

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**“ BAZI PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN Pb(II) ve Cd(II)
METAL İYONLARI ile KOMPLEKSLEŞMELERİNE AİT
TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN İNCELENMESİ ”**

Seda LOKUM
Kimya Öğretmeni
(141100120010003)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Yrd. Doç Dr. Hasan Kılıç

İSTANBUL 2006

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL ve ONAY BELGESİ

BAZI PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN Pb(II) ve Cd(II) METAL İYONLARI ile KOMPLEKSLEŞMELERİNE AİT TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN İNCELENMESİ

Seda LOKUM'un "Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonları ile Kompleksleşmelerine Ait Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi" isimli Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.07.2006 tarih ve 2006/18-3 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı'nda YÜKSEK LİSANS Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd.Doç.Dr.Hasan KILIÇ (M.Ü.)

Üye : Prof.Dr.Yurdun FIRAT (M.Ü.)

Üye : Doç.Dr.Filiz İMER (Y.T.Ü.)

Tezin Savunulduğu Tarih : 18.07.2006

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/08/2006 tarih ve 2006/18-5 sayılı kararı ile Seda LOKUM'un Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı'nda Y.Lisans (MSc.) derecesi alması onanmıştır.

Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ve tez çalışmamın konusunu oluşturan pirimidin bileşiklerini sentezleyip veren değerli hocam tez danışmanım, Yrd.Doç.Dr.Hasan KILIÇ' a,

Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Araştırma Laboratuvarının imkanlarından yararlanmamı sağlayan değerli hocam Prof.Dr.Musa ŞAHİN' e,

Tez ile ilgili deneysel çalışmalarımda yardımını esirgemeyen ve beni yüreklendiren sayın hocam Prof.Dr. İnci SÖNMEZOĞLU' na,

Tez ile ilgili tüm çalışmalarımda beni destekleyen, yardımcı olan, kıymetli vaktini bana ayıran, sevgili meslektaşım Ayla GÜMRAH' a ,

Beni sürekli teşvik eden sevgili annem Sebahat LOKUM ve beni her konuda destekleyen sevgili babam Şükrü LOKUM'a, çalışmalarım sırasında özveri gösteren ve yardımlarını esirgemeyen biricik kardeşim Gamze LOKUM' a, sevgili babaannem Ayşe LOKUM' a ve tüm aileme verdikleri destekten dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

AĞUSTOS 2006

Seda LOKUM

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
YENİLİK BEYANI.....	VIII
SEMBOL LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR.....	X
ŞEKİL LİSTESİ.....	XI
TABLO LİSTESİ.....	XIV
	1
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1.GİRİŞ.....	5
I.2.AMAÇ	6
BÖLÜM II.GENEL BİLGİLER.....	6
II.1. İYONİZASYON KİMYASI.....	6
II.1.1. İyonizasyon Sabiti Nedir ve Neden Ölçülür?.....	6
II.1.2. İyonizasyon Kimyasının Kısa Bir Özeti.....	8
II.1.3. İyonizasyon Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Yöntemler	9
II.2. POTANSİYOMETRİK YÖNTEM	9
II.2.1. pH'nin Teorisi.....	10
II.2.2. Cam Elektrot.....	11
II.2.2.1. Cam Elektrodun Kalibrasyonu ve Kullanılan Standartlar.....	

II.2.2.2. Cam Elektrotlarla pH Ölçümünü Etkileyen Hatalar.....	12
II.2.3.Potansiyometrik Titrasyon.....	13
II.2.3.1. Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi Üzerinde Dönüm Noktasının Tayini.....	15
II.2.3.2. Potansiyometrik Yöntemin Pratik Açısından Diğer Önemli Detayları.....	16
II.2.4. Termodinamik Fonksiyonlar.....	17
II.4. KOORDİNASYON KİMYASI.....	18
II.4.1. Kompleksler Hakkında Genel Bilgi.....	18
II.4.2. Metal-Ligand Kompleksleşme Teorisi.....	21
II.4.3. Komplekslerde Kararlılık.....	23
II.4.4. Komplekslerde Kararlılık Sabitlerinin Tayini.....	26
II.4.4.1. Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik Yöntemle Tayini.....	26
II.4.4.2. Bjerrum Yöntemi ile Kararlılık Sabitlerinin Tayini....	27
II.5. KAYNAK BİLGİLERİN ARAŞTIRILMASI.....	31
BÖLÜM III. DENEYSEL BÖLÜM.....	39
III.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR ve KİMYASAL MADDELER.....	39
III.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	39
III.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
III.2. ÇALIŞILAN PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN (LİGANDLARIN) SENTEZLENMESİ.....	40
III.3. DESTİLE SUYUN HAZIRLANMASI.....	40
III.4. KROMİK ASİT ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI ve CAM MALZEMELERİN TEMİZLENMESİ.....	41
III.5. AZOT GAZININ SAFLAŞTIRILMASI.....	41
III.6. CAM ELEKTRODUN KALİBRASYONU	41
III.7. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON ÇALIŞMALARI	42
III.7.1. NaOH(Titrant) ve HCl Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması.....	42
III.7.2. Ligandların (L^1 ve L^2) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	43
III.7.3. Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonlarının Stok Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması.....	43
III.8. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI.....	43
III.9.POTANSİYOMETRİK TİTRASYON TEKNİĞİ.....	46

BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....	47
IV.1. LİGANDLARIN ASİTLİK SABİTİNİN TAYİNİ ile İLGİLİ ÇALIŞMALAR ve ELDE EDİLEN SONUÇLAR	47
IV.1.1. L^1 Ligandının Asitlik Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar	48
IV.1.2. L^2 Ligandının Asitlik Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar	50
IV.2. METAL-LİGAND KOMPLEKSLEŞMESİNE ait OLUŞUM SABİTLERİNİN TAYİNİ ile İLGİLİ ÇALIŞMALAR ve ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	52
IV.2.1. Pb(II) Metal İyonu ile Yapılan Kompleksleşme Çalışmaları.....	52
IV.2.1.A. L^1 - Pb(II) Kompleksleşmesine ait Kararlılık Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar.....	52
IV.2.1.B. L^2 - Pb(II) Kompleksleşmesine ait Kararlılık Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar.....	54
IV.2.2. Cd(II) Metal İyonu ile Yapılan Kompleksleşme Çalışmaları.....	56
IV.2.2.A. L^1 - Cd(II) Kompleksleşmesine ait Kararlılık Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar.....	56
IV.2.2.B. L^2 - Cd(II) Kompleksleşmesine ait Kararlılık Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar.....	58
IV.3. TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN HESAPLANMASI ve ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	61
IV.3.1. Ligandların Dissosiasyon Reaksiyonları ile İlgili Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	62
IV.3.1.A. L^1 Ligandının Dissosiasyon Reaksiyonları ile İlgili Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması	62
IV.3.1.B. L^2 Ligandının Dissosiasyon Reaksiyonları ile İlgili Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması	64

IV.3.2. Kompleks Oluşum Reaksiyonları İle İlgili	
Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	65
IV.3.2.A. Pb(II) Metal İyonu ile Yapılan Kompleksleşme Reaksiyonları ile İlgili Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	65
IV.3.2.A.1. $[L^1 - Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.	65
IV.3.2.A.2. $[L^2 - Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.	66
IV.3.2.B. Cd(II) Metal İyonu ile Yapılan Kompleksleşme Reaksiyonları ile İlgili Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	67
IV.3.2.B.1. $[L^1 - Cd(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.	67
IV.3.2.B.2. $[L^2 - Cd(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.	68
 BÖLÜM V.TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME	71
KAYNAKLAR.....	79
EKLER.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	

ÖZET

Bu çalışmada 5-benzoil-1-(metilfenimetilenamino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (L^1) ve 5-benzoil-1-(metilfenimetilenamino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (L^2) bileşiklerinin asitlik sabitleri ve bu bileşiklerin Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile 1:1 stokiometrik oranda oluşturduğu kompleksleşmelere ait kararlılık sabitleri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tayin edilmiştir. Potansiyometrik titrasyonlar üç farklı sıcaklıkta (298 K, 303 K, 310 K) ve $I = 0,1$ M iyonik şiddet ortamında gerçekleştirilmiştir. İyonik şiddet ayarlamaları LiCl ile yapılmış olup çalışmalar hacimce 1:20 metanol/su çözücü karışımı ortamında gerçekleştirilmiştir. Potansiyometrik titrasyon sonuçları TITFIT adı verilen paket program ile değerlendirilmiştir.

Söz konusu ligandların Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarıyla oluşturduğu başlıca kompleks türünün her bir ligand için $(L^1)M^{+2}$ ve $(L^2)M^{+2}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Ligandların protonlanmış hallerine ait dissosiasyon reaksiyonlarının kendiliğinden olmadığı, endotermik olduğu ve proton dissosiasyonunun düzensizliği (entropi değişimini) arttırdığı bulunmuştur. Kompleks oluşum reaksiyonlarının ise kendiliğinden olduğu, ekzotermik olduğu ve kompleks oluşumunun düzensizliği (entropi değişimini) azalttığı bulunmuştur.

pKa sabitlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı bulunmuştur. Bu durum söz konusu bileşiklerin asitliğinin sıcaklık arttıkça arttığını, diğer bir ifade ile yüksek sıcaklığın proton dissosiasyonunu kolaylaştırdığını göstermiştir.

ABSTRACT

In this study, the acid dissociation constants of 5-Benzoyl-1-(methylphenylmethyleamino)-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one (L^1) and 5-Benzoyl-1-(methylphenylmethyleamino)-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-thione (L^2) and their complex stability constants of 1:1 complexes with Pb(II) and Cd(II) metal ions have been determined by using potentiometric titration method, at an ionic strength, $I = 0,10$ M (LiCl) and in a methanol-water (1:20 v/v) mixture. The potentiometric titrations were carried out at three different temperatures, 298 K, 303 K and 310 K. The potentiometric results were evaluated by using TITFIT software program.

The major species found in all metal-ligand complexation systems were $(L^1)M^{+2}$ and $(L^2)M^{+2}$ with both ligands. The dissociation processes of the protonated form of the ligands have been found to be nonspontaneous, endothermic and entropically unfavorable. However, the formation constants of the complexes formed have been found to be spontaneous, exothermic and entropically favorable.

The pK_a values of the both free compounds were found to decrease with increasing temperature indicating that the acidity of the compounds increases with increasing temperature, i.e., a high temperature favors the dissociation or protonation processes.

AUGUST 2006

Seda LOKUM

YENİLİK BEYANI

BAZI PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN Pb(II) ve Cd(II) METAL İYONLARI ile KOMPLEKSLEŞMELERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında Şekil I-1’de açık formülleri verilen ligandların, asitlik sabitleri ve bu ligandların Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarıyla yaptığı 1:1 kompleksleşmelerin oluşum sabitleri ve söz konusu kompleksleşmelere ait termodinamik fonksiyonlar incelenmiştir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda, tez çalışmasına konu olan ligandların protonasyon sabitlerinin tayini ve herhangi bir metal iyonu ile kompleksleşmelerine dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısı ile bu ligandların Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile oluşturacağı komplekslerin termodinamik fonksiyonları hakkında da bir bilgi mevcut değildir.

AĞUSTOS 2006

Yrd.Doç.Dr. Hasan KILIÇ

Seda LOKUM

SEMBOL LİSTESİ

a	: Aktivite
c	: Molar Konsantrasyon
f	: Aktivite Katsayısı
I	: İyonik Şiddet
K_a	: Protonasyon Sabiti
K_n	: Ara Basamak Kararlılık Sabiti
K_{su}	: Suyun Dissosiasyon Sabiti
$\bar{n}$	: Metal İyonuna Bağlı Ortalama Ligand Sayısı
pH*	: Metanol-Su karışımı çözücü ortamında okunan pH değerleri
α	: Dissosiasyon Derecesi
β_n	: Toplam Kararlılık Sabiti
ΔG	: Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔH	: Entalpi Değişimi
ΔS	: Entropi Değişimi
T	: Mutlak Sıcaklık
z	: İyon yükü
E	: Elektrot Potansiyeli
R	: İdeal Gaz Sabiti
F	: Faraday Sabiti
V	: Hacim
p_sK_a	: Su-Organik çözücü karışımı ortamında elde edilen asitlik sabiti

KISALTMALAR

DNA	: Deoksiribonükleik Asit
EDTA	: Etilen Diamin Tetraasetik Asit
EMK	: Elektro Motor Kuvvet
HOAc	: Asetik Asit
IUPAC	: Uluslararası Kimya Birliği
KHF	: Potasyum Hidrojen Ftalat
L¹	: 5-benzoil-1-(metilfenilmetilenamino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-on
L²	: 5-benzoil-1-(metilfenilmetilenamino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon
MA	: Molekül Ağırlığı
MeOH	: Metanol
NaOAc	: Sodyum Asetat
NBS	: Ulusal Büro Standartları
RNA	: Ribonükleik Asit

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil I-1 :Pirimidin Bazının Yapısı.....	1
Şekil I-2 :Semikarbazon ve Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Yapısı.....	2
Şekil I-3 : Kullanılan Ligandlar (Pirimidin Bileşikleri).....	4
Şekil II-1 : Cam Elektrot.....	10
Şekil II-2 : Cam Elektrot Kalibrasyonu İçin Çizilen E(mV)-pH Grafiği.....	12
Şekil II-3 : Potansiyometrik Titrasyon Düzeneği.....	14
Şekil II-4 : (a) Titrasyon Eğrisi (b) 1.Türev Yöntemi (c) 2.Türev Yöntemi.....	15
Şekil II-5 : (a) Tanjant Yöntemi (b) Çember Yöntemi.....	15
Şekil II-6 : Glisin Molekülünün Bakır Kompleksi.....	22
Şekil II-7 : Kompleks Oluşum Titrasyonları İçin Eğriler.....	22
Şekil IV-1 : L ¹ Ligandının 298 K'de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi	49
Şekil IV-2 : L ¹ Ligandının Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi.....	49
Şekil IV-3 : L ² Ligandının 298 K'de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi	51
Şekil IV-4 : L ² Ligandının Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi.....	51

Şekil IV-5	: [L ¹ -Pb(II)] (1:1) Kompleksleşmesinin 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	53
Şekil IV-6	: [L ¹ -Pb(II)] (1:1) Kompleksinin Oluşumu Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi.....	53
Şekil IV-7	: [L ² -Pb(II)] (1:1) Kompleksleşmesinin 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	55
Şekil IV-8	: [L ² -Pb(II)] (1:1) Kompleksinin Oluşumu Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi.....	55
Şekil IV-9	: [L ¹ -Cd(II)] (1:1) Kompleksleşmesinin 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	57
Şekil IV-10	: [L ¹ -Cd(II)] (1:1) Kompleksinin Oluşumu Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi.....	57
Şekil IV-11	: [L ² -Cd(II)] (1:1) Kompleksleşmesinin 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	59
Şekil IV-12	: [L ² -Cd(II)] (1:1) Kompleksinin Oluşumu Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi.....	60
Şekil IV-13	:L ¹ Ligandının pK _{a1} in 1/ T ile Değişimi.....	62
Şekil IV-14	:L ¹ Ligandının pK _{a2} nin 1/ T ile Değişimi.....	63
Şekil IV-15	:L ² Ligandının pK _{a1} in 1/ T ile Değişimi.....	64
Şekil IV-16	:L ² Ligandının pK _{a2} nin 1/ T ile Değişimi.....	64
Şekil IV-17	: [L ¹ -Pb(II)] Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitinin Logaritması, logK nın 1/T ile Değişimi.....	66
Şekil IV-18	: [L ² -Pb(II)] Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitinin Logaritması, logK nın 1/T ile Değişimi.....	67
Şekil IV-19	: [L ¹ -Cd(II)] Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitinin Logaritması, logK nın 1/T ile Değişimi.....	68
Şekil IV-20	: [L ² -Cd (II)] Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitinin Logaritması, logK nın 1/T ile Değişimi.....	69

Sekil V-1	: L^1 ve L^2 Ligandlarının Titrasyonu Sırasında Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi...	72
Sekil V-2	: L^1 ve L^2 Ligandlarının Dissosiasyon / Protonasyon Mekanizmaları.....	74
Sekil V-3	:Ligand + Metal Kompleksleşmesi Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerinin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi.....	75

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo II-1 : ΔG 'nin İşaretini Etkileyen Faktörler.....	18
Tablo III-1 : Ortam Titrasyonları.....	45
Tablo III-2 : Ligand Titrasyonları.....	45
Tablo III-3 : Ligand-Metal Titrasyonları.....	45
Tablo IV-1 : L^1 Ligandına Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen pK_a Değerleri ($I= 0,10\text{ M}$, Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH-Su Çözücü Sistemi).....	50
Tablo IV-2 : L^2 Ligandına Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen pK_a Değerleri ($I= 0,10\text{ M}$, Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH-Su Çözücü Sistemi).....	52
Tablo IV-3 : $[L^1\text{-Pb(II)}]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen $\log K$ Değerleri ($I= 0,10\text{ M}$, Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH- Su Çözücü Sistemi).....	54
Tablo IV-4 : $[L^2\text{-Pb(II)}]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen $\log K$ Değerleri ($I= 0,10\text{ M}$, Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH- Su Çözücü Sistemi).....	56
Tablo IV-5 : $[L^1\text{-Cd(II)}]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen $\log K$ Değerleri ($I= 0,10\text{ M}$, Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH- Su Çözücü Sistemi).....	58
Tablo IV-6 : $[L^2\text{-Cd(II)}]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Verilerin	

	Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen logK Değerleri (I= 0,10 M, Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH- Su Çözücü Sistemi).....	60
Tablo IV-7	: L^1 Ligandının pK_a-1/ T Grafiklerinin Sonuçları.....	63
Tablo IV-8	: L^1 Ligandının 1. Dissosiasyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	63
Tablo IV-9	: L^1 Ligandının 2. Dissosiasyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	63
Tablo IV-10	: L^2 Ligandının pK_a-1/ T Grafiklerinin Sonuçları.....	65
Tablo IV-11	: L^2 Ligandının 1. Dissosiasyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	65
Tablo IV-12	: L^2 Ligandının 2. Dissosiasyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	65
Tablo IV-13	: $[L^1 + Pb(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK - 1/ T Değişimi Sonuçları.....	66
Tablo IV-14	: $[L^1 + Pb(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	66
Tablo IV-15	: $[L^2 + Pb(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK - 1/ T Değişimi Sonuçları.....	67
Tablo IV-16	: $[L^2 + Pb(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	67
Tablo IV-17	: $[L^1 + Cd(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK - 1/ T Değişimi Sonuçları.....	68
Tablo IV-18	: $[L^1 + Cd(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	68
Tablo IV-19	: $[L^2 + Cd(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK - 1/ T Değişimi Sonuçları.....	69
Tablo IV-20	: $[L^2 + Cd(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	69
Tablo IV-21	: L^1 ve L^2 Ligandlarının Dissosiasyon Reaksiyonları ve Bu Ligandların Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonları ile Oluşturdukları Kompleksleşme Reaksiyonlarına Ait	

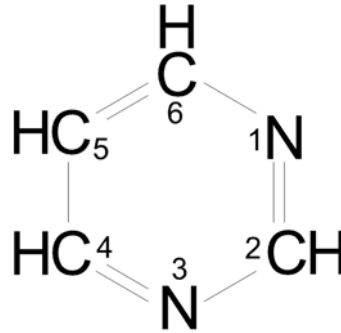
	Hesaplanan Termodinamik Fonksiyonların Değerleri.....	70
Tablo V-1	:L ¹ ve L ² Ligandlarının Pb(II) Metal İyonu ile Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitleri ve Termodinamik Fonksiyonların Karşılaştırılması.....	77
Tablo V-2	:L ¹ ve L ² Ligandlarının Cd(II) Metal İyonu ile Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitleri ve Termodinamik Fonksiyonların Karşılaştırılması.....	77
Tablo V-3	L ¹ Ligandının Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonu ile Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitleri ve Termodinamik Fonksiyonların Karşılaştırılması.....	78
Tablo V-4	L ² Ligandının Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonu ile Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitleri ve Termodinamik Fonksiyonların Karşılaştırılması.....	78

BÖLÜM I

GİRİŞ ve AMAÇ

I.1. GİRİŞ

Pirimidin bazları, DNA ve RNA moleküllerinin yapı taşları olup 1- ve 3-pozisyonlarında birer azot atomu içerirler (Şekil I-1). Biyolojik yönden aktif olan bu bileşikler, biyokimyasal sistemlerde belirleyici bir role sahiptirler [1-2].



Şekil I-1: Pirimidin Bazının Yapısı

Nükleik asitler pirimidin bazları vasıtası ile komşu moleküller arasında hidrojen bağı oluşturur. Hidrojen bağı aracılığı ile proton transferi en önemli biyokimyasal işlemlerden biridir [3].

Aminoasitlerin de pirimidin yüzeyine hidrojen bağı aracılığı ile tutunduğu ihtimali, pirimidin bileşiklerinin moleküler biyolojideki önemini arttırmıştır. Pirimidin bazlarının aminoasitlerle yapılan çalışmaları, bu bileşiklerin tıp alanındaki uygulamalarda önemini arttırmaktadır [4,5].

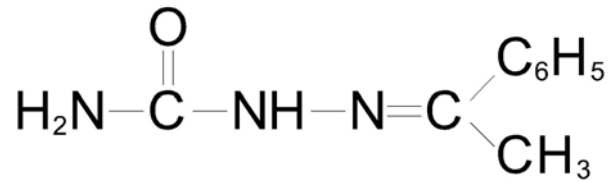
Değişik pirimidin türevleri, günümüzde ilaç sanayinde ve özellikle kanser hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır [1]. Bundan başka olarak pirimidin

bileşikleri böcek ilaçlarının hazırlanılmasında kullanıldığı gibi bir çok ağır metal iyonunun eser miktarlarının tayininde de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [6].

Pirimidin bazlarının iki değerlikli geçiş elementleri ile kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Pirimidin bazlarının metal kompleksleri bir çok kimyasal sistemde özellikle enerji transferinde ve yükseltgeyici fosforilizasyonda kullanılmaktadır [1]. Enerji transfer işlemlerinde veya DNA ve RNA yoluyla bilgilerin depolanmasında kilit rol oynayan nükleotidlerin, yapı bakımından değiştirilmiş bir çok türevi enzim reaksiyonlarının yapıldığı çalışmaların başlamasına yol açmıştır. Bütün nükleotid bağımlı enzim sistemlerinin aktifleşmeleri için metal iyonlarına ihtiyaçlarının olması ve metal iyonlarının çözeltide nükleotidlerinin yapılarını değiştirmeleri, nükleotid-metal iyonları sistemlerinin detaylı araştırmalarına zemin hazırlamıştır [7].

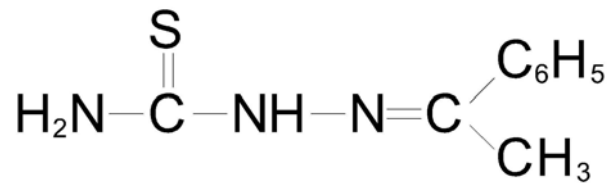
Pirimidin türevlerinin geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerde, pirimidin halkasının kükürt atomu içermesinin kompleksin biyolojik aktivitesini daha da arttırdığı anlaşılmıştır [8]. Sülfür içeren birçok pirimidin türevi günümüzde klinik uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin; 2-thiouracil, tiroid hormonunun fazla salgılandığı durumlarda, antitiroid olarak kullanılmaktadır [5].

Şekil I-2’de gösterilen semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşikleri ise büyük bir biyoaktivite aralığı sunduklarından bu bileşiklerin farmakolojik uygulamaları yaygın bir şekilde incelenmektedir [9].



(a)

Semikarbazon



(b)

Tiyosemikarbazon

Şekil I-2: Semikarbazon ve Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Yapısı

Tiyosemikarbazon bileşikleri mantar öldürücü (antifungal) ve antitümör aktivitelere sahiptirler [8,10]. Bu durum tiyosemikarbazon bileşiklerinin ilaç sanayindeki önemini arttırmaktadır [10].

Semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşiklerinin de metal iyonlarıyla kompleksleşmeler oluşturduğu bilinmektedir. Oluşan kompleksler ligandın aktivitesinde azalmaya sebep olduğundan ilaç dayanıklılığını etkilemektedirler [11].

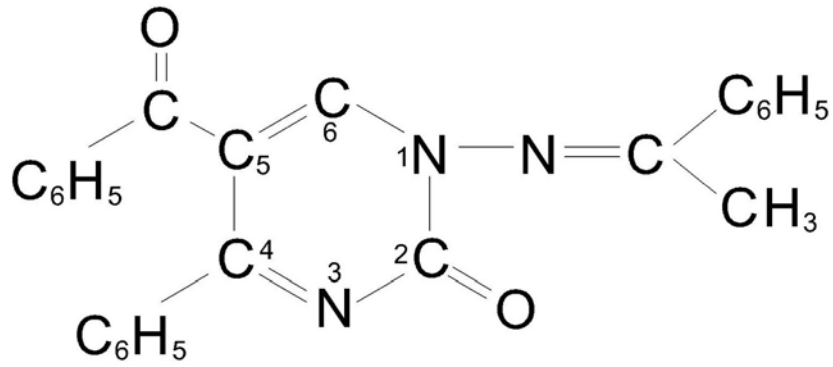
Tiyosemikarbazon bileşikleri Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarıyla kompleksleşmeler oluşturduğundan atık sularda veya biyolojik örneklerde Pb(II) ve Cd(II) ağır metal iyonlarının kantitatif tayininin tiyosemikarbazon bileşikleri kullanılarak yapılabileceği belirlenmiştir [12].

Asitlik sabiti (K_a), bir bileşiğin asidik veya bazik karakterinin ortaya çıkarılmasında kullanılan önemli bir sabittir. Aynı zamanda bir asit veya bazın kuvvetliliğinin bir ölçüsüdür. Bir bileşiğin herhangi bir pH değerinde nötral ve yüklü türlerinin oranının belirlenmesinde bu sabitler önemlidir. Asitlik sabitleri çalışılan bileşikte denge halinde bulunan protonasyona (proton bağlaması) ve deprotonasyona (protonun serbest bırakılması) uğramış türler arasındaki özel bir noktayı işaret eder [13].

Kurşun gibi ağır metal zehirlenmelerinde ligand-metal kompleksleşmesinin özel bir türü olan şelatlar kullanılır. Şelat bileşiklerinin yapılarına ve nasıl oluştuklarına dair detaylı bilgiler ancak kararlılık sabitlerinin tayini sonucunda belirlenir. Kararlılık sabitleri ilaçların gelişmesi ile ilgili araştırmalarda çok önemlidir. Ayrıca, verilen bir sistemde bütün kararlılık sabitleri tayin edilirse çalışma şartlarında sistemdeki her maddenin denge konsantrasyonu veya aktivitesi bulunabilir. Çözeltinin bileşimi hakkındaki bu bilgi, optik ve kinetik özelliklerle, biyolojik davranışları açıklamada yardımcı olur. Kararlılık sabitleri, bir kompleksin tam oluşumu için gereken şartların önceden tahmininde, analitik ve ayırma işlemlerinde kullanılır [14]. Bunlara ilave olarak kararlılık sabitlerinin bilinmesi bir sistemin değişik özelliklerini anlatan termodinamik fonksiyonların belirlenmesinde de ayrı bir önem taşır [13].

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, ilaç yapımında kullanılan ve tıbbi açıdan büyük önem arz eden pirimidin türevi bileşikler; semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşikleri ve bu bileşiklerin oluşturduğu metal komplekslerine ilişkin kimyasal davranışların incelenmesi önemlidir. Bu açıdan bakıldığında bu tez çalışmasının tıbbi alandaki gelişmelere basamak teşkil edeceği düşünülmektedir.

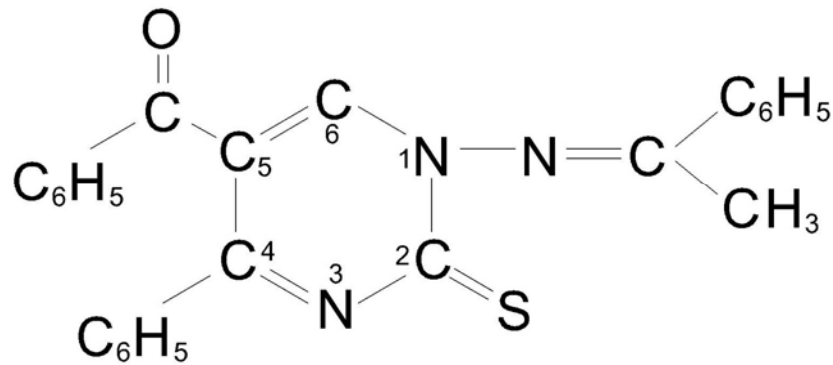
Bu tez çalışmasında Şekil I-3’de açık formülleri verilen ligandların (pirimidin semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşikleri) protonlanmış türlerinin dissosiasyonuna karşılık gelen asit dissosiasyon sabitleri ve Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Bu sabitlerden yararlanılarak da termodinamik fonksiyonlar incelenmiştir.



(a)

$L^1 : C_{25}H_{19} N_3O_2$ (M.A. = 361,380)

5-benzoyl-1-(metilfenilmetilenamino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-on



(b)

$L^2 : C_{25}H_{19} N_3O_5$ (M.A. = 377,445)

5-benzoyl-1-(metilfenilmetilenamino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon

Şekil I-3: Kullanılan Ligandlar (Pirimidin Bileşikleri)

Yapılan kaynak araştırmasında Şekil I-3’de açık formülleri verilen ligandların asit dissosiasyon sabitleri ve bu ligandların herhangi bir metal iyonu ile oluşturduğu herhangi bir kompleksleşme çalışmasına rastlanmamıştır. Bu tez çalışması bu bakımdan büyük bir önem arz etmektedir.

I.2. TEZ ALIşMASININ AMACI

Bu tez çalışmasının amacı, Şekil I-3 (a) ve (b)’de açık formülleri verilen ligandların protonlanmış türlerinin dissosiasyonuna asit asitlik sabitlerini ve Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmek ve söz konusu reaksiyonlara ait termodinamik fonksiyonları incelemektir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. İYONİZASYON KİMYASI

II.1.1. İyonizasyon Sabiti Nedir ve Neden Ölçülür?

İyonizasyon sabiti, asitlerin ve bazların kuvvetini ölçmek için kullanılan bir büyüklüktür. Bu bilgi sayesinde tüm asitler ve bazlar güçlerine göre ayırt edilebilmekte, farkları değerlendirilebilmektedir [13].

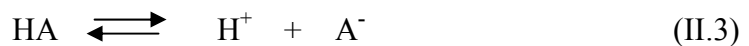
Organik bileşikler asidik ve bazik gruplar içerebilirler. Bu gruplar bileşiğin kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini tayin eder. Bu bileşiklerdeki moleküler, anyonik ve katyonik türlerin oranı pK_a ile hesaplanabilir [13].

İyonizasyon sabitleri yeni sentezlenmiş bir bileşiğin yapısını aydınlatmada kullanıldığı gibi erime noktası belli olmayan iki bileşiğin kesin bir şekilde tanınmasında da kullanılır. Kimyasal olarak birbirine çok benzeyen bileşiklerin ayırt edilmesi pK_a yardımıyla yapılır. Örneğin değişik penisilin türevleri pK_a değerlerindeki farktan yararlanılarak birbirinden ayrılabilirler [15].

II.1.2. İyonizasyon Kimyasının Kısa Bir Özeti

Asit ve bazların iyonizasyonunda Bronsted-Lowry teorisi en yaygın ve en kullanışlı olanıdır. Bu teoriye göre proton veren bileşik asit, proton alabilen bileşik ise bazdır.

Asit ve bazların iyonizasyonunun aynı skala üzerinde gösterilmesi fikri ilk defa Bronsted tarafından dile getirilmiştir. Asitler için iyonizasyon,



şeklinde ifade edilir. İyonizasyon sabiti ise,

$$K_a = \frac{\{H^+\} \{A^-\}}{\{HA\}} \quad (II.4)$$

şeklinde gösterilir. Burada kullanılan { } şeklindeki parantez her bir iyonik türün aktivitesini (mol L⁻¹) gösterir. Bazlar için ise iyonizasyon:



şeklinde ve iyonizasyon sabiti de,

$$K_a = \frac{\{H^+\} \{B\}}{\{BH^+\}} \quad (II.6)$$

şeklinde ifade edilir. Verilen bu denklemler (II.4 ve II.6), herhangi bir sıcaklık için termodinamik iyonizasyon sabitleri olarak bilinirler [13]. Bu sabitler konsantrasyondan bağımsızdırlar, çünkü ifadelerdeki terimler aktivite cinsindendir. İyonizasyon sabitinin diğer bir ifade şekli ise konsantrasyon iyonizasyon sabiti olup, bu ifade de aktiviteler yerine konsantrasyon kullanılmaktadır [13]. İyonizasyon sabitinin hesaplanmasında aktivitelere oranla konsantrasyon daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ifade şu şekilde tanımlanır:

$$K_a = \frac{[H^+] [A^-]}{[HA]} \quad (II.7)$$

Burada kullanılan parantez şekli [], ilgili iyonik türlerin konsantrasyonunu gösterir. II.7 denklemi genel olarak,

$$pK_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (II.7a)$$

şeklinde kullanılır. Bazlar için ise bu denklemler,

$$K_a = \frac{[H^+] [B]}{[BH^+]} \quad (II.8)$$

ve

$$pK_a = pH + \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (II.8a)$$

şeklindedir. II.7a ve II.8a'da verilen denklemler Henderson-Hasselbalch denklemi olarak bilinir. Termodinamik denge sabiti ile konsantrasyon denge sabiti arasındaki en önemli fark, termodinamik denge sabitinin hesaplanmasında aktivitelerin kullanılmasıdır. Herhangi bir çözeltide çözünmüş olan bileşiğin iyonlarının aktivitesi ile konsantrasyonu arasında $a = f.c$ şeklinde bir bağıntı vardır. Buradaki a; iyonun aktivitesi, c; konsantrasyonu, f ise aktivite katsayısıdır [16,17,18,19].

Aktivite katsayısı çözeltinin iyonik şiddeti ile değişen bir parametredir. Bu nedenle aktivite katsayılarını kontrol etmek için sabit iyonik şiddet ortamında çalışılmalıdır. Yükü z , etkin çapı α olan bir iyon için aktivite katsayısı seyreltik çözeltiler için Debye-Hückel denklemi ile aşağıdaki gibi verilir:

$$-\log f = \frac{0,51 z^2 I^{1/2}}{1 + 3,3 \alpha I^{1/2}} \quad (\text{II.9})$$

Burada I , iyonik şiddet olup,

$$I = 0,5 \sum (c \cdot z^2) \quad (\text{II.10})$$

ifadesi ile verilir [17,19,20] .

Sonsuz seyreltmede konsantrasyon sabiti sayısal olarak termodinamik sabite eşit olur. Bir değerli asit ve bazlar için iki sabit arasındaki fark çoğunlukla küçüktür. 0,01 M ve 0,001 M'lık bir konsantrasyonda hemen hemen hiç bir fark yoktur [13].

II.8 denklemini daha kolay bir şekilde kullanabilmek için:

1. Sabitler 0,01 M'dan daha derişik olmayan çözeltilerde tayin edilmiş olmalı
2. Sadece aynı değerklikli iyonlar kullanılmalıdır.

Bir nötral molekülün aktivitesi, herhangi bir seyreltme nedeniyle konsantrasyonda olabilecek bir değışiklikle önemli bir değişime uğramaz. H^+ iyonu konsantrasyonunu ölçmek yerine H^+ iyonu aktivitesini (pH) ölçmek daha iyi bir yoldur [21].

İyonizasyona çözücünün ve sıcaklığın önemli etkileri vardır. Su, kimyacılar için çok önemli bir çözücüdür. Çünkü su yaşamak için gerekli en temel bileşik olup biyokimyasal reaksiyonların hepsi sulu ortamda gerçekleşmektedir. İyonizasyon sabitleri sıcaklıkla önemli ölçüde değışirler. Çünkü iyonların aktiviteleri sıcaklıkla değışir. Bu nedenle iyonizasyon sabitinin tayininde sıcaklığın kontrolü önemlidir [13].

II.1.3. İyonizasyon Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Yöntemler

İyonizasyon Sabitleri'nin tayini için kullanılan bir çok yöntem vardır. Bunlar:

- 1-Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi [13,19,21,22,23]
- 2-Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi Yöntemi (UV-VIS) [13,21,23]
- 3- Termodinamik Yöntemler [13]
- 4- Faz Dengesi Yöntemi [13]
- 5- Raman Spektroskopisi Yöntemi [13]
- 6- Kondüktometrik Yöntem [13,23]

7- Nükleer Magnetik Rezonans Yöntemi (NMR) [13,23]

İyonizasyon sabitini tayin etmek için en çok kullanılan ve en uygun yöntemlerden biri potansiyometrik titrasyon yöntemidir denilebilir. UV-spektroskopi yöntemi bir iyonizasyon sabitinin tayini için genellikle bir çalışma gününün çoğuna ihtiyaç duyarken, potansiyometrik yöntem daha az bir süreye ihtiyaç duyar. Bununla beraber UV-spektroskopi yöntemi, cam elektrodun çalışma sınırlarının dışında olan çok yüksek ve çok düşük pH aralıklarında ve özellikle çok az çözünen bileşiklerin iyonizasyon sabitlerinin tayini için uygundur. UV-spektroskopi yöntemi sadece UV ve görünür ışığı absorbe eden bileşikler için kullanılır. İyonik türler farklı dalga boylarında farklı absorpsiyon maksimumları göstermelidirler. İyonizasyon sabitinin potansiyometrik yöntemle tayininde numune tarafından bağlı olmayan H^+ iyonlarının ölçülmesine karşılık, spektroskopik yöntemde numune tarafından H^+ iyonlarının tutulduğu zamanki spektral kayma ölçülür [13].

Sulu çözeltilerde iyonizasyon sabitlerinin tayini için kullanılan bu yöntemlerin hepsinin ortak özelliği, tayini yapılacak bileşiğin iyonlaşmış türlerinin iyonlaşmamış türlerine oranının kantitatif bir değerlendirmesini esas almasıdır [15].

Bu çalışmamızın konusunu oluşturan pirimidin türevlerinin asitlik sabitlerinin tayini, potansiyometrik yöntem ile gerçekleştirildiğinden, ilerleyen sayfalarda bu yöntem hakkında detaylı teorik bilgi verilmiştir.

II.2. POTANSİYOMETRİK YÖNTEM

II.2.1. pH'nin Teorisi

Hidrojen iyonu aktivitesinin negatif logaritmasına pH denir [17,20,24].

$$pH = - \log a_{H^+} \quad (II-17)$$

Sulu ortamda hidrojen iyonları ile hidroksil iyonlarının molar konsantrasyonları çarpımı sabittir ve

$$K_{su} = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (II-18)$$

eşitliği ile verilir. 25 °C de $K_{su} = 1 \cdot 10^{-14}$ olduğundan,

$$\begin{aligned} pH + pOH &= - \log [H^+] - \log [OH^-] = - \log 10^{-14} \\ pH + pOH &= 14 \end{aligned} \quad (II-19)$$

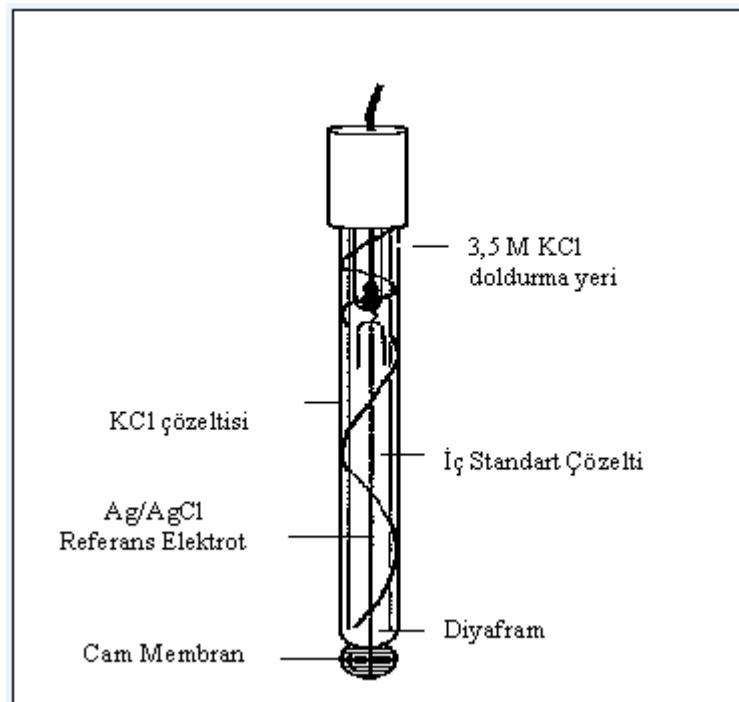
olarak bulunur.

Saf suda $[H^+] = 10^{-7}$ M ve $[OH^-] = 10^{-7}$ M olduğundan $pH = pOH = 7$ 'dir [17,20,24].

Su ve organik çözücü karışımı ortamında yapılan potansiyometrik titrasyonlarda ölçülen pH, su ortamında ölçülen pH'den farklıdır. Bir cam elektrot, su ve organik çözücü karışımı ortamında hazırlanmış bir tamponla kalibre edilip, su ve organik çözücü karışımı ortamlarında ölçümler alınırsa, okunan değerler pH^* ve hesaplanan asitlik sabitleri de pK^* şeklinde gösterilir. Elde edilen pK^* değerleri, kullanım açısından uygun olmalarına rağmen, termodinamik önemden yoksundurlar. Karışık çözücü ortamlarında pH-metre tekrarlanabilir okumalar vermesine rağmen, elde edilen pH^* değerleri ile kimyasal denge arasında bir ilişki kurulamaz. Bu durum pH^* skalalarının geliştirilmesine yol açmıştır. Böylece kısmen sulu ve tamamen susuz ortamları içine alan geniş bir aralıkta, pH^* skalaları oluşturulabilir. Farklı çözücüler için elde edilen pH^* değerleri, birbirleriyle veya sulu ortamda elde edilen pH değerleri ile karşılaştırılmazlar [25,26].

II.2.2. Cam Elektrot

Cam elektrot, hiç kuşkusuz hidrojen iyonları için en önemli indikatör elektrottur. Cam elektrodun içinde pH'si belli bir standart çözelti vardır. Bu cam elektrot, pH'si ölçülecek çözeltiye daldırıldığında, iki çözeltinin ara yüzeyinde kalan ince cam zarda bir potansiyel farkı oluşur. İç çözeltinin potansiyeli sabit olduğundan, çözeltinin pH'si zarda oluşan potansiyel farkından yararlanarak bulunur [1,13,19,21,22,27].



Şekil II-1: Cam Elektrot

Cam elektrot bilimsel araştırmalarda ve sınavi işlerde en fazla kullanılan universal bir pH elektrodu olmasına rağmen bazı dezavantajları vardır. Örneğin çok asidik çözeltilerde okuması gerekenden büyük, çok bazik çözeltilerde ise okuması gerekenden daha küçük değerler vermesi bu elektrodun bir dezavantajdır [13,20,21].

Bir cam elektrot için en iyi pH çalışma aralığı $2 < \text{pH} < 11$ 'dir. Yukarıda Şekil II-1'de bir cam elektrot gösterilmiştir.

II.2.2.1. Cam Elektrodun Kalibrasyonu ve Kullanılan Standartlar

Cam elektrot çalışma öncesinde iki ayrı standart tamponla kalibre edilmelidir. Kalibrasyon için kullanılacak olan standart primer çözeltilerin seçiminde bazı noktalara dikkat edilmesi gerekir. Örneğin çalışma çözeltisinin pH değeri mutlaka bu primer standartların pH değerinin arasında yer almalıdır. Ayrıca bu tampon çözeltilere daldırılan elektrodun dengeye gelmesi için bir müddet beklenmeli ve pH-metre, bu standartların pH değerlerine göre ayarlanmalıdır. IUPAC-NBS kurallarına göre, elektrodun pH'si 4,00 ve 9,00 olan iki tamponla kalibre edilmesi gerekir. Bu standart çözeltilerin pH'leri pH-metreye okutulur. pH-metre otomatik olarak Şekil II-2'de verilen $E \text{ (mV)} - \text{pH}$ grafiğini çizer ve elde edilen doğruya ait eğim ve regrasyon değerini ($R = 0,999$ gibi) verir. Artık pH ölçümlerine bu işlemden sonra geçilebilir. Eğim ile okunan pH değerleri arasındaki ilişki II-20'deki denklemle verilmiştir [1,19,22,25,27].

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{standart}} - (E - E_{\text{standart}}) / \text{Eğim} \quad (\text{II-20})$$

Nernst Denklemi;

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{II-21})$$

olduğuna göre, pH'nin tanımı denklemde yerine yazılıp, $n = 1$ olarak alınırsa,

$$E = E^0 - \frac{R'T}{F} \text{pH} \quad (\text{II-22})$$

denklemini elde edilir. Burada E^0 , sıcaklığa bağlı bir sabit olup referans potansiyeldir. $2,303 RT / nF$ Nernst eğim faktörü olup, 298 K için değeri 0,0592'dir. Bu denklemde de görüldüğü gibi doğrunun eğimi sadece mutlak sıcaklığa bağlıdır. R: Gaz Sabiti, T: Kelvin cinsinden sıcaklık, F: Faraday Sabiti, $n = 1$ 'dir. Gerçek elektrotlar Nernst eğimini her zaman sağlayamazlar. Bu nedenle için içine duyarlılık faktörü (sensitivity : s) girer.

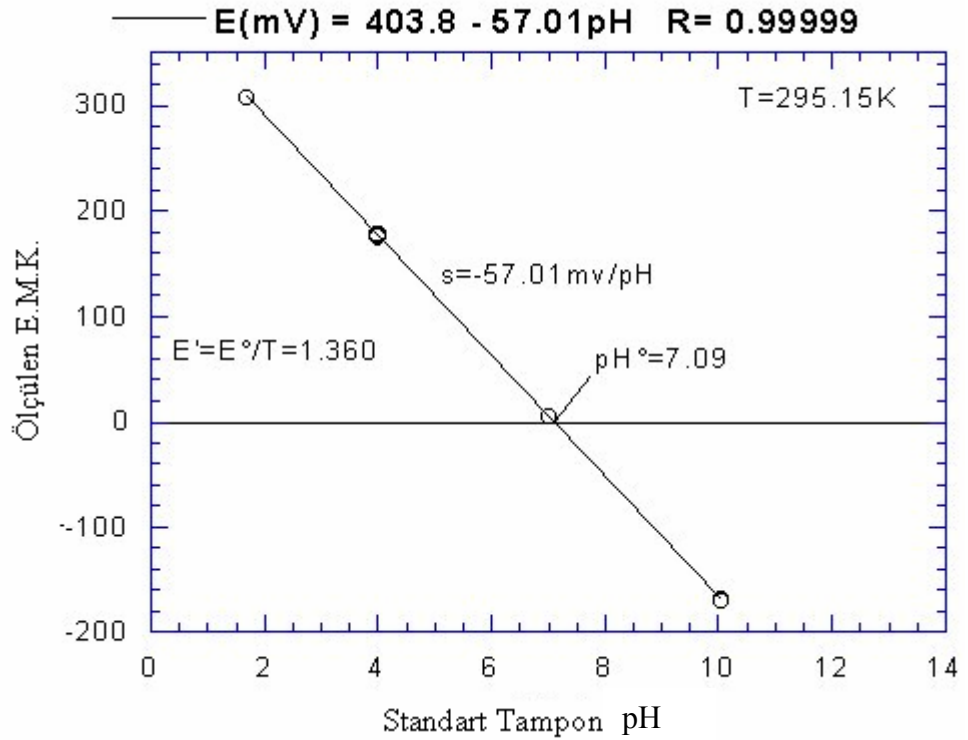
Nernst denklemindeki E^0 ifadesi yerine $E' T$ ifadesinin yazılması elektrodun kalibrasyon işlemini daha da kolaylaştırır. Bu durumda çalışma denklemi,

$$E = E' - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (II-23)$$

şeklini alır. pH değeri bilinen iki çözeltinin EMK'nin ölçülmesinden yararlanılarak E' ve s 'nin değeri bulunur. E (mV) - pH arasında çizilen grafikten Şekil II-2'de görülen bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi s 'yi ve y eksenini kestiği nokta ise E' değerini verir. Bu durumda II-23 denklemi,

$$pH = \frac{E' - E}{s} \quad (II-24)$$

şeklinde ifade edilir [13,19,22,25,27,28].



Şekil II-2: Cam Elektrot Kalibrasyonu için Çizilen E(mV)-pH Grafiği

II.2.2.2.Cam Elektrotlarla pH Ölçümünü Etkileyen Hatalar

pH-metrenin her yerde bulunması ve cam elektrodun genel uygulanabilirliği, kimyacıların böyle cihazlarla yapılan ölçümlerin kesinlikle doğru olduğu gibi bir fikre kapılmalarına yol açmıştır. Elektrodun kullanımı ile ilgili kesin sınırlamaların olduğu gerçeği bilinmelidir ve bunların bazıları aşağıda sıralanmıştır [20]:

- 1- Alkali Hatası: Normal bir cam elektrot, pH'nin 9'dan büyük olduğu durumlarda, alkali metal iyonlarına duyarlıdır ve düşük pH okumaları verir [13,18,20].

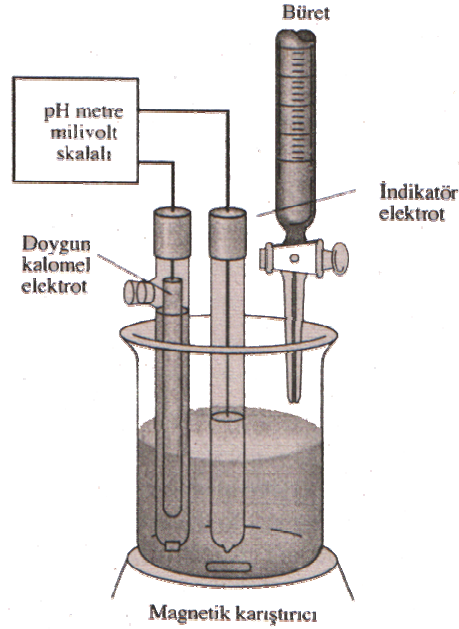
- 2- Asit Hatası: pH yaklaşık 0,5'ten düşük olduğunda, cam elektrotla elde edilen değerler olması gereken değere göre biraz yüksektir [13,18,20].
- 3- Dehidrasyon: Su absorplamış camlara higroskopik cam denir. Bir cam elektrot pH elektrodu olarak kullanılmadan önce membranın iki yüzeyi de hidratlaşmış olmalıdır. Higroskopik olmayan camlar pH'ye duyarlılık göstermezler. Higroskopik camların pH'ye duyarlılıkları, eğer bir desikatörde saklanarak suyunu kaybederlerse yok olabilir. Fakat bu etki tersinirdir ve cam elektrot suya daldırılarak pH'ye duyarlı hale getirilebilir. Yani elektrodun susuz kalması ve gereken koşullarla saklanmaması elektrodun hatalı çalışmasına sebep olabilir [20].
- 4- Düşük İyonik Şiddetli Çözeltilerdeki Hatalar: Göl ve nehir suları gibi düşük iyonik şiddetli numunelerin pH'leri ölçüldüğünde, önemli ölçüde hataların (1 veya 2 pH birimi kadar) ortaya çıkabileceği bulunmuştur [20].
- 5- Temas Potansiyelindeki Değişme: Bir düzeltmenin yapılamadığı belirsizliğin başlıca sebebi standart ve numune çözeltilerinin bileşimlerdeki farklılardan kaynaklanan temas potansiyelindeki değişimdir [20].
- 6- Standart Tamponun pH'sindeki Hata: Kalibrasyon için kullanılan tamponun hazırlanmasındaki herhangi bir yanlışlık veya saklama esnasında tamponun bileşimindeki değişiklik, pH ölçümlerinde bir hataya sebep olabilir. Tamponların organik bileşenleri üzerine bakterilerin etkisi, tamponların bozunmasının yaygın bir tanımıdır [20].
- 7- Asimetri Hatası: Camın iki yüzeyinin üretim esnasında birbirinin aynı yapılamamasından, dış yüzeyin kullanım sırasında mekanik olarak aşınmasından veya kimyasal olaylarla zamanla değişmesinden kaynaklanır [20].

II.2.3. Potansiyometrik Titrasyon [13,18,19,21,22,23,29,30,31]

Titrant hacminin fonksiyonu olarak bir indikatör elektrodun potansiyelini ölçme olayı potansiyometrik titrasyon olarak adlandırılır. Şekil II-3'te bir potansiyometrik titrasyon sistemi görülmektedir. Potansiyometrik titrasyon her titrant ilavesinden sonra hücre potansiyelinin ölçülmesi (milivolt veya pH birim olarak) esasına dayanır. Dönüm noktasından önce ve sonra titrant ilavesi fazla miktarlarda, dönüm noktası civarında ise azar azar yapılmalıdır.

Potansiyometrik titrasyon yöntemi nötralleşme, yükseltgenme – indirgenme, çökeltme ve kompleks oluşumu tepkimelerine uygulanabilir. Ayrıca bir indikatör

renginin ayırt edilemeyeceği renkli, bulanık, kirli ve çok seyreltik çözeltilerde potansiyometrik titrasyon kolaylıkla uygulanabilir. Bununla birlikte bu yöntem pH'nin izlenmesine dayalı bir yöntem olduğundan, pH'deki beklenmeyen bir değişiklik (pH değerinin yükselmesi beklenirken aniden düşmesi gibi) yan tepkimelerin veya hidroliz gibi bozucu tepkimelerin ortaya çıkarılmasını kolaylaştırır.



Şekil II-3: Potansiyometrik Titrasyon Düzeneği

Birçok ligandın özellikle bazik özelliğe sahip ligandların değişik metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri, pH ölçülerek yapılan potansiyometrik titrasyon tekniği ile kolaylıkla ve kısa bir sürede tayin edilebilir.

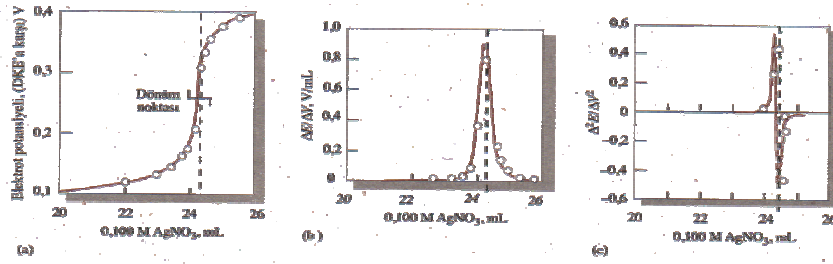
Titrasyon sonunda elde edilen verilerden yararlanılarak, absis eksenine ilave edilen titrantın hacmi, ordinat eksenine de EMK ya da pH değişimleri konularak bir titrasyon eğrisi çizilir. Bu eğrinin görünüşü Şekil II-4a'dan da görüldüğü gibi S-harfi (sigmoid) biçimindedir. Ekvivalens (eşdeğerlik) noktası, eğri üzerinde bir dönüm (infleksiyon: sıçrama) noktası ile kendini gösterir.

Ekivalens noktasındaki titrant hacminin yarısına karşılık gelen nokta ortamda titre edilen türün tam yarısının nötralleştiği diğer yarısının ise nötralleşmediği noktadır. Diğer bir ifade ile ekivalens nokta ve başlangıç noktasının tam ortasına tekabül eden noktada, nötralleşmiş ve nötralleşmemiş türlerin konsantrasyonları eşittir. Bu nedenle bu noktadaki pH değeri, II.7a ve II.8a denklemlerinden de görüldüğü gibi pK_a değerine eşittir. Bu düşünce Henderson-Hasselbalch denkleminin temelini oluşturur.

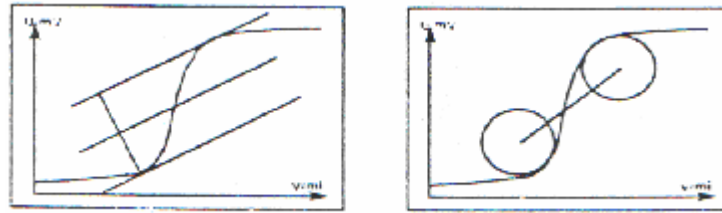
II.2.3.1. Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi Üzerinde Dönüm Noktasının

Tayini [1,16,21,32,33]

Bir potansiyometrik titrasyonun dönüm noktasını tayin etmek için, çeşitli yöntemler kullanılabilir. En basit olanı Şekil II-4a' daki gibi titrant hacmine karşı potansiyelin doğrudan grafiğe geçirilmesidir. Eğrinin sıçrama yaptığı bölgenin orta noktası gözle tespit edilir ve dönüm noktası olarak alınır. Bu orta noktayı hesaplamak için Şekil II-5' te görülen çeşitli grafiksel metotlar (tanjant yöntemi, çember yöntemi vb.) önerilmiştir.



Şekil II-4: (a) Titrasyon Eğrisi (b) 1. Türev Yöntemi (c) 2. Türev Yöntemi



Şekil II-5: (a) Tanjant Yöntemi

(b) Çember Yöntemi

Fakat bu işlemlerle dönüm noktasının doğru bir şekilde tayin edilip edilmediği şüphelidir.

Dönüm noktası tayini için ikinci bir yaklaşım, Şekil II-4b'de verildiği gibi, birim titrant hacmine karşı potansiyeldeki değişimi ($\Delta E/\Delta V$: birinci türev) hesaplamaktır. Bu verilerin ortalama hacmin (V) bir fonksiyonu olarak grafiği, dönüm noktasına karşılık gelen maksimum gösteren bir eğri verir. Şekil II-4c'de bir başka yol olan verilerin ikinci türevinin ($\Delta^2 E/\Delta V^2$) titrant hacmine karşı grafiğinin çizimi görülmektedir. İkinci türev verileri, dönüm noktasında işaret değiştirir. İkinci türev verilerinin titrant hacmine karşı çizilmesiyle elde edilen grafiğin x (V) eksenini kesim noktasından dönüm noktası tayin edilir.

II.2.3.2.Potansiyometrik Yöntemin Pratik Açısından Diğer Önemli

Detayları [13,16,18]

Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile çalışırken dikkat edilmesi gereken önemli noktalar aşağıda belirtilmiştir:

- 1- Çalışma çözeltisine ilave edilen titrant hacminin doğru ölçülmesi son derece önemlidir. Bu nedenle mikropipet yardımıyla titrant ilavesi tercih edilmelidir.
- 2- Titrant olarak kullanılan çözelti özellikle bir baz ise ve bir büretten ilave edilecekse, CO₂ gazının ortama girme tehlikesine karşı sistem korunmalıdır.
- 3- Alkali titrant olarak NaOH veya KOH tercih edilmeli ve titrant konsantrasyonu titre edilen türün konsantrasyonundan en az 10 kat kuvvetli olmalıdır. 0,10 M'lık konsantrasyonun titrant için uygun bir konsantrasyon olduğu söylenebilir. Titrant ilavesiyle çalışma çözeltisinin seyreltilmesi bazı hatalara sebep olur.
- 4- Potansiyometrik titrasyon yöntemiyle dissosiasyon sabiti tayin edilecek türün konsantrasyonu 10⁻⁴ M'dan büyük olmalıdır. Çünkü ekivalens noktadaki pH ancak bu konsantrasyon sınırında büyük bir sıçrama yapabilir. Fakat günümüzde çeşitli paket programlar (TITFIT [34], SUPERQUAD [35], BEST [36], PKAS [37] vb.) yardımıyla 1.10⁻⁷ M mertebesinde çözeltiler kullanılarak elde edilen titrasyon verilerinden dissosiasyon sabitleri kolayca hesaplanabilmektedir.
- 5- pK_a değeri 11 civarında olan türlerin cam elektrot kullanılarak yapılan potansiyometrik titrasyonları zor titrasyonlardır. Bu zorluk alkali hatasından kaynaklanmaktadır. Hidrojen iyonu konsantrasyonu düşük olduğu zaman (pH > 9,00) cam elektrot pH'yi olduğundan düşük gösterir. Çünkü cam elektrodun jel tabakasındaki bir kısım hidrojen iyonlarının yerini alkali metal iyonları alır. Bu zorluğun önüne geçebilmek için pK_a değeri 11'in üzerinde olan türlerin konsantrasyonları 1.10⁻² M'dan daha küçük olmamalıdır.
- 6- Titrasyonun yapıldığı mekanda hava akımı olmamalıdır.
- 7- Cam elektrot içinde kullanılan referans elektrottaki gümüş, ışığa karşı duyarlıdır. Bu nedenle sistemin kurulduğu yer, direkt güneş ışığı almamalıdır.

- 8- Çalışma çözeltilisinde mevcut olan türlerin aktivite katsayılarını sabit tutabilmek için sabit bir iyonik şiddet ortamında çalışılmalıdır.

II.2.4. Termodinamik Fonksiyonlar

Herhangi bir reaksiyonun denge sabiti (K) ile serbest enerji değişimi (ΔG) arasında ;

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (II-25)$$

$$\Delta G = - RT_{2,303} \log K \quad (II-26)$$

$$\Delta G = RT_{2,303} pK \quad (II-27)$$

şeklinde bir bağıntı vardır [32].

Aynı zamanda serbest enerji değişimi ;

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (II-28)$$

dir. Denge sabiti K'nın doğal logaritmasının sıcaklığa göre türevi alındığında,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (II-29)$$

eşitliği elde edilir. II-25 ve II-28 denklemleri birleştirilerek,

$$\Delta G = - RT \ln K = \Delta H - T \Delta S \quad (II-30)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin her iki tarafı da (-RT) ile bölünürse,

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (II-31)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik $y = ax + b$ şeklinde bir doğru denklemi olarak düşünülür ve $\ln K$ ifadesi $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse, eğimi $-\Delta H/R$ ve $(1/T)$ eksenini kesim noktası $\Delta S/R$ olan bir doğru elde edilir [28,38,39,40]. Bu eşitliklerde;

ΔG = Gibbs serbest enerji değişimi

ΔH = Entalpi değişimi

ΔS = Entropi değişimi

K = Denge sabiti

R = İdeal gaz sabiti

T = Mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Kararlılık sabitleri, ΔG değerlerinin bir ölçüsüdür. Kompleks oluşum reaksiyonunun entropi değişimi ΔS , aynı reaksiyonun kararlılık sabiti ve entalpi değişiminden faydalanılarak bulunur. Reaksiyonun ΔH 'si ise, kalorimetrik yolla bulunabileceği gibi değişik sıcaklıklarda kararlılık sabitlerinin tayin edilmesi ile de hesaplanabilir [14].

Şelatlaşma ligandları şelatlaşmanın olmadığı sistemlere göre daha büyük kararlılık sabitine sahiptirler. Şelat halkasının büyüklüğü arttıkça kararlılık azalır. Çünkü $-RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$ eşitliğine göre ΔH daha pozitif, ΔS daha negatif değerler alır. Bu da kararlılık sabitinin değerini büyütür. Deneysel olarak tayin edilen entalpi değişimleri kararlılık sabitinde gözlenen büyüme için yeterli bir delil değildir. Entropi değişimlerinin de göz önüne alınması gerekir. Kararlılık sabitleri ve entalpi değişimleri verilerinden hesaplanan ΔS değerlerinin negatif yöndeki artışı, şelatlaşmadaki artışa işaret eder [41].

Tablo II-1: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ Eşitliğinde ΔG 'nin İşaret Değişimi [38,42]

ΔH	ΔS	ΔG
+	+	Reaksiyon yüksek sıcaklıkta kendiliğinden yürür. Düşük sıcaklıklarda ters yöndeki reaksiyon kendiliğinden yürür.
+	-	ΔG daima pozitiftir. Reaksiyon tüm sıcaklıklarda ters yönde kendiliğinden yürür.
-	+	ΔG daima negatiftir. Reaksiyon tüm sıcaklıklarda kendiliğinden yürür.
-	-	Reaksiyon düşük sıcaklıklarda kendiliğinden yürür. Yüksek sıcaklıklarda ters yöndeki reaksiyon kendiliğinden yürür.

II.4. KOORDİNASYON KİMYASI

II.4.1. Kompleksler Hakkında Genel Bilgi

Koordinasyon kimyasının kendine özgü bir dili vardır. Bu nedenle bu bölümde önce koordinasyon kimyasında sıkça karşılaşılan terimler ve genel bilgiler özetlenecektir.

Merkez Atomu veya Merkez İyonu: Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon, merkez atom veya merkez iyon denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlardır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde elektrostatik çekim kurallarına göre negatif yüklü bir iyon yer almaz. Merkezde daima metal atomu veya bu metalin tek atomlu katyonu bulunur. Yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden, merkez atomları veya iyonları Lewis asididirler [43].

Ligand: Merkez atomuna bağı olan nötral molekül veya anyonlara ligand denir. Ligandlara örnek olarak NH_3 , H_2O , CO gibi nötral moleküller, Cl^- , OH^- , CN^- gibi anyonlar verilebilir. Merkez atomuna bağı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü iyon yoktur. Ligand moleküllerinde merkez atoma bağlanan atoma donör (elektron verici) atom denir. Bu sözcüğün kullanılmasının nedeni ligandların Lewis bazı olarak elektron çifti verdiklerinin düşünülmesinden kaynaklanır [20, 43].

İç Koordinasyon Küresi: Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağı ligandların oluşturduğu bölgeye iç koordinasyon küresi denir. Bileşiklerin formülleri yazılırken iç koordinasyon küresini oluşturan atom ve moleküller köşeli parantez içine alınır. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ve $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ örneklerinde olduğu gibi iç koordinasyon küresi sırasıyla nötral, pozitif yüklü ve negatif yüklü olabilir [43].

Dış Koordinasyon Küresi: İç koordinasyon küresinin dışında yer alan, ve çözücü molekülleri tarafından oluşturulan bu küreye dış koordinasyon küresi denir [43].

Koordinasyon Sayısı: Merkez atomuna bağı donör atomların sayısına koordinasyon sayısı denir. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ örneklerinde nikel ve bakırın koordinasyon sayısı dört, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ örneğinde demirin koordinasyon sayısı altıdır. Değerlik ile koordinasyon sayısı farklı anlamlar taşır. Yukarıdaki örnekte koordinasyon sayısı dört olan komplekslerde nikelin değeri 0, bakırınki +2'dir [20,44].

Tek Dişli (monodentate) ve Çok Dişli (multidentate) Ligandlar: Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlandıklarından böyle ligandlara tek dişli ligand denir. Tek dişli ligandlara NH_3 , CO , F^- örnek verilebilir. İki veya daha fazla sayıda donör atom bulunan ligandlar iki veya daha çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlandıkları için iki dişli, üç dişli... çok dişli ligand adını alırlar. Etilendiamin molekülü, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, her bir azot atomundan bir elektron çifti verebilir. Bu molekül iki dişli bir ligandır [14, 43].

Şelatlaşma: Hidrojen katyonu bağlayabilen bir tür metal iyonlarını da bağlayabilme özelliğine sahiptir. Bir organik molekül metal iyonunu en az iki bağla bağlayabiliyorsa meydana gelecek olan molekül hem çok büyüktür hem de halkalı bir yapı oluşturur. Bu bileşiğe şelat, bu olaya da şelatlaşma denir [20, 43, 44].

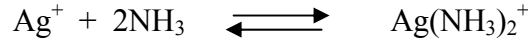
Şelat Ligandları: Bir metal ile birden fazla bağ oluşturabilen iki veya daha çok dişli ligandlara şelat ligandları denir. Tek dişli ligandlar ise şelat ligandı oluşturamazlar. Şelat ligandlarında genellikle nükleofil olan atomlar O, S, N atomlarıdır [43,44,45].

Şelat Kompleksleri: Şelat ligandlarının oluşturduğu komplekslere şelat kompleksleri denir. Şelat ligandları bütün metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler [45].

Polinükleer Kompleksler: Çok dişli ligandlar basit kompleksler oluşturamazlar. Bu tip ligandların iki veya daha fazla metal atomu ile koordine olarak oluşturduğu komplekslere polinükleer kompleks denir [43,44,45].

Karışık Ligand Kompleksleri: Eğer tek bir metal atomu birden fazla ligand (su bağlamamış ligand) ile koordine olursa, karışık ligand kompleksleri oluşur. Genellikle karışık ligand kompleksleri tek dişli ligand ve çok dişli ligand komplekslerinin her ikisini birden içerebilir. Fakat karışık kompleksin fiziksel ve kimyasal özellikleri, her bir ana kompleksin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden farklıdır [43,44,45].

Kompleks Kararlılık Sabiti: Basit bir iyon bir veya birden fazla iyon veya nötral molekülle yeni bir iyon oluşturursa, oluşan bu iyon kompleks iyon adı verilir. Bu kompleks iyonlar kararsızdır. Az veya çok bir dereceye kadar kendilerini oluşturan iyon veya moleküllere dissosie olurlar. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ kompleks iyonunun oluşum denge reaksiyonu :



olup, oluşum denge sabiti K :

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (\text{II-51})$$

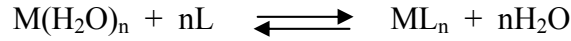
eşitliği ile ifade edilir. K'nin değeri kompleks iyonun kararlılığının bir ölçüsüdür. K değeri ne kadar büyük ise kompleks iyon o kadar karardır. Bu nedenle K, kararlılık sabiti olarak ifade edilir [46].

Koordine Bağ: Bir elektron çiftinin merkez iyon ile ligand tarafından ortaklaşa kullanılması sırasında, paylaşılan her iki elektron ligand tarafından verildiği için meydana gelen bağ koordine kovalent bağ adını alır. Meydana gelen bileşiğe ise koordinasyon bileşiği denir [46].

II.4.2. Metal-Ligand Kompleksleşme Teorisi

Bir metal iyonu bilinen değerliğinin dışında başka bir değerliğe de sahiptir. Sahip olduğu bu değerlik ona diğer iyon veya moleküllerle birleşme imkanı sağlar. Metal iyonunun birleştiği diğer iyon ve moleküllere ligand denildiğini biliyoruz [46].

Sulu çözeltide bulunan metal iyonları su molekülleri ile etkileşime girer. Etkileşime girmiş bu türler oksijen atomu aracılığıyla iyonik türlere bağlanarak, elektron çiftlerinin yardımıyla koordine bağ oluştururlar. Çözelti ortamında bulunan basit metal atomları su ile bir aqua-kompleks oluşturur. Yani oluşan bu komplekste su molekülleri bir ligand gibi davranır. Çözeltideki aqua-metal komplekslerinin özel ligandlarla kompleks oluşturması, su bağlamış (hidratlaşmış) moleküllerin ligand molekülleri ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelir. Bir metal iyonu (M) ile bir ligandın (L) kompleksleşme reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilir [41] :

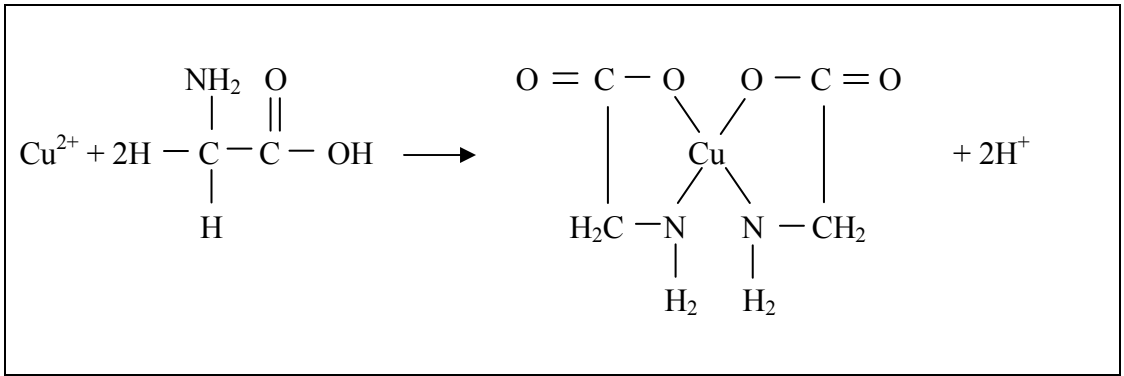


Ligandı merkez katyona bağlayan bağın karakteri kovalenttir. Kovalent bağ, bir elektron çiftinin merkez iyonu ile ligand tarafından ortaklaşa kullanılması sonucu ortaya çıkar. Paylaşılan her iki elektron ligand tarafından verildiği için meydana gelen bağ koordine bağdır. Meydana gelen bileşiğe ise koordinasyon bileşiği denir. Maksimum ligand sayısı merkez iyonun koordinasyon sayısıdır. Elektron çifti ligand tarafından sağlandığından, bir molekülün ligand gibi davranabilmesi için en az bir çift paylaşılmamış elektron çiftine sahip olması gerekir. Bütün anyonlar bu koşulu sağlarlar ve ligand gibi hareket ederler. Ligand tarafından verilen elektronları kabul etme eğilimi ise katyondan katyona değişir. Bir katyonun en iyi elektron alıcısı olabilmesi için aşağıdaki özelliklerin tümünü sağlaması gerekir [46].

- a) +2, +3, +4 gibi yüksek değerliğe sahip olmalıdır.
- b) Atom çapı küçük olmalıdır.
- c) d orbitalleri tam dolu olmamalıdır.

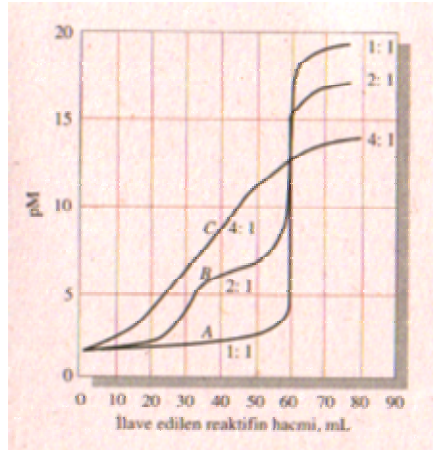
Katyonun değerliğinin büyük, atom çapının küçük olması, elektronların daha güçlü çekileceği anlamına gelir. d orbitallerinin tam dolu olmaması ise elektronların yerleşebileceği bir boşluğun var olması demektir. Bu durumda en iyi elektron kabul eden katyonlar, periyodik sistemdeki B grubu elementleridir. IA ve IIA grubunda bulunan katyonların atom çaplarının büyük ve yarı dolu orbitallerinin olmaması nedeniyle, bunlar zayıf elektron alıcısıdır. Bu nedenle kompleks bileşiklerinin sayısı çok azdır [46].

Koordinasyon sonucunda oluşan türler elektrikçe pozitif, nötral veya negatif olabilir. Kompleks oluşumuna dayanan titrimetrik yöntemler bir yüzyıldan daha uzun zamandır kullanılmasına rağmen, ancak 1940'lı yılların başlarından itibaren analitik uygulamalarda yaygın olarak kendini göstermiştir. Bu yöntemler daha çok şelatlar olarak adlandırılan özel koordinasyon bileşikler ile ilgilidir. Tek bir ligandın iki veya daha çok elektron veren grubu, bir metal iyonu ile koordine olarak beşli veya altılı heterosiklik halka oluşturur ve bir şelat meydana getirir. Glisinin bakır kompleksi bu duruma bir örnektir. Bakır, glisin bileşiğindeki karboksil grubunun oksijen atomuna ve amin grubunun azot atomuna bağlanmıştır. Kovalent bağ oluşturacak iki grubu bulunan glisin, çok dişli bir ligandır [20].



Şekil II-6: Glisin Molekülünün Bakır kompleksi

Dört veya altı elektron çiftine sahip grup içeren çok dişli ligandların, benzer tek dişli ligandlara göre iki üstünlüğü vardır. Bu tip ligandların katyonlarla tamamen reaksiyona girerek daha keskin dönüm noktaları oluşturmaları ve metal iyonları ile tek basamakta reaksiyona girmeleri bu ligandların üstün yanlarıdır. Halbuki tek dişli ligandlarla kompleks oluşumu sırasında çoğunlukla iki veya daha çok ara ürün oluşur [20].



Şekil II-7: Kompleks Oluşum Titrasyonları İçin Eğriler

Tek basamaklı reaksiyonların üstün yanları Şekil II-9'daki titrasyon eğrilerinde açıkça görülmektedir. Şekil II-9'daki her bir titrasyon eğrisi toplam denge sabiti 1.10^{20} olan bir reaksiyona aittir.

A eğrisi: Koordinasyon sayısı dört olan metal iyonu (M) ile dört dişli ligand D'nin MD kompleksini oluşturduğu bir reaksiyona aittir. Pratik olması açısından burada yükler gösterilmemiştir.

B eğrisi: M'nin iki dişli ligand B ile iki basamakta oluşturduğu MB_2 kompleksleşme reaksiyonuna aittir. İlk basamak için oluşum sabiti 1.10^{12} olup, ikinci basamak için oluşum sabiti 1.10^8 dir.

C eğrisi: Basamak oluşum sabitleri sırasıyla 1.10^8 , 1.10^6 , 1.10^4 ve 1.10^2 olan dört basamakta MA_4 oluşturan tek dişli ligand A ile ilgilidir.

Bu eğriler, tek basamakta oluşan bir reaksiyon için elde edilen dönüm noktasının çok daha keskin olduğunu gösterir. Bu sebepten dolayı çok dişli ligandlar genellikle kompleks oluşum titrasyonlarında tercih edilirler [20].

II.4.3. Komplekslerde Kararlılık

Bir kompleksin kararlılığı ortamın pH'sine ve metal iyonunun büyüklüğüne bağlıdır. Metal iyonları elektron alıcısı (elektrofil), ligand iyonları ise elektron vericisi (nükleofil) olarak hareket ederler. Nükleofil dişlerin proton bağlamış olması, ligandın elektron verme özelliğini zayıflatır. Bu durumda metal iyonunun ligand ile oluşturacağı bağın kuvveti nükleofil dişinin proton bağlamış veya bağlamamış olmasına yani ortamın pH'sine bağlıdır. Ligandın diş atomlarının serbest hale geçebilmesi için ortamın daha bazik karakterde olması gerekir. pH değeri arttıkça ligand dişlerinin elektron verme özelliği de artar. Çünkü ligand dişleri elektrofil olan metali daha çok kavrar ve dolayısıyla oluşan kompleks daha kararlı olur. Her kompleksin en kararlı halde bulunduğu belli bir pH değeri vardır. Metal iyonunun en serbest olduğu ve ligandın en büyük negatif yüke sahip olduğu pH değerinde oluşacak kompleks en kararlı komplekstir. Sıfırdan büyük olan toplam kararlılık sabiti, çözeltilerde kompleksin varlığının en büyük kanıtıdır [14].

Bir asidin asitlik sabiti pK_a 'nın değeri, o asidin gücü hakkında nasıl bir fikir veriyorsa, kompleks kararlılık sabitleri de kompleksler hakkında önemli bilgiler verir. Örneğin dış küre kompleksleri (iyon çiftleri), elektrostatik kuvvetler aracılığıyla oluşurlar. Dış küre komplekslerinin kararlılık sabitleri, ortamın iyonik şiddetine ve iyonların yüküne bağlıdır. Dış küre assosiasyonuna bağlı bu değerler, iç küre assosiasyonlarının kuvvetini ölçmede kolaylık sağlar. Kararlılık sabiti K'nin,

- a) $K < 10^2$ durumunda zayıf bir assosiasyonun varlığı (büyük olasılıkla dış küre assosiasyonu)
- b) $K \approx 10^5$ civarında olması, nispeten güçlü bir assosiasyonun varlığı (büyük olasılıkla iç küre assosiasyonu)
- c) $K > 10^8$ durumunda güçlü bir assosiasyonun varlığı (büyük olasılıkla şelatlaşma)

anlaşılır [46].

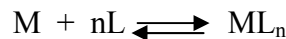
Yukarıda görüldüğü gibi şelatların kararlılık sabitleri komplekslerin kararlılık sabitlerinden çok daha büyüktür. Şelatlardaki bağlanma gücünün daha yüksek olmasının nedeni hem termodinamik hem de kinetik açıdan açıklanabilir. Birbirine yakın iki pozisyondan bağlama merkezine sahip iki dişli ligand ile birer bağlama merkezine sahip iki tek dişli ligand arasında termodinamik açıdan farklılıklar vardır. Şelat oluşturacak ligandın metal iyonunu ard arda bağlamasındaki entropi değişimi, tek dişli ligandların her birinin metal iyonunu bağlamasındaki entropi değişiminden daha düşüktür. Bu durum şelatlarda bir düzenin kurulduğuna işaret eder. Ligandın ilk bağlama merkezinin iyonla bağlanması, ligandın ikinci bağlama merkezini iyonla yakınlaştırır. Bunun sonucunda ikinci merkez hızlı bir şekilde metal iyonunu kendisine bağlayabilir. Bu durum ise olayı kinetik açıdan açıklar [47].

İyonizasyon dengeleri ile ligandların metal bağlama dengeleri temelde birbirine benzemesine rağmen, bu iki denge arasında bir takım farklılıklar vardır [20].

Bunlar:

- 1- İyonizasyon bir dissosiasyon olayıdır. Dissosiasyon sabitleri negatif logaritmlar (pK) şeklinde ifade edilir.
- 2- Bir ligandın metal bağlanması bir assosiasyon olayıdır. Oluşan kompleksin kararlılık sabitleri logaritmik olarak ($\log K$) ifade edilir.

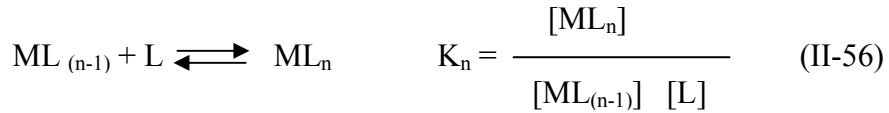
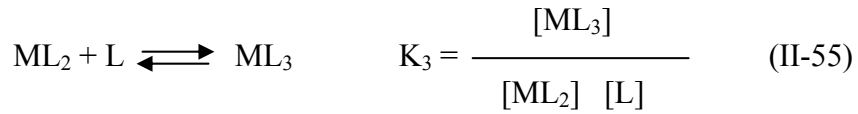
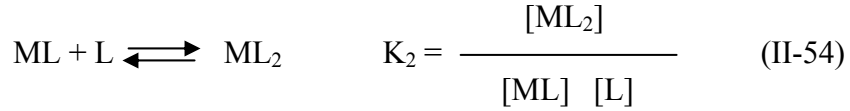
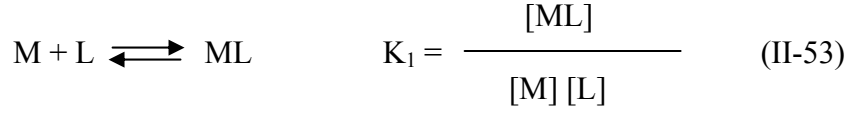
ML_n türündeki bir kompleksin oluşum reaksiyonu :



şeklinde olup, stokiyometrik toplam kararlılık sabiti β_n ,

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \quad (II-52)$$

ifadesi ile verilir. β_n dengesi, ML_n kompleks türünün bir basamakta oluştuğunu gösterir. Bir kompleks türünün basamaklar üzerinden oluştuğu düşünülür ve ara basamak kararlılık sabitleri K_n ile gösterilirse, her bir basamak için aşağıdaki dengeler yazılabilir [41].

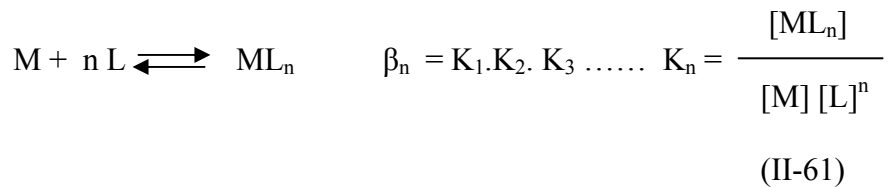
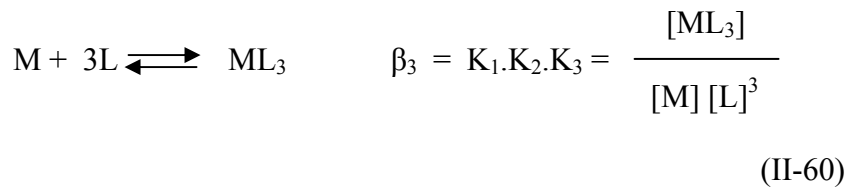
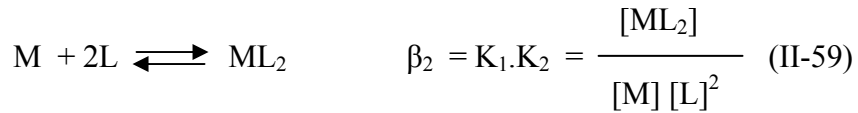
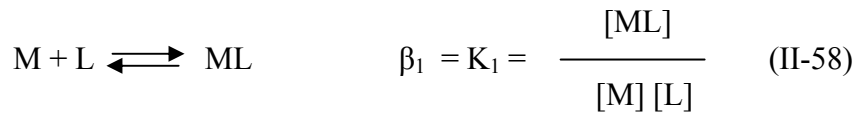


$K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ değerlerinin her biri stokiyometrik ara basamak kararlılık sabitidir.

Toplam kararlılık sabiti, β_n , ile ara basamak kararlılık sabitleri arasındaki ilişki ;

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n \quad (II-57)$$

şeklinde verilir.



ifadeleri yazılabilir [41].

Denge sabitlerinin sayısal değeri sadece sıcaklığa bağlıdır. Dengeyi oluşturan bileşenler konsantrasyonlar cinsinden yazılmış ise, elde edilen denge sabitine konsantrasyonlar cinsinden denge sabiti (stokiyometrik denge sabiti) denir. Aktiviteler cinsinden yazılan denge sabitine ise, termodinamik denge sabiti denir [20].

Bu durumda ML_n kompleksi için ara basamaklar cinsinden yazılan termodinamik denge sabiti K_n ;

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{(n-1)}] [L]} \cdot \frac{(f_{ML_n})}{(f_{ML_{(n-1)}} \cdot f_L)} \quad (II-62)$$

Termodinamik toplam kararlılık sabiti, β_n ,

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \cdot \frac{(f_{ML_n})}{(f_M) \cdot (f_L)^n} \quad (II-63)$$

eşitlikleriyle ifade edilir [41]. Köşeli parantez içindeki terimler, söz konusu türlerin konsantrasyonunu, f terimleri ise söz konusu türlerin aktivite katsayılarını gösterir.

Herhangi bir sıcaklıkta çözeltideki komplekslerin oluşumu için denge sabitleri, ya aktivitelerin oranı olan termodinamik veya konsantrasyonların oranı olan stokiyometrik kararlılık sabitleri cinsinden hesaplanır [48]. Aktivite oranları cinsinden hesaplanan kararlılık sabitleri iyonik şiddete bağlı değildir. İkinci durumda ise bu oran ancak belirli bileşime sahip bir çözelti için geçerli olabilir. Özellikle çeşitli komplekslerin bulunduğu bir ortamda, termodinamik kararlılık sabitlerinin değerini tam olarak tayin etmek zordur. Bu nedenle termodinamik sabitleri hesaplamaktansa, sistemdeki komplekslere, çözücü moleküllerine ve ortamdaki iyonlara göre bir türün kararlılığını veren stokiyometrik sabitlerin hesaplanması daha uygundur [20].

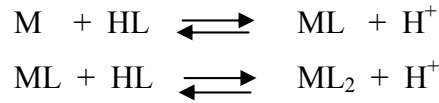
II.4.4. Komplekslerde Kararlılık Sabitlerinin Tayini

II.4.4.1. Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik

Yöntemle Tayini

Şelat yapan ligandların bir veya daha çok sayıdaki zayıf asidik protonları eğer bir metal iyonu ile yer değiştirirse, bu durumda metal şelatlarının meydana geldiği söylenebilir. Bir protonun yer değiştirmesi ile kompleks oluşturan ligandın çözeltisi bir asit formunu ihtiva eder. Bu durumda çözeltinin pH'si, ligandla koordinasyon

bileşiğı yapan metal iyonunun varlığında azalacaktır. Diğer bir ifade ile hidrojen iyonu konsantrasyonu artacaktır. Ligandla birleşme isteğı daha fazla olan metalde pH azalması daha fazladır. Bu nedenle pH faktörünün gözlenmesi kompleks oluşumunu izlemede önemli bir yöntemdir [49].



Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile yapılan çalışmalarda, çalışılan sistemin özelliğine göre teknikler kullanılır. Fazla miktarda ligand kullanarak titrasyon yapılabildiğı gibi, metal iyonlarının aşırısı kullanılarak da titrasyon ve hesaplamalar yapılabilir. Metal iyonlarının aşırısını kullanarak yapılan titrasyonlar daha kolaydır.

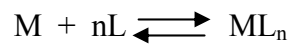
Kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılan potansiyometrik yöntemler şunlardır:

- 1- Bjerrum Yöntemi [49, 50]
- 2- Schwarzenbach Yöntemi [51]
- 3- Tyson ve Martell Yöntemi [51]
- 4- Calvin-Bjerrum Yöntemi [50]
- 5- Irwing-Rossotti Yöntemi [52]

Çok düşük ligand konsantrasyonlarında çalışıldığı durumlarda Bjerrum yöntemi veya diğer geleneksel yöntemlerle kararlılık sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanması mümkün değildir [52]. Günümüzde böyle durumlar için özel paket programlar geliştirilmiştir. TITFIT [53,54], SUPERQUAD [35], BEST [36], PKAS [37] bunlardan bazılarıdır. Aşağıda Bjerrum yönteminin teorisi özetlenmiştir:

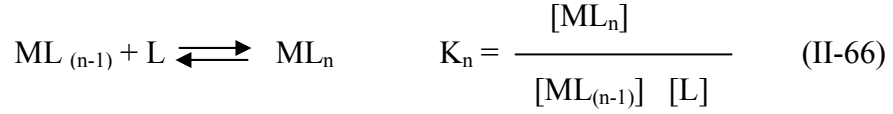
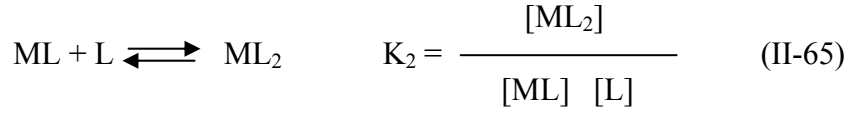
II.4.4.2.Bjerrum Yöntemi ile Kararlılık Sabitlerinin Tayini

Bu yöntemde metal iyonu ile ligand karışımlarının kuvvetli bir baz ile potansiyometrik titrasyonu yapılır. Titrasyon esnasında ortamın pH değişimi izlenerek kompleksleşme veya şelatlaşma belirlenir. Titrasyon sırasında harcanan baz miktarı ile oluşan şelat miktarı eşdeğerdir. Eğer kompleks oluşum reaksiyonu,



şeklinde ise, reaksiyon kademeli olarak ilerler ve stokiyometrik kararlılık sabitleri aşağıdaki gibi yazılır:

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (II-64)$$



Bjerrum, herhangi bir anda çözeltide bulunan her bir metal iyonuna bağlı ortalama ligand sayısını $\bar{n}$ ile göstermiş ve bunu aşağıdaki şekilde formüllendirmiştir:

$$\bar{n} = \frac{[\text{Toplam ligand}] - [\text{Serbest Ligand}]}{[\text{Toplam Metal İyonu}]} \quad (II-67)$$

Çözeltide bulunan toplam iyon türlerinin tamamı;

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots \quad (II-68)$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots \quad (II-69)$$

denklemleri ile bulunur.

II-68 ve II-69 eşitlikleri, II-67'de yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{([L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots) - [L]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots} \quad (II-70)$$

eşitliği elde edilir. Buradan deneysel olarak tayin edilen serbest ligandın $[L]$, farklı değerleri için $\bar{n}$ elde edilir. $\bar{n}$ ile $[L]$ arasında çizilecek grafikten kararlılık sabitleri bulunur.

Bjerrum $\bar{n} = n - (1 / 2)$ noktasında, ortamdaki $ML_{(n-1)}$ ve ML_n türlerinin miktarlarının eşit olduğunu söyler. Bütün yarım $\bar{n}$ değerleri için ligand konsantrasyonlarının tersi alınır.

$$K_n = (1 / [L])_{\bar{n}=n-(1/2)} \text{ veya } \log K_n = (pL)_{\bar{n}=n-(1/2)} \quad (II-71)$$

$$n = 1 \text{ için } \quad n = 0,5 \quad K_1 = 1 / [L] ,$$

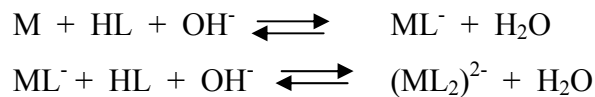
$$n = 2 \text{ için } \quad n = 1,5 \quad K_2 = 1 / [L] ,$$

.....

.....

Böylece ööçç kararlılık sabitleri bulunmuş olur.

Bir metal iyonu ile asidik HL ligandının koordinasyonu halinde $\bar{n}$ değerleri, ligand ve ligand-metal çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonu ile bulunur.



Sistemin yukarıdaki reaksiyonları vermesi koşulu ile eğriler arasındaki yatay uzaklıkların toplam metal iyonu konsantrasyonuna oranı, $\bar{n}$ 'yi verir. Bu durum ligand fazlalığında geçerlidir. Bulunan $\bar{n}$ ile $[L]$ arasında çizilen grafikten denge sabitleri hesaplanır. K_1 , K_2 , K_3 ligandın birinci, ikinci, üçüncü dissosiasyon sabitleri ise $[L]$ şöyle hesaplanır :

a) Eğer ligand monobazik bir asit ise, çözeltide dissosie olmamış HL ile birlikte L^- anyonları da vardır. Toplam konsantrasyon $[HL] + [L^-]$, dissosiasyon derecesi α_1 , dissosiasyon sabiti K_1 ise,



eşitliğinden,

$$K_1 = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (II-72)$$

$$\alpha_1 = \frac{[L^-]}{[HL] + [L^-]} = \frac{[L^-]}{\frac{[H^+][L^-]}{K_1} + [L^-]} = \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1} \quad (II-73)$$

denklemini elde edilir.

b) Eğer ligand dibazik bir asit ise, çözeltide dissosie olmamış H_2L ile birlikte HL^- ve L^{2-} anyonları da vardır. Toplam konsantrasyon $[H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}]$, dissosiasyon dereceleri α_1 , α_2 , asidin dissosiasyon sabitleri K_1 ve K_2 ise,



$$K_1 = \frac{[HL^-][H^+]}{[H_2L]} \quad \alpha_1 = \frac{[HL^-]}{[H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}]} \quad (II-74)$$

$$K_2 = \frac{[L^{2-}][H^+]}{[HL^-]} \quad \alpha_2 = \frac{[L^{2-}]}{[H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}]} \quad (II-75)$$

$$[HL^-] = \frac{[H^+][L^{2-}]}{K_2} \quad (II-76)$$

$$[H_2L] = \frac{[HL^-][H^+]}{K_1} = \frac{[H^+]}{K_2} \cdot \frac{[L^{2-}][H^+]}{K_1} \quad (II-77)$$

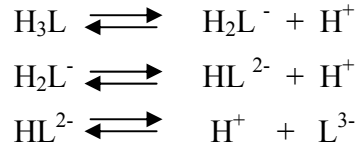
olduğundan,

$$\alpha_2 = \frac{[L^{2-}]}{\frac{[H^+]^2 [L^{2-}]}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+][L^{2-}]}{K_2} + [L^{2-}]} \quad (II-78)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1} \quad (II-79)$$

denklemleri elde edilir.

c) Eğer ligand tribazik bir asit ise, çözeltide dissosie olmamış H_3L ile birlikte H_2L^- , HL^{2-} ve L^{3-} anyonları da vardır. Toplam konsantrasyon $[H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}]$, dissosiasyon dereceleri α_1 , α_2 , α_3 , asidin dissosiasyon sabitleri K_1 , K_2 ve K_3 ise,



eşitliklerinden,

$$K_1 = \frac{[H_2L^-][H^+]}{[H_3L]} \quad \alpha_1 = \frac{[H_2L^-]}{[H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}]} \quad (II-80)$$

$$K_2 = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{[H_2L^-]} \quad \alpha_2 = \frac{[HL^{2-}]}{[H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}]} \quad (II-81)$$

$$K_3 = \frac{[L^{3-}][H^+]}{[HL^{2-}]} \quad \alpha_3 = \frac{[L^{3-}]}{[H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}]} \quad (II-82)$$

$$[HL^{2-}] = \frac{[H^+][L^{3-}]}{K_3} \quad (II-83)$$

$$[H_2L^-] = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{K_2} = \frac{[H^+]}{K_2} \cdot \frac{[H^+]}{K_3} \cdot [L^{3-}] \quad (II-84)$$

$$[H_3L] = \frac{[H_2L^-][H^+]}{K_1} = \frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} \cdot [L^{3-}] \quad (II-85)$$

olduğundan,

$$\alpha_3 = \frac{[L^{3-}]}{\frac{[H^+]^3 [L^{3-}]}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2 [L^{3-}]}{K_2 K_3} + \frac{[H^+] [L^{3-}]}{K_3} + [L^{3-}]} \quad (II-86)$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[H^+]}{K_3} + 1} \quad (II-87)$$

olur. Yukarıdaki bağıntılara göre bulunan dissosiasyon derecelerinden,

$$[L] = (\text{Toplam ligand} - \text{Bağlı ligand}) \cdot \alpha \quad (II-88)$$

ilişkisi elde edilir.

Çizilen $\bar{n} = f([L])$ eğrisinden, $\bar{n} = 0,5, 1,5, 2,5, \dots$ değerlerindeki $[L]$ (ligand konsantrasyonları) yardımıyla $K_n = (1/[L])^{\bar{n} - n - (1/2)}$ bağıntısına göre kararlılık sabitleri bulunur.

II.5. KAYNAK BİLGİLERİN ARAŞTIRILMASI

A. Albert ve E.P. Serjeant, protonasyon sabitlerinin (pKa) tayininde hangi standart yöntemlerin kabul gördüğünü ve potansiyometrik titrasyon yönteminin en iyi çalışma koşullarını yayınladıkları bir kitapta rapor etmişlerdir. Ayrıca asitlik sabitlerinin tayininde kullanılan bilgisayar programları, matematiksel ve grafiksel yöntemlerle de ilgili bilgiler verilmiştir [13].

