

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI TRİAZOLTİYON VE OKSADİAZOLTİYON
TÜREVLERİNİN PROTONASYON VE KOMPLEKS KARARLILIK
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK VE
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

Nurettin Aykut KÖKSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI TRİAZOLTİYON VE OKSADİAZOLTİYON
TÜREVLERİNİN PROTONASYON VE KOMPLEKS KARARLILIK
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK VE
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

Nurettin Aykut KÖKSAL

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir
(FÜBAP-Proje No: 1205)

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI TRİAZOLTİYON VE OKSADİAZOLTİYON
TÜREVLERİNİN PROTONASYON VE KOMPLEKS KARARLILIK
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK VE
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

Nurettin Aykut KÖKSAL

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Bu tez, tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI

Üye: Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN

Üye: Doç. Dr. Habibe ÖZMEN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yüksek lisans tezi olarak seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım süresince benden her türlü anlayış ve ilgiyi esirgemeyen, bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, kendisiyle çalışma fırsatına sahip olduğum için kendimi şanslı hissettiğim, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince yönlendirici bilgilerinden istifade ettiğim, ufkumu genişleten saygıdeğer hocalarım Doc. Dr. İbrahim YILMAZ ve Arş. Gör. Ebru MURAT'a, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ismini zikredemediğim değerli hocalarıma, aynı çalışma ortamını paylaştığımız değerli yüksek lisans ve doktora arkadaşlarım Ensar EREL, Murat GENÇ ve Engin YILMAZ'a teşekkür ederim.

Hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen, çalışmalarımda madden ve manen bana destek olan Annem ve Babama (Binnaz-Hüseyin KÖKSAL) teşekkürlerimi sunmayı görev bilmekteyim.

Nurettin Aykut KÖKSAL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLoların LİSTESİ	VI
SİMGELERİN DİZİNİ	VII
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT	IX
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM.....	4
2.1. Koordinasyon Bileşikleri	4
2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi	6
2.2. Oksadiazoller	7
2.2.1. Oksadiazollerin Reaksiyonları	7
2.2.2. Oksadiazollerin Sentezi	8
2.2.2.1. Mono ve Diaçilhidrazinlerden.....	8
2.2.2.2. Açilhidrazonlardan.....	8
2.2.2.3. Açilsemikarbazit ve Tiyosemikarbazitlerden	8
2.3. Triazoller.....	9
2.3.1. Triazollerin Reaksiyonları.....	9
2.3.2. Triazollerin Sentezi.....	9
2.3.2.1. Tiyosemikarbazit ve Türevlerinden	9
2.3.2.2. Ditiyokarbazik Asit Tuzlarından	10
2.4. Kimyasal Denge ve Denge Sabiti.....	10
2.4.1. Protonasyon Dengeleri.....	11
2.4.2. Kompleks Oluşum Dengeleri	12
2.4.3. Denge Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metotlar	16
2.4.3.1. Potansiyometrik Metot.....	17
2.4.3.2. Spektrofotometrik Metot	18
2.4.3.3. Job Metodu	20
2.4.4. Denge Sabitlerini Hesaplama Metotları.....	24
2.4.4.1. Bilgisayarla Hesaplama Teknikleri.....	24

2.5. Literatür Araştırması	26
3. MATERYAL ve METOD	30
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.1.1. Sentezlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	30
3.1.2. Titrasyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.1.3. Kullanılan Çözücüler	31
3.1.4. Kullanılan Çözeltiler.....	31
3.2. Kullanılan Aletler.....	33
3.2.1. Potansiyometre ve Spektrofotometre.....	33
3.2.2. Titrasyon kabı.....	33
3.3. DeneySEL Kısım	34
3.3.1. Genel Bilgi	34
3.3.2. Triazoltiyonların Sentezi.....	35
3.3.3. Oksadiazoltiyonların Sentezi.....	35
3.3.4. Potansiyometrik Titrasyonlar	36
3.3.4.1. Titrasyon Tekniği.....	36
3.3.4.2. Kullanılan Çözeltilerin Kalibrasyonu	36
3.3.4.3. Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu	38
3.3.4.4. K_{su} Tayini	39
3.3.4.5. Stokiyometrik Protonasyon Sabitlerinin Tayini	40
3.3.4.6. Kompleks Stokiyometrilere Potansiyometrik Yöntemle Tayini	41
3.3.4.7. Triazoltiyon ve Oksadiazoltiyonların Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini	41
3.3.5. Spektrofotometrik Titrasyonlar	42
3.3.5.1. Triazoltiyon ve Oksadiazoltiyon Spektrumlarının Kaydedilmesi	42
3.3.5.2. Analitik Dalga Boyunun Tespiti.....	43
3.3.5.3. Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi.....	43
3.3.5.4. Titrasyon Tekniği.....	43
3.3.5.5. A_{λ} -pH Grafiklerinin Çizilmesi.....	46
3.3.5.6. İyonlaşma Sabitlerinin Lineerleştirme Metotları ile Tayini	46

3.3.5.7. Kompleks Stokiyometrilerinin Job Yöntemi ile Tayini	49
3.3.5.8. Job Yöntemi ile Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması	50
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Sentezlenen Ligandların Karakterizasyonu	51
4.2. Ligandların Protonasyon Sabitlerinin İncelenmesi	53
4.2.1. Ligandlarının Protonasyon Dengeleri	54
4.3. Ligandların Metal(II) Komplekslerinin Stokiyometrisinin Tayini	56
4.3.1. Potansiyometrik Yöntemle	56
4.3.2. Spektrofotometrik Yöntemle	56
4.4. Ligandların Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi	58
4.4.1. Potansiyometrik Yöntemle	58
4.4.2. Spektrofotometrik Yöntemle	58
4.4.3. Ligandların Bakır(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi	59
4.4.4. Ligandların Nikel(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi	60
4.4.5. Ligandların Kobalt(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi	62
4.5. Ligandların Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerine Metal(II) İyonlarının Etkisi	63
5. KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Bir çözeltide 1:1 ve 2:1 oranında kompleksleşen ligand (L) ve metalin (M) izomolar karışımlarının absorbansı ile değişimi	21
Şekil 3.1. Titrasyon kabı ve düzeneği.....	34
Şekil 3.2. 0.1 M NaOH çözeltisinin potasyum asit ftalata karşı ayarlanmasında elde edilen Gran eğrisi	37
Şekil 3.3. HClO ₄ çözeltisinin ayarlanmasında elde edilen Gran eğrisi	38
Şekil 3.4. %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında kalibrasyon sabitleri $E_{\text{hücre}}^0$ ve k' 'nın bulunması	39
Şekil 3.5. L ⁴ ligandının 250– 350 nm dalga boylarında yapılan tayinlerde çeşitli pH'lardaki spektrumları.....	42
Şekil 3.6. L ⁴ ligandının A-diyagramı	45
Şekil 3.7. L ⁴ ligandının A _λ –pH titrasyon eğrileri	46
Şekil 3.8. L ⁴ ligandının 335 nm'de Eşitlik 3.3 kullanılarak çizilen lineerleştirilmiş titrasyon eğrisi.....	47
Şekil 3.9. L ⁴ ligandının 335 nm' de Eşitlik 3.4 kullanılarak lineerleştirilmiş titrasyon eğrisi	47
Şekil 3.10. L ⁴ ligandının 335 nm de Eşitlik 3.5 kullanılarak lineerleştirilmiş titrasyon eğrisi	48
Şekil 3.11. L ⁴ ligandının 335 nmde Eşitlik 3.6 kullanılarak lineerleştirilmiş titrasyon eğrisi	49
Şekil 3.12. L ⁴ –Cu(II) kompleksinin 397 nm'de ligand miktarına karşı absorbans grafiği.....	50
Şekil 4.1. L ⁴ bileşiğinin protonlanma dengeleri	55
Şekil 4.2. L ³ bileşiğinin protonlanma dengeleri	55
Şekil 4.3. 0.1 M NaClO ₄ 'lı ortamda L ₁ ligandının titrasyon eğrisi (Eğri I, L ₁ ligandı, Eğri II, 1:1 Cu:L ¹ , Eğri III, 1:2 Cu:L ¹ çözeltileri)	56
Şekil 4.4. 419 nm de L ³ –Cu(II) kompleksine Job metodunun uygulanması	57
Şekil 4.5. Ligandların metal(II) iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin oluşum dengeleri.....	58

Şekil 4.6. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:1 mol oranlarında Cu(II):L ¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramı.	60
Şekil 4.7. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:1 mol oranlarında Ni(II):L ¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramı.	61
Şekil 4.8. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:1 mol oranlarında Co(II):L ¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramı.	63
Şekil 4.9. L ¹ , L ² , L ³ ve L ⁴ ligandlarının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi	64

TABLoların LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Çalışmada kullanılan maddelerin adları ve formülleri	3
Tablo 3.1. Sentezlerde kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri.....	30
Tablo 3.2. Titrasyonlarda kullanılan maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	31
Tablo 3.3. L^4 ligandı'nın 250-270 ve 320-345'nm dalga boylarında spektrofotometrik titrasyon verileri.....	44
Tablo 3.4. L^4 -Cu(II) kompleksinin 397 nm'de ligand miktarına karşı absorbans değerleri	50
Tablo 4.1. Ligandlarının analitik ve fiziksel verileri	51
Tablo 4.2. Ligandlarının karakteristik IR pikleri (cm-1)	52
Tablo 4.3. Ligandların 1H NMR verileri.....	52
Tablo 4.4 Ligandların ^{13}C N,,MR verileri.....	53
Tablo 4.5. Ligandların %70 dimetil sülfoksit-% 30 Su ortamındaki protonasyon sabitleri	55
Tablo 4.6. Ligandların Cu(II) komplekslerinin %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında kararlılık sabitleri.....	59
Tablo 4.7. Ligandların Ni(II) komplekslerinin %70 dimetil sülfoksit-%30 Su ortamında kararlılık sabitleri.....	61
Tablo 4.8. Ligandların Co(II) komplekslerinin %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında kararlılık sabitleri.....	62

SİMGELERİN DİZİNİ

$\emptyset$	Eşdeğerlik noktasından önce Gran fonksiyonu
$\emptyset'$	Eşdeğerlik noktasından sonra Gran fonksiyonu
σ_{fit}	BEST bilgisayar programında kullanılan standart sapma
$E_{hücre}$	Hücre potansiyeli, mV
$E_{hücre}^o$	Hücre kalibrasyon sabiti
H_t	Toplam hidrojen iyonu konsantrasyonu
k	Nernst faktörü
K_{su}	Suyun stokiyometrik iyonlar çarpımı
$\log K_2$	Ligandın ikinci protonasyon sabiti
$\log K_1$	Ligandın birinci protonasyon sabiti
$\log K$	Ligand-metal kompleksinin kararlılık sabiti
pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
λ	Dalga boyu
A_λ	λ dalga boyundaki absorptans
ϵ_λ	Herhangi bir maddenin λ dalga boyundaki molar absorptlama katsayısı
$\epsilon_{\lambda H_2B}$	H_2B türlerinin λ dalga boyundaki molar absorptlama katsayısı
$\epsilon_{\lambda HB}$	HB türlerinin λ dalga boyundaki molar absorptlama katsayısı
$\epsilon_{\lambda B}$	B türlerinin λ dalga boyundaki molar absorptlama katsayısı
$A_{\lambda H_2B}$	H_2B türlerinin λ dalga boyundaki absorptansı
$A_{\lambda HB}$	HB türlerinin λ dalga boyundaki absorptansı
$A_{\lambda B}$	B türlerinin λ dalga boyundaki absorptansı

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI TRİAZOLTİYON VE OKSADİAZOLTİYON TÜREVLERİNİN PROTONASYON VE KOMPLEKS KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK VE SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ

Nurettin Aykut KÖKSAL

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2006; Sayfa: 68

İki aşamalı olarak planlanan bu çalışmanın ilk aşamasında, 4 adet ligand sentezlenerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR gibi enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İkinci aşamasında ise sentezlenen ligandların protonasyon sabitleri ve bunların Cu(II), Ni(II), Co(II) metal komplekslerinin kararlılık sabitleri %70 dimetilsülfoksit-%30 su ortamında, $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sabit iyonik şiddetinde potansiyometrik ve spektrofotometrik metotlarla tayin edilmiştir. Potansiyometrik titrasyonlar sonucunda elde edilen titrasyon verileri Martell-Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programı ile, spektrofotometrik titrasyonlar sonucunda elde edilen titrasyon verileri ise Ek 1 ve Ek 2' de verilen bilgisayar programı ile değerlendirilmiştir. Daha sonra potansiyometrik titrasyon verileri kullanılarak, oluşan türlerin konsantrasyonlarının pH ile değişimini gösteren dağılım diyagramları, yine Martell-Motekaitis tarafından geliştirilen SPE bilgisayar programı ile çizilmiştir.

Potansiyometrik titrasyonlar ve spektrofotometrik Job metodu ile yapılan çalışmalar sonucunda ligandların metal(II) komplekslerinin stokiyometrisinin ML şeklinde 1:1 olduğu anlaşılmıştır. Titrasyonlar sonucunda incelenen ligandların tamamının iki tane protonasyon sabitinin olduğu tespit edilmiştir. Ligandların metal(II) iyonları ile oluşturdukları komplekslerin kararlılıklarının Irwing-Williams sırası ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan protonasyon ve kararlılık sabitlerinin potansiyometrik ve spektrofotometrik değerleri karşılaştırılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Triazoltiyon, Oksadiazoltiyon, Spektrofotometrik titrasyon, Potansiyometrik titrasyon, Protonasyon sabiti, Kararlılık sabiti

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION of PROTONATION and STABILITY CONSTANTS of SOME TRIAZOLETHIONE and OXADIAZOLETHIONE DERIVATIVES by POTENTIOMETRIC and SPECTROPHOTOMETRIC METHODS

Nurettin Aykut KÖKSAL

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2006, Page: 68

In the first stage of this work which was planned in two stages four ligands were synthesized and characterized. The characterization of the ligands have been achieved through spectral techniques such as IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR. In the second stage, protonation constants of the synthesized ligands and stability constants of their Cu(II), Ni(II), Co(II) metal complexes were determined by potentiometric and spectrophotometric methods in %70 dimethylsulfoxide-%30 water media at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ under nitrogen atmosphere and at ionic strength of 0.1 M sodium perchlorate. The data obtained from the potentiometric titrations were evaluated by the computer program BEST developed by Martell Motekaitis, whereas the data from the spectrophotometric titrations were appraised by a computer program specified in Appendix 1 and Appendix 2. Thereafter, using potentiometric titrations values, the distribution diagrams which are indicating the changes of concentrations of the emerging species were plotted as a function of pH by using computer program SPE, which also developed by Martell-Motekaitis.

As a result of the potentiometric and spectrophotometric studies, the stoichiometry of metal(II) complexes of the ligands was found to be 1:1 (ML). It has been observed that all of the ligands examined have two protonation constants. The stabilities of the complexes produced by the ligands and metal(II) ions have been determined to be in conformance with Irving-Williams series. On the other hand, the end results obtained by comparing values of protonation and stability constants acquired from spectrophotometric and potentiometric methodologies were evaluated.

Key Words: Triazolethione, Oksadiazolethione, Spectrophotometric titrations, Potentiometric titrations, Protonation constants, Stability constants.

1. GİRİŞ

Karbohidrazitlerin halka kapanma reaksiyonları, üzerinde çok durulan ve iyi bilinen bir konudur. Bu reaksiyonlarla, 1,3,4-oksadiazol, 1,3,4-tiyadiazol ve 1,2,4-triazol gibi üç heteroatomlu beş üyeli heterosiklik bileşikler oluşur [1].

Süstitüe tiyosemikarbazitler ve bunlardan sentezlenen triazol bileşiklerinin önemli derecede canlı dışı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir [2].

Bazı ariltiyosemikarbazit türevleri ve bunlardan sentezlenen triazol ve onların heterosiklik türevlerinin antifungal, antibakteriyel, antikanser, antiviral ve antimikrobiyal özellikler gösterdiği bulunmuştur [3].

Oksadiazoltiyon, triazoltiyon ve bunların komplekslerinin çeşitli amaçlarla etkin bir şekilde kullanılabilmesi ve asit-baz özelliklerinin tam olarak aydınlatılabilmesi için protonasyon sabitlerinin ve metal katyonlarıyla oluşturdıkları komplekslerin kararlılık sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir.

Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin tayin edilmesinin sebeplerinden bazılarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür. Bir maddenin protonasyon ve kararlılık sabitleri kullanılarak bunların hangi pH'ta hangi türün ne oranda bulunabileceği hesaplanabilir. Genellikle bir maddenin farklı iyonik türleri farklı UV spektrumuna sahip olduğundan uygun bir pH seçilerek bu maddenin spektrofotometrik olarak kantitatif tayini yapılabilir. Bunun için de protonasyon ve kararlılık sabitinin bilinmesi gerekir. Protonasyon ve kararlılık sabitleri yeni sentezlenen bir maddenin yapısının tayin edilmesinde yardımcı bilgiler verebilir. Teorik olarak hesaplanan değer, deneyle bulunan değere uyuyorsa önerilen yapının olma ihtimali vardır. Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin bilinmesi organik kimya, fizikokimya ve özellikle analitik kimya yönünden oldukça önem taşımaktadır. Çünkü bu sabitler bilindiği taktirde söz konusu maddenin en az iyonlaştığı pH aralığı bulunarak maksimum verimle izole edilebileceği şartlar tayin edilir. Ayrıca çeşitli maddelerden değişik pH'larda tampon çözeltiler hazırlamak için de protonasyon sabitlerinin bilinmesi esastır.

Literatürde verilen protonasyon ve kararlılık sabitlerinin büyük bir çoğunluğu su ortamındaki değerlerdir. Ancak son yıllarda, biyolojik ortamların susuz ortamlara daha

çok benzediği düşüncesi, susuz ortamlarda veya su ile karışık çözücülerde bulunan değerlerin önemini daha da artırmaktadır. Böyle ortamlarda tayin edilen sabitlerin canlı sistemlerdeki olayların aydınlatılmasına daha çok yardımcı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca sudaki çözünürlüklerinin az olması ve pek çoğunun suda hidroliz olmasından dolayı bu tür maddelerin protonasyon sabitlerinin ancak susuz ortamlarda ya da su ile karışık çözücülerde tayin edilebilmesi bizi bu ortamlarda çalışmaya yöneltmiştir.

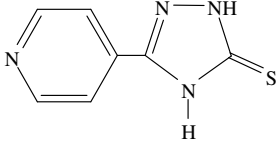
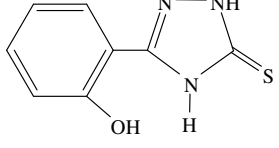
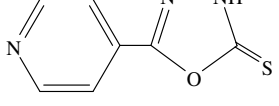
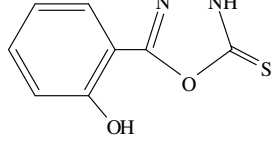
Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin tayininde potansiyometri, kondüktometri, polarografi, spektrofotometri gibi çok çeşitli metotlar kullanılmaktadır.

Bilindiği gibi bir çözelti ortamında açığa çıkan proton en iyi potansiyometrik ve spektrofotometrik metotla izlenebildiğinden ve ayrıca bu amaçla kullanılabilecek diğer bütün metotlara göre doğruluğu daha yüksek olduğundan protonasyon ve kararlılık sabitlerinin tayininde potansiyometrik ve spektrofotometrik metot tercih edilen bir metottur.

Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin spektrofotometrik metotla tayini, potansiyometrik metottan daha fazla zaman almaktadır. Fakat spektrofotometrik metot potansiyometrik metotla tayin edilemeyecek kadar çözünürlüğü az veya protonasyon sabiti oldukça düşük veya yüksek olan maddeler için ideal bir metottur.

Bu çalışma iki aşamalı olacak şekilde planlanmıştır. Birinci aşamasında isimleri ve formülleri Tablo 1.1'de verilen triazoltiyon ve oksadiazoltiyonlar sentezlenmiş ve IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. İkinci aşamasında ise sentezlenen maddelerin protonasyon sabitleri ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal komplekslerinin kararlılık sabitleri %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında, $25\pm0.1^\circ\text{C}$ 'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sabit iyonik şiddette potansiyometrik ve spektrofotometrik metotla tayin edilmiştir. Bulunan sonuçlar ışığında hangi metodun daha uygun olduğu araştırılmıştır.

Tablo 1.1. Çalışmada kullanılan maddelerin adları ve formülleri

Maddenin Kodu	Maddenin Formülü	Maddenin Adı
L¹		3-(pyridin-4-yl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-tiyon
L²		3-(2-hidroksifenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-tiyon
L³		5-(pyridin-4-yl)-1,3,4-ozadiazol-2(3H)-tiyon
L⁴		5-(2-hidroksifenil)-1,3,4-ozadiazol-2(3H)-tiyon

2. TEORİK KISIM

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal atom veya iyonu ile buna bağlı değişik sayıda yüklü veya yüksüz gruplardan meydana gelen bileşiklerdir. Metal iyonuna bağlanan ve yapısında ortaklanmamış elektron çifti ihtiva eden yüklü veya yüksüz gruplara *ligand* denir. Koordinasyon bileşiklerinde, ligandlar merkez atomuna donör atom denilen atomlar ile bağlanırlar. Metal atomuna bağlanacak tek bir donör atom taşıyan ligandlara *monodentat* (tek dişli), iki donör atom taşıyan ligandlara *bidentat* (iki dişli), üç, dört, beş ve daha fazla sayıda donör atom taşıyan ligandlara ise *polidentat* (çok dişli) ligand denir.

Metalin iki ya da daha fazla donör atoma sahip ligandlarla reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler oluşur. Bu reaksiyon sonucunda oluşan koordinasyon bileşiklerine *şelat bileşikleri* denir. Şelat etkisi arttıkça, metal liganda daha kuvvetli tutunur ve kompleksin kararlılığı artar. Elektron alan metalin, elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ koordine kovalent bağ olup, polar kovalent özellik gösterir. Buradan da anlaşılabileceği gibi kompleks oluşum reaksiyonları bir Lewis asit-baz reaksiyonudur.

Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler fakat, genellikle geçiş metalleri ile oluşturulurlar. Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d ve f bloku olarak adlandırılan bölgelerinde bulunurlar. Bu metallerin sık rastlanan yükseltgenme basamakları bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılırlar. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı yükseltgenme basamağında bulunabilir ve bileşikleri genellikle renklidir. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri yükseltgenme basamaklarının çok çeşitli olması, d ve f orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları d orbitallerindeki elektronik geçişlerden dolayı genellikle renklidir. Elektronik geçişleri ile ilgili enerjinin ışık spektrumunun görünür

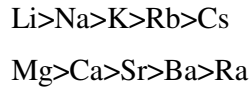
bölgeye rastlaması halinde bileşikler renkli görülür. Renksiz görünmesi durumu ise yarı dolu orbital olmadığını gösterir [4].

Elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Orbitallerinde çiftleşmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitallerde çiftleşmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterirler. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çekerken diyamanyetik maddeler iter. Bir geçiş metal bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir [5].

Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen metalin yapısı ile ilgili faktörler;

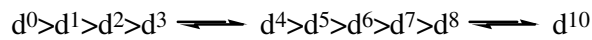
- Metal iyonunun büyüklüğü
- İyonun yükü
- İyonlaşma gerilimi

Çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı iyonlaşma geriliminin büyümesi ile artar. +1 ve +2 yüklü iyonlar için;



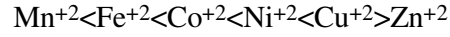
sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığa etkisinden daha belirgindir [6].

Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin meydana getirdiği komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir;



Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon kimyası genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir; metal değerliği ne kadar büyükse koordinasyon sayısı da o kadar büyüktür. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikler en kararlı ve en çok incelenenleridir [7].

Birinci sıra geçiş metalleriyle ilgili araştırmalar, iki değerlikli metal iyonu komplekslerinin kararlılıkları için bu sıralamanın;



şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu seri Irwing-Williams serisi olarak da bilinir [8].

Ligand yapısının kompleks kararlılığı üzerine etkileri şu şekilde sıralanabilir:

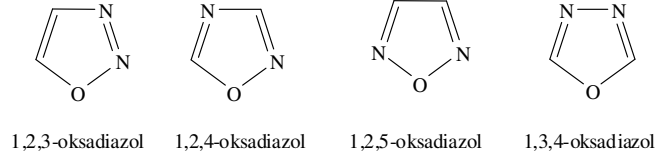
- Ligandın bazikliği
- Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
- Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
- şelat halkalarının büyüklüğü
- Ligandın yapısındaki sterik etkiler
- Rezonans etkiler

2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklere olan ilgiyi artırmaktadır. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati derecede önemlidir. Bu yapılarda metal, pirrol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyogloblin, ftalosiyanin ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir. Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak, kobalt atomu ile dimetilglioksim bileşiği kullanılmıştır [9,10]. Donör atomlara sahip moleküllerin geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır [11].

2.2. Oksadiazoller

Bir oksijen ve iki azot atomu içeren beş üyeli heterosiklik halkalı olup 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5-, 1,3,4-, oksadiazol yapısında olmak üzere dört izomer şekli mevcuttur.



1,2,3-Oksadiazollerin önemli türevleri yüksek dipol momente sahip “sidnon” adı verilen bileşiklerdir. Sidnonlar dipolar iyon karakterindeki bileşiklerdir ve “oksadiazolyum betainleri” olarak bilinir. 1,2,5-Oksadiazoller furuzanlar olarakta bilinirler. 1,3,4-Oksadiazol halkası ısıya karşı dayanıklı olmasına rağmen kimyasal reaktiflere karşı oldukça hassastır [12].

2.2.1. Oksadiazollerin Reaksiyonları

1,3,4-Oksadiazol halkası halka içi azot atomlarından dolayı elektron zenginliğine sahiptir ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyona girme etkinliği fazladır. Halkadaki azot atomunun asidik ortamda protonlanması elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına girme etkinliğini azaltmaktadır. Süstitüent taşımayan 1,3,4-oksadiazol halkasına nitrolama ve süfolama yapılamamakta bu bileşikler uygun başlangıç maddelerinden hareketle sentezlenmektedir.

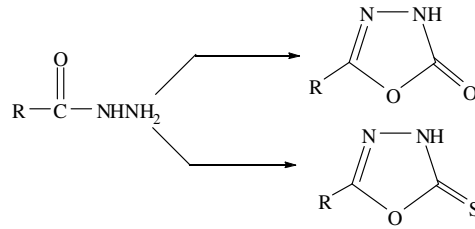
2-Amino-1,3,4-oksadiazol türevleri aromatik aminlerde olduğu gibi diazolanabilir ve fenollerle kenetlenme reaksiyonlarına girebilirler.

1,3,4-Oksadiazollerin indirgenmesi amit türevlerinin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Alkali ortamda hidrazin veya diaçil hidrazin türevlerine dönüşebilmektedir. 5-süstitüe-1,3,4-oksadiazol-5-on'ların etanol içerisindeki %8'lik amonyak çözeltisi ile ısıtılması sonucu semikarbazit; sodyum karbonat, anilin veya hidrazin ile ısıtılmasıyla hidrazit türevine, asitli ortamda aside dönüşüğü bilinmektedir.

2.2.2. Oksadiazollerin Sentezi

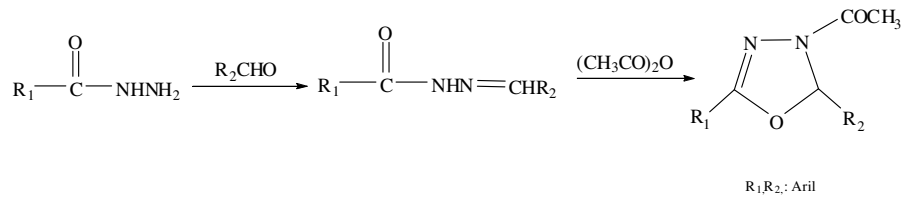
2.2.2.1. Mono ve Diaçilhidrazinlerden

Açılhidrazinlerin tetrahidrofuran içerisinde $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de fosgenle reaksiyonu sonucu 2- sübtitüe 1,3,4-oksadiazol-5-on, tiyofosgen ile reaksiyonu 2- sübtitüe-1,3,4-tiyon türevlerini vermektedir [13].



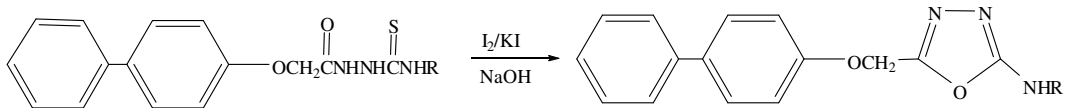
2.2.2.2. Açılhidrazonlardan

Hidrazit türevleri ve sübtitüe aldehitlerin reaksiyonu ile elde edilen semikarbazonlar, asetik anhidrit içinde ısıtıldıklarında 3-asetil-1,3,4-oksadiazole dönüşür [14].



2.2.2.3. Açılsemikarbazit ve Tiyosemikarbazitlerden

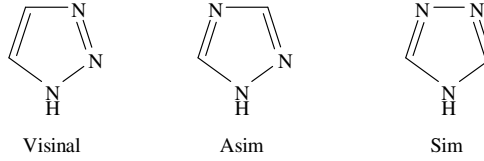
1-(4-bifenoksiasetil)-4-sübtitüe tiyosemikarbazitin bazik ortamda %5'lik KI çözeltisindeki iyot ile etkileşmesi ile 2-(4-bifenoksimetil)-5-arilamino-1,3,4-oksadiazol sentezlenmiştir [15].



2.3. Triazoller

Beş üyeli bir halkada üç azot atomu içeren sistem “triazasiklopentadien” veya kısaca triazol olarak bilinir. Heteroatomların halkadaki durumlarına göre 1,2,3- (visinal triazol) 1,2,4- (asimetrik, asim-triazol) ve 1,3,4- (simetrik, sim triazol) olmak üzere birbirine izomer üç triazol halkası vardır [16].

1,2,4-Triazol; renksiz, kokusuz, kristalli bir bileşiktir. 120 °C’de erir ve 260 °C’de kaynar, zayıf bazik karakter gösterir.



2.3.1. Triazollerin Reaksiyonları

1 numaralı konumda hidrojen taşıyan triazoller, alkali ortamda alkil halojenürler veya diazometan ile alkillenirler. Diğer taraftan 3,4-disübstitüe-1,2,4-triazoller alkil halojenürlerle beş numaralı konumlarından alkillenirken, alçil klorürle açillenirler.

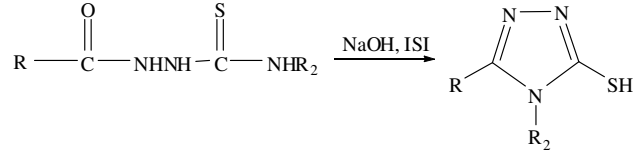
Triazoller kolaylıkla halojenlenebilirler, halojenlenmiş ürünlerden N-klor, N-brom ve N-iyot-1,2,4-triazol türevleri azot ile halojen arasındaki bağ kolaylıkla kopabilir ve yer değiştirme reaksiyonu verebilir.

1,2,4-triazoller, nitrolama ve sülfolama gibi asidik koşulları gerektiren elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarını vermezler.

2.3.2. Triazollerin Sentezi

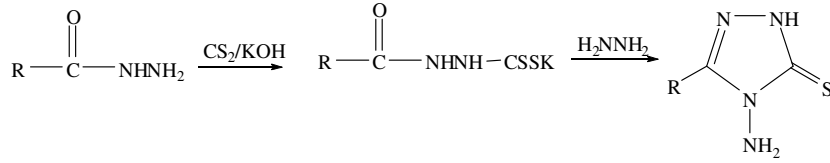
2.3.2.1. Tiyosemikarbazit ve Türevlerinden

1,2,4-Triazol-5-tiyonların sentezi için en yaygın kullanılan yöntemlerin başında açilhidrazinlerin, sübstitüe izosiyanatlar ile verdiği 1-açil-4-sübstitüe-3-tiyosemikarbazitlerin alkali ortamda halkalaşması gelir [17].



2.3.2.2. Ditiyokarbazik Asit Tuzlarından

Açılhidrazinlerin oda sıcaklığında, bazik ortamda alkol içerisinde karbon sülfür ile etkileşmesinden oluşan ditiyokarbazat tuzunun hidrazinle reaksiyonu sonucu 4-amino-3-alkil-1,2,4-triazol-5-tiyon sentezlenmiştir [18].



2.4. Kimyasal Denge ve Denge Sabiti

Tersinir reaksiyonlarda ileri ve geri yöndeki reaksiyonların birbirini dengelemesi olarak tanımlanan kimyasal denge yıllarca bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. İlk defa 1864-1874'te Guldberg-Waage tarafından yayınlanan bir seri makalede *kütlenin etkisi kanunu* ifadesi ortaya atılarak kimyasal denge kantitatif bir temele dayandırılmıştır [19].

Tersinir reaksiyonlarda dengeye ulaşıldığında makroskopik olaylar durduğu halde mikroskopik olaylar devam etmektedir. Bir sistemde dengeye ulaşıldığında, reaksiyona girenler ve ürünlerdeki türlerin oranı sabittir. Bu sabite *denge sabiti* denir.



$$K_{\text{denge}} = \frac{\{\text{C}\}^c \{\text{D}\}^d}{\{\text{A}\}^a \{\text{B}\}^b} \quad (2.2)$$

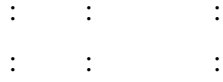
Burada K denge sabitidir. Denge sabitleri teorik olarak sadece sıcaklıkla değişen büyüklükler olmasına karşın konsantrasyona bağlı olarak da değişmektedir. Bunun nedeni çözeltideki elektrostatik ve kimyasal etkileşmelerden dolayı türlerin etkin konsantrasyonları (aktivite) bizim hesapladığımız konsantrasyondan (analitik) farklı olmasıdır. İşte bu sebepten dolayı stokiyometrik ve termodinamik denge sabiti ifadeleri kullanılmaktadır. Türler, aktivite oranları cinsinden yazılırsa *termodinamik*, konsantrasyon cinsinden yazılırsa *stokiyometrik*, türlerden bazıları aktivite, bazıları konsantrasyon cinsinden yazılırsa *karışık sabitler* denir. Konsantrasyon oranları cinsinden ifade edilen stokiyometrik sabitler sadece özel bileşimdeki bir çözelti için geçerlidir. Bu stokiyometrik sabitler, ortamın iyonik şiddeti sabit tutularak tayin edildikleri taktirde, aktivite katsayılarının ortamdaki türlerin konsantrasyonundan bağımsız olduğu kabul edilir. Böylece bu şartlar altında elde edilen stokiyometrik denge sabitleri ortamda bulunan türlerin konsantrasyonlarının sıfır olduğu ve türlerin aktivite katsayılarının birim olduğu standart haldeki termodinamik sabitler olarak düşünülebilir [20]. Tersinir bütün reaksiyonlarda denge söz konusu olduğundan denge sabitleri reaksiyona bağlı olarak farklı şekilde adlandırılırlar. Örneğin; iyonlaşma sabiti, çözünürlük sabiti vb. [21].

2.4.1. Protonasyon Dengeleri

Çözeltideki yüklü veya yüksüz bir baza bir veya daha fazla proton bağlanması sonucu oluşan dengelerin denge sabitlerine *protonasyon sabitleri* adı verilir. İyonlaşma dengeleri ise protonlanma dengelerinin tersidir. Protonasyon dengesi genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Çalışmamızda kullanılan triazoltiyon ve oksadiazoltiyonlara iki tane proton bağladığından diprotik baz olarak adlandırılırlar. Genel olarak poliprotik bir L bazı için protonlanma dengeleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir. Burada kolaylık olması açısından yükler gösterilmemiştir.



Bu dengelere ait basamaklı ve toplam protonasyon sabitleri,

$$\beta_1^H = \frac{[HL]}{[H][L]} = K_1^H \quad (2.7)$$

$$\beta_2^H = \frac{[H_2L]}{[H][HL]} = K_2^H \quad (2.8)$$

$$\beta_j^H = \frac{[H_jL]}{[H][H_{j-1}L]} = K_1^H \cdot K_2^H \dots K_j^H = \prod_1^j K_j^H \quad (2.9)$$

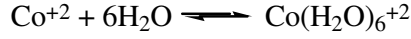
şeklinde gösterilir. Toplam protonasyon sabiti β_j^H ,



dengesine aittir.

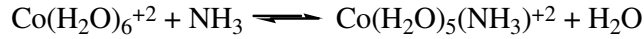
2.4.2. Kompleks Oluşum Dengeleri

Çözeltide cereyan eden dengeler, sadece protonla ilgili dengeler değildir. Dengelerin büyük ve çok önemli bir grubunu, bir metal iyonunun çözelti ortamındaki davranışlarını açıklayan kompleks oluşum reaksiyonları oluşturmaktadır. Çözelti ortamında metal iyonları elektron çifti verebilen çözücü molekülleri ya da iyonlar tarafından sarılır. Metal iyonunun çözücü ya da diğer iyonlarla olan bu reaksiyonlarına *kompleks oluşum reaksiyonları* adı verilir. Eğer çözücü ortamında metal tuzlarından başka iyon ya da molekül yoksa metal iyonları sadece çözücü molekülleri tarafından sarılır. Koordinasyon sayısına bağlı olarak metalin çözücü molekülleri ile sarılmasıyla oluşan komplekslere *solvo kompleks* adı verilir. Eğer çözücü su ise oluşan komplekse *aqua kompleks* denir [22].



Aqua kompleks

Eğer çözelti çözücü moleküllerinden farklı ligandlar içeriyorsa metale bağlanmış olan çözücü molekülleri bu ligandlar ile yer değiştirir. Metale bağlanmış çözücü molekülleriyle çözeltideki ligandların yer değiştirmesiyle oluşan dengeye *kompleks oluşum dengesi*, bu dengenin denge sabitine ise *kompleks oluşum denge sabiti* ya da *kararlılık sabiti* adı verilir.



Kompleks oluşum denge reaksiyonlarının bu şekilde yazılması zaman alıcı olduğundan ve iyonik aktivite katsayılarının sabit tutulduğu bir seri çözelti için çözücünün konsantrasyonunun sabit kaldığı varsayılabileceğinden genellikle çözücü molekülleri dengeye yazılmaz. Fakat, yine de kararlılık sabitlerinin değerlerini yorumlarken çözücünün oynadığı rol unutulmamalıdır. Özellikle kimyasal açıdan birbirine benzer ligandlar tarafından oluşturulan ve farklı sayıda şelat halkası ihtiva eden komplekslerin kararlılıklarını mukayese etmek istediğimizde çözücünün rolünün göz önüne alınması gerekir.

Çok sayıda anyon ve moleküller aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi bir σ bağı oluşturmak üzere bir metal iyonuna elektron çifti vermek suretiyle Lewis bazı gibi davranırlar.



Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi, n tane L ligandının bir M merkezi iyonuna katılması, n tane protonun B bazına bağlanmasına benzemektedir. Çeşitli ML_n kompleksleri arasında M'nin dağılımı veya H_nB asitleri arasında L'nin dağılımı, L veya H'nin denge konsantrasyonlarına bağlıdır. Bu yüzden, metal kompleks değerlerinde kullanılan matematik, protonasyon dengelerinde kullanılabilecek çok benzemektedir. Elbette kimyasal olarak iki sistem arasında önemli farklılıklar söz konusudur. Zira, protonasyon dengelerinde L merkez grubu bir Bronsted bazı gibi davranarak her bir bağlı protona bir

elektron çifti verirken, mononükleer metal komplekslerinde ise ligand Lewis bazı gibi davranarak metal iyonuna bir elektron çifti vermektedir.

Burada, kompleks oluşumları incelenirken aksi belirtilmedikçe, bir seri ölçüm süresince aktivite katsayılarının sabit tutulabileceği varsayılmıştır. Bu varsayım, çalışılan ortamın bileşimi mümkün olduğu kadar az değişiyor ve reaksiyon esnasında birbirinden çok farklı türler oluşmuyor ise daha geçerli hale gelir. Bu nedenle, metal kompleks oluşumu ile ilgili ve benzeri çalışmalarda daima sabit iyonik şiddet şartının sağlandığı çözeltilerde çalışılması gerekir. Bu reaksiyonlarda aktivite katsayılarının değişim etkilerini hesaba katmak protonasyon dengelerinden daha zordur. Birçok metal atomu dört veya altı donör atomu koordine etmesi nedeniyle merkez atomunun sadece bir veya iki ligandı bağladığı kompleksler çok nadir olan metal kompleksleridir. Bu nedenle, metal iyonları ile oluşan komplekslerin çoğunda ligandın sayısı protonlu komplekslere nazaran daha yüksektir. Dolayısıyla ölçümlerin yorumu metal kompleks oluşumu için ardışık denge sabitlerinin, protonasyon sabitlerine göre birbirine yakın olması gerektiğinden çok zor olabilmektedir.

Lewis bazı gibi davranıp metal iyonları ile kompleksleşen türler, Bronsted bazı gibi davranarak hidrojen iyonları ile birleştiğinden, metal ve ligand arasındaki kompleks oluşumu metal iyonları ile protonlar arasında bazik L türleri için bir yarışma şeklini alır. Bu durum, L'nin denge konsantrasyonunun ölçümü için kullanılabilir. Fakat, çözeltide bulunan türlerin, artmasından ileri gelen dezavantajların da dikkate alınması gerekmektedir. Aktivite katsayıları kontrol edilemiyorsa, aktivite katsayıları sadece toplam iyonik kuvvetle değil, ilgili her bir iyonun boyutu, yükü ve kimyasal tabiatı ile değişecektir. Çözünen türler ne kadar çeşitli ise, aktivite katsayılarını sabit tutmak o kadar zorlaşır [23].

Kompleks oluşum denge reaksiyonları aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



Metalin koordinasyon sayısına ve ligandın cinsine bağlı olarak yazılan yukarıdaki ifadede metal önce bir ligand ile koordine kovalent bağ oluşturmakta daha sonra ikinci ve üçüncü ligandları bağlamaktadır. İlk defa Niels Bjerrum tarafından önerilen bu şekildeki kompleks oluşum dengelerine *basamaklı kompleks oluşum dengeleri* adı verilir [22]. Bu dengelerin denge sabitlerine ise *basamak kararlılık sabitleri* denir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$K_1 = [ML] / [M][L] \quad (2.16)$$

$$K_2 = [ML_2] / [ML][L] \quad (2.17)$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$K_n = [ML_n] / [ML_{n-1}][L] \quad (2.18)$$

Basamak denge reaksiyonlarının taraf tarafa toplanmasıyla toplam kompleks oluşum denge reaksiyonu elde edilir.



Bu dengenin denge sabitine *toplam kararlılık sabiti* denir ve β_n ile ifade edilir. Toplam kararlılık denge sabiti basamak kararlılık denge sabitlerinin çarpımına eşittir ve aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (2.20)$$

Metal iyonu ile ligand arasındaki etkileşimin büyüklüğünü ifade eden kararlılık sabitlerinin belirlenebilmesi için literatürde birçok farklı yöntem tanımlanmıştır [19,22]. Bunlar arasında uygulama alanı en geniş olanı potansiyometridir. Çünkü birçok biyolojik sistemde kompleks oluşum reaksiyonu pH'a bağlıdır. Bu tür reaksiyonlarda liganda bağlanmada metal ve proton yarış halindedir ve protonun konsantrasyonunun belirlenmesiyle denge sabiti hesaplanabilir [24].



2.4.3. Denge Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metotlar

Denge sabitlerinin hesaplanmasında çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Metot geliştirmekteki amaç, denge sabitlerini çabuk, anlaşılır ve kolay bir şekilde tayin etmektir. Geliştirilen bu metotlar denge durumunu bozmaksızın mevcut bütün türlerin serbest konsantrasyonlarının doğru ve kesin değerlerini bulmaya dayanır. Günümüzde denge sabitlerinin tayininde kullanılan metotlar iki ana grup altında incelenebilir.

I. Birinci grup metotlar

Bu gruptaki metotlar, çözeltide söz konusu denge reaksiyonuna iştirak eden türlerden bir veya birkaçının denge konsantrasyonunun doğrudan tayinine dayanan metotlardır. Bunlar da kendi aralarında üçe ayrılır:

i) Heterojen denge çalışmalarına dayanan metotlar

Çözünürlük metotları, dağılma metotları ve iyon değiştirme metotları bu gruptandır. Bu metotla denge sabitlerini tayin etmek için, ilgili uygun heterojen denge kantitatif olarak incelenir ve heterojen denge denge sabiti tayin edilir. Herhangi bir fazdaki bileşenin denge konsantrasyonu bu sabitin sayısal değerinden kolayca hesaplanır.

ii) Elektrometrik metotlar

Çözeltideki serbest bir metal ve onun iyonları arasındaki dengeleri veya aynı elementin farklı yükseltgenme basamağındaki iyonları arasındaki dengeleri inceleyen bu metotlar, potansiyometrik ve polarografik metotlardır. Potansiyometrik metot, merkez iyonu veya ligandın denge konsantrasyonunun uygun bir elektrotla tayinine, polarografik metot ise, ligand varken veya yokken merkez iyonunun yarı dalga potansiyelindeki farkın bulunmasına dayanır

iii) Diğer metotlar

Bu grupta yer alan metotların başlıcaları da kinetik metot ve kolorimetrik indikatör metodudur.

II. İkinci grup metotlar

Sistemin fizikokimyasal özelliklerinde kompleks oluşumu veya iyonlaşma sonucunda meydana gelen değişikliklerin ölçülmesine dayanan bu metotlar bu gruptadır. Bunlar, basamaklı kompleks oluşumu veya iyonlaşma sırasında bileşenlerin denge konsantrasyonlarının doğrudan hesaplanması ile ilgili değildir. Spektrofotometrik, kondüktometrik, kriyoskopik, ebülioskopik ve kalorimetrik metotlar bu grup metotlar arasında sayılabilir [25].

2.4.3.1. Potansiyometrik Metot

Galvanik hücrelerin potansiyellerinin ölçülmesi, 19.yy'ın sonlarında metal ve hidrojen iyonlarının aktivitelerini tayin etmek için ve bir takım metal iyonu ve komplekslerinin araştırılmasında kullanılmıştır [19]. Potansiyometrik metot, o zamandan beri çözelti kimyasının çeşitli dallarında yaygın olarak kullanılmaktadır. İyonlaşma denge ölçümlerinde kullanılabilecek en kolay ve en başarılı yöntemlerden biri potansiyometridir.

Farklı iki hücre kullanarak, bu hücreler arasında oluşan potansiyelden faydalanarak ortamdaki türlerin konsantrasyonlarının hesaplanması yöntemine *potansiyometrik metot* denir. Hücrelerdeki potansiyeller iki ana olaydan kaynaklanır:

i) Yükseltgenme-indirgenme dengeleri

ii) Membranın iki tarafında konsantrasyon farkının oluşumu.

Asit-baz reaksiyonları bilindiği gibi proton transfer reaksiyonlarıdır. Eğer kullanılan elektrot H^+ iyonu seçici bir elektrot olursa, potansiyometriyi kullanarak denge sabiti hesaplanabilir.



gibi bir yükseltgenme-indirgenme dengesinde Nernst eşitliği yazılacak olursa;

$$E = E_{E_0} + RT / nF \ln (\{X\}^x \{Y\}^y / \{P\}^p \{Q\}^q) \quad (2.23)$$

elde edilir. E_o , bütün türler birim aktivitede olduğunda oluşan potansiyeldir ve *standart elektrot potansiyeli* adını alır. Eğer ortamın iyonik şiddeti sabit tutulacak olursa, Nernst eşitliği şu hali alır.

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[X]^x [Y]^y}{[P]^p [Q]^q} \right) \quad (2.24)$$

Burada E_o , formal elektrot potansiyelidir ve aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_o = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\gamma_X^x \gamma_Y^y / \gamma_P^p \gamma_Q^q \right) \quad (2.25)$$

Potansiyometrik metotla Eşitlik 2.24'den da anlaşılacağı gibi, hücrenin potansiyeli ölçülerek denge sabitleri hesaplanabilir.

2.4.3.2. Spektrofotometrik Metot

Dallanmış iki basamaklı protonasyon sistemleri, aşağıdaki dengelerden ibarettir:



İki basamaklı asit–baz dengelerine ait spektrofotometrik titrasyon verilerinden aşağıdaki büyüklükler elde edilebilir:

- Lineer olarak bağımsız dengeler için s sayısı (burada $s = 2$)
- K_1 ve K_2 protonasyon sabitleri
- K_1/K_2 oranı
- H_2B , HB^- ve B^{-2} , nin molar absorplama katsayıları
- Tek tek bileşenlerin konsatrasyonları

Son yıllardaki çalışmalarda, absorbans diyagramları (A-diyagramları), iki basamaklı denge sistemlerinin incelenmesinde temel rol oynarlar ve onların kullanılması özellikle tavsiye edilir. Bu konu ile ilgili çeşitli teknikler, o-ftalik asit örneği kullanılarak aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanacaktır [26].

İki basamaklı asit-baz dengeleri için K_1 ve K_2 ifadeleri aşağıdaki gibidir:

$$K_1 = a_{H_3O^+} \frac{[HB^-]}{[H_2B]} = [H^+] \frac{[HB^-]}{[H_2B]} = 10^{-pH} \frac{[HB^-]}{[H_2B]} \quad (2.27)$$

$$K_2 = a_{H_3O^+} \frac{[B^{-2}]}{[HB^-]} = [H^+] \frac{[B^{-2}]}{[HB^-]} = 10^{-pH} \frac{[B^{-2}]}{[HB^-]} \quad (2.28)$$

Burada;

$$pH = \log a_{H_3O^+}$$

$[H_2B]$ = Dengedeki H_2B maddesinin molar konsantrasyonu,

$[HB^-]$ = Dengedeki HB maddesinin molar konsantrasyonu,

$[B^{-2}]$ = Dengedeki B maddesinin molar konsantrasyonu,

dur. Maddenin başlangıç konsantrasyonu C_0 ile gösterirsek, kütle denkliğini Eşitlik 2.29 deki gibi yazabiliriz.

$$C_0 = [H_2B] + [HB^-] + [B^{-2}] \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.27 ve 2.29 birleştirilerek tek tek her bir türün konsantrasyonu $[H^+]$ 'nin bir fonksiyonu olarak şöyle yazabiliriz:

$$[H_2B] = \frac{C_0 [H^+]^2}{Y} \quad [HB^-] = \frac{C_0 [H^+] K_1}{Y} \quad [B^{-2}] = \frac{C_0 K_1 K_2}{Y} \quad (2.30)$$

Burada; $Y = [H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2$ dir. Eşitlik 2.27'deki iki dengenin durumu, normal olarak ardışık asit-baz (örneğin; HCl , $NaOH$) ilavesi ile değiştirilebilir. Böyle bir çalışmada, her ilaveden sonra sistemin pH'sını ölçmek ve tekabül eden spektrumu kaydetmek gerekir. Tayinin geçerli olduğu aralıkta Lambert-Bouger-Beer kanununa göre şunu yazabiliriz:

$$A_\lambda = 1 \left(\epsilon_{\lambda H_2B} [H_2B] + \epsilon_{\lambda HB^-} [HB^-] + \epsilon_{\lambda B^{-2}} [B^{-2}] \right) \quad (2.31)$$

Burada;

I = ışın yolu,

$\epsilon_{\lambda H_2B}$, $\epsilon_{\lambda HB}$, $\epsilon_{\lambda B^-}$ = Belirtilen dalga boylarında $[H_2B]$, $[HB^-]$ ve $[B^{2-}]$ 'nin molar absorplama katsayısıdır. Daha önceden de belirtildiği gibi, söz konusu pH titrasyonunun çözücünün ve titratın absorpsiyon yapmadığı ve seyrelme etkisinin olmadığı veya ortadan kaldırıldığı şartlarda yapıldığı varsayılmaktadır. Bu durumda eşitlik 2.30 ve 2.31'e göre A-pH titrasyon eğrisi için aşağıdaki analitik ifade yazılabilir:

$$A_{\lambda} = 1C \frac{\epsilon_{\lambda H_2B} [H^+] + \epsilon_{\lambda HB} [H^+] K_1 + \epsilon_{\lambda B^-} K_1 K_2}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2} \quad (2.32)$$

Pek çok halde $\epsilon_{\lambda H_2B}$ ve $\epsilon_{\lambda B^-}$ doğrudan tayin edilebilir. Örneğin, titrasyon çözeltisi, ortamda sadece $[H_2B]$ bulunacak şekilde asidik yapılırsa (yani asidik titrasyon sınırı tespit edilirse) $C_0 = [H_2B]$ ve $A = \epsilon_{\lambda H_2B} C_0$ olur. Alternatif olarak çözelti, ortamda sadece B^{2-} bileşeni mevcut olacak şekilde yeterli bazla muamele edilirse (bazik titrasyon sınırına eşdeğer $C = [B^{2-}]$ ve $A = \epsilon_{\lambda B^-} C$ olur. Genel olarak, ara ürün olan HB^- 'nin (bir amfolit) molar absorplama katsayısının doğrudan tayini mümkün değildir. Çünkü sisteminin ΔpK farkı küçükse, sadece HB^- türünün mevcut olduğu bir pH bölgesi mevcut olmayacaktır. Bütün bunlara rağmen yine de $\epsilon_{\lambda HB}$ tayin etme problemini A - diyagramları büyük ölçüde kolaylaştırmaktadır.

2.4.3.3. Job Metodu

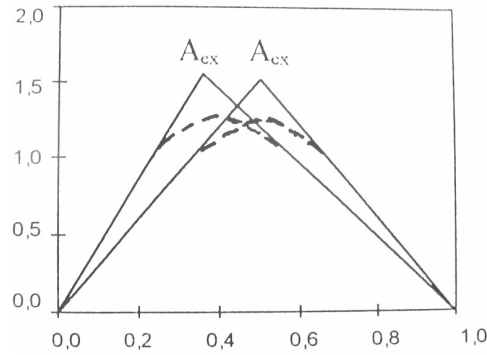
Spektrofotometrik veriler bir kompleksin birleşim oranını ve kararlılığını tayin etmekte sık sık kullanılan bir yöntemdir [27].

Bu maksatla Job tarafından ortaya konulan izomolar seriler metodu olarak tanınan bir yol takip edilebilir. Bu metoda göre kompleksin ve ligandın 10^{-2} – 10^{-5} M arasındaki çözeltilerinin Uv-Vis spektrumları çekilir. Kompleksteki metalin maksimum absorpsiyon yaptığı bölgede ligandın absorpsiyon yapmaması gerekir. Kompleks

oluşurken metalin koordinasyon küresi değişeceğinden onun maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyu alınır [28].

İzomolar seri hazırlanırken çözücü seçimine dikkat edilmelidir. Seçilen çözücü, ligandı ve metali çok iyi çözmelidir. Çözücü içinde ligand ile metal arasında iyi bir etkileşim olmalıdır. Ancak bu etkileşim sonunda bir çökeltme meydana gelmemelidir. Bunun için çözücü çiftleride kullanılabilir. Çözücü çiftleri hazırlanırken, etkileşimin en fazla olduğu fakat çökelmenin meydana gelmediği bir oranda çalışılmalıdır.

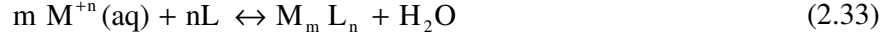
İzomolar seriler katyon ve anyon çözeltilerinin değişik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir, ancak karışımın toplam hacmi sabit kalmalıdır. Hazırlanan çözeltilerin absorbansları, metalin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunda ölçülür. Bulunan absorbans değerleri mol oranlarına karşılık grafiğe geçirilir.



Şekil 2.1. Bir çözeltide 1:1 ve 2:1 oranında kompleksleşen ligand (L) ve metalin (M) izomolar karışımlarının absorbansı ile değişimi

Grafikten bulunan maksimum absorbansa karşılık gelen mol oranı, kompleksin çözeltideki stokiyo metrisini verir. Bu uygulamanın yapılabilmesi için kompleks absorpsiyonunun konsantrasyon ile doğrusal olarak değişmesi, yani Lambert-Beer kanununa uyması gerekir. Ayrıca ölçmenin yapıldığı dalga boyunda ortamdaki diğer maddelerden herhangi birinin absorpsiyonu bulunmamalıdır. Komplekslerin belli bir ölçüde dissosiyasyon olması halinde Şekil 2.1 deki izomolar seriler. Eğrisi doğrusal kısmının ekstrapolasyonu ile elde edilen maksimumdan daha düşük bir absorbans değerinde bir maksimum verir. Eğrinin tepe noktasının yuvarlaklığı kompleksin dissosiyasyonunu, sivri olması ise kompleksin dayanıklılığını gösterir. İdeal halde eğri bir üçgendir.

Komplekslerin kararlılık sabitleri spektroskopik olarak belirlenir. İlgili kompleksler için;



denkleminde kararlılık sabiti;

$$K_{olş} = \frac{[M_m L_n]}{[M^{+n}]^m [L]^n} \quad (2.34)$$

denkleminde bulunur.

Önce kompleks bileşiminin m ve n değerleri bulunur. Daha sonra $K_{olş}$ değerleri belirlenir. Metal ve ligandın mol kesirleri toplamı sabittir.

$$X_{M^{+n}} + X_L = 1 \quad X_{M^{+n}} = 1 - X_L \quad (2.35)$$

$$X_{M^{+n}} = \text{Metalin mol kesri.} \quad X_{M^{+n}} = \frac{\text{Metalin mol sayısı}}{\text{Metalin mol sayısı} + \text{Ligandın mol sayısı}} \quad (2.36)$$

$$\frac{n_L}{m_{M^{+n}}} = \frac{X_L}{X_{M^{+n}}} = \frac{1 - X_{M^{+n}}}{X_{M^{+n}}} \quad (2.37)$$

Absorbans metalin mol kesrine karşı grafiğe geçirilirse n ve m değerleri hem hesaplanarak hem de grafikten bulunabilir. Kararlılık sabiti için $[M_m L_n]$, $[M^{+n}]$, $[L]$ absorbansın maksimum (A_{max}) olduğu değerlerden hesaplanır. A_{max} 'da bu değişimler büyük ve sınırlıdır.

$$C_M^{-n} = [M^{+n}] + [L] \quad (2.38)$$

$$[M^{-n}] = [C_M^{+n}] - [L] \quad (2.39)$$

$$C_L = [L] + [M_m L_n] \quad (2.40)$$

$$[L] = C_L - [M_m L_n] \quad (2.41)$$

A_{ex} : Ekstrapolasyon absorbansdır. Bu noktada kompleksin hiç ayrışmadığı kabul edilir.

$$C_{M^{+n}} = [M_m L_n]_{ex} \quad (2.42)$$

Derişimin absorbansla ilgisi Lambert–Beer yasası ile verilir.

$$A_{ex} = \sum b \cdot C_{M^{+n}} = \sum b \cdot [M_m L_n]_{ex} \quad (2.43)$$

$$A = \sum b \cdot [M_m L_n] \quad (2.44)$$

$$\frac{A}{A_{ex}} = \frac{\sum b \cdot [M_m L_n]}{\sum b \cdot C_{M^{+n}}} \quad (2.45)$$

$$[M_m L_n] = \frac{A}{A_{ex}} C_{M^{+n}} \quad (2.46)$$

Eşitlik 2.34’de yerine konulursa;

$$K_{olş} = \frac{A/A_{ex} \cdot C_{M^{+n}}}{[M^{+n}]^m [L]^n} \quad (2.47)$$

$$K_{olş} = \frac{A/A_{ex} \cdot C_{M^{+n}}}{[C_{M^{+n}} - A/A_{ex} \cdot C_{M^{+n}}]^m [C_L - A/A_{ex} \cdot C_L]^n} \quad (2.48)$$

$$K_{olş} = \frac{A/A_{ex}}{[L - A/A_{ex}]^2 [C_L]} \quad (2.49)$$

2.48 eşitliğinden komplekslerin kararlılık sabiti hesaplanır.

2.4.4. Denge Sabitlerini Hesaplama Metotları

Çok basamaklı protonasyon dengesinin ve bu ligandların metal komplekslerinin oluşum sabitlerinin sayısal değeri çok sayıda H_t , L_t , M_t ve $[H]$ gibi kütle denkliği değerlerinden elde edilebilir. Fakat bu şekilde elde edilen bir sabitin doğruluğu ve güvenilirliği pekiyi değildir. Çünkü H_t , L_t , M_t 'nin hesaplanması sırasında gelen hatalar, bütetin ve potansiyelin yanlış okunması, hücrenin hatalı kalibrasyonu, stok çözeltilerin iyi analizlenmemesi, titrasyon çözeltilerinin iyi hazırlanmaması, yanlış kimyasal ön bilgiler, reaksiyonun çok basamaklı olması ve bunlar gibi birçok hata kaynağından dolayı sabitin ne kadar hatalı olduğunu bilmemize imkan yoktur. Bu hataları en aza indirmenin yolu, çok sayıda H_t , L_t , M_t ve $[H]$ değerleri elde etmek ve bunun için de potansiyometrik titrasyon tekniğini kullanmaktır. Bu çok sayıda H_t , L_t , M_t ve $[H]$ değerleri elde edilen protonasyon sabitlerinden en iyi değeri elde etmek ve bunun kesinliğini belirlemek gerekir. Bu amaçla günümüzde iki temel yaklaşım kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi Rosotti ve Rosotti tarafından verilen monogramlara dayanan lineer eğriler metodu, eğri çakıştırma metodu ve projeksiyon şerit metodu gibi grafiksel teknikler ile bilgisayar programlarının kullanıldığı tekniklerdir [19].

2.4.4.1. Bilgisayarla Hesaplama Teknikleri

Grafiksel metotlar gibi bilgisayarlı metotlar da, sabitlere bir takım değerler vererek hesaplanan analog büyüklüklerle, deneysel verileri mukayese etmek suretiyle denge sabitleri için en iyi takımı bulmaya çalışırlar. Bulunan en son değerler deneysel verilere en iyi uyan değerlerdir.

Günümüzde denge sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bir takım bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar yayınlanmaktadır [29]. Bu programlar birbirleri ile karşılaştırıldığında, hiç bir programın diğerinden daha üstün olmadığı literatürde belirtilmektedir. Sadece bazı detaylar yönünden birbirlerinden farklı olan bu programların algoritması, kütle denklikleri ve denge sabiti ifadelerini kullanarak hesaplanan verilerle, deneysel ölçümlerden elde edilen veriler arasındaki uyumu minimize etmeye dayanır [30].

Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin hesaplanması için PKAS, BEST, SUPERQUAD ve SPARC bilgisayar programları son zamanlarda geliştirilen programlardır. Bu bilgisayar programları içerisinde, potansiyometrik verilerden protonasyon sabitlerinin hesaplanması için PKAS, hem protonasyon hem de kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ise BEST bilgisayar programı daha çok kullanılmaktadır [31]. Bu programlardan PKAS ve BEST bilgisayar programları FORTRAN 77 dilinde yazılmıştır. Bu programlardaki temel algoritma aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_i \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{ij}} \quad (2.50)$$

Bu eşitlik, i bileşenin kütlesi denkleştir ve varolan türler içinde i bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade etmektedir. Burada e_{ij} stokiyometrik katsayısı, β_j toplam denge sabitini, $[C_k]$ ise denge sabiti ifadesinde yer alan türlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu kütle denkliklerinden faydalanılarak denge sabiti değerlerinin BEST'te hesaplanması aşağıdaki şekilde olmaktadır.

i) Bilinen ve tahmin edilen toplam denge sabiti ifadeleri (β_j) ve kütle denklikleri kullanılarak titrasyonun her bir noktası için pH hesaplanır.

ii) Hesaplanan pH'lar ile gözlenen pH'lar arasındaki sapmaların karelerinin ağırlıklı toplamı hesaplanır. Bunun için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$U = \sum w (pH_{Gözlenen} - pH_{Hesaplanan})^2 \quad (2.51)$$

Burada w hesaplamada pH profilinin eğim bölgelerindeki daha az doğru olan pH değerlerinin etkisini azaltmak için kullanılan ağırlık faktörüdür ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$w = \frac{(V_{i+1} - V_{i-1})^2}{(p[H]_{i+1} - p[H]_{i-1})^2} \quad (2.52)$$

iii) Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin en iyi değerlerinin elde edilmesi için standart sapma olarak ifade edilen σ_{fit} değerleri minimize edilinceye kadar denge

sabitlerine yeni değerler verilerek hesaplamalar tekrarlanır. BEST programında standart sapma olarak ifade edilen σ_{fit} aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$\sigma_{fit} = (U/N)^{1/2} \quad (2.53)$$

Buradaki N, w ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (2.54)$$

Bu şekilde alışan BEST programından elde edilen veriler her bir ligandın protonasyon ve bu ligandların her bir metal ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

2.5. Literatür Araştırması

Pridoksin ve bir seri benzer bileşiklerin farklı pH' lardaki UV-Vis spektrumlarında maksimum ve minimumların bulunduğu yerdeki dalga boyları tespit edilmiştir. pH<7 bölgesinde pridoksinin spektrumlarında 266 ve 304 nm'de iki, pH>7 bölgesinde ise 229, 255, 280 ve 315 nm'de olmak üzere dört isosbestik noktanın bulunduğunu, pridokzamin hidroklorrde ise asidik bölgede 261 ve 305 nm'de, bazik bölgede ise 314 nm'de isosbestik noktaların olduğunu gözlemişlerdir. Çalışmacılar, pridokzal türevi bileşiklerin, pH'nın 7,13 ve daha küçük olduğu bölgelerdeki spektrumlarında sbstitente bağlı olmak üzere değişen dalga boylarında iki tane isosbestik noktanın bulunduğunu ifade etmişlerdir. pH'sı farklı bir seri tampon çözeltide hazırladıkları 0,0001 M pridoksin çözeltilerinin çeşitli dalga boylarında molar absorplama katsayılarını ölçerek elde ettikleri pH ve molar absorplama katsayılarından pridoksinin pK değerlerini $5,00 \pm 0,06$ ve $8,97 \pm 0,07$ olarak hesaplamışlardır [32].

Thamer'in yapmış olduğu çalışmada dibazik asitlerin iyonlaşma sabitlerinin tayini için iki spektrofotometrik metot geliştirilmiştir. Her iki metodun da çakışan iyonlaşma sabitlerinin tayininde kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu metotlarda, maddeye bağlı olarak değişen molar absorplama katsayısının llmesine gerek olmaksızın çok sayıda veriler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Deneyssel olarak

daha doğru sonuçlar elde edilmesinden dolayı differansiyel spektrofotometri metodu kullanılmıştır [33].

Böhmer ve arkadaşları, 2-2'-dihidroksi-5-metil-3',5'-dinitro-, 2-2'-dihidroksi-5-5'-dimetil-3'-nitro-difenilmetan'ın birinci ve ikinci iyonlaşma dengelerine ait pK değerlerini 25 °C'da sulu çözeltilerde spektrofotometrik metotla tayin etmişlerdir. Bulunan değerler, 2-metil-4,6-dinitro-, 2-metil-4-nitro-ve 2,4-dimetil-6-nitro-fenol'ün dissosiyasyon sabitleriyle mukayese edildiğinde, pK₁ değerlerinin azaldığı, pK₂ değerlerinin ise arttığı gözlenmiştir. Bu durum, anyonun yarı nötralizasyon noktasında intramoleküler hidrojen bağı yaptığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu görüşün UV spektrumları ile desteklendiği görülmüştür [34].

Uysal'ın 1993'te yaptığı çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile anilin ve süstitüe anilinlerden hazırlanan Schiff bazlarının stokiyometrik protonasyon sabitleri çeşitli dioksan-su ortamlarında potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Titrasyonlar 25 °C'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sodyum perkloratlı ortamda modifiye edilmiş kombine pH elektrodu kullanılarak yapılmıştır. Titrasyon verilerinden yararlanılarak Schiff bazlarının ($\bar{J}$ -log[H]) şeklinde oluşum eğrileri elde edilmiş ve protonasyon sabitleri hem bu oluşum eğrileri hem de PKAS bilgisayar programı kullanılarak tayin edilmiştir. Protonasyon sabiti değerlerinin üzerine süstitüentlerin ve çözücü bileşiminin etkisi incelenmiştir. Bütün Schiff bazları için ikinci protonasyon sabiti (logK_{NH}) değerlerinin artan dioksan yüzdesi ile lineer olarak azaldığı gözlenmiştir [35].

1997'de yapılan bir çalışmada Gürkan ve Sarı, bazı Schiff bazlarının ve benzotiyazol tipi ligandların %50 (v/v) etanol-su ortamında 25 ± 0.1°C'ta protonasyon sabitlerini ve La(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Ho(III), Yb(III) komplekslerinin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir. Hesaplamalarda PKAS ve BEST bilgisayar programları kullanılmıştır [36].

Kılıç ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptıkları bir çalışmada, bazı süstitüe salisilidenanilinlerin çeşitli dioksan-su ortamlarında protonasyon sabitleri ve bu Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Schiff bazlarının protonasyon sabitleri ile Cu(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri arasındaki ilişki tartışılmıştır [37].

1997'de yapılan bir başka çalışmada Hernandez ve arkadaşları, N,N'-o-fenilenbis(salisilidenimin) bileşiğinin iyonlaşma sabitlerini ve Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini %80 diokzan-su ortamında 25 °C'ta ve 0.5 mol.dm⁻³ NaClO₄'lı ortamda tayin etmişlerdir. Hesaplamalarda SUPERQUAD bilgisayar programı kullanılmıştır [38].

1998 yılında yapılan çalışmada 2-hidroksibenzilamin ve sübstitüe benzaldehitlerden hazırlanan Schiff bazının protonasyon sabitleri etanol-su karışımlarında hem potansiyometrik hem de spektrofotometrik yöntemle tayin edilmişlerdir. Perklorik asit ve 0,1 M sodyum perklorat içeren etanol-su karışımlarında hazırlanmış Schiff bazı çözeltileri 25°C'da ve azot atmosferinde aynı çözücü karışımlarında hazırlanmış ayarlı sodyum hidroksit çözeltileri ile titre edilmiş. Ancak, spektrofotometrik titrasyonlarda kullanılan deney çözeltilerindeki Schiff bazı konsantrasyonları daha düşük olduğundan çalışılan her bir ortam için, modifiye edilmiş pH elektrodu, pH = -logC_H⁺ skalasına göre kalibre edilmiş. her bir titrasyon noktası için Schiff bazı çözeltilerinin p[H] değerleri ve spektrumları kaydedilmiştir. Su-organik çözücü karışımlarında Schiff bazlarının protonasyon sabitlerinin tayini için her iki yöntemin de uygun olduğu, ancak spektrofotometrik yöntemin organik çözücü oranı düşük olan ortamlarda da kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [26].

Gürkan ve Sarı'nın 1999'da yaptığı bir çalışmada bazı salisilidenamino asitlerin protonasyon sabitleri ve bunların Y(III), Ce(III), La(III) komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Hesaplamalar PKAS bilgisayar programı ile yapılmıştır [39].

1999'da Soliman ve Linert, 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol'ün iyonlaşma sabitlerini pK_a ve Ca(II), Cu(II), Zn(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik olarak bulmuşlar ve komplekslerin kararlılık sıralarını ise Cu > Co > Zn şeklinde belirtmişlerdir [40].

2002'de Yılmaz, iki aşamalı olarak planlanan bu çalışmanın ilk aşamasında, siklobütan ve tiyazol grubu Schiff bazı ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenerek karakterize etmiştir. İkinci aşamasında ise sentezlenen Schiff bazlarının protonasyon sabitleri ve bunların Cu(II), Ni(II), Zn(II) metal komplekslerinin kararlılık

sabitleri %60 diokzan-%40 su ortamında, $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sabit iyonik şiddette potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Titrasyonlar sonucunda elde edilen titrasyon verileri Martell-Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programı ile değerlendirilmiştir. Daha sonra bu değerler kullanılarak, oluşan türlerin konsantrasyonlarının pH ile değişimini gösteren dağılım diyagramları, yine Martell-Motekaitis tarafından geliştirilen SPE bilgisayar programı ile çizilmiştir [41].

2005 yılında Suban ve arkadaşları, cis-1,3,5-tris[(2,3-dihidroksibenzilamino) aminometil]siklo hekzanı tris-metilaminosikloheksan bağlamış ve karakterize etmiştir. $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de 0,1 M KCl sulu çözeltisinde La(III), Gd(III) ve Lu(III) ile ligandın kompleks davranışlarını potansiyometrik ve spektrofotometrik metotlarla çalışmıştır. Ligand için altı protonasyon sabiti ve kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır [42].

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. Sentezlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmanın sentez kısmında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Bu maddeler saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Sentezlerde kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Maddenin Adı	Firmanın Adı	Saflık Derecesi(%)
Pridin hidrazid	Merck	99
Salisil hidrazid	Merck	99
Amoyum rodanür	Merck	98
Potasyum hidroksit	Merck	98
Hidroklorik asit	Merck	97
Karbon disülfür	Merck	98
Asetik asit	Merck	99

3.1.2. Titrasyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmanın potansiyometrik ve spektrofotometrik kısmında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Bu maddelerin bir kısmı saflaştırılmadan bir kısmı ise saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır.

Tablo 3.2. Titrasyonlarda kullanılan maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Maddenin Adı	Firmanın Adı	Saflık Derecesi(%)
Bakır(II) perklorat	Merck	98
Kobalt(II) perklorat	Merck	98
Nikel(II) perklorat	Aldrich	98
Perklorik asit	Aldrich	70
Potasyum hidrojen ftalat	Aldrich	99.5
Sodyum hidroksit	Merck	99
Sodyum klorür	Merck	99
Sodyum perklorat	Merck	99

3.1.3. Kullanılan Çözücüler

i) Dimetil sülfoksit

Analitik saflıktaki dimetil sülfoksit (Merck) kalsiyum sülfat ilave edilip 24 saat bekletildikten sonra kalsiyum hidrit üzerinden iki kere damıtılarak kullanıldı.

ii) Su

Kullanılan bütün çözeltilerin hazırlanmasında ve titrasyonlarda deiyonize su kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan Çözeltiler

i) Sodyum hidroksit çözeltisi

Titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi, sodyum hidroksitten (Merck) %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamı için yaklaşık 0.1 M olacak şekilde hazırlanmış ve primer standart potasyum asit ftalata karşı Gran metoduna göre ayarlanmıştır [24].

ii) Perklorik asit çözeltisi

Merck firmasından temin edilen %70' lik perklorik asitten yaklaşık 0.1 M' lık çözelti hazırlanmış ve ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak Gran metoduna göre ayarlanmıştır [43].

iii) Metal(II) perklorat çözeltileri

Çalışmada kullanılan her bir metalin perklorat tuzlarından yaklaşık 0.03 M' lık çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir metalin stok çözeltisi metalin hidrolizini önlemek için asitlendirilmiş ve asit miktarı Gran metoduna göre potansiyometrik olarak tespit edilmiştir [44]. Metal çözeltilerinin konsantrasyonları ise Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde absorbansları okunarak kalibrasyon grafiğinden bulunmuştur.

iv) Sodyum perklorat çözeltisi

Ortamın iyonik şiddetini 0.1 M'da tutmak için sodyum perklorattan (Merck) 1 M' lık çözelti hazırlanmış ve uygun hacimlerde ortama ilave edilerek kullanılmıştır.

v) Sodyum klorür çözeltisi

Merck firmasından temin edilen sodyum klorürden deiyonize su kullanılarak 1M' lık stok çözelti hazırlanmıştır.

vi) Potasyum asit ftalat çözeltisi

Sodyum hidroksit çözeltisini ayarlamak için 120 °C'ta kurutulmuş potasyum asit ftalatın (Merck) 0.1 M' lık stok çözeltisi hazırlanmıştır.

vii) Titrasyonu yapılan maddelerin çözeltileri

Titrasyonu yapılacak olan bütün triazoltiyon ve oksadiazoltiyonlar kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra 24 saat süreyle vakumlu etüvde kurutulmuştur. Her bir liganddan 0.03 M 50 mL stok çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

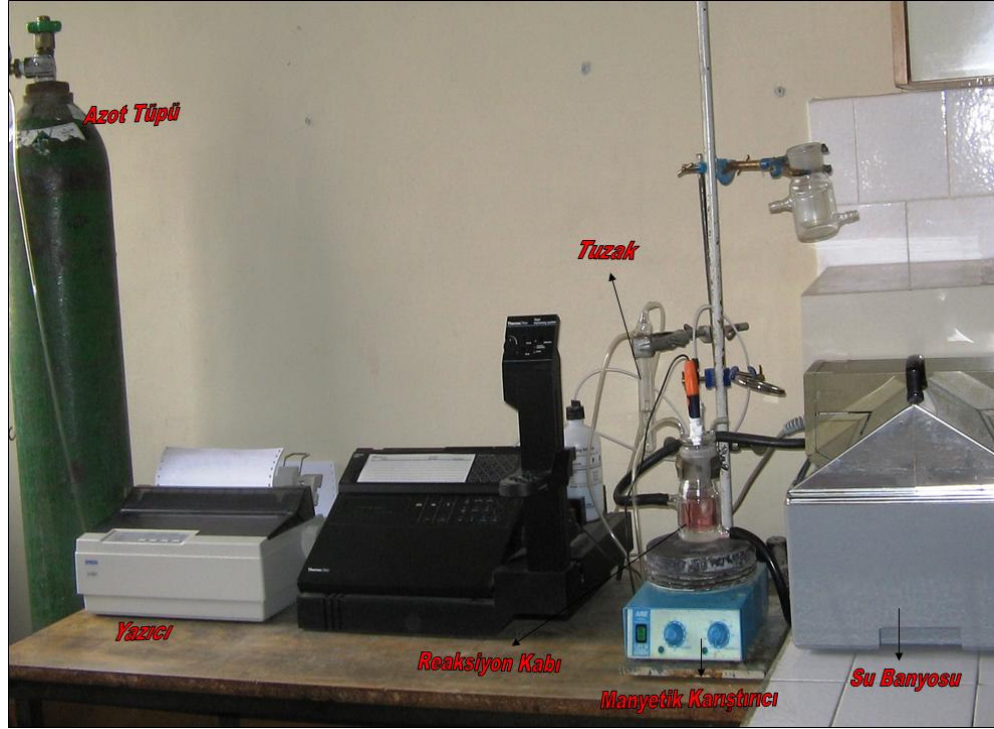
Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu aşamasında kullanılan cihazlar: IR spektrumları için; Mattson 1000 FT-IR Spectrometer, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları için; Brucker GmbH Dpx-400 MHz FT-NMR, erime noktası tayini için; Gallenkamp erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Spektrofotometrik titrasyonlarda, spektrumların alınmasında ve absorbansların ölçülmesinde Helios marka UV-Visible spektrofotometre ve buna bağlı olarak 10 mm ışık yoluna sahip 4 mL hacminde kuvars hücre kullanılmıştır. Potansiyometrik titrasyonlarda ise Orion 940 otomatik titratör, Haake DC3 model sirkülasyonlu su banyosu ve titrasyon hücresi kullanılmıştır.

3.2.1. Potansiyometre ve Spektrofotometre

Potansiyometrik ve spektrofotometrik titrasyonlarda ölçümler UV-Visible Helios Spektrofotometre ve ORION 940 model pH-iyonmetre ve yazıcıya bağlı ORION 960 model otomatik titratör yardımıyla yapıldı. Ölçümlerde elektrot olarak referans kısmı Ag/AgCl olan Ingold (104023311) marka kombine cam-pH elektrodu kullanıldı. Sıvı temas potansiyelini minimuma indirmek için, elektrotun referans kısmının dolgu çözeltisi olan gümüş klorürce doymuş potasyum klorür çözeltisi boşaltılarak yerine gümüş klorürce doymuş 0.01 M NaCl + 0.09 M NaClO₄ çözeltisi dolduruldu. Elektrot kullanılmadığı zamanlar saf su içerisinde saklanmıştır.

3.2.2. Titrasyon kabı

Denge sabitleri sıcaklığa bağlı olarak değiştiği için titrasyonların sabit sıcaklıkta yapılması gerekmektedir. Ayrıca karbondioksitin bozucu etkisini önlemek için titrasyon kabının atmosfere kapalı olması ve içerisinden azot geçirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla tarafımızdan inert ortamda ve sabit sıcaklıkta çalışmaya uygun bir cam titrasyon kabı yaptırılmış ve bütün titrasyonlar bu kap içinde gerçekleştirilmiştir. Titrasyon kabı ve düzeneği Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Titrasyon kabı ve düzeneği

3.3.Deneysel Kısım

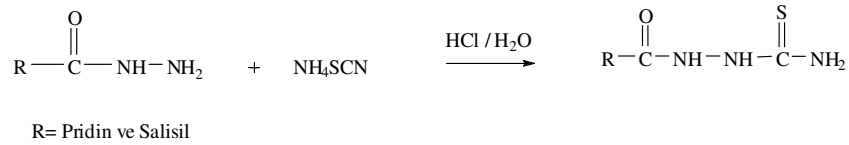
3.3.1. Genel Bilgi

Bu çalışmada, adları ve formülleri Tablo 1.1'de verilen 4 adet triazoltiyon ve oksadiazoltiyon literatürlerde belirtildiği şekilde sentezlenmiş, saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen triazoltiyon ve oksadiazoltiyon stokiometrik protonasyon sabitleri ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilmiştir. Titrasyonlar ortamın iyonik şiddeti sodyum perkloratla 0.1 M olacak şekilde sabit tutularak azot atmosferinde ve $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta yapılmıştır. Hesaplamalarda BEST ve Ek 1-2 de verilen bilgisayar programları kullanılmıştır.

3.3.2. Triazoltiyonların Sentezi

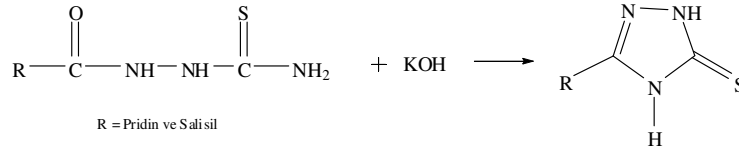
Bu tür Triazoltiyonların sentezi iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta hidrazid ile amonyum rodanürün katılma reaksiyonu sonucu tiyosemikarbazit türevi, ikinci basamakta ise tiyosemikarbazit türevi bileşiğinin bazik ortamda halkalaşması ile triazoltiyonlar sentezlenmiştir.

I. basamak



0.02 mmol hidrazitin 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 40 mL deiyonize su, 0.02 mmol amonyum rodanür ve 2 mL derişik hidroklorik asit ilave edildi. 3 saat kaynatıldıktan sonra bir gece bekletildi. Oluşan kristaller süzülerek soğuk alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu.

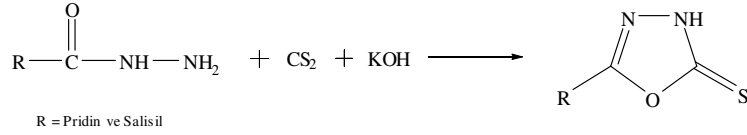
II. basamak



0.01 mmol tiyosemikarbazit türevi üzerine %10'luk KOH çözeltisinden 10 mL ilave edilerek 3 saat kaynatıldıktan sonra reaksiyon ortamı oda sıcaklığına kadar soğutuldu %10' luk asetik asit çözeltisiyle nötürleştirildi. Oluşan çökelek süzülerek yıkandı ve kurutuldu.

3.3.3. Oksadiazoltiyonların Sentezi

Oksadiazoltiyonlar bazik ortamda hidrazit ile karbon disülfürün halkalaşma reaksiyonu ile sentezlenmiştir.



0.02 mmol hidrazid 30 mL mutlak etanolde çözüldü. 0.02 mmol potasyum hidroksit ilave edilerek ısıtılmaya başlandı. 1 saat sonra 4.6 mL karbon disülfür damla damla ilave edildi. Sıcaklık kaynayınca kadar artırılıp 3 saat sonra reaksiyon durdurularak bir gece bekletildi. %10' luk asetik asit ile nötürleştirilerek oluşan çökelek süzülerek yıkandıktan sonra kurutuldu.

3.3.4. Potansiyometrik Titrasyonlar

3.3.4.1. Titrasyon Tekniği

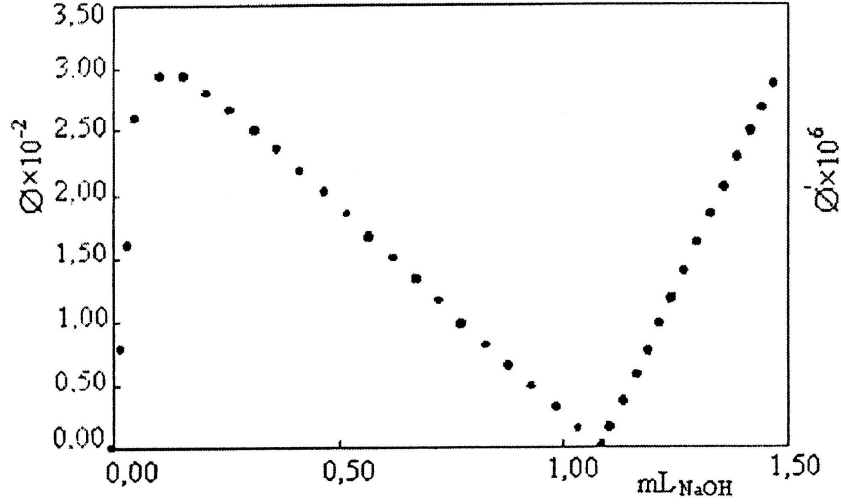
Triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların protonasyon sabitlerini ve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal katyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmek için yapılan potansiyometrik titrasyonlar, Şekil 3.1'de gösterilen titrasyon hücresinde 25 ± 0.1 °C'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sabit iyonik şiddette gerçekleştirilmiştir. Titrant olarak ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır ve titrant ilavesi her defasında 0.05 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Titrasyonlar sonucunda elde edilen verilerden BEST bilgisayar programı kullanılarak protonasyon ve kararlılık sabitleri tayin edilmiştir.

3.3.4.2. Kullanılan Çözeltilerin Kalibrasyonu

i) Sodyum hidroksit çözeltisinin kalibrasyonu

Titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla potasyum asit ftalat çözeltisi hazırlanmış ve NaOH ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir. Titrasyon verilerinden dönüm noktasının belirlenebilmesi için Gran'ın zayıf asit-kuvvetli baz sistemleri için türettiği Φ ve Φ' fonksiyonları hesaplanmıştır. Hesaplanan Gran fonksiyonlarının titrant hacmine karşı

grafiğe geçirilmesiyle aşağıdaki Gran eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin $mL_{titrant}$ eksenini kestiği noktadan dönüm noktası belirlenmiştir.

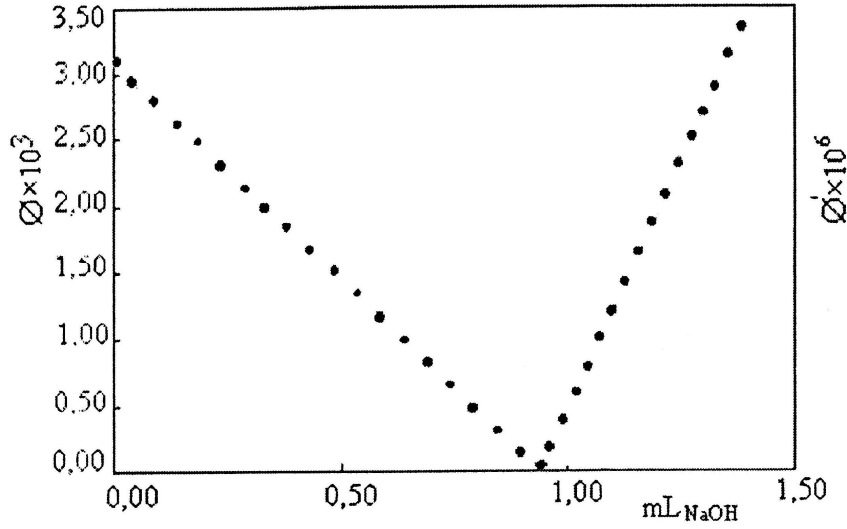


şekil 3.2. 0.1 M NaOH zltisinin potasyum asit ftalata karşı ayarlanmasında elde edilen Gran eğrisi

Gran eğrileri incelendiğinde, asidik ve bazık bölgelerdeki fonksiyonlara ait Gran doğrularının bu fonksiyonların sıfır olduğu noktada kesiştiği gözlenmiştir. Aksi gözlendiğinde, baz zltileri yeniden hazırlanarak titrasyonlar tekrarlanmıştır. Böylece bütün titrasyonlarda karbondioksitsiz baz zltileri kullanılmıştır.

ii) Perklorik asit zltisinin kalibrasyonu

Ligandların protonlanmasında kullanılan $HClO_4$ zltisinin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla, $HClO_4$ zltisi ayarlı NaOH zltisiyle potansiyometrik olarak titre edilmiştir. Titrasyon verilerinden dönüm noktasının belirlenebilmesi için Gran'ın kuvvetli asit-kuvvetli baz sistemleri için türettiği ϕ ve ϕ' fonksiyonları hesaplanmıştır. Hesaplanan Gran fonksiyonlarının titrant hacmine karşı grafiğe geçirilmesiyle aşağıdaki Gran eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin $mL_{titrant}$ eksenini kestiği noktadan dönüm noktası belirlenmiştir.



Şekil 3.3. HClO₄ çözeltisinin ayarlanmasında elde edilen Gran eğrisi

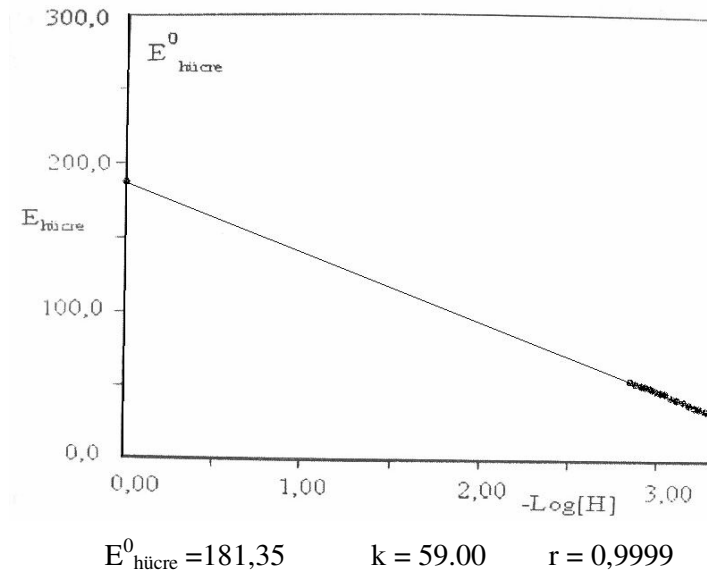
3.3.4.3. Kullanılan Hücresin Kalibrasyonu

Stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde kullanılan potansiyometrik ve spektrofotometrik titrasyon hücresi, kombine cam-pH elektrodu hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edildi. Çalışmada kullanılan deney çözeltisinin iyonik şiddeti sabit tutulduğundan, hücre potansiyeli ($E_{\text{hücre}}$) şu şekilde yazılabilir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^{\circ} + E_j + k \log [H] \quad (3.1)$$

Burada $E_{\text{hücre}}^{\circ}$, hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olmayan fakat elektrotun dolgu çözeltisindeki klorür iyonu aktivitesine ve deney çözeltisindeki hidrojen iyonlarının aktivite katsayılarına bağlı bir büyüklüğü gösterir [45]. Deney çözeltisinin iyonik şiddeti sodyum perkloratla hemen hemen sabit tutulduğundan, hidrojen iyonu aktivite katsayısı sabit kabul edilebilir. E_j , deney çözeltisi ile elektrotun dolgu çözeltisinin temas ettiği yerde ortaya çıkan sıvı-temas potansiyelidir. Elektrotun kalibrasyon eğimi olarak adlandırılan k sabiti, Nernst faktörüdür. $[H]$ ise çözeltideki serbest hidrojen iyonu konsantrasyonunu gösterir.

Kalibrasyon sabitleri $E_{hücre}^0$ ve k , $2,0 \times 10^{-3}$ M perklorik asit çözeltisinin 0.1000 M sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonu sonucunda tayin edildi. Titrasyonlarda $2.6 < \text{pH} < 3.3$ aralığında elde edilen potansiyel değerleri ($E_{hücre}$), kalibrasyon için kullanıldı. Burada $\text{pH} = -\log[\text{H}]$ ve bu pH bölgesinde E_j değeri sabit kabul edildi [46]. $\log[\text{H}]$ değerlerine karşı $E_{hücre}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun $E_{hücre}$ eksenini kestiği yer $E_{hücre}^0$ ($= E_{hücre}^0 + E_j$), eğimi ise k sabitidir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında kalibrasyon sabitleri $E_{hücre}^0$ ve k 'nın bulunması

En küçük kareler metodu ile tayin edilen $E_{hücre}^0$ ve k 'dan yararlanılarak stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde yapılan titrasyonlarda ölçülen $E_{hücre}$ 'lere karşı gelen hidrojen iyonu konsantrasyonu Eşitlik 3.2'den hesaplanmıştır.

$$\log[\text{H}] = (E_{hücre} - E_{hücre}^0) / k \quad (3.2)$$

3.3.4.4. K_{su} Tayini

%70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında stokiyometrik K_{su} sabitini tayin etmek için Bölüm 3.3.4.3'te hücre kalibrasyonu amacıyla yapılan titrasyon verileri kullanıldı.

Bunun için ayarlı perklorik asit çözeltisinin ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonunda bazik bölgede elde edilen verilerden ve kalibrasyon sabitlerinden serbest [H], çözelti stokiyometrisinden ise [OH] hesaplandı.

$$K_{su} = [H][OH]$$

bağıntısından stokiyometrik K_{su} değeri hesaplanarak pK_{su} değeri 16.33 bulundu.

3.3.4.5. Stokiyometrik Protonasyon Sabitlerinin Tayini

Tablo 1.1'de adları ve formülleri verilen 4 adet triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların stokiyometrik protonasyon sabitlerini tayin etmek için aşağıda bileşimi verilen çözeltiler, %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında hazırlanmış karbonatsız, ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon hücresinde $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta ve azot atmosferinde titre edilmiştir. Ortamın iyonik şiddeti NaClO_4 ile 0.1 M olacak şekilde ayarlandı. Titrant olarak kullanılan ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi de 0.1 M NaClO_4 'lı olacak şekilde hazırlandı.

Deney çözeltisinin bileşimi:

Ligandların analitik konsantrasyonu	: 1.5×10^{-3} M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: 6×10^{-3} M
Dimetil sülfoksit hacmi	: 32.5 mL
Toplam hacim	: 50 mL

Bu şekilde hazırlanan 50 mL'lik deney çözeltisi ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile otomatik titratör kullanılarak titre edilmiştir. Otomatik titratör her 0.05 mL baz ilavesinden sonra hücre potansiyelleri ($E_{\text{hücre}}$), okuyacak şekilde programlanmıştır. $E_{\text{hücre}}$ potansiyeli ve %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamı için bulunan kalibrasyon sabitleri ($E^0_{\text{hücre}}$ ve k) kullanılarak Eşitlik 3.2'den hidrojen iyonu konsantrasyonları [H] hesaplandı. Ligandların analitik konsantrasyonları L_t , ortamdaki toplam proton konsantrasyonu H_t ve hesaplanan hidrojen iyonu konsantrasyonu [H] değerlerinden BEST bilgisayar programı kullanılarak protonasyon sabitleri hesaplandı.

3.3.4.6. Kompleks Stokiyometrilerinin Potansiyometrik Yöntemle Tayini

Potansiyometrik yöntemle komplekslerin stokiyometrisinin belirlenmek amacıyla; sadece ligand, 1:1 ve 1:2 (Ligand:Metal iyonu) oranlarında hazırlanan çözeltiler ortama asit ilave edilmeden ayarlı NaOH çözeltisiyle ayrı ayrı titre edilmiş ve titrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu titrasyon eğrilerine örnek olarak Şekil 4.3 teki titrasyon eğrisi verilmiştir.

3.3.4.7. Triazoltiyon ve Oksadiazoltiyonların Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini

Ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal katyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerini potansiyometrik metotla tayin edebilmek için; metal:ligand oranı 1:1 olan çözeltiler hazırlanmıştır. Çözelti bileşimi aşağıdaki gibi verilen potansiyometrik titrasyon hücreleri ayarlı NaOH çözeltisiyle $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta ve azot atmosferinde titre edildi. Ortamın iyonik şiddeti NaClO_4 ile 0.1 M olacak şekilde ayarlandı.

Deney çözeltisinin bileşimi:

Ligandların analitik konsantrasyonu	: 1.2×10^{-3} M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: 6×10^{-3} M
Metal(II) iyonlarının analitik konsantrasyonu	: 1.2×10^{-3} M
Dimetil sülfoksit hacmi	: 33 mL
Toplam hacim	: 50 mL

Potansiyometrik titrasyon sonucunda elde edilen deneysel veriler, kararlılık sabitlerini tayin etmek için, hesaplama metotları bölümünde anlatıldığı şekilde BEST bilgisayar programı kullanılarak değerlendirildi.

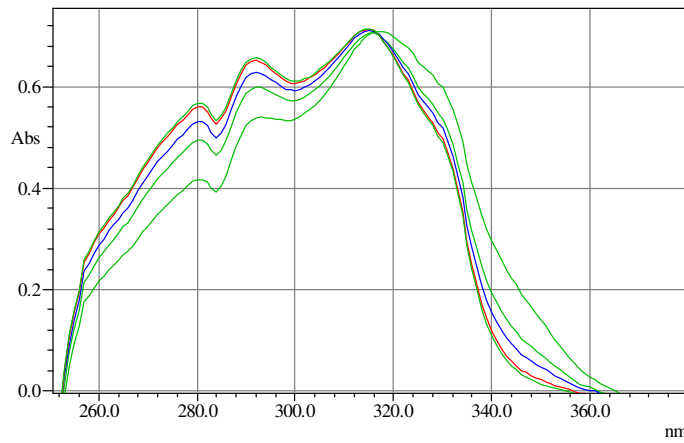
3.3.5. Spektrofotometrik Titrasyonlar

3.3.5.1. Triazoltiyon ve Oksadiazoltiyon Spektrumlarının Kaydedilmesi

Protonasyon sabitlerinin tayini için uygun dalga boylarını tespit edebilmek amacıyla ligandların her birinin çeşitli pH'lardaki spektrumları kaydedilmiştir. Bu amaçla ligandların %70 dimetil sülfoksit-%30 su olacak şekilde aşağıdaki bileşimde çözeltileri hazırlandı:

Ligandların analitik konsantrasyonu	: 6×10^{-5} M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: 4×10^{-3} M
Dimetil sülfoksit hacmi	:30 mL
Toplam hacim	:50 mL

Bu şekilde hazırlanan çözelti titrasyon hücresine konarak yine %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında ve sodyum perklorat bakımından 0.100 M olacak şekilde hazırlanan ayarlı NaOH ile titre edildi. Her baz ilavesinden sonra potansiyometreden okunan potansiyel değerlerinden Eşitlik 3.2 yardımıyla çözeltinin pH değerleri hesaplandı ve spektrofotometrenin kuvars hücresine alınan çözeltinin spektrumu kaydedildi. L^4 ligandının'nın çeşitli pH'lardaki spektrumu Şekil 3.5 de verilmiştir.



Şekil 3.5. L^4 ligandının 250– 350 nm dalga boylarında yapılan tayinlerde çeşitli pH'lardaki spektrumları

3.3.5.2. Analitik Dalga Boyunun Tespiti

Bölüm 3.3.5.1'de belirtildiği şekilde kaydedilen spektrumlar ayrı ayrı incelenerek analitik dalga boylarının tespitine çalışılmıştır. Analitik dalga boyu olarak pH ile absorbansların en çok değiştiği dalga boylarını almak uygun olur. Spektrumlar incelendiğinde, üç dalga boyunda absorbansların pH ile en fazla değiştiği görülmüştür. Ancak, iyonlaşma sabitleri için ne kadar çok veri elde edebilirsek, bulacağımız nihai değerin o kadar kesin olabileceğini söyleyebiliriz. Bu yüzden üç dalga boyunda değil, daha fazla dalga boyunda çalışmanın uygun olacağı kanaatine varılmış ve çalışma dalga boyu sayısı her bir ligand için 15 olarak belirlenmiştir. Bütün ligandlar için tespit edilen analitik dalga boyları 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 320, 325, 330, 335, 340, 345, 350 nm'dir.

3.3.5.3. Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi

Spektrofotometrik metotla kantitatif tayin yapılırken absorbans değerlerinin 0,2-0,9 aralığında olması durumunda, ortaya çıkacak hatalar küçük olacaktır. Bu yüzden, sabitlerin tayini sırasında triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların en uygun konsantrasyon aralığının iyi bilinmesi gerekir. Bunun için, daha önce kaydettiğimiz spektrumlar ve Bölüm 3.3.5.2'de tespit edilen analitik dalga boyları gözönüne alınarak, 250-350 nm dalga boylarında ligandların konsantrasyonun 5.10^{-5} – 6.10^{-5} M aralığında, olması gerektiği bulunmuştur.

3.3.5.4. Titrasyon Tekniği

Triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların protonasyon sabitlerini tayin etmek için yapılan spektrofotometrik titrasyonlar, Şekil 3.1'de gösterilen titrasyon hücresinde 25 ± 0.1 °C'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sabit iyonik şiddette gerçekleştirilmiştir. Titrant olarak ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır ve titrant ilavesi her defasında 0.05 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Her ilaveden sonra spektrofotometrenin kuvars hücresine alınarak 250-350 nm dalga boylarındaki absorbanslar kaydedilmiştir (Tablo3.3). Titrasyonlar sonucunda elde edilen verilerden Ek 1 ve 2 de verilen bilgisayar programları kullanılarak protonasyon sabitleri tayin edilmiştir.

Tablo 3.3. L⁴ ligandı'nın 250-270 ve 320-345 nm dalga boylarında spektrofotometrik titrasyon verileri

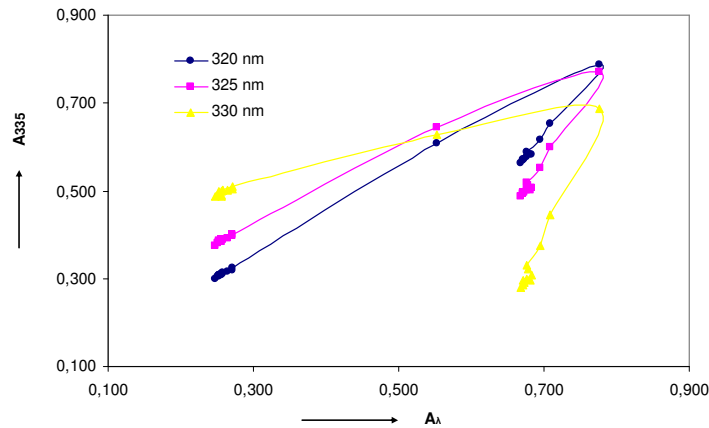
NaOH mL	E mV	pH	250 nm	255 nm	260 nm	265 nm	270 nm	320 nm	325 nm	330 nm	335 nm	340 nm	345 nm
0,000	17,8	2,772	0,174	0,336	0,404	0,437	0,506	0,682	0,576	0,495	0,281	0,083	0,013
0,105	15,1	2,818	0,109	0,312	0,392	0,427	0,496	0,677	0,571	0,489	0,280	0,083	0,013
0,210	10,1	2,903	0,078	0,297	0,380	0,420	0,491	0,675	0,569	0,488	0,279	0,083	0,014
0,316	8,7	2,926	0,036	0,277	0,365	0,407	0,479	0,668	0,563	0,484	0,275	0,081	0,013
0,421	4,8	2,992	0,006	0,271	0,364	0,410	0,481	0,673	0,568	0,489	0,281	0,087	0,019
0,526	2,0	3,040	0,000	0,258	0,357	0,402	0,475	0,668	0,563	0,486	0,279	0,086	0,018
0,631	-3,5	3,133	0,000	0,258	0,357	0,403	0,474	0,671	0,569	0,492	0,286	0,095	0,025
0,736	-10,5	3,252	0,000	0,249	0,355	0,403	0,474	0,677	0,578	0,502	0,299	0,109	0,039
0,894	-25,8	3,511	0,000	0,232	0,337	0,383	0,453	0,678	0,587	0,514	0,320	0,137	0,064
0,947	-34,4	3,657	0,000	0,220	0,319	0,364	0,431	0,677	0,588	0,519	0,330	0,150	0,074
0,999	-46,5	3,862	0,000	0,210	0,306	0,349	0,412	0,694	0,617	0,553	0,374	0,199	0,119
1,052	-67,0	4,209	0,000	0,167	0,247	0,282	0,338	0,708	0,653	0,599	0,446	0,286	0,196
1,105	-130,9	5,292	0,000	0,088	0,120	0,129	0,157	0,777	0,787	0,771	0,687	0,568	0,446
1,157	-297,2	8,111	0,000	0,222	0,244	0,208	0,195	0,553	0,607	0,643	0,629	0,599	0,610
1,210	-384,8	9,596	0,024	0,418	0,447	0,370	0,308	0,271	0,326	0,402	0,509	0,598	0,667
1,262	-449,2	10,687	0,016	0,430	0,462	0,379	0,316	0,256	0,312	0,389	0,500	0,594	0,668
1,315	-483,0	11,260	0,000	0,429	0,463	0,383	0,317	0,252	0,308	0,386	0,498	0,592	0,667
1,368	-500,8	11,562	0,027	0,433	0,465	0,385	0,321	0,252	0,304	0,383	0,494	0,590	0,664
1,420	-511,6	11,745	0,024	0,443	0,478	0,397	0,331	0,258	0,312	0,390	0,501	0,596	0,671
1,473	-518,7	11,865	0,000	0,437	0,475	0,395	0,332	0,257	0,312	0,389	0,501	0,596	0,671
1,525	-523,1	11,940	0,000	0,418	0,459	0,381	0,319	0,247	0,299	0,376	0,488	0,583	0,658
1,578	-526,8	12,003	0,000	0,420	0,463	0,389	0,325	0,252	0,304	0,381	0,492	0,586	0,661
1,631	-529,9	12,055	0,000	0,422	0,466	0,391	0,328	0,253	0,306	0,384	0,492	0,587	0,661
1,736	-534,7	12,136	0,003	0,424	0,468	0,392	0,329	0,256	0,312	0,382	0,489	0,583	0,655
2,104	-544,7	12,306	0,000	0,432	0,487	0,420	0,357	0,275	0,321	0,396	0,499	0,590	0,661
2,210	-547,0	12,345	0,000	0,428	0,480	0,417	0,356	0,271	0,317	0,391	0,494	0,584	0,655
2,315	-549,3	12,384	0,000	0,437	0,491	0,426	0,365	0,276	0,323	0,395	0,498	0,586	0,657
3,052	-550,6	12,406	0,000	0,414	0,485	0,432	0,376	0,279	0,322	0,389	0,486	0,569	0,635
3,525	-564,7	12,645	0,000	0,390	0,473	0,427	0,377	0,285	0,323	0,387	0,478	0,558	0,622

3.3.5.4. A-Diyagramları ve Sistemin Rank'ının Bulunması

Üzerinde çalışılan triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların rank'ının (S), yani ligandın üzerinde kaç tane iyonlaşabilen grup olduğunu ve bu gruplara ait dengelerin birbiriyle çakışıp çakışmadığını tespit etmek için A-diyagramlarının çizilmesi önemlidir. Bu yüzden, triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların iyonlaşma sabitlerinin tayinine ışık tutacağı için hesaplamalardan önce A-diyagramları çizilmiştir.

A-diyagramları, herhangi bir λ dalga boyundaki absorbanslara (A_λ) karşı diğer dalga boylarında ölçülen $A_{\lambda 1}$, $A_{\lambda 2}$, $A_{\lambda 3}$ absorbanslarının grafiğe geçirilmesi ile elde edildi. Referans olarak seçilen dalga boyu öyle bir dalga boyu seçilmelidir ki, bu dalga boyundaki absorbansların önce artıp daha sonra azalması veya bunun tersi olması gerekir. Bu çalışmada her ligand için referans dalga boyu olarak 335 nm'nin uygun olduğu görülmüştür.

335 nm'de elde edilen absorbanslar, diğer analitik dalga boylarında elde edilen absorbanslara karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilerek A-diyagramları çizilmiştir. A-diyagramlarındaki her bir nokta belirli bir pH'a karşı gelmektedir. Ligandların A-diyagramlarını incelendiğinde, bunların kesişen iki doğrudan ibaret olduğu görülmüştür. Bu ise bize, ligand sisteminin rank'ının S=2 olduğunu ve ligandların iyonlaşma dengelerinin birbiriyle çakışmadığını ifade etmektedir. L^4 ligandının A-diyagramı Şekil 3.6 da verilmiştir.

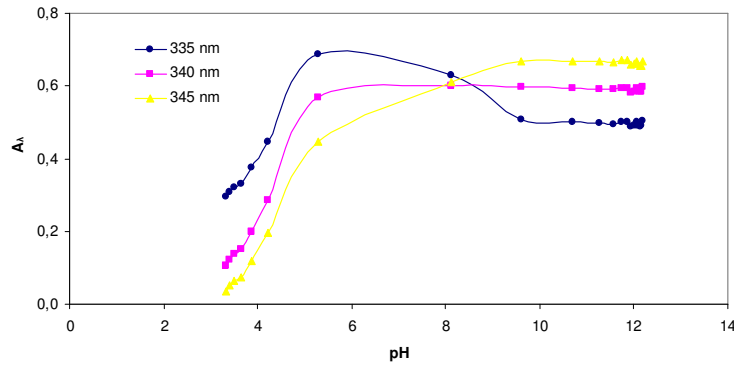


Şekil 3.6. L^4 ligandının A-diyagramı

3.3.5.5. A_λ -pH Grafiklerinin Çizilmesi

İyonlaşma dengelerinin incelenmesinde ve bu dengelere ait sabitlerin tayininde en basit grafiksel metotlardan birisi A_λ -pH grafiklerinin kullanıldığı metottur.

A_λ -pH grafikleri, belirli bir dalga boyunda kaydedilen absorbansların pH'a karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Bu grafiklerden yararlanarak ligandların iyonlaşma sabitlerinin yaklaşık değerleri tayin edilebilir. A_λ -pH grafikleri potansiyometrik titrasyon eğrilerine (S şeklinde) benzerdir. Titrasyon eğrilerindeki platolara birer teğet çizilir ve bu teğetler arasındaki uzaklığın tam ortasına karşılık gelen pH değerinden ligandların ilgili iyonlaşma sabiti bulunur. L^4 ün titrasyon verilerinden yararlanılarak çizilen A_λ -pH grafikleri Şekil 3-7'de verilmiştir. Ancak, bu grafiklerden iyonlaşma sabitleri için yaklaşık değerler elde edilebileceğinden dolayı bu tezde triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların iyonlaşma sabitleri Bölüm 3.3.5.7'de verilen metotlarla tayin edilmiştir.



Şekil 3.7. L^4 ligandının A_λ -pH titrasyon eğrileri

3.3.5.6. İyonlaşma Sabitlerinin Lineerleştirme Metotları ile Tayini

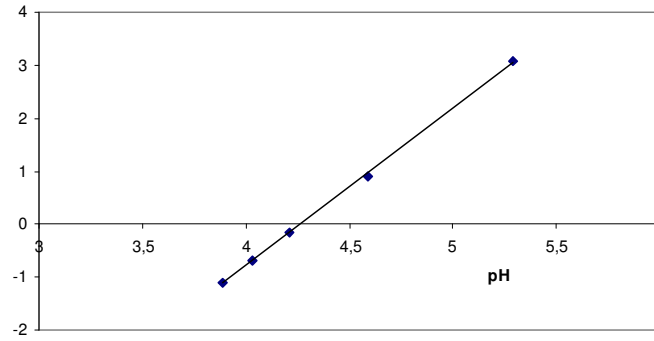
i) Triazoltiyon ve Oksadiazoltiyonların Birinci İyonlaşma Sabitlerinin Lineerleştirme Metoduyla Tayini

Triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların iyonlaşma sabitlerinin grafiksel lineerleştirme metoduyla tayininde aşağıdaki eşitlikler kullanıldı:

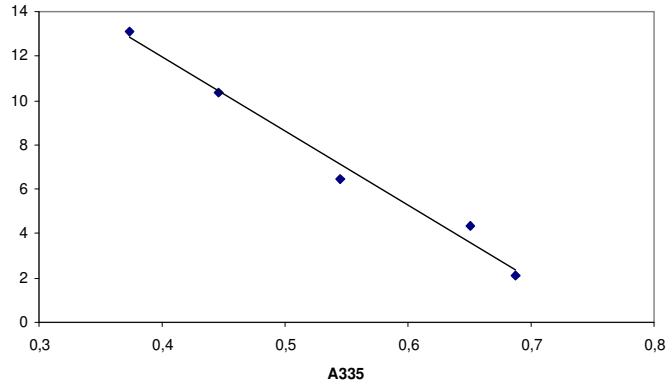
$$\text{Log} \frac{A_{\lambda} - A_{\lambda_{H_2B}}}{A_{\lambda_{HB}} - A_{\lambda}} = \text{pH} - \text{pK}_1 \quad (3.3)$$

$$(A_{\lambda} - A_{\lambda_{H_2B}}) \cdot 10^{-\text{pH}} = -K_1 \cdot A_{\lambda} + K_1 \cdot A_{\lambda_{HB}} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikler kullanılarak, L^4 için 335 nm'deki spektrofotometrik titrasyon verilerinden yararlanarak çizilen doğrular, Şekil 3.8 ve 3.9'da örnek olarak verilmiştir. Eşitlik 3.3'te ara tür olan HB'nin sınır absorbans değerinin ($A_{\lambda_{HB}}$) bulunması güç olduğundan, incelenen ligandların birinci iyonlaşma sabitlerinin (pK_1) sayısal değeri Eşitlik 3.4'ten yararlanarak bulunmuştur. Eşitliklerden sabitlerin bulunması için bilgisayar programı yazılmış ve bu program Ek-1'de verilmiştir.



Şekil 3.8. L^4 ligandının 335 nm'de Eşitlik 3.3 kullanılarak çizilen lineerleştirilmiş titrasyon eğrisi



Şekil 3.9. L^4 ligandının 335 nm'de Eşitlik 3.4 kullanılarak lineerleştirilmiş titrasyon eğrisi

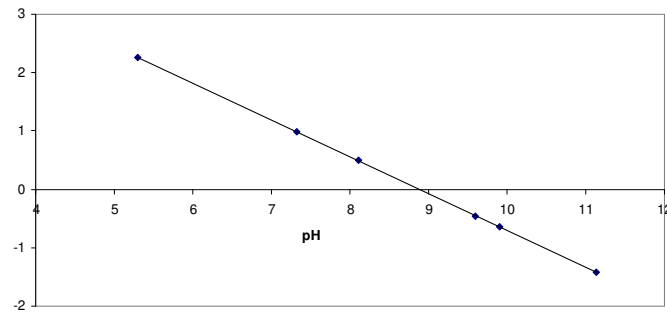
ii) Triazoltiyon ve Oksadiazoltiyonların İkinci İyonlaşma Sabitlerinin Lineerleştirme Metoduyla Tayini

Triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların iyonlaşma (pK_2) sabitlerinin grafiksel lineerleştirme metoduyla tayininde aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

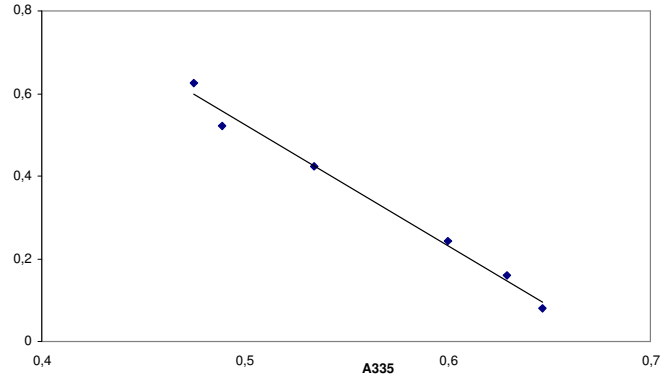
$$\text{Log} \frac{A_\lambda - A_{\lambda_{HB}}}{A_{\lambda_B} - A_\lambda} = \text{pH} - pK_2 \quad (3.5)$$

$$(A_\lambda - A_{\lambda_B}) \cdot 10^{\text{pH}} = -\frac{1}{K_2} \cdot A_\lambda + \frac{1}{K_2} \cdot A_{\lambda_{HB}} \quad (3.6)$$

Triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların pK_2 protonasyon sabitlerinin grafiksel lineerleştirme metotlarıyla tayininde Eşitlik 3.5'de $\log A_\lambda - A_{\lambda_{HB}} / A_{\lambda_B} - A_\lambda$ ya karşı pH grafiğe geçirilir. Lineerleştirilmiş titrasyon eğrisinin pH eksenini kestiği nokta pK_2 iyonlaşma sabitini verir. Eşitlik 3.6'da ise $(A_\lambda - A_{\lambda_B}) \cdot 10^{\text{pH}}$ ya karşı A_λ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden pK_2 iyonlaşma sabiti hesaplanır. L^4 'ün 335 nm deki verilerden yararlanarak lineerleşme metoduyla Eşitlik 3.5 ve 3.6'ya göre çizilen grafikler Şekil 3.10 ve 3.11'de verilmiştir. Eşitlik 3.6 kullanılarak basic bilgisayar program dilinde program yazılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir.



Şekil 3.10. L^4 ligandının 335 nm de Eşitlik 3.5 kullanılarak lineerleştirilmiş titrasyon eğrisi



Şekil 3.11. L^4 ligandının 335 nm'de Eşitlik 3.6 kullanılarak lineerleştirilmiş titrasyon eğrisi

3.3.5.7. Kompleks Stokiyometrilere Job Yöntemi ile Tayini

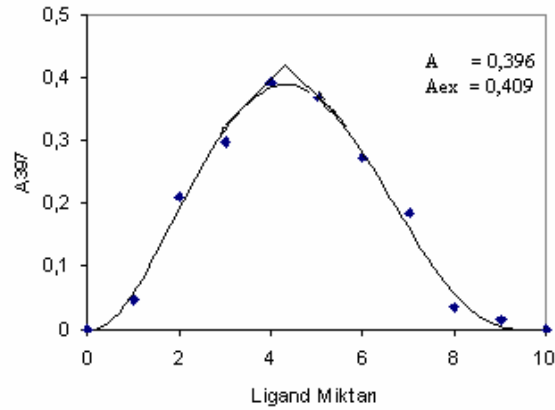
10^{-2} – 10^{-5} M arasında metal komplekslerinin ve triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların Uv-Vis spektrumları alınmıştır.

Komplekslerin birleşim oranlarının belirlenmesi için 9 tane 10 mL'lik balon joje, 0,5 mL den başlamak üzere ve her tüp için 0,5 mL arttırılarak 4,5 mL oluncaya kadar, $1 \cdot 10^{-3}$ M'lık metal çözeltisi konmuştur. Bunların üzerine hacmi 5.0 mL olacak şekilde her tüpe $1 \cdot 10^{-3}$ M'lık ligand çözeltisi ilave edilerek son hacim dimetil sülfoksit ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. 30 dakika kadar bekletilen çözeltilerin absorpsiyonları, daha önceden ölçülen kompleksteki metalin, maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunda ölçülmüştür.

L^4 'ün Cu(II) kompleksi için absorpsiyon değerleri Tablo 3.4'de, grafik ise Şekil 3.12'de verilmiştir.

Tablo3.4. L⁴-Cu(II) kompleksinin 397 nm’de ligand miktarına karşı absorbans değerleri

L ⁴ mL	Cu(HClO ₄) ₂ .6H ₂ O mL	L ⁴ Miktarı	Absorbans
--	5,0	0	0,000
0,5	4,5	1	0,048
1,0	4,0	2	0,211
1,5	3,5	3	0,298
2,0	3,0	4	0,392
2,5	2,5	5	0,369
3,0	2,0	6	0,272
3,5	1,5	7	0,184
4,0	1,0	8	0,036
4,5	0,5	9	0,015
5,0	--	10	0,000

**Şekil 3.12.** L⁴-Cu(II) kompleksinin 397 nm’de ligand miktarına karşı absorbans grafiği

3.3.5.8. Job Yöntemi ile Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması

Job yöntemi ile kararlılık sabitlerinin hesaplayabilmek için Bölüm 3.3.5.7’ de yapılan deneylerin sonuçlarından yararlanılmıştır. Bu amaçla Şekil 3.12 deki grafikten A ve A_{ex} değerleri bulunarak Eşitlik 2.48 den kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada adları ve formülleri Tablo 1.1’de verilen 4 adet ligand sentezlenmiş, kristallendirme yöntemiyle saflaştırılmış ve karakterizasyonları yapılmıştır. Bu maddelerin karakterizasyonları IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İkinci aşamada ise ligandların %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında stokiometrik protonasyon sabitleri, Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri ve komplekslerin stokiometrisi $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ’ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sodyum perkloratlı ortamda potansiyometrik ve spektrofotometrik metotla tayin edilmiştir. Potansiyometrik titrasyonlardaki hesaplamalarda BEST bilgisayar programı, spektrofotometrik titrasyonlardaki protonasyon hesaplamalarda ise Ek 1 ve Ek 2 deki program kullanılmıştır. Ayrıca ligandların ve komplekslerin faz dağılım diyagramları SPE bilgisayar programı kullanılarak çizilmiştir.

4.1. Sentezlenen Ligandların Karakterizasyonu

Çalışmamızda sentezlenen ligandların karakterizasyonu IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi enstrümental metodlar kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar tablo haline getirilerek Tablo 4.1-4.4’te verilmiştir. Sentezlenen maddelerin analitik ve fiziksel verileri Tablo 4.1’de, karakteristik IR pikleri Tablo 4.2’de, ^1H NMR değerleri Tablo 4.3’te ve ^{13}C NMR değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Ligandlarının analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	M.A. (g.mol ⁻¹)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
L ¹	178,21	Açık Sarı	254	65
L ²	193,23	Beyaz	242	74
L ³	179,20	Beyaz	274	68
L ⁴	194,21	Beyaz	211	86

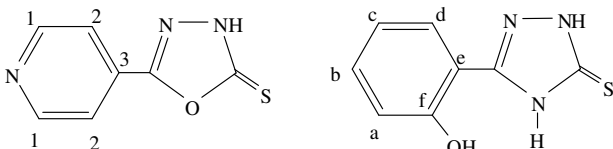
Tablo 4.2’de verilen IR spektrumu değerlerine bakıldığında, triazoltiyon ve oksadiazoltiyon bileşiğinin karakteristik pikleri olan NH’a ait pikler 3356 cm^{-1} ’de, C=N’e ait pik 1575 cm^{-1} ’de ve C=S’ye ait pik ise 1278 cm^{-1} ’de görülmektedir. Tablo 4.3

ve 4.4’de verilen NMR değerleri incelendiğinde; pridin halkasının bağlı olduğu L¹ ve L³ ligandlarının ¹H NMR spektroskopisinde 14 ppm civarında yayvan NH, 8.7 ve 7.8 de toplam 4H’e eşdeğer piklerin gözlenmesi, ¹³C NMR spektroskopisinde ise 5 tane pikin olması ve bu piklerden 149 ppm civarında C=S, 159 ppm civarında ise C=N piklerinin görülmesi yapının oluştuğunu ispatlar niteliktedir. Salisil halkasının bağlı olduğu L² ve L⁴ ligandları incelendiğinde ise ¹H NMR spektroskopisinde 14-10 ppm aralığında OH ve NH, 7.6 ile 6.8 ppm aralığında toplam 4H’e eşdeğer piklerin gözlenmesi; ¹³C NMR spektroskopisinde 8 tane pikin olması ve bu piklerden 156 ppm civarında C=S, 170 ppm civarında ise C=N piklerinin görülmesi yapının oluştuğunu ispatlar.

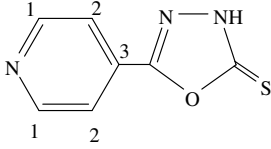
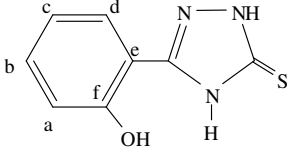
Tablo 4.2. Ligandlarının karakteristik IR pikleri (cm-1)

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{O-H})$
L ¹	1473	3308	1550	1592	1247	-
L ²	1402	3391	1622	1595	1243	3198
L ³	1422	3102	1618	1597	1236	-
L ⁴	1452	3356	1575	1613	1278	3102

Tablo 4.3. Ligandların ¹H NMR verileri

				
Fonk. Grup	L ¹	L ²	L ³	L ⁴
-OH		13,64 (y, 1H)		14,57 (y, 1H)
-NH	13,92 (s, 2H)	12,11 (y, 2H)	14 (s, 1H)	10,43 (s, 1H)
1	8,75 (d, 2H)		8,78 (d, 2H)	
2	7,86 (d, 2H)		7,78 (d, 2H)	
a		7,62 (dd, 1H)		7,63 (dd, 1H)
b		7,39 (m, 1H)		7,45 (m, 1H)
c		6,92 (m, 1H)		6,95 (m, 1H)
d		6,88 (dd, 1H)		7,22 (dd, 1H)

Tablo 4.4 Ligandların ¹³C N,,MR verileri

				
Fonks Grup	L ¹	L ²	L ³	L ⁴
C=S	149,03	156,25	151,50	160,51
C=N	151,32	166,79	159,42	177,73
1	168,36		178,50	
2	133,19		130,43	
3	120,13		120,27	
a		128,95		129,79
b		120,10		120,12
c		112,59		110,06
d		117,18		117,71
e		132,62		134,16
f		150,06		156,98

4.2. Ligandların Protonasyon Sabitlerinin İncelenmesi

Ligandların %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında stokiyometrik protonasyon sabitleri 25±0.1°C'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sodyum perkloratlı ortamda potansiyometrik ve spektrofotometrik metotla tayin edilmiştir. Potansiyometrik metottaki hesaplamalarda BEST ve spektrofotometrik hesaplamalarda Ek 1 deki bilgisayar programı kullanılmıştır. Potansiyometrik tayinlere başlanmadan önce, tayin edilecek olan sabitlerin stokiyometrik protonasyon sabitleri olması istendiğinden tayinlerde kullanılan potansiyometrik titrasyon hücresi hidrojen iyonu aktivitesi yerine, hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edilmiştir. Kalibrasyon sabitleri olan E⁰_{hücre} ve k değerleri kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonundan elde edilen mV değerlerinin pH'ya karşı grafiğe geçirilmesiyle çizilen E_{hücre}-log[H] eğrilerinden yararlanılarak bulunmuştur (Şekil 3.4). Eğrilerin lineerliği en küçük kareler metodu kullanılarak değerlendirilmiş ve regresyon katsayısı r'nin 1'e çok yakın olduğu görülmüştür. Nernst faktörü olan k değeri, 25 °C için teorik değeri olan 59.16 mV'a çok yakın bulunmuştur. Kalibrasyon sabitleri en az beş deneyin ortalaması alınarak

belirlenmiş olup, her bir titrasyon serisinden önce deneyler tekrarlanarak sonuçlar kontrol edilmiştir.

Titrasyonlarda titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin ayarlanmasında Gran metodu kullanılmış ve bu metotla ilgili $\emptyset, \emptyset'$ fonksiyonlarının doğrusal olduğu görülmüştür. Böylece hem baz çözeltilerinin ayarlanması daha doğrulukla yapılmış ve hem de bazların karbondioksit ile kirlenip kirlenmediği kontrol edilmiştir.

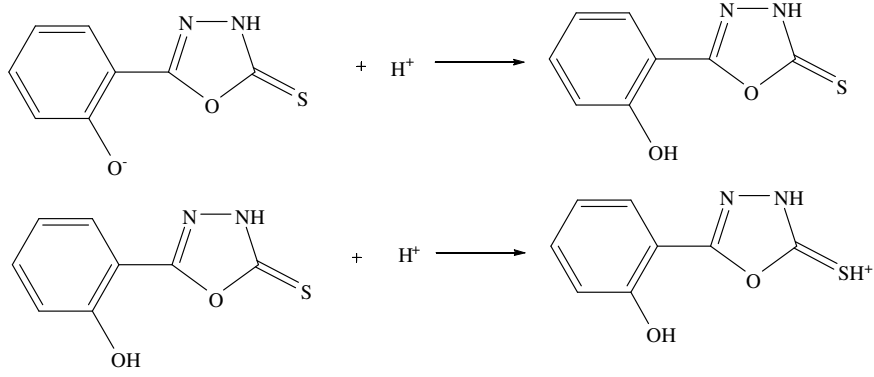
Kullanılan hücrenin kalibrasyonu yapıldıktan sonra Bölüm 3.3.4.5'te anlatıldığı gibi titrasyonlar yapılmıştır. Elde edilen $mL_{\text{titrant}}-\text{pH}$ veri çiftlerinin BEST ve Ek 1 deki bilgisayar programlarında değerlendirilmesiyle ligandların protonasyon sabitleri hesaplanmıştır.

4.2.1. Ligandlarının Protonasyon Dengeleri

Ligandların deneysel kısımda anlatıldığı şekilde titrasyonu yapılmış, titrasyondan elde edilen veriler BEST ve Ek 1 deki bilgisayar programlarında değerlendirilerek protonasyon sabitleri hesaplanmıştır. Bu ligandların titrasyonlar sonucunda iki tane protonasyon sabiti bulunmuştur.

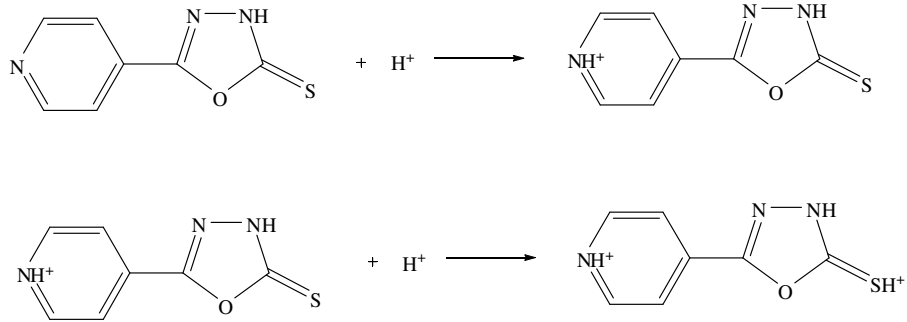
Ligandların basamaklı olarak gerçekleşen protonasyon dengelerinde ilk protonasyonun öncelikle hangi protonasyon bölgesinde gerçekleştiğinin bilinmesi çok önemlidir. Triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların ilk protonasyonun hangi protonasyon bölgesinde gerçekleştiğini belirlemek için şunlar söylenebilir. Moleküler türlerin düşük dielektrik sabitli çözücü ortamlarında, iyonik türlerin ise yüksek dielektrik sabitli çözücü ortamlarında kararlı olması yani daha iyi solvatize olması beklenir. Suyun 25 °C'taki dielektrik sabiti 80.1, dimetil sülfoksitinki ise 47.2 dir. Dolayısıyla dimetil sülfoksitin yüzdesi arttıkça ortamın dielektrik sabiti de azalmaktadır. Çalıştığımız ortam %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamı olduğu için dielektrik sabiti ve polaritesi düşüktür. Bütün bunlara göre ligandların birinci protonasyonunun fenolik OH'ta olacağı söylenebilir.

İkinci protonasyon sabiti ise triazoltiyon ve oksadiazoltiyon halkarındaki kükürt atomunun protonasyon sabitidir. Çünkü yapıya bakıldığında kükürt atomunda bazlığı sağlayan iki tane elektron çifti mevcuttur. Dolayısıyla proton azot atomlarını değil kükürt atomunu tercih edecektir.



Şekil 4.1. L⁴ bileşiğinin protonlanma dengeleri

Yapısında pridin halkası bulunan ligandlarda ise ilk protonasyon pridin azotundadır. Çünkü pridin bazlığı triazoltiyon ve oksadiazoltiyon halkalarının bazlığından daha fazladır. Dolayısıyla proton öncelikle bu atomu tercih edecektir. İkinci protonasyon ise yine aynı şekilde kükürt atomuna aittir.



Şekil 4.2. L³ bileşiğinin protonlanma dengeleri

Tablo 4.5. Ligandların %70 dimetil sülfoksit-% 30 Su ortamındaki protonasyon sabitleri

Ligandlar	Potansiyometrik		Spektrofotometrik		$\Delta pK = \log K(\text{Spek.}) - \log K(\text{Pot.})$	
	Log K ₁	Log K ₂	Log K ₁	Log K ₂	ΔpK_1	ΔpK_2
L ¹	6,61	8,33	6,74	8,24	0,13	-0,09
L ²	6,53	7,81	6,52	8,40	-0,01	0,59
L ³	4,06	5,51	3,98	5,81	-0,08	0,3
L ⁴	4,80	5,94	4,19	5,66	-0,08	-0,28

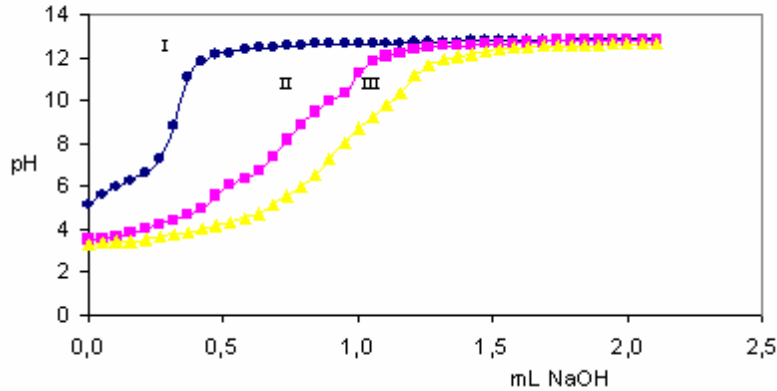
$\sigma_{\text{fit}} \leq 0.01$

4.3. Ligandların Metal(II) Komplekslerinin Stokiyometrisinin Tayini

4.3.1. Potansiyometrik Yöntemle

Şekil 4.3'teki titrasyon eğrileri incelenecek olursa, 1:1 ve 1:2 mol oranlarında hazırlanan sistemlerde elde edilen eğrilerin her ne kadar birbirinden farklı olduğu görülse de dikkatli bir şekilde incelendiğinde farklı olmadığı görülebilir. Çünkü 1:1 mol oranlarında Bakır:Ligand içeren sistemde elde edilen eğrinin dönüm noktasına ulaştığı nokta ile 1:2 mol oranlarında Bakır:Ligand içeren sistemde elde edilen eğrinin dönüm noktası arasındaki fark sadece ligandın titrasyonunda harcanan sarfiyattır. Bu da ML türündeki kompleksler dışında başka komplekslerin olmadığını göstermektedir.

Benzer şekilde çalışılan bütün ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin titrasyon eğrileri çizilerek ML türünde yapılar oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.3. 0.1 M NaClO₄'lı ortamda L₁ ligandının titrasyon eğrisi (Eğri I, L₁ ligandı, Eğri II, 1:1 Cu:L₁, Eğri III, 1:2 Cu:L₁ çözeltileri)

4.3.2. Spektrofotometrik Yöntemle

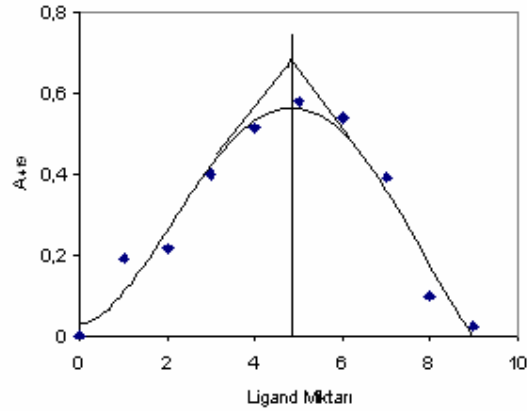
Komplekslerin stokiyometrisini belirlemek amacıyla ayrıca job metoduda kullanılmıştır. Bu amaçla metal kompleksinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyunda, 10⁻³ M metal ve ligand çözeltilerinin farklı konsantrasyonlarda karışımlarının absorbans–ligand miktarı grafikleri çizilmiş ve bu eğrilerden de kompleks

stokiyometrisinin 1:1 olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.4 de L^3 -Cu(II) kompleksine Job metodunun uygulanması sonucu elde edilen grafik örnek olarak verilmiştir.

Şekil 4.4 incelendiğinde tepe noktasının X eksenini kestiği noktada toplam ligand miktarının yarısının harcandığı ve buna bağılı olarak stokiyometrik oranın ML (1:1) olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç potansiyometrik titrasyonlarla elde edilen sonucu da desteklemektedir.

Metal komplekslerinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyundas triazoltiyon ve oksadiazoltiyonların absorpsiyon yapmadığı görülmüştür. Job yönteminin uygulanabilmesi için metalin maksimum absorpsiyon yaptığı bölgede, ligandın absorpsiyon yapmaması gerekmektedir. Ayrıca komplekste koordinasyon küresi değişmiş bulunan metalin, iyi bir maksimum absorpsiyon vermesi lazımdır. Alınan Uv-Vis spektrumlarında, Cu(II) komplekslerinin tamamının, iyi bir maksimum absorpsiyon verdiği gözlenmiştir.

L^3 'ün Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin haricindeki Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde ise metal iyi bir maksimum absorpsiyon göstermeyip, absorpsiyonun omuz biçiminde görüldüğü bazı Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde ise metalin maksimum absorpsiyonunun hiç görülmeyeceği, gözlenmiştir.

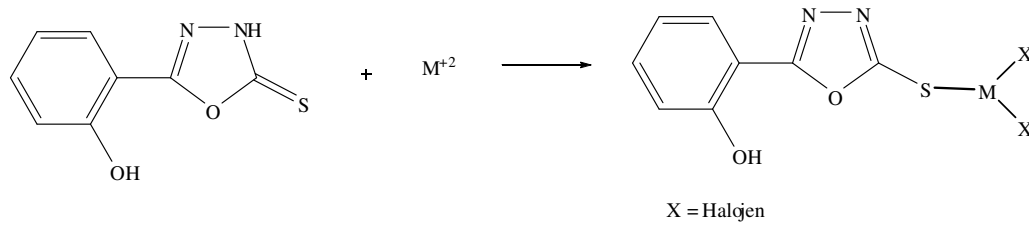


Şekil 4.4. 419 nm de L^3 -Cu(II) kompleksine Job metodunun uygulanması

4.4. Ligandların Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi

Çalışmada kullanılan ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik ve spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Çalışmamızda belirtilen sabitler en az beş deneyin ortalaması olup, değerlerin standart sapması %1'den küçük bulunmuştur.

Bu çalışmada tayin edilen kararlılık sabitleri ML türlerinin oluşumu ile ilgili olup reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.5. Ligandların metal(II) iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin oluşum dengeleri

4.4.1. Potansiyometrik Yöntemle

Potansiyometrik çalışmalarda Bjerrum pH titrasyon tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla deneysel kısımda bahsedildiği gibi, titrasyon hücreleri hazırlanmış ve potansiyometrik titrasyon metodu ile 0.1 M sodyum perkloratlı ortamda $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta, azot atmosferinde ayarlı NaOH çözeltisiyle titre edilmiştir. Elde edilen titrasyon verilerinin Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programında değerlendirilmesiyle ligandların metal komplekslerinin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir [47].

4.4.2. Spektrofotometrik Yöntemle

Spektrofotometrik çalışmalarda ise Job metodu kullanılmıştır. Job yönteminin uygulandığı bütün komplekslerde çözücü çiftleri hazırlanırken, etkileşimin en fazla olduğu fakat çökelmenin meydana gelmediği bir oranda ve pH 3,5 civarında çalışılmıştır. Job yöntemi ile kararlılık sabitlerinin hesaplayabilmek için Bölüm 3.3.5.7' de yapılan deneylerin sonuçlarından yararlanılmıştır. Bu amaçla ligand miktarına karşı

absorbans değerleri grafiğe geçirilmiş ve bu grafiklerden A ve A_{ex} değerleri bulunarak Eşitlik 2.48 den kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

4.4.3. Ligandların Bakır(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi

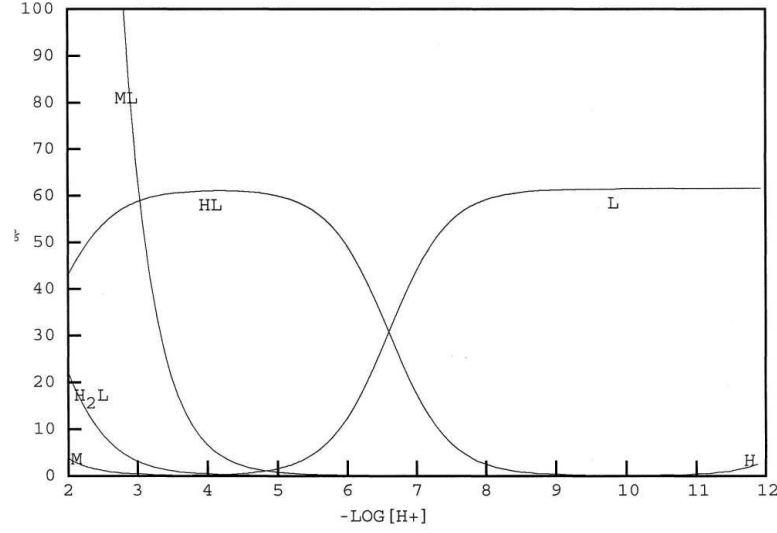
Bu çalışmanın konusu olan ligandların Cu(II) metal iyonu ile vermiş olduğu komplekslerin stokiometrisi önceki bölümde belirlenmişti. Belirlenen bu yapıların kararlılık sabitlerini tayin etmek amacıyla Bölüm 3.3.4.6'da bahsedildiği gibi potansiyometrik titrasyonlar yapılmış ve sonuçlar BEST bilgisayar programında değerlendirilmiştir. Ayrıca kararlılık sabitleri Bölüm 3.3.5.7 anlatıldığı gibi spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bulunan kararlılık sabitlerinin standart sapmaları %1'den küçük olup değerlerin tamamı Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Ligandların Cu(II) komplekslerinin %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında kararlılık sabitleri

Ligandlar	Potansiyometrik Log K	Spektrofotometrik Log K	$\Delta pK = \log K_{(Spek)} - \log K_{(Pot)}$ ΔpK
L^1	8,77	6,19	-2,58
L^2	8,04	6,16	-1,88
L^3	5,92	5,08	-0,84
L^4	6,09	6,24	0,15

$\sigma_{fit} \leq 0.01$

Tablo 4.6'daki değerlere bakılırsa, bütün ligandların Cu(II) komplekslerinin oldukça kararlı olduğu görülmektedir. Çözelti ortamında oluşan türlerin oluşum yüzdelерinin ve bu türlerin maksimum verimle izole edilebileceği şartların belirlenebilmesi için türlerin pH ile dağılımlarının incelenmesi önemlidir. pH'ın bir fonksiyonu olarak çözelti ortamında oluşan türlerin dağılımı ancak dağılım diyagramları çizilerek bulunabilir. Bu amaçla Tablo 4.6'daki potansiyometrik kararlılık sabitleri SPE bilgisayar programında değerlendirilerek çalışılan bütün ligandların bakır(II) komplekslerinin dağılım diyagramları çizilmiştir. Aynı fonksiyonel grubu taşıyan ligandların dağılım diyagramlarında büyük benzerlikler olduğu için burada örnek olarak L^1 ligandının Cu(II) kompleksinin dağılım diyagramı verilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. pH'nin bir fonksiyonu olarak 1:1 mol oranlarında Cu(II):L¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramı.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, metal:ligand oranı 1:1 olan Cu:Ligand sisteminin dağılım diyagramı çeşitli türlerin oluşumu dikkate alınarak çizildiğinde Tablo 4.6'da belirtilen ML türünün dışında başka türlerin oluşumunun da oldukça önemli olduğu görülmektedir. Dağılım diyagramına bakıldığında, protonlu türler dikkate alınmazsa pH: 2-12 aralığında başlıca türlerin Cu(II) ve CuL¹ olduğu görülmektedir. CuL¹ iyonu 4,5'ten daha düşük pH'larda baskın tür olup, pH 5'e kadar ortamda serbest halde bulunmaktadır.

Diğer yandan protonlu türlere bakılırsa, baskın türlerin pH 2'de %44 HL¹ ile H₂L¹ %21 olduğu görülmektedir.

4.4.4. Ligandların Nikel(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi

Ni(II) iyonunun çalışılan ligandlar ile oluşturduğu komplekslerin stokiyometrik kararlılık sabitleri, potansiyometrik titrasyon metodu ile 0.1 M iyonik şiddetli ortamda 25 ± 0.1°C'ta ve azot atmosferinde elde edilen verilerin BEST bilgisayar programında değerlendirilmesi sonucu tayin edilmiştir. Ayrıca kararlılık sabitleri spektrofotometrik olarak sadece L³ ligandının kararlılık sabiti tayin edilmiştir. Bütün ligandların kararlılık sabitleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Tabloya bakıldığında, Nikel(II)

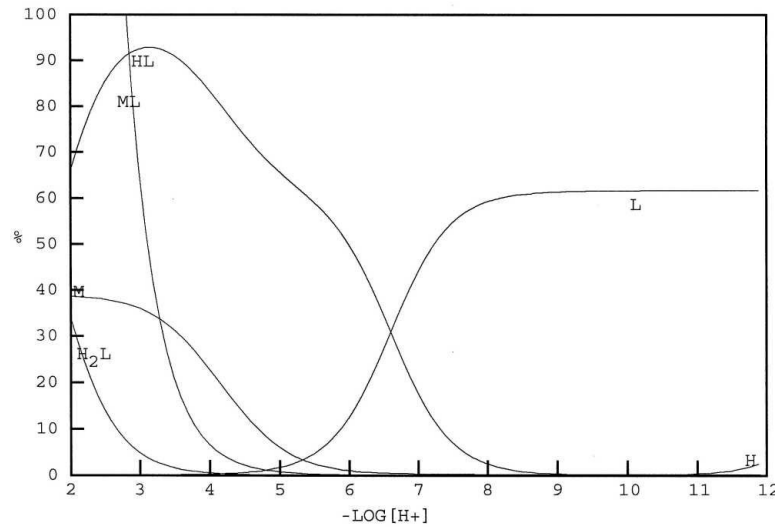
komplekslerinde de Bakır(II) komplekslerinde olduğu gibi NiL türünde kararlı kompleksler oluştuğu görülmektedir.

Tablo 4.7. Ligandların Ni(II) komplekslerinin %70 dimetil sülfoksit-%30 Su ortamında kararlılık sabitleri

Ligandlar	Potansiyometrik Log K	Spektrofotometrik Log K	$\Delta pK = \log K(\text{Spek}) - \log K(\text{Potan})$ ΔpK
L ¹	5,58	-	-
L ²	5,84	-	-
L ³	5,24	5,27	0,03
L ⁴	5,43	-	-

$\sigma_{\text{fit}} \leq 0.01$

Potansiyometrik titrasyonlar sonucunda elde edilen her bir protonasyon ve kompleks dengeleri için bilinen H_t, L_t, M_t, mL-pH verileri ve BEST bilgisayar programı ile belirlenen protonasyon ve kararlılık sabitlerinin kullanılması suretiyle SPE programı ile 1:1 oranında Ni:L sistemi için dağılım diyagramları çizilmiştir. Burada da ligandların dağılım diyagramlarına örnek olarak L¹ ligandının nikel(II) kompleksinin dağılım diyagramı verilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. pH'nın bir fonksiyonu olarak 1:1 mol oranlarında Ni(II):L¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramı.

Şekil 4.7'deki Ni(II)L^1 nin dağılım diyagramına bakıldığında, diğerlerinde olduğu gibi toplam dört tür göze çarpmaktadır. Bunlardan protonlu türler olan H_2L^1 ve HL^1 hemen hemen Bakır(II) komplekslerindeki pH'larda maksimum konsantrasyona ulaşmıştır. Serbest halde bulunan metal iyonu ise Cu(II) 'de pH 3'e kadar iken Ni(II) 'de pH 6'ya kadardır. NiL^1 kompleksi pH 3'te oluşmaya başlamış ve pH 5.1'e kadar devam etmiştir.

4.4.5. Ligandların Kobalt(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi

Tezin konusunu oluşturan ligandların Co(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini tespit etmek amacıyla deneysel kısımda bahsedildiği gibi potansiyometrik titrasyonlar gerçekleştirilmiş, titrasyon sonuçları BEST bilgisayar programında değerlendirilerek stokiometrik kararlılık sabitleri hesaplanmıştır. Yine aynı şekilde sabitler spektrofotometrik olarak yine sadece L^3 ligandının kararlılık sabiti tayin edilmiştir. Bulunan değerlerin standart sapması %1'den küçük olup sonuçların tamamı Tablo 4.8'de verilmiştir.

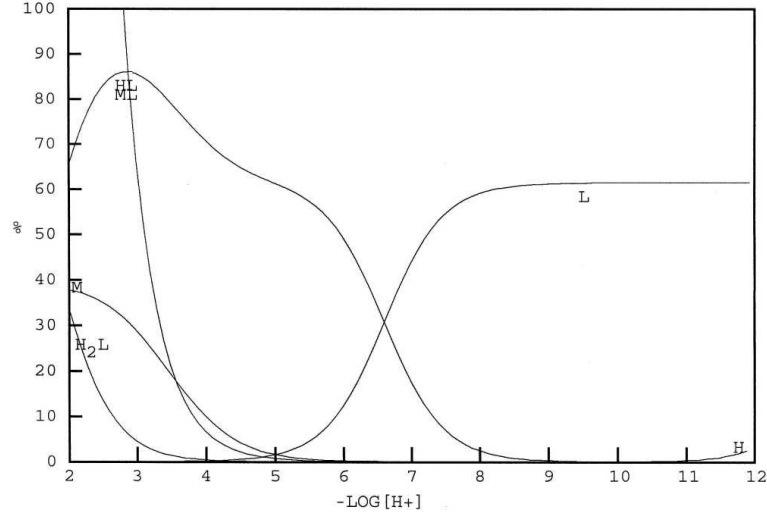
Tablo 4.8. Ligandların Co(II) komplekslerinin %70 dimetil sülfoksit-%30 su ortamında kararlılık sabitleri

Ligandlar	Potansiyometrik Log K	Spektrofotometrik Log K	$\Delta pK = \log K(\text{Spek}) - \log K(\text{Potan})$ ΔpK
L^1	5,43	-	-
L^2	5,42	-	-
L^3	4,87	4,99	0,12
L^4	4,46	-	-
$\sigma_{\text{fit}} \leq 0.01$			

Şekil 4.8'deki grafik incelendiğinde, protonlu türler dikkate alınmazsa pH: 2-12 aralığında başlıca türlerin Co(II) ve CoL^1 olduğu görülmektedir. Kobalt(II) iyonu 3,5'ten daha düşük pH' larda baskın tür olup, pH 6'ya kadar ortamda serbest halde bulunmaktadır.

Bu sistemde, ilk oluşan ve pH 3-6 aralığında başlıca tür olarak bulunan kompleks CoL^1 'dir. Bu türün pH 3,2'de maksimum oluşum yüzdesi sahiptir.

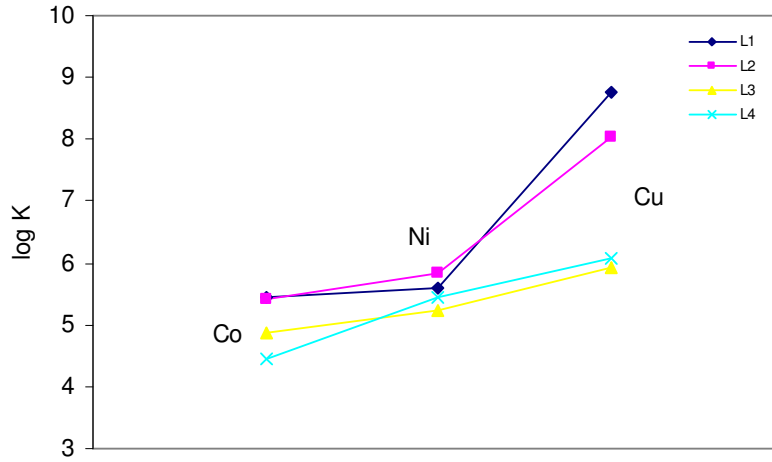
Diğer yandan protonlu türlere bakılırsa, baskın türlerin pH 2'de %33 ile H_2L^1 ve % 66 ile HL^1 in olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:1 mol oranlarında Co(II):L¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramı.

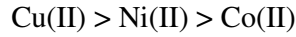
4.5. Ligandların Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerine Metal(II) İyonlarının Etkisi

Ligandların ile metal(II) komplekslerinin kararlılık sabitleriyle metal iyonları arasında bir ilişkinin bulunması önemlidir. Bu sayede çalışılmamış ligandların metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri sırası tahmin edilebilir. Bu nedenle, çalışmamızda elde edilen kararlılık sabitlerinin metal iyonları ile nasıl değiştiğini araştırmak amacıyla komplekslerin kararlılık sabitleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metallerinin atom numaralarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.9).

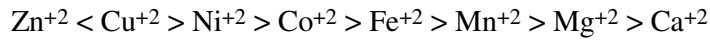


Şekil 4.9. L^1 , L^2 , L^3 ve L^4 ligandlarının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi

Dikkat edilirse, grafikte atom numarası attıkça (Co:27, Ni:28, Cu:29) kararlılık sabiti de artmaktadır. Bütün kompleksler için elde edilen;



Şeklindeki kararlılık sırasının, Irving-Williams tarafından bivalent metal iyonları için önerilen kararlılık sırası



ile uyum içinde olduğu görülmüştür [48].

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metallerinin d orbitalindeki elektronlar sırasıyla d^7 , d^8 ve d^9 'dur. Aynı periyotta bulunan bu metallerin d orbitalindeki elektronların sayısındaki artışla iyon yarı çapı küçülür. Yarı çaptaki küçülmeye bağlı olarak kristal alan yarıлма enerjisi artar. Bundan dolayı kararlılık sırası Co(II), Ni(II) ve Cu(II) şeklinde olur.

5. KAYNAKLAR

1. Fülöp, F., Semega, E., Dombi, C. ve Bernath, G, 1990, J.Heterocyclic Chem, 27,591.
2. Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G., Declercq, E., 1999, European Journal of pharmaceutical Sciences, 9,25-31
3. Holla, B. S., Poojary, K. A., Kallurya, B., 1996, Il Farmaco, 51, 793-799
4. Leibermeister, K., 1950. Z. Naturforsch, B, 5, 59.
5. Balaban, A., 1999. Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
6. Basalo, F., and Johnson, R., 1964. The Metal Complex Coordination Chemistry, W.A. Benjamin, New York-Amsterdam.
7. Köksal, H., 1996. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
8. Purcell, K.F., and Kotz, J.C., 1977. Inorganic Chemistry, II. 527-528.
9. Schrauzer, G.N., and Windgassen, R.J., 1967. J. Am. Chem. Soc., 89, 143-147.
10. Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., 1983. Synth. React.in Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 666-682.
11. Bekaroğlu, Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fak., İstanbul.
12. Çetin, A, 2004. Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
13. Sherman, W. R., 1961. J. Org. Chem., 26,88.
14. Mazzone, G, Bonina, F., Puglisi, G., Panico, A.M., Reina, R. A., 1984, Il Farmaco-Ed.. Sci., 39(5), 414.
15. Raman, K., Singh, H. K., Salzman, S. K., and Parmar, S. S., 1993, Journal of Pharmaceutical Sciences, 82, 2, 167.
16. Shawmi, A. S. and Parhangi, C., 1980, J. Heterocyclic Chem., 17833
17. Palaska, E., Şahin, G., Kelicen, P., Durlu, N.T., Altınok, G., 2002, Il Farmaco, 57, 101-107.
18. Mullican, M.D., Wilson, M.W., Connor, D.T., Kostlan, C.R., Schrier, D.J., Dyner, R.D., 1993, J. Med. Chem., 36, 1090-1099.
19. Rosotti, F.S.C., and Rosotti, H., 1961. Determination of Stability Constants, McGraw Hill Book Company Inc., New York.

20. Martell, A.E., and Motekaitis, R.J., 1988. The Determination and Use of Stability Constants, VCH.
21. Kavak, N., 1997. Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
22. Chalmers, R.A., 1970. Chemistry of Complex Equilibria, Van Nostrand Reinhold Company, London.
23. Altun, Y., 2001. Doktora Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
24. Serjeant, E.P., 1984. Potentiometry and Potentiometric Titrations, John Wiley and Sons, New York.
25. Yatmirski, K.B., and Vasil'ev, V.P., 1960. Stability Constants of Complex Compound Consultants, Bureau, New York.
26. Alibeşeoğlu, Z., 1998. Doktora Tezi, A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
27. Bingham, B., Boyle, R., Ferris, M. M., and Leonard, M. A., 1991. Analytical Proceedings, 28, 197-201
28. Likussar, W., and Boltz D. F., 1971. Analytical Chemistry, 43, 1265-1272
29. Motekaitis, R.J., and Martell, A.E., 1982. Can. J.Chem., 60, 168.
30. Leggett, D.J., 1985. Computational Methods for the Determination of Formation Constants, Plenum Press, New York and London.
31. Castro De, B., Lima, J.L.F.C., and Reis, S., 1995. J. Pharm. Biomed. Anal. AP., 13, 465.
32. Lunn, A.K., and Morton, R.A., 1952. Analyst, 77, 718-731
33. Thamer, B.J., 1955. J.Phys.Chem., 56, 450-453
34. Böhmer, V., Wamsser, R. And Kammerer, H., 1973. Monatsheftefür Chemie. 104, 1315-1324
35. Uysal, D., 1993. Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
36. Gürkan, P, and Sarı, N., 1997. Talanta, 44, 1935-1940.
37. Kılıç, E., Köseoğlu, F, Canel, E., and Akay, M.A., 1997. Indian J. of Chem., 36 A, 115-117.
38. Hernandez, R.M., Menderos, A., Gılı, P., Dominquez, S., and Nunez, P., 1997. Polyhedron. 16, 24, 4191-4196.
39. Gürkan, P, and Sarı, N., 1999. Synth. React.in Inorg. Met.-Org. Chem., 29, 5, 753-765.
40. Soliman, A.A., and Linert, W., 1999. Thermochemica Acta. 338, 67-75.

41. Yilmaz, İ., 2002. Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
42. Sahoo, S.K., Baral M. and Kanungo B.K., 2005. Polyhedron, 25, 722-736
43. Perrin, D.D., and Armarego, W.L.F., 1966. Purification of Laboratory Chemicals, 1st ed., Pergamon Press, 148, Oxford.
44. Gran, G., 1952. Analyst, 7, 661.
45. Rosotti, H., 1978. The Study of Ionic Equilibria, Longman, London and New York.
46. Mayadeo, M.S., Sangodkar, P.P. and Kale, S.S., 1986. Transactions of the SAEST., 21, 2, 125-126.
47. Motekaitis, R.J., and Martell, A.E., 1982. Can. J. Chem., 60, 2403.
48. Irwing, H., and Williams, R.J.P., 1953. J. Chem. Soc., 3192-3210.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılı Ankara doğumluyum. İlk öğrenimimi Elazığ Mehmetçik İlkokulu ve Elazığ Mezre Ortaokulu'nda, orta öğrenimimi ise Elazığ Balakgazi Lisesi'nde 1997 yılında tamamladım. 1999 yılında girdiğim Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm'ünden 2003 yılında mezun oldum. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm'ünde Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladım.

Nurettin Aykut KÖKSAL

EK 1

```
1000 DIM X(100), Y(100), Aλ(100), pH(100), AAH2B(1), MADDE(1),
1100 INPUT "Toplam Aλ ve pH değeri sayısı: ",N
1105 PRINT
1110 INPUT " AAH2B : ", AAH2B (1)
1115 PRINT
1120 FOR I=1 TON
1130     PRINT" Aλ (" ;I;"),pH(" ;I;"),",
1140     INPUT " ",Aλ(I), pH(I)
1142 X(I)= Aλ(I)
1144 Y(I)=(( Aλ (I)- AAH2B(1))*X(10-pH(I))
1150 NEXT
1800 PRINT
2000 S1=N
2100 S2=0:S3=0:S4=0:S5=0
2200 FOR I=1 TO N
2300     S2=S2+X(I)
2400     S3=S3+Y(I)
2500     S4=S4+X(I)xY(I)
2600     S5=S5+X(I)xY(I)
2700 NEXT
3000 D1=S1xS4-S2xS2
3100 D2=S3xS4-S5xS2
3200 D3=S1xS5-S2xS3
4000 A=D2/D1
4100 B=D3/D1
5000 PRINT
5090 PRINT "y=a+bx"
5100 PRINT "y=" ;A;"+";B;"x X"
5110 MUTLAK B=ABS(B)
5120 Log B= Log(MUTI_AKB)/Log(10)
5122 KDENGİ=ABS(LogB)
5124 PRINT
5130 PRINT " KDENGİ SABİTİ :"; " KDENGİ
9999 END
```

EK 2

```
1000 DIM X(100), Y(100), Aλ(100), pH(100), AAB(1), MADDE(1),
1100 INPUT "Toplam Aλ ve pH değeri sayısı: ",N
1105 PRINT
1110 INPUT " AAB : ", AAB (1)
1115 PRINT
1120 FOR I=1 TON
1130     PRINT" Aλ (" ;I;"),pH(" ;I;").:",
1140     INPUT "",Aλ(I), pH(I)
1142 X(I)= Aλ(I)
1144 Y(I)=(( Aλ (I)- AAB(1))*X(10pH(I))
1150 NEXT
1800 PRINT
2000 S1=N
2100 S2=0:S3=0:S4=0:S5=0
2200 FOR I=1 TO N
2300     S2=S2+X(I)
2400     S3=S3+Y(I)
2500     S4=S4+X(I)xY(I)
2600     S5=S5+X(I)xY(I)
2700 NEXT
3000 D1=S1xS4-S2xS2
3100 D2=S3xS4-S5xS2
3200 D3=S1xS5-S2xS3
4000 A=D2/D1
4100 B=D3/D1
5000 PRINT
5090 PRINT "y=a+1/b.x"
5100 PRINT "y=";A;"+";1/B;" .X"
5110 MUTLAK B=ABS(B)
5120 Log B= Log(MUTI_AKB)/Log(10)
5122 KDENGİ=ABS(LogB)
5124 PRINT
5130 PRINT " KDENGİ SABİTİ :"; " KDENGİ
9999 END
```