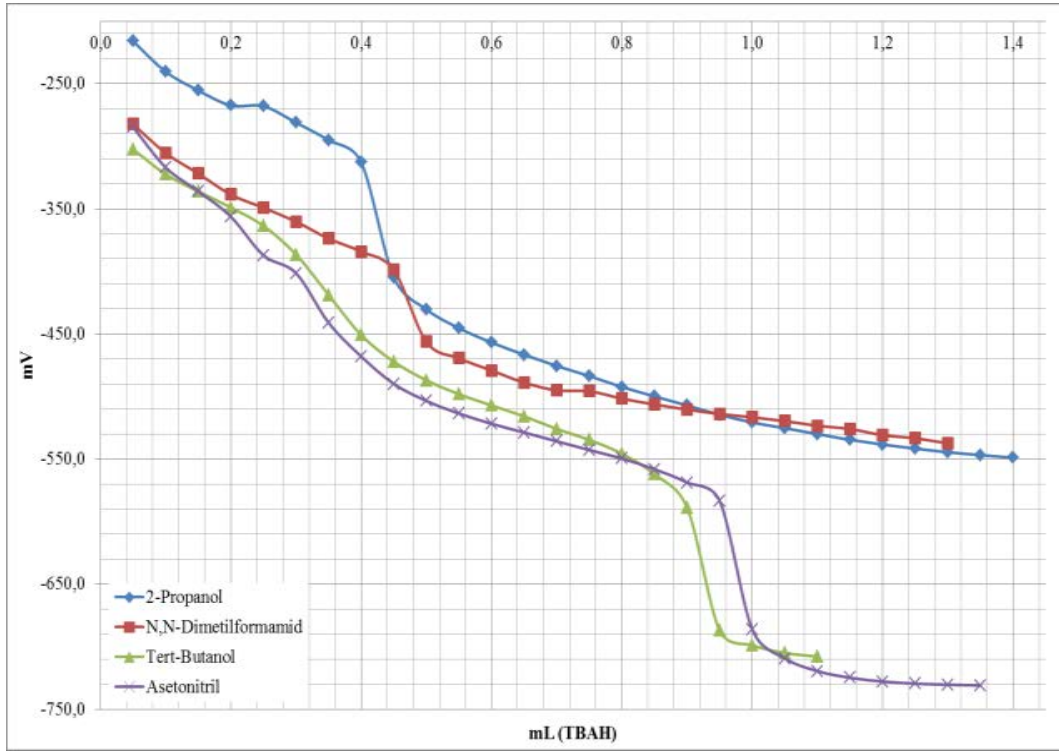
Şekil 30. 9. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

Tablo 10.10. Bileşğin titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

Titrant (TBAH mL)	Çalışılan Çözücüler							
	2-Propanol		DMF		Tert-Bütanol		Asetonitril	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0,050	10,65	-216,0	11,81	-282,4	12,11	-302,3	11,83	-284,7
0,100	11,06	-240,4	12,14	-305,4	12,45	-322,4	12,36	-316,9
0,150	11,31	-255,4	12,44	-321,8	12,68	-336,1	12,68	-336,0
0,200	11,42	-267,4	12,70	-338,6	12,90	-349,0	13,02	-356,2
0,250	11,54	-268,0	12,90	-349,2	13,15	-363,6	13,38	-387,1
0,300	11,75	-281,1	13,08	-360,3	13,53	-386,5	13,85	-401,5
0,350	11,99	-295,2	13,33	-373,8	14,08	-418,8	14,45	-441,0
0,400	12,29	-312,9	13,50	-384,2	14,62	-450,8	14,91	-468,0
0,450	13,85	-404,7	13,74	-399,0	14,98	-472,2	15,28	-489,9
0,500	14,28	-430,4	14,71	-456,3	15,23	-487,0	15,51	-503,5
0,550	14,53	-445,4	14,94	-469,5	15,43	-498,2	15,68	-513,6
0,600	14,73	-456,9	15,12	-479,2	15,58	-507,1	15,82	-521,8
0,650	14,89	-466,6	15,26	-488,9	15,72	-515,9	15,94	-528,8
0,700	15,04	-475,6	15,37	-495,1	15,88	-525,9	16,05	-535,8
0,750	15,18	-483,7	15,38	-495,8	16,04	-534,7	16,17	-542,8
0,800	15,33	-492,4	15,48	-501,7	16,23	-545,8	16,29	-549,6
0,850	15,46	-499,9	15,56	-506,4	16,50	-562,2	16,43	-558,1
0,900	15,57	-507,2	15,63	-510,4	16,96	-588,9	16,62	-568,8
0,950	15,70	-514,6	15,70	-514,0	18,62	-687,0	16,87	-583,6
1,000	15,81	-520,8	15,74	-516,6	18,81	-698,8	18,61	-686,4
1,050	15,88	-525,3	15,79	-519,7	18,92	-705,0	18,99	-709,3
1,100	15,96	-530,1	15,84	-523,4	18,97	-707,8	19,16	-719,5
1,150	16,04	-534,6	15,89	-526,0			19,25	-724,8
1,200	16,10	-538,4	15,97	-530,9			19,3	-727,8
1,250	16,16	-541,6	16,02	-533,4			19,33	-729,5
1,300	16,21	-544,6	16,08	-537,5			19,34	-730,3
1,350	16,24	-546,8					19,36	-730,9
1,400	16,28	-549,0						

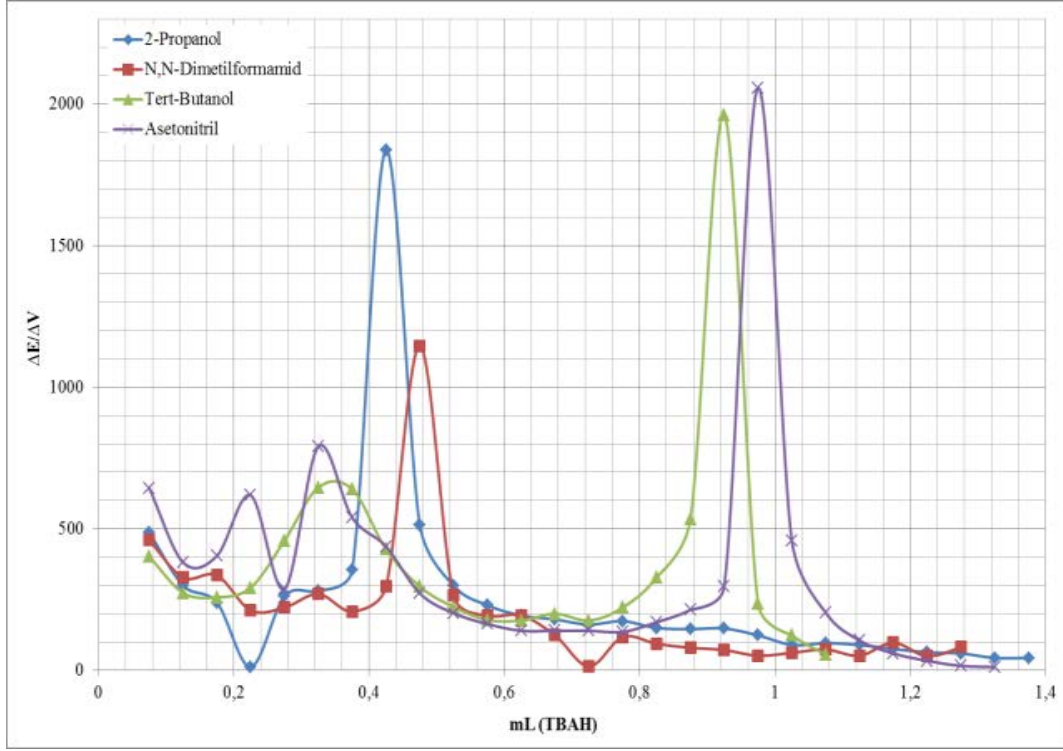


(a)

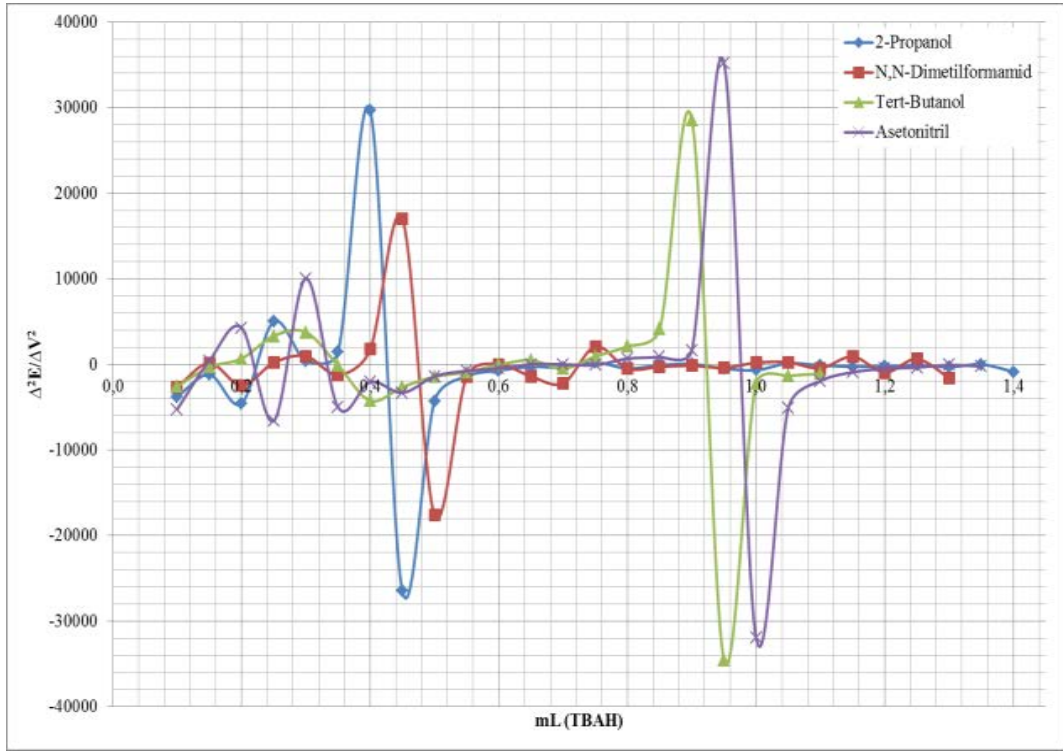


(b)

Şekil 31. 10.Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) pH-mL ve (b) mV-mL grafiği.



(a)



(b)

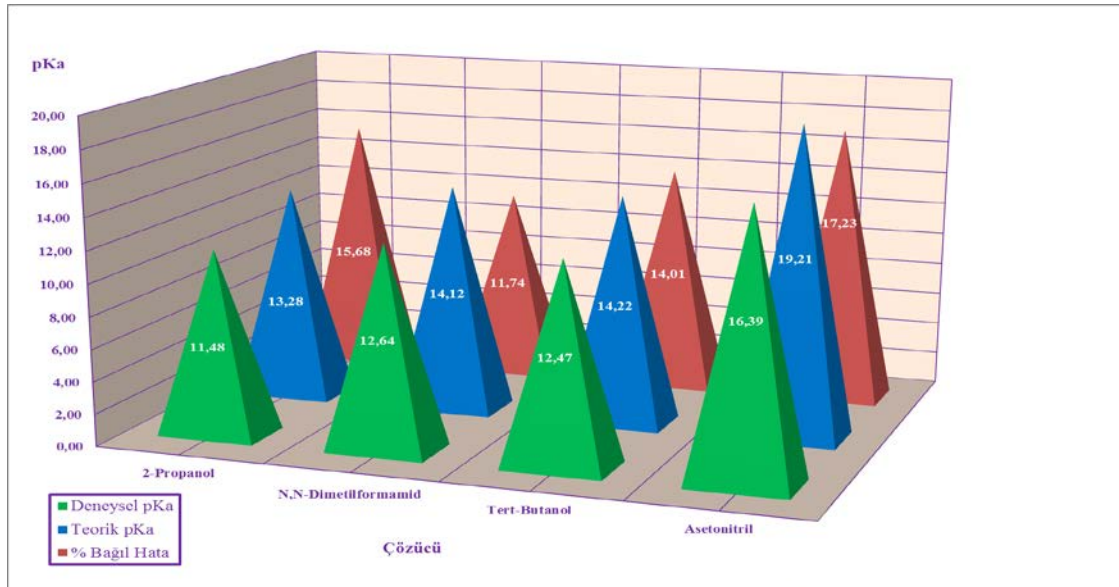
Şekil 32. 10. Bileşiğin titrasyonundan elde edilen (a) $\Delta E/\Delta V$ -mL ve (b) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmamızda on farklı 1,2,4-triazol-3-on türevbileşiklerin asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon değerleri tayin edildi. Çalışma potansiyometrik metod kullanılarak 25°C’de susuz ortamda gerçekleştirildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolaraprotik çözücüler olan 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitril tercih edildi. Kullanılan çözücülerdeki elde edilen deneysel ve teorik pKa değerlerine ait sonuçlar Tablo 11-20’de, bu sonuçların grafiksel gösterimi ise Şekil 33-42’de verildi. 2-Propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitril ortamında çalışılan tüm moleküllerin deneysel pKa ve HNP (mV) değerlerin birlikte grafiksel gösterimi ise Şekil 43-50’de verildi. Çalışılan moleküllerin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması ve % hata değerleri Tablo 21’de verildi.

Tablo 11. 1. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri

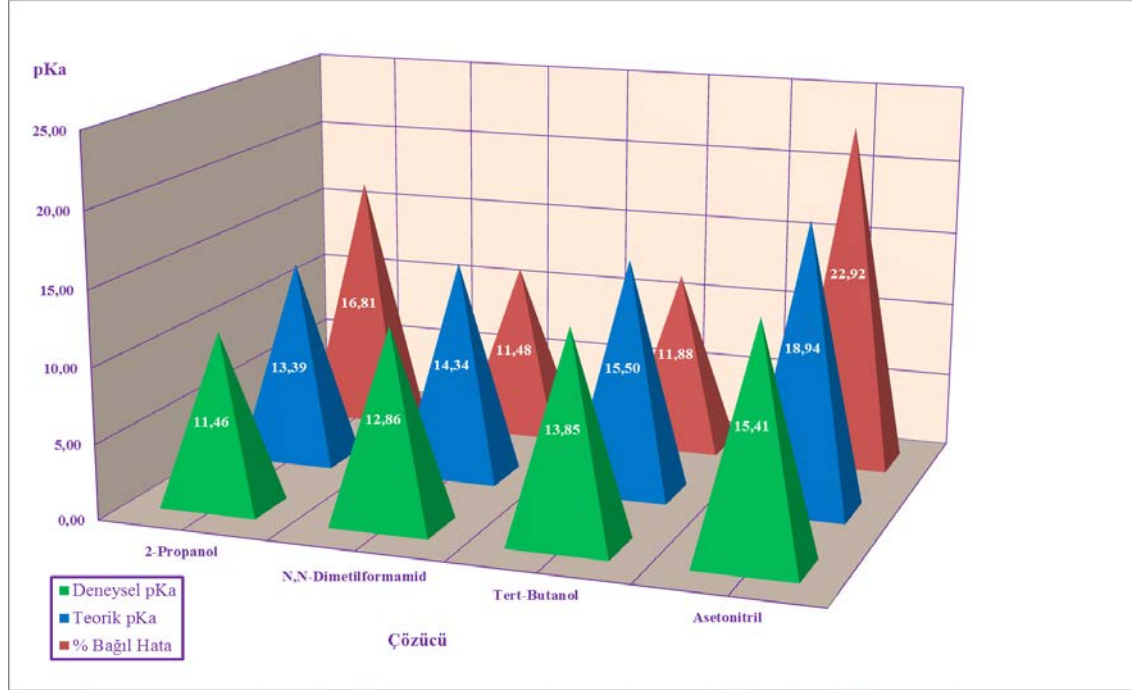
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
1	2-Propanol	11,48 ± 0,11	-265,4 ± 7,5	13,28
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	12,64 ± 0,15	-333,4 ± 5,6	14,12
	<i>Tert</i> -Butanol	12,47 ± 0,09	-324,0 ± 8,1	14,22
	Asetonitril	16,39 ± 0,10	-555,5 ± 4,9	19,21



Şekil 33. 1. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 12. 2. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.

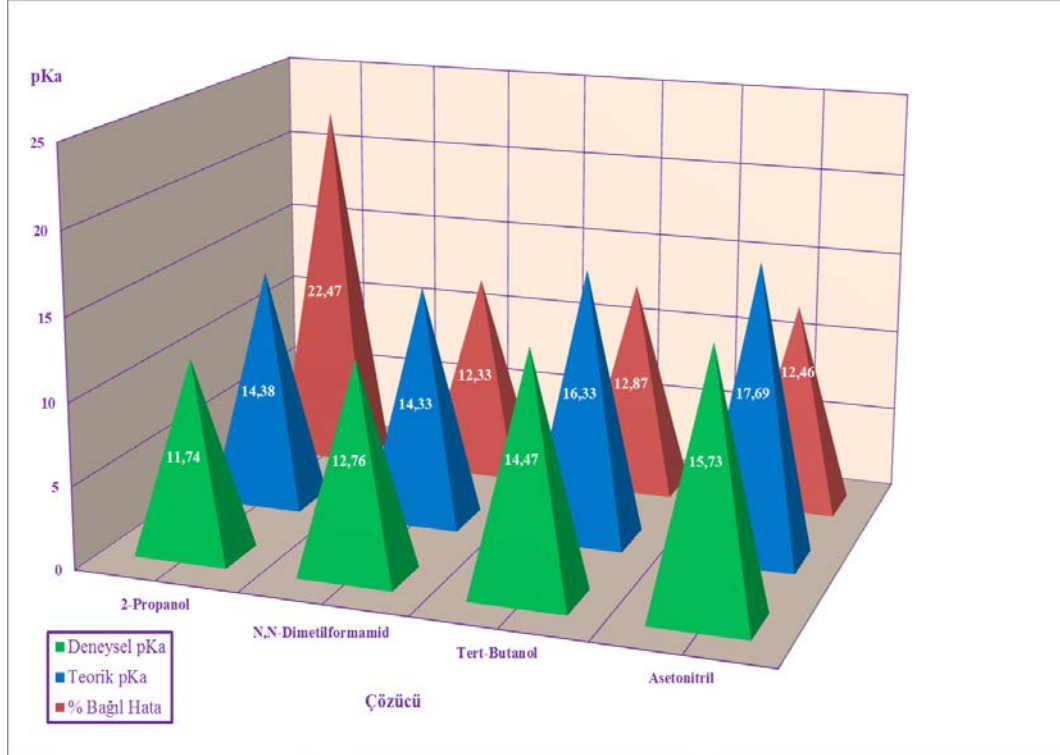
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
2	2-Propanol	11,46 ± 0,13	-263,4 ± 6,3	13,39
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	12,86 ± 0,08	-346,6 ± 8,3	14,34
	<i>Tert</i> -Butanol	13,85 ± 0,12	-404,9 ± 7,6	15,50
	Asetonitril	15,41 ± 0,11	-497,3 ± 8,2	18,94



Şekil 34. 2. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 13. 3. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.

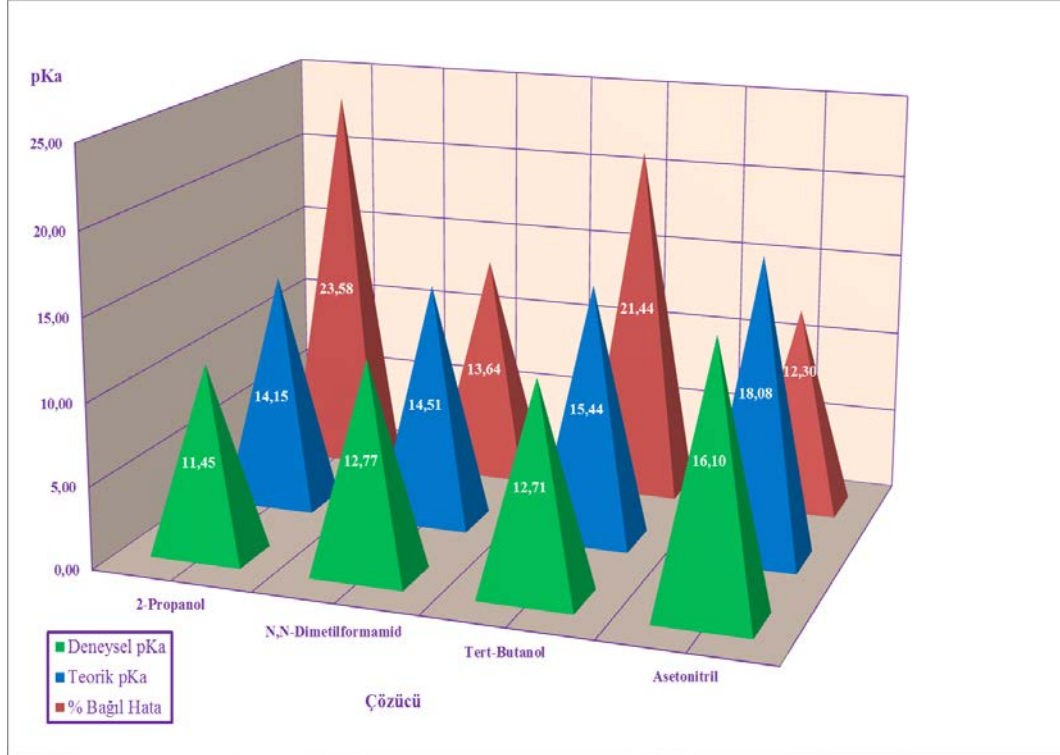
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
3	2-Propanol	11,74 ± 0,10	-280,2 ± 7,4	14,38
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	12,76 ± 0,08	-340,7 ± 6,1	14,33
	<i>Tert</i> -Butanol	14,47 ± 0,12	-441,6 ± 8,5	16,33
	Asetonitril	15,73 ± 0,13	-516,8 ± 4,7	17,69



Şekil 35. 3. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 14. 4. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.

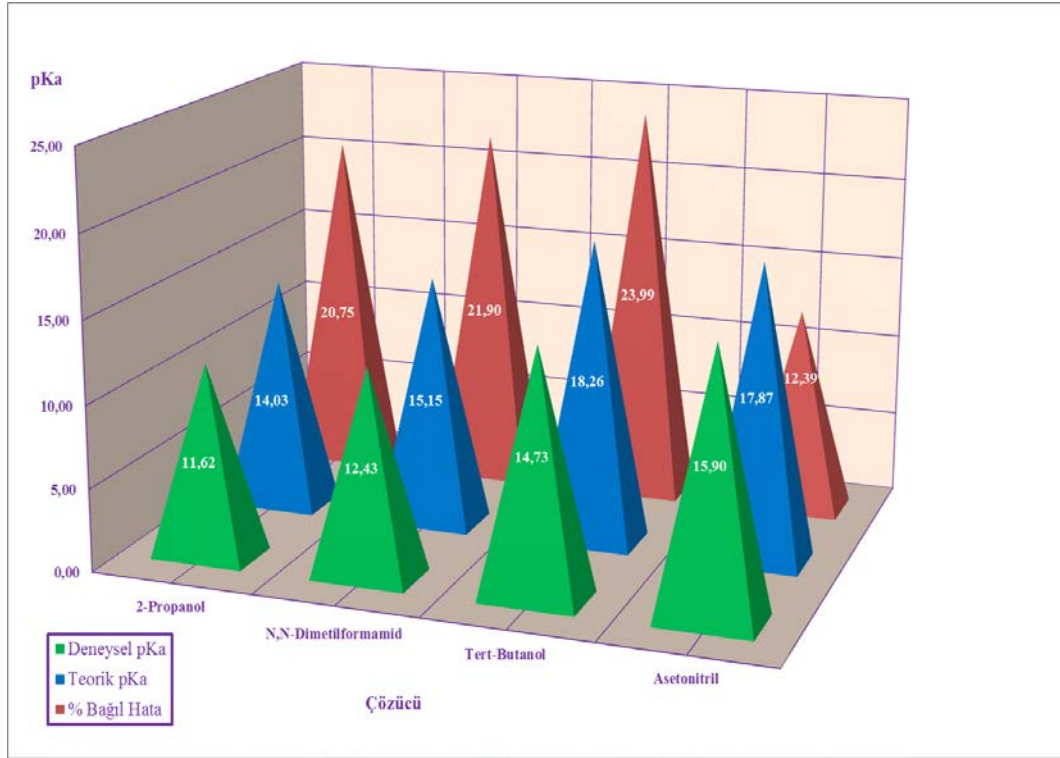
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
4	2-Propanol	11,45 ± 0,07	-263,0 ± 7,6	14,15
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	12,77 ± 0,12	-341,0 ± 8,1	14,51
	<i>Tert</i> -Butanol	12,71 ± 0,11	-337,8 ± 5,5	15,44
	Asetonitril	16,10 ± 0,09	-538,1 ± 7,8	18,08



Şekil 36. 4. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 15. 5. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.

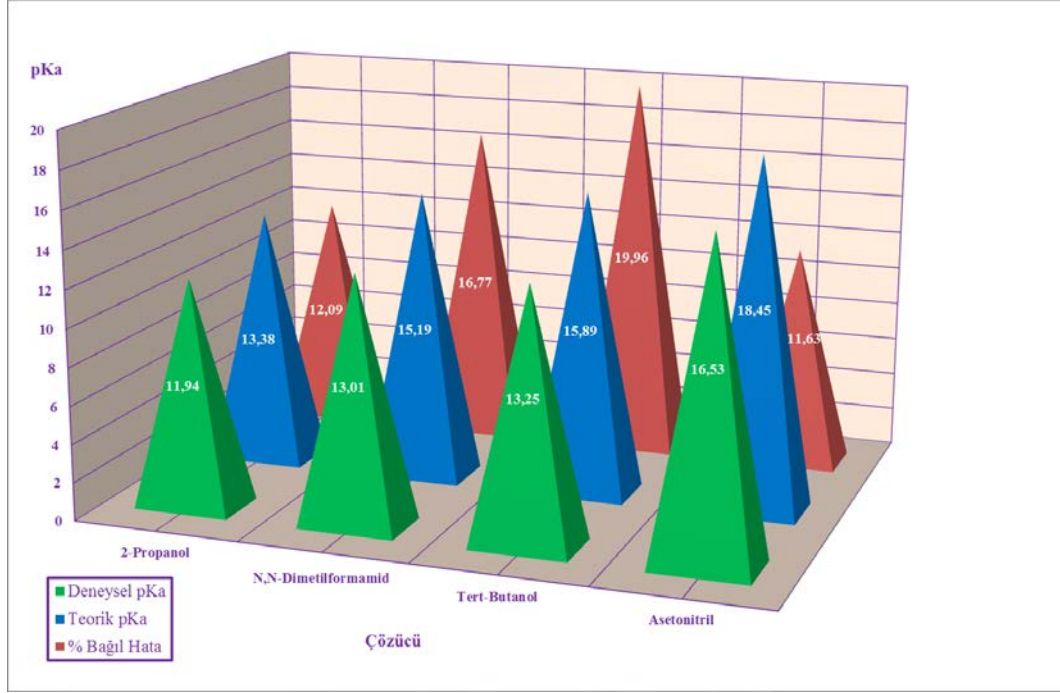
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
5	2-Propanol	11,62 ± 0,10	-273,3 ± 9,2	14,03
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	12,43 ± 0,06	-320,5 ± 8,6	15,15
	<i>Tert</i> -Butanol	14,73 ± 0,09	-450,3 ± 5,7	18,26
	Asetonitril	15,90 ± 0,12	-526,1 ± 6,9	17,87



Şekil 37. 5. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 16. 6. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.

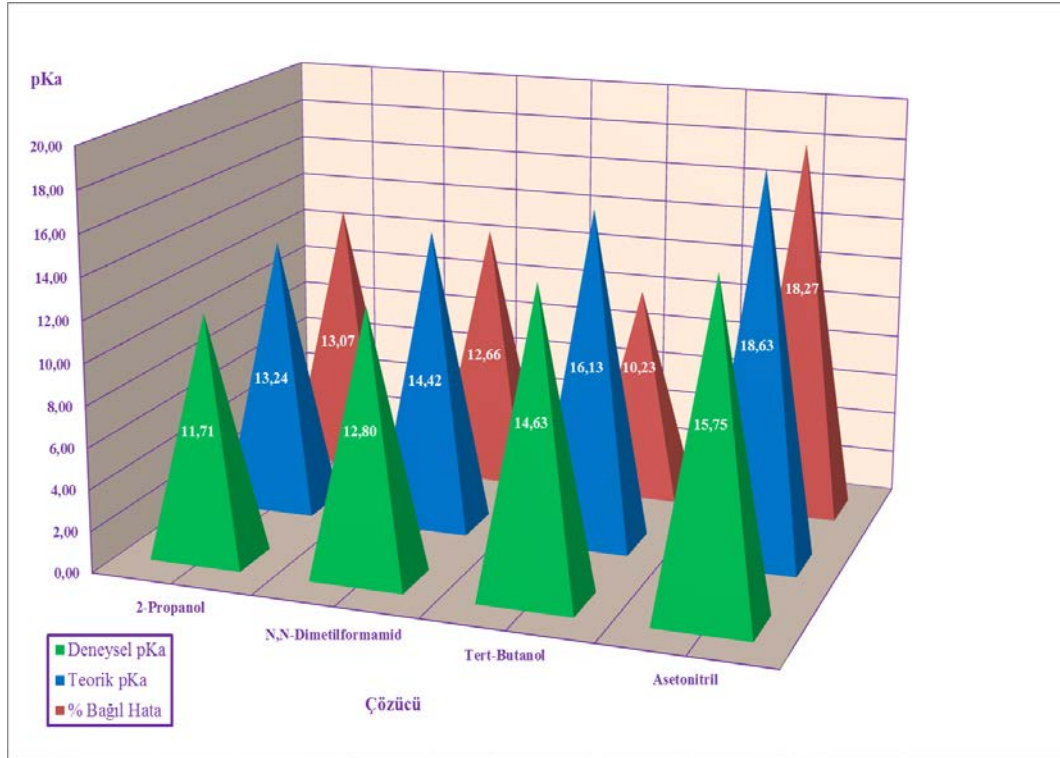
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
6	2-Propanol	11,94 ± 0,08	-292,1 ± 7,2	13,38
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	13,01 ± 0,13	-355,1 ± 9,1	15,19
	<i>Tert</i> -Butanol	13,25 ± 0,12	-369,6 ± 8,5	15,89
	Asetonitril	16,53 ± 0,08	-563,3 ± 7,4	18,45



Şekil 38. 6. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 17. 7. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.

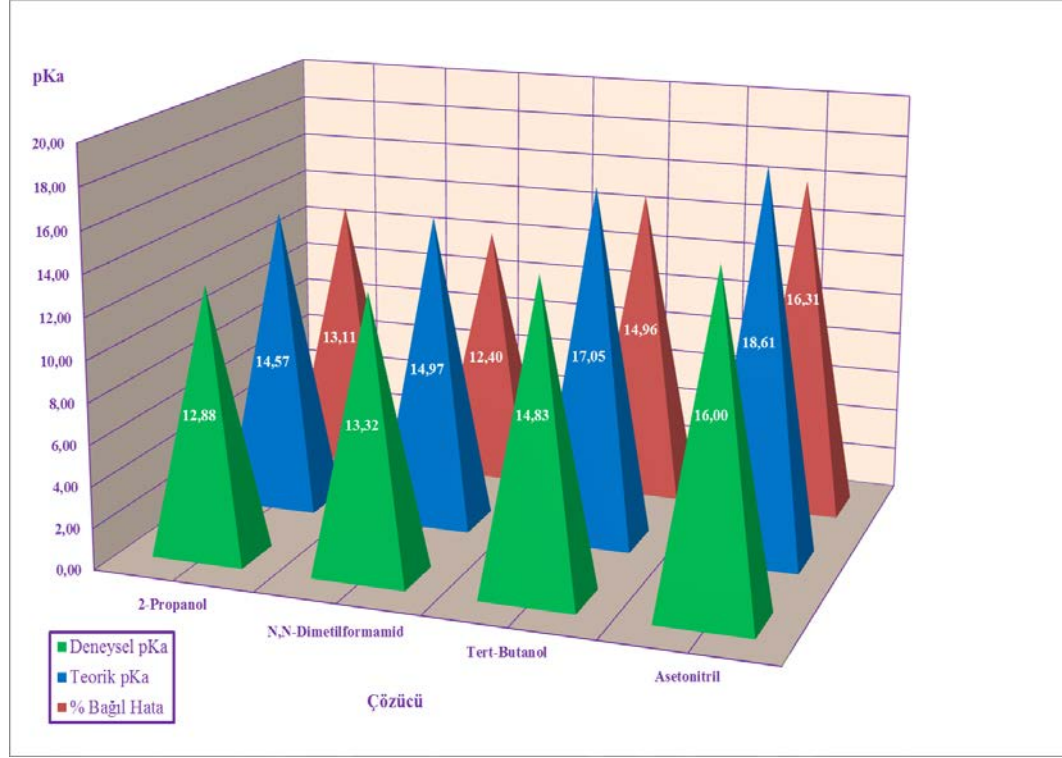
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
7	2-Propanol	11,71 ± 0,11	-278,6 ± 4,8	13,24
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	12,80 ± 0,10	-344,5 ± 7,2	14,42
	<i>Tert</i> -Butanol	14,63 ± 0,08	-450,7 ± 8,5	16,13
	Asetonitril	15,75 ± 0,06	-517,3 ± 6,4	18,63



Şekil 39. 7. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 18. 8. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.

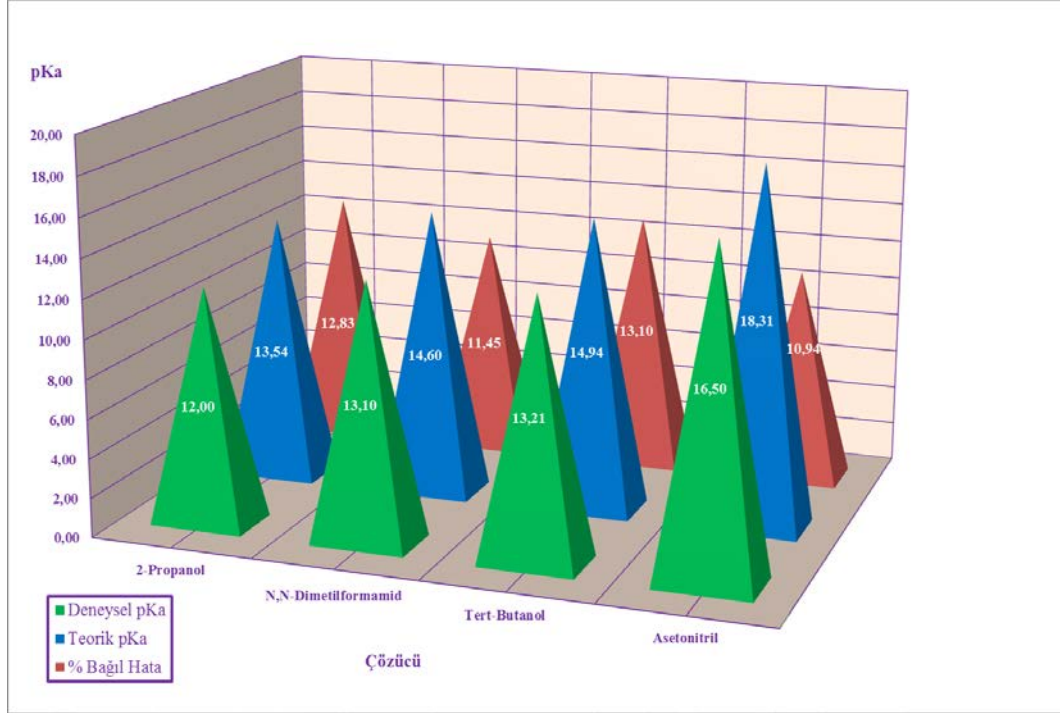
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
8	2-Propanol	12,88 ± 0,13	-288,4 ± 8,3	14,57
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	13,32 ± 0,06	-373,3 ± 7,5	14,97
	<i>Tert</i> -Butanol	14,83 ± 0,12	-463,4 ± 9,2	17,05
	Asetonitril	16,00 ± 0,08	-532,3 ± 6,8	18,61



Şekil 40. 8. Bileşğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 19. 9. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri.

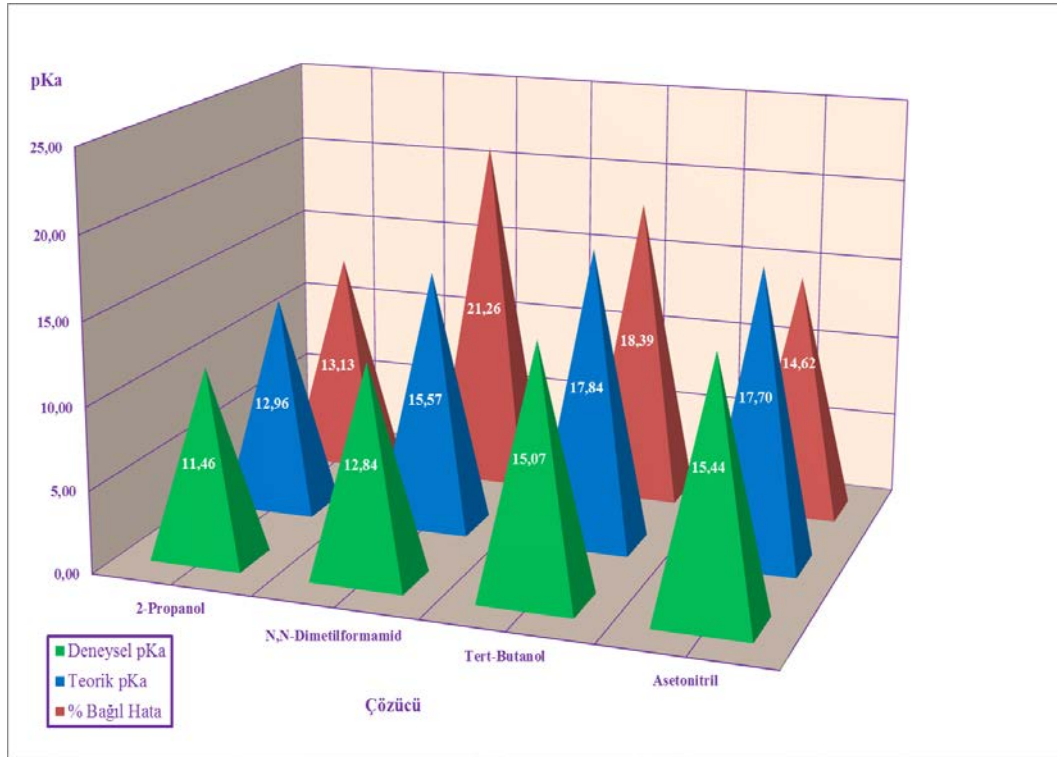
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
9	2-Propanol	12,00 ± 0,07	-296,0 ± 6,1	13,54
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	13,10 ± 0,09	-360,2 ± 9,6	14,60
	<i>Tert</i> -Butanol	13,21 ± 0,12	-367,2 ± 7,5	14,94
	Asetonitril	16,50 ± 0,06	-562,1 ± 8,4	18,31



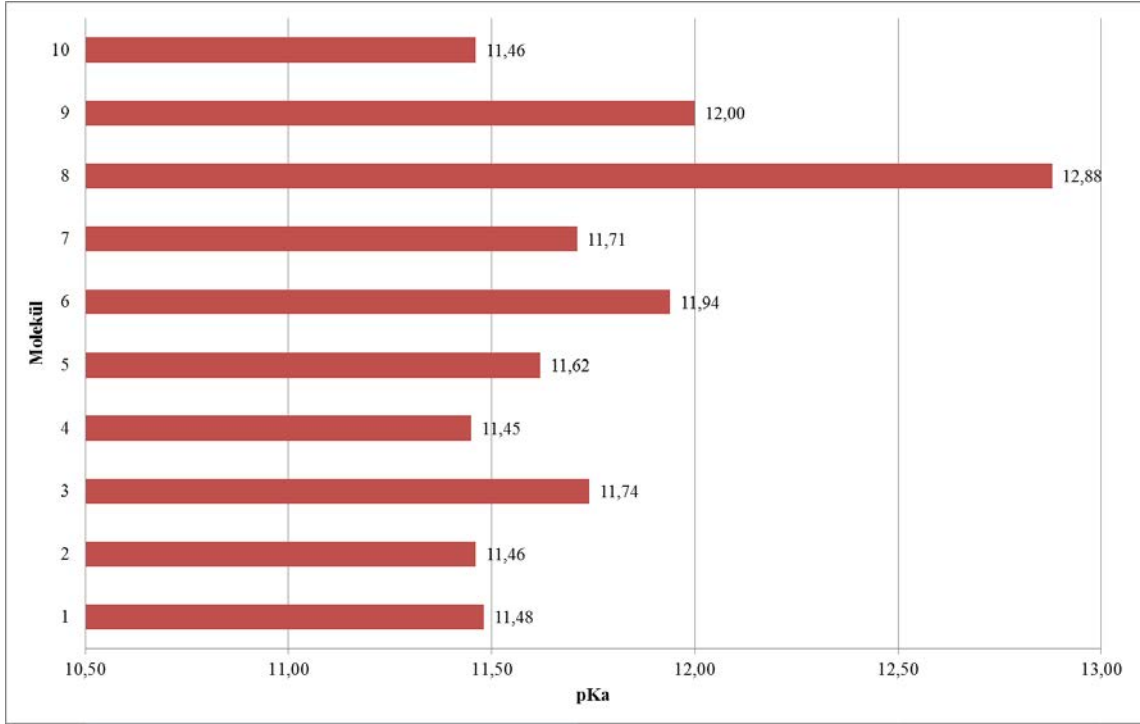
Şekil 41. 9. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 20. 10. Bileşik için hesaplanan pKa ve HNP (mV) değerleri

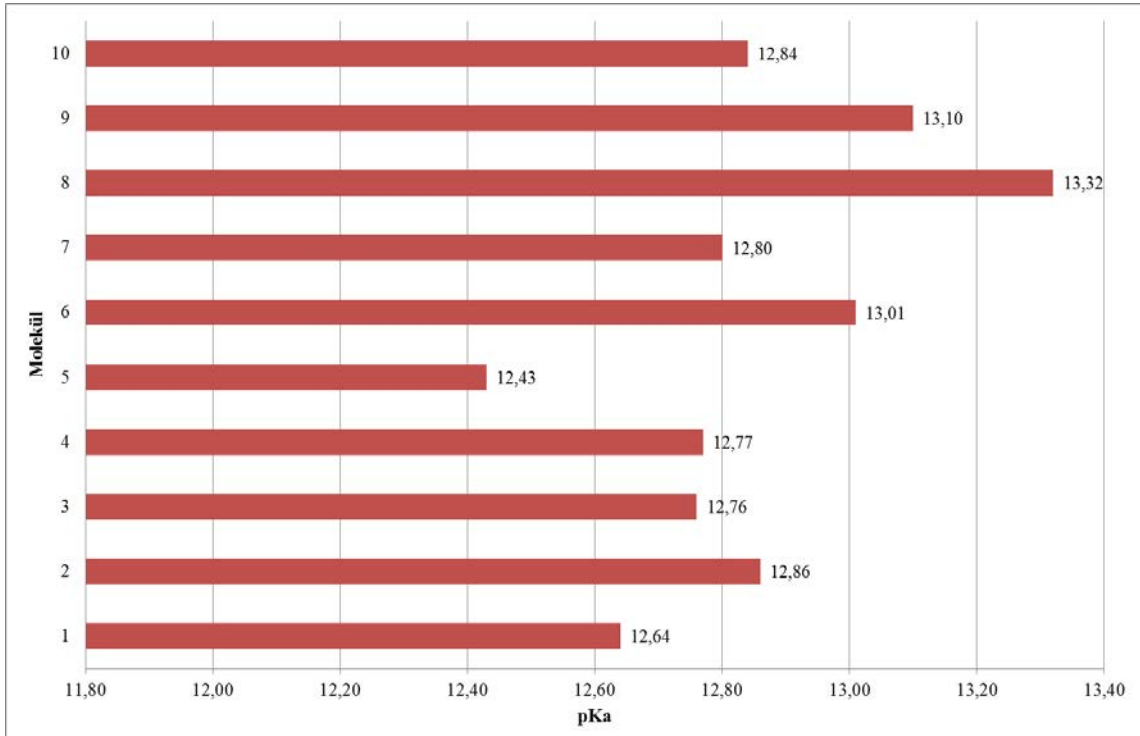
Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	HNP (mV) (Deneysel)	pKa (Teorik)
10	2-Propanol	11,46 ± 0,05	-268,0 ± 6,7	12,96
	<i>N,N</i> -dimetilformamid	12,84 ± 0,11	-345,9 ± 4,9	15,57
	<i>Tert</i> -Butanol	15,07 ± 0,12	-477,8 ± 8,1	17,84
	Asetonitril	15,44 ± 0,08	-499,5 ± 7,7	17,70



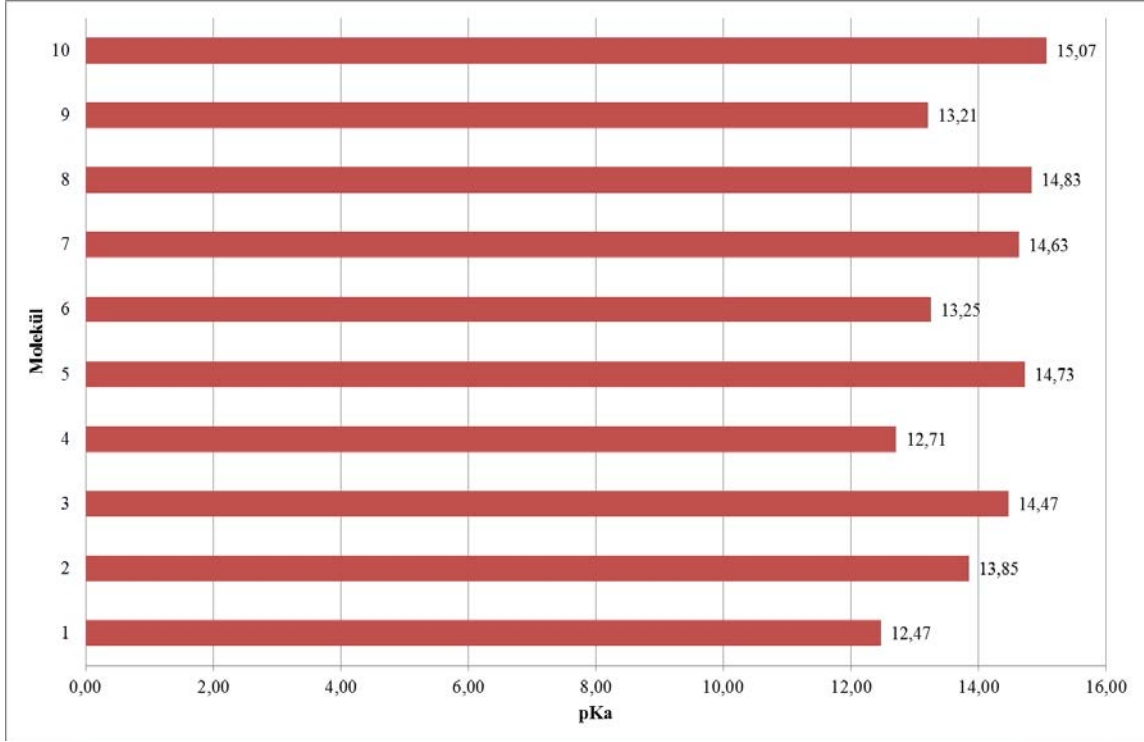
Şekil 42. 10. Bileşiğin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması.



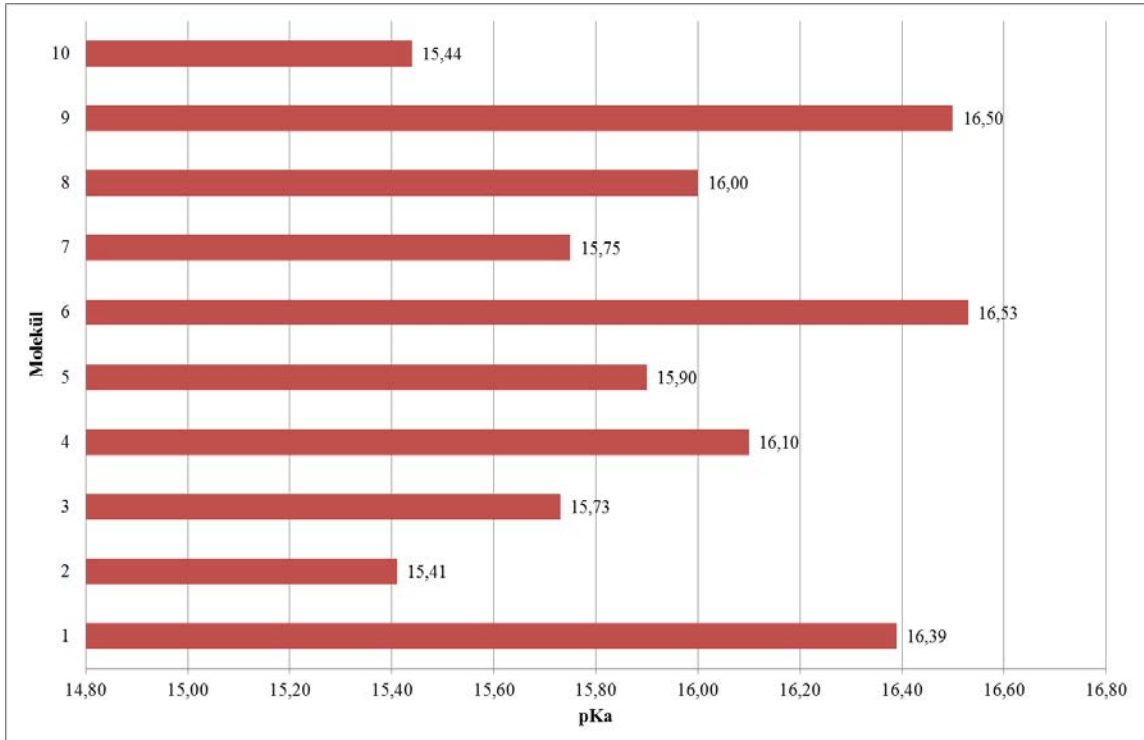
Şekil 43. 2-Propanol ortamında çalışılan tüm moleküllerin pKa değerleri.



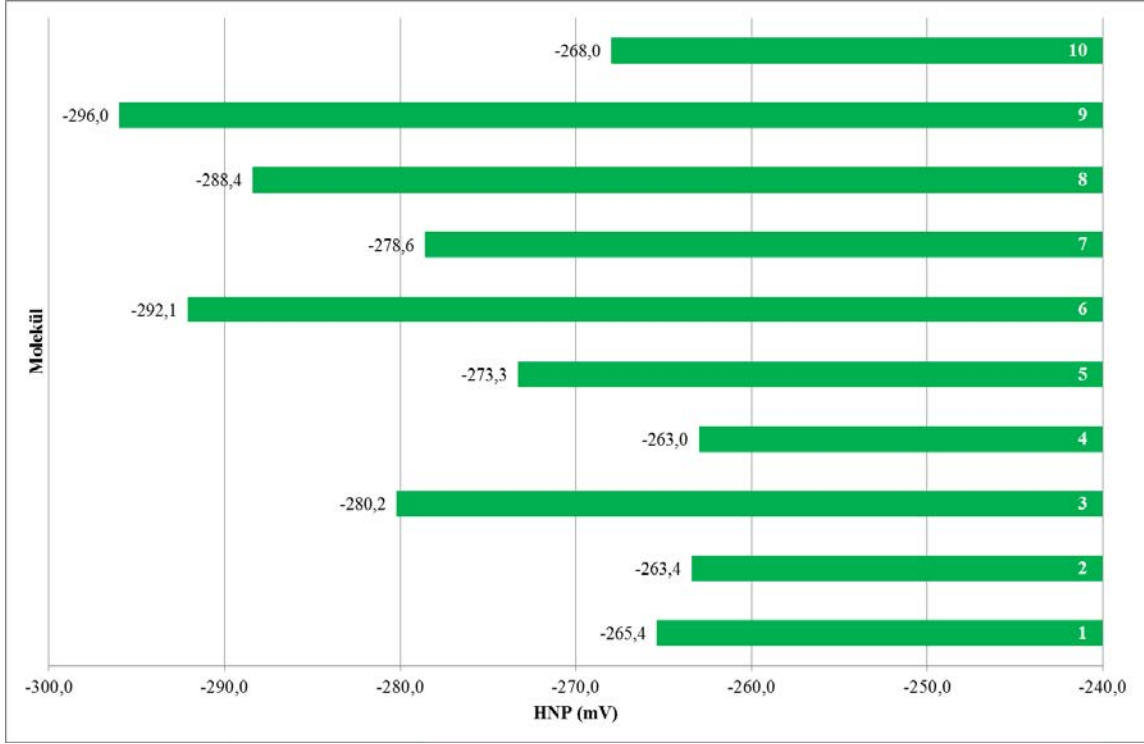
Şekil 44. N,N-Dimetilformamid ortamında çalışılan tüm moleküllerin pKa değerleri.



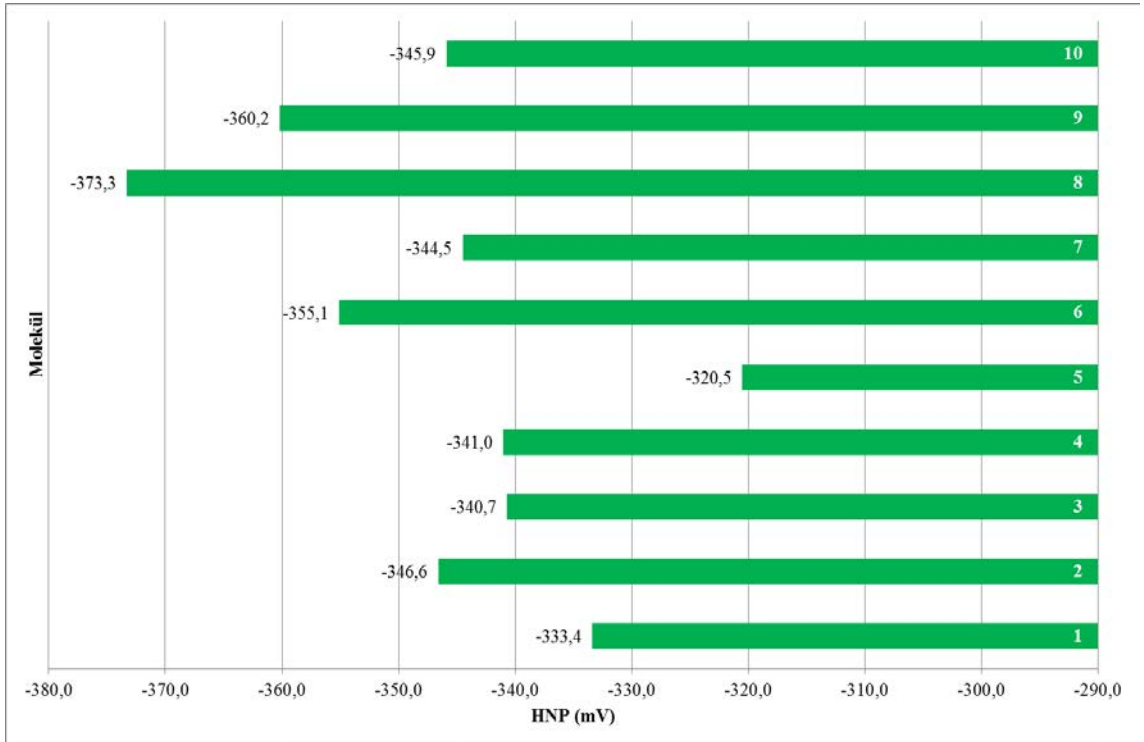
Şekil 45. *Tert*-Butanol ortamında çalışılan tüm moleküllerin pKa değerleri.



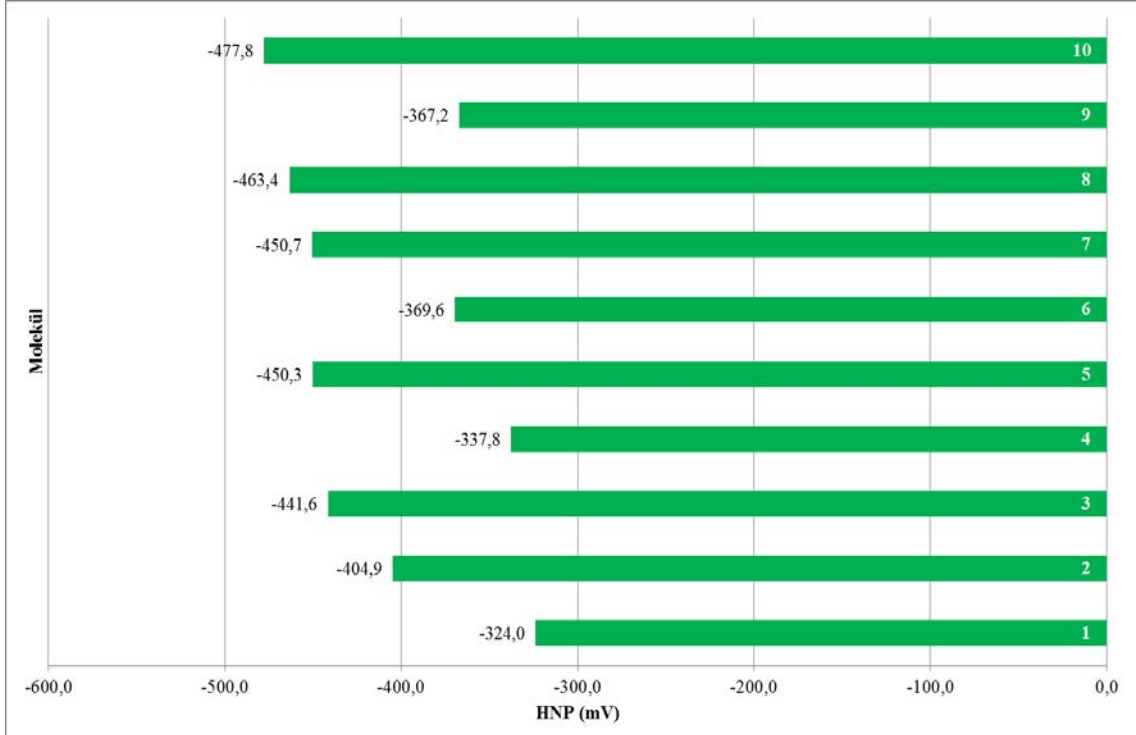
Şekil 46. Asetonitril ortamında çalışılan tüm moleküllerin pKa değerleri.



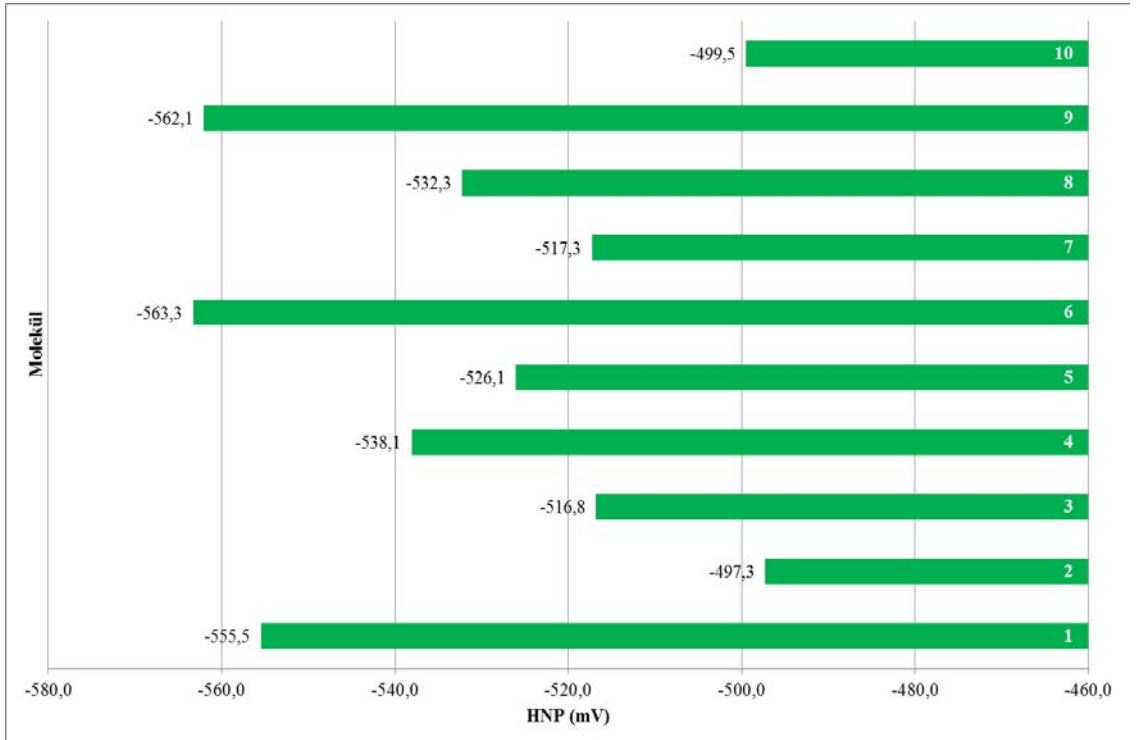
Şekil 47. 2-Propanol ortamında çalışılan tüm moleküllerin HNP (mV) değerleri.



Şekil 48. *N,N*-Dimetilformamid ortamında çalışılan tüm moleküllerin HNP (mV) değerleri.



Şekil 49. Tert-Butanol ortamında çalışılan tüm moleküllerin HNP (mV) değerleri.



Şekil 50. Asetonitril ortamında çalışılan tüm moleküllerin HNP (mV) değerleri.

On adet yeni 1,2,4-triazol-3-on türevibileşiğindeki halka sisteminde N-H protonunun zayıf asidik özellik gösterdiği bilinir. Buradaki 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiklerinin asitlik özellikleri her bir R' grubu için farklı R grupları kullanılarak değişik susuz ortam çözücülerinde potansiyometrik metotla incelendi. Yapılan çalışmalarda 10 farklı 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiğinin pK_a ve HNP değerleri tayin edildi. 1,2,4-triazol-3-on türevibileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücüleri tercih edildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolaraprotik çözücülerden 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol, ve asetonitril kullanıldı. Titrasyondatitrant olarak yaygın kullanılan tetrabutil amonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı.

Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak asitlik sıralaması dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabiti artar. Bu sonuca göre asitlik sabiti artışı ; *N,N*-dimetilformamid (D : 37) >asetonitril (D : 36) > 2-propanol (D : 19,4) >*tert*-butanol (D : 12) şeklindedir. Elde edilen sonuçlar pK_a değerindeki artışa göre (veya asitlikteki azalmaya göre sıralandığında) incelendiğinde; 2., 3., 5., 6., 7., 8., 9., ve 10. bileşiklerde sıralama; 2-propanol >*tert*-butanol > *N,N*-dimetilformamid >asetonitril sıralaması elde edildi.

Dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde amfiprotik çözücülerden 2-propanol ve *tert*-butanolün dielektrik sabitleri sırasıyla 19,4 ve 12,0 olan çözücülerdeki 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiğindeki bileşiklerin asitliklerinin dielektrik sabiti büyük olan çözücüde (2-propanolde) daha asidik olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde tüm bileşiklerin bu sıralamaya uygun olduğu görüldü. Dipolaraprotik çözücüler incelendiğinde asitlik kuvvetindeki artış *N,N*-dimetilformamid >asetonitril sıralamasında olması beklenir. Yaptığımız bu çalışmada tüm bileşiklerin bu sıralamaya uyduğu görüldü.

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde 2-propanol (pK_s : 20,6) ortamında, *N,N*-dimetilformamid (pK_s : 18,0) ortamında ve *tert*-butanol (pK_s : 22,0) ortamında tüm bileşikler zayıf asidik özellik göstermektedir. Asetonitril (pK_s : 33,0) ortamında ise 6. ve 9. bileşikler zayıf, geride kalan tüm bileşikler ise asidik özellik göstermektedir.

Farklı çözücülerdeki 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiklerinin asitlikleri incelendiğinde tüm bileşiklerin 2-propanol ortamında daha kuvvetli asidik, asetonitril ortamında ise daha zayıf asidik özellik göstermişlerdir.

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

Her bir çözücüye göre bileşikler incelendiğinde asitlik kuvvetinin azalışı 2-propanol ortamında; 4>2=10>1>5>7>3>6>9>8, *N,N*-dimetilformamid ortamında; 5>1>3>4> 7 >10>2>6>9>8, *tert*-butanol ortamında, 1> 4>9>6>2> 3 >7>5>8>10, asetonitril ortamında, 2>10>3> 7 >5>8 = 4>1>9>6 şeklinde belirlendi. 2-propanol ortamında 4., *N,N*-dimetilformamid ortamında 5., *tert*-butanol ortamında 1. ve asetonitril ortamında 2. bileşik daha asidik özellik gösterirken, 2-propanol ve *N,N*-dimetilformamid ortamında 8. bileşik, *tert*-butanol ortamında 10. bileşik ve asetonitril ortamında ise 6. bileşik daha zayıf asidik özellik gösterdi.

Çözücülerin farklılaştırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde tüm bileşiklerin çalışılan çözücüler içerisinde farklılaştırıldığı görüldü.

Yarı nötralizasyon metoduna göre potansiyometrik yöntemle elde edilen deneysel sonuçları teorik sonuçlar ile karşılaştırdığımızda aşağıdaki tabloda verilen % hata değerleri elde edildi.

Tablo 21. Çalışılan on adet yeni 1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiğinin deneysel ve teorik pKa değerlerinin karşılaştırılması ve % hata değerleri.

Bileşik	Çözücü	pKa (Deneysel)	pKa (Teorik)	% Hata
1	2-Propanol	11,48 ± 0,11	13,28	-15,68
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12,64 ± 0,15	14,12	-11,74
	<i>Tert</i> -Butanol	12,47 ± 0,09	14,22	-14,01
	Asetonitril	16,39 ± 0,10	19,21	-17,23
2	2-Propanol	11,46 ± 0,13	13,39	-16,81
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12,86 ± 0,08	14,34	-11,48
	<i>Tert</i> -Butanol	13,85 ± 0,12	15,50	-11,88
	Asetonitril	15,41 ± 0,11	18,94	-22,92
3	2-Propanol	11,74 ± 0,10	14,38	-22,47
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12,76 ± 0,08	14,33	-12,33
	<i>Tert</i> -Butanol	14,47 ± 0,12	16,33	-12,87
	Asetonitril	15,73 ± 0,13	17,69	-12,46
4	2-Propanol	11,45 ± 0,07	14,15	-23,58
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12,77 ± 0,12	14,51	-13,64
	<i>Tert</i> -Butanol	12,71 ± 0,11	15,44	-21,44
	Asetonitril	16,10 ± 0,09	18,08	-12,30
5	2-Propanol	11,62 ± 0,10	14,03	-20,75
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12,43 ± 0,06	15,15	-21,90
	<i>Tert</i> -Butanol	14,73 ± 0,09	18,26	-23,99
	Asetonitril	15,90 ± 0,12	17,87	-12,39
6	2-Propanol	11,94 ± 0,08	13,38	-12,09
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	13,01 ± 0,13	15,19	-16,77
	<i>Tert</i> -Butanol	13,25 ± 0,12	15,89	-19,96
	Asetonitril	16,53 ± 0,08	18,45	-11,63
7	2-Propanol	11,71 ± 0,11	13,24	-13,07
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12,80 ± 0,10	14,42	-12,66
	<i>Tert</i> -Butanol	14,63 ± 0,08	16,13	-10,23
	Asetonitril	15,75 ± 0,06	18,63	-18,27
8	2-Propanol	12,88 ± 0,13	14,57	-13,11
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	13,32 ± 0,06	14,97	-12,40
	<i>Tert</i> -Butanol	14,83 ± 0,12	17,05	-14,96
	Asetonitril	16,00 ± 0,08	18,61	-16,31
9	2-Propanol	12,00 ± 0,07	13,54	-12,83
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	13,10 ± 0,09	14,60	-11,45
	<i>Tert</i> -Butanol	13,21 ± 0,12	14,94	-13,10
	Asetonitril	16,50 ± 0,06	18,31	-10,94
10	2-Propanol	11,46 ± 0,05	12,96	-13,13
	<i>N,N</i> -Dimetilformamid	12,84 ± 0,11	15,57	-21,26
	<i>Tert</i> -Butanol	15,07 ± 0,12	17,84	-18,39
	Asetonitril	15,44 ± 0,08	17,70	-14,62

Yukarıda ki tablodan da görüldüğü gibi, deneysel sonuçlar ile teorik değerler arasında çok büyük farklar elde edilmedi. En düşük hata yüzdesi *tert*-Butanol ortamında 7. bileşikte % -10.23 iken en büyük hata yüzdesi *tert*-Butanol ortamında 5. Bileşikte % -23.99 olarak hesaplandı.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmamızda 10 farklı 4-[[5-süstitüe-2-hidroksifenil)metilen]amino]-5-süstitüe -2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on türevi bileşiği deneysel olarak potansiyometrik titrasyon yöntemi ile dört farklı susuz ortam çözücüsü (2-propanol, *N,N*-dimetilformamid (DMF), *tert*-butanol ve asetonitril) içerisinde yarı nötralizasyon metoduna göre, teorik olarak ise SPARC bilgisayar programı yardımı ile pKa değerlerinin hesaplanması yapılmıştır.

Bu çalışmayı daha zenginleştirmek amacı ile çalışılan çözücü sayısı daha da artırılarak birçok ortam için pKa'ların belirlenmesi sağlanabilir. Bu çalışmamızda Amfiprotik çözücü grubu içerisinde nötral çözücü olarak sadece 2-propanol ve *tert*-butanol seçildi, bu çözücülere maddelerin çözünürlükleri de göz önüne alınarak su, metanol, etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, etilen glikol gibi çözücülerde ilave edilebilir. Dipolar aprotik çözücü grubu içerisinde ise Protofilik alt grubundan *N,N*-dimetilformamid seçildi. Bu çözücüye ilave olarak bu gruptan dimetilsülfoksit, pridin, tetrahidrofuran, dioksan gibi çözücülerde ilave edilerek bu ortamdaki pKa değerleri belirlenebilir. Dipolar aprotik çözücü grubunun diğer bir alt grubu olan protofobik alt grubundan biz asetonitrili kullandık, aynı şekilde bu gruptan da propilen karbonat, sülfolan, nitrometan, aseton, metilisobutilketon gibi çözücülerde kullanılabilir.

Günümüzde deneysel pKa tayinleri için birçok yöntem kullanılmaktadır. Biz elektroanalitik yöntemlerden sadece potansiyometrik titrasyon yöntemini kullandık. Farklı olarak yine bir elektroanalitik yöntem olan kondüktometri de kullanılabilir. Bunların dışında, voltametri, kalorimetri, nükleer magnetik rezonans (NMR), elektroforez, yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC), UV/GB spektroskopisi, florometri, polarimetri, kinetik metotlar gibi bir çok farklı metotlar yardımı ile bu moleküllerin pKa değerleri hesaplanabilir ve verilerin karşılaştırmaları yapılabilir.

Teorik pKa ile ilgili olarak da birçok farklı gelişmiş bilgisayar programları kullanılmaktadır. Biz bu programlardan SPARC'ı kullandık. ACDLab, Gaussian, QSAR gibi birçok program kullanılarak çalışma daha da zenginleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Alkan, M., Yüksek, H., İslamoğlu, F., Bahçeci, Ş, Calapoğlu, M., Elmastaş, M., Akşit H. and Özdemir M., 2007.** A Study on 4-Acylamino-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-Ones. *Molecules*, 12, 1805-1816.
- Atkinson, M.R and Poyla, J.B., 1954.** N-Substitution of some 1,2,4-triazoles. *Journal of the American Chemical Society*, 76, 141-145.
- Bekircan, O., İslamoğlu F., Mentese, E. and Kahveci, B., 2014.** Synthesis of Unsymmetrical 3,5-Disubstitue 1,2,4-Triazole Derivatives with Their pKa Values. *Revista De Chimie*, 65(1), 20-25.
- Benoit, R.L., Mackinnon, M.J. and Bergeron, L., 1981.** Basicity of *N*-substituted anilines and pyridine in dimethyl sulfoxide. *Canadian Journal of Chemistry*, 59, 1501-1504.
- Bladin, JA., 1885.** Ueber Von Dicyanphenylhydrazin Abgeleitete Verbindungen. *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 18, 1544-1551.
- Bruckenstein, S. and Kolthoff, I.M., 1956.** Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. II. Spectrophotometric Determination of the Ionization and Dissociation Constants of *p,p'*-Dimethylaminoazobenzene and Pyridine. The Abnormal Effect of Water on Indicator Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 78, 10-15.
- Bruckenstein, S. and Kolthoff, I.M., 1956.** Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. III. Acidity Scale. Potentiometric Determination of Dissociation Constants of Acids. Bases and Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 78, 2974-2979.
- Bruckenstein, S. and Kolthoff, I.M., 1957.** Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. V. The Effect of Water on Potentiometric and Indicator End-Points in Acid-Base Titrations in Acetic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 79, 5915-5921.
- Conant, J.B. and Hall, N.F., 1927.** A Study of Superacid Solutions. I. The Use of the Chloranil Electrode in Glacial Acetic Acid and the strength of Certain Weak Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 49, 3047-3061.
- Conant, J.B. and Werner, T.H., 1930.** The Determination of the Strength of Weak Bases and Pseudo Bases in Glacial Acetic Acid Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 52, 4436-4450.
- Eweiss, N.F., Bahajaj, A.A. and Elsherbini, E.A., 1986.** Synthesis of Heterocycles Part VI. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some 4-amino-5-aryl-1,2,4-triazole-3-thiones and Their Derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 23, 1454-1458.

- Fleck, F. Balzer, H. and Aebli, H., 1977.** Fluorescent 1,2,3-triazole Derivatives of 3-phenyl coumarin. United States Patent, 4, 006, 158.
- Folin, D. and Wentworth, A.H., 1910.** A New Method for the Determination of Fat and Fatty Acids in Feces. Journal of Biological Chemistry, 7, 421-426.
- Fritz, J.S., 1950.** Titration of Bases in Non-aqueous Solvents. Analytical Chemistry, 22, 1028-1029.
- Fritz, J.S. and Brugett, C.A., 1972.** Titration of Amines in Acetone. Analytical Chemistry, 44, 1673-1674.
- Fritz, J.S. and Fulda, M.O., 1953.** Titration of Weak Bases in Acetic Anhydride Solvent Mixtures. Analytical Chemistry, 25, 1837-1839.
- Fritz, J.S. and Keen, R.T., 1952.** Determination of Sulfa Drugs and Sulfonamides. Analytical Chemistry, 24, 308-310.
- Fritz, J.S. and Lisicki, N.M., 1951.** Titration of Acids in Non-aqueous Solvents. Analytical Chemistry, 23, 589-591.
- Fritz, J.S., Moye, A.J. and Richard, M.J., 1957.** Titration of Nitroaromatic Amines as Acids. Analytical Chemistry, 29, 1685-1688.
- George, K., 1984.** Longevity of Guard Cell Chloroplast Under Toxication. Current Science, 53, 149-150.
- Gündüz, N., Gündüz, T., Kılıç, E., Öztaş, S.G., Tüzün, M., Shaw, L.S. and Shaw, R.A., 1987.** Structure and Basicity. Part 10. Conductometric and Potentiometric Titrations of Some Cyclotriphosphazatrienes in Non-aqueous Media. The Conductivities of Alkali metal Acetates on Titration With Perchloric Acid in Acetic Acid. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 925-930.
- Gündüz, T., 1987.** Susuz Ortam Reaksiyonları. Gazi Kitabevi, 1. Baskı, ISBN: 975-9313-25-4, 2-13.
- Gündüz, T., 1996.** Kalitatif Analiz Ders Kitabı, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 143.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. and Gürkan, P., 1987.** Titrations in Non-aqueous Media: Part VI. Effects of Substituents on Basicity or Acidity of N-Salicylidene-2-hydroxyaniline. Analyst, 112, 1057-1061.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. and Kenar, A., 1986.** Titrations in Non-aqueous Media: Part III. Basicity Order of Aniline, N-Alkyl and N-Aryl Substituted Anilines and Pyridine in Nitrobenzene Solvent. Analyst, 111, 1103-1105.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. and Kenar, A., 1987.** Titrations in Non-aqueous Media: Part VII. Basicity Order of Alkylammonium Acetates in the

- Presence of Mercury (II) Acetate in Nitrobenzene-Acetic Acid Mixture. *Analyst*, 112,1377-1379.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kenar, A. and Çetinel, G., 1986.** Titrations in Non-aqueous Media: Part II. Basicity Order of Aliphatic Amines in Nitrobenzene Solvent. *Analyst*, 111, 1099-1101.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, Z., Kılıç, E. and Kenar, A., 1988.** Titrations in Non-aqueous Media: Part XI. Basicities of Open-chain and Cyclic Polyether Derivatives of Aniline. *Analyst*, 113, 965-968.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O. and Kenar, A., 1987.** Titrations in Non-aqueous Media: Part VII. Effects of Substituents on Basicity on Aniline. *Analyst*, 112, 1373-1376.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Ertüzün, V. and Çetinel, G., 1986.** Titrations in Non-aqueous Media: Part V. Acid-Base Behaviour of Substituted 2-Amino-3-cyanofurans, 2-Amino-3-cyanothiophenes and 2-Amino-3-cyanopyrrole and their Schiff Bases with Salicylaldehyde and 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde. *Analyst*, 111, 1439-1442.
- Gündüz, T. and Kılıç, E., 1986.** Titrations in Non-aqueous Media: Part I. Determination of Factors Influencing The Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent. *Analyst*, 111, 949-953.
- Gürsoy K. Ö., Yüksek, H. and İslamoğlu, F., 2012.** "Invitro Antioxidant Acidic Properties of Novel 4-(5-Methyl-2-Thienylmethyleneamino)-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-one Derivatives. Synthesis and Characterization", *Revista De Chimie*, 63(11), 1103-1111.
- Gürsoy K. Ö., Yüksek, H. and İslamoğlu, F., 2013.** Synthesis and *Invitro* Antioxidant Activities of Novel 4-(3-Methyl-2-Thienylmethylene-amino)-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-One Derivatives with Their Acidic Properties. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 35(4), 1179-1190.
- Hall, N.F. and Werner, T.H., 1928.** A Study of Superacid Solutions. III. The Titration and Dilution Curves of Bases Dissolved in Acetic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 50, 2367-2386.
- Holla, B.S., Soronji, B.K., Sooryanarayana, R., Akberali, P.M., Kamari, NS. and Sherty V, 2001.** Synthesis of Some Halogen Containing 1,2,4-Triazolo-1,3,4-Thiozines and Their Antibacterial and Anticancer Screening Studies. Part 1, *II Farmaco*, 56, 565-570.
- Izutsu, K., Kolthoff, I.M., Fuinaga, T., Hattori, M. and Chantooni, M.K., 1977.** Acid-Base Equilibriums of Some Acids in Propylene Carbonate. *Analytical Chemistry*, 49, 503-508.
- İslamoğlu, F. and Kahveci, B., 2011.** Determination of the pKa of Some Triazole Derivatives by the Potentiometric Method in Dioxan-Water Mixtures. *Oriental Journal of Chemistry*, 27(4), 1451-1456.

- İslamoğlu, F., Aksu, İ., Kahveci, B. and Bekircan, O., 2010a.** Determination of Protonation Constants Values of Some 3-Alkyl(Aryl)-4-(p-t-Butyl (Benzyl/Benzyliden) Amino)-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazole-5-One Derivatives in Ethanol Water Mixtures. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 24(2), 185-192.
- İslamoğlu, F., Aksu, İ., Özil, M., Akyüz, E., Menteşe, E. and Kahveci, B., 2010b.** Determination of the protonation constant of some new 3-Alkyl(Aryl)-4-(p-Carboxyphenyl)-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazole-5-One Derivative Compounds with Spectrophotometric Method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2(3), 551-558.
- İslamoğlu, F., Çolak, E., and Bal, E., 2013a.** Determination of pKa Values of Some New Triazole Derivatives Using Different Methods. *Revista De Chimie*, 64(1), 31-37.
- İslamoğlu, F., Kahveci, B. and Akyüz, E., 2011a.** Determination of Protonation Constants of Some 3-Alkyl(Aryl)-4-(p-tert-Butyl(Benzyl/Benzyliden)Amino)-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazole-5-One Derivatives with Spectrophotometric Method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3(3), 822-830.
- İslamoğlu, F., Kahveci, B. and Bekircan, O., 2009a.** Synthesis of Some 1,2,4-Triazole Derivatives and Determination of Protonation Constant. *Asian Journal of Chemistry*, 21(7), 5523-5534.
- İslamoğlu, F., Kahveci, B. and İslamoğlu, Y., 2007.** Determination of the Protonation Constants of Some 3-Alkyl(Aryl)-4-(SubstitutedBenzylamino)-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-ones by the Potentiometric Method in Ethanol-Water Mixtures. *South African Journal of Chemistry*, 60, 36-41.
- İslamoğlu, F., Kahveci, B., Özil, M. and Akyüz, E., 2008.** Studies on the Protonation Constants of Some Triazoles in Ethanol-Water Mixtures. *Asian Journal of Chemistry*, 20(5), 3569-3578.
- İslamoğlu, F., Kahveci, B., Özil, M., Akyüz, E., Menteşe, E. and Ekinci, A.P., 2009c.** Determination of the Protonation Constants of Triazole Derivatives in Non-Aqueous Solvents. *Asian Journal of Chemistry*, 21(2), 1453-1459.
- İslamoğlu, F., Menteşe, E., Özil, M., Akyüz Turumtay, E. and Kahveci, B., 2013b.** Microwave-Assisted Synthesis of Some 1,2,4-Triazol-3-Ones and Potentiometric Determination of Their pKa in Amfiprotic and Dipolar Aprotic-Water Mixtures. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5(1), 91-98.
- İslamoğlu, F., Şaşmaz, S., Aksu, İ. and Kantar, C., 2010c.** Determination of pKa Values of Some Phthalocyanines in Non-aqueous Dipolar Aprotic (Protofilic) Solvents. *International Journal of Pure and Applied Chemistry*, 5(3), 225-230.
- İslamoğlu, F., Usta, A., Aksu, İ. and Yaylı, N., 2009b.** Determination of the Protonation Constants of Some Chalcones [(2*E*)-1-(Substituted-Methylthiophene-

- 2-yl)-3-(Substituted-Pyridinyl) Prop-2-En-1-Ones] by the Potentiometric Method in Non-aqueous Solvents. *Der Pharma Chemica*, 1(2), 153-161.
- İslamoğlu, F., Yüksek, H. and Özdemir, M., 2011b.** Acidic Properties of Some 1,2,4-Triazole Derivatives in Non-aqueous Media. *Der Chemica Sinica*, 2(3), 117-124.
- İslamoğlu, F., 2008.** Determination of pKa Values of Some 4-(Substitutedbenzylamino)-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-one Derivatives in Non-aqueous Solvents. *International Journal of Pure and Applied Chemistry*, 3(2), 139-144.
- Kahveci, B., Mentеше, E., Akkaya E., Yılmaz, F., Doğan, İ. and Özel, A., 2014.** Synthesis of Some Novel 1,2,4-Triazol-3-one Derivatives Bearing the Salicyl Moiety and Their Anticonvulsant Activities. *Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Sciences*, 347, 449–455.
- Kenar, A., 1991.** Susuz Ortamlarda Cerayan Eden Nötralleşme Reaksiyonlarının İncelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara, Türkiye, 99 s., 26-28.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Akay, M.A., 1994.** The Non-aqueous Titrimetric Assay of Selected Antibiotics Using Tetra-N-Butylammonium Hydroxide as Titrant. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 12, 347-352.
- Kolthoff, I.M., 1974.** Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents. *Analytical Chemistry*, 46, 1992-2003.
- Smith, M.B and March, J., 1985.** *Advanced Organic Chemistry: Reactions Mechanisms and Structure*. John Wiley and Sons, 6th Edition, ISBN: 978-0-471-72091-1, 999 p., 356.
- Markunas, P.C. and Riddick, J.A., 1952.** Titrimetry in Glacial Acetic Acid. *Analytical Chemistry*, 24, 312-313.
- Marple, L.W. and Fritz, J.S., 1962.** Potentiometric Studies of the Titration of Weak Acids with Tetrabutylammonium Hydroxide. *Analytical Chemistry*, 34, 796-800.
- Mentеше, E., İslamoğlu, F. and Kahveci B., 2012.** Microwave-Assisted Synthesis of Some New Benzylidenamino Compounds and Potentiometric Determination of Their pKa. *Revue Roumaine De Chimie*, 57(11), 907-913.
- Mentеше, E., İslamoğlu, F., Bal, E. and Kahveci B., 2013.** Microwave-Assisted Synthesis of New Some Benzimidazole Derivatives and Determination of Protonation Constant of These Compounds in Non-aqueous Media. *European Journal of Chemistry*, 4(1), 25-28.
- Miessler, G.L. and Tarr, D.A., 2002.** *İnorganik kimya*. Palme Yayıncılık, 3. Baskı, 642 sayfa (Çeviri N. Karacan ve P. Gürkan), 242-246.

- Mori, S., Ttakeuchi, Y. and Toyamo, M., 1985.** Amitrole Of The Liver Following Subchronic Administion To Mice. Toxicology Letters. 29, 145-142.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2008.** Anorganik Kimya, Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım, 4. Baskı, ISBN: 978-605-5911-00-3, 518 s., 283-290.
- Özil, M., İslamoğlu, F., Mentеше E. and Kahveci, B., 2010.** Microwave-Assisted Synthesis of Novel 5-(4-Trifluoromethylphenyl)-2,4-Dihydro-3H-1,2,4-Triazol-3-ones and Potentiometric Determination of Their pKa in Non-aqueous Solvents. Helvetica Chimica Acta, 93(10), 1967-1974.
- Pifer, C.W., Wollish, E.G. and Schmall, M., 1953.** Titrations in Non-aqueous Solutions. Analytical Chemistry, 25, 310-314.
- Price, G.C. and Whiting, M.C., 1963.** Decomposition Rates at Different Tempeatures in Below 25°C. Chemistry and Industry, 775.
- Reyes, A. and Scott , R.M., 1980.** Specific Effects of Dimethyl Sulfoxide on the Relative Basicities of Aliphatic Amines. The Journal of Physical Chemistry, 84, 3600-3603.
- Rochester, C., Cockerill, H. and Lamper., 1971.** Acidity function, Academic Press, ISBN: 0-12-590850-4, 300 p., 123-124.
- Sardoğan, T., Kir E., 2009.** Potentiometric Determination of pKa Values of Some Quinolones in Methanol-water and Acetonitrile-water Binary Mixtures. Chemia Analityczna, 54, 629-642.
- Solomons, T.W. and Fryhle, C.B. 2002.** Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, 7. Baskı, ISBN: 975-8431-87-0, 1260 s., Okay, G., Yıldırım, Y. (Ç. Ed.), 312-314.
- Solomons, T.W.G., 1996.** Organic Chemistry, John Wiley&Sons, 6th Edition, ISBN: 0471290262, 1218 p., 647-652..
- Streuli, C.A., 1958 .** Basic Behavior of Molecules and Ions in Acetic Anhydride. Analytical Chemistry, 30, 997-1000.
- Streuli, C.A., 1959.** Titration Characteristics of Organic Bases in Nitromethane. Analytical Chemistry, 31, 1652-1654.
- Streuli, C.A., 1960.** Relative Acidities of Substituted Phenols in Pyridine and Water. Analytical Chemistry, 32, 407-410.
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 1999.** Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, 7.Baskı, ISBN: 9789757313496, 475 s., 216-223.
- Vespe, V. and Fritz, J.S., 1952.** Titration of Barbiturates and Sulfa Drugs on Non-aqueous Solution. Journal of American Pharmacists Association, 41, 197-199.

- Yanardağ, T., 2004.** Çinkonun Sulu Çözeltilerindeki Korozyonuna Organik Maddelerin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yüksek, H., Alkan, M., İslamoğlu, F., Bahçeci Ş., Elmastaş, M., Calapoğlu, M. and Özdemir, M., 2008.** Synthesis, Potentiometric Titrations and Antioxidant Activities of Some 4-Acylamino-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-One Derivatives. Asian Journal of Chemistry, 20(7), 5311-5321.
- Yüksek, H., İslamoğlu, F., Gürsoy K. Ö., Bahçeci, Ş., Bekar, M. and Aksoy, M., 2011.** *In-Vitro* Antioxidat Activities of Some New 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-Ones Having Thiophene Ring with Their Acidic Properties. E-Journal of Chemistry, 8(4), 1734-1746.
- Zor, D. L., 1988.** Organik Bileşiklerin Asitlik ve Bazlıkları, İstanbul Üniversitesi Baskısı, Yüksek Lisans Ders Notları.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep levent, 12/04/1989 tarihinde Rize’de doğdu. İlköğretimini 1996 yılında Rize ilinde Kurtuluş İlköğretim Okulu’nda ve Ortaöğretimini 2003 yılında Rize ilinde Fener Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi’nde tamamladı. 05/09/2008 tarihinde başladığı lisans eğitimini 29/06/2012 tarihinde Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde tamamladı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü’nde başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir.