

14892

T.C.  
Marmara Üniversitesi  
Sağlık Bilimleri Enstitüsü  
Analitik Kimya Anabilim Dalı

**N - SALİSİLİDEN - L - SİSTEİN'İN DEMİR,  
KOBALT, NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO  
KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK  
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK  
YÖNTEMLE TAYİNİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ayşen KURT**  
Kimya Mühendisi  
Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü  
Analitik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi

**Danışman**  
**Doç.Dr. Mürşit PEKİN**  
Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi  
Analitik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi

14892

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

**İSTANBUL — 1990**

## **TEŞEKKÜR**

*Bu çalışmanın hazırlanmasında hertürlü yardım ve desteğini gördüğüm değerli hocam, danışmanım Sayın Doç.Dr.Mürşit PEKİN'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.*

*Çalışmalarında büyük emeği geçen değerli hocam Sayın Prof.Dr.Emre DÖLEN'e içtenlikle teşekkür ederim.*

*Bana çok rahat bir çalışma ortamı sağlayan ve destek veren Sayın Prof.Dr.Lale ERSOY'a ve araştırma görevlisi arkadaşlarım Hülya DEMİRCAN, Dilek ER ve Güler YALÇIN'a teşekkür ederim.*

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	2
2.1. AMİNO ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	2
2.1.1. Amino asitler	2
2.1.2. $\alpha$ -amino asitlerin elde edilmeleri	3
2.1.3. Amino asitlerde amino ve karboksil gruplarının karşılıklı etkisi	7
2.2. SİSTEİN	8
2.3. SCHIFF BAZLARI	12
2.3.1. Schiff bazları ve özellikleri	12
2.3.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri	15
2.4. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI	19
2.4.1. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı	19
2.4.2. Kararlılık sabitleri	20
2.5. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER	22
2.5.1. Bjerrum yöntemi	22
2.5.2. Calvin-Bjerrum yöntemi	27
2.5.3. Irwing-Rossotti yöntemi	28
2.6. ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ pH İLE DEĞİŞİMİ	34
2.7. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ	37
3. DENEL BÖLÜM	41
3.1. ÖN DENEMELER VE LİGANDIN SENTEZİ	41
3.1.1. Kullanılan alet ve maddeler	41
3.1.2. Ligandın sentezi	41
3.1.3. Ön denemeler	43
3.2. PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ	43
3.2.1. Protonlanma sabitlerinin tayini	43
3.2.2. Ligandan türeyen türlerin bağlı bollukları	49
3.3. METAL KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ	49
3.3.1. Çalışma yöntemi	49
3.3.2. Demir(II) kompleksinin incelenmesi	55

	<u>Sayfa</u>
3.3.3. Demir(III) kompleksinin incelenmesi	61
3.3.4. Kobalt(II) kompleksinin incelenmesi	67
3.3.5. Nikel(II) kompleksinin incelenmesi	73
3.3.6. Bakır(II) kompleksinin incelenmesi	79
3.3.7. Çinko(II) kompleksinin incelenmesi	84
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	90
Program 1	94
Program 2	95
5. KAYNAKLAR	96
ÖZET	
SUMMARY	
ÖZGEÇMİŞ	

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda amino asitlerin metal kompleksleri üzerine yoğun çalışmalar yapılarak bunların yapıları ve kararlılıkları çeşitli yöntemlerle incelenerek kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Bunların yanında, amino asitlerin çeşitli türevleri ve bu arada biyokimyasal önemleri nedeniyle, oluşturdukları çeşitli Schiff bazlarının metal kompleksleri incelenmeye başlanmıştır.

Bu çalışmada L-sistein'in salisilaldehit ile oluşturduğu Schiff bazı olan N-salisiliden-L-sistein'in birinci geçiş elementleri dizisinde bulunan demir(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irwing-Rossotti yöntemleri ile tayin edilmiş ve komplekslerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## 2. GENEL BÖLÜM

### 2.1. AMİNO ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

#### 2.1.1. Amino asitler

Bitkisel ve özellikle hayvansal yapıları oluşturan hücrelerin büyük bölümü proteinlerden oluştuğundan bu bileşiklere "proteinler" (Yunanca: proteios=en önemli) adı verilmiştir.

Proteinlerin yapı taşları olan amino asitler olduklarından özellikle biyokimyasal bakımdan çok önemli bir bileşik sınıfını oluştururlar.

Amino asitler, asit ve amino gruplarını yanyana içerirler. Asidik grup, örneğin sülfonik asit, v.b. gibi bir anorganik grup olabilirse de, en önemli amino asitler, amino karboksilli asitler ve bunlardan da özellikle -NH<sub>2</sub> grubunu  $\alpha$ -yerinde içerenlerdir.

Amino asitler, monoamino monokarboksilli, monoamino dikarboksilli ve diamino monokarboksilli asit yapısında olabilirler. Bazıları moleküllerinde -OH, -SH, -S-S- ve -SR grupları içerebildikleri gibi, bazılarının yapılarında da fenil, indolil, imidazolil gibi aromatik ve heteroaromatik gruplar da bulunabilir. Bazılarındaki azot atomu bir halka üyesi de olabilir.

