

Susuz Ortamda Bazı 3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4 -triazol-5-on Bileşiklerinin Asidik Özellikleri

Haydar YÜKSEK¹, Sevda MANAP¹, Murat BEYTUR¹, Özlem GÜR SOY KOL¹,
Zafer OCAK²

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

² Kafkas Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Kars

Yayın Kodu: 6-3A

ÖZET: Bu çalışmada beş adet 3-alkil(aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4 -triazol-5-on (3) bileşiğinin asitlik özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin sudaki çözünürlükleri çok düşük olduğundan susuz ortam tercih edilmiştir. Çözücülerin seçiminde farklı çözücü gruplarından olmaları, susuz ortam çözücüsü olarak yaygın kullanımları, dielektrik sabitleri ve otoprotoliz sabitlerinin farklı olması önemli etken olmuştur. Susuz ortamda çözücü olarak amfiprotik nötral çözücülerden izopropil alkol ve *tert*-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden aseton ve *N,N* dimetilformamid tercih edilmiştir. Titrimetrik analizde dönüm noktalarının belirlenmesinde kullanılan potansiyometrik metod asitliği belirlemek için kullanılmıştır. Yarı nötralizasyon metoduyla elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bileşiklerin asitlik kuvvetlerinin çözücülerde farklılaştırıldığı belirlenmiştir. Farklı R grupları içeren *N,N'*-bağlı biheterosiklik bileşiklerin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri çözücünün dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti ve seviyeleme-farklandırma etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *NN'*-bağlı biheterosiklik, Susuz Ortam, Potansiyometrik titrasyonlar, Yarı Nötralizasyon metodu, asitlik kuvveti

**Acidic Properties of Some 3-Alkyl(Aryl)-4-succinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4 -
triazol-5-ones In Non-Aqueous Media**

ABSTRACT: The acidic properties of five 3-alkyl(aryl)-4-succinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones (3) were investigated. Due to very low solubility of the compounds in water, nonaqueous media were used. In determining the solvents used, their belonging to different solvent groups, wide use as solvent in non-aqueous investigations and having different autoprotolysis constants were considered. In non-aqueous medium, 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 acidity constants of the compounds in the solvents chosen were calculated using the graphs and the data obtained with half-neutralization method. The acidity strength of *N,N'*-Linked biheterocyclic compounds with varying R groups in different solvents, dielectric constant of the solvents, autoprotolysis constant and leveling-differentiation effects were investigated.

Keywords: *N,N'*-Linked biheterocyclic, Non-Aqueous media, Potentiometric titrations, Half-Neutralization method, Acidity strength

e-mail: zafcak@gmail.com

1. Giriş

Bir karşılaştırma elektrodu ve uygun bir ikinci elektrot ile oluşturulan

elektrokimyasal hücrelerde ölçülen gerilim değerleri kullanılarak hücrenin çözeltisindeki iyonların nicel analizine potansiyometri denir.

Potansiyometrinin kurulduğu temeller “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” şeklinde ifade edilebilir (Martinez et al., 2000).

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. Metod renkli ve renksiz bütün maddelere uygulanabilir. Potansiyometride kullanılan cihazlar

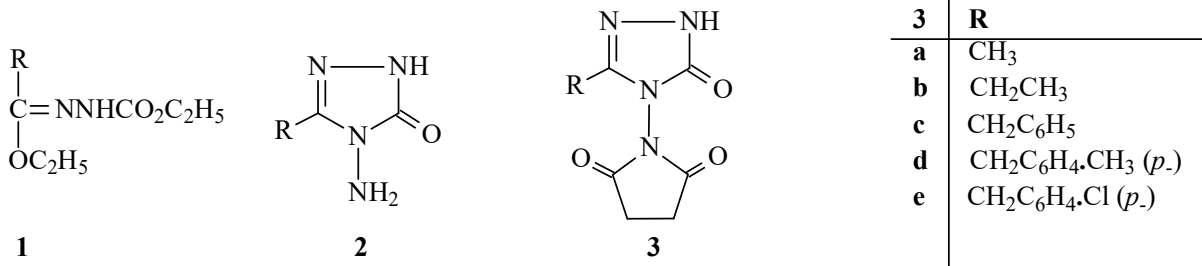
referans elektrot, indikatör elektrot, tuz köprüsü ve potansiyel ölçme cihazı olarak belirtilebilir. Titrimetri yüksek hassasiyetle, kolay ve kullanışlı olması nedeniyle hala geniş ölçüde kullanılmaktadır. Titrimetri kesin bir metot olarak çalışılabilir. Titrant konsantrasyonu kesin biliniyor ve kullanılan volumetrik kaplar ileri bir kalibrasyona ihtiyaç duymadığı sürece doğru titrasyonlar için kalibrasyon eğrilerine ihtiyaç duymazlar (Skoog et al., 1999; Dasgupta et al., 2001; Yıldız ve Genç, 1993; Gündüz, 2002; Skoog et al., 1992). 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. Potansiyometrik titrasyon tekniğinin önemli bir avantajı spektrofotometrik

yöntemlerle belirlenemeyen asitlik sabiti değerinin belirlenmesinde kullanılmasıdır. Ayrıca otomatik potansiyometrik titrasyonlar bir çok veriyi başarıyla verebilir, titrasyon grafiklerini oluşturabilir ve elde edilen asitlik sabitleri yüksek kesinliktedir (Martinez et al., 2000; Ocak, 2003).

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışılan Maddeler

Çalışmada 5 adet 3-alkil(aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3) bileşiği kullanılmıştır. Bu heterosiklik bileşikler “Şekil 1” Kaynak (Yüksek ve İkizler, 1994) uyarınca sentezlenmiştir.



Şekil 1. 3-alkil(aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4 -triazol-5-on Bileşikleri

2.2. Çözücüler

3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on 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. Titrant olarak tetrabutylamonyum hidroksit'in (TBAH) izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır. 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-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin 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. 3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin hazırlanan 10^{-3} M'lık çözeltisinden 17 mL 'lik bir beher içine alınmıştır. Çözelti mağnetik 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 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:

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

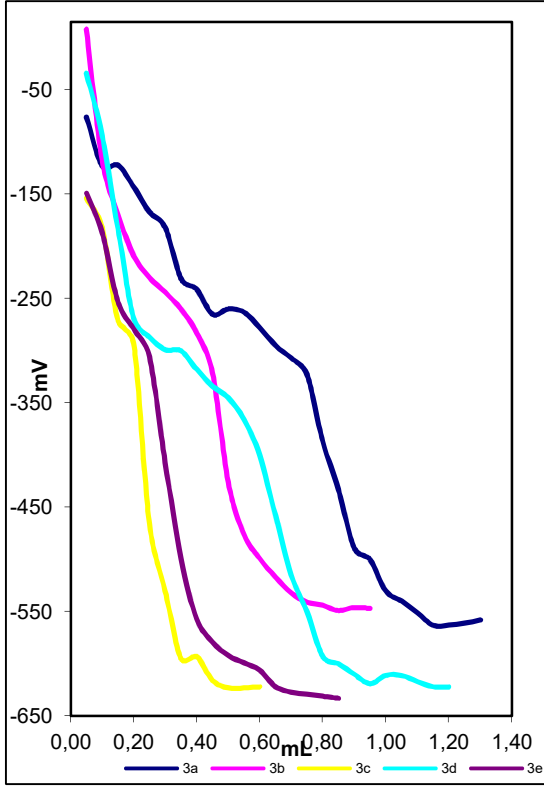
eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA]$$

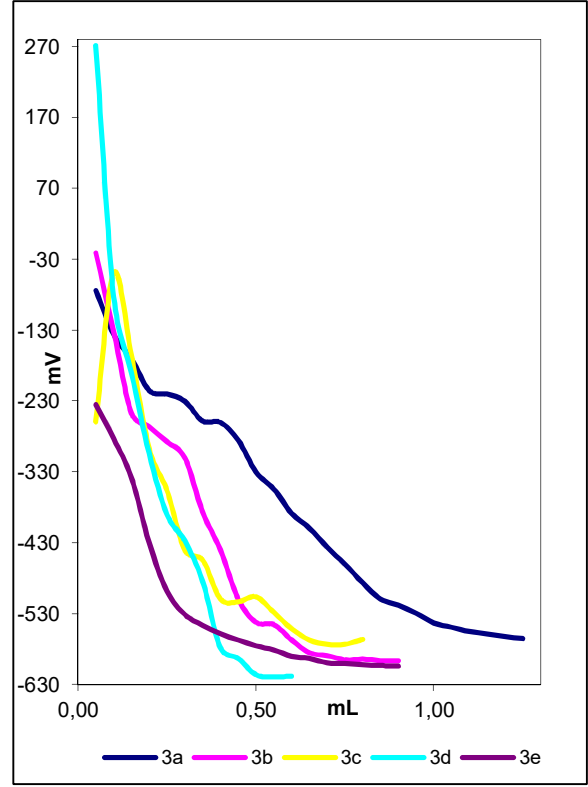
olduğundan $pH = pK_a$ elde edilir (Skoog et al., 1999; Gündüz T, 2002).

3. Sonuçlar

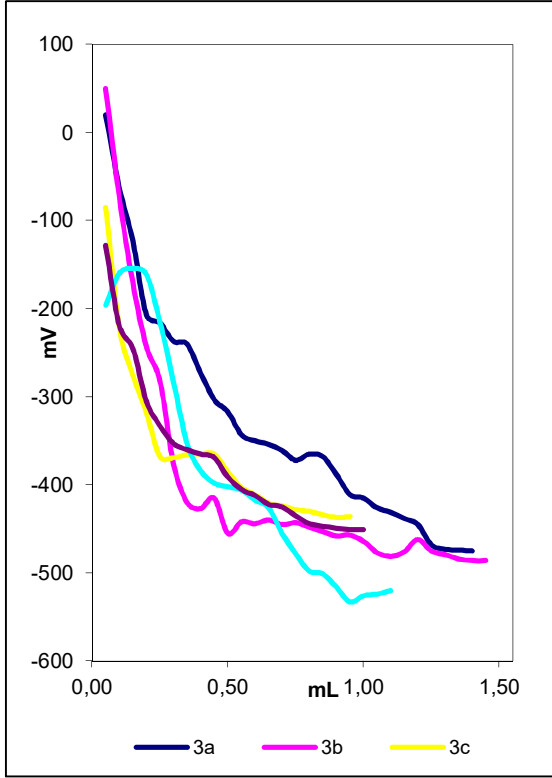
3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asetonitril, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butil alkol, izopropil alkol çözücülerindeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak grafikleri çizilmiştir. Bileşiklerin *N,N*-dimetilformamid, asetonitril, *tert*-butil alkol ve izopropil alkoldeki titrasyon grafikleri “Şekil 2-5”de verilmiştir.



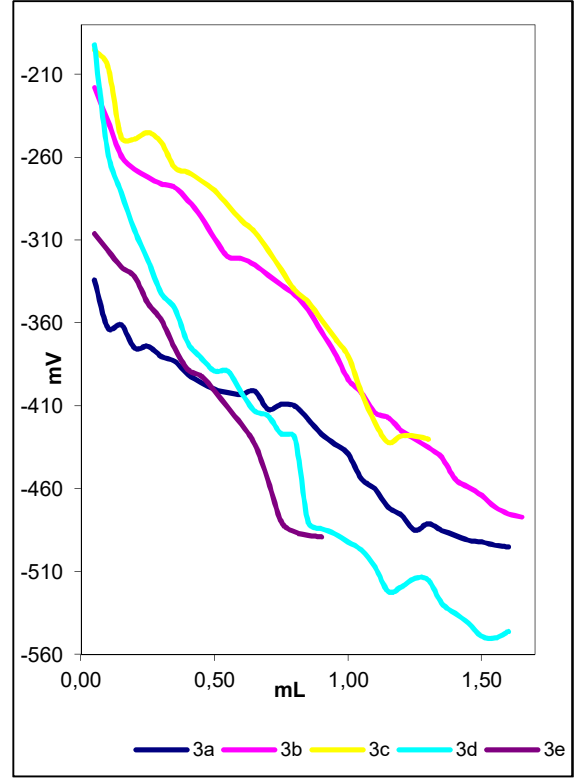
Şekil 2. 3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asetonitrildeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 4. 3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 3. 3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin izopropil alkoldeki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 5. 3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin *N,N*-dimetilformamideki 10^{-3} M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Bileşiklerin TBAH ile susuz ortamdaki titrasyonları potansiyometrik metotla (Zakharova et al., 2011; Price, 2010; Ammar et al., 2011; Jadhav et al., 2010; Yüksek et al., 2008) asitlik sabitleri yarı nötralizasyon metoduyla hesaplanmıştır (Hakli et al., 2008; Saraç et al., 1994;

Karaböcek et al., 1998; Saldatov, 2000). Elde edilen sonuçlar “Tablo 1-4.”de verilmiştir.

Tablo I. 3a-e Bileşiklerinin izopropil alkoldeki yarı nötralizasyon potansiyelleri (HNP) ve pK_a değerleri

Bileşik	HNP ₁	pK _a
No	(mV)	
3a	-216	12,14
3b	-121	8,44
3c	-221	11,58
3d	-154	10,66
3e	-173	10,51

Tablo 2. 3a-e Bileşiklerinin tert-Butil alkoldeki yarı nötralizasyon potansiyelleri (HNP) ve pK_a değerleri

Bileşik	HNP ₁	pK _a
No	(mV)	
3a	-170	10,65
3b	-247	12.41
3c	-233	12,16
3d	-247	10.65
3e	-259	12.14

Tablo 3. 3a-e Bileşiklerinin asetonitrildeki yarı nötralizasyon potansiyelleri (HNP) ve pK_a değerleri

Bileşik	HNP ₁	pK _a
No	(mV)	
3a	-261	12,81
3b	-219	11.84
3c	-182	10.76
3d	-300	13,58
3e	-266	11,77

Tablo 4. 3a-e Bileşiklerinin N,N-dimetilformamidedeki yarı nötralizasyon potansiyelleri (HNP) ve pK_a değerleri

Bileşik	HNP ₁	pK _a
No	(mV)	
3a	-381	15.46
3b	-269	12.94
3c	-252	12,38
3d	-372	15,12
3e	-326	14,12

4. Tartışma ve Sonuç

Hesaplanan pK_a değerleri çözücülerin dielektrik sabiti ve otoprotoliz sabitine karşı grafiği çizilmiştir. Çözücülerin dielektrik sabitine göre bileşiklerin asitlik kuvvetleri, otoprotoliz sabitine göre çalışılan bileşikleri seviyeleme ve farklılaştırma etkileri değerlendirilmiştir.

Çözücülerin dielektrik sabitine göre bileşiklerin asitlik kuvvetleri incelendiğinde: Teorik olarak dielektrik sabiti arttıkça bileşiklerin asitlik kuvvetleri de artar. Sıralama aşağıdaki gibi verilebilir.

tert-butil alkol < izopropil alkol < asetonitril < *N,N*-dimetil formamid
3 Tipi bileşiklerin dielektrik sabitine göre belirtilen teorik asitlik sıralamasına uymadığı belirlenmiştir.

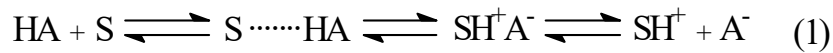
Çalışmada tercih edilen amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerdeki asitlik kuvvetlerini ayrı ayrı incelenirse:

Amfiprotik çözücüler olan izopropil alkol ve *tert*-butil alkol incelendiğinde 3a bileşiği dışındaki tüm bileşiklerin teorik sıralama ile benzer sıralama gösterdiği elde edilen sonuçlardan tespit edilmiştir.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde tüm bileşiklerin teorik sıralamaya uygun olmadığı görülmüştür. Dipolar aprotik çözücülerde teorik sıralamanın elde edilememesi aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Dipolar aprotik çözücüler liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler.

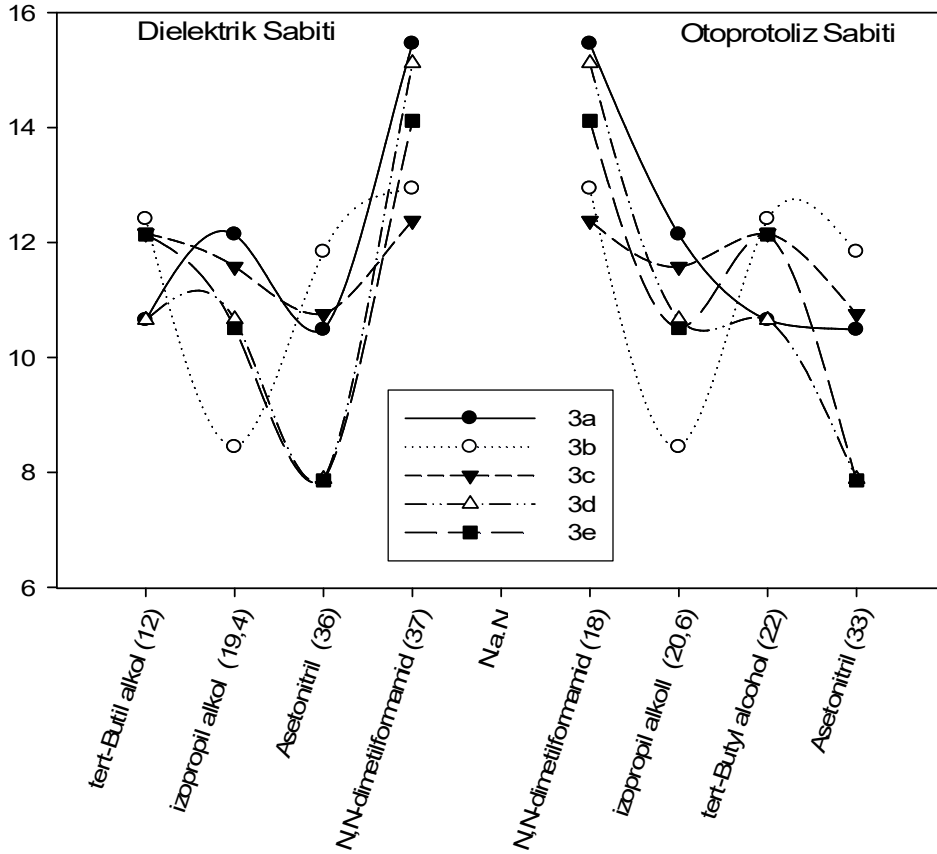
Moleküler asit HA ve çözücü S olduğunda protofilik (*N,N*-dimetilformamid gibi) çözücülerde denge,



şeklinindedir. (1) Numaralı dengelerde protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa

kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH^+ ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protofobik (asetonitril gibi)

ise (1) dengesi çok daha düşük oranda çözücüde meydana gelen SH^+ iyonu, sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda protofilik çözücüde meydana gelenden meydana gelir. Böyle protobik çok daha kuvvetli asittir.



Şekil 6. 3-Alkil(Aril)-4-suksinimido-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerin pK_a değerlerinin dielektrik ve otoprotoliz sabitlerine göre değişim grafikleri

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde butil alkolde 3b dışındakiler zayıf asidik kullanılan çözücülerden N,N -olduğu belirlenmiştir dimetilformamidde bileşikler zayıf asidik, asetonitrilde asidik, izopropil alkolde 3a Yapılan çalışma sonucunda kullanılan ve 3d asidik diğerleri zayıf asidik, $tert$ -çözücülerde genelde bileşiklerin

farklandırıldığı belirlenmiştir. Ayrıca C-3'e bağlı substituentlerin (molekül yapısının) asitlik üzerine etkisinin anlamlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

Ammar AA, Al-Mutiri EM, Abdalla MM 2011. The determination of the stability constants of mixed ligand complexes of adenine and amino acids with Ni(II) by potentiometric titration method, *Fluid Phase Equilibria*. 301: 51-55.

Dasgupta PK, Tanaka H, Jo KD 2001. Continuous On-Line Titrations by Feedback Based Flow Ratiometry: Application to Potentiometric Acid-Base Titrations, *Analytica Chimica Acta*, 435: 289-297

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

Haklı O, Ertekin K, Sabih Özer M, Aycan S 2008. Determination of pKa

Values of Clinically Important Perfluorochemicals in Nonaqueous Media **1**, *Journal of Analytical Chemistry*. 63: 1051-1056.

Jadhav SM, Shelke VA, Munde AS, Shankarwar SG, Patharkar VR, Chondhekar TK 2010. Synthesis, characterization, potentiometry, and antimicrobial studies of transition metal complexes of a tridentate ligand, *Journal of Coordination Chemistry*. 23: 4153-4164.

Karaböcek S, Dalman Ö, Nohut S, Güner S 1997. Determination of relative acidities of some α,ω -bis(3-alkyl(aryl)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-yl) alkanes, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*,17:375-378.

Martínez V, Maguregui MI, Jiménez RM, Alonso RM 2000. Determination of The pK_a Values of β -Blockers by Automated Potentiometric Titrations, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23: 459-468

- Ocak Z 2003.** Bazı yeni triazol türevlerinin potansiyometrik Özellikleri , KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, KTÜ, Trabzon, 107s.
- Price R. 2010.** Determination of Quaternary Ammonium Compounds by Potentiometric Titration with an Ionic Surfactant Electrode: Single-Laboratory Validation, Journal Of AOAC International. 93: 1542-1552.
- Saraç AS, Ustamehmetoğlu B, Erbil C 1994.** Potentiometric determination of the molecular weight of polymers, Polymer Bulletin. 32: 91-95.
- Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR 1999.** [Kılıç E, Köseoğlu F, ed. 1999]. Analitik Kimya Temelleri. Bilim Yayıncılık. Ankara, 496s.
- Soldatov VS 2000.** A simple method for the determination of the acidity parameters of ion exchangers, Reactive & Functional Polymers. 46: 55-58.
- Yıldız A, Genç Ö 1993.** Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara, 1993.
- Yüksek H, İkizler AA 1994.** Synthesis of 4-Succinimido-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, Tr. J. of Chem., 18: 57-61.