

**Amfiprotik ve Dipolar Aprotik Çözücülerde Bazı 3-Alkil-4-(2-hidroksietil)/
2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Asitlik Kuvvetleri**

Fikret AKDENİZ¹, E. Şanlı AÇIKOL¹, Zafer OCAK^{2,*}, Murat BEYTUR¹, Onur AKYILDIRIM³, Haydar YÜKSEK¹

¹Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

²Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi, Kars, Türkiye

³Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

Yayın Kodu: 5-3A

ÖZET: Bu çalışmada 5 adet 3-alkil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (II) ve 3 adet 3-alkil-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (III) bileşiğinin asitlik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma susuz ortamda gerçekleştirilmiştir. Amfiprotik çözücülerden izopropil alkol ve *tert*-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden aseton ve *N,N*-dimetilformamid çözücü olarak tercih edilmiştir. Titrant olarak susuz ortam titrasyonlarında geniş kullanım alanı olan tetrabutylamonyum hidroksidin (TBAH) izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Titrimetrik analizlerde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılan potansiyometrik metod, asitliğin belirlenmesinde kullanılmıştır. Titrasyon sonucunda elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde S şeklinde tipik titrasyon eğrileri elde edildiği görülmüştür. Yarı nötralizasyon metoduyla elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bileşiklerin asitlik kuvvetlerinin çözücülerde genelde farklandırıldığı belirlenmiştir. Ayrıca, asitlikleri incelenen bileşiklerin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri çözücünün dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti ve seviyeleme-farklandırma etkileri incelenmiştir.

AnahtarKelimeler: 3,4-Disubstitie-4,5-dihidro-1H-1,2,4,-triazol-5-on Amfiprotik çözücü, Dipolaraprotik çözücü, Asitlik kuvveti, Yarı Nötralizasyon metodu

Acidity strength of Some 3-Alkyl-4-(2-hydroxyethyl/2-chloroethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones in amphiprotic and dipolaraprotic solvents

ABSTRACT: The acidic properties of five 3-alkyl-4-(2-hydroxyethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones and three 3-alkyl-4-(2-chloroethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones were investigated. This study was carried out in nonaqueous media. Tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) in isopropyl alcohol, a titrant widely used in non-aqueous titrations, was used as titrant in all titrations. Isopropyl alcohol and *tert*-butyl alcohol among the amphiprotic type, and acetone and *N,N*-dimethylformamide among the dipolar aprotic type were preferred as solvent. The potentiometric method used in determining the end-points in titrimetric analyses was utilized for the determination of acidity. The results obtained from the titrations are presented in tables and graphs. Typical S-shaped titration curves are observed in the graphs. The acidity constants of the compounds in the solvents chosen were calculated using the graphs and the data obtained with half-neutralization method. The acidity strength of the compounds was usually 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: 3,4-Disubstitue-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Amphiprotic solvents, Dipolar Aprotic solvents, Acidity strength, Half-Neutralization Method

*E-mail: zafcak@gmail.com

Giriş

Bileşiklerin asidik ya da bazik özelliklerini tayin etmek için çözücü seçimi oldukça önemlidir. Su çözücü olarak ideale yakındır. Suda çözünmeyen ya da çok az çözünen maddeler de söz

konusudur. Bu tür durumlarda susuz ortam çözücüleri kullanılabilir. Fazla sayıda susuz ortam çözücüsü mevcut olduğundan çözücü seçimi denenerek yapılabilir, ancak bu seçim türü ideal değildir. Asit baz titrasyonlarında kullanılacak çözücülerde dipol

momentinin büyüklüğü, dengeleme etkisinin olmaması gibi bazı özellikleri taşınması önemlidir (Donald ve Clyde 1979; Hargis 1988, Gündüz 1988, Christion 1977, Açıkkol 2007, Ocak 2003).

Susuz ortam çözücüleri genelde organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilirdiği gibi proton alış verişine göre de sınıflandırılabilir. Proton alan çözücüler bazik yada protofilik, proton veren çözücüler asidik yada protojenik, proton alabilen ve verebilen çözücüler amfiprotik, proton alış verışı olmayan çözücüler inert olarak adlandırılır.

Amfiprotik çözücüler kendi içinde üç grupta incelenir.

1. Otoprotolize uğrayan, küçük moleküllü alkollerini içeren ve hem asit hem de baz titrasyonunda çözücü olarak kullanılabilen nötral çözücüler,

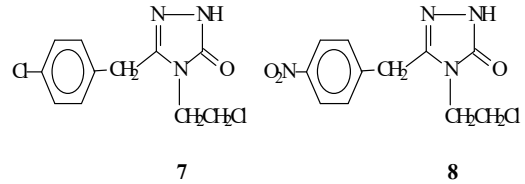
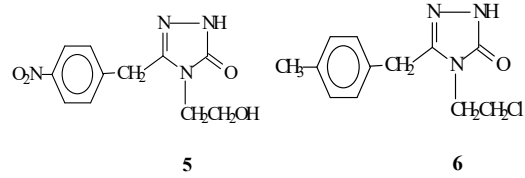
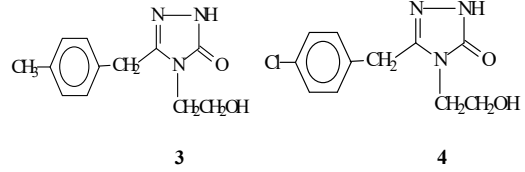
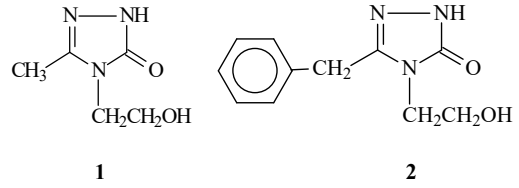
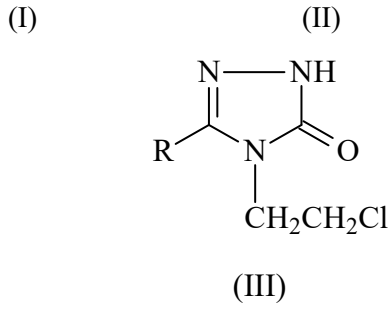
2. Proton verebilen, bazik maddeleri titre etmek için kullanılan asetik asit ve formik asit gibi protojenik çözücüler,

3. Etilendiamin örneğinde olduğu gibi proton alabilen bazik özelliği yüksek olan protofilik çözücülerdir.

Dipolar aprotik çözücüler dipol momentleri yüksek proton alabilen liyonyum iyonu verdiği halde liyat iyonu vermeyen çözücülerdir. Bu çözücüler dimetil süfoksit (DMSO) örneğinde olduğu gibi protofilik çözücüler ve asetonitril örneğinde olduğu gibi protofobik çözücü olarak iki bölümde incelenebilir (Gündüz et. al. 1988).

İnert çözücüler dielektrik sabitleri ve dipol momentleri düşük, asidik ve bazik gruplar içermeyen çözücülerdir (Gündüz 1988).

Bu çalışmada asitlikleri incelenen II ve III tipi bileşikler ester etoksikarbonilhidrazonların (I) etanolamin ve 2-kloroetanol ile reaksiyonundan literatür uyarınca sentezlenmiştir (İkizler ve Yüksek, 1992).



Çalışmada amfiprotik ve dipolaraprotik çözücülerde TBAH'in izopropil alkoldeki 0.05N çözeltisi ile titre edilmiştir. Dönüm noktası potansiyometrik titrasyon metodu ile belirlenmiştir (Gündüz et. al. 1988, Yüksek et. al. 2004).

Her bir ortam için asitlikleri yarı nötralizasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, bulunan sonuçlar çözücü etkisi, substituent etkisi, dielektrik sabiti etkisi ve her bir çözücüdeki asitlik kuvvetleri etkisi yönünden incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışılan Maddeler

Çalışmada asitlikleri incelenen 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevleri aşağıda verilmiştir:

2.2. Çözücüler

3-Alkil-4-(2-hidroksietil/2-kloroetil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1-8)

bileşiklerinin asitlik sabitlerinin tayininde susuz ortam çözücülerinden izopropil alkol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamid (DMF) tercih edilmiştir.

Yapılan tercihte titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Çözücüler izopropil alkol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril 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

3,4-disubstitie-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4,- triazol-5-on türevlerinin izopropil alkol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamiddeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın izopropil alkoldeki 0.1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

2.3. 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 yapıldı. 1-8 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 sabit kalıncaya kadar titrasyona devam edilmiştir. pH metreden okundu 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 pK_a değerlerine

eşit olduğu için pH değerleri pK_a değerleri olarak alınmıştır. Çünkü zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4)$$

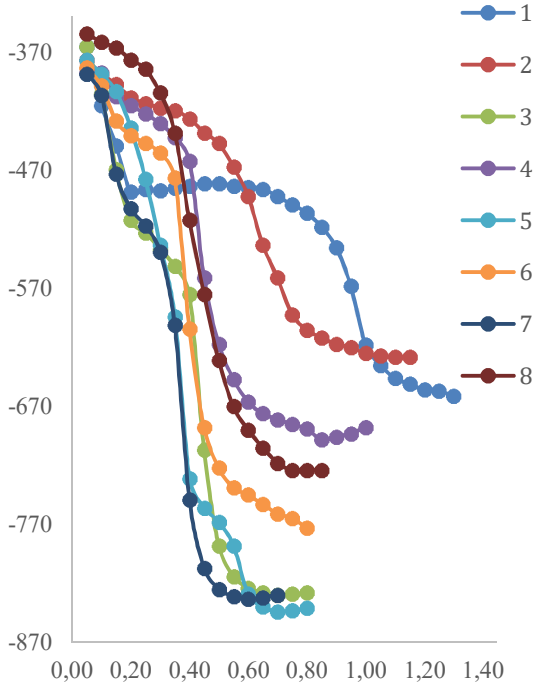
eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[\text{A}^-] = [\text{HA}] \quad (5)$$

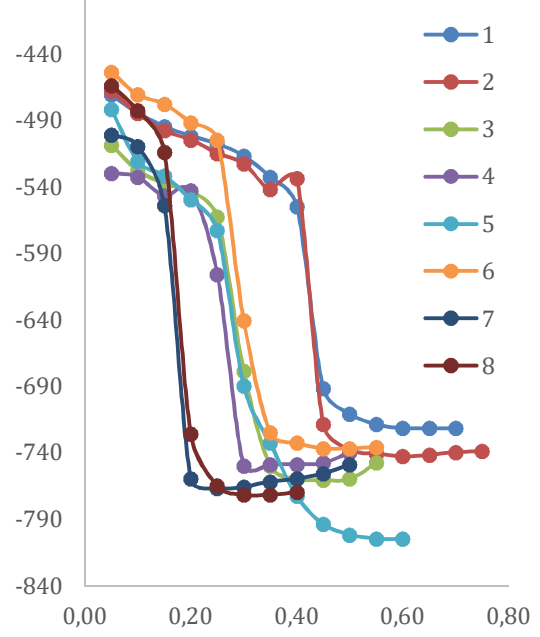
olduğundan pH = pK_a elde edilir [Gündüz, 2002].

3. Bulgular

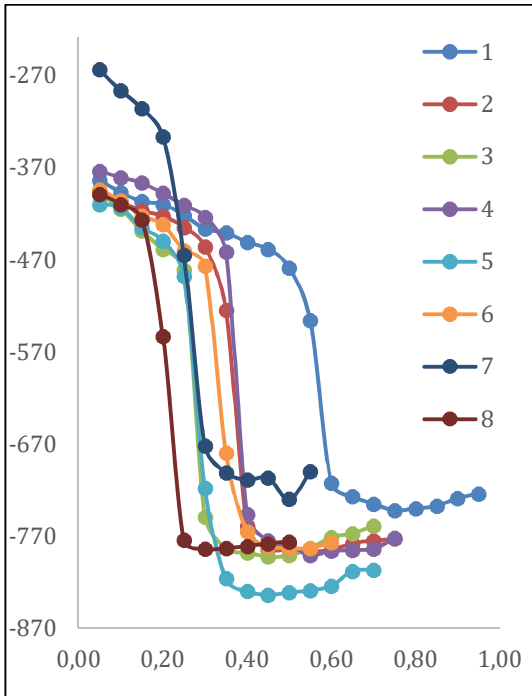
1-8 Bileşiklerinin asetonitril, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butil alkol, izopropil alkol çözücülerindeki 10⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak grafikleri çizilmiştir. Bileşiklerin *N,N*-dimetilformamid, asetonitril, *tert*-butil alkol ve izopropil alkoldeki titrasyon grafikleri “Şekil 1-4.”de verilmiştir.



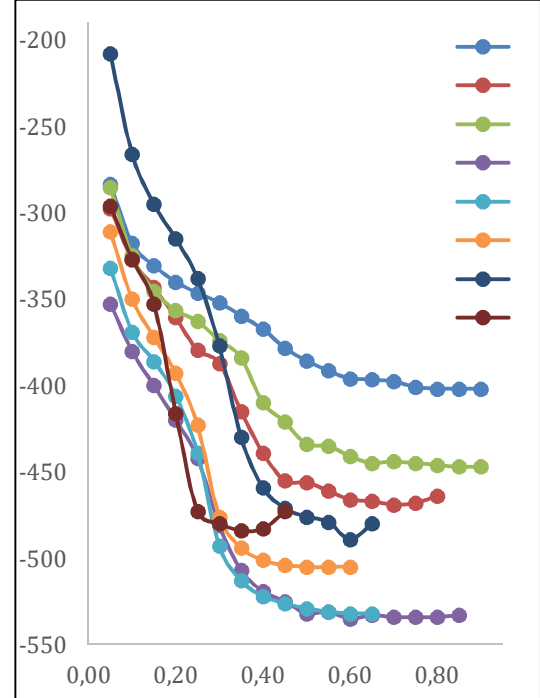
Şekil 1. 1-8 Bileşiklerinin N,N -dimetilformamiddeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 3. 1-8 Bileşiklerinin *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 2. 1-8 Bileşiklerinin asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 4. 1-8 Bileşiklerinin izopropil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Bu grafikler Excel programında çizilmiştir. metoduna göre hesaplanmıştır. Elde edilen Bileşiklerin asitlik sabitleri Yarı nötralizasyon sonuçları “Tablo 1.” de verilmiştir.

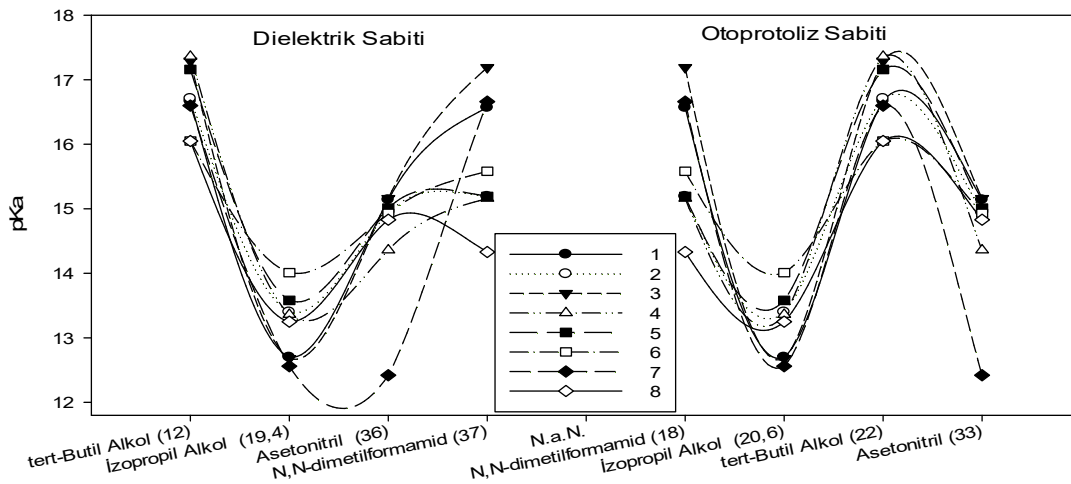
Tablo I. 1-8 Bileşiklerinin yarı nötralizasyon potansiyelleri (HNP) ve pK_a değerleri

Bileşik No	2-PROPANOL		DMF		tert-BUTİL ALKOL		ASETONİTRİL	
	HNP (mV)	pK_a	HNP (mV)	pK_a	HNP (mV)	pK_a	HNP (mV)	pK_a
1	-340,1	12,7	-481	16,57	-502	16,67	-429	15,14
2	-343,3	13,4	-417	15,19	-505	16,71	-420	14,94
3	-350,9	12,68	-512	17,19	-533	17,29	-427	15,16
4	-390,1	13,36	-415	15,16	-540	17,36	-400	14,36
5	-377,5	13,58	-418,5	15,19	-526	17,16	-424,5	15,01
6	-361	14,01	-434	15,58	-474,5	16,05	-423	14,93
7	-295	12,56	-487,5	16,66	-505,5	16,60	-296,5	12,42
8	-327	13,25	-371	14,33	473,5	16,05	-410	14,83

Tartışma ve Sonuç

Hesaplanan pK_a değerleri çözücülerin dielektrik sabiti ve otoprotoliz sabitine karşı grafiği çizilmiştir “Şekil 5”. Çözücülerin

dielektrik sabitine göre bileşiklerin asitlik kuvvetleri, otoprotoliz sabitine göre çalışılan bileşikleri seviyeleme ve farklılaştırma etkileri değerlendirilmiştir.



Şekil 5. 1-8 Bileşiklerinin pK_a değerlerinin dielektrik ve otoprotoliz sabitlerine göre değişim grafikleri

Çözücülerin dielektrik sabitine göre bileşiklerin asitlik kuvvetleri incelendiğinde: Teorik olarak dielektrik sabitindeki artışa paralel olarak bileşiklerin asitlik kuvvetleride artar. Sıralama aşağıdaki gibi verilebilir:

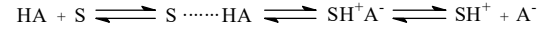
tert-butil alkol < izopropil alkol < asetonitril < *N,N*-dimetilformamid
Çalışmada tercih edilen amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerdeki asitlik kuvvetlerini ayrı ayrı incelenirse:

Amfiprotik çözücüler olan izopropil alkol ve *tert*-butil alkol incelendiğinde 7 bileşiği dışındaki tüm bileşiklerin teorik sıralama ile benzer sıralama gösterdiği elde edilen sonuçlardan tespit edilmiştir.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde yalnızca 8 bileşiğinin teorik sıralamaya uygun olduğu, diğer bileşiklerin uygun olmadığı tespit edilmiştir. Dipolar aprotik çözücülerde teorik sıralamanın elde edilememesi aşağıdaki şekilde açıklanabilir.

Dipolar aprotik çözücüler liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Moleküler asit HA ve çözücü S

olduğunda protofilik (*N,N*-dimetilformamid gibi) çözücülerde denge,



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

Çözücülerdeki bileşiklerin asitlik sıralaması incelendiğinde tüm çözücülerde teorik sıralamaya uygunluk tespit edilememiştir.

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde kullanılan çözücülerde zayıf asidik özellik gösterdiği görülmüştür.

Yapılan çalışma sonucunda kullanılan çözücülerde 6 ve 8 bileşiğinin (tert-Butil alkolde), 2 ve 5 bileşiğinin (*N,N*-dimetilformamidde) seviyelendiği belirlenmiştir. Ayrıca C-3'e bağlı substituentlerin (molekül yapısının) asitlik üzerine etkisinin anlamlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

Açıkkol 2007. Bazı 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin susuz ortamda pK_a degerlerinin tayini, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Kars 111s.

Christion 1977. Analytical Chemistry. Second Edition, John Wiley and Sons Inc., New York.

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

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

Gündüz et. al. 1988 Part X. Potentiometric And Conductometric Titrations of Amino Acids With Tetrabutylammonium Hydroxide In Pyridine And Acetonitrile Solvents. *Analyst*, 113: 715-719.

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

Hargis 1988. Analytical Chemistry Principles and Techniques, Prentice-Hall. Inch, New Jersey.

İkizler ve Yüksek 1992. Synthesis of 3-Alkyl-4-(2-Hydroxyethyl)- and 3-Alkyl-4-(2-Chloroethyl)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Doğa-Tr Journal of Chemistry*, **16**:284-288.

Ocak 2003. Bazı yeni triazol türevlerinin potansiyometrik Özellikleri , KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, KTÜ, Trabzon, 107s.

Yüksek at. al. 2004. Alkan, M., Ermiş, B., Mutlu, T., Ocak, M., “Synthesis of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”. Indian J. Heterocy. Ch., 13: 369-372.

Semboller

mV Milivolt

mL Mililitre

DMF *N,N*-dimetilformamid

TBAH Tetrabutyl Amonyum Hidroksit

°C Santigrat derece

pK_a -logaritma K_a

pH -logaritma H^+ konsantrasyonu

SH^+ Liyonyum iyonu

K_a Asitlik sabiti

μL Mikro litre