Değişik pirimidin bileşikleri; semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşikleri kullanarak, bunların diğer metal iyonları ile yaptığı kompleksleşmeleri potansiyometrik yöntemle ve diğer yöntemlerle inceleyen çalışmalar aşağıda verilmiştir:

- 1- Timolol, labetalol, oxprenolol ve atenolol bileşiklerinin %20 metanol içeren metanol-su karışımı çözücü ortamında ve 0.10 M iyonik şiddet ortamında asit-baz dengeleri potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tayin edilmiştir [32].
- 2- 298 K ve 0,01 M iyonik şiddet ortamında, su-metanol-dioksan çözücü ortamında potansiyometrik titrasyon yöntemi ile hidrojen iyonu aktiviteleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte elektrod kalibrasyonunun nasıl yapıldığı da anlatılmıştır [33].

- 3- Ni(II)-Glisin kompleksleşme reaksiyonu potansiyometrik titrasyon yöntemiyle incelenmiş ve hesaplamalar TITFIT paket programıyla yapılmıştır [34].
- 4- 298 K'de 0,5 M KCl ile sabitlenmiş iyonik şiddet ortamında, N-izopropil-2-metil-1,2-propandiamin bileşiğinin Cu(II) metal iyonu ile kompleksleşmesi hem spektrofotometrik hem de potansiyometrik yöntemle çalışılmış, protonasyon sabitleri ve kompleks oluşum sabitleri her iki yöntemle de tayin edilmiştir. Verilerin değerlendirilmesi TITFIT ve SPECFIT paket programları ile yapılmıştır [53].
- 5- Protonlanmış aminler ve azot atomu, protonlanmış heterosiklik bazlar, alifatik ve aromatik karboksilli asit türevleri ile fenol türevlerinin metanol ortamındaki dissosiasyon sabitleri incelenerek, arasındaki ilişkiler belirlenmiştir [54].
- 6- Yapılan bir çalışmada amino grubu içeren iki ligandın Cu(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksin kararlılık sabiti, potansiyometrik titrasyon ve UV-spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir. Kararlılık sabiti hesaplamaları SUPERQUAD programı ile yapılmış olup, deneysel çalışmalar 0,10 M KNO₃ iyonik şiddet ortamında yapılmıştır.[55].
- 7- Bazı peptit bileşiklerinin Cu(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonları su ortamında potansiyometrik titrasyon ve görünür bölge spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Bakır iyonunun söz konusu liganda -NH₂ ve -COOH grupları ile bağlandığı savunulmuştur [56].
- 8- Morfolin ve formaldehit arasında oluşan denge sabitleri 0.50 M ve 2.50 M iyonik şiddet ortamında potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tayin edilmiştir [57].
- 9- Yapılan bir çalışmada cam elektrodların kalibrasyonu ile ilgili denenen kalibrasyon prosedürlerinin avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir [58].
- 10- 1-Fenil-4, 6-dimetilpirimidin-2-tiyon ve bu ligandın protonlanmış formunun Cu(II) iyonu ile kompleksleşmeleri incelenmiştir. Çalışma IR- Spektroskopik, kondüktometrik ve polarografik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir [59].
- 11- 25 °C'de, hacimce %0 ila %95 metil alkol içeren metil alkol-su çözücü ortamında, bir seri karboksilik asit bileşiklerinin (formik, asetik, propiyonik, bütirik ve benzoik asit) ve anilinyum iyonlarının (anilinyum, N-metilanilinyum ve N-dimetilanilinyum iyonlarının) termodinamik pK_a değerleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. İyonik şiddet 0,01 M 'ın altında çalışılmıştır [60].

- 12- Benzoik asit, karbonik asit, N-metil-D-glukamin bileşiklerinin kütlece %0, %20, %40, %60 ve %95 metil alkol içeren metil alkol-su karışımı çözücü ortamlarındaki protonasyon sabitleri kalibreli cam elektrot kullanılarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada iyonik şiddet 0,10 M KNO₃ ile sabitlenmiştir. Ayrıca değişik oranlarda metil alkol içeren metil alkol-su çözücü ortamlarında, cam elektrot kalibrasyonuna ilişkin detaylı bilgiler verilmiştir [61].
- 13- 25 °C’de ve 0,10 M iyonik şiddet ortamında asetil fosfat bileşiğinin Ca(II), Mg(II), Mn(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksler, potansiyometrik titrasyon yöntemiyle incelenmiştir [62].
- 14- Bazı pirimidin türevlerinin, Ag (I) metal iyonu ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonları, propilen karbonat çözücü ortamında potansiyometrik titrasyon yöntemiyle incelenmiştir. Ortamın iyonik şiddeti 0.10 M olacak şekilde tetraetil amonyum perklorat ile ayarlanmış ve 298 K de çalışılmıştır. Potansiyometrik titrasyon verileri SUPERQUAD bilgisayar paket programıyla değerlendirilmiş ve ilgili reaksiyonlara ait termodinamik parametreler bulunmuştur. Söz konusu reaksiyonlarda mononükleer komplekslerin oluştuğu savunulmuştur [63].
- 15- L-Alaninamid ve dietilentriamin ligandlarının Cu(II) ile kompleksleri, 25 °C’de 0,10 M KCl ile sabitlenmiş iyonik şiddet ve çözücü olarak su ortamında, hem potansiyometrik titrasyon yöntemi ile hem de UV-spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. Kararlılık sabitleri TITFIT programı ile bulunmuştur [64].
- 16- Bir pirimidin türevi olan üridinin, Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonlarıyla yaptığı kompleksler potansiyometrik titrasyon yöntemiyle incelenmiştir. Oluşan komplekslerin yapısı, elementel analiz, kondüktometrik titrasyon, IR analizi ve UV analizi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Metal-ligand bağlanmalarının, karboksilat grubunun oksijeni ile amino grubunun azot atomu arasında olduğu belirtilmiştir [65].
- 17- Bazı pürin ve pirimidin türevlerinin Mg(II) ve Co(II) metal iyonlarıyla yaptığı kompleksler potansiyometrik titrasyon yöntemi ile incelenmiştir. Kompleksleşme reaksiyonu ile ilgili termodinamik parametreler bulunmuştur [66].
- 18- Piridin semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşiklerinin Cu(II) metal iyonu ile kompleksleşmeleri incelenmiştir. Bu çalışmanın bu sahada yapılmış olan ilk çalışma olduğu belirtilmiştir. Çalışma IR, UV, ESR yöntemleriyle

yapılmıştır. Cu(II) iyonunun söz konusu ligandlarla çok iyi kompleksler verdiği bulunmuştur [67].

- 19- Nükleik asidin yapı taşlarından olan adenin (6-aminopürin) in, Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarıyla yaptığı kompleksler, potansiyometrik titrasyon yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmalar dört farklı sıcaklık (293 K, 298 K, 303 K) ve dört farklı iyonik şiddet ortamında (0.01, 0.05, 0.10, 0.15 M KCl) yapılmıştır. Söz konusu reaksiyonlara ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır [68].
- 20- Primidin içeren hidrazin shiff bazının Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), UO₂(II) ve Th(IV) ile kompleksleşmesi potansiyometrik yöntemle incelenmiştir. Oluşan şelatların kararlılık sabitleri iki ayrı çözücü ortamında (hacimce %75 dioksan-su, ve %75 etil alkol-su), dört farklı sıcaklıkta (283, 293, 303, 313 K) ve 0,05 M KNO₃ ile sabitlenmiş iyonik şiddet ortamında tayin edilmiştir [69].
- 21- 25°C’de KCl ile ayarlanmış 0,03-0,81 M aralığında değişen iyonik şiddet ortamlarında, kodein, etilmorfin, homatropin bileşiklerinin potansiyometrik yöntem kullanılarak termodinamik dissosiasyon sabitleri tayin edilmiştir [70].
- 22- Değişik oranlarda metil alkol içeren metil alkol-su çözücü ortamında bazı benzodiazepin bileşiklerinin, 25 °C’ deki asitlik sabitleri hem spektrofotometrik hem de potansiyometrik yöntemle tayin edilmiştir. İyonik şiddet 0,10 M olacak şekilde NaCl ile sabitlenmiştir [71].
- 23- Yapılarında amino grubu, karbonil grubu bulunan ve kükürt içeren bazı ligadların Cd(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II) metal iyonları ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonları, potansiyometrik titrasyon ve UV yöntemleriyle incelenmiştir. Meydana gelen kompleksin yapısı X ışınları difraksiyon yöntemi ile belirlenmiştir. [72].
- 24- Glisil-L-sistein disülfür bileşiğinin Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II) metal iyonlarıyla kompleksleşmesi potansiyometrik, UV-VIS, NMR ve EPR spektroskopik yöntemlerle incelenmiş, kararlılık sabitleri tayin edilmiştir [73].
- 25- 298 K, 308 K, 318 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 0,10 M KCl ile sağlanmış iyonik şiddet ve hacimce %50 etil alkol-su ortamında 4-(4-asetofenil)hidrazon-3-metil-2-pirazolin-5-on ligandının protonasyon sabiti ile bu ligandın Th⁴⁺, UO₂²⁺, Ce³⁺, La³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ geçiş metal iyonları ile yaptığı komplekslerin oluşum sabitleri potansiyometrik yöntemle incelenmiştir. Ayrıca bu komplekslerin

- stokiyometrisi kondüktometrik olarak incelenmiş, kompleksleşme stokiyometrisinin 1:1 ve 1:2 (metal-ligand) şeklinde olduğu bulunmuştur [74].
- 26- İki yeni dioksatriazamakrosiklik-N,N',N''-triasetik asit bileşiği sentezlenmiş, protonasyon sabitleri ve bu bileşiklerin hem Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} geçiş metal iyonlarıyla hem de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} alkali toprak metal iyonlarıyla oluşturdıkları komplekslerin oluşum sabitleri tayin edilmiştir [75].
- 27- Tiyosemikarbazon ve semikarbazon ligandlarının Sb(III) iyonu ile oluşturduğu komplekslerin sentezleri gerçekleştirilmiş, bu sentezlerin kristal yapıları ve antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir [76].
- 28- K. Hussain Reddy ve ekibinin yaptığı bir çalışmada 1-fenil-1,2-propandion-2-oksım tiyosemikarbazon ile yenilebilir yağlardaki Cu(II) ve Ni(II) iyonları birbiri yanında tayin edilmişlerdir [77].
- 29- Sulekh Chandra ve ekibinin yaptığı çalışmada 4-aminoasetofenon semikarbazon ve 4-aminoasetofenon tiyosemikarbazon' un Mn^{2+} ile yaptığı kompleksleşmeler NMR yöntemiyle incelenmiştir [78].
- 30- R.M.El-Shazly ve ekibinin yaptığı çalışmada Ni(II) iyonunun tiyosemikarbazon kompleksleşmeleri UV-NMR ve elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir [79].
- 31- Tiyosemikarbazon ve semikarbazon ligandlarının Bi(II) iyonu ile oluşturduğu komplekslerin sentezleri gerçekleştirilmiş, bu sentezlerin kristal yapıları ve antibakteriyel aktiviteleri belirlenmiştir [80].
- 32- Ljiljana S.Javanovic ve ekip arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada bir çeşit semikarbazid bileşiğinin Fe(II) iyonu ile kompleksleştirmeleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma UV-Spektrofotometrik yöntemle gerçekleştirilmiştir [81].
- 33- E.R.Tucci ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada çeşitli pirimidin türevlerinin Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Mn(II) metal iyonları ile kompleksleşmeleri incelenmiştir. Çalışma UV-Spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. Mononükleer komplekslerin oluştuğu bulunmuştur [82].
- 34- Heloisa Beraldo ve ekibinin yaptığı bir çalışmada semikarbazon ve tiyosemikarbazonların metal komplekslerinin biyoaktiviteleri konusunda detaylı bilgi verilmiştir [83].

- 35- Bazı tiyosemikarbazon türevlerinin Cu(II) metal iyonuyla kompleksleşmeleri NMR yöntemiyle aydınlatılmıştır [84].
- 36- Bazı tiyosemikarbazonların ve semikarbazonların UV Spektrofotometrik, florometrik ve atomik asorbsiyon spektrofotometrisindeki analitik uygulamaları belirtilmiştir [85].
- 37- Yapılan bir çalışmada -tiyon grubu içeren bazı tiyoazolidin heterosiklik bileşikleriyle Hg(II) iyonları arasındaki kompleksleşmeler incelenmiştir. Çalışmalar NMR ve FTIR yöntemleriyle yapılmıştır. Civanın söz konusu ligandlardaki N ve S atomundan L:M=1:1 şeklinde koordine olduğu bulunmuştur [86].
- 38- Bazı pirimidin-2-tiyon heterosiklik bileşiklerinin Ag^+ iyonu ile kompleksleşmeleri incelenmiştir. Çalışma IR-Spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır [87].
- 39- Yeni sentezlenmiş makrosiklik tiyosemikarbazon bileşiklerinin Cu(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksler, UV-VIS, IR ve EPR Spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir [88].
- 40- Yapılan bir çalışmada -tiyon grubu içeren bazı pirimidin bileşiklerinin Hg(II) ile M:L=1:1 kompleksleşmeleri X ışınları, Termal Analiz, NMR yöntemiyle incelenmiştir [89].
- 41- Yapılan bir çalışmada 1991 yılına kadar sentezlenmiş bütün nükleotitlerin protonla (H^+ iyonu) ve metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksleşmelere ait kararlılık sabitleri bir arada toplanmış ve bir değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu değerlendirilmelerde entalpi değişimleri de ayrıca incelenmiştir [90].
- 42- Bazı pirimidin bileşiklerinin geçiş elementleriyle oluşturduğu metal komplekslerinin kimyasal yapıları elementel analiz, IR, ESR yöntemleriyle tayin edilmiştir [91].
- 43- Yapılan bir çalışmada semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşiklerinin metalik katyonlarla reaksiyon vererek kompleks oluşturdıklarını, bu komplekslerde semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşiklerinin şelatlaşma ligandı şeklinde davrandıklarını belirtmişlerdir. Yine bu çalışmada Grup 12, 13, 14, 15 elementlerinin değişik koordinasyon sayılarına göre değişik semikarbazon ve tiyosemikarbazonlarla yaptığı komplekslerin açık formülleri verilerek ligand-metal kompleksleşmesinin nasıl meydana geldiği net bir şekilde ortaya konmuştur [92].

- 44- Bazı pirimidin bileşiklerinin Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) ve Pt(II) iyonları ile kompleksleşmeleri elektronik spektroskopik yöntemle incelenmiştir. Bazı komplekslerin karışık streokimyaya sahip oldukları bulunmuştur [93].
- 45- Yapılan bir çalışmada bazı 6 dişli ligandların Cu(II) ile kompleksleşmesi potansiyometrik titrasyon ve UV-Spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. Potansiyometrik titrasyon yöntemi sonuçları TITFIT, spektrofotometrik yöntem sonuçları SPECFIT ile değerlendirilmiştir. Çalışmalar 25 °C’de ve 0,50 M KCl iyonik şiddet ortamında yapılmıştır [94].
- 46- Yapılan bir çalışmada di ve tri peptitlerin Zn(II) iyonu ile kompleksleşmesi incelenmiştir. Çalışmalar potansiyometrik titrasyon yöntemiyle yapılmış ve deneysel veriler TITFIT programı ile değerlendirilmiştir [95]
- 47- Yapılan bir çalışmada 2-merkapt pirimidinlerin tayininde yeni bir yöntem bildirilmiştir. Çalışma volümetrik titrasyon, potansiyometrik titrasyon ve kulometrik titrasyon yöntemiyle yapılmıştır [96]
- 48- Yapılan bir çalışmada serbest glisin ve mide asidi konjuge olmuş glisinin karboksil gruplarına ait dissosiasyon sabitleri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile değişik hacimlerde hazırlanmış metanol-su ve dimetil sülfoksit-su ortamlarında tayin edilmiştir [97].
- 49- Biyokimyasal öneme sahip değişik primidin bileşiklerinin (Glisin, Alanin, Histidin, Aspartik asit,...) Pd(II) iyonu ile kompleks oluşum reaksiyonları incelenerek karşılık gelen kararlılık sabitleri ve kompleksleşme stokiyometrilere belirlenmiştir. Çalışmalar potansiyometrik titrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [98]
- 50- Bazı amino asitlerin (valin, fenilalanin,...) ve amidlerin (fenilalaninamid, prolinamid,...) sulu ortamda Cu(II) iyonu ile kompleksleşmeleri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile 25 °C’ de ve 0,10 M KCl iyonik şiddet ortamında tayin edilmiştir [99]
- 51- Primidin-nükleosid-5-monofosfat içeren fosfat monoester ligandlarının Pb(II) iyonu ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Çalışmalar 25 °C’ de su ortamında ve 0,10 M NaNO₃ iyonik şiddet ortamında gerçekleştirilmiştir [100]
- 52- Histidil içeren bazı oligopeptitlerle Cu(II) iyonunun kompleksleşmesi incelenmiştir. Çalışmalar potansiyometrik titrasyon yöntemi ve spektroskopik yöntemle 25 °C’ de ve 0,20 M KCl iyonik şiddet ortamında gerçekleştirilmiştir [101].

- 53- Değişik hacimdeki metanol-su ortamlarında asitlik sabiti ve pH ölçümlerine sıcaklığı etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın pKa üzerine etkisinin aminler, pridinler ve fenoller için büyük olduğu fakat benzoik asit için etkisinin olmadığı bildirilmiştir [102].
- 54- (S)-fenilalanin'lerin ve bazı ilgili bileşiklerin Cu(II) iyonu ile kompleksmeleri incelenmiştir. Çalışmalar değişik hacimlerdeki metanol-su çözücü sistemlerinde 25 °C ' de gerçekleştirilmiş olup potansiyometrik titrasyon ve spektrofotometrik yöntemle 0,10 M KCl iyonik şiddet ortamında yapılmıştır [103].
- 55- N-hidroksi-D-asparagin' in Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile kompleks oluşumu incelenmiştir. Çalışmalar potansiyometrik titrasyon yöntemi ile 25 °C' de 0,50 M KCl iyonik şiddet ortamında gerçekleştirilmiştir [104].
- 56- Histidinin Cu metali ile kompleksleşmesi potansiyometrik titrasyon ve spektrofotometrik yöntemle incelenerek oluşum sabitleri hesaplanmıştır. Çalışma 0,10 M KCl iyonik şiddet ortamında gerçekleştirilmiştir [105].
- 57- 5-Trifosfat guanozin, inozin ve bazı ilgili nükleobazların asit-baz özellikleri potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tayin edilmiştir. Çalışmalar 25 °C' de 0,10 M NaNO₃ iyonik şiddet ortamında gerçekleştirilmiştir [106].
- 58- Helmut Sigel ve Rolf Griesser'in yaptığı bir çalışmada Nükleosid-5-trifosfat' ların metal iyonu bağlama özellikleri detaylı bir şekilde yeniden gözden geçirilmiş ve incelenmiştir [107].

BÖLÜM III

DENEYSEL BÖLÜM

Bu tez çalışmasında, Şekil I-1’de açık formülleri verilen ligandların, asitlik sabitleri ve bu ligandların Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarıyla yaptığı komplekslerin oluşum sabitleri potansiyometrik titrasyon yöntemiyle incelenmiştir. Çalışmalar hacimce 1:20 metanol/su çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Ortamın iyonik şiddeti 0,10 M olup LiCl ile ayarlanmıştır. Potansiyometrik titrasyonlar üç farklı sıcaklıkta (298 K, 303 K, 310 K) gerçekleştirilmiştir.

III.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR ve KİMYASAL MADDELER

III.1.1. Kullanılan Cihazlar

1. HP Deskjet 3650 yazıcı
2. EPPENDORF MULTIPETTE PLUS 4980 mikropipet
3. SELECTA 3.1 bir destile su arıtma cihazı
4. HANNA HI 8314 pH-metre
5. HANNA HI 1131 pH elektrodu
6. SARTORIUS A 200 S (0.0001 g) elektronik terazi
7. Dış devre su sirkülasyonlu termostat
8. Sıcaklık kontrolüne uygun kapaklı potansiyometrik titrasyon kabı
9. Desikatör
10. NEL FN500 etüv

III.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada MERCK firmasının analitik saflıktaki kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Çözeltiler bir destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Ayarlı NaOH çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan bir destile su çözelti hazırlamadan önce kaynatılarak CO₂ uzaklaştırılmıştır.

1. NaOH	MA:40	MERCK
2. LiCl	MA: 42,39	MERCK
3. FeCl ₂ .4H ₂ O	MA:199	MERCK
4. PbCl ₂	MA:278,10	MERCK
5. CdCl ₂ .2.1/2H ₂ O	MA:228,36	MERCK
6. HCl (d: 0,79 g / mL , % 37)	MA: 36,5	MERCK
7. Metanol (d: 0,79 g / mL , % 99,5)	MA:32	MERCK
8. Potasyum Hidrojen Ftalat	MA: 204,23	MERCK
9. L ¹ (C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₂)	MA: 361,380	[108,109]
10. L ² (C ₂₅ H ₁₉ N ₃ OS)	MA: 377,445	[108,109]
11. EDTA	MA: 372,242	MERCK
12. KMnO ₄	MA: 158	MERCK
13. Na ₂ C ₂ O ₄	MA: 134	MERCK
14. KCl (3M)		METROHM
15. pH=4 Biftalat Tamponu		METROHM
16. pH=7 Fosfat Tamponu		METROHM

III.2. ÇALIŞILAN PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN (LİGANDLARIN) SENTEZLENMESİ

Bölüm III.1.2.'de 9 ve 10 numarada verilen bileşikler bu tezin konusunu oluşturan ligandlar olup, Yrd.Doç.Dr.Hasan KILIÇ tarafından kaynak [108,109]' da belirtilen prosedürlere göre Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi'nde sentezlenmiştir [110].

III.3. DESTİLE SUYUN HAZIRLANMASI

Selecta 3.1 marka su damıtma cihazından alınan bir destile su kullanılmıştır.

III.4. KROMİK ASİT ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI ve CAM MALZEMELERİN TEMİZLENMESİ

Cam malzemelerin temizliğinde kullanılan kromik asit çözeltisi şöyle hazırlanmıştır: Üç-dört spatula potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), 1000 mL'lik bir beherde çok az miktar su ile çözülmüştür. Üzerine yaklaşık 500-600 mL derişik sülfürik asit yavaş yavaş ilave edilmiştir. Kullanılan cam eşyalar bir gece kromik asit banyosu içinde bekletilmiştir.

III.5. AZOT GAZININ SAFLAŞTIRILMASI

Çalışma çözeltisi ortamında, çözülmüş halde bulunan CO_2 ve O_2 gazlarının uzaklaştırılması için saflaştırılmış azot gazı kullanılmıştır. Gazın saflaştırılması işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

Gaz, sırasıyla KOH ile bazikleştirilmiş pirogallol çözeltisinden, derişik sülfürik asit çözeltisinden, üç destile su ortamından ve en son olarak da çalışma ortamındaki çözücü sistemi ile aynı bileşime sahip bir ortamdan geçirildikten sonra çalışma kabına gönderilmiştir. Pirogallol çözeltisinin hazırlanması kaynak [111]'e göre yapılmıştır.

Çalışma ortamının karıştırılması işlemi azot gazı geçişi ile sağlanmış olup ayrıca magnetik karıştırıcı kullanılmamıştır.

III.6. CAM ELEKTRODUN KALİBRASYONU

Bu tez çalışmasında titrasyonlar, hacimce % 5 metil alkol içeren metil alkol-su karışımı çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Metil alkol, alkol-su çözücü karışımlarında en çok tercih edilen bir çözücüdür [54,60,112]. Bu nedenle birçok bileşiğin pK_a değeri metil alkol-su karışımı çözücü ortamında incelenmiştir [55,56,60,61,71]. Çünkü organik çözücüler içinde yapısı ve özellikleri suya en yakın olan çözücü metanoldür. Bu nedenle asidik dissosiasyonun aynen su ortamındaki gibi vuku bulduğu düşünülmektedir [18,112]. Cam elektrodun hacimce % 90 oranında metil alkol içeren metil alkol-su çözücü karışımlarında bile kararlı ve tekrarlanabilir okumalar verdiği bildirilmiştir [27]. Kaynak [113]'de birçok bileşiğin su ortamında tayin edilmiş pK_a değeri üzerine metil alkolün etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Bir çözücünden diğer çözücüye geçişteki katsayılar bulunarak, herhangi bir metil alkol-su bileşimindeki bir çözücü ortamında bulunacak $p_s K_a$ değerlerinin teorik hesaplama yolu açılmıştır. Kaynak [54,103,112,114]'de söz konusu çözücü ortamında çalışmanın avantajları anlatılmıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında kullanılan hacimce 1:20 metil alkol-su karışımı çözücü ortamındaki çalışmalarda kullanılan cam elektrodun kalibrasyonu su ortamında NBC standartlarına [27] göre hazırlanmış, pH=4,00 ve pH=7,00 standart tamponları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde kalibre edilmiş cam elektrodu ile değişik hacimlerdeki metil alkol-su çözücü ortamlarında yapılan pH ölçümlerinin su ortamındaki gibi güvenilir olduğu kaynak [27,115,116]'da belirtilmiştir.

III.7. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON ÇALIŞMALARI

Hazırlanması gereken her bir çözelti alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

III.7.1. NaOH (titrant) ve HCl Çözeltilerinin

Hazırlanması ve Ayarlanması [19]

Bu tez çalışmasında titrant olarak ayarlı NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Çalışılan ligandların doğal pH'sinin 5,00-6,00 civarında olduğu bulunmuştur. Bu nedenle çalışma çözeltileri ayarlı bir HCl çözeltisinin bilinen bir miktarı ile asitlendirilerek ortam pH'si 2,00' ye indirilmiştir. 0,50 M, 500 mL NaOH çözeltisi hazırlayabilmek için gerekli analitik saflıktaki NaOH, hassas bir terazi ile tartılmış ve önceden kaynatılmış bir destile suda çözülmüştür. Bu çözeltinin kalibrasyonu için bir primer standart olan potasyum hidrojen ftalat, KHF ($KHC_8H_4O_4$) kullanılmıştır. NaOH çözeltisi KHF ile en az üç kez titre edilmiş ve bu titrasyon esnasında eklenen titrant hacmine karşılık Gran yönteminde olduğu gibi mV değerleri okunmuştur [117]. Microcal Origin 6.0 paket programı kullanılarak titrasyon verileri ile $E = f(mL)$ grafiği çizilerek dönüm noktaları ikinci türev yöntemiyle belirlenmiştir. Ortalama sarfiyat bu şekilde belirlendikten sonra bazın konsantrasyonu hesaplanmıştır. Ayarlanan bu baz çözeltisi ile de konsantrasyonu 0,50 M olacak şekilde hazırlanan HCl çözeltisinin ayarı yapılmıştır. Asit ayarı titrasyonları da en az üçer kez tekrarlanmıştır. Kullanılan NaOH ve HCl çözeltilerinin konsantrasyonları sırasıyla 0,3030 ve 0,5004 M bulunmuştur.

III.7.2. Ligandların (L^1 ve L^2) Stok Çözeltilerinin

Hazırlanması

Bu çalışmamızın konusunu oluşturan pirimidin türevleri su ortamında çözünmediklerinden, stok çözeltileri yeni destillenmiş metil alkol ortamında konsantrasyonları 1.10^{-3} M olacak şekilde 50'şer mL'lik hacimler halinde hazırlanmıştır.

Çözeltilerin fotokimyasal ve sıcaklık etkisiyle bozunmalarını önlemek amacıyla stok çözeltilerin bulunduğu balon jojeler alüminyum folyo ile sarılmış ve buzdolabında saklanmıştır.

III.7.3. Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonlarının Stok

Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması

Metal iyonlarının klorür tuzlarından hazırlanan stok çözeltileri yeni destillenmiş üç destile su ortamında hazırlanmıştır. Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının stok çözeltileri 1.10^{-3} M olacak şekilde 100 mL'lik hacimler halinde hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerin ayarı ise, standart 0,001 M EDTA çözeltisi kullanılarak, volumetrik titrasyon yöntemi ile yapılmıştır [118,119].

III.8. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON

ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Deneyssel çalışmalar, üç farklı sıcaklıkta (298 K, 303 K, 310 K) ve LiCl ile sağlanmış 0,10 M sabit iyonik şiddet ortamında yapılmıştır. Yapılan titrasyonlar aşağıda özeti sunulan üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

Ortam Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi A): Ligand titrasyonlarına ait verilerin TITFIT programı ile değerlendirilebilmesi için Tablo III.1'de görülen titrasyonların gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Ligand Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi B): Hem ligandlara ait asit dissosiasyon sabitlerinin hesaplanmasında, hem de bu ligandların söz konusu metal iyonları ile kompleksleşmelerine ait kompleks kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmak üzere Tablo III-2'de görülen titrasyon çözeltileri hazırlanmış ve ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir.

Ligand-Metal Kompleksleşmesi Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi C): Metal-ligand kompleksleşmesine ait kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılmak üzere

Tablo III-3’de görülen titrasyon çözeltileri hazırlanmış ve ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir.

Çalışılan ligandların, bu çalışma ortamlarındaki doğal pH (asit ilave edilmeden önceki pH) değerlerinin 5,00-5,50 civarında olduğu görülmüştür. Titrasyonu daha düşük pH değerinde başlatabilmek için, çalışma çözeltilerine 0,50 mL standart HCl çözeltisi ilave edilerek pH yaklaşık 2,00 ye getirilmiştir. Böylece bütün titrasyonlar pH=2,00-12,00 aralığında gerçekleştirilmiştir. Kaynaklarda [1,120-124] bu şekilde çalışılmış titrasyon örnekleri vardır.

Bu tez çalışmasında toplam 21 adet geçerli potansiyometrik titrasyon deneyi yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Ek-1 ve Ek-2’ de verilmiştir. Tablo III-1, III-2 ve III-3’te üç aşamada gerçekleştirilen ortam, ligand ve ligand-metal kompleksleşme titrasyon çalışma çözeltileri gösterilmiştir.

I=0,10 M	T	Titre Edilen Tür: HCl (Ortam Titrasyonu)
	298 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Metanol + Üç Destile Su =20 ml
	303 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Metanol + Üç Destile Su =20 ml
	310 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Metanol + Üç Destile Su =20 ml

Tablo III-1: Ortam Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi A)*

I=0,10 M	T	Titre Edilen Tür: HCl + Ligand
	298 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml 10^{-3} M Ligand çözeltisi + Üç Destile Su =20 ml
	303 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml 10^{-3} M Ligand çözeltisi + Üç Destile Su =20 ml
	310 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml 10^{-3} M Ligand çözeltisi + Üç Destile Su =20 ml

Tablo III-2: Ligand Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi B)*

I=0,10 M	T	Titre Edilen Tür: HCl +Ligand + Metal (Pb(II) / Cd(II))
	298 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Ligand 10^{-3} M çözeltisi +1,10 ml 10^{-3} M Pb(II) çözeltisi + Üç Destile Su =20 ml
	298 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Ligand 10^{-3} M çözeltisi +1,10 ml 10^{-3} M Cd(II) çözeltisi +Üç Destile Su =20 ml
	303 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Ligand 10^{-3} M çözeltisi +1,10 ml 10^{-3} M Pb(II) çözeltisi + Üç Destile Su =20 ml
	303 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Ligand 10^{-3} M çözeltisi +1,10 ml 10^{-3} M Cd(II) çözeltisi +Üç Destile Su =20 ml
	310 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Ligand 10^{-3} M çözeltisi +1,10 ml 10^{-3} M Pb(II) çözeltisi + Üç Destile Su =20 ml
	310 K	0,0850 g LiCl + 1 ml 0,5 M HCl + 1ml Ligand 10^{-3} M çözeltisi +1,10 ml 10^{-3} M Cd(II) çözeltisi + Üç Destile Su =20 ml

Tablo III-3: Ligand-Metal Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi C)*

* Bu titrasyonlarda 0,3030 M NaOH ve 0,5004 M HCl çözeltileri kullanılmıştır.

III.9. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON TEKNİĞİ

Potansiyometrik titrasyonla çalışılacak çözeltiler Bölüm III-8’de tarif edildiği gibi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler bekletilmeden titrasyon kabına alınmış ve titrasyon kabının kapağı hemen kapatılarak elektrot, mikropipet ve azot gazı bağlantıları kapaktaki ilgili girişlere bağlanmışlardır. Ortamdan 10 dakika süreyle saf azot gazı geçirilmiş, böylece çözeltide çözünmüş durumdaki CO₂ ve O₂ gazlarının uzaklaşması sağlanmıştır [13,16]. Bu sürenin sonunda gaz geçişi biraz yavaşlatılarak titrasyon sonuna kadar düşük hızda gaz geçişi sağlanmıştır. Azot gazı geçişi çalışma çözeltilisinin karıştırılması işlemini de sağladığından ayrıca magnetik karıştırıcı kullanılmamıştır. Gaz geçişinin başlatılması ile beraber termostat sirkülasyonu da başlatılmış ve sistemin istenilen sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır. Termostat, deney süresince sistemi istenilen sıcaklıkta sabit tutmak üzere açık tutulmuştur.

Bu hazırlıklardan sonra ortama baz ilave edilmeden önceki pH değeri kaydedilerek titrasyona başlanmıştır. Bütün titrasyonlarda her bir baz ilavesinin hacmi 25 µL (0,025 mL) olacak şekilde ayarlanmıştır. Baz ilavesinden sonraki kararlı pH değerleri 10-15 saniye içinde elde edilmiştir. Kararlı pH değerleri için en uzun bekleme süresi ekivalens nokta civarında gözlenmiş olup, en fazla 10 dakikadır. Titrasyonlar yaklaşık olarak pH=2,00 –12,00 değerleri aralığında gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni, gerek asitlik sabitlerinin gerekse kompleks oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan TITFIT programının bu aralıktaki sonuçları değerlendirecek şekilde tasarlanmış olmasındandır [34].

Titrasyonun sona erdiği, baz ilavesinden sonra pH değerinde önemli bir sıçrama olmamasından anlaşılmıştır. Deney bitince titrasyon çözeltilisinin son hacmi titrasyon çözeltilisinin hazırlanmasında kullanılan aynı mezürle ölçülmüş ve böylece titrant ilavesi ile ligand konsantrasyonunun ne kadar seyreltiği hakkında bir fikir sahibi olunmuştur. Başlangıç hacmi 20 mL olan çalışma çözeltilisinin titrasyondan sonraki hacmi takriben 21,3 mL ölçülmüştür. Titrant çözeltilisinin konsantrasyonu, titrasyon sonunda hacim artışı en fazla hacimce % 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Diğer bir ifade ile titrant ilavesi ile en fazla hacimce %10’luk bir seyrelmeye müsaade edilmiştir. Bu tez çalışmasında yer alan ortam, ligand ve ligand-metal kompleksleşme titrasyonlarında 70-80 okuma $\pm 0,01$ hassasiyetle gerçekleştirilmiştir. Bu verilerin TITFIT paket programında değerlendirilmesiyle ligandların asitlik sabitleri ve metal-ligand kompleksleşmelerine ait kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

IV.1. LİGANDLARIN ASİTLİK SABİTLERİNİN TAYİNİ ile İLGİLİ ÇALIŞMALAR ve ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Çalışılan ligand miktarlarının elimizde çok az olması nedeniyle deneysel çalışmalar son derece düşük ligand konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Ligand konsantrasyonları $5 \cdot 10^{-5}$ M civarında tutulmuştur. Bu durumda elde edilen verilerin geleneksel yöntemlerle güvenilir bir değerlendirilmesinin yapılamayacağı anlaşılmıştır. Yapılan kaynak taramalarından günümüzde bu tür çalışmalarda hatalı verileri ayıklayan, doğru ve güvenilir sonuçlar veren son teknoloji ürünü paket programların [34-37] kullanıldığı görülmüştür. Bu nedenle bu tez çalışmasında potansiyometrik titrasyon verileri TITFIT [34] adı verilen özel bir paket programla değerlendirilmiştir.

TITFIT programının söz konusu deneysel verileri değerlendirebilmesi için çalışılan çözücü sistemi koşullarında suyun iyonlar çarpımı değerinin ve çalışılan ortam koşullarındaki hidrojen iyonu aktivitesinin hesaplanması gerekmektedir. Bu çalışmadaki çözücü koşulları, Bölüm III-6'da açıklanan nedenlerden dolayı su ortamı ile aynı bir ortam gibi kabul edildiğinden, suyun iyonlar çarpımı değeri olarak 298 K'de $pK_w = 14,004$; 303 K'de $pK_w = 13,842$ ve 313 K'de $pK_w = 13,632$ değerleri kaynak [13] den aynen alınmıştır. H^+ iyonu aktivite katsayısının hesaplanması ise kaynak [120]'de belirtildiği şekilde Bölüm III.8'de bahsi geçen ortam titrasyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Aktivite katsayısının

hesaplanmasına örnek olması açısından hacimce %5 metil alkol içeren metil alkol-su çözücü sistemi için bir hesaplama örneği aşağıda verilmiştir:

Ortama 0,50 mL, 0,5004 M HCl konulmuş ve toplam hacim 20 mL olacak şekilde destile su ilave edilmiştir. Bu durumda HCl'nin teorik konsantrasyonu ;

$$[HCl] = 0,5004 \cdot 0,5 \text{ mL} / 20 \text{ mL} = 0,1251 \text{ M}$$

olur. Yapılan ortam titrasyonunda, ekivalens noktaya gelebilmek için 1,037 mL, 0,3030 M NaOH harcanmıştır. Bu durumda ortamdaki HCl'nin konsantrasyonu;

$$M_{HCl} \cdot 20,0 \text{ mL} = 0,3030 \cdot 1,037 \text{ mL}$$

$$M_{HCl} = 0,0157 \text{ M}$$

bulunmuştur. Diğer bir ifade ile bu konsantrasyon değeri H^+ iyonunun aktivitesine eşittir (a_{H^+}). Yukarıda H^+ 'nin konsantrasyonu diye hesaplanan değer ve bu son hesaplanan aktivite değerleri,

$$a = f \cdot c \quad (IV-1)$$

denkleminde yerine konulmuştur. Burada a: aktivite ; f: aktivite katsayısı ve c: molar konsantrasyondur [17].

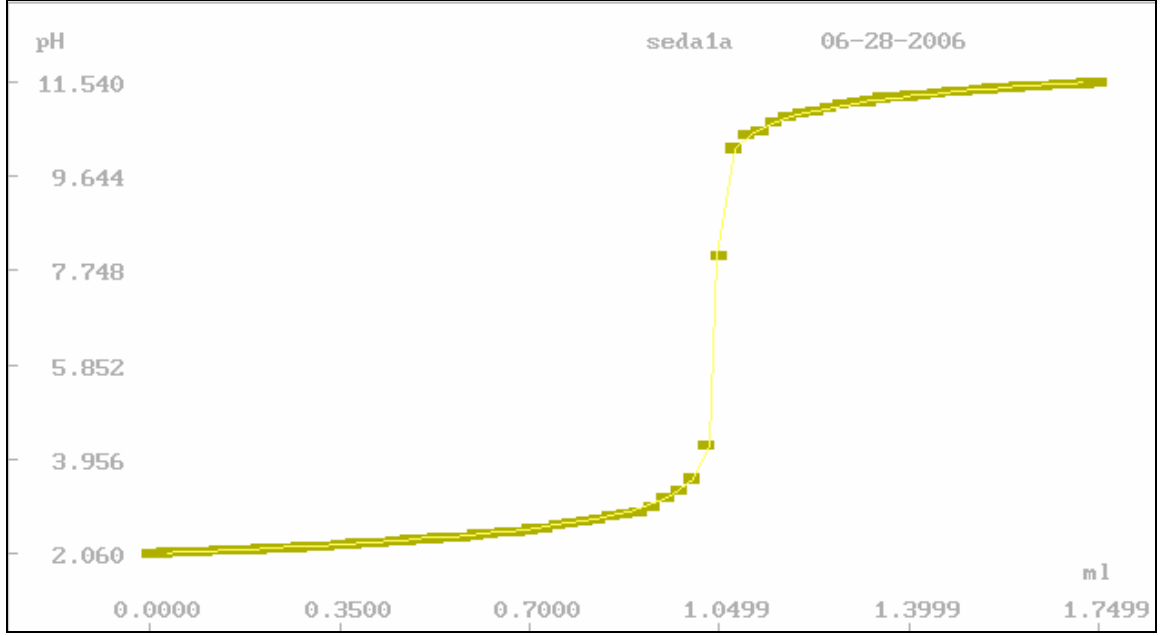
$$0,1251 = f \cdot 0,0157$$

$$f = 0,7961$$

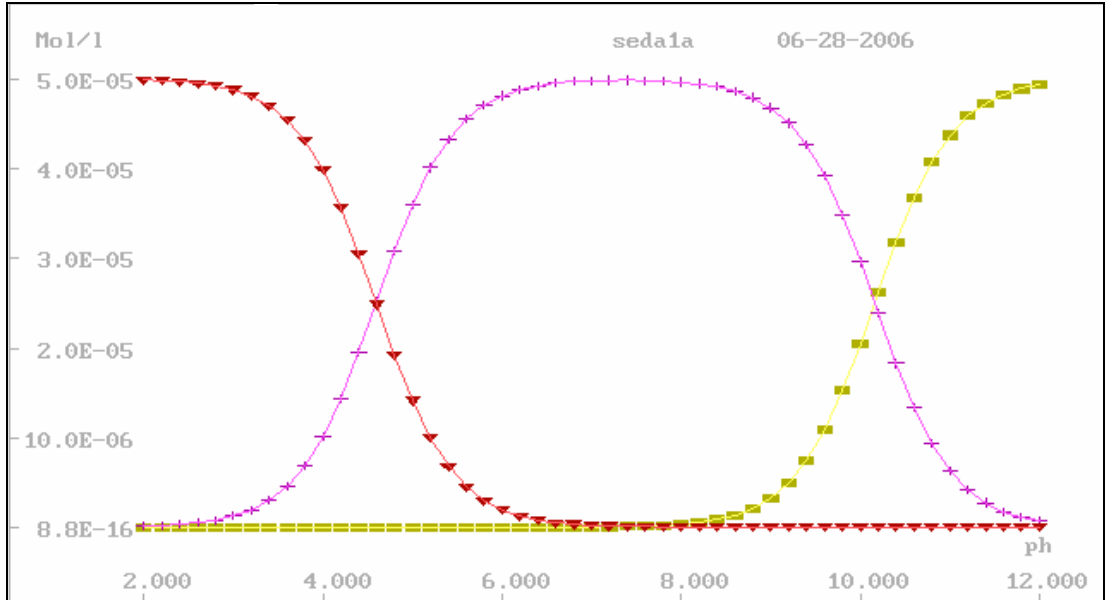
Buradan aktivite katsayısının değeri 0,7961 olarak hesaplanmıştır.

IV.1.1. L^1 Ligandının Asitlik Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar

L^1 ligandının, 298 K ve $I = 0,10 \text{ M}$ iyonik şiddet ortamındaki deneysel verilerinin paket programla değerlendirilmesinden elde edilen grafikler, Şekil IV-1 ve IV-2'de verilmiştir. Şekil IV-1 titrasyon noktalarının paket program ile fit edilmiş durumunu, Şekil IV-2 ise adı geçen ligandın çözelti ortamında kaç çeşit türde bulunduğunu ve bu türlerin konsantrasyonlarının pH ile nasıl değiştiğini göstermektedir. Diğer bir ifade ile Şekil IV-2 ortamdaki dissosiyasyon olmuş ve olmamış türlerin konsantrasyonlarının pH ile değişimini göstermektedir.



Şekil IV-1: L^1 Ligandının 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi,
 $[L^1] = 5.10^{-5}$ M, $[HCl] = 0,0252$ M, $[NaOH] = 0,3030$ M



Şekil IV-2: L^1 Ligandının Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile
Değişimi, $[L^1] = 5.10^{-5}$ M, $[HCl] = 0,0252$ M, $[NaOH] = 0,3030$ M

seda1a	06-28-2006		
Analytical Concentrations	CL ,CM =	5E-005	0
stoich.comp.	fix/var	log β_{xyz}	$\sigma(\log \beta)$
MxLyHz	$\beta(f/v)$		
1/alpha	v	.6459165	1.48E-003
Exac	v	1.035591	1.14E-003
Eq	v	1.78E-002	1.42E-003
log Kw	f	-14.004	0
100	f	0	0
010	f	0	0
011	v	10.1594	6.85E-004
012	v	14.7538	6.85E-004

Yukarıda görülen model ise, bu titrasyona ait program verilerini ve hesaplanan pK_a değerlerini göstermektedir. Bu sonuca göre program $pK_{a2} = 10,16$ ve $pK_{a1} + pK_{a2} = 14,75$ ($pK_{a1} = 4,59$) olmak üzere iki pK_a değeri vermiştir. Modelde görülen 6,85E-004 değeri ise, söz konusu pK_a değerlerinin hesaplanması ile ilgili standart sapma değerini göstermektedir.

Çalışılan diğer sıcaklık koşullarında da benzer şekilde eğriler elde edilmiş ve hesaplanan pK_a değerleri Tablo IV-1’de toplu olarak verilmiştir.

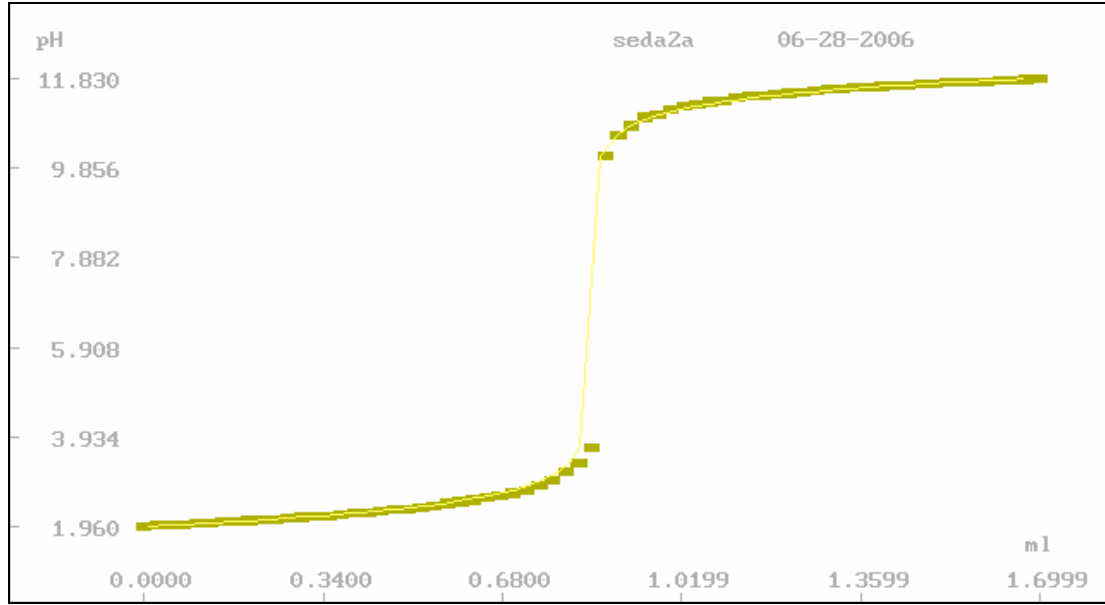
Tablo IV-1: L^1 Ligandına Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen pK_a Değerleri ($I = 0,10$ M , Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH-Su Çözücü Sistemi)

L^1 Ligandı			
Sıcaklık(K)	pK_{a1}	pK_{a2}	$pK_{a1}+pK_{a2}$
298	4,59	10,16	14,75
303	4,15	9,60	13,75
313	3,61	8,89	12,50

IV.1.2. L^2 Ligandının Asitlik Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar

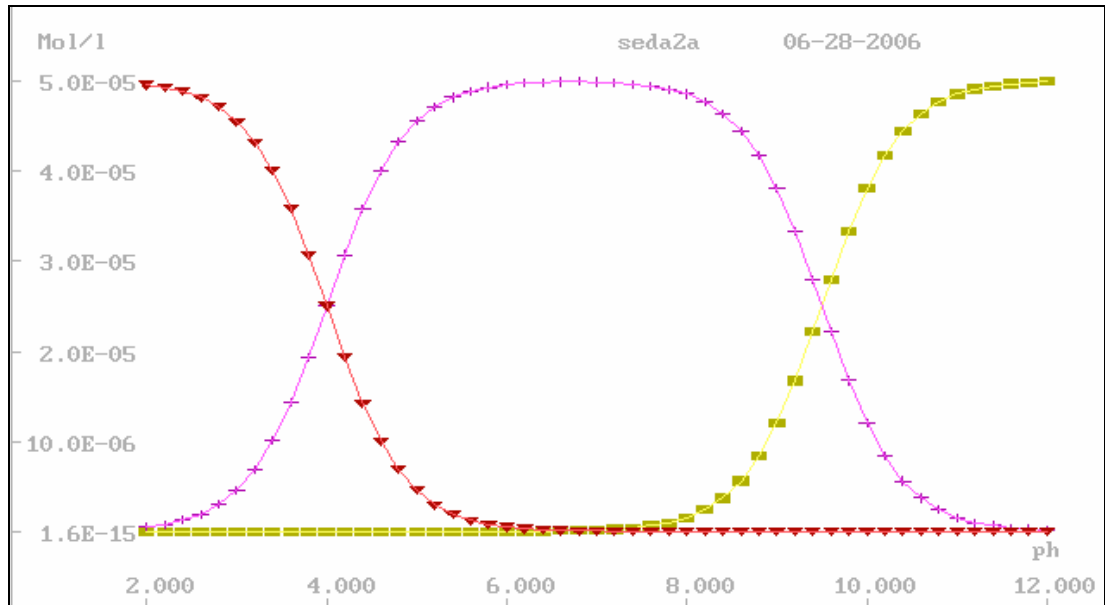
L^2 ligandının, 298 K sıcaklık ve $I = 0,10$ M iyonik şiddet ortamındaki deneysel verilerinin paket programla değerlendirilmesinden elde edilen grafikler, Şekil IV-3 ve IV-4’de verilmiştir. Şekil IV-3 titrasyon noktalarının paket program ile fit edilmiş durumunu, Şekil IV-4 ise adı geçen ligandın çözelti ortamında kaç çeşit türde bulunduğunu ve bu türlerin konsantrasyonlarının pH ile nasıl değiştiğini göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise, bu titrasyona ait program verilerini ve hesaplanan pK_a değerlerini göstermektedir. Bu sonuca göre program $pK_{a2} = 9,50$ ve $pK_{a1} + pK_{a2} = 13,50$ ($pK_{a1} = 4,00$) olmak üzere iki pK_a

değeri vermiştir. Modelde görülen 1,34E-003 değeri ise, söz konusu pK_a değerlerinin hesaplanması ile ilgili standart sapma değerini göstermektedir.



Şekil IV-3: L^2 Ligandının 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi,

$$[L^2] = 5.10^{-5} \text{ M}, [\text{HCl}] = 0,0252 \text{ M}, [\text{NaOH}] = 0,3030 \text{ M}.$$



Şekil IV-4: L^2 Ligandının Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile

$$\text{Değişimi}, [L^2] = 5.10^{-5} \text{ M}, [\text{HCl}] = 0,0252 \text{ M}, [\text{NaOH}] = 0,3030 \text{ M}.$$

seda2a	06-28-2006		
Analytical Concentrations	CL ,CM =	5E-005	0
stoich.comp.	fix/var	log β_{xyz}	$\sigma(\log \beta)$
MxLyHz	$\beta(f/v)$		
1/alpha	v	.6781639	2.92E-003
Exac	v	.8416009	2.12E-003
Eq	v	1.12E-002	2.63E-003
log Kw	f	-14.004	0
100	f	0	0
010	f	0	0
011	v	9.50000	1.34E-003
012	v	13.4999	1.34E-003

Çalışılan diğer sıcaklık koşullarında da benzer şekilde eğriler elde edilmiş ve hesaplanan pK_a değerleri Tablo IV-2’de toplu olarak verilmiştir.

Tablo IV-2: L^2 Ligandına Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen pK_a Değerleri
($I = 0,10$ M , Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH-Su Çözücü Sistemi)

L^2 Ligandı			
Sıcaklık(K)	pK_{a1}	pK_{a2}	$pK_{a1}+pK_{a2}$
298	4,00	10,16	13,50
303	3,76	8,91	12,67
313	3,44	8,12	11,56

IV.2. METAL - LİGAND KOMPLEKSLEŞMESİNE ait OLUŞUM SABİTLERİNİN TAYİNİ ile İLGİLİ ÇALIŞMALAR ve ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında yapılan bütün ligand-metal kompleksleşme çalışmaları ligand:metal (1:1) stokiyometrik oranında hazırlanan çalışma çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

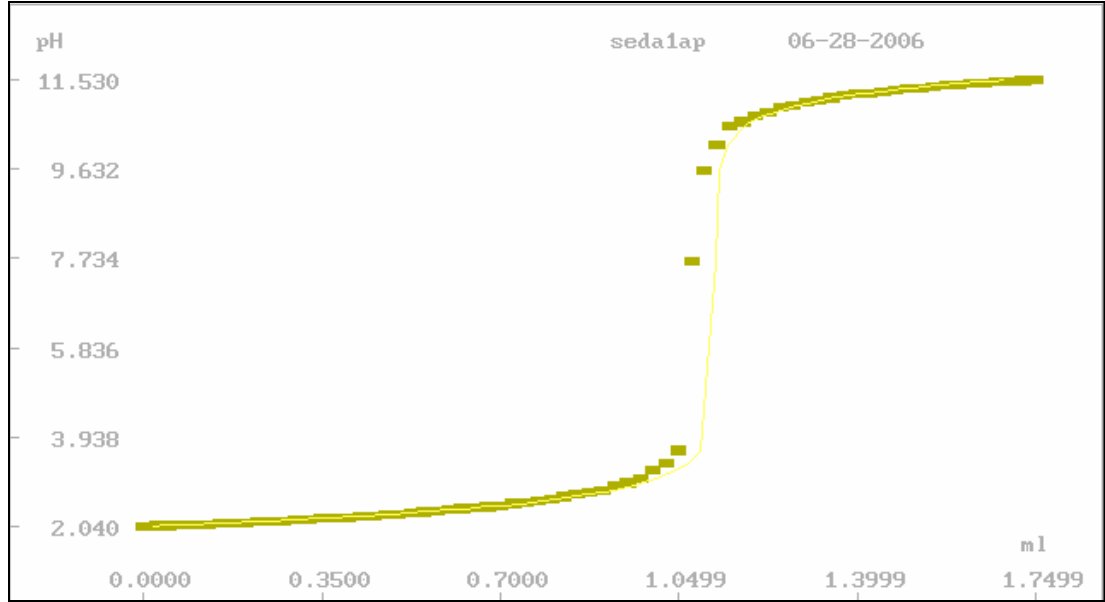
IV.2.1. Pb(II) Metal İyonu ile Yapılan Kompleksleşme Çalışmaları

IV.2.1.A. L^1 -Pb(II) Kompleksleşmesine Ait Kararlılık Sabitinin Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar

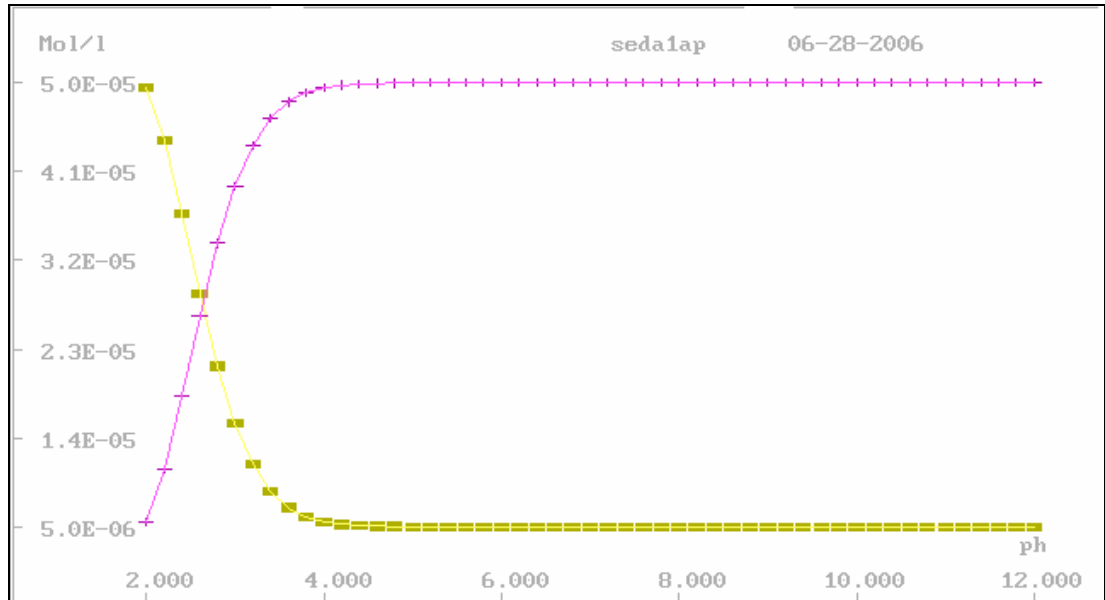
L^1 ligandının Pb(II) metal iyonu ile oluşturduğu kompleksin oluşum sabitinin tayini ile ilgili potansiyometrik çalışmalar, $I = 0,10$ M iyonik şiddet ortamında, üç farklı sıcaklıkta ve hacimce %5 metil alkol içeren MeOH-su çözücü sistemi ortamında yapılmıştır.

[L^1 – Pb(II)] kompleksleşmesinin, 298 K sıcaklık ve $I = 0,10$ M iyonik şiddet ortamındaki titrasyon verilerinin paket programla değerlendirilmesinden elde edilen

grafikler, Şekil IV-5 ve IV-6'da verilmiştir. Şekil IV-5 titrasyon noktalarının paket program ile fit edilmiş durumunu, Şekil IV-6 ise titrasyon sırasında çözelti ortamındaki türleri ve bu türlerin konsantrasyonlarının pH ile değişimini göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise, bu titrasyona ait program verilerini ve hesaplanan logK değerini göstermektedir.



Şekil IV-5: $[L^I -Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesinin 298 K'de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi, $[L^I] = 5.10^{-5}$ M, $[Pb(II)] = 5,5.10^{-5}$ M, $[HCl] = 0,0252$ M, $[NaOH] = 0,3030$ M.



Şekil IV-6: $[L^I -Pb(II)]$ (1:1) Kompleksinin Oluşumu Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi

seda1ap 06-28-2006			
Analytical Concentrations CL ,CM = 5E-005 5.5E-005			
stoich.comp.	fix/var	log β_{xyz}	$\sigma(\log \beta)$
MxLyHz	$\beta(f/v)$		
1/alpha	f	0.77286	0
Exac	v	1.106242	1.07E-003
Eq	v	1.54E-002	1.14E-003
log Kw	f	-14.004	0
100	f	0	0
010	f	0	0
011	f	10.1594	0
012	f	14.7538	0
110	v	14.1498	5.11E-004

Bu sonuca göre program, bu kompleksleşmeye ait oluşum sabitinin logaritmasını $\log K = 14,15$ olarak hesaplamıştır. $5,11E-004$ değeri ise, söz konusu değer in hesaplanması ile ilgili standart sapma değerini göstermektedir.

Çalışılan diğer sıcaklık koşullarında da benzer şekilde eğriler elde edilmiş ve hesaplanan $\log K$ değerleri Tablo IV-3’de topluca verilmiştir.

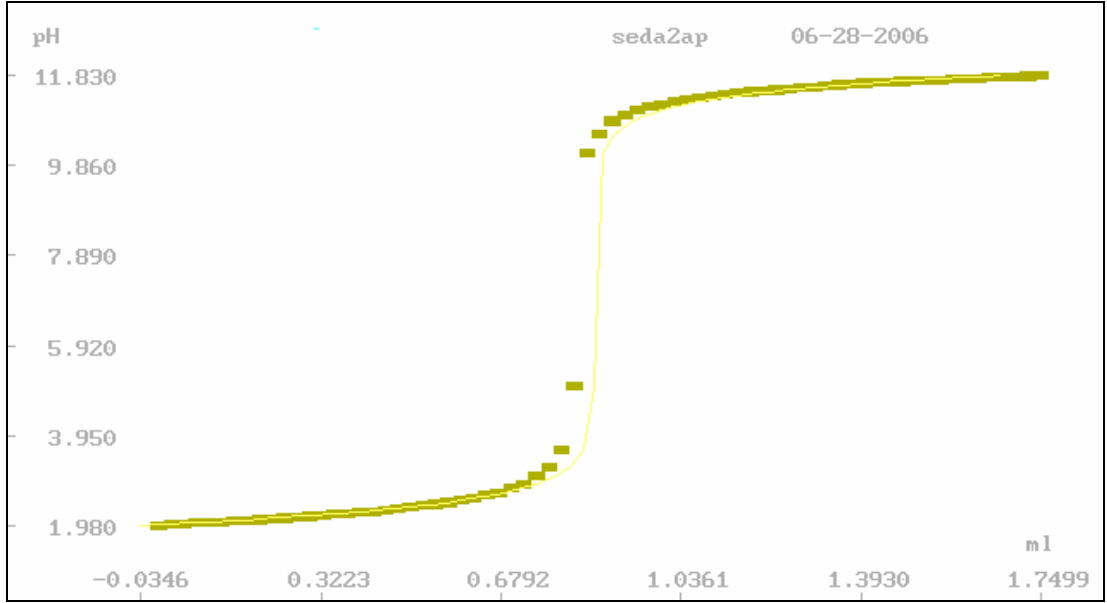
Tablo IV-3: $[L^1-Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen $\log K$ Değerleri ($I = 0,10$ M , Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH-Su Çözücü Sistemi)

$[L^1 - Pb(II)]$ Kompleksleşmesi	
Sıcaklık (K)	$\log K$
298	14,15
303	13,21
313	11,96

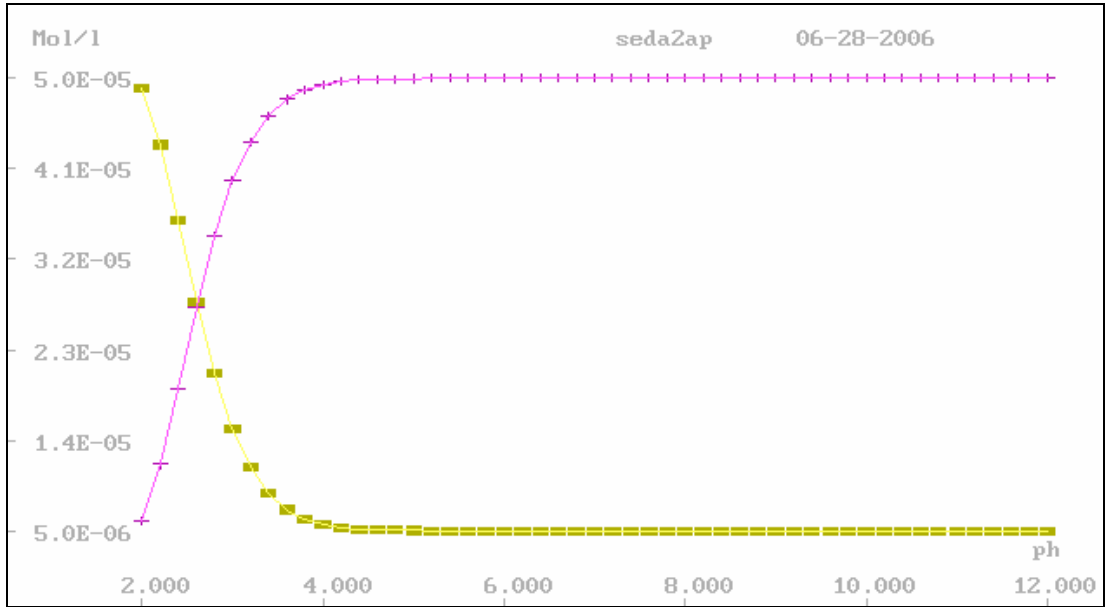
IV.2.1.B. L^2 -Pb(II) Kompleksleşmesine Ait Kararlılık Sabitinin

Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar

L^2 ligandının Pb(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksin oluşum sabitinin tayini ile ilgili potansiyometrik çalışmalar, $I = 0,10$ M iyonik şiddet ortamında, üç farklı sıcaklıkta ve hacimce %5 metil alkol içeren MeOH-su çözücü sistemi ortamında yapılmıştır. $[L^2 - Pb(II)]$ kompleksleşmesinin, 298 K sıcaklık ve $I = 0,10$ M iyonik şiddet ortamındaki titrasyon verilerinin paket programla değerlendirilmesinden elde edilen grafikler, Şekil IV-7 ve IV-8’ de verilmiştir.



Şekil IV-7: $[L^2-Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesinin 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi, $[L^2] = 5.10^{-5} M$, $[Pb(II)] = 5,5.10^{-5} M$, $[HCl] = 0,0252 M$, $[NaOH] = 0,3030 M$.



Şekil IV-8: $[L^2-Pb(II)]$ (1:1) Kompleksinin Oluşumu Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi

seda2ap	06-28-2006		
Analytical Concentrations	CL ,CM =	5E-005	5.5E-005
stoich.comp.	fix/var	log β_{xyz}	$\sigma(\log \beta)$
MxLyHz	$\beta(f/v)$		
1/alpha	f	0.77286	0
Exac	v	.8543913	2.33E-003
Eq	v	1.10E-002	2.47E-003
log Kw	f	-14.004	0
100	f	0	0
010	f	0	0
011	f	9.50000	0
012	f	13.4999	0
110	v	12.9500	1.11E-003

Şekil IV-7 titrasyon noktalarının paket program ile fit edilmiş durumunu, Şekil IV-8 ise titrasyon sırasında çözelti ortamındaki türleri ve bu türlerin konsantrasyonlarının pH ile değişimini göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise, bu titrasyona ait program verilerini ve hesaplanan logK değerini göstermektedir. Bu sonuca göre program, bu kompleksleşmeye ait oluşum sabitinin logaritmasını, logK=12,95 olarak hesaplamıştır. 1,11E-003 değeri ise, söz konusu değerlerin hesaplanması ile ilgili standart sapma değerini göstermektedir.

Çalışılan diğer sıcaklık koşullarında da benzer şekilde eğriler elde edilmiş ve hesaplanan logK değerleri Tablo IV-4'te topluca verilmiştir.

Tablo IV-4: [L²-Pb(II)] (1:1) Kompleksleşmesine Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen logK Değerleri (I= 0,10 M , Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH-Su Çözücü Sistemi)

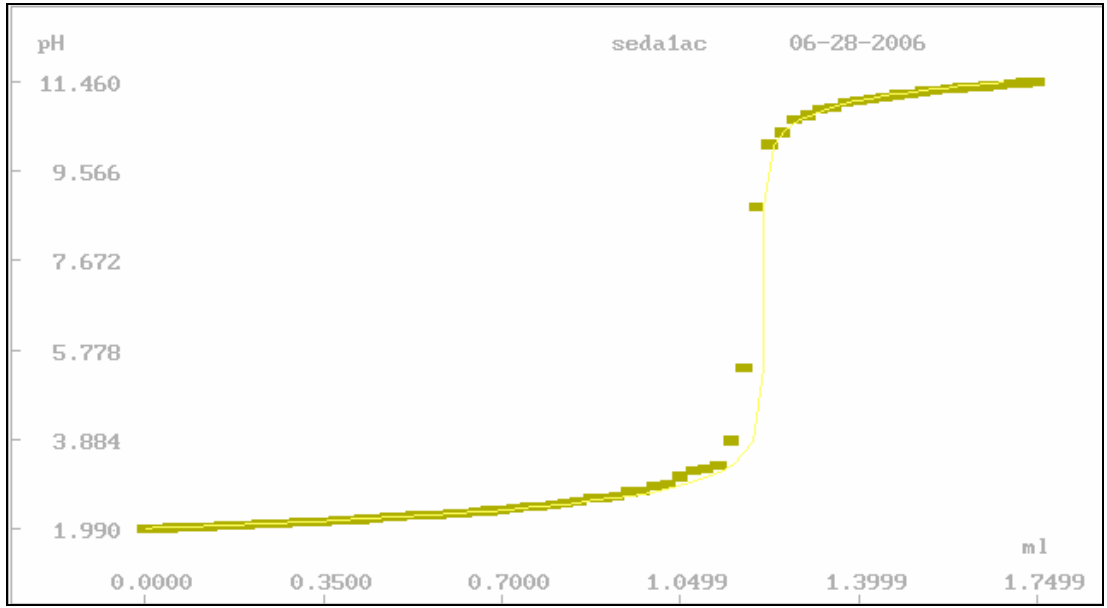
[L ² – Pb(II)] Kompleksleşmesi	
Sıcaklık (K)	log K
298	12,95
303	12,18
313	11,02

IV.2.2. Cd(II) Metal İyonu ile Yapılan Kompleksleşme Çalışmaları

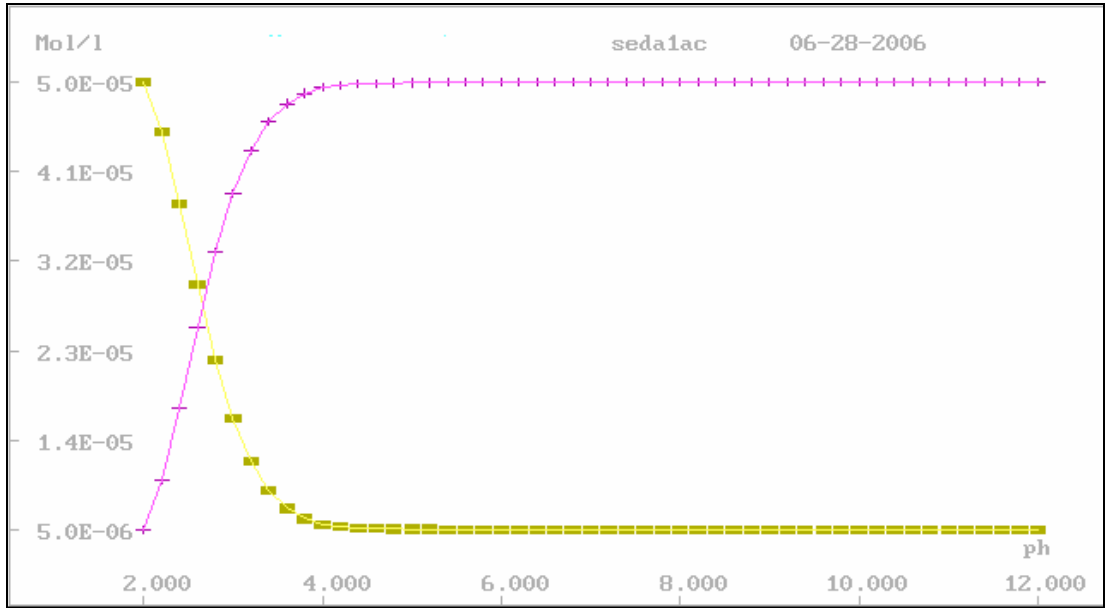
IV.2.2.A. L¹ -Cd(II) Kompleksleşmesine Ait Kararlılık Sabitinin

Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar

L¹ ligandının Cd(II) metal iyonu ile oluşturduğu kompleksin oluşum sabitinin tayini ile ilgili çalışmalar, I = 0,10 M iyonik şiddet ortamında, üç farklı sıcaklıkta ve hacimce %5 metil alkol içeren MeOH-su çözücü sistemi ortamında yapılmıştır.



Şekil IV-9: $[L^1 - Cd(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesinin 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi,
 $[L^1] = 5.10^{-5}$ M, $[Cd(II)] = 7,5.10^{-5}$ M, $[HCl] = 0,0252$ M, $[NaOH] = 0,3030$ M.



Şekil IV-10 : $[L^1 - Cd(II)]$ (1:1) Kompleksinin Oluşumu Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi

sedalac 06-28-2006			
Analytical Concentrations CL ,CM = 5E-005 5.5E-005			
stoich.comp.	fix/var	log βxyz	σ(log β)
MxLyHz	β(f/v)		
1/alpha	f	0.77286	0
Exac	v	1.197397	1.42E-003
Eq	v	1.51E-002	1.51E-003
log Kw	f	-14.004	0
100	f	0	0
010	f	0	0
011	f	10.1594	0
012	f	14.7538	0
110	v	14.0999	6.74E-004

[L¹ – Cd(II)] kompleksleşmesinin, 298 K sıcaklık ve I = 0,10 M iyonik şiddet ortamındaki titrasyon verilerinin paket programla değerlendirilmesinden elde edilen grafikler, Şekil IV-9 ve IV-10'da verilmiştir. Şekil IV-29 titrasyon noktalarının paket program ile fit edilmiş durumunu, Şekil IV-30 ise titrasyon sırasında çözelti ortamındaki türleri ve bu türlerin konsantrasyonlarının pH ile değişimini göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise, bu titrasyona ait program verilerini ve hesaplanan logK değerini göstermektedir. Bu sonuca göre program, bu kompleksleşmeye ait oluşum sabitinin logaritmasını, logK=14,10 olarak hesaplamıştır. 6,74E-004 değeri ise, söz konusu değer hesaplanması ile ilgili standart sapma değerini göstermektedir.

Çalışılan diğer sıcaklık koşullarında da benzer şekilde eğriler elde edilmiş ve hesaplanan logK değerleri Tablo IV-5'de topluca verilmiştir.

Tablo IV-5: [L¹-Cd(II)] (1:1) Kompleksleşmesine Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu
Elde Edilen logK Değerleri (I= 0,10 M , Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH-Su Çözücü Sistemi)

[L ¹ – Cd(II)] Kompleksleşmesi	
Sıcaklık (K)	log K
298	14,10
303	13,15
313	11,95

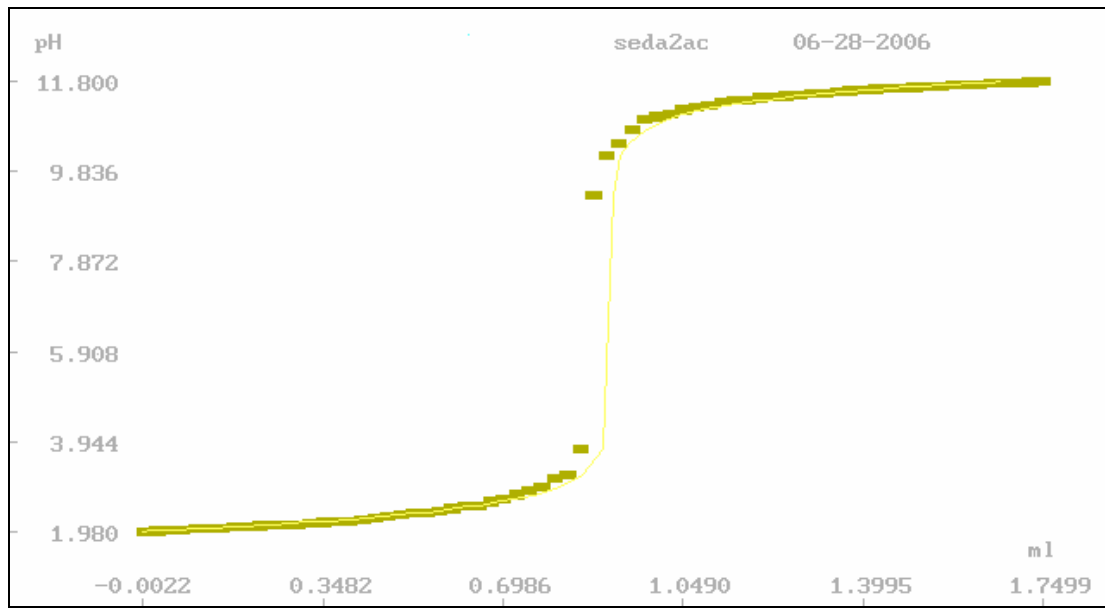
IV.2.2.B. L² -Cd(II) Kompleksleşmesine Ait Kararlılık Sabitinin

Tayini ile İlgili Çalışmalar ve Elde Edilen Sonuçlar

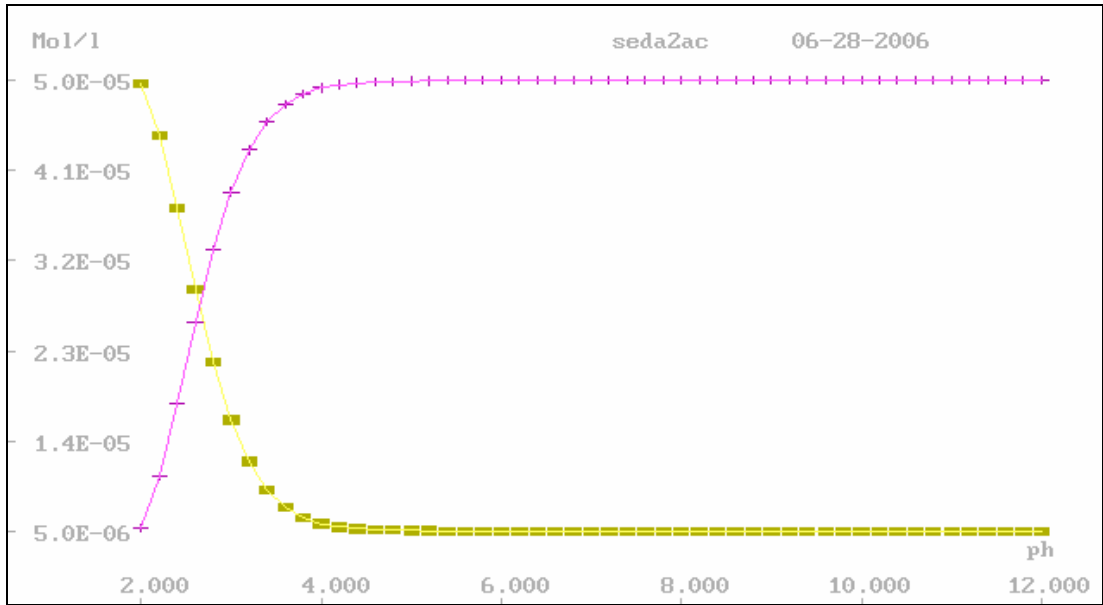
L² ligandının Cd(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksin oluşum sabitinin tayini ile ilgili potansiyometrik çalışmalar, I = 0,10 M iyonik şiddet ortamında, üç farklı sıcaklıkta ve hacimce %5 metil alkol içeren MeOH-su çözücü sistemi ortamında yapılmıştır. [L² – Cd(II)] kompleksleşmesinin, 298 K sıcaklık ve I= 0,10

M iyonik şiddet ortamındaki titrasyon verilerinin paket programla değerlendirilmesinden elde edilen grafikler, Şekil IV-11 ve IV-12’de verilmiştir.

Şekil IV-11 titrasyon noktalarının paket program ile fit edilmiş durumunu, Şekil IV-12 ise titrasyon sırasında çözelti ortamındaki türleri ve bu türlerin konsantrasyonlarının pH ile değişimini göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise, bu titrasyona ait program verilerini ve hesaplanan logK değerini göstermektedir. Bu sonuca göre program, bu kompleksleşmeye ait oluşum sabitinin logaritmasını, $\log K=12,88$ olarak hesaplamıştır. $8,55E-004$ değeri ise, söz konusu değerlerin hesaplanması ile ilgili standart sapma değerini göstermektedir.



Şekil IV-11: $[L^2 - Cd(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesinin 298 K’de Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi, $[L^2] = 5.10^{-5} M$, $[Cd(II)] = 7,5.10^{-5} M$, $[HCl] = 0,0252 M$, $[NaOH] = 0,3030 M$.



Şekil IV-12: $[L^2 - Cd(II)]$ (1:1) Kompleksinin Oluşumu Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi

seda2ac	06-28-2006		
Analytical Concentrations CL ,CM = 5E-005 5.5E-005			
stoich.comp.	fix/var	log β_{xyz}	$\sigma(\log \beta)$
MxLyHz	$\beta(f/v)$		
1/alpha	f	0.77286	0
Exac	v	.8988175	1.79E-003
Eq	v	1.11E-002	1.90E-003
log Kw	f	-14.004	0
100	f	0	0
010	f	0	0
011	f	9.50000	0
012	f	13.4999	0
110	v	12.8788	8.55E-004

Çalışılan diğer sıcaklık koşullarında da benzer şekilde eğriler elde edilmiş ve hesaplanan logK değerleri Tablo IV-6'da topluca verilmiştir.

Tablo IV-6: $[L^2 - Cd(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Verilerin Değerlendirilmesi Sonucu Elde Edilen logK Değerleri (I= 0,10 M , Hacimce %5 MeOH İçeren MeOH-Su Çözücü Sistemi)

$[L^2 - Cd(II)]$ Kompleksleşmesi	
Sıcaklık (K)	Log K
298	12,88
303	12,10
313	11,00

IV.3. TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN

HESAPLANMASI ve ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında $I = 0,10$ M iyonik şiddet ortamı koşullarında ligandların dissosiasyon reaksiyonlarına ait termodinamik fonksiyonlar ve söz konusu ligandların yine aynı koşullarda Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile kompleksleşme reaksiyonlarına ait termodinamik fonksiyonlar incelenmiştir. Gerek L^1 ve L^2 ligandlarının dissosiasyon reaksiyonlarına ait ve gerekse bu ligandların Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile kompleksleşme reaksiyonlarına ait termodinamik fonksiyonlar, Bölüm II.2.4'de teorisi verilen II-31 denklemi kullanılarak hesaplanmışlardır [39,40]. $pK_a = f(1/T)$ fonksiyonu esas alınarak, L^1 ve L^2 ligandlarına ait pK_a değerleri ile karşılık gelen $1/T$ değerleri arasında grafikler çizilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğimlerinden dissosiasyon reaksiyonlarının ΔH değeri, diğer bir ifade ile reaksiyon entalpisi, doğruların sıcaklık eksenini kestiği noktadan da ΔS değeri, diğer bir ifade ile reaksiyonun entropi değişimi hesaplanmıştır. Kompleksleşme çalışmaları ile ilgili olarak $\log K = f(1/T)$ fonksiyonu esas alınarak, L^1 ve L^2 ligandlarının adı geçen metal iyonları ile oluşturdukları kompleksleşmelere ait $\log K$ değerleri ile karşılık gelen $1/T$ değerleri arasında grafikler çizilmiştir. Elde edilen doğruların eğimlerinden de kompleksleşme reaksiyonlarının ΔH değeri, doğruların sıcaklık eksenini kestiği noktadan da ΔS değeri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar aşağıda belirtilen sıra dahilinde gerçekleştirilmiştir:

1. Ligandların dissosiasyon reaksiyonları ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması

1.A. L^1 ligandının dissosiasyon reaksiyonları ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması.

1.B. L^2 ligandının dissosiasyon reaksiyonları ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması.

2. Kompleksleşme reaksiyonları ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması

2.A. Pb(II) metal iyonu ile yapılan kompleksleşme reaksiyonları ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması.

2.A.1. $[L^1 + Pb(II)]$ kompleksleşme reaksiyonu ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması.

2.A.2. $[L^2+Pb(II)]$ kompleksleşme reaksiyonu ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması.

2.B. Cd(II) metal iyonu ile yapılan kompleksleşme reaksiyonları ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması.

2.B.1. $[L^1+Cd(II)]$ kompleksleşme reaksiyonu ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması.

2.B.2. $[L^2+Cd(II)]$ kompleksleşme reaksiyonu ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanması.

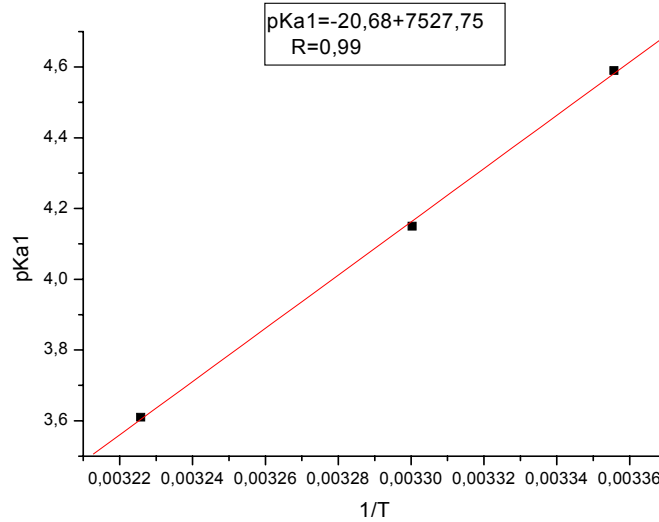
IV.3.1. Ligandların Dissosiasyon Reaksiyonları ile İlgili

Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

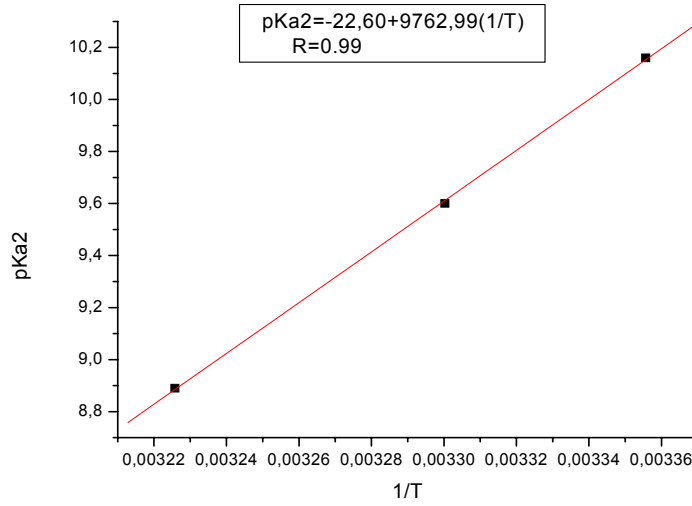
IV.3.1.A. L^1 Ligandının Dissosiasyon Reaksiyonları ile İlgili

Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

L^1 ligandı ile ilgili olarak değişik sıcaklıklarda tayin edilen pK_a değerleri Tablo IV-1’de toplu olarak gösterilmiştir. Bu liganda ait, $pK_{a1} - 1/T$ ve $pK_{a2} - 1/T$ değerleri arasında çizilen grafikler aşağıda sırasıyla Şekil IV-13 ve Şekil IV-14’de verilmiştir.



Şekil IV-13: L^1 Ligandının pK_{a1} in $1/T$ ile Değişimi



Şekil IV-14: L^1 Ligandının pK_{a2} nin $1/T$ ile Değişimi

Şekil IV-13 ve IV-14’da verilen grafiklerden elde edilen sonuçları kullanarak hesaplanan termodinamik fonksiyonlar ise Tablo IV-7, Tablo IV-8 ve Tablo IV-9’da verilmiştir.

Tablo IV-7: L^1 Ligandının pK_a - $1/T$ Grafiklerinin Sonuçları

L^1 Ligandı		
pK_{a1} ile $1/T$ Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Doğrunun Denklemi	Doğrunun Eğimi ($+\Delta H / 2,303R$)	Doğrunun $1/T$ Eksenini Kestiği Nokta ($-\Delta S / 2,303R$)
$pK_{a1} = -20,68 + 7527,75(1/T)$	7527,75	-20,68
pK_{a2} ile $1/T$ Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Doğrunun Denklemi	Doğrunun Eğimi ($+\Delta H / 2,303R$)	Doğrunun $1/T$ Eksenini Kestiği Nokta ($-\Delta S / 2,303R$)
$pK_{a2} = -22,60 + 9762,75(1/T)$	9762,75	-22,60

Tablo IV-8: L^1 Ligandının 1. Dissosiasyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar

Ligand	ΔS ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
L^1	+432,94	+186944,83	298	+26191,45
			303	+24078,05
			310	+21428,88

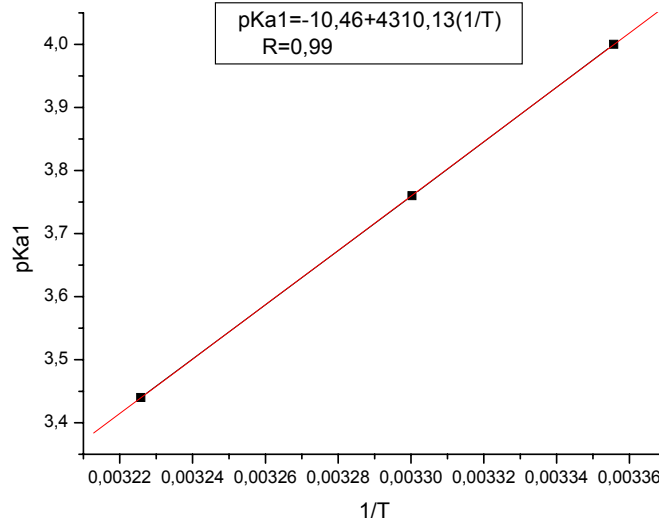
Tablo IV-9: L^1 Ligandının 2. Dissosiasyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar

Ligand	ΔS ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
L^1	+395,99	+144143,74	298	+57974,98
			303	+55698,62
			310	+52770,85

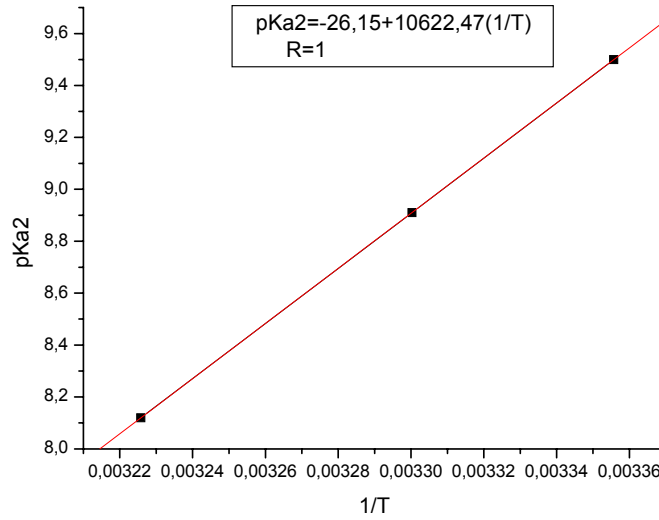
IV.3.1.B. L^2 Ligandının Dissosiasyon Reaksiyonları ile İlgili

Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

L^2 ligandı ile ilgili olarak değişik sıcaklıklarda tayin edilen pK_a değerleri Tablo IV-2’de toplu olarak gösterilmiştir. Bu liganda ait, $pK_{a1} - 1/T$ ve $pK_{a2} - 1/T$ değerleri arasında çizilen grafikler aşağıda sırasıyla Şekil IV-15 ve Şekil IV-16’da verilmiştir.



Şekil IV-15: L^2 Ligandının pK_{a1} in $1/T$ ile Değişimi



Şekil IV-16: L^2 Ligandının pK_{a2} nin $1/T$ ile Değişimi

Şekil IV-15 ve IV-16’da verilen grafiklerden elde edilen sonuçlara göre hesaplanan termodinamik fonksiyonlar ise Tablo IV-10, Tablo IV-11 ve Tablo IV-12’de verilmiştir.

Tablo IV-10: L^2 Ligandının pK_a -1/ T Grafiklerinin Sonuçları

L^2 Ligandı		
pK_{a1} ile 1/ T Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Doğrunun Denklemi	Doğrunun Eğimi ($+\Delta H / 2,303R$)	Doğrunun 1/ T Eksenini Kestiği Nokta ($-\Delta S / 2,303R$)
$pK_{a1} = -10,46+4310,13 (1/T)$	+4310,13	-10,46
pK_{a2} ile 1/ T Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Doğrunun Denklemi	Doğrunun Eğimi ($+\Delta H / 2,303R$)	Doğrunun 1/ T Eksenini Kestiği Nokta ($-\Delta S / 2,303R$)
$pK_{a2} = -26,15+10622,47(1/T)$	+10622,47	-26,15

Tablo IV-11: L^2 Ligandının 1. Dissosiasyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar

Ligand	ΔS ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT\ln K$ ($J.mol^{-1}$)
L^2	+200,29	+82531,73	298	+22824,79
			303	+21815,29
			310	+20419,76

Tablo IV-12: L^2 Ligandının 2. Dissosiasyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar

Ligand	ΔS ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT\ln K$ ($J.mol^{-1}$)
L^2	+500,73	+203402,42	298	+54208,88
			303	+51695,28
			310	+48200,14

IV.3.2. Kompleks Oluşum Reaksiyonları ile İlgili

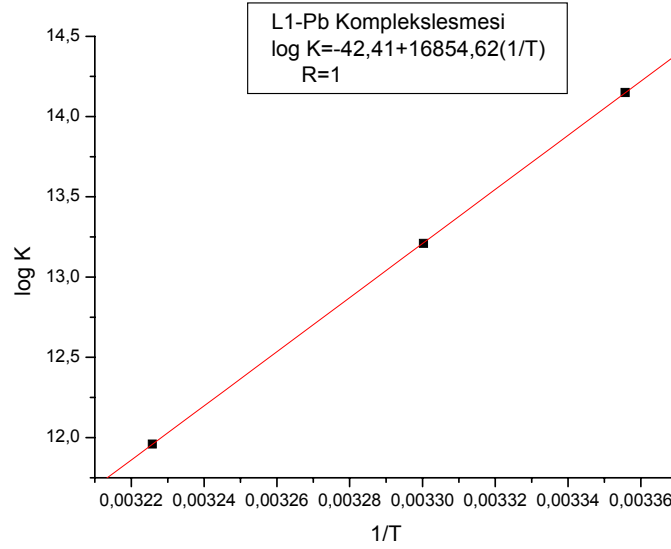
Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

IV.3.2.A. Pb(II) Metal İyonu ile Yapılan Kompleksleşme

Reaksiyonları ile İlgili Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

IV.3.2.A.1. $[L^1 - Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

$[L^1 + Pb(II)]$ (1:1) kompleksleşmesi ile ilgili olarak değişik sıcaklıklarda tayin edilen $\log K$ değerleri Tablo IV-3'de toplu olarak verilmiştir. $\log K = f(1/T)$ fonksiyonu esas alınarak, bu kompleksleşmeye ait $\log K$ değerleri ile bunlara karşılık gelen $1/T$ değerleri arasında çizilen grafik Şekil IV-17'de verilmiştir.



Şekil IV-17: $[L^1-Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitinin Logaritması, $\log K$ nın $1/T$ ile Değişimi

Şekil IV-17’de verilen grafikten elde edilen sonuçlara göre hesaplanan termodinamik fonksiyonlar ise Tablo IV-13 ve Tablo IV-14’de verilmiştir.

Tablo IV-13: $[L^1 + Pb(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait $\log K - 1/T$ Değişimi Sonuçları

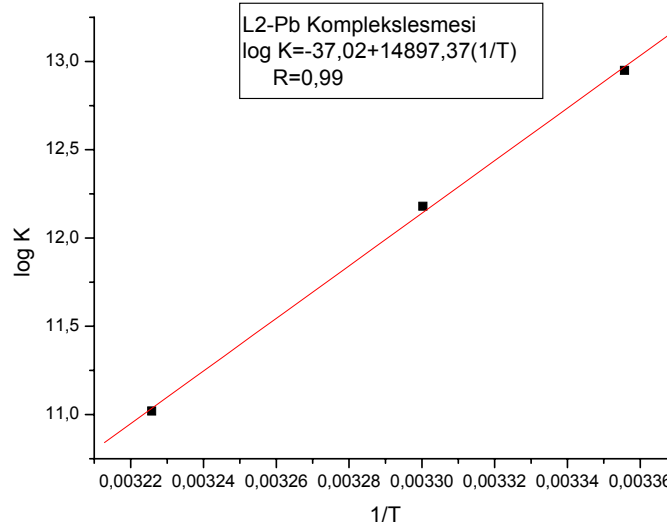
log K ile $1/T$ Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Doğrunun Denklemi	Doğrunun Eğimi ($-\Delta H / 2,303R$)	Doğrunun $1/T$ Eksenini Kestiği Nokta ($\Delta S / 2,303R$)
$\log K = -42,41 + 16854,62(1/T)$	+16854,62	-42,41

Tablo IV-14: $[L^1 + Pb(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar

ΔS ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
-812,08	-322737,60	298	- 80742,71
		303	-76643,63
		310	-70994,30

IV.3.2.A.2. $[L^2 - Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

$[L^2+Pb(II)]$ (1:1) kompleksleşmesi ile ilgili olarak değişik sıcaklıklarda tayin edilen $\log K$ değerleri Tablo IV-4’de toplu olarak verilmiştir. $\log K = f(1/T)$ fonksiyonu esas alınarak, bu kompleksleşmeye ait $\log K$ değerleri ile bunlara karşılık gelen $1/T$ değerleri arasında çizilen grafik Şekil IV-18’de verilmiştir.



Şekil IV-18: $[L^2-Pb(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitinin Logaritması, $\log K$ nın $1/T$ ile Değişimi

Şekil IV-18’de verilen grafikten elde edilen sonuçlara göre hesaplanan termodinamik fonksiyonlar ise Tablo IV-15 ve Tablo IV-16’da verilmiştir.

Tablo IV-15: $[L^2 + Pb(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait $\log K - 1/T$ Değişimi Sonuçları

Log K ile $1/T$ Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Doğrunun Denklemi	Doğrunun Eğimi ($-\Delta H / 2,303R$)	Doğrunun $1/T$ Eksenini Kestiği Nokta ($\Delta S / 2,303R$)
$\log K = -37,02 + 14897,37(1/T)$	+14897,37	-37,02

Tablo IV-16: $[L^2 + Pb(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar

ΔS ($J.K^{-1}mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
-708,89	-285259,68	298	-73895,27
		303	-70667,63
		310	-65414,48

IV.3.2.B. Cd(II) Metal İyonu ile Yapılan Kompleksleşme

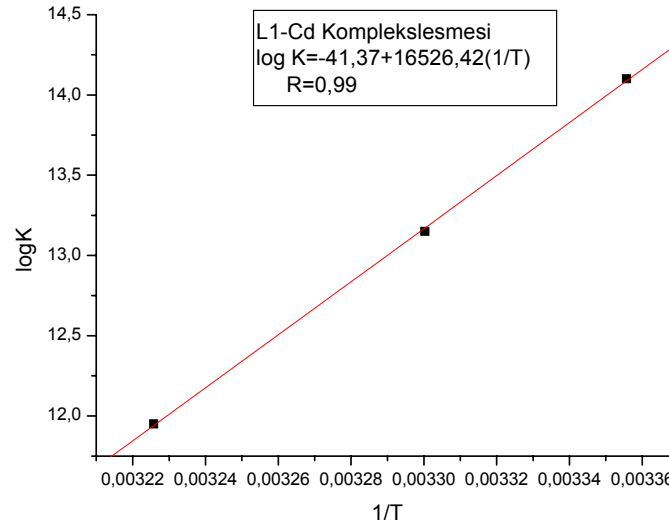
Reaksiyonları ile İlgili Termodinamik Fonksiyonların

Hesaplanması

IV.3.2.B.1. $[L^1 - Cd(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

$[L^1 + Cd(II)]$ (1:1) kompleksleşmesi ile ilgili olarak değişik sıcaklıklarda tayin edilen $\log K$ değerleri Tablo IV-5’de toplu olarak verilmiştir. $\log K = f(1/T)$

fonksiyonu esas alınarak, bu kompleksleşmeye ait logK değerleri ile bunlara karşılık gelen 1/ T değerleri arasında çizilen grafik Şekil IV-19’da verilmiştir.



Şekil IV-19: $[L^1\text{-Cd(II)}]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitinin Logaritması, logK'nın 1/ T ile Değişimi

Şekil IV-55’te verilen grafikten elde edilen sonuçlara göre hesaplanan termodinamik fonksiyonlar ise Tablo IV-17 ve Tablo IV-18’de verilmiştir.

Tablo IV-17: $[L^1 + \text{Cd(II)}]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK - 1/ T Değişimi Sonuçları

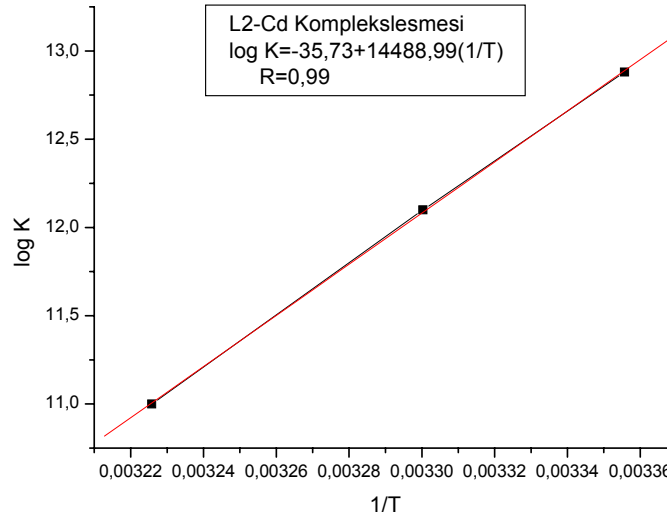
log K ile 1/ T Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Doğrunun Denklemi	Doğrunun Eğimi ($-\Delta H / 2,303R$)	Doğrunun 1/ T Eksenini Kestiği Nokta ($\Delta S / 2,303R$)
$\log K = -41,37 + 16526,42(1/T)$	+16526,42	-41,37

Tablo IV-18: $[L^1 + \text{Cd(II)}]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar

ΔS ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
- 792,17	-316453,20	298	-80457,40
		303	-76295,51
		310	-70934,94

IV.3.2.B.2. $[L^2 - \text{Cd(II)}]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

$[L^2 + \text{Cd(II)}]$ (1:1) kompleksleşmesi ile ilgili olarak değişik sıcaklıklarda tayin edilen logK değerleri Tablo IV-6’da toplu olarak verilmiştir. $\log K = f(1/ T)$ fonksiyonu esas alınarak, bu kompleksleşmeye ait logK değerleri ile bunlara karşılık gelen 1/ T değerleri arasında çizilen grafik Şekil IV-20’de verilmiştir.



Şekil IV-20: $[L^2-Cd(II)]$ (1:1) Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitinin Logaritması, $\log K$ nın $1/T$ ile Değişimi

Şekil IV-20’de verilen grafikten elde edilen sonuçlara göre hesaplanan termodinamik fonksiyonlar ise Tablo IV-19 ve Tablo IV-20’de verilmiştir.

Tablo IV-19: $[L^2 + Cd(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait $\log K - 1/T$ Değişimi Sonuçları

log K ile $1/T$ Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Doğrunun Denklemi	Doğrunun Eğimi ($-\Delta H / 2,303R$)	Doğrunun $1/T$ Eksenini Kestiği Nokta ($\Delta S / 2,303R$)
$\log K = -35,73 + 14488,99(1/T)$	+14488,99	-35,73

Tablo IV-20: $[L^2 + Cd(II)]$ Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonlar

ΔS ($J.K^{-1}mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
-684,17	-277439,77	298	-73495,83
		303	-70203,47
		310	-65295,76

Bu tez çalışmasının konusunu oluşturan L^1 ve L^2 ligandları ile ilgili olarak elde edilen pK_a değerleri, bu ligandların $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonlarına ait oluşum sabiti ($\log K$) değerleri ve bahsedilen bütün bu reaksiyonlara ait hesaplanan termodinamik fonksiyonların değerleri Tablo IV-21’de toplu bir halde verilmiştir.

Tablo IV-21: L¹ ve L² Ligandlarının Dissosiasyon Reaksiyonları ve Bu Ligandların Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonları ile Oluşturdukları Kompleksleşme Reaksiyonlarına Ait Hesaplanan Termodinamik Fonksiyonların Değerleri

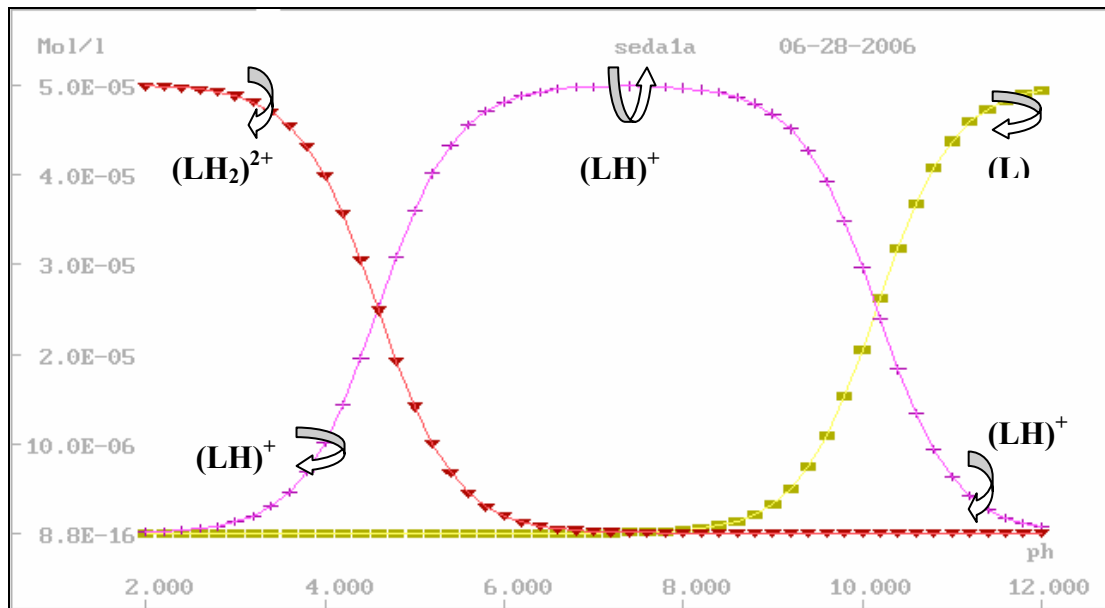
LİGANDLARIN DISSOSİYASYON REAKSİYONLARI						
Ligand	T (K)		pK _a	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
L ¹	298	pK _{a1}	4,59	+26191,45	+186944,83	+432,94
	303		4,15	+24078,05		
	310		3,61	+21428,88		
	298	pK _{a2}	10,16	+57974,98	+144143,74	+395,99
	303		9,60	+55698,62		
	310		8,89	+52770,85		
L ²	298	pK _{a1}	4,00	+22824,79	+82531,73	+200,29
	303		3,76	+21815,29		
	310		3,44	+24019,76		
	298	pK _{a2}	9,50	+54208,88	+203402,42	+500,73
	303		8,91	+51695,28		
	310		8,12	+48200,14		
LİGAND + METAL KOMPLEKSLEŞME REAKSİYONLARI						
Kompleksleşme Türü	T (K)		logK	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
[L ¹ + Pb(II)]	298		14,15	-80742,71	-322737,72	-812,11
	303		13,21	-76643,63		
	310		11,96	-70994,30		
[L ¹ + Cd(II)]	298		14,10	-80457,40	-316453,20	- 792,17
	303		13,15	-76295,51		
	310		11,95	-70934,94		
[L ² + Pb(II)]	298		12,95	-73895,27	-285259,68	-708,89
	303		12,18	-70667,63		
	310		11,02	-65414,48		
[L ² + Cd(II)]	298		12,88	-73495,83	-277439,89	-684,22
	303		12,10	-70203,47		
	310		11,00	-65295,76		

BÖLÜM V

TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME

1. Ligandların Dissosiasyon Reaksiyonları ile İlgili Değerlendirmeler

Ortamda sadece ligandların bulunduğu potansiyometrik titrasyonlara ait verilerin TITFIT paket programı ile değerlendirilmesi sonucu, Bölüm IV-1'deki Şekil IV-1 ile IV-3 ve Şekil IV-2 ile IV-4 grafiklerinde verilen iki tip grafik elde edilmiştir. Şekil IV-1 ve Şekil IV-3 de görülen grafiklerde paket program, orijinal deneysel noktaların ne doğrulukta verildiğini göstermektedir. Söz konusu grafiklerdeki noktalar orijinal noktalar olup, noktaları birleştiren eğri ise programın bu noktaları göz önüne alarak regresyon sonucunda verdiği en uygun grafiği ifade etmektedir. Programın çizdiği eğri veya doğrular ile orijinal noktaların birbiriyle iyi örtüşmesi, elde edilen değerlerin o derece güvenilir olduğunu göstermektedir.



Şekil V- 1: L^1 ve L^2 Ligandlarının Titrasyonu Sırasında Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi

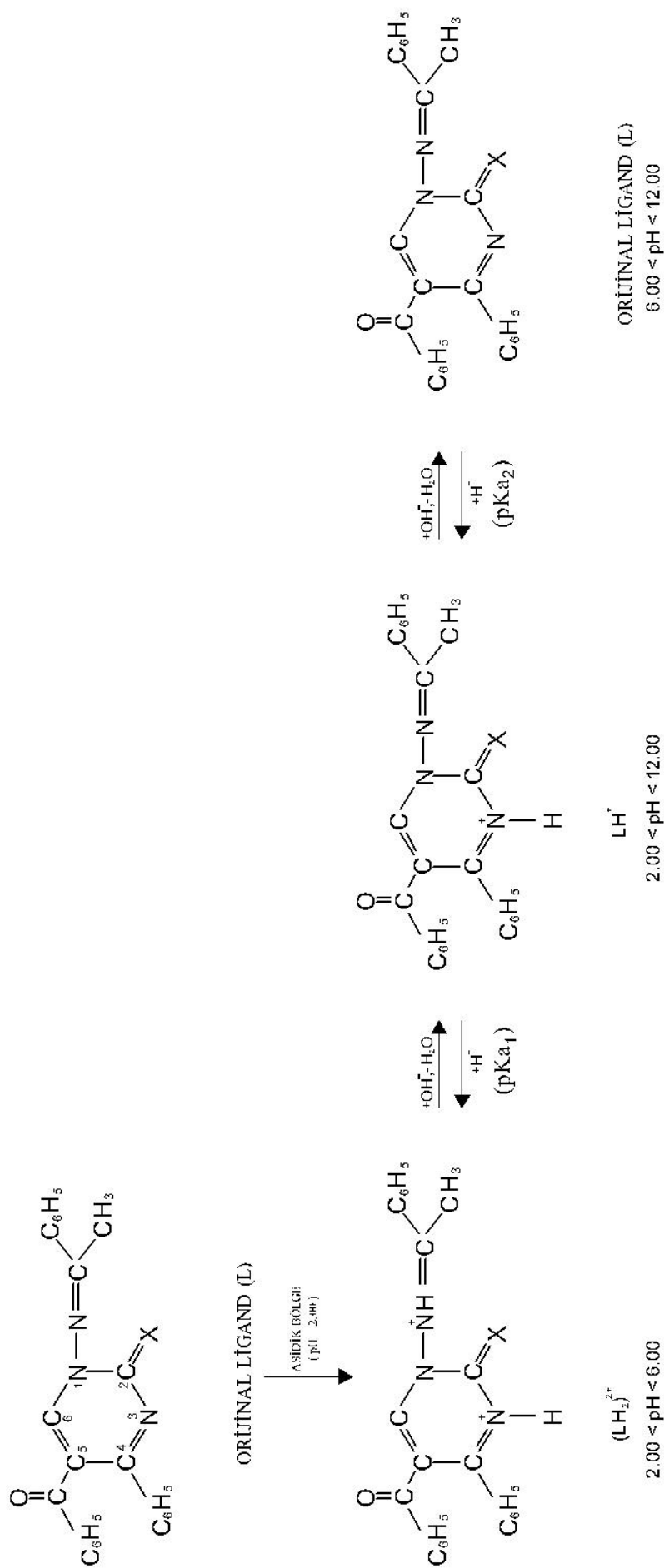
Bölüm IV'te, L^1 ve L^2 ligandlarına ait olarak Şekil IV-2 ve IV-4'te verilen grafikler, titrasyon işlemi sırasında ortamda oluşan türlerin konsantrasyonlarının ortamın pH'sine bağlı olarak değişimini göstermektedir [34]. Şekil IV-2 ve IV-4'den de görüldüğü gibi program üç değişik sembol (∇ , +, $\blacksquare$) kullanmıştır. TITFIT programı ile ilgili kaynak bilgilerinin ışığında [34,120], Şekil IV-2 ve Şekil IV-4'de görülen grafiklerin yorumlanması aşağıda belirtildiği şekilde yapılmıştır:

Şekil V-1'de görülen grafikte ($\blacksquare$) sembolü her bir ligandın orijinal konsantrasyonunun pH ile değişimini göstermektedir. Çalışılan ligandların orijinal türlerinin konsantrasyonları, pH = 8.00 ve üzerindeki bölgede artmakta, pH = 12.00 civarında maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Dolayısıyla Şekil V-1, bazik karakterli bileşikler olan bu ligandların, asidik ortamda protonlanmış halde bulunduklarını, bazik ortamda ise orijinal halde bulunduklarını göstermektedir.

Şekil V-1'de görüldüğü gibi pH = 4.00 civarı ve pH = 10.00 civarında iki kesişme noktası bulunmaktadır. TITFIT programına göre iki kesişme noktası iki pK_a değerinin olduğunu göstermektedir. Bu nedenle (∇) sembolü ile gösterilen eğrinin her bir ligandın asidik ortamda ikişer kere protonlanmış haline karşılık geldiği sonucu çıkartılmıştır. (∇) sembolü ile gösterilen türün konsantrasyonun pH yükseldikçe azaldığı, pH = 4.00 civarında bir pK_a değeri vererek pH = 6.00 civarında minimum seviyeye indiği görülmektedir.

Şekil V-1'de görüldüğü gibi pH = 2.00 den itibaren pH yükseldikçe (∇) sembolü ile gösterilen türün konsantrasyonu azalırken, (+) sembolü ile gösterilen yeni bir tür oluşmaya başlamaktadır. Bu türün konsantrasyonu pH = 5.00 – 9.00 arasında maksimum seviyeye çıkarak, bu pH değerinin üzerindeki pH lerde giderek azalmakta ve pH = 10.00 civarında bir pK_a değeri vermektedir.

Kaynaklardan [120,125] her bir ligand için protonlanan iki bölgenin 1- pozisyonundaki $-N=C<$ grubu ve 3- pozisyonundaki primidin azot atomu, $=N-$ olduğu anlaşılmıştır. Buna göre $-N=C<$ grubu ve primidin azot atomu, $=N-$ asidik ortamda protonlonarak, sırasıyla $-NH^+ =C<$ ve $=NH^+$ şekline dönüşmektedir. Buradan pK_{a1} değerinin $-N=C<$ grubunun protonlanmış formunun dissosiasyonuna, pK_{a2} değerinin ise primidin azot atomu, $=N-$ nun protonlanmış formunun dissosiasyonuna karşılık geldiği sonucu çıkarılmıştır. Bu dissosiasyon reaksiyonları ile ilgili olarak aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:



L^1 Ligandı için : $X = O$; $pK_{a1} = (3.61 - 4.59)$; $pK_{a2} = (8.89 - 10.16)$

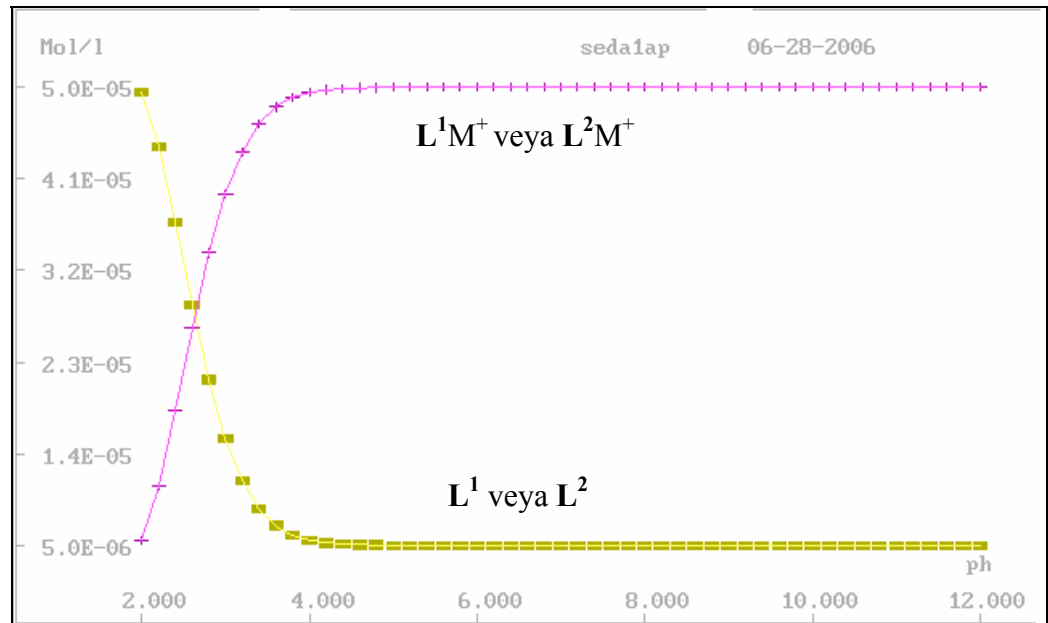
L^2 Ligandı için : $X = S$; $pK_{a1} = (3.44 - 4.00)$; $pK_{a2} = (8.12 - 9.50)$

Şekil V-2 : L^1 ve L^2 Ligandlarının Dissosiasyon / Protonasyon Mekanizmaları

2. Metal-Ligand Kompleksleşme Reaksiyonları ile İlgili Değerlendirmeler

Metal-Ligand kompleksleşmeleri ile ilgili olarak yapılan potansiyometrik titrasyonlara ait verilerin TITFIT paket programı ile değerlendirilmesi sonucu Bölüm IV-2’de Şekil IV-5, IV-7, IV-9, IV-11 ve IV-6, IV-8, IV-10, IV-12’te görülen iki tip grafik elde edilmiştir.

Şekil IV-6, IV-8, IV-10 ve IV-12’te görülen Metal-ligand kompleksleşmesi sırasında ortamda bulunan türlerin konsantrasyonlarının pH ile değişimini gösteren Şekil V-3 grafiğinin yorumlanması kaynak bilgilerin ışığında [34,120] aşağıda ifade edildiği şekilde yapılmıştır:

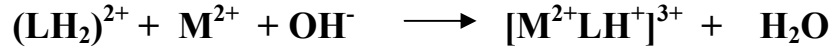


Şekil V-3: Ligand + Metal Kompleksleşmesi Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi

Şekil IV-6, IV-8, IV-10, IV-12’de verilen grafiklerden de görüldüğü gibi program iki çeşit sembol (■,+) kullanmıştır. (■) sembolü, serbest ligand konsantrasyonunun pH ile değişimini göstermektedir. (+) sembolü ise oluşan yeni türün, yani kompleksin konsantrasyonunun pH ile değişimini göstermektedir.

Şekil V-3’de görüldüğü gibi kompleksleşme pH = 2,00’den itibaren başlamakta, pH = 4,00 civarında maksimum olmakta ve pH = 4.00’ün üstünde tamamlanmaktadır. Program kompleks oluşumu ile ilgili olarak her bir ligand için $\log K = 11,00 - 14,15$ civarında bir kararlılık sabiti vermiştir. Elde edilen asitlik sabiti değerleri ($pK_{a1} = 3,44 - 4,59$ ve $pK_{a2} = 8,12 - 10,16$) göz önüne alındığında, sadece bir protonun dissosiyasyon olduğu ve pH = 4,00 civarında kompleksleşmenin tamamlandığı görülmektedir. Bu da göstermektedir ki kompleksleşme 1- pozisyonundan ayrılan H^+

bölgesinden (M:L = 1:1 stokiyometrik oranında) gerçekleşmektedir. Söz konusu kompleksleşme reaksiyonlarının kaynak [126] e göre aşağıda verilen şekilde olduğu belirlenmiştir:



3. Termodinamik Fonksiyonlar ile İlgili Değerlendirmeler

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi bu tez çalışması 0,10 M iyonik şiddet ortamında gerçekleştirilmiş olup, dissosiasyon ve kompleksleşme reaksiyonları üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş, termodinamik fonksiyonları hesaplanmıştır.

L^1 ve L^2 ligandlarının dissosiasyon reaksiyonlarına ve bu ligandların Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile kompleksleşme reaksiyonlarına ait termodinamik fonksiyonlar ile ilgili değerlendirmeler aşağıda verilmiştir:

a) Ligandların Dissosiasyon Reaksiyonları ile İlgili Değerlendirmeler

1. Her iki ligandın hem pK_{a1} ve hem de pK_{a2} değerlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür. Bu bulgu bu ligandların asitliklerinin sıcaklık arttıkça arttığını göstermektedir [121-124,127,128].
2. Pozitif ΔH değerleri, kompleksleşme reaksiyonunun endotermik olduğuna işaret etmektedir [121-124,127,128].
3. Pozitif ΔG değerleri, dissosiasyon reaksiyonlarının kendiliğinden olmadığını göstermiştir [121-124,127,128].
4. Pozitif ΔS değerleri düzensizliğin arttığını göstermiştir [121-124,127,128].

b) Kompleksleşme Reaksiyonları ile İlgili Değerlendirmeler

1. Sıcaklık arttıkça $\log K$ değerlerinin azalması, düşük sıcaklıkta kompleksleşmenin daha kararlı olduğunu göstermiştir [121-124,127,128].
2. Negatif ΔH değerleri, kompleksleşme reaksiyonunun ekzotermik olduğuna işaret etmektedir [121-124,127,128].
3. Negatif ΔG değerleri, kompleksleşme reaksiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermiştir [121-124,127,128].
4. Negatif ΔS değerleri, düzensizliğin azaldığını yani şelatlaşmanın olacağını göstermiştir [121-124,127,128].

Yapılan bu genel değerlendirmelerden sonra elde edilen kompleksler arasında karşılaştırılmalar aşağıda belirtilen sıra dahilinde Tablo V-1, V-2, V-3 ve V-4 'de yapılmıştır:

1. $[L^1-Pb(II)]$ kompleksleşmesi ile $[L^2-Pb(II)]$ kompleksleşmesine ait oluşum sabitlerinin ve termodinamik fonksiyonların karşılaştırılması
(Tablo V-1)
2. $[L^1-Cd(II)]$ kompleksleşmesi ile $[L^2-Cd(II)]$ kompleksleşmesine ait oluşum sabitlerinin ve termodinamik fonksiyonların karşılaştırılması
(Tablo V-2)
3. $[L^1-Pb(II)]$ ve $[L^1-Cd(II)]$ kompleksleşme reaksiyonlarına ait oluşum sabitlerinin ve termodinamik fonksiyonlarının karşılaştırılması
(Tablo V-3)
4. $[L^2-Pb(II)]$ ve $[L^2-Cd(II)]$ kompleksleşme reaksiyonlarına ait oluşum sabitlerinin ve termodinamik fonksiyonlarının karşılaştırılması
(Tablo V-4)

Tablo V-1 : L¹ ve L² Ligandlarının Pb(II) Metal İyonu ile Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitleri ve Termodinamik Fonksiyonlarının Karşılaştırılması

Sıra No	Sonuç	Açıklama
1	$\log K_{L^1-Pb(II)} > \log K_{L^2-Pb(II)}$	L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesi, L ² -Pb(II) kompleksleşmesinden daha kararlıdır.
2	$\Delta G_{L^2-Pb(II)} > \Delta G_{L^1-Pb(II)}$	L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesine ait ΔG değerinin L ² -Pb kompleksleşmesine göre daha negatif olması, L ¹ -Pb(II) kompleksleşmenin L ² -Pb(II) kompleksleşmesine oranla daha çok kendiliğinden olduğunu gösterir.
3	$\Delta H_{L^2-Pb(II)} > \Delta H_{L^1-Pb(II)}$	L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesi reaksiyonuna ait ΔH değerinin daha küçük olması, bu reaksiyonda L ² -Pb(II) kompleksleşmesine oranla daha fazla ısı açığa çıktığını yani bu reaksiyonun daha ekzotermik olduğunu gösterir.
4	$\Delta S_{L^2-Pb(II)} > \Delta S_{L^1-Pb(II)}$	L ² -Pb(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait ΔS değerinin L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesine göre daha büyük olması, L ² -Pb(II) kompleksleşmesindeki düzensizliğin L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesine göre daha fazla olduğunu gösterir.

Tablo V-2 : L¹ ve L² Ligandlarının Cd(II) Metal İyonu ile Kompleksleşmelerine Ait Oluşum Sabitleri ve Termodinamik Fonksiyonlarının Karşılaştırılması

Sıra No	Sonuç	Açıklama
1	$\log K_{L^1-Cd(II)} > \log K_{L^2-Cd(II)}$	L ¹ -Cd(II) kompleksleşmesi, L ² -Cd(II) kompleksleşmesinden daha kararlıdır.
2	$\Delta G_{L^2-Cd(II)} > \Delta G_{L^1-Cd(II)}$	L ¹ -Cd(II) kompleksleşmesine ait ΔG değerinin L ² -Cd kompleksleşmesine göre daha negatif olması, L ¹ -Cd(II) kompleksleşmenin L ² -Cd(II) kompleksleşmesine oranla daha çok kendiliğinden olduğunu gösterir.
3	$\Delta H_{L^2-Cd(II)} > \Delta H_{L^1-Cd(II)}$	L ¹ -Cd(II) kompleksleşmesi reaksiyonuna ait ΔH değerinin daha küçük olması, bu reaksiyonda L ² -Cd(II) kompleksleşmesine oranla daha fazla ısı açığa çıktığını yani bu reaksiyonun daha ekzotermik olduğunu gösterir.
4	$\Delta S_{L^2-Cd(II)} > \Delta S_{L^1-Cd(II)}$	L ² -Cd(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait ΔS değerinin L ¹ -Cd(II) kompleksleşmesine göre daha büyük olması, L ² -Cd(II) kompleksleşmesindeki düzensizliğin L ¹ -Cd(II) kompleksleşmesine göre daha fazla olduğunu gösterir.

Tablo V-3 : L¹ Ligandlarının Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonu ile Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitleri ve Termodinamik Fonksiyonlarının Karşılaştırılması

Sıra No	Sonuç	Açıklama
1	$\log K_{L1-Pb(II)} > \log K_{L1-Cd(II)}$	L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesi, L ¹ -Cd(II) kompleksleşmesinden daha kararlıdır.
2	$\Delta G_{L1-Cd(II)} > \Delta G_{L1-Pb(II)}$	L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesine ait ΔG değerinin L ¹ -Cd kompleksleşmesine göre daha negatif olması, L ¹ -Pb(II) kompleksleşmenin L ² -Pb(II) kompleksleşmesine oranla daha çok kendiliğinden olduğunu gösterir.
3	$\Delta H_{L1-Cd(II)} > \Delta H_{L1-Pb(II)}$	L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesi reaksiyonuna ait ΔH değerinin daha küçük olması, bu reaksiyonda L ¹ -Cd(II) kompleksleşmesine oranla daha fazla ısı açığa çıktığını yani bu reaksiyonun daha ekzotermik olduğunu gösterir.
4	$\Delta S_{L1-Cd(II)} > \Delta S_{L1-Pb(II)}$	L ¹ -Cd(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait ΔS değerinin L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesine göre daha büyük olması, L ¹ -Cd(II) kompleksleşmesindeki düzensizliğin L ¹ -Pb(II) kompleksleşmesine göre daha fazla olduğunu gösterir.

Tablo V-4 : L² Ligandlarının Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonu ile Kompleksleşmesine Ait Oluşum Sabitleri ve Termodinamik Fonksiyonlarının Karşılaştırılması

Sıra No	Sonuç	Açıklama
1	$\log K_{L2-Pb(II)} > \log K_{L2-Cd(II)}$	L ² -Pb(II) kompleksleşmesi, L ² -Cd(II) kompleksleşmesinden daha kararlıdır.
2	$\Delta G_{L2-Cd(II)} > \Delta G_{L2-Pb(II)}$	L ² -Pb(II) kompleksleşmesine ait ΔG değerinin L ² -Cd kompleksleşmesine göre daha negatif olması, L ² -Pb(II) kompleksleşmenin L ² -Cd(II) kompleksleşmesine oranla daha çok kendiliğinden olduğunu gösterir.
3	$\Delta H_{L2-Cd(II)} > \Delta H_{L2-Pb(II)}$	L ² -Pb(II) kompleksleşmesi reaksiyonuna ait ΔH değerinin daha küçük olması, bu reaksiyonda L ² -Cd(II) kompleksleşmesine oranla daha fazla ısı açığa çıktığını yani bu reaksiyonun daha ekzotermik olduğunu gösterir.
4	$\Delta S_{L2-Cd(II)} > \Delta S_{L2-Pb(II)}$	L ² -Cd(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait ΔS değerinin L ² -Pb(II) kompleksleşmesine göre daha büyük olması, L ² -Cd(II) kompleksleşmesindeki düzensizliğin L ² -Pb(II) kompleksleşmesine göre daha fazla olduğunu gösterir.

KAYNAKLAR

- [1] Er,B.:”Amino Grubu İçeren Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Asit Dissosiasyon SabitlerininPotansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile Tayini”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,Türkiye, **(2002)**.
- [2] Masterson,W. L.; Hurley, C. N.: ” *Chemistry, Principles and Reactions* ” , Saunders Golden Sunburst Series, New York, **(1998)** 980.
- [3] Jefferey, G.A.; Seanger, W.:” *Hydrogen Bonding in Biological Structures* ”, New York, **(1991)**.
- [4] Arronz-Mascori’s, P.; Lopez-Garzon, R; Gutierrez- Valeo, M.D.; Godino-Salido,M.L.; Moreno, J.M.: *Inorganica Chimica Acta*, 304 **(2000)** 137.
- [5] Yadav, B.S.; Singh. Vir.: *Spectrochimica Acta*, Part A 55 **(1999)** 1267.
- [6] Abbaspour, A.; Moosavi, S.M.M. :*Talanta*, 56 (1) **(2002)** 91.
- [7] Scheller, K.H.; Sigel H.: *J.Am.Chem.Soc.*,105 **(1983)** 3005-3014.
- [8] Seleem, H. S. M.; Behairy, M.E.; Mashaly, M.M.: *J. Serb. Chem. Soc.*, 67 (4) **(2002)** 243-256.
- [9] Pandeya, S.N.; Dimmock, J.R.:*Pharmazie*, **(1993)** 48-659.
- [10] Petering, H.G.; Buskirk, H.H.; Underwood, G.E.: *Concer Res.*,24 **(1964)** 367.
- [11] West, D.X.; Padhye, S.B.; Sonawane, P.B.: *In Structure and Bonding*, Spiringer-Verlag, New York .76, **(1991)** 1-49.
- [12] Mirel, S.; Romon, L.; Forizs, E.; Kun, A.: *J of Pharm and Biomed Anal*, 18, **(1998)**, 83-91.
- [13] Albert, A.; Serjeant, E.P.: “*The Determination of Ionization Constants : A Laboratory Manual*”, 3th Edt., Chapman and Hall, London, New York, **(1984)**.

- [14] Bekaroğlu, Ö.; Tan, N.: "*Genel Kimya*", Doğan Matbaası, İstanbul, Türkiye, (1986), 357.
- [15] Perrin D.D.; Dempsey, B.; Serjeant, E.P.: "*pKa Prediction for Organic Acids and Bases*", Chapman and Hall, (1981).
- [16] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.: "*Fundamentals of Analytical Chemistry*", 3th Edt., Saunders College Publishing, (1996).
- [17] Gündüz, T.: "*Kalitatif Analiz Ders Kitabı*", Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Genel: 143, 2.Baskı, Ankara (1986).
- [18] Cookson, R.F.: *Chem. Rev.*, 75 (1974) 5-28.
- [19] Kolthoff, I.M.; Sandel, E.B.; Bruckenstein, S.; Meehan, E.J.: "*Quantitative Chemistry Analysis*", 4th Edt., The Macmillan Comp., London, (1969).
- [20] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; West, D.M.: "*Analitik Kimya Temelleri I-II*", 7.Baskı, Çeviri:Kılıç E., Köseoğlu F., Bilim Yayıncılık, Ankara, Türkiye, (1996).
- [21] Gündüz, T.: *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, (1999).
- [22] Serjeant, E.P.: "*Potentiometry and Potentiometric Titrations*", Wiley&Sons, USA, (1984).
- [23] Ewing, G.W.: "*Instrumental Methods of Chemical Analysis*", Fifth Edition, Mebraw-Hill International Edition,(1985).
- [24] Savcı, H.; Şahin, M.; Bayram, H.; Özkaya, A.R.; Salan, Ü.: "*Genel Kimya*", Marmara Üni., Yayın No:568, Atatürk Eğitim Fak. Yayın No:26, 2.Baskı, (1998).
- [25] Perrin, D.D.; Dempsey, B.: "*Buffers for pH and Metal Ion Control*", Chapman and Hall, New York, (1974).
- [26] El-Taher, M.A.; Gabr, A.A.: *Talanta*, 43 (1996) 1511-1518.
- [27] Bates, R.G.: "*Determination of pH*", 2nd Edt., John Wiley&Sons, USA, (1973).
- [28] Berkem, A.R.; Baykut,S.; Berkem, M.L.: "*Fizikokimya*", İstanbul Üni. Yayınları, Yayın No:3628, (1994).
- [29] Dölen, E.: "*Analitik Kimya, Volümetrik Analiz*", Marmara Üni. Yayınları, Yayın No:445, İstanbul, (1998).
- [30] Sigel, H.; Züberbühler, A.D.: *Analytica Chimica Acta*, 255 (1991) 63-72.
- [31] Brady, J.E.; Holum, J.R.: "*Chemistry : The Study of Matter and Its Changes*",John Wiley&Sons Inc., New York, (1993) 711.

- [32] Martinez, V.; Magurequi, M.I.; Jimenez, R.M.; *J of Pharm and Biomed Anal*, 23 (2000) 459-468.
- [33] Papanastasiou, G.; Ziogas, I.; Jannakoudakis, D.: *Anal. Chim. Acta*, 173 (1985) 281-288.
- [34] Zuberbühler, A.D.; Kaden, A.T.: *Talanta*, 29 (1982) 201-206.
- [35] Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.: *Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 1195-1200
- [36] Martell, A.E.; Motekaitis, R.J.: *Determination and Use of Stability Constants*, Second Ed., VCH, New York, (1992).
- [37] Motekaitis, R.J.; Martell, A.E.: *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 168.
- [38] Atkins, P.W.; “Fizikokimya”, Çeviri:Yıldız, S.; Yılmaz, H.; Kılıç E.: Özkan Matbaası, (2001) 220.
- [39] Petrucci, R.H.: “*General Chemistry : Principles and Modern Applications*”, 5th Edt., Macmillan Publishing Company, New York, (1989) 611.
- [40] Sienko, M.J.; Plane, A.R.: “*Temel Kimya*”, Çeviri: Gündüz, N.; Gündüz, T.: Savaş Yayınevi, Ankara, Türkiye, (1983).
- [41] Crow, D.R.: “*Polarography of Metal Complexes*”, Academic Press, London and New York (1969).
- [42] Şahin, M.:”*Elektrokimya ve Kimyasal Termodinamik*”, Marmara Üni.Yayın No:465, Atatürk Eğitim Fak. Yayın No:8, İstanbul, (1989).
- [43] Tunalı, K.T.; Özkar, S.: “*Anorganik Kimya*”, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye, (1999) 269.
- [44] Gündüz, T.: “ *Koordinasyon Kimyası*”, Bilge Yayıncılık, Ankara, Türkiye, (1994).
- [45] Bekaroğlu, Ö.: “*Koordinasyon Kimyası*”, Kurtulmuş Matbaası, İstanbul, Türkiye, (1972) 230.
- [46] Sorum, C.H.: “*Introduction to Semimic Qualitative Analysis*”, 3th Edt., Prentice Hall Chemistry Series, USA, (1969).
- [47] www.icg.harvard.edu / ~es168., “ *Aquatic Chemistry*”, (Erişim Tarihi: 2003).
- [48] Mahan, B.H.: “*University Chemistry*”, Addison-Wesley Publishing Company, London, (1975) 193.
- [49] Dölen, E.: ”*Analitik Kimyaya Giriş*”, Marmara Üni. Eczacılık Fak.Yayınları No:6, İstanbul, Türkiye, (1991).

- [50] Demir, H.D.: “Ni(II), Co(II), Cu(II) Metallerinin L-Asparagin ve Adenin ile Oluşturduğu Karışık Komplekslerin İncelenmesi ve Kararlılık Sabitlerinin Tayini”, *Analitik Kimya Doktora Tezi*, Marmara Üni., Sağlık Bilimleri Ens., İstanbul, Türkiye, (1995).
- [51] Demirelli, H.: “Kararlılık Sabitlerinin Tayini ve Hesaplama Yöntemleri”, Gazi Üni.Eğitim Fak.Dergisi, Ankara, Türkiye, 21 (2001) 121-138.
- [52] Irving, H.M.; Rossotti, H.S.: *J.Chem. Soc.*, (1954) 2904-2910.
- [53] Zuberbühler, A.D.; Kaderli, S.: *Helvetica Chim. Acta*, 71 (1988) 1795-1800.
- [54] Rived, F.; Rose's, M.; Bocch, E.: *Anal Chem Acta*, 374 (1998) 309-324.
- [55] Bojczuk, M.J.; Lamotte, S; Kozlowski H.; Temeriusz, A.; Zajackowski, I.; Stepinski, J.; Decock, P.: *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, (1995) 3849.
- [56] Casalora, M.; Chelli , M.I.; Laschi, F.: *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 1679-1689.
- [57] Taylor, P.D.: *Talanta*, 42 (2) (1995) 243-248.
- [58] Brandariz, I.; Barriada, J.L.; Vilarino, T.; Sastre de Vinente, M.E.. *Monatshefte für Chemie*, 135 (2004) 1475-1488.
- [59] Battistuzzi, R.; *Transition Metal Chemistry*, 13 (6) (1988) 401-409.
- [60] Bacarella, A.L.; Grunwald, E.; Marshall, H.P.; Purlee, E.L.: *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 747-762.
- [61] Avdeef, A.; Comer, J.E.A.; Thomson, S.J.: *Anal Chem.*, 65 (1993) 42-49.
- [62] Sigel, H.; Da Costa, C.P.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, 79 (2000) 247-251.
- [63] Comuzzi, C.; Bernardo, P.D.; Tolazzi, M.; *Inorganica Chimica Acta*, 306 (2000) 17-23.
- [64] Gampp, H.; Sigel, H.; Zuberbühler, A.D.; *Inorg Chem*, 21 (1982) 1190-95.
- [65] Reddy, P.R.; Reddy, P.A.: *Proc. Indian Acad.Sci.*, 112 (6) (2000) 593-600.
- [66] Herrero, H.L.; Terrion, A.: *Polyhedron*, 17 (22) (1998) 3825-3833.
- [67] Reddy, H.; Sambasiva, R.; Babu, P.R.: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 77 (2000) 169-176.
- [68] Mavioğlu, E.; Arzık, S.; Çelebi, S.: “Boğaziçi Üniv. Fen Edebiyat Fak., XV. Ulusal Kimya Kongresi “ İstanbul, Türkiye, (2001), F.K.24.
- [69] Seleem, H.S.; El-Shetary, B.A.; Khalil, M.E.; Shebl, M.: *J. Serb. Chem. Soc.*, 68 (10) (2003) 729-748.
- [70] Meloun, M.; Pluharova, M.: *Analytica Chimica Acta*, 416 (2000) 55-68.

- [71] De Castro, B.; Gameiro, P.; Lima, J.L.F.C.: *Analytica Chimica Acta*, 281 (1993) 53-62.
- [72] Agoston, C.G.; Sanna, D.; Sovago, I.: *Polyhedron*, 19 (2000) 247.
- [73] Agoston, C.G.; Varnagy, K.; Benyei, A.; Sana, D.; Micera, G.; Sovago, I.: *Polyhedron*, 19 (2000) 1849-1857.
- [74] El-Bindary, A.A.; El-Sonbati, A.Z.; Kera, H.M.: *Can. J. Chem.*, 77 (1999) 1305-1309.
- [75] Cabral, M.F.; Delgado, R.; Duarte, M.T.; Teixeira, M.: *Helvetica Chimica Acta*, 83 (2000) 702-721.
- [76] Kasuga, N.C.; Onodera, K.; Nakano, S.; Hayashi, K.; Nomiya, K.: *J. Inorganic Biochemistry*, (2006) 1-11.
- [77] Reddy, K.H.; Prashed, N.B.L.; Reddy, T.S.: *Talanta*, 59 (2003) 425-433.
- [78] Chandra, S.; Gupta, L.K.: *Spektrochimica Acta*, Part A 61 (2005) 2549-2554.
- [79] El-Shazly, R.M.; Al-Hazmi, G.A.A.; El-Shawi, S.E.; El-Azmy, A.A.: *Spektrochimica Acta*, Part A 61 (2005) 243-252.
- [80] Nomiya, K.; Sekino, K.; Ishikawa, M.; Honda, A.; Yokoyama, M.; Kasuga, N.C.; Yokoyama, H.; Nakano, S.; Onodera, K.: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98 (2004) 601-615.
- [81] Javanovic, L.S.; Jevtovic, V.S.; Leovac, V.M.; Bjelica, L.J.; J. Serb. Chem. Soc, Vol.70, No:2, (2005), 187-200.
- [82] Tucci, E.R.; Takahashi, F.; Tucci, U.A.; Li, N.C.: *J. Inorganic and Nuclear Chem.*, 26 (7) (1964) 1263-1276.
- [83] Beraldo, H.; Gambino D.: *Mini-Reviews in Medicinal Chem.*, 4 (2004) 31-39.
- [84] Zenat, M.Z.; Gehad, G.M.: *Spectrochimica Acta*, Part A 56, (2000) 1245-1250.
- [85] Garg, B.S.; Jain, V.K.: *Microchemical Journal*, 38 (2) (1998) 144-169.
- [86] Bell, N.A.; Coles, S.J.; Constable, C.P.; Hibbs D.E.; Hursthouse, M.B.; Mansor, R.; Raper, E.S.; Sammon, C.: *Inorganica Chimica Acta*, 323 (2001) 69-77.
- [87] McFarlane, W.; Akrivos, P.D.; Aslanidis, P.D.; Karagiannidis, P.; Hatzisymion, C.; Numan, M.; Kokkou, S.: *Inorganica Chimica Acta*, (1998) 121-125.
- [88] Franco, E.; Lopez-Torrez, E.; Mendiola, M.A.; Sevilla, M.T.: *Polyhedron*, 19 (2000) 441-451.

- [89] Papovic, Z.; Pavlovic, G.; Matkovic-Galogovic, D.; Soldin, Z.; Rajic, M.; Vikic-Topic, P.; Kavacek, D.: *Inorganica Chimica Acta*, 306 (2000) 142-152.
- [90] Smith, R.M.; Martell, A.E.; Chen, Y.: *Pure & Appl. Chem.*, 63 (7) (1991) 1015-1080.
- [91] Masaud, S.M.; Khalil, E.A.; Hindawy, M.A.; Ramadan, A.M.: *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 50 (4) (2005), 207-220.
- [92] Casas, J.S.; Garcia-Tasente, M.S.; Sardo, J.: *Coordination Chemistry Reviews*, 209 (2000) 197-261.
- [93] Masaud, S.M.; Haggag, S.S.; Khalil, E.A.: *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids*, 25 (1) (2006) 73-87.
- [94] Crouse, R.W.; Kaderli, S.; Spieler, W.; Züberbühler, A.D.: *Helvetica Chim. Acta*, 71 (1988) 562-568.
- [95] Vogler, R.; Gelinsky, M.; Guo, L.F.; Vahrenkamp, H.: *Inorganica Chim. Acta*, 399 (2002) 1-8.
- [96] Ciesielski, W.; Zakrzewski, R.; Krene, A.; Zielinska, J.: *Talanta*, 47 (1998) 745-752.
- [97] Fini, A.; Roda, A.: *J. of Lipid Research*, 28 (1987) 755-759.
- [98] El-Shref, A.A.; Shoukry, M.M.; Von Eldik, R.: *Dalton Trans*, (2003) 1425-1432.
- [99] Dallavelle, F.; Folesani, G.: *Helvetica Chim. Acta*, 77 (1994) 1623-1630.
- [100] Da Costa, C.P.; Sigel, H.: *JBIC*, 4 (1999) 508-514.
- [101] Varnagy, K.; Szabo, J.; Sovago, I.; Malandrimos, G.; Hodjiliadis, N.; Sanna, D.; Micera, G.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (2000) 467-472.
- [102] Castells, C.B.; Rafoli, C.; Roses, M.; Bosch, E.: *J. of Chromatography A*, 1002 (2003) 41-53.
- [103] Dallavelle, F.; Tegani, M.: *Polyhedron*, 20 (2001) 2697-2704.
- [104] Leporati, E.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1998) 953-959.
- [105] Inoue, M.B.; Navarro, R.E.; Inoue, M.; Fernando, Q.: *Inorganica Chim. Acta*, 295 (1999) 115-119.
- [106] Sigel, H.; Bianchi, E.M.; Corfu, N.A.; Kinjo Y.; Tribolet R.; Martin, R.B.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2* (2001) 507-511.

- [107] Sigel, H.; Griesser, R.: *Chemical Society Reviews*, 34 (2005) 875-900.
- [108] Akçamur, Y.; Altural, B.; Sarıpınar, E.; Kollenz, G.; Kappe, O.: *J. Heterocyclic Chem.*, 25 (1988) 1419-1422.
- [109] Altural, B.; Akçamur, Y.; Sarıpınar, E.; Yıldırım, İ.; Kollenz G.: *Monatshefte für Chemie*, 120 (1989) 1015-1020.
- [110] Kılıç H., “Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Elektrokimyasal İndirgenmelerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Marmara Üni., Fen Bilimleri Ens., İstanbul, Türkiye, (1997).
- [111] Alpar, S.R.; Hakdiyen, İ.; Bigat, T.: “*Sinai Kimya Analiz Metotları*”, Cilt 1, 4.Baskı, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, Sayı: 1601, No:7, İstanbul, Türkiye, (1971).
- [112] Benet, L.Z.; Goyan, J.E.: *J. Pharm. Sci.*, 56 (1967) 665-80.
- [113] Takacs-Novak, K.; Box, K.J.; Audeef, A.: *International Journal of Pharmaceutics*, 151 (1997) 235-248.
- [114] Rived, F.; Canals, I.; Bosch, E.; Roses, M.: *Analytica Chimica Acta*, 439 (2001) 315-333.
- [115] Barbosa, J.; Sanz-Nebot, V.: *J. Anal. Chem.*, 353 (1995) 148.
- [116] Mussini, P.R.; Mussini, T.; Rondinini, S.: *Pure Appl. Chem.*, 59 (1987) 1963.
- [117] Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H.: *Journal of Chemical Edition*, 47 (7) (1965) 375-378.
- [118] Dölen, E.: “*Analitik Kimyada Volumetrik Yöntemler*”, Marmara Üni. Yayın No:455, Ecz.Fak. Yayın No:3, İstanbul, Türkiye, (1988).
- [119] Gülensoy, H.: “*Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*” Türkiye Kimya Derneği Yayınları, No: 16, İstanbul, (2003).
- [120] Kılıç, H.; Er, B.: *J.Serb. Chem. Soc.*, 71 (1) (2006) 43-54.
- [121] Demirtaş, İ.: ” Pirimidin Türevi Bileşiklerin Pb(II) ve Cd(II) Metal İyonları ile Oluşturduğu Komplekslerin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2003).
- [122] Enisoğlu, V.: ” Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları ile Kompleksleşmelerinin İncelenmesi ve Termodinamik Parametrelerinin tayini”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2003).
- [123] Hatipoğlu, E.: ”Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları ile Kompleksleşmelerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2004).

- [124] Gümrah, A.: ” Bazı Kumarin Bileşiklerinin Fe(II), Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları ile Kompleksleşmelerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2005)**.
- [125] Joule, J.A.; Smith, G.F.: *Heterocyclic Chem.*, Van Norstand Reinbold Company, London **(1976)** 62.
- [126] Jankowska, T.K.; Lesniak, W.; Brasun, J.; Stasiak, M.; Leplawly, M.T.: *Polyhedron* 19 **(2000)** 241.
- [127] El-Bindary, A.A.: *Spectroscopy Letters*, 32 (3) **(1999)** 383-95.
- [128] Shehatta, I.; Kiwan, A.M.: *Journal of Solution Chemistry*, 30 (4) **(2001)** 389-400

No	Vbaz(ml)	pH								
		L1(25°C)	L1(30°C)	L1(37°C)	L1-Pb(25°C)	L1-Pb(30°C)	L1-Pb(37°C)	L1-Cd(25°C)	L1-Cd(30°C)	L1-Cd(37°C)
1	0	2,06	2,02	1,91	2,04	2,04	1,91	1,99	2,04	1,91
2	0,025	2,07	2,03	1,92	2,05	2,05	1,92	1,99	2,05	1,92
3	0,05	2,08	2,04	1,93	2,05	2,06	1,93	2,00	2,06	1,93
4	0,075	2,09	2,05	1,94	2,06	2,07	1,94	2,01	2,07	1,94
5	0,1	2,10	2,06	1,95	2,07	2,08	1,95	2,02	2,08	1,95
6	0,125	2,11	2,08	1,96	2,08	2,09	1,96	2,03	2,09	1,96
7	0,15	2,12	2,10	1,97	2,09	2,11	1,98	2,04	2,10	1,97
8	0,175	2,13	2,11	1,98	2,10	2,12	1,99	2,05	2,12	1,98
9	0,2	2,14	2,13	1,99	2,11	2,13	2,00	2,06	2,14	2,00
10	0,225	2,15	2,15	2,01	2,13	2,15	2,01	2,08	2,15	2,01
11	0,25	2,16	2,16	2,02	2,14	2,16	2,03	2,09	2,16	2,02
12	0,275	2,18	2,18	2,04	2,15	2,17	2,05	2,10	2,18	2,04
13	0,3	2,20	2,19	2,05	2,17	2,19	2,06	2,12	2,19	2,05
14	0,325	2,21	2,22	2,07	2,18	2,21	2,08	2,12	2,21	2,07
15	0,35	2,23	2,23	2,09	2,20	2,23	2,10	2,14	2,22	2,08
16	0,375	2,25	2,25	2,10	2,21	2,24	2,11	2,16	2,23	2,10
17	0,4	2,26	2,27	2,12	2,22	2,26	2,13	2,17	2,24	2,11
18	0,425	2,28	2,29	2,14	2,24	2,27	2,14	2,18	2,26	2,13
19	0,45	2,30	2,31	2,15	2,26	2,29	2,17	2,20	2,29	2,16
20	0,475	2,32	2,34	2,18	2,28	2,33	2,19	2,22	2,32	2,17
21	0,5	2,33	2,36	2,21	2,29	2,34	2,22	2,24	2,33	2,19
22	0,525	2,36	2,38	2,22	2,32	2,38	2,23	2,26	2,37	2,22
23	0,55	2,38	2,39	2,25	2,34	2,40	2,26	2,27	2,39	2,24
24	0,575	2,39	2,44	2,28	2,35	2,42	2,28	2,28	2,41	2,26
25	0,6	2,43	2,47	2,31	2,38	2,45	2,30	2,30	2,45	2,29
26	0,625	2,45	2,51	2,34	2,44	2,46	2,32	2,31	2,47	2,31
27	0,65	2,48	2,54	2,36	2,43	2,49	2,35	2,34	2,51	2,34
28	0,675	2,50	2,57	2,40	2,45	2,54	2,38	2,36	2,53	2,36
29	0,7	2,54	2,63	2,44	2,48	2,59	2,39	2,39	2,57	2,38
30	0,725	2,57	2,68	2,48	2,52	2,62	2,44	2,42	2,61	2,44
31	0,75	2,62	2,70	2,52	2,55	2,69	2,47	2,44	2,67	2,46
32	0,775	2,66	2,77	2,56	2,57	2,71	2,52	2,45	2,69	2,49
33	0,8	2,70	2,83	2,60	2,61	2,77	2,56	2,50	2,77	2,56
34	0,825	2,75	2,92	2,67	2,67	2,83	2,61	2,54	2,81	2,60
35	0,85	2,81	2,98	2,73	2,71	2,97	2,64	2,55	2,92	2,64
36	0,875	2,85	3,11	2,80	2,77	3,05	2,71	2,62	2,96	2,70
37	0,9	2,95	3,14	2,88	2,81	3,16	2,76	2,64	3,15	2,74
38	0,925	2,99	3,36	2,97	2,91	3,28	2,88	2,68	3,27	2,84
39	0,95	3,17	3,47	3,18	2,96	4,10	3,04	2,76	3,45	2,95
40	0,975	3,31	4,19	3,32	3,05	8,55	3,15	2,79	4,26	3,10
41	1	3,56	9,01	3,52	3,22	9,86	3,41	2,88	7,78	3,27
42	1,025	4,23	10,33	8,46	3,38	10,25	3,73	2,92	9,85	3,51
43	1,05	8,07	10,52	9,88	3,65	10,58	8,89	3,09	10,37	3,96
44	1,075	10,22	10,68	10,18	7,68	10,70	9,42	3,22	10,50	9,30
45	1,1	10,49	10,83	10,51	9,62	10,80	10,28	3,25	10,74	9,97
46	1,125	10,56	10,91	10,66	10,17	10,94	10,52	3,33	10,83	10,26
47	1,15	10,75	10,98	10,75	10,56	10,98	10,64	3,85	10,88	10,60
48	1,175	10,85	11,05	10,85	10,65	11,06	10,77	5,39	10,98	10,71
49	1,2	10,93	11,09	10,92	10,77	11,10	10,83	8,82	11,02	10,80
50	1,225	10,98	11,16	10,97	10,86	11,14	10,90	10,14	11,08	10,86
51	1,25	11,05	11,19	11,02	10,96	11,19	10,98	10,40	11,12	10,97
52	1,275	11,12	11,24	11,07	11,00	11,22	11,03	10,66	11,19	11,01
53	1,3	11,15	11,27	11,09	11,08	11,26	11,06	10,76	11,21	11,05
54	1,325	11,17	11,28	11,14	11,11	11,28	11,12	10,89	11,23	11,11
55	1,35	11,24	11,32	11,18	11,16	11,30	11,15	10,93	11,27	11,15
56	1,375	11,26	11,34	11,21	11,21	11,34	11,18	11,02	11,28	11,18
57	1,4	11,28	11,37	11,24	11,24	11,37	11,21	11,06	11,30	11,21
58	1,425	11,31	11,39	11,26	11,26	11,38	11,24	11,12	11,32	11,25
59	1,45	11,34	11,40	11,28	11,30	11,40	11,27	11,14	11,35	11,27
60	1,475	11,36	11,42	11,30	11,33	11,42	11,30	11,20	11,36	11,29
61	1,5	11,37	11,44	11,33	11,35	11,44	11,32	11,23	11,38	11,33
62	1,525	11,39	11,46	11,35	11,37	11,46	11,33	11,27	11,41	11,35
63	1,55	11,42	11,48	11,37	11,40	11,47	11,35	11,29	11,44	11,36
64	1,575	11,44	11,50	11,38	11,42	11,49	11,37	11,32	11,45	11,37
65	1,6	11,46	11,51	11,40	11,43	11,50	11,40	11,34	11,46	11,38
66	1,625	11,47	11,52	11,42	11,46	11,51	11,41	11,37	11,48	11,40
67	1,65	11,48	11,53	11,43	11,47	11,52	11,43	11,38	11,49	11,41
68	1,675	11,50	11,55	11,45	11,49	11,53	11,44	11,41	11,51	11,43
69	1,7	11,52	11,56	11,47	11,50	11,54	11,46	11,43	11,52	11,45
70	1,725	11,53	11,57	11,48	11,52	11,56	11,47	11,45	11,53	11,46
71	1,75	11,54	11,58	11,49	11,53	11,57	11,48	11,46	11,55	11,48

No	Vbaz(mL)	pH								
		L2(25°C)	L2(30°C)	L2(37°C)	L2-Pb(25°C)	L2-Pb(30°C)	L2-Pb(37°C)	L2-Cd(25°C)	L2-Cd(30°C)	L2-Cd(37°C)
1	0	1,96	1,92	1,72	1,98	1,92	1,73	1,98	1,91	1,85
2	0,025	1,98	1,93	1,73	2,00	1,93	1,74	1,99	1,92	1,86
3	0,05	1,99	1,94	1,74	2,01	1,94	1,76	2,01	1,93	1,88
4	0,075	2,00	1,96	1,75	2,03	1,95	1,76	2,02	1,94	1,90
5	0,1	2,02	1,98	1,76	2,04	1,96	1,77	2,03	1,95	1,91
6	0,125	2,04	1,99	1,77	2,06	1,97	1,77	2,04	1,96	1,93
7	0,15	2,05	2,01	1,78	2,08	1,98	1,78	2,06	1,97	1,94
8	0,175	2,06	2,03	1,80	2,09	2,00	1,79	2,07	1,99	1,96
9	0,2	2,08	2,04	1,81	2,10	2,02	1,80	2,08	2,01	1,97
10	0,225	2,10	2,06	1,83	2,12	2,04	1,81	2,10	2,03	2,00
11	0,25	2,11	2,08	1,84	2,14	2,05	1,82	2,11	2,05	2,02
12	0,275	2,13	2,10	1,85	2,15	2,07	1,84	2,12	2,07	2,04
13	0,3	2,16	2,12	1,87	2,18	2,09	1,86	2,13	2,10	2,07
14	0,325	2,17	2,15	1,89	2,20	2,11	1,87	2,15	2,13	2,09
15	0,35	2,19	2,17	1,91	2,22	2,14	1,89	2,18	2,15	2,11
16	0,375	2,21	2,20	1,92	2,25	2,15	1,90	2,20	2,17	2,14
17	0,4	2,24	2,22	1,94	2,26	2,18	1,93	2,21	2,19	2,16
18	0,425	2,25	2,25	1,96	2,28	2,20	1,95	2,24	2,22	2,18
19	0,45	2,29	2,28	1,99	2,31	2,21	1,96	2,28	2,25	2,21
20	0,475	2,32	2,31	2,01	2,34	2,23	1,98	2,30	2,28	2,26
21	0,5	2,34	2,35	2,03	2,39	2,26	1,99	2,34	2,30	2,28
22	0,525	2,36	2,38	2,05	2,42	2,29	2,01	2,37	2,34	2,31
23	0,55	2,41	2,42	2,07	2,44	2,32	2,03	2,40	2,37	2,36
24	0,575	2,46	2,47	2,10	2,48	2,35	2,04	2,43	2,41	2,39
25	0,6	2,50	2,51	2,12	2,53	2,39	2,08	2,48	2,46	2,43
26	0,625	2,54	2,57	2,16	2,56	2,41	2,11	2,52	2,50	2,45
27	0,65	2,58	2,59	2,18	2,66	2,46	2,14	2,55	2,55	2,50
28	0,675	2,63	2,71	2,20	2,70	2,51	2,17	2,63	2,60	2,56
29	0,7	2,69	2,79	2,26	2,79	2,57	2,19	2,68	2,68	2,62
30	0,725	2,75	2,90	2,28	2,88	2,64	2,23	2,78	2,75	2,76
31	0,75	2,85	3,01	2,34	3,07	2,70	2,28	2,88	2,79	2,85
32	0,775	2,96	3,20	2,38	3,27	2,79	2,31	2,96	2,98	3,05
33	0,8	3,17	3,50	2,42	3,64	2,89	2,35	3,13	3,09	3,23
34	0,825	3,35	7,85	2,47	5,04	2,99	2,41	3,22	3,41	3,30
35	0,85	3,70	10,25	2,53	10,13	3,18	2,44	3,79	4,18	9,37
36	0,875	10,12	10,60	2,60	10,56	3,48	2,55	9,32	9,63	10,16
37	0,9	10,60	10,80	2,67	10,84	5,62	2,61	10,19	10,25	10,48
38	0,925	10,80	10,93	2,80	10,97	10,22	2,70	10,46	10,63	10,56
39	0,95	10,99	11,02	2,93	11,07	10,55	2,79	10,77	10,78	10,75
40	0,975	11,04	11,10	3,10	11,15	10,69	2,95	10,98	10,89	10,87
41	1	11,15	11,16	3,39	11,20	10,80	3,04	11,04	10,98	10,95
42	1,025	11,22	11,21	3,66	11,26	10,94	3,78	11,09	11,05	11,00
43	1,05	11,28	11,26	9,91	11,31	11,02	6,81	11,19	11,10	11,08
44	1,075	11,33	11,30	10,28	11,35	11,11	10,08	11,24	11,18	11,12
45	1,1	11,36	11,34	10,45	11,39	11,16	10,26	11,29	11,22	11,16
46	1,125	11,41	11,37	10,70	11,42	11,21	10,57	11,35	11,26	11,21
47	1,15	11,45	11,40	10,79	11,45	11,24	10,66	11,39	11,30	11,25
48	1,175	11,47	11,43	10,86	11,48	11,29	10,77	11,41	11,33	11,29
49	1,2	11,50	11,46	10,98	11,50	11,33	10,91	11,45	11,36	11,31
50	1,225	11,52	11,47	11,04	11,52	11,36	10,96	11,47	11,38	11,34
51	1,25	11,55	11,50	11,09	11,55	11,39	11,04	11,49	11,40	11,37
52	1,275	11,57	11,53	11,13	11,57	11,42	11,09	11,52	11,44	11,39
53	1,3	11,60	11,55	11,17	11,59	11,44	11,14	11,54	11,46	11,41
54	1,325	11,62	11,57	11,19	11,61	11,47	11,16	11,56	11,48	11,43
55	1,35	11,64	11,59	11,25	11,63	11,49	11,22	11,58	11,50	11,45
56	1,375	11,65	11,61	11,28	11,65	11,51	11,24	11,60	11,52	11,47
57	1,4	11,67	11,62	11,32	11,67	11,53	11,29	11,62	11,54	11,49
58	1,425	11,69	11,63	11,34	11,68	11,55	11,31	11,64	11,56	11,51
59	1,45	11,70	11,65	11,36	11,69	11,56	11,35	11,66	11,57	11,53
60	1,475	11,72	11,67	11,39	11,71	11,58	11,37	11,67	11,59	11,54
61	1,5	11,73	11,68	11,42	11,72	11,60	11,39	11,68	11,61	11,55
62	1,525	11,75	11,70	11,43	11,73	11,61	11,41	11,70	11,62	11,57
63	1,55	11,76	11,71	11,45	11,74	11,63	11,44	11,71	11,64	11,58
64	1,575	11,77	11,72	11,47	11,75	11,65	11,45	11,73	11,65	11,59
65	1,6	11,78	11,73	11,49	11,76	11,66	11,47	11,74	11,66	11,60
66	1,625	11,79	11,74	11,51	11,77	11,67	11,49	11,75	11,67	11,62
67	1,65	11,80	11,75	11,53	11,79	11,68	11,50	11,76	11,69	11,63
68	1,675	11,82	11,76	11,55	11,80	11,69	11,52	11,77	11,70	11,64
69	1,7	11,83	11,77	11,56	11,81	11,70	11,54	11,78	11,71	11,65
70	1,725	11,84	11,78	11,57	11,82	11,71	11,55	11,79	11,72	11,66
71	1,75	11,85	11,80	11,58	11,83	11,72	11,56	11,80	11,73	11,67

ÖZGEÇMİŞ

Seda LOKUM, 1980 yılında Karabük’te doğdu. 1997 yılında Karabük Demir Çelik Lisesi’ni, 2001 yılında Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü’nü bitirdi. Mezun olduğu tarihten itibaren öğretmenlik yaptı. Halen İstanbul Haydarpaşa Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi’nde görev yapmaktadır.