Amino asitler yaşam için olağanüstü önemlidirler. Bazıları organizmada sentez edilebilirler. Bazılarının ise dışardan besinlerle alınmaları zorunludur ki, bunlara "temel amino asitler" denir. Bu nedenle monoton bir beslenme sağlık ve gelişme için yeterli olmaz.

Bir karboksil ve bir amino grubu içeren amino asitler "nötral amino asitler", bir karboksil ve iki amino grubu içerenler "bazik amino asitler" ve iki karboksil ve bir amino grubu içerenler de "asidik amino asitler" olarak sınıflandırılırlar.

$\alpha$ -amino asitlerdeki  $\alpha$ -C atomu asimetriktir ve dolayısıyla bu bileşiklerin D- ve L- konfigürasyonları vardır. Sentetik olarak elde edilen  $\alpha$ -amino asitler rasemiktirler, proteinlerin hidrolizinden ise daima bunların L-konfigürasyonları ele geçer.

$\alpha$ -amino asitlerin herbirinin özel adları vardır ve asidik amino asitler dışındakilerin isimleri "asit" sözcüğünü içermezler. Peptit yapılarının belirtilmesinde de bu asitler üçer harf ile gösterilirler.

### 2.1.2. $\alpha$ -amino asitlerin elde edilmeleri

$\alpha$ -amino asitlerin elde edilmeleri için, ya bunların doğal kaynağı olan proteinlerin hidrolizinden veya primer aminlerin elde edilmeleri için uygulanan yöntemlerin değişik şekillerinden yararlanılır.

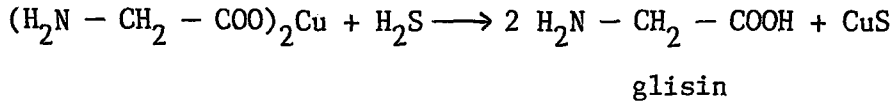
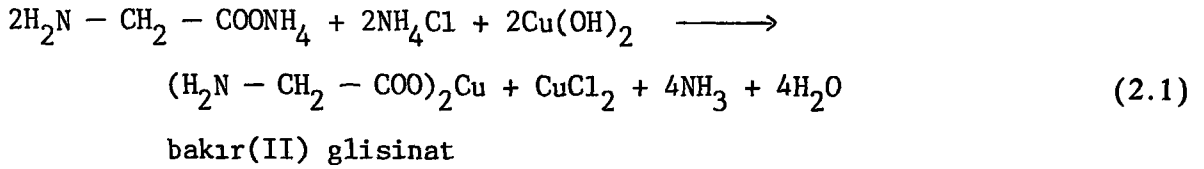
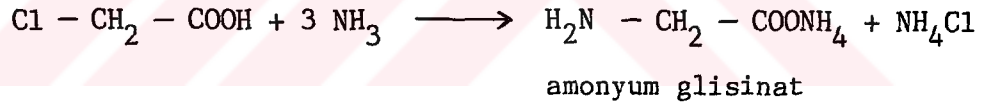
Proteinler amid karakterli bileşikler olduklarından, bunların hidrolizinde amino asitler meydana gelir. Proteinlerin hidrolizi ya "proteolitik enzimler" yardımıyla veya asitler ve alkalilerle kaynatmakla yapılabilir. Proteinler çok sayıda amino asidi yanyana içerdiklerinden hidroliz sonucu ele geçen bu asitleri kristallendirme ile ve bozunarak erimeleri nedeniyle de, fraksiyonlu destilasyon ile ayırmak hemen hemen olanaksızdır. Fakat amino asitler karışımı bir susuz asit yanında alkol ile esterleştirilirse, oluşan esterleri fraksiyonlu destilasyon ile birbirinden ayırmak olanığı vardır ki, bu yöntem 1901 de ünlü kimyacı E.Fischer tarafından bulunmuştur. Herbir esterinin hidrolizinden saf amino asitler elde edilebilirler.

Hidroliz ürünündeki amino asitlerin birbirlerinden gruplar halinde ayrılmaları için, az su içeren butanolde nötral amino asitlerin çözünmelerine karşın, bazik ve asidik amino asitlerin çözünmemelerinden de yarar-

lanılır. Bu yöntem kromatografik bir ayırma şeklinde uygulanarak butanolde çözünen "lipofilik" amino asitler ile, suda çözünen "hidrofilik" amino asitler birbirlerinden ayrılabilirler.

Amino asitlerin ayrılmaları için iyon değiştirici reğinelerden ve elektroforez yönteminden de yararlanılabilir.

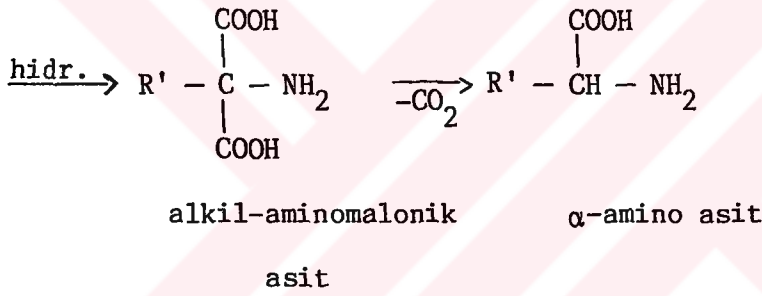
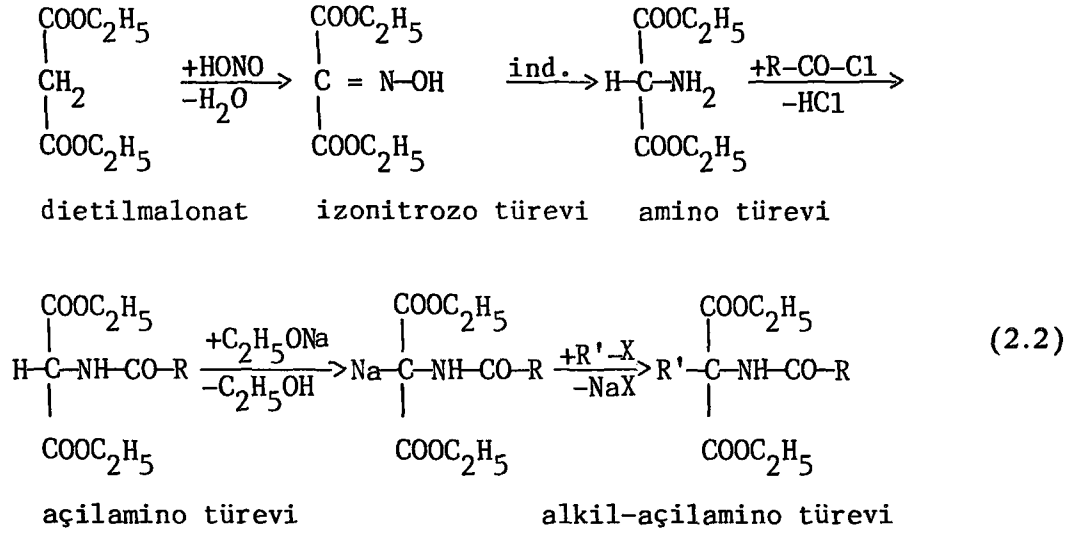
$\alpha$ -amino asitlerin sentetik olarak elde edilmeleri için başvuru yöntemlerinden birisi  $\alpha$ -halojeno asitlerin amonyak ile reaksiyonudur.  $\alpha$ -halojeno asitlerin aşırı miktarda amonyak ile reaksiyonunda  $\alpha$ -amino asit oluşursa da, bunu aynı zamanda oluşan amonyum tuzundan ayırmak oldukça güçtür ve bunun için şöyle bir yöntem uygulanır: Reaksiyon karışımına taze çöktürülmüş  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ilave edilir ve karışım kaynatılarak amonyak aşırısı uçurulur. Ele geçen amino asit bakır tuzu kristallendirme ile saflaştırıldıktan sonra hidrojen sülfür ile muamele edilir. Bakır sülfürden süzülen çözeltinin buharlaştırılmasıyla amino asit elde edilir.



$\alpha$ -amino asitler,  $\alpha$ -halojeno asitlerin potasyum ftalimid ile verdikleri Gabriel reaksiyonundan da elde edilebilirler.

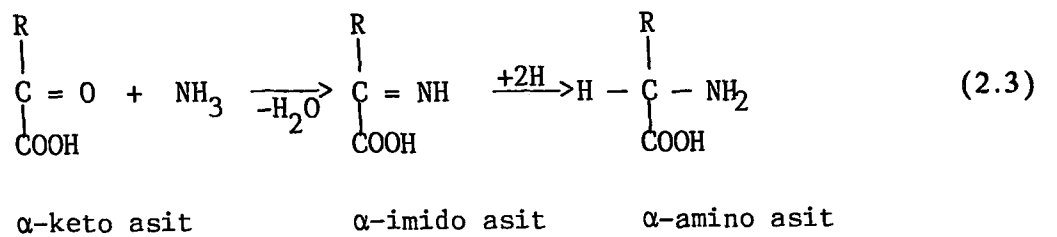
Dietilmalonatın nitrit asidi ile reaksiyonundan elde edilen izonitrozo türevinin indirgenmesinden dietil aminomalonat elde edilir. Bunun açillendirilmesi ve sonra alkilendirilmesinden elde edilen alkil-açil amino esterinin hidrolizinden alkil-aminomalonik asit ve bunun da dekarboksilasyonundan  $\alpha$ -amino asit elde edilir.





Aldehitlerin ve ketonların Strecker reaksiyonundan  $\alpha$ -amino asitlerin nitrilleri ve bunların da hidrolizinden  $\alpha$ -amino asitler elde edilirler.

Bir  $\alpha$ -keto asidin amonyak ile reaksiyonundan  $\alpha$ -imido asit elde edilir ve bunun indirgenmesi de  $\alpha$ -amino asit verir. Bu reaksiyon "Knoop yöntemi" olarak bilinir.

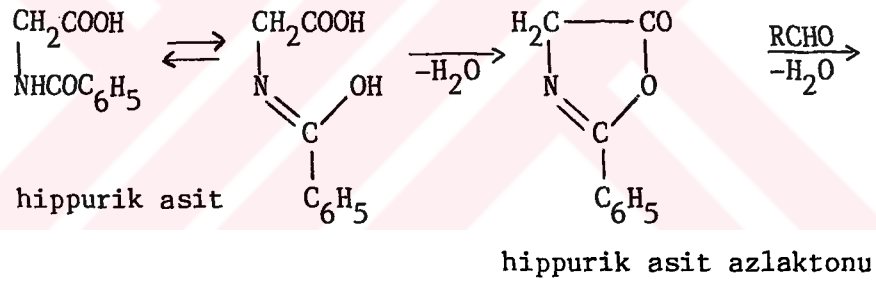


$\alpha$ -keto asitlerin oksimlerinin ve fenilhidrazonlarının indirgenmesinden de aynı bileşikler elde edilirler.

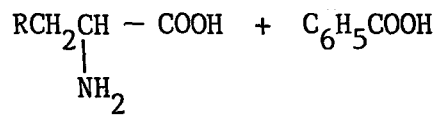
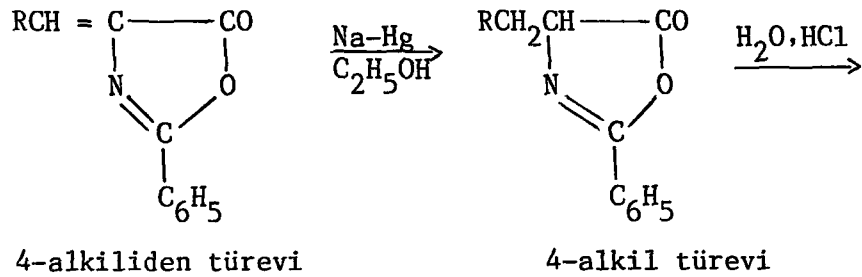
$\alpha$ -açilamino asitlerin sodyum asetat yanında asetik anhidrid ile reaksiyonundan oluşan ve 4,5-dihidroksazol-5-on halka sistemini içeren bileşiklere "azlaktonlar" denir.

"Erlenmeyer azlakton sentezi" olarak bilinen bu reaksiyonda, ortamda bir aldehit varsa, azlaktonun 4-alkiliden türevi meydana gelir.

Alkiliden türevinin alkol içinde sodyum amalgam ile indirgenmesinden elde edilen 4-alkil türevinin hidrolizi, karboksilli asit yanında bir  $\alpha$ -amino asit verir.



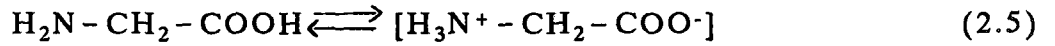
(2.4)



$\alpha$ -amino asit

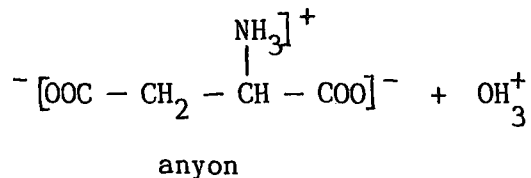
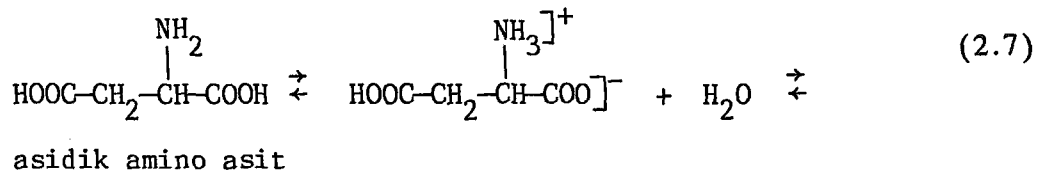
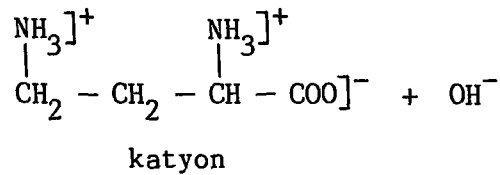
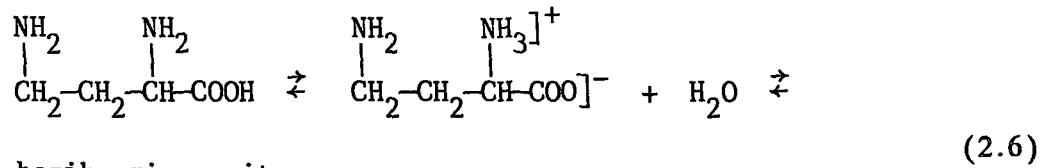
### 2.1.3. Amino asitlerde amino ve karboksil gruplarının karşılıklı etkisi

Amino asitler karboksil grubunun  $H^+$  iyonu vermesi ve amino grubunun bunu tuz oluşturmak üzere bağlaması nedeniyle iç tuzlar halinde bulunurlar. Bu yapıya "zwitterion = erselik (hünsa) iyon, hibrid iyon veya dipolar iyon" denir. İyonun pozitif yük merkezi amonyum grubu, negatif yük merkezi karboksilat grubudur.



Belirli ve ortalama bir pH değerinde zwitterion, anyon ve katyon haline geçmeye aynı ölçüde yatkındır. Başka bir deyimle elektriksel yükü sıfırdır ve bu nedenle de hiçbir elektroda geçmez. Herbir amino asit için belirli olan bu pH değerine amino asidin "izoelektrik noktası" veya "izoelektrik pH"ı adı verilir.

Bazik ve asidik amino asitlerde, bir karboksil ve bir amino grubu arasında zwitterion oluşumundan sonra geriye bir amino veya bir karboksil grubu kalır. Dolayısıyla asidin izoelektrik noktası değişir.



Bu nedenle bazik amino asitlerde izoelektrik pH değeri 6'nın üstünde, asidik amino asitlerde bu değer altındadır.

Amino asitlerin elektroforez ile ayrılmaları izoelektrik noktalarının farklı oluşuna dayanır. Belirli bir pH değerinde bazıları anyon, bazıları katyon halinde bulduklarından, elektrolizde bazıları anoda, bazıları katoda geçer. Bu iki grubun ayrı ayrı ve değişik pH'larda elektroliz edilmesiyle amino asitler ayrı ayrı elde edilebilirler (Elektroforez yöntemi).

Zwitterion oluşması sırasında amino asidin asimetric karbon atomunda konfigürasyon değişmesi olmamakla beraber, polarize ışığı çevirme yönü ve büyüklüğü pH'a bağlı olarak değişir(1).

## 2.2. SİSTEİN (Cys)

L-sistein; B-merkaptalanin; 2-amino-3-merkaptopropanoik asit; 2-amino-3-merkaptopropiyonik asit;  $\alpha$ -amino- $\beta$ -tiyolpropiyonik asit;  $\alpha$ -amino- $\beta$ -merkaptopropiyonik asit ve  $\alpha$ -amino- $\beta$ -tiyolaktik asit olarak da adlandırılmaktadır. Açık formülü;



dır.

Kapalı formülü ise  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$  dir. Mol ağırlığı 121,16 dır. Erime noktası  $178^\circ\text{C}$  dir.

Sisteinde % 29,74 C; % 5,82 H; % 11,56 N; % 26,41 O ve % 26,47 S vardır.

Sisteinin formülü  $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  olarak da yazılır ve nötral bir amino asittir.

Proteinlerin birincil parçalanma ürünüdür ve havada hidroliz sonucunda L-sistine dönüşür. Kristalize yapıdadır. Sisteinin çevirme açısı  $[\alpha_D]^{25} + 6,5^\circ$  (5 NHCl);  $[\alpha_D]^{25} + 13,0^\circ$  (glasiyalasetik asit) dir.

Sisteinin asit sabitleri  $pK_1 = 1,71$ ;  $pK_2 = 8,33$  ve  $pK_3 = 10,78$  dir.

Suda, alkolde, asetik asitte ve amonyak çözeltisinde serbestçe çözünür. Eter, aseton, etil asetat, benzen, karbondisülfür ve karbontetra-  
klorürde çözünmez. Nötral veya hafifçe alkali çözeltilerde havayla veya odun kömüründen süzmekle sistine yükseltgenir.

Asidik çözeltileri özellikle azot atmosferi altında tutulursa birkaç gün saklanabilir. Saf ürün, metal artıklarıyla kirletilmiş olarak hazırlanana göre daha kararlıdır. Bakır ve demir en kötü kirleticilerdir.

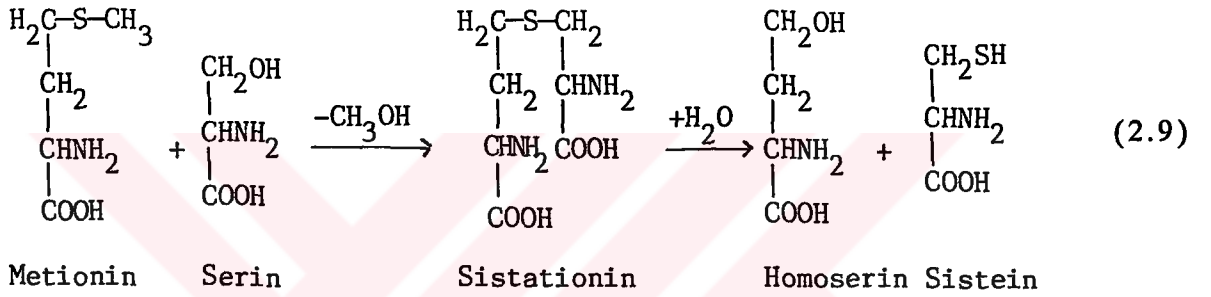
Sistein hidroklorürün formülü ise  $C_3H_7NO_2S.HCl$  dir. Kristalize yapıdadır.  $175-178^\circ C$  de bozunur. Çevirme açısı;  $[\alpha_D]^{25} + 5,0^\circ$  (5N HCl);  $[\alpha_D]^{25} + 10,0^\circ$  (glasiyalasetik asit) dir. Su, alkol ve asetonda çözünür; suda-  
ki çözeltisi asidiktir. Ağzı sıkıca kapalı tutulmalıdır. Yavaşça bozunur ve yükseltgenir. Higroskopiktir ve detoksikant olarak kullanılır(2).

Sistein, sistin ile yakından ilgili bir amino asittir. Sistein kükürtlü amino asitlerdendir. Birçok proteinlerde ve özellikle keratinde disistein (sistin) şeklinde çok miktarda bulunur.

Doğal proteinlerde sisteinin bulunuşuyla ilgili küçük bir şüphe vardır. Bu amino asit, kolayca sistinin disülfürlü bağına (-S-S-) oksitlenen sülfhidril (-SH) grubunu içerir. Sistinin kalorimetrik tayini için mevcut bulunan çeşitli yöntemler, onun, bazı ayıraçlarla renkli bir bileşik oluşturmak üzere reaksiyona giren sistine indirgenmesine dayanır. Mayo Klinik'i tarafından sisteinin ateş ve patlamalardan ileri gelen yanıkların tedavisinde etkili olduğu belirtilmiştir. Hücrelerin çoğalma hızını önemli derecede arttırır. Islak sargılama (bandaj, pansuman) şeklinde uygulanır(3).

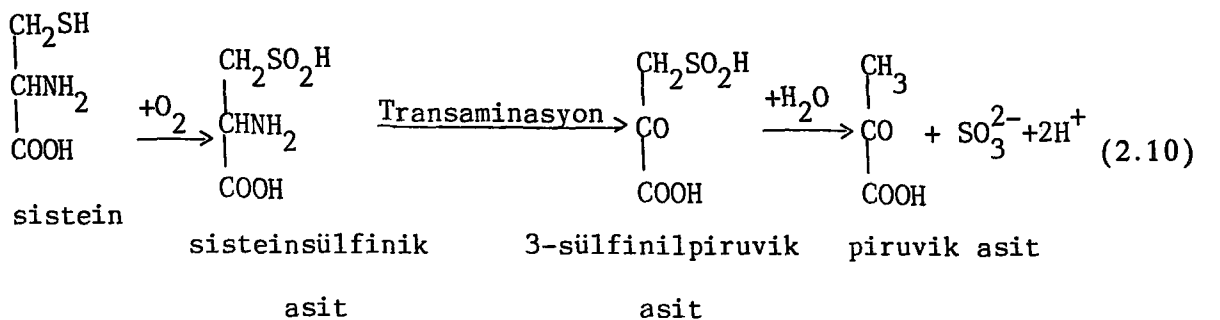
Sistein proteinlerde bulunamamıştır, fakat hücrelerde çok dağılmış şekilde bulunan glutatyon adlı tripeptidin aktif kısmıdır ve sistin ile yakından ilgilidir ki, saçların dalgalanmasında rol oynar(4).

Sistein glutatyonun da bileşimine girer. Organizmada metionin bulunduğu taktirde vücutta yapılabilir, aksi halde eksojendir. Sistein organizmada metionin varlığında serinden teşekkül eder:

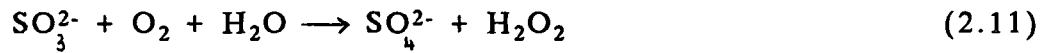


Proteinlerin peptit zincirlerinde bulunan sisteinler yükseltgenerek sistine dönüşebilirler. Bu suretle peptit zincirlerinde molekülüçi veya moleküllerarası disülfür (ditiyo) köprüleri meydana gelir. Disülfür köprüleri enzimlere ve diğer dış etkilere çok dayanıklıdır. Bundan dolayı saç, tırnak, boynuz gibi keratin ihtiva eden maddeler sindirilmedikleri gibi dış etkilere de dayanırlar ve bozulmazlar.

Sistein organizmada, molekülündeki kükürt atomunun  $-\text{SCN}^-$ ,  $-\text{SO}_3^{2-}$  ve  $\text{H}_2\text{S}$  halinde ayrılmasına göre, en az üç farklı yoldan yıkılarak piruvik aside dönüşür. Sistein katobolizmasının başlıca yolu sistein sülfirik asit üzerinden yürüyen reaksiyondur:

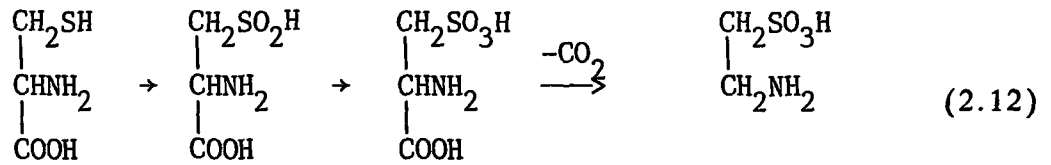


Bu reaksiyon serisinde sisteinden sistein sülfirik asidin teşekkülünü kataliz eden enzim sistein dioksijenazdır. Sistein sülfirik asitten transaminasyonla meydana gelen 3-sülfinilpiruvik asit, muhtemelen, enzimatik olarak hidrolizle piruvik asit  $-\text{SO}_3^-$  e dönüşür.  $-\text{SO}_3^-$  iyonu ise, sülfir oksidaz tarafından  $-\text{SO}_4^{2-}$  iyonuna yükseltgenir.



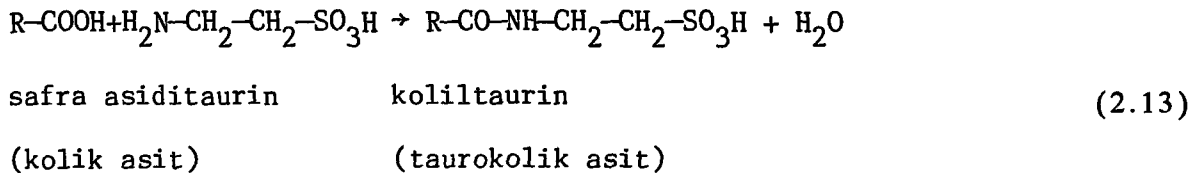
Sülfat iyonu kükürtlü amino asitlerin metabolizmasının son ürünüdür. Bu sülfat iyonunun bir kısmı idrarla atılır, bir kısmı zehirli bazı eksojen ve endojen maddelerin zehirsizleştirilmesi veya bazı metabolizma ürünlerinin etkisiz ve suda çözünen bileşikler haline getirilmeleri için kullanılır ve sonra bunlar da idrarla atılırlar.

Sisteinin bir kısmı da organizmada yükseltgenerek sisteik asit (2-amino-3-sülfopropiyonik asit) e dönüşür. Sisteik asidin dekarboksilasyonundan karaciğerde taurin meydana gelir:



sistein    sisteinsülfirik asit    sisteik asit    taurin  
(aminoetilsülfirik asit)

Taurin safra asitleri ile birleşerek taurokolik asitleri teşkil eder:



İnsan safrasındaki safra asitlerinin % 20 kadarı taurin ile birleşmiş bulunur.

Sistin ve sistein kolaylıkla birbirlerine dönüşürler. Sistin ve sistein molekülleri karışımı H atomlarını hem bağlayan, hem veren bir sistem teşkil eder.

Sisteinden, bağırsak bakterilerinin etkisiyle meydana gelen bazı reaksiyonlar sonucunda, etilmerkaptan ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$ ), metilmerkaptan ( $\text{CH}_3\text{-SH}$ ) ve  $\text{H}_2\text{S}$  meydana gelir(5).

Sistein ve türevlerinin; kalsiyum, titan, vanadyum, krom, mangan, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, galyum, germanyum, stronsiyum, itriyum, zirkonyum, molibden, rutenyum, rodyum, palladyum, gümüş, kadmiyum, indiyum, kalay, antimon, tellur, lantan, praseodim, neodim, terbiyum, volfram, renyum, osmiyum, platin, altın, cıva, talyum, kurşun, bizmut, uranyum, amerikyum, lityum, berilyum, bor, magnezyum, alüminyum ve teknesyum-99 metalleri ile kompleksleri oluşturulmuş ve bu kompleksler çeşitli yöntemlerle incelenmiştir. Sistein ve türevlerinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerden kalsiyum, vanadyum, krom, mangan, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, itriyum, gümüş, kadmiyum, lantan, cıva, kurşun ve uranyum metalleri ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri çeşitli yöntemlerle tayin edilmiştir.

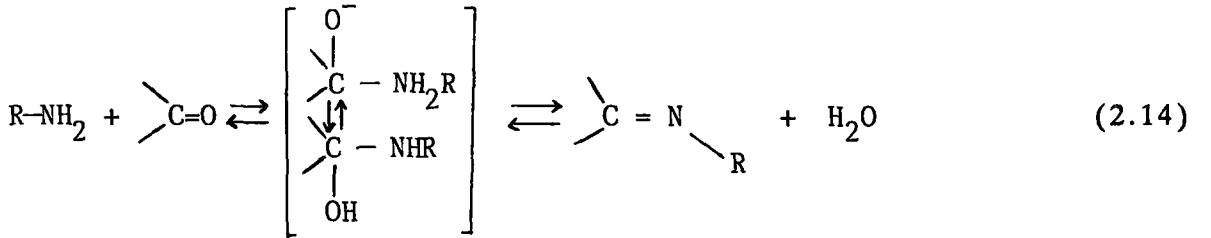
## 2.3. SCHIFF BAZLARI

### 2.3.1. Schiff bazları ve özellikleri

İlk kez H.Schiff tarafından, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonu ile elde edilen ve o zamandan beri "Schiff bazları" adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri geniş olarak incelenmiştir(6). Bunların içinde  $\text{C}=\text{N}$  grubu bulunduğu için ligand olarak kullanılabilirler. Schiff bazları ligand olarak ilk kez PFEIFFER ve arkadaşları tarafından incelenmiştir ve çeşitli Schiff bazları sentez edilerek bunların bakır kompleksleri elde edilmiştir.



Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan Schiff bazlarının oluşumu iki ana basamak üzerinden yürür. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonu ile bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise karbinolamin ara bileşiğinin dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.



Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir.

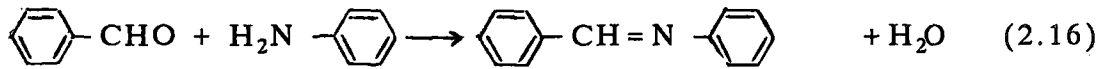
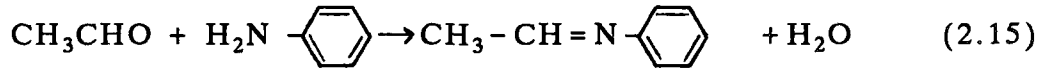
Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya aril substitue imin yapısındaki Schiff bazları hidrolize karşı dayanıklı değildirler ve özellikle düşük pH aralıklarında kendisini oluşturan karbonil ile amin bileşiklerine ayrılırlar.

Azot atomuna bağlı en az bir tane serbest elektron çifti içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin hidroksilamin, semikarbazid veya hidrazin) elde edilen azometin bileşiklerinin kararlılığı artmaktadır. -OH grubu taşıyan oksimler, -NH grubu taşıyan fenilhidrazonlar, semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril substituenti taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Hidrolize yatkın olmaları nedeni ile Schiff bazı reaksiyonlarında genellikle susuz ortamda çalışmak gerekir.

Aromatik aldehytler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girdikleri halde, ketonlar ve özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, reaksiyon zamanının uzun tutulması ve katalizör gerekebilir.

Primer amino asitlerle, sadece aldehytler Schiff bazları oluşturur-

lar ve bu da sadece reaksiyona giren maddelerden birinin aromatik olduğu durumda gerçekleşir. Üründe aromatik halkanın çift bağ ile beraber bulunması, kararlılığın sağlanması için gereklidir. "Etiliden anilin" ve "benzalanilin" in reaksiyonunu örnek olarak gösterebiliriz. Bu ürünlere sistematik adlandırılmada "Aldiminler" denmektedir(7).



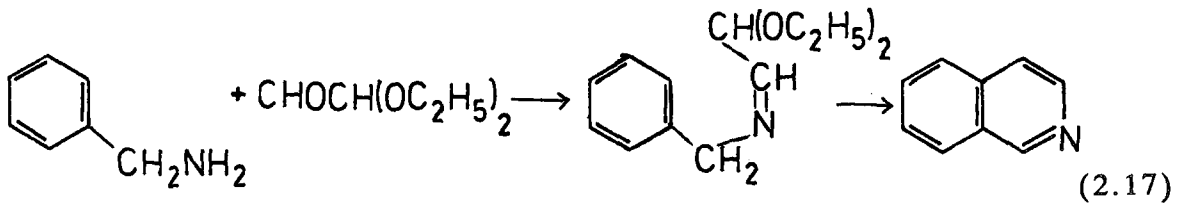
benzaldehit

anilin

benzalanilin (anil)

Sonuçta elde edilen kondensasyon ürünleri genel olarak Schiff bazları olarak adlandırılır ve aromatik aminlerden türeyen aniller olarak bilinir. Aromatik aldehitlerden türeyen aniller, alifatik Schiff bazlarından farklı olarak bilinir. Aromatik aldehitlerden türeyen aniller, alifatik Schiff bazlarından farklı olarak daha kararlı ve polimerize olmaya daha az eğilimlidirler. Kararlılıkları, azometin bağlarının (-CH=N-) her iki aromatik halka ile konjuge olmasından ileri gelir(8).

Aromatik aldehitlerin aminoasetallerle kondensasyonu, kolaylıkla ve kantitatif olarak yürür. Kondensasyon aldehit ve aminoasetal karışımının oda sıcaklığında veya buhar banyosunda reaksiyona sokulması ile gerçekleşir. Schlitter ve Müller benzilaminin glioksal semiasetal ile reaksiyonu üzerine alternatif geliştirmişlerdir(9). Bu yöntemle oluşan Schiff bazları izomer veya tautomerik formların karışımları ya da aynı bileşik olabilirler(10).



Schiff bazlarının elde edilmesinde reaksiyon koşullarının ve kullanılan reaktif oranlarının da önemi vardır. Örneğin, o-nitroanilin aşırı benzaldehit ile reaksiyona sokulursa Schiff bazı, oysa aynı reaksiyon o-nitroanilin aşırısı ile yapılırsa Schiff bazı yerine başka bir nitro bileşiği meydana gelir(11). Yine primer aldehitlerden oluşan Schiff bazları ile dialdehitlerle reaksiyona giren diaminlerin meydana getirdiği Schiff bazları kolaylıkla aldol tipi kondensasyon yaparlar ve reaksiyon ürünleri olarak da polimerler oluşur. Reaksiyonun koşulları ayarlanarak ürün dimer veya trimer basamaklarında durdurulabilirler, ya da katalizör olarak Lewis asitleri ve metal iyonları kullanılırsa halkalı bileşikler meydana gelir(12,13).

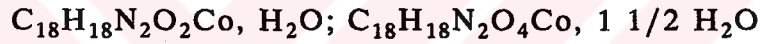
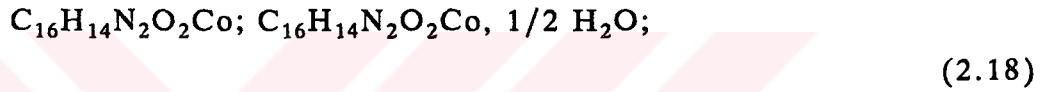
### 2.3.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Schiff bazlarının metal kompleksleri iki ana yoldan elde edilebilir. Birinci yöntem hazırlanmış Schiff bazı çözeltisi içine metal iyonlarının katılmasıdır (Doğrudan sentez). İkinci yöntem (Template reaksiyon) ise oksoligand kompleksi ile aminin reaksiyonudur(14).

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondensasyon reaksiyonu metal iyonu varlığından etkilenir. Metal iyonları kondensasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon sonucunda oluşacak maddenin farklı olmasına yol açabilirler. Bu tür reaksiyonlarda metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rolü oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak biçimde biraraya getirip reaksiyonu o yöne yöneltmektedirler. Bu çeşit reaksiyonlar kