

SUSUZ ORTAMDA 2-(SÜBSTİTÜE)-  
OKSAZOLO [4,5-b] PİRİDİN TÜREVLERİNİN  
POTANSİYOMETRİK TİTRASYONU

Mehmet POYRAZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

1992

Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphane

SUSUZ ORTAMDA  
2-(SÜBSTİTÜE)-OKSAZOLO [4,5-b] PİRİDİN TÜREVLERİNİN  
POTANSİYOMETRİK TİTRASYONU

MEHMET POYRAZ

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR

Eskişehir, 1992

Mehmet POYRAZ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı " Susuz Ortamda 2-(Süstitüe)-Oksazolo [4,5-b] Piridin Türevlerinin Potansiyometrik Titrasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce Lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Üye: Prof. Dr. Lale ZOR

Üye: Doç. Dr. Gözen BEREKET

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.05.1992...gün ve ...303-2.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA  
Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı Yüksek Lisans tezi olarak planlayan, çalışmalarımı yönlendiren, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Prof.Dr.Cemil Öğretir'e teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan, başta Sayın Dekanımız Prof.Dr.Ersoy CANKÜYER olmak üzere Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneylerin yürütülmesinde ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesindeki yardımlarından dolayı Sayın Doç.Dr.Gözen BE-REKET'e ve Kimya Bölümünün Sayın Elemanlarına teşekkür ederim.

Mehmet POYRAZ

## ÖZET

2-(süstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinin nitrobenzen ve asetonitril içindeki pKa ları tayin edilmiştir.

Nitrobenzenle yapılan çalışmada titre edici olarak nitrobenzenle hazırlanmış susuz perklorik asit kullanılmıştır. Bu şekilde yapılan potansiyometrik titrasyondan titrasyon eğrileri çizilmiş, bu eğrilerden yarı nötralizasyon potansiyelleri, yarı nötralizasyon potansiyellerinden de nitrobenzendeki asitlik sıralaması

2-(4-aminofenil)-, < 2-(4-metoksifenil)-, < 2-(4-etoksifenil)-, < 2-(4-etilfenil)-, < 2-(4-klorofenil)-, < 2-(4-bromofenil)-, < 2-(4-t-butilfenil)-, < 2-(4-metilfenil)- oksazolo [4,5-b] piridin şeklinde olduğu görülmüştür.

Asetonitril ile yapılan çalışmada titre edici olarak dioksan- da hazırlanmış susuz perklorik asit kullanılmıştır. Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden hesaplanan değerlerden asitlik sıralaması şöyle çıkmıştır.

2-(4-aminofenil)-, < 2-(4-metoksifenil)-, < 2-(4-metilfenil)-, < 2-(4-bromofenil)-, < 2-(4-nitrofenil)-, < 2-(4-etoksifenil)-, < 2-(4-klorofenil)-, < 2-(4-etilfenil)-, < 2-(4-t-bütülfenil)-oksazolo [4,5-b] piridin şeklindedir.

Bu sonuçlardan asetonitril . . . 2-(süstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinin asitliğinin tayini için uygun olmadığı, fakat miktar tayini için uygun sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır.

## SUMMARY

The acidity constants (i.e.  $pK_a$  values) of some 2-substituted oxazolo [4,5-b] pyridine derivatives in nitrobenzene and acetonitrile were determined.

The anhydrous perchloric acid which had prepared in nitrobenzene was used as the titrant in the measurements which were done in nitrobenzene as solvent. Titration curves were drawn using the data obtained from potentiometric titrations. From those curves the half neutralization potentials and from half neutralization potentials the acidic strengths in nitrobenzene was found as follows;

2-(4-aminophenyl) - < 2-(4-methoxyphenyl) - < 2-(4-ethoxyphenyl) -  
 < 2-(4-ethylphenyl) - < 2-(4-chlorophenyl) - < 2-(4-bromophenyl) - <  
 2-(4-t-butylphenyl) - < 2-(4-methylphenyl)-oxazolo [4,5-b] pyridine.

When the anhydrous perchloric acid which had prepared in dioxane was used as the titrant, the acidic strengths of the studied compounds were found as follows;

2-(4-aminophenyl) - < 2-(4-methoxyphenyl) - < 2-(4-methylphenyl) -  
 < 2-(4-bromophenyl) - < 2-(4-nitrophenyl) - < 2-(4-ethoxyphenyl) - <  
 2-(4-chlorophenyl) - < 2-(4-ethylphenyl) - < 2-(4-t-butylphenyl)-oxazolo  
 [4,5-b] pyridine.

These results indicate that acetonitrile is not suitable to determine the acidic strengths of 2-substituted oxazolo [4,5-b] pyridine derivatives. It is good however to determine the amount of those derivatives quantitatively.

## İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2.1. Susuz Ortam Çalışmalarının Tarihçesi .....	3
2.2. Asit Baz Kavramları .....	8
2.2.1. Arrhenius Teorisi .....	8
2.2.2. Bronsted Teorisi .....	9
2.2.3. Lewis Teorisi .....	9
2.2.4. Proton Asitlerinin ve Bazlarının Reaktivitelerini Etkileyen Etkenler .....	9
2.2.4.1. Elektronegativitelerin ve Atom Boyutlarının Asitliğe ve Bazlığa Etkileri .....	9
2.2.4.2. Asitliği ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Etkenler ...	10
2.2.4.2.1. Rezonans veya Mezomerik Etkiler .....	10
2.2.4.2.2. İndüktif Etkiler .....	11
2.2.4.2.3. Hidrojen Bağlanması .....	12
2.2.4.2.4. Hibridizasyon Etkileri .....	12
2.2.4.2.5. Sterik Etkiler .....	13
2.2.4.3. Asitliğe ve Bazlığa Çözücü Etkisi .....	13
2.3. Susuz Ortam Reaksiyonları .....	14
2.3.1. Susuz Ortam Kullanılan Çözücüler ve Özellikleri....	16
2.3.1.1. Çözücü Seçerken Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar .....	18
2.3.2. Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılan Titre Ediciler .....	19

	<u>Sayfa</u>
2.3.2.1. Asidik Titre Ediciler .....	19
2.3.2.2. Asidik Titre Edicilerin Ayarlanması .....	21
2.3.2.3. Bazik Titre Ediciler .....	21
2.3.2.4. Bazik Titre Edicilerin Ayarlanması .....	22
2.3.3. Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılan Yöntemler..	22
2.3.3.1. Potansiyometrik Titrasyonlar .....	23
3. DENEYEL BÖLÜM .....	27
3.1. Kullanılan Çözücüler .....	27
3.2. Kullanılan Titre Ediciler .....	27
3.3. Titrasyon Düzeneginde Kullanılan Aletler .....	27
3.4. Deneyde Kullanılan Model Maddeler .....	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	29
4.1. Nitrobenzen İçinde Çözünmüş Perklorik Asidin Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'ta Karşı Ayarlanması .....	29
4.2. Dioksan İçinde Çözünmüş Susuz Perklorik Asidin Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'ta Karşı Ayarlanması .....	29
4.3. Nitrobenzen Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar .....	30
4.4. Asetonitril Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar .....	38
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	46
KAYNAKLAR .....	49



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Asetonitrilde Titrasyonlar .....	4
2.2. n-Bütil aminlerin nitrobenzen ortamında perklorik asit- le titrasyonu .....	5
2.3. Anilin ve Anilin türevlerinin nitrobenzen ortamında po- tansiyometrik titrasyonu .....	6
2.4. Anilin ve Anilinin parasüstitüe türevlerinin nitroben- zendeki potansiyometrik titrasyon eğrileri .....	7
2.5. Anilin ve Anilin türevlerinin nitrobenzen ortamındaki potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	7
2.6. Anilin ve aminoanilinlerin nitrobenzen ortamında po- tansiyometrik titrasyon eğrileri .....	8
2.7. Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktasının bulun- ması .....	24
4.1. Nitrobenzende hazırlanmış susuz perklorik asidin $Na_2CO_3$ ta karşı ayarlanması ile ilgili potansiyometrik titras- yon eğrisi .....	29
4.2. Dioksanda hazırlanmış susuz perklorik asidin $Na_2CO_3$ 'ta karşı ayarlanması ile ilgili potansiyometrik titrasyon eğrisi .....	30
4.3. Piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	31
4.4. Anilin'in nitrobenzen ortamında perklorok asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	31

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5. 2-(4-metoksifenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	32
4.6. 2-(4-t-bütilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	32
4.7. 2-(4-etoksifenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	33
4.8. 2-(4-etilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	33
4.9. 2-(4-klorofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	34
4.10. 2-(4-bromofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	34
4.11. 2-(4-aminofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	35
4.12. 2-(4-metilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu..	35
4.13. Piridin'in asetonitril ortamına dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu .....	38
4.14. Anilin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.....	38

ŞekilSayfa

- 4.15. 2-(4-metoksifenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu ..... 39
- 4.16. 2-(4-t-butilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonları ..... 39
- 4.17. 2-(4-etoksifenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu ..... 40
- 4.18. 2-(4-etilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu ..... 40
- 4.19. 2-(4-klorofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu ..... 41
- 4.20. 2-(4-bromofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu ..... 41
- 4.21. 2-(4-aminofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu..... 42
- 4.22. 2-(4-metilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile titrasyonu ..... 42
- 4.23. 2-(4-nitrofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu..... 43

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1 : Organik Çözücülerin Sınıflandırılması

Çizelge 2.2 : Bazı Çözücülerin Özellikleri

Çizelge 4.1 : Nitrobenzen içinde çeşitli 2-(Süstitüe)-oksazola [4,5-b] Piridin türevlerinin perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötrolizasyon potansiyelleri (mV), pKa değerleri ve dönüm noktasında harcanan asit (ml) değerleri.

Çizelge 4.2 : Nitrobenzen içinde çeşitli 2 - (Süstitüe) - oksazola [4,5-b] piridin türevlerinin perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen değerlerden hesaplanan madde miktarları ve tartılan madde miktarları

Çizelge 4.3 : Asetomitril içinde çeşitli 2-(sibstitüe)-oksazola [4,5-b] piridin türevlerinin dioksonda hazırlanmış perlorikasit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötrolizasyon potansiyelleri (MV), pKa değerleri ve dönüm noktasında harcanan asit (ml) değerleri

Çizelge 4.4 : Asetanitril içinde çeşitli 2-(sibstitüe)-oksazola [4,5-b] piridin türevlerinin dioksan içinde hazırlanmış perlorikasit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen değerlerden hesaplanan madde miktarları ve tartılan madde miktarları

SİMGELER ve KISALTMALAR

B : Baz

E : Potansiyel, mV

HA : Monoprotik asit

Ml : Mililitre

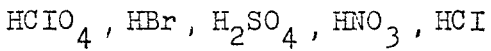
Ynp : Yarı Nötralizasyon potansiyeli

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Geçen yüzyıl içinde, çoğu kimyasal maddenin sulu çözeltisindeki iyonik halleri, iyon hareketlilikleri, iyonik şiddetleri ve bunlardaki farklılıkların karşılaştırılması konusunda yeterli bilgi edinilmiştir. Bununla beraber susuz çözücülerdeki çalışmalar 1950'li yıllara kadar çok az yapılmış, bundan sonraki yıllarda ise bu konuya biraz daha fazla önem verilmeye başlanmıştır. Çünkü dielektrik sabiti geniş bir skalada değişen ve solvatlama kabiliyeti farklı çözücülerdeki çözünen madde, çözücü ilişkilerini özellikle çok saf metal ve metal bileşikleri elde etme süreçlerinde önemlidir.

Bunun yanısıra suda çözünmeyen organik bileşiklerin, asitlik, bazlık, iyon hareketliliği gibi bazı özelliklerinin susuz ortam çözücülerinde incelenmesi de önemlidir.

Su ortamında kuvvetli asitleri asitlik sırasına göre dizmek, suyun seviyeleme etkisi nedeniyle mümkün değildir. Halbuki susuz asetik asit ortamında yapılan çalışmalar kuvvetli asitlerin de kendi aralarında kuvvetlilik sırasına sahip olduğunu göstermiştir.



Ayrıca çok zayıf asitler ve bazlar su ortamında titre edilmemektedir. Bunun nedeni asit ve bazın asitlik ve bazlık sabitlerinin çok düşük olmasının yanısıra suyun 14 pH birimlik bir pH skalasına sahip olmasıdır. Halbuki bazı çözücülerde bu skála 25-30 pH birime kadar çıkabilmekte ve çok zayıf asit ve bazların dönüm noktaları saptanabilmektedir. Bunun yanısıra çok zayıf asitler, bazik karakterli çözücüler içinde, çok zayıf bazlar ise asidik karakterli çözücüler içinde titre edilebilmektedir.

2.konumda heterosiklik halkalar ve sübstitüefenil grupları taşıyan oksazolo piridin türevlerinde bulunan antienflamatuvar, aneljezik ve antipiretik etkiler bazik özellikteki nonsteroid antienflamatuvar ilaçlara kaynak teşkil etmektedir. Bu etkilerin mekanizması henüz kesin değildir. Bu nedenle bunların kimyasal özelliklerinin çeşitli ortamlarda incelenmesi, bu maddelerin özelliklerinin daha iyi tanınmasına yardımcı olacaktır.

Bu çalışmada, daha önce spektrofotometrik yöntemle asitlik sabitleri tayin edilen 2-(sübstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinin potansiyometrik olarak asitlik sabitleri tayin edilmek istenmiş ve protonlama merkezleri sayısına bağlı eşit dönüm noktaları gözlenip gözlenemeyeceği araştırılmak istenmiştir.

Çok zayıf baz olan bu maddelerin potansiyometrik titrasyonu için uygun çözücü ortamı araştırılmış ve yapılan literatür taramasında zayıf bazların potansiyometrik titrosyonu için nitrobenzen ve asetonitrilin uygun çözücü olduğu görülmüştür. Bu nedenle 2-(sübstitüe)-oksazola [4,5-b] piridinin dokuz türevi çözücü olarak nitrobenzen titre edici olarak da susuz perklorik asitin nitrobenzondaki çözelti ile potansiyometrik olarak titre edilmiş, ayrıca bu maddeler asetonitril içinde çözülerek perklorik asitin dioksandaki çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonu tekrarlanmıştır. Böylece titrasyonda kullanılan çözücülerin asitlik sabitlerini nasıl etkileyebileceği aydınlatılmak istenmiştir.

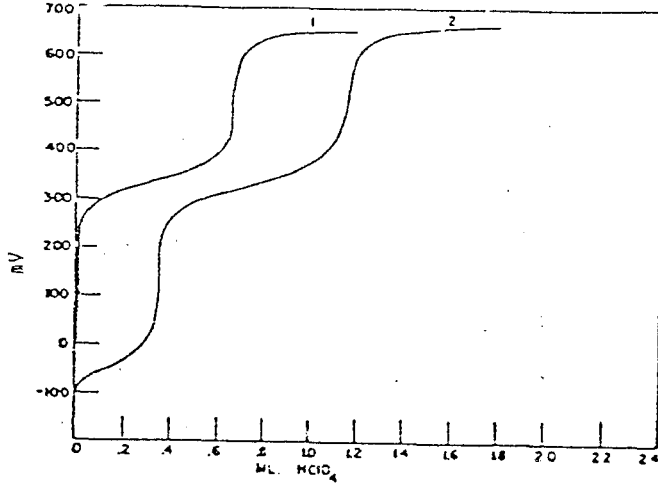
## 2.1. Susuz Ortam Çalışmalarının Tarihçesi

Susuz ortamda, teorik ve pratik önemi olan ilk makale 1910 yılında Folin ve Wentwort tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada, yağ asitlerinin kloroform, karbontetraklorür, benzen toluen gibi çözücülerde, fenalftalein indikatörü yanında sodyum alkoksitle titrasyonu için bir yöntem vermiştir (Folin ve Wentwort, 1910; Fritz, 1973). Ancak bu yöntem o zamanlarda çok az ilgi görmüş ve bir müddet bu konu ile ilgili makale yayınlanmamıştır.

1947 yılında Witschonke ve Kraus nitrobenzende bazı maddelerin iletkenlikleri ve bazikliği üzerine çalışmalar yapmış ve bu çözücü de elektrotların özelliklerini incelemişlerdir. Aynı zamanda asetik asit, metanol, avetonitril ve nitrometan gibi diğer çözücüler içinde bulunan değerlerle nitrobenzendeki değerleri karşılaştırmışlardır (Witschanke ve Kraus, 1947; Frits, 1973).

1953 yılında, susuz ortamdaki çalışmalara büyük emeği geçen James S. Fritz'in bir makalesi yayınlanmıştır (Fritz, 1953). Bu makalede, farklı bazikliğe sahip amin karışımlarının ayrı ayrı dönüm noktası verecek şekilde analizine ait titrasyonların teorisi tartışıl- ve aromatik ve alifatik amin karışımlarının analizine ait örnekler verilmiştir. Ayrıca primer ve sekonder amin karışımlarının da 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 2.1, Titrasyonlarda çözücü olarak asetonitril, aretonitril-asetik asit karışımı, titre edici olarak da perklorik asit çözeltisi kullanılmıştır.





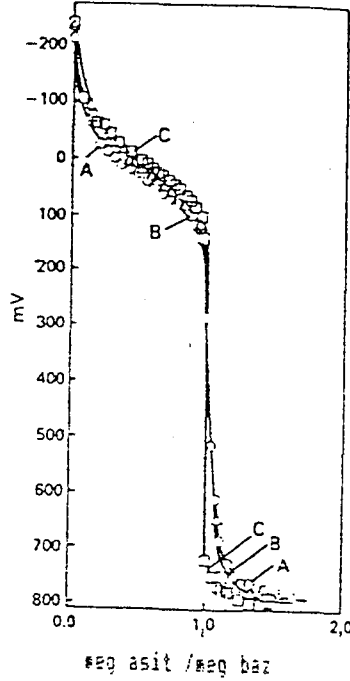
Şekil 2.1. Asetonitrilde titrasyonlar, 1. Bütilamin + salisilaldehit, 2. Bütilamin + dibütilamin + salisilaldehit.

Bir ilaç firmasında çalışan ciaccio ve arkadaşları, farmakolojide çok yaygın olarak kullanılan 1-4 disübstitüe piperazinlerin susuz ortamda, hızlı, basit ve ucuz olarak tayin edilebileceği 1957 yılında yayınladıkları çalışmada belirtmişlerdir (Ciaccio vd, 1957). Bu çalışmada çözücü olarak asetik asit, nitrometan ve asetonitril, titre edici olarak da perklorik asit kullanmışlardır.

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

Gündüz ve arkadaşları yine 1986 yılında yayınladıkları bir başka makalede alifatik aminlerin nitrobenzen ortamındaki baziklik sırasını incelemişlerdir (Gündüz vd, 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 2.2 de verilmiştir.

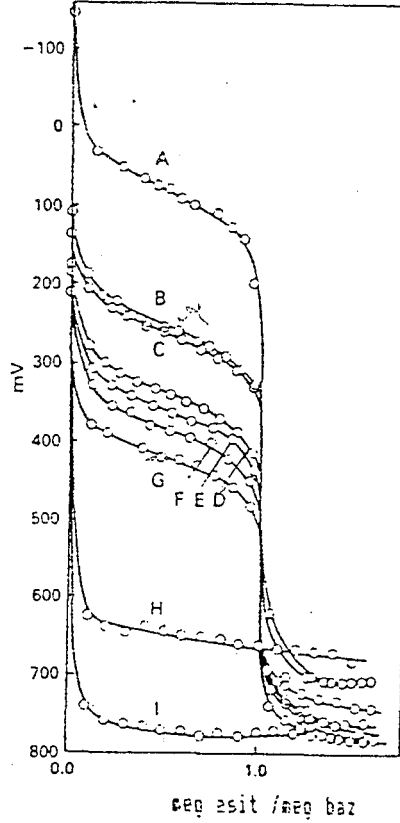


Şekil 2.2. n-Bütil aminlerin nitrobenzen ortamında perklorik asitle titrasyonu A. n-BuNH<sub>2</sub>, B. n-Bu<sub>2</sub>NH, C. n-Bu<sub>3</sub>N

Makalede aminlerdeki alkil grubunun sayısının artmasının genelde bazikliği artırıcı yönde ve alkil grubunun büyüklüğündeki artışın ise genelde bazikliği azaltıcı yönde etki ettiği sonucuna varılmıştır.

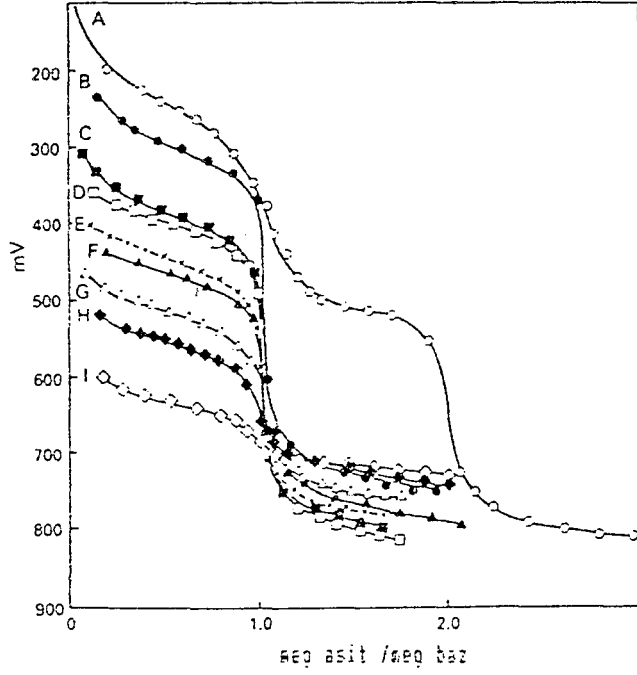
Gündüz ve arkadaşları tarafından 1986 yılında yayınlanan bir diğer makalede, nitrobenzen ortamında anilin, N-alkil ve N-aril sübsti-tüe anilinlerin bazlık sıralarının nasıl değiştiği incelenmiştir (Gündüz vd 1986). Çalışmacılar bu amaçla söz konusu maddeleri perklorik asitle potansiyometrik metot kullanarak titre etmişler ve ynp değerlerini tayin etmişlerdir. Makalede, anilin türevlerinin titrasyon

eğrileri toplu olarak verilmektedir (Şekil 2.3).

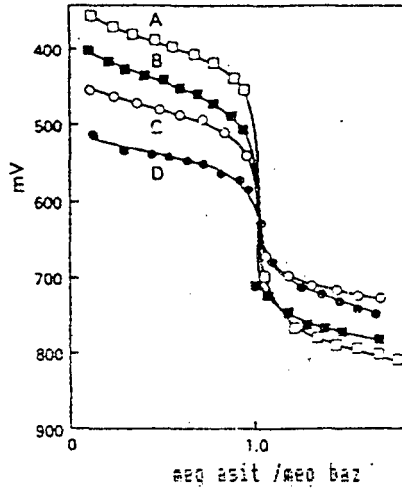


Şekil 2.3: Anilin ve anilin türevlerinin nitrobenzen ortamında potansiyometrik titrasyonu A. Amonyak, B. pirindin, C. N,N-dietilanilin, D. N,N-dimetilanilin, E. N-etilanilin, F. N-metilanilin, G. anilin, H. difenilamin, I. trifenulamin

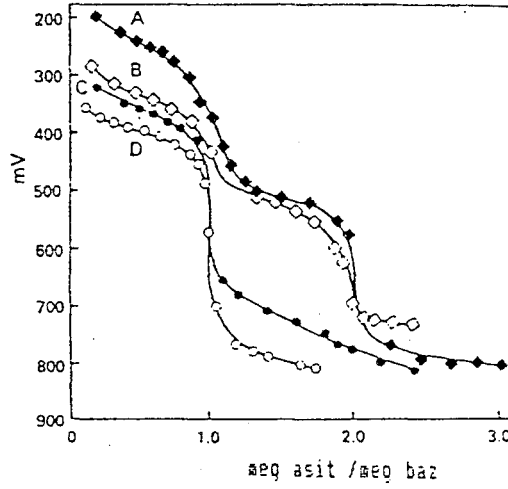
1987 yılında, anilin bazlığına süstitüenflorin etkisinin incelendiği bir diğer makale yayınlanmıştır (Gündüz vd, 1987). Bu çalışmada anilin,  $o^-$ ,  $m^-$ ,  $p^-$  yerlerine metil-, amino-, hidroksi-, klor-, brom-, iyot-, nitro- ve karboksi grupları bağlanmasıyla hazırlanan türevlerin nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu yapılmıştır. Titrasyon eğrileri Şekil 2.4- 2.5- 2.6'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Anilin ve anilin parasüstitüe türevlerinin nitrobenzendeki potansiyometrik titrasyon eğrileri, A. p-aminoanilin, B. p-hidroksianilin, C. p-metilanilin, D. anilin, E. p-kloranilin, F. p-bromanilin, G. p-iyotanilin, H. p-karboksianilin, I. p-iyotanilin



Şekil 2.5. Anilin ve anilin türevlerinin nitrobenzen ortamındaki potansiyometrik titrasyon eğrileri, A. Anilin, B. p-kloranilin, C. m-kloranilin, D. o-kloranilin.



Şekil 2.6. Anilin ve aminoanilinlerin nitrobenzen ortamında potansiyometrik titrasyon eğrileri, A. p-aminoanilin, B. m-aminoanilin, C. o-aminoanilin, D. anilin

Gündüz ve arkadaşlarının 1987 yılında yaptığı başka bir çalışmada, simetrik alifatik diaminlerin salisil aldehitte verdiği Schiff bazlarının asetonitril, nitrobenzen ve asetik asit ortamında, perklorik asitle potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen sonuçlardan  $\text{CH}_2$  grubunun artmasıyla titrasyon eğrilerinin şeklinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Ayrıca asetik asitin kuvvetli bir seviyeleme etkisinin olduğunu rapor etmişlerdir (Gündüz vd, 1987).

## 2.2. Asit Baz Kavramları

Asit baz kavramları başlıca üç teori ile açıklanır. Bu teoriler kısaca şöyledir;

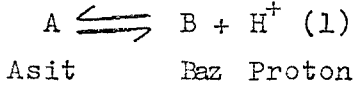
### 2.2.1. Arrhenius Teorisi;

Çözeltinin asitliği hidrojen iyonları ile bazlığını da hidroksil iyonları ile açıklar. Nötralleşmeyi ise su ve tuz meydana getir-

me olarak tanımlar.

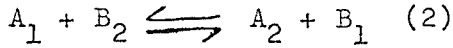
### 2.2.2. Bronsted Teorisi;

Bu tanıma göre proton veren bileşikler asit, proton alabilen bileşikler ise baz olarak açıklanır. Bu açıklamaya giren asitlere "proton asitleri" denir.



Asit ve onun bazı konjuge çift oluşturur.

Bu teorinin çözücünün rolünü iyi bir şekilde açıklar.



$A_1$  asidi ne kadar kuvvetli ve  $A_2$  asidi zayıfsa (2) eşitliğindeki reaksiyon o ölçüde sağa kayar.

### 2.2.3. Lewis Teorisi;

Bu teoriye göre elektron çifti verebilen maddelere baz, elektron çifti alıp koordine kovalent bağ oluşturursa asit olarak açıklanır.

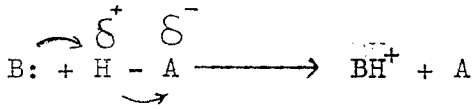
Nötrallaşma ise asit ve bazın koordine kovalent bağ oluşturmak için biraraya gelmesi olarak tanımlanır.

### 2.2.4. Proton Asitlerinin ve Bazlarının Reaktivitelerini Etkileyen Etkenler;

#### 2.2.4.1. Elektronegativitenin ve Atom Boyutlarının Asitliğe ve Bazlığa Etkileri;

Organik monoprotik asitleri H-A olarak ifade edersek, A atomunun elektronegativitesinin asitliği etkileyen en temel etkilerin

başında geldiği belirtilebilir. A atomunun elektronegativitesi ne denli fazla ise, H-A bileşiklerine ilişkin asitlik o denli fazla olur. Zira A atomunun elektronegativitesi arttıkça bağ polarizasyonu artar. Farklı bir ifade ile H-A kovalent bağına ilişkin iyonik karakterin A atomunun elektronegativitesindeki artışa bağlı bir artış gösterir. Buna göre, H-A molekülünden baz görevini üstlenecek bir moleküle (B:), protonun aktarılmasının daha kolay gerçekleşeceği görülür.



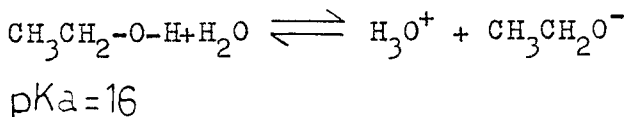
#### 2.2.4.2. Asitliği ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Etkenler;

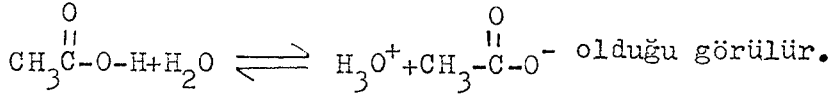
Temel Yapıya bağlı olan fonksiyonel gruptaki atomların konumları, özellikleri ve düzenlenmeleri asitliği ve bazlığı etkileyen temel etkenlerdendir. Bu etkenler "yapısal etkenler" olarak açıklanır. Yapısal etkenleri 5 grupta inceleyebiliriz.

- 1- Rezonans Etkileri
- 2- İndüktif Etkiler.
- 3- Hibritleşme Etkileri
- 4- Hidrojen Bağlanması Etkileri
- 5- Sterik Etkiler

##### 2.2.4.2.1. Rezonans veya Mezomerik Etkiler

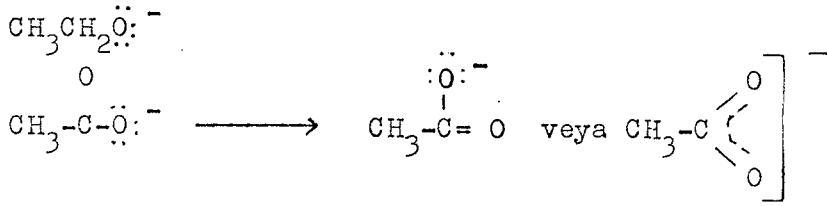
Bu etkiyi açıklamak için etanol ve etanol ve etanoik asidin asitlikleri karşılaştırılsa,





$$\text{pKa} = 4,6$$

Asitlere bakıldığında etanoik asit etanolden yüz milyar kez asidik olduğu görülür. Bu fark konjuge bazın kararlılığından kaynaklanır. Etoksi anyonunun kararlılığını sağlayan bir etki olmasına rağmen, etanoat anyonunun rezonans kararlılığı vardır.



#### 2.2.4.2.2. İndüktif Etkiler

İndüktif etki bir bağ veya grubun sigma bağları aracılığı ile komşu bağlara polarizasyon kazandırmasıdır. Eski yüke sahip grup veya atomlarla eksi yüklü reaktif merkeze doğru yönelmiş polar grupların, elektron itici indüktif etkileri vardır. İndüktif elektron itici gruplar  $\text{I}^+$ , indüktif elektron çekici gruplar ise  $\text{I}^-$  ile gösterilir.

İndüktif elektron çeken gruplar ( $\text{I}^-$ ) esitliği arttırırken bazlığı ise azaltırlar. İndüktif elektron çeken gruplar ( $\text{I}^-$ ) elektron yoğunluğunu kendi üzerine çekerek, elektron yoğunluğunu azaltır ve yapıyı kararlı kılar, bu da anyonun kararlılığına dolayısıyla asitliğin artmasına neden olur. Baziklik açısından bu durum bazikliğin azalmasına neden olur.

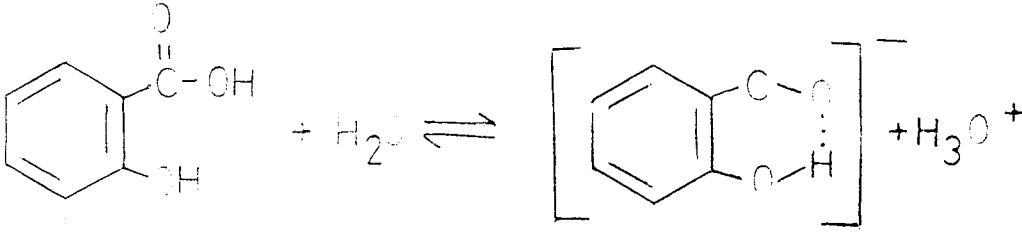
İndüktif elektron iten gruplar ( $\text{I}^+$ ) ise anyonun elektron yoğunluğunu daha da arttıracaktır, bu da anyonun kararsız olması ve asitliğin azalması anlamına gelir. Baziklik açısından bu durum düşünülür.



ğünde elektron yoğunluğunun artması ile bir çift elektron verme yatkınlığı artacak dolayısıyla bazikliğin artmasına sebep olacaktır.

#### 2.2.4.2.3. Hidrojen Bağlanması

Molekül içi H- bağlanması asitliği arttırıcı, bazikliği azaltıcı bir etki gösterir.



Oluşan anyon, molekül içi H-bağlanmasından dolayı daha kararlı hale gelmiştir. Anyonun kararlı olması ise asitliğin artmasına neden olur. Baziklik açısından ise H- bağlanması elektron sunabilirliğini engelleyeceğinden bazikliği azaltır.

#### 2.2.4.2.4. Hibridizasyon Etkisi

Organik bir bazın bazikliği ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu hibrit orbitalere göre değişir. Ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitalde S karakteri arttıkça baziklik azalır. Ortaklaşmamış elektron çifti S p<sup>3</sup> hibrit orbitalinde ise baziklik en fazla S p<sup>2</sup> de ise dahi az ve s p hibrit orbitalinde ise baziklik en az olacaktır. Bir orbitalde S karakteri arttıkça bu orbital elektronlarının

daha sıkı tutulmaları söz konusudur. Ortaklaşmamış elektron çiftinin merkez atom tarafından sıkı tutulmaları bu elektronların Lewis asitleri ile bağ kurabilme yatkınlıklarını, dolayısıyla bazikliği azaltır. Asitlik açısından düşünülürse, en fazla asitlik  $sp$  hibritleşmiş bileşiklerde, en az asitliğin ise  $sp^3$  hibritleşmiş bileşiklerde olduğu görülür.

#### 2.2.4.2.5. Sterik Etkiler

Proton asit-baz reaksiyonları sterik etkilere çok duyarlı değildir. Protonun son derece küçük bir iyon olması nedeniyle, bir molekülden ayrılarak ikinci moleküle bağlanması her iki molekül açısından önemli bir hacim değişikliğine neden olmaz. Bir bileşiğin birincil, ikincil, üçüncül olmaları durumundaki asitlik ve bazlık birbirine yakındır. Ancak sterik yönden oldukça engelli bir bileşikte protonun ayrılması sonunda oluşan anyonun çözücü molekülleri tarafından iyi solvatize edilememesinden kaynaklanan sterik etkiden dolayı asitlik, azalma gösterir.

Sterik etkinin asit ve bazların kuvvetlerini etkilememelerinin bir diğer dolaylı yoluda rezonansı engellemeleridir (Zor, 1986; Öğretir, 1988).

#### 2.2.4.3. Asitliğe ve Bazlığa Çözücü Etkisi

Organik bileşiklerin asitlikleri veya bazlıkları içinde çözündükleri çözücünün niteliklerine bağlıdır. Çözücünün asitlik veya bazlık kuvveti, çözünen asidin veya bazın kuvvetini etkiler. Ayrıca çözücünün iyonize etme gücü de, çözünen asitlerin veya bazların kuvvetlerini etkileyen önemli bir etkidir. Diğer taraftan çözücünün iyonize

etme gücü ise, dielektrik sabitinin yüksekliğine ve iyonları solvate edebilme özelliklerine bağlıdır.

Etanoik asidin su ve benzen içindeki asitliklerini kıyaslandığında, su içinde  $pK_a = 4,76$  iken benzen içindeki asitlik ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu durum benzenin dielektrik sabitinin çok küçük ( $\epsilon = 2,3$ ) olmasının yanısıra bazik özellik göstermemesi ve iyonları solvate edememesinden kaynaklanır.

Suyun birçok madde için iyi bir çözücü olmasına rağmen, organik bir asit veya bazın suda çözünmemesi veya  $pK_a$  ve  $pK_b$  değerlerinin 14-0 bölgesinin dışında olmaları durumunda su içinde  $pK_a$  veya  $pK_b$  değerlerini bulmak güçtür. Bu durumda susuz ortam veya su-çözücü karışımlarında asitlik ve bazlık sabitleri tayin edilir.

### 2.3. Susuz Ortam Reaksiyonları

Suyun çözücü olarak kullanılmadığı veya çok düşük oranlarda kullanıldığı reaksiyonlara susuz ortam reaksiyonları denir (Gündüz, 1987).

Su, bol ve ucuz olarak temin edilebilmesi, canlılar için tehlikesiz ve dielektrik sabitinin büyük olması nedeniyle titrimetrik analizlerin gelişmesinde önemli rol oynamış ve yirminci yüzyılın başlarına kadar sulu ortam reaksiyonları güncelliğini korumuştur. Ancak yirminci yüzyılın başlarından sonra bilim ve teknolojideki gelişmelere su ortamındaki reaksiyonlar cevap verememeye başlamış ve bilim adamlarını sudan başka çözücülerde meydana gelen reaksiyonları araştırmaya itmiştir.

Suyun yetersiz kaldığı durumları şu şekilde sıralayabiliriz;

a) Bir çok organik bileşik suda az çözünmekte veya hiç çözünmemektedir, aminler ve fenoller buna örnek olarak verelebilir.

b) Açıl kolörürü ve asitanhidriti gibi bazı bileşikler su ile reaksiyona girerler.

c) Su, yüksek dielektrik sabitine sahip amfiprotik bir çözücüdür. Su içinde en kuvvetli asit  $H_3O^+$  dur ve bu asit anilin gibi çok zayıf bazların titrasyonu için yeterli kuvvette değildir. Aynı zamanda  $HClO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HBr$  gibi yapıları farklı, dolayısıyla asitlik güçleri farklı olması gereken asitlerden su çözümlerinde  $H_3O^+$  iyonu verilir, dolayısıyla bütün bu kuvvetli asitler su ortamında aynı kuvvette görünürler buna suyun "seviyeleme etkisi" denir.

Aynı şekilde, su içinde en kuvvetli baz da  $OH^-$  dir ve bu da fenol gibi zayıf asitlerin titrasyonu için yeterli kuvvette sahip değildir.

d) Farklı iki asit veya baz grubunu aynı molekül üzerinde bulunduran bileşiklerin pekçoğu sulu ortamda birbirinden bağımsız olarak titre edilememektedir.

Bu nedenle sudan başka çözücüler çoğu zaman tercih edilirler.

Susuz ortamın sulu ortama üstünlükleri şöyle sıralanabilir.

a) Suda çözünmeyen organik maddelerin tayini yapılabilir.

b) Seviyeleme etkisi ortadan kalktığı ve bazı çözücülerde farklı bölgelere kaydığı için, su ortamında aynı şiddette görülen bazı asit ve bazların kuvvetlilik sıralaması tespit edilebilmektedir.

c) Suyun çalışma aralığı pH aralığı 14 dür. Halbuki susuz ortam çözücülerini ile 25-30 pH birimlik bir aralıkta çalışmak mümkün olmaktadır. Bu da birkaç fonksiyonlu grubu içeren nokta veya madde karışımlarının dönüm noktalarının bir skolada görülmesini sağlamaktadır.

d) Sulu ortamda sadece Bronsted asitleri titre edilebildiği halde sulu ortamda hem Bronsted hem de Lewis asitleri titre edilebil-

mektedir.

e) Su ortamında bozunan bazı ilaç aktif maddelerinin titrasyonu susuz ortamda yapılabilmektedir.

f) Çeşitli organik çözücüler karıştırılarak dielektrik sabiti farklı pekçok yeni çözücü sistemleri elde edilebilmektedir.

g) Suda çözünse bile ayrışma sabiti  $10^{-8}$ 'den daha küçük asit ve bazlar sulu ortamda titre edilemezler. Bunların titrasyonu uygun susuz ortamda olanaklıdır.

### 2.3.1. Susuz Ortamda Kullanılan Çözücüler ve Özellikleri

Organik çözücülerin sınıflandırılması:

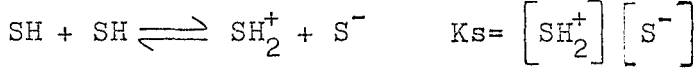
İlk olarak Bronsted 1938 yılında, organik çözücülerini, asidik ve bazik özelliklerini temel alarak dört ana gruba ayırmıştır. 1968 yılında ise Davis, Bronsted'in yaptığı sınıflandırmayı genişletmiş ve her bir sınıfın, dielektrik sabiti 20'den büyük ve küçük çözücüler diye ikiye ayırmıştır. Ayrıca, çok düşük bir elektrik sabitinden dolayı, içinde iyonik dengelerden bahsedilemeyen çözücüler, inert çözücüler diye ayrı bir sınıfta toplanmıştır. Bu sınıflama geniş bir şekilde örnekleriyle çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Kolthoff, 1974).

Çizelgede geçen çözücülerin sınıflandırmasında kullanılan bazı terimler sırasıyla şöyle açıklanabilir.

Anfiprotiklik, çözücünün hem asidik hem de bazik karakterinin olduğunu ifade etmektedir. Su gibi, hem asidik hem de bazik karakteri benzer olan çözücüler nötral, sudan daha kuvvetli asit ve daha zayıf baz özelliği gösteren çözücüler protojenik, sudan daha kuvvetli baz daha zayıf asit özelliği gösteren çözücüler ise protofilik çözücüler olarak adlandırılmıştır.

Amfiprotik çözücüler genel olarak SH şeklinde gösterilirler.

Böyle çözücüler,



otoprotoliz dengesiyle tanımlanırlar. Dengedeki  $SH_2^+$  ya iyonyum iyonu,  $S^-$  ya ise iyat iyonu adı verilir. Aprotiklik ise pratikte otoprotoliz dengesi meydana getirmeyen ve çok zayıf asitlik gücüne sahip çözücülerini ifade etmektedir. Ayrıca Çizelge 2.1'deki örnekler incelenecek olursa DMSO' in hem amfiprotik amfiprotofilik çözücüler sınıfında , hem de aprotik dipoler protofilik çözücüler sınıfında yazıldığı görülür. DMSO'in Dimsel isminde kararlı bir iyat iyonunun olduğu bilinmektedir. (Price and Whiting, 1963; Kolthoff, 1974'den). Dolayısıyla DMSO'in amfiprotik karakteri vardır. Ancak daha önceki literatürde aprotik olarak sınıflandırıldığı ve bundan sonra da karışıklığa neden olmamak amacıyla aprotik çözücüler sınıfına dahil edilmektedir(Kolhoff, 1974).

Çizelge 2.1. Organik Çözücülerin Sınıflandırılması

		Tip no		Örnekler
Amfiprotik	Nötral	1a	+	Su, metanol
		1b	-	t-bütanol, S-hekzanol
	Protojenik	2a	+	$H_2SO_4$ , HF, HCOOH
		2b	-	HAc
	Protofilik	3a	+	DMSO, formamid, tetrametilüre
		3b	-	Etilendiamin, tetrametil guanidin

		Tip no	Örnekler
Aprotik	Dipolar	4a	DMF, DMSO
	protofilik		
	Dipolar	5a	asetonitril, aseton, nitrometan
	protofobik		
	Inert	5c	alifatik hidrokarbonlar, CCl <sub>4</sub> , benzen

a) ' lar dielektrik sabiti 20' den büyük, -' ler ise 20' den küçük olanlar.

Ayrıca çizelgede görülmemekle birlikte pekçok inorganik çözücü de susuz ortam olarak kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak pekçok erimiş inorganik halojen tuzları verilebilir.

#### 2.3.1.1. Çözücü Seçerken Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar

Asit baz reaksiyonlarında çözücünün aktif rolü vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz.

1. Çözücünün dielektrik sabiti büyük olmalıdır.
2. Küçük autoprotoliz sabitine sahip olmalıdır. Titrasyonlarda geniş potansiyel bölgesi sağlamak için bu gereklidir.
3. Çözücünün asidik ve bazik özelliği asit baz titrasyonlarında önemlidir. Zayıf asitlerin titrasyonunda zayıf bazik çözücüler, zayıf bazların titrasyonunda zayıf asidik çözücüler kullanılmalıdır.
4. Pekçok maddeyi çözmelidir.
5. Çözücü asidik ve bazik safsızlıklar içermemelidir.
6. Kolayca bulunabilmeli ve ucuz olmalıdır.
7. Çok uçucu ve viskoz olmamalıdır.

Çizelge 2.2. Bazı Çözücülerin Özellikleri

Çözücü	Dielektrik Sabiti D	Autoprotolysis Sabiti $pK_{(SH)}$	Kaynama Nok.	Erime Nok.	Yoğunluk g/ml
Asetikasit	6,1	14,45	118	16,5	1,050
Asetonitril	36,0	32,2	82	-45	0,777
Kloroform	4,8	--	61	-64	1,498
D.M.F.	36,7	18,0	153	-61	0,944
D.M.S.O.	46,7	33	189	18	1,101
Etanol	24,3	19,5	78	-117	0,789
Nitrobenzen	36,0	--	210	5	1,196
Etilendiamin	12,9	15,3	117	8,5	0,900
Formamid	109	16,8	69	-94	0,659
Metanol	32,6	16,7	65	-98	0,792
Nitrometen	35,8	--	101	-29	1,131
Piridin	12,3	--	115	-42	0,987
Toluen	2,38	--	111	-95	0,868
Su	78,3	14,0	100	0	0,9982

### 2.3.2. Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılan Titre Ediciler

#### 2.3.2.1. Asidik Titre Ediciler

**Perklorik Asit:** Perklorik asit en kuvvetli asitlerden birisidir.

Pekçok organik çözücüde çözünür ve dioksan, asetik asit, nitrobenzen gibi çözücülerde de kararlıdır. 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 içindeki su, asetonhidrit kullanılarak uzaklaştırılmalıdır. Primer ve sekonder aminler asetonhidrit ile asetillenmiş bileşikler meydana getirdiği için, bunların titrasyonu yapılacaksa aset anhidritin fazlasından kaçınılmalıdır (Fritz, 1973).

Asetik asit 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 (Fritz, 1973)

Sülfirik Asit: Su içinde perklorik asit ile aynı kuvvette olan sülfirik asit, asetik asit ortamında daha zayıf bir asittir. Sülfirik asitin asetik asit içindeki ayrışma sabiti  $10^{-7,24}$  dır.

Sülfonik Asitler: p-Toluen sülfonik asit ve diğer sülfonik asitler bazların titrasyonlarında kullanılmaktadırlar. Bunlar perklorik asitten daha zayıf asitlerdir (Fritz 1973).

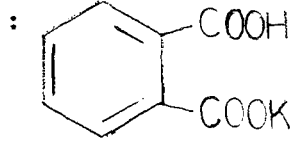
Lewis Asitleri: Çeşitli bazların titrasyonunda Lewis asitleri kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $SnCl_4$ , ve  $TiCl_4$ 'ü sayılabilir.

Diğer Asidik Titre Edeciler: Literatürde bugüne kadar pek rastlanamayan pikrik asit ve 3,5-dinitrobenzoik asidi asidik titre ediciler sınıfına dahil etmek mümkündür. Bu asitlerin nitrobenzende hazırlanmış çözeltileri, nitrobenzen ortamındaki titrasyonlar için titrant olarak kullanılmıştır (Gündüz vd, 1991).

### 2.3.2.2. Asidik Titre Edicilerin Ayarlanması

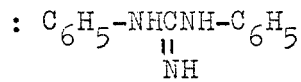
Bu amaçla en çok kullanılan primer standart madde potasyum asit ftalatdır. Kullanılan diğer primer standartlar ve formülleri aşağıda verilmiştir.

Potasyum asit ftalat

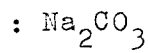


Tris (hidroksimetil) aminometan :  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$

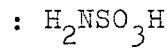
Difenil guanidin



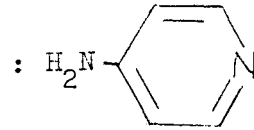
Sodyum Karbonat (Susuz)



Sülfamik Asit

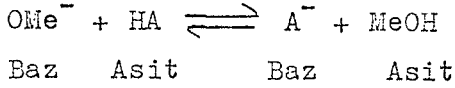


4-Aminopiridin



### 2.3.2.3. Bazik Titre Ediciler

Alkali Metal Bazları: Potasyum ve sodyumhidroksitin alkolde hazırlanmış çözeltisi zayıf asitler için iyi bir titre edicidir. Ayrıca zayıf asitler için sodyum ve potasyum metoksit de 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.



Kuaterner Amonyum Hidroksit: Potansiyometrik titrasyonlar için en çok kullanılan bazlar tetrametil, tetraetil, tetrabütil gibi kuaterner amonyum hidroksitlerdir. Bunlar kullanıldığında cam elektrotta alkali hatası meydana gelmemekte ve titrasyon sonucu oluşan tetraalkilamonyum tuzları kullanılan çözücüde genelde çözünmektedir.

Diğer bazik titre ediciler: Tetraalkilomonyum hidroksit ve alkali metal alkoksitlerden daha kuvvetli olan titre edici bazlar da vardır. Higuchi, Concha ve Kuromato alkoller ve diğer oldukça zayıf asitleri titre etmek için lityum alüminyum amid çözeltisini kullanmışlardır (Fritz, 1973)

#### 2.3.2.4. Bazik titre edicilerin ayarlanması:

En çok kullanılan primer standard madde benzoik asittir. Ancak sodyum ve potasyum metoksitle yapılan titrasyonlar da jelatinimsi çökelekler vererek indikatörün renk değişimini bozduğundan, benzoik asit yerine 2,4-dinitrobenzen sülfonil klorür'ün primer standard olarak kullanılması Nukhija ve Boparai tarafından teklif edilmiştir (Nukhija ve Boparai, 1980).

#### 2.3.3. Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılan Yöntemler

Susuz ortam titrasyonlarında başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar potansiyometrik, konduktametik ve spektrofotometrik metodlardır. Bu çalışmada potansiyometrik yöntem kullanıldığından bu yöntem açıklanmaya çalışılmıştır.

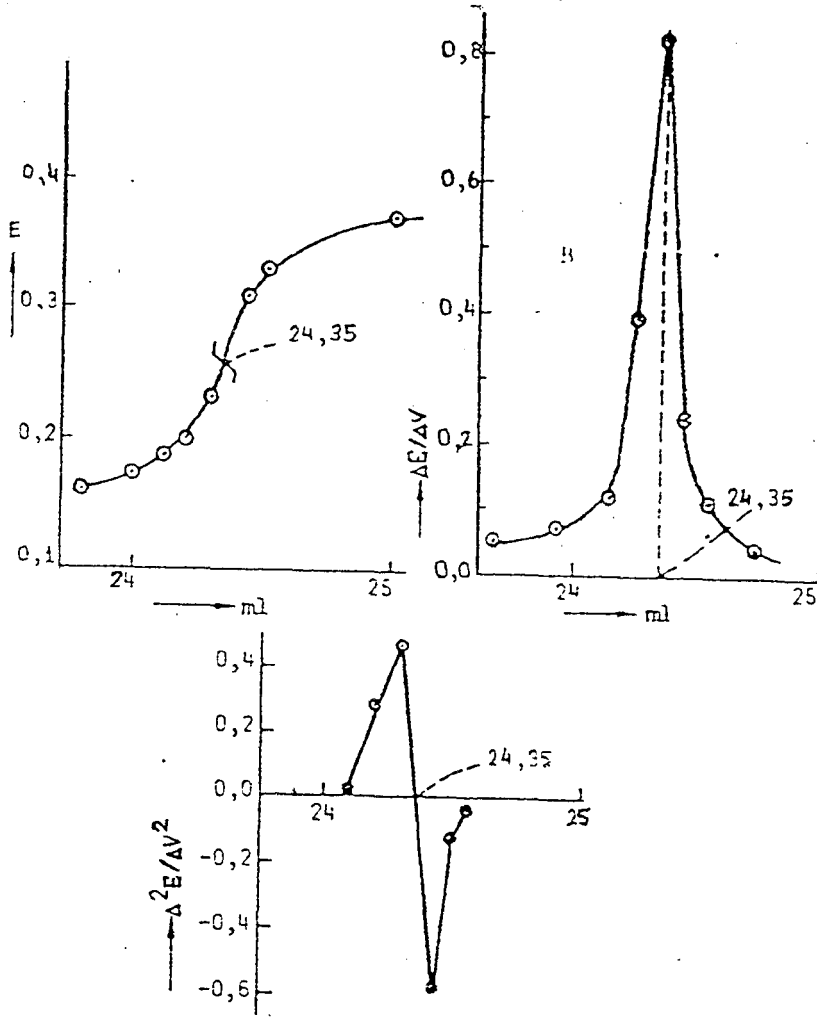
### 2.3.3.1. Potansiyometrik yöntemler:

Potansiyometrik titrasyon, titrantın her ilavesinden sonra potansiyel ölçülmesi üzerine kurulmuş bir yöntemdir. Potansiyometrik titrasyon yöntemi genellikle zayıf asit ve bazlara, karışımlara ve bilinmeyen kuvvetteki asit veya baz içeren örneklere uygulanabilir. Bu yöntem benzen, kloroform, dioksan gibi dielektrik sabiti çok küçük olan çözücüler hariç, pek çok organik çözücüde yapılan tayinlerde kullanılabilir. Çok düşük dielektrik sabiti çözücülerde alet yüksek elektriksel direnç gösterdiğinden kararlı potansiyel okumaları elde etmek mümkün olmayabilir.

Susuz ortamlarda yapılan potansiyometrik asit baz titrasyonlarında da pH-metrelerin kullanılması mümkündür. pH-metreler kullanıldığı zaman pH skalası değil genellikle mV skalası kullanılır.

Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktası çeşitli şekillerde tespit edilebilir. Bunlar şöyledir:

- a) E-ml grafiğinden,
- b) E/ V - ml grafiğinden,
- c)  $\frac{2E}{2V}$  - ml grafiğinden (Gündüz 1990),



Şekil 2.7. Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktasının bulunması.

Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri: Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin şekilleri ortamda yürüyen reaksiyon hakkında önemli ip uçları verir. Bu eğrilerin şekilleri çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar başlıca şöyledir.

- Titrantın ve titre edilenin asitlik veya bazlık kuvveti,
- Titrantın ve titre edilenin direşimi,

c) Çözücünün cinsi (dielektrik sabiti, dipol momenti, hidrojen bağı yapıp 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.

Çözücünün HA asiti ile hidrojen bağı yapması şöyle olur;

1) Çözücü hidrojen bağı akseptörü olarak davranır,

2) Çözücü hidrojen bağı donörü olarak davranır. Çözücünün hid-

Çözücünün hidrojen bağı akseptörü olarak davranması iki şekilde olur:

a) Çözücü yeterince bazik değilse, HA asiti ile hidrojen bağı verir ve onu sabitleştirir. Böyle bir asit daha zayıf bir asitmiş gibi davranır ve titrasyon sıçrama aralığı küçülür. Dönüm noktası tesbiti güçleşir.

b) Çözücü yeterince bazik ise hidrojen bağı akseptörlüğü daha ileri giren 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;

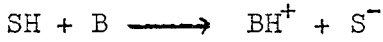
Çözücü molekülü HA asitine değilse onun anyonu olan  $A^-$  anyonuna karşı hidrojen bağı donörü gibi davranır ve  $A^-$  iyonunu sabitleştirir.

Böyle bir durum da HA asiti yine kuvvetli bir asitmiş gibi davranır ve titrasyon eğrisi sıçrama aralığı büyür.

Bir çözücünün B bazı üzerine etkisi HA asiti 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  $\text{S}^-$  bazı-  
mış gibi titre edilir, titrasyon eğrisinin sıçrama aralığı büyür.

Bir titrasyonun doğruluğunu etkileyen başlıca faktörler şöyledir;

- a) Çözücünün solvatlaştırma etkisi
- b) Çözücünün saflığı
- c) Titrantın seçimi
- d) Çalışmacının tecrübesi, bilgi birikimi ve sabrı,
- e) Kullanılan cihazın kalibrasyonu

### 3. DENEL BÖLÜM

#### 3.1. Kullanılan Çözücüler

Bu çalışmada, çözücü olarak nitrobenzen ve asetonitril kullanılmıştır. Kullanılan çözücüler Merck olduğundan ayrı bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

#### 3.2. Kullanılan Titre Ediciler

Titre edici olarak susuz perklorik asitin nitrobenzendeki özeltisi ile susuz perklorik asitin dioksandaki özeltisi kullanıldı. Susuz perklorik asidi hazırlamak için, % 72'lik perklorik asitten 072ml alınıp, 5ml. asetik anhidrite damla damla ve soğutulularak ilave edildi. Bu karışımda 1 ml. alınıp kullanılan çözücü ile 50 ml. ye tamamlandı.

#### 3.3. Titrasyon Düzeninde Kullanılan Aletler

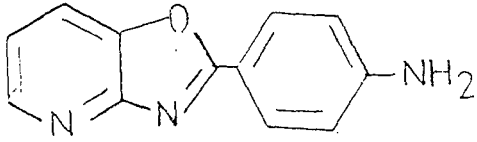
Çalışmada Crison micropH 2001 pH metre, Ikamag RH marka magnetik ısıtıcı karıştırıcı ve Ingold marka cam elektrod kullanılmıştır. Ayrıca 1 ml. atomatik büret ve diğer laboratuvar malzemelerinden faydalanıldı.

#### 3.4. Deneyde Kullanılan Model Maddeler

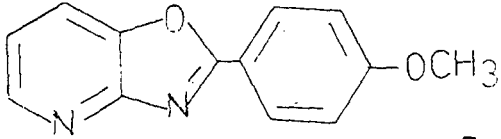
Deneyde kullanılan Oksazolo  $[4,5 - b]$  piridin türevleri Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden, Yalçın, İ. ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlendi.



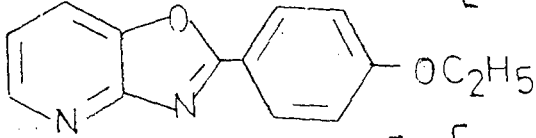
Model maddelerin yapıları şöyledir;



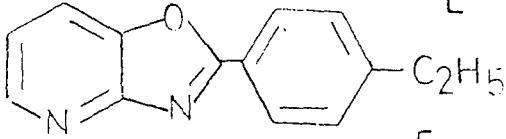
2-(4-aminofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin



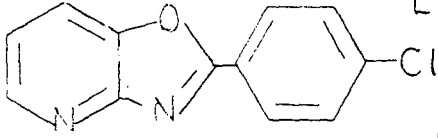
2-(4-metoksifenil)-oksozolo [4,5-b] piridin



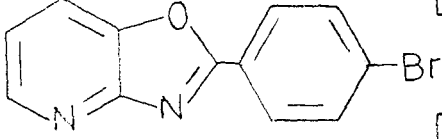
2-(4-etoksifenil)-oksozolo [4,5-b] piridin



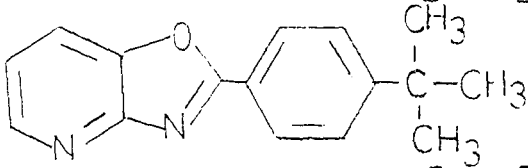
2-(4-etilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin



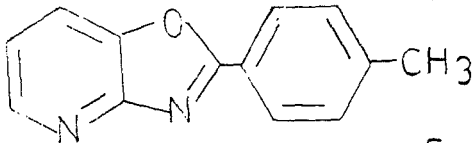
2-(4-klorofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin



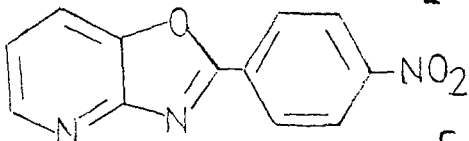
2-(4-bromofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin



2-(4-~~büt~~ilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin



2-(4-metilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin

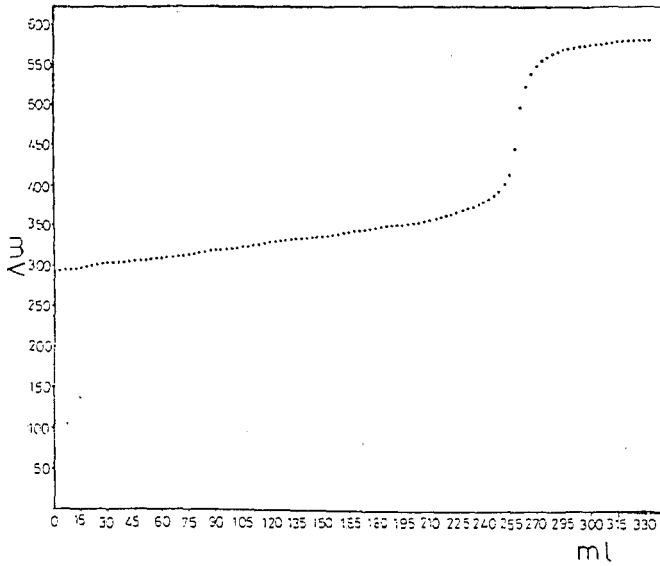


2-(4-nitrofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin

## 4- DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Nitrobenzen İçinde Çözünmüş Susuz Perklorik Asitin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ta Karşı Ayarlanması

0,15 gr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  etüvde kurutulduktan sonra 60 ml. asetik asit içinde çözüldü. Bu çözelti nitrobenzende hazırlanmış susuz  $\text{HClO}_4$  ile titre edildi. Titrasyon sonunda dönüm noktasındaki harcama 270 ml. olarak bulundu. Sonuçta perklorik asidin derişimi 0,010 N olarak hesaplandı. Titrasyon eğrisi Şekil 4.1'de verilmiştir.

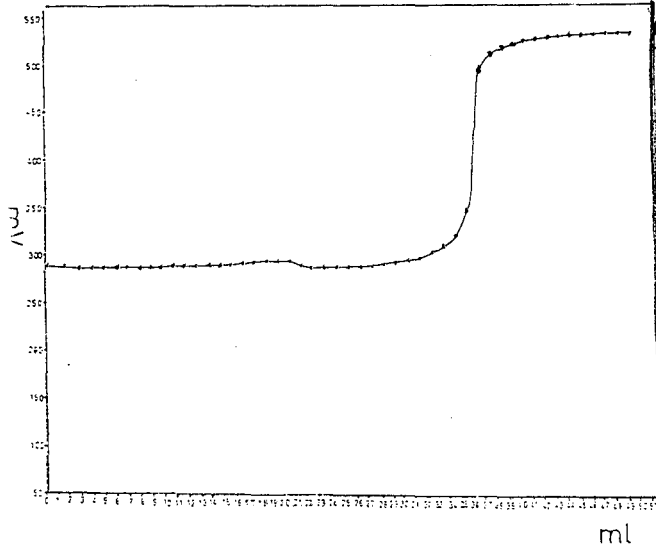


Şekil 4.1. Nitrobenzende hazırlanmış susuz perklorik asidin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ta karşı ayarlanması ile ilgili potansiyometrik titrasyon eğrisi

4.2. Dioksan İçinde Çözünmüş Susuz Perklorik Asidin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ta Karşı Ayarlanması

0,0750 gr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  etüvde kurutulduktan sonra 30 ml. asetik asit içinde çözüldü. Bu çözelti dioksanda hazırlanmış susuz perklorik asit ile titre edildi. Titrasyon sonunda eşdeğer noktadaki harcama 37,034ml. olarak bulundu. Sonuçta, perklorik asidin 0,0382 N. olarak hesaplandı.

Titrasyon eğrisi Şekil 4.2'de verilmiştir.



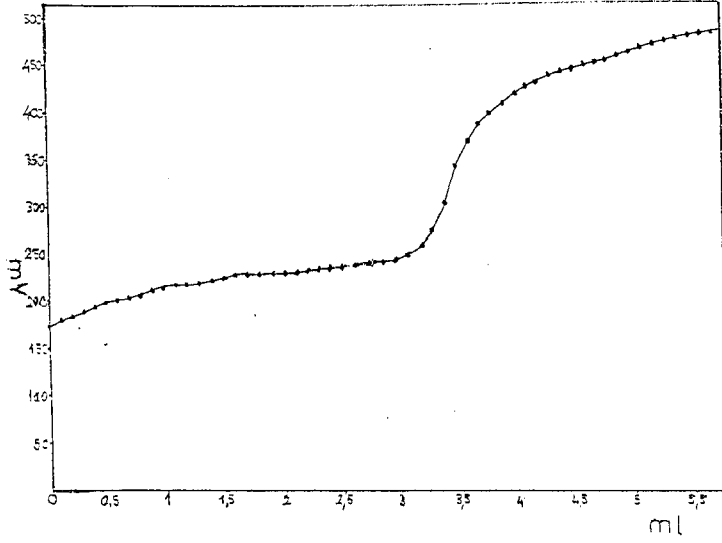
Şekil 4.2. Dioksanda hazırlanmış susuz perklorik asidin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ta karşı ayarlanması ile ilgili potansiyometrik titrasyon eğrisi.

#### 4.3. Nitrobenzen Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

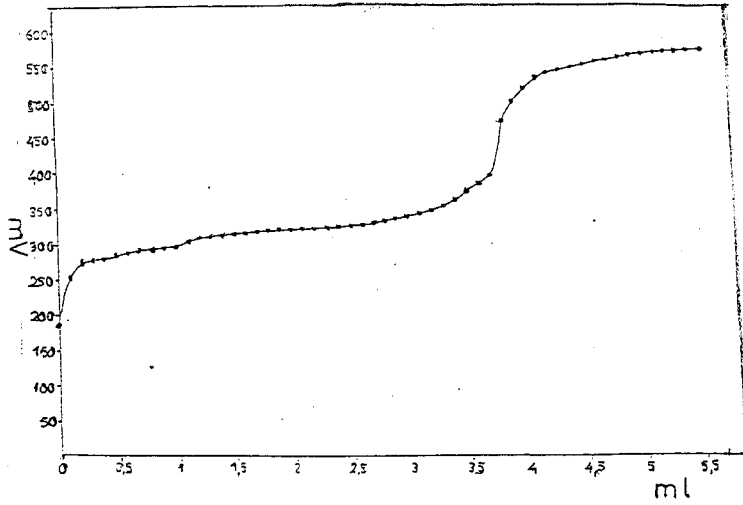
2-(süstitüe)-oksozolo [4,5-b] piridin türevlerinde temel yapı olarak kabul edilen piridin'in 50 ml.'lik  $\sim 10^{-3}$  M'lik çözeltisi ve türev olarak 2-(4-aminofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin çalışıldığından anilin'in  $\sim 10^{-3}$  M'lik çözeltisi 0,01 N'lik nitrobenzende hazırlanmış susuz perklorik asit ile titre edildi. Titrasyon eğrileri Şekil 4.3.4.4'te verilmiştir.

2-(4-metoksifenil)-, 2-(4-t-bütilfenil)-, 2-(4-etoksifenil)-, 2-(4-etilfenil)-, 2-(4-klorofenil)-, 2-(4-bromofenil)-, 2-(4-aminofenil)-, 2-(4-metilfenil)- oksozola [4,5-b] piridin'in 50 ml.'lik  $\sim 10^{-3}$  N'lik çözeltileri 0,01 N'lik nitrobenzende hazırlanmış susuz perklorik asit ile titre edilmişlerdir. İlave edilen perklorik asit hacmine karşı okunan mV değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde

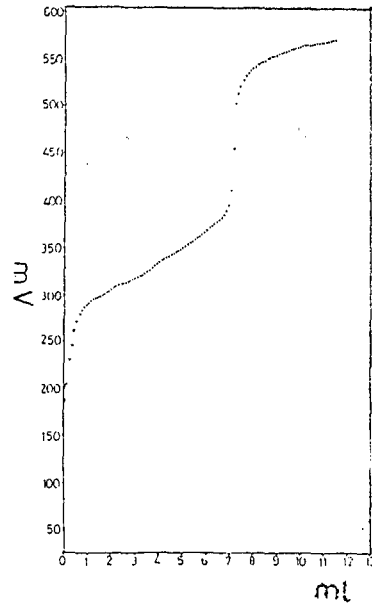
edilen titrasyon eğrileri düzgün S şeklinde olup, sıçrama aralığı 200 mV tur. Titrasyon eğrileri sırayıyla Şekil 4.5- 4.12'de verilmiştir.



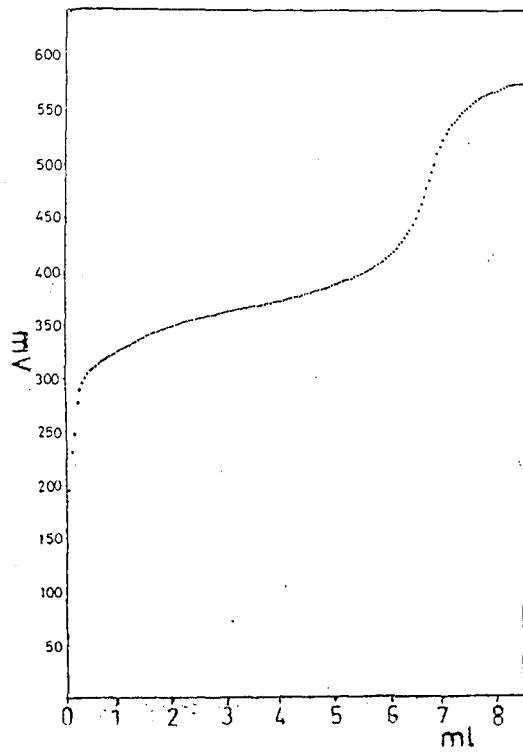
Şekil 4.3. Piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



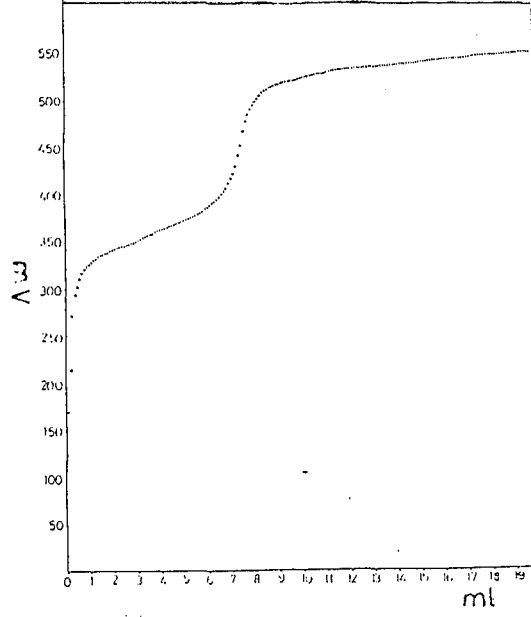
Şekil 4.4. Anilin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



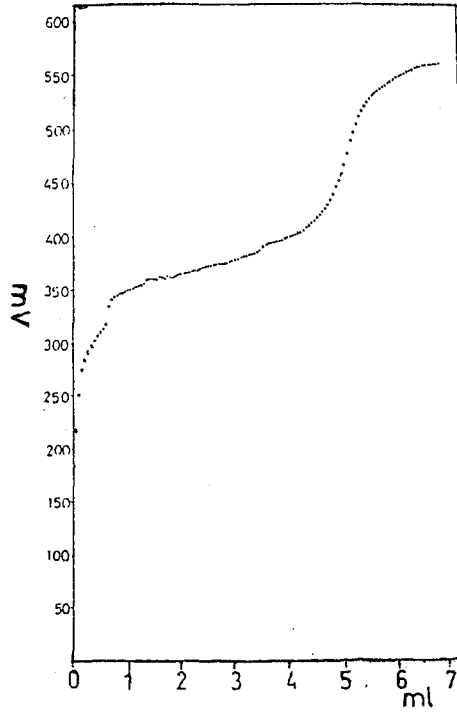
Şekil 4.5. 2-(4-metoksifenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



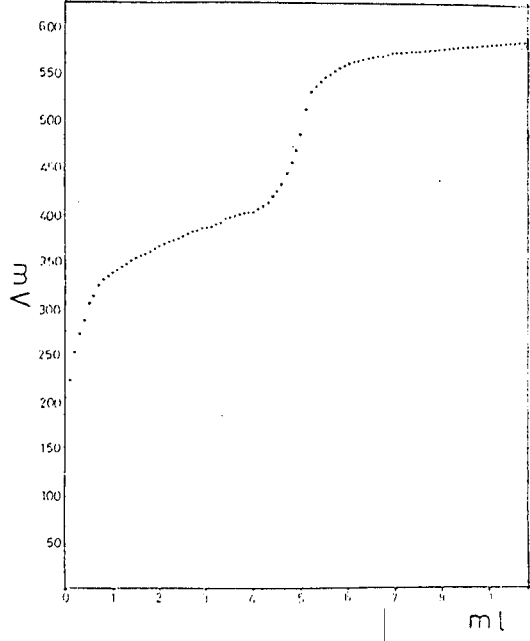
Şekil 4.6. 2-(4-t-bütülfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



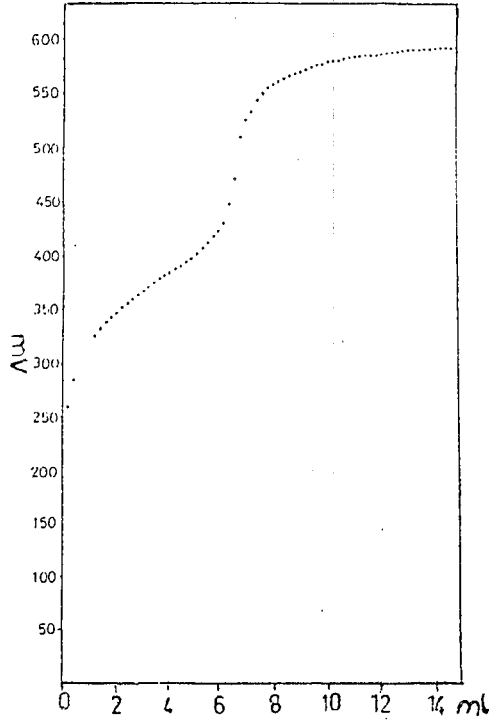
Şekil 4.7. 2-(4-etoksifenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



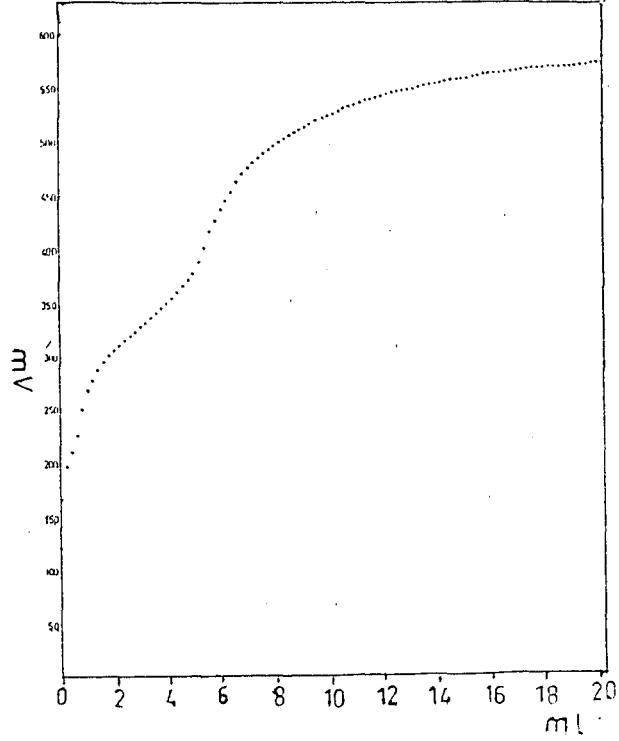
Şekil 4.8. 2-(4-etilfenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



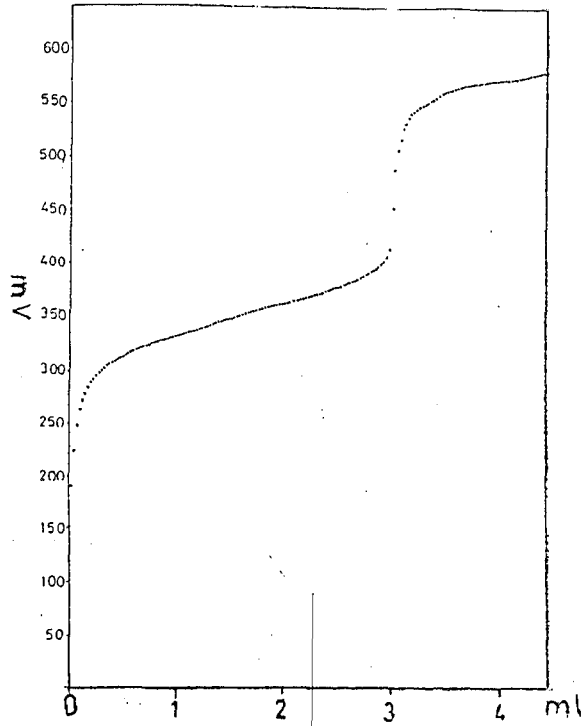
Şekil 4.9. 2-(4-klorofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



Şekil 4.10. 2-(4-bromofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



Şekil 4.11. 2(4-aminofenil)-oksozolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



Şekil 4.12. 2-(4-metilfenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



Çizelge 4.1: Nitrobenzen içinde çeşitli 2-(Süstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinin perklorik asidi ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötralizasyon potansiyalleri (mV), pKa değerleri, ve dönüm noktasında harcanan asit(ml) değerleri

Süstitüent	ynp (mV)	pKa	Dönüm noktasında harcanan asit (ml)
4-metoksifenil	325	1,39	7,08
4-t-butilfenil	365	0,32	6,79
4-etoksifenil	358	0,75	7,5
4-etilfenil	372	0,52	4,88
4-klorofenil	375	0,44	5,17
4-bromofenil	373	0,42	6,54
4-aminofenil	321	1,42	5,36
4-metilfenil	379	0,12	5,01

Çizelge 4.2 : Nitrobenzen içinde çeşitli 2-(süstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinin perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen değerlerinden hesaplanan madde miktarları ve tartılan madde miktarları

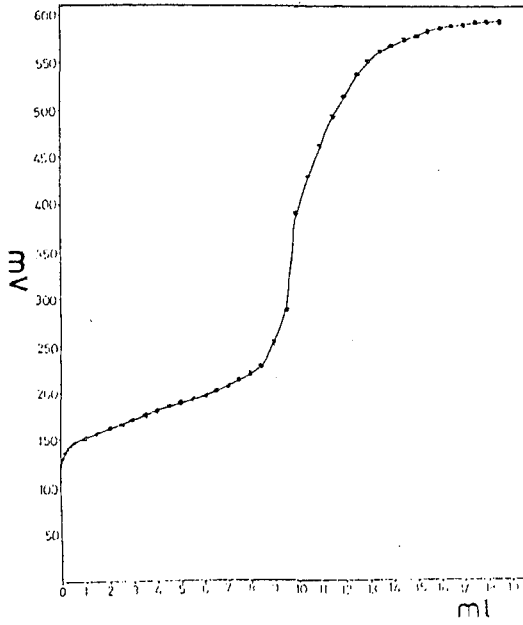
Süstitüent	Titrasyondan elde edilen değerlerden hesaplanan madde miktarları (mg)	Tartılan madde miktarları (mg)	Tartılan ve hesaplanan miktarların farkı (mg)
4-metoksifenil	16	11,3	4,7
4-t-butilfenil	17,1	12,6	4,5
4-etoksifenil	18	12	6
4-etilfenil	10,9	11,2	-0,3

4-klorofenil	11,9	11,32	0,58
4-bromofenil	17,9	13,74	4,16
4-aminofenil	11,3	10,55	0,75
4-metilfenil	10,5	10,5	0

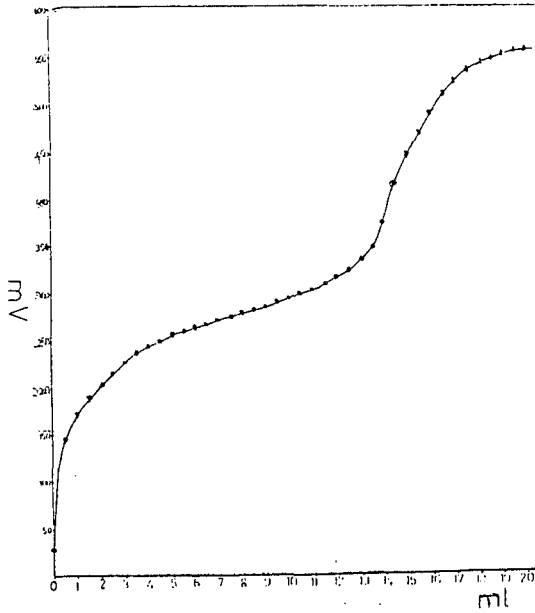
#### 4.4.Asetonitril Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

2-(süstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinde temel yapı olarak kabul edilen piridin'in 30 ml'lik  $10^{-2}$  M'lık çözeltilisi ve türev olarak 2-(4-aminofenil) oksazolo [4,5-b] piridin çalışıldığından anilin'in  $10^{-2}$  M'lık çözeltilisi 0,0382 N'lik dioksanda hazırlanmış susuz perklorik asit ile titre edilir. Titrasyon eğrileri Şekil 4.13-4.14 de verilmiştir.

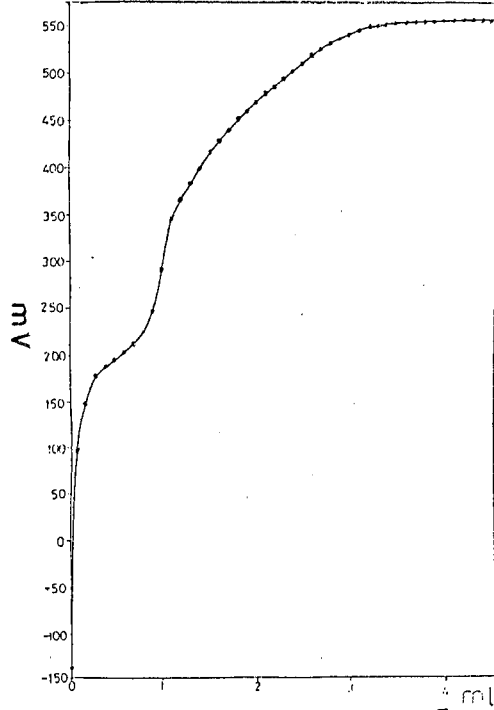
2-(4-metoksifenil)-,2-(4-t-butilfenil)-,2-(4-metoksifenil)-,2-(4-etilfenil)-,2-(4-klorofenil)-,2-(4-bromofenil)-,2-(4-aminofenil)-,2-(4-metilfenil)-,2-(4-nitrofenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in  $10^{-3}$  M'lık çözeltileri 0,0382 N'lik dioksanda hazırlanmış susuz perklorik asit ile titre edilmişlerdir. İlave edilen perklorik asit hacmine karşı okunan mV değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrileri düzgün S şeklinde olup sıçrama aralığı 250-300 mV tur. Titrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.15-4.23 te verilmiştir.



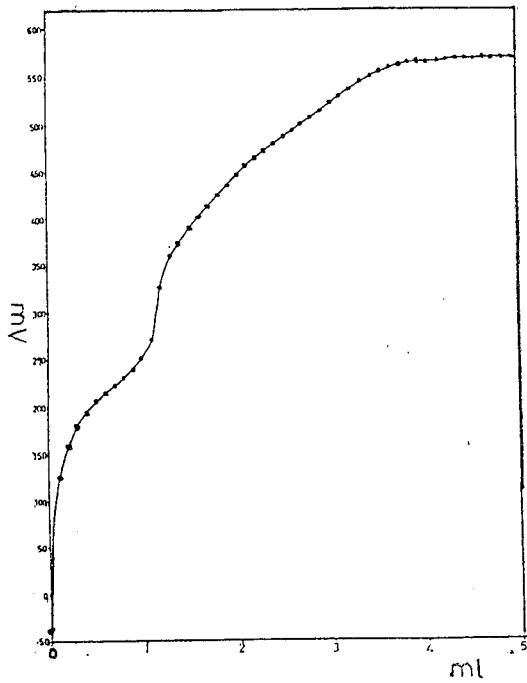
Şekil 4.13 Piridin'in asetonitril ortamına dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



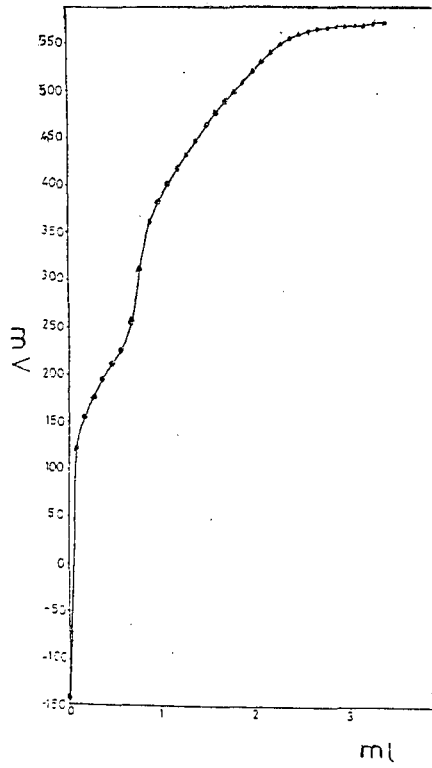
Şekil 4.14. Anilin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



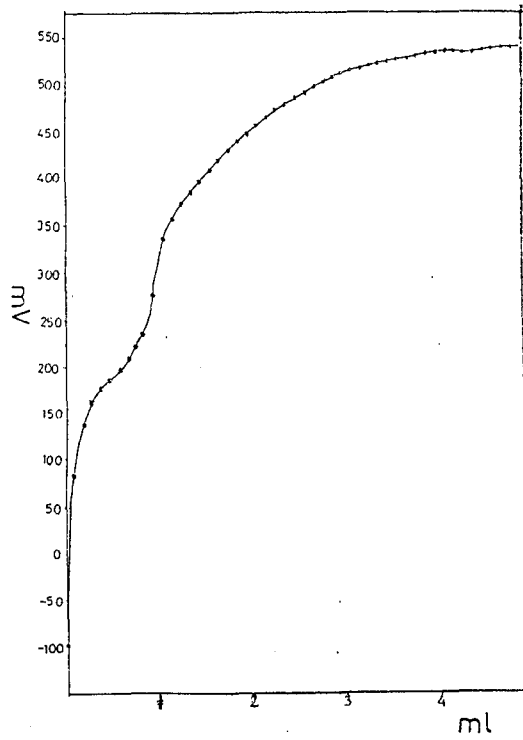
Şekil 4.15. 2-(4-metoksifenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyon.



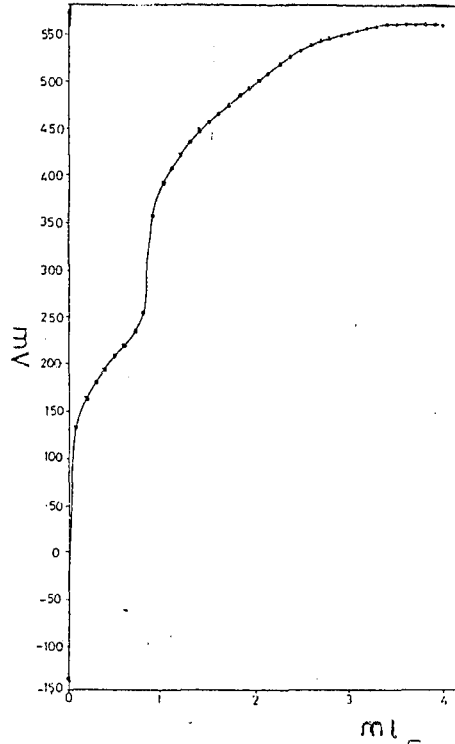
Şekil 4.16. 2-(4-t-butilfenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



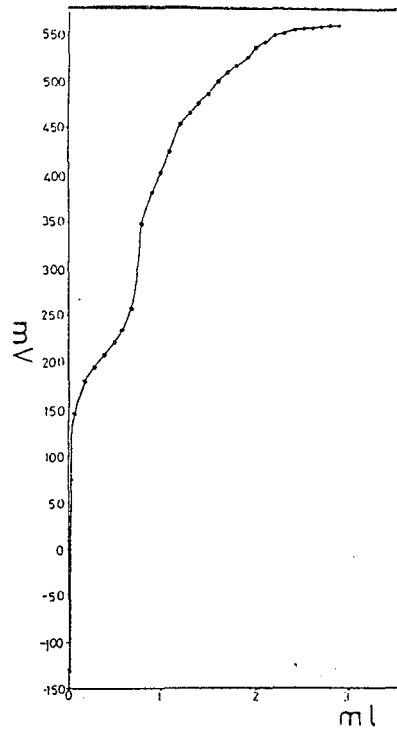
Şekil 4.17. 2-(4-etoksifenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



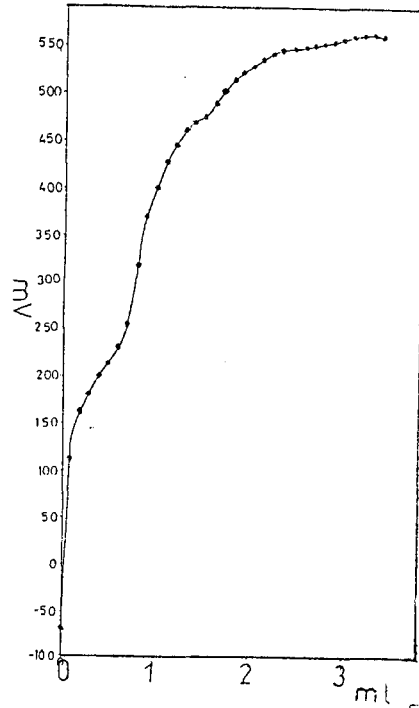
Şekil 4.18. 2-(4-etilfenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



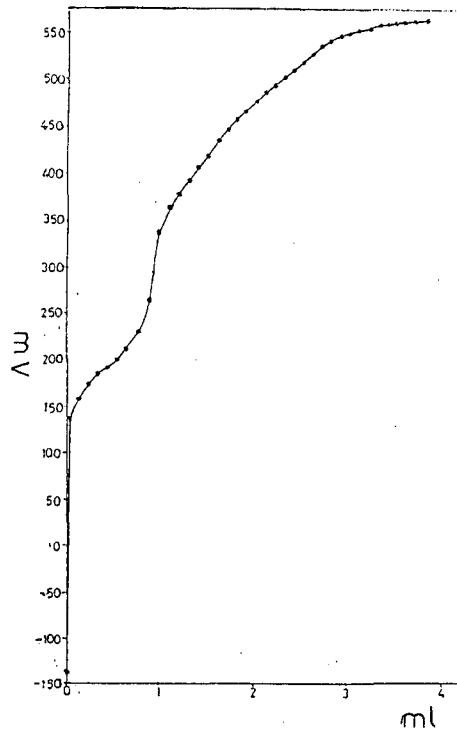
Şekil 4.19. 2-(4-klorofenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



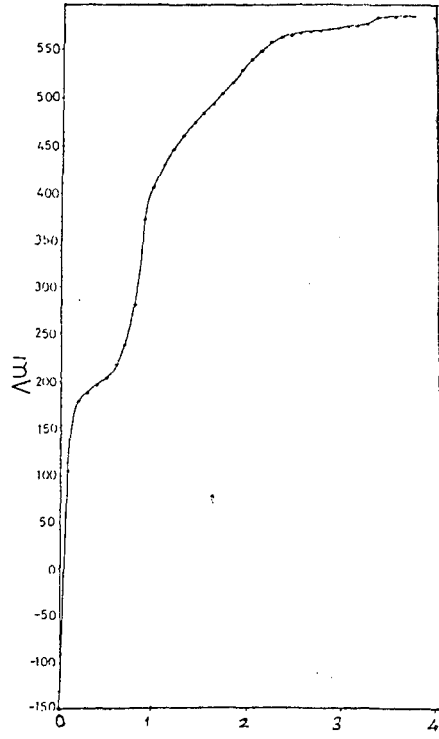
Şekil 4.20. 2-(4-bromofenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



Şekil 4.21. 2-(4-aminofenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



Şekil 4.22. 2-(4-metilfenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



Şekil 4.23. 2-(4-nitrofenil)-oksazolo [4,5-b] piridin'in asetonitril ortamında dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu.



Çizelge 4.3. Asetonitril içinde çeşitli 2-(süstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinin dioksanda hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonlarında elde edilen yarı nötralizasyon potansiyalleri (mV), pKa değerleri ve dönüm noktasında harcanan asit (ml) değerleri

Süstitüent	ynp (mV)	pKa	Dönüm noktasında harcanan asit (ml)
4-metoksifenil	192	3,68	0,975
4-t-butilfenil	212	3,31	1,166
4-etoksifenil	192	3,60	0,787
4-etilfenil	184	3,45	0,989
4-klorofenil	202	3,54	0,963
4-bromofenil	204	3,63	0,751
4-aminofenil	199	3,71	0,82
4-metilfenil	194	3,67	0,946
4-nitrofenil	198	3,62	0,844

Çizelge 4.4 Asetonitril içinde çeşitli 2-(süstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinin dioksan içinde hazırlanmış perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen değerlerden hesaplanan madde miktarları ve tartılan madde miktarları .

---

Süstitüent	Titrasyon dan elde edilen değerlerden hesaplanan madde miktarları (mg)	Tartılan madde miktarları (mg)	Tartılan ve hesaplanan miktarların farkı (mg)
4-metoksifenil	8,41	6,78	1,63
4-t-butilfenil	11,22	7,56	3,66
4-etoksifenil	7,206	7,2	$6 \cdot 10^{-3}$
4-etilfenil	8,46	6,82	1,64
4-klorofenil	8,47	6,9135	1,5565
4-bromofenil	7,89	8,247	-0,357
4-aminofenil	6,60	6,33	0,27
4-metilfenil	7,58	6,82	0,76
4-nitrofenil	7,77	7,28	0,49

---

## 5.TARTIŞMA ve SONUÇ

2-(Sübstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinin temel yapısı olan piridin ve sübstitüent olarak 2-(4-aminofenil)-oksazolo [4,5-b] piridin çalışıldığından anilin'in nitrobenzen ve asetonitrilde titre edilmişlerdir. Titrasyon eğrileri Şekil 4.3-4.4 ve 4.13 de görüldüğü gibidüzgün S eğrisi olup potansiyel sıçrama aralığı  $\sim$  200-300mV tur. Bu sonuçlar, türevlerin susuz ortam titrasyonları için nitrobenzen ve asetonitrilin uygun çözücü olduğunu göstermiştir.

Çözücü olarak nitrobenzen ve titre edici olarak nitrobenzen- de hazırlanmış perklorik asitle yapılan potansiyometrik titrasyonlar- da, dönüm noktasına karşılık gelen ani sıçrama sonra sabitleşme gö- rülmüştür. Ancak 2-(4-aminofenil)-oksazolo [4,5-b] piridin türevinde dönüm noktasına karşılık gelen ani artıştan sonra potansiyel az ar- tıştan sonra sabitleşti.

A.Önen ve A.S.Saraç yaptıkları çalışmada nitrobenzendeki y.n.p ile maddelerin sudaki  $pK_a$  sına karşı çizilen grafikten elde edilen doğruda eğimi 59 mV olarak bulmuşlardır ve  $pK_a$  değerleri far- kıaz olan maddelerin ayrı dönüm noktaları verebileceğini söylemiş- lerdir. Ancak  $pK_a < 6$  değerleri için aynı şey gözlenememiştir. (A.Önen ve A.S.Saraç,1987). Dolayısıyla  $pK_a < 6$  değerlerinde çözücü farklılandırma etkisini gösterememektedir.

2-(Sübstitüe)-oksazolo [4,5-b] piridin türevlerinde protonla- nabilecek iki nokta olmasına karşın tek dönüm noktası gözlenebilmiş- tir, Bunun nedeni  $pK_a$  değerleri çizelge 4.1 de görüldüğü gibi 0-1,5 arasında dolayısıyla  $pK_a < 6$  olmasından kaynaklanmaktadır.

Yarı nötralizasyon dan elde edilen değerlerden hesaplanana  $pK_a$  değerleri daha önce C.Öğretir ve H.Berber spektrofotometrik yön- temle hesaplanan  $pK_a$  değerleri ile karşılaştırıldığında asitlik sıra- lamasının 2-(4-bromofenil)-oksazolo [4,5-b] piridin hariç aynı oldu- ğu görülmüştür.

Asitlik sıralamasının bu şekilde çıkması indüktif ve mezomerik etkiler ile Oksazolo [4,5-b] piridin'in 2- konumuna bağlı sübstitü- entlerin uzayda serbest dönmesi ve düzlem dışı konumlanması ile açık- lanmıştır. İndüktif ve mezomerik olarak elektron iten sübstitüentler bileşiğin asitliğini azaltıp, bazlığını artırırılar. Dolayısıyla elekt- ron iten sübstitüentlerdeki bazlık daha fazla, asitlik daha az ola- caktır.

Ayrıca oksazolo [4,5-b] piridin'in 2 konumuna bağlı sübstitüentlerin serbest dönme ve düzlem dışı konumlanması nedeniyle 2-konuma bağlı sübstitüentlerin büyüklüğü arttıkça oksazolo [4,5-b] piridin ile sübstitüfenil arasındaki dihedral açının artması böylece sübstitüentın gereken etkiyi gösterememesi asitlik sıralamasının aşağıdaki gibi çıkmasına neden olmuştur. Azalan bazlık sıralaması şöyledir;

2-(4-aminofenil)-, > 2-(4-metoksifenil)-, > 2-(4-etoksifenil)-, >  
 2-(4-etilfenil)-, > 2-(4-klorofenil)-, > 2-(4-bromofenil)-, >  
 2-(4-t-butilfenil)-, > 2-(4-metilfenil)-oksazolo [4,5-b] piri-  
 din şeklindedir.

Asetonitril ile yapılan çalışmada dönüm noktasına karşılık gelen ani sıçramadan sonra sabitleşme yerine yavaş artış sonra sabitleşme görülmüştür. Türev yöntemi ile tek dönüm noktasındaki  $pK_a$  hesaplanabilmiştir.

Fritz, aromatik ve alifatik amin karışımlarında belirgin iki dönüm noktası görmüştür. (Fritz, 1972). Asetonitril'deki  $ynp$ 'e karşılık sudaki  $pK_a$  değerleri grafiğe geçirmiş ve elde edilen doğrunun eğimini 100 mV bulmuştur. Buradan  $pK_a$  farkı az olan maddeler için ayrı dönüm noktaları gözlenebileceğini söylemiştir. Ancak  $pK_a < 6$  olan maddelerde aynı şey gözlenememiştir. Bu değerlerde asetonitril'in farklılandırma özelliği yoktur.

Dolayısıyla kullanılan maddelerin asetonitril'deki  $pK_a$  'ları çizelge 4.3'de görüldüğü gibi 3-4 arasında olduğundan iki dönüm noktası gözlenememiştir. Ayrıca titre edici olarak kullanılan perklorik asidin suyunun alınması sırasında asetik anhidrit ile etkisinde açığa çıkan asetik asidin ortamda olması nedeniyle bir dengeleme etkisi yapabileceği düşünülmüştür.

Asetonitril'in çözücü dioksan'da hazırlanmış perklorik asidin titre edici olarak kullanıldığı potansiyometrik titrasyonda azalan bazlık sırası şöyledir.

2-(4-aminofenil)-, > 2-(4-metoksi fenil)-, > 2-(4-metilfenil)-, >  
 2-(4-bromofenil)-, > 2-(4-nitrofenil)-, > 2-(4-etoksifenil)-, >  
 2-(4-klorofenil)-, > 2-(4-etilfenil)-, > 2-(4-t-butilfenil)-oksazo-  
 lo [4,5-b] piridin şeklinde olduğu görülmüştür.

Asetonitril'le yapılan çalışmada uygun asitlik sıralaması elde edilbmemiştir. Nedeni ise asetonitril'de olan homokonjugasyonun oynadığı rol olabilir.

Miktar tayini için asetonitril'in uygun çözücü olabileceği belirtilmiştir . Hesaplanan ve tartılan madde miktarları arasındaki fark kullanılan çözücülerin Merck olmasına rağmen içerisinde olabilecek safsızlıklar, model maddelerin içerdiği nem ve çözelti hazırlamak için gerekli maddelerin içerdiği nem ve çözelti hazırlamak için gerekli maddelerin tartılması sırasında olabilecek tartım hatalarından olabileceği şeklinde açıklanmıştır.

## KAYNAKLAR

- BENOIT, R.L., MACKINNON, M.J., BERGERON, L., 1981. Basicity of N-Substituted anilines and pyridine in DMSO. Can.J. Chem., 59: 1501-1504.
- BERBER, H., 1991. Oksozolo [4,5-b] piridin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması ve Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
- FRITZ, J.S., BURGETT, C.A., 1972. Titrations of Amines in Acetone. Anal.Chem., 44:1673.
- FRITZ, J.S., MOYE, A.J., RICHARD, M.J., 1957. Titration of Nitroaromatic Amines as Acids. Anal. Chem., 29:1685-1688.
- GÜNDÜZ, T., 1987. Susuz Ortam Reaksiyonları. A.Ü.Fen Fakültesi.
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., 1986. Determination of Factors influencing the Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent. Analyst. 111:949-953.
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., KENAR, A., 1986. Titrations in Non-aqueous Media Part N. Solvent Effect of Basicity of Aliphatic Amines. Analyst. 111:1345.
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., ATAKOL, O., KENAR, A., 1987. Titration in Non-aqueous Media Part VII. Effect of Substituent on Basicity of Aniline. Analyst. 112:1373.
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., ÖZKAN, G., AWAAD, M.F., TAŞTEKİN, M., 1990. Conductimetric and Potentiometric Investigation of Acidity and Formation of Homokongjugates in Aceto nitrile Solvent. Can. J. Chem. 68:674.

- IZUTSU, K., KOLTHOFF, I.M., FUINAGA, T., HATTORI, M., CHANTOONI, M.K.,  
1977. Acid-Base Equilibria of Some Acids in Propilen Carbonat.  
Anal.Chem., 49:503.
- KOLTHOFF, I.M., 1974. Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents.  
Chem., 46:1992-2003.
- KOLTHOFF, I.M., CHANTOONI, M.K., 1965. Acid-Base Dissociation of Salts  
on Conductimetrik Titration Curues in Acetonitrile. I. Am. Chem.  
Soc., 87:1004.
- KENAR, A., 1991. Susuz Ortamlarda Creyan Eden Nötralleşme Reaksiyonla-  
rının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakül-  
tesi Kimya Bölümü.
- MEURS, N.V., DAHMEN, E.A.M.F., 1959. Conductimetrik and Potantiometric  
Titrations of Nitrogen Bcses in Nonaqueous Solvents. Analytica  
Chemina Acta, 21:193.
- STREULI, C.A., 1959. Titration Choracterics of Orgene Bases in Nit-  
romethone. Anal. Chem. 31:1652-1654.
- ZOR, D.L., 1988. Organik Bileşiklerin Asitlik ve Bazlıkları, Yüksek  
Lisans Ders Notları.