

77638

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BAZI TİYAZOL TÜREVLERİNİN SUSUZ ORTAMDA
TİTRASYONLARI

İbrahim YILMAZ

77638

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ - 1998

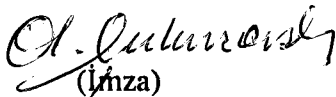
T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BAZI TİYAZOL TÜREVLERİNİN SUSUZ ORTAMDA
TİTRASYONLARI

İbrahim YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, 14.01.1998 Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.


(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman

Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI



II ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ BAZI TİYAZOL TÜREVLERİNİN SUSUZ ORTAM TİTRASYONLARI

İbrahim YILMAZ

Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı
1998; Sayfa 60

Bu çalışmada, benzaldehit, 2-hidroksi, 4-hidroksi, 2-hidroksi-3-metoksi, 4-bromo, 4-(dimetil amino) benzaldehitler, naftaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehitin çeşitli tiyazol grubu içeren aminlerle oluşturdukları Schiff bazları sentezlenmiş ve susuz ortamda potansiyometrik metotla hem-asit hem de baz olarak titre edilmiştir. Schiff bazlarının baz olarak titrasyonunda çözücü olarak nitrobenzen, titre edici olarak da nitrobenzende hazırlanmış perklorik asit çözeltisi kullanılmıştır. Schiff bazlarının -OH grubu taşıyanlarının asit olarak titrasyonda çözücü olarak piridin, titre edici olarak da 2-propanolde hazırlanmış tetrabütülamonyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır.

Nitrobenzen ve piridin ortamlarında yapılan titrasyonlarda Schiff bazlarının asitlik ve bazlığının bir ölçüsü olan yarı-nötralizasyon potansiyelleri (y.n.p.) tespit edilmiştir. Titrasyon eğrileri titrant olarak kullanılan çözeltinin hacmine (mL) karşı okunan potansiyel değerlerine (mV) göre çizilmiştir. Titrasyon eğrilerinden yarı-nötralizasyona karşı gelen potansiyeller bulunmuş ve bu yarı-nötralizasyon potansiyellerinden (y.n.p.) yararlanarak Schiff bazlarının bazlığına ve asitliğine çeşitli grupların etkileri incelenmiştir.

Nitrobenzen ortamında yapılan titrasyonlara göre düzenlenen tablolardan çıkarılan sonuçları şu şekilde sıralayabiliriz.

1. Schiff bazlarının bazlığına aldehit komponentinin etkisi incelendiğinde fenil grubunun naftil grubundan daha bazik olduğu bulunmuştur.

III

2. Aldehit grubuna o-konumunda bağlanan -OH ile aldehit grubuna p-konumunda bağlanan bromların Schiff bazların bazlığını düşürdüğü tespit dılmıştır.

3. Alkil gruplarının Schiff bazının bazlığını artırıcı yönde etki yaptığı gözlenmiştir.

Piridin ortamında yapılan titrasyonlara göre düzenlenen tablolardan çıkarılan sonuçları ise şu şekilde sıralayabiliriz.

1. Schiff bazlarının asitliğine aldehit komponentinin etkisi incelendiğinde naftil grubunun fenil grubundan daha asidik olduğu görölmüştür.

2. Aldehit grubuna o-konumunda bağlanan -OH'lerin Schiff bazlarının asitliğini artırdığı, alkil gruplarının Schiff bazlarının asitliğini azaltması gerekirken artırdığı görölmüştür.

ANAHTAR KELİMELEER : Susuz ortam, potansiyometrik titrasyonlar, tiyazol türevleri, Schiff bazları



IV

SUMMARY

Master Thesis

THE TITRATIONS OF SOME NEW THIAZOLE DERIVATIVES IN NON-AQUOUS MEDIA

İbrahim YILMAZ

**Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
1998, Page: 60**

In this work, some Schiff bases have been synthesized, from the reaction of benzaldehyde itself and 2-hydroxy, 4-hydroxy, 2-hydroxy-3-methoxy, 4-bromo, 4-(dimethylamino) benzaldehydes, naphthaldehyde and 2 - hydroxy - 1 - naphthaldehyde, and 4 - phenyl - 2 - aminothiazole and 4 - p-tolil - 2 -aminothiazole. The Schiff bases obtained were titrated potentiometrically both acids and bases in non-aqueous media. In the titration of these Schiff bases as base, nitrobenzene was used as solvent and perchloric acid solution as titrant which is prepared in nitrobenzene solvent. On the other hand, in the titration of Schiff bases as base, pyridine was used as solvent and tetrabutylammonium hydroxide, which is prepared in 2-propanol, as titrant.

In the titrations carried out in nitrobenzene and pyridine mediums, half-neutralization (h.n.p.) potentials which is an indicator of acidity and basicity of Schiff bases, were obtained. Titration graphs were obtained by plotting volume of titrant solution (mL) used in titrations against potentials which are obtained every addition of titrant. From the titration curves, half-neutralization potentials were obtained and these potentials were used in interpretation of the basicity and acidity of Schiff bases. On the other hand, the data obtained were also used in the investigation of the effects of functional groups on the acidity and basicity of Schiff bases.

Results which is inferred from the Tables arranged according to the titrations performed in nitrobenzene medium, can be interpreted as follows;

V

1. When effect of aldehyde group on the basicity of Schiff bases is inspected, is found that the phenyl group is more basic than naphthyl group.

2. -OH group bound in o-position with aldehyde group is decreased the basicity of Schiff bases.

3. -Br bound to benzene in p-position according to aldehyde group is decreased the basicity of Schiff bases.

4. It is observed the alkyl groups is increased the basicity of Schiff bases.

Results of tables arrange from of the titrations performed in pyridine medium are as follows.

1. Effect of aldehyde component on the acidity of Schiff bases, naphthyl group is more acidic than phenyl group.

2. The -OH groups bound to the molecule in o-position according to the aldehyde is increased the acidity of Schiff bases, on the contrary of literature, alkyl groups are increased the acidity of Schiff bases.

KEY WORDS : Non-aqueous media, potentiometric titrations, thiazole derivatives, Schiff bases

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde yardımlarını esirgemeyen, yoğun programına rağmen bilimsel tartışmalarımıza ayıracak vakti daima bulan ve çalışmalarımın başından sonuna kadar büyük ilgi ve desteğini gördüğüm hocam Sayın Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bilgi ve yardımlarını gördüğüm hocam Sayın Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye teşekkür ederim.

İbrahim YILMAZ

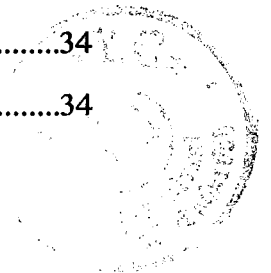
VII

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	II
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
TABLoların LİSTESİ	X
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	12
2.1. Susuz Ortam Reaksiyonları	12
2.1.1. Susuz ortamlarda kullanılan çözücüler	14
2.1.1.1. Organik çözücüler	14
2.1.1.1.1. Amfiprotik çözücüler	15
2.1.1.1.1.1. Nötral çözücüler	16
2.1.1.1.1.2. Protojenik çözücüler	16
2.1.1.1.1.3. Protofilik çözücüler	16
2.1.1.1.2. Aprotik çözücüler	16
2.1.1.1.2.1. Protofilik çözücüler	17
2.1.1.1.2.2. Protobik çözücüler	17
2.1.1.1.3. İnert çözücüler	17
2.1.1.2. İnorganik çözücüler	18
2.1.1.3. Çözücü seçerken dikkat edilmesi gereken hususlar	18
2.1.1.4. Çözücülerin saflaştırılması	19
2.1.1.5. Susuz çözücülerde otoprotoliz ve pH	19
2.1.2. Homokonjugasyon	21
2.1.3. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titre ediciler	22
2.1.3.1. Asidik titre ediciler	22

VIII

2.1.3.1.1. Perklorik asit.....	22
2.1.3.1.2. Sülfürik asit	22
2.1.3.1.3. Sülfonik asitler.....	23
2.1.3.1.4. Lewis asitleri	23
2.1.3.1.5. Diğer asidik titre ediciler	23
2.1.3.1.6. Asidik titre edicilerin ayarlanması.....	23
2.1.3.2. Bazik titre ediciler	24
2.1.3.2.1. Alkali metal bazları	24
2.1.3.2.2. Kuarterner amonyum hidroksit.....	24
2.1.3.2.3. Diğer bazik titre ediciler	25
2.1.3.2.4. Bazik titre edicilerin ayarlanması	25
2.1.4. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan metodlar	26
2.1.4.1. Potansiyometrik metodlar	26
2.1.4.1.1. Asit hatası.....	27
2.1.4.1.2. Asimetri hatası.....	27
2.1.4.1.3. Alkali hatası.....	28
2.1.4.1.4. Potansiyometrik titrasyon eğrileri	29
2.2. Schiff bazları hakkında genel bilgi.....	30
3. MATERYAL VE METOD	32
3.1. Genel Bilgi	32
3.2. Kullanılan Aletler	32
3.2.1. Potansiyometre	32
3.2.2. Titrasyon kabı	32
3.3. Kullanılan Çözücüler	33
3.3.1. Nitrobenzen	33
3.3.2. Piridin	33
3.4. Kullanılan Titre Ediciler	34
3.4.1. Perklorik asit.....	34
3.4.2. Tetrabütilamonyum hidroksit.....	34



IX

3.5. Titre Edilen Maddeler	34
3.6. Titrasyon Tekniği	35
4. DENEL KISIM.....	37
4.1. Schiff Bazlarının Sentezi	37
4.2. Nitrobenzen Ortamında Perklorik Asit İle Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar.....	37
4.3. Piridin Ortamında Tetrabütülamonyum Hidroksit İle Potansiyometrik Titrasyonlar.....	40
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	43
5.1. Nitrobenzen Ortamında Perklorik Asit İle Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar	43
5.1.1 Aldehit Komponenti ve y.n.p. Değerleri.....	45
5.1.2. Aldehite o- konumunda bulunan -OH'ların y.n.p.'ye etkisi.....	47
5.1.3. Aldehite p-konumunda bulunan bromların y.n.p.'ye etkisi.....	48
5.1.4. Alkil gruplarının y.n.p.'ye etkisi.....	49
5.2. Piridin Ortamında Tetrabütülamonyum Hidroksit İle Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar.....	52
5.2.1. Aldehit komponentinin y.n.p.'ye etkisi	54
5.2.2. Aldehitlerin o- konumunda bulunan -OH'ların y.n.p.'ye etkisi	55
5.2.3. Alkil gruplarının y.n.p.'ye etkisi.....	56
6. KAYNAKLAR.....	58



TABLOLARIN LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1.1.1.1. Organik çözücülerin sınıflandırılması (+'lar dielektrik sabiti 20'den büyük, -'ler ise 20'den küçük olanlar)	15
Tablo 5.1.1. Schiff Bazlarının Nitrobenzen Ortamında HClO ₄ ile Titrasyonundan Bulunan y.n.p Değerleri	43
Tablo 5.1.1.1. Schiff Bazlarının Bazlığına Aldehit Komponentinin Etkisi	45
Tablo 5.1.2.1. Schiff Bazlarının Bazlığına Aldehitlerin o-OH'lerinin Etkisi.....	47
Tablo 5.1.3.1. Schiff Bazlarının Bazlığına Aldehitlerin p-Bromlarının Etkisi	48
Tablo 5.1.4.1. Schiff Bazlarının Bazlığına Alkil Gruplarının Etkisi.....	49
Tablo 5.2.1. Schiff Bazlarının Piridin Ortamında TBAH ile Titrasyonundan Bulunan y.n.p Değerleri	52
Tablo 5.2.1.1. Schiff Bazlarının Asitliğine Aldehit Komponentinin Etkisi.....	54
Tablo 5.2.2.1. Schiff Bazlarının Asitliğine Aldehitlerin o-OH'lerinin Etkisi.....	55
Tablo 5.2.3.1. Schiff Bazlarının Asitliğine Alkil Gruplarının Etkisi.....	56

XI
ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Asetonitrildeki titrasyonlar.....	4
Şekil 1.2. n-Bütıl aminlerin nitrobenzen ortamında perklorik asitle titrasyonu.....	7
Şekil 1.3. Alifatik aminlerin nitrobenzen ortamında alkil grubu sayısına karşı y.n.p değerleri.	8
Şekil 1.4. Anilin ve anilin türevlerinin nitrobenzen ortamında potansiyometrik titrasyonu	8
Şekil 1.5. Aminlerdeki hidrojen sayısına karşı yarı-nötralizasyon potansiyelleri.....	9
Şekil 2.1.1.5.1. Cam ve kalomel elektrodla ölçülmüş, çeşitli çözücülerin potansiyel aralığı. Kalomel elektrod (CH ₃) ₄ NCl'nin 2-propanoldeki doymuş çözeltisiyle doldurulmuştur.....	20
Şekil 2.1.4.1.1. Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktasının bulunması.....	28
Şekil 3.2.2.1. Titrasyon kabı ve düzeneği.....	36
Şekil 4.2.1. I, II ve III nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	38
Şekil 4.2.2. IX, X ve XI nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	38
Şekil 4.2.3. V, VIII, XIII ve XVI nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	39
Şekil 4.2.4. IV, VI, XII ve XIV nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	39
Şekil 4.2.5. VII ve XV nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	40
Şekil 4.3.1. II ve VIII nolu Schiff bazlarının piridin ortamında tetrabütılamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	41
Şekil 4.3.2. X ve XVI nolu Schiff bazlarının piridin ortamında tetrabütılamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	41

XII

Şekil 4.3.3. IV ve XII nolu Schiff bazlarının piridin ortamında tetrabütilamonyum

hidroksit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri42

Şekil 4.3.4. V ve XIII nolu Schiff bazlarının piridin ortamında tetrabütilamonyum

hidroksit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri42



1. GİRİŞ

Susuz ortam reaksiyonları başlı başına bir kimya konusu olup 1910'lu yıllarda başlamasına rağmen 1950'li yıllara kadar fazla önemslenmemiştir. Fakat bundan sonraki yıllarda bu konuya gereken önem verilmeye başlanmıştır (Agrawal, 1973). Konunun 1950'li yıllardan sonra birden güncel hale gelmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir:

1. Kimyasal bağlar üzerine ortaya atılan görüşlerin değer kazanması,
2. İnstrümental metodların gelişmesi ve çoğalması,
3. Atom enerjisi ve uzay çalışmalarında çok saf maddelere ihtiyaç duyulması.

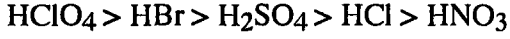
Özellikle atom pillerinin ve roketlerin yapılmasında çok saf metallere ihtiyaç duyulması bilim adamlarını susuz ortam çalışmalarına yöneltmiştir. Bu metallerin koordinasyon bileşikleri susuz çözücülere ekstrakte edilerek oldukça saf metal ve metal bileşikleri elde edilmiştir. Bu sebeple, susuz ortamlardaki iyonik maddelerin doğası ve bu sistemlerdeki kimyasal özelliklerinin araştırılması gerekmiştir. Bunun için ise, dielektrik sabiti geniş bir skalada değişen ve solvatlama kabiliyetleri farklı çözücülerdeki çözünen madde-çözücü ilişkilerini anlamak için çok dikkatli ölçümlerin yapılması zorunlu olmuştur (Lagowski, 1966).

Susuz ortam kimyasına öncelik veren ülkeler, bugünkü ileri ülkelerdir. Hatta bu konuya zamanında gereken önemi veren ABD ve USSR gibi ülkeler atom enerjisi ve roket yapımı alanlarına öncülük etmişlerdir denebilir (Gündüz, 1993).

Susuz ortam çözücülerini sadece ekstraksiyon işlemlerinde değil titrasyon işlemlerinde de kullanılmış ve halen de kullanılmaktadır. Susuz ortamların titrasyonlarda kullanılması, zamanımızda önemli bir araştırma dalının doğmasına neden olmuştur. Susuz ortam titrasyonları denince akla başlıca; potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlar gelirse de, son zamanlarda bunlara termometrik, spektrofotometrik ve redoksimetrik titrasyonlar da eklenmiştir.

Susuz ortam titrasyonları kuvvetli ve çok kuvvetli asit ve bazlar arasındaki kuvvetlilik farklarını ortaya koyma bakımından çok önemlidir. Bilindiği gibi su ortamında

kuvvetli asitleri asitlik sırasına göre dizmek suyun seviyeleme etkisi sebebiyle mümkün olmamıştır. Örneğin, su ortamında HCl , HClO_4 , HNO_3 gibi kuvvetli asitlerin kuvvetlilik dereceleri arasında bir fark görülmediği halde susuz ortamda bunlar arasında kuvvetlilik bakımından çok büyük farklar olduğu ortaya konmuştur. Buna göre bazı asitlerin susuz asetik asit ortamında kuvvetlilik sıraları şöyle bulunmuştur (Gündüz, 1987).



Ayrıca, çok zayıf asitler ve bazlar su ortamında titre edilememektedir. Buna sebep olarak asit ve bazların asitlik ve bazlık sabitlerinin çok düşük olmasının yanı sıra suyun 14 pH birimlik bir pH skalasına sahip olması da gösterilebilir. Halbuki, bazı çözücülerde bu skala 25 - 30 pH birimine kadar çıkabilmekte ve çok zayıf asit ve bazların dönüm noktaları tesbit edilebilmektedir. Bunun yanı sıra çok zayıf asitler bazik karakterli çözücüler içinde titre edilebilmektedir. Örneğin; su ortamında çok zayıf baz olan ürenin asidik bir çözücü olan asetanhidritte güzel bir S eğrisi vererek titre edilebileceği gösterilmiştir (Yılmaz, 1990).

Bunun dışında, suda çözünmeyen organik bileşiklerin asitlik, bazlık, spektroskopik özellikler ve iyon hareketliliği gibi bazı özellikleri susuz ortam çözücülerinde incelenebilmiştir.

Bütün bunların ötesinde, su ortamında çözünseler bile doğrudan doğruya veya dolaylı olarak titrasyonları yapılamayan bazı amfoter karakterli organik maddelerin susuz ortamda titrasyonları her iki özellikten yararlanılarak rahatlıkla yapılabilmektedir. Bu çalışmanın konusunu teşkil eden birçok Schiff bazı bu karakterdeki maddelerdir.

Susuz ortamlarda dönüm noktası tayini çok daha kesinlikle yapıldığından asit ve bazların mukayeseleri daha iyi yapılabilmektedir. Ayrıca çok az miktarlarla çalışma yapılabilme avantajından dolayı susuz ortam titrasyonları ilaç endüstrisinde aktif madde tayinlerine de uygulanmaya başlanmıştır.

İlk susuz ortam reaksiyonları 1910 yılında Folin ve Wentworth tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yağ asitlerinin kloroform, karbon tetraklorür, benzen, toluen gibi çözücülerde, fenoltalein indikatörü yanında sodyum alkoksit ile titrasyonu için bir metot verilmiştir (Folin ve Wentworth, 1910). Ne var ki, teorik ve pratik yönü çok

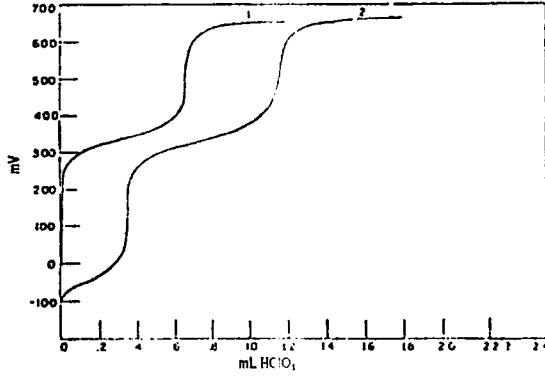
büyük olan bu çalışma o yıllarda fazla ilgi görmemiş, bu çalışmayı ancak bazı münferit çalışmalar izlemiştir.

Diğer bir önemli çalışma, Conant, Hall ve Werner'in 1927-1930 yılları arasında yayınladıkları bir seri makale içinde yer almaktadır (Conant ve Hall, 1927; Hall ve Werner, 1928; Conant ve Werner, 1930; Hall, 1930). Conant ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, organik aminlerin susuz asetik asit içinde perklorik asit gibi kuvvetli asitlerle titre edildiğinde mükemmel dönüm noktaları verdiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca, su ve bazı alkollerde titre edilemeyecek kadar zayıf olan aromatik aminlerin bile asetik asit içinde keskin dönüm noktası vererek titre edilebildiklerini ifade etmişlerdir.

1950'li yıllar, susuz ortamdaki çalışmaların kıymetinin anlaşıldığı ve susuz ortam ile ilgili bilgilerin çekirdeğini teşkil eden çalışmaların yapıldığı yıllar olarak karşımıza çıkmaktadır (Kenar, 1991).

1950 yılının başlarında Fritz ve öğrencileri (Fritz, 1950; Fritz ve Lisicki, 1951; Fritz ve Keen, 1952; Vespe ve Fritz, 1952; Fritz ve Fulda, 1953; Pifer ve Wollish, 1951; Pifer ve Wollish, 1952; Markunas ve Riddick, 1952), ve bazı araştırmacılar zayıf asit ve bazların susuz ortamda titrasyonu için metotlar geliştirmişlerdir. O yıllarda bu tekniğin hızlı, doğru, basit ve geniş olarak uygulanabilirliği bilim adamlarının dikkatini çekmiş ve susuz ortamda asit ve bazların titrasyonu geniş bir sahada ilerlemiştir.

1953 yılında susuz ortamdaki çalışmalara çok büyük emeği geçen J. S. Fritz'in bir makalesi yayınlanmıştır (Pifer ve ark., 1953). Bu makalede, farklı bazikliğe sahip amin karışımlarının ayrı ayrı dönüm noktası verecek şekilde analizine ait titrasyonların teorisi tartışılmış, aromatik ve alifatik amin karışımlarının analizine ait örnekler verilmiştir. Ayrıca primer ve sekonder amin karışımlarının da tek bir titrasyonla ayrı ayrı tayin edilebileceği rapor edilmiştir. Böyle bir karışımın analizi ortama salisil aldehit ilave edilerek primer aminin Schiff bazı oluşturmaya dayandırılmıştır (Şekil 1.1). Titrasyonlarda çözücü olarak asetronitril - asetik asit karışımı, titre edici olarak da perklorik asit çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 1.1. Asetonitrildeki titrasyonlar; 1. Bütilamin + Salisilaldehit, 2. Bütilamin + Dibütilamin + Salisilaldehit

Kolthoff ve Bruckenstein, 1956 ve 1957 yıllarında yayınladıkları bir seri çalışmada, susuz asetik asit ortamında bazı asit ve bazların spektrofotometrik olarak pKa değerlerini hesaplamış ve yayınlamışlardır (Bruckenstein ve Kolthoff, 1956). Bu değerleri kullanarak bir seri asit, baz ve tuzun pK değerlerini 25°C'de, asetik asit ortamında potansiyometrik olarak tayin etmişlerdir (Bruckenstein ve Kolthoff, 1956). Bu çalışmada ayrıca asetik asitin otoprotoliz sabitinin de hesaplandığı belirtilmiştir. Kolthoff ve Bruckenstein asetik asit ortamında kantitatif olarak asit-baz titrasyonlarının yapılabileceğini göstermişlerdir. Yine bu çalışmacılar, asetik asit içindeki asit-baz titrasyonlarında dönüm noktasına suyun etkisini de 1957 yılında yayınladıkları bir makalede belirtmişlerdir (Bruckenstein ve Kolthoff, 1957).

Yine 1957 yılında Fritz ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada 2,4,6 pozisyonlarında en az iki nitro grubu, bir nitro grubu ve bir veya daha fazla kloro grubu ihtiva eden süstitüe anilinlerin piridin ortamında trietil - n - bütilamonyum hidroksit ile asit olarak titre edebileceğini göstermişlerdir (Fritz ve ark., 1957).

Streuli (1958), asetanilit, asetamit, kafein, üre, metilüre, kinolin, piridin, tri-n-bütilamin ve anilin türevleri gibi nötral ve anyonik bazların asetanhidritteki titrasyonlarını yapmış ve su içindeki pKa ve asetanhidritteki yarı-nötralizasyon potansiyelleri (y.n.p) arasında lineer bir ilişkinin var olduğunu göstermiştir. Ancak bu ilişkinin nötral bazlarla iyonik bazlarda farklı farklı olduğunu ifade etmiştir (Streuli, 1958).

Streuli'nin (1959) ve (1960) yıllarında yaptığı iki çalışmadan birincisinde, nitrometanin iyi bir susuz ortam çözücüsü olduğunu, aminler, amidler ve ürenin bu ortamda farklı titrasyon karakteristikleri verdiğini rapor etmiştir. Ayrıca bu çalışmada titrasyon davranışları ile yapı arasındaki ilişki incelenmiştir. Titrasyonda titre edici olarak perklorik asit kullanılmıştır (Streuli, 1959). Diğerinde ise, piridin ve su ortamında süstitüe fenollerin bağıl asitlikleri potansiyometrik olarak incelenmiştir (Streuli, 1960). Bu çalışmada karboksilik ve fenolik olmayan asitlerin, piridin ortamında karboksilik asitlere nazaran asitliklerinde bağıl olarak bir artma olduğunu göstermiştir.

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

Shaw ve arkadaşları (1963), nitrobenzen içinde cam ve kalomel elektrot kullanarak çeşitli amin ve bilhassa fosfazenler üzerine bir seri çalışma yapmışlar ve bu çalışmaların sonucunda buldukları pKa değerleri, fosfazen türevlerinin yapıları hakkında fikir vermiş ve izomerlerin birbirinden ayrılması mümkün olmuştur (Shaw ve ark., 1964; 1968; 1975).

Fritz ve Brugett (1972), yayınladıkları bir makalede, alifatik ve aromatik amin karışımlarının ayrılması için yapılan titrasyonda asetonu çözücü olarak kullanmışlardır. Çalışmacılar, aynı zamanda asetonun yüksek dielektrik sabiti, asit - baz titrasyonları için geniş potansiyel aralığı, saflığı ve düşük fiatı ile cazip bir susuz ortam çözücüsü olduğunu vurgulamışlardır (Fritz ve Brugett, 1972).

Kolthoff (1974), susuz ortam çözücülerinin sınıflandırılmasına ait bir makale yayınlamıştır. Bu sınıflandırmada dipolar aprotik çözücülerde kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyon eğrileri ve asit - baz dengelerinde hidrojen bağı ile oluşan homo ve hetero-konjügasyon etkisi esas alınmıştır. Ayrıca çok zayıf asitlerin titrasyonu için protofobik çözücülerin kullanımına dair kısa bir reviewu hazırlanmış ve sunulmuştur.

Izutsu ve arkadaşları (1977), yaptıkları bir çalışmada, propilen karbonatı çözücü olarak kullanarak bazı zayıf asitlerin asitlik sabitlerini ve K_{HA_2} -homokonjugasyon sabitlerini hesaplamışlardır (Izutsu, 1977).

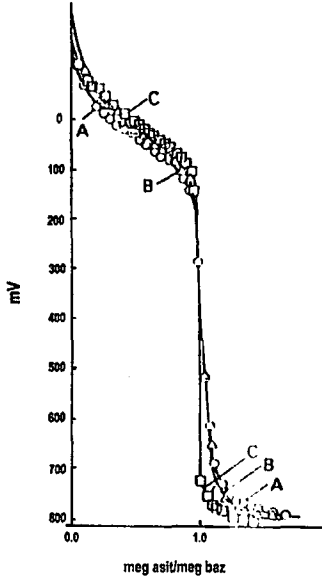
Reyes ve Scott (1980), alifatik aminlerin relatif bazlığına dimetilsülfoksitin spesifik etkisini incelemişler ve yayınladıkları makalede DMSO ile primer ve sekonder aminler arasında meydana gelen hidrojen bağının varlığını ve bu hidrojen bağlarının aminlerin bazlığını artırıcı yönde etki ettiğini rapor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

Benoit ve arkadaşlarının (1981), yayınladıkları bir makalede, anilin, N-metil ve N,N-dimetilanilin ve piridinin BH^+ konjüge asitlerinin iyonlaşma sabiti DMSO içinde potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Bu makalede DMSO'deki bazlık sırası ile gaz fazındaki bazlık sırası karşılaştırılmıştır (Benoit ve ark., 1981).

Türkiye'de susuz ortamlarla ilgili çalışmalara Gündüz ve arkadaşları öncülük etmişlerdir. Gündüz ve arkadaşları susuz ortam titrasyonları ana başlığı altında bir seri makale yayınlamışlardır.

Gündüz ve Kılıç (1986), yayınladıkları ilk makalede nitrobenzen ortamında bazı Schiff bazlarını perklorik asit ile potansiyometrik olarak titre ederek Schiff bazlarının bazlık gücüne etki eden faktörleri incelemişlerdir. Bu makalede düzgün S şeklinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinin elde edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu makalede, bazlığa etki eden faktörlerin indüktif etki, sterik etki, çözücü etkisi, hidrojen bağları ve rezonans etkisi olduğu vurgulanmıştır.

Gündüz ve arkadaşları (1986), yayınladıkları bir başka makalede alifatik aminlerin nitrobenzen ortamındaki bazlık sırasını incelemişlerdir (Gündüz ve ark., 1986). Bu çalışmada, çözücü olarak nitrobenzen titrant olarak perklorik asitin nitrobenzendeki çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan titrasyonlarda çok iyi S şeklinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinin elde edildiği belirtilmiş ve örnek bir titrasyon eğrisi Şekil 1.2'de verilmiştir.

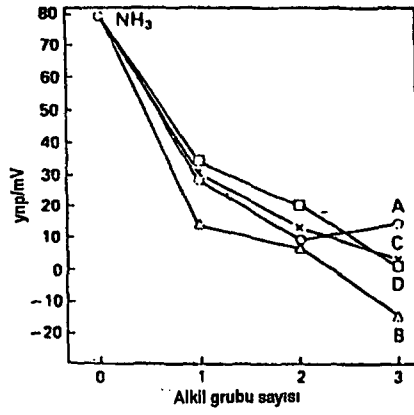


Şekil 1.2. n-Bütıl aminlerin nitrobenzen ortamında perklorik asitle titrasyonu.

A) $n\text{-BuNH}_2$, B) $n\text{-Bu}_2\text{NH}$, C) $n\text{-Bu}_3\text{N}$

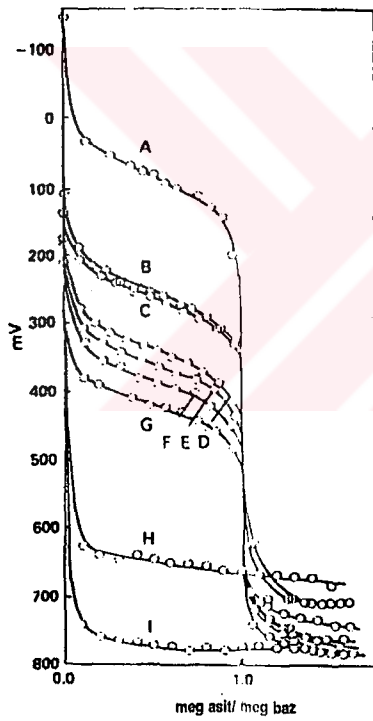
Makalede, aminlerdeki alkil grubunun sayısının artmasının genelde bazikliği artırıcı yönde ve alkil grubunun büyüklüğündeki artışın ise genelde bazikliği azaltıcı yönde etki ettiği sonucuna varılmıştır. Alkil gruplarının sayısına karşı y.n.p değerleri Şekil 1.3'de görülmüştür.

Gündüz ve arkadaşları tarafından 1986 yılında yayınlanan bir diğer makalede, nitrobenzen ortamında anilin, N-alkil ve N-aril süstitüe anilinlerin bazlık sıralarının nasıl değiştiği incelenmiştir (Gündüz ve ark., 1986). Çalışmacılar bu amaçla sözkonusu maddeleri perklorik asitle potansiyometrik metot kullanarak titre etmişler ve y.n.p değerlerini tayin etmişlerdir. Anilin türevlerinin titrasyon eğrileri toplu olarak Şekil 1.4'de verilmektedir. Ayrıca alkil süstitüe gruplardaki H sayısına bağlı olarak y.n.p değerleri grafiğe geçirildiğinde lineer bir ilişkinin bulunduğu görülmüştür (Şekil 1.5).



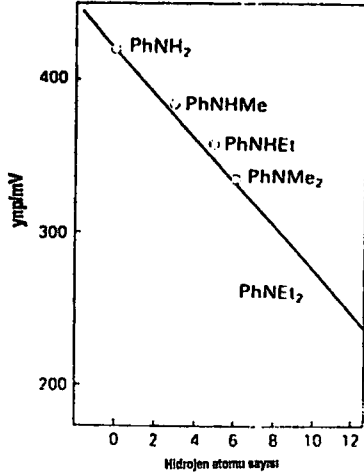
Şekil 1.3. Alifatik aminlerin nitrobenzen ortamında alkil grubu sayısına karşı y.n.p değerleri.

A) metil, B) etil, C) n-propil, D) n-bütül



Şekil 1.4. Anilin ve anilin türevlerinin nitrobenzen ortamında potansiyometrik titrasyonu

A) amonyak, B) piridin, C) N,N-dietylilanilin, D) N,N-dimetilanilin,
E) N-etilanilin F) N-metilanilin, G) anilin, H) difenilamin, I) trifenilamin



Şekil 1.5. Aminlerdeki hidrojen sayısına karşı yarı-nötralizasyon potansiyelleri

Ayrıca, aniline N-alkil süstitüsyonun bazlığı arttırıcı yönde, N-aril süstitüsyonun da bazlığı azaltıcı yönde etki yaptığı açıklanmıştır.

Gündüz ve arkadaşlarının (1986) ve (1987) yayınladıkları iki makalede (Gündüz ve ark., 1987) bazı aminlerin ve bunların çeşitli aldehitlerle verdikleri Schiff bazlarının asitlik ve bazlık özelliğine süstitüentlerin etkisi incelenmiştir.

Yine Gündüz ve arkadaşları (1987), yayınladıkları bir makalede, bazı siklotrifosfazenlerin nitrobenzen, nitrobenzen - benzen ve asetik asit gibi çözücü sistemlerinde, perklorik asit ile potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlarını yapmışlar ve sonuçlarını kıyaslamışlardır (Gündüz ve ark., 1987).

Gündüz ve arkadaşlarının (1987), yaptığı bir başka çalışmada, simetrik alifatik diaminlerin salisil aldehitte verdiği Schiff bazlarının asetonitril, nitrobenzen ve asetik asit ortamında, perklorik asitle potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen sonuçlardan CH₂ grubunun artmasıyla titrasyon eğrilerinin şeklinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Ayrıca asetik asitin kuvvetli bir seviyeleme etkisinin olduğunu rapor etmişlerdir.

Gündüz ve arkadaşları (1988), yayınladıkları bir makalelerinde, anilinin siklik polieter türevlerinin ve açık zincirliilerinin bazikliği araştırılmıştır (Gündüz ve ark., 1988). Bu çalışmada, anilin, anilinin açık zincirliileri ve siklik polieter türevleri nitrobenzen çözücüsünde perklorik asit ile potansiyometrik olarak titre edilmiş ve pK_a değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerlere göre, anilinin bütün polieter türevlerinin anilinden daha

bazik olduğu görülmüştür. Açık zincirli polieter türevlerinden, eter oksijen atomu sayısı ile birinci pK_a değerleri arasında lineer bir ilişki olduğu görülmüştür. Anilinin siklik polieter türevlerinde de aynı ilişki görülmüştür.

Gündüz ve arkadaşları (1988) bir başka çalışmalarında alifatik dikarboksilik asitler ve onların farklı ortamda ikili karışımlarının potansiyometrik titrasyonlarını gerçekleştirmişlerdir (Gündüz ve ark., 1988). Bu çalışmada oksalik asit, malonik asit, süksinik asit, glutarik asit, pimerik asit, süberik asit ve azelaik asitleri, piridin, 2-propanol ve her ikisinin benzen ile karışımından oluşan çözücülerde tetrabütilamonyum hidroksitin 2-propanoldeki çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre etmişlerdir. Bu çalışmada, metilen gruplarının sayısının artışı veya ortamın dielektrik sabitinin azalması karboksilik asitlerin titrasyonlarında dönüm noktası sayısını azalttığı ve dönüm noktası sayısının çözücünün doğasına bağlı olduğu belirtilmiştir.

Gündüz ve arkadaşları (1990), çeşitli süstitüe fenollerin asetonitrilde potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlarını yapmışlardır. Bu çalışmada, zayıf fenollerin trietilaminle kondüktometrik titrasyonu ve tetrabütilamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyonu için asetonitrilin çok uygun bir çözücü olduğu belirtilmiştir.

Kılıç ve arkadaşları (1994), bir kısım antibiyotiklerin susuz ortamda tayinlerini yapmışlardır. Bu çalışmada, ampisilin, amoksisilin trihidrat, rifompin, metilmisin sülfat ve siproflaksasin hidroklorür antibiyotikleri azot atmosferinde, 25°C sıcaklıkta, piridin ortamında tetrabütilamonyum hidroksit ile titre etmişlerdir. Bu metodun bağıl standart sapmasının % 1 gibi yüksek kesinlik ve doğruluğa sahip olduğu bulunmuştur.

Tiyazol ve türevleri değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Çünkü bu maddelerin bulunduğu bileşikler bir yandan biyolojik aktiflik göstermesi (histaminik ve antiinflamatorya), öte yandan da birkaç aktif merkezi ile geçiş metalleri kompleksleri vermesi bakımından kıymetli bileşiklerdir. Ayrıca tiyazol grubu organik boyalar günümüzde çok kullanılan boyalardır (Ibatullin ve ark., 1993).

Bu bileşiklerin yukardaki özellikleri nedeniyle bulundukları ortamlardaki tayinleri çok önemlidir. Kendileri zayıf baz özelliği gösterdiğinden sulu ortamlardaki tayinleri zor ve bazen de imkansızdır. Bu nedenle susuz ortamlarda türevleri hazırlanarak tayinleri

yapılmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmada, bazı tiyazol türevleri ve bunların değişik aromatik aldehytlerle reaksiyona sokulmasıyla Schiff bazları sentezlenmiştir. Ayrıca bu Schiff bazlarının susuz ortamda potansiyometrik olarak titrasyonları yapılarak asitlik-bazlık sabitleri tayin edilmiş ve tayinleri yapılan bileşiklerin saflık bakımından ileriki çalışmalara uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışmada, türev tiyazollere fonksiyonlu grupların etkileri incelenip hangi fonksiyonel grubun ne yönde etki yaptığı araştırılmıştır.

Analitik kimya açısından bu iki konu biraraya getirildiğinde ortaya uygulanabilir bir ortam doğmaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Susuz Ortam Reaksiyonları

Saf su ortamı hariç, öteki çözücü ortamlarına veya suyun çok düşük oranlarda bulunduğu çözücü ortamlarına susuz ortam, bu ortamlarda meydana gelen reaksiyonlara ise susuz ortam reaksiyonları denir (Gündüz, 1987).

Su, bol ve ucuz olarak temin edilebilmesi ve herşeyden önce canlılar için tehlikesiz olması nedeniyle her zaman için tercih edilen bir çözücü olmuştur. Ayrıca dielektrik sabitinin büyük olması sebebiyle titrimetrik analizlerin gelişmesinde önemli rol oynamış ve 1900'lu yılların başlarına kadar sulu ortam reaksiyonları güncelliğini korumuştur. Ancak yirminci yüzyılın başlarından itibaren su ortamındaki reaksiyonlar bilim ve teknoloji alanındaki gelişmeler karşısında yetersiz kalmış ve bu da bilim adamlarını sudan başka çözücülerde meydana gelen reaksiyonları araştırmaya sevk etmiştir.

Suyun yetersiz kaldığı durumları ve susuz ortamın üstünlüklerini şu şekilde sıralayabiliriz :

1. Su çok iyi bir çözücü olmasına rağmen birçok organik bileşikler (aminler, fenoller vb.) ya az çözmekte, ya da hiç çözmemektedir. Dolayısıyla böyle maddelerin su ortamında tayinlerini yapmak mümkün değildir. Halbuki, suda çözünmeyen bu maddeler susuz ortamlarda çözülerek tayinleri yapılabilir.

2. Anhidritlerde ve açillerde serbest kalan asitleri su ortamında bozunmaları nedeniyle tayin etmek mümkün olmadığı halde susuz ortamlarda mümkündür.

3. Su amfiprotik karakterli bir çözücüdür. Bu nedenle su ortamında en kuvvetli asit H_3O^+ iyonu, en kuvvetli baz ise OH^- iyonudur. Bunlardan H_3O^+ asiti anilini titre edecek kadar kuvvetli bir asit, OH^- bazı da fenolü titre edecek kadar kuvvetli bir baz değildir. H_3O^+ ve OH^- sınırlamaları nedeniyle su ortamında 14 pH birimlik bir aralıkta çalışılmaktadır. Halbuki, susuz ortamlarda böyle bir sınırlama yoktur. Zayıf bazları titre etmek için H_3O^+ 'dan daha kuvvetli asitler, zayıf asitleri titre etmek için de OH^- 'den daha

kuvvetli bazlar vardır. Böylece 25-30 pH birimlik bir aralıkta çalışmak mümkün olmaktadır.

4. Su ortamında suyun seviyeleme etkisi nedeniyle, HClO_4 , HNO_3 , HCl , HBr gibi yapıları farklı, dolayısıyla asitlik güçleri de farklı olması gereken asitlerin kuvvetlilikleri arasında herhangi bir fark yoktur. Fakat gerçek böyle değildir. Bunların kuvvetlilikleri arasındaki fark susuz ortamlarda açığa çıkmaktadır.

5. Farklı iki asit veya baz grubunu aynı molekül üzerinde bulunduran bileşiklerin pek çoğu sulu ortamda birbirinden bağımsız olarak titre edilemediği halde susuz ortamlarda bunların titrasyonları rahatlıkla yapılabilmektedir.

6. Sulu ortamda sadece Bronsted asitleri titre edilebildikleri halde susuz ortamda hem Bronsted hem de Lewis asitleri titre edilebilmektedir.

7. Sulu ortamda çözülmesi zaman bozulan bazı ilaç aktif maddelerin tayinleri susuz ortamlarda yapılabilmektedir.

8. Su ortamında düşünülmesi bile mümkün olmayan bazı reaksiyonlar susuz ortamlarda gerçekleşebilmektedir. Örneğin; nitrometanla sıvı N_2O_4 karıştırılıp bu karışıma bakır bir tel daldırılırsa, tel çözünür ve susuz bakır nitrat elde edilir. Aynı reaksiyon tek başına nitrometan veya N_2O_4 ortamında meydana gelmez.

9. Susuz çözücülerin karıştırılmaları mümkün olduğundan, dielektrik sabiti değişik çözücüler ve çözücü karışımları elde edilebilmektedir. Bu da titrasyonlar için son derece önemlidir.

10. Suda çözünse bile dissosiasyon sabiti 10^{-8} 'den daha küçük asit ve bazlar sulu ortamda titre edilemezler. Bunların titrasyonu uygun susuz ortamlarda mümkün olmaktadır.



2.1.1. Susuz ortamlarda kullanılan çözücüler

Susuz ortamlarda kullanılan çözücüler genel olarak organik çözücüler ve inorganik çözücüler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Ayrıca bu ana gruplar da kendi içlerinde yan gruplara ayrılırlar.

2.1.1.1. Organik çözücüler

Organik çözücüler farklı kişilerce değişik şekillerde gruplandırılmıştır.

İlk olarak Bronsted 1938 yılında, organik çözücülerini, asidik ve bazik gruplarını temel olarak 4 ana gruba ayırmıştır. 1968 yılında ise Davis, bu sınıflandırmayı biraz daha genişleterek herbir sınıfı dielektrik sabiti 20'den büyük ve küçük çözücüler diye ikiye ayırmıştır. Ayrıca çok düşük dielektrik sabitinden dolayı içinde iyonik dengelerden bahsedilmeyen çözücüler inert çözücüler diye ayrı bir sınıfta toplanmıştır. Daha sonra Kolthoff'un da bir düzenleme getirdiği bu sınıflandırma Tablo 2.1.1.1.'de gösterilmiştir (Kolthoff, 1974). Bu tablonun sadece bir teklif olarak kabul edilmesinde yarar vardır. Bu gruplandırma çözücülerin daha çok hidrojen bağı donörlüğü ve akseptörlüğü üzerine kurulmuştur. Buna göre organik çözücüler üç gruba ayrılır.

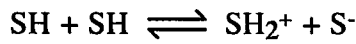
- a. Amfiprotik çözücüler
- b. Aprotik çözücüler
- c. İnert çözücüler

Tablo 2.1.1.1.1. Organik çözücülerin sınıflandırılması (+'lar dielektrik sabiti 20'den büyük, -'ler ise 20'den küçük olanlar)

		Tip No	ϵ^a	Örnekler
Amfiprotik	Nötral	1a	+	Su, metanol
		1b	-	t-bütanol, s-heksanol
	Protojenik	2a	+	H ₂ SO ₄ , HF, HCOOH
		2b	-	HOAc
	Protofilik	3a	+	DMSO, Formamid, tetrametil üre
		3b	-	etilendiamin, tetrametilguanidin
Aprotik	Protofilik	4a	+	DMF, DMSO
		4b	-	piridin, dioksan, THF
	Protofobik	5a	+	asetonitril, aseton, nitrometan
		5b	-	metilizobütil keton, metil etil keton
İnert	İnert		-	alifatik hidrokarbonlar, metil etil keton

2.1.1.1.1. Amfiprotik çözücüler

Amfiprotik çözücüler yapısında kısmen de olsa oynak proton ihtiva eden çözücülerdir ve SH şeklinde gösterilirler. Böyle çözücüler otoprotoliz dengesiyle,



karakterize edilirler.

Dengedeki SH₂⁺ iyonuna liyonyum iyonu, S⁻ iyonuna da liyat iyonu denir. Yukarıda verilen denge nedeniyle amfiprotik çözücüler hem asidik hem de bazik özellik gösterirler. Amfiprotik çözücüler başlıca üç alt gruba ayrılır. Bunlar;

1. Nötral çözücüler,
2. Protojenik çözücüler,
3. Protofilik çözücüler

2.1.1.1.1. Nötral çözücüler

Nötral çözücüler hem hidrojen bağı akseptörü, hem de donörüdürler. Yani hem asidik karakteri hem de bazik karakteri benzer olan çözücülerdir. Nötral çözücülerin prototipi sudur. Alkollerin (metanol, etanol gibi monoalkollerin) otoprotoliz ve dielektrik sabitleri suyunkinden çok küçük olmasına rağmen onlar da nötral çözücüler arasında kabul edilir. Sudan biraz daha asidik olan glikol gibi dikarboksilli alkoller de bu gruba dahil edilir.

2.1.1.1.2. Protojenik çözücüler

Protojenik çözücüler iyi bir hidrojen bağı donörü ve kötü bir hidrojen bağı akseptörüdür. Yani sudan daha kuvvetli asit ve daha zayıf baz özelliği gösterirler. Bunlara örnek olarak asetik asit ve diğer sıvı karboksilli asitler verilebilir.

2.1.1.1.3. Protofilik çözücüler

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

2.1.1.1.2. Aprotik çözücüler

Aprotik çözücüler pratik olarak otoprotoliz dengesi meydana getirmeyen ve çok zayıf asitlik özelliğine sahip çözücülerdir. Aprotik çözücülerin dipol momentleri genellikle büyük olduğundan bunlara dipolar aprotik çözücüler de denir. Aprotik çözücüler; protofilik ve protofobik olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.1.1.1.2.1. Protofilik çözücüler

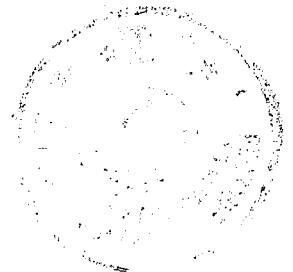
Bu gruptaki protofilik çözücülerle amfiprotik gruptaki protofilik çözücüler protona karşı benzer özellik gösterirler. Protofilik çözücülerin başlıca özellikleri, katyonları çok iyi solvatlaştırmalarına karşın anyonları solvatlaştıramamalarıdır. Aprotik protofilik çözücülerin hidrojen bağı akseptörlükleri amfiprotik protofilik çözücülerinkinden daha zayıftır.

2.1.1.1.2.2. Protofobik çözücüler

Protofobik çözücüler sudan daha az bazik olan çözücülerdir. Bundan dolayı su ortamında titre edilemeyen bazı bazlar böyle çözücülerde titre edilebilir. Zayıf bazların titrasyonunda kullanılan çözücü ne kadar az bazik olursa o kadar iyidir. Protofobik çözücülerde görülen homokonjugasyon olayı nedeniyle dönüm noktasının tespiti güçleşir ve hatalı sonuçlar verir. Bu nedenle homokonjugasyon olayı görülmeyen protofilik çözücüler tercih edilir.

2.1.1.1.3. İnert çözücüler

İnert çözücüler hem hidrojen bağı donörlükleri hem de hidrojen bağı akseptörlükleri çok zayıf olan çözücülerdir. Ancak hidrojen bağı donörlükleri akseptörlüklerinden daha zayıftır. Bunların bir başka özellikleri de dipol momentlerinin çok küçük olmasıdır. İnert çözücüler genel olarak protofobik çözücülere benzerler.



2.1.1.2. İnorganik çözücüler

İnorganik çözücüler Lewis asitleridir. Bunların hidrojen bağı donörlükleri hiç yoktur. Fakat hidrojen bağı akseptörlükleri bir miktar vardır.

Genel olarak inorganik çözücülerin analitik titrasyonlarda kullanılması oldukça sınırlıdır. Çünkü, bu çözücülerin çoğu korrozif, zehirli, hava nemi ve oksijenine karşı hassastır. Böyle ortamlarda bilimsel çalışmaların sayısı az değildir. Ancak, buna rağmen bu çözücülerin analitik amaçla pratik bir önem kazanacağı halen şüphelidir. Bu nedenle burada inorganik çözücülerin gruplandırılması üzerinde durulmayacaktır.

Asit - baz titrasyonları yönünden üzerinde en çok çalışılan inorganik çözücüler; sıvı kükürt dioksit, fosforoksiklorür, tiyonil klorür, selenyum oksiklorür ve arsenik triklorürdür. Bunlardan başka halojenler arası bileşikler, civa(II) klorür, sülfüril klorür gibi maddeler de çözücü olarak kullanılabilirler.

2.1.1.3. Çözücü seçerken dikkat edilmesi gereken hususlar

Susuz ortam titrasyonlarında uygun bir çözücü seçimi son derece önemlidir.

Uygun bir çözücünden beklenen özellikler şöyle sıralanabilir:

1. Çözücü, titrasyonu yapılacak maddeyi ve titrasyon sonucu oluşan iyonları çözmeli ve ortamda kristalin veya jelimsi maddeler meydana getirmemelidir.
2. Otoprotoliz sabiti küçük olmalıdır. Titrasyonlar için geniş potansiyel bölgesi sağlamak için bu gereklidir.
3. Zayıf asitlerin titrasyonlarında bazik bir çözücü, zayıf bazların titrasyonlarında ise asidik bir çözücü seçilmelidir. Çözücü gerektiğinden fazla asidik ve bazik özelliklere sahip olmamalıdır.
4. Çözücünün dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalıdır.
5. Çözücü çözdüğü madde ile proton alışverişi hariç pratikçe herhangi bir reaksiyona girmemelidir ve hidrolize karşı koymalıdır.

6. Çözücü içinde asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecekse bazik safsızlıklar bulunmamalıdır. Çözücüdeki asidik safsızlıklar TBAH ile, bazik safsızlıklar ise HClO₄ ile titre edilerek bulunur.

7. Kolayca temin edilebilmeli ve ucuz olmalıdır.

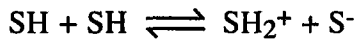
2.1.1.4. Çözücülerin saflaştırılması

Çözücü safsızlık içeriyorsa çözücüye basit ve fraksiyonlu destilasyon uygulandıktan sonra aşağıdaki metodlardan biri uygulanarak saflaştırılır.

1. Aktifleştirilmiş alümina kolondan geçirme,
2. Moleküler elekli kolondan geçirme veya destilasyondan birkaç saat sonra çözücü kaplarına moleküler elek ilave etme.
3. Bazik safsızlıkları uzaklaştırmak için hidrojen formunda katyon değiştiricili, asidik safsızlıkları uzaklaştırmak için ise zayıf ve kuvvetli bazik anyon değiştiricili kolondan geçirme.

2.1.1.5. Susuz çözücülerde otoprotoliz ve pH

Susuz çözücülerdeki otoprotoliz reaksiyonu daha çok amfiprotik çözücülerde görülen bir olaydır. Böyle çözücülerin moleküllerine SH denecek olursa, otoprotoliz reaksiyonu



şeklinde gösterilir.

Otoprotoliz sabiti (K_{SH});

$$K_{SH} = [SH_2^+] [S^-]$$

şeklinde verilir. Buradan pK değerlerine geçilirse,

$$pK_{SH} = p [SH_2^+] + p [S^-]$$

olur.

Susuz ortamdaki pH tarifi, su ortamındaki gibi yapılır. Buna göre, susuz ortamdaki pH_{SH} , solvatize olmuş proton aktivitesinin eksi logaritması olarak

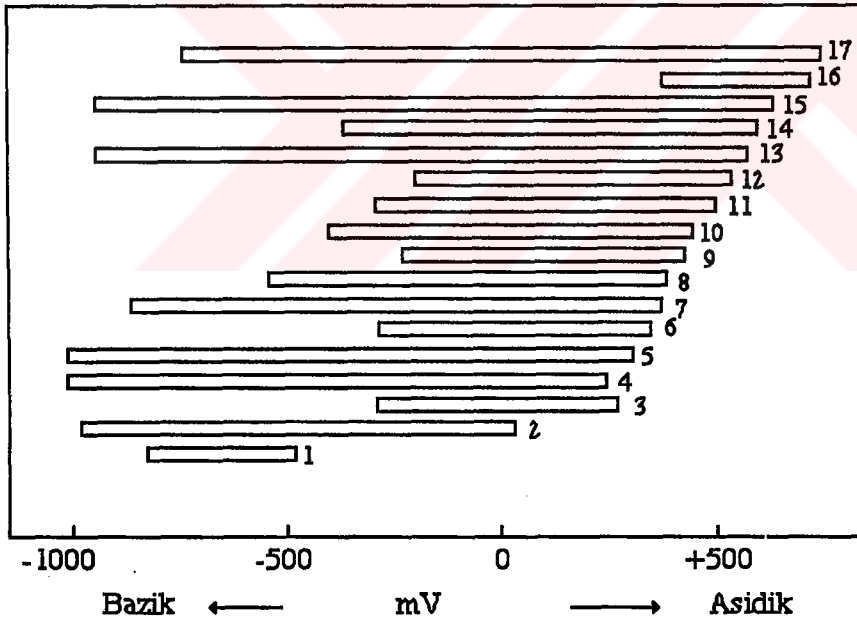
$$pH_{SH} = p\partial_H$$

verilir. Ancak susuz ortamlarda seyreltik çözücüler üzerinde çalışıldığında solvatize olmuş proton aktivitesinin yerine solvatize olmuş proton konsantrasyonu alınabilir ve

$$pH_{SH} = -\log [SH_2^+]$$

olur.

Çözücülerin çalışma aralıkları çoğunlukla pH olarak ölçülemediğinden mV olarak ölçülür. Bunun nedeni bu amaçla kullanılan pH metrelerin pH skalasının 0 - 14 pH aralığına ayarlanmış olmasıdır. Buna karşılık aynı pH metrelerin potansiyel skalası ile sıfırın altında ve üstünde 1000 mV'un üstündeki değerleri bile ölçülebilmektedir. Bazı çözücülerin potansiyel aralıkları Şekil 2.1.1.5.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1.1.5.1. Cam ve kalomel elektrodla ölçülmüş, çeşitli çözücülerin potansiyel aralığı. Kalomel elektrod $(CH_3)_4NCl$ 'nin 2-propanoldeki doymuş çözeltisiyle doldurulmuştur.

- | | | |
|---------------------|---------------------|----------------------|
| 1. Etilendiamin | 7. t - Bütanol | 13. Asetonitril |
| 2. Piridin | 8. 2 - Propanol | 14. Propilenkarbonat |
| 3. Su | 9. Metanol | 15. Aseton |
| 4. Dimetilsülfoksit | 10. Metilsellosolve | 16. Asetik asit |
| 5. Dimetilformamid | 11. Nitrometan | 17. Nitrobenzen |
| 6. Etilenglikol | 12. Metiletiketon | |

Milivolt olarak ölçülen potansiyel değerleri gerektiğinde pH değerlerine dönüştürülür. Bu dönüştürmede su ortamında olduğu gibi 59 mV'luk bir potansiyel farkı bir pH birimine eşit kabul edilir.

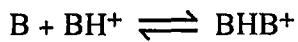
2.1.2. Homokonjügasyon

Bir asidin dissosyasyon sabiti iyonların solvatize olması oranında artar. Protonun protofilik çözücüde solvatize olması, protofobik çözücüdeki solvatize olmasından çok fazladır. Protofobik ve protofilik çözücüler çok zayıf hidrojen bağı donörü olduklarından anyonları hidrojen bağı vererek solvatize edemezler. Bunun sonucu olarak aprotik çözücülerdeki anyonlar karşılıklarına bir hidrojen bağı donörü molekül çıkınca onunla hidrojen bağı vererek sabitleşebilirler. Anyonların karşılıklarına çıkan hidrojen bağı donörü genellikle sözkonusu anyonun konjüge asididir. Böylece meydana gelen hidrojen bağı bileşiğe homokonjüгат, reaksiyona da homokonjügasyon reaksiyonu denir ve bu reaksiyon şöyle gösterilir;



meydana gelen konjüгат HA_2^- şeklinde gösterilmesine rağmen gerçekte durum daha karışıktır ve konjüгат $A^- [HA]_n$ şeklindedir ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Homokonjügasyon, bazla onun tuzu arasında da meydana gelebilir.



Fakat polar çözücülerde bazlar asitlerden daha az homokonjügasyona uğrarlar. Solvasyon gücü iyi olan çözücülerde kompleks oluşumu yerine madde çözücüyle etkileşir. Maddeler homokonjügasyona uğradığında titrasyon eğrilerinden dönüm noktasına kadar dalgalanmalar olur. Bu dalgalanmalar yarı-nötralizasyon bölgesinde kompleks konsantrasyonu maksimum olacağından en fazla olur. Bu yüzden dönüm noktası sıçraması azalır.

2.1.3. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titre ediciler

2.1.3.1. Asidik titre ediciler

2.1.3.1.1. Perklorik asit

Perklorik asit en kuvvetli asitlerden birisidir. Pekçok organik çözücüde çözünür ve dioksan, asetik asit, nitrobenzen gibi çözücülerde de kararlardır. Çalışılacak çözücü içinde perklorik asit kararlı ise, titre edicinin o çözücü içinde hazırlanması uygun olur. Pekçok amaçla yeterli miktarda, % 70-72'lik perklorik asidin asetik asit içinde çözülmesi ile hazırlanan perklorik asit kullanılabilir. Ancak çok zayıf bazlar titre edilecekse, perklorik asit içerisindeki su, asetanhidrit kullanılarak uzaklaştırılmalıdır. Primer ve sekonder aminler asetanhidrit ile asetillenmiş bileşikler meydana getirdiği için, bunların titrasyonu yapılacaksa, fazlasından kaçınılmalıdır (Fritz, 1973).

Asetik asitin de su gibi seviyeleme etkisi olduğu için bu gibi durumlarda 1,4-dioksanda hazırlanmış perklorik asit iyi bir titranttır. Titrant içindeki az miktardaki suyun titrasyona etkisi ihmal edilebilir. Dioksan içinde hazırlanmış perklorik asit, hemen hemen tüm çözücülerdeki titrasyonlarda kullanılabilir. Perklorik asidin alkollü çözeltisi titrant olarak kullanılıyorsa kesinlikle ısıtılmamalıdır. Fakat asetik asitteki çözelti ısıtılabilmekte, hatta destillenebilmektedir (Fritz, 1973).

2.1.3.1.2. Sülfürik asit

Su içinde perklorik asit ile aynı kuvvette olan sülfürik asit, asetik asit ortamında daha zayıf bir asittir. Sülfürik asitin asetik asit içindeki dissosiasyon sabiti 5.75×10^{-8} , 24 dir.

2.1.3.1.3. Sülfonik asitler

p-toluen sülfonik asit ve diğer sülfonik asitler bazların titrasyonlarında kullanılmaktadır. Bunlar perklorik asitten daha zayıf asitlerdir (Fritz, 1973).

2.1.3.1.4. Lewis asitleri

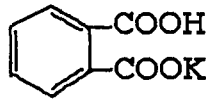
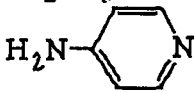
Çeşitli bazların titrasyonunda Lewis asitleri kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ ve $TiCl_4$ 'ü sayabiliriz.

2.1.3.1.5. Diğer asidik titre ediciler

Çok sık kullanılmamakla beraber pikrik asit ve 3,5-dinitrobenzoik asiti de titre ediciler sınıfına dahil etmek mümkündür (Fritz, 1973).

2.1.3.1.6. Asidik titre edicilerin ayarlanması

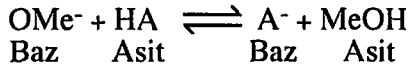
Bu amaçla en çok kullanılan primer standart madde potasyum asit ftalatıdır. Kullanılan diğer primer standartlar ve formülleri aşağıda verilmiştir.

Potasyum asit ftalat	:	
Tris (hidroksimetil) aminometan	:	$(CH_2OH)_3CNH_2$
Difenilguanidin	:	$C_6H_5 - NHC(=NH)NH - C_6H_5$
Sodyum Karbonat (Susuz)	:	Na_2CO_3
4-Aminopiridin	:	
Sülfamik asit	:	$H_2N . SO_3 . H$

2.1.3.2. Bazik titre ediciler

2.1.3.2.1. Alkali metal bazları

Sodyum ve potasyum hidroksitin alkolde hazırlanmış çözeltisi zayıf asitler için iyi bir titre edicidir. Ayrıca zayıf asitler için sodyum ve potasyum metoksitlerde yaygın bir şekilde titre edici olarak kullanılırlar. Bunlar metanolde hazırlandıktan sonra benzen ile seyreltilirler. Asidik karakteri nedeni ile fazla metanol, susuz ortamda titre edilen zayıf asitlerin dönüm noktasındaki sıçramayı azaltır.



Oldukça zayıf asitlerin titrasyonu bu yüzden benzen-metanol de hazırlanmış titre ediciyle yapılmalıdır.

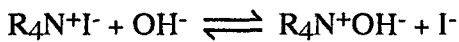
2.1.3.2.2. Kuarterner amonyum hidroksit

Potansiyometrik titrasyonlar için en çok kullanılan bazlar kuarterner amonyum hidroksitlerdir. Bunların alkali metal alkolatlara göre şu avantajları vardır:

- Cam elektrotun kullanılmasında alkali hatası meydana gelmez.
- Titre edilen asitin tetraalkilamonyum tuzu kullanılan çözücüde genellikle çözünür.

Kuarterner amonyum tuzları farklı şekillerde elde edilebilmektedir.

Harlow, Noble ve Wyld kuarterner amonyum hidroksiti, kuarterner amonyum iyodürün 2 - propanoldeki çözeltisini hidroksil formundaki anyon değiştirici kolondan geçirerek elde etmişlerdir (Harlow ve ark., 1956).



Cundiff ve Markunas (1956), tetrabütilamonyum bromür ve iyodürü metanolde çözüp Ag_2O ile çalkalayarak tetrabütilamonyum hidroksiti hazırlamışlardır.



Böyle hazırlanan titre edici eşit miktarda hidroksit ve metoksit ihtiva eder. Kuarternar amonyum hidroksitler alkollerde kararlı, ancak piridin gibi bazik çözücülerde kararsızdırlar (Fritz, 1973).

2.1.3.2.3. Diğer bazik titre ediciler

Tetraalkilamonyum hidroksitler ve alkali metal alkoksitlerinden çok daha kuvvetli bazlar titre edici olarak kullanılabilir. Higuchi ve arkadaşları, alkoller ve diğer oldukça zayıf asitleri titre etmek için lityum alüminyum amid çözeltisini kullanmışlardır (Higuchi ve ark., 1952).

Price ve Whiting, su, fenol, alkol, nitrometan amid, tiol difenilamin, pirol, fenil asetilen ve siklo pentadien gibi çok zayıf asitleri kantitatif olarak titre etmek için $\text{Na}^+(\text{CH}_2\text{SOCH}_3)^-$, dimetil sülfoksitin sodyum tuzunu kullanmışlardır (Price ve Whiting, 1963).

2.1.3.2.4. Bazik titre edicilerin ayarlanması

Bazik titre ediciler genellikle iyi bir primer standart olan benzoik asite karşı ayarlanır. Bundan başka 2-fenilkinolin-4-karboksilik asit de primer standart olarak kullanılır.

Benzoik asit susuz ortamda kullanılan iyi bir primer standarttır. Fakat sodyum ve potasyum metoksitle yapılan titrasyonlarda jelatinimsi çökelekler verir ve bu da indikatörlerin renk değişimine zarar verir. Böyle durumlarda primer standart olarak 2,4-dinitrobenzen sülfonilklorür'ün kullanılması Nukhija ve Boparai tarafından teklif edilmiştir (Nukhija ve Boparai, 1980).

2.1.4. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan metodlar

Susuz ortamda en çok kullanılan titrasyon tekniği potansiyometridir. Bunun yanında kondüktometrik, spektrofotometrik, termometrik, redoksimetrik, amperometrik, kolometrik olarak ve indikatörlerle de titrasyonlar yapılır. Fakat bu çalışmada potansiyometrik metod kullanıldığı için sadece bu metod üzerinde durulacaktır.

2.1.4.1. Potansiyometrik metodlar

Potansiyometrik titrasyon, titrantın her ilavesinden sonra potansiyel ölçülmesi üzerine kurulmuş olan bir metottur. Potansiyometrik olarak dönüm noktasının tespiti kolay olduğundan tercih edilir. Potansiyometrik titrasyon metodu genellikle zayıf asit ve bazlara, karışımlara ve bilinmeyen kuvvetteki asit ve baz içeren numunelere uygulanabilir. Bu metod benzen, kloroform, dioksan gibi dielektrik sabiti çok küçük olan çözücüler hariç, pek çok organik çözücüde yapılan tayinlerde kullanılabilir. Çok düşük dielektrik sabitli çözücülerde alet yüksek elektriksel direnç gösterdiğinden kararlı potansiyel okumaları elde etmek mümkün olmayabilir.

Pekçok susuz ortamda potansiyometrik titrasyonlar, pH metre veya direkt okuma yapılan titrimetrelerle yapılır. pH metreler kullanıldığı zaman pH skalası yerine genellikle mV skalası kullanılır.

Potansiyometrik metotta en çok kullanılan elektrot cam elektrottur. Çünkü hidrojen iyonu aktivitesi nedeniyle potansiyometrik çalışmalarda pH en iyi olarak cam elektrotla tayin edilir. Cam elektrotun potansiyeli şu şekilde açıklanabilir. Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak yapılmış ince bir levha ile ayrılırsa cam levhanın iki yüzü arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu potansiyel farkı,

$$E = K - 0.059 \log \frac{a_1}{a_2}$$



şeklinde ifade edilir. Burada a_1 ve a_2 çözeltilerin hidrojen iyonu aktiflikleri, K ise bir sabittir. Bu eşitlikten yararlanılarak potansiyometrik olarak pH tayinleri yapılır. Bu amaçla çözeltilerden birinin aktifliği örneğin; a_2 sabit tutulursa cam elektrodun potansiyeli;

$$E = K - 0.059 \log a_1$$

ve dolayısıyla

$$E = K + 0.059 \text{ pH}$$

olur.

Bir cam elektrot için K sabiti, aktivitesi belli bir çözelti alınıp potansiyel ölçülmesi ile hesaplanır. Cam elektrot kullanılmadığı zamanlarda saf su veya çok az asitli su içinde saklanır. Cam elektrotlar bazı durumlarda hatalı sonuçlar verir. Bu hatalar başlıca üçe ayrılır.

2.1.4.1.1. Asit hatası

Düşük pH'larda görülür ve çözeltinin pH'ı genellikle beklenenden daha düşük çıkar.

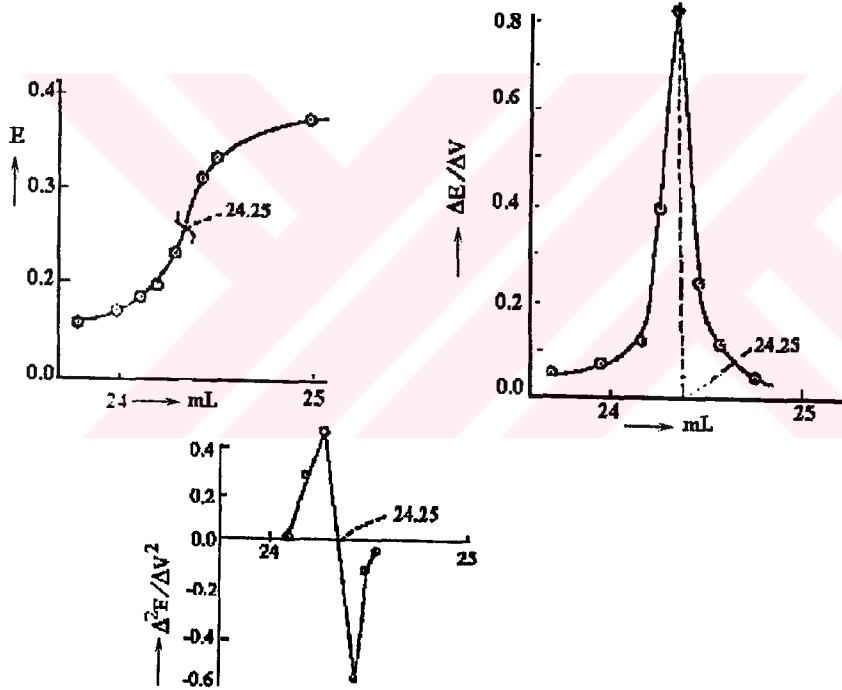
2.1.4.1.2. Asimetri hatası

Devamlı olarak kullanılan cam elektrotlarda daha çok görülür. Cam elektrotun camından yapılmış ince bir levhayla birbirinden ayrılmış iki kaba aynı şartlarda iki çözelti konursa ve bunlara birbirinin aynı iki referans cam elektrodu daldırılırsa elektrotlar arasında, az da olsa bir potansiyel farkı meydana gelir. Buna asimetri hatası denir.

2.1.4.1.3. Alkali hatası

Düşük hidrojen iyonu konsantrasyonlarında görülür ($\text{pH} > 9$). Bu durumda cam elektrot pH'ı daha düşük gösterir. Susuz ortamda bazik çözücülerde, sodyum alkoksit çözeltisiyle titrasyon yapıldığında bu hataya rastlanır. Potasyum iyonu için de bu hata söz konusudur. Fakat tetrabütilamonyum hidroksit çözeltisiyle yapılan titrasyonlarda bu hataya rastlanmaz.

Potansiyometrik çalışmalarda pH ölçümünde en çok kullanılan referans elektrotlar Ag-AgCl ve kalomel elektrotlardır.



Şekil 2.1.4.1.1. Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktasının bulunması

Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktası çeşitli metotlarla tespit edilebilir (Gündüz, 1990). Bunlar şöyledir;

- E - mL grafiğinden,
- $\Delta E / \Delta V$ - mL grafiğinden
- $\Delta^2 E / \Delta V^2$ - mL grafiğinden

2.1.4.1.4. Potansiyometrik titrasyon eğrileri

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin şekilleri ortamda cerayan eden reaksiyon hakkında önemli ip uçları verir. Bu eğrilerin şekilleri çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar başlıca şöyledir;

- a) Titrantın ve titre edilenin asitlik veya bazlık kuvveti,
- b) Titrantın ve titre edilenin konsantrasyonu,
- c) Çözücünün cinsi (dielektrik sabiti, dipol momenti, hidrojen bağı yapma yapmaması).
- d) Ortamda bulunan veya ortama ilave edilen yabancı maddeler.

Dipol momenti büyük olan çözücüler daha çok ortamdaki iyonlar ile dipol bağı vererek onları sabitleştirirler. Bu durumda asidin kuvvetli bir asit olarak davranmasına neden olurlar.

Çözücünün dielektrik sabitinin büyük olması da ortamda meydana gelen iyonlar arasındaki çekimi azaltarak kristallenme ve jellenmeyi önler. Ayrıca dielektrik sabiti A^- iyonundan daha çok HA_2^- iyonu üzerine etkilidir. Bundan dolayı homokonjugat veya heterokonjugatlar daha çok çözünürler.

Çözücünün HA asiti ile hidrojen bağı yapması şöyle olur;

1. Çözücü hidrojen bağı akseptörü olarak davranır.
2. Çözücü hidrojen bağı donörü olarak davranır.

Çözücünün hidrojen bağı akseptörü olarak davranması iki şekilde olur:

a. Çözücü yeterince bazik değilse, HA asidi ile hidrojen bağı verir ve onu sabitleştirir. Böylece asit daha zayıf asitmiş gibi davranır ve titrasyon sıçrama aralığı küçüldüğünden dönüm noktası tespiti güçleşir.

b. Çözücü yeterince bazik ise hidrojen bağı akseptörlüğü daha ileri gider ve çözücü protonu tamamen üzerine alır. Böylece asit protonu çözücüye aktarılır. Bunun sonucu HA asiti daha kuvvetli bir asit gibi davranır ve sıçrama aralığı büyür. Dönüm noktası tespiti kolaylaşır.

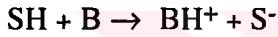
Çözücünün hidrojen bağı donörü olarak davranması da şöyle olur:

Çözücü molekülü HA asidine değil de onun anyonu olan A^- anyonuna karşı hidrojen bağı donörü gibi davranır ve A^- iyonu sabitleşirir. Böyle bir durumda HA asidi yine kuvvetli bir asitmiş gibi davranır ve titrasyon eğrisi sıçrama aralığı büyür. Böylece dönüm noktası tespiti kolaylaşır.

Bir çözücünün B bazı üzerine etkisi HA asidi üzerine etkisine benzer şekilde açıklanabilir.

a. Çözücü B bazına karşı zayıf hidrojen bağı donörü gibi davranır ve onun bazlığını zayıflatır. Bunun sonucu titrasyon eğrisinin sıçrama aralığı küçülür.

b. Çözücü B bazına karşı kuvvetli hidrojen bağı donörü gibi davranır ve çözücü molekülünde bulunan proton tamamen B'ye transfer olur ve ortamda,



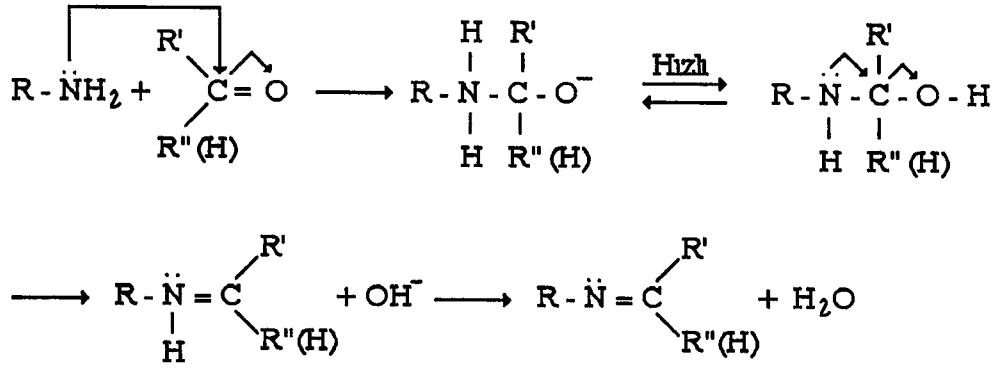
reaksiyonu meydana gelir. Böylece B bazı daha kuvvetli olan S^- bazıymış gibi titre edilir. Titrasyon eğrisinin sıçrama aralığı büyür.

Bir titrasyonun doğruluğunu etkileyen faktörlerin başlıcaları şunlardır:

- Çözücünün solvatlaştırma etkisi
- Çözücünün saflığı
- Titrasyon seçimi
- Çalışmacının tecrübesi, bilgi birikimi ve sabrı,
- Kullanılan cihazların kalibrasyonu

2.2. Schiff bazları hakkında genel bilgi

Genel olarak karbonil bileşiklerinin primer amin türevleri ile kondenzasyonu sonucu yapısında imin grubunu ($C=N$) oluşturan maddeler Schiff bazları olarak bilinir. İmin grubunun oluşum mekanizması aşağıda verilmiştir.



Kondenzasyon reaksiyonlarında ortamda suyun bulunması denklemden de görüldüğü gibi reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle susuz ortamlarda çalışılmasına özen gösterilmelidir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında çok kullanılan ligandlardır. Yüklü ve yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar merkez atomuna donör atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler. Schiff bazları da yapısında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat grubu oluştururlar. Bu nedenle Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli ligandlardır.

Schiff bazlarının bilim çevrelerinde gördüğü ilgi ve pratik hayatımızdaki önemi günden güne artmaktadır. Özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pekçok Schiff bazının bulunması bu konuda yapılan çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Ayrıca boyar maddelerin üretiminde, bazı ilaçların hazırlanmasında ve elektronik endüstrisinde Schiff bazları geniş kullanım alanları bulmuştur.

Çalışmamızda kullandığımız Schiff bazları Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda literatürlere uygun olarak tarafımızdan sentezlenmiş olup, elementel analiz, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile yapıları aydınlatılmıştır (Atakol, 1986).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Genel Bilgi

Bu çalışmada, 16 adet Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazları, nitrobenzen ortamında, perklorik asit ile, piridin ortamında, tetrabutilamonyum hidroksit ile potansiyometrik olarak titre edilmişlerdir. Titrasyonlar azot atmosferinde ve $(25\pm0.1)^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıkta yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Potansiyometre

Potansiyometrik çalışmalar için Janwey 3040 pH metre/iyon analyzer, elektrot olarak kombine cam elektrot kullanılmıştır. Kombine cam elektrota referans elektrodun dolgu çözeltisi olan sulu KCl yerine, KCl ile doyurulmuş metanol çözeltisi konmuştur. Kombine cam elektrot kullanılmadığı zamanlar saf su içerisinde saklanmıştır.

Potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılmadan önce iki ayrı tampon çözelti kullanılarak (pH 4 ve 7) kalibre edilmiştir.

3.2.2. Titrasyon kabı

Yarı-nötralizasyon potansiyelleri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (Meurs ve Dahmen, 1959). Bu nedenle, titrasyonların sabit sıcaklıkta yapılması gerekmektedir. Karbondioksitin bozucu etkisini önlemek için titrasyon kabının atmosfere kapalı olması ve içinden azot gazı geçirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla tarafımızdan bir titrasyon kabı yaptırılmış ve bütün titrasyonlar bu kap içerisinde gerçekleştirilmiştir. Titrasyon kabı ve düzeneği Şekil 3.2.2.1'de görülmektedir.

3.3. Kullanılan Çözücüler

Bu çalışmada kullanılan çözücüler seçilirken, teorik kısımda belirtilen şartları taşımasına özen gösterilmiştir. Firmalardan saf olarak alınan maddeler laboratuvarlarımızda tekrar saflaştırılmış ve o şekilde kullanılmıştır. Kullanılan çözücüler ve saflaştırma metotları aşağıda belirtilmiştir.

3.3.1. Nitrobenzen

Schiff bazlarının HClO_4 ile baz olarak titrasyonu için nitrobenzen tercih edilmiştir. Nitrobenzenin kullanılabilir potansiyel aralığı daha önce bazı çalışmacılar tarafından bulunmuş ve seviyeleme etkisinin olmadığı belirtilmiştir (Kılıç, 1983).

Nitrobenzen kullanılmadan önce 2 gün P_2O_5 ile muamele edildikten sonra azot atmosferinde vakum destilasyonuna tabi tutulmuştur. İlk ve son destilatlar atılmış, diğer destilatlar hiçbir işleme tabi tutulmadan ikinci kez aynı şekilde destillenmiştir (Kn. 76°C , 4 mm Hg).

3.3.2. Piridin

Schiff bazlarının tetrabütilamonyum hidroksit ile asit olarak titrasyonu için piridin kullanılmıştır. Piridin, en az bir gün katı KOH ile muamele edildikten sonra yine KOH üzerinden destillenmiştir.

3.4. Kullanılan Titre Ediciler

3.4.1. Perklorik asit

Perklorik asitin destillenerek suyunun uzaklaştırılması çok tehlikeli olduğundan, ortama asetik anhidrit ilave edilerek suyu uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde suyu uzaklaştırılan perklorik asitin nitrobenzende 0.045 M'lık çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır. Perklorik asidi ayarlamak için primer standart olarak difenilguanidin kullanılmıştır. Bu amaçla difenilguanidin nitrobenzendeki çözeltisi hazırlanarak perklorik asit ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir.

3.4.2. Tetrabütilamonyum hidroksit

0.1 M'lık metanol'deki çözeltisi (Merck). Bu çözelti 0.028 M'a seyreltilerek kullanılmıştır. Tetrabütilamonyum hidroksiti ayarlamak amacıyla süblime benzoik asit primer standart olarak kullanılmıştır. Benzoik asitin 2-propanoldeki çözeltisi hazırlanarak tetrabütilamonyum hidroksit ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir.

3.5. Titre Edilen Maddeler

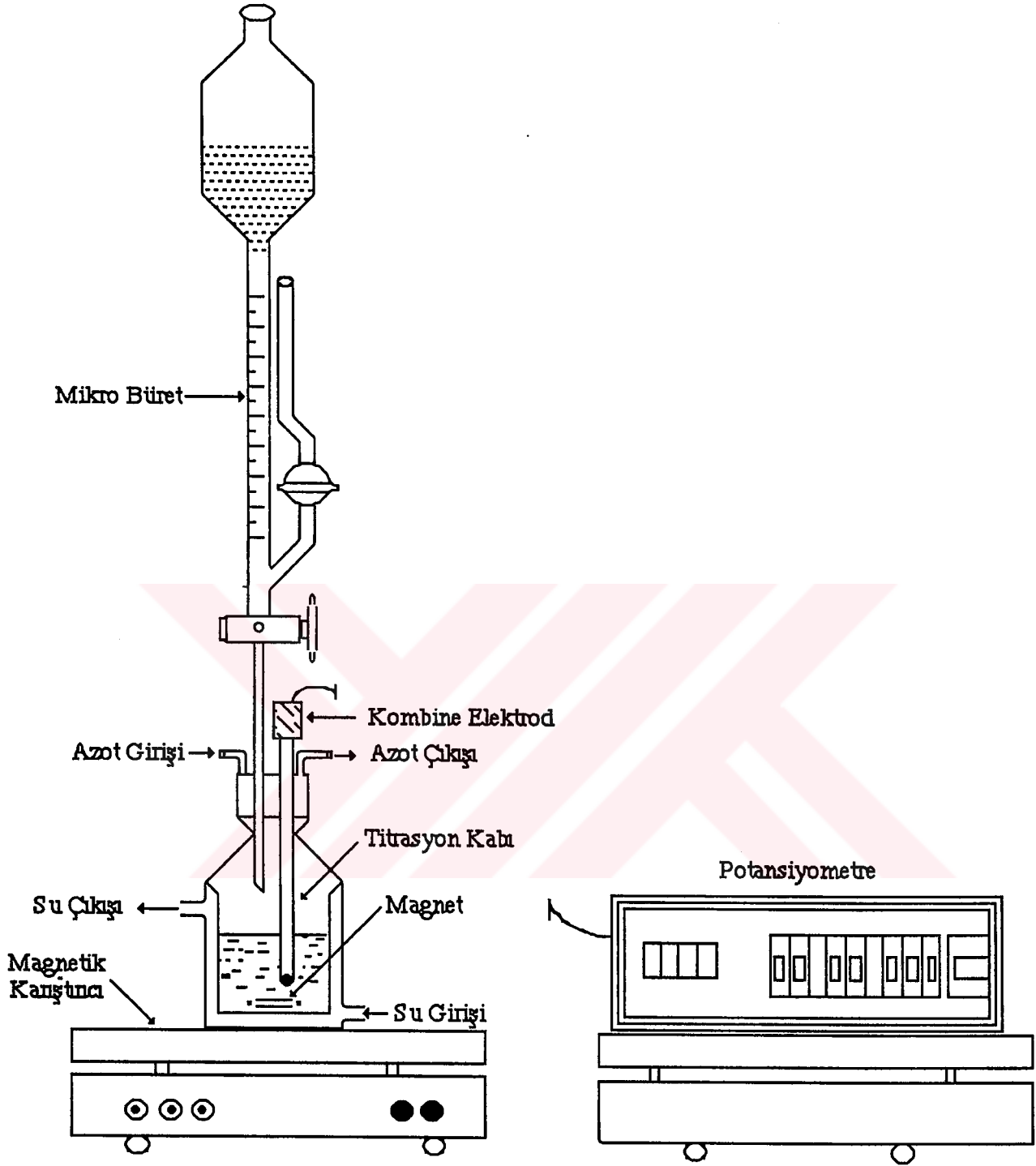
Titre edilen bütün Schiff bazlarının sırasıyla nitrobenzen ve piridinindeki 10^{-3} M'lık, 25 mL çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler HClO_4 ve TBAH ile titre edilmişlerdir.

3.6. Titrasyon Tekniği

Titre edilecek maddelerden 1.10^{-3} M konsantrasyonda 25 mL hacminde çözeltiler hazırlanmış ve Şekil 3.2.2.1'de gösterilen titrasyon düzeneğinde sabit sıcaklık ($25\pm 1^{\circ}\text{C}$) ve azot atmosferinde nitrobenzen ortamında 0.045 M HClO_4 ve piridin ortamında 0.028 M TBAH ile titre edilmiştir. Titrant, her seferinde 0.04-0.07 mL olacak şekilde ilave edilmiştir.

İlave edilen titrant hacmine (mL) karşı potansiyeller (mV) grafiğe geçirilmiş ve potansiyometrik titrasyon eğrileri elde edilmiştir. Titrasyon eğrilerinin dönüm noktası tespit edilmiş ve bu noktadaki sarfiyatın tam yarısındaki sarfiyata karşılık gelen potansiyel yarı-nötralizasyon potansiyeli (y.n.p) olarak okunmuştur. Zayıf asitlerin titrasyonunda yarı sarfiyattaki pH değeri o zayıf asitin pKa değerine eşit oduğu için (Gündüz, 1990) y.n.p değeri de o asidin asitlik kuvveti ile ilgili bir değerdir. Farklı asitlerin veya bazların y.n.p değerlerini birbiri ile kıyaslayarak asitlik, bazlık sırasını tespit etmek mümkündür.

Bu çalışmada da potansiyometrik titrasyonlardan y.n.p değerleri bulunmuş ve titre edilen maddelerin asitlik, bazlık güçlerinin birbirine göre durumları incelenmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.2.2.1. Titrasyon kabı ve düzeneği

4. DENEL KISIM

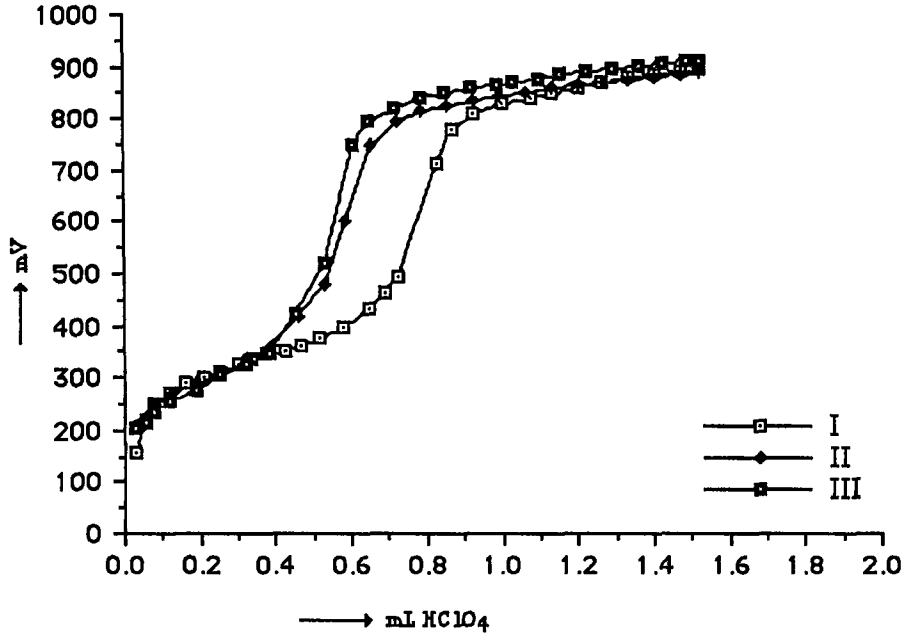
4.1. Schiff Bazlarının Sentezi

0.01 mol aldehitlerin 30-40 mL etanoldeki çözeltileri yaklaşık 60°C'ye kadar ısıtılır. Üzerine tiyazol grubu içeren aminlerin 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Karıştırılan çözelti bir gün kendi haline bırakılır. Meydana gelen kristaller nuçe hunisinden süzülür ve etanolde tekrar kristallendirilerek saflaştırılır.

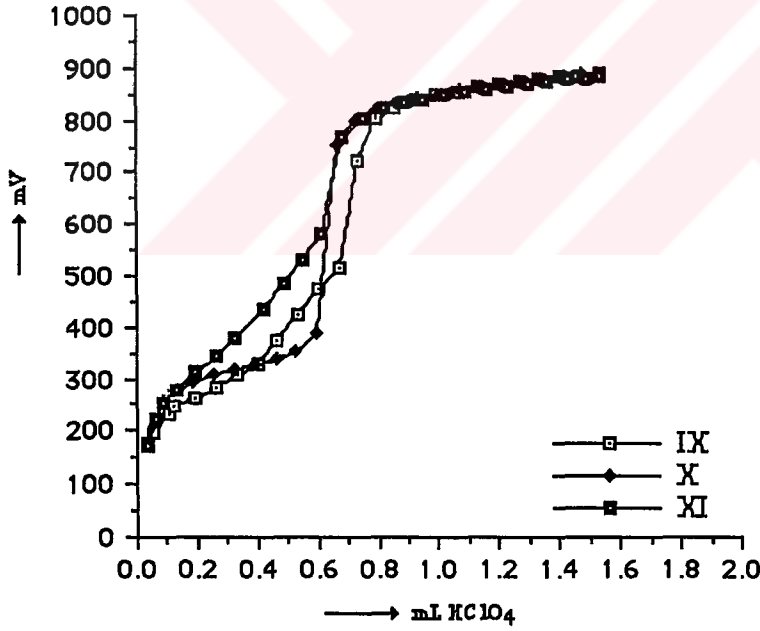
4.2. Nitrobenzen Ortamında Perklorik Asit İle Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

Sentezlediğimiz Schiff bazları, nitrobenzen ortamında perklorik asit ile baz olarak titre edilmiştir. Bunun için bütün Schiff bazlarının nitrobenzende 10^{-3} M, 25 mL'lik çözeltileri hazırlanmış ve 0.045 M'lık perklorik asit çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir. İlave edilen perklorik asit hacmi mL olarak apsise, okunan potansiyeller mV olarak ordinata işaretlenerek potansiyometrik titrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrileri muntazam S şeklinde olup gruplar halinde Şekil 4.2.1-4.2.5'de verilmiştir.

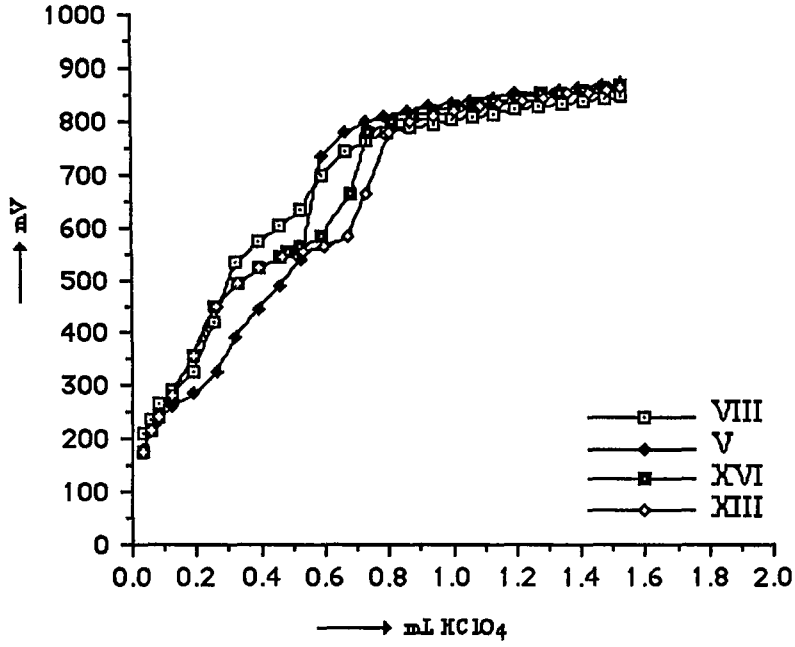




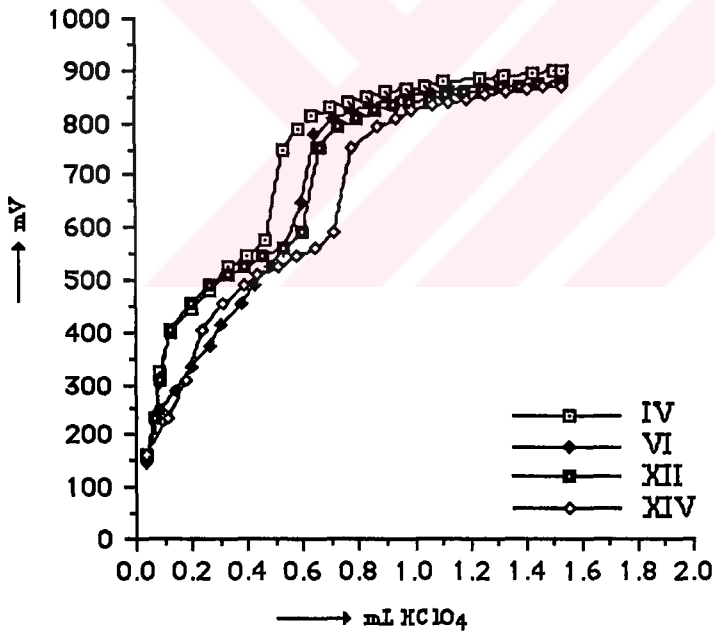
Şekil 4.2.1. I, II ve III nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri



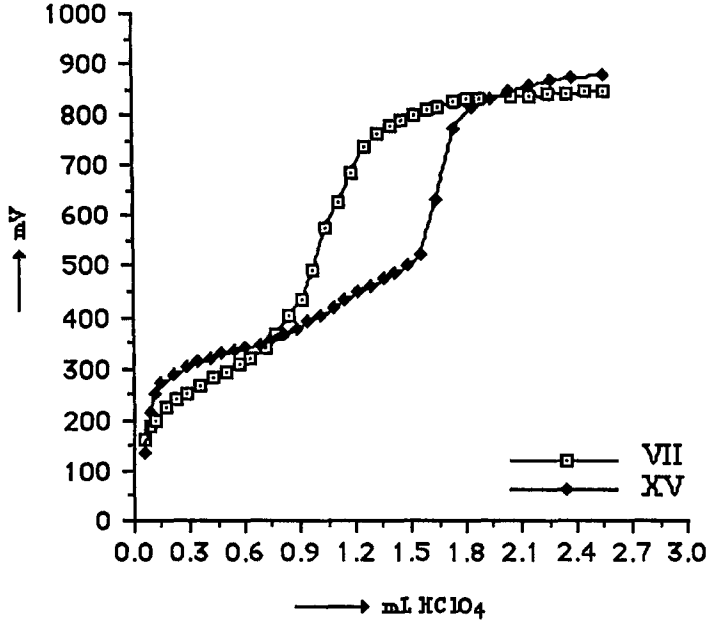
Şekil 4.2.2. IX, X ve XI nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri



Şekil 4.2.3. V, VIII, XIII ve XVI nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri



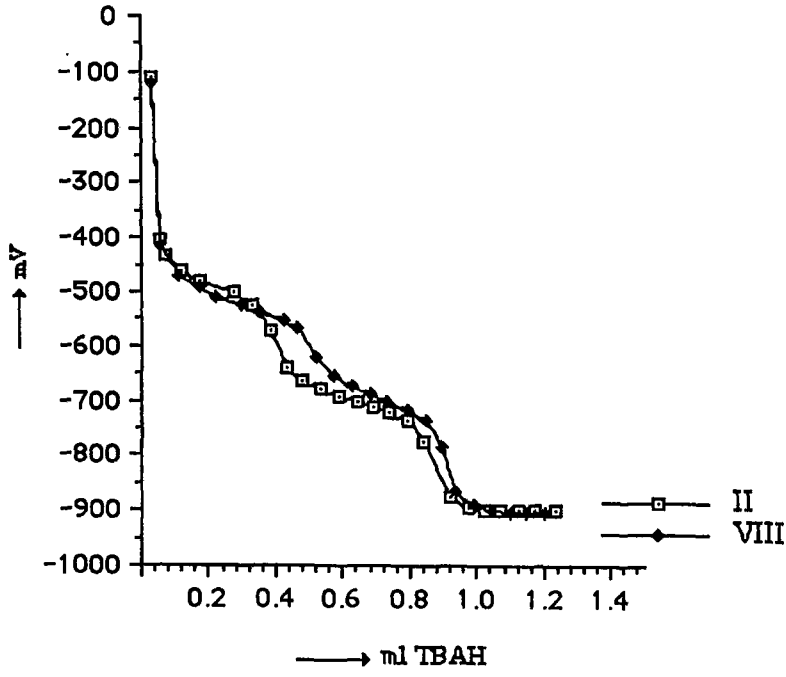
Şekil 4.2.4. IV, VI, XII ve XIV nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri



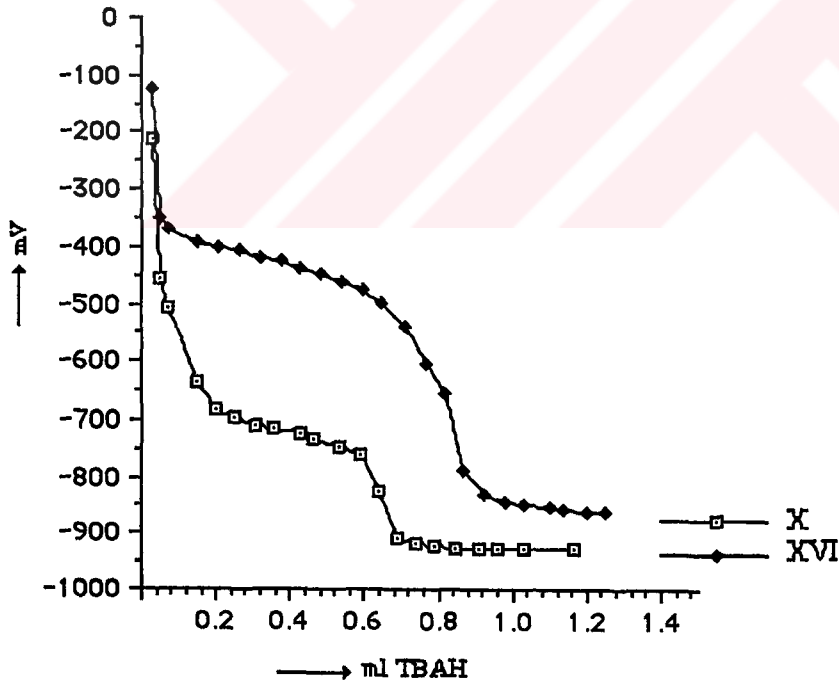
Şekil 4.2.5. VII ve XV nolu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.3. Piridin Ortamında Tetrabütülamonyum Hidroksit İle Potansiyometrik Titrasyonlar

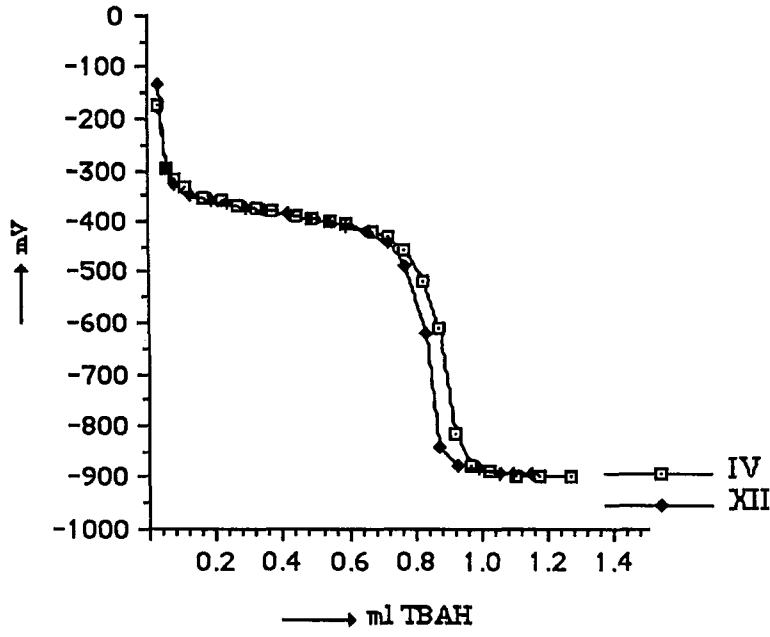
Baz olarak titre edilen Schiff bazlarından -OH grubu ihtiva edenler piridin ortamında asit olarak titre edilebileceği düşünülerek titrasyonları yapılmıştır. Bunun için -OH grubu taşıyan Schiff bazlarının piridinde 10^{-3} M, 25 mL'lik çözeltileri hazırlanmış ve 0.028 M'lık tetrabütülamonyum hidroksit çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmişlerdir. İlave edilen TBAH miktarı mL olarak apsise, okunan potansiyeller mV olarak ordinata işaretlenerek potansiyometrik titrasyon eğrileri çizilmiştir. Titrasyon eğrilerinin bir kısmı tek dönüm noktalı iken bir kısmı ise, homokonjugasyondan dolayı çift dönüm noktalı olarak bulunmuştur. Titrasyon eğrileri gruplar halinde Şekil 4.3.1- 4.3.4'de verilmiştir.



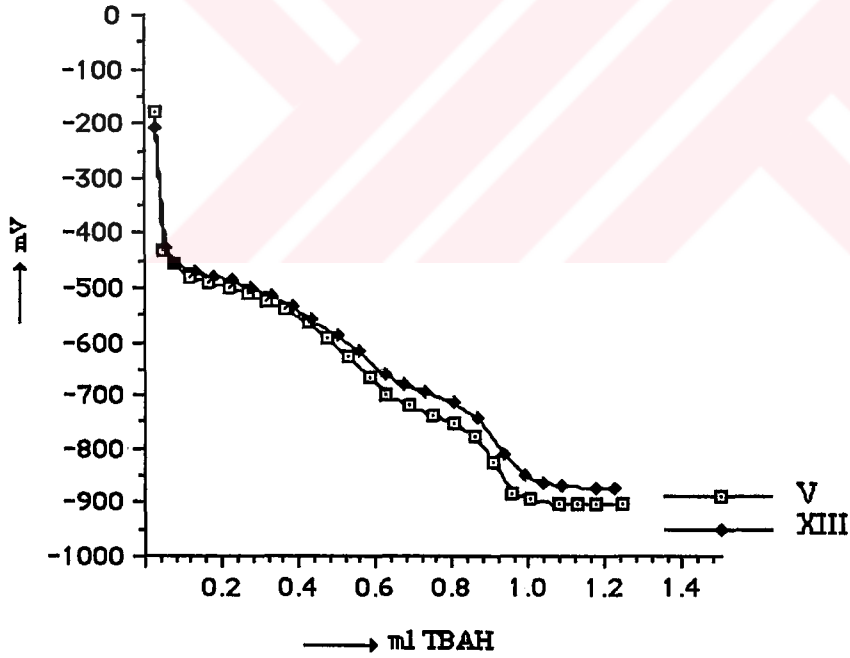
Şekil 4.3.1. II ve VIII nolu Schiff bazlarının piridin ortamında tetrabütülamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri



Şekil 4.3.2. X ve XVI nolu Schiff bazlarının piridin ortamında tetrabütülamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri



Şekil 4.3.3. IV ve XII nolu Schiff bazlarının piridin ortamında tetrabütülamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri



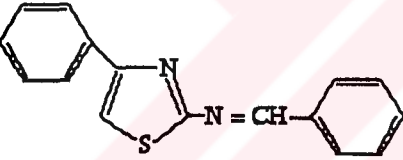
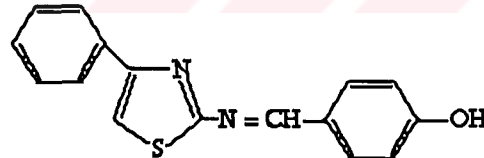
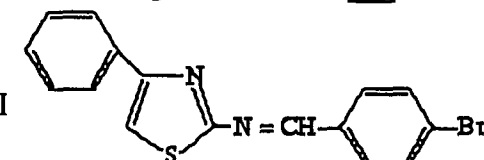
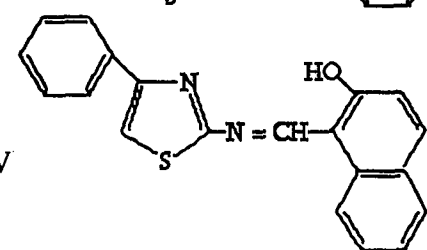
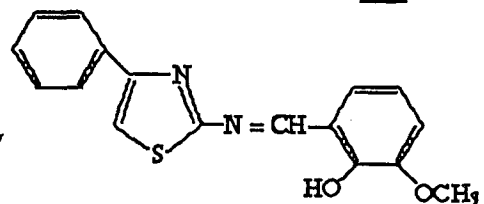
Şekil 4.3.4. V ve XIII nolu Schiff bazlarının piridin ortamında tetrabütülamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

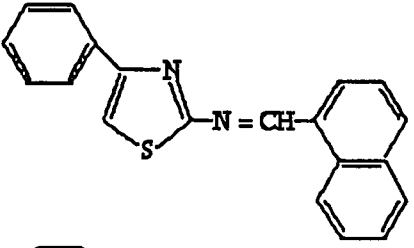
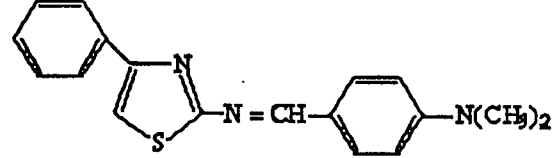
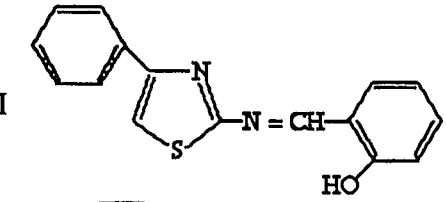
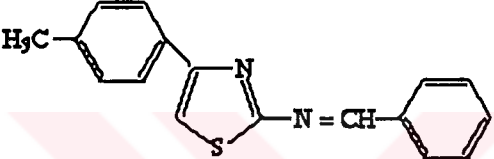
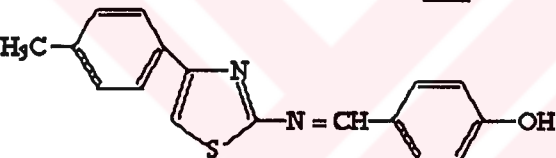
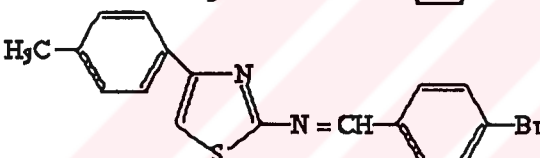
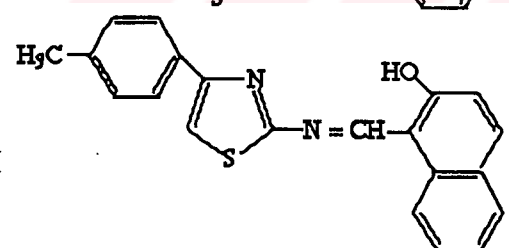
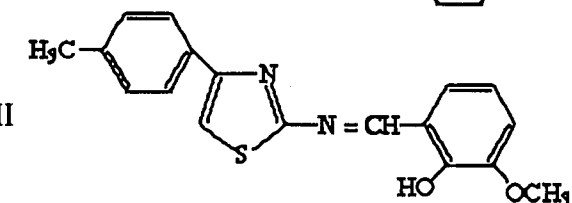
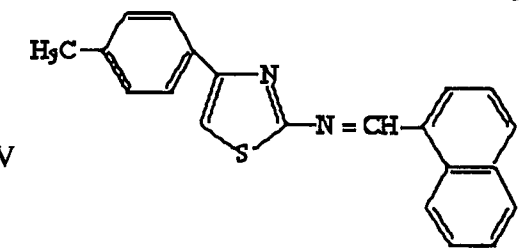
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

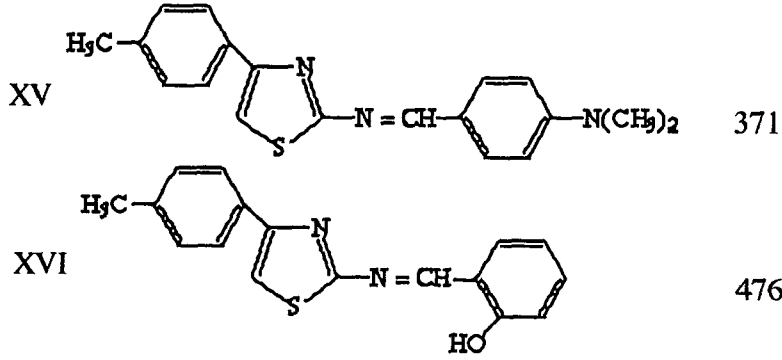
Bu çalışmada bir grup Schiff bazları hem asit hem de baz olarak titre edildi. Schiff bazları baz olarak nitrobenzende HClO_4 ile, asit olarak ise piridinde TBAH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Bulunan yarı-nötralizasyon potansiyelleri (y.n.p) değerleri Tablo 5.1.1 ve Tablo 5.2.1'de verilmiştir. Bulunan bu değerlerden aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkarılmıştır.

5.1. Nitrobenzen Ortamında Perklorik Asit İle Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

Tablo 5.1.1. Schiff Bazlarının Nitrobenzen Ortamında HClO_4 ile Titrasyonundan Bulunan

y.n.p Değerleri	
Schiff Bazı	y.n.p
I 	344
II 	333
III 	442
IV 	490
V 	348

VI		413
VII		300
VIII		484
IX		314
X		312
XI		392
XII		510
XIII		329
XIV		332

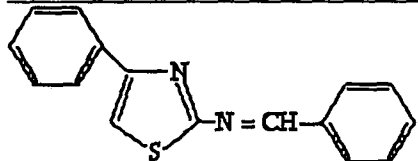
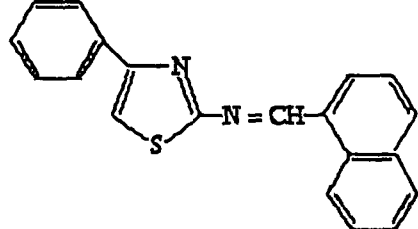


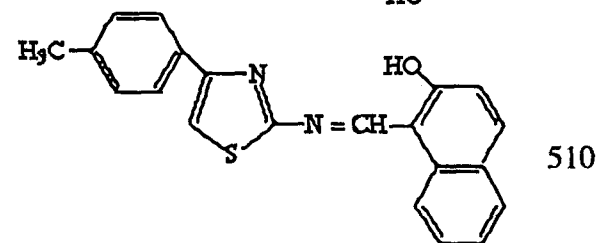
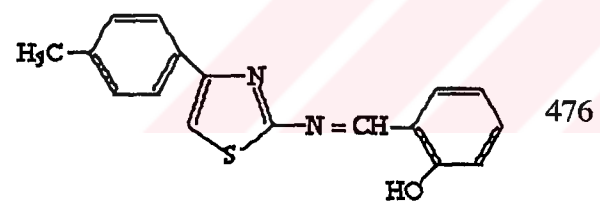
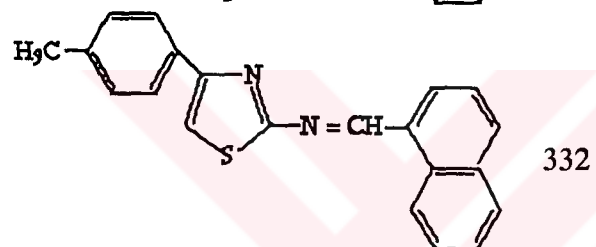
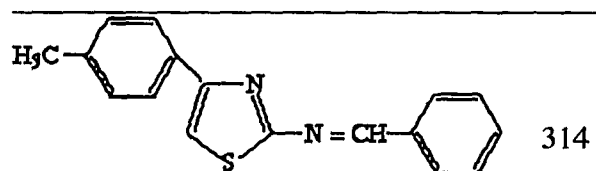
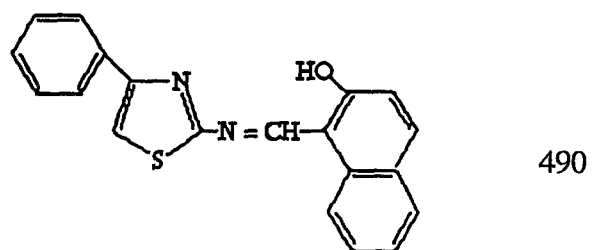
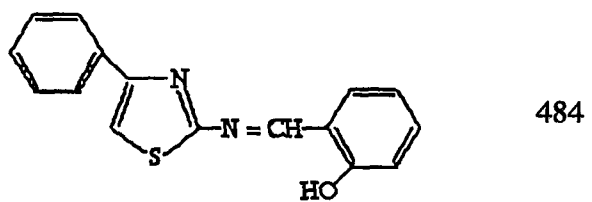
5.1.1 Aldehit Komponenti ve y.n.p. Değerleri

Yapılan titrasyonlardan elde edilen sonuçlar ışığında aldehit komponentinin Schiff bazlarının bazlığına etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla aynı tiyazol grubu içeren aminlere farklı aromatik aldehitlerin bağlanmasıyla elde edilen Schiff bazlarının y.n.p değerleri karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 5.1.1.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1.1.1'deki değerlerden görüldüğü gibi aynı tiyazol grubu içeren aminlere fenil ve naftil gruplarının bağlanmasıyla elde edilen Schiff bazlarının bazlıkları karşılaştırıldığında fenil grubunun naftil grubundan daha bazik olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1.1.1. Schiff Bazlarının Bazlığına Aldehit Komponentinin Etkisi

Schiff Bazı	y.n.p
	344
	413

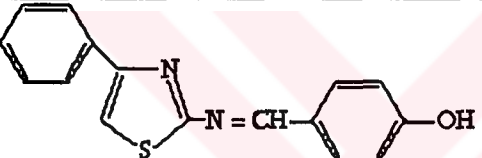
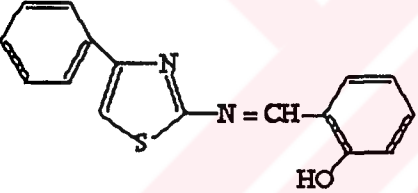
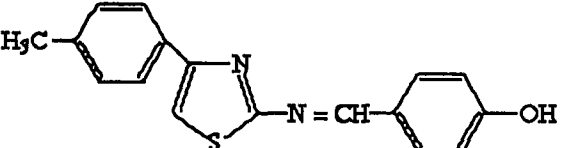
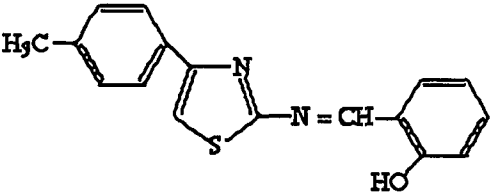


5.1.2. Aldehite o- konumunda bulunan -OH'ların y.n.p.'ye etkisi

Bu titrasyonlardan elde edilen sonuçlardan yararlanarak aldehite o-konumunda bulunan -OH'ların Schiff bazların bazlığına etkileri incelenmiştir. Bu amaçla p-OH'li aldehitlerin Schiff bazlarının y.n.p değerleri ile o-OH'li aldehitlerin Schiff bazlarının y.n.p değerleri karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 5.1.2.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1.2.1'deki değerlerden de anlaşılacağı gibi -OH grubu aldehite o-konumunda bağlandığı zaman Schiff bazının bazikliği düşmektedir.

Tablo 5.1.2.1. Schiff Bazlarının Bazlığına Aldehitlerin o-OH'lerinin Etkisi

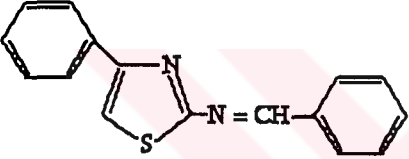
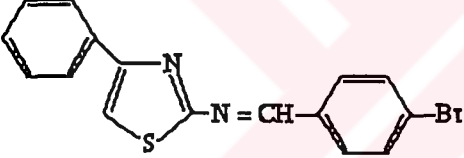
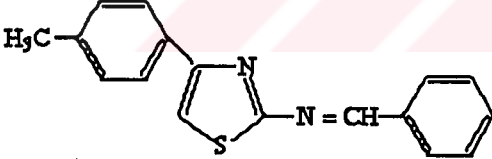
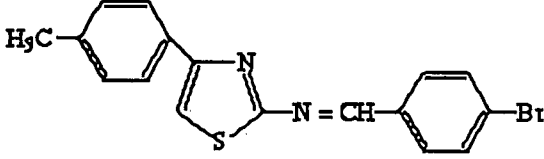
Schiff Bazı	y.n.p
	333
	484
	312
	476

5.1.3. Aldehite p-konumunda bulunan bromların y.n.p.'ye etkisi

Yapılan titrasyonlardan elde edilen sonuçlar dikkate alınarak aldehite p-konumunda bulunan bromların Schiff bazların bazlığına etkileri araştırılmıştır. Bunun için benzaldehitin Schiff bazının y.n.p değeri ile p-brom benzaldehitin Schiff bazının y.n.p değeri karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 5.1.3.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1.3.1'deki değerlere bakarak aldehit grubunda p-konumunda bulunan Bromun Schiff bazın bazikliğini azalttığını söyleyebiliriz.

Tablo 5.1.3.1. Schiff Bazlarının Bazlığına Aldehitlerin p-Bromlarının Etkisi

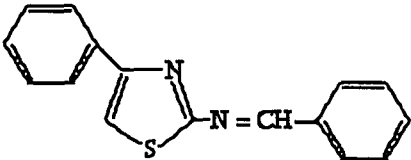
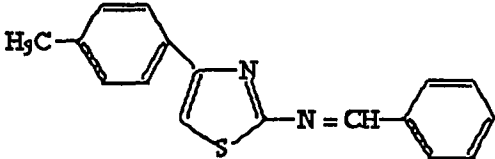
Schiff Bazı	y.n.p
	344
	442
	314
	392

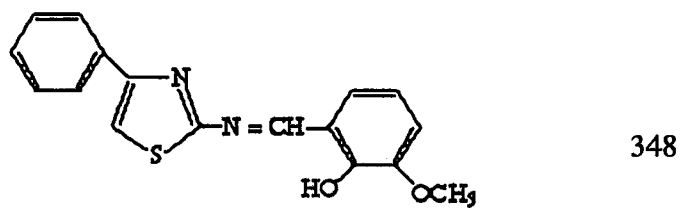
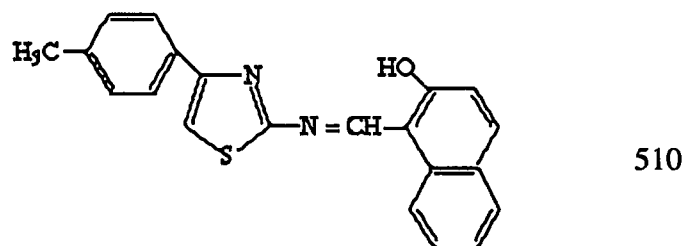
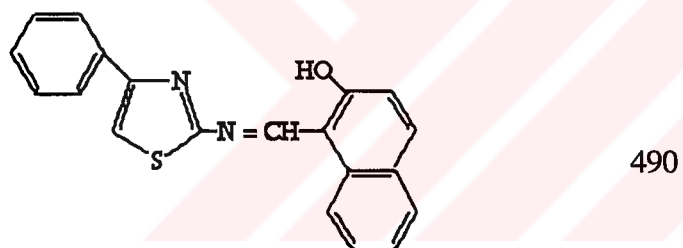
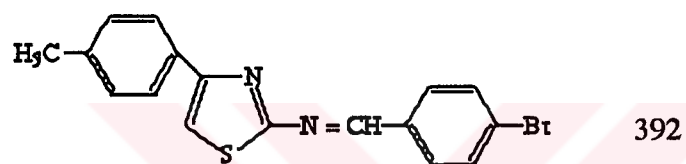
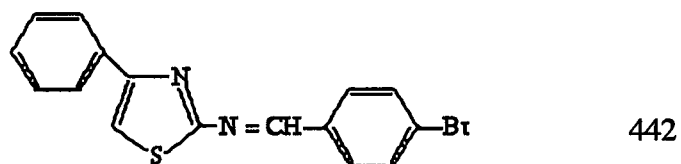
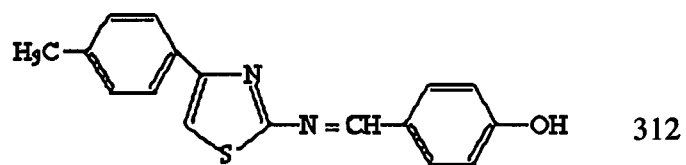
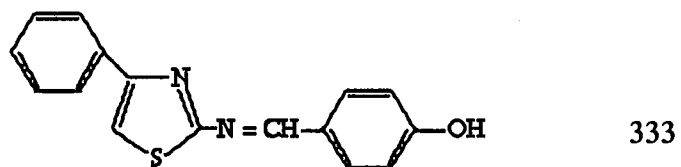
5.1.4. Alkil gruplarının y.n.p.'ye etkisi

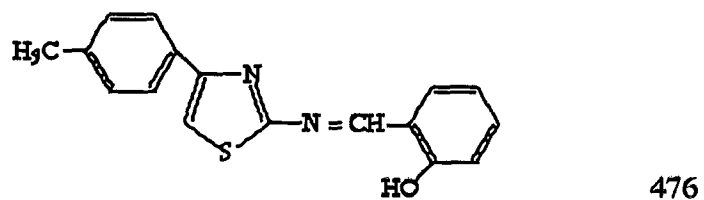
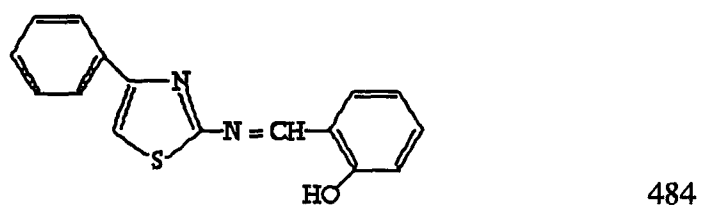
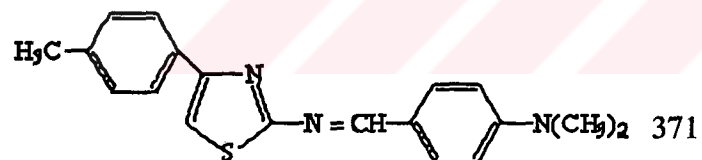
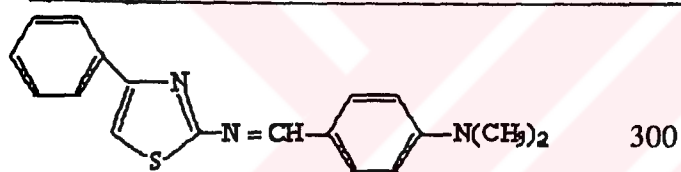
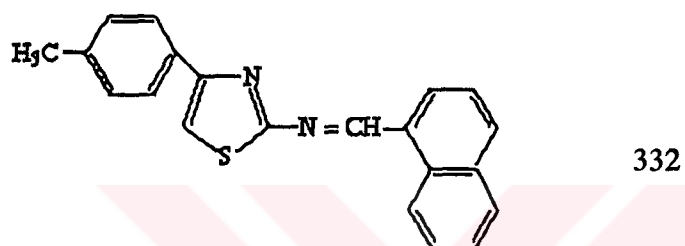
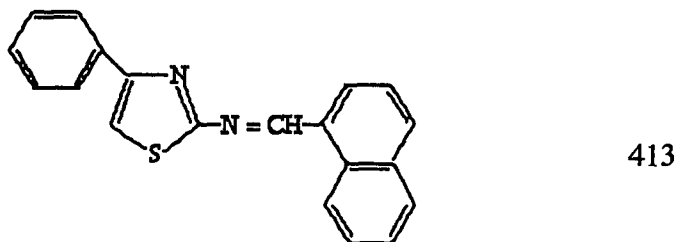
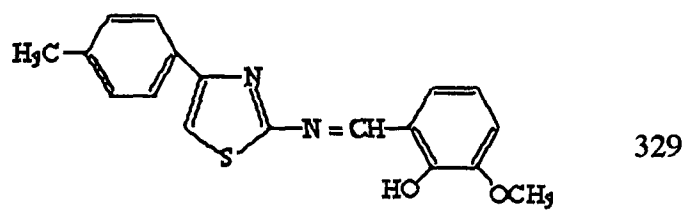
Titrasyonlardan elde edilen sonuçlara göre alkil gruplarının Schiff bazlarının bazlığına etkileri incelenmiştir. Bu amaçla alkil grubu taşıyan Schiff bazlarının y.n.p değerleri ile alkil grubu taşımayan Schiff bazlarının y.n.p değerleri karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 5.1.4'de verilmiştir.

Tablo 5.1.4.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi aynı aldehit grubuna 2-amino-4-tolil tiyazol'ün bağlanmasıyla oluşan Schiff bazların bazikliği 2-amino-4-fenil tiyazol bağlanmasıyla oluşan Schiff bazın bazikliğinden daha fazladır. Buna göre, Schiff bazına alkil grubunun bağlanması bazikliğin artmasına neden olmaktadır, diyebiliriz. Fakat XII ve XV nolu Schiff bazları buna aykırı bir sonuç vermiştir. XII nolu Schiff bazının aykırı sonuç vermesi şu şekilde açıklanabilir: Naftil grubu -OH grubunun asitliğini artırıcı yönde etki yapar. Böylece daha asidik olan -OH'daki proton CH_3 ile bazlığı daha da artırmış olan imin azotu ile daha kuvvetli hidrojen bağı oluşturur. Bu da ilave edilen protonun imin azotuna bağlanmasını güçleştirir ve beklenenden daha büyük y.n.p. bulunmasına neden olur.

Tablo 5.1.4.1. Schiff Bazlarının Bazlığına Alkil Gruplarının Etkisi

Schiff Bazı	y.n.p
	344
	314





Yukarıdaki sonuçların dışında aşağıdaki sonuçlar da tespit edilmiştir.

- Perklorik asit ile titrasyonları yapılan Schiff bazları ve bunların y.n.p değerleri Tablo 5.1.1'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde nitrobenzen ortamında titre edilen Schiff bazlarının artan bazlık sıraları şu şekilde bulunmuştur.



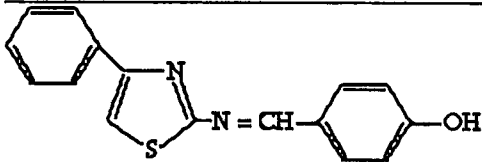
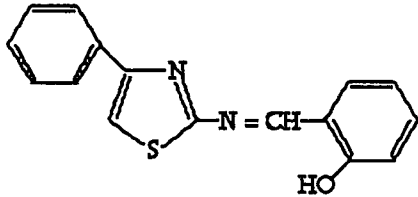
- Bir Schiff bazına alkil grubunun bağlanması yapılan titrasyonlarda dönüm noktasına ulaşmak için genel olarak daha fazla reaktif kullanmayı gerektirmiştir

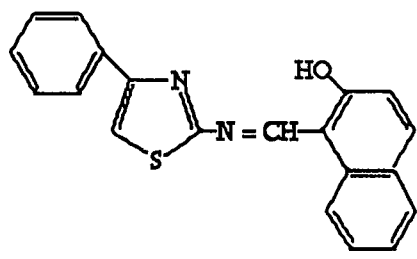
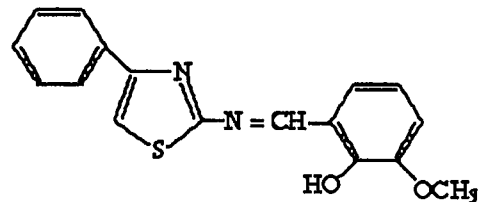
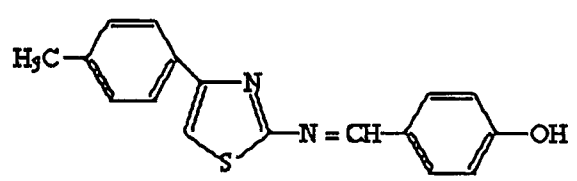
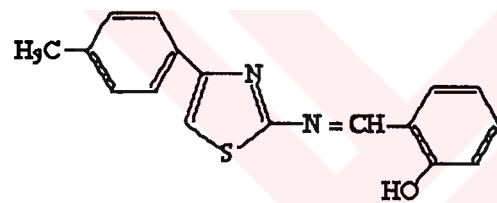
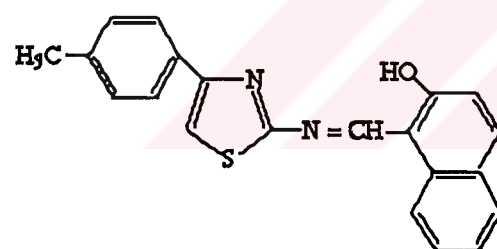
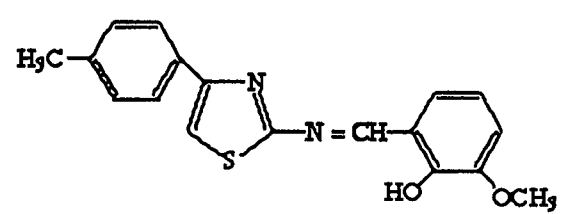
- Bu titrasyonlarda VII nolu Schiff bazı 1:1.5, XV nolu Schiff bazları 1:2, diğerleri ise 1:1 oranında reaksiyon vermiştir.

5.2. Piridin Ortamında Tetrabütilamonyum Hidroksit İle Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

Titrasyon eğrilerinden elde edilen yarı-nötralizasyon potansiyelleri (y.n.p) Tablo 5.2.1'de verilmiştir.

Tablo 5.2.1. Schiff Bazlarının Piridin Ortamında TBAH ile Titrasyonundan Bulunan y.n.p

Değerleri		
Schiff Bazı	y.n.p.1	y.n.p.2
	-482	-639
	-513	-636

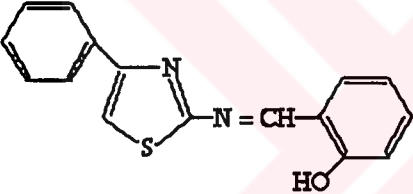
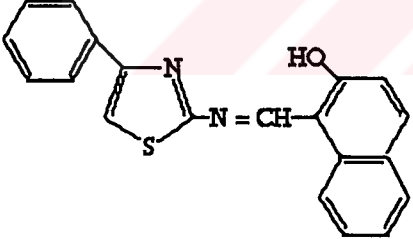
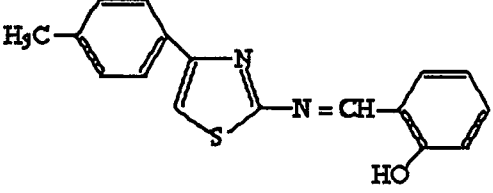
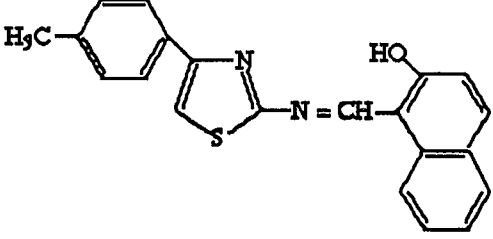
	-391	-
	-500	-584
	-711	-
	-428	-
	-380	
	-491	-572

5.2.1. Aldehit komponentinin y.n.p'ye etkisi

Yapılan titrasyonlardan elde edilen sonuçlardan yararlanarak aldehit komponentinin Schiff bazlarının asitliğine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla aynı tiyazol grubu içeren aminlere farklı aromatik aldehitlerin bağlanmasıyla elde edilen Schiff bazlarının y.n.p değerleri karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 5.2.1.1'de verilmiştir.

Tablo 5.2.1.1.'deki değerlerden görüldüğü gibi aynı tiyazol grubu için aminlere fenil ve naftil gruplarının bağlanmasıyla elde edilen Schiff bazlarının asitlikleri karşılaştırıldığında naftil grubunun fenil grubundan daha asidik olduğu görülmüştür.

Tablo 5.2.1.1. Schiff Bazlarının Asitliğine Aldehit Komponentinin Etkisi

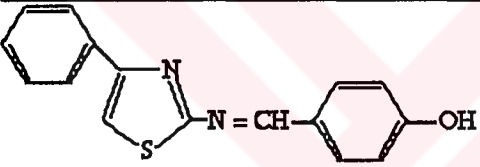
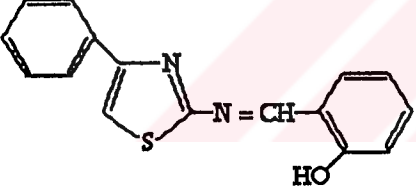
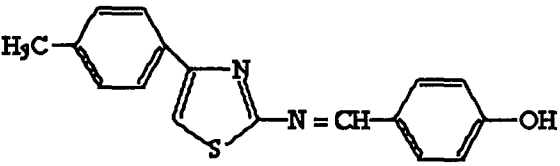
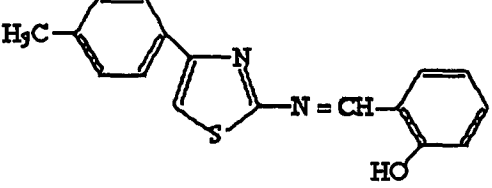
Schiff Bazı	y.n.p.1	y.n.p.2
	-513	-636
	-391	
	-428	
	-380	

5.2.2. Aldehitlerin o- konumunda bulunan -OH'ların y.n.p'ye etkisi

Bu titrasyonlardan elde edilen sonuçlar ışığında aldehite o-konumunda bulunan -OH'ların Schiff bazlarının asitliğine etkileri incelenmiştir. Bunun için p-OH'li aldehitlerin Schiff bazlarının y.n.p değerleri ile o-OH'li aldehitlerin Schiff bazlarının y.n.p değerleri karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 5.2.2.1'de verilmiştir.

Tablo 5.2.2.1'deki değerlerden anlaşılabacağı gibi -OH grubu aldehite o-konumunda bağlandığı zaman Schiff bazının asitliği artmaktadır. Fakat VIII nolu Schiff bazı buna aykırı bir sonuç vermiştir.

Tablo 5.2.2.1. Schiff Bazlarının Asitliğine Aldehitlerin o-OH'lerinin Etkisi

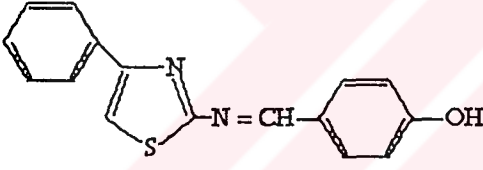
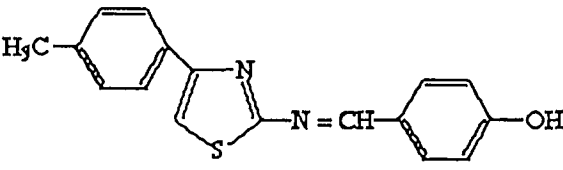
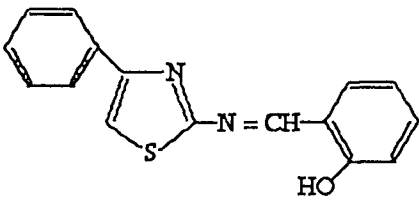
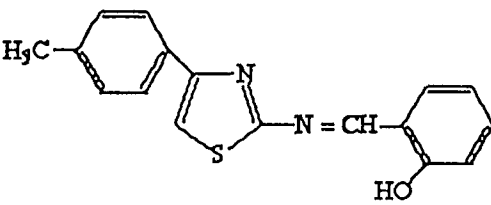
Schiff Bazı	y.n.p.1	y.n.p.2
	-482	-639
	-513	-636
	-711	-
	-428	-

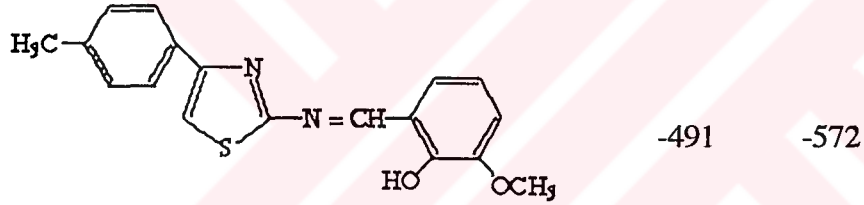
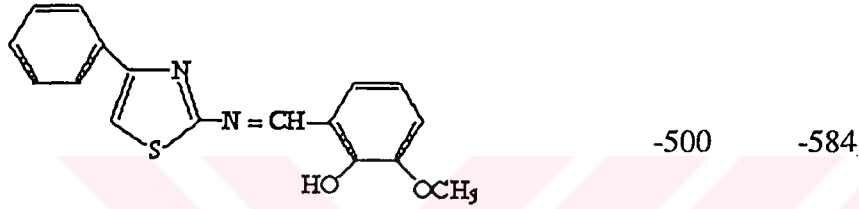
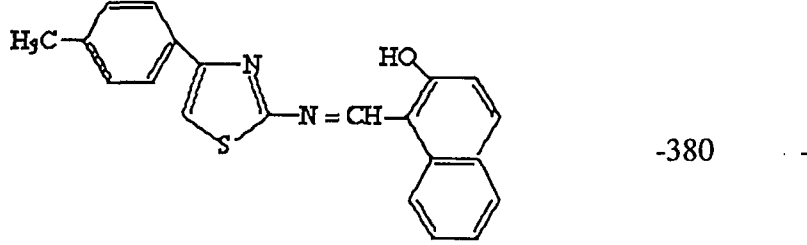
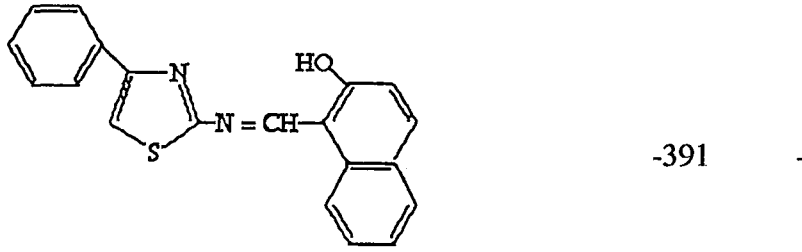
5.2.3. Alkil gruplarının y.n.p'ye etkisi

Titrasyonlardan elde edilen sonuçlara göre alkil gruplarının Schiff bazlarının asitliğine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla alkil grubu taşıyan Schiff bazlarının y.n.p değerleri ile alkil grubu taşımayan Schiff bazların y.n.p değerleri karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 5.2.3.1'de verilmiştir.

Tablo 5.2.3.1'deki değerlere bakıldığı zaman aynı aldehit grubuna 2-amino-4-tolil tiyazol'ün bağlanmasıyla oluşan Schiff bazlarının asitliği, 2-amino-4-fenil tiyazol'ün bağlanmasıyla oluşan Schiff bazının asitliğinden, II nolu Schiff bazı hariç, daha fazladır. Yani bir Schiff bazına alkil grubunun bağlanması Schiff bazının asitliğini arttırmıştır. Bu sonuç literatürdeki bilgilere aykırı bir sonuç olup tüm çabalara ve tekrarlanan denemelere rağmen aynı sonuçlar bulunmuş olduğundan bir açıklama getirilememiştir.

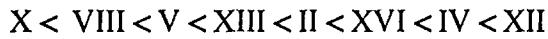
Tablo 5.2.3.1. Schiff Bazlarının Asitliğine Alkil Gruplarının Etkisi

Schiff Bazı	y.n.p.1	y.n.p.2
	-482	-639
	-711	-
	-513	-636
	-428	-



Yukarıdaki sonuçların dışında aşağıdaki sonuçlar da tespit edilmiştir.

- Tetrabutil amonyum hidroksit ile titrasyonları yapılan Schiff bazları ve bunların y.n.p değerleri Tablo 5.2.1'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde piridin ortamında titre edilen Schiff bazlarının artan asitlik sıraları şu şekilde bulunmuştur.



- Bir Schiff bazına alkil grubunun bağlanması yapılan titrasyonlarda dönüm noktasına ulaşmak için genel olarak daha fazla reaktif kullanmayı gerektirmiştir.

- Bu titrasyonlarda Schiff bazları 1:1 oranında reaksiyon vermiştir.

6. KAYNAKLAR

- AGRAWAL, Y.K., 1973. *Talanta*, 20, 1354.
- ATAKOL, O., 1986. Doktora Tezi , A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara.
- BENOIT, R.L., MACKINNON, M.J. and BERGERON, L., 1981. *Can. J. Chem.*, 59, 1501-1504.
- BRUCKENSTEIN, S., and KOLTHOFF, I.M., 1956. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 10.
- BRUCKENSTEIN, S., and KOLTHOFF, I.M., 1956. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2971
- BRUCKENSTEIN, S., and KOLTHOFF, I.M., 1957. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5915.
- CONANT, J.B., and HALL, N.F., 1927. *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3047, 3062.
- CONANT, J.B., and WERNER, T.H., 1930. *Ibid*, 52, 4436.
- CUNDIFF, R.H., and MARKUNAS, P.C., 1956. *Anal. Chem.*, 28, 792.
- FEAKINS, D., LAST, W.A., and SHAW, R.A., 1964. *J. Chem. Soc.*, 2387.
- FEAKINS, D., NABI, S.N., SHAW, R.A. and WATSON, P., 1968. *Ibid*, 10.
- FOLIN, D., and WENTWORTH, A.H., 1910. *J. Biol. Chem.*, 7, 421.
- FRITZ, J.S., and BRUGETT, C.A., 1972. *Anal. Chem.*, 44, 1673.
- FRITZ, J.S., 1950. *Anal. Chem.*, 22, 578, 1028.
- FRITZ, J.S., 1973. *Acid - Base Titrations in Non - Aqueous Solvents*, Boston.
- FRITZ, J.S., and FULDA, M.O., 1953. *Anal. Chem.*, 25, 1837.
- FRITZ, J.S., and KEEN, R.T., 1952. *Ibid*, 24, 308, 564.
- FRITZ, J.S., and LISICKI, N.M., 1951. *Ibid*, 23, 589.
- FRITZ, J.S., MOYE, A.J., and RICHARD, M.J., 1957. *Anal. Chem.*, 29, 1685-1688.
- GÜNDÜZ, N., GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., ÖZTAŞ, S.G., TÜZÜN, M., SHAW, L.S., and SHAW, R.A., 1987. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 925-930.
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, Z., KILIÇ, E., and KENAR, A., 1988. *Analyst.*, 113, 965-968.
- GÜNDÜZ, T., and KILIÇ, E., 1986. *Analyst*, 111, 949-953.
- GÜNDÜZ, T., 1987. *Susuz Ortam Reaksiyonları*, Ankara.
- GÜNDÜZ, T., 1990. *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Bilge Yayıncılık, Ankara.

- GÜNDÜZ, T., 1993. **Kalitatif Analiz**, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- GÜNDÜZ, T., 1993. **Koordinasyon Kimyası**, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., and GÜRKAN, P., 1987. *Analyst*, 112, 1057-1061.
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., and KENAR, A., 1986. *Analyst*, 111, 1103.
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., ATAKOL, O., and KENAR, A., 1987. *Analyst*, 112, 1377.
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., KENAR, A., and ÇETİNEL, G., 1986. *Analyst*, 111, 1099.
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., ERTÜZÜN, V., and ÇETİNEL, G., 1986. *Analyst*, 111, 1439-1442.
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., ATAKOL, O., and KENAR, A., 1987. *Analyst*, 112, 1373.
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., ÖZKAN, G., AWAAD, M.F., and TAŞKETİN, M., 1990. *Anal. Chimica Acta*, 234, 339-344.
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., TAŞKETİN, M., and ÖZKAN, G., 1990. *Can. J. Chem.*, 68, 431-434.
- HALL, N.F., 1930. *Ibid*, 52, 5115.
- HALL, N.F., and WERNER, T.H., 1928. *Ibid*, 50, 2367.
- HARLOW, G.A., NOBLE, C.M., and WYLD, G.E.A., 1956. *Anal. Chem.*, 28, 784, 787.
- HIGUCHI, T., CANCHA, J., and KURAMOTO, R., 1952. *Anal. Chem.*, 24, 685.
- IBATULLIN, G., PATRUSHINA, T.T., LEITIS, K.Y., MINIBAEV, I.Z., and LOGVIN, B.O., 1993. *Gatarotsiklicheskikh Soedinenli*, 5, 715-718.
- IZUTSU, K., KOLTHOFF, I.M., FUINAGA, T., HATTORI, M., and CHANTOONI, M.K., 1977. *Anal. Chem.*, 49, 503.
- KENAR, A., 1991. **Doktora Tezi**, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara.
- KILIÇ, E., 1983. **Doktora Tezi**, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara.
- KILIÇ, E., KÖSEOĞLU, F. and AKAY, M.A., 1994. *J. Pharm. and Biomedical Analysis*, 12, 347-352.

KOLTHOFF, I.M., 1974. *Anal. Chem.*, 46, 1992-2003.

LAGOWSKI, J.J., 1966. *The Chemistry of Non - Aqueous Solvents*, Vol. I., Principles and Techniques, New York.

MARKUNAS, P.C., and RIDDICK, J.A., 1952. *Ibid*, 24, 312.

MARPLE, L.W., and FRITZ, J.S., 1962. *Anal. Chem.*, 34, 796.

MEURS, N.V., and DAHMEN, E.A.M.F., 1959. *Analitica Chimica Acta*, 21, 10.

MUKHIJA, S., and BOPARAI, K.S., 1980. *Analyst*, 105, 730.

NABI, S.N., BIDDLESTONE, M. and SHAW, R.A., 1975. *Ibid*, 2634.

PIFER, C.W., and WOLLISH, E.G., 1951. *J. Am. Pharm. Assoc.*, 40, 609.

PIFER, C.W., and WOLLISH, E.G., 1952. *Ibid*, 24, 300.

PIFER, C.W., WOLLISH, E.G., and SCHMALL, M., 1953. *Anal. Chem.*, 25, 310.

PRICE, G.C., and WHITING, M.C., 1963. *Chem. and Ind.*, 115.

REYES, A., and SCOTT, R.M., 1980. *J. Phys. Chem.*, 84, 3600-3603.

STREULI, C.A., 1958, *Anal. Chem.*, 30, 997-1000.

STREULI, C.A., 1959, *Anal. Chem.*, 31, 1652-1654.

STREULI, C.A., 1960, *Anal. Chem.*, 32, 407.

VESPE, V., and FRITZ, J.S., 1952. *J. Am. Pharm. Assoc.*, 41, 197.

YILMAZ, S., 1990. *Yüksek Lisans Tezi*, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara.