

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI SCHIFF BAZLARI İLE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, PROTONASYON VE KARARLILIK SABİTLERİNİN
POTANSİYOMETRİK METOTLA TAYİNİ**

11664.1

İbrahim YILMAZ

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ - 2002

11664.1

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI SCHIFF BAZLARI İLE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, PROTONASYON VE KARARLILIK SABİTLERİNİN
POTANSİYOMETRİK METOTLA TAYİNİ**

İbrahim YILMAZ

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

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

(İmza)

(İmza)

(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman
Prof.Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI SCHIFF BAZLARI İLE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, PROTONASYON VE KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK METOTLA TAYİNİ

İbrahim YILMAZ

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2002; Sayfa : 97

İki aşamalı olarak planlanan bu çalışmanın ilk aşamasında, siklobütan ve tiyazol grubu içeren 14 adet Schiff bazı ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri IR, ¹H NMR, elementel analiz, termogravimetrik analiz ve manyetik süsseptibilite gibi enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İkinci aşamasında ise sentezlenen Schiff bazlarının protonasyon sabitleri ve bunların Cu(II), Ni(II), Zn(II) metal komplekslerinin kararlılık sabitleri %60 dioksan-%40 su ortamında, 25 ± 0.1°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.

Karakterizasyon işlemlerinden sonra Schiff bazlarının metal(II) komplekslerinin stokiyometrisinin ML₂ şeklinde 1:2 olduğu anlaşılmıştır. Titrasyonlardan elde edilen veriler de bunu desteklemektedir. Titrasyonlar sonucunda incelenen Schiff bazlarının tamamının üç tane protonasyon sabitinin olduğu tespit edilmiştir. Schiff bazlarının metal(II) iyonları ile oluşturdukları komplekslerin kararlılıklarının Irwing-Williams sırası ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan Schiff bazlarının protonasyon sabitlerine sübstitüentlerin etkileri incelenmek istenmiş fakat sübstitüentlerin fenolik OH dışında diğer protonasyon bölgelerine uzak olması nedeniyle net bir sonuç elde edilememiştir.

Anahtar Kelimeler: Sübstitüe Siklobütan, Tiyazol, Schiff Bazı, Tiyosemikarbazon, Potansiyometrik titrasyon, Protonasyon sabiti, Kararlılık sabiti

II

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

**SYNTHESIS OF SOME SCHIFF BASES and THEIR METAL COMPLEXES,
DETERMINATION OF THEIR PROTONATION AND STABILITY CONSTANTS BY
POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD**

İbrahim YILMAZ

Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
2002, Page: 97

In the first stage of this work which was planned in two stages, fourteen Schiff bases containing cyclobutane and thiazole groups and their Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) complexes were synthesised and characterized. In the characterization of the Schiff bases and their complexes, IR, ^1H NMR spectral techniques and elemental analysis, thermal analysis techniques (TGA and DSC) and magnetic susceptibility were used. In the second stage, protonation constants of the ligands and stability constants of their Cu(II), Ni(II), Zn(II) complexes were determined by potentiometric titration method in %60 dioxane-%40 water media at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ under nitrogen atmosphere and at ionic strength of 0.1 M sodium perchlorate. Obtained data from the titrations were evaluated by a computer programme, BEST. After that, by using these values, the distribution diagrams which is indicating the changes of concentrations of the species as a function of pH were plotted via the computer programme developed by Martell-Motekaitis.

As a result of the spectroscopic and analytical investigations, the stoichiometry of metal complexes of the ligands was found to be 1:2 (ML_2). The data obtained from the titrations are supported this observation. It has been observed that all the Schiff base ligands titrated here have three protonation constants. The stabilities of the complexes of the ligands accommodated with Irving-Williams order. On the other hand, attempts to investigate the effects of the substituents on the protonation constants of the Schiff bases were failed since the substituents are far away from the protonable parts of the molecules, except for phenolic OH.

Key Words: Substituted Cyclobutane, Thiazole, Schiff Bases, Thiosemicarbazone, Potentiometric Titrations, Protonation Constants, Stability Constants.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın doktora 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 yakın ilgi ve yardımlarından dolayı saygıdeğer hocalarım Prof. Dr.Misir AHMEDZADE, Prof. Dr.Fitnat KÖSEOĞLU ve F.Ü.Kimya Bölümündeki hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yoğun programlarına rağmen bana zaman ayıran G.Ü.Kimya Eğitimi Bölümü Araştırma Görevlilerinden Nusret KAVAK, Havva DEMİRELLİ, Yüksel ALTUN'a ve F.Ü.Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Beni büyük fedakarlıklara katlanarak bugünlere getiren Anneme-Babama, kendisine fazla zaman ayıramama rağmen benden sevgisini ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili Eşime ve varlığıyla bana güç veren, hayatıma anlam katan canımdan çok sevdiğim Oğluma teşekkürü bir borç bilirim.

İbrahim YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	VIII
TABLoların LİSTESİ	X
SİMGELERİN DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	5
2.1. Koordinasyon Bileşikleri	5
2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi	7
2.2. Siklobütan ve Türevleri.....	7
2.2.1. Siklobütan Sentezi	7
2.2.2. Siklobütan ve Türevlerinin Önemi	8
2.3. Tiyazoller.....	8
2.3.1. Tiyazollerin Reaksiyonları	9
2.3.2. Tiyazollerin Sentezi	9
2.3.2.1. α -Halojenokarbonil Bileşiklerinden	9
2.3.2.2. α -Açilaminoketonlardan.....	10
2.3.2.3. 2-Aminotiyazolden Tiyazol Elde Edilmesi	10
2.3.3. Tiyazollerin Önemi.....	10
2.4. Schiff Bazları	10
2.4.1. Schiff Bazlarının Asit-Baz Reaksiyonları	12
2.4.2. Schiff Bazlarının Tautomerisi	13
2.4.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	14
2.4.4. Schiff Bazlarının Önemi.....	14
2.5. Su-Organik Çözücü Karışımları	15
2.5.1. Otoprotoliz Sabiti	16
2.6. Kimyasal Denge ve Denge Sabiti.....	17
2.6.1. Protonasyon Dengeleri	18
2.6.2. Kompleks Oluşum Dengeleri	19
2.6.3. Denge Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metotlar	22
2.6.3.1. Potansiyometrik Metot.....	23
2.6.3.2. Cam Elektrot.....	24

2.6.3.3. Gran Metodu ile Dönüm Noktası Tayini	25
2.6.4. Denge Sabitlerini Hesaplama Metotları	28
2.6.4.1. Bilgisayarla Hesaplama Teknikleri.....	29
2.6.5. Protonasyon ve Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Dikkat Edilmesi	
Gereken Hususlar.....	30
2.7. Literatür Araştırması	31
3. MATERYAL VE METOD.....	39
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	39
3.1.1. Sentezlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	39
3.1.2. Titrasyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
3.1.3. Kullanılan Çözücüler	40
3.1.4. Kullanılan Çözeltiler.....	40
3.2. Kullanılan Aletler.....	42
3.2.1. Potansiyometre.....	42
3.2.2. Titrasyon kabı	42
3.3. Deneysel Kısım.....	44
3.3.1. Genel Bilgi.....	44
3.3.2. Schiff Bazlarının Sentezi	44
3.3.2.1. Birinci Kısım Schiff Bazlarının (L^1 , L^2) Sentezi	44
3.3.2.2. İkinci Kısım Schiff Bazlarının (L^3 - L^{14}) Sentezi.....	45
3.3.3. Komplekslerin Sentezi	46
3.3.3.1. Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi	46
3.3.3.2. Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi	46
3.3.3.3. Çinko(II) Komplekslerinin Sentezi	47
3.3.4. Potansiyometrik Titrasyonlar.....	47
3.3.4.1. Titrasyon Tekniği	47
3.3.4.2. Kullanılan Çözeltilerin Kalibrasyonu	47
3.3.4.3. Kullanılan Hücresinin Kalibrasyonu.....	49
3.3.4.4. K_{su} Tayini	50
3.3.4.5. Schiff Bazlarının Stokiyometrik Protonasyon Sabitlerinin Tayini. 51	
3.3.4.6. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitleri- nin Tayini	51
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının ve Metal(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu 53	
4.1.1. L^1 ve L^2 Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu	53

4.1.2. L ³ , L ⁴ ve L ⁵ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu	56
4.1.3. L ⁶ , L ⁷ ve L ⁸ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu	58
4.1.4. L ⁹ , L ¹⁰ ve L ¹¹ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	63
4.1.5. L ¹² , L ¹³ ve L ¹⁴ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	65
4.2. Schiff Bazlarının Protonasyon Sabitlerinin İncelenmesi	70
4.2.1. 4-(1-fenil-1-metil-3-siklobütil)-2-aminotiyazol Bileşiğinin Protonasyon Dengeleri.....	70
4.2.2. Schiff Bazlarının Protonasyon Dengeleri	72
4.2.3. Schiff Bazlarının Protonasyon Sabitlerine Sübstitüentlerin Etkilerinin İncelenmesi.....	76
4.3. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi	78
4.3.1. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Stokiyometrisinin Tayini ..	78
4.3.2. Schiff Bazlarının Bakır(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi	80
4.3.3. Schiff Bazlarının Nikel(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi.....	83
4.3.4. Schiff Bazlarının Çinko(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi.....	85
4.3.5. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerine Schiff Bazlarının Etkisi	88
4.3.6. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerine Metal(II) İyonlarının Etkisi	89
5. KAYNAKLAR	93

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Schiff bazlarının enolimin-ketoenamin tautomerleri	14
Şekil 2.2. Kuvvetli asit-kuvvetli baz sisteminde Gran eğrisi	27
Şekil 2.3. Zayıf asit-kuvvetli baz sisteminde Gran eğrisi	28
Şekil 3.1. Titrasyon kabı ve düzeneği	43
Şekil 3.2. 0.1 M NaOH çözeltisinin potasyum asit ftalata karşı ayarlanmasında elde edilen Gran eğrisi.....	48
Şekil 3.3. HClO ₄ çözeltisinin ayarlanmasında elde edilen Gran eğrisi	49
Şekil 3.4. %60 Dioksan-%40 su ortamında kalibrasyon sabitleri $E_{hücre}^0$ ve k 'nın bulunması	50
Şekil 4.1. (L ¹) ₂ M ve (L ²) ₂ M kompleksleri için önerilen yapılar.	55
Şekil 4.2. (L ³) ₂ M, (L ⁴) ₂ M ve (L ⁵) ₂ M kompleksleri için önerilen yapılar.	58
Şekil 4.3. (L ⁶) ₂ M, (L ⁷) ₂ M ve (L ⁸) ₂ M kompleksleri için önerilen yapılar.	60
Şekil 4.4. (L ⁹) ₂ M, (L ¹⁰) ₂ M ve (L ¹¹) ₂ M kompleksleri için önerilen yapılar.....	65
Şekil 4.5. (L ¹²) ₂ M, (L ¹³) ₂ M ve (L ¹⁴) ₂ M kompleksleri için önerilen yapılar.....	68
Şekil 4.6. Tiyazol bileşiğinin protonlanmamış halinin rezonans sınır formülleri.....	71
Şekil 4.7. Tiyazol bileşiğinin protonlanma dengesi ve rezonans sınır formülleri	71
Şekil 4.8. 2-Aminotiyazol bileşiğinin protonlanmamış halinin rezonans sınır formülleri.....	71
Şekil 4.9. 2-Aminotiyazol bileşiğinin halkadaki azot atomunun protonlanma dengesi ve rezonans sınır formülleri	72
Şekil 4.10. 2-Aminotiyazol bileşiğinin protonlanma dengeleri	72
Şekil 4.11. L ¹ bileşiğinin protonlanma dengeleri.....	74
Şekil 4.12. Schiff bazlarının enolimin ve ketoenamin tautomer formları.	75
Şekil 4.13. L ⁶ bileşiğinin protonlanma dengeleri.....	76
Şekil 4.14. L ⁹ , L ¹⁰ ve L ¹¹ kodlu Schiff bazlarında ki hidrojen bağları.....	77
Şekil 4.15. 0.1 M NaClO ₄ 'lı ortamda L ¹ ligandının titrasyon eğrisi (Eğri I, L ¹ ligandı, Eğri II, 1:1 Ni:L ¹ , Eğri III, 1:2 Ni:L ¹ çözeltileri).....	79
Şekil 4.16. Schiff bazlarının metal(II) iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin basamak oluşum dengeleri	79
Şekil 4.17. pH'nın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Cu(II):L ¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.....	81
Şekil 4.18. pH'nın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Cu(II):L ⁶ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.....	82

VIII

Şekil 4.19. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Ni(II):L ¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.....	84
Şekil 4.20. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Ni(II):L ⁶ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.....	85
Şekil 4.21. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Zn(II):L ¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.....	87
Şekil 4.22. pH' ın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Zn(II):L ⁶ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.....	87
Şekil 4.23. Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L ¹ ve L ² ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi	89
Şekil 4.24. Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L ³ , L ⁴ ve L ⁵ ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi.....	90
Şekil 4.25 Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L ⁶ , L ⁷ ve L ⁸ ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi.....	90
Şekil 4.26. Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L ⁹ , L ¹⁰ ve L ¹¹ ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi.....	91
Şekil 4.27. Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L ¹² , L ¹³ ve L ¹⁴ ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi.....	91

TABLOLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Çalışmada kullanılan I. kısım Schiff bazlarının adları ve formülleri	3
Tablo 1.2. Çalışmada kullanılan II. kısım Schiff bazlarının adları ve formülleri	3
Tablo 2.1. Schiff bazlarının protonasyon sabitleri	31
Tablo 2.2. Çalışmada kullanılan Schiff bazlarının pKa değerleri ve hesaplama metotları	35
Tablo 3.1. Sentezlerde kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	39
Tablo 3.2. Titrasyonlarda kullanılan maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	40
Tablo 4.1. L ¹ ve L ² Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri	56
Tablo 4.2. L ¹ ve L ² ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm ⁻¹)	54
Tablo 4.3. L ¹ ve L ² Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹ H NMR verileri	55
Tablo 4.4. L ³ ve L ⁴ ve L ⁵ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri	56
Tablo 4.5. L ³ ve L ⁴ ve L ⁵ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm ⁻¹)	57
Tablo 4.6. L ³ ve L ⁴ ve L ⁵ Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹ H NMR verileri .	59
Tablo 4.7. L ⁶ ve L ⁷ ve L ⁸ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri	60
Tablo 4.8. L ⁶ ve L ⁷ ve L ⁸ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm ⁻¹)	61
Tablo 4.9. L ⁶ ve L ⁷ ve L ⁸ Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹ H NMR verileri .	62
Tablo 4.10. L ⁹ , L ¹⁰ ve L ¹¹ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri	63
Tablo 4.11. L ⁹ , L ¹⁰ ve L ¹¹ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm ⁻¹)	64
Tablo 4.12. L ⁹ , L ¹⁰ ve L ¹¹ Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹ H NMR verileri .	66
Tablo 4.13. L ¹² , L ¹³ ve L ¹⁴ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri	67
Tablo 4.14. L ¹² , L ¹³ ve L ¹⁴ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm ⁻¹)	68

Tablo 4.15. L ¹² , L ¹³ ve L ¹⁴ Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹ H NMR verileri.....	69
Tablo 4.16. Schiff bazlarının %60 Dioksan-%40 Su ortamındaki protonasyon sabitleri	73
Tablo 4.17. Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin %60 Dioksan-%40 Su ortamında basamak ve toplam kararlılık sabitleri.....	80
Tablo 4.18. Schiff bazlarının Ni(II) komplekslerinin %60 Dioksan-% 40 Su ortamında kararlılık sabitleri	83
Tablo 4.19. Schiff bazlarının Zn(II) komplekslerinin %60 Dioksan-% 40 Su ortamında kararlılık sabitleri	86
Tablo 4.20. Birinci sıra geçiş elementlerinin bivalent iyonlarının iyonik yarıçapları (r) ve hidratlaşma enerjilerinin değişimi	92



XI

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
$E_{hücre}^0$	Hücre kalibrasyon sabiti
E_j	Sıvı temas potansiyeli
F	Faraday
H_t	Toplam hidrojen iyonu konsantrasyonu
k	Nernst faktörü
K_{su}	Suyun stokiometrik iyonlar çarpımı
$\log K_1$	Schiff bazı-metal kompleksinin birinci basamak kararlılık sabiti
$\log K_2$	Schiff bazı-metal kompleksinin ikinci basamak kararlılık sabiti
$\log K_{NH(imin)}$	Schiff bazlarının üçüncü protonasyon sabiti
$\log K_{NH(tiyazol)}$	Schiff bazlarının ikinci protonasyon sabiti
$\log K_{OH}$	Schiff bazlarının birinci protonasyon sabiti
$\log \beta$	Schiff bazı-metal kompleksinin toplam kararlılık sabiti
$\log \beta^H$	Schiff bazlarının toplam protonasyon sabiti
L_t	Schiff bazlarının analitik konsantrasyonu
M_t	Toplam metal iyonu konsantrasyonu
pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması

1. GİRİŞ

Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar A.Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine kurulmuştur. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Metzler ve Snell, 1952; Meffin ve ark., 1977; Fay ve Howie, 1979; Pesavento ve Soldi, 1983; Zishen ve ark., 1987).

Siklobütan ve türevleri organik kimyada üzerinde son yıllarda çok çalışılan bir konudur. Bu maddelerin çok değişik kullanım alanlarına sahip olmaları, bu maddelere olan ilgiyi daha da artırmaktadır. Tiyazol ve türevleri de bir çok alanda kullanılan kimyasal madde gruplarından biridir. Bunların önemi daha çok ilaç sanayiinde kullanılmalarından kaynaklanmaktadır. Örneğin, çok bilinen ilaçlardan penisilin tiyazol grubu ihtiva eden kimyasal bileşiklerdendir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardır. Schiff bazlarının bilim çevrelerinde gördüğü ilgi ve pratik hayatımızdaki önemi günden güne artmaktadır. Özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının bulunması bu konuda yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Metabolizmada gerçekleşen bir çok reaksiyonda vitamin B₆'nın koenzim olarak görev aldığı bilinmektedir (Eirchorn ve Dawes, 1954). Vitamin B₆ koenziminin ise yapısal olarak pridoksal ve pridoksal-5-fosfat'a benzer bileşikler içerdiği ve Schiff bazı oluşumunda daha çok pridoksal-5-fosfat'ın aktif olarak rol aldığı ifade edilmektedir (Metzler ve Christen, 1985). Bu aldehitin fonksiyonel gruplarının fazla olması Schiff bazı oluşum mekanizmasının aydınlatılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle Schiff bazı oluşum mekanizmasının incelendiği bir çok çalışmada pridoksal-5-fosfat'a benzer bir yapıda olan salisilaldehitten türeyen Schiff bazları çalışılmış ve salisilaldehitin, vitamin B₆ tipi reaksiyonların anlaşılmasına yardım edeceği ifade edilmiştir (Helmut, 1976).

Schiff bazlarının ve bunların komplekslerinin çeşitli amaçlarla etkin bir şekilde kullanılabilmesi ve Schiff bazlarının asit-baz özelliklerinin tam olarak aydınlatılabilmesi için protonasyon sabitlerinin ve metal katyonlarıyla oluşturdukları 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 takdirde 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 Schiff bazlarının 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 sevk etmiştir.

Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin tayininde potansiyometri, kondüktometri, polarografi, spektrofotometri gibi çok çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Fakat bunlar arasında uygulama alanı en geniş ve doğruluğu genel olarak en yüksek olan metot potansiyometrik metot olduğundan çalışmamızda potansiyometrik titrasyon tekniği tercih edilmiştir.

Ortamdaki türlerin konsantrasyonuna bağlı olarak indikatör ve referans elektrotlar arasında oluşan potansiyelin ölçümüne dayanan metotlara *potansiyometrik metot* ya da *potansiyometri* adı verilir. Potansiyometrik ölçümlerde en fazla kullanılan yöntem hidrojen iyonu aktivitesinin ya da konsantrasyonunun ölçüldüğü yöntemdir. Zayıf bazların metal iyonları ile kompleks oluşturmalarında metal iyonu ile hidrojen iyonu yarış halindedir. Bunun sonucunda protonun konsantrasyonu değişir. Bu değişim cam elektrotta bir potansiyel doğmasına sebep olur. Bu potansiyel farkının ölçülmesiyle hidrojen iyonu aktivitesi ya da konsantrasyonu hesaplanabilir.

Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin tayin edilmesinde grafiksel metotlar geniş olarak çalışılmıştır. Bu metotların en büyük dezavantajı komplike sistemlerin kararlılık sabitlerinin sadece çeşitli adımlarda değerlendirilebilmesidir. Bu nedenle her bir basamakta yapılan hata diğer basamaklara yansımakta, bu da hataların birikmesine yol açmaktadır.

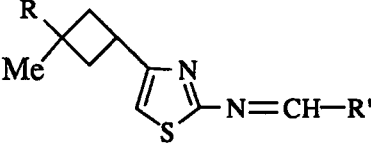
Günümüzde deneysel verilerin değerlendirilmesinde grafiksel metotlar yerine gelişmiş bilgisayar metotları kullanılmaktadır. Çalışmamızda deneysel verilerin değerlendirilmesinde

Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programı kullanılmıştır. BEST bilgisayar programı, hesaplama esnasında çözeltide meydana geldiği kabul edilen denge reaksiyonlarının hepsini dikkate almakta, daha doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır (Martell ve Motekaitis, 1988).

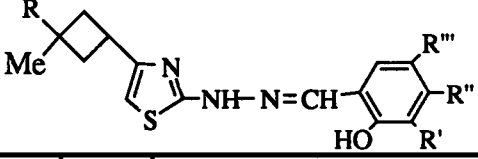
Bu çalışmanın planlanması aşamasında yapılan literatür araştırmasında, Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi, protonasyon ve kararlılık sabitlerinin tayini ile ilgili bir çok çalışmaya rastlanmıştır. Fakat çalışmayı düşündüğümüz türden maddeler yani siklobütan ve tiyazol grubu içeren tiyosemikarbazon türevi Schiff bazları ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada hem bu eksikliği gidermek hem de sentezi zor ve zaman alıcı olan bu maddelerin maksimum verimle izole edilebileceği şartları tespit etmek amacıyla Tablo 1.1 ve Tablo 1.2'de verilen maddelerle çalışılmıştır.

Bu çalışma iki aşamalı olacak şekilde planlanmıştır. Birinci aşamasında isimleri ve formülleri Tablo 1.1 ve Tablo 1.2'de verilen Schiff bazları ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiş ve IR, ¹H NMR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite gibi enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamasında ise sentezlenen Schiff bazlarının protonasyon sabitleri ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin kararlılık sabitleri %60 dioksan-%40 su ortamında, 25 ± 0.1°C'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sabit iyonik şiddette potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Bulunan sonuçlar ışığında yeni sentezlenen maddelerin yapılarının tayininde yardımcı olarak kullanılabileceğinden protonasyon ve kararlılık sabitlerinin süstitüentlerle nasıl değiştiği de araştırılmıştır.

Tablo 1.1. Çalışmada kullanılan I. kısım Schiff bazlarının adları ve formülleri

			
Kod	R	R'	Schiff Bazı
L ¹	Benzen	2-Hidroksi-5-brombenzaldehyd	4-(1-fenil-1-metilsiklobütül-3-il)-2-(2-hidroksi-5-brombenzilidenimino)tiyazol
L ²	Benzen	2-Hidroksi-1-naftaldehid	4-(1-fenil-1-metilsiklobütül-3-il)-2-(2-hidroksi-1-naftalidenimino)tiyazol

Tablo 1.2. Çalışmada kullanılan II. kısım Schiff bazlarının adları ve formülleri

					
Kod	R	R'	R''	R'''	Schiff Bazı
L ³	Benzen	H	H	H	4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L ⁴	p-Ksilen	H	H	H	4-(1-p-ksilil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L ⁵	Mezitilen	H	H	H	4-(1-mezitil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L ⁶	Benzen	H	H	Br	4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-5-brombenzilidenhidrazino)tiyazol
L ⁷	p-Ksilen	H	H	Br	4-(1-p-ksilil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-5-brombenzilidenhidrazino)tiyazol
L ⁸	Mezitilen	H	H	Br	4-(1-mezitil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-5-brombenzilidenhidrazino)tiyazol
L ⁹	Benzen	OCH ₃	H	H	4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L ¹⁰	p-Ksilen	OCH ₃	H	H	4-(1-p-ksilil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L ¹¹	Mezitilen	OCH ₃	H	H	4-(1-mezitil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L ¹²	Benzen	H	OH	H	4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2,4-dihidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L ¹³	p-Ksilen	H	OH	H	4-(1-p-ksilil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2,4-dihidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L ¹⁴	Mezitilen	H	OH	H	4-(1-mezitil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2,4-dihidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol

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 anlaşılacağı 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 bölgeyesine rastlaması halinde bileşikler renkli görülür. Renksiz görünmesi durumu ise yarı dolu orbital olmadığını gösterir (Leibermeister, 1950).

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 (Balaban, 1999).

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

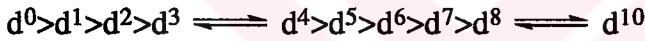
- Metal iyonunun büyüklüğü
- İyonun yükü
- İyonlaşma gerilimi

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



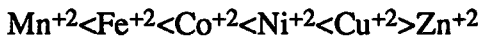
sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığı etkisinden daha belirgindir (Basalo ve Johnson, 1964).

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 bileşikleri en kararlı ve en çok incelenenleridir (Köksal, 1996).

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



şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu seri Irving-Williams serisi olarak da bilinir (Purcell ve Kotz, 1977).

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, ftalosiyanın 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 (Schrauzer ve Windgassen, 1967; Tan ve Bekaroğlu, 1983). 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 (Bekaroğlu, 1972).

2.2. Siklobütan ve Türevleri

C₄H₈ kapalı formülüne sahip alisiklik bir bileşik olan siklobütan, apolar olduğu için molekülleri arasında Van der Waals etkileşimleri mevcuttur. Oda sıcaklığında gaz halde bulunan siklobütan bileşiği suda çözünmez. K.n.: 12 °C, e.n.: -80 °C (Solomons, 1984).

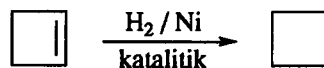
2.2.1. Siklobütan Sentezi

i) Siklobütan eldesi için en uygun yol 1,4-dihalobütan'la yapılan Wurtz yöntemidir. Bu yöntemle siklobütan türevlerini de elde etmek mümkündür. Bu yöntemde verim düşüktür; fakat seyreltik hekzan veya pentanlı çözeltiler kullanılarak verim artırılabilir (Ün, 1971).

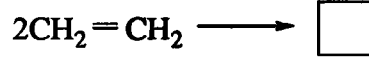


X : Halojen

ii) Siklobütan sentezi için diğer bir yöntem ise siklobütenin katalitik hidrojenlenmesidir.



iii) Diels-Alder tipi bir reaksiyonla da siklobütan halkası elde edilebilir (Solomons,1984).



iv) Ayrıca homoallilklormetil oksiranların Lewis asitleri ile etkileştirilmeleri sonucu 1,1,3-trisüstitüe siklobütanlar sentezlenebilir (Ahmedov ve ark., 1991).

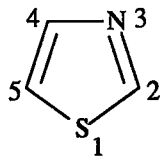
2.2.2. Siklobütan ve Türevlerinin Önemi

Siklobütan türevleri bir çok alanda kullanılmaktadır. Özellikle tıp alanında bir kısım hastalıklara karşı ilaçların üretimi bunların başında gelmektedir (Dey, 1974; Agrawal, 1979; Dhar ve Taploo, 1982). 3-süstitüe siklobütan karboksilik asit türevleri antiinflamator ve antidepresant aktiviteler göstermektedir (Roger ve ark., 1977; Gerard, 1979). Örneğin; fenilsiklobütan karboksilik asit esteri, prostaglandinlerin çıkış maddelerinden biridir (Patent, 1975). Yapısında siklobütan halkası bulunduran naftalin ve türevleri bileşikler biyolojik aktif bileşiklerdir (Roger ve ark., 1977).

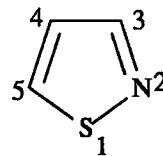
Bazı polimerlerin yapısında bulunan siklobütan halkası, bulunduğu polimere çok farklı özellikler kazandırmaktadır. Örneğin, bu tür polimerler bir yandan sıvı kristal özelliğe sahip olurken öte yandan fotodegradasyona uygun biopolimerler sınıfını oluşturmaktadır (Agrawal, 1973). Bu tür polimerler ise çevre açısından çok aranan türden polimerlerdir.

2.3. Tiyazoller

Tiyazol, 1,3-azollerden biridir. Piridin kokusunda k.n.: 117°C olan bir sıvıdır. Molekülü oldukça kararlı, bazlığı zok zayıf olan doğal bir halkadır. Beşli halkada bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerlerinde içeren bileşik *tiyazol*, 1,2 yerlerinde içeren bileşik ise *izotiyazol* adını alır.



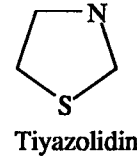
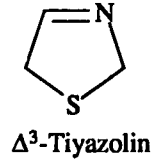
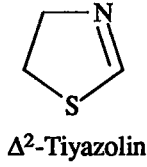
Tiyazol



İzotiyazol

Aromatik karakterdeki bu bileşiklerin elektronik yapıları sp^2 hibridize oksijen atomu yerine sp^2 bihidrize kükürt atomu alınmak üzere oksazol ve izoksazol halkalarının elektronik

yapısı ile aynıdır. Tiyazol ve izotiyazoldeki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Dihidrotiyazollere *Tiyazolinler* ve tetrahidrotiyazollere ise *Tiyazolidinler* adı verilir.



2.3.1. Tiyazollerin Reaksiyonları

Tiyazol, kimyasal reaksiyonlara karşı çok ilgisiz bir bileşiktir. Nitrolama ve sülfolama reaksiyonlarını bilinen koşullarda vermez, dumanlı sülfürik asitle ancak 350 °C'ta sülfolanabilir. Brom ile 300 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta ancak düşük verimle 2-bromtiyazol verir. Alkil tiyazoller biraz daha ılıman şartlarda reaksiyon verebilirler. Tiyazol (pK_a : 2.5), imidazol (pK_a : 7.1) ve piridinden (pK_a : 5.2) çok daha zayıf bazik özellik gösteren bir bileşiktir. Ancak tiyazolün bazikliği oksazolden (pK_a : 0.8) biraz daha kuvvetlidir.

i) **Alkillenmesi** : Tiyazol alkil iyodür ile N-metiltiyazolonyum iyodür verir.

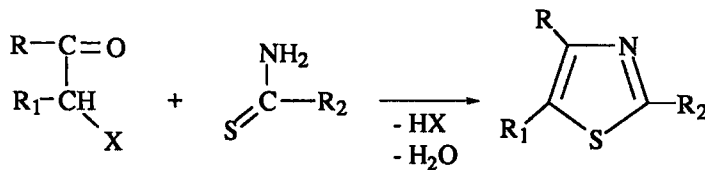
ii) **Yükseltgenmesi** : Zayıf ve orta yüksetgenler etkilemez; güçlü yüksetgenlerle halka parçalanır.

iii) **İngirgenmesi** : Kimyasal indirgenler etkilemez, katalitik hidrojenleme ile halka parçalanır. Tiyazol halkasının indirgenmiş şekilleri tiyazolin ve tiyazolidindir. Tiyazolin ve tiyazolidin türevleri halka oluşturma senteziyle elde edilebilirler.

2.3.2. Tiyazollerin Sentezi

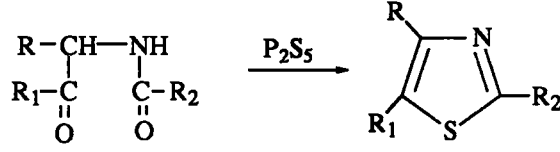
2.3.2.1. α -Halojenokarbonil Bileşiklerinden

α -Halojenokarbonil bileşiklerinin bir tiyoamid ile reaksiyonundan tiyazoller elde edilir.



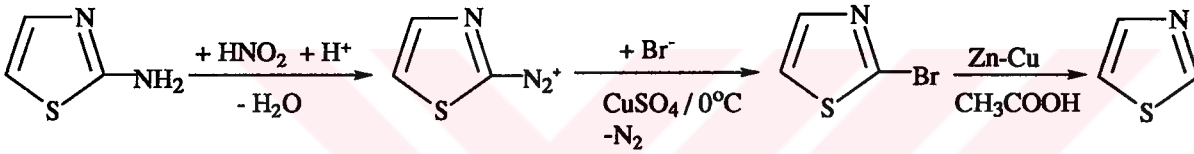
2.3.2.2. α -Açilaminoketonlardan

α -açilaminoketonların P_2S_5 ile muamele edilmesinden bir halka kapanması sonucu tiyazoller oluşur.



2.3.2.3. 2-Aminotiyazolden Tiyazol Elde Edilmesi

Tiyazol en iyi olarak 2-aminotiyazol'ün diazolandırılması üzerinde oluşan 2-bromotiyazolün indirgenmesinden elde edilir.



2.3.3. Tiyazollerin Önemi

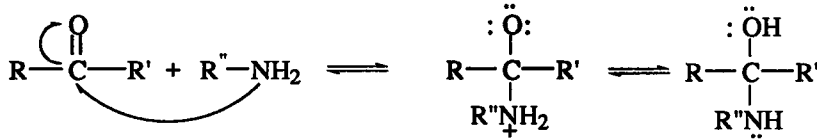
Tiyazol ve türevleri bir çok alanda kullanılan kimyasal madde gruplarından biridir. Bunların önemi daha çok ilaç olarak kullanılmalarından kaynaklanmaktadır. Tiyazol ve türevleri herbisidal, antiinflamator, antimikrobiyal ve antibakteriyel aktiviteler gösterir (Brown ve ark., 1974; Slip ve ark., 1974; Suzuki ve ark., 1979; Sawhney ve ark., 1979; Foerster ve ark., 1980). B₁ vitamininde ve koenzimkarboksilazda tiyazol halkası mevcuttur (Beyer, 1963). Tiyazol grubu ihtiva eden ilaçlardan bazıları; sülfatiyazol, süksinoil sülfatiyazol ve ultraseptil'dir.

2.4. Schiff Bazları

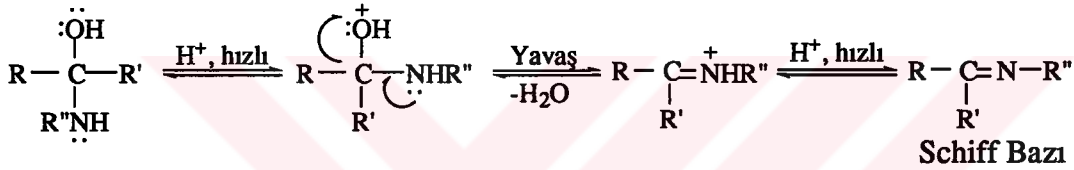
Genel olarak karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonu sonucu yapısında imin grubunu (C = N) oluşturan azometin bileşikler, ilk kez 1864'te Schiff tarafından sentezlendiği için o zamandan beri Schiff bazları olarak bilinmektedir (Schiff, 1869). Schiff bazları R - CH = NR' genel formülüyle de gösterilebilir. Bu formülde R ve R'alkil veya aril sübstütientleridir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma, hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

I. basamak (katılma)



II. basamak (ayrılma)



Reaksiyon asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Mekanizmaya bakıldığında ilk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, aminin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın aksine asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Çünkü OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken OH_2^+ zayıf baz ve kolay ayrılabilir bir grup olup H_2O şeklinde ayrılabilir.

Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH ~3-4). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda protonlanmamış serbest amin de bulunmaktadır. Aynı zamanda bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için istenen asit vardır.

Schiff bazlarının oluşumunda genel olarak kodenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizörsüz) pH'tan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondanzasyon asitliğin artmasıyla artar.

Bu nedenle imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınılmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır.

N- alkil veya N- aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidroliz olmaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -pozisyonunda bir sübstituent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

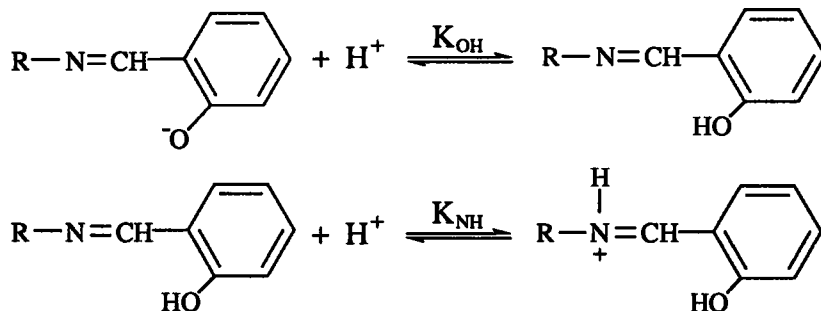
α -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler *syn* ve *anti* izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır.

2.4.1. Schiff Bazlarının Asit-Baz Reaksiyonları

Salisilaldehit ile primer aminlerin reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazlarının yapısı incelendiğinde, fenolik oksijen ve imin azotu olmak üzere iki fonksiyonel grubun olduğu görülebilir. Bu iki grup da bazik karakterde olduğundan Schiff bazları diprotik baz gibi davranırlar. Schiff bazlarının proton ile reaksiyonları aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Schiff bazlarının protonasyon dengeleri olarak ifade edilen bu dengelerin denge sabitleri ise Schiff bazı protonasyon sabitleri olarak adlandırılmaktadır. Schiff bazlarının birinci protonasyonunun öncelikle imin azotunda mı, yoksa fenolik oksijende mi gerçekleştiğine dair yapılan çalışmalarda, protonasyonun çözücünün polaritesine bağlı olarak değişeceği vurgulanmıştır (Heinert ve Martell, 1963). Yapılan çalışmalar sonucunda düşük polariteli çözücülerde moleküler türler daha kararlı olduğu için, protonun fenolik oksijene bağlanacağı, yüksek polariteli çözücülerde ise imin azotuna bağlanacağı gösterilmiştir. Gerçekte bu durum, Schiff bazının tautomerik dengelerinin bir sonucudur.

2.4.2. Schiff Bazlarının Tautomerisi

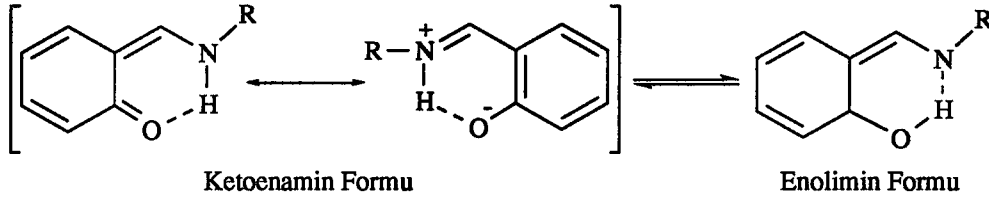
Schiff bazlarının tautomerik formlarını tanımlamadan önce karbonil bileşiklerinin tautomerik formlarını tanımlamak gerekir. Karbonil bileşiklerinde alfa hidrojeninin asitliği, kuvvetli bir baz olmaksızın bile belirgindir. Asidik alfa hidrojeni taşıyan karbonil bileşikler, tautomerler adıyla bilinen iki yapıda bulunabilirler. Tautomer, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve alfa hidrojeninin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonun iki tautomeri vardır; *enol* ve *keto* tautomerler. Karbonil bileşiğinin bilinen yapısı, aynı zamanda onun *keto* tautomeridir. Vinil alkol yapısında olan *enol* (-en + -ol) tautomeri ise alfa karbonundan asidik bir hidrojenin karbonil oksijenine geçmesi ile oluşur. Bir hidrojen atomu farklı yerde bulunduğu için, iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir. Bunlar dengede bulunan iki farklı yapıdır.



Saf bir sıvı içinde *enol*'e göre *keto* şeklinin bağıl çokluğu, IR ya da NMR spektroskopisi yardımıyla ölçülebilir. Basit aldehit ve ketonların çoğu öncelikle keto şeklinde bulunmaktadır.

Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazları farklı tautomerik dengeler meydana getirmektedir. Pridoksal ve salisilaldehit ile yapılan çalışmalarda, Schiff bazlarının ketoenamin ve enolimin formlarının bulunduğu ifade edilmiştir (Metzler ve Christen, 1985). Bunlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Şekil 2.1) Spektrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, ketoenamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin çözücü polaritesine bağlı olarak değiştiği ve düşük polaritedeki çözücülerde, polar enolaminin tautomerisinin daha fazla bulunduğu ispatlanmıştır. Su ve dimetilformamid gibi daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise ketonamin türleri baskındır. Schiff bazlarının

spektrofotometrik olarak yapı aydınlatılması, tautomerik dengeler esas alınarak yapılmaktadır (Demirelli, 2002).



Şekil 2.1. Schiff bazlarının enolimin-ketoenamin tautomerleri

2.4.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip OH, NH_2 , SH gibi ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir (Patai, 1970).

Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Metzler, 1980). Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür (Helmut, 1976).

2.4.4. Schiff Bazlarının Önemi

Schiff bazları analitik kimyada olduğu kadar boyar maddelerin üretiminde, bazı ilaçların hazırlanmasında, elektronik endüstrisinde, plastik sanayiinde ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir (Frust, 1963; Blanz ve French, 1968; Masoud ve Refaat, 1982; Masoud ve ark., 1982). Bazı Schiff bazı bileşikleri metal iyonları için spektrofotometrik belirteç olarak kullanılmaktadır (Burger, 1973). Ayrıca salisilaldehid ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N- alkil ve N- arilsalisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoxal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murthy ve Reddy, 1981).

2.5. Su-Organik Çözücü Karışımları

Su çok iyi bir çözücü olmasına rağmen yine de universal bir çözücü değildir. Özellikle organik asit ve bazların büyük bir çoğunluğu suda çözünmez. Bu yüzden böyle maddelerin asit-baz, kompleksleşme ve redoks gibi özellikleri hakkında bilgi edinilebilmesi için bu tip maddeler, organik çözücülerde veya su-organik çözücü karışımlarında çözülerek incelenebilir.

Ayrıca, suda çözüldüğü halde, su ortamında çok zayıf asit ve baz gibi davranan maddelerin su ortamında titre edilerek kantitatif tayinlerin yapılması ve iyonlaşma değerlerinin bulunması mümkün değildir. Örneğin, üre su ortamında çok zayıf bir baz gibi davrandığından titre edilmesi mümkün olmadığı halde, asetik asit veya sıvı amonyak çözücü olarak kullanılmak suretiyle kantitatif tayini mümkün olmaktadır.

Çok sayıda organik çözücü birbiri ve su ile karıştırılarak dielektrik sabiti geniş bir aralıkta değişen farklı çözücü sistemleri elde etmek mümkündür. Bu çözücü sistemlerinde çeşitli maddelerin iyonlaşma, kompleksleşme gibi dengeleri incelemek suretiyle çözücü-çözünen etkileşmelerinin tabiatı hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir (Wells, 1974; 1984).

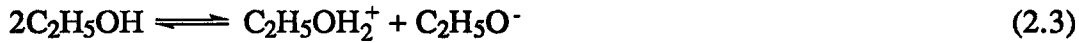
Proton donör-akseptör özelliklerine göre çözücüler genel olarak iki gruba ayrılabilir (Serjeant, 1984).

i) Amfiprotik Çözücüler: Hem asidik hem de bazik özelliklere sahip çözücülerdir; su, metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol vb.

ii) Aprotik Çözücüler: Ne asidik ne de bazik özellik gösteren çözücülerdir; dioksan, asetonitril vb.

Potansiyometride aprotik çözücüler, amfiprotik çözücülere ilave edilerek, dielektrik sabiti geniş bir aralıkta değişen titrasyon ortamları elde edilir. Bu çözücülerin ilavesiyle eşdeğerlik noktası civarındaki potansiyel sıçramasında bir artma görülebilir, istenmeyen yarı reaksiyonlar baskı altına alınabilir ve titrasyon sırasında oluşan reaksiyon ürünlerinin çözünürlüğü ayarlanabilir.

Suyun iyonlaşmasına benzer şekilde pek çok çözücüde de iyonlaşma olayı değişik tarzda da olsa söz konusudur. Amfiprotik çözücülerin davranışı suyunkine çok benzer olup, bunların iyonlaşmasında da bir molekülün diğerine proton transferi söz konusudur. Böyle bir reaksiyonun derecesi, çözücünün donör-akseptör özelliğine ve ortamdaki pozitif ve negatif iyonlar arasındaki etkileşme derecesini doğrudan etkileyen dielektrik sabitinin değerine bağlıdır. Dielektrik sabiti azalırken pozitif ve negatif iyonlar arasındaki çekim kuvveti azalır ve böylece çözücünün iyonlaşma ihtimaliyeti artar. Susuz asetik asit, amonyak ve etanolün iyonlaşma dengeleri aşağıdaki gibi gösterilir.



Bu eşitliklerde iyonlaşma sırasında oluşan katyon, aynen su için gösterildiği gibi geleneksel olarak sanki bir çözücü molekülü ile solvatlaşmış olarak yazılır. Elbette bu da aşırı bir basitleştirmedir. Çünkü protonu solvatize eden çözücü moleküllerinin sayısı tam olarak bilinmez. Bu iyonlaşma reaksiyonları susuz sıvı amonyak ve susuz etanol gibi sadece susuz sistemlerde meydana gelir. Çözücü ortamında çok küçük miktarda su bulunması durumunda yani su-organik çözücü karışımlarında, bu tip reaksiyonlar genellikle gözlenmez. Çünkü organik çözücünün kendi molekülleri arasındaki etkileşme organik çözücü-su arasındaki etkileşmeler tarafından engellenir (Hulanicki, 1987).

2.5.1. Otoprotoliz Sabiti

Proton donör-akseptör özelliği gösteren çözücüler yani amfiprotik çözücüler (SH) bir molekülden diğerine bir proton aktararak kendi kendilerine iyonlaşırlar. Bu olaya otoprotoliz denir ve genel olarak şu şekilde gösterilir:



Reaksiyonun denge sabitine genel olarak çözücünün otoprotoliz sabiti denir ve K_s olarak gösterilir.

$$K_s = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] \quad (2.5)$$

Suyun otoprotolizi bu tip reaksiyona en iyi bilinen örnektir.



$$K_{su} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (2.7)$$

Otoprotoliz sabiti yerine; *iyonlar çarpımı*, *çözücünün iyonlaşma sabiti* gibi terimler de kullanılmaktadır. Çözücülerin otoprotoliz reaksiyonunda oluşan katyonlara (SH_2^+) *liyonyum* iyonları, anyonlara (S^-) ise *liyat* iyonları denir. Otoprotoliz sabiti ifadesindeki bütün terimler aktiviteler cinsinden yazılırsa söz konusu sabit, *termodinamik otoprotoliz sabiti* olur. Sulu çözeltilerde ve su ile karışık organik çözücülerde türlerin konsantrasyonlarının kullanılması pek çok pratik amaca uygundur. Konsantrasyonların kullanıldığı bu sabitlere *stokiyometrik otoprotoliz sabiti* adı verilir.

$$T_{K_S} = a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-} \quad (\text{aktiviteler cinsinden}) \quad (2.8)$$

$$M_{K_S} = m_{SH_2^+} \cdot m_{S^-} \quad (\text{molaliterler cinsinden}) \quad (2.9)$$

$$C_{K_S} = c_{SH_2^+} \cdot c_{S^-} \quad (\text{molariteler cinsinden}) \quad (2.10)$$

Çözücü karışımları için de saf çözücülerdekine benzer tarzda otoprotoliz dengeleri söz konusudur. İkili su-organik çözücü karışımlarında ($SH = H_2O + ZH$) aşağıdaki dengelerin mevcut olduğu düşünülmektedir.



Genel olarak;



dengesi karışık çözücülerde yukarıdaki dengelerin hepsini birden sembolize etmek için kullanılır. Elbette ZH çözücüsü tamamen aprotik, nonpolar, inert bir çözücü olduğunda 2.12-2.14 reaksiyonları pratikçe mevcut olmayacak ve böylece 2.11 reaksiyonu başlıca önemli reaksiyon olacaktır. Mesela; su-dioksan, su-asetonitril karışımlarında 2.12-2.14 reaksiyonlarından pratikçe bahsedilemeyeceği için suyun otoprotoliz dengesi hakim olur ve sadece bu reaksiyon varmış gibi incelenir. Sul ile karışık çözücülerde genel durumda, H_3O^+ ve ZH_2^+ liyonyum iyonları, OH^- ve Z^- liyat iyonlarıdır.

Çözücülerin otoprotoliz sabitlerinin tayinlerinde bir çok metot kullanılır. Bu metotlardan bazıları; tersinir hücrelerdeki emk ölçümü (direkt veya titrimetrik olarak), iletkenlik ölçümü, yoğunluk ölçümü, kalorimetrik metot, kriyoskopik metot vd. dir (Bates, 1973; Rondinini, 1987). K_{SH} tayini için potansiyometrik metot hem sulu hem de su-organik çözücü karışımlarında diğer metotlara göre daha uygun ve doğruluğu daha yüksek bir metottur (Yılmaz, 1994).

2.6. 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 (Rosotti, 1961). Dengeyi idare

eden kanunların doğru olarak formüllendirilmesi 1877'de Vant Hoff tarafından yapılmıştır. Asit-baz dengeleri ile ilgili olarak ilk çalışmalar Oswald tarafından yapılmıştır (Rosotti, 1861).

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.



$$K_{\text{denge}} = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \quad (2.17)$$

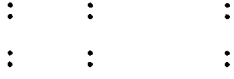
Burada K denge sabitidir. Denge sabitleri teorik olarak sadece sıcaklıkla değişen büyüklükler olmasına karşın konsantrasyona bağlı olarak da değişmektedir. Bunun nedeni çözeltideki elektrostatik ve kimyasal etkileşmelerden dolayı türlerin etkin konsantrasyonları (aktivite) bizim hesapladığımız konsantrasyondan (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 (Martell, 1988). Tersinir bütün reaksiyonlarda denge söz konusu olduğundan denge sabitleri reaksiyona bağlı olarak farklı şekilde adlandırılırlar. Örneğin; iyonlaşma sabiti, çözünürlük sabiti vb. (Kavak, 1997).

2.6.1. 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 Schiff bazları üç tane proton bağladığından triprotik 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,

$$\beta_1^H = \frac{[HL]}{[H][L]} = K_1^H \quad (2.22)$$

$$\beta_2^H = \frac{[H_2L]}{[H][HL]} = K_2^H \quad (2.23)$$

$$\beta_j^H = \frac{[H_jL]}{[H][H_{j-1}L]} = K_1^H \cdot K_2^H \dots K_j^H = \prod_{i=1}^j K_i^H \quad (2.24)$$

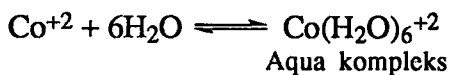
şeklinde gösterilir. Toplam protonasyon sabiti β_j^H ,



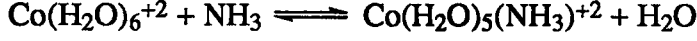
dengesine aittir.

2.6.2. 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 (Chalmers, 1970).



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 varsayılabilir olduğundan 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 'ın denge konsantrasyonlarına bağlıdır. Bu yüzden, metal kompleks değerlerinde kullanılan matematik, protonasyon dengelerinde kullanılabilecek kadar 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. Bir çok 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 herbir iyonun boyutu, yükü ve kimyasal tabiatı ile değişecektir. Çözünen türler ne kadar çeşitli ise, aktivite katsayılarını sabit tutmak o kadar zorlaşır (Altun, 2001).

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 (Chalmers, 1970). Bu dengelerin denge sabitlerine ise *basamak kararlılık sabitleri* denir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$K_1 = [ML] / [M][L] \quad (2.31)$$

$$K_2 = [ML_2] / [ML][L] \quad (2.32)$$

$$\begin{array}{ccc} : & : & : \\ : & : & : \\ K_n = [ML_n] / [ML_{n-1}][L] \end{array} \quad (2.33)$$

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.

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \prod_1^n K_n \quad (2.35)$$

Metal iyonu ile ligand arasındaki etkileşimin büyüklüğünü ifade eden kararlılık sabitlerinin belirlenebilmesi için literatürde birçok farklı yöntem tanımlanmıştır (Rosotti ve Rosotti, 1961; Chalmers, 1970). 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 (Serjant, 1984).



2.6.3. 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 dengenin 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, ebüliyoskopik ve kalorimetrik metotlar bu grup metotlar arasında sayılabilir (Yatmirski, 1960).

2.6.3.1. 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 (Rosotti ve Rosotti, 1961). 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 tip 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;

$$E = T_{E_0} + RT / nF \ln (\{X\}^x \{Y\}^y / \{P\}^p \{Q\}^q) \quad (2.38)$$

elde edilir. T_{E_0} , 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.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (\frac{[X]^x [Y]^y}{[P]^p [Q]^q}) \quad (2.39)$$

Burada E_0 , formal elektrot potansiyelidir ve aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_0 = T_{E_0} + RT / nF \ln (\gamma_{X^x} \gamma_{Y^y} / \gamma_{P^p} \gamma_{Q^q}) \quad (2.40)$$

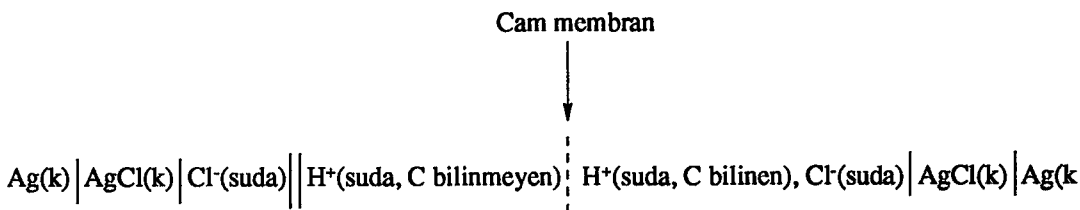
Potansiyometrik metotla Eşitlik 2.39'dan da anlaşılacağı gibi, hücrenin potansiyeli ölçülerek denge sabitleri hesaplanabilir.

2.6.3.2. Cam Elektrot

Potansiyometrik metotla denge sabiti bulunurken sistemin H^+ konsantrasyonunun belirlenmesi gerekir. $[H]^y$ yi tayin etmek için hidrojen elektrot kullanılabilir. Fakat bu elektrotun gerek hazırlanması gerekse kullanımı zor olduğu için, son yıllarda H^+ iyonu seçimine dayanan cam elektrotlar kullanılmaktadır.

Cam membranlar hidrojen iyonları için oldukça seçici olduklarından, cam elektrotlar başka katyon içeren çözeltilerde bile hidrojen iyonu aktivitesi ölçmede genel olarak kullanılabilir (Dole, 1941; Kratz, 1950).

Ticari olarak pek çok tipte cam elektrot mevcuttur. Bunların çoğunda H^+ iyonu seçici cam membran, referans hücreyle temas eden H^+ iyonu aktivitesi sabit çözeltiyi içeren bir tüpün ucuna yerleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan kombine cam elektrotun şematik gösterimi aşağıda verilmiştir.



Burada potansiyelin değişmesinin nedeni; membranın iki tarafından hidrojen iyonu konsantrasyonunun farklı olmasıdır. Özel yapılmış membranın yapısında Na_2O ve SiO_2 bulunur. Silikatın içerisinde sodyum iyonları $-\text{SiO}^- \text{Na}^+$ şeklindedir. Membran mutlaka su içinde saklanmalıdır. Çünkü yüzeyde hidrat tabakanın oluşması gerekir. Membrandaki Na^+ ile çözeltideki H^+ iyonu yer değiştirir. Bu yer değiştirme temas halinde bulunduğu çözeltideki $[\text{H}]$ 'a bağlıdır. Membranın iki tarafındaki $[\text{H}]$ birbirinden farklı olacağından, bir potansiyel ortaya çıkar. Fakat şu unutulmamalıdır ki, membran ne kadar iyi yapılırsa yapılsın, iki yüzü birbirinin aynısı olamaz. Bu nedenle asimetri potansiyeli dediğimiz bir potansiyel oluşur. Bunun yanında tuz köprüsünden dolayı sıvı temas potansiyeli de oluşur. Bütün bunları göz önünde bulundurarak ve termodinamik bilgilerimizi kullanarak cam elektrotla pH ölçümünü veren Nernst eşitliğini şu şekilde yazabiliriz:

$$E = \text{sabit} + RTF^{-1} \ln \{H\} + E_j \quad (2.41)$$

$$\{H\} = \gamma_H [H] \quad (2.42)$$

$$E = \text{sabit} + RTF^{-1} \ln \gamma_H + RTF^{-1} \ln [H] + E_j \quad (2.43)$$

$$E = E^0 + RTF^{-1} \ln [H] \quad (2.44)$$

$$E = E^0 - k \text{ pH} \quad (2.45)$$

Burada E^0 ; sıvı temas potansiyelini, aktivite sabitinden gelen büyüklüğü, asimetri potansiyelini, iç çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesinden gelen büyüklüğü içeren bir sabit ($E^0 = \text{sabit} + RTF^{-1} \ln \gamma_H + E_j$), k ise RTF ve $\ln 10$ 'u ihtiva eder. Bu sabit, elektrotun kalibrasyonu ile bulunur. Bunun için C_A konsantrasyonlu V_A hacimli kuvvetli asit, C_B konsantrasyonlu kuvvetli baz ile V_B hacimlerinde ilave edilerek titre edilir. Titrasyonun her noktasındaki H_t şu şekilde hesaplanır:

$$H_t = (C_A \times V_A - C_B \times V_B) / (V_A + V_B) \quad (2.46)$$

Hesaplanan H_t değerlerinden pH'lar hesaplanır ve ölçülen E'ler Eşitlik 2.45 kullanılarak grafiğe geçirilir. Dikey eksenindeki kesim noktasından E^0 , eğimden de k sabiti bulunur (Doğan, 2000).

2.6.3.3. Gran Metodu ile Dönüm Noktası Tayini

Potansiyometrik titrasyon verilerinin lineerleştirilmesinde kullanılan başlıca metod Gran metodudur (Gran, 1952). Bu metod titrimetrik verilere uygulanırken iki fonksiyon türetilir; bunlardan biri eşdeğerlik noktasından önce, diğeri eşdeğerlik noktasından sonra elde edilen verilerle ilgilidir. Bu fonksiyonlar, asidik bölgede $\emptyset$, bazik bölgede $\emptyset'$ olarak tanımlanır.

Herbir ϕ fonksiyonu titrant hacmi V ile lineer olarak değişmekte ve eşdeğerlik noktasında sıfır olmaktadır. Böylece bu noktaya ulaşmak için gerekli hacim fonksiyonlarından elde edilen doğruların herhangi birinin veya her ikisinin hacimlerinin geçirildiği yatay ekseni kestiği noktadan bulunabilir.

Gran tarafından türetilen ϕ, ϕ' fonksiyonları titre edici-titre edilen sistemin durumuna bağlı olarak değişmektedir (Rosotti ve Rosotti, 1965; Serjeant, 1984). Kuvvetli asit-kuvvetli baz, kuvvetli asit-zayıf baz, kuvvetli baz-zayıf asit, çöktürme titrasyonları, kompleksleşme titrasyonları gibi bir çok sistemlere uygulanabilmektedir. Burada kuvvetli asit-kuvvetli baz ve kuvvetli baz-zayıf asit sistemleri için Gran fonksiyonları üzerinde durulacaktır.

i) Kuvvetli asit-kuvvetli baz sisteminde Gran metodu ile dönüm noktası tayini

Hidrojen iyonlarına tersinir olan elektrotla kombine referans elektrot bulunduran bir hücrede başlangıç konsantrasyonu H_i olan bir asidin V hacmi, konsantrasyonu B_i olan kuvvetli bazın v hacmi ile titre edilmiş olsun. Sırasıyla asidik ve bazik bölgelerde ϕ ve ϕ' gibi iki fonksiyon şöyle tanımlanabilir.

$$\phi = (V+v)10^{EF/2.303 RT} \quad (2.47)$$

$$\phi' = (V+v)10^{-EF/2.303 RT} \quad (2.48)$$

Burada E , hücrenin emk'i, F Faraday, T mutlak sıcaklık, R ise gaz sabitidir. $10^{EF/2.303 RT}$ büyüklüğü serbest hidrojen iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğundan şu ifadeler yazılabilir.

$$\phi \propto (V+v) [H] \quad (2.49)$$

$$\phi' \propto (V+v) [OH] \quad (2.50)$$

Asidik bölgelerde dönüm noktasına ulaşılmadan önce şu eşitlikten $[H]$ hesaplanır.

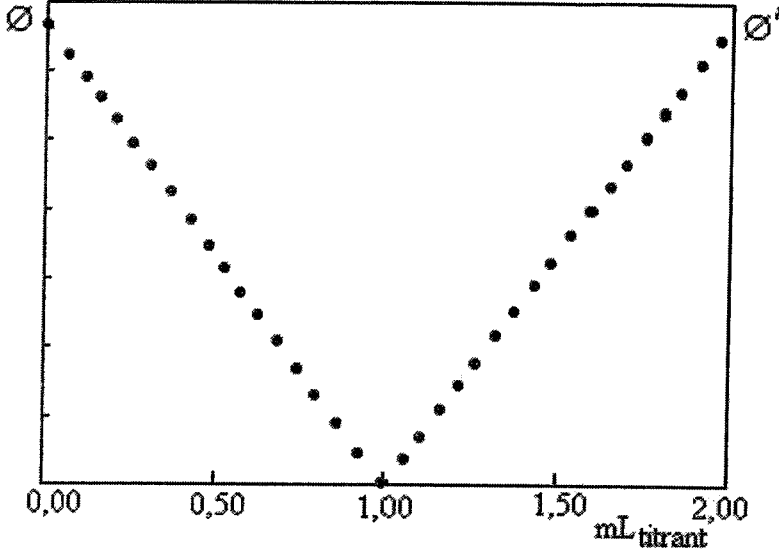
$$[H] = (H_i V - B_i v) / (V+v) \quad (2.51)$$

Bazın aşırısı ilave edildiğinde yani dönüm noktasından sonra ise şu eşitlikten $[OH]$ hesaplanır.

$$[OH] = (B_i v - H_i V) / (V+v) \quad (2.52)$$

Bu sebeple, ϕ ve ϕ' büyüklüklerinin her ikisi de v 'nin doğrusal fonksiyonlarıdır; v hacmi eşdeğerlik noktasında harcanan hacim olduğunda her ikisi de sıfır olur. Bu yüzden $\phi(v)$ ve $\phi'(v)$ eğrileri birbirini ve x eksenini eşdeğerlik noktasında kesmelidir. x ekseninin altındaki

bir kesişme, bazın karbonatla kirlendiğini gösterir. Böyle durumlarda $\phi'(v)$ eğrisi göz önüne alınmamalıdır ve eşdeğerlik noktası $\phi(v)$ ve x ekseninin kesişim noktasından elde edilmelidir.



Şekil 2.2. Kuvvetli asit-kuvvetli baz sisteminde Gran eğrisi

ii) Zayıf asit-kuvvetli baz sisteminde Gran metodu ile dönüm noktası tayini

Zayıf asit-kuvvetli baz sisteminde, kuvvetli asit-kuvvetli baz sisteminde olduğu gibi yine aynı şekilde hidrojen iyonlarına tersinir olan elektrotla, kombine referans elektrot bulunduran bir hücre kullanılmıştır. Fakat, burada başlangıç konsantrasyonu H_i olan bir zayıf asidin V hacmi, konsantrasyonu B_i olan kuvvetli bazın v hacmi ile titre edildiği kabul edilmiştir. Fakat bu sistemde asidik ϕ fonksiyonu, kuvvetli asit-kuvvetli baz sisteminden farklılık göstermekte olup, ϕ fonksiyonunda zayıf asidin başlangıç hacmi eşitliğe dahil edilmemiştir.

$$\phi = (v) 10^{EF/2.303 RT} \quad (2.53)$$

$$\phi' = (V+v) 10^{-EF/2.303 RT} \quad (2.54)$$

Bu eşitliklerde yine $10^{EF/2.303 RT}$ büyüklüğü serbest hidrojen iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğundan yukarıdaki ifadelere benzer şekilde şu ifadeleri yazabiliriz

$$\phi \propto (v) [H] \quad (2.55)$$

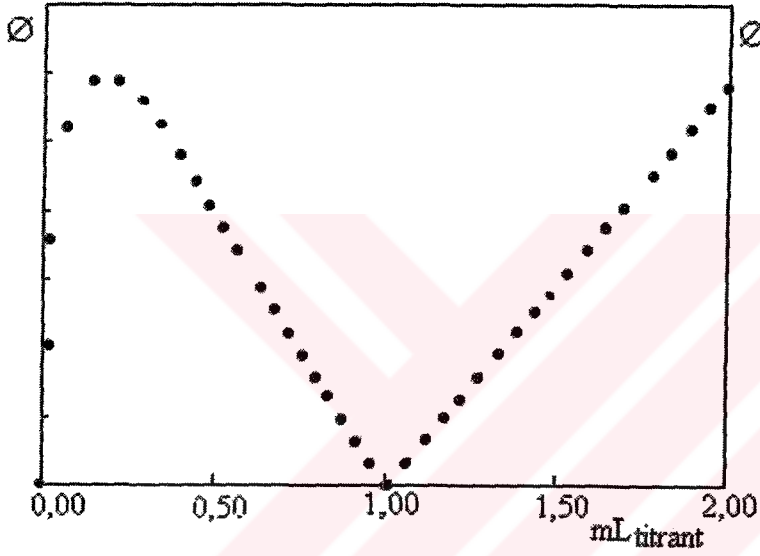
$$\phi' \propto (V+v) [OH] \quad (2.56)$$

Dönüm noktasına ulaşılmadan önce ve sonra ise aynı eşitlikler geçerlidir

$$[H] = (H_i V - B_i v) / (V+v) \quad (2.57)$$

$$[OH] = (B_i v - H_i V) / (V+v) \quad (2.58)$$

Zayıf asit-kuvvetli baz sistemi ile ilgili olarak çizilen Gran eğrisi (Şekil 2.3) incelendiğinde, ϕ fonksiyonunun titrasyonun başlangıç noktalarında yani eşdeğerlik noktasından uzaktaki hacimlerde lineer olmadığı görülmüştür. Ancak, belirli bir v hacminden sonra ϕ fonksiyonu v 'nin lineer bir fonksiyonu haline gelmiştir. ϕ' fonksiyonu ise, kuvvetli asit-kuvvetli baz sisteminde olduğu gibi lineerdir. ϕ fonksiyonunun titrasyonun başlangıç noktalarındaki lineerlikten sapan noktaları ϕ fonksiyonuna dahil edilmemiş ve bu şartlarda yine Gran metodu ile dönüm noktası bulunurken $\phi(v)$ ve $\phi'(v)$ fonksiyonları eşdeğerlik noktasına denk gelen hacimde her ikisinde sıfır olmuştur. İki fonksiyonun x eksenini üzerinde kestiği noktadan eşdeğerlik noktası bulunmuştur.



Şekil 2.3. Zayıf asit-kuvvetli baz sisteminde Gran eğrisi

2.6.4. 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 denkliliği değerlerinden elde edilebilir. Fakat bu şekilde elde edilen bir sabitin doğruluğu ve güvenilirliği pek iyi değildir. Çünkü H_t , L_t , M_t 'nin hesaplanması sırasında gelen hatalar, büretin 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 (Rosotti, 1961).

2.6.4.1. 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 (Legget, 1985; Motekaitis, 1982). 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 (Legget, 1985). 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 (Motekaitis, 1982; Motekaitis, 1982; Martell ve Motekaitis, 1988; Gans, 1985; Castro de, 1995). Bu programlardan PKAS ve BEST bilgisayar programları FORTRAN 77 dilinde yazılmıştır. Bu programlardaki temel algoritma aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{ik}} \quad (2.59)$$

Bu eşitlik, i bileşeninin kütle denklidir ve varolan türler içinde i bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade etmektedir. Burada e_{ij} stokiyometrik katsayıyı, 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.

$$U = \sum w (p[H]_{\text{gözlenen}} - p[H]_{\text{hesaplanan}})^2 \quad (2.60)$$

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 (Martell ve Motekaitis, 1990).

$$w = \frac{(V_{i+1} - V_{i-1})^2}{(p[H]_{i+1} - p[H]_{i-1})^2} \quad (2.61)$$

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.

$$\sigma_{\text{fit}} = (U/N)^{1/2} \quad (2.62)$$

Buradaki N, w ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (2.63)$$

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

2.6.5. Protonasyon ve Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin tayini amacıyla düzenlenen deneylerin hepsinde dikkat edilmesi gereken bazı pratik hususlar vardır. Bunlar kısaca şöyle özetlenebilir: Titrasyonlarda kullanılan kimyasal maddelerin mümkün olduğu kadar saf olması ve çözeltilerin konsantrasyonlarının çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Özellikle titrant olarak kullanılan baz çözeltilerinin konsantrasyonunun tayininde, bu çözeltinin karbondioksitli olup olmadığının tespiti oldukça önemlidir. Çözücü, ölçümler sırasında fazlaca kullanıldığından saflığı önemlidir. Stok çözeltiler iyi kapatılmış kaplarda çalışma sıcaklığında saklanmalıdır. Alkali çözeltiler dışında kalan çözeltiler için kaliteli cam kaplar kullanılmalı ve alkaliler azot atmosferinde polietilen veya teflon kaplarda saklanmalıdır. İşğe hassas maddeler ise karanlıkta muhafaza edilmelidir.

Deneyle, her bir konsantrasyon değişkeni H_t , L_t , M_t ve $[H]^+$ 'ın m¼mk¼n olduğu kadar geniş bir aralığı kapsayacak şekilde planlanmalıdır. Daima sonuçların tekrarlanabilir olduğundan ve ¼kmeye doğru bir gidiş olmadığından emin olunmalıdır.

Titrasyonlar sırasında denge sabitleri sıcaklığa bağlı olduğundan sabit sıcaklıkta ve termostat kullanılarak yapılmalıdır. $pH \geq 5.5$ olan çözeltelerde yapılan l¼mlerde çözeltiyi havadaki CO_2 'den korumak için inert bir atmosfer altında çalışılmalıdır. Bu da genellikle saf azot gazı kullanılarak sağlanır. Ayrıca her titrant ilavesinden sonra karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı ile yapılmalıdır. Deneyle yapılırken g¼sterilen dikkat, hesaplamalar yapılırken de g¼sterilmelidir (G¼ke, 1997).

2.7. Literat¼r Araştırması

İlk kez 1864'te Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (iminler) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin sentezleri ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamış olmasına rağmen, bunların protonasyon sabitlerinin tayini 1970'li yıllardan itibaren yapılmaya başlanmıştır.

1971 yılında anilin, o-, m- ve p- toluidinlerin salisilaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının dissosiyasyon sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Salisilidenanilin, salisiliden-o-toluidin, salisiliden-m-toluidin ve salisiliden-p-toluidin'nin protonlanmış imin azotunun dissosiyasyonu ile ilgili olan pK_{NH} değerleri sırasıyla 4.16, 4.10, 4.34 ve 4.56, fenol protonunun dissosiyasyonu ile ilgili olan pK_{OH} değerleri ise sırasıyla 9.11, 9.16, 9.31 ve 9.25 olarak bulunmuştur (Shori ve ark., 1971).

Shori ve arkadaşlarının 1972 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada, salisilaldehid ile anilin, o-, m- ve p- toluidinlerin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının %50 dioksan-su ortamında protonasyon sabitleri tayin edilmiştir. Ortamın iyonik şiddeti $NaClO_4$ ile 0.1 M olacak şekilde ayarlanmış ve tayinler 27 ± 1 °C'ta yapılmıştır. Bu çalışmada bulunan protonasyon sabitleri Tablo 2.1'de verilmiştir (Shori ve ark., 1972).

Tablo 2.1. Schiff bazlarının protonasyon sabitleri

Schiff bazı	$\log K_{NH} [H^+]$	$\log K_{OH}$
Salisilidenanilin	3.88	9.76
Salisiliden-o-toluidin	3.71	9.67
Salisiliden-m-toluidin	3.95	9.73
Salisiliden-p-toluidin	4.24	9.88

Joshi 1975'te 2-hidroksi-5-metilpropiyon-etilendiaminanil, 2-hidroksi-5-benzofenon-etilendiaminanil ve 2-hidroksi-5-klorobenzofenon-etilendiaminanilin protonasyon sabitlerini %50 dioksan-su ortamında 25 °C ve 0.2 M NaClO₄ ortamında tayin etmiş ve protonasyon sabitleri üzerine ligandın yapısındaki değişikliklerin etkisini incelemiştir. Sabitlerin tayininde Calvin-Bjerrum metodunu kullanmıştır (Joshi, 1975).

1976 yılında Mayadeo ve arkadaşları, 2-hidroksi-1-naftaliden-2',4'-dimetilanilin'in iyonlaşma sabitlerini 30 °C'ta %75 (v/v) dioksan-su ortamında Bjerrum metoduyla tayin etmişler ve logK₁ ve logK₂ değerlerini 3.08 ve 9.81 olarak bulmuşlardır (Mayadeo ve ark., 1976).

Mayadeo ve arkadaşları 1977'de yaptıkları başka bir çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaliden-p-N-demitilanilin'in protonasyon sabitini tayin etmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca Schiff bazının metal komplekslerinin kararlılık sabitleri de tayin edilmiştir (Mayadeo ve ark., 1977).

1979'da yapılan bir çalışmada 2-aminopiridin, anilin, antranilik asit, o-aminofenol ve m-aminofenol'ün salisilaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının protonasyon sabitleri %50 (v/v) alkol-su ortamında ve 30 °C'ta tayin edilmiştir. Söz konusu Schiff bazlarının oluşum eğrilerinden yararlanılarak imin protonunun ve fenolik protonun basamaklı olarak dissosiyasyon oldukları bulunmuştur. Salisilidenanilin'in protonasyon sabitleri sırasıyla 3.75 ve 9.70 olarak bulunmuştur (Bera ve ark., 1979).

Dioksan ortamında, Mayadeo ve Hussain tarafından yapılan bir diğer çalışmada da 2-hidroksi-1-naftaliden-p-kloranilin'in protonasyon sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. %75 (v/v) dioksan-su ortamında 25 °C ve 0.1 M iyonik şiddette söz konusu Schiff bazının protonasyon sabitleri 2.11 ve 9.30 olarak bulunmuştur (Mayadeo ve Hussain, 1979).

Mayadeo ve Chaubal 1979'da yaptıkları bir çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehid ile bazı aminlerin oluşturduğu Schiff bazlarının protonasyon sabitlerini ve bu Schiff bazlarının Pr(III), Y(III), Dy(III) komplekslerinin kararlılık sabitlerini %75 dioksan-su ortamında 25 ± 0.1 °C'ta tayin etmişler ve protonasyon sabitlerinin kararlılık sabitleri ile lineer olarak değiştiğini belirtmişlerdir (Mayadeo ve Chaubal, 1979).

1979 yılında Mayadeo ve Chaubal tarafından yapılan bir diğer çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaliden-1-naftilamin'in protonasyon sabitleri ve bunun Cu(II), Ni(II), Co(II), Mg(II), UO₂(II) ve Cd(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri Bjerrum metoduyla tayin edilmiştir. Tayinler %75 dioksan-su ortamında 25 ± 0.1 °C'ta ve 0.1 M iyonik şiddette yapılmıştır. $\bar{n}$ -pL oluşum eğrileri çizilerek $\bar{n}$ 'in 0.5 ve 1.5 olduğu değerlere karşı gelen pL değerlerinden logK₁ ve logK₂ değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca sabitlerin hesaplanmasında grafiksel metodu da kullanmışlar ve her iki yolla elde edilen değerlerin birbiriyle uyum içinde olduğunu göstermişlerdir (Mayadeo ve Chaubal, 1979).

Panday ve Likhar'ın 1980 yılında yaptıkları bir çalışmada, üç dişli bir Schiff bazı olan 2-aldehidosalisilidensiyanohidrazon'un protonasyon sabiti ve bunun çeşitli iki değerlikli

katyonlarla verdiği komplekslerin kararlılık sabitleri %70 etanol-su ortamında farklı iyonik şiddetlerde ve farklı sıcaklıklarda Bjerrum tekniğiyle tayin edilmiş ve çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca kararlılık sabitlerinin logaritması, iyonik şiddetin kareköküne karşı grafiğe geçirilerek sıfır iyonik şiddetteki kararlılık sabiti tayin edilmiştir (Panday ve Likhar, 1980).

Schiff bazlarının protonasyon sabitleriyle ilgili çalışmalardan bir diğeri de, Mayadeo ve Purohit tarafından yapılan 2-hidroksi-1-naftaliden-2'-metil-4'-nitroanilin ile ilgilidir. Bu çalışmada Schiff bazının Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri hesaplanmış, hesaplamalarda hem buçuklu metot, hem de lineer grafik metodu kullanılmıştır (Mayadeo ve Purohit, 1980).

Mayadeo ve Dhakappa 1980 yılında yaptıkları başka bir çalışmalarında, 2-hidroksi-1-naftaliden-p-N-dimetilaminoanilin'in protonasyon sabitini ve Pr(III), Nd(III), Gd(III), Dy(III) komplekslerinin kararlılık sabitlerini %75 dioksan-su ortamında 25 ± 0.1 °C'ta tayin etmişlerdir (Mayadeo ve Dhakappa, 1980).

1981 yılında Kohli ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, çeşitli Schiff bazlarının protonasyon sabitleri %50 (v/v) dioksan-su ortamında 30 °C'ta ve 0.2 M sodyum perkloratlı ortamda Irving-Rosotti titrasyon tekniği kullanılarak ve oluşum eğrilerinden faydalanılarak tayin edilmiştir (Kohli ve ark., 1981).

Bu konuda pek çok çalışması olan Mayadeo ve Dhakappa'nın bir diğer çalışmasında, 5-metilsalisilidenbenzilamin'in %75 dioksan-su ortamında çeşitli üç yüklü nadir toprak elementi katyonlarıyla verdiği komplekslerle ilgilidir. Diğer çalışmalarında olduğu gibi burada da sabitlerin hesaplanmasında hem buçuklu metot, hem de grafiksel metot kullanılmış ve katyonlara göre komplekslere ait bir kararlılık sırası verilmiştir (Mayadeo ve Dhakappa, 1981).

Omprakash ve arkadaşları 1982 yılında yaptıkları bir çalışmada, benzimidazol-2-karboksaldehid ve 2-aminofenolden üç dişli bir ligand olan yeni bir Schiff bazı sentezlemişlerdir. Bu Schiff bazının protonasyon sabitini %50 (v/v) dioksan-su ortamında potansiyometrik metotla tayin etmişlerdir. Ayrıca her bir kompleks sistemi için dağılma diyagramlarını (α -log[L]) çizmişlerdir (Omprakash ve ark., 1982).

1982 yılında Motekaitis ve Martell tarafından yapılan bir çalışmada, %70 dioksan-su ortamında bazı Schiff bazlarının oluşum dengeleri incelenmiş, bu dengelere ait denge sabitlerinin hesaplanmasında PKAS bilgisayar programı kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca Schiff bazlarının ve indirgenme ürünlerinin Co(II) ile reaksiyonları ve bunlara ait denge sabitleri de BEST bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır (Motekaitis ve Martell, 1982).

Masoud ve Eizawawy 1984 yılında Schiff bazları üzerinde yapmış oldukları bir çalışmada, farklı oranlarda etanol-su ortamlarında 11 adet Schiff bazının analitik sabitlerini Irving-Rosotti tekniğini kullanarak potansiyometrik metotla tayin etmişler ve bu sabitlerin

sübstitüentlerle ve çözelti ortamının polaritesi ile değişimini incelemişlerdir (Masoud ve Eizawawy, 1983).

1983'te yapılan bir çalışmada Mayadeo ve Bhattacharjee, sentezledikleri Schiff bazlarının protonasyon sabitlerini ve Pr(III), Nd(III), Gd(III), Y(III), Dy(III), La(III) metallerle verdiği komplekslerin kararlılık sabitlerini yine Calvin-Bjerrum titrasyon tekniği ile tayin etmişlerdir (Mayadeo ve Bhattacharjee, 1983).

Mayadeo ve Vaidya'nın 1983'te yaptıkları bir çalışmada, N-(2-hidroksi-1-naftaliden)-4-karbometoksianilin Schiff bazının protonasyon sabiti ve Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) katyonlarıyla verdiği komplekslerin kararlılık sabitleri potansiyometrik titrasyon metoduyla tayin edilmiştir (Mayadeo ve Vaidya, 1983).

1983 yılında Javadevappa ve Galgalı ise yaptıkları bir çalışmada, glisin, alanin, aspartik asit ve glutamik asitin sübstitüe salisilaldehitlerle Schiff bazlarını hazırlayarak, bunların %50 (v/v) etanol-su ortamında 30 °C'ta protonasyon sabitlerini tayin etmişlerdir (Javadevappa ve Galgalı, 1983).

1983 yılında yapılan bir diğer çalışmada, N-(2-hidroksi-5-fenilbenziliden)-4-sübstitüe anilinlerin (R: -CH₃, -Cl, -OCH₃, -NHCOCH₃) dissosiyasyon sabitleri ve bunların Cu(II), Ni(II), Co(II), Mg(II), Zn(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri sabit iyonik şiddette %75 dioksan-su ortamında potansiyometrik olarak tayin edilmiş ve protonasyon sabitleri üzerine sübstitüentlerin indüktif ve rezonans etkileri araştırılmıştır (Mayadeo ve Patel, 1983).

1984 yılında, 3 dişli Schiff bazlarından 2-[(1-H-benzimidazol-2-metilmetilen)amido]-4-nitrofenol sentezlemiş, yapıları araştırılmış ve bunların %60 dioksan-su ortamında protonasyon sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Komplekslerin logK₁ değerlerinin katyonlara ve ligandlara göre nasıl değiştiği incelemiş, ayrıca ligandlara ait logK_{OH} değerlerinin logK₁ ile lineer olarak değiştiği tespit edilmiştir (Omprakash ve ark., 1984).

1984'te yapılan bir başka çalışmada, çeşitli aminlerin salisilaldehid ve naftaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının dissosiyasyon sabitleri değişik etanol-su ortamlarında potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Bütün denge sabitleri, konsantrasyonun bir fonksiyonu olan stokiyometrik denge sabiti olarak hesaplanmıştır. Schiff bazlarının pK_a değerlerine sübstitüentlerin ve ortamın etkisi araştırılmıştır (Masoud, 1984).

Mahmoud ve arkadaşlarının 1985 yılında yaptıkları bir çalışmada, ariliden-antranilik asit Schiff bazlarının Th(IV), VO₂(II), La(III), Ce(III), Zr(IV) kompleksleri izole edilmiş ve yapıları çeşitli tekniklerle aydınlatılmıştır. Ayrıca protonasyon sabitleri ve kompleks oluşum sabitleri tayin edilerek katyonlara göre değişimi incelenmiştir (Mahmoud ve ark., 1985).

1985'te bazı çok dişli Schiff bazları ve bunların Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) gibi metal iyonlarıyla verdikleri kompleksler spektrofotometrik ve potansiyometrik metotla incelendiğinde o-OH grubunun pK_a değerlerinin ligandın kararlılığıyla ilgili olduğu ve ligandların metal iyonlarıyla 1:1 kompleksler meydana getirdiği görülmüştür. Komplekslerin oluşum sabitleri

spektrofotometrik ve potansiyometrik metotlarla incelendiğinde, bu komplekslerin pK_L - pK_C sabitleri arasındaki ilişkide π bağlanmanın etkili olduğu görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan Schiff bazlarının pK_a değerleri ve hesaplama metotları Tablo 2.2'de verilmiştir (Masoud, 1985).

Tablo 2.2. Çalışmada kullanılan Schiff bazlarının pK_a değerleri ve hesaplama metotları

Schiff Bazı	λ (nm)	Yarı yükseklik metodu	Sınır Absorbans Metodu	Modifiye Sınır Absorbans Metodu	Coletter Metodu	Irving-Rosotti Metodu	Her Noktadan Hesaplanan
Salph	380	5.20	5.10	5.30	4.05		
		8.80	8.30	8.75	8.92	10.30	10.25
	230	5.05	4.70	5.10	4.75		
		8.15	7.50	8.45	8.70		
Salpr	380	4.90	4.70	4.95	4.75		
		8.92	8.00	9.00	8.90	8.90	9.05
	230	4.90	4.30	4.65	4.80		
		9.01	7.00	9.00	8.80	9.65	9.70
		10.91	-	10.95	10.40		
Salen	380	8.22	8.00	8.15	8.40	8.25	8.20
	230	8.42	7.80	8.40	8.20	8.75	8.20

Salph: N,N-bis(salisiliden)-o-fenilendiamin

Salpr: N,N-bis(salisiliden)propilendiamin

Salen: N,N-bis(salisiliden)etilendiamin

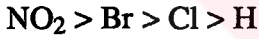
1986 yılında Mayadeo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, sentezledikleri Schiff bazlarının protonasyon sabitleri ve çeşitli katyonlarla oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum titrasyon metodu kullanılarak tayin edilmiştir. Hesaplamalar $\bar{n}$ -pL oluşum eğrileri ve lineer grafik metodu kullanılarak yapılmıştır (Mayadeo ve ark., 1986)

1986'da yapılan bir diğer çalışmada, iki dişli ligand olan 2-Hidroksi-5-fenilbenziliden-2,6-dimetilanilin'in protonasyon sabitleri ve bunların biyolojik önemi olan çeşitli katyonlarla verdikleri komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir (Mayadeo ve Banavali, 1986).

Ülkemizde ise ilk defa olarak Gündüz ve Kılıç 1986'da yayınladıkları bir makalede nitrobenzen ortamında bazı Schiff bazlarını perklorik asit ile potansiyometrik olarak titre ederek Schiff bazlarının bazlık gücüne etki eden faktörleri incelemişlerdir. Bu makalede, bazlığa etki eden faktörlerin indüktif etki, sterik etki, çözücü etkisi, hidrojen bağları ve rezonans etkisi olduğu vurgulanmıştır (Gündüz ve Kılıç, 1986).

1986 yılında yapılan bir çalışmada Gündüz ve arkadaşları, salisilaldehid ve 2-hidroksi-1-naftaldehid ile furan, pirrol ve tiyofen halkası içeren aminlerin oluşturduğu Schiff bazlarının asit-baz davranışını incelemişlerdir. Bu amaçla, hem aminler hem de Schiff bazları asetik asit ve nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik olarak titre edilmeye çalışılmış ancak bazlıklarının çok düşük olması nedeniyle titre edilememiştir. Bu yüzden söz konusu bileşikler piridin ortamında tetrabutylamonyum hidroksit ile asit olarak titre edilmişlerdir. Benzen halkası içeren Schiff bazlarının naftalin halkası içeren Schiff bazlarından daha az asidik olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan pirrol halkasının, furan halkasından, furan halkasının tiyofen halkasından daha elektron çekici olduğu anlaşılmıştır (Gündüz ve ark., 1987).

Gündüz ve arkadaşlarının 1987 yılında yayınladıkları bir makalede, N-salisiliden-2-hidroksianilin bileşiklerinin asitlik ve bazlığına sübstitüentlerin etkileri incelenmiştir. Bu Schiff bazlarında -OH gruplarına p- pozisyonunda -CH₃, -OH, -Br ve -NO₂ grupları bağlandığında imin azotunun bazlığının ve OH grubunun asitliğinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Sübstitüentlere göre bazikliğin azalması aşağıdaki sıraya göre bulunmuştur (Gündüz ve ark., 1987).



1987'de Gündüz ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada, simetrik alifatik diaminlerin salisilaldehitte verdiği Schiff bazlarının asetonitril, nitrobenzen ve asetik asit ortamında, perklorik asitle potansiyometrik titrasyonları yapılmıştır. Bu çalışmada hem aminlerin hem de Schiff bazlarının bazlığı üzerine yapıda bulunan CH₂'lerin sayısının etkisi olduğu ve CH₂ sayısının artmasıyla birinci ve ikinci protonasyon sabitleri arasındaki farkın azaldığı tespit edilmiştir (Gündüz ve ark., 1987).

1990 yılında Sarı, bazı aminoasitlerin birinci sıra geçiş elementleriyle verdikleri komplekslerin kararlılık sabitlerini su ve %75 dioksan-su ortamında 25 °C'ta, azot atmosferinde potansiyometrik olarak tayin etmiştir (Sarı, 1990).

Tabassum ve arkadaşları tarafından 1990 yılında yapılan bir çalışmada, sülfafurazol ile tiyofen-2-aldehid'in reaksiyonu sonucu Schiff bazı sentezlenerek bu maddenin protonasyon sabiti ve komplekslerinin kararlılık sabitleri hesaplanmıştır (Tabassum ve ark., 1990).

1991'de Rengaraj ve arkadaşları salisilaldehid ile L-valin, L-fenilalanin ve L-triptofan'ın reaksiyonları sonucu oluşturdukları Schiff bazlarının protonasyon ve deprotonasyon sabitlerini ve bu Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir (Rengaraj ve ark., 1991).

1993 yılında Isabel ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Pridoxal-5'-fosfat ile hegzilamin'den oluşan Schiff bazının çeşitli dioksan-su ortamlarında iyonlaşma sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca nötral ve bazik pH'larda, az polar ortamda Schiff bazının daha kararlı olduğu bulunmuştur (Isabel ve ark., 1993).

Uysal'ın 1993'te yaptığı çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile anilin ve sübstitüe 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 sübstitüentlerin ve çözücü bileşiminin etkisi incelenmiştir. Bütün Schiff bazları için ikinci protonasyon sabiti ($\log K_{NH}$) değerlerinin artan dioksan yüzdesi ile lineer olarak azaldığı gözlenmiştir (Uysal, 1993).

1993 yılında yapılan bir başka çalışmada Gündüz ve arkadaşları, sübstitüe salisilidenanilinlerin stokiyometrik protonasyon sabitlerini çeşitli dioksan-su ortamlarında tayin etmişlerdir. Tayinlerde kombine pH elektrodu kullanılmış ve hesaplamalar PKAS bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada protonasyon sabitleri üzerine sübstitüentlerin etkisi ve bu etkilerin toplanabilirliği tartışılmıştır. Ayrıca çözücü bileşimiyle imin azotunun bazlığının ve OH grubunun asitliğinin değişimi incelenmiş ve imin azotuna ait olan protonasyon sabitinin dioksan yüzdesi arttıkça azaldığı bulunmuştur (Gündüz ve ark., 1993).

Köseoğlu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, bazı sübstitüe salisilidenanilinlerin protonasyon sabitleri çeşitli etanol-su karışımlarında potansiyometrik olarak tayin edilmiş ve hesaplamalarda PKAS bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu çalışmada protonasyon sabitlerinin çözücünün dielektrik sabitinin tersiyle ve sübstitüentlerle nasıl değiştiği incelenerek çalışılan bütün ortamlar için sübstitüent etkilerinin Hammet eşitliğine uyduğu tespit edilmiştir (Köseoğlu ve ark., 1994).

1997'de yapılan bir çalışmada Gürkan ve Sarı, bazı Schiff bazlarının ve benzotiyazol tipi ligandların %50 (v/v) etanol-su ortamında $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ '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 (Gürkan ve Sarı, 1997).

Kılıç ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptıkları bir çalışmada, bazı sübstitüe 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 (Kılıç ve ark., 1997).

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 dioksan-su ortamında 25°C 'ta ve 0.5 mol.dm^{-3} NaClO_4 'lı ortamda tayin etmişlerdir. Hesaplamalarda SUPERQUAD bilgisayar programı kullanılmıştır (Hernandez ve ark., 1997).

Yılmaz 1998'de yaptığı çalışmada, 16 adet tiyazol grubu içeren Schiff bazı sentezleyerek bu Schiff bazlarının nitrobenzen ortamında perklorik asitle, OH grubu taşıyanların ise piridin ortamında tetrabütülamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyonlarını gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada Schiff bazlarının bazlığına sübstitüentlerin etkileri incelenmiştir (Yılmaz, 1998).

1998 yılında yapılan başka bir çalışmada Alibeşeoğlu, 2-hidroksibenzilamin ve sübstitüe benzaldehitlerden Schiff bazları hazırlayarak bu Schiff bazlarının protonasyon sabitlerini çeşitli etanol-su karışımlarında hem potansiyometrik hem de spektrofotometrik olarak tayin etmiştir. Titrasyonlar 25 °C'ta, azot atmosferinde perklorik asit ve 0.1 M sodyum perklorat içeren ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Schiff bazlarının protonasyon sabitlerine sübstitüentlerin ve çözücü bileşenlerinin etkileri araştırılmıştır (Alibeşeoğlu, 1998).

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 (Soliman ve Linert, 1999).

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 (Gürkan ve Sarı, 1999).

Dayan 2000'de yaptığı bir çalışmada siklobütan ve tiyazol sübstitüe Schiff bazlarının nitrobenzen ve piridin ortamında potansiyometrik titrasyonlarını gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada o-, m- ve p- konumlarında bulunan -Cl, -Br, -F, NO₂, -OH ve -CH₃ gruplarının Schiff bazlarının asitlik ve bazlığına etkileri incelenmiştir (Dayan, 2000).

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(%)
2-Hidroksibenzaldehid	Merck	99
2-Hidroksi-5-brombenzaldehyd	Merck	98
2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehid	Merck	98
2,4-Dihidroksibenzaldehid	Merck	98
2-Hidroksi-1-naftaldehid	Merck	98
Tiyoüre	Merck	98
Tiyosemikarbazid	Merck	98
Bakır(II) asetat	Aldrich	99
Çinko(II) asetat	Aldrich	98
Nikel(II) asetat	Aldrich	98

3.1.2. Titrasyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmanın potansiyometrik 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	Firma Adı	Saflık Derecesi(%)
Bakır(II) perklorat	Merck	98
Çinko(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) Etil alkol

Ticari etil alkole 600 °C'ta kurutulmuş kalsiyum oksit ilave edilip 24 saat bekletildikten sonra yine kalsiyum oksit üzerinden iki kere damıtılarak kullanıldı (Perrin ve Armarego, 1966).

ii) Dioksan

Analitik saflıktaki dioksana (Merck) katı KOH ilave edilip 24 saat bekletildikten sonra iki kere damıtılarak kullanıldı (Perrin ve Armarego, 1966).

iii) 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) %60 dioksan-%40 su ortamı için yaklaşık 0.1 M olacak şekilde hazırlanmış ve primer standart potasyum asit ftalata karşı Gran metoduna göre ayarlanmıştır (Serjeant, 1984).

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 (Perrin ve Armarego, 1966).

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 (Gran, 1952). Metal çözeltilerinin konsantrasyonları ise kompleksometrik EDTA titrasyonu ile belirlenmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının EDTA ile titrasyonlarında sırasıyla PAN, Mürexit ve Erio-T indikatörleri kullanılmıştır (Schwarzenbach, 1969).

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 1 M'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 Schiff bazları kristallendirme ve kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırıldıktan sonra 24 saat süreyle vakumlu etüvde kurutulmuştur. Her bir Schiff bazından 0.03 M 50 mL stok çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

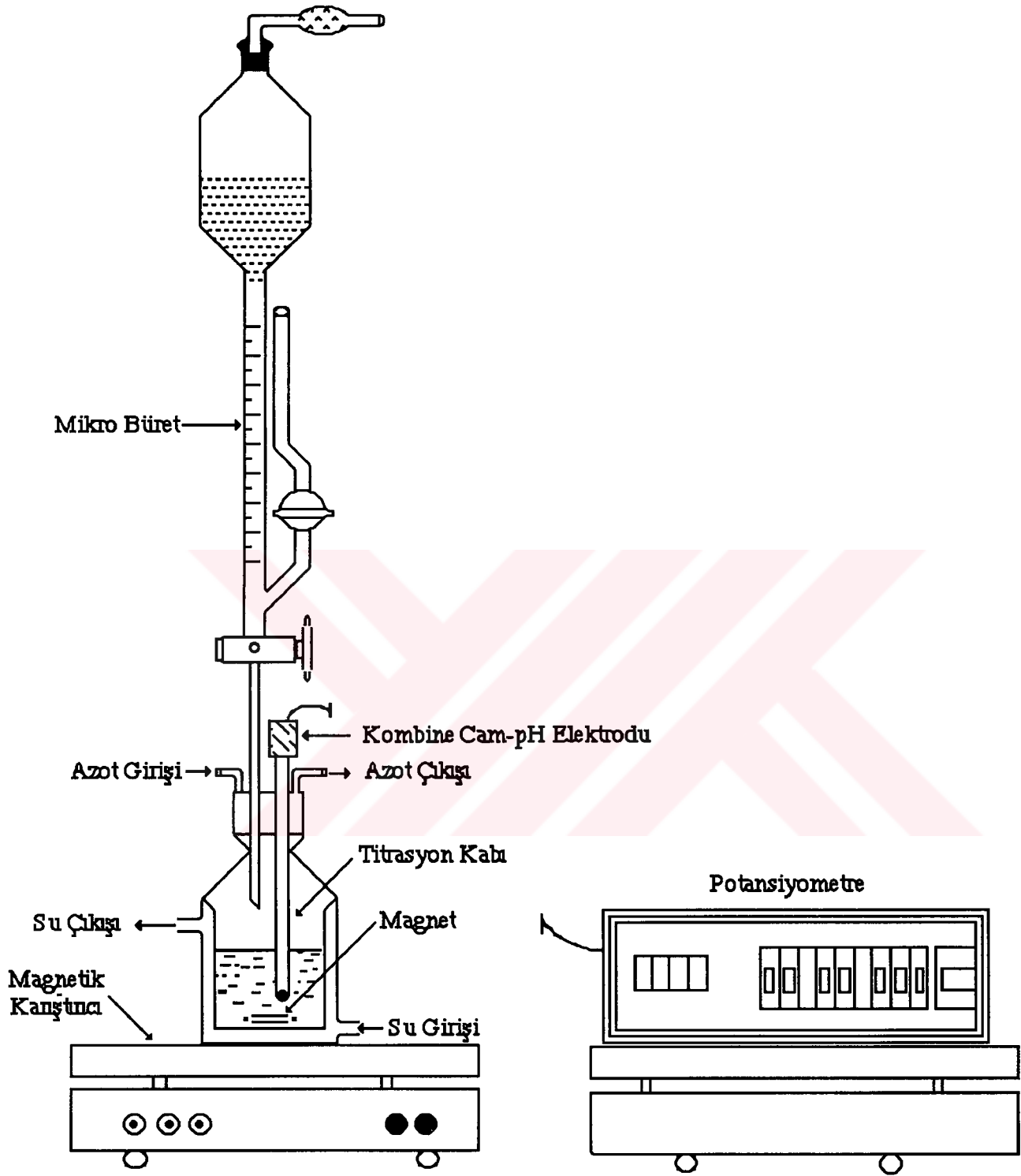
Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu aşamasında kullanılan cihazlar: IR spektrumları için; Mattson 1000 FT-IR Spectrometer, ^1H NMR spektrumları için; Brucker GmbH Dpx-400 MHz FT-NMR veya JEOL FX-90Q Spectrometer, elementel analiz için; LECO CHNSO-932, manyetik süsseptibilite ölçümleri için; Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance (Model MK1), erime noktası tayini için; Gallenkamp erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Titrasyonlarda ise Orion 940 otomatik titratör, Haake DC3 model sirkülasyonlu su banyosu ve titrasyon hücresi kullanılmıştır.

3.2.1. Potansiyometre

Potansiyometrik titrasyonlarda ölçümler ORION 940 model pH-iyonmetre ve yazıcıya bağlı 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 ve Tablo 1.2'de verilen 14 adet Schiff bazı ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri literatürlerde belirtildiği şekilde sentezlenmiş, saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir (Çukurovalı ve Yılmaz, 2000; Çukurovalı ve ark., 2000; Çukurovalı ve ark., 2001; Çukurovalı ve Yılmaz, 2001; Çukurovalı ve ark., 2001; Çukurovalı ve ark., 2002). Sentezlenen Schiff bazlarının stokiometrik protonasyon sabitleri ve bu Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri %60 dioksan-%40 su ortamında potansiyometrik yöntemle 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 bilgisayar programı kullanılmıştır.

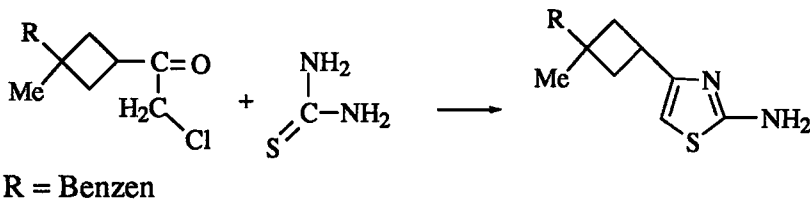
3.3.2. Schiff Bazlarının Sentezi

Çalışmada kullanılan Schiff bazları iki farklı yapıdadır. Birincisi tiyazol türevi Schiff bazları, ikincisi ise tiyosemikarbazon türevi Schiff bazları. Her iki tür Schiff bazının da çıkış maddesi olan 1-alkil-1-metil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan bileşiği (alkil: fenil, p-ksilil, mezitil) ilgili literatür kullanılarak sentezlenmiştir (Ahmedov ve ark., 1991).

3.3.2.1. Birinci Kısım Schiff Bazlarının (L^1 , L^2) Sentezi

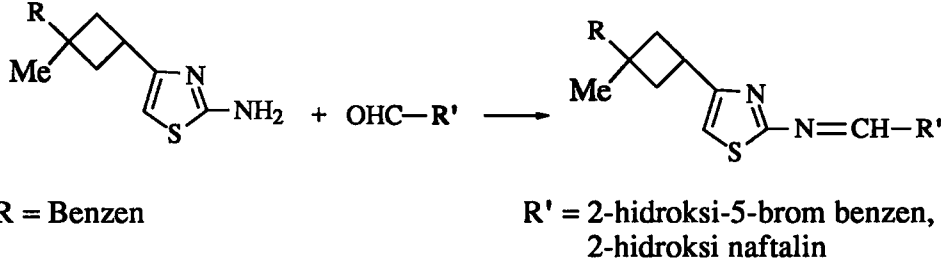
Birinci kısım Schiff bazlarının sentezi iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada tiyazol bileşiği, ikinci aşamada ise tiyazol bileşiğinin aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları sentezlenmiştir.

I. basamak



10 mmol tiyoürenin 30 mL mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 10 mmol klor-ketonun 10 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon 50-60 °C'ta IR ile takip edilerek devam ettirildi. Reaksiyon durdurulduktan sonra %5'lik NH₃ çözeltisi ile nötürleştirildi. Oluşan çökelek süzülerek kurutulduktan sonra etil alkolde kristallendirildi.

II. basamak

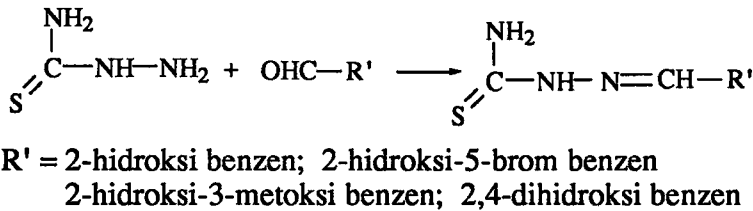


10 mmol aldehitin 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 10 mmol 2-aminotiyazol türevinin 30 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım 60-70 °C'ta 3-4 saat karıştırıldıktan sonra bir gece bekletildi. Oluşan kristaller süzülerek soğuk alkolle bir kaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu.

3.3.2.2. İkinci Kısım Schiff Bazlarının (L³-L¹⁴) Sentezi

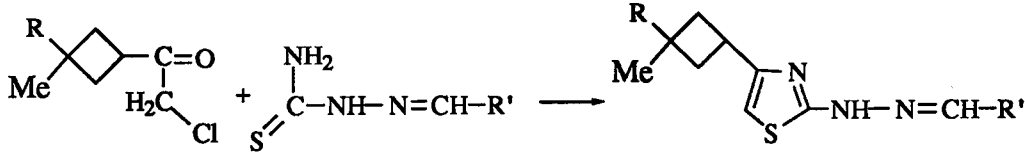
Bu tür Schiff bazlarının sentezi de iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta tiyosemikarbazit ile aromatik aldehitlerin reaksiyonu sonucu tiyosemikarbazon bileşiği, ikinci basamakta ise tiyosemikarbazon bileşiği ile klor-ketonun reaksiyonu sonucu tiyazol halkalı Schiff bazı sentezlenmiştir.

I. basamak



10 mmol tiyosemikarbazitin 50 mL mutlak etanoldeki süspansiyonu üzerine 10 mmol aldehitin 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 60-70 °C'ta 2-3 saat devam ettirildikten sonra durduruldu. Oluşan çökelek süzülerek bir kaç kez soğuk alkolle yıkandıktan sonra kurutuldu.

II. basamak



R = Benzen; mezitilen; p-ksilen; R' = 2-hidroksi benzen; 2-hidroksi-5-brom benzen
2-hidroksi-3-metoksi benzen; 2,4-dihidroksi benzen

10 mmol tiyosemikarbazon bileşiğinin 30 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisi üzerine 10 mmol klor-ketonun 10 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon 50-60 °C'ta IR ile takip edilerek devam ettirildi. Reaksiyon durdurulduktan sonra %5'lik NH₃ çözeltisi ile nötürleştirildi. Oluşan çökelek süzülerek kurutulduktan sonra etil alkolde kristallendirildi.

3.3.3. Komplekslerin Sentezi

3.3.3.1. Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi

0.5 mmol ligandın 20 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisine 0.25 mmol Cu(AcO)₂·H₂O'nun 10 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 70-80 °C'ta 30-40 dakika karıştırılarak devam ettirildikten sonra durduruldu. Bir gece bekletildikten sonra oluşan çökelek süzülerek önce soğuk etil alkolle sonra su ile yıkandı.

3.3.3.2. Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi

0.5 mmol ligandın 20 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisine 0.25 mmol Ni(AcO)₂·4H₂O'nun 10 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 70-80 °C'ta 30-40 dakika karıştırılarak devam ettirildikten sonra durduruldu. Bir gece bekletildikten sonra oluşan çökelek süzülerek önce soğuk etil alkolle sonra su ile yıkandı.

3.3.3.3. Çinko(II) Komplekslerinin Sentezi

0.5 mmol ligandın 20 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisine 0.25 mmol $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL mutlak etanoldeki sıcak çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 70-80 °C'ta 30-40 dakika karıştırılarak devam ettirildikten sonra durduruldu. Bir gece bekletildikten sonra oluşan çökelek süzülerek önce soğuk etil alkolle sonra su ile yıkandı.

3.3.4. Potansiyometrik Titrasyonlar

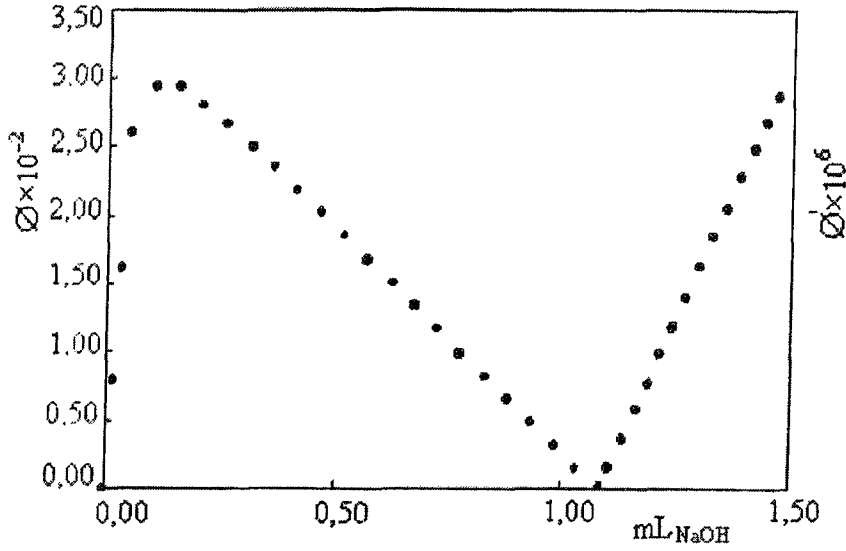
3.3.4.1. Titrasyon Tekniği

Schiff bazlarının protonasyon sabitlerini ve Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal katyonlarıyla oluşturdıkları 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 $\emptyset$ ve $\emptyset'$ fonksiyonları hesaplanmıştır. Hesaplanan Gran fonksiyonlarının titrant hacmine karşı grafiğe geçirilmesiyle aşağıdaki Gran eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin $\text{mL}_{\text{titrant}}$ eksenini kestiği noktadan dönüm noktası belirlenmiştir.

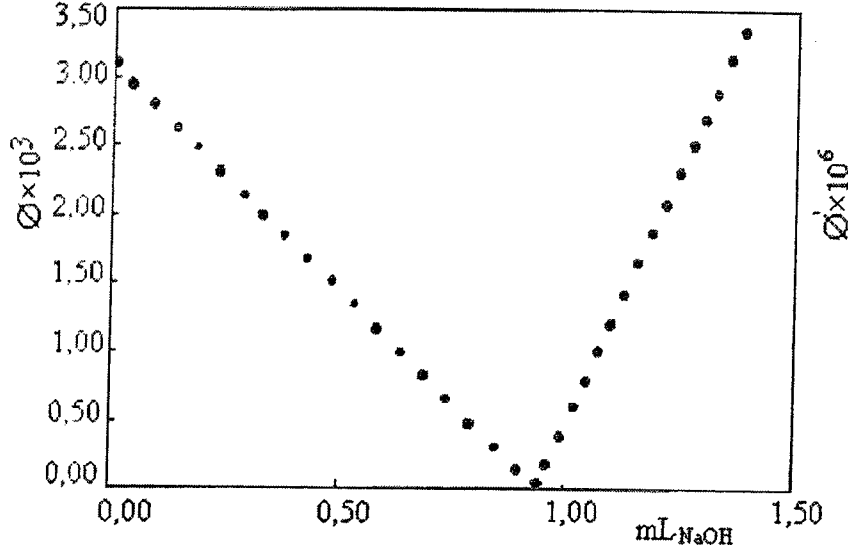


Şekil 3.2. 0.1 M NaOH çözeltisinin potasyum asit ftalata karşı ayarlanmasında elde edilen Gran eğrisi

Gran eğrileri incelendiğinde, asidik ve bazik bölgelerdeki fonksiyonlara ait Gran doğrularının bu fonksiyonların sıfır olduğu noktada kesiştiği gözlenmiştir. Aksi gözlemlendiğinde, baz çözeltileri yeniden hazırlanarak titrasyonlar tekrarlanmıştır. Böylece bütün titrasyonlarda karbondioksitsiz baz çözeltileri kullanılmıştır.

ii) Perklorik asit çözeltisinin kalibrasyonu

Ligandların protonlanmasında kullanılan HClO_4 çözeltisinin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla, HClO_4 çözeltisi ayarlı NaOH çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edilmiştir. Titrasyon verilerinden dönüm noktasının belirlenebilmesi için Gran'ın kuvvetli asit-kuvvetli baz sistemleri için türettiği $\emptyset$ ve $\emptyset'$ fonksiyonları hesaplanmıştır. Hesaplanan Gran fonksiyonlarının titrant hacmine karşı grafiğe geçirilmesiyle aşağıdaki Gran eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin $\text{mL}_{\text{titrant}}$ eksenini kestiği noktadan dönüm noktası belirlenmiştir.



Şekil 3.3. HClO₄ çözeltisinin ayarlanmasında elde edilen Gran eğrisi

3.3.4.3. Kullanılan Hücresinin Kalibrasyonu

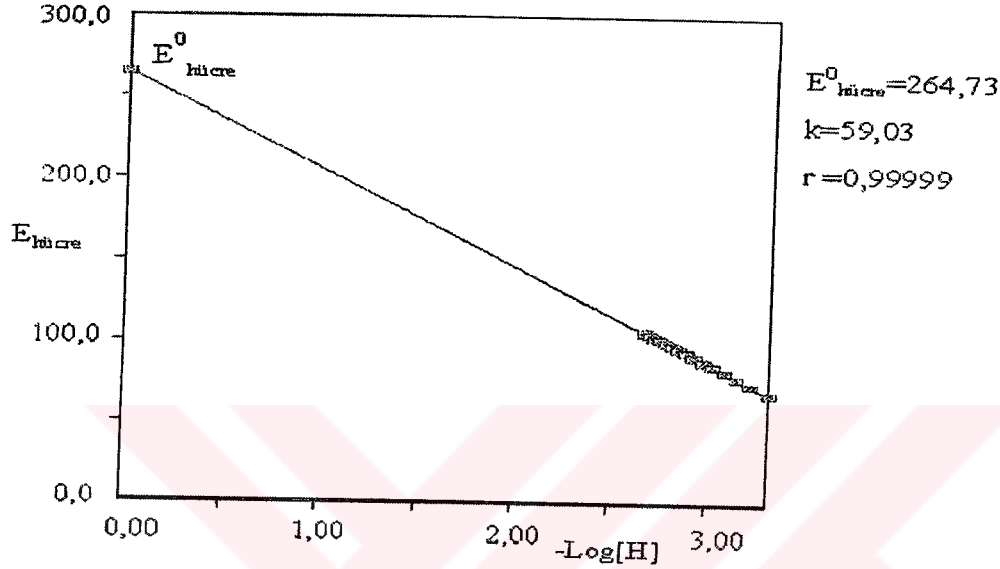
Stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde kullanılan potansiyometrik titrasyon hücresi, kombine cam-pH elektrodu hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edildi. Çalışmada kullanılan deney çözeltisinin iyonik şiddeti sabit tutulduğundan, hücre potansiyeli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

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^0 + E_j + k \log [H] \quad (3.1)$$

Burada $E_{\text{hücre}}^0$, hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olmayan fakat elektrotun dolgu çözeltisindeki klorür iyonu aktivitesine ve deney çözeltisindeki hidrojen iyonlarının aktivite katsayılarına bağlı bir büyüklüğü gösterir (Rosotti, 1978). 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 $E_{\text{hücre}}^0$ 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 ($E_{\text{hücre}}$), kalibrasyon için kullanıldı.

Burada $\text{pH} = -\log[\text{H}]$ ve bu pH bölgesinde E_j değeri sabit kabul edildi (May ve ark., 1982). $\log[\text{H}]$ değerlerine karşı $E_{\text{hücre}}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun $E_{\text{hücre}}$ eksenini kestiği yer $E_{\text{hücre}}^0 (= E_{\text{hücre}}^0 + E_j)$, eğimi ise k sabitidir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. %60 Dioksan-%40 su ortamında kalibrasyon sabitleri $E_{\text{hücre}}^0$ ve k 'nın bulunması

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

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

3.3.4.4. K_{su} Tayini

%60 Dioksan-%40 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 $[\text{H}]$, çözelti stokiyometrisinden ise $[\text{OH}]$ hesaplandı.

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

bağıntısından stokiyometrik K_{su} değeri hesaplanarak $\text{p}K_{\text{su}}$ değeri 15.71 bulundu.

3.3.4.5. Schiff Bazlarının Stokiyometrik Protonasyon Sabitlerinin Tayini

Tablo 1.1 ve Tablo 1.2'de adları ve formülleri verilen 14 adet Schiff bazının stokiyometrik protonasyon sabitlerini tayin etmek için aşağıda bileşimi verilen çözeltiler, %60 dioksan-%40 su ortamında hazırlanmış karbonatsız, ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon hücresinde $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta ve azot atmosferinde titre edildi. Ortamın iyonik şiddeti NaClO_4 ile 0.1 M olacak şekilde ayarlandı. Titrant olarak kullanılan ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi de 0.1 M NaClO_4 'lı olacak şekilde hazırlandı.

Deney çözeltisinin bileşimi:

Schiff bazının analitik konsantrasyonu	: 1.5×10^{-3} M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: 6×10^{-3} M
Dioksan hacmi	: 27.5 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 %60 dioksan-%40 su ortamı için bulunan kalibrasyon sabitleri ($E^0_{\text{hücre}}$ ve k) kullanılarak Eşitlik 3.2'den hidrojen iyonu konsantrasyonları ($[\text{H}]$) hesaplandı. Schiff bazlarının analitik konsantrasyonları L_t , ortamdaki toplam proton konsantrasyonu H_t ve hesaplanan hidrojen iyonu konsantrasyonu $[\text{H}]$ değerlerinden BEST bilgisayar programı kullanılarak protonasyon sabitleri hesaplandı.

3.3.4.6. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini

Schiff bazlarının Cu(II) , Ni(II) ve Zn(II) metal katyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerini potansiyometrik metotla tayin edebilmek için; metal:ligand oranı 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 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. Kompleks stokiyometrisi 1:2 (ML_2) tayin edildikten sonra titrasyon hücreleri ortamda çökme olmaması için 1:4 oranında olacak şekilde hazırlanmıştır.

Deney çözeltisinin bileşimi:

Schiff bazının analitik konsantrasyonu	: 2.4×10^{-3} M
Perklorik asitin konsantrasyonu	: 6×10^{-3} M
Metal(II) iyonlarının analitik konsantrasyonu	: 6×10^{-4} M
Dioksan hacmi	: 26 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.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada adları ve formülleri Tablo 1.1 ve Tablo 1.2'de verilen 14 adet Schiff bazı ve bunların Cu(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş, kristallendirme ve kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırılmış ve karakterizasyonları yapılmıştır. Bu maddelerin karakterizasyonları IR, ^1H NMR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite gibi enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İkinci aşamada ise Schiff bazlarının %60 dioksan-%40 su ortamında stokiyometrik protonasyon sabitleri, Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri ve komplekslerin stokiyometrisi $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sodyum perkloratlı ortamda potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Hesaplamalarda BEST bilgisayar programı kullanılmıştır. Ayrıca Schiff bazlarının ve komplekslerin faz dağılım diyagramları SPE bilgisayar programı kullanılarak çizilmiştir.

4.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Metal(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu

Çalışmamızda sentezlenen Schiff bazlarının ve bunların Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakterizasyonu IR, ^1H NMR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite gibi enstrümental metodlar kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar tablo haline getirilerek Tablo 4.1-4.15'te verilmiştir. Sonuçlar tablo haline getirilirken yorumlanması kolay olması açısından fonksiyonel grupları birbirine benzeyen maddeler aynı tabloda verilmiştir.

4.1.1. L^1 ve L^2 Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu

L^1 ve L^2 ligandlarının sentezi Bölüm 3.3.1.1'de belirtilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Sentezin ilk aşamasında 4-(1-fenil-1-metil-3-siklobütil)-2-aminotiyazol bileşiği, ikinci aşamasında ise tiyazol ile aromatik aldehytlerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezi ise Bölüm 3.3.2'de anlatılan şekilde yapılmıştır. Sentezlenen maddelerin analitik ve fiziksel verileri Tablo 4.1'de, karakteristik IR pikleri Tablo 4.2'de ve ^1H NMR değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.1. L¹ ve L² Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	M.A. (g·mol ⁻¹)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	μ_{eff} (B.M.)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)			
						C	H	N	S
Tiyazol	244.36	Açık sarı	174	65	-	68.82 (68.60)	6.60 (6.37)	11.46 (11.09)	13.12 (12.85)
Ligand (L ¹)	427.37	Sarı	180	85	-	59.02 (57.98)	4.48 (4.08)	6.56 (6.21)	7.50 (7.45)
Ligand (L ²)	398.53	Açık kahverengi	154	75	-	75.35 (75.11)	5.56 (5.48)	7.03 (7.17)	8.05 (8.25)
(L ¹) ₂ Cu	916.27	Kahverengi	198	91	1.67	55.06 (54.97)	3.96 (3.61)	6.12 (5.75)	7.00 (6.94)
[(L ¹) ₂ Ni]·2H ₂ O	947.46	Açık kahverengi	192	74	2.40	53.24 (52.81)	4.26 (4.00)	5.91 (5.78)	6.77 (6.43)
(L ¹) ₂ Zn	918.1	Sarı	285	85	dia	54.95 (55.02)	3.95 (4.01)	6.10 (5.99)	6.99 (7.24)
(L ²) ₂ Cu	858.59	Koyu kahverengi	205	84	1.68	69.95 (69.79)	4.93 (4.63)	6.53 (6.13)	7.47 (7.04)
(L ²) ₂ Ni	853.75	Kiremit kırmızısı	127	84	3.25	70.34 (69.89)	4.96 (4.68)	6.56 (6.23)	7.51 (7.36)
(L ²) ₂ Zn	860.44	Turuncu	179	67	dia	69.80 (69.47)	4.92 (4.76)	6.51 (6.19)	7.45 (7.16)

Tablo 4.2'de verilen IR spektrumu değerlerine bakıldığında, 2-aminotiyazol bileşiğinin karakteristik pikleri olan NH₂'ye ait pikler 3285 ve 3310 cm⁻¹'de, C=N'e ait pik 1604 cm⁻¹'de ve C-S-C'ye ait pik ise 685 cm⁻¹'de görülmektedir. Bu sonuçlar ve Tablo 4.3'te verilen ¹H NMR değerleri tiyazol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. L¹ ve L² ligandlarının IR spektrumu değerlerine bakıldığında ise OH'a ait pikler sırasıyla 3464 cm⁻¹'de, tiyazol halkasındaki C=N'e ait pikler 1600 ve 1576 cm⁻¹'de, azometine (C=N) ait pikler 1625 cm⁻¹'de, C-O'ya ait pikler 1357 ve 1295 cm⁻¹'de ve C-S-C'ye ait pikler 685 ve 657 cm⁻¹'de görülmektedir. Bütün bu sonuçlara Tablo 4.3'te verilen ¹H NMR değerleri ve Tablo 4.1'de verilen elementel analiz sonuçlarını da eklersek, beklenen yapıların oluştuğu söylenebilir.

Tablo 4.2. L¹ ve L² ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})$	$\nu(\text{O-H})^*$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$ tiyazol	$\nu(\text{C=N})$ azometin	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-S-C})$ tiyazol
Tiyazol	-	-	-	1604	-	3285, 3310	685
Ligand (L ¹)	-	3464	1357	1600	1625	-	685
Ligand (L ²)	-	3464	1295	1576	1625	-	657
(L ¹) ₂ Cu	-	-	1316	1600	1578	-	685
[(L ¹) ₂ Ni]·2H ₂ O	3410	-	1319	1600	1610	-	685
(L ¹) ₂ Zn	-	-	1315	1600	1610	-	685
(L ²) ₂ Cu	-	-	1306	1576	1604	-	657
(L ²) ₂ Ni	-	-	1306	1576	1604	-	657
(L ²) ₂ Zn	-	-	1306	1576	1604	-	657

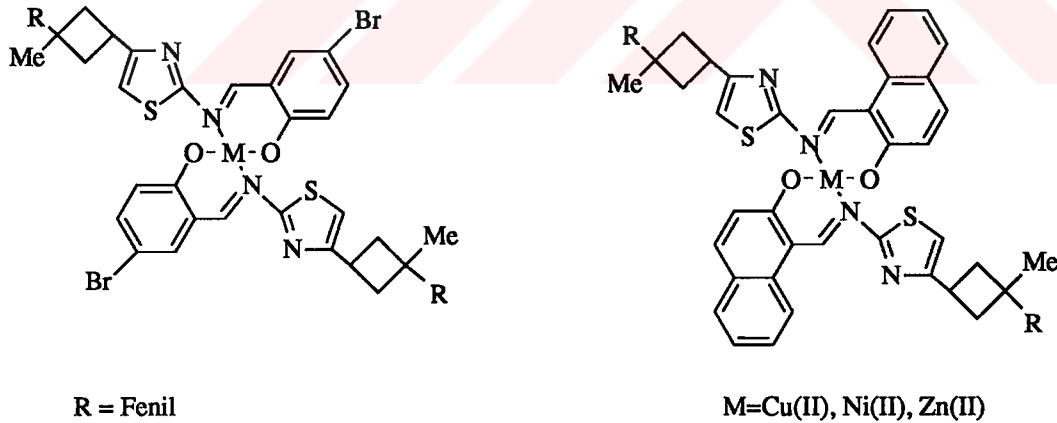
* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

Tablo 4.3. L¹ ve L² Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR verileri

Fonks Grup	Kimyasal kayma (δ , p.p.m.)				
	Tiyazol	L ¹	L ²	(L ¹) ₂ Zn	(L ²) ₂ Zn
HC=N	-	9.00 (s, 1H)	7.90 (s, 1H)	9.12 (s, 2H)	8.15 (s, 2H)
>C-H	3.50 (q, 1H)	3.67 (q, 1H)	3.94 (q, 1H)	3.60 (q, 2H)	3.84 (q, 2H)
CH ₃	1.53 (s, 3H)	1.57 (s, 3H)	1.53 (s, 3H)	1.64 (s, 6H)	1.63 (s, 6H)
CH ₂	2.40 (d, 4H)	2.5-2.6 (m, 4H)	2.7-2.5 (d, 4H)	2.5-2.6 (d, 8H)	2.6-2.7 (d, 8H)
C-H, <i>tiyazol</i>	5.99 (s, 1H)	6.83 (s, 1H)	6.82 (s, 1H)	6.85 (s, 2H)	6.82 (s, 2H)
-NH ₂	5.44 (s, 2H)	-	-	-	-
-OH*	-	12.2 (s, 1H)	13.64 (s, 1H)	-	-
Aromatikler	7.1-7.4 (m, 5H)	7.2-7.5 (m, 8H)	7.1-7.6 (m, 11H)	7.22-7.60 (m, 16H)	7.16-7.55 (m, 22H)

* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

Komplekslerin IR spektrumu değerlerine bakılırsa, OH'a ait piklerin kaybolduğu, azometine (C=N) ve C-O'ya ait piklerde kaymalar olduğu görülmektedir. Bunlar kompleksleşmenin imin azotu ve fenolik OH üzerinden olduğunu göstermektedir. Ayrıca tiyazol halkasına ait C=N ve C-S-C piklerinin yerlerinde değişiklik olmaması tiyazol halkasının koordinasyona katılmadığını kanıtlamaktadır. Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite sonuçlarına bakılarak komplekslerin yapısının ML₂ şeklinde ve mononükleer olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu sonuçlara göre, (L¹)₂Cu ve (L¹)₂Zn komplekslerinin kare düzlem, [(L¹)₂Ni]·2H₂O kompleksinin oktahedral, (L²)₂Cu, (L²)₂Ni ve (L²)₂Zn komplekslerinin ise tetrahedral yapıda olduğu söylenebilir. (L¹)₂M ve (L²)₂M komplekslerinin önerilen yapıları genel olarak aşağıdaki şekildedir.

Şekil 4.1. (L¹)₂M ve (L²)₂M kompleksleri için önerilen yapılar.

4.1.2. L³, L⁴ ve L⁵ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu

L³, L⁴ ve L⁵ ligandlarının sentezinin ilk aşamasında 1-(2-hidroksibenziliden)tiyosemikarbazid bileşiği, ikinci aşamasında ise bu bileşik ile 1-alkil-1-metil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan bileşiğinin (alkil: fenil, p-ksilil, mezitil) reaksiyonu sonucu tiyazol halkalı Schiff bazları sentezlenmiştir. Kompleksler Bölüm 3.3.2'de bahsedildiği şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen maddelerin analitik ve fiziksel verileri Tablo 4.4'te, karakteristik IR pikleri Tablo 4.5'te ve ¹H NMR değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir. IR ve ¹H NMR değerleri tartışılırken genel bir yorum yapılmıştır.

Tablo 4.4. L³, L⁴ ve L⁵ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	M.A. (g.mol ⁻¹)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	μ_{eff} (B.M.)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)			
						C	H	N	S
Tiyosemikarbazon	195.25	Beyaz	226	95	-	49.22 (49.00)	4.65 (4.29)	21.52 (21.01)	16.42 (16.17)
Ligand (L ³)	363.49	Açık sarı	194	64	-	69.39 (69.79)	5.82 (4.82)	11.56 (11.25)	8.82 (9.12)
Ligand (L ⁴)	391.54	Sarı	168	75	-	70.56 (71.14)	6.44 (5.89)	10.73 (10.84)	8.19 (8.29)
Ligand (L ⁵)	405.57	Açık sarı	225	82	-	71.19 (71.08)	6.71 (6.60)	10.36 (10.40)	7.91 (7.72)
(L ³) ₂ Cu	788.51	Koyu yeşil	269 boz.	85	1.84	63.98 (63.50)	5.11 (5.42)	10.66 (10.85)	8.13 (8.45)
(L ³) ₂ Ni	783.66	Yeşil	310 boz.	88	3.26	64.37 (64.43)	5.15 (4.90)	10.72 (10.44)	8.18 (7.85)
(L ³) ₂ Zn	790.35	Açık sarı	285 boz.	87	dia	63.91 (63.43)	5.11 (4.81)	10.65 (10.41)	8.12 (7.94)
(L ⁴) ₂ Cu	844.61	Kahverengi	>320	67	0.49	65.42 (65.96)	5.73 (5.54)	9.95 (9.46)	7.59 (7.05)
(L ⁴) ₂ Ni	839.72	Koyu sarı	309	76	3.81	65.79 (65.37)	5.76 (5.90)	10.01 (9.90)	7.64 (7.37)
(L ⁴) ₂ Zn	846.43	Sarı	297	71	dia	65.27 (65.04)	5.72 (5.84)	9.93 (9.88)	7.58 (7.78)
(L ⁵) ₂ Cu	872.66	Koyu yeşil	237	83	1.89	66.07 (65.81)	6.01 (5.86)	9.63 (9.52)	7.35 (6.74)
(L ⁵) ₂ Ni	867.82	Açık yeşil	307	88	2.81	66.44 (66.02)	6.04 (5.65)	9.68 (9.58)	7.39 (6.82)
(L ⁵) ₂ Zn	874.51	Koyu sarı	290	91	dia	65.93 (65.82)	5.99 (5.61)	9.61 (9.63)	7.33 (6.90)

Tablo 4.6'da verilen ¹H NMR değerlerine bakıldığında, tiyosemikarbazon bileşiğine ait kaymalar, 8.50 ppm'de C=N'e ait bir protonluk singlet, 6.88 ppm'de NH₂'ye ait iki protonluk singlet, 6.97 ppm'de N-H'a ait bir protonluk singlet, 12.4 ppm'de OH'a ait bir protonluk singlet ve 7.3-8.0 ppm'de aromatlere ait üç protonluk multipler görülmektedir. L³, L⁴ ve L⁵ ligandlarının ¹H NMR değerlerine bakıldığında ise sırasıyla 8.12, 8.12, 8.12 ppm'de C=N'e ait bir protonluk singlet, 6.06, 6.07, 6.06 ppm'de tiyazol halkasındaki CH'a ait bir protonluk

singlet, 10.0, 10.75, 10.02 ppm'de N-H'a ait bir protonluk singlet, 11.06, 11.45, 10.11 ppm'de OH'a ait bir protonluk singlet ve 6.9-7.3, 6.8-7.3, 6.9-7.3 ppm'de aromatlara ait multipler pik değerleri görülmektedir. Bu değerler söz konusu Schiff bazlarının yapılarını doğrulamaktadır. Tablo 4.5'te verilen IR değerleri ve Tablo 4.4'te verilen elementel analiz sonuçları da yapıların oluştuğunu desteklemektedir.

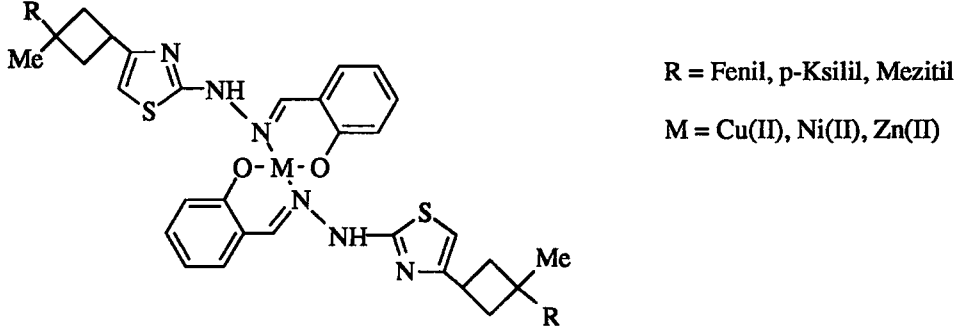
Tablo 4.5. L³, L⁴ ve L⁵ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu(\text{O-H})^*$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$ tiyazol	$\nu(\text{C=N})$ azometin	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-S-C})$ tiyazol
Tiyosemikarbazon	3182	1268	-	1625	3131	3464, 3336	-
Ligand (L ³)	3182	1268	1600	1625	3131	-	657
Ligand (L ⁴)	3182	1286	1558	1619	3113	-	637
Ligand (L ⁵)	3285	1187	1625	1651	3131	-	655
(L ³) ₂ Cu	-	1306	1600	1604	3131	-	657
(L ³) ₂ Ni	-	1306	1600	1604	3131	-	657
(L ³) ₂ Zn	-	1306	1600	1604	3131	-	657
(L ⁴) ₂ Cu	-	1292	1558	1606	3113	-	637
(L ⁴) ₂ Ni	-	1303	1558	1606	3113	-	637
(L ⁴) ₂ Zn	-	1303	1558	1606	3113	-	637
(L ⁵) ₂ Cu	-	1191	1625	1576	3131	-	655
(L ⁵) ₂ Ni	-	1189	1625	1574	3131	-	655
(L ⁵) ₂ Zn	-	1191	1625	1570	3131	-	655

* orto pozisyonundaki (-OH) grubu

Çinko komplekslerinin ¹H NMR değerlerine bakıldığında ise, OH'a ait singlet görülmemektedir. Azometine (CH=N) ait singlette ise belirgin bir kaymanın olduğu görülmektedir. Bunlar kompleksleşmenin imin azotu ve fenolik OH üzerinden olduğunu göstermektedir. Ayrıca piklerin integrasyonlarına bakıldığında proton sayısının ligandların proton sayısının iki katı olduğu görülmektedir. Bu da komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. IR değerleri de ¹H NMR değerlerini destekler niteliktedir. Çünkü IR piklerinde de azometin (C=N) ve OH piklerinde kaymalar söz konusudur. Diğer yandan elementel analiz ve manyetik süsseptibilite sonuçlarına bakarak komplekslerin yapısının ML₂ şeklinde mononükleer olduğu söylenebilir. (L⁴)₂Cu kompleksinin manyetik süsseptibilitesi beklenenden farklı çıkmıştır. Bu sonuçtan kompleksin dimerik yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca bu sonuçlara göre, $(L^3)_2Zn$, $(L^4)_2Cu$, komplekslerinin kare düzlem, $(L^3)_2Cu$, $(L^3)_2Ni$, $(L^4)_2Ni$, $(L^4)_2Zn$, $(L^5)_2Cu$, $(L^5)_2Ni$, $(L^5)_2Zn$ komplekslerinin ise tetrahedral yapıda olduğu söylenebilir. $(L^3)_2M$, $(L^4)_2M$ ve $(L^5)_2M$ komplekslerinin önerilen yapıları genel olarak aşağıdaki şekildedir.



Şekil 4.2. $(L^3)_2M$, $(L^4)_2M$ ve $(L^5)_2M$ kompleksleri için önerilen yapılar.

4.1.3. L^6 , L^7 ve L^8 Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu

L^6 , L^7 ve L^8 ligandlarının sentezi deneysel kısımda açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Sentezin ilk aşamasında 1-(2-hidroksi-5-brombenziliden)tiyosemikarbazid bileşiği, ikinci aşamasında ise bu bileşik ile 1-alkil-1-metil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan bileşiğinin (alkil: fenil, p-ksilil, mezitil) halkalaşma reaksiyonu sonucu tiyazol halkası içeren Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının metal(II) iyonlarıyla 1:2 oranında reaksiyona sokulmasıyla kompleksler sentezlenmiştir. Sentezlenen maddelerin analitik ve fiziksel verileri Tablo 4.7'de, karakteristik IR pikleri Tablo 4.8'de ve ^1H NMR değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Sadece alkil grupları farklı olan bu maddelerin IR ve ^1H NMR değerleri tartışılırken genel bir yorum yapılmıştır.

Tablo 4.6. L³, L⁴ ve L⁵ Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR verileri

Fonks. Grup	Kimyasal kayma (δ , p.p.m.)						
	Tiyosemikarbazon	L ³	L ⁴	L ⁵	(L ³) ₂ Zn	(L ⁴) ₂ Zn	(L ⁵) ₂ Zn
HC=N	8.50 (s, 1H)	8.12 (s, 1H)	8.12 (s, 1H)	8.12 (s, 1H)	8.06 (s, 2H)	8.05 (s, 2H)	8.07 (s, 2H)
>C-H	-	3.54 (q, 1H)	3.54 (q, 1H)	3.68 (q, 1H)	3.54 (q, 2H)	3.55 (q, 2H)	3.69 (q, 2H)
CH ₃	-	1.47 (s, 3H)	1.47 (s, 3H)	1.47 (s, 3H)	1.45 (s, 6H)	1.46 (s, 6H)	1.47 (s, 6H)
Ms-CH ₃ <i>orto</i>	-	-	-	2.17 (s, 6H)	-	-	2.17 (s, 12H)
Ms-CH ₃ <i>para</i>	-	-	-	2.41 (s, 3H)	-	-	2.41 (s, 6H)
p-Ks-CH ₃ <i>orto</i>	-	-	2.19 (s, 3H)	-	-	2.19 (s, 6H)	-
p-Ks-CH ₃ <i>meta</i>	-	-	2.29 (s, 3H)	-	-	2.27 (s, 6H)	-
CH ₂	-	2.4-2.5 (d, 4H)	2.55 (d, 4H)	2.56 (d, 4H)	2.45 (d, 8H)	2.54 (d, 8H)	2.56 (d, 8H)
C-H, <i>tiyazol</i>	-	6.06 (s, 1H)	6.07 (s, 1H)	6.06 (s, 1H)	6.05 (s, 2H)	6.07 (s, 2H)	6.06 (s, 2H)
-NH ₂	6.88 (s, 2H)	-	-	-	-	-	-
-NH	6.97 (s, 1H)	10.0 (s, 1H)	10.75 (s, 1H)	10.02 (s, 1H)	10.0 (s, 2H)	10.75 (s, 2H)	10.02 (s, 2H)
-OH*	12.4 (s, 1H)	10.6 (s, 1H)	11.45 (s, 1H)	10.11 (s, 1H)	-	-	-
Aromatikler	7.3-8.0 (m, 3H)	6.9-7.3 (m, 9H)	6.8-7.3 (m, 7H)	6.9-7.3 (m, 6H)	6.7-7.2 (m, 18H)	6.8-7.2 (m, 14H)	6.9-7.4 (m, 12H)

* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

Tablo 4.7. L⁶, L⁷ ve L⁸ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	M.A. (g·mol ⁻¹)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	μ_{eff} (B.M.)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)			
						C	H	N	S
Tiyosemikarbazon	274.15	Açık sarı	241	94	-	35.05 (34.95)	2.94 (2.86)	15.33 (15.47)	11.70 (12.05)
Ligand (L ⁶)	442.38	Sarı	201	62	-	57.02 (56.69)	4.56 (4.41)	9.50 (9.67)	7.25 (7.44)
Ligand (L ⁷)	470.43	Sarı	197	71	-	58.72 (58.60)	5.14 (5.21)	8.93 (8.85)	6.82 (7.02)
Ligand (L ⁸)	484.46	Açık sarı	230	87	-	59.50 (59.52)	5.41 (5.17)	8.67 (8.73)	6.62 (6.40)
(L ⁶) ₂ Cu	946.30	Koyu kahverengi	261 boz.	86	1.69	53.31 (52.42)	4.05 (3.68)	8.88 (8.64)	6.78 (7.20)
(L ⁶) ₂ Ni	941.46	Sarı	308 boz.	88	2.92	53.58 (53.15)	4.07 (3.90)	8.93 (8.73)	6.81 (6.42)
(L ⁶) ₂ Zn	948.15	Sarı	292	92	dia	53.21 (52.63)	4.04 (3.71)	8.86 (8.67)	6.76 (7.27)
(L ⁷) ₂ Cu	1002.40	Kahverengi	262	78	0.96	55.12 (55.49)	4.63 (4.75)	8.38 (8.13)	6.40 (5.93)
(L ⁷) ₂ Ni	997.56	Sarı	316	82	3.80	55.39 (55.42)	4.65 (4.56)	8.43 (8.11)	6.43 (5.97)
(L ⁷) ₂ Zn	1004.24	Sarı	292	73	dia	55.02 (55.24)	4.62 (4.58)	8.37 (8.41)	6.39 (6.08)
(L ⁸) ₂ Cu	1030.45	Yeşil	232 boz.	88	1.79	55.95 (55.54)	4.89 (4.41)	8.16 (7.78)	6.22 (5.87)
(L ⁸) ₂ Ni	1025.61	Kanarya sarı	320 boz.	89	2.74	56.21 (56.24)	4.91 (4.64)	8.19 (8.23)	6.25 (8.91)
(L ⁸) ₂ Zn	1032.30	Açık yeşil	306	94	dia	55.85 (56.28)	4.88 (4.67)	8.15 (8.18)	6.21 (5.62)

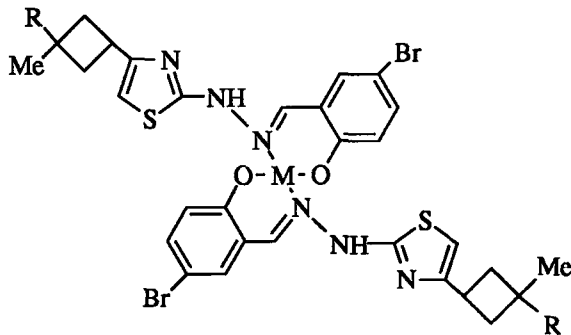
Sadece karakteristik IR pik değerlerinin yer aldığı Tablo 4.8'e bakılırsa, tiyosemi-karbazon bileşiğindeki NH₂'ye ait pikler 3285 ve 3316 cm⁻¹'de, OH'a ait pik 3131 cm⁻¹'de, N-H'a ait pik 3182 cm⁻¹'de, C=N'e ait pik 1625 cm⁻¹'de ve C-O'ya ait pik ise 1140 cm⁻¹'de mevcuttur. L⁶, L⁷ ve L⁸ ligandlarının IR spektrumu değerlerine bakıldığında ise sırasıyla OH'a ait pikler 3131, 3275, 3285 cm⁻¹'de, N-H'a ait pikler 3182, 3121, 3131 cm⁻¹'de, tiyazol halkasındaki C=N'e ait pikler 1600, 1529, 1625 cm⁻¹'de, azometine (C=N) ait pikler 1625, 1625, 1600 cm⁻¹'de, C-O'ya ait pikler 1140, 1151, 1165 cm⁻¹'de ve C-S-C'ye ait pikler 655, 656, 655 cm⁻¹'de görülmektedir. Tablo 4.9'da verilen ¹H NMR değerleri de yapı ile uyumludur. Tablo 4.7'de verilen elementel analiz sonuçları da dikkate alınır, beklenen yapıların oluştuğu söylenebilir.

Tablo 4.8. L⁶, L⁷ ve L⁸ Ligandlarının ve Cu(II),Ni(II),Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu(\text{O-H})^*$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$ tiyazol	$\nu(\text{C=N})$ azometin	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-S-C})$ tiyazol
Tiyosemikarbazon	3131	1140	-	1625	3182	3285, 3310	-
Ligand (L ⁶)	3131	1140	1600	1625	3182	-	655
Ligand (L ⁷)	3275	1151	1529	1625	3121	-	656
Ligand (L ⁸)	3285	1165	1625	1600	3131	-	655
(L ⁶) ₂ Cu	-	-	1600	1608	3182	-	655
(L ⁶) ₂ Ni	-	-	1600	1594	3182	-	655
(L ⁶) ₂ Zn	-	-	1600	1615	3182	-	655
(L ⁷) ₂ Cu	-	1182	1529	1609	3121	-	656
(L ⁷) ₂ Ni	-	1176	1529	1611	3121	-	656
(L ⁷) ₂ Zn	-	1176	1529	1605	3121	-	656
(L ⁸) ₂ Cu	-	1194	1625	1574	3131	-	655
(L ⁸) ₂ Ni	-	1189	1625	1574	3131	-	655
(L ⁸) ₂ Zn	-	1193	1625	1574	3131	-	655

* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

Komplekslerin IR spektrumu değerlerine bakılacak olursa, OH'a ait piklerin kaybolduğu, azometine (C=N) ve C-O'ya ait piklerde kaymalar olduğu görülebilir. Bunlar kompleksleşmenin imin azotu ve fenolik OH üzerinden olduğunu göstermektedir. Ayrıca tiyazol halkasına ait C=N ve C-S-C piklerinin ve N-H'a ait piklerin yerlerinde değişiklik olmaması tiyazol halkasının ve N-H'ın koordinasyona katılmadığını ispatlamaktadır. Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite sonuçlarını gözönüne alarak komplekslerin yapısının ML₂ şeklinde mononükleer olduğunu söyleyebiliriz. (L⁷)₂Cu kompleksinin manyetik süsseptibilitesi bu yapının dimerik olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlara göre, (L⁶)₂Zn, (L⁷)₂Cu komplekslerinin kare düzlem, (L⁶)₂Cu, (L⁶)₂Ni, (L⁷)₂Ni, (L⁷)₂Zn, (L⁸)₂Cu, (L⁸)₂Ni, (L⁸)₂Zn komplekslerinin ise tetrahedral yapıda olduğu söylenebilir. (L⁶)₂M, (L⁷)₂M ve (L⁸)₂M komplekslerinin önerilen yapıları genel olarak aşağıdaki şekildedir.



R = Fenil, p-Ksilil, Mezitil

M = Cu(II), Ni(II), Zn(II)

Şekil 4.3. (L⁶)₂M, (L⁷)₂M ve (L⁸)₂M kompleksleri için önerilen yapılar.

Tablo 4.9. L⁶, L⁷ ve L⁸ Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR verileri

Fonks. Grup	Kimyasal kayma (δ , p.p.m.)						
	Tiyosemikarbazon	L ⁶	L ⁷	L ⁸	(L ⁶) ₂ Zn	(L ⁷) ₂ Zn	(L ⁸) ₂ Zn
HC=N	8.41 (s, 1H)	8.00 (s, 1H)	8.06 (s, 1H)	8.02 (s, 1H)	8.46 (s, 2H)	8.26 (s, 2H)	8.31 (s, 2H)
>C-H	-	3.54 (q, 1H)	3.48 (q, 1H)	3.31 (q, 1H)	3.56 (q, 2H)	3.48 (q, 2H)	3.30 (q, 2H)
CH ₃	-	1.50 (s, 3H)	1.45 (s, 3H)	1.49 (s, 3H)	1.51 (s, 6H)	1.46 (s, 6H)	1.49 (s, 6H)
Ms-CH ₃ <i>orto</i>	-	-	-	2.14 (s, 6H)	-	-	2.14 (s, 12H)
Ms-CH ₃ <i>para</i>	-	-	-	2.39 (s, 3H)	-	-	2.39 (s, 6H)
p-Ks-CH ₃ <i>orto</i>	-	-	2.18 (s, 3H)	-	-	2.17 (s, 6H)	-
p-Ks-CH ₃ <i>meta</i>	-	-	2.28 (s, 3H)	-	-	2.30 (s, 6H)	-
CH ₂	-	2.4-2.6 (d, 4H)	2.52 (d, 4H)	2.54 (d, 4H)	2.4-2.6 (d, 8H)	2.52 (d, 8H)	2.54 (d, 8H)
C-H, <i>tiyazol</i>	-	6.05 (s, 1H)	6.02 (s, 1H)	5.96 (s, 1H)	6.07 (s, 2H)	6.01 (s, 2H)	5.96 (s, 2H)
-NH ₂	6.94 (s, 2H)	-	-	-	-	-	-
-NH	7.34 (s, 1H)	6.91 (s, 1H)	8.60 (s, 1H)	10.10 (s, 1H)	6.87 (s, 2H)	8.59 (s, 2H)	10.10 (s, 2H)
-OH*	12.4 (s, 1H)	12.4 (s, 1H)	9.80 (s, 1H)	10.25 (s, 1H)	-	-	-
Aromatikler	8.17 (m, 3H)	6.9-7.3 (m, 8H)	6.8-7.0 (m, 7H)	6.7-7.37 (m, 5H)	7.12-7.27 (m, 16H)	6.8-7.1 (m, 14H)	6.7-7.37 (m, 10H)

* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

4.1.4. L⁹, L¹⁰ ve L¹¹ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu

L⁹, L¹⁰ ve L¹¹ ligandlarının sentezi deneysel kısımda açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Sentezin ilk aşamasında 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiyosemikarbazid bileşiği, ikinci aşamasında ise bu bileşik ile 1-alkil-1-metil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan bileşiğinin (alkil: fenil, p-ksilil, mezitil) reaksiyonu sonucunda heterosiklik tiyazol halkası ihtiva eden Schiff bazları sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezi ise Bölüm 3.3.2'de belirtildiği gibi yapılmıştır. Sentezlenen maddelerin analitik ve fiziksel verileri Tablo 4.10'da, karakteristik IR pikleri Tablo 4.11'de ve ¹H NMR değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.10. L⁹, L¹⁰ ve L¹¹ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	M.A. (g·mol ⁻¹)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	μ _{eff} (B.M.)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)			
						C	H	N	S
Tiyosemikarbazon	225.27	Beyaz	240	92	-	47.99 (48.02)	4.92 (4.95)	18.65 (18.55)	14.23 (14.20)
Ligand (L ⁹)	393.51	Sarı	159	68	-	67.15 (67.03)	5.89 (6.10)	10.68 (10.54)	8.15 (8.22)
Ligand (L ¹⁰)	421.57	Açık sarı	152	62	-	68.38 (68.52)	6.46 (6.13)	9.97 (9.57)	7.61 (7.76)
Ligand (L ¹¹)	435.60	Sarı	121	62	-	68.94 (69.05)	6.71 (6.75)	9.65 (9.42)	7.36 (7.30)
(L ⁹) ₂ Cu	848.55	Koyu yeşil	201	67	1.18	62.28 (62.18)	5.23 (5.70)	9.90 (8.55)	7.56 (7.79)
(L ⁹) ₂ Ni	843.71	Kahverengi	265	81	2.59	62.64 (62.16)	5.26 (5.70)	9.96 (9.67)	7.60 (7.79)
(L ⁹) ₂ Zn	850.40	Açık kahverengi	185	74	dia	62.15 (62.59)	5.22 (5.39)	9.88 (9.81)	7.54 (7.45)
(L ¹⁰) ₂ Cu	904.66	Kahverengi	206	75	0.99	63.73 (63.54)	5.79 (5.99)	9.29 (9.03)	7.09 (7.19)
(L ¹⁰) ₂ Ni	899.82	Açık kahverengi	254	77	2.74	64.07 (64.46)	5.83 (6.12)	9.34 (8.98)	7.13 (6.98)
(L ¹⁰) ₂ Zn	906.51	Sarı	212	72	dia	63.60 (63.55)	5.78 (5.98)	9.27 (9.46)	7.07 (6.84)
(L ¹¹) ₂ Cu	932.71	Koyu yeşil	220	66	1.67	64.34 (63.46)	6.05 (5.78)	9.01 (8.97)	6.88 (6.45)
(L ¹¹) ₂ Ni	927.87	Kanarya sarısı	290	73	2.86	64.72 (64.58)	6.08 (6.01)	9.06 (9.38)	6.91 (6.89)
[(L ¹¹) ₂ Zn]·4H ₂ O	1006.63	Kahverengi	212 boz.	76	dia	59.66 (58.71)	6.41 (6.93)	8.35 (8.49)	6.37 (6.20)

Tablo 4.12'de verilen ¹H NMR değerleri incelenirse, tiyosemikarbazon bileşiğine ait kaymalar, 8.42 ppm'de C=N'e ait bir protonluk singlet, 7.9-8.1 ppm'de NH₂'ye ait iki protonluk singlet, 9.2 ppm'de N-H'a ait bir protonluk singlet, 11.38 ppm'de OH'a ait bir protonluk singlet ve 6.75-7.55 ppm'de aromatlara ait üç protonluk multipler görülmektedir. L⁹, L¹⁰ ve L¹¹ ligandlarının ¹H NMR değerlerine bakıldığında ise sırasıyla 8.14, 8.21, 8.21 ppm'de C=N'e ait bir protonluk singlet, 5.98, 6.44, 6.44 ppm'de tiyazol halkasındaki CH'a ait

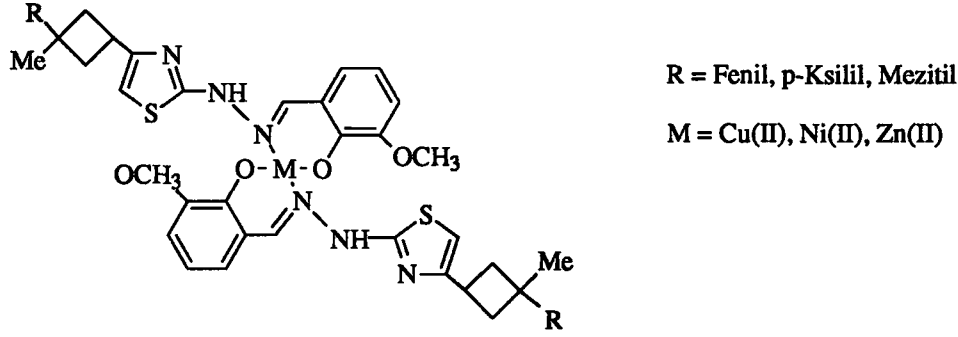
bir protonluk singlet, 9.73, 9.48, 9.51 ppm'de N-H'a ait bir protonluk singlet, 9.73, 11.98, 11.93 ppm'de OH'a ait bir protonluk singlet ve 6.8-7.3, 6.8-7.2-6.7-7.2 ppm'de aromatlara ait multipler pik değerleri görülmektedir. Bu değerler L^9 , L^{10} ve L^{11} Schiff bazlarının oluştuğunu göstermektedir. Tablo 4.11'de verilen IR değerleri ve Tablo 4.10'da verilen elementel analiz sonuçları da yapıların oluştuğunu doğrulamaktadır.

Tablo 4.11. L^9 , L^{10} ve L^{11} Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm^{-1})

Bileşik	$\nu(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})$	$\nu(\text{O-H})^*$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$ tiyazol	$\nu(\text{C=N})$ azometin	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-S-C})$ tiyazol
Tiyosemikarbazon	-	3416	1267	-	1625	3171	3460, 3344	-
Ligand (L^9)	-	3416	1253	1606	1580	3126	-	624
Ligand (L^{10})	-	3248	1253	1606	1574	3184	-	625
Ligand (L^{11})	-	3256	1253	1600	1612	3121	-	650
$(L^9)_2\text{Cu}$	-	-	1220	1606	1548	3126	-	624
$(L^9)_2\text{Ni}$	-	-	1215	1606	1574	3126	-	624
$(L^9)_2\text{Zn}$	-	-	1220	1606	1574	3126	-	624
$(L^{10})_2\text{Cu}$	-	-	1220	1606	1535	3184	-	625
$(L^{10})_2\text{Ni}$	-	-	1215	1606	1529	3184	-	625
$(L^{10})_2\text{Zn}$	-	-	1220	1606	1538	3184	-	625
$(L^{11})_2\text{Cu}$	-	-	1220	1600	1585	3122	-	650
$(L^{11})_2\text{Ni}$	-	-	1234	1600	1582	3121	-	650
$[(L^{11})_2\text{Zn}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3285	-	1267	1600	1588	3120	-	650

* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

Manyetik süsseptibilite ölçümlerine göre diyamanyetik olan çinko(II) komplekslerinin ^1H NMR değerlerinde ise, OH'a ait singletin kaybolduğu, azometine (CH=N) singlette kayma olduğu görülmektedir. Bunlar kompleksleşmenin imin azotu ve fenolik OH üzerinden olduğunu göstermektedir. Piklerin integrasyonları ölçülerek proton sayısının ligandın proton sayısının iki katı olduğu tespit edilmiştir. Bu da komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. IR spektrumundaki azometin (C=N) ve OH piklerinde kaymalar da bunu desteklemektedir. Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite sonuçlarına bakarak komplekslerin yapısının ML_2 şeklinde mononükleer olduğu anlaşılmaktadır. Burada da $(L^{10})_2\text{Cu}$ kompleksinin dimerik yapıda olduğu söylenebilir. Bu sonuçlara göre, $(L^9)_2\text{Ni}$, $(L^{10})_2\text{Ni}$, $(L^{11})_2\text{Cu}$, $(L^{11})_2\text{Ni}$, $[(L^{11})_2\text{Zn}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin tetrahedral yapıda, $(L^9)_2\text{Cu}$, $(L^9)_2\text{Zn}$, $(L^{10})_2\text{Cu}$, $(L^{10})_2\text{Zn}$ komplekslerinin ise kare düzlem olduğu söylenebilir. $(L^9)_2\text{M}$, $(L^{10})_2\text{M}$ ve $(L^{11})_2\text{M}$ komplekslerinin önerilen yapıları genel olarak aşağıdaki şekildedir.



Şekil 4.4. $(L^9)_2M$, $(L^{10})_2M$ ve $(L^{11})_2M$ kompleksleri için önerilen yapılar.

4.1.5. L^{12} , L^{13} ve L^{14} Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu

L^{12} , L^{13} ve L^{14} ligandları Bölüm 3.3.1.1'de açıklandığı şekilde sentezlenmiştir. Sentezin ilk aşamasında 1-(2,4-dihidroksibenziliden)tiyosemikarbazid bileşiği, ikinci aşamasında ise bu bileşik ile 1-alkil-1-metil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan bileşiğinin (alkil: fenil, p-ksilil, mezitil) reaksiyonu sonucu Schiff bazları sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezi ise Bölüm 3.3.2'de belirtildiği gibi yapılmıştır. Sentezlenen maddelerin analitik ve fiziksel verileri Tablo 4.13'te, karakteristik IR pikleri Tablo 4.14'te ve ^1H NMR değerleri Tablo 4.15'te verilmiştir.

Tablo 4.14'te verilen IR spektrumu değerlerinde, tiyosemikarbazon bileşiğinin karakteristik pikleri olan NH_2 'ye ait pikler 3481 ve 3344 cm^{-1} 'de, OH 'a ait pik 3416 cm^{-1} 'de, $N-H$ 'a ait pik 3126 cm^{-1} 'de, $C=N$ 'e ait pik 1635 cm^{-1} 'de ve $C-O$ 'ya ait pik ise 1126 cm^{-1} 'de görülmektedir. L^{12} , L^{13} ve L^{14} ligandlarının IR spektrumu değerleri ise sırasıyla OH 'a ait pikler 3229 , 3272 , 3416 cm^{-1} 'de, tiyazol halkasındaki $C=N$ 'e ait pikler 1606 , 1612 , 1612 cm^{-1} 'de, azometine ($C=N$) ait pikler 1631 , 1631 , 1631 cm^{-1} 'de, $C-O$ 'ya ait pikler 1113 , 1118 , 1118 cm^{-1} 'de ve $C-S-C$ 'ye ait pikler 548 , 625 , 637 cm^{-1} görülmektedir. Tablo 4.15'te verilen ^1H NMR değerlerine bakıldığında ise yapı ile uyumlu sonuçlar bulunmaktadır. Tablo 4.13'te verilen elementel analiz sonuçları da dikkate alınırsa, beklenen yapıların oluştuğu söylenebilir.

Tablo 4.12. L⁹, L¹⁰ ve L¹¹ Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR verileri

Fonks. Grup	Kimyasal kayma (δ , p.p.m.)						
	Tiyosemikarbazon	L ⁹	L ¹⁰	L ¹¹	(L ⁹) ₂ Zn	(L ¹⁰) ₂ Zn	(L ¹¹) ₂ Zn
HC=N	8.42 (s, 1H)	8.14 (s, 1H)	8.21 (s, 1H)	8.21 (s, 1H)	8.01 (s, 2H)	8.12 (s, 2H)	8.15 (s, 2H)
>C-H	-	3.42 (q, 1H)	3.79 (q, 1H)	3.33 (q, 1H)	3.40 (q, 2H)	3.80 (q, 2H)	3.30 (q, 2H)
CH ₃	-	1.41 (s, 3H)	1.47 (s, 3H)	1.51 (s, 3H)	1.40 (s, 6H)	1.47 (s, 6H)	1.49 (s, 6H)
-OCH ₃	3.84 (s, 3H)	3.88 (s, 3H)	3.81 (s, 3H)	3.80 (s, 3H)	3.88 (s, 6H)	3.80 (s, 6H)	3.82 (s, 6H)
Ms-CH ₃ <i>orto</i>	-	-	-	2.17 (s, 6H)	-	-	2.20 (s, 12H)
Ms-CH ₃ <i>para</i>	-	-	-	2.47 (s, 3H)	-	-	2.51 (s, 6H)
p-Ks-CH ₃ <i>orto</i>	-	-	2.17 (s, 3H)	-	-	2.20 (s, 6H)	-
p-Ks-CH ₃ <i>meta</i>	-	-	2.25 (s, 3H)	-	-	2.27 (s, 6H)	-
CH ₂	-	2.46 (d, 4H)	2.51 (m, 4H)	2.65 (d, 4H)	2.44 (m, 8H)	4.52 (d, 8H)	2.60 (d, 8H)
C-H, <i>tiyazol</i>	-	5.98 (s, 1H)	6.44 (s, 1H)	6.44 (s, 1H)	6.00 (s, 2H)	6.45 (s, 2H)	6.46 (s, 2H)
-NH ₂	7.9- 8.1 (s, 2H)	-	-	-	-	-	-
-NH	9.2 (s, 1H)	9.73 (s, 1H)	9.48 (s, 1H)	9.51 (s, 1H)	9.80 (s, 2H)	9.50 (s, 2H)	9.55 (s, 2H)
-OH*	11.38 (s, 1H)	9.73 (s, 1H)	11.98 (s, 1H)	11.93 (s, 1H)	-	-	-
Aromatikler	6.8-7.6 (m, 3H)	6.8-7.3 (m, 8H)	6.8-7.2 (m, 6H)	6.7-7.2 (m, 5H)	6.7-7.2 (m, 16H)	6.8-7.2 (m, 12H)	6.75-7.22 (m, 10H)

* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

Tablo 4.13. L¹², L¹³ ve L¹⁴ Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	M.A. (g·mol ⁻¹)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	μ_{eff} (B.M.)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)			
						C	H	N	S
Tiyosemikarbazon	211.25	Açık sarı	248	93	-	45.49 (45.52)	4.30 (4.41)	19.89 (19.84)	15.18 (15.04)
Ligand (L ¹²)	379.49	Turuncu	173	74	-	66.47 (66.03)	5.58 (5.64)	11.07 (10.87)	8.45 (8.18)
Ligand (L ¹³)	407.54	Turuncu	174	69	-	67.79 (67.62)	6.18 (6.15)	10.31 (9.87)	7.87 (8.02)
Ligand (L ¹⁴)	421.57	Açık kahverengi	160	65	-	68.38 (68.50)	6.46 (6.52)	9.97 (9.75)	7.61 (7.18)
(L ¹²) ₂ Cu	820.50	Kahverengi	>310	71	1.09	61.48 (61.35)	4.91 (5.22)	10.24 (9.91)	7.82 (7.69)
(L ¹²) ₂ Ni	815.66	Koyu kahverengi	244	73	2.86	61.85 (61.37)	4.94 (5.12)	10.30 (9.94)	7.86 (7.53)
(L ¹²) ₂ Zn	822.35	Açık kahverengi	203	69	dia	61.35 (61.08)	4.90 (5.36)	10.22 (9.85)	7.80 (7.44)
(L ¹³) ₂ Cu	876.61	Kahverengi	>320	74	1.19	63.03 (62.89)	5.52 (5.67)	9.59 (9.50)	7.32 (7.43)
(L ¹³) ₂ Ni	815.66	Koyu kahverengi	>320	80	2.79	61.85 (62.04)	4.94 (5.07)	10.30 (9.84)	7.86 (7.53)
(L ¹³) ₂ Zn	878.46	Açık kahverengi	242	71	dia	62.90 (62.56)	5.51 (5.78)	9.57 (9.36)	7.30 (6.95)
(L ¹⁴) ₂ Cu	904.66	Koyu kahverengi	>310	83	1.63	63.73 (64.48)	5.79 (5.60)	9.29 (9.48)	7.09 (7.61)
[(L ¹⁴) ₂ Ni]·3H ₂ O	953.87	Koyu yeşil	>310	78	2.82	60.44 (60.65)	6.13 (5.80)	8.81 (8.54)	6.72 (6.47)
(L ¹⁴) ₂ Zn	906.51	Koyu kahverengi	>310	77	dia	63.60 (63.86)	5.78 (6.14)	9.27 (9.04)	7.07 (6.85)

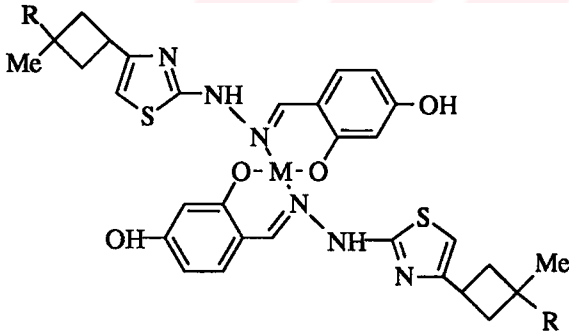
Komplekslerin IR spektrumu değerlerine bakıldığında ise, koordinasyona katılması beklenen OH'a ait piklerin kaybolduğu, azometine (C=N) ve C-O'ya ait piklerde kaymalar olduğu görülmektedir. Bunlar kompleksleşmenin imin azotu ve fenolik OH üzerinden olduğunu göstermektedir. Ayrıca tiyazol halkasına ait C=N ve C-S-C piklerinin ve N-H'a ait piklerin yerlerinde değişiklik olmaması tiyazol halkasının ve N-H'ın koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite değerlerine dayanarak komplekslerin yapısının ML₂ şeklinde mononükleer olduğu söylenebilir. (L¹²)₂Cu ve (L¹³)₂Cu komplekslerinin manyetik süsseptibilite sonuçları bu yapıların dimerik yapıda olduğu göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlara göre, (L¹²)₂Ni, (L¹³)₂Ni, (L¹⁴)₂Cu, [(L¹⁴)₂Ni]·3H₂O, (L¹⁴)₂Zn komplekslerinin tetrahedral yapıda, (L¹²)₂Cu, (L¹²)₂Zn, (L¹³)₂Cu ve (L¹³)₂Zn komplekslerinin ise kare düzlem olduğu söylenebilir.

Tablo 4.14. L^{12} , L^{13} ve L^{14} Ligandlarının ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin karakteristik IR pikleri (cm^{-1})

Bileşik	$\nu(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})$	$\nu(\text{O-H})^*$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$ tiyazol	$\nu(\text{C=N})$ azometin	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-S-C})$ tiyazol
Tiyosemikarbazon	3450	3416	1126	-	1635	3126	3481, 3344	-
Ligand (L^{12})	3452	3229	1113	1606	1631	3126	-	548
Ligand (L^{13})	3450	3272	1118	1612	1631	3121	-	625
Ligand (L^{14})	3478	3416	1118	1612	1631	3126	-	637
$(L^{12})_2\text{Cu}$	3452	-	1132	1606	1535	3126	-	548
$(L^{12})_2\text{Ni}$	3452	-	1132	1606	1542	3126	-	548
$(L^{12})_2\text{Zn}$	3452	-	1124	1606	1548	3126	-	548
$(L^{13})_2\text{Cu}$	3450	-	1124	1612	1535	3121	-	625
$(L^{13})_2\text{Ni}$	3450	-	1124	1612	1535	3121	-	625
$(L^{13})_2\text{Zn}$	3450	-	1124	1612	1554	3121	-	625
$(L^{14})_2\text{Cu}$	3470	-	1132	1612	1617	3126	-	635
$[(L^{14})_2\text{Ni}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3480	-	1138	1612	1620	3126	-	637
$(L^{14})_2\text{Zn}$	3476	-	1132	1612	1622	3125	-	635

* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

Bütün bunlara göre, $(L^{12})_2\text{M}$, $(L^{13})_2\text{M}$ ve $(L^{14})_2\text{M}$ komplekslerinin önerilen yapılarını genel olarak aşağıdaki şekilde göstermek mümkündür.



R = Fenil, p-Ksilil, Mezitil

M = Cu(II), Ni(II), Zn(II)

Şekil 4.5. $(L^{12})_2\text{M}$, $(L^{13})_2\text{M}$ ve $(L^{14})_2\text{M}$ kompleksleri için önerilen yapılar.

Tablo 4.15. L¹², L¹³ ve L¹⁴ Ligandlarının ve Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR verileri

Fonks. Grup	Kimyasal kayma (δ , p.p.m.)						
	Tiyosemikarbazon	L ¹²	L ¹³	L ¹⁴	(L ¹²) ₂ Zn	(L ¹³) ₂ Zn	(L ¹⁴) ₂ Zn
HC=N	8.26 (s, 1H)	7.94 (s, 1H)	7.95 (s, 1H)	8.09 (s, 1H)	8.02 (s, 2H)	8.06 (s, 2H)	8.04 (s, 2H)
>C-H	-	3.53 (q, 1H)	3.55 (q, 1H)	3.32 (q, 1H)	3.51 (q, 2H)	3.56 (q, 2H)	3.30 (q, 2H)
CH ₃	-	1.47 (s, 3H)	1.47 (s, 3H)	1.53 (s, 3H)	1.47 (s, 6H)	1.47 (s, 6H)	1.55 (s, 6H)
Ms-CH ₃ <i>orto</i>	-	-	-	2.16 (s, 6H)	-	-	2.16 (s, 12H)
Ms-CH ₃ <i>para</i>	-	-	-	2.45 (s, 3H)	-	-	2.41 (s, 6H)
p-Ks-CH ₃ <i>orto</i>	-	-	2.18 (s, 3H)	-	-	2.20 (s, 6H)	-
p-Ks-CH ₃ <i>meta</i>	-	-	2.25 (s, 3H)	-	-	2.26 (s, 6H)	-
CH ₂	-	2.50 (d, 4H)	2.52 (d, 4H)	2.61 (d, 4H)	2.49 (d, 8H)	2.51 (d, 8H)	2.60 (d, 8H)
C-H, <i>tiyazol</i>	-	6.03 (s, 1H)	6.04 (s, 1H)	6.31 (s, 1H)	6.05 (s, 2H)	6.05 (s, 2H)	6.34 (s, 2H)
-NH ₂	9.82 (s, 2H)	-	-	-	-	-	-
-NH	8.00 (s, 1H)	9.96 (s, 1H)	10.02 (s, 1H)	9.85 (s, 1H)	10.00 (s, 2H)	9.80 (s, 2H)	9.80 (s, 2H)
-OH <i>para</i>	7.79 (s, 1H)	7.43 (s, 1H)	7.20 (s, 1H)	7.35 (s, 1H)	7.46 (s, 2H)	7.16 (s, 2H)	7.38 (s, 2H)
-OH*	11.23 (s, 1H)	11.32 (s, 1H)	11.52 (s, 1H)	11.65 (s, 1H)	-	-	-
Aromatikler	6.3-7.7 (m, 3H)	6.5-7.3 (m, 8H)	6.3-7.3 (m, 6H)	6.4-7.3 (m, 5H)	6.5-7.4 (m, 16H)	6.3-7.4 (m, 12H)	6.3-7.4 (m, 10H)

* *orto* pozisyonundaki (-OH) grubu

4.2. Schiff Bazlarının Protonasyon Sabitlerinin İncelenmesi

Schiff bazlarının %60 dioksan-%40 su ortamında stokiyometrik protonasyon sabitleri $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta, azot atmosferinde ve 0.1 M sodyum perkloratlı ortamda potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Hesaplamalarda BEST 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 $E^0_{\text{hücre}}$ ve k değerleri kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonundan elde edilen mV değerlerinin pH'ya karşı grafiğe geçirilmesiyle çizilen $E_{\text{hücre}} - \log[H]$ 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 çözeltisinin ayarlanması daha doğrulukla yapılmış ve hem de bazların karbondioksit ile kirlenip kirlenmediği kontrol edilmiştir.

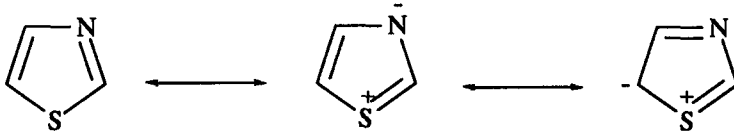
Kullanılan hücrenin kalibrasyonu yapıldıktan sonra Bölüm 3.3.4.5'te anlatıldığı gibi titrasyonlar yapılmış ve titrasyonlarda elde edilen mV değerlerinden Eşitlik 2.45 kullanılarak pH'lar hesaplanmıştır. Elde edilen $mL_{\text{titrant}} - \text{pH}$ veri çiftlerinin BEST bilgisayar programında değerlendirilmesiyle tiyazol ve Schiff bazlarının protonasyon sabitleri hesaplanmıştır.

4.2.1. 4-(1-fenil-1-metil-3-siklobütil)-2-aminotiyazol Bileşiğinin Protonasyon Dengeleri

Schiff bazlarının protonasyon sabitlerini daha iyi belirlemekte kolaylık olması açısından öncelikle L^1 ve L^2 Schiff bazlarının sentezinde kullanılan 4-(1-fenil-1-metil-3-siklobütil)-2-aminotiyazol bileşiğinin protonasyon sabitlerinin bulunması gerektiği düşünülmüştür. Bunun için tiyazol bileşiğinin deneysel kısımda anlatıldığı şekilde titrasyonu yapılmış, titrasyondan elde edilen veriler BEST bilgisayar programında değerlendirilerek protonasyon sabitleri hesaplanmıştır. 4-(1-fenil-1-metil-3-siklobütil)-2-aminotiyazol bileşiğinin titrasyonlar sonucunda iki tane protonasyon sabiti bulunmuş olup bu değerler 4.91 ve 2.77 olarak hesaplanmıştır. Bunlardan bir tanesi tiyazol halkasındaki azotun protonasyon sabiti, diğeri ise NH_2 grubundaki azotun protonasyon sabitidir. Bulunan protonasyon sabitlerinden hangisinin hangi azot atomuna ait olduğu şu şekilde açıklanabilir.

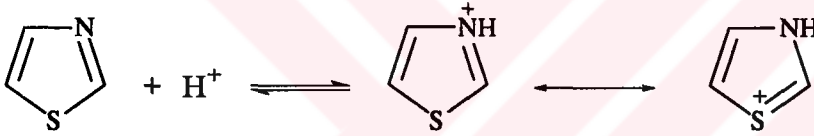
Öncelikle tiyazol bileşiğinin yapısına bakılırsa; tiyazol halkası aromatik bir halkadır ve halkada kükürt ve azot olmak üzere iki farklı heteroatom bulunmaktadır. Her iki heteroatom üzerinde de bazlığı sağlayan elektron çiftleri vardır fakat kükürt atomu sahip olduğu elektron çiftini halkaya vererek halkanın aromatikliğini sağlamakta ve kendi bazlığını da azaltmaktadır. Azot atomu ise halkaya elektron vermediği için kükürte göre daha güçlü baz durumundadır. Dolayısıyla ortama ilave edilen proton azot atomuna bağlanmayı tercih edecektir.

Diğer yandan tiyazol halkasının protonlanmamış halinin rezonans sınır formülleri yazılırsa pozitifliğin kükürt atomu üzerinde, negatifliğin ise azot atomu üzerinde olduğu görülür. Buradan da protonun kükürt atomuna değil de azot atomuna bağlanacağı anlaşılmaktadır.



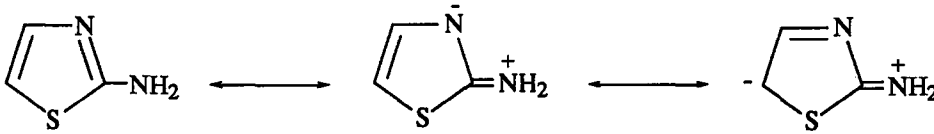
Şekil 4.6. Tiyazol bileşiğinin protonlanmamış halinin rezonans sınır formülleri.

Bu durumu destekler nitelikte literatürde tiyazolün protonasyon dengesi ve rezonans sınır formülleri aşağıdaki şekilde verilmiştir (Joule ve ark., 1996)



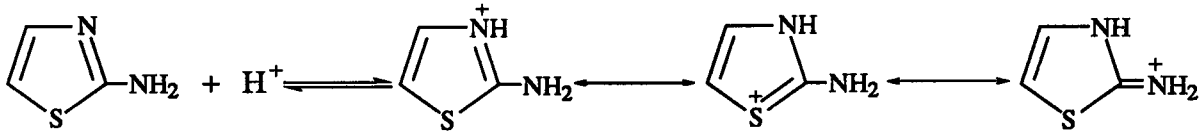
Şekil 4.7. Tiyazol bileşiğinin protonlanma dengesi ve rezonans sınır formülleri

2-Aminotiyazol bileşiğinin protonasyon dengesinde de, birinci protonasyonun halkadaki azot atomunda olmaktadır. Rezonans sınır formülleri de bunu ispatlamaktadır (Joule ve ark., 1996). 2-Aminotiyazol bileşiğinin protonlanmamış halinin rezonans sınır formülleri aşağıdaki gibi yazılabilir.



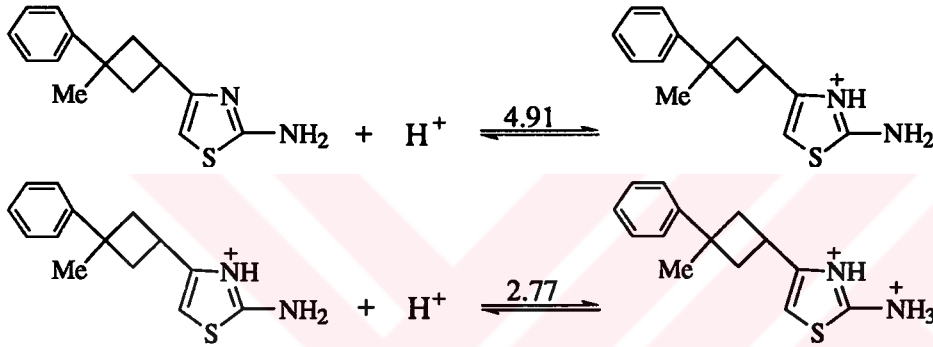
Şekil 4.8. 2-Aminotiyazol bileşiğinin protonlanmamış halinin rezonans formülleri

Rezonans sınır formüllerinde halkadaki azot atomu üzerinde negatiflik, NH_2 azotu üzerinde de pozitiflik görülmektedir. Bu da protonasyonun öncelikle halkadaki azot atomunda olduğunu kanıtlamaktadır. 2-Aminotiyazol bileşiğinin protonlanmış halinin rezonans sınır formülleri aşağıdaki gibi yazılabilir (Joule ve ark., 1996).



Şekil 4.9. 2-Aminotiyazol bileşiğinin halkadaki azot atomunun protonlanma dengesi ve rezonans sınır formülleri

Yukarıda bahsedilenlere göre 4-(1-fenil-1-metil-3-siklobütil)-2-aminotiyazol bileşiğinin protonlanmasıyla ilgili dengeler ve basamaklı protonasyon dengeleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Şekil 4.10. 2-Aminotiyazol bileşiğinin protonlanma dengeleri

4.2.2. Schiff Bazlarının Protonasyon Dengeleri

Bu çalışmanın konusu olan Schiff bazları, Bölüm 3.3.4.5'te anlatıldığı 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 Schiff bazlarının protonasyon sabitleri tayin edilmiştir (Motekaitis ve Martell, 1982). Çalışmamızda belirtilen sabitler en az beş deneyin ortalaması olup, değerlerin standart sapması %1'den küçük bulunmuştur. Tayin edilen protonasyon sabitlerinin tamamı Tablo 4.16'da verilmiştir.

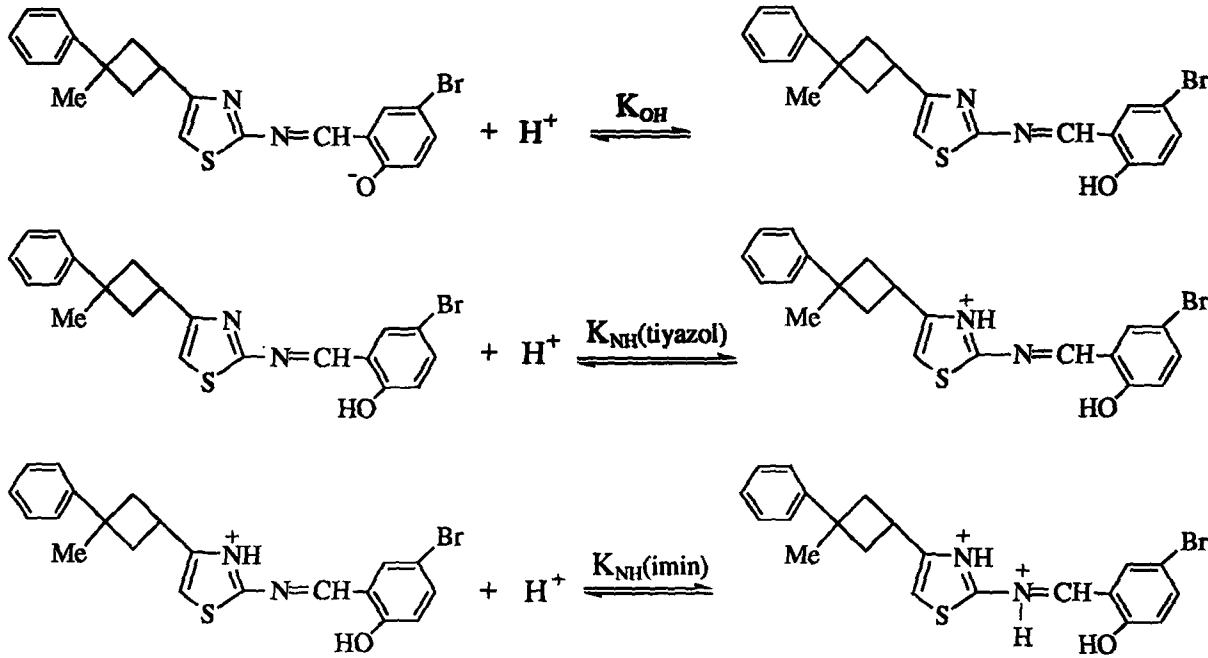
Biyolojik ve yapısal öneme sahip olduğu bilinen Schiff bazları ile ilgili bir çok çalışma yapılmaktadır. Schiff bazlarının denge ile ilgili çalışmalarında daha çok Schiff bazları hücre dışında sentezlenmiş ve çalışmalar sırasında Schiff bazlarının kendisini oluşturan türlere ayırmadığı kabul edilmiştir (Shori ve ark., 1972; Omprakash ve ark., 1984; Masoud ve ark., 1985). Bu çalışmada da aynı düşünce ile hareket edilmiştir.

Tablo 4.16. Schiff bazlarının %60 Dioksan-% 40 Su ortamındaki protonasyon sabitleri

Schiff Bazı	Log K _{OH}	Log K _{NH(tiyazol)}	Log K _{NH(imin)}	Log β^H
L ¹	8.89	4.90	2.72	16.51
L ²	8.94	4.92	2.85	16.71
L ³	11.59	2.87	2.46	16.92
L ⁴	11.61	2.86	2.47	16.94
L ⁵	11.51	2.89	2.53	16.93
L ⁶	10.57	2.90	2.73	16.20
L ⁷	10.67	2.89	2.71	16.27
L ⁸	10.73	2.90	2.65	16.28
L ⁹	11.40	2.91	2.56	16.87
L ¹⁰	11.37	2.93	2.51	16.81
L ¹¹	11.36	2.97	2.52	16.85
L ¹²	10.74	2.99	2.52	16.25
L ¹³	10.83	3.05	2.48	16.36
L ¹⁴	10.78	3.08	2.64	16.50

 $\sigma_{fit} \leq 0.01$

Schiff bazlarının titrasyonlarından elde edilen verilerin BEST bilgisayar programında değerlendirilmesi sonucu hem birinci kısım Schiff bazları (L¹, L²) için hem de ikinci kısım Schiff bazları (L³-L¹⁴) için üç protonasyon sabiti bulunmuştur. Bunlar fenolik oksijenin protonasyonu, tiyazol halkasındaki azotun protonasyonu ve imin azotunun protonasyonu. Birinci kısım Schiff bazları için üç protonasyon sabiti beklenen bir sonuçtur fakat ikinci kısım Schiff bazları için beklenen bir sonuç değildir. Çünkü ikinci kısım Schiff bazlarında dört tane protonasyon merkezi olduğu düşünülmektedir. Birinci kısım Schiff bazlarının protonlanma dengelerine örnek olarak L¹ ligandının protonlanma dengeleri aşağıda verilmiştir.

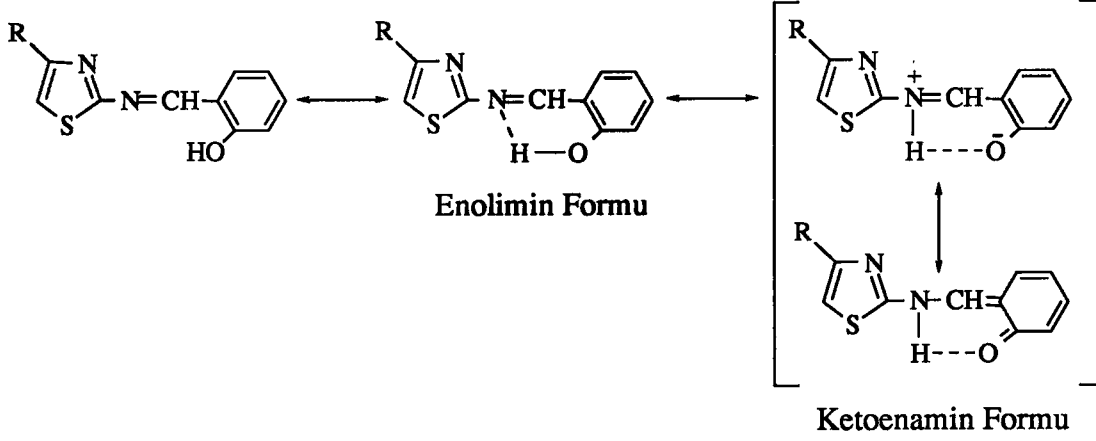


Şekil 4.11. L^1 bileşiğinin protonlanma dengeleri

Schiff bazlarının basamaklı olarak gerçekleşen protonasyon dengelerinde ilk protonasyonun öncelikle hangi protonasyon bölgesinde gerçekleştiğinin bilinmesi çok önemlidir. Schiff bazlarının ilk protonasyonun hangi protonasyon bölgesinde gerçekleştiğini belirlemek için UV ve NMR spektrofotometrisi kullanılarak yapılan çalışmalarda polaritesi yüksek olan çözücülerde ilk protonasyonun imin azotunda, düşük olan çözücülerde ise fenolik OH'ta olacağı ifade edilmiştir (Helmut, 1976; Metzler ve Chrizen, 1985). Ayrıca 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 80.4, dioksanın ki ise 2.01 dir. Dolayısıyla dioksan yüzdesi arttıkça ortamın dielektrik sabiti de azalmaktadır. Çalıştığımız ortam %60 dioksan-%40 su ortamı olduğu için dielektrik sabiti ve polaritesi düşüktür. Bütün bunlara göre Schiff bazlarının birinci protonasyonunun fenolik OH'ta olacağı söylenebilir.

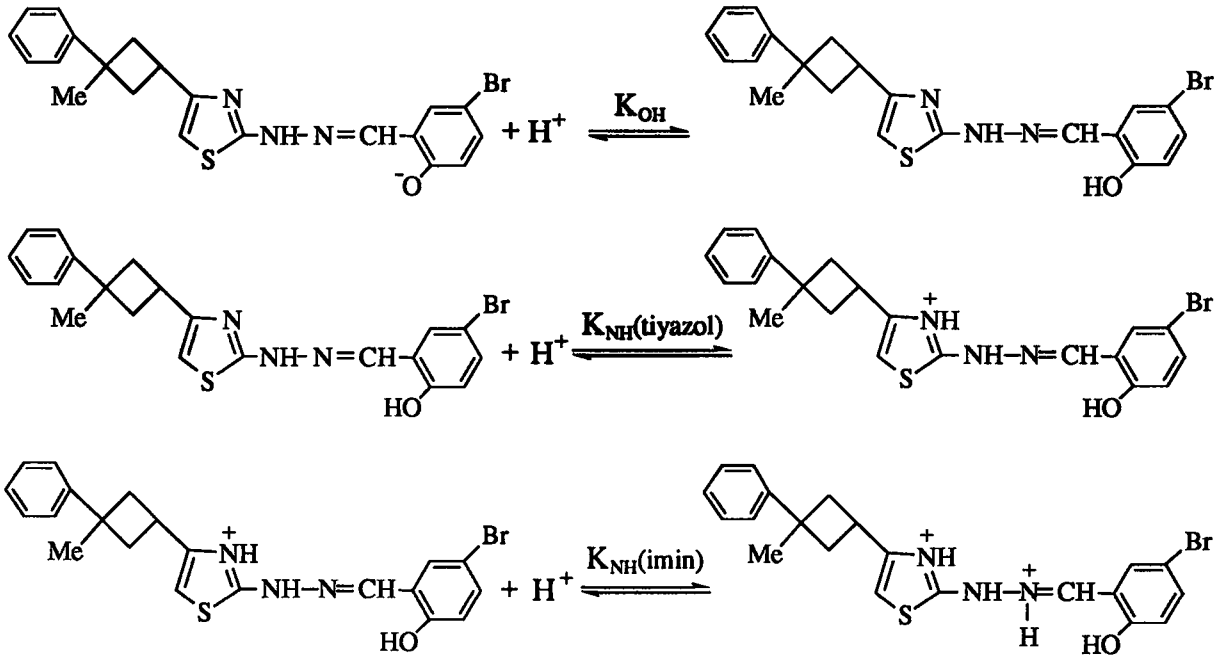
Schiff bazlarının ikinci protonasyonu tiyazol halkasındaki azot atomunda, üçüncü protonasyonu ise imin azotunda gerçekleşmiştir. Bunu da iki şekilde açıklamak mümkündür. İlk olarak Bölüm 4.2.1'de tartışılanlar Schiff bazları için de geçerlidir. Yani aynı mantıkla ikinci protonasyonun halkadaki azot atomunda, üçüncü protonasyonun ise imin azotunda olduğu söylenebilir. İkinci olarak ise salisilaldehid türevi Schiff bazlarında, fenolik OH ile imin azotu arasında molekül içi hidrojen bağı olduğu bilinmektedir. Ayrıca bu tür Schiff bazlarının enolimin ve ketoenamin şeklinde tautomerlerinin bulunduğu Bölüm 2.4.2'de açıklanmıştır (Şekil 2.1). Buradaki hidrojen bağının gerçekleşebilmesi için azot atomunun sahip olduğu elektronlarını hidrojenle arasında oluşan bağa vermesi gerekmektedir. Bu da azot atomunun

elektronca fakirleşeceği dolayısıyla bazlılığının azalacağı anlamına gelmektedir. Diğer yandan halkadaki azot atomunda böyle bir durum söz konusu olmadığı için elektronları kendi üzerinde kalacak ve bazlılığı imin azotuna göre fazla olacaktır. Buna göre ikinci protonasyonun halkadaki azot atomunda, üçüncü protonasyonun ise imin azotunda olacağı söylenebilir.



Şekil 4.12. Schiff bazlarının enolimin ve ketoenamin tautomer formları.

İkinci kısım Schiff bazlarında (L³-L¹⁴) dört tane protonasyon sabiti beklenirken üç tane bulunmuştur. Bunlar birinci kısım Schiff bazlarında olduğu gibi fenolik oksijenin protonasyonu, tiyazol halkasındaki azotun protonasyonu ve imin azotunun protonasyonu. Bunlarda da birinci kısım Schiff bazlarındaki durum söz konusudur. Yani aynı mantıkla hareket edilerek protonasyon dengeleri yazılmıştır. Çünkü yapılar birbirine çok yakındır. Farklı olarak imin azotuna komşu bir NH grubu vardır. Yapılan çalışmalar neticesinde buradaki azotun protonlanmadığı görülmüştür. Bunun nedeni ise azot atomunun elektronlarını vererek konjügasyona katılması şeklinde açıklayabiliriz. İkinci kısım Schiff bazlarının (L³-L¹⁴) protonlanma dengelerine örnek olarak L⁶ Schiff bazının protonlanma dengeleri aşağıda verilmiştir



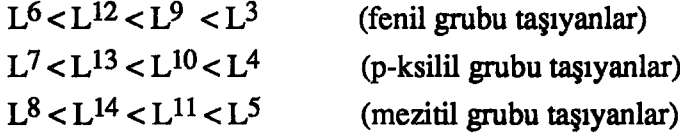
Şekil 4.13. L^6 bileşiğinin protonlanma dengeleri

Çalışılan Schiff bazlarının bulunan protonasyon sabitleri literatürdeki verilerle karşılaştırılmak istenmiş fakat tiyazol Schiff bazları ile ilgili bu türden fazla bir çalışmaya rastlanmamıştır. Sadece Agrawal ve Upadhyaya'nın 1993 yılında yaptıkları bir çalışmada tiyazol türevi Schiff bazlarının protonasyon sabitleri tespit edilmiş fakat bu çalışmada iyonik şiddet sabit tutulmadığı için bir karşılaştırma yapılamamıştır.

4.2.3. Schiff Bazlarının Protonasyon Sabitlerine Sübstitüentlerin Etkilerinin İncelenmesi

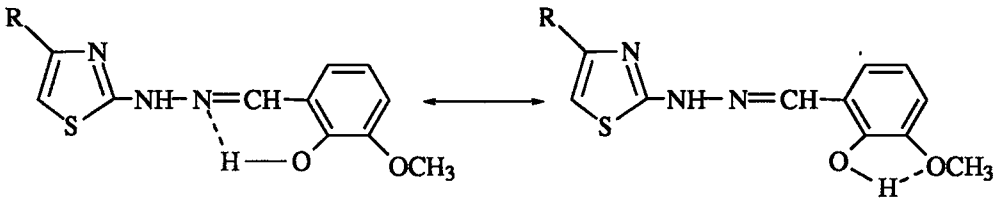
Schiff bazlarının bazlığına etki eden faktörlerden bir tanesi sübstitüentlerdir. Sübstitüentler Schiff bazlarının bazlığını indüktif, rezonans ve sterik olarak etkilemektedir. Titrasyonları yapılan Schiff bazlarından L^3 - L^{14} ün hem tiyazol tarafında hem de aldehid tarafında farklı sübstitüentler vardır. Tiyazol tarafındaki siklobütan halkasına bağlı alkil grupları protonasyon bölgelerine oldukça uzak olduğu için bunların protonasyon sabitlerine her hangi bir etkisinin olacağı düşünülmemektedir. Bulunan değerler de bunu doğrulamaktadır. Aldehid kısmına bakıldığında buradaki sübstitüentler de imin azotunun bazlığını indüktif olarak etkileyemeyecek kadar uzakta bulunmaktadır. Çünkü indüktif etki en fazla dört σ bağı ileriye kadar etki etmektedir. Çalışılan bileşiklerdeki sübstitüentlerin imin azotuna uzaklığı en az beş σ bağı kadardır. Bu sübstitüentlerin imin azotunun bazlığına rezonans etkileri de önemsizmeyecek kadar azdır. Titrasyonlar neticesinde elde edilen sonuçlar da bu düşüncüyü desteklemektedir.

Ancak aldehid grubundaki sübstitüentlerin fenolik OH'nin protonasyonunu hem indüktif hem de rezonans olarak etkilediği kesindir. Tablo 4.16'ya bakılırsa, siklobütan halkasında sırasıyla fenil, p-ksilil ve mezitil grubu taşıyan Schiff bazlarındaki fenolik OH'ların protonasyon sabitleri arasında aşağıdaki gibi bir sıralama vardır.



L^3 , L^4 ve L^5 kodlu Schiff bazları kendi gruplarında referans olarak alınır; üç grupta da aynı tür bir sıralamanın olduğu görülmektedir. Bütün sıralamalarda bazlığı en az olan L^6 , L^7 ve L^8 kodlu 5-bromsalisilaldehitli Schiff bazlarıdır. Bunların bazlığını referansa göre azaltan yapıdaki bromdur. Brom elektron çekici bir grup olduğu için indüktif olarak halkadan elektron çeker ve rezonansla halkaya elektron salar. Halojenlerin indüktif etkisi rezonans etkisine göre oldukça baskın olduğundan brom fenolik OH'nin bazlığını azaltmıştır.

Metoksi grubu taşıyan L^9 , L^{10} ve L^{11} kodlu Schiff bazlarındaki fenolik OH'nin bazlığı ile referanslarındaki fenolik OH'nin bazlığını karşılaştırsak, yukarıdaki sıralamada da görüldüğü gibi metoksi grubu taşıyanlar daha zayıf baz karakterlidir. Bu sonuç ilk bakışta ters gibi görünmektedir. Çünkü metoksi grubu elektron salıcı bir grup olduğundan indüktif olarak bazlığı azaltırken rezonansla bazlığı artırmaktadır. Fakat rezonans etkisi indüktif etkiden daha fazladır. Dolayısıyla bazlığı artırması gerekir. Bulunan sonuç ise bunun aksini göstermektedir. Bunu şu şekilde açıklamak mümkündür. Çalışılan bütün Schiff bazlarında fenolik OH ile imin azotu arasında bir hidrojen bağı olma ihtimali vardır. Fakat burada buna ilaveten fenolik OH ile metoksi grubu arasında da bir hidrojen bağı olma olasılığı vardır. Hidrojen bağı yapma ihtimali arttıkça OH'nin bazlığı azalacağından metoksi grubu taşıyan Schiff bazlarındaki fenolik OH'lerinin bazlığının referanstaki fenolik OH'nin bazlığından az olması normal bir sonuçtur.



Şekil 4.14. L^9 , L^{10} ve L^{11} kodlu Schiff bazlarında ki hidrojen bağları.

p- konumunda OH grubu taşıyan L^{12} , L^{13} ve L^{14} kodlu Schiff bazlarındaki fenolik OH'nin bazlığı ile referanstaki fenolik OH'nin bazlığı karşılaştırıldığında, referansın bazlığının p-OH grubu içerenlerin bazlığından fazla olduğu görülmektedir. Yapılan bütün tekrarlamalarda paralel sonuçlar bulunmuştur. Bu beklenmeyen bir durumdur ve buna bir yorum getirilememiştir.

L^1 ve L^2 kodlu Schiff bazlarına bakılırsa, farklı olarak sadece aldehid kısmında fenil ve naftil grupları bulunmaktadır. Fakat fenil grubunun 5-konumunda brom bulunmaktadır. Bunlardan fenil grubu naftil grubuna göre bazlığı daha fazla artırmaktadır (Gündüz ve ark., 1987). Fakat fenil grubuna bağlı Br elektron çekici bir grup olduğu için bazlığı azaltmaktadır. Dolayısıyla naftil grubu taşıyan Schiff bazının bazlığı 5-bromfenil grubu taşıyanınkinden fazla olması gerekmektedir. Bulunan sonuçlar da bunu doğrulamaktadır.

4.3. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi

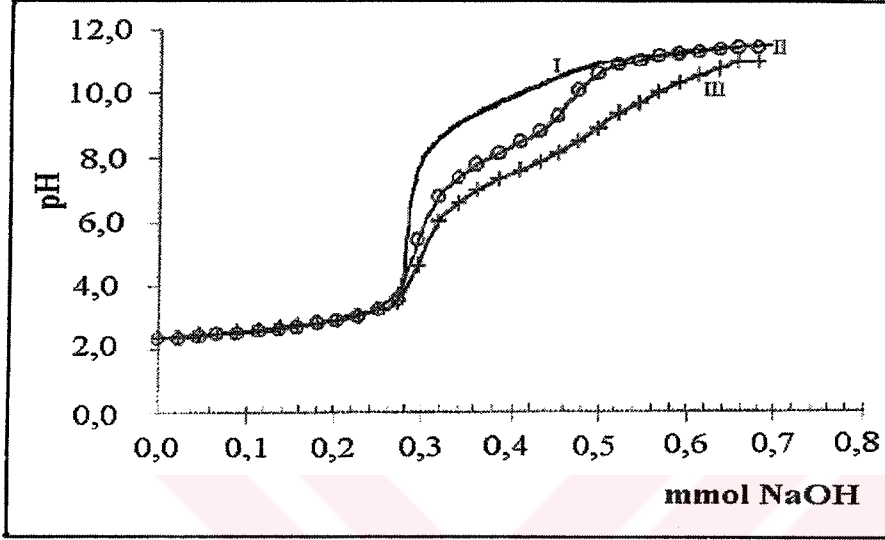
Sentezi ve karakterizasyonu önceki bölümlerde açıklanan 14 adet Schiff bazının Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri Bjerrum pH titrasyon tekniği ile tayin edilmiştir. Bu amaçla deneysel kısımda bahsedildiği gibi, titrasyon hücreleri hazırlanmış ve potansiyometrik titrasyon metodu 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 Schiff bazlarının metal komplekslerinin basamak ve toplam kararlılık sabitleri tayin edilmiştir (Motekaitis ve Martell, 1982). Çalışmamızda belirtilen sabitler en az beş deneyin ortalaması olup, değerlerin standart sapması %1'den küçük bulunmuştur.

4.3.1. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Stokiyometrisinin Tayini

Komplekslerin karakterizasyonu kısmında bütün komplekslerin ML_2 türünde olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin stokiyometrisinin 1:2 oranında olduğu potansiyometrik olarak da belirlenmiştir. Bu amaçla 1:1 ve 1:2 (Schiff bazı: Metal iyonu) oranlarında hazırlanan çözeltilerin titrasyon eğrileri çizilmiş ve bu eğrilerden kompleks stokiyometrisinin 1:2 olduğu kanaatine varılmıştır. Aşağıda örnek bir titrasyon eğrisi verilmiştir (Şekil 4.15).

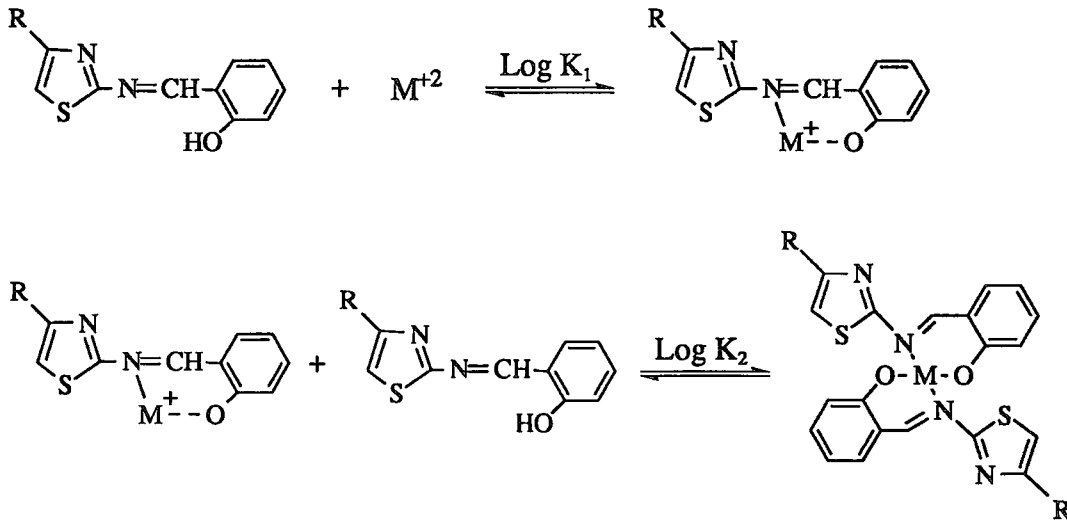
Şekil 4.15'teki titrasyon eğrileri incelenecek olursa, 1:1 ve 1:2 mol oranlarında hazırlanan sistemlerde elde edilen eğrilerin birbirinden farklı olduğu görülebilir. 1:1 mol oranlarında Nikel:Schiff bazı içeren sistemde elde edilen eğrinin dönüm noktasına ulaştığı noktada 1:2 mol oranlarında Nikel:Schiff bazı içeren sistemde elde edilen eğride bir dönüm noktası görülmemektedir. Bu da ML türündeki kompleksler dışında başka komplekslerin de olduğunu göstermektedir. Bu noktada dönüm noktasının belirsizliği ise oluşan ikinci kompleksin kararlılık sabitinin birinci kompleksin kararlılık sabitine yakın olduğunu ifade etmektedir.

Ayrıca titrasyon eğrilerinden, kompleks oluşumunun Schiff bazın fenolik OH'ının tamamen protonunu kaybettikten sonra başladığı da görülebilir. Sonuç olarak, titrasyon eğrileri enstrümental yöntemlerle belirlenen yapıları desteklemektedir.



Şekil 4.15. 0.1 M NaClO₄'lı ortamda L¹ ligandının titrasyon eğrisi (Eğri I, L¹ ligandı, Eğri II, 1:1 Ni:L¹, Eğri III, 1:2 Ni:L¹ çözeltileri)

Benzer şekilde çalışılan bütün Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin titrasyon eğrileri çizilerek ML ve ML₂ türünde yapılar oluştuğu görülmüştür. Bu çalışmada tayin edilen basamak kararlılık sabitleri ML ve ML₂ türlerinin oluşumu ile ilgili olup reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.16. Schiff bazlarının metal(II) iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin basamak oluşum dengeleri

4.3.2. Schiff Bazlarının Bakır(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi

Bu çalışmanın konusu olan Schiff bazlarının Cu(II) metal iyonu ile vermiş olduğu komplekslerin stokiometrisi ve geometrisi karakterizasyon kısmında 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. Bulunan basamak ve toplam kararlılık sabitlerinin standart sapmaları %1'den küçük olup değerlerin tamamı Tablo 4.17'de verilmiştir.

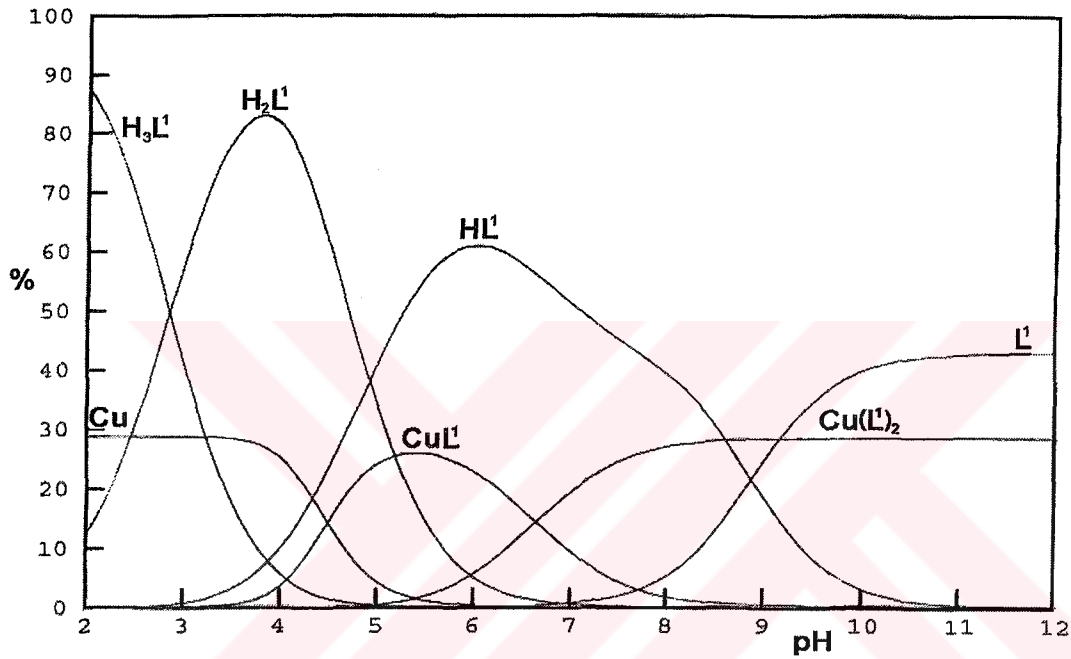
Tablo 4.17. Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin %60 Dioksan-%40 Su ortamında basamak ve toplam kararlılık sabitleri

Schiff Bazı	Log K ₁	Log K ₂	Log β
L ¹	7.64	5.10	12.74
L ²	7.86	5.73	13.59
L ³	11.34	8.77	20.11
L ⁴	11.95	8.99	20.94
L ⁵	11.68	8.90	20.58
L ⁶	11.33	8.31	19.64
L ⁷	11.12	8.54	19.66
L ⁸	11.00	8.56	19.56
L ⁹	12.09	9.02	21.11
L ¹⁰	11.68	9.30	20.98
L ¹¹	11.57	9.12	20.69
L ¹²	11.36	7.98	19.34
L ¹³	11.22	7.96	19.18
L ¹⁴	11.12	7.93	19.05

$\sigma_{fit} \leq 0.01$

Tablo 4.17'deki değerlere bakılırsa, bütün Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin oldukça kararlı olduğu görülmektedir. Tablodan ayrıca hem ML hem de ML₂ türünde komplekslerin oluştuğu ve her iki türün de kararlı olduğu anlaşılmaktadır. Bunun daha iyi anlaşılabilmesi için Schiff bazlarının metal(II) komplekslerinin çözelti ortamında oluşan türlerin pH ile dağılım diyagramlarının incelenmesi gerekmektedir. Çünkü çözelti ortamında oluşan türlerin oluşum yüzdelere 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 4.17'deki kararlılık sabitleri SPE bilgisayar programında değerlendirilerek çalışılan bütün Schiff bazlarının Bakır(II) komplekslerinin dağılım diyagramları çizilmiştir. Aynı fonksiyonel grubu taşıyan Schiff bazlarının dağılım diyagramlarında büyük benzerlikler olduğu için burada birinci kısım Schiff bazlarına örnek olarak L^1 ve ikinci kısım Schiff bazlarına örnek olarak L^6 ligandlarının Cu(II) komplekslerinin dağılım diyagramları verilmiştir (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18)



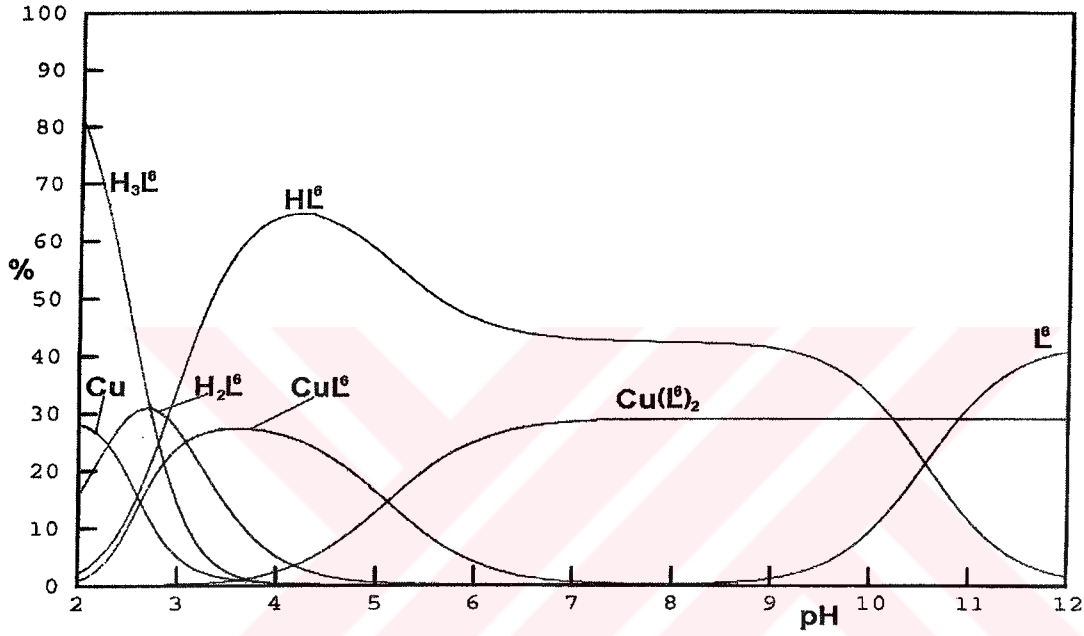
Şekil 4.17. pH'nin bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Cu(II): L^1 içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi, metal:ligand oranı 1:4 olan Cu:Schiff bazı sisteminin dağılım diyagramı çeşitli türlerin oluşumu dikkate alınarak çizildiğinde Tablo 4.17'de belirtilen ML ve ML_2 türlerinin dışında başka türlerin oluşumunun da oldukça önemli olduğu görülmektedir. Dağılım diyagramına bakıldığında, protonlu türler dikkate alınmazsa pH: 2-12 aralığında başlıca türlerin Cu(II), CuL^1 , $Cu(L^1)_2$ ve L^1 olduğu görülmektedir. Bakır(II) iyonu 4,5'ten daha düşük pH'larda baskın tür olup, pH 6'ya kadar ortamda serbest halde bulunmaktadır.

Bu sistemde, ilk oluşan ve pH 4,5-6,5 aralığında başlıca tür olarak bulunan kompleks CuL^1 'dir. Bu türün pH 5.4'te maksimum oluşum yüzdesi %25.8 olup, HL^1 türü dikkate alınmadığında bu pH'ta majör türdür. $Cu(L^1)_2$ kompleksi ise pH 5'te oluşmaya başlamış ve pH 9.6'da %28.4'lük maksimum konsantrasyona ulaşmıştır. Ortamda oluşan diğer tür ise L^1 ligandıdır. L^1 pH 7'de oluşmaya başlamış ve pH 11.6'da %42.8'lik maksimum

konsantrasyona ulaşmıştır. Ortamda L^1 ligandının oluşması deneysel kısımda bahsedildiği gibi titrasyon hücreleri hazırlanırken metal:ligand oranı 1:2 yerine 1:4 hazırlanmasından kaynaklanmaktadır. Dağılım diyagramından da görüldüğü gibi ligandın fazlasının kompleksin stokiyo metrisine bir etkisi olmamaktadır.

Diğer yandan protonlu türlere bakılırsa, baskın türlerin pH 2'de %87.8 ile H_3L^1 , pH 3.8'de % 82.9 ile H_2L^1 ve pH 6'da % 60.8 ile HL^1 in olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. pH'nın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında $Cu(II):L^6$ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.

L^6 -Cu kompleksinin dağılım diyagramında da toplam yedi tür görülmektedir. Bunlardan üç tanesi protonlu türler; H_3L^6 , H_2L^6 , HL^6 , bir tanesi ortama fazla ilave edilen L^6 ligandı ve bir tanesi de $Cu(II)$ iyonudur. $Cu(II)$ iyonu pH 3.5'e kadar ortamda serbest olarak bulunmaktadır. Diğer iki tür ise CuL^6 ve $Cu(L^6)_2$ dir. CuL^6 türü pH 2'de oluşmaya başlamış, pH 3.5'te %27.1 ile maksimuma ulaşmış ve pH 7'de ortamda kalmamıştır. $Cu(L^6)_2$ türü ise pH 3.5'te oluşmaya başlamış ve pH 8'de %28.8 ile maksimum konsantrasyona ulaşmıştır. Protonlu türlerin maksimum konsantrasyonları, H_3L^6 'nın pH 2'de %82, H_2L^6 'nın pH 2.7'de %30.8 ve HL^6 'nın pH 4.2'de %64.5 tir.

4.3.3. Schiff Bazlarının Nikel(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi

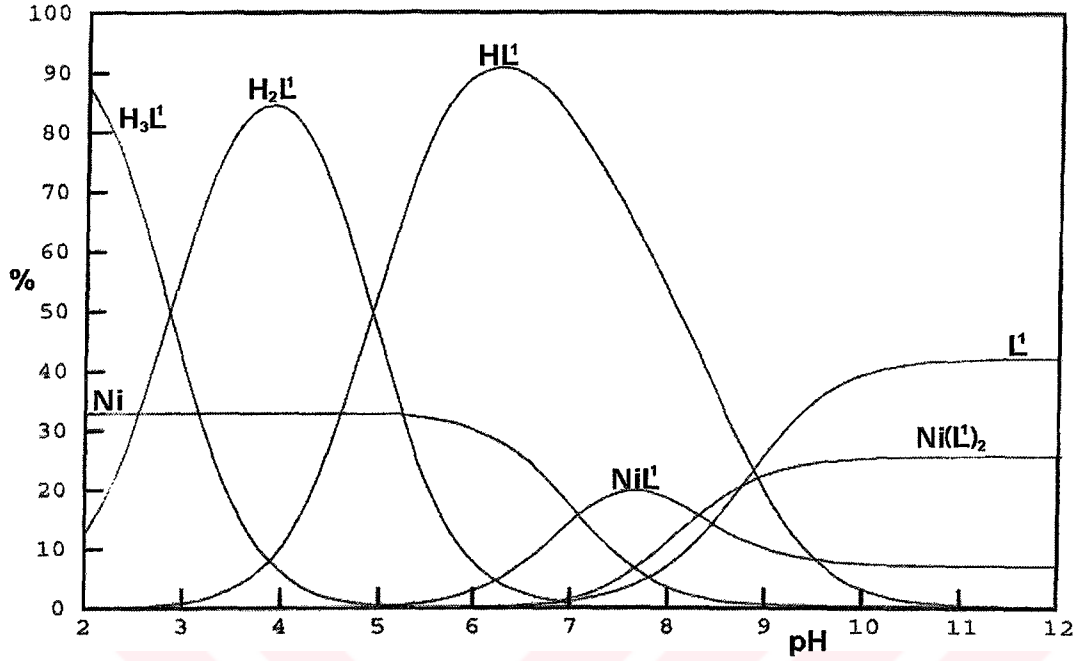
Ni(II) iyonunun çalışılan Schiff bazları ile oluşturduğu komplekslerin stokiometrik kararlılık sabitleri, potansiyometrik titrasyon metodu ile 0.1 M iyonik şiddetli ortamda $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta ve azot atmosferinde elde edilen verilerin BEST bilgisayar programında değerlendirilmsi sonucu tayin edilmiştir. Bütün Schiff bazlarının basamaklı ve toplam kararlılık sabitleri Tablo 4.18'de verilmiştir. Tabloya bakıldığında, Nikel(II) komplekslerinde de Bakır(II) komplekslerinde olduğu gibi NiL ve NiL_2 türünde kararlı kompleksler oluştuğu görülmektedir.

Tablo 4.18. Schiff bazlarının Ni(II) komplekslerinin %60 Dioksan-%40 Su ortamında kararlılık sabitleri

Schiff Bazı	Log K_1	Log K_2	Log β
L^1	4.52	3.56	8.08
L^2	5.22	3.65	8.87
L^3	10.23	8.42	18.65
L^4	9.72	9.17	18.89
L^5	9.45	9.21	18.66
L^6	8.95	7.87	16.82
L^7	9.03	8.16	17.19
L^8	8.85	8.35	17.20
L^9	9.05	7.36	16.41
L^{10}	9.25	7.45	16.70
L^{11}	9.17	7.85	17.02
L^{12}	8.78	7.69	16.47
L^{13}	8.86	7.46	16.32
L^{14}	8.94	7.70	16.64

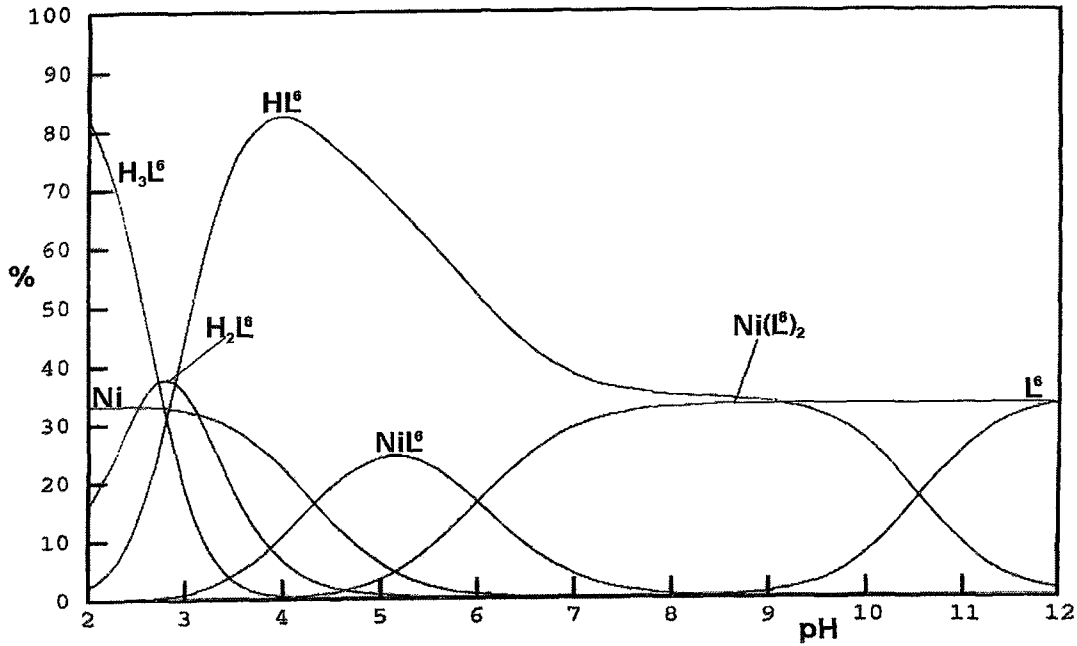
$\sigma_{\text{fit}} \leq 0.01$

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 1:4 oranında Ni:L sistemi için dağılım diyagramları çizilmiştir. Burada da birinci kısım Schiff bazlarının dağılım diyagramlarına örnek olarak L^1 ligandının (Şekil 4.19), ikinci kısım Schiff bazlarının dağılım diyagramlarına örnek olarak L^6 ligandının Nikel(II) kompleksinin dağılım diyagramı verilmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.19. pH'nın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Ni(II):L¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.

Şekil 4.19'daki Ni(L¹)₂'nin dağılım diyagramına bakıldığında, diğerlerinde olduğu gibi toplam yedi tür göze çarpmaktadır. Bunlardan protonlu türler olan H₃L¹, H₂L¹ ve HL¹ hemen hemen Bakır(II) komplekslerindeki pH'larda maksimum konsantrasyona ulaşmıştır. Serbest halde bulunan metal iyonu ise Cu(II)'de pH 6'ya kadar iken Ni(II)'de pH 9'a kadardır. Bu da Nikel(II)'de kompleksleşmenin daha yüksek pH'larda oluşmaya başladığını göstermektedir. NiL¹ kompleksi pH 5'te oluşmaya başlamış ve pH 7.6'da %19.6 gibi bir maksimum konsantrasyona ulaşmıştır. Ni(L¹)₂ kompleksi ise pH 6.5'te oluşmaya başlamış ve pH 11'de %25.5'lik bir konsantrasyona ulaşmıştır. Diyagrama bakıldığında pH 6.5'ten sonra ortamda serbest halde L¹ ligandının oluşmaya başladığı ve pH 11.4'te maksimum konsantrasyona (%41.8) ulaştığı görülmektedir. Bu da yine aynı şekilde titrasyon esnasında ortama fazla ilave edilen liganddan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.20. pH'nın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Ni(II):L⁶ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.

Ni(L⁶)₂'nin pH 2-12 aralığındaki dağılım diyagramı incelendiğinde, protonlu türler dikkate alınmazsa ortamda dört farklı majör tür görülmektedir. Ni(II) iyonu pH 6.5'e kadar ortamda serbest halde bulunurken ortama fazladan ilave edilen L⁶ ligandı pH 9'da serbest hale geçmeye başlamaktadır. NiL⁶ türü kompleks pH 3'te oluşmaya başlamış, pH 5.1'de %24.1'lik maksimum konsantrasyona ulaşmış ve pH 8.5'te ortamda kalmamıştır. Ni(L⁶)₂ türü kompleks ise pH 4'te oluşmaya başlamış ve pH 8.9'da maksimum konsantrasyona (%32.9) ulaşmıştır. Ayrıca diyagramlarda, Ni(II) komplekslerinin Cu(II) komplekslerinden daha yüksek pH'larda oluşmaya başladığı görülmektedir. Diğer diyagramlarda olduğu gibi bunda da protonlu türler olan H₃L⁶, H₂L⁶, HL⁶ türleri yaklaşık aynı pH'larda maksimum konsantrasyonda bulunmaktadır.

4.3.4. Schiff Bazlarının Çinko(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi

Çinko(II) iyonu sulu çözeltilerinde dört ligand ile tetrehedral veya karedüzlem, altı ligand ile oktahedral geometrilerinde koordine olabilen bir metal iyonudur. Çinko iyonlarının diğer metal iyonlarından farklı olarak belli bir konfigürasyonun kristal alan kararlılık enerjisinin olabirliğine sahip olmaması Zn(II) iyonunu diğer metal iyonlarından farklı kılmaktadır. Bu

nedenle, üç konfigürasyonun hepsi oluşan konfigürasyonlar sadece büyüklük faktörüne, elektrostatik ve kovalent bağ kuvvetlerine bağlıdır (Altun, 2001).

Tezin konusunu oluşturan Schiff bazlarının Zn(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini tespit etmek amacıyla deneysel kısımda bahsedildiği gibi potansiyometrik titrasyonlar gerçekleştirilmiş, titrasyon sonuçları BEST bilgisayar programında değerlendirilerek stokiyometrik basamak ve toplam kararlılık sabitleri hesaplanmıştır. Bulunan değerlerin standart sapması %1'den küçük olup sonuçların tamamı Tablo 4.19'da verilmiştir.

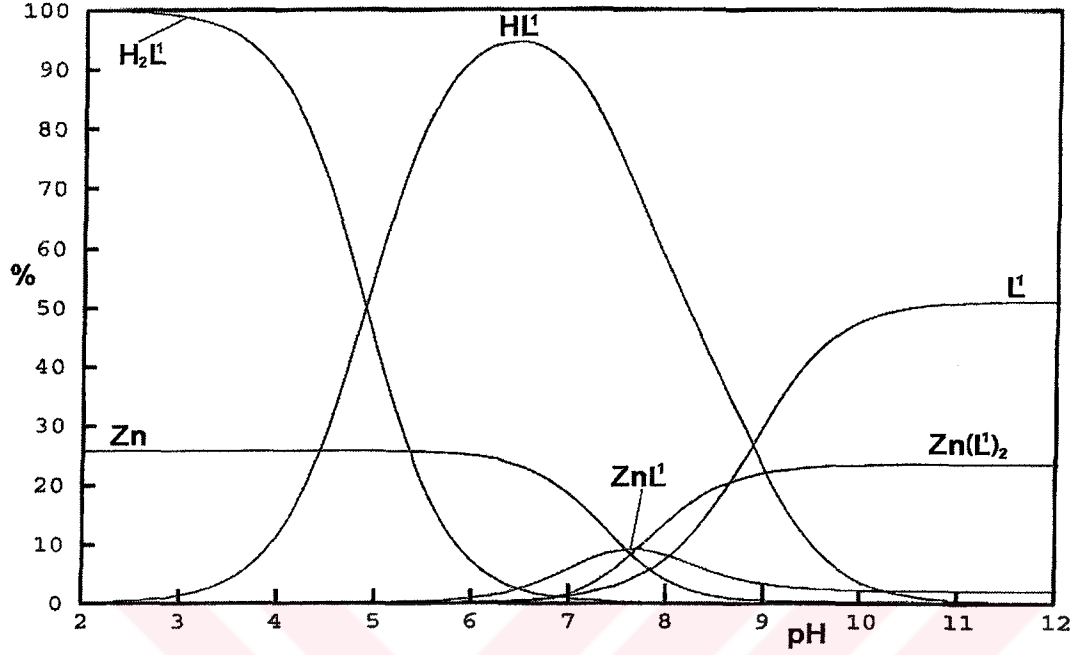
Tablo 4.19. Schiff bazlarının Zn(II) komplekslerinin %60 Dioksan-%40 Su ortamında kararlılık sabitleri

Schiff Bazı	Log K ₁	Log K ₂	Log β
L ¹	4.05	3.97	8.02
L ²	4.54	3.61	8.15
L ³	3.80	12.22	16.02
L ⁴	3.70	12.95	16.65
L ⁵	4.13	12.80	16.93
L ⁶	2.45	13.70	16.15
L ⁷	2.55	13.85	16.40
L ⁸	2.70	13.88	16.58
L ⁹	8.32	7.73	16.05
L ¹⁰	8.34	7.88	16.22
L ¹¹	8.31	8.12	16.43
L ¹²	8.32	8.06	16.38
L ¹³	8.21	7.94	16.15
L ¹⁴	8.43	8.08	16.51

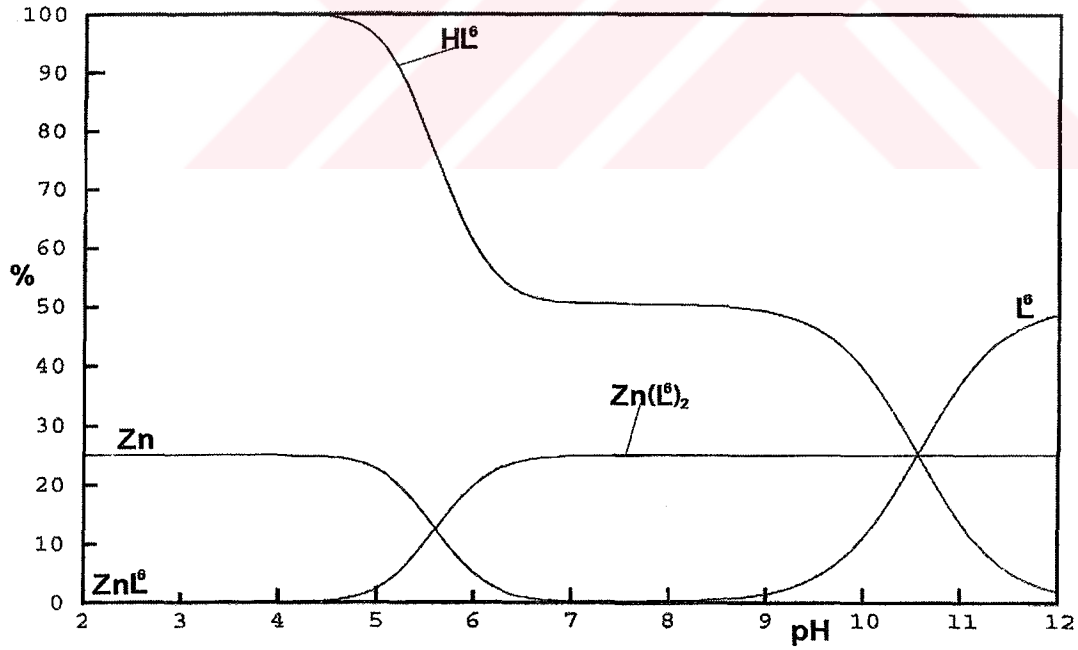
$\sigma_{fit} \leq 0.01$

Tablo 4.19'daki değerlere bakıldığında, L³-L⁸ ligandlarının Zn(II) komplekslerinin ML ve ML₂ basamak kararlılık sabitleri diğerlerine göre büyük farklılık göstermektedir. Çalışmamızdaki bütün komplekslerde ML türünün kararlılık sabitinin ML₂ türünün kararlılık sabitinden büyük olduğu açıkça görülmektedir. Fakat L³-L⁸ ligandlarının Zn(II) komplekslerinde bunun tam tersi bir durum söz konusudur ve ML ile ML₂ değerleri arasında çok büyük bir fark vardır. Yani bu altı ligandın Çinko(II) kompleksi için ML türünün çok düşük oranda oluştuğu söylenebilir. Bu deneyler defalarca tekrarlanmasına rağmen yine aynı sonuçlar bulunmuştur. Fakat diğer ligandların Zn(II) komplekslerinde böyle bir durum söz konusu değildir.

Bu durumu daha iyi görebilmek için çalışılan bütün Schiff bazlarının Çinko(II) komplekslerinin pH ile dağılım diyagramları çizilmiş ve yine örnek olarak sadece Şekil 4.21'de $Zn(L^1)_2$ ve Şekil 4.22'de $Zn(L^6)_2$ komplekslerinin dağılım diyagramları verilmiştir.



Şekil 4.21. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Zn(II):L¹ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.



Şekil 4.22. pH'ın bir fonksiyonu olarak 1:4 mol oranlarında Zn(II):L⁶ içeren çözeltide oluşan türlerin dağılım diyagramları.

$Zn(L^1)_2$ 'nin dağılım diyagramına bakılırsa, protonsuz türler hariç dört farklı tür görülmektedir. Bunlardan iki tanesi ZnL^1 ve $Zn(L^1)_2$ 'dir. Bunlardan ZnL^1 türü pH 5.5'te oluşmaya başlamış, pH 7.7'de %9.1'lik maksimuma ulaşmıştır. $Zn(L^1)_2$ türü ise pH 6'da oluşmaya başlamış ve pH 10.5'te %23.4'lük bir maksimuma ulaşmıştır. Serbest metal iyonu pH 9'a kadar ortamda bulunurken, pH 6.5'ten itibaren ortama fazla konan ligand serbest hale geçmektedir.

Şekil 4.22.'de verilen $Zn(L^6)_2$ 'nin dağılım diyagramına bakıldığında ortamda dört farklı tür görülmektedir. Protonlu türlerden sadece HL^6 mevcuttur ve bütün pH'larda vardır. Serbest haldeki $Zn(II)$ iyonu pH 7'ye kadar ortamda serbest halde bulunmaktadır. Ortama fazla ilave edilen ligand ise pH 8.5'ten sonra serbest hale geçmekte ve pH 12'de maksimum konsantrasyona (%48.5) ulaşmaktadır. Ayrıca diyagramda ZnL^6 türü hiç görünmezken $Zn(L^6)_2$ türü pH 4.5'te oluşmaya başlamış ve pH 7.3'te %24.8'lik maksimum konsantrasyona ulaşmıştır.

4.3.5. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerine Schiff Bazlarının Etkisi

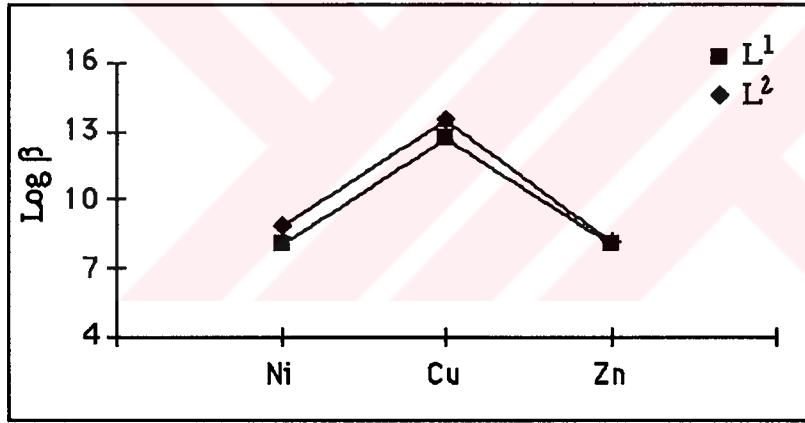
Bir ligandın bir metal iyonuna elektron çifti vererek koordine kovalent bağ oluşturması olarak tanımlanan kompleksleşme reaksiyonlarında metal iyonu ile proton, ligandın ortaklanmamış elektron çifti için yarış halindedir. Bu nedenle ligandın bazikliği ile kompleks oluşum kararlılık sabitleri arasında bir ilişkinin olması muhtemeldir (Demirelli, 2002). Bu ilişki ilk defa Larsson tarafından araştırılmış ve aminlerin $Ag(I)$ ile yaptığı komplekslerin kararlılık sabitleri ile aminlerin bazlığı arasında lineer bir ilişkinin olduğu ifade edilmiştir (Larsson, 1934). Benzer ilişkiler bir çok kompleks sistemi için bulunurken (Bjerrum, 1950), 8-hidroksikinolin türevlerinin $Mg(II)$ ve $Cu(II)$ kompleksleri için bulunamamıştır (Irwing ve Rosotti, 1956). Bu durum çok dişli ligandlarda kompleks oluşum ve protonasyon dengelerinin çok komplike olması ile açıklanmış ve kararlılık sabitleri ile ligandın bazikliği arasında bir ilişki kurulabilmesi için ligandın tek dişli olması gerektiği savunulmuştur. Williams ve arkadaşları ise bunun tersi bir görüş öne sürerek, iki tane protonasyon sabiti bulunan ligandlar ile bu ligandların komplekslerinin kararlılık sabitleri arasında ilişki kurulabileceğini savunmuşlardır (Williams ve Hale, 1966).

Ligandın bazlığı ile kompleks kararlılık sabitleri arasındaki ilişki halen tartışıldığından, çalışmamızda incelenen ve iki dişli ligand olarak davranan Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılık sabitleri ile Schiff bazlarının bazlığı arasındaki ilişki araştırılmıştır. Bu amaçla, Schiff bazlarının protonasyon sabitleri ile komplekslerin kararlılık sabitleri karşılaştırılmış fakat protonasyon ve kararlılık sabitleri arasında önemli ölçüde geçerli bir

korelasyon kurulamamıştır. Bu durum bir kompleksin kararlılığının sadece ligandın bazik karakterine bağlı olmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, fenolik OH'ın protonasyon sabiti ile komplekslerin ML türünün basamak kararlılık sabitleri karşılaştırılmış ve burada da düzgün bir ilişki bulunamamıştır.

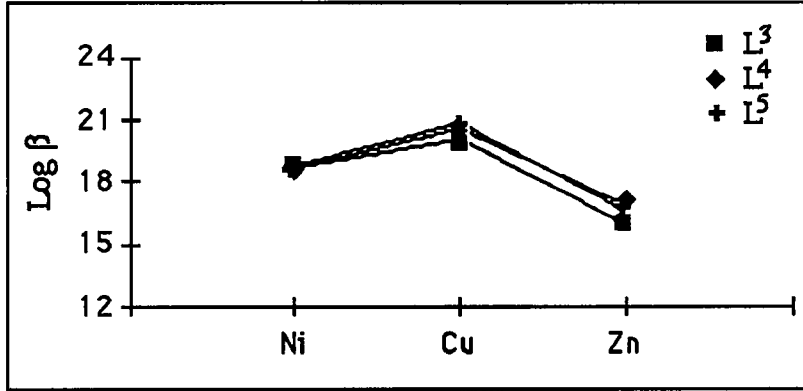
4.3.6. Schiff Bazlarının Metal(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerine Metal(II) İyonlarının Etkisi

Schiff bazları ile metal(II) komplekslerinin kararlılık sabitleriyle metal iyonları arasında bir ilişkinin bulunması önemlidir. Bu sayede çalışılmamış Schiff bazlarının 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 metallerin atom numaralarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.23-Şekil 4.27).

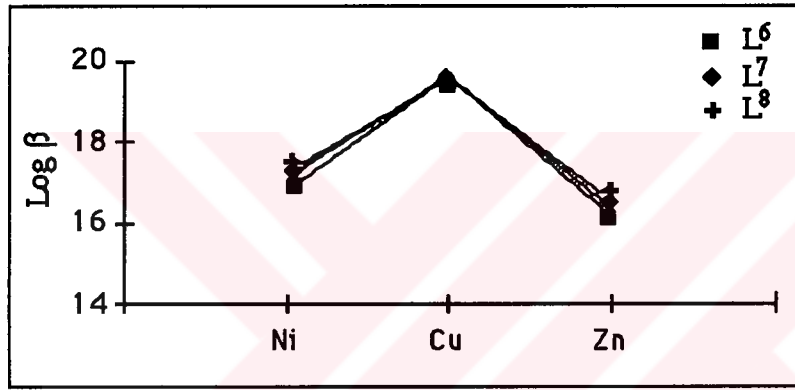


Şekil 4.23. Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L^1 ve L^2 ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi

Dikkat edilirse, bütün grafiklerde atom numarası 28 olan Ni(II)'den 29 olan Cu(II)'ye bir yükselme ile birlikte atom numarası 30 olan Zn(II)'de ani bir düşme olmaktadır.

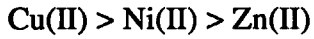


Şekil 4.24. Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L^3 , L^4 ve L^5 ligandlarının $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi

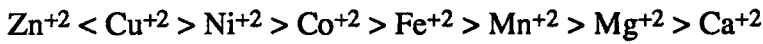


Şekil 4.25 Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L^6 , L^7 ve L^8 ligandlarının $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi

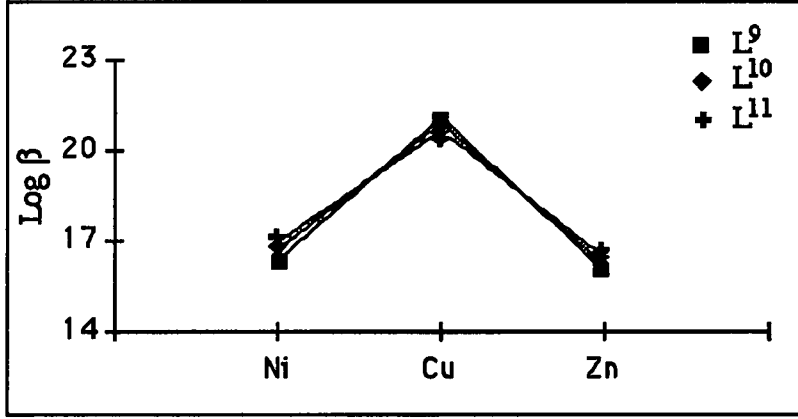
Bütün kompleksler için elde edilen;



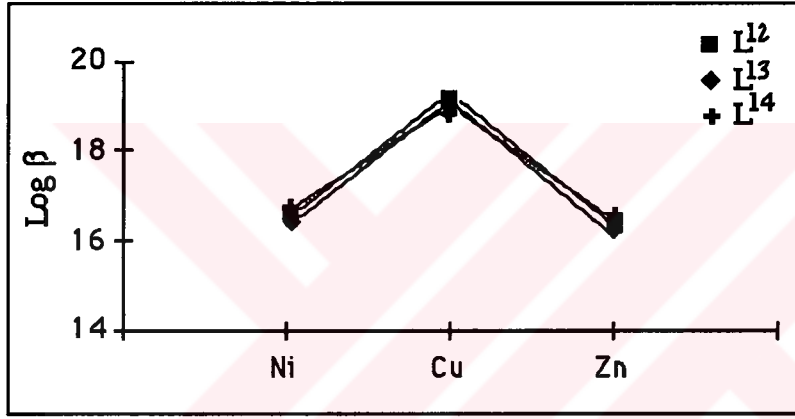
şeklinde ki kararlılık sırasının, Irwing-Williams tarafından bivalent metal iyonları için önerilen kararlılık sırası



ile uyum içinde olduğu görülmüştür (Irwing ve Williams, 1948, Irwing ve Williams, 1953).



Şekil 4.26. Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L^9 , L^{10} ve L^{11} ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi



Şekil 4.27. Atom numarasının bir fonksiyonu olarak L^{12} , L^{13} ve L^{14} ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin değişimi

Irwing-Williams sırası, ligand alan ve kristal alan teorilerine göre açıklanabilir (Martell ve Hancock, 1996). Aralarındaki fark, π bağının oluşumudur. Kristal alan teorisi metal ve ligand arasında oluşan bağı iyonik olarak tanımlarken, ligand alan teorisi bağın polarlığı hakkında bilgi vermez. Bu teorilere göre, d^0 , d^5 ve d^{10} elektronik konfigürasyonuna sahip metallerin enerjileri sıfırdır. Bu nedenle, d^{10} konfigürasyonuna sahip Zn(II) iyonunun oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin d^8 ve d^9 konfigürasyonuna sahip Ni(II) ve Cu(II) metallerine göre düşük olması gayet doğaldır.

Cu(II) iyonunun Ni(II) iyonundan daha kararlı kompleks oluşturmasının nedeni ise Jahn-Teller bozulmasıyla açıklanabilir (Martell ve Hancock, 1996, Gündüz, 1998). Jahn-Teller bozulması özellikle Cu(II) iyonunda görülür. Cu(II) iyonu e_g seviyesinde bulunan üç elektrondan ikisi genellikle d_{z^2} orbitalinde bir tanesi ise $d_{x^2-y^2}$ orbitalindedir. d_{z^2} orbitalinde bulunan iki elektron z doğrultusunda iki ligandın metal iyonuna yaklaşmasını önler ve ligandları iter. Bunun sonucunda metal iyonuna ligandlar sadece x ve y eksenleri doğrultusunda

yaklaşarak kompleks oluşturabilir. Bu nedenle Cu(II) iyonu sadece dört elektron donör grup ile etkileşerek bağ oluşturabilir. Oluşan bu bağlar oktahedrale göre daha kısa ve daha kuvvetlidir. Jahn-Teller bozulmasının olabilmesi için, merkez atomunun elektron konfigürasyonunun uygun olması gerekir. Jahn-Teller bozulması ancak elektron dağılımı asimetrik olan merkez atomlarında görülür. Ni(II) iyonunun elektron konfigürasyonu simetrik olduğundan Jahn-Teller bozulmasına uğramaz. Bu nedenle de Cu(II) iyonu daha kararlı kompleksler oluşturmaktadır (Martell ve Hancock, 1996).

Tablo 4.20. Birinci sıra geçiş elementlerinin bivalent iyonlarının iyonik yarıçapları (r) ve hidratlaşma enerjilerinin değişimi

Metal(II) İyonu	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Ca
Yarıçap, r (Å)	0.66	0.78	0.76	0.74	0.73	0.72	0.72	0.96	0.99
Hidratlaşma Enerjisi, H (kcal)	464.0	444.7	467.9	497.0	507.0	507.2	491.5	436.5	381.9

Bu kararlılık sırası ayrıca metal iyonlarının çapı ve hidratlaşma enerjileri ile de açıklanabilir (Irwing-Williams, 1953). Tablo 4.20'de görüldüğü gibi birinci sıra geçiş metallerinin divalent iyonlarının iyonik yarı çapı Nikel'e kadar düzenli bir şekilde çok az yükselirken Bakır'da düşmekte, Çinko'da ise tekrar yükselmektedir. Diğer taraftan, oktahedral aqua kompleksin gaz fazındaki altı su molekülünden ve metal iyonundan oluşma enerjisi olarak ifade edilen hidratlaşma enerjisi de yük/çap oranı ile arttığından periyot boyunca çap küçüleceğinden hidratlaşma enerjisinde büyümesi gerekir (Irwing-Williams, 1953). Tablo 4.20'de görüleceği gibi üzerinde çalıştığımız metal iyonları için kristal alan kararlılık enerjileri de dikkate alınarak belirlenen hidratlaşma enerjisinin değişimi Zn(II)<Ni(II)<Cu(II) şeklindedir ve Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının hidratlaşma enerjileri birbirine çok yakındır. Katyonun elektron yükü dağılımının Zn(II) (d^{10}) de olduğu gibi küresel simetrik olması halinde hidratlaşma enerjisindeki artışının düzenli olması gerekirken, Ni(II) (d^8) ve Cu(II) (d^9) metal iyonları küresel simetriye sahip olmadıkları için hidratlaşma enerjilerinde büyük bir sapma söz konusudur (Tunalı ve Özkar, 1993). Ayrıca geçiş metallerinin ve diğer metallerin kararlılıklarının bağl olarak aqua komplekslerin kararlılıklarına göre ölçülmüş olmasının da gözardı edilmemesi gerekir (Altun, 2001).

Bu durum, yukarıda verilen dağılım diyagramlarında da göze çarpmaktadır. Çünkü bir kompleksin kararlılığı çalışılan ortamda daha düşük pH'larda ve büyük yüzdede oluşumu ile ilişkilidir (Demirelli, 2002). Dağılım diyagramlarına bakıldığında Cu(II) kompleksleri genel olarak pH 3'te oluşmaya başlarken Ni(II) kompleksleri pH 4'te ve Zn(II) kompleksleri pH 4.5'te oluşmaya başlamıştır. Bu türlerin oluşum yüzdeleri de genel olarak bu düşüncüyü destekler niteliktedir.

5. KAYNAKLAR

- Agrawal, Y.K., 1973., **Talanta**, 20, 1354.
- Agrawal, Y.K., 1979. **Russ. Chem. Res.**, 48 (10), 948.
- Agrawal, Y.K., and Upahdyaya, D.B., 1993. **Polish J. Chem.**, 67, 257-265.
- Ahmedov, M.A., Mustafayeva, Z.G., Ahmedov, I.M., and Kostikov, R.R., 1991. **J. Org. Chem.**, 27 (7), 1434-1440.
- Alibeşoğlu, Z., 1988. Doktora Tezi, **A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Altun, Y., 2001. Doktora Tezi, **G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Angelo, J.C., and Colette, T., 1997. **Anal. Chem.**, 69, 1642.
- Balaban, A., 1999. Yüksek Lisans Tezi, **G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Basalo, F., and Johnson, R., 1964. **The Metal Complex Coordination Chemistry**, W.A. Benjamin, New York-Amsterdam.
- Bates, R.G., 1973. **Determination of pH, Theory and Practice**, 2nd. edn, Wiley, New York.
- Bekaroğlu, Ö., 1972. **Koordinasyon Kimyası**, İ.Ü. Kimya Fak., İstanbul.
- Bera, C.R., Chattopadhyay, S., and Sengupta, G.P., 1979. **J. Indian Chem. Soc.**, LVI, 416-418.
- Beyer, H., 1963. **Organic Chemistry**, p. 609-610, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt / Main und Zurich.
- Bjerrum, J., 1950. **Chem. Rev.**, 46, 381.
- Blanz, E.J., and French, F.A., 1968. **Cancer Res.**, 28, 2419.
- Brown, K., Cater, D.P., Cavalla, J.F., Green, D., Newberry, R.A., and Wilson, A.B., 1974. **J. Med. Chem.**, 14, 1177.
- Burger, K., 1973. **Organic Reagents in Metal Analysis**, Pergamon Press, New York.
- Büyük, P., 1997. Yüksek Lisans Tezi, **G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Castro De, B., Lima, J.L.F.C., and Reis, S., 1995. **J. Pharm. Biomed. Anal. AP.**, 13, 465.
- Chalmers, R.A., 1970. **Chemistry of Complex Equilibria**, Van Nostrand Reinhold Company, London.
- Çukurovalı, A., and Yılmaz, İ., 2000. **Polish J. of Chem.**, 74, 147-151.
- Çukurovalı, A., and Yılmaz, İ., 2001. **J. of Coord. Chem.**, 53, 329-337.
- Çukurovalı, A., Yılmaz, İ., Ahmedzade, M., and Özmen, H., 2001. **Synth. React.in Inorg. Met.-Org. Chem.**, 31, 2, 255-262.
- Çukurovalı, A., Yılmaz, İ., and Ahmedzade, M., 2000. **Synth. React.in Inorg. Met.-Org. Chem.**, 30, 5, 843-853.
- Çukurovalı, A., Yılmaz, İ., and Özmen, H., 2001. **Trans. Met. Chem.**, 26, 619-624.

- Çukurovalı, A., Yılmaz, İ., Özmen, H., and Ahmedzade, M., 2002. **Trans. Met. Chem.**, 27, 171-176.
- Dayan, O., 2000. Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ.
- Demirelli, H., 2002. Doktora Tezi, G.Ü. **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Dey, K., 1974. **J. Scient. Ind. Res.**, 33 (2), 76.
- Dhar, D.B., and Taploo, C.C., 1982. **J. Scient. Ind. Res.**, 41 (8), 501.
- Doğan, A., 2000. Doktora Tezi, G.Ü. **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Dole, M., 1941. **The Glass Electrode und Ihre Anwen Dungen**. Verlag von D. Steinkoff, Frankfurt am Main.
- Eichorn, L G., Dawes, J.W., 1954. **J. Am. Chem. Soc.**, 76, 5663.
- Fay, R.C., and Howie, J.K., 1979. **J. Am. Chem. Soc.**, 101, 115.
- Froerster, H., Hofer, W., Mues, V., Eue, L., and Schmidt, R.R., 1979. **German Patent**, 2, 822, 155.
- Frust, A., 1963. **Chemistry of Chelation of Cancer**, p.105, CC Thomas, Llinois.
- Gans, P., Sabatini, A., and Vacca, A., 1985. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1195.
- Gerard, G., 1979. **Eur. J. Med. Chem., Chem-Ther.**, 14 (6), 493.
- Gökçe, G., 1997. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Gran, G., 1952. **Analyst**, 7, 661.
- Gündüz, T., 1998. **Koordinasyon Kimyası**, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Gündüz, T., and Kılıç, E., 1986. **Analyst**, 111, 949-953.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., and Gürkan, P., 1987. **Analyst**, 112, 1057.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol O., and Kenar, A., 1987. **Analyst**, 112, 1735.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Canel, E., and Köseoğlu, F., 1993. **Anal. Chim. Acta.**, 282, 489.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Ertüzün, V., and Çetinel, G., 1986. **Analyst**, 111, 1439-1442.
- Gürkan, P., and Sarı, N., 1997. **Talanta**, 44, 1935-1940.
- Gürkan, P., and Sarı, N., 1999. **Synth. React.in Inorg. Met.-Org. Chem.**, 29, 5, 753-765.
- Heinert, D., and Martell, A.E., 1963. **J. Am. Chem. Soc.**, 85, 188.
- Helmut, S., 1976. **Metal Ions in Biological Systems**, Marcel Dekker Inc., 5, 2-50, New York.
- Hernandez, R.M., Menderos, A., Gılı, P., Dominquez, S., and Nunez, P., 1997. **Polyhedron**. 16, 24, 4191-4196.
- Hilal, S.H., Carreira, L.A., Baughman, G.L., Karickhoff, S.W., Melton, C.M., 1994. **J. Phys. Org. Chem.**, 7, 122.
- Hulanicki, A., 1987. **Reactions of Acids and Bases in Analitical Chemistry**.
- Irwing, H., and Rosotti, H.S., 1956. **Acta Chem. Scand.**, 10, 72.
- Irwing, H., and Williams, R.J.P., 1948. **Nature**, 162, 746-747.

- Irwing, H., and Williams, R.J.P., 1953. **J. Chem. Soc.**, 3192-3210.
- Isabel, M., Plaza Del Pino, and Jose M.Sanchez-Ruil, 1993. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.**, 573-579.
- İkizler, A., 1996. **Hetero Halkalı Bileşikler**, K.T.Ü. Fen-Ed.Fak. Yayınları, Yay. No: 38, Trabzon.
- Javadevappa, E.S., and Galgali, S.C., 1983. **J. Indian Chem. Soc.**, LX, 1098-1099.
- Joshi, G.B., 1975. **J. Indian Chem. Soc.**, LII, 695-696.
- Joule, J.A., Mills, K., and Smith, G.F., 1996. **Heterocyclic Chemistry**, p.382.
- Kavak, N., 1997. Yüksek Lisans Tezi, **G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., Canel, E., and Akay, M.A., 1997. **Indian J. of Chem.**, 36 A, 115-117.
- Kohli, R., Gopalakrishnan, K., and Bhattacharya, P.K., 1981. **J. Inorg. Chem.**, 43, 331-333.
- Köksal, H., 1996. Yüksek Lisans Tezi, **K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kahramanmaraş.
- Köseoğlu, F., Kılıç, E., Canel, E., and Yılmaz, N., 1994. **Anal. Chim. Acta.**, 293, 87-94.
- Larsson, E., 1934. **Z. Physik. Chem.**, Leibzig, A 169, 207.
- Leggett, D.J., 1985. **Computational Methods for the Determination of Formation Constants**, Plenum Press, New York and London.
- Leibermeister, K., 1950. **Z. Naturforsch**, B, 5, 59.
- Mahmoud, M.R., Haned, M.A., Kamel, M.S., 1985. **Monatshefte für Chemie**. 116, 1291-1304.
- Martell, A.E., and Hancock, R.D., 1966. **Metal Complexes in Aqueous Solutions**, Plenum Press, New York.
- Martell, A.E., and Motekaitis, R.J., 1988. **The Determination and Use of Stability Constants**, VCH.
- Masoud, M.S., Akelah, A., and Kandil, S.S., 1982. **Indian J. Chem.**, 24 A, 885.
- Masoud, M.S., Akelah, A., and Kandil, S.S., 1985. **Indian J. of Chem.** 24 A, 855-859.
- Masoud, M.S., and Eizawawy, F.M., 1984. **Indian J. of Chem.** 23 A, 149-151.
- Masoud, M.S., and Refaat, L.S., 1982. **Trans. Met. Chem.**, 7, 315.
- Mayadeo, M.S., and Banavali, R.K., 1986. **J. Indian Chem. Soc.**, 25 A, 396-397.
- Mayadeo, M.S., and Bhattacharjee, S., 1983. **J. Indian Chem. Soc.**, LX, 606-607.
- Mayadeo, M.S., and Chaubal, A.M., 1979. **J. Indian Chem. Soc.**, LVI, 141-142.
- Mayadeo, M.S., and Chaubal, A.M., 1979. **J. Indian Chem. Soc.**, LVI, 921-922.
- Mayadeo, M.S., and Dhakappa, V.P., 1980. **J. Indian Chem. Soc.**, LVII, 580-582.
- Mayadeo, M.S., and Dhakappa, V.P., 1981. **J. Indian Chem. Soc.**, LVIII, 1010.
- Mayadeo, M.S., and Hussain, S.H., 1979. **J. Indian Chem. Soc.**, LVI, 143-144.

- Mayadeo, M.S., and Patel, D.N., 1983. **Indian J. of Chem.**, 22 A, 542-543.
- Mayadeo, M.S., and Purohit, S.S., 1980. **J. Indian Chem. Soc.**, LVII, 265-267.
- Mayadeo, M.S., and Vaidya, A.G., 1983. **J. Indian Chem. Soc.**, LX, 708.
- Mayadeo, M.S., Rao, A.P., and Kabadi, M.B., 1976. **J. Indian Chem. Soc.**, LIII, 1071-1073.
- Mayadeo, M.S., Rao, A.P., and Kabadi, M.B., 1977. **Current Science**, 40, 99-102.
- Mayadeo, M.S., Sangodkar, P.P. and Kale, S.S., 1986. **Transactions of the SAEST.**, 21, 2, 125-126.
- Meffin, P.J., Williams, R.L., Blaschke, R.F., and Rowland, M., 1977. **J. Pharm. Sci.**, 66, 135.
- Metzler, C.M., 1980. **J. Am. Chem. Soc.**, 102, 19, 6075-6082.
- Metzler, D.E., and Christen, P., 1985. **Transaminases**, 56-102, John Wiley & Sons, New York.
- Metzler, D.E., and Snell, E. E., 1952. **J. Am. Chem. Soc.**, 74, 979.
- Motekaitis, R.J., and Martell, A.E., 1982. **Can. J. Chem.**, 60, 168.
- Motekaitis, R.J., and Martell, A.E., 1982. **Can. J. Chem.**, 60, 2403.
- Murthy, A.S.N., and Reddy, A.R., 1981. **Proc. Indian Acad. Sci.(Chem. Sci.)**, 90, 519.
- Omprakash, K.L., Chandra Pal, A.V., and Reddy, L.N., 1982. **Indian J. Chem.**, 21 A, 322-323.
- Omprakash, K.L., Reddy, K.G., Chandra Pal, A.V., and Reddy, L.N., 1984. **Indian J. Chem.**, 23 A, 79-80.
- Panday, K.K., and Likhari, J.V., 1980. **J. Indian Chem. Soc.**, LVII, 1-3.
- Patai, S.- 1970. **Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond**, p. 238-247, Wiley, New York.
- Patent, 1975. İngiliz, No: 1.517.562.
- Perrin, D.D., and Armarego, W.L.F., 1966. **Purification of Laboratory Chemicals**, 1st ed., Pergamon Press, 148, Oxford.
- Pesavento, M., and Soldi, T., 1983. **Analyst**, 108, 1128-1134.
- Purcell, K.F., and Kotz, J.C., 1977. **Inorganic Chemistry**, II. 527-528.
- Rengaraj, K., Sivasakar, B., Anbu, M., and Palanichamy, M., 1991. **Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)**, 103, 6, 707-713.
- Roger, E., Pierre, L.S., Pualette, V., Gerard, G., Chapat, J.P., Robert, Ç., 1977. **Eur. J. Med. Chem., Chem-Ther.**, 12(6), 501.
- Rondinini, S., Longhi, P., Mussini, P.R., and Mussini, T., 1987. **Pure and Appl. Chem.**, 59, 1693-1702.
- Rosotti, F.J.C., and Rosotti, H., 1965. **J. Chem. Education**, 42, 375.

- Rosotti, F.S.C., and Rosotti, H., 1961. **Determination of Stability Constants**, McGraw Hill Book Company Inc., New York.
- Rosotti, H., 1978. **The Study of Ionic Equilibria**, Longman, London and New York.
- Sarı, N., 1990. Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sawhney, S.N., Arora, S.K., and Singh, J.N., 1978. **Indian J. Chem.**, 16 B, 605.
- Schiff, H., 1869. **Annalen der Chemie**, 150, 193-200.
- Schrauzer, G.N., and Windgassen, R.J., 1967. **J. Am. Chem. Soc.**, 89, 143-147.
- Schwarzenbach, G., 1969. **Komplexometrische Titration, Titration Procedures and Working Instructions** p.145-265, Secon Edition, London, Methuen.
- Serjeant, E.P., 1984. **Potentiometry and Potentiometric Titrations**, John Wiley and Sons, New York.
- Shori, N., Dutty, Y., and Singh, R.P., 1972. **J. Nuc. Chem.**, 34, 2007-2014.
- Shori, N., Garg, B.S., Dutty, Y., and Singh, R.P., 1971. **Indian J. of Chem.**, 9, 1661,164.
- Slip, P.I., Closier, M., and Neville, M., 1974. **J. Med. Chem.**, 17, 207.
- Soliman, A.A., and Linert, W., 1999. **Thermochimica Acta**. 338, 67-75.
- Solomons, T.W.G., 1984. **Organic Chemistry**, University of South Florida.
- Suzuki, N., Tanaka, Y., and Dohmori, R., 1979. **Chem. Pharm. Bull.**, 27, 1.
- Tabassum, S., Siddiqi, K.S., Zaidi, S.A.A., Khan, N.H., and Kureshy, R.I., 1990. **Indian J. of Chem.** 29 A, 82-85.
- Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., 1983. **Synth. React.in Inorg. Met.-Org. Chem.**, 13, 666-682.
- Tunalı, N., ve Özkar, S., 1999. **Anorganik Kimya**, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Uysal, D., 1993. Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ün, R., 1971. **Organik Kimya II Ders Notları**, İstanbul.
- Wells, C.F., 1974. **J. Chem. Soc. Faraday Trans I.**, 70, 694-704.
- Wells, C.F., 1984. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.**, 80, 2445-2458.
- Williams, R.J.P., and Hale, J.D., 1966. **Structure and Bonding I**, 249.
- Yatmirski, K.B., and Vasil'ev, V.P., 1960. **Stability Constants of Complex Compound Consultants**, Bureau, New York.
- Yılmaz, İ., 1998. Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Yılmaz, N., 1994. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zishen, W., Huxia, W., Zhenhuan, Y., and Changhai, H., 1987. **XXV. International Conference on Coordination Chemistry**, Book of Abstracts', p. 663.