

T.C
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YENİ 1,2,4-TRIAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLERİN pKa
DEĞERLERİNİN POTANSİYOMETRİK TİTRASYON
METODU İLE SUSUZ ORTAMDA İNCELENMESİ

Emriye ÇOLAK

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE - 2011

T.C
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI YENİ 1,2,4-TRIAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLERİN pKa
DEĞERLERİNİN POTANSİYOMETRİK TİTRASYON METODU İLE
SUSUZ ORTAMDA İNCELENMESİ

Emriye ÇOLAK

YÜKSEK LİSANS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21/06 /2011

Tezin Savunma Tarihi : 18/07/2011

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Ümmühan OCAK

Jüri Üyesi : Yrd.Doç.Dr. Muammer KAVANOZ

Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Fatih YILMAZ



RİZE 2011

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Rize Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Bazı yeni sentezlenmiş 1,2,4-triazol türevi bileşiklerin amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerde TBAH ile potansiyometrik yöntem kullanılarak pK_a değerleri tayin edilmiştir.

Bu konunun seçiminde, deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde, tezimin yazılmasında ve düzeltilmesinde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmada kullandığım yeni sentezlenmiş 1,2,4-triazol türevi bileşiklerini çalışmam için kullanmamızı sağlayan ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Bahittin KAHVECİ'ye ve ayrıca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman destek olan bölümdeki değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında olduğu gibi yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca benden maddi manevi her türlü desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili annem Hatice ÇOLAK'a, babam Durali ÇOLAK'a, kardeşlerime ve ayrıca sevgili nişanlım Muzaffer UZUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emriye ÇOLAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri.....	2
1.2. Çözücü Seçimi.....	3
1.3. Çözücülerin Sınıflandırılması.....	4
1.4. Susuz Ortam Çözücüleri.....	5
1.4.1. Organik Çözücüler.....	5
1.4.1.1. Amfiprotik Çözücüler.....	5
1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler.....	7
1.4.1.3. İnert Çözücüler.....	8
1.4.2. Anorganik Çözücüler.....	9
1.5. Çözücülerin Genel Özellikleri.....	9
1.5.1. Çözme Kuvveti.....	9
1.5.2. Solvasyon.....	10
1.5.3. Solvoliz.....	11
1.5.4. Assosiasyon.....	12
1.6. Homokonjugasyon ve Heterokonjugasyon.....	13
1.7. Otoprotoliz.....	14
1.8. Dielektrik Sabiti.....	15
1.9. Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi.....	16
1.10. Çözücünün Asitliği ve Bazlığı.....	18
1.11. Asidik Titrantlar.....	21

1.12.	Bazik Titrantlar.....	22
1.13.	pH'ın Anlamı.....	23
1.14.	Susuz Ortamda pH Değeri.....	23
1.15.	Çözücüler ve pH Ölçümü.....	25
1.16.	Asitlik Sabitinin Belirlenmesi ve Formüllendirilmesi.....	27
1.17.	Titration Eğrisi.....	29
1.18.	Susuz Ortam Titrationlarına Etki Eden Etkenler.....	30
1.18.1.	Su Etkisi.....	30
1.18.2.	Sıcaklık Etkisi.....	31
1.18.3.	Tuz Etkisi.....	32
1.18.4.	Sülfat İyonu Etkisi.....	32
1.18.5.	-SH ve =S Grubunun Etkisi.....	33
1.19.	Potansiyometrik Titrationlar.....	33
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	35
2.1.	Deneşlerde Kullanılan Madde ve Cihazlar.....	35
2.1.1.	Çalışılan Maddeler.....	35
2.1.2.	Çözücüler.....	41
2.1.3.	Titrantlar.....	41
2.1.4.	Cihazlar.....	41
2.2.	Hazırlanan Çözeltiler.....	42
2.3.	Deneşin Yapılışı.....	42
2.4.	Yarı Nötralizasyon Metodu ile Asitlik Sabiti Tayini.....	43
2.5.	Yarı Nötralizasyon Metodu ile Dönüm Noktası Tayini.....	43
3.	BULGULAR.....	48
4.	TARTIŞMA.....	97
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	101
	KAYNAKLAR.....	108
	ÖZGEÇMİŞ.....	112

ÖZET

On iki 1,2,4-triazol türevi bileşiği ilk kez sentezlenerek bunların potansiyometrik incelemesi yapıldı. Bu bileşiklerin biyolojik aktif oldukları tespit edilmiştir. Bu nedenle pek çok pratik uygulamada önem kazanmışlardır. Sentezlenen bileşiklerin sudaki çözünürlükleri çok küçük olduğundan susuz ortam tercih edildi. Çözücülerin seçiminde çözücünün farklı çözücü gruplarından olması, susuz ortam çözücüsü olarak yaygın kullanılması, dielektrik sabitleri ve otoprotoliz sabitlerinin farklı olması önemli etken oldu. Susuz ortamda çözücü olarak amfiprotik nötral çözücülerden 2-propanol ve *tert*-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden asetonitril ve *N,N*-dimetilformamid tercih edildi. Titrant olarak susuz ortam titrasyonlarında geniş kullanım alanı olan tetrabutylamonyum hidroksitin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı. Asitlik tayininde titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesi için kullanılan potansiyometrik metot uygulandı. Titrasyon sonucunda elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verildi. Grafikler incelendiğinde tipik sigmoid titrasyon eğrileri elde edildi. Yarı nötralizasyon metoduyla elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplandı. Elde edilen bilgilere göre bileşiklerin asitlik kuvvetlerinin çözücülerde farklılaştığı belirlendi. On iki yeni 1,2,4-triazol türevi bileşiğinin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri, çözücünün dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti ve seviyeleme-farklandırma etkileri incelendi. Bileşiklerin pK_a değerleri 2-propanolde 12.82 - 16.03, *N,N*-dimetilformamidte 15.21 - 17.03, *tert*-butil alkolde 14.17 - 16.39 ve asetonitrilde 15.00 - 18.32 arasındadır.

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

SUMMARY

DETERMINATION OF pK_a VALUES SOME NEW 1,2,4-TRIAZOLE DERIVATIVE COMPOUNDS WITH POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD IN NON – AQUEOUS MEDIA

Twelve new 1,2,4-triazole derivative compounds were first time synthesized and investigated by potentiometric method. It was determined that the triazoles were biological active compounds. Because of that, the triazole compounds are very important in many practical application. Because of scarcely low solubility of the compounds in water, non-aqueous media were used. The following principles were considered in choosing the non-aqueous solvents used; They should be widely used in the non-aqueous solution media, be from different solvents groups, and have distinct autoprotolysis constants. In non-aqueous medium, 2-propanol and *tert*-butyl alcohol among the amphiprotic type, and acetonitrile and *N,N*-dimethylformamide among the dipolar aprotic type were taken as solvent. Tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) in 2-propanol, a titrant widely used in non-aqueous titrations, was used as titrant in all titrations. The potentiometric method used in determining the end-points in titrimetric analyses was utilized for the determination of acidity. The results obtained from the titrations are presented in tables and graphs. Typical sigmoid shaped titration curves are observed in the graphs. The acidity constants of the compounds in the solvents chosen were calculated using the graphs and the data obtained with half-neutralization method. The acidity strength of the compounds was observed to differ from the information obtained. The acidity strength of twelve 1,2,4-triazole derivative compounds in different solvents, dielectric constant of the solvents, autoprotolysis constant and leveling-differentiation effects were investigated. pK_a values of compounds were in the range of 12.82 - 16.03 for 2-propanol, 15.21 - 17.03 for *N,N*-dimethylformamide, 14.17 - 16.39 for *tert*-butyl alcohol, 15.00 - 18.32 for acetonitrile.

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

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. % Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asitteki çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asidin 0.05 M 'lık çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyonu	30
Şekil 2. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on ...	35
Şekil 3. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on.	35
Şekil 4. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on ...	36
Şekil 5. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on ...	36
Şekil 6. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on .	37
Şekil 7. 3-metil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on	37
Şekil 8. 3-fenil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on.....	38
Şekil 9. 3-benzil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on	38
Şekil 10. 3-etil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on.....	39
Şekil 11. 3-(4-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on..	39
Şekil 12. 3-(4-klorobenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on..	40
Şekil 13. 3-(3-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on..	40
Şekil 14. Potansiyometrik titrasyon düzeneği.....	42
Şekil 15. 10 ⁻³ M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on 0.05 M TBAH ile <i>tert</i> -butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen mL-mV grafiği.....	46
Şekil 16. 10 ⁻³ M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on 0.05 M TBAH ile <i>tert</i> -butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ eğrisi	46
Şekil 17. 10 ⁻³ M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on 0.05 M TBAH ile <i>tert</i> -butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ eğrisi	47
Şekil 18. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği	50
Şekil 19. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan	

	elde edilen mV-mL grafiği	50
Şekil 20.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği	51
Şekil 21.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği	51
Şekil 22.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği.....	52
Şekil 23.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	54
Şekil 24.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	54
Şekil 25.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği.....	55
Şekil 26.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği.....	55
Şekil 27.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği.....	56
Şekil 28.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	58
Şekil 29.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve	

	asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	58
Şekil 30.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği.....	59
Şekil 31.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği.....	59
Şekil 32.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği.....	60
Şekil 33.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	62
Şekil 34.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	62
Şekil 35.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği.....	63
Şekil 36.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği.....	63
Şekil 37.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği.....	64
Şekil 38.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	66
Şekil 39.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on	

	bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	66
Şekil 40.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔE/ΔV-mL grafiği.....	67
Şekil 41.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen Δ ² E/ΔV ² -mL grafiği.....	67
Şekil 42.	3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔV/ΔE-mL grafiği.....	68
Şekil 43.	3-metil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	70
Şekil 44.	3-metil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	70
Şekil 45.	3-metil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔE/ΔV-mL grafiği.....	71
Şekil 46.	3-metil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen Δ ² E/ΔV ² -mL grafiği.....	71
Şekil 47.	3-metil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔV/ΔE-mL grafiği.....	72
Şekil 48.	3-fenil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	74
Şekil 49.	3-fenil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşğinin	

	2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	74
Şekil 50.	3-fenil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği.....	75
Şekil 51.	3-fenil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği.....	75
Şekil 52.	3-fenil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği.....	76
Şekil 53.	3-benzil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2- propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	78
Şekil 54.	3-benzil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	78
Şekil 55.	3-benzil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği.....	79
Şekil 56.	3-benzil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği.....	79
Şekil 57.	3-benzil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği.....	80
Şekil 58.	3-etil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	82

Şekil 59.	3-etil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	82
Şekil 60.	3-etil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği.....	83
Şekil 61.	3-etil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği.....	83
Şekil 62.	3-etil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği.....	84
Şekil 63.	3-(4-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	86
Şekil 64.	3-(4-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	86
Şekil 65.	3-(4-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği.....	87
Şekil 66.	3-(4-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği.....	87
Şekil 67.	3-(4-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği.....	88
Şekil 68.	3-(4-klorobenil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	90

Şekil 69.	3-(4-klorobenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	90
Şekil 70.	3-(4-klorobenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔE/ΔV-mL grafiği.....	91
Şekil 71.	3-(4-klorobenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen Δ ² E/ΔV ² -mL grafiği.....	91
Şekil 72.	3-(4-klorobenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔV/ΔE-mL grafiği.....	92
Şekil 73.	3-(3-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği.....	94
Şekil 74.	3-(3-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği.....	94
Şekil 75.	3-(3-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔE/ΔV-mL grafiği.....	95
Şekil 76.	3-(3-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen Δ ² E/ΔV ² -mL grafiği.....	95
Şekil 77.	3-(3-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, <i>tert</i> -butanol ve asetonitrildeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔV/ΔE-mL grafiği.....	96

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Çözücülerin sınıflandırılması.....	5
Tablo 2. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki relatif kuvvetleri.....	12
Tablo 3. Bazı susuz ortam çözücülerinin fizikokimyasal özellikleri.....	14
Tablo 4. Bazı aminlerin formik asit ve sudaki pKb değerleri.....	17
Tablo 5. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki disosiasyon sabitleri.....	17
Tablo 6. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titrantlar.....	22
Tablo 7. Çözücülerin 25 °C'de pKa ve diğer özellikleri.....	27
Tablo 8. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin <i>tert</i> -butanoldeki deney sonuçları.....	44
Tablo 9. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin <i>tert</i> -butanoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri.....	45
Tablo 10. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	49
Tablo 11. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	53
Tablo 12. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	57
Tablo 13. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	61
Tablo 14. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	65
Tablo 15. 3-metil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -	

	butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	69
Tablo 16.	3-fenil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	73
Tablo 17.	3-benzil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	77
Tablo 18.	3-etil-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	81
Tablo 19.	3-(4-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	85
Tablo 20.	3-(4-klorobenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	89
Tablo 21.	3-(3-metilbenzil)-4-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.....	93

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Fransız bilim adamı Boyle 1664'te asitlerin tatlarının ekşi olduğunu, turnusol kâğıdının rengini kırmızıya çevirdiğini, suda çözünmeyen hidroksit ve karbonatları çözünür hale getirdiğini ileri sürmüştür. 1766'da Cavendih asitlerin kalay, çinko veya demir gibi aktif metallere etkisi sonucunda hidrojen çıktığını belirtmiştir. 1783'te Lavoisier ametal oksitlerin asidik olduklarını belirtti. Ancak bunun eksik bir belirleme olduğu 1810 yılında Davy'in HCl'in özellikleri üzerine yaptığı çalışma sonucunda belirlenmiştir [1]. 1883 yılında Arrhenius asitleri sulu çözeltiliye H^+ iyonu veren, bazları ise OH^- iyonu veren bileşiktir şeklinde tanımladı. Bu kavram Franklin ve diğerlerinin kapsamlı çalışmalarıyla genişletildi. Su saf halde kendi kendine az miktarda OH^- ve H_3O^+ iyonlarına ayrışır. Su ve suya benzerlik gösteren bileşiklerin kendi kendine ayrışması (otodisiasiyon) şöyle gösterilebilir:



Kendi kendine ayrışması gösterilen çözücüler amfiprotik çözücüler veya amfolitler olarak bilinir. Buradaki çözücüler amfiprotiktir. Susuz ortamda amonyum sistemi için nötralleşme örnekleri şöyledir:



Arrhenius teorisi amfiprotik çözücülerdeki asit baz reaksiyonları için yorumlanabilir. Ancak disosiyasyon olduğunda H_3O^+ vermeyen aprotik çözücüler için geçersizdir. Asit baz tanımına evrensel yaklaşım 1923'te Brønsted-Lowry tarafından gerçekleştirildi. Brønsted-

Lowry'e göre bazlar proton alan, asitler proton veren maddelerdir. Bu tanımlama proton alış verişini içeren bütün nötralleşmeleri içerir. Örnek olarak



denklemleri verilebilir.

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

1923 yılında G.N. Lewis tarafından geliştirilen teoriye göre elektron çifti alan maddeler asit, verenler baz olarak davranır. Bu teoriye göre nötralleşme uygun bir elektron çifti veren ile elektron çifti alan madde reaksiyonunu içerir. Bu teori hidrojen gibi herhangi bir elementle sınırlı değildir [2]. 1910 yılında ilk susuz ortam reaksiyonu Folin ve Wenworth tarafından gerçekleştirilmiştir. 1948 yılında Hall ve arkadaşları etilendiamin ortamında fenolü sodyum etoksitle titre etmiştir. Susuz ortam reaksiyonları 1950'li yıllarda kimyasal bağlar üzerindeki çalışmaların artması, enstrümantal metotların gelişmesi ve çoğalması, özellikle çok saf maddelere ihtiyaç duyulması nedeniyle üzerinde çok durulan bir konu haline gelmiştir ve giderek önem kazanmıştır [3].

1.1.1. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri

Beşli halkada üç azot ihtiva eden bileşiklere triazoller adı verilir. 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol olmak üzere birbirleri ile izomer iki triazol halkası vardır. Her ikisi de aromatik karakterde olan bu halkalarda hidrojen taşıyan azot atomlarının elektronik yapısı pirroldeki azot atomunununki ile aynıdır. Diğer azot atomlarının elektronik durumu ise, diazollerdeki hidrojen taşımayan azot atomlarının durumu gibidir. Triazoller, diazollerden daha zayıf bazik özellik gösterirken tetrazoller üç tersiyer azot atomunun indüktif etkileri sonucu hemen hemen bir alifatik karboksilli asit kadar kuvvetli bir asitlik gösterir.

Zayıf asidik özelliğe sahip 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasının asitliğinin tayini konusunda sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Çalışılan bileşiklere benzer yapıdaki triazol bileşiklerinin çeşitli susuz ortam çözücülerinde asitlikleri tayin edilmiş ve bu bileşiklerin asitlikleri üzerine çözücü etkisi ve strüktürün etkisi incelenmiştir. 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin biyolojik aktiviteleri ise şöyle özetlenebilir: Bu bileşiklerin antifungal, antimikrobiyal, antitümör, anti-HIV, antiviral, antidepresant, tüberkülostatik, iltihap önleyici, yağ miktarını

düşüren, idrar söktürücü, yüksek tansiyon düşürücü, ateş düşürücü, bitki büyüme düzenleyicisi, kan damarı genişleticisi, ritim önleyici, kan şekeri düşürücü, ağrı kesici v.b olmak üzere çok geniş bir alanda biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir.

Yapılan birçok çalışmada 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasının asitliği incelenmiştir [4, 9]. Yapılan bu çalışmalarda farklı gruplardaki çözücüler kullanılarak her bir ortam için asitlikleri belirlenmiştir. Ayrıca çalışma sonuçları çözücü etkisi, substituent etkisi, dielektrik sabiti etkisi ve her bir çözücüdeki asitlik kuvvetleri etkisi yönünden incelenmiştir.

1.2. Çözücü Seçimi

Uygun bir çözücü seçiminde bileşiğin çözücü içindeki çözünürlüğü yapılacak çalışmalarda göz önüne alınmalıdır [10]. Susuz ortam titrasyonlarında pratikte uygun çözücü seçmek ne kadar önemli ise teorik olarak da çözücüde oluşan olayları bilmek o derece önemlidir [11]. Susuz ortam çözücülerini oldukça fazla sayıda olduğu için çözücü seçimi en zor işittir. Bu işlem çözücüler denenerek yapılabilir. Ancak bu seçim de ideal değildir [3]. Teorik olarak çözücü şu özelliklere sahip olmalıdır:

1. Analit asitse iyi bir proton akseptör veya analit bir baz ise iyi bir proton donör olmalıdır. Bu analitin gözlenen asitliğini veya bazlığını artırır.
2. Seviyelemeyi azaltmak için küçük otoprotoliz sabitine sahip olmalıdır.
3. İyon çifti disosiasyonunu azaltmak için dielektrik sabiti büyük olmalıdır [12].

Pratik olarak da bir çözücü;

1. Titrasyonu yapılacak maddeyi, titrantı ve titrasyon esnasında ortamda meydana gelecek maddeleri çözmeli,
2. Geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunabilmeli,
3. Titrasyon esnasında jelimsi veya kristal madde oluşmamalı,
4. Asitlerin titrasyonu için yeterince bazik, bazların titrasyonu için yeterince asidik olmalıdır. Seçilen çözücü gereğinden fazla bazik olursa çözücü moleküllerinin konsantrasyon üstünlüğünden dolayı titrasyonun sonlarında bazik titrant molekülleriyle rekabete girer ve tuttuğu protonun titrantla reaksiyona girmesine engel olur. Bunun sonucunda asit konsantrasyonu düşük bulunur. Çözücü yeterince bazik değilse bu kez titre edilecek asidi yeterince kuvvetlendirmez ve ortamda bazla titre edilecek oranda solvatlaştırılmış proton bulunmaz [3].

5. Dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalı (çözme ve iyonlaşma iyi, potansiyel okumaları kararlı olur).
6. Madde çözücünde bozunmamalı.
7. Dipolar aprotik olmalı, dengeleme etkisi olmamalıdır.
8. Asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecekse bazik safsızlıklar olmamalıdır.
9. Kolay çalışılabilmesi toksik özellik içermemeli ve buhar basıncı küçük olmalı, indikatörün renk değişimini örtecek renge sahip olmamalıdır.

Temelde ideal bir çözücü yoktur. Su ideal çözücü özelliklerine oldukça yakın olduğundan uygulamaların büyük bir bölümünde çözücü olarak kullanılır. Ancak analiz suda çözünmüyorsa susuz ortam çözücüleri kullanılır [12].

1.3. Çözücülerin Sınıflandırılması

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

Asidik veya bazik dissosiasyon, çözücünün katıldığı proton aktarımı veya proton salınımı şeklinde olur ve reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilir:



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

Brönsted, çözücüleri üç temel özellikleri ile vasıflandırmıştır: proton donörlük gücü (asitliği), proton akseptör özelliği (bazlığı) ve iyonlaşma gücü (yüksek dielektrik sabiti ϵ). (+) işareti çözücünün bu özelliğe belirgin derecede sahip olduğunu, (-) işareti zayıf derecede sahip olduğunu, hiçbir özelliği taşımasını ise Tablo 1'in son sırasında verilmiştir.

Kuvvetli asitlerin suda eşit kuvvette olduğu görülür. Protofilik çözücülerde bunların tamamıyla hidrojen iyonu (hidronyum) ve asit anyonuna dönüştüğü bildirilir. Aynı şekilde bütün kuvvetli bazlar su ile eşit miktarda OH⁻'a dönüşür. Kuvvetli asitler arasındaki kuvvet farkı sadece nötral çözücüler veya zayıf bazik karakterli (zayıf protofilik yapıda) olanlarda ortaya çıkar. Böyle çözücülere farklandırma çözücüsü denir [13].

Tablo 1. Çözücülerin sınıflandırılması

Sınıf	Dielektrik Sabiti	Asidik Kuvveti	Bazik Kuvveti	Örnek (Dielektrik Sabiti)
1	+	+	+	Su (78.30)
2	+	+	-	Sülfürik asit (101.00)
3	+	-	+	Etanolamin (37.70)
4	+	-	-	Asetonitril (36.00)
5	-	+	+	Etanol (24.30)
6	-	+	-	Asetik asit (6.10)
7	-	-	+	Pridin (12.30)
8	-	-	-	Benzen (2.30)

1.4. Susuz Ortam Çözücüler

Susuz ortam çözücülerini genel olarak iki gruba ayırılır:

1. Organik çözücüler
2. Anorganik çözücüler

1.4.1. Organik Çözücüler

Organik çözücüler hidrojen bağı söz konusu ise üç gruba ayırılır:

1.4.1.1. Amfiprotik Çözücüler

Bu çözücüler hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülerdir. Amfiprotik çözücüler kendiliğinden iyonlaşabilirler ve otoprotolize uğrarlar [14]. Bu çözücüler üç grupta incelenir.

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



Reaksiyon sonucu meydana gelen SH_2^+ 'ya liyonyum iyonu, S^- 'ye de liyat iyonu denir. Liyonyum iyonu böyle bir çözücüde en kuvvetli brönsted asidi, liyat iyonu ise en kuvvetli brönsted bazıdır. Bundan hareketle çözüldüğünde ortamın SH_2^+ konsantrasyonunu artıran maddeler brönsted asidi, S^- iyonu artıran maddeler de brönsted bazıdır.

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

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

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

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

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

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

Protofilik Çözücüler: Protofilik çözücüler kuvvetli hidrojen bağı akseptörü, zayıf hidrojen bağı donörüdür. Buna etilendiamin, butilamin, tetrametilguanidin gibi çözücüler örnek olarak verilebilir. Bunlardan en çok kullanılan etilendiamindir, bazik özelliği oldukça büyük olması nedeniyle asitleri dengeler. Tetrametilguanidin oldukça bazik bir çözücüdür. Asit karışımları için kullanılır. Ancak havadan nem ve karbondioksit çekmesi gibi istenmeyen özellikleri vardır.

1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler

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

Protofilik Çözücüler: Protofilik çözücülerden en çok kullanılanı dimetil sülfoksittir (DMSO). DMSO alkali metallerle tuz vermesi ve çözücünün proton donör özelliğinin ortaya çıkmasıyla son yıllarda amfiprotik çözücüler arasında yer almaya başlamıştır. DMSO bazik özelliği sudan kuvvetli olduğundan ve otoprotoliz sabiti küçük olduğundan içinde çok zayıf asitler ve asit karışımları titre edilebilir. Ayrıca cam elektrot üzerinde etkisi olmadığından potansiyometrik titrasyonlarda tercih edilir. DMSO'nun bazikliği su ile kıyaslanabilir. *N,N*-dimetilformamid'den az daha kuvvetlidir. DMSO, *N,N*-dimetilformamid gibi bazı asitleri farklandırma etkisi gösterir. DMSO'nun homokonjugasyon eğilimi *N,N*-dimetilformamid'den biraz daha zayıf olarak bulunmuştur [15].

N,N-dimetilformamid asit ve asit karışımlarının titrasyonunda çok kullanılan bir çözücüdür. Çok az da olsa asidik disosiasyon özelliği gösterir. Fakat oluşan liyat iyonu dayanıklı değildir. Bu nedenle dipolar aprotik çözücüler içinde yer alır. Alkali ve amonyum klorürler hariç birçok tuz *N,N*-dimetilformamid'de kolayca çözünür. Klorürlerin çözünmemesinin nedeni klorürle hidrojen bağı vermemeleridir. *N,N*-dimetilformamid zayıf asidik ve nispeten kuvvetli bazik bir aprotik protofilik çözücüdür. Asitlere karşı farklandırma özelliği gösterir. Yüksüz asitler ile "sert" anyonlar bu çözücünde sudan daha zayıftır. Örneğin hidroklorik asit, substitue benzoik asit ve fenoller *N,N*-dimetilformamid'de zayıf asit iken perklorik asit, pikrik asit ve hidrobromik asit bu çözücünde tamamen iyonlaşır. Diğer yandan katyonik asitler, BH^+ , sudakinden 2-10 kez daha kuvvetlidir [15].

Aprotik protofilik çözücülerde homo ve heterokonjugasyon sabitleri protofobik çözücülerden çok daha küçüktür. Bu nedenle hidrojen bağı donör ve akseptör özelliğinin titrasyon eğrisinin keskinliği üzerine etkisi protofilik çözücülerde protofobik çözücülerden çok daha küçüktür [16].

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

Asetonitril çözücü sistemi, pridin çözücü sistemine göre daha kuvvetli bazik bir ortamdır. Glutamik asidin asetonitril ve pridin çözücü sistemlerindeki pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri sırasıyla 7.85, 8.49, 10.98, 12.22 ile verilmiştir. Benzer eğilim aspartik asitte de görülür; değerler 7.00, 7.48, 10.88, 11.63 dür. İki çözücü sistemindeki pK_a değeri farklılığı mono karboksilik asitler için bulunmuştur. Bununla birlikte dönüm noktaları %90 asetonitril-suda %90 pridin-suya göre belirlenenden daha keskindir. Bu bakımdan tek amino asitli bileşiklerin titrasyonları için piridin bazlı çözücü sisteminin asetonitril bazlı çözücü sistemine göre daha iyi olduğu görülmektedir [17]. Protofobik çözücülere sülfolan (TMS, tetra metil sülfon), nitrometan gibi çözücüler örnek olarak verilebilir.

1.4.1.3. İnert Çözücüler

Oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbonlarla bunların halojenlenmesiyle meydana gelen ve oda sıcaklığında sıvı olan hidrokarbon türevlerine inert çözücüler denir. Bu çözücüler asidik ve bazik grup ihtiva etmediğinden dielektrik sabitleri ve dipol momentleri çok küçüktür. İnert çözücüler çok zayıf hidrojen bağı akseptörüdür, donörlükleri çok daha zayıftır. Buna rağmen çözücülere mutlak anlamda inert demek doğru değildir. Benzen molekülü üzerine yapılan çalışmalarda benzen buharlarının dimer halde olduğu ortaya konmuştur. Buna göre benzen molekülü başka benzen molekülü ile etkileştiğine göre başka bir asit veya baz ile de dimerleşebilir. Bu nedenle bu çözücülere mutlak anlamda inert demek doğru değildir [3].

Çözücü karışımları ilginçtir. Çünkü iki çözücü karışımı hem fiziksel (dielektrik sabiti, yoğunluk, viskozite) hem de kimyasal (asit-baz ve akseptör-donör özellikleri) olarak

tamamen farklı bir çözücü özelliği gösterir. Çözücünün önemli bir özelliği asit-baz özelliği ile ilgilidir. Çözücü yapısının asit baz kuvveti için önemlidir. Çözücünün polaritesi kadar afinitesi veya başka bir deyişle çözücünün proton donör ve proton akseptörlüğü özellikle önemlidir. Bunun yanında maddenin iyonlaşma derecesi çözücünün dielektrik sabitine bağlıdır. Ortamın dielektrik sabiti yüksekse kuvvetli iyonlaşma, dielektrik sabiti düşükse daha az iyonlaşma görülür. Ortamın dielektrik sabiti, farklı polaritedeki çözücülerin tam olarak oranı ile değişebilir. Aynı zamanda çözünen asitlerin ve bazların kuvvetini değiştirebilir. Çözme kapasitesinin artması, titrasyon esnasında indikatör renk değişiminin keskinliğinin artması ve daha uygun asit-baz titrasyon eğrisi vermesi nedeniyle çözücü karışımları tek çözücüden daha kullanışlıdır [18]. Saf aprotik çözücüler genel olarak asitler ve bazları yeterince çözmezler. Aprotik-amfiprotik çözücü karışımının birçok uygulama alanı vardır. Seviyelemeyen aprotik çözücü ile çözme gücü olan amfiprotik çözücü karışımı kullanılması başarılı sonuçlar verebilir. Benzen–metanol veya hekzan-etilenglikol gibi çözücü karışımları buna örnek olarak verilebilir [12].

1.4.2. Anorganik Çözücüler

Bu çözücülere Brönsted asit-baz reaksiyonlarından çok Lewis asit-baz reaksiyonlarında rastlanır. Analitik amaçlı kullanımları çok sınırlıdır. Çünkü bunlar çoğunlukla çok aşındırıcı, toksik, hava nemine ve oksijene karşı çok duyarlıdır. Asit-baz titrasyonları açısından önemli çözücülere fosforoksi klorür, arsenik triklorür, sıvı kükürt dioksit gibi örnekler verilebilir [3].

1.5. Çözücülerin Genel Özellikleri

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

1.5.1. Çözme Kuvveti

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

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

Çözücünün dielektrik sabiti, iyonik bileşiklerin çözünmesinde önemli bir faktördür. Dielektrik sabitinin ölçüsü karşıt yüklü iki iyon arasındaki etkileşimin azalmasıdır. Karşıt yüklü iyonlar arasındaki etkileşim asetik asitte vakumdakinin sadece 1/6'sı, n-butanolde 1/16'sı ve siklohegzanda 3/2'sidir. Bu nedenle n-butanolde iyon çiftinin bulunabilirliği düşüktür. Asetik asitte bu ihtimal daha artar ve siklohegzanda yüksek orandadır. Farklı şekildeki assosiasyon arasında farklandırma yapmak güçtür. Çözme kuvveti zayıf olan çözücülerde disosiyasyon iyonlar, kovalent bağlı moleküller ve iyon kümeleri arasında birçok ara durum olasıdır.

Organik bileşiklerin birçoğu polar ve apolar gruplar içerir. Bu grupların çözücü molekülleriyle etkileşimi çözünmelerini etkiler. Eğer molekülün bir kısmı hidrokarbon ise etki fazla olur. Çözünürlüğü polar olmayan çözücülerde artar. Fakat molekül eğer polar fonksiyonel grup içeriyorsa çözücü içerisindeki çözünürlüğü suya benzer şekilde artar ve polar olmayan çözücülerde azalır. Tipik örneği alkoloid tomatindir. Bu madde CCl_4 'te hemen hemen hiç çözünmez. Ancak çözücüye polar bir fenol bileşiği ilâve edildiğinde çözünür.

Genel olarak molekül ağırlığının artması molekül içi kuvvetleri de artırır. Bu nedenle çözünürlük azalır. Örneğin metil akrilat ve glukoz suda kolayca çözünür. Fakat onların polimerleri çözünmez. Çözünen ile çözücü arasındaki spesifik etkileşim dielektrik sabitinden daha önemlidir. İyon dipol etkileşimi bu tip etkileşime bir örnektir. Sodyum klorür suda çözüldüğünde sudaki dipol oksijen atomları Na^+ iyonlarının etrafını sarar. Sonuç olarak denge, çekme ve sterik iyon-dipol itmesiyle oluşur. Klorür iyonunun birinci solvasyon seviyesi hidrojen bağı etkileşimi ile tutulur.

1.5.2. Solvasyon

Solvasyon, çözelti oluşum süreci ile yakın ilişki içindedir. Genel olarak solvasyon çözücü ve çözünen molekül veya iyonlar arasındaki tüm etkileşimleri içerir. İyon ve

moleküller polar bir çözücüde yönlendirilir ve çözücü çözünen yaklaşması sonucunda dışarıya enerji verir. Böylece sistem daha kararlı hale gelir. Solvasyon enerjisi çoğu kez kovalent bağ enerjisi ile aynıdır. Solvasyon enerjisi sadece elektrostatik etkiyle değil bazikliğe ve çözücünün hidrojen bağı meyline de bağlıdır.

Katyonlar ve Lewis asitleri nükleofilik çözücü molekülleri tarafından solvate edilmiş olduklarından gölgelenirler. Kovalent bağ oluştuğunda elektron eksikliği olan çözücü molekülleri (hidrojen içermezler) elektron donör anyonla etkileşirler. Aktif ya da asidik hidrojen içeren çözücülerde anyonun solvasyonu çözücünün asitliği ya da onun hidrojen bağı oluşturma isteğine bağlanabilir. Bu şekilde oluşan katılma ürününün kararlılığı çok farklı olabilir. Bu nedenle hidrojen bağının oluşması için gereken enerjiye bağlı olarak hidrojen bağları aminler ve asit amidlerin serbest enerjisini azaltır. Hidrojen bağlarının olmaması bazikliği artırır. pK_a değeri diğer faktörlerin de bir fonksiyonudur. Örnek olarak London kuvvetleri, iyon çifti etkisi, çözünürlük gibi [19]. Böylece sulu çözültideki asit ve baz kuvveti her zaman susuz çözücüde bulunanlarla karşılaştırılamayacağı anlaşılır [20].

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

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

1.5.3. Solvoliz

Solvasyondan sonra solvoliz elektrostatik anyon ya da kation etkileşmesine göre gerçekleşebilir. Çözücü dipolleri iyon-dipol birleşik ürününü, çözücü anyon ya da kationları şeklinde ayırır. Kuvvetli ya da orta kuvvetli azotlu bazlar asetik asitte çözüldüğü zaman bir asetat bazı oluşturur. Böylece asetat iyonu perklorik asitle titre edilir. Seviyeleme etkisinden dolayı baz kuvvetleri neredeyse aynıdır. Karboksilli asitler de proton fazlalığı olan bir iyonun oluşumu ile solvate olmuş olurlar.

Kullanılan bazik çözültinin bağıl elektronegatifliğine bağlı olarak asitlerin ve asit analoglarının bağıl kuvvetleri de böyle çözücülerde değişir [3]. Tablo 2' de asitlerin çeşitli çözücülerdeki relatif kuvvetleri verilmiştir.

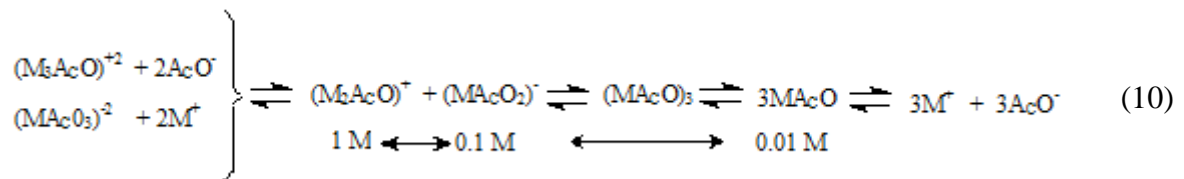
Tablo 2. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki relatif kuvvetleri

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

İnert çözücülerde, örneğin hekzan, benzen ve karbontetraklorür, çözünen ve çözücü arasındaki etkileşme oldukça farklıdır. Çünkü hiçbir solvoliz oluşmaz ve asit ve bazların kuvveti çözücü tarafından çok az etkilenir.

1.5.4. Assosiasyon

Birçok organik çözücünde çözünen moleküllerin durumunu, kendi aralarında ya da çözünen ve çözücü molekülleri arasında gerçekleşen assosiasyondan dolayı ve konsantrasyonla değişen assosiasyon derecesi sebebiyle incelemek daha zor hale gelir. Sonuç olarak, organik bir çözücüdeki denge ilişkileri karmaşık haldedir. Düşük dielektrik sabitli çözücülerde iyonların aktifliği 1'den büyük ölçüde sapa; ve bu sapma iyon çiftlerinin oluşumu ve diğer assosiasyonlarla da açıklanabilir. İyon çiftlerinin polaritesi, assosiasyon sabitleri ve bazlık derecesi çözücüye bağlıdır. Ancak belli durumlarda konsantrasyona da bağlı olmaktadır. Örneğin yüklü kompleks iyonlar aşağıda gösterildiği gibi asetik asitte çözülmüş bir amino grubu içeren moleküllerden oluşur ve konsantrasyona bağlı olarak moleküler yapı ortaya çıkar:



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

Kompleks iyonların ikinci disosiasyonuna göre, büyük katyonlardan oluşan kompleksler asetik asit içinde basit tuzlardan daha büyük ölçüde disosiye olurlar. Yukarıdaki şemanın sağındaki çok seyreltik çözeltilerde, tuzların bilinen disosiasyonu gerçekleşir. Bununla birlikte konsantrasyondaki artışla iletkenlik bir minimum üzerinden geçer. Çünkü (MAcO)₃ tipinde asosiasyonlar oluşur. Fakat konsantrasyondaki daha fazla

artış (yaklaşık 0.1M) bu yüksüz üçlü kompleksi, iki adet yüklü komplekse dönüştürür, böylece iletkenlik tekrar artar. Son olarak, şemanın solunda assosiasyonun artmasının disosiasyondaki azalma ile birlikte yürüdüğü süreç gösterilmiştir. Kompleks iyonların asitlik ya da bazlığı konsantrasyon ile değişebilir [20].

1.6. Homokonjugasyon ve Heterokonjugasyon

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



Oluşan HA_2^- bileşiğine de homokonjugat denir. Bir anyonun kendisiyle ilgili olmayan HB asidiyle hidrojen bağı vermesine heterokonjugasyon denir.



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

Asidik disosiasyon ve katyonik homokonjugasyon sabiti değerleri nitrometan ortamında dokuz adet substitue N-oksit için çalışılmıştır. Diğer polar aprotik çözücülerde olduğu gibi nitro metanda da katyonik homokonjugasyon göstermiştir. Homokonjugasyon sabitleri asetonitrilde diğerlerinden daha büyüktür ve N-oksitlerdeki baziklik arttıkça artar. Homokonjugasyon sabitlerinin polarite ve asit-baz kuvvetleri gibi temel çözücü özelliklerine bağlı olması önemlidir.

Substitue pridinler ve konjuge katyonik asitler çözelti içinde asit-baz dengesine ulaşmıştır. Yani onların asit disosiasyonu katyonik homokonjugasyon ve katyonik heterokonjugasyon durumları daha önceden birçok polar aprotik çözücülerden propilen karbonat, asetonitril ve nitrometan içerisinde önceden çalışılmıştır. Çalışılan çözücüler göz

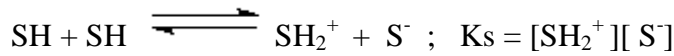
önüne alındığında donörlük sayısı, akseptörlük sayısı ve dielektrik sabitleri Tablo 3'deki gibi verilebilir.

Tablo 3. Bazı susuz ortam çözücülerinin fizikokimyasal özellikleri

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

1.7. Otoprotoliz

Susuz çözücülerde otoprotoliz veya otodissosiasyon daha çok amfiprotik çözücülerde görülen bir tepkimedir. Bu reaksiyon dipolar aprotik çözücülerde nadiren görülür. İnert çözücülerde ise hiç görülmez [3]. Amfiprotik çözücüler kendi kendine iyonizasyona ya da otoprotolize uğrayabilirler. Otoprotolizin varlığı genellikle saf çözücünün fark edilebilir iletkenliğinden ya da ilâve asit ya da bazla ortaya çıkan iletkenlikteki artıştan anlaşılır. Buna rağmen safsızlıklardan gelen iletkenlikle otoprotolizden gelen iletkenlik arasındaki farkı ayırt etmek zordur [14]. Amfiprotik ve benzeri çözücüler SH ile gösterilirse otoprotoliz sabiti K_{SH} saf bir çözücünün iyonlaşma derecesini gösterir. Otoprotoliz reaksiyonu ve bu reaksiyon için otoprotoliz sabiti reaksiyon (9)'daki gibidir.



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

$$K_s = [SH_2^+].[S^-] , \quad (13)$$

$$pK_s = p[SH_2^+] + p[S^-] \quad (14)$$

şeklinde verilir.

Bir çözücünün pK_s değerinin büyük olması, onun çalışma potansiyel aralığının büyük olmasıdır. Böyle çözücülerde asit karışımları bile kademeli olarak titre edilebilir. Buradaki asit veya tüm asitler protonik brönsted asitleridir [3].

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



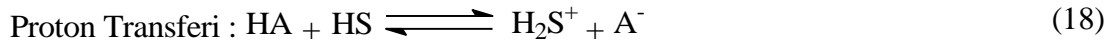
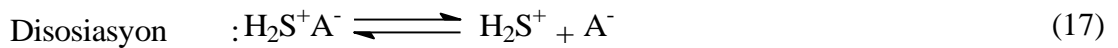
ve iyonik reaksiyonu,



1.8. Dielektrik Sabiti

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

Bir HS çözücüsü içinde HA asidi için şunu yazabiliriz.



Tam iyonlaşma reaksiyonu bu iki reaksiyonun toplamıdır.



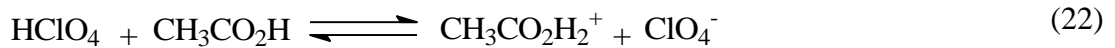
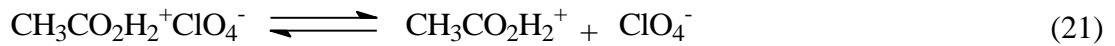
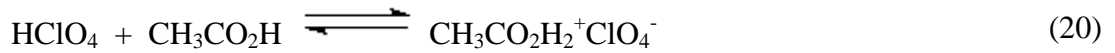
Proton transfer derecesinin ölçümü, çözünen ve çözücünün K_s 'si ve asit baz özellikleriyle belirlenir. Disosiasyonun derecesini çözücünün iyonik yükü ve dielektrik sabiti belirler.

pK_a 'daki küçük bir değişim ilâve edilen düşük dielektrik sabitli (hekzan ve benzen) aprotik çözücülerden veya dielektrik sabiti *tert*-butanole yakın olan benzer çözücülerden tayin edilir. 2-propanol bu çözücülere bir örnek olarak verilebilir. Aksine pK_a 'daki en

geniş değişim dielektrik sabiti yüksek benzer çözücülerden elde edilir. Pikrik asit çözeltileri için katılan su özel bir durumdur. Tetrabutylamonyum pikrat veya hidroksitte, su ilâve edildiğindeki etki metil alkol ilâve edilmesine çok benzerdir. Fakat pikrik asit için su ilâve edildiğinde pK_a değerindeki düşüş metil alkol ilâvesindekine göre çok daha kuvvetlidir. Kolthoff ve Chantooni suyun *tert*-butanolde bir proton alıcısı olarak hareket ettiğini ve böylece ortamda bulunanların asidin iyonlaşmasını artırdığını sonuçta pK_a beklenenden daha düşük değerde sonuçlandığını ileri sürmüştür [21].

Çözücünün dielektrik sabiti düşük olduğunda titrasyon esnasında homokonjugasyon reaksiyonu meydana gelir. %50 baz titre edildiğinde reaksiyon hızı artar ve maksimuma ulaşır. Homokonjugasyon reaksiyonunda kompleks formu (BHB⁺) solvate serbest baz B⁻den daha zayıf baziktir. Bu bir bazın yarı nötralizasyon potansiyeli civarında keskin bir eğime sebep olur. Bu eğim kolayca bir titrasyon eğrisi üzerinde görülebilir [22].

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



1.9. Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi

Amfiprotik çözücülerdeki seyreltik asit ve baz çözeltileri dikkate alınırsa çözücü kationu SH₂⁺ en kuvvetli asit, çözücü anyonu S⁻ kuvvetli bazdır. Kuvvetli asitler çözücü içerisinde SH₂⁺ ve kendi konjuge bazına tamamen dönüştüğünden çözücü tarafından dengelenir. Benzer şekilde S⁻den daha kuvvetli baz çözücü tarafından dengelenir. Bu nedenle amfiprotik çözücülerde kuvvetli asitler ve bazlar sınırlıdır. İnert çözücülerin seviyeleme etkisi yoktur [11]. Çünkü yeterince asidik veya bazik değildirler. Ayrıca pek çoğu düşük polariteli tuzlar için bile çözme gücü zayıf olan çözücülerdir. Bu durum çözeltilerin iletkenliğini azaltır. Benzen örneğinde olduğu gibi potansiyometrik titrasyonları mümkün değildir.

Amfiprotik çözücülerde karboksilli asitler ve aminler zayıf asit ve zayıf bazlardır. Buna karşılık amfiprotik protojenik çözücülerde, karboksilli asitlerin asitliği tespit edilemezken aminler kuvvetli baz haline gelir. Aminler su ortamında zayıf baziktir ve pK_b değerleri suda birbirinden farklıken formik asitte kuvvetli ve birbirlerine çok yakındır. Bunun sebebi kuvvetli asidik çözücülerin aminlerin bazlık kuvvetini dengelemesidir. Dengeleme bu maddelerin protonlanması üzerinden oluşur. Anilinde anilinyum ve format iyonu, pridinde pridinyum ve format iyonu meydana gelir. Oluşan format iyonu formik asit ortamında en kuvvetli baz olduğundan bu maddeler de bir asitle titre edilebilir [11]. Bazı aminlerin formik asit ve sudaki pK_b değerleri Tablo 4' de verilmiştir.

Tablo 4. Bazı aminlerin formik asit ve sudaki pK_b değerleri

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

Çözücünün asitliği ve bazlığı dışında dielektrik sabiti de büyük ölçüde etkilidir. Ortamın dielektrik sabitinin büyük olması HA gibi yüksüz asitlerin iyonlaşmalarını kolaylaştırır. Bunun nedeni çözücünün yüklü taneciklerin oluşmasına engel oluşturmamasıdır [3]. Tablo 5'de Asitlerin çeşitli çözücülerdeki disosiyasyon sabitleri verilmiştir.

Tablo 5. Asitlerin çeşitli çözücülerdeki disosiyasyon sabitleri

Asit	Su	Metanol	2-propanol	<i>tert</i> -butanol	DMF	Asetonitril
Asetik Asit	4.7	9.7	11.3	14.3	13.5	22.3
Benzoik Asit	4.2	9.3	-	15.0	12.3	20.7
Salisilik Asit	3.0	7.8	-	-	8.20	16.7
Pikrik Asit	0.3	3.8	3.70	4.00	1.60	11.0

Asetik asit bazların titrasyonu ve belirli benzodiazofinler için çok kullanılan bir çözücü olmasına rağmen HB^+ 'nin oluşum sabiti asetonitrilde asetik asittekinden çok daha büyüktür. Bunun sonucu olarak dönüm noktasındaki pH aralığı asetonitrilde asetik asittekinden çok daha büyüktür. Ayrıca iki veya daha fazla farklı kuvvetteki bazın farklılaştırılması için yapılan titrasyonda asetik asidin seviyeleme etkisinden sakınmak gerekir. Bunun için, seviyeleme etkisi olmayan asetonitril gibi çözücülerde ve perklorik asidin nitrometandaki çözeltisi kullanılarak yapılabilir [23].

Seviyeleme bir çözücünün kullanımını sınırlar. Çünkü toplam asitlik veya bazlığı kantitatif olarak belirlenmesinde çözücü hala kullanılabilmesine rağmen seviyeleme, maddelerin kuvvetlerinin farklılaşmasını önler. Bu durum ikinci bir protolitik etki ve çözücülerle ilgili değildir. Bu tezat çözücüyle bileşen arasında belirlenen bir reaksiyondan kaynaklanır. Bu yöntem suda meydana gelseydi hidroliz olarak bilinirdi. Eğer protonsız formdaki asit A^- ile protonlanmış baz BH^+ ile gösterilirse protoliz dengesi:



şeklinde yazılır.

1.10. Çözücünün Asitliği ve Bazlığı

Çözeltinin asitliğinin belirlenmesinde çözücü büyük rol oynar. Gerçek asitlik gaz fazındaki çözücü molekülleri aracılığı ile ortaya çıkar. Amaç çözeltideki reaksiyonun gidişine asidik veya bazik bir etkiyi belirlemekse, çözelti asitliği tercihen reaksiyonda kullanılan çözücüde belirlenir [24]. Örnek olarak pridin pridin N-oksidi göre geniş pK_a değerine ve küçük proton afinitesine sahiptir. Buna göre pridin N-oksit gaz fazında kuvvetli baz, fakat suda pridinden daha zayıftır [25]. Çözücülerin bağlı asitlik ve bazlıkları incelendiğinde, düşük dielektrik sabitli çözücüler dikkate alınmadığında iyon çifti oluşumu fazla ise bir kuvvetler skalası oluşturmak mümkün olmaz. Kuvvetlerin karşılaştırıldıkları şartları açıkça belirtmek oldukça önemlidir. Böylece,



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



tipindeki dengeyi inceleyelim. Burada SH çözücüsünde (ROH) alkollerini düşük konsantrasyondadır. Bu standart çözücü zayıf bir asit ve iyi bir solvate edici olmak zorundadır. Hine ve Hine, çözücü olarak 2-propanolü seçerek dengeyi spektrofotometrik metotla tayin etmiştir. Ballinger ve Long, su içinde alkollerini karşılaştırdı. Sudaki NaOH'ın çok seyreltik bir çözeltisine çok az miktarda alkol (0.01M) ilâve edildiğinde iletkenlikteki azalmayı ölçerek bunu yaptılar.

Alkolün asitlik kuvveti şu eşitlikle ifade edilir.

$$Q = \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{ROH}][\text{S}^-]} \cong K \quad (27)$$

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

$$K_a = \frac{a_{\text{H}} \cdot a_{\text{RO}}}{a_{\text{ROH}}} = K \cdot K_s \quad (28)$$

Özellikle, metanol sudan üç ya da dört kat daha asidiktir. Etanolden de biraz daha asidiktir. Asit kuvvetindeki bu küçük değişiklikleri böyle zayıf asitler için tayin etmek zordur. Üstelik yukarıda varsayıldığı gibi ROH'ın aktifliği için standart durum SH için 1 m'lik çözelti değilse yani saf ROH ise biraz farklı sonuçlar elde edilir [26].

Fenol suda zayıf bir asitken etilendiamin gibi kuvvetli proton alıcı ve bu nedenle bazik olarak sınıflandırılan çözücü içinde standart bir baz ile titre edilebilecek kadar kuvvetlidir [27]. Protonlanmış aminlerin asetonitrilde sudakinden daha zayıf asit olduğu sonucuna varılmıştır. Alifatik aminlerde 7.5 birim, aromatiklerde 6.5 birim farklı olduğu tespit edilmiştir [28].

Yapı etkisine gelince; molekülün asitlik ve bazlığında iki büyük faktör rol oynar. Bunlar yapı ve çözücü etkisidir. Moleküllerin çoğunda her iki etki oluşmasına rağmen daha

çok yapı etkisi vardır. Bazen yapı ve çözücülerin etkisini farketmek oldukça güçtür [29].

Bileşimin asitliğine olduğu gibi bazlığına da yapı ve çözücünün etkisi önemli iki faktördür. Çalışmalar metil ve etil pridinlerin, pridinden daha kuvvetli baz olduğunu göstermiştir. Alkil pridinlerin deneysel olarak belirlenen bazlık sırası incelenen çözücülerde 3-alkil pridin<2-alkil pridin<4-alkilpridin şeklindedir. Bu sıralamada temel olarak alkil gruplarının sterik ve elektronik etkisi önemlidir [30]. Elektron çekici grup pK_a değerini azaltır ve asitliği artırır. Substitue grubun sterik etkisindeki artış pK_a değerini artırır ve asitliği azaltır [31].

Genelde bileşiklerin bazlığına etki eden faktörler: indüktif etki (substituent, alkil, aril etkileri), sterik etki, çözücü etkisi (dipol moment, dielektrik sabiti, asitlik ve bazlık), hidrojen bağı ve rezonans etki olarak sıralanabilir. Yapılan çalışmalar nitrobenzen içinde schiff bazlarının bazlığında indüktif ve rezonans etkileri kuvvetli ve hidrojen bağı etkisi zayıftır [32]. Aminlerin suda bazlığına hidrasyon ve indüktif etki etkilidir. Hidrasyon etkisi substitue alkil sayısının artışıyla azalır. Ancak indüktif etki alkil grubunun sayısı arttıkça artar. Nitrobenzen çözücüsü için bu durum geçerli değildir.

Metil, hidroksi amino, kloro, bromo, iyodo ve karboksilik anilin türevlerinin bazlikleri nitrobenzen çözücüsü içinde potansiyometrik olarak tayin edildiğinde metil, amino ve hidroksi gruplarının bazlığı artıran bir etki gösterdiği ancak diğerlerinin bazlığı azaltan etki gösterdiği tespit edilmiştir. Anilin üzerinde her bir grubun bazlığı artırma etkisi hidroksi grubunda para>orto>meta şeklindedir. Halojenler, nitro ve karboksi grupları anilin bazlığını azaltır. Azalma halojenlerde orto>meta>para, para türevlerinde sıralama I>Br>Cl ve orto, meta türevlerinde Br>Cl düzenindedir. Nitro grubunun bazlığı azaltması orto>para>meta sırasındadır. Karboksi gruplarında para> orto> meta şeklindedir. Tüm gruplarda bazlığı artırma sırası $NH_2 > OH > CH_3$ ve bazlığı azaltma sırası $NO_2 > COOH > I > Br > Cl$ sırasındadır [33].

Metil, hidroksi, metoksi, karboksi, nitro, kloro, bromo ve iyodo gruplarının salisildenanilin'in bazlığına etkisi incelendiğinde metil, metoksi ve hidroksi gruplarının amin bileşikleri üzerindeki pozisyonları dikkate alınmadığında bazlığı artırdığı, karboksi grubunun yalnız orto pozisyonunda bazlığı artırdığı görülmüştür. Nitro, kloro, bromo ve iyodo grupları amin bileşimindeki herhangi bir pozisyonda bazlığı azaltmıştır [34].

Tüm alkil asetatlar amonyum asetatlardan daha baziktir. Ayrıca alkil gruplarının büyüklüğü hesaba katılmazsa alkil amonyum asetatların bazikliği alkil gruplarının sayısı arttıkça artar [35].

1.11. Asidik Titrantlar

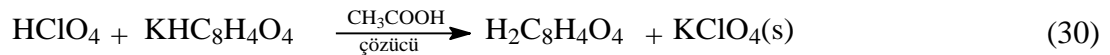
Perklorik asit bilinen kuvvetli bir asittir. Genellikle asidik titrant olarak kullanılır. Susuz ortamda perklorik asit titrantı hazırlamak için çözücü olarak genelde asetik asit ve dioksan kullanılır. Konsantre perklorik asidin %72'si HClO₄ ve %28'i H₂O dur. Dolayısıyla titrasyon çözeltisi su ile otomatik olarak seyreltilmiştir. Çözücü asetik asit olduğunda, suya eşdeğer miktarda asetik anhidrit ((CH₃CO₂)₂O) ilâve edilerek uzaklaştırılır.



Titrasyonda oluşan perklorat tuzu asetik asitte çözünmez ve dönüm noktasında belirsizliğe sebep olabilir. Dönüm noktası potansiyometrik olarak belirlenirse elektrotlara zarar verebilir [12].

Perklorik asitle baz karışımı titre edilecekse asidin dioksandaki çözeltisi kullanılır. Bunun sebebi asetik asidin bazıları seviyeleme etkisine sahip olmasıdır [36].

Potasyum hidrojen ftalat, trishidroksimetilaminometan ve difenilguanidinin asetik asitteki perklorik asit çözeltisini standardize etmek için kullanılan primer standart bazlardır. Potasyum hidrojen ftalat sulu baz çözeltilerini standardize etmek için de kullanılır. Hidrojen ftalat iyonu amfiprotik bir maddedir ve asetik asit içinde asitlerin ayarlanmasında kullanılacak kadar baziktir. Perklorik asitle aşağıdaki reaksiyonu verir [12].

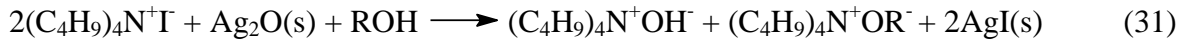


Asidikten çok bazik olan simetrik ve antisimetrik 4-nitrofenil ve 4-aminofenil substituentli tetra aril porfirinler nitro benzen ortamında potansiyometrik olarak titre edilebilir. Titre edilen bileşikler tetrabutil amonyum hidroksit ile titre edilemezken perklorik asit ile yapılan titrasyonlarda iyi bir titrasyon eğrisi ve stokiometrik dönüm noktası verir [34].

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

1.12. Bazik Titrantlar

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



şeklindedir.

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

İkinci metod *tert*-butylamonyum iyodatın alkoldeki çözeltisi iyon değiştirici reçine içinden geçirilir [12]. Tetraalkil amonyum hidroksit %1 kadar su ihtiva eden 2-propanolde çok dayanıklıdır. Alkali hatası meydana getirmezler. En büyük dezavantajı ise pridin, etilendiamin gibi bazik çözücülerde parçalanmalarıdır [3].

Tetrabutylamonyum hidroksit kadar kuvvetli bazik görülmemesine rağmen sodyum ve potasyum metoksit metanol-benzen karışımı içinde zayıf asitlerin bazik çözücülerdeki çözeltisinin titrasyonunda kullanılır. Ayrıca titrasyonda oluşan tuz genellikle çözünmez ve bu nedenle dönüm noktasının belirlenmesi güçtür [12]. Tablo 6'da susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titrantlar gösterilmiştir.

Tablo 6. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titrantlar

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

1.13. pH'in Anlamı

Aynı çözücüler kullanıldığında pH=3 çözeltisi pH=4 çözeltisinden on kez daha asidiktir. Tüm çözücüler için üniversal bir pH skalası yoktur. Bu nedenle sulu çözeltideki pH=6'nın etanol çözeltisindeki pH=7'den daha asidik olduğu söylenemez. Birkaç çözücü için pH'yı kıyaslamak muhtemelen ayırt etmenin en kolay yoludur. Bu değer saf çözücü için kolayca hesaplanabilir. Çünkü hidrojen iyonunun konsantrasyonu otoprotoliz sabitinin kareköküdür [12].

Çözeltinin pH'ı sadece proton konsantrasyonuna değil fakat bununla beraber, aktivite katsayısı üzerinden ortamda bulunan hidrojen iyonlarına da bağlıdır. Kimyasal dengede seyreltik çözeltide iyonik türler bulunur, K_c (konsantrasyonlar cinsinden denge sabiti) değeri ve diğerleri kantitatif olarak denge sabiti eşitliğinden, herhangi bir düzeltme yapmadan hesaplanır; iyonik kuvvet sabiti de değişmeden kalır [37].

1.14. Susuz Ortamda pH Değeri

Sulu çözeltilerde pH değeri suyun otoprotoliz sabitinin (K_w) izahıyla ilgilidir. İfade,

$$\text{pH} \equiv -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log K_w + \log C_{\text{OH}^-} \quad (32)$$

ile verilir.

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

$$\text{pH}_{\text{nötrallik}} = -\log \sqrt{K_w} \quad (33)$$

Sudakine benzer ilişki susuz çözücülerde de bulunabilir.

Çeşitli çözücüler farklı K değerlerine sahip olduğundan nötralleşme noktalarındaki pH değerleri de farklıdır. Benzer şekilde verilen aktivitede asit çözeltisinin pH'sı tüm çözücülerin nötralleşme noktasındakinden aynı miktarda farklılık göstermez. Bu tanımlamanın genel anlatımı örneğin 0.1M kuvvetli asit olan HClO_4 'ün nötral amfiprotik çözücüler kullanıldığı dikkate alınmadığında yaklaşık pH değeri 1'dir, bu değer suyun nötrallik noktasında 6 birim, formik asitten 2.1 birimle etanolden 8.7 birim ve sıvı

amonyaktan 10 birim farklıdır. Bu farklılık çeşitli çözücülerdeki farklı iyonik ürünlerden meydana gelir.

Nötral pH değeri pH_p olarak bilinir. Alt indis p saf çözücünün pH değeridir. Bu nedenle 0.1M sudaki HCl'in sahip olduğu pH_7 değeri 1 dir.

Bu pH tanımı sadece nispeten yüksek polariteli amfiprotik çözücüler için geçerli olması nedeniyle bunun dezavantajıdır. Eğer pH liyonyum iyonları bulunmadan belirlenebilirse (sadece amfiprotik çözücülerde meydana gelir) universal bir skala bulunabilir. Fakat hidrojen iyonu aktivitesi bütün çözücüler için geçerlidir. Aşağıdaki eşitlik bütün çözücülere uygulanabilir.

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (34)$$

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

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

$$pH_s = pH \quad (35)$$

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

$$pH_s = -\log[SH^+] = -\log[SH_2^+] \quad (36)$$

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

$$[SH_2^+] = [S^-] \quad (37)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre, eşitlik (13)'deki gibi ($K_s = [SH_2^+][S^-]$) verilir [3].

1.15. Çözücüler ve pH Ölçümü

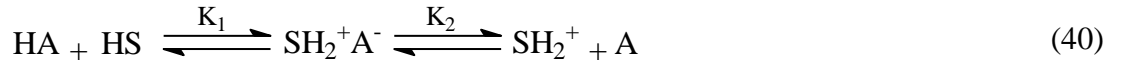
Karışım ya da saf susuz ortam çözücülerinde içindeki hidrojen iyonlarının aktifliği için potansiyometrik ölçümlerle ilgili uluslararası pH kabulünün tanımı henüz yapılmamıştır. Geniş bir seri çözücü için zordur. Bu seride bir çeşit geniş kimyasal özellikler bulunur. Çözücü tipinin sınıflandırılması bile zordur. Amfiprotik çözücüler hem asidik hem bazik özelliğe sahiptirler ve eşitlik (13)'de su için belirlendiği gibi bir K_s otoprotoliz sabiti ile karakterize edilir. Bu sınıf içinde sudan daha fazla asidik olan çözücüler protojenik olarak isimlendirilir ve daha bazik olanlar protofilik olarak değerlendirilir. Dipolar aprotik çözücüler etkin olarak H^+ verme eğilimine ve asitliğe sahip değildir. Fakat büyük dipol momentleri ve orta yükseklikte dielektrik sabitlerine sahiptirler. Burada protofilik çözücüler profobik tiptekilerden daha iyi hidrojen bağı alıcılarıdır. İnert çözücüler hem zayıf asitler ya da bazlar hem de düşük dielektrik sabitleri sayesinde maddenin iyonlaşmasını engellediği ve asit baz transferi sadece çözünenler arasında olduğu düşünülür.

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



olur ve çoğunlukla burada sola kayar. H_2S ölçülen asit türü ve S bazik bileşendir. Çözünenlerin asit-baz kuvveti böylece çözücünün bağıl asit-baz kuvvetine bağlıdır. Suda çok az dissosiyasyon olan organik asitler etilendiamin gibi daha fazla kuvvetli bazik SH içinde bu şekilde dissosiyasyon olabilirler. Bunun aksine, suda seviyelenmiş ya da tamamen dissosiyasyon olmuş mineral asitleri buzlu asetik asit gibi asidik çözücüde farklıdır. K_a çözünenin asit kuvveti için tekrar karakteristik olur; çeşitli çözücüler için bazı değerler Tablo 9'da verilmiştir [3].

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



ile gösterbiliriz.

Buradaki K_1 iyonizasyonunu ve K_2 iyon çifti dissosiasyonunu temsil eder. $K_1.K_2$ çarpımı bilinen K_a 'yı oluşturur. Buna ilâveten eğer çözücü disosiasyon ile oluşan anyonik ya da katyonik türler için zayıf solvate etme özelliğine sahipse disosiyasyon olmamış asit çözünen türler ile solvasyon oluşturabilir.

Nötral konjuge asit ile anyonun solvasyonu,



eşitliğine göre homokonjugasyon olarak isimlendirilir. Diğer türler olan HR tarafından solvasyon heterokonjugasyon olarak isimlendirilir ve benzer bir denge ile gösterilir. Tablo 7'de çözücülerin 25 °C'deki pKa ve diğer özellikleri verilmiştir.

Tablo 7. Çözücülerin 25 °C’de pKa ve diğer özellikleri

Çözücü	pK _s	Dielektrik Sabiti	Dipol Moment	Viskozite
Amfiprotik Nötral				
Su	14.20	78.00	1.83	0.89
2-propanol	20.60	19.40	1.66	2.08
<i>Tert</i> -Butanol	22.00	12.00	1.66	-
Etilen Glikol	15.80	38.00	2.28	16.90
Amfiprotik Protojenik				
Asetik Asit	14.50	6.00	-	1.23
Amfiprotik Protofilik				
Formamid	-	109	3.73	3.30
Dimetil Sülfoksit	33.00	46.00	3.96	1.96
Dipolar Aprotik Protofilik				
<i>N,N</i> -Dimetil Formamid	18.00	37.00	3.86	0.80
Dioksan	-	2.20	0.45	1.20
Dipolar Aprotik Protofobik				
Asetonitril	33.00	36.00	3.92	0.34
Nitrometan	-	36.00	3.56	0.61
İnert				
Karbontetraklorür	-	2.00	0	0.88

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

1.16. Asitlik Sabitinin Belirlenmesi ve Formüllendirilmesi

Moleküller veya katyonik asitler arasındaki etkileşimi incelemek ve temel olarak susuz ortam çözücüsü içindeki bir asit-baz dengesi modelini tahmin etmek mümkündür. Bu denge, kısmen aprotik çözücüler içinde, kompleks ve kullanılan ortamın yapısına bağlıdır. Yine de inert çözücüler içindeki durum, bir proton kaybetmiş tür olarak bulunmayabilir ve çözücü asit- baz etkileşiminde etkili olmayabilir; zayıf polar aprotik çözücülerdeki kadar

karışıktır. Bu çözücülerde kompleksin, iyonik ve moleküler kümeler üretmek için dengeye ulaşması olasıdır.

Çözeltiler içindeki asit-baz dengelerini daha iyi anlamak için genellikle polar aprotik çözücüler kullanılır; bu polar aprotik çözücüler çok zayıf olmasına rağmen yine de ölçülebilir amfiprotik özellikler gösterir. Kuvvetli farklılaştırma özellikleri sebebiyle suda gözlenemeyen bazı özellikler polar aprotik çözücülerde gözlenebilir. Hetero ve homo sistemlerin her ikisindeki konjugasyon dengeleri örnek olarak verilebilir. Sulu ortamda, bunun yüksek polarite ve diğer türlerle proton değişimiyle, poliprotik dengenin boyutu polar aprotik çözücülerin oluşturduğu ortamla bağlı olarak oldukça sınırlıdır [38].

Asidik bir molekül olan HX'in SH çözücüsü ile reaksiyonu üç basamakta formüllendirilebilir. Birincisi moleküler çözünme,



şeklinde gösterilir. Proton aktarımı ile bir iyon çifti oluşturulur.



Bu işlem iyon çifti oluşumu olarak adlandırılır. Bunu iyon çiftinin disosiasyon ile ayrılması izler.



Moleküler çözünmenin kolayca belirlenebilmesine rağmen iyonların ve iyon çiftlerinin çözünmesi bu kadar kolay belirlenemez. Bu durumu basitleştirmek için çözülmüş bütün türlerin HX, H⁺X⁻, H⁺ ve X⁻ olduğunu farz edelim. Böylece iyon çifti oluşumu, disosiasyon ve klasik asitlik sabitini belirleriz.

$$K_i = \frac{a_{\text{H}^+\text{X}^-}}{a_{\text{HX}}} \quad (45)$$

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{X}^-}}{a_{\text{H}^+\text{X}^-}} \quad (46)$$

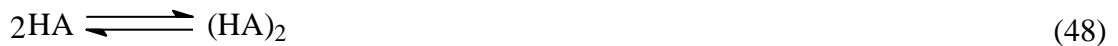
$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{X}^-}}{a_{\text{HX}} + a_{\text{H}^+\text{X}^-}} = \frac{K_i K_d}{1 + K_i} \quad (47)$$

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

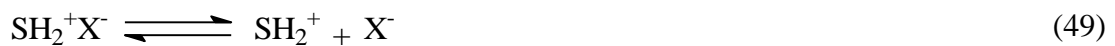
Genel olarak iki asidin bağıl asitlik sabitini belirlemek, özellikle biri indikatör ise, asitlerin sabitlerini tek başına belirlemekten daha kolaydır. Doğru metotların uygulamalarındaki güçlüklerden kaçınmak ve işlemi kolaylaştırmak için bazı ihmaller yapılır. Örneğin, iyonlar arası kuvvetler yok sayılabilir. Dielektrik sabiti düşük olduğu zaman bu mümkündür. Gerçekte dielektrik sabitiyle tersinir çeşitli iyonlar arası kuvvetler mevcuttur. Çözeltideki iyonik kuvvetler, iyonların çoğu iyon çifti olarak bağlı olduğundan çok küçüktür. Asit konsantrasyonu düşük tutulmadıkça iyonların aktifliği, iyon çiftleri ve moleküller, iyonlar arası kuvvetler yok sayılsa bile bunların konsantrasyonlarından farklıdır. Böylece asitlik sabiti (K_a) ile deneysel olarak elde edilen (Q_a) denge sabitlerinin aynı kabul edilmesi asit konsantrasyonundan bağımsız olduğu ispatlanmadıkça uygun değildir [26].

1.17. Titrasyon Eğrisi

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



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



Kalitatif denge hesapları mümkün olsa bile birçok kabul içerir ve sulu ortam için hesaplanandan daha az doğrudur. Teorik titrasyon eğimini hesaplamak zor olduğundan

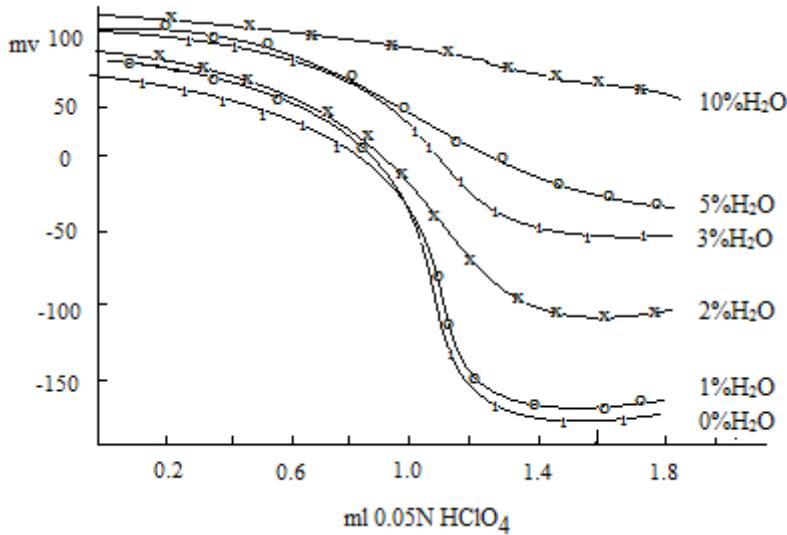
susuz ortam hakkında bilinenlerin çoğu deneme ve yanılmayla öğrenilmektedir. Sulu ortam titrasyon eğrisine etki eden parametrelerin susuz ortam eğrisine etki edeceği mantıklıdır.

1.18. Susuz Ortam Titrasyonlarına Etki Eden Etkenler

1.18.1. Su Etkisi

Su asidik çözücünde zayıf baz ve bazik çözücünde zayıf asit olarak proton için seviyeleme etkisi dolayısıyla çözücüyle rekabet eder. Eşdeğerlik noktası yakınlarında küçük pH aralıklarından dolayı titrasyonlardan elde edilen sonuçlar çok hassas değildir. Su miktarı titre edilen asit ve bazın kuvvetine bağlı olarak kısmen tolere edilebilir. Birçok amin asetik asitte az çok kuvvetli bazdır. Çözücü %2-3 kadar su içerdiğinde titre edilebilir. Bir diğer yönden %0.2 kadar su, kafeinde olduğu gibi zayıf bazların titrasyonunun başarısına engel olabilir [12].

Çözücünün su içeriği mümkün olduğunca az olmalıdır. Asetik asit için en fazla %3 olması tavsiye edilir. Markunas ve Riddicic titrasyonda başlangıç hacmi 30 mL olan asetik asitte %1.5'den fazla su içermemesi gerektiğini belirtmiştir. Başarılı bir titrasyon için su içeriğinin %0.3'ü aşmaması gerekir. Kuvvetli asit kuvvetli baz ile potansiyometrik titrasyonunda asetik asitteki su içeriği %3 kadar olmasına rağmen kullanılabilir (Şekil 1) [12].



Şekil 1. % Su içeriğine göre susuz sodyum karbonatın asetik asitteki çözeltisinin susuz asetik asitteki perklorik asidin 0.05M 'lik çözeltisi ile altın ve grafit elektrotlar kullanılarak titrasyonu

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

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

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

1.18.2. Sıcaklık Etkisi

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

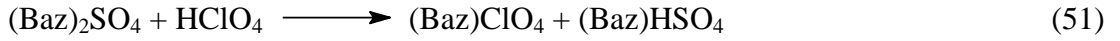
Titrant hacmi üzerine sıcaklığın etkisi çok önemlidir. Susuz asetik asit, dioksan, benzen, kloroform ve çeşitli çözücülerin karışımları titrant çözeltilerinin hazırlanmasında çok sıkça kullanılır. Tüm bu çözücüler bazen sudan daha büyük genleşme katsayısına sahiptir ve hassas çözeltilerde kullanılan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

1.18.3. Tuz Etkisi

Susuz asetik asit ortamında HCl, HBr ve HI asitleri o kadar asidiktir ki onların metal tuzları da (civa ve bakır tuzları dışındaki bazıları) asidik reaksiyon gösterir. Asitlik kuvvetleri aşağıdaki sırayla azalır HI, HBr ve HCl. Perklorik asit asetik asit ortamında kuvvetli asit olmasına rağmen alkali metal tuzların titrasyonunda indikatör elektrotta potansiyel artışına sebep olacak kadar kuvvetli asit değildir. Susuz asetik asit içerisinde bulunabilen serbest tuzlar civa asetat ilâvesiyle uzaklaştırılabilir. Susuz asetik asit içindeki %3'lük çözeltisi tuz iyonlarının etkisini gidermek için gereklidir.

1.18.4. Sülfat İyonu Etkisi

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



şeklinde verilebilir.

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

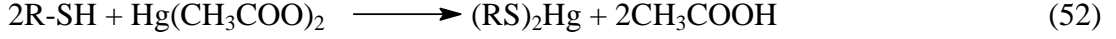
Gauntier ve Pellerin baryum asetatın susuz asetik asit içindeki çözeltisini kullanarak sülfat iyonunun bozucu etkisini ortadan kaldırmayı denedi. Organik baryum tuzu bu ortamda baz gibi titre edilir. Diğer yandan baryum sülfat susuz asetik asit içinde sudakinden daha fazla çözünür. Ayrıca benzidin sülfat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

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

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

1.18.5. –SH ve =S Grubunun Etkisi

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



Bayer ve Posgay bu reaksiyonun susuz asetik asit ortamında oluştuğunu buldular. –SH veya =S gruplarının etkisini gidermek için %3'lük civa asetatın susuz asetik asitteki çözeltisinin biraz aşırısı (stokiometrik miktardan biraz fazlası) bu sınıf sülfür içeren organik maddelerin susuz asetik asitteki çözeltisine ilâve edilir. Bu yöntem tiyamazol, tiyokarbamid, tiosinamin, disülfiram, metiltiourasil ve tiobarbitali belirlemek için başarılı bir yöntemdir [39].

1.19. Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmezken yapılan potansiyel ölçümlerine dayanan yöntemlerdir. 20. yüzyılın başından beri potansiyometrik teknikler, titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılır. Titrimetri yüksek hassasiyetle, kolay ve kullanışlı olması nedeniyle hala geniş ölçüde kullanılmaktadır. Titrimetri kesin bir metot olarak çalışılabilir. Titrant konsantrasyonu kesin biliniyor ve kullanılan volumetrik kaplar ileri bir kalibrasyona ihtiyaç duymadığı sürece doğru titrasyonlar için kalibrasyon eğrilerine ihtiyaç duymazlar [40]. Daha sonraları bu yöntemlerle iyon seçici bir membran elektrodun doğrudan potansiyeli ölçülerek iyon derişimi belirlenmektedir. Bu elektrodlar önemli ölçüde girişimlere neden olmaksızın pek çok sayıda anyon ve katyonun kalitatif tayininin hızlı ve uygun olarak yapılmasına imkan sağlar.

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

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

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

$$E = E_0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_i}{a_y} \quad a_i : \text{İndirgenmiş iyon, } a_y : \text{Yükseltgenmiş iyon} \quad (53)$$

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

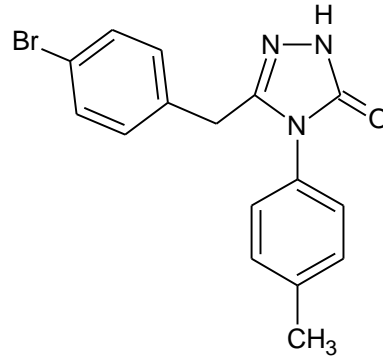
Potansiyometrik titrasyon tekniğinin önemli bir avantajı spektrofotometrik yöntemlerle belirlenemeyen asitlik sabiti değerinin belirlenmesinde kullanılmasıdır. Ayrıca otomatik potansiyometrik titrasyonlar birçok veriyi başarıyla verebilir, titrasyon grafiklerini oluşturabilir ve elde edilen asitlik sabitleri yüksek kesinlikte [41].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneylerde Kullanılan Madde ve Cihazlar

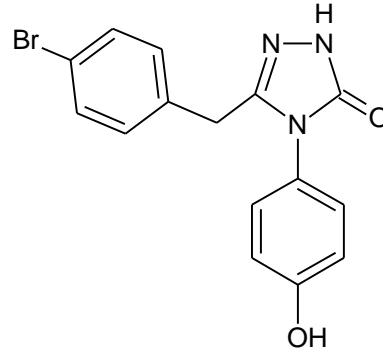
2.1.1. Çalışılan Maddeler

1. Bileşik:



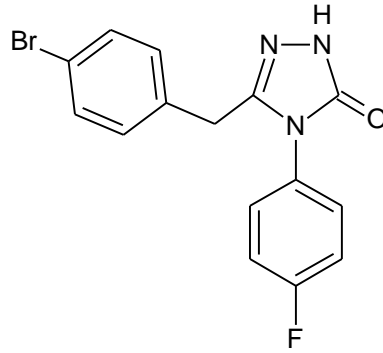
Şekil 2. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

2. Bileşik:



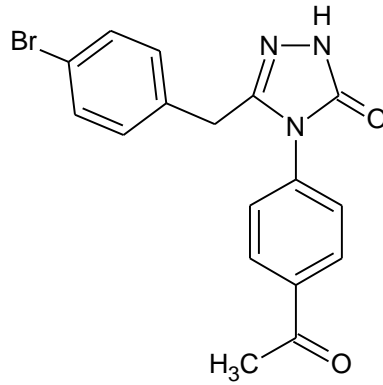
Şekil 3. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

3. Bileşik:



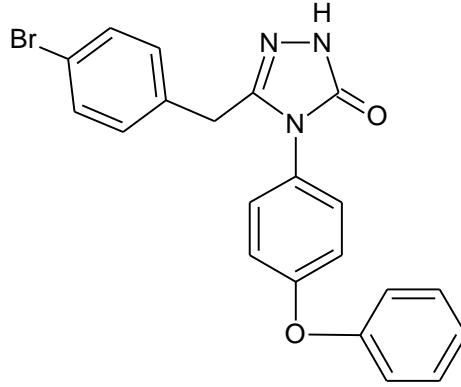
Şekil 4. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

4. Bileşik:



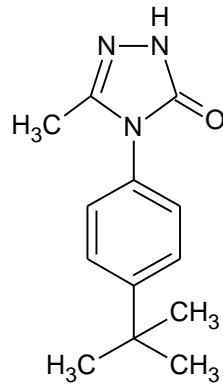
Şekil 5. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

5. Bileşik:



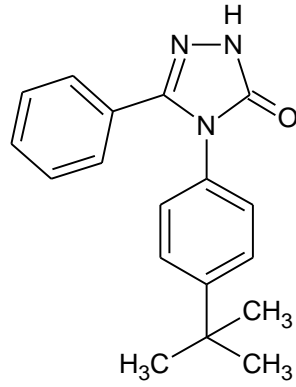
Şekil 6. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

6. Bileşik:



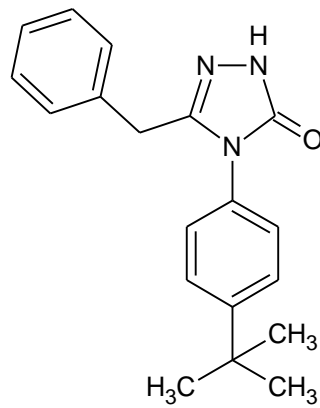
Şekil 7. 3-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

7. Bileşik:



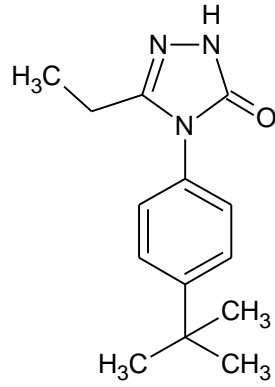
Şekil 8. 3-fenil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

8. Bileşik:



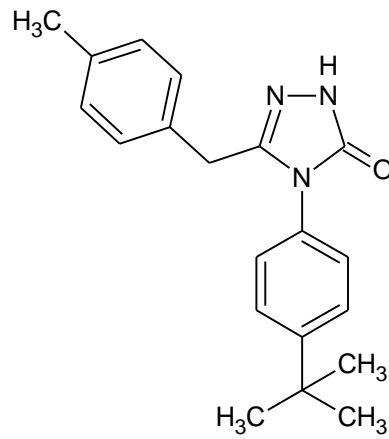
Şekil 9. 3-benzil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

9. Bileşik:



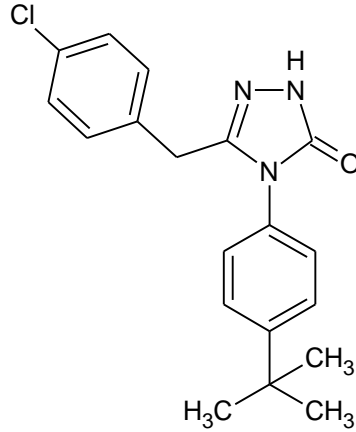
Şekil 10. 3-etil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

10. Bileşik:



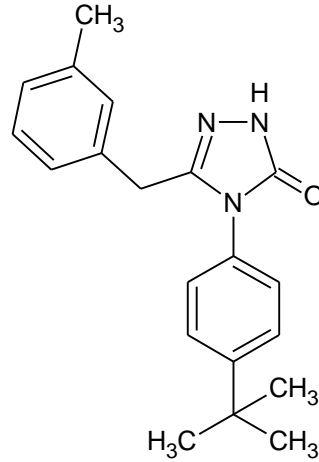
Şekil 11. 3-(4-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

11. Bileşik:



Şekil 12. 3-(4-klorobenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

12. Bileşik:



Şekil 13. 3-(3-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

Potansiyel biyolojik aktif bazı 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi yapısındaki 12 farklı bileşiğinin asitlik sabitleri susuz ortamda potansiyometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Asitliklerine bakılan maddeler, yukarıda açık yapıları ile birlikte verilmiştir. Bu bileşlerin tamamı, Rize Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiştir [42].

2.1.2. Çözücüler

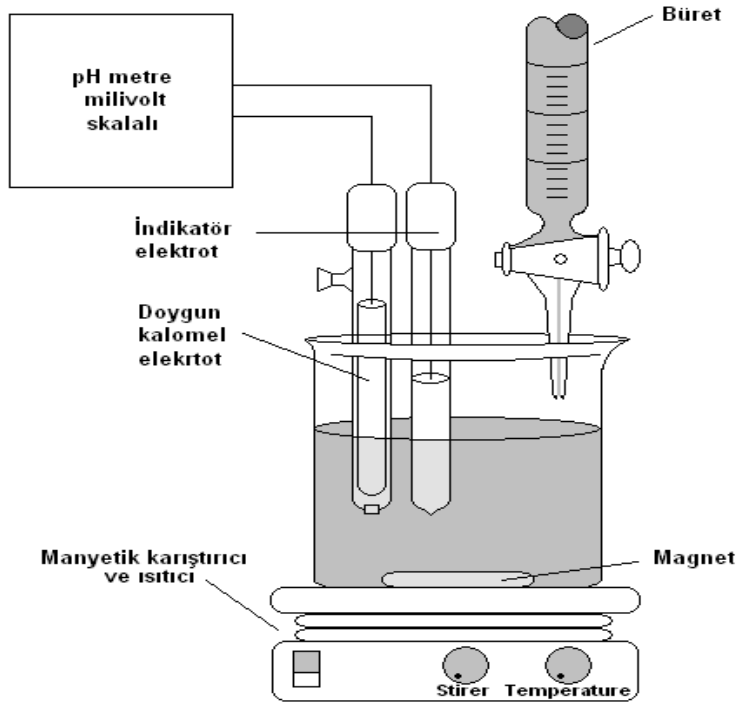
4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi yapısındaki 12 farklı bileşiğin asitlik sabitlerinin tayininde, susuz ortam çözücülerinden 2-propanol, *tert*-butanol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamid (DMF) tercih edilmiştir. Yapılan tercihte, titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Titrant olarak tetrabutilamonyum hidroksitin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Çözücüler 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanol Merck firmasından temin edilmiştir.

2.1.3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olan TBAH kullanıldı. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutilamonyum hidroksitin (TBAH) 2-propanoldeki standart 0.1 M'lik çözeltisi seyreltilerek 0.05 M'lik çözeltisi kullanıldı. Çözelti Merck firmasından alındı.

2.1.4. Cihazlar

Yapılan çalışmada Orion 420A Model pH Metre kullanılmıştır. Kullanılan pH metre sayesinde, pH ölçümlerinde ± 0.01 hassasiyette, mV ölçümünde ± 0.1 ' lik hassasiyettedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle ingold kombine pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 50 μ L lik mikropipet kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 14'da verilmiştir.



Şekil 14. Potansiyometrik titrasyon düzeneği

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi yapısındaki 12 farklı bileşiğin 2-propanol, *tert*-butanol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamiddeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın 2-propanoldeki 0.1 M'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 M 250 mL'lik çözeltisi hazırlandı.

2.3. Deneyin Yapılışı

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği kuruldu. pH 'sı 4.00 ± 0.01 (25°C), 7.00 ± 0.01 (25°C) ve 10.00 ± 0.01 (25°C) olan üç adet tampon çözelti yardımıyla pH metre kalibre edildi. Bütün çalışmalar 25°C 'de yapıldı. 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi yapısındaki 12 farklı bileşiklerden hazırlanan 10^{-3} M'lık çözeltisinden 17 mL beher içine alındı. Çözelti magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak homojen hale getirildi. Mikropipetten karışmakta olan analit çözeltisine her defasında 0.05 mL 0.05 M'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. Yarı Nötralizasyon Metodu ile Asitlik Sabiti Tayini

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (54)$$

eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad (55)$$

olduğundan $pH = pK_a$ elde edilir.

2.5. Yarı Nötralizasyon Metodu ile Dönüm Noktası Tayini

Aşağıda örnek olarak 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin *tert*-butanol ortamındaki potansiyometrik metodla titrasyon sonuçları verilmiştir [43].

Tablo 8. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin *tert*-butanoldeki deney sonuçları

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

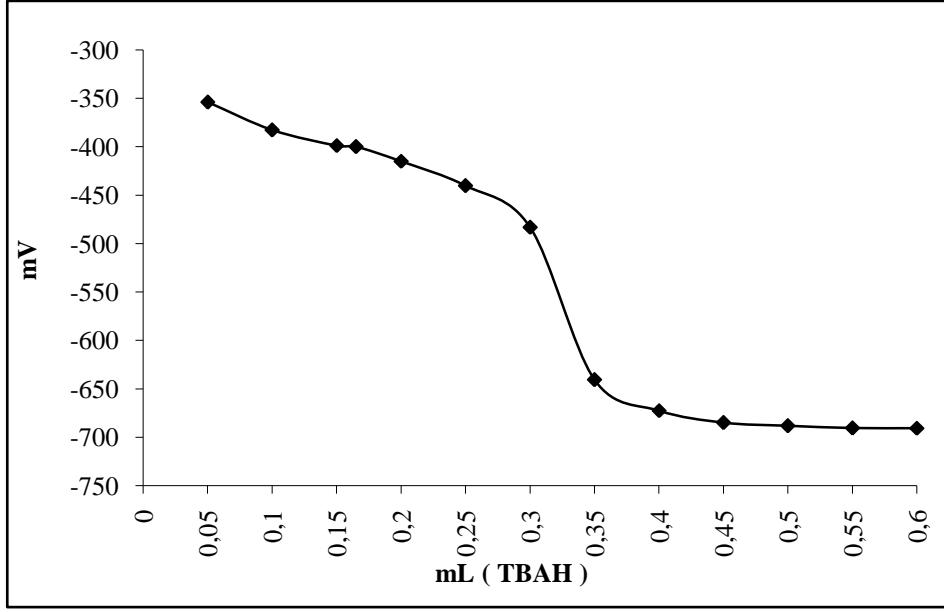
Bu değerlerden yararlanarak titrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 15). Fakat bu titrasyon eğrisinden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci türev ve ikinci türev eğrisi çizilmiştir (Şekil 16-17). Bunun için $\Delta E/\Delta V$ değeri hesaplanarak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilmiştir. $\Delta E/\Delta V$ değerleri titrant hacmine karşı hesaplanmıştır (Tablo 9).

Birinci türev ve ikinci türev eğrisinden yararlanarak, titrasyonun dönüm noktası belirlendi. Tablo 9'daki değerlerden dönüm noktası 0.30 - 0.35 mL arasında olduğu görülür. Dönüm noktası 0.32 mL titrant hacmine karşın olan -561.9 mV dur. Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0.16 mL olup pH değeri ise 14.070 dir.

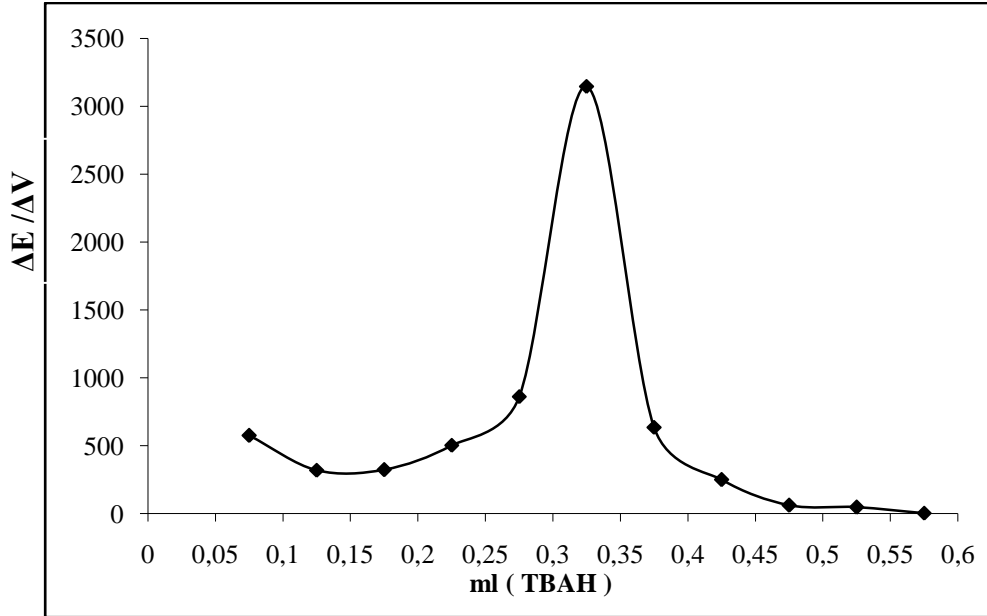
Yarı nötralizasyondaki $pH = pK_a$ olduğundan 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin *tert*-butanoldeki pK_a değeri 14.070, yarı nötralizasyon potansiyeli -402.0 mV olarak hesaplanmıştır.

Tablo 9. 3-metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşığının *tert*-butanoldeki deney sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri

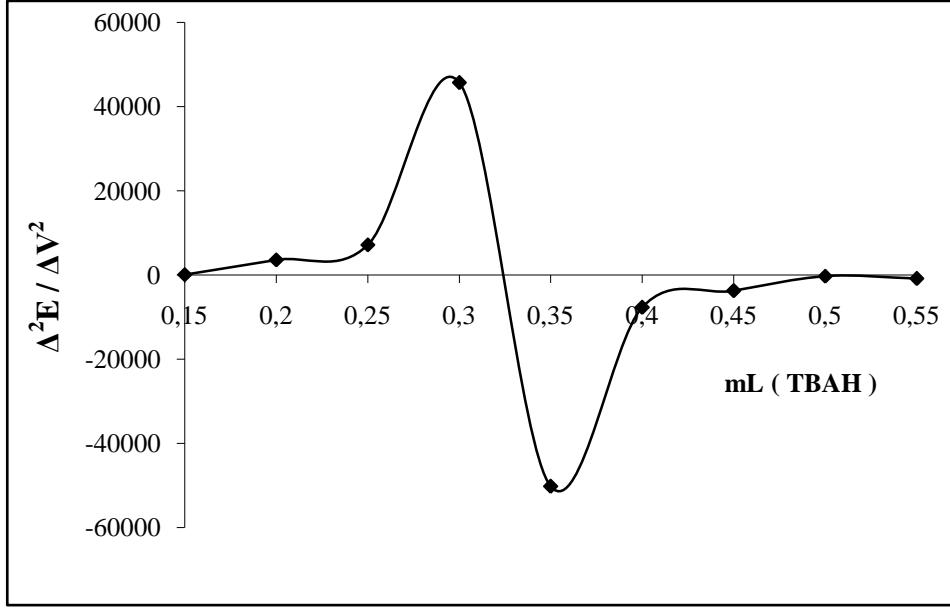
TBAH (mL)	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0.15	-398.8	324	3600
0.20	-415.0		
0.25	-440.2	504	7160
0.30	-483.3	862	45680
0.35	-640.6	3146	-50200
0.40	-672.4	636	-7720
0.45	-684.9	250	-3760
0.50	-688.0	62	
0.55			



Şekil 15. 10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0.05 M TBAH ile *tert*-butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen mL-mV grafiği



Şekil 16. 10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0.05 M TBAH ile *tert*-butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ eğrisi



Şekil 17. 10^{-3} M 3-Metil-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 0.05 M TBAH ile *tert*-butanol ortamındaki titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ eğrisi

Bu tez çalışmasında her bir madde için beş deneme yapıldı. Bu beş denemede elde edilen pK_a ve HNP (Yarı Nötralizasyon Potansiyeli) değerleri için ortalama değerler hesaplandı, ortalama değerler kullanılarak,

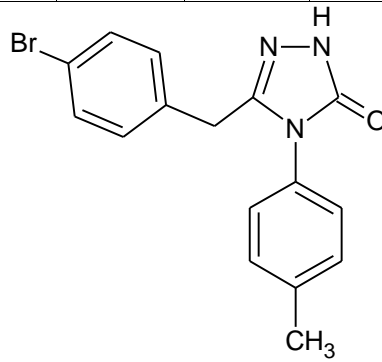
$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

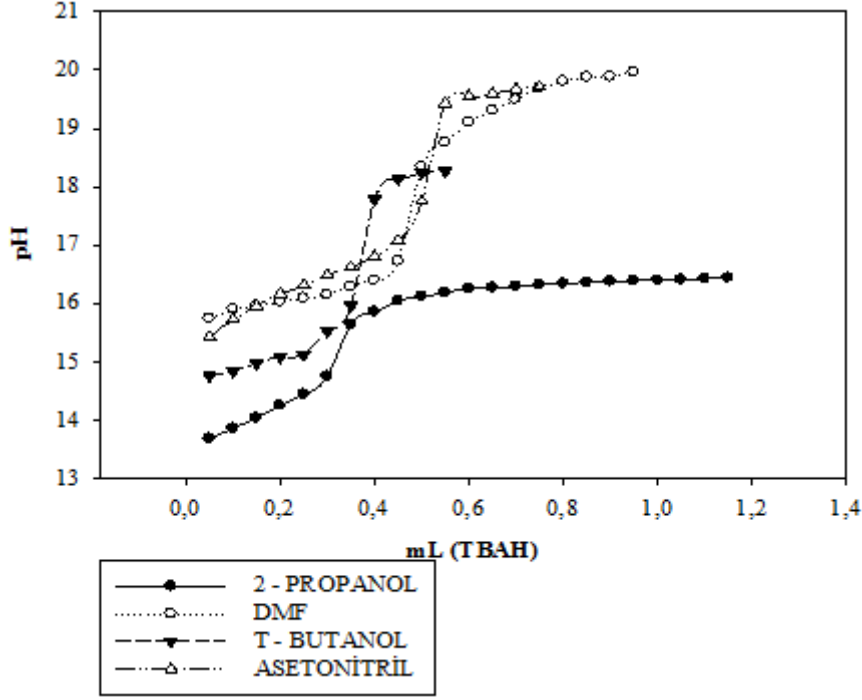
formülü ile standart sapma değerleri hesaplandı.

3. BULGULAR

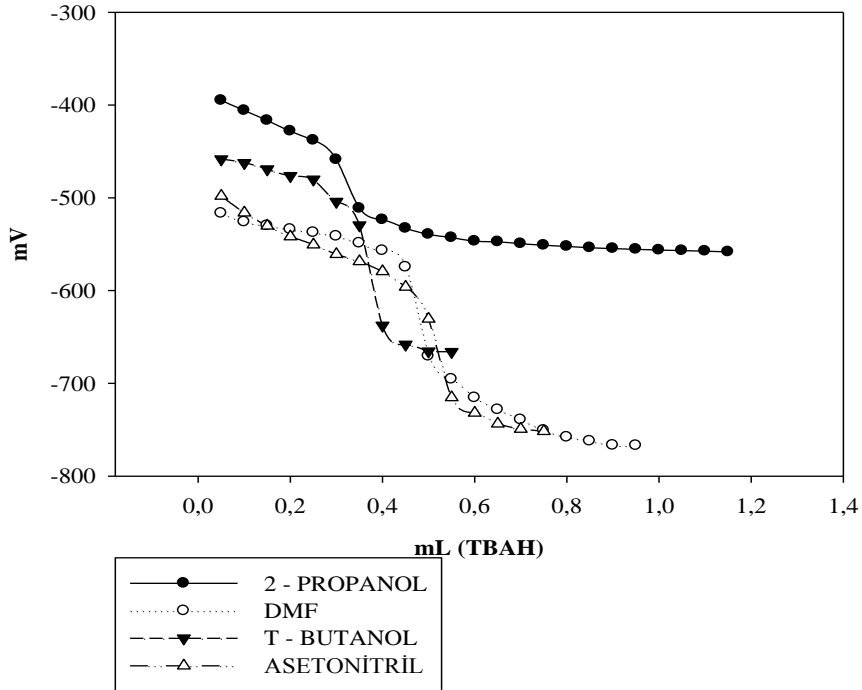
Bu bölümde bazı 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi yapısındaki 12 farklı bileşiğin asetonitril, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol, 2-propanol çözücülerindeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak Tablo 10 - 21'de verilmiştir. Ayrıca asitlerin, pH - mL (TBAH), mV-mL (TBAH), $\Delta E/\Delta V$ -mL (TBAH), $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL (TBAH) ve $\Delta V/\Delta E$ -mL (TBAH) titrasyon grafikleri de Şekil 18 – 77'de verilmiştir. Deneyler beşer kez tekrarlanmıştır. Bu grafikler Sigma Plot 8.0 programında, maddelerin formülleri Chemwindow 6.0 programında çizilmiştir. Asitlerin formülleri, çalışılan her çözücüde okunan pH ve mV değerleri ve çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 10. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşığının 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

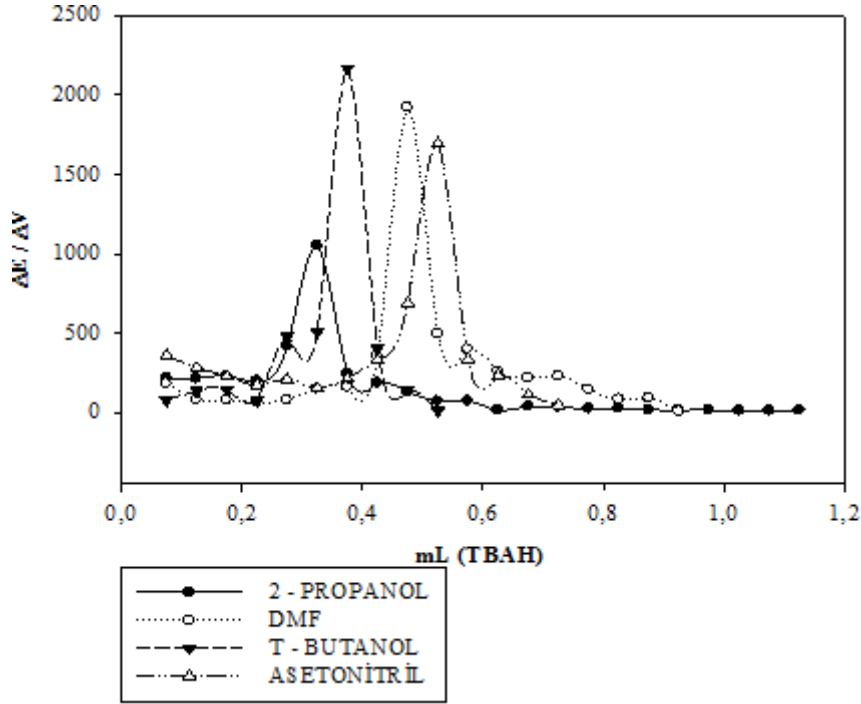
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	13.68	-395.0	15.74	-516.7	14.76	-458.4	15.42	-498.1
0.100	13.86	-405.9	15.90	-526.0	14.84	-462.3	15.73	-516.2
0.150	14.04	-416.6	15.96	-530.1	14.97	-469.1	15.96	-530.3
0.200	14.25	-428.0	16.03	-534.1	15.08	-476.3	16.16	-541.8
0.250	14.44	-438.0	16.09	-537.4	15.12	-480.2	16.31	-550.5
0.300	14.75	-458.8	16.15	-541.4	15.52	-504.1	16.49	-560.9
0.350	15.64	-511.3	16.28	-548.9	15.96	-529.5	16.62	-568.6
0.400	15.86	-523.6	16.40	-556.9	17.78	-637.7	16.8	-579.4
0.450	16.05	-532.9	16.72	-574.7	18.13	-658.1	17.08	-596.1
0.500	16.12	-539.4	18.34	-670.7	18.24	-665.4	17.75	-630.6
0.550	16.19	-543.0	18.76	-695.5	18.26	-666.0	19.43	-715.2
0.600	16.26	-546.7	19.11	-715.5			19.55	-731.9
0.650	16.27	-547.5	19.31	-728.4			19.60	-743.6
0.700	16.29	-549.4	19.50	-739.3			19.67	-749.3
0.750	16.32	-551.1	19.69	-750.7			19.71	-751.7
0.800	16.34	-552.4	19.81	-758.0				
0.850	16.36	-553.8	19.88	-762.2				
0.900	16.38	-554.7	19.89	-766.7				
0.950	16.39	-555.5	19.97	-767.1				
1.000	16.40	-556.3						
1.050	16.41	-556.9						
1.100	16.42	-557.5						
1.150	16.44	-558.3						
Çalışılan Madde 1. Bileşik								



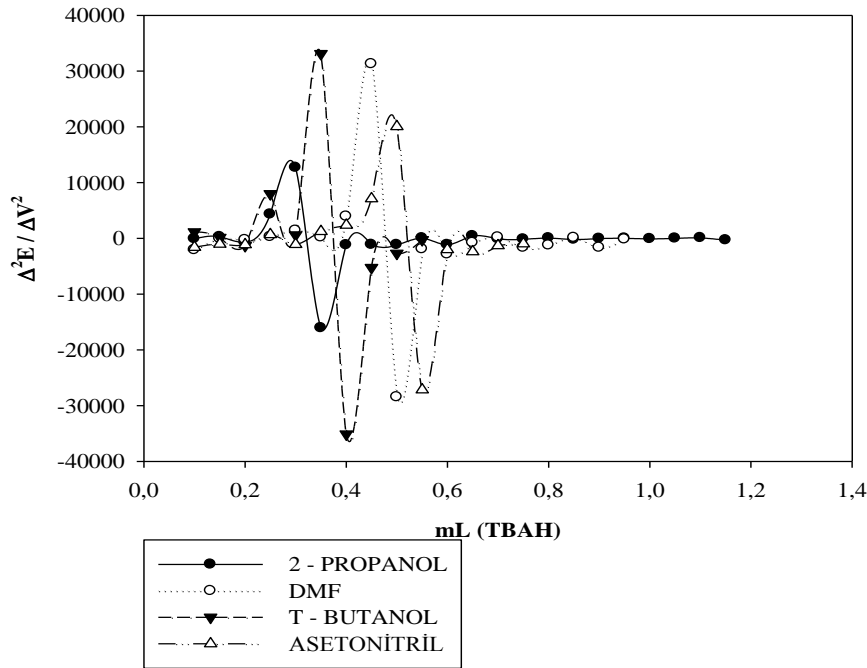
Şekil 18. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



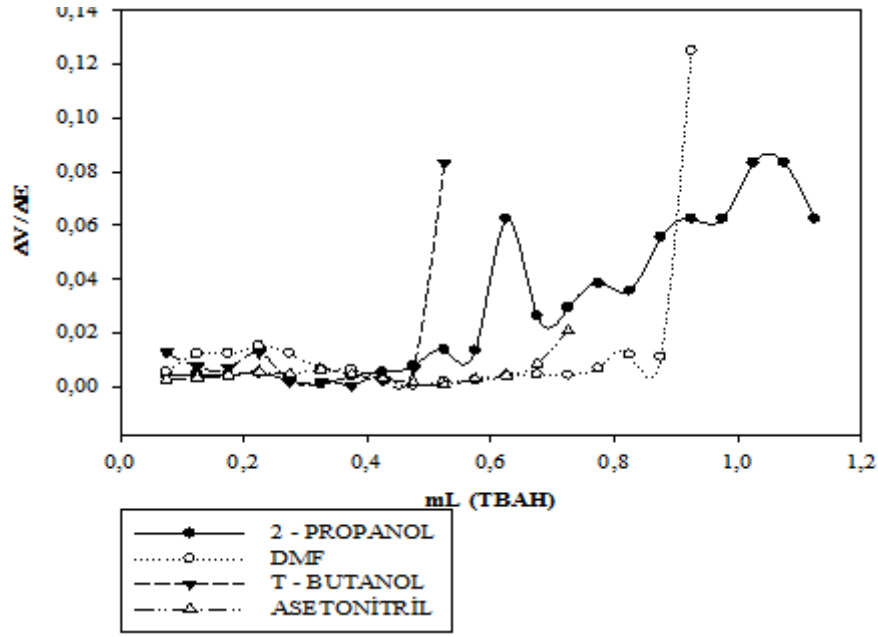
Şekil 19. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 20. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E / \Delta V$ -mL grafiği

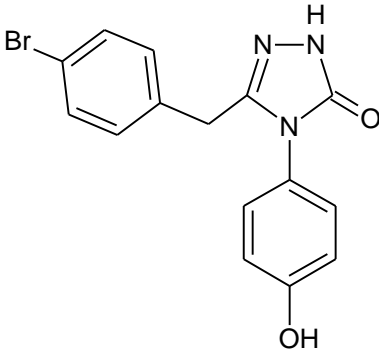


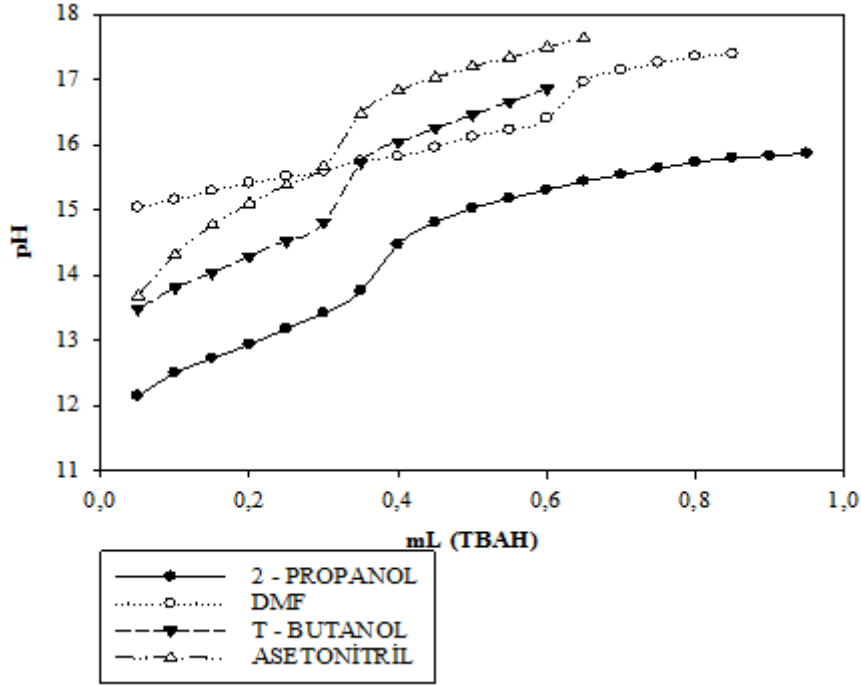
Şekil 21. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -mL grafiği



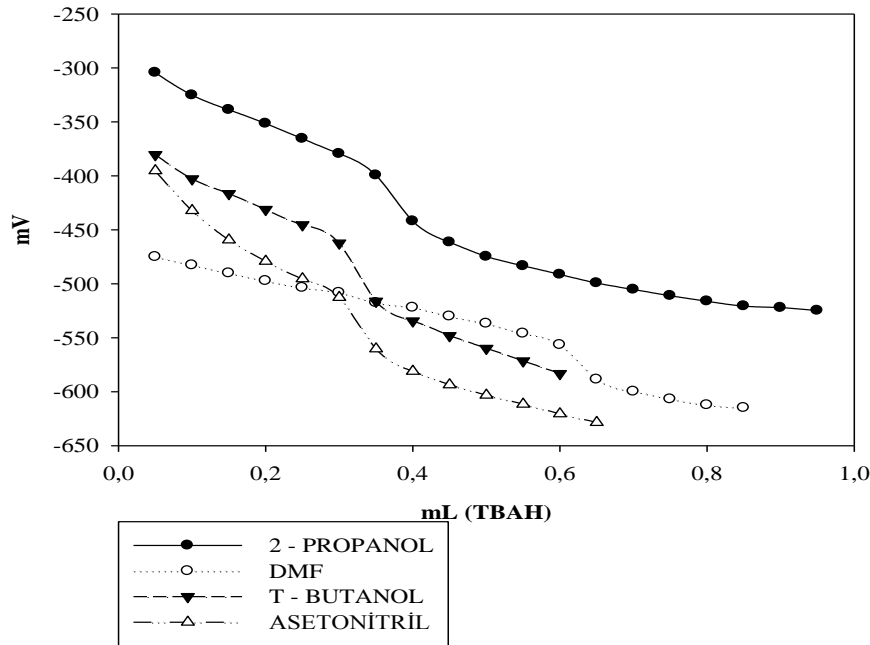
Şekil 22. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 11. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

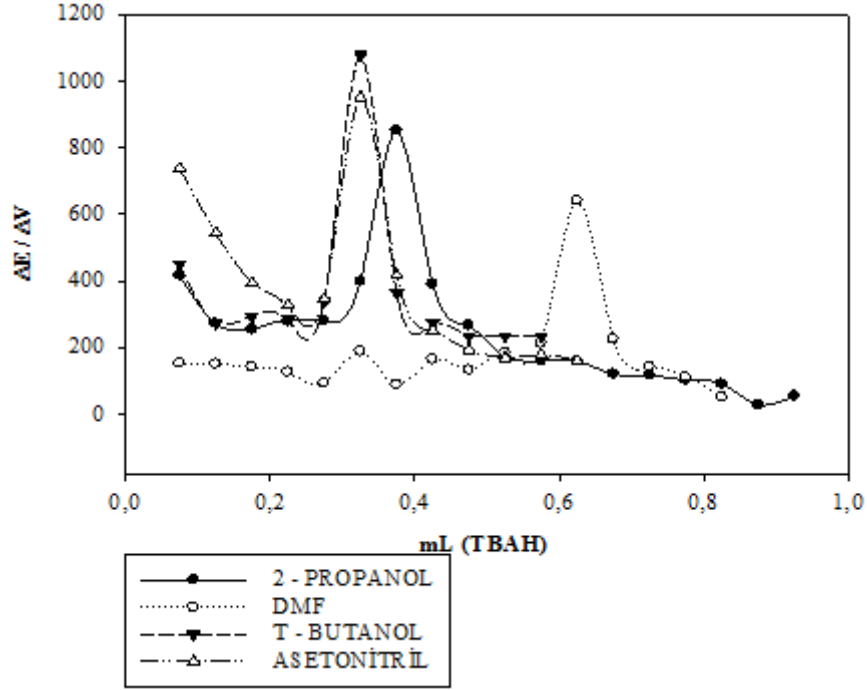
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	12.15	-304.4	15.04	-475.1	13.48	-380.3	13.68	-395.30
0.100	12.50	-325.2	15.16	-482.7	13.81	-402.8	14.31	-432.20
0.150	12.73	-338.8	15.29	-490.2	14.04	-416.5	14.77	-459.40
0.200	12.94	-351.5	15.41	-497.3	14.29	-431.2	15.10	-479.10
0.250	13.18	-365.5	15.51	-503.6	14.53	-445.4	15.38	-495.40
0.300	13.42	-379.5	15.59	-508.2	14.81	-462.3	15.67	-512.70
0.350	13.76	-399.4	15.75	-517.6	15.73	-516.2	16.47	-560.30
0.400	14.47	-442.0	15.82	-522.0	16.04	-534.4	16.83	-581.10
0.450	14.81	-461.5	15.96	-530.2	16.26	-548.1	17.03	-593.60
0.500	15.03	-474.8	16.12	-536.8	16.46	-559.8	17.20	-603.20
0.550	15.18	-483.4	16.23	-546.0	16.66	-571.5	17.34	-611.60
0.600	15.31	-491.4	16.41	-556.6	16.86	-583.2	17.49	-620.50
0.650	15.44	-499.3	16.96	-588.6			17.63	-628.50
0.700	15.54	-505.3	17.14	-599.8				
0.750	15.64	-511.1	17.26	-606.9				
0.800	15.73	-516.2	17.35	-612.4				
0.850	15.80	-520.7	17.39	-614.9				
0.900	15.83	-522.1						
0.950	15.87	-524.8						
Çalışılan Madde 2. Bileşik								



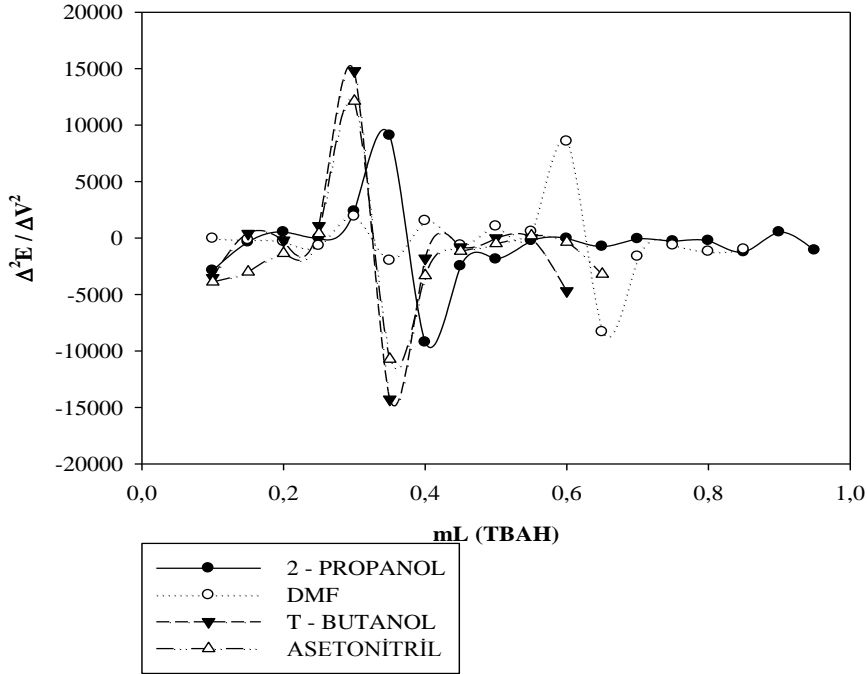
Şekil 23. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



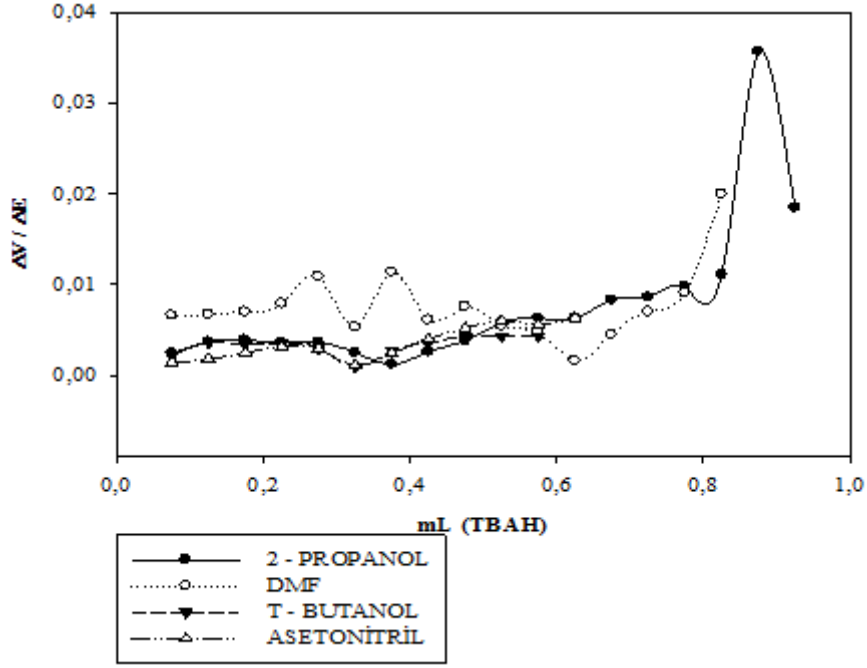
Şekil 24. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 25. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen ΔE/ΔV-mL grafiği

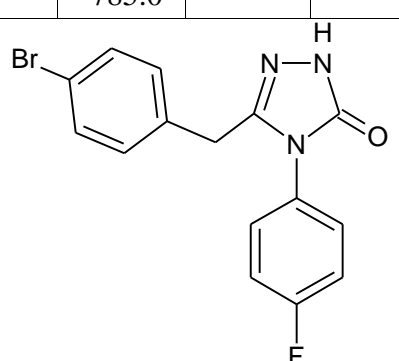


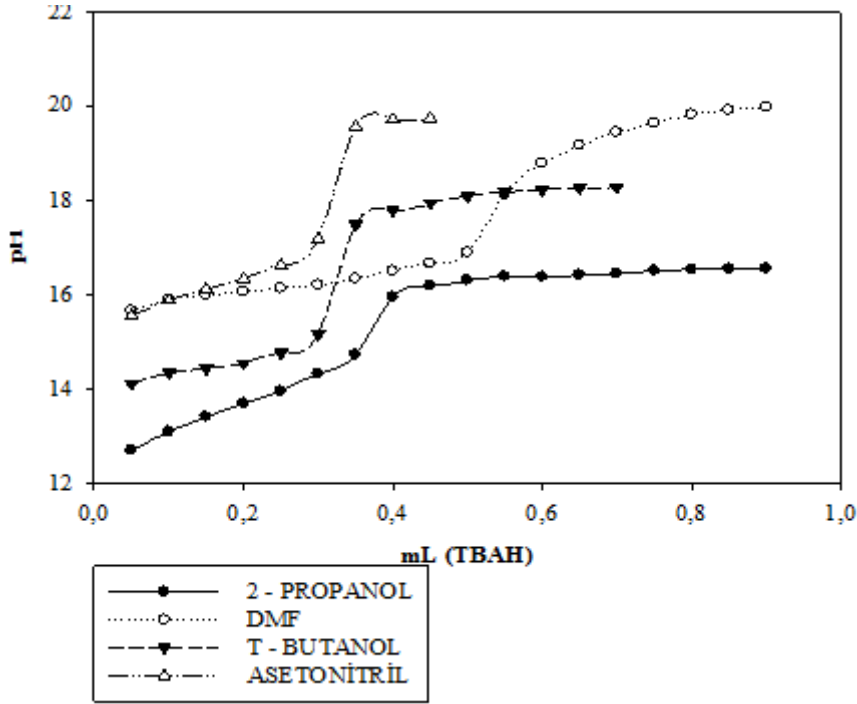
Şekil 26. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10⁻³M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen Δ²E/ΔV²-mL grafiği



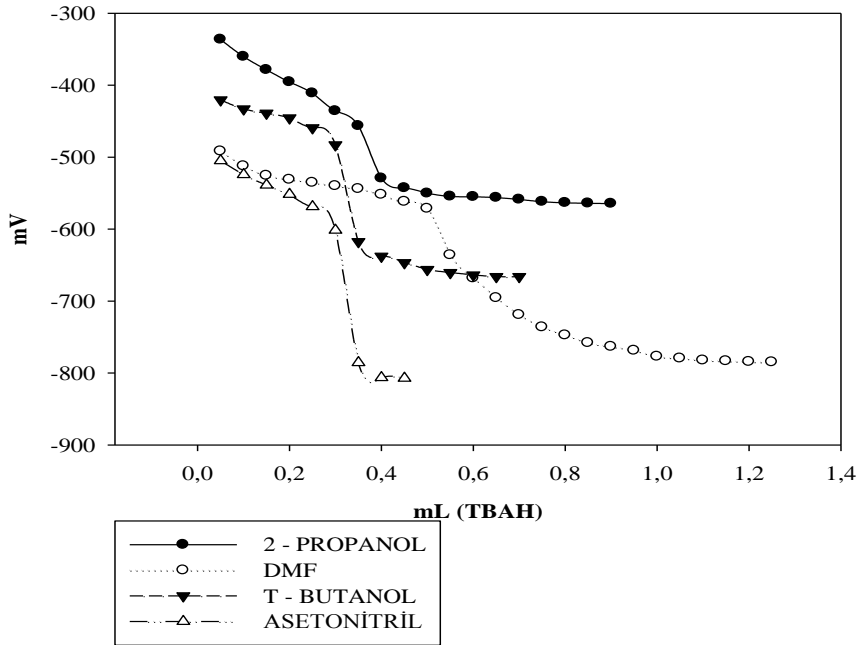
Şekil 27. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 12. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşığının 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10⁻³M'lık çözeltilisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

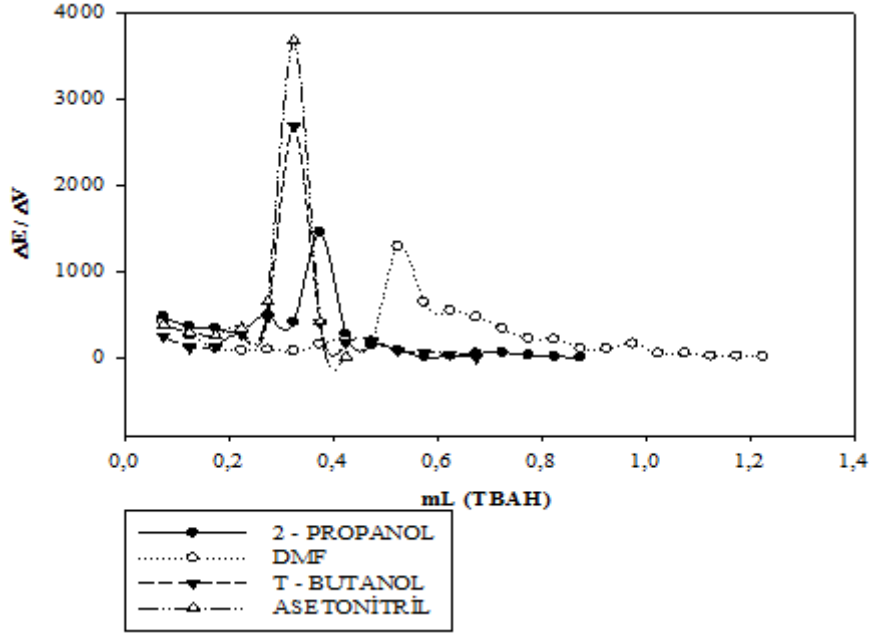
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	12.69	-336.5	15.66	-491.8	14.11	-420.5	15.55	-505.0
0.100	13.09	-360.3	15.89	-512.4	14.33	-433.0	15.87	-524.3
0.150	13.40	-378.6	15.99	-525.7	14.43	-439.0	16.11	-538.8
0.200	13.69	-395.6	16.05	-531.2	14.54	-445.5	16.33	-551.7
0.250	13.95	-411.1	16.13	-535.4	14.76	-459.2	16.62	-568.9
0.300	14.32	-435.9	16.20	-540.1	15.16	-482.9	17.18	-601.6
0.350	14.72	-456.5	16.33	-544.1	17.48	-617.4	19.55	-785.6
0.400	15.95	-529.3	16.50	-552.0	17.78	-637.8	19.72	-806.5
0.450	16.18	-542.9	16.66	-561.9	17.94	-646.8	19.73	-807.2
0.500	16.30	-550.3	16.89	-571.5	18.09	-656.2		
0.550	16.38	-554.6	18.13	-636.0	18.17	-660.5		
0.600	16.37	-555.2	18.79	-668.3	18.22	-663.8		
0.650	16.41	-556.3	19.16	-695.7	18.26	-666.0		
0.700	16.44	-558.8	19.44	-719.3	18.27	-666.1		
0.750	16.50	-561.9	19.64	-736.3				
0.800	16.53	-563.5	19.82	-747.5				
0.850	16.54	-564.1	19.91	-758.1				
0.900	16.55	-564.6	19.98	-763.5				
0.950				-768.9				
1.000				-777.1				
1.050				-779.6				
1.100				-782.4				
1.150				-783.4				
1.200				-784.4				
1.250				-785.0				
Çalışılan Madde 3. Bileşik								



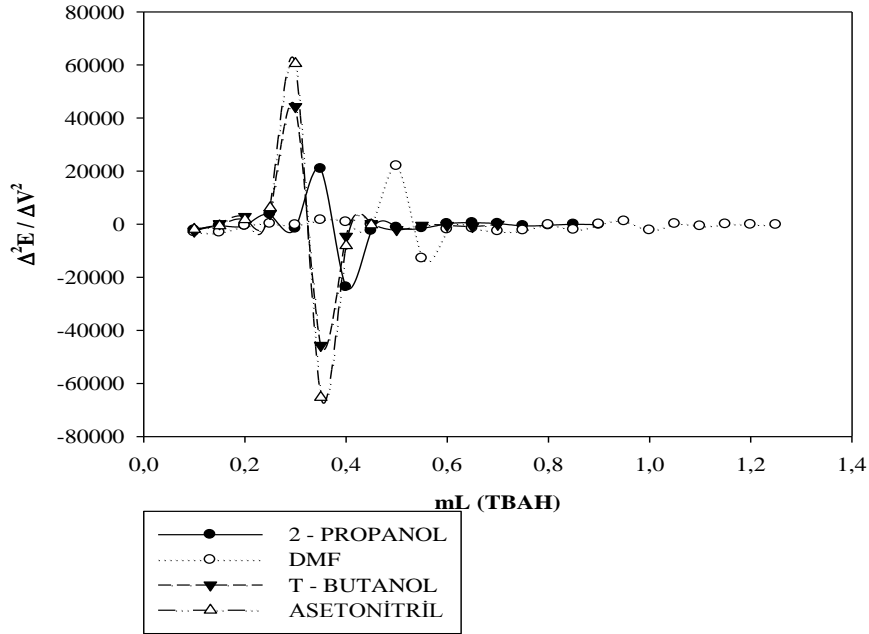
Şekil 28. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



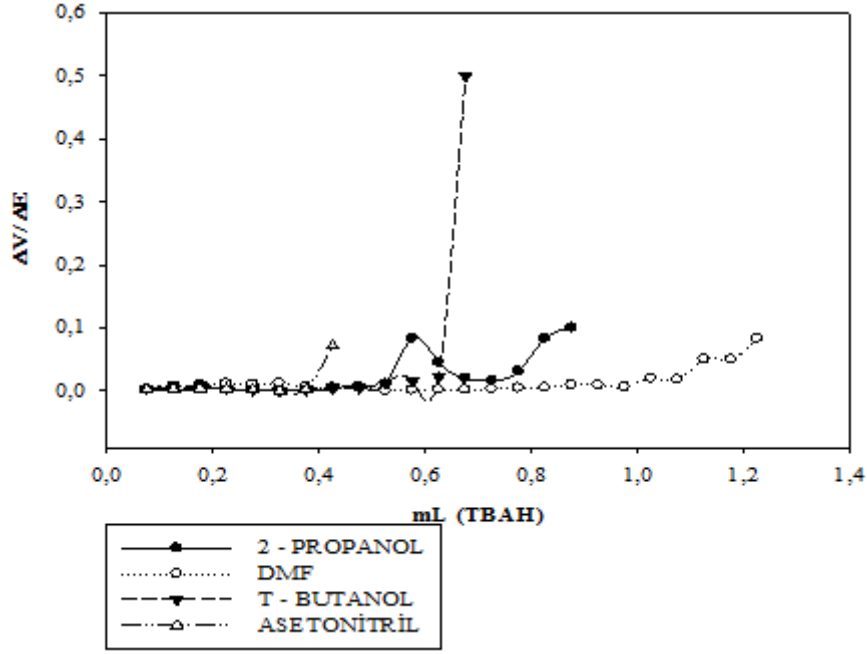
Şekil 29. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 30. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

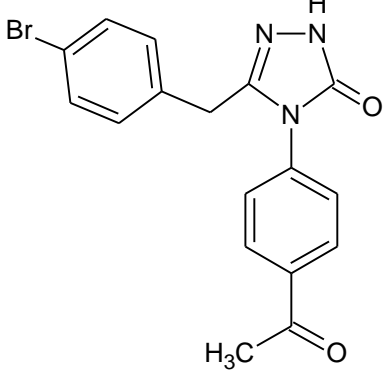


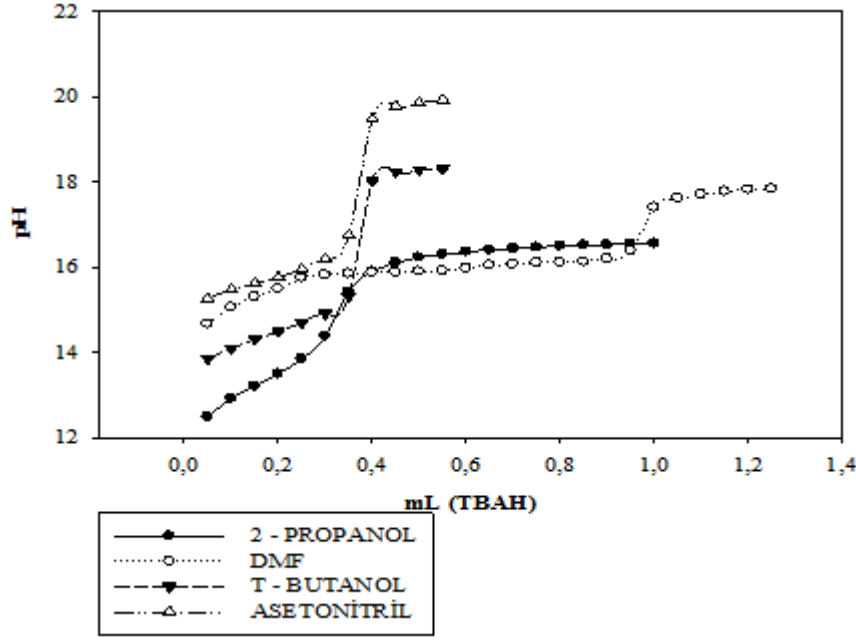
Şekil 31. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2- propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



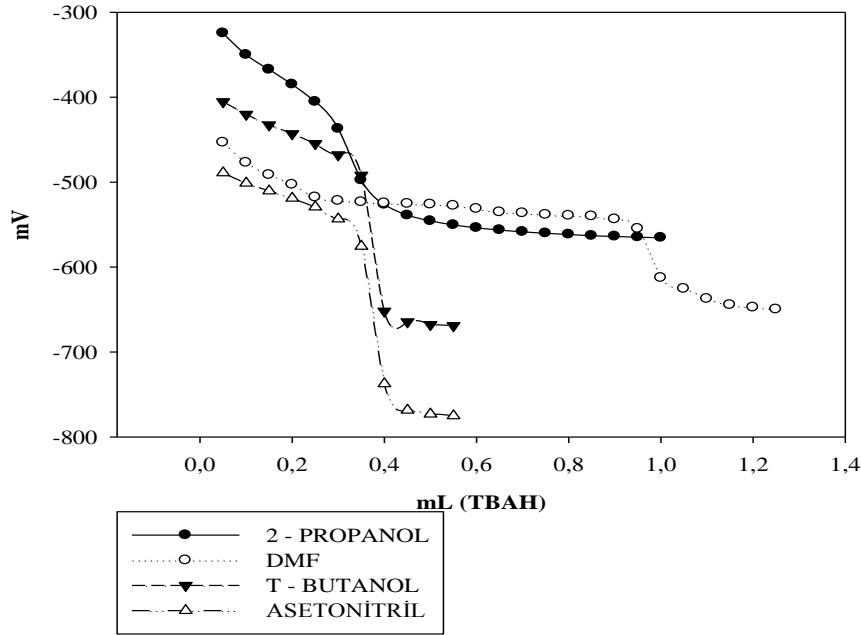
Şekil 32. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2- propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 13. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

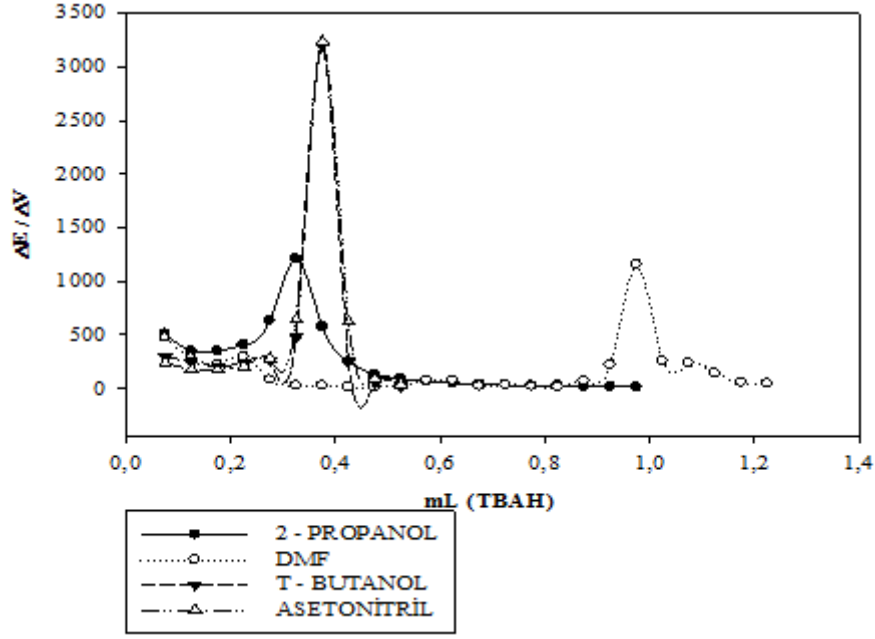
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	12.49	-324.6	14.67	-453.3	13.85	-405.3	15.27	-489.1
0.100	12.92	-350.0	15.06	-477.1	14.10	-420.2	15.47	-501.2
0.150	13.21	-367.4	15.31	-491.5	14.31	-432.6	15.62	-510.3
0.200	13.50	-384.9	15.50	-502.8	14.49	-443.0	15.77	-519.0
0.250	13.85	-405.3	15.75	-517.8	14.69	-454.6	15.95	-529.3
0.300	14.39	-437.1	15.82	-521.9	14.91	-467.9	16.19	-543.4
0.350	15.42	-497.6	15.85	-523.4	15.31	-491.8	16.75	-575.5
0.400	15.90	-526.4	15.87	-524.8	18.02	-651.9	19.48	-737.4
0.450	16.11	-539.1	15.88	-525.5	18.23	-664.5	19.79	-768.5
0.500	16.23	-545.7	15.90	-526.2	18.29	-667.7	19.86	-773.1
0.550	16.30	-550.4	15.92	-527.7	18.31	-669.0	19.93	-775.1
0.600	16.36	-553.8	15.98	-531.4				
0.650	16.41	-556.4	16.05	-535.3				
0.700	16.44	-558.5	16.07	-536.5				
0.750	16.47	-560.2	16.11	-538.3				
0.800	16.50	-561.6	16.12	-539.4				
0.850	16.52	-563.1	16.13	-540.1				
0.900	16.53	-563.9	16.20	-543.7				
0.950	16.55	-564.8	16.38	-554.8				
1.000	16.56	-565.4	17.40	-612.7				
1.050			17.62	-625.5				
1.100			17.71	-637.4				
1.150			17.78	-644.6				
1.200			17.82	-647.5				
1.250			17.84	-649.8				
Çalışılan Madde 4. Bileşik								



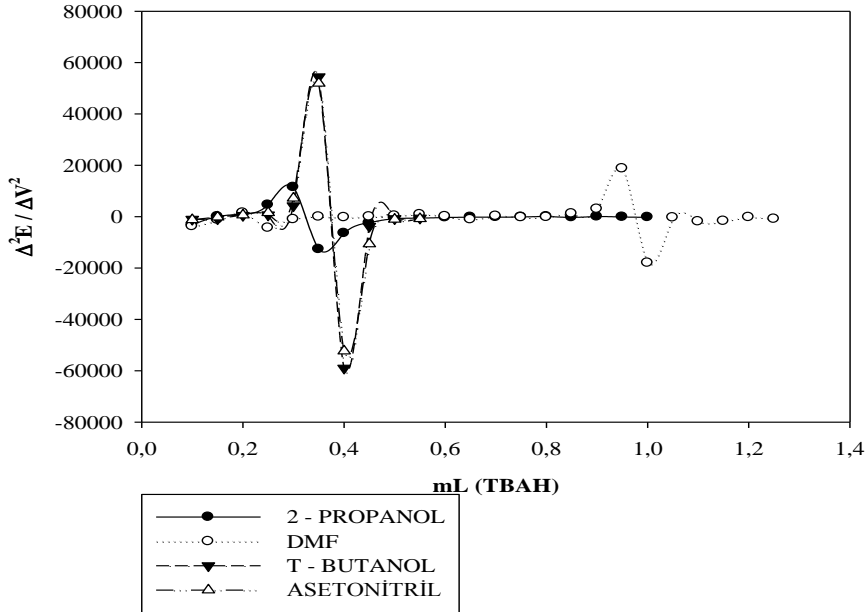
Şekil 33. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



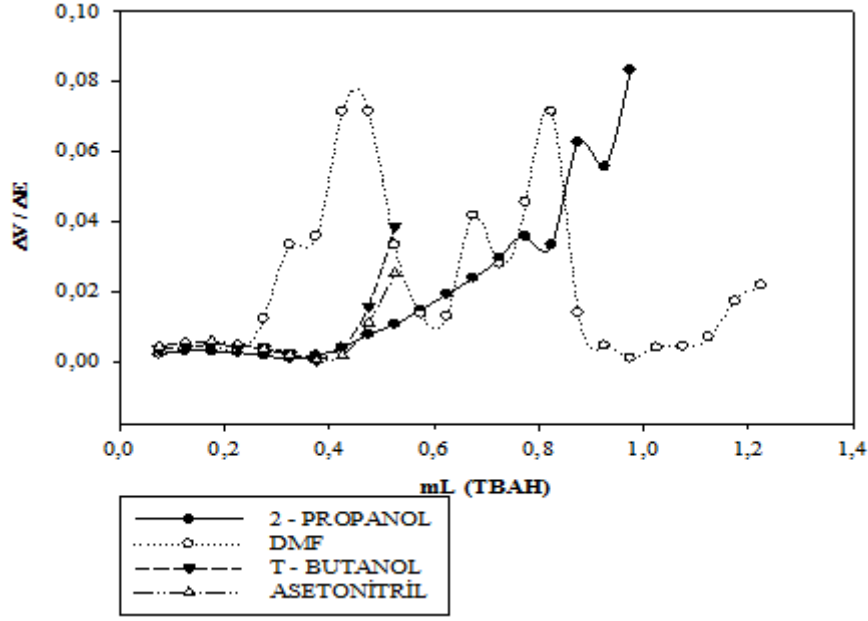
Şekil 34. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 35. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

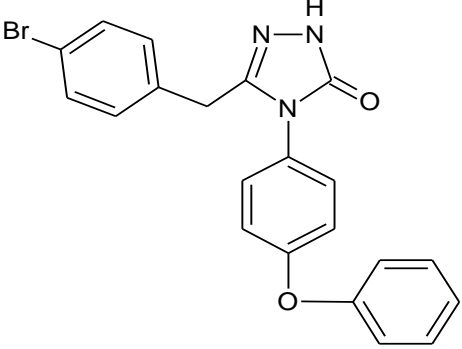


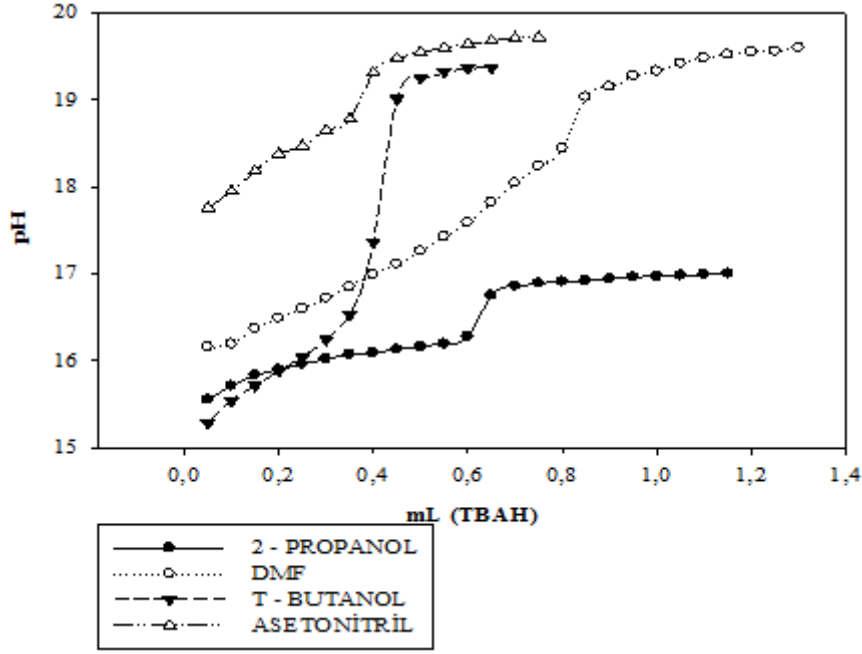
Şekil 36. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



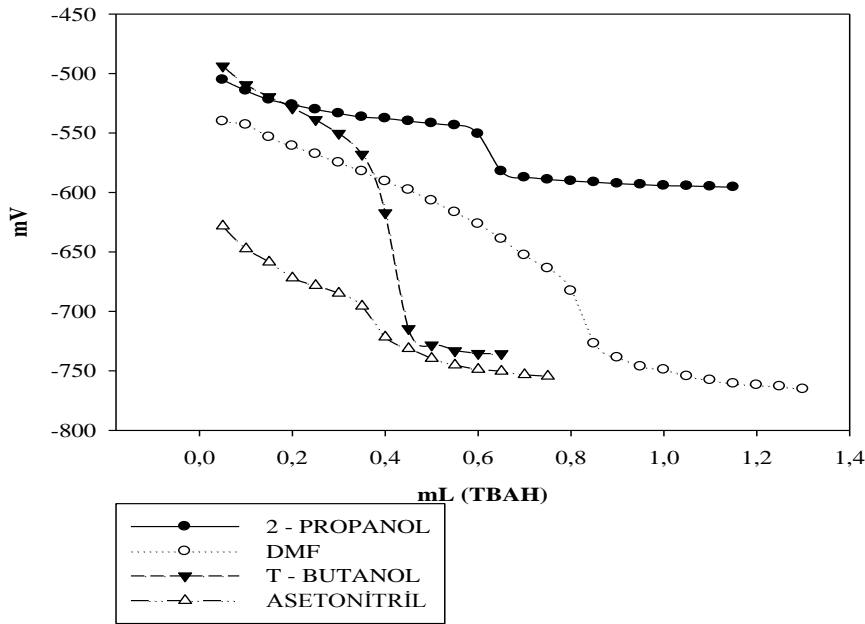
Şekil 37. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 14. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

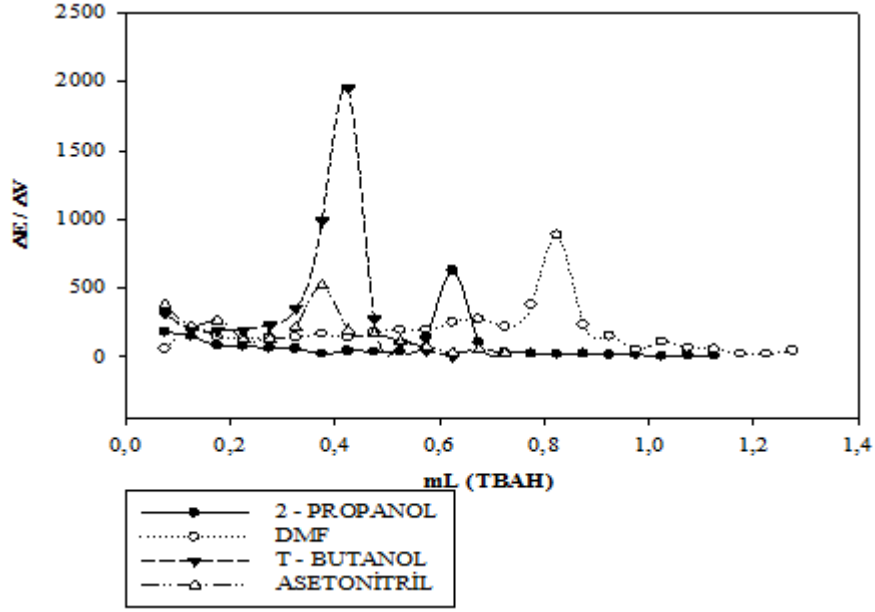
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	15.55	-505.4	16.16	-540.2	15.28	15.28	17.76	-628.3
0.100	15.71	-514.5	16.19	-543.1	15.54	15.54	17.95	-647.4
0.150	15.83	-522.0	16.37	-553.5	15.71	15.71	18.18	-658.6
0.200	15.90	-526.3	16.49	-560.9	15.88	15.88	18.38	-671.9
0.250	15.96	-530.3	16.60	-567.7	16.04	16.04	18.47	-678.2
0.300	16.02	-533.6	16.72	-574.9	16.24	16.24	18.65	-684.8
0.350	16.07	-536.6	16.85	-582.2	16.53	16.53	18.78	-695.6
0.400	16.09	-537.8	16.99	-590.6	17.36	17.36	19.31	-721.6
0.450	16.13	-540.0	17.11	-597.8	19.01	19.01	19.48	-731.3
0.500	16.16	-541.8	17.26	-606.8	19.25	19.25	19.55	-739.6
0.550	16.19	-543.6	17.43	-616.6	19.32	19.32	19.60	-745.1
0.600	16.28	-550.8	17.59	-626.5	19.36	19.36	19.64	-748.8
0.650	16.75	-582.2	17.82	-639.0	19.37	19.37	19.68	-750.4
0.700	16.86	-587.5	18.04	-652.8			19.71	-753.2
0.750	16.89	-589.2	18.24	-663.8			19.72	-754.5
0.800	16.91	-590.4	18.44	-682.8				
0.850	16.92	-591.4	19.03	-727.0				
0.900	16.94	-592.6	19.15	-738.8				
0.950	16.96	-593.4	19.28	-746.4				
1.000	16.97	-594.3	19.33	-749.0				
1.050	16.98	-594.6	19.42	-754.5				
1.100	16.99	-595.1	19.48	-757.8				
1.150	17.00	-595.6	19.52	-760.7				
1.200			19.55	-761.9				
1.250			19.56	-763.1				
Çalışılan Madde 5. Bileşik								



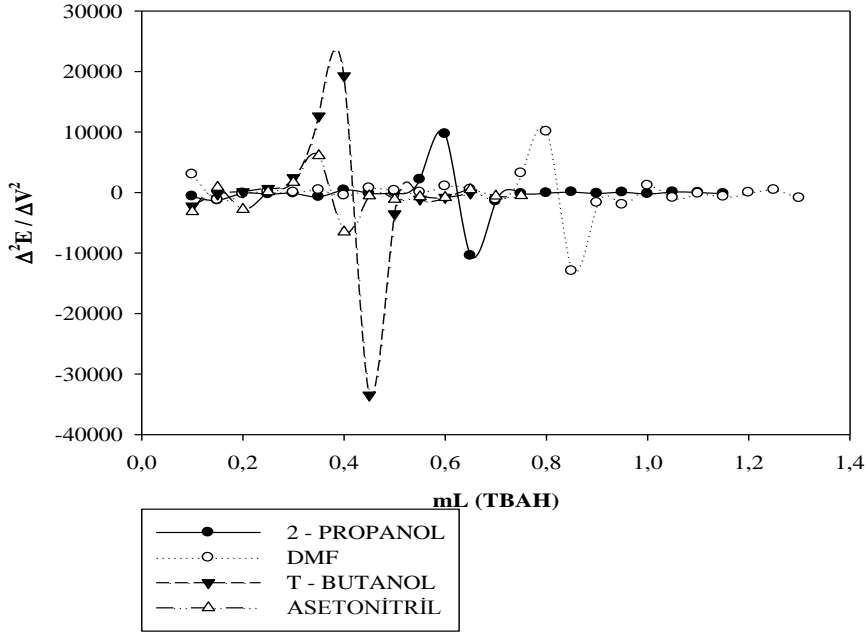
Şekil 38. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



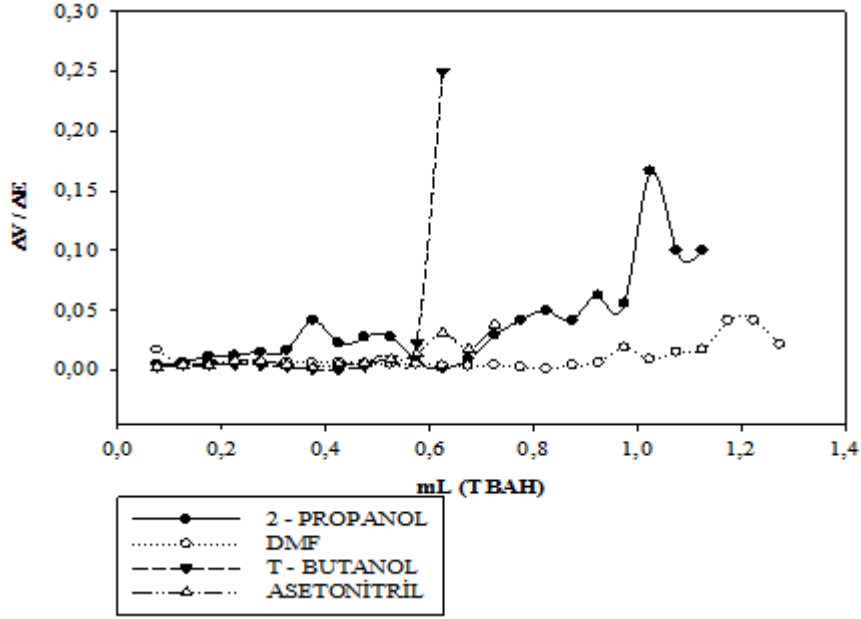
Şekil 39. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 40. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

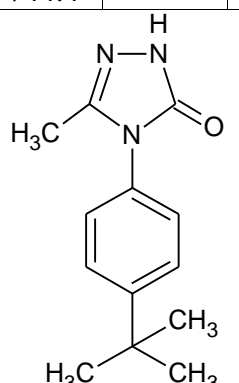


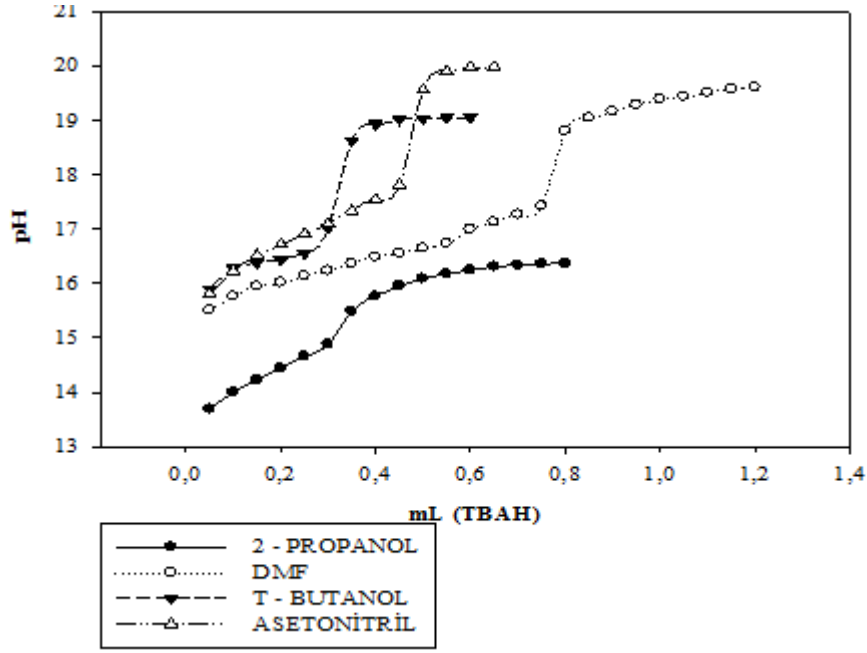
Şekil 41. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



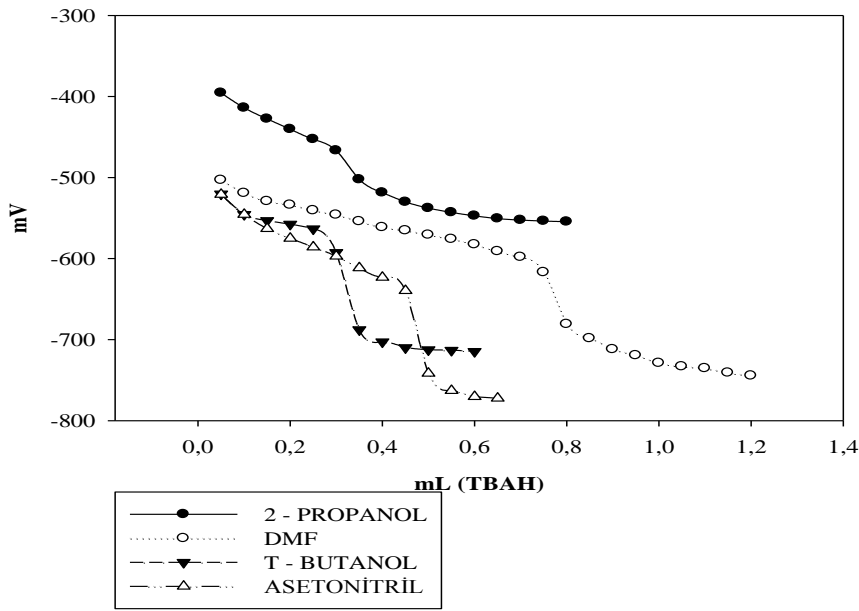
Şekil 42. 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 15. 3-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10⁻³M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

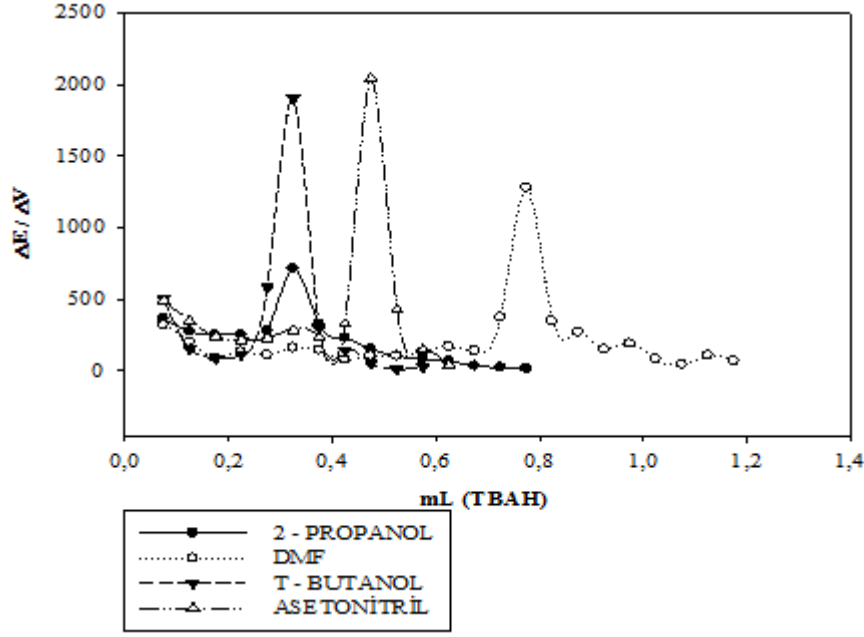
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	13.69	-395.6	15.51	-503.2	15.90	-520.20	15.81	-520.9
0.100	14.00	-413.9	15.77	-519.2	16.28	-545.50	16.23	-545.6
0.150	14.23	-427.7	15.95	-529.3	16.38	-553.10	16.52	-563.1
0.200	14.44	-440.3	16.02	-533.8	16.44	-557.50	16.72	-575.1
0.250	14.66	-452.8	16.14	-540.6	16.56	-563.30	16.91	-585.8
0.300	14.88	-466.7	16.24	-546.1	17.02	-592.50	17.10	-597.2
0.350	15.49	-502.4	16.37	-554.1	18.63	-687.80	17.34	-611.5
0.400	15.77	-518.7	16.49	-561.4	18.93	-702.70	17.55	-623.2
0.450	15.96	-530.2	16.56	-565.4	19.02	-709.90	17.82	-639.6
0.500	16.09	-537.8	16.65	-570.7	19.04	-712.50	19.56	-741.7
0.550	16.18	-543.1	16.74	-575.9	19.05	-713.10	19.91	-763.0
0.600	16.25	-547.3	17.00	-582.6	19.06	-714.50	19.98	-770.4
0.650	16.31	-550.7	17.13	-591.1			19.99	-772.4
0.700	16.34	-552.5	17.27	-598.1				
0.750	16.36	-553.7	17.43	-616.9				
0.800	16.37	-554.5	18.81	-680.9				
0.850			19.05	-698.4				
0.900			19.17	-712.0				
0.950			19.29	-719.5				
1.000			19.40	-729.0				
1.050			19.44	-733.2				
1.100			19.52	-735.5				
1.150			19.58	-740.9				
1.200			19.61	-744.4				
Çalışılan Madde 6. Bileşik								



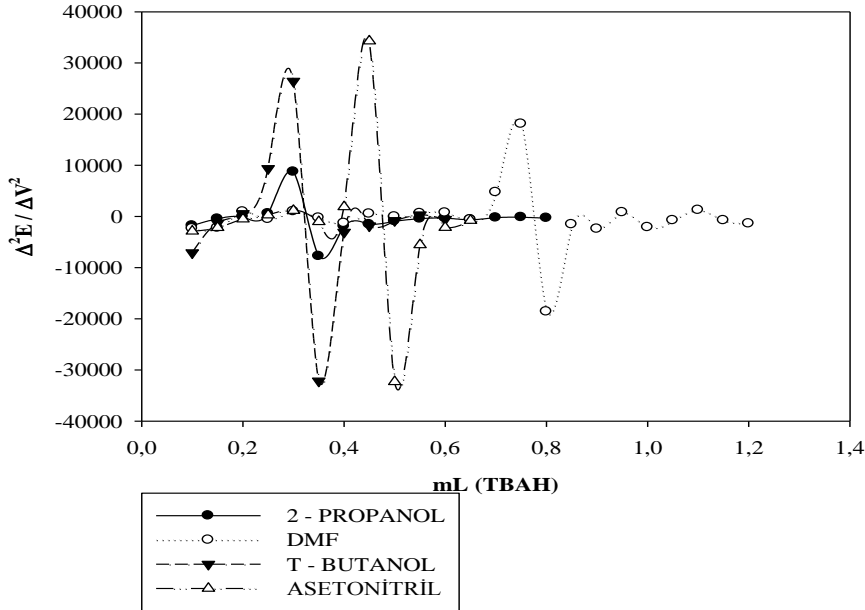
Şekil 43. 3-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



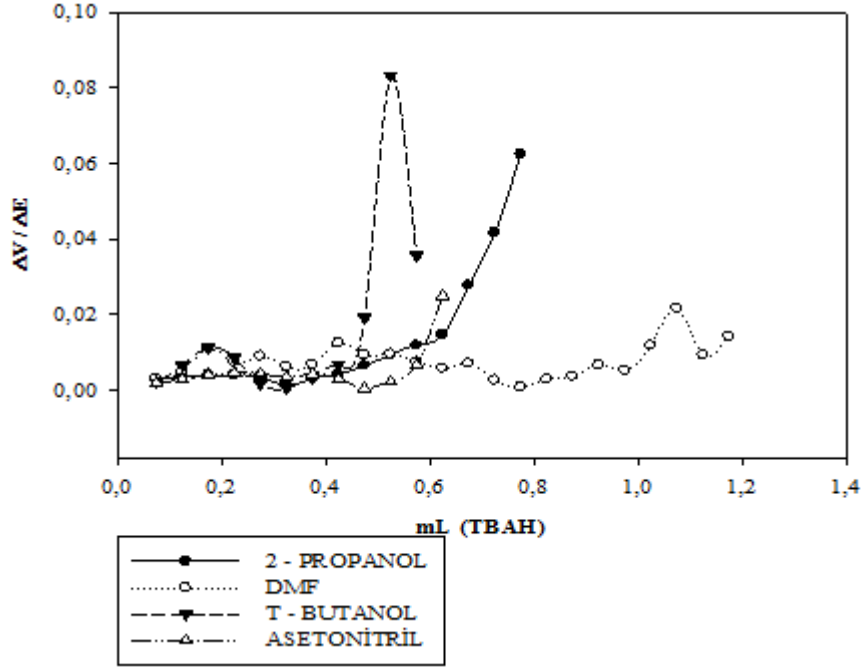
Şekil 44. 3-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 45. 3-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

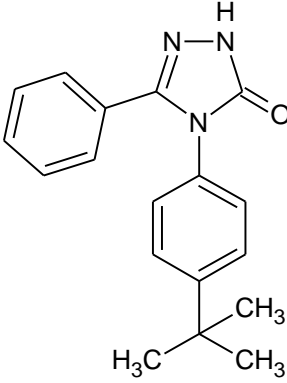


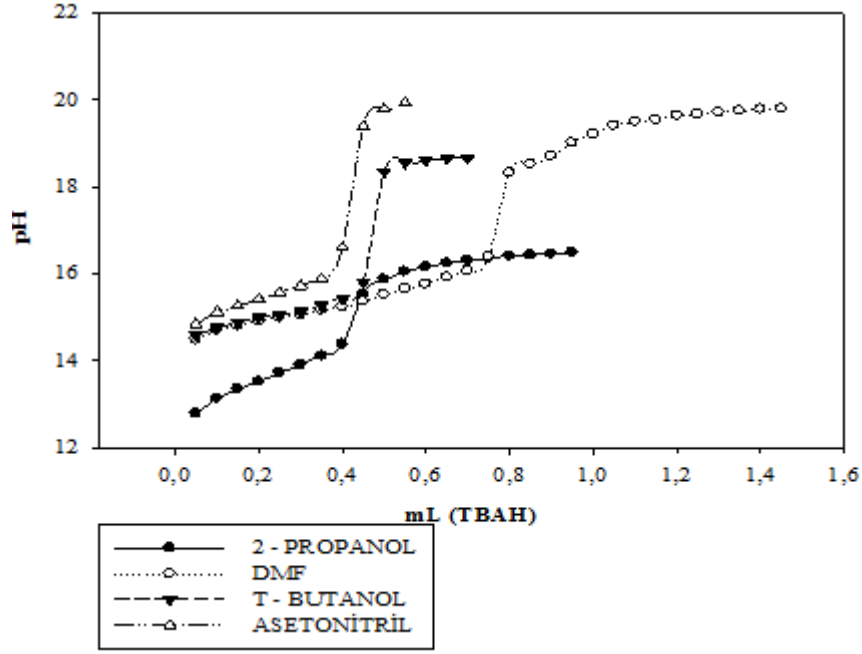
Şekil 46. 3-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



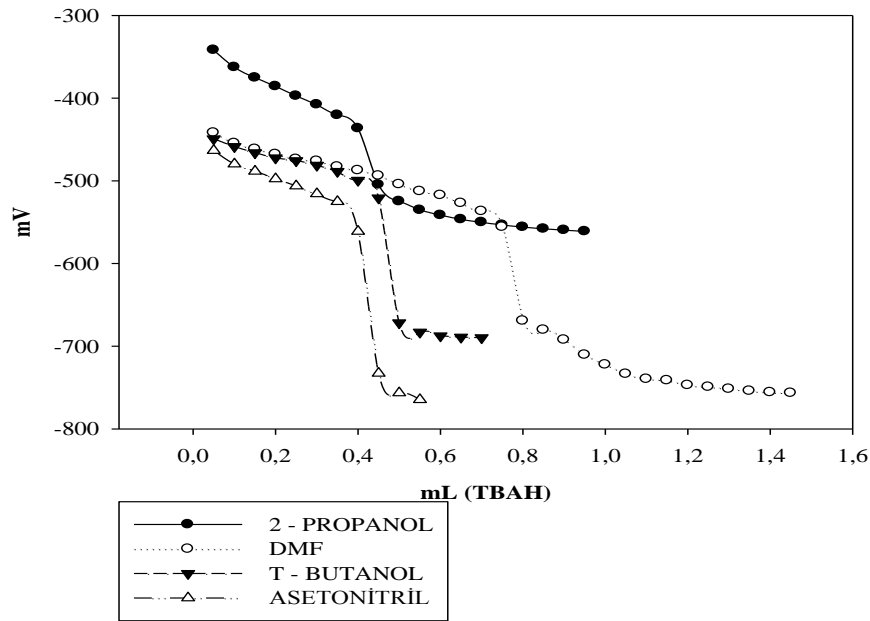
Şekil 47. 3-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 16. 3-fenil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

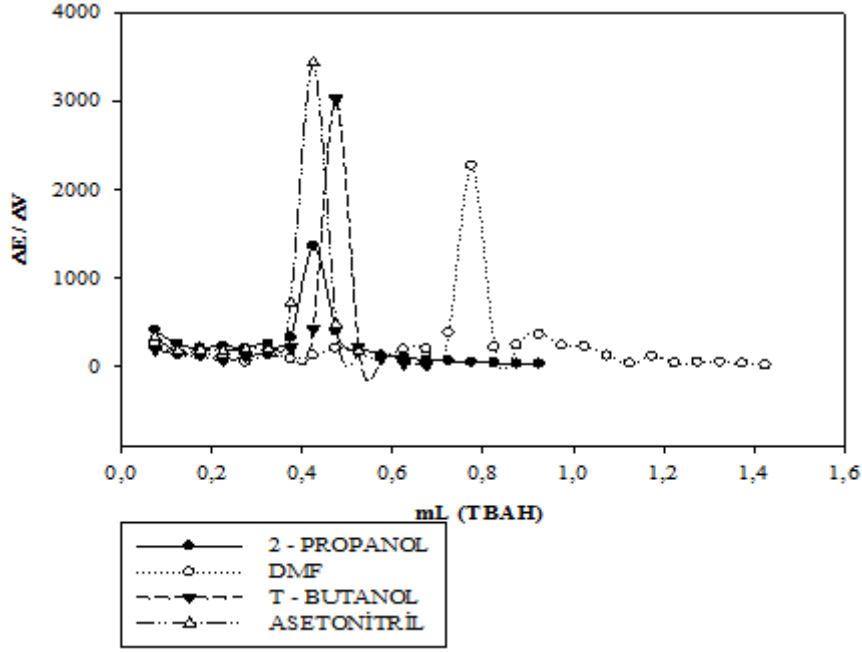
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	12.78	-341.9	14.48	-441.9	14.59	-449.2	14.84	-463.4
0.100	13.13	-362.6	14.70	-454.6	14.76	-458.6	15.12	-479.7
0.150	13.35	-375.3	14.80	-461.6	14.88	-466.1	15.26	-488.4
0.200	13.52	-385.8	14.91	-467.9	14.99	-472.3	15.41	-497.7
0.250	13.72	-397.3	15.01	-473.8	15.04	-475.6	15.56	-506.2
0.300	13.90	-407.8	15.05	-476.1	15.14	-481.2	15.72	-515.7
0.350	14.11	-420.4	15.16	-483.0	15.26	-488.6	15.88	-525.2
0.400	14.38	-436.6	15.24	-487.4	15.44	-499.4	16.60	-561.2
0.450	15.53	-504.7	15.36	-493.8	15.80	-520.6	19.39	-732.8
0.500	15.87	-524.7	15.52	-504.3	18.35	-671.7	19.79	-756.5
0.550	16.05	-535.3	15.65	-512.6	18.55	-683.0	19.93	-764.7
0.600	16.16	-541.5	15.76	-517.4	18.62	-687.4		
0.650	16.24	-546.6	15.92	-527.0	18.65	-689.0		
0.700	16.31	-550.2	16.07	-536.7	18.66	-689.7		
0.750	16.36	-553.4	16.40	-555.8				
0.800	16.41	-555.9	18.32	-669.3				
0.850	16.43	-558.0	18.52	-680.3				
0.900	16.46	-559.6	18.71	-692.3				
0.950	16.49	-561.2	19.01	-710.5				
1.000			19.21	-722.3				
1.050			19.41	-733.6				
1.100			19.50	-739.6				
1.150			19.54	-741.4				
1.200			19.64	-747.2				
1.250			19.67	-749.2				
Çalışılan Madde 7. Bileşik								



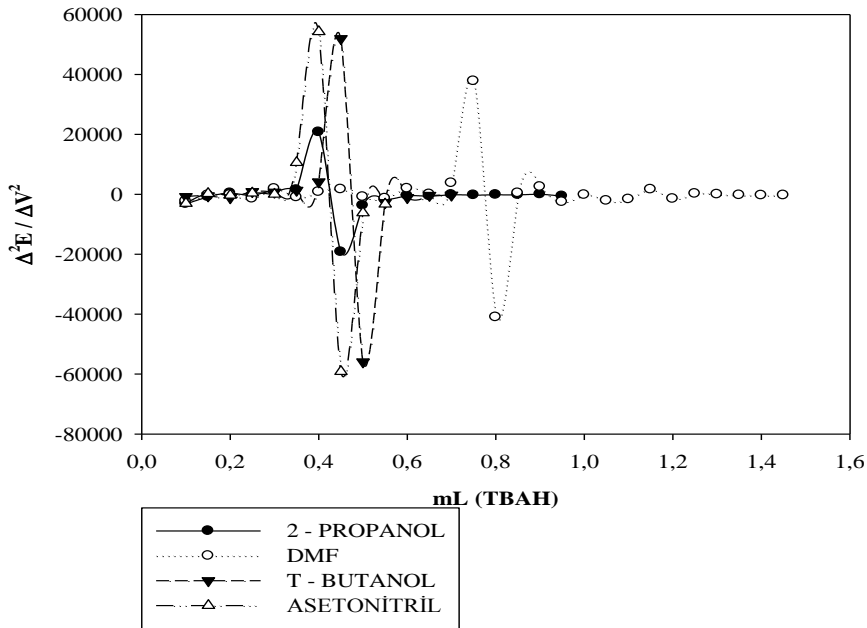
Şekil 48. 3-fenil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



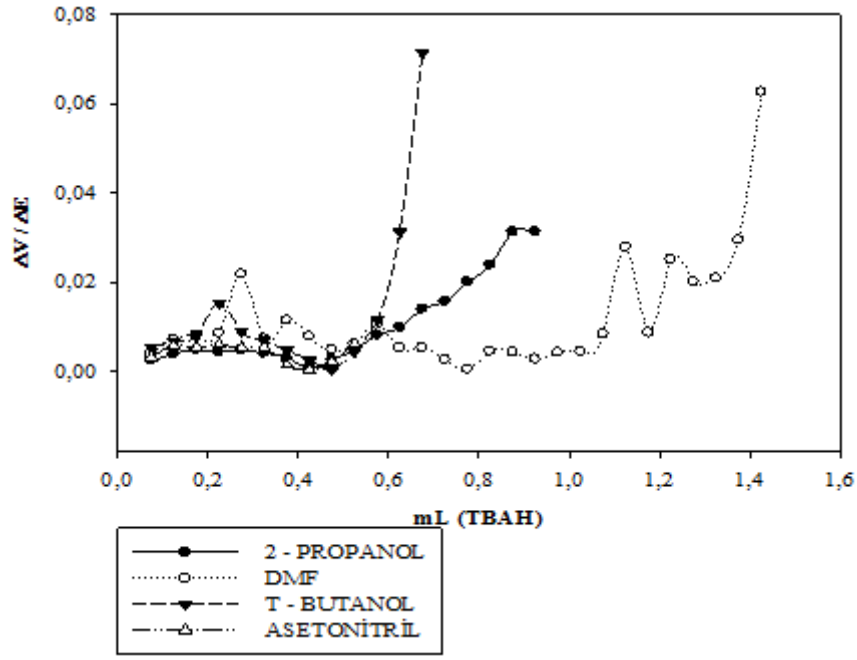
Şekil 49. 3-fenil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 50. 3-fenil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

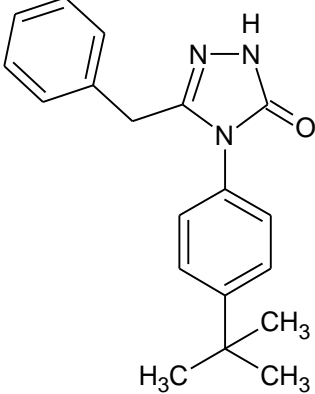


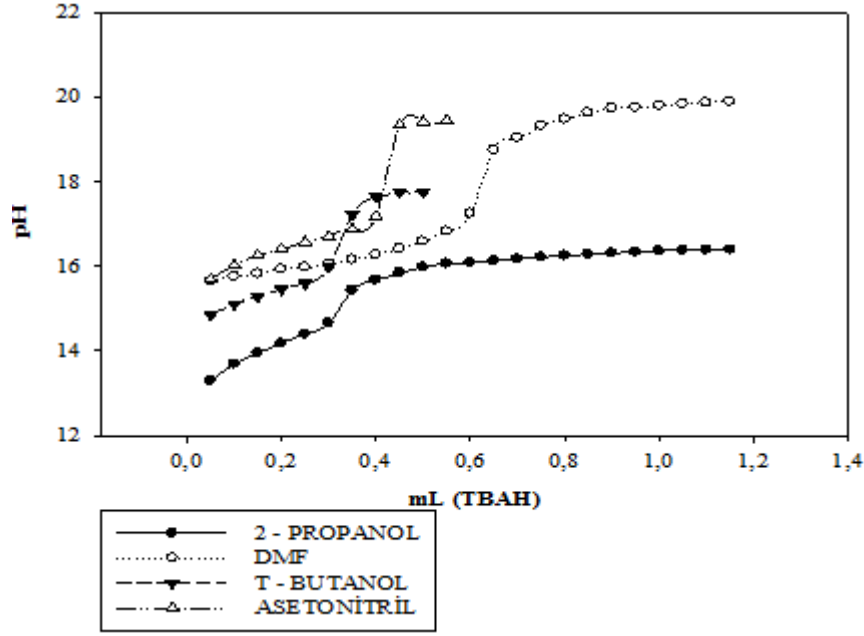
Şekil 51. 3-fenil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



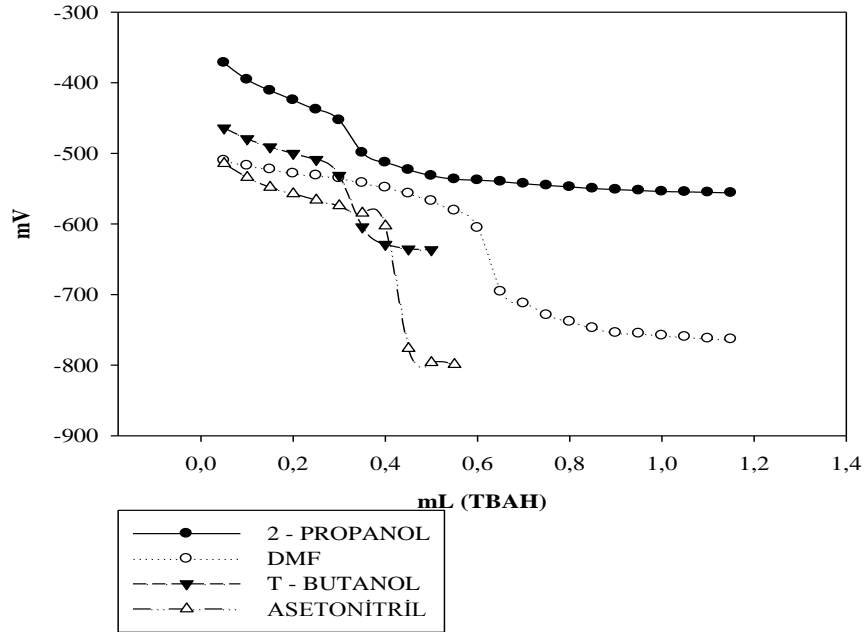
Şekil 52. 3-fenil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 17. 3-benzil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşığının 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10⁻³M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

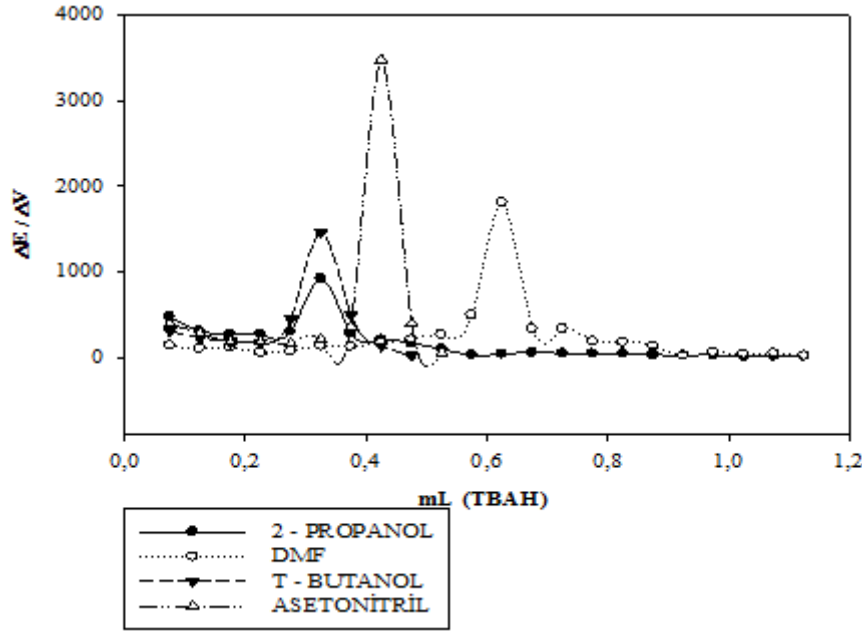
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	13.29	-371.8	15.65	-510.3	14.85	-464.1	15.70	-514.5
0.100	13.69	-395.6	15.76	-517.4	15.11	-479.5	16.03	-534.1
0.150	13.95	-411.1	15.83	-522.6	15.29	-490.9	16.27	-548.2
0.200	14.18	-424.5	15.94	-528.5	15.46	-500.0	16.42	-557.3
0.250	14.40	-437.9	15.98	-531.3	15.60	-508.8	16.57	-566.3
0.300	14.66	-453.0	16.06	-535.1	15.98	-531.2	16.71	-574.3
0.350	15.44	-499.1	16.16	-541.8	17.22	-604.2	16.89	-584.8
0.400	15.68	-513.0	16.28	-548.3	17.64	-629.0	17.19	-602.9
0.450	15.85	-523.5	16.42	-556.9	17.75	-635.6	19.35	-776.5
0.500	15.99	-531.7	16.59	-567.3	17.76	-636.6	19.43	-796.4
0.550	16.07	-536.7	16.83	-580.8			19.45	-799.2
0.600	16.09	-538.1	17.25	-605.5				
0.650	16.13	-540.1	18.76	-695.8				
0.700	16.18	-543.0	19.05	-712.4				
0.750	16.22	-545.4	19.34	-729.1				
0.800	16.26	-547.6	19.49	-738.4				
0.850	16.29	-549.8	19.64	-747.4				
0.900	16.32	-551.4	19.75	-754.2				
0.950	16.34	-552.6	19.77	-755.1				
1.000	16.37	-554.1	19.81	-758.0				
1.050	16.38	-554.6	19.85	-759.9				
1.100	16.39	-555.3	19.88	-762.2				
1.150	16.40	-556.0	19.91	-763.2				
Çalışılan Madde 8. Bileşik								



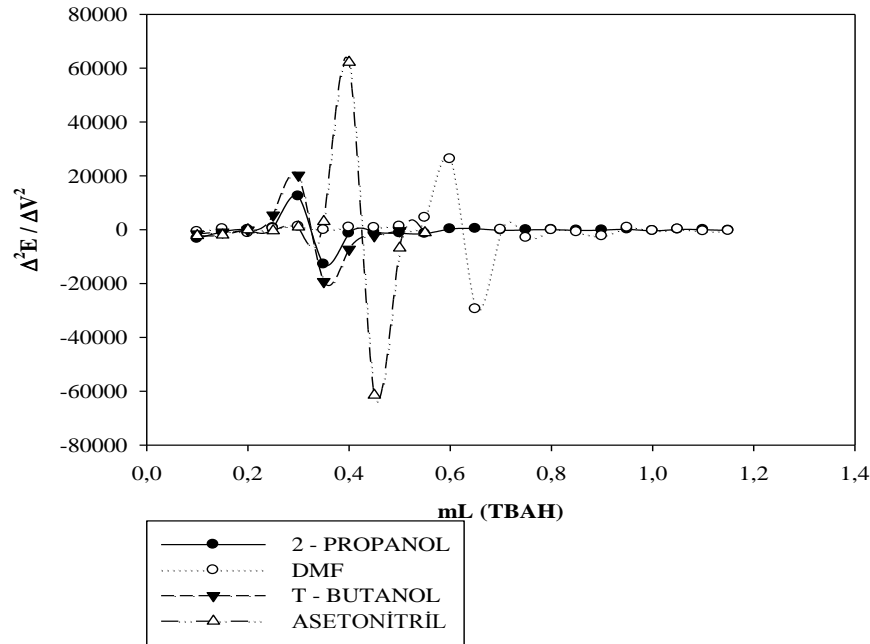
Şekil 53. 3-benzil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



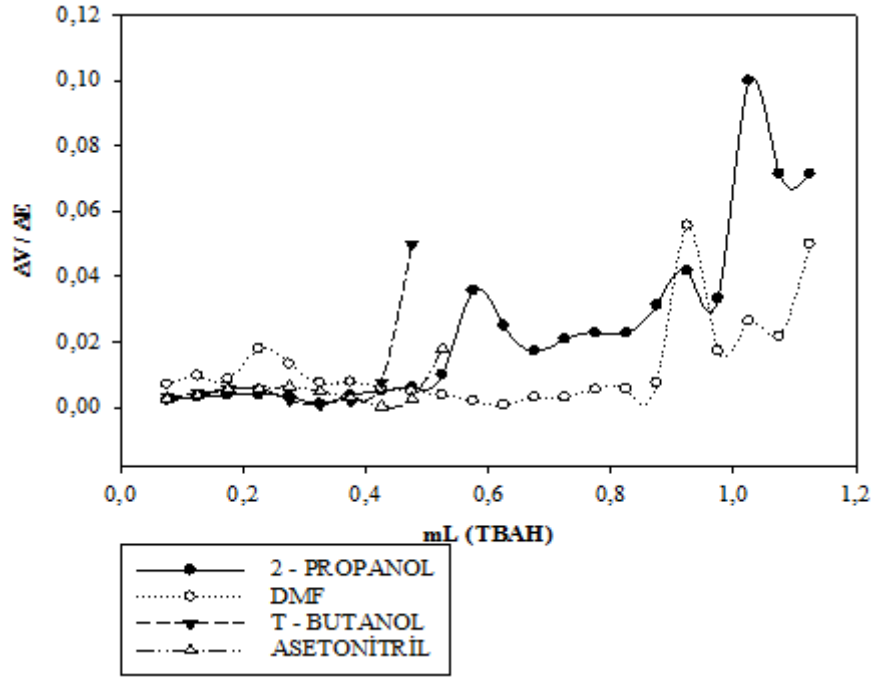
Şekil 54. 3-benzil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 55. 3-benzil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

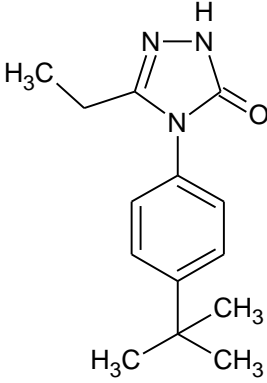


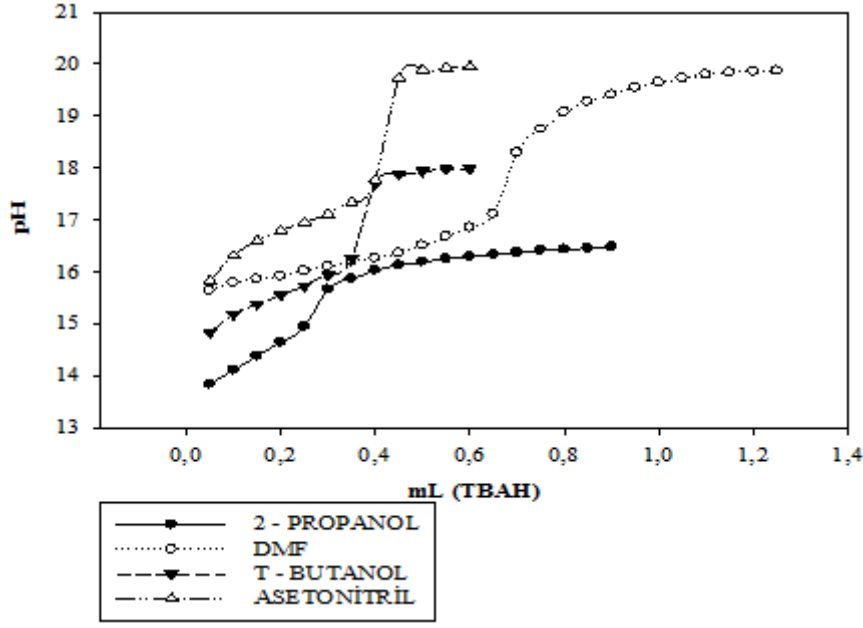
Şekil 56. 3-benzil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



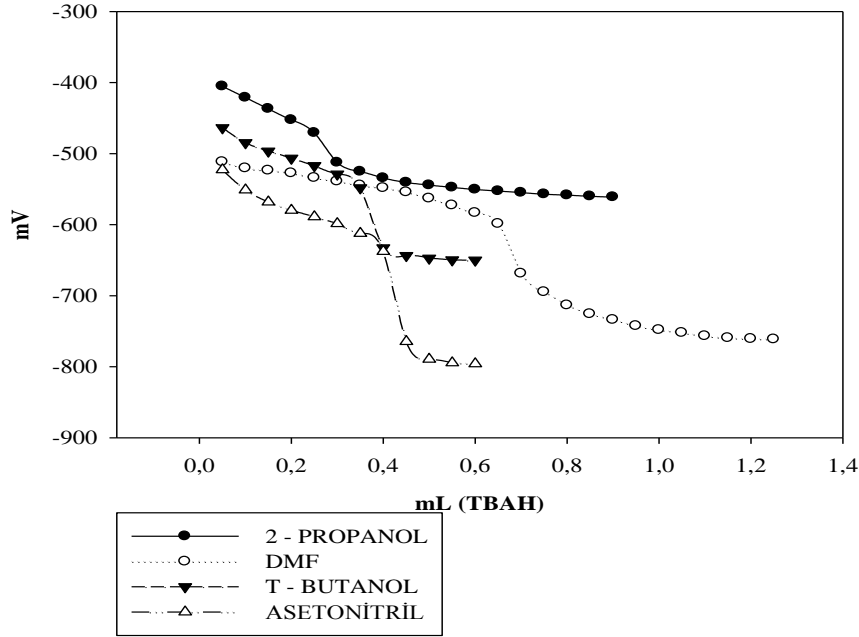
Şekil 57. 3-benzil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 18. 3-etil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşığının 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki $10^{-3}M$ 'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

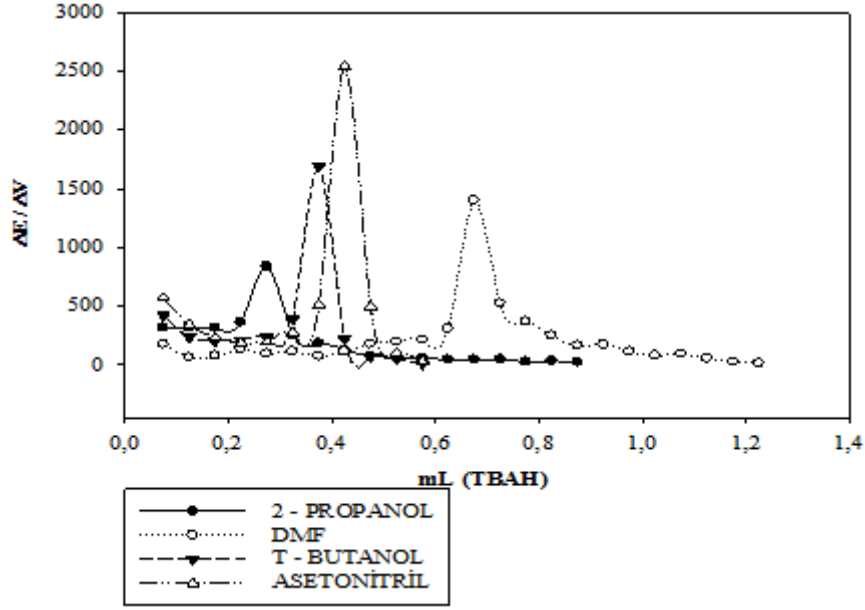
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	13.85	-405.3	15.65	-511.8	14.84	-463.7	15.84	-522.7
0.100	14.12	-421.1	15.80	-520.6	15.19	-484.7	16.32	-551.2
0.150	14.39	-436.9	15.87	-523.8	15.39	-496.5	16.61	-568.2
0.200	14.65	-452.6	15.92	-527.6	15.56	-506.6	16.80	-579.8
0.250	14.96	-470.8	16.03	-534.2	15.74	-517.1	16.96	-589.0
0.300	15.67	-512.7	16.11	-539.0	15.94	-528.9	17.12	-598.7
0.350	15.88	-525.3	16.20	-544.7	16.27	-548.2	17.35	-612.3
0.400	16.04	-534.5	16.27	-548.4	17.70	-632.6	17.78	-637.7
0.450	16.14	-540.7	16.37	-554.2	17.88	-643.5	19.74	-764.6
0.500	16.20	-544.4	16.52	-563.0	17.94	-647.2	19.89	-789.5
0.550	16.26	-547.6	16.69	-572.8	17.98	-649.6	19.93	-794.6
0.600	16.30	-550.5	16.86	-583.4	17.99	-650.0	19.95	-796.0
0.650	16.34	-552.7	17.12	-598.8				
0.700	16.38	-554.9	18.30	-668.7				
0.750	16.42	-557.2	18.75	-694.9				
0.800	16.44	-558.5	19.08	-713.4				
0.850	16.46	-560.1	19.28	-725.8				
0.900	16.49	-561.2	19.41	-734.0				
0.950			19.55	-742.6				
1.000			19.65	-748.2				
1.050			19.73	-752.2				
1.100			19.80	-756.8				
1.150			19.84	-759.5				
1.200			19.86	-760.7				
1.250			19.87	-761.4				
Çalışılan Madde 9. Bileşik								



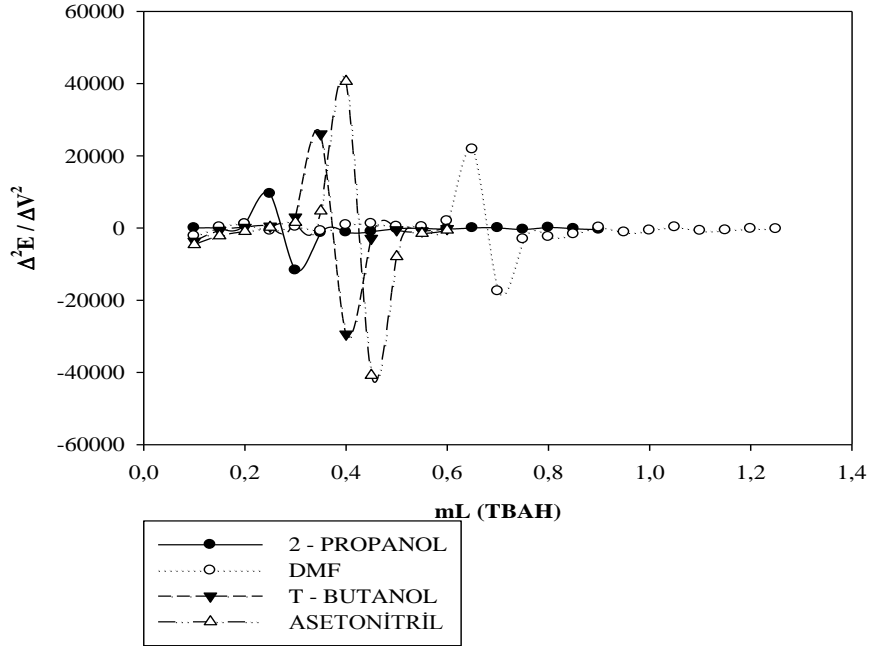
Şekil 58. 3-etil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



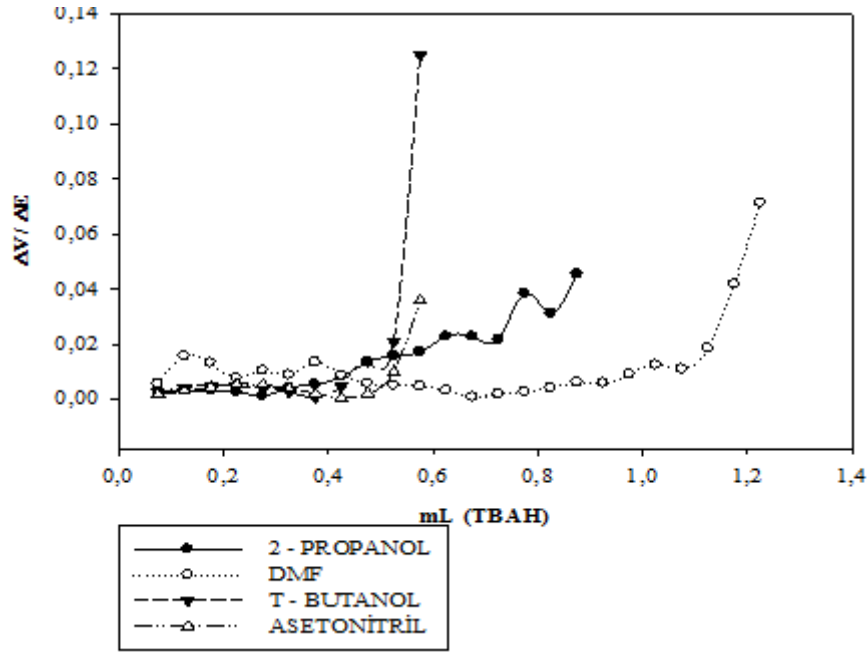
Şekil 59. 3-etil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 60. 3-etil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği

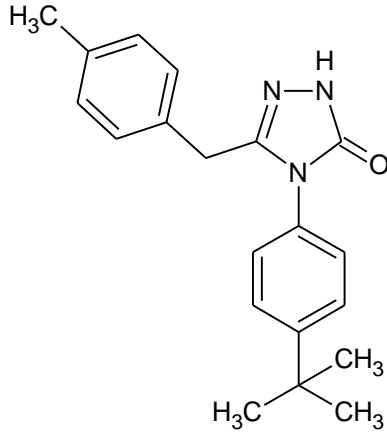


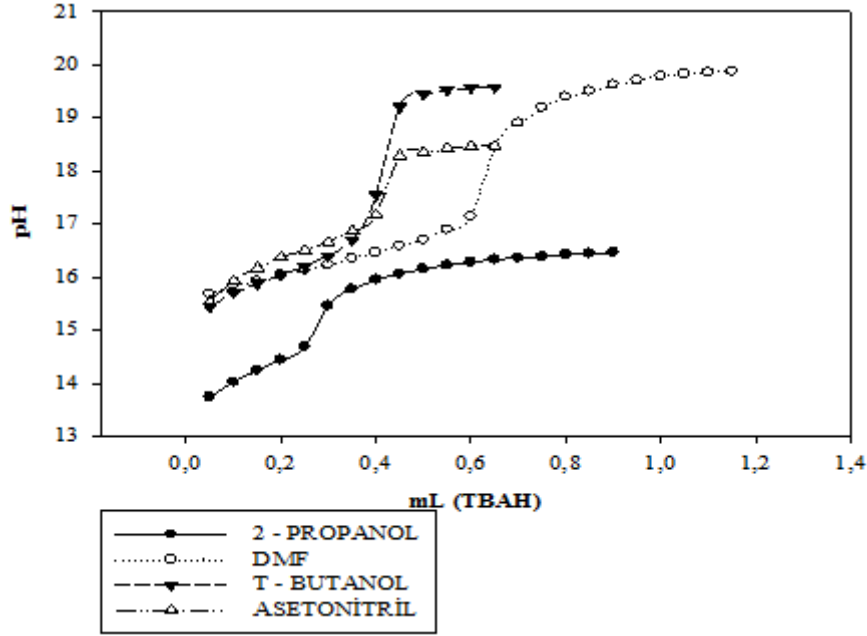
Şekil 61. 3-etil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



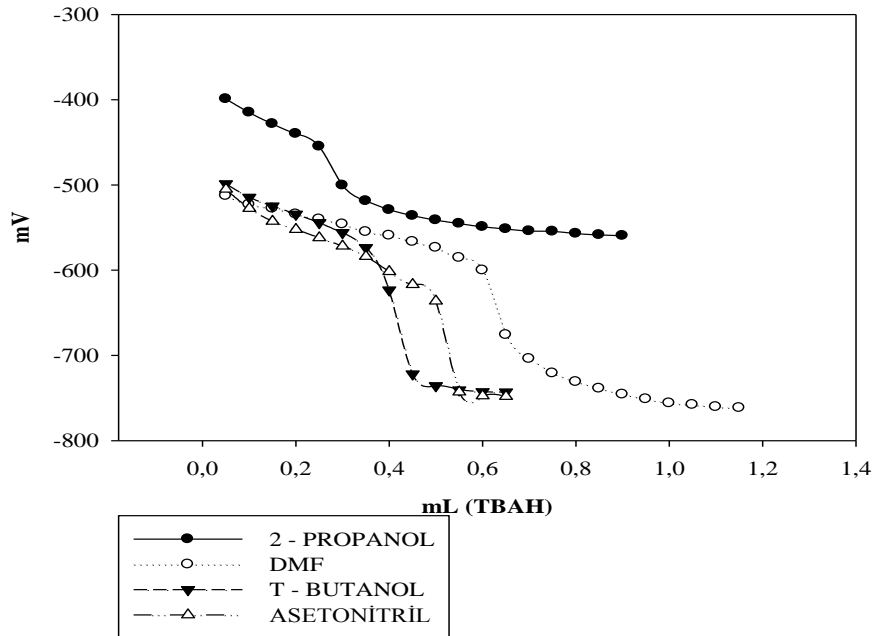
Şekil 62. 3-etil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 19. 3-(4-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilsinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

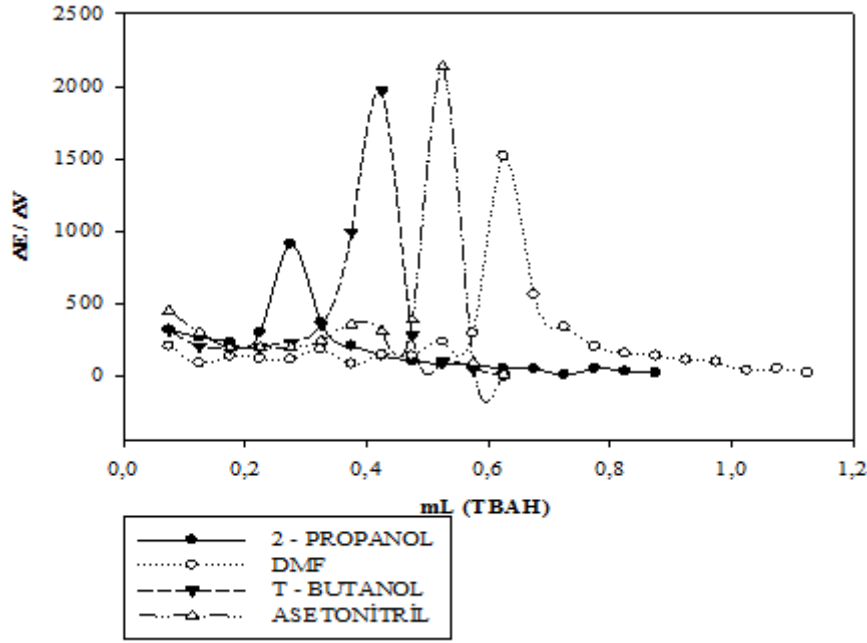
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	13.74	-399.1	15.68	-512.8	15.43	-498.7	15.53	-505.0
0.100	14.02	-415.0	15.84	-523.1	15.70	-514.5	15.93	-527.5
0.150	14.24	-428.3	15.92	-527.5	15.87	-524.7	16.17	-542.6
0.200	14.44	-439.9	16.04	-534.3	16.04	-534.3	16.37	-552.3
0.250	14.69	-454.9	16.13	-540.3	16.20	-544.2	16.50	-562.0
0.300	15.46	-500.4	16.23	-546.0	16.40	-555.9	16.66	-571.7
0.350	15.77	-518.8	16.35	-555.1	16.70	-573.6	16.87	-583.8
0.400	15.95	-529.2	16.46	-559.3	17.54	-623.3	17.17	-601.6
0.450	16.06	-536.1	16.59	-566.7	19.20	-721.7	18.28	-616.9
0.500	16.15	-541.3	16.70	-573.6	19.44	-735.6	18.35	-636.2
0.550	16.22	-545.4	16.89	-585.4	19.52	-740.5	18.43	-742.9
0.600	16.28	-549.1	17.14	-600.1	19.56	-742.7	18.46	-747.5
0.650	16.33	-551.7	18.44	-675.9	19.57	-742.9	18.47	-748.1
0.700	16.36	-554.1	18.90	-704.0				
0.750	16.38	-554.5	19.19	-720.9				
0.800	16.42	-557.0	19.39	-731.0				
0.850	16.44	-558.6	19.50	-738.8				
0.900	16.46	-559.6	19.62	-745.7				
0.950			19.70	-751.2				
1.000			19.78	-756.0				
1.050			19.82	-757.9				
1.100			19.85	-760.4				
1.150			19.87	-761.5				
Çalışılan Madde 10. Bileşik								



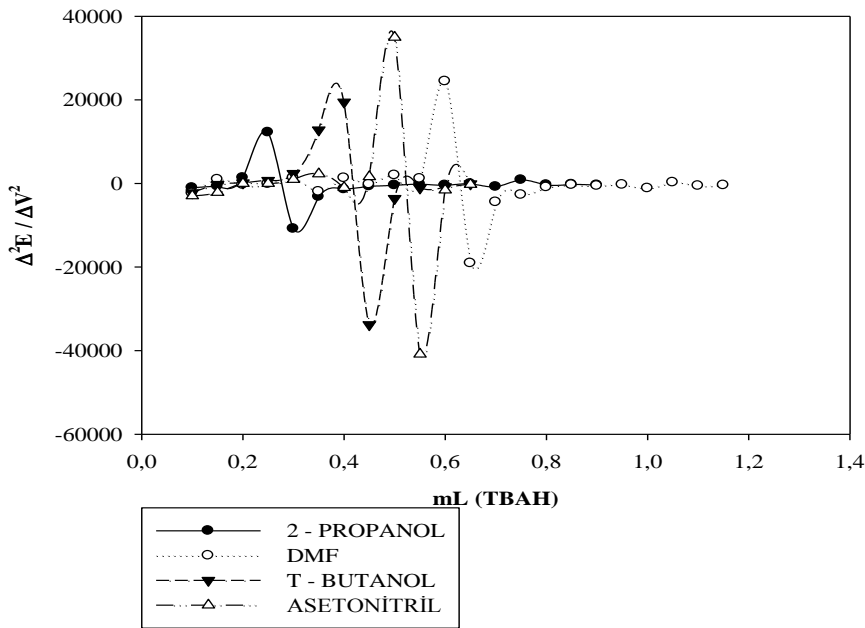
Şekil 63. 3-(4-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



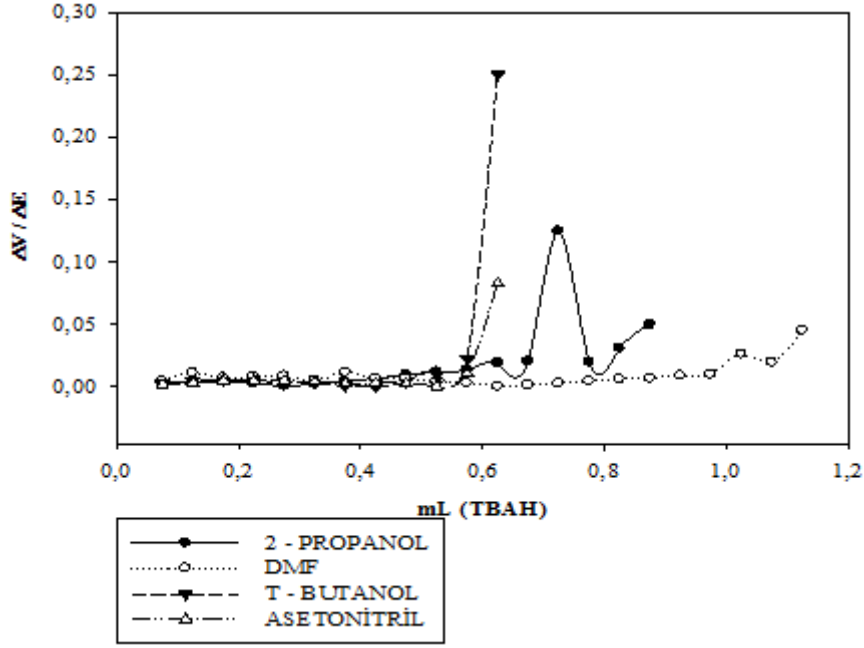
Şekil 64. 3-(4-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



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

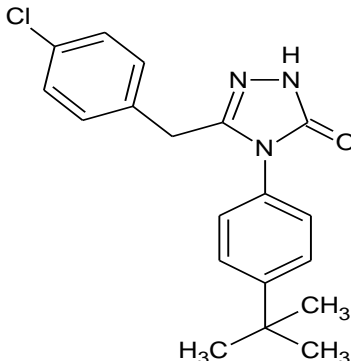


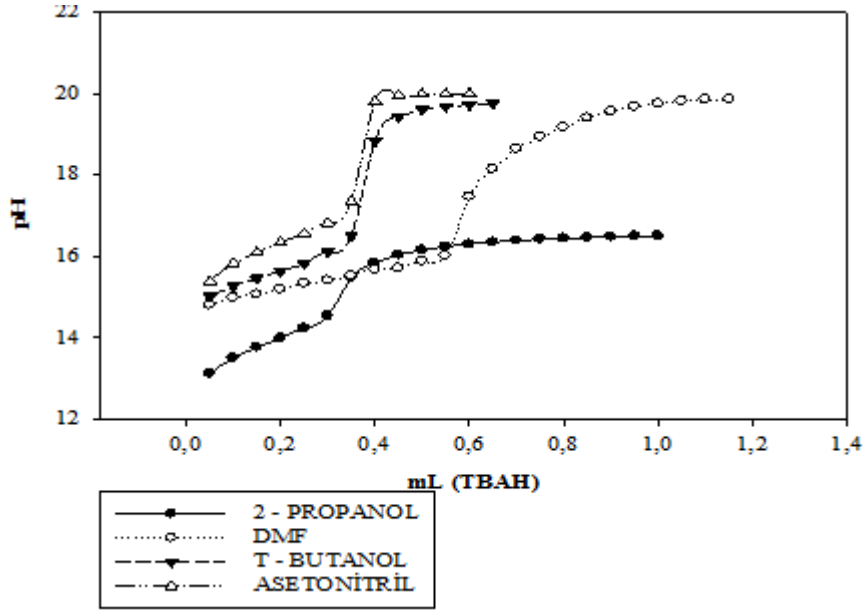
Şekil 66. 3-(4-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



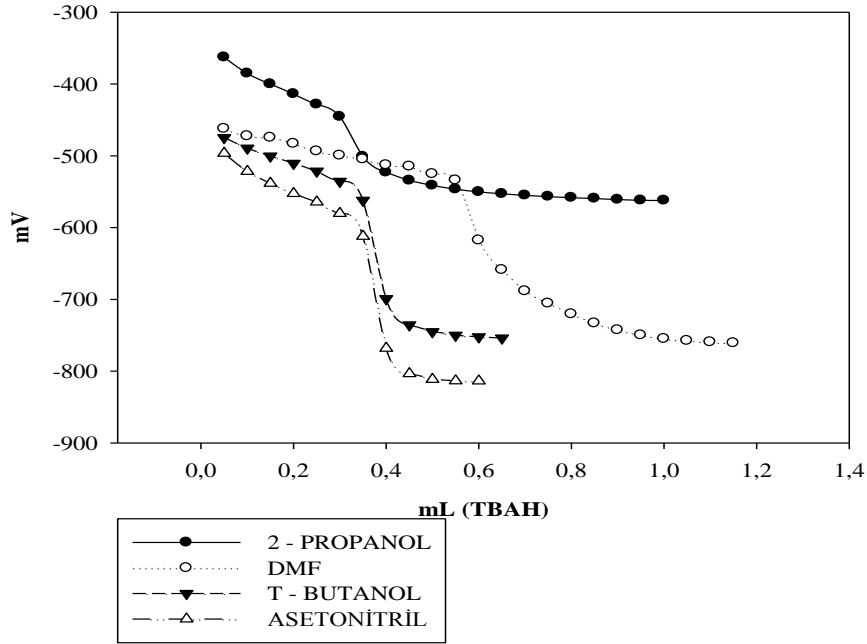
Şekil 67. 3-(4-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 20. 3-(4-klorobenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10⁻³M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

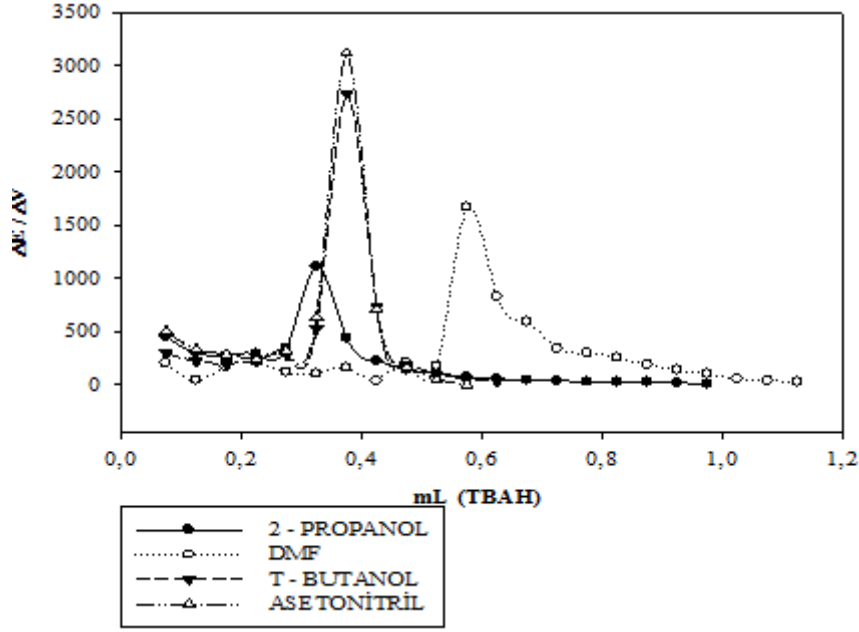
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	13.13	-362.7	14.81	-462.4	15.02	-474.6	15.39	-496.5
0.100	13.51	-385.3	14.99	-472.5	15.27	-489.4	15.83	-521.7
0.150	13.77	-400.2	15.07	-474.6	15.46	-500.5	16.10	-538.4
0.200	14.00	-413.9	15.19	-483.1	15.64	-510.5	16.34	-552.6
0.250	14.24	-428.4	15.34	-493.7	15.82	-521.5	16.56	-564.5
0.300	14.54	-445.6	15.41	-499.6	16.11	-535.7	16.82	-580.4
0.350	15.48	-501.2	15.53	-504.8	16.50	-562.0	17.35	-612.2
0.400	15.84	-523.1	15.68	-512.9	18.83	-699.1	19.80	-768.1
0.450	16.04	-534.4	15.72	-514.8	19.44	-735.6	19.95	-803.6
0.500	16.16	-541.4	15.88	-525.3	19.60	-745.1	19.98	-811.5
0.550	16.24	-546.6	16.02	-534.1	19.68	-750.0	19.99	-813.6
0.600	16.30	-550.3	17.46	-617.7	19.72	-752.3	19.99	-813.7
0.650	16.35	-553.0	18.15	-659.0	19.75	-754.0		
0.700	16.39	-555.1	18.64	-688.6				
0.750	16.42	-556.9	18.94	-705.7				
0.800	16.44	-558.4	19.17	-720.5				
0.850	16.46	-559.6	19.40	-733.3				
0.900	16.48	-561.0	19.56	-742.8				
0.950	16.50	-562.0	19.68	-749.8				
1.000	16.51	-562.3	19.75	-754.9				
1.050			19.82	-757.6				
1.100			19.85	-759.6				
1.150			19.86	-760.9				
Çalışılan Madde 11. Bileşik								



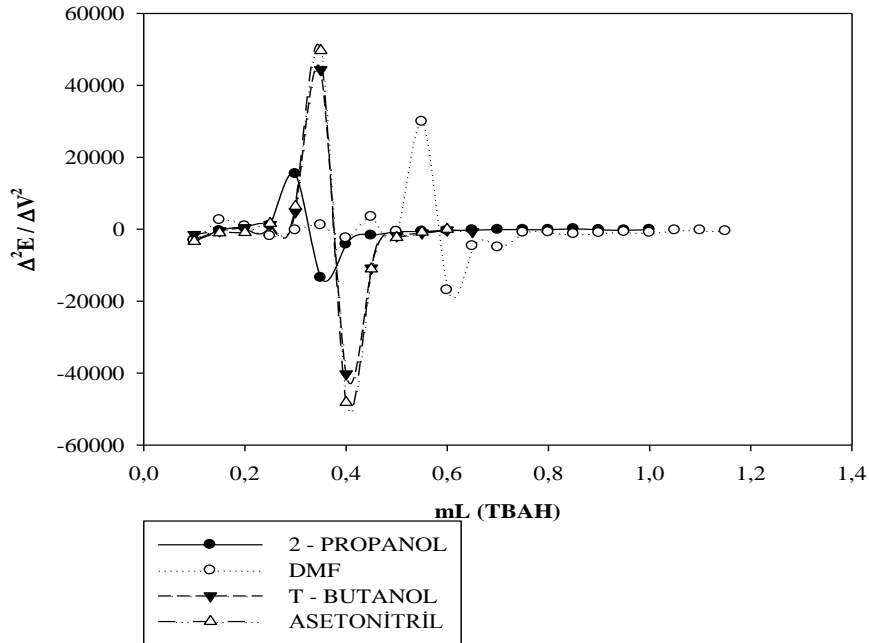
Şekil 68. 3-(4-klorobenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



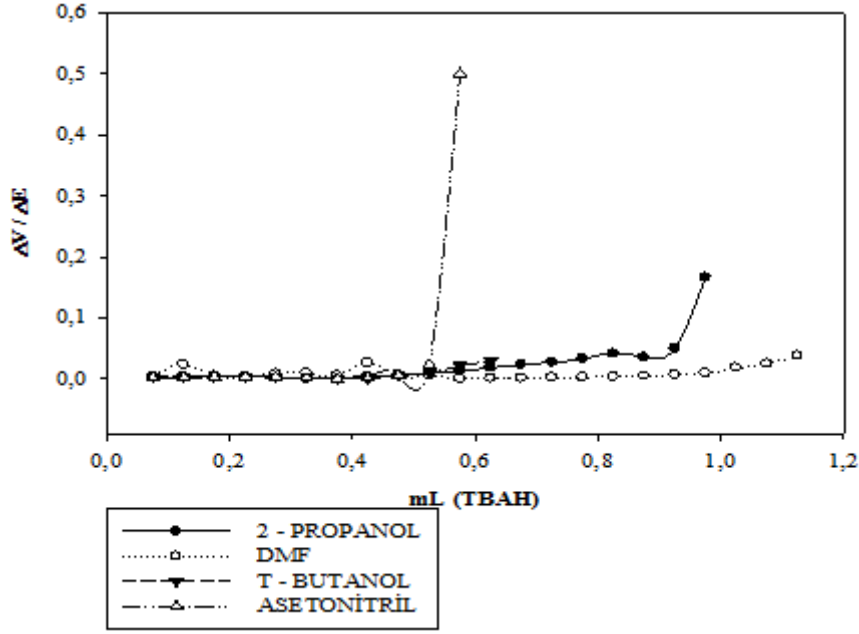
Şekil 69. 3-(4-klorobenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 70. 3-(4-klorobenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği



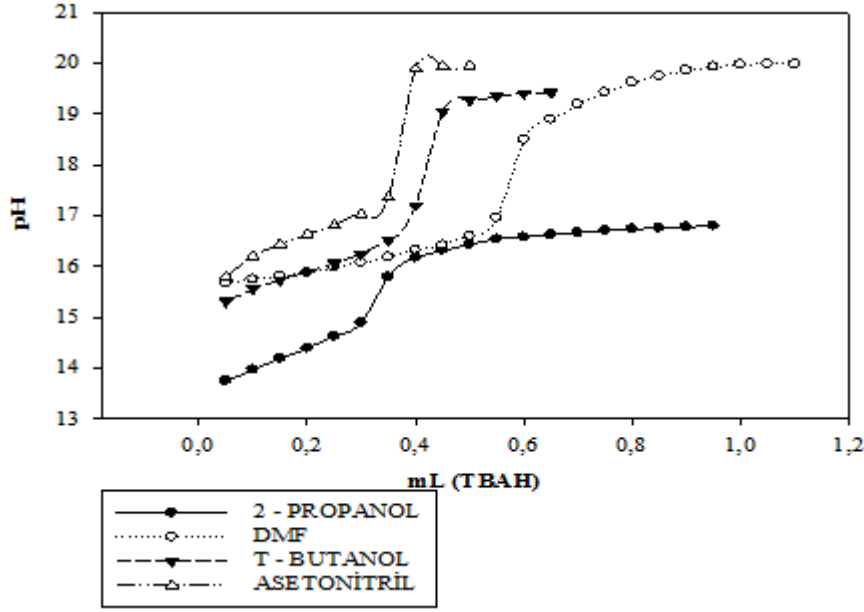
Şekil 71. 3-(4-klorobenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği



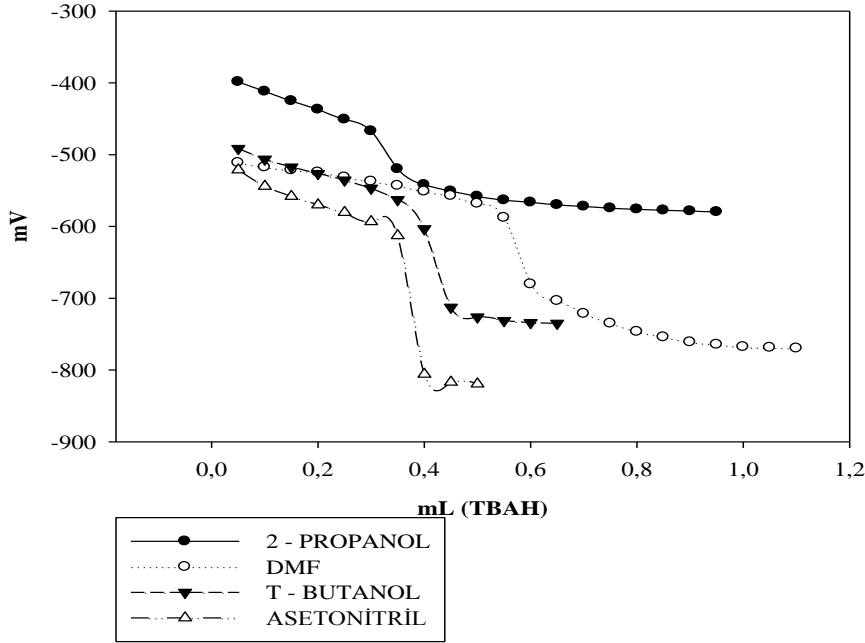
Şekil 72. 3-(4-klorobenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

Tablo 21. 3-(3- metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butanoldeki 10⁻³M'lık çözeltisinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen değerlerin ortalaması.

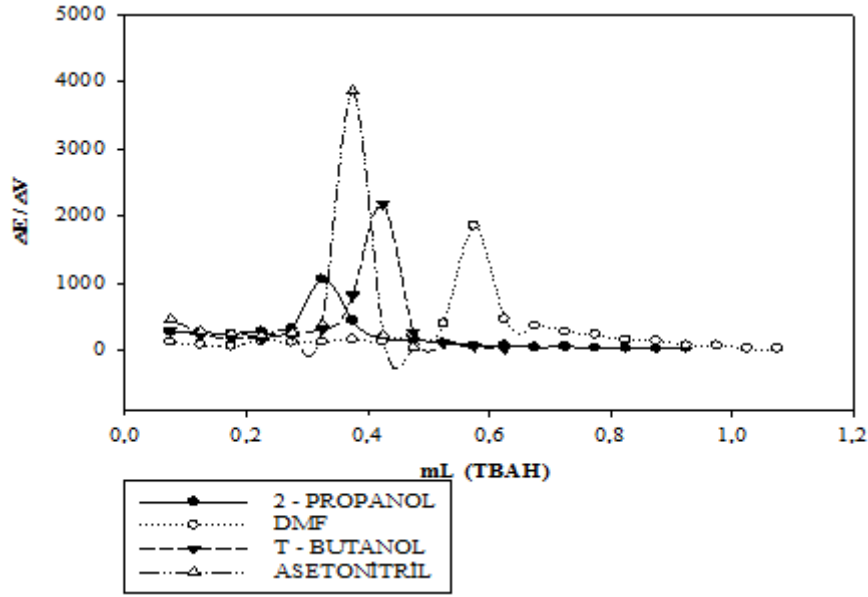
mL (TBAH)	ÇALIŞILAN ÇÖZÜCÜLER							
	2-PROPANOL		DMF		<i>Tert</i> -BUTANOL		ASETONİTRİL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.050	13.75	-398.6	15.68	-511.5	15.31	-491.5	15.80	-521.3
0.100	13.97	-412.0	15.75	-517.5	15.56	-506.4	16.20	-544.1
0.150	14.19	-425.2	15.82	-521.6	15.74	-517.3	16.44	-558.1
0.200	14.39	-437.1	15.88	-524.6	15.90	-526.3	16.64	-570.0
0.250	14.63	-451.0	15.98	-531.5	16.06	-535.4	16.81	-580.6
0.300	14.90	-467.2	16.08	-537.4	16.25	-546.9	17.03	-593.4
0.350	15.80	-520.0	16.19	-543.3	16.52	-562.8	17.36	-612.8
0.400	16.17	-542.0	16.33	-551.3	17.20	-603.4	19.89	-806.0
0.450	16.32	-551.0	16.42	-557.3	19.05	-712.6	19.94	-817.0
0.500	16.44	-558.3	16.60	-568.1	19.28	-726.2	19.96	-819.5
0.550	16.54	-563.4	16.96	-587.8	19.36	-731.3		
0.600	16.58	-566.5	18.50	-680.5	19.41	-734.0		
0.650	16.63	-570.0	18.90	-703.6	19.42	-735.0		
0.700	16.67	-572.2	19.20	-721.6				
0.750	16.71	-574.6	19.43	-735.1				
0.800	16.74	-576.2	19.63	-746.6				
0.850	16.76	-577.5	19.75	-754.2				
0.900	16.78	-578.6	19.87	-761.2				
0.950	16.80	-579.9	19.93	-764.6				
1.000			19.98	-767.9				
1.050			19.99	-768.9				
1.100			19.99	-769.8				
Çalışılan Madde 12. Bileşik								



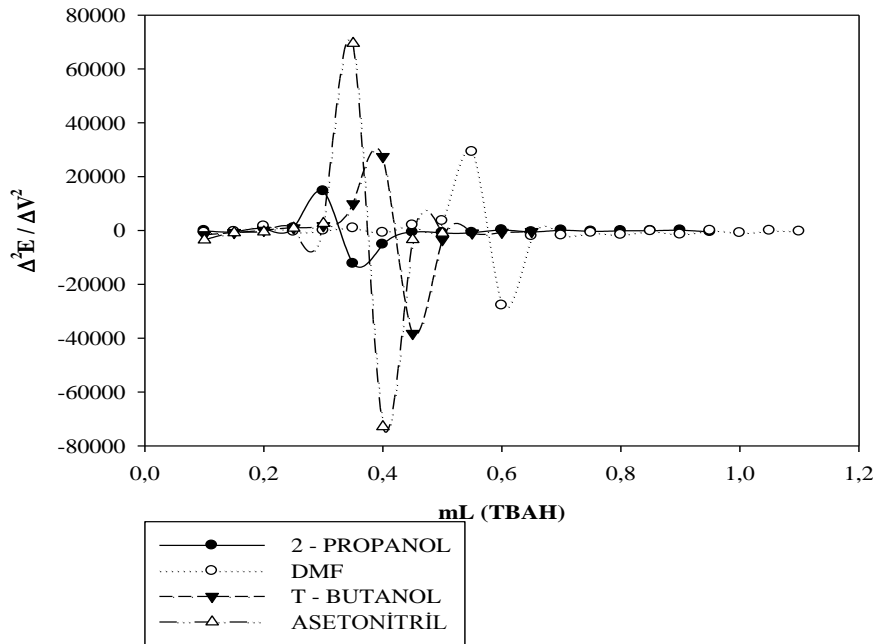
Şekil 73. 3-(3- metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen pH-mL grafiği



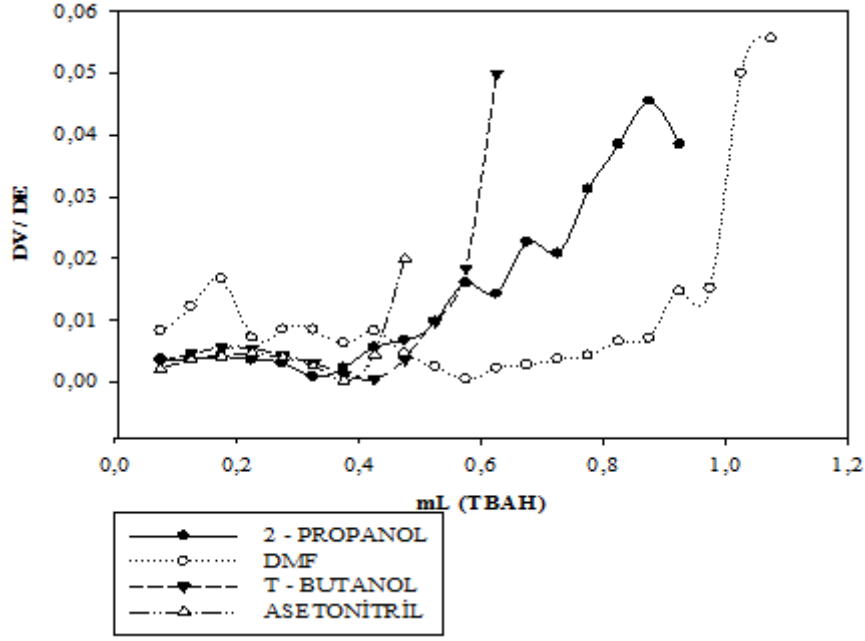
Şekil 74. 3-(3- metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen mV-mL grafiği



Şekil 75. 3-(3-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta E/\Delta V$ -mL grafiği



Şekil 76. 3-(3-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafiği

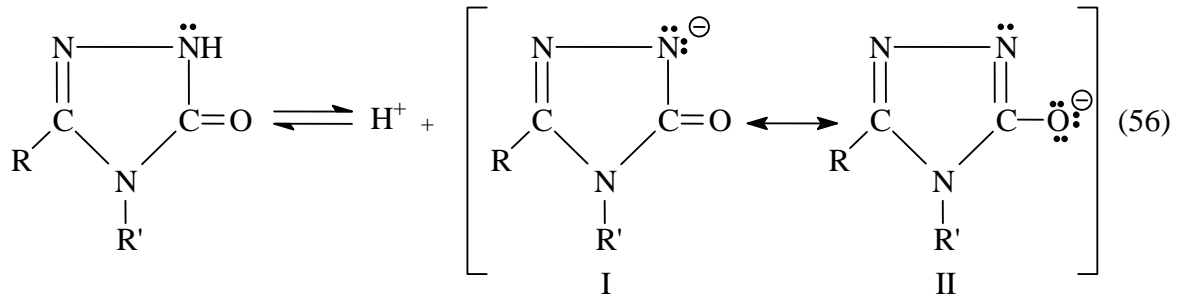


Şekil 77. 3-(3-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butanol ve asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 M TBAH ile titrasyonundan elde edilen $\Delta V/\Delta E$ -mL grafiği

4. TARTIŞMA

4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halka sisteminde N-H protonunun zayıf asidik özellik gösterdiği bilinmektedir. N-H protonunun asidik özellik göstermesi aşağıdaki gibi açıklanabilir:

4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H hidrojeni proton halinde ayrıldığında oluşan anyon rezonans ile kararlılık kazandığından, başka bir deyişle hidrojen proton halinde ayrıldığında geride kalan elektron çifti ikinci elektronegatif atom olan oksijeni de içine alacak şekilde delokalize olduğundan barındırılması kolay olup denge sağa kayar; dolayısıyla da asitlik artar.



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



4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asitlik özellikleri her bir R' grubu için farklı R grupları kullanılarak değişik susuz ortam çözücülerinde potansiyometrik metot ile incelendi. Yapılan çalışmalarda 12 farklı 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin pK_a ve HNP değerleri tayin edildi. 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücülerini

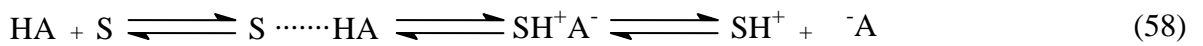
tercih edildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerden 2-propanol, *tert*-butanol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamid kullanıldı. Titrasyonda titrant olarak yaygın kullanılan tetrabutil amonyum hidroksit (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi ile çalışıldı.

Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde, teorik olarak asitlik sıralaması dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabiti artar. Bu sonuca göre asitlik sabiti artışı *tert*-butanol<2-propanol<asetonitril<*N,N*-dimetil formamid şeklindedir. Elde edilen sonuçlar pK_a değerindeki artışa göre (veya asitlikteki azalmaya göre sıralandığında) 3-(4-bromobenzil)-4-(4-Alkil(Aril)fenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1-5 nolu bileşikler) serisinde incelendiğinde 1, 3 ve 5 nolu bileşiklerde sıralama 2-propanol>*tert*-butanol>*N,N*-dimetilformamid>asetonitril şeklindedir. 2 ve 4 nolu bileşiklerde sıralama 2-propanol>*tert*-butanol>asetonitril>*N,N*-dimetilformamid şeklindedir. 3-Alkil(Aril)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (6-12 nolu bileşikler) serisinde incelendiğinde ise; 7, 8, 9 ve 10 nolu bileşiklerde 2-propanol>*tert*-butanol>*N,N*-dimetilformamid>asetonitril şeklindedir. 6, 11 ve 12 nolu bileşiklerde 2-propanol>*N,N*-dimetilformamid>*tert*-butanol>asetonitril şeklindedir. Her iki seri birlikte ele alındığında ise; 1, 3, 5, 7, 8, 9 ve 10 nolu bileşiklerde sıralama 2-propanol>*tert*-butanol>*N,N*-dimetilformamid>asetonitril şeklindedir. 6, 11 ve 12 nolu bileşiklerde 2-propanol>*N,N*-dimetilformamid>*tert*-butanol>asetonitril şeklindedir.

Dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde, 2-propanol ve *tert*-butanol'ün dielektrik sabitleri sırasıyla 19.4 ve 12.0 olan çözücülerdeki 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on 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.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde, asitlik kuvvetindeki artış asetonitril<*N,N*-dimetilformamid sıralamasında olması beklenirken 2 ve 4 nolu bileşiklerin dışındaki bileşiklerin bu sıralamaya uyduğu görüldü.

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



şeklinde. (58) numaralı dengelerde, protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH^+ ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protobik (asetonitril gibi) ise, (58) dengesi çok daha düşük oranda sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda meydana gelir. Böyle protobik çözücüde meydana gelen SH^+ iyonu, protofilik çözücüde meydana gelenden çok daha kuvvetli asittir. Bu teorik açıklamaya dayanarak çalışılan asitlerin çoğunluğunda asetonitril ortamında *N,N*-dimetilformamiddekinden daha asidik olma durumuyla açıklanabilir.

Çalışılan çözücü ortamlarına göre incelendiğinde, 2-propanol ortamında 2 nolu bileşik en kuvvetli asidik özellik gösterirken 5 nolu bileşik en zayıf asidik özellik göstermektedir. *N,N*-dimetilformamid ortamında ise 7 nolu bileşik en kuvvetli asidik özellik gösterirken 5 nolu bileşik en zayıf asidik özellik göstermektedir. *tert*-butanol ortamında ise 2 nolu bileşik en kuvvetli asidik özellik gösterirken 6 nolu bileşik en zayıf asidik özellik göstermektedir. Asetonitril ortamında ise 2 nolu bileşik en kuvvetli asidik özellik gösterirken 5 nolu bileşik en zayıf asidik özellik göstermektedir.

Farklı çözücülerdeki 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerin asitlikleri incelendiğinde tüm bileşiklerin 2-propanol ortamında daha asidik özellik göstermişlerdir. 2 ve 4 nolu bileşikler *N,N*-dimetilformamid ortamında zayıf asidik özellik gösterirler. 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 nolu bileşikler asetonitril ortamında zayıf asidik özellik gösterirler.

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

Her bir çözücüye göre seriler incelendiğinde, asitlik kuvvetinin azalışı 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu bileşiklerin oluşturduğu 3-(4-bromobenzil)-4-(4-Alkil(Aril)fenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisinde 2-propanol ortamında $2>4>3>1>5$, *N,N*-dimetilformamid ortamında $2>4>1>3>5$, *tert*-butanol ortamında $2>4>3>1>5$ ve asetonitril ortamında $2>4>3>1>5$ şeklinde belirlendi. Asitlik kuvvetinin azalışı 6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 nolu bileşiklerin oluşturduğu 3-Alkil(Aril)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisinde ise 2-propanol ortamında $7>11>8>9=10>12>6$, *N,N*-dimetilformamid ortamında $7>11>12>8>9>10>6$, *tert*-butanol ortamında $7>8>9>11>12>10>6$ ve asetonitril ortamında $7>11>8>12>10>6>9$ şeklinde belirlendi.

Çalışılan bileşiklerin tamamını bir bütün olarak incelendiğinde, asitlik kuvvetinin azalışı 2-propanol ortamında $2 > 4 > 3 > 7 > 11 > 1 > 8 > 9 = 10 > 12 > 6 > 5$, *N,N*-dimetilformamid ortamında $7 > 11 > 2 > 4 > 12 > 8 > 1 > 9 > 3 > 10 > 6 > 5$, *tert*-butanol ortamında $2 > 4 > 3 > 7 > 1 > 8 > 9 > 11 > 12 > 5 = 10 > 6$ ve asetonitril ortamında $2 > 7 > 4 > 3 > 11 > 1 > 8 > 12 > 10 > 6 > 9 > 5$ şeklinde belirlendi.

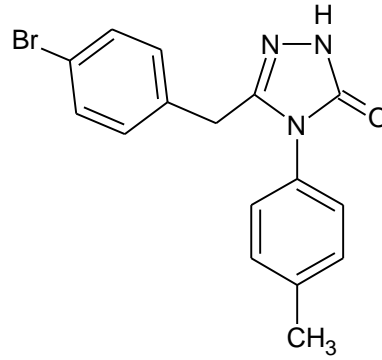
Asitliği incelenen tüm bileşiklerin geneli değerlendirildiğinde, 2 nolu bileşik asidik olarak 3-(4-bromobenzil)-4-(4-Alkil(Aril)fenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisinde, 7 nolu bileşik ise 3-Alkil(Aril)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisinde diğerlerinden daha kuvvetli asidiktir. 5 nolu bileşik asidik olarak 3-(4-bromobenzil)-4-(4-Alkil(Aril)fenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisinde diğerlerinden daha zayıf asidiktir. 6 nolu bileşik asidik olarak 3-Alkil(Aril)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisinde diğerlerinden daha zayıf asidiktir.

Çözücülerin farklıdırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde, 1-5 nolu bileşiklerin oluşturduğu 3-(4-bromobenzil)-4-(4-Alkil(Aril)fenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisi için 2-propanol ortamında seviyelendiği, *N,N*-dimetilformamitte, asetonitrilde ve *tert*-butanolde farklıdırıldığı görüldü. 6-12 nolu bileşiklerin oluşturduğu 3-Alkil(Aril)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisi için 2-propanol ortamında seviyelendiği, *N,N*-dimetilformamitte, asetonitrilde ve *tert*-butanolde farklıdırıldığı görüldü.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

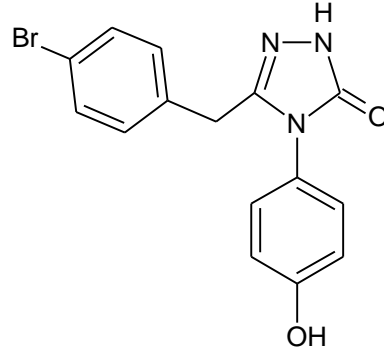
Biyolojik aktif 3-(4-bromobenzil)-4-(4-Alkil(Aril)fenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisine ve 3-Alkil(Aril)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on serisine ait 12 farklı 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon değerleri tayin edildi. Çalışma potansiyometrik metod kullanılarak 25°C’de susuz ortamda gerçekleştirildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücüler olan 2-propanol, *tert*-butanol, asetonitril, *N,N*-dimetilformamid tercih edildi. Kullanılan çözücülerdeki elde edilen sonuçlar Tablo 12-23’ de verildi. Elde edilen verilerden p*K*_a değerleri yarı nötralizasyon metoduna göre hesaplandı ve ayrıntılı olarak verildi. Bileşiklerin 2-propanol, *tert*-butanol, asetonitril, *N,N*-dimetilformamid çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıda verilmektedir.

1. Bileşik: 3-(4-bromobenzil)-4-(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on için;



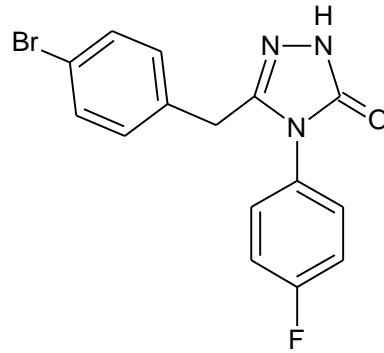
<u>Çözücü</u>	<u>p<i>K</i>_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	14.00 ± 0.04	-413.7 ± 2.7
<i>N,N</i> -dimetilformamid	16.12 ± 0.08	-539.5 ± 5.0
<i>tert</i> -butanol	15.09 ± 0.06	-477.6 ± 4.0
Asetonitril	16.34 ± 0.04	-552.1 ± 2.0

2. Bileşik: 3-(4-bromobenzil)-4-(4-hidroksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;



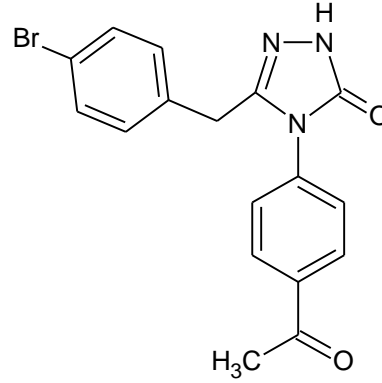
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	12.82 ± 0.05	-344.1 ± 3.1
<i>N,N</i> -dimetilformamid	15.63 ± 0.04	-510.6 ± 2.4
<i>tert</i> -butanol	14.17 ± 0.08	-424.1 ± 4.7
Asetonitril	15.00 ± 0.05	-473.2 ± 3.1

3. Bileşik: 3-(4-bromobenzil)-4-(4-florofenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;



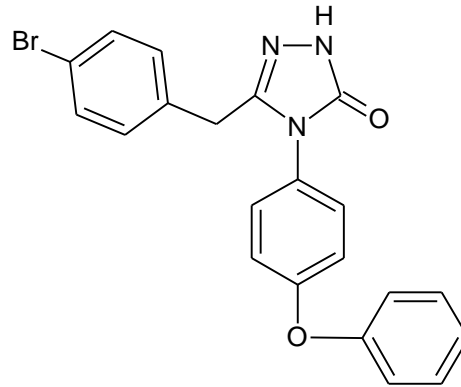
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	13.52 ± 0.04	-385.0 ± 2.4
<i>N,N</i> -dimetilformamid	16.15 ± 0.01	-540.2 ± 0.6
<i>tert</i> -butanol	14.59 ± 0.11	-448.4 ± 6.6
Asetonitril	16.17 ± 0.08	-542.4 ± 4.8

4. Bileşik: 3-(4-bromobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;



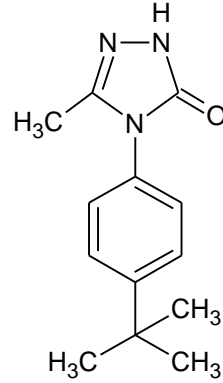
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	13.33 ± 0.04	-374.5 ± 2.3
<i>N,N</i> -dimetilformamid	15.86 ± 0.08	-524.3 ± 4.5
<i>tert</i> -butanol	14.46 ± 0,05	-440.7 ± 3.6
Asetonitril	15.66 ± 0.01	-512.5 ± 0.7

5. Bileşik: 3-(4-bromobenzil)-4-(4-fenoksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on için;



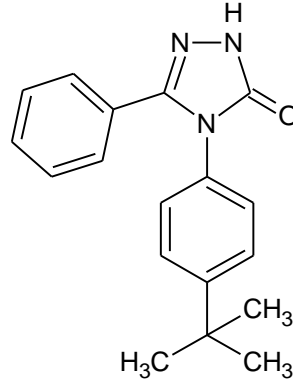
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	16.03 ± 0.07	-533.4 ± 4.2
<i>N,N</i> -dimetilformamid	17.03 ± 0.04	-593.0 ± 2.5
<i>tert</i> -butanol	16.04 ± 0.06	-534.7 ± 3.8
Asetonitril	18.32 ± 0.05	-667.9 ± 3.4

6. Bileşik: 3-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on için;



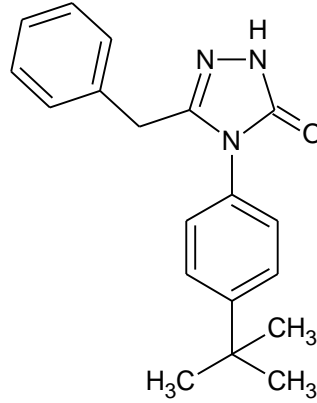
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	14.33 ± 0.05	-433.2 ± 3.1
<i>N,N</i> -dimetilformamid	16.36 ± 0.09	-553.4 ± 4.8
<i>tert</i> -butanol	16.39 ± 0.02	-552.0 ± 3.4
Asetonitril	16.78 ± 0.04	-577.8 ± 2.8

7. Bileşik: 3-fenil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on için;



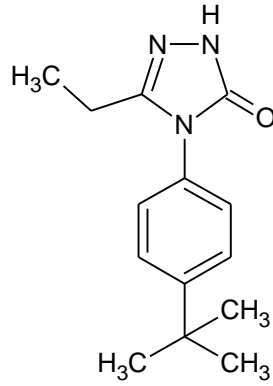
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	13.61 ± 0.02	-390.9 ± 1.2
<i>N,N</i> -dimetilformamid	15.21 ± 0.03	-485.8 ± 2.1
<i>tert</i> -butanol	15.02 ± 0.01	-473.9 ± 0.2
Asetonitril	15.46 ± 0.03	-500.2 ± 1.9

8. Bileşik: 3-benzil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on için;



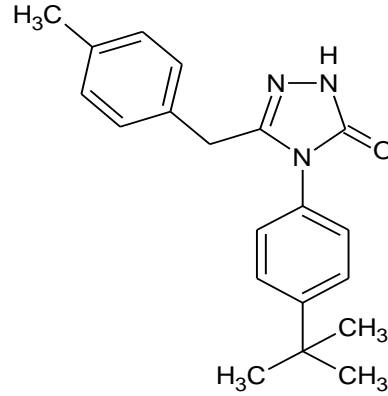
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	14.06 ± 0.01	-417.4 ± 0.6
<i>N,N</i> -dimetilformamid	16.05 ± 0.09	-535.1 ± 5.1
<i>tert</i> -butanol	15.30 ± 0.08	-491.1 ± 4.7
Asetonitril	16.46 ± 0.06	-559.6 ± 3.3

9. Bileşik: 3-etil-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on için;



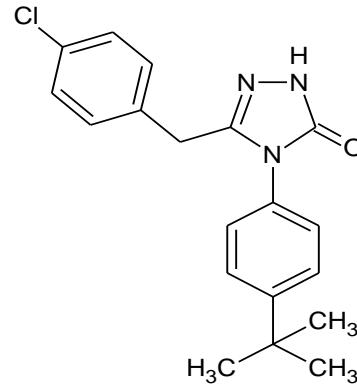
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	14.21 ± 0.05	-425.2 ± 3.9
<i>N,N</i> -dimetilformamid	16.13 ± 0.09	-539.8 ± 5.3
<i>tert</i> -butanol	15.44 ± 0.04	-499.1 ± 2.7
Asetonitril	16.82 ± 0.06	-580.9 ± 3.7

10. Bileşik: 3-(4-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on için;



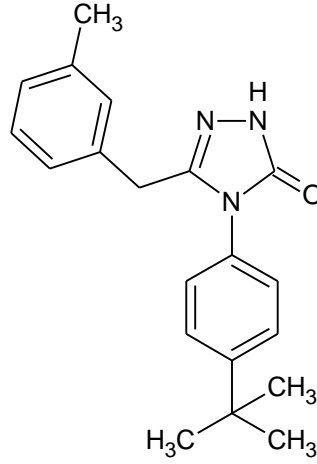
<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	14.21 ± 0.06	-425.9 ± 3.8
<i>N,N</i> -dimetilformamid	16.26 ± 0.07	-548.0 ± 4.1
<i>tert</i> -butanol	16.04 ± 0.09	-534.5 ± 4.8
Asetonitril	16.52 ± 0.09	-564.6 ± 3.4

11. Bileşik : 3-(4-klorobenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on için;



<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	13.87 ± 0.03	-406.3 ± 1.5
<i>N,N</i> -dimetilformamid	15.40 ± 0.06	-497.3 ± 3.1
<i>tert</i> -butanol	15.58 ± 0.04	-507.1 ± 2.7
Asetonitril	16.19 ± 0.04	-540.5 ± 5.3

12. Bileşik: 3-(3-metilbenzil)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on için;



<u>Çözücü</u>	<u>pK_a</u>	<u>HNP (mV)</u>
2-propanol	14.30 ± 0.05	-431.7 ± 2.9
<i>N,N</i> -dimetilformamid	15.91 ± 0.08	-526.7 ± 5.6
<i>tert</i> -butanol	15.94 ± 0.04	-528.2 ± 2.6
Asetonitril	16.51 ± 0.04	-562.2 ± 2.1

Tez çalışmasında potansiyel biyolojik aktif bazı 3-(4-bromobenzil)-4-(4-alkil(aril)fenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevleri ve bazı 3-alkil(aril)-4-(4-*tert*-butilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi yapısındaki 12 farklı 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin asitlik sabitleri incelendi. Önerilen bu çalışmaların yanında farklı susuz ortam çözücülerinde ve çözücü karışımlarında asitlik özellikleri incelenebilir. Ayrıca çalışmalar sırasında bazı bileşiklerde görülen indikatör özellikleri incelenebilir ve bu bileşiklerin kompleks kararlılık sabitleri belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tunalı, N.K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara s.33, 1993.
- [2] Huber, W., Titrations in Nonaqueous Solvents, Express Translation Service, Academic Press Inc., New York s.21, 1967.
- [3] Gündüz, T., Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara s.38, 1988.
- [4] İkizler, A., Heterohalkalı Bileşikler, I. Baskı, Karadeniz Üniversitesi Yayınları, Trabzon s.40, 1984.
- [5] Demirbaş, N., Uğurlu, R. and Demirbaş, A., Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-Alkylidenamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-Ones as Antitumor Agents, Bioorganic&Medicinal Chemistry, 10 (2002) 3717-3723.
- [6] Papakonstantinou- Garoufalias, S., Pouli, N., Marakos,P. and Chytyroglou-Ladas, A., Synthesis Antimicrobial and Antifungal Activity of Some New 3-Substituted Derivates of 4-(2,4-dichlorophenyl)-5-Adamantyl-1*H*-1,2,4-Triazole, Il Farmaco, 57 (2002) 973-977.
- [7] Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Köksal, C. and Özdemir, M., Syntethesis and Potentiometric Titration of New 4,5- Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-on Derivates in Non-Aqueous Media, Mustafa Kemal University International Organic Chemistry Meeting, Hatay, cilt I, 66 (2002).
- [8] Köksal, C., Bazı 3-alkil(aryl)-4-(3,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-On Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon 2001.
- [9] Karhanoğlu, M. S, Bazı Yeni Potansiyel Biyolojik Aktif 3-Siklopropil-4-Amino-4,5- Dihidro-1*H*-1,2,4- Triazol-5-On Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars 2003.
- [10] Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu,F. and Öztaş, S.G., Part XIII. Potentiometric and Conductometric Titrations of α - Amino Acids with Perchloric Acid in Acetic Acid and Acetonitrile–Acetic Acid Solvents, Analyst, 113 (1988) 1313-1316.
- [11] Donald ,J.P., Clyde, W.F., Analytical Chemistry, Second Edition, Academic Press Inc. LTD, London s. 53, 1979.
- [12] Hargis, L.G., Analytical Chemistry Principles and Techniques, Prentice-Hall. Inch, New Jersey s.45, 1988.

- [13] Bates, R.G., Determination of pH Theory and Practice, second edition, A Wiley-Interscience Publication, New York s.50, 1973.
- [14] Christion, G.D., Analytical Chemistry, Second Edition, John Wiley and Sons Inc., New York s.35, 1977.
- [15] Chmurzynski, L. and Warnke, Z., Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridine N-Oxides in *N,N*-Dimethylformamide and Dimethyl sulfoxide, Australian Journal of Chemistry, 46 (1993) 185-194.
- [16] Kolthof, I. M., Acid-Base Equilibria In Dipolar Aprotic Solvents, Analytical Chemistry, 46 (1974) 1992-2003.
- [17] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Öztaş, S.G., Part X. Potentiometric And Conductometric Titrations of Amino Acids With Tetrabutylammonium Hydroxide In Pyridine And Acetonitrile Solvents, Analyst, 113 (1988) 715-719.
- [18] Wrobel, R. and Chmurzynski, L., Potentiometric pKa determination of Standard Substances in Binary Solvent Systems, Analytica Chimica Acta, 405 (2000) 303-308.
- [19] Chmurzynski, L., Studies on Correlations of Acid-Base Properties of Substituted Pyridine N-Oxides in Solutions. Part 2. Correlations of The pKa Values In Non-Aqueous Media, Analytica Chimica Acta, 329 (1996) 267-274.
- [20] Gyenes, I., Titration In Non-Aqueous Media, Cohen, D., Millar, I.T., Iliffe Books LTD, London s.25, 1967.
- [21] Bosch, E. and Roses, M., Ionic Equilibria In Neutral Amphiprotic Solvents: Variation Of Electrolyte Dissociation Constants in *tert*-Butyl Alcohol With Addition Of a Second Solvent, Analytical Chemistry, 60 (1988) 2008-2013.
- [22] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. and Kenar, A., Part IV. Solvent Effects On Basicity Of Aliphatic Amines, Analyst, 111 (1986) 1345-1347.
- [23] Barbosa, J. and Sanz-Nebot, V., Acid-Base Equilibria And Assay Of Benzodiazepines In Acetonitrile Medium, Talanta, 36 (1989) 837-842.
- [24] Güven, A., Yekeler, H. and Özkan, R., Prediction Of The Acidities of Organic Bases In Aqueous Solution Using AM1 COSMO Solvent Model, Journal Of Molecular Structure (Theochem), 499 (2000) 13-19.
- [25] Nogaj, B., Szafran, M., Koziol, P. and Katritzky, A.R., Chlorin-35 Nuclear Quadrupole Resonance And Infrared Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding in Complexes of Dichloroacetic Acid with Nitrogen And Oxygen Bases. Correlation of Spectroscopic Properties With Proton Affinity and Aqueous pK_a, Journal of Physical Chemistry, 94 (1990) 1279-1285.

- [26] Chmurzynski, L., Acid-Base Equilibria of Substituted Pyridine N-Oxides in Methanol, Journal of Solution Chemistry, 21 (1992) 171-178.
- [27] Skoog, D.A. and West, D.M., Fundamental of Analytical Chemistry, Third Edition, 1, Holt, Rinehart and Winston, New York s.33, 1976.
- [28] Pawlak, Z., Zundel, G. and Fritsch, J., Proton Transfer in Acetonitrile: Homo-Anad Heteroassociation ($\equiv\text{NHN}_1\equiv$)⁺ N-Bases and Trimethyl-N-Oxide, Electrochimica Acta, 29 (1984) 391-395.
- [29] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. and Gürkan, P., Part VI. Effects of Substituents on Basicity or Acidity of N-Salicylidene-2-Hydroxyaniline, Analyst, 112 (1987) 1057-1061.
- [30] Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Başgut, Ö., Protonation Constants of Some Pyridine Derivates in Ethanol-Water Mixtures, Analytica Chimica Acta, 294 (1994) 215-220.
- [31] Qingtao, P. and Wenxiang, H., Determination of pK_a And Partition Coefficients of Acidic Organophosphorus Esters in Oil-Water System and Substituent Effects, Chemical Jornal of Internet, 27 (2000) 34-41.
- [32] Kılıç E. and Gündüz, T., Part I. Determination of Factors Influencing The Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent, Analyst, 111 (1986) 949-952.
- [33] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kenar, A. and Atakol, O., Part VII. Effects of Substituents on Basicity of Aniline, Analyst, 1373 (1987) 1376.
- [34] Gündüz, T., Kılıç, E. and Atakol, O., Part XVII. Potentiometric Investigation of Several Electron-Donating and – Withdrawing Substituents on The Basicity of The Azomethine Group of Salicylideneaniline in Nitrobenzene, Analyst, 114 (1989) 475-477.
- [35] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. and Kenar, A., Part VIII. Basicity Order of Alkylammonium Acetates in The Presence of Mercury (II) Acetate in Nitrobenzene- Acetic Acid Mixture, Analyst, 112 (1987) 1377-1379.
- [36] Fritz, J.S. and Schenk, G.H., Quantitative Analytical Chemistry, Fourth Edition, Allyn and Bacon Inc., Boston s.59, 1979.
- [37] Partanen , J.I. and Karki, M.H., Determination of The Thermodynamic Dissociation Constant of a Weak Acid by Potentiometric Acid-Base Titration, Journal of Chemical Education, 71 (1994) A120-A122.
- [38] Chmurzynski, L., Kaczmarczyk, E., Nesterowicz, Wawrzyniak, G. and Warnke, Z., A Potentiometric Study on Proton-Transfer Equilibria and Cationic Conjugated in Pyridine N-Oxide Systems in Acetone and Methanol, Australian Journal of Chemistry, 49 (1996) 931-942.
- [39] Kucharsky, J. and Safarik, L., Titrations in Non-Aqueous Solvent, Sumbera, K.,

Second Edition, Elsevier Publishing Company., Amsterdam, L s.58, 1965.

- [40] Dasgupta, P. K., Tanaka, H. and Jo, K.D., Continuous On-Line Titrations by Feedback Based Flow Ratiometry: Application to Potentiometric Acid-Base Titrations, Analytica Chimica Acta, 435 (2001) 289-297.
- [41] Martinez, V., Maguregui, M. I., Jimenez, R.M. and Alonso, R.M., Determination of The pK_a Values of β -Blockers by Automated Potentiometric Titrations, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 23 (2000) 459-468.
- [42] Mentеше, E., Bazı Yeni 1,2,4-Triazol-5-on Bileşiklerinin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi ve Yapıların Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize 2008.
- [43] Alkan, M., Bazı Potensiyel Biyolojik Aktif 3,4-Disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon 2001.

ÖZGEÇMİŞ

18.08.1985 tarihinde RİZE’ de doğdu. İlköğrenimini Kalkandere İlköğretim Okulunda, ortaöğrenimini ve lise eğitimini Kalkandere Çok Programlı Lisesinde okudu. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2007 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2008 yılında Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Tezli Yüksek Lisans eğitimine başladı.