

Bazı Açılamidrazon ve 1,2,4-Triazol Türevleri için pK_a tayini

Haydar Yüksek¹, Şule Bahçeci², Zafer Ocak³, Muzaffer Alkan³, Babir Tağıyev¹,
M. Tolga Kayalar⁴

¹Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kars

²Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi, Trabzon

³Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Kars

⁴Erzincan Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Erzincan

Yayın Kodu: 7-5A

ÖZET: Bu çalışmada yedi adet 2 adet açılamidrazon ve 5 adet 1,2,4-triazol türevinin asitlik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma susuz ortam olarak amfiprotik çözücülerden izopropil alkol, *tert*-butil alkol ve etil alkol kullanılmıştır. Bileşikler tetrabutylamonyum hidroksidin (TBAH) izopropil alkoldeki çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrimetrik analizlerde dönüm noktasının belirlenmesinde potansiyometrik metod, asitliğin belirlenmesinde yarı nötralizasyon metodu kullanılmıştır. Titrasyon sonucunda elde edilen sonuçlar tablo ve grafikler halinde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde S şeklinde tipik titrasyon eğrileri elde edildiği görülmüştür. Elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bileşiklerin pK_a değerleri çözücülerde farklılaştığı belirlenmiştir. Bu bileşiklerin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri çözücünün dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti ve seviyeleme-farklandırma etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 1,2,4-triazol, Amfiprotik çözücü, Potansiyometrik titrasyon, Yarı Nötralizasyon metodu

**Determination of pK_a Values for Some Acylamidrazone and 1,2,4-Triazole
Derivatives**

ABSTRACT: The acidic properties of two acylamidrazone and five 1,2,4-triazole derivatives were investigated. In this study, isopropyl alcohol *tert*-butyl alcohol and ethyl alcohol were used among the amphiprotic type in nonaqueous media. Compounds were titrated with tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) in isopropyl alcohol and titrimetric analyses were used potentiometric method determining the end-points, half-neutralization method determining acidity. The results obtained from the titrations are presented in table and graphs. Typical S-shaped titration curves were observed in the graphs. The acidity constants of the compounds in the solvents chosen were calculated using the graphs and the data obtained. The pK_a values of the compounds were observed to differ from the information obtained. The acidity strength of the compounds with varying R groups in different solvents, dielectric constant of the solvents, autoprotolysis constant and leveling-differentiation effects were investigated.

Key Words: ,2,4-triazole, Amphiprotic solvents, Potentiometric titrations, Half-Neutralization Method

E-mail: zafcak@gmail.com

1. Giriş çözücü yoktur. Ancak analit suda Su ideal çözücü özelliklerine oldukça çözünmüyorsa susuz ortam çözücüleri yakın olsa da genel anlamda ideal bir kullanılır. Susuz ortam titrasyonlarında

pratikte uygun çözücü seçimi kadar teorik olarak çözücüde oluşan olayları bilmek önemlidir. Ancak çözücü sayısı fazla olduğundan denenerek de olsa seçim yapmak zordur. Uygun çözücü seçiminde, bileşiğin çözücü içindeki çözünürlüğü önemlidir (Gündüz et al., 1988; Donald ve Clyde, 1979; Gündüz, 1988). Çözücü;

1. Analit asitse iyi bir proton akseptör veya baz ise iyi bir proton donör olmalıdır.

2. Küçük otoprotoliz sabitine sahip olmalıdır.

3. Dielektrik sabiti büyük olmalıdır (Hargis, 1988).

Pratik olarak da bir çözücü;

1. Çözücü maddeyi, titrantı ve titrasyon esnasında ortamda meydana gelecek maddeleri çözmeli,

2. Çözücü geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunabilmeli,

3. Titrasyon esnasında jelimsi veya kristal madde oluşmamalı (Gündüz, 1988).

4. Çözücünün dipol momentı büyük, viskozitesi küçük olmalı,

5. Çözücüyle reaksiyona girmemeli ve madde çözücüde bozunmamalı,

6. Çözücü dipolar aprotik olmalı, dengeleme etkisi olmamalıdır,

7. Çözücüde asidik, bazik safsızlıklar olmamalıdır,

8. Kolay çalışılabilmesi toksik özellik içermemeli ve buhar basıncı küçük olmalı, indikatörün renk değişimini ertecek renge sahip olmamalıdır (Hargis, 1988; Ocak, 2003).

2. Materyal ve Metot

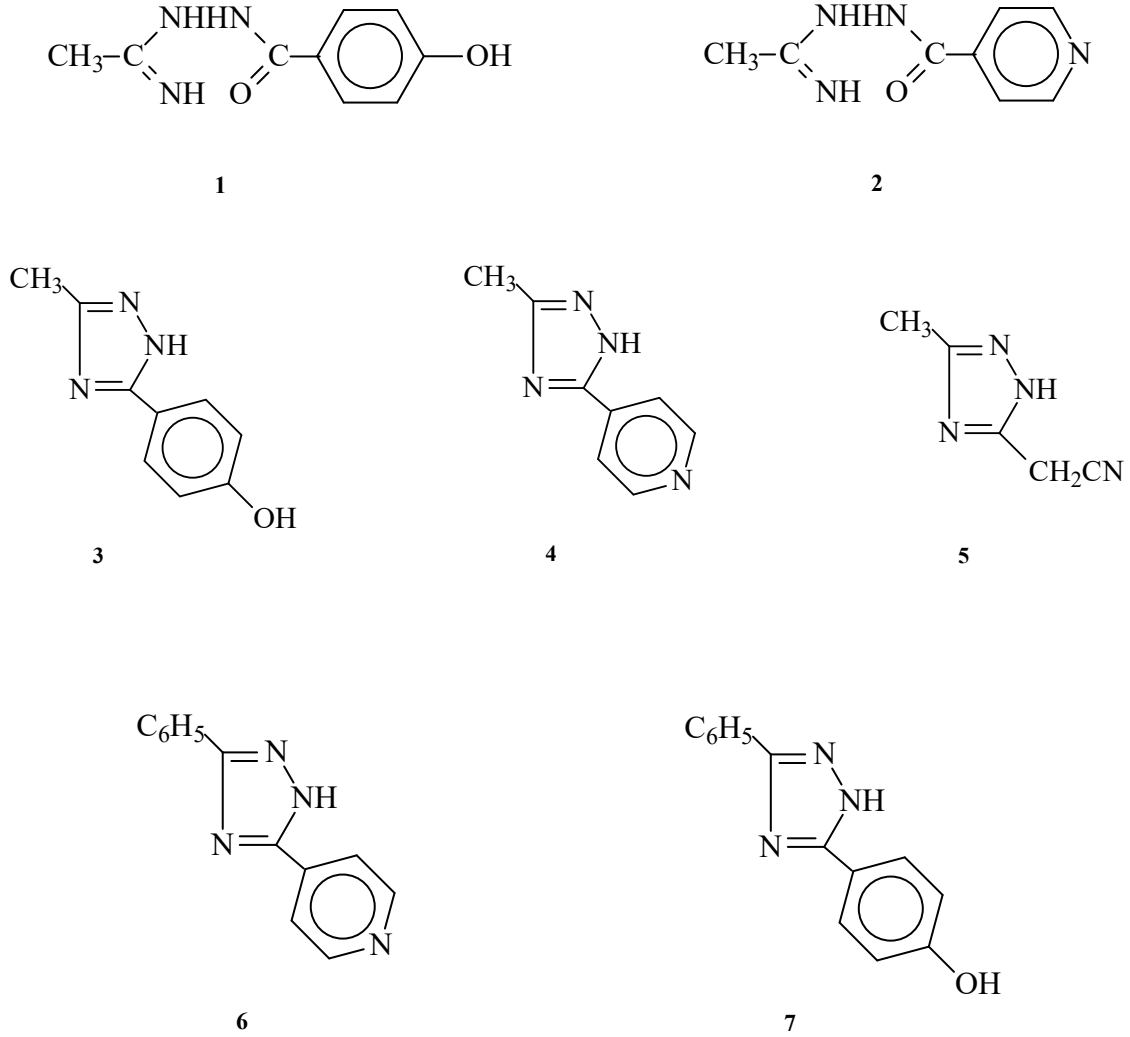
2.1. Çalışılan Maddeler

Çalışmada Kaynak (Bahçeci et al., 2005)

uyarınca sentezlenen 7 adet bileşik [N'- (4-hidroksibenzoil)-asetamidrazon (1), N'-izonikotinoilasetamidrazon (2), 3-metil-5-(4-hidroksifenil)-1,2,4-triazol (3), 3-metil-5-(4-piridil)-1,2,4-triazol (4), 3-metil-5-syanometil-1,2,4-triazol (5), 3-fenil-5-(4-piridil)-1,2,4-triazol (6) ve 3-

fenil-5-(4-hidroksifenil)-1,2,4-triazol (7)]

kullanılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışmada asitlikleri incelenen Bileşikler

2.2. Çözücüler

1-7 Bileşiklerinin asitlik sabitlerinin tayininde susuz ortam çözücülerinden

izopropil alkol, *tert*-butil alkol ve etil alkol tercih edilmiştir. Yapılan tercihte titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi

çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Titrant olarak (TBAH) tetrabutylamonyumhidroksit'in izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Çözücüler izopropil alkol, etil alkol ve *tert*-butil alkol Merck firmasından temin edilmiştir.

2.3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olan TBAH kullanılmıştır. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutylamonyum hidroksit'in (TBAH) izopropil alkoldeki standart 0.1 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0.05 N'lik çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti Merck firmasından alınmıştır.

2.4. Cihazlar

Yapılan çalışmada Jenway 3040 Model Ion Analyser kullanılmıştır. Kullanılan Ion Analyser, pH ölçümlerinde ± 0.001

hassasiyette ± 0.005 kesinlikte, mV ölçümünde ± 0.1 'lik hassasiyette ve ± 0.2 kesinliktedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle ingold kombine pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 50 μ L lik mikropipet kullanılmıştır.

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

1-7 Bileşiklerinin izopropil alkol, *tert*-butil alkol ve etil alkoldeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın izopropil alkoldeki 0.1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

2.3. Yöntem

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği hazırlanmıştır. Tampon tabletler yardımıyla pH'sı 7.00 ± 0.02 (25°C) ve 10.00 ± 0.05 (25°C) olan iki adet tampon çözelti hazırlanmıştır. pH metre standart tamponlar yardımıyla

kalibre edilmiştir. Bütün bu çalışmalar 25°C'de yapılmıştır. 1-7 Bileşiklerinin hazırlanan 10⁻³ M'lık çözeltisinden 17 mL'lik bir beher içine alınmıştır. Çözelti magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Mikropipetten karışmakta olan asit çözeltisine her defasında 0.05 mL 0.05 N'lik TBAH'ın izopropil alkol çözeltisi ilâve edilmiştir. Cihazdan okunan pH ve mV değerleri titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirilmiştir.

2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini

2.4.1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Titrasyonlar sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilmiştir. Birinci ve ikinci türev grafiklerinden yararlanılarak dönüm noktaları bulunmuştur.

Zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki pH değeri pKa değerlerine eşit olduğu için pH değerleri pKa

değerleri olarak alınmıştır. Çünkü zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide:

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

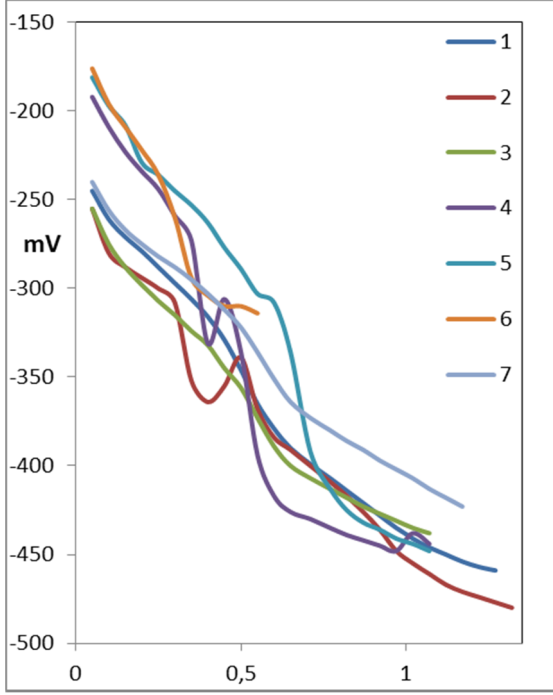
eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[\text{A}^-] = [\text{HA}]$$

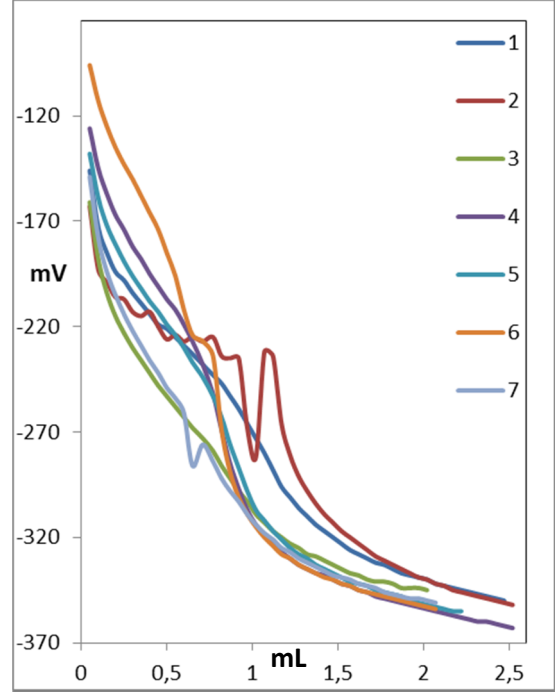
olduğundan $\text{pH} = \text{p}K_a$ elde edilir (Skoog et al., 1999; Gündüz, 2002).

3. Bulgular

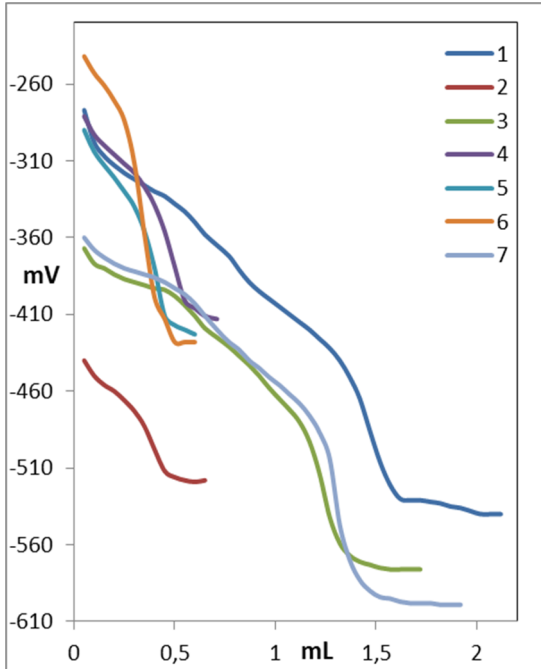
1-7 Bileşiklerinin izopropil alkol, *tert*-butil alkol ve etil alkoldeki çözücülerinde 10⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak grafikleri çizilmiştir. Bileşiklerin izopropil alkol, *tert*-butil alkol ve etil alkoldeki titrasyon grafikleri “Şekil 2-4”de verilmiştir.



Şekil 2. 1-7 Bileşiklerinin izopropil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 4. 1-7 Bileşiklerinin etil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 3. 1-7 Bileşiklerinin *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Bileşiklerin TBAH ile susuz ortamdaki titrasyonları potansiyometrik metotla (Bahçeci et al., 2002; Yüksek et al., 2003; Wrobel ve Chmurzynski, 2000; Yüksek et al., 2002; Yüksek et al., 2004) asitlik sabitleri yarı nötralizasyon metoduyla hesaplanmıştır (İslamoğlu et al., 2011; Kurtoğlu et al., 1999; Gündüz et al., 1999). Elde edilen sonuçlar "Tablo 1" de verilmiştir

Tablo 1. 1-7 Bileşiklerinin izopropil alkol, *tert*-Butil alkol ve etil alkoldeki yarı nötralizasyon potansiyelleri (HNP) ve pK_a değerleri

Bileşik no	İzopropil alkol		<i>tert</i> -Butil alkol		Etil alkol	
	HNP (mV)	pK_a	HNP (mV)	pK_a	HNP (mV)	pK_a
1	-290,2	12,25	-367,4	13,99	-227,8	11,46
2	-301,9	12,61	-458,9	14,38	-225,5	12,06
3	-309,8	12,84	-412,9	14,81	-240,4	11,69
4	-235,4	11,32	-309,0	12,51	-193,1	10,82
5	-242,3	11,63	-323,2	12,79	-209,2	11,13
6	-206,9	10,70	-263,5	11,59	-164,0	10,31
7	-286,4	12,36	-408,9	14,58	-227,2	11,45

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada, edilen 7 adet bileşiğin asitlik özellikleri potansiyometrik metotla incelenmiş ve farklı R grupları ile değişik susuz çözücülerin asitlik üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda 7 farklı bileşiğin pK_a ve HNP değerleri tayin edilmiştir. 1-7 Bileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücülerini tercih edildi. Çözücü olarak nötral amfiprotik çözücülerden izopropil alkol, *tert*-butil

alkol, ve etil alkol kullanılmıştır.

Titrazyonda titrant olarak yaygın kullanılan tetrabutylamonyum hidroksidin (TBAH) izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır.

Çözücülerin dielektrik sabitlerinin değişimine göre asitlik kuvvetleri incelendiğinde teorik olarak asitlik sıralaması dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik artar. Buna göre asitlik artışı çözücülere göre *tert*-butil alkol (12) < izopropil alkol (19.4) < etil alkol (24)

şeklinde olduğu görülmektedir. Çalışılan bileşiklerin çözücülerdeki asitlik kuvveti değişimi teorik sıralama ile uygun bulunmuştur.

Çözücülerin otoprotoliz sabitlerine göre bileşiklerin asitlikleri incelendiğinde: otoprotoliz sabitleri etil alkol (18,7), izopropil alkol (20,6) ve *tert*-butil alkol (22) şeklindedir. Bileşiklerin üç çözücüde de zayıf asidik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Farklandırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde bileşiklerin çözücülerde farkedildiği tespit edilmiştir. Molekül yapısının asitlik üzerine etkisinin anlamlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

Bahçeci Ş, Yüksek H, Ocak Z, Köksal C, Özdemir M 2002. Acta Chim. Slov., 49, 783.

Bahçeci Ş, Yüksek H, Serdar M 2005. Indian J. Chem., 44B, 568-572.

Donald JP, Clyde WF 1979. Analytical Chemistry, Second Edition, Academic Press Inc. LTD, London.

Gündüz T 2002. İnrümental Analiz. 6. Baskı, Genişletilmiş ve Gözden Geçirilmiş, Gazi Kitabevi. Ankara, 1357s.

Gündüz T 1988. Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 163.

Gündüz T, Kılıç E, Köseoğlu F, Öztaş SG 1988. Part XIII. Potentiometric and Conductometric Titrations of α - Amino Acids with Perchloric Acid in Acetic Acid and Acetonitrile–Acetic Acid Solvents, Analyst, 113; 1313-1316.

Gündüz N, Gündüz T, Havyalı M 1999. Titrations in Non-Aqueous Media: Potentiometric Investigation of Symmetrical and Unsymmetrical Tetra-Aryl Porphyrins With 4-Nitrophenyl and 4-Aminophenyl Substituents in Nitrobenzene Solvent, Talanta, 48; 71-79.

- Hargis L.G 1988** Analytical Chemistry Principles and Techniques ,Prentice-Hall. Inc. New Jersey, 672.
- İslamoğlu F, Yüksek H, Özdemir M 2011.** Acidic Properties of Some 1,2,4-Triazole Derivatives in Non-aqueous Media, Der Chemica Sinica, 2; 117-124.
- Kurtoğlu M, Birbiçer N, Kimyonsen Ü, Serin S 1999.** Determination of pKa Values of Some Azo Dyes in Acetonitrile with perchloric Acid, Dyes and Pigments., 41(1999), 143-147.
- Ocak Z 2003.** Bazı yeni triazol türevlerinin potansiyometrik Özellikleri, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, KTÜ, Trabzon, 107s.
- Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR 1999.** [Kılıç E, Köseoğlu F, ed. 1999]. Analitik Kimya Temelleri. Bilim Yayıncılık. Ankara, 496s.
- Wrobel R, Chmurzynski L 2000.** Potentiometric pKa determination of Standard Substances in Binary Solvent Systems, Analytica Chimica Acta, 405; 303-308.
- Yüksek H, Bahçeci Ş, Ocak Z, Köksal C, Özdemir M **2002.** Syntethesis and Potentiometric Titration of New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-on Derivates in Non-Aqueous Media, Mustafa Kemal University International Organic Chemistry Meeting, Hatay, Book of Abstracts, 66.
- Yüksek H, Ocak Z, Alkan M, Bahçeci Ş, Özdemir M 2004.** Synthesis and Determination of pK_a Values of Some New 3,4-Disubstituted-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-aqueous solvents” Molecules, 9, 232-240.
- Yüksek H, Ocak Z, Ozdemir M, Ocak M, Bekar M, Aksoy M 2003.** Indian J. Heterocycl. Chem., 13, 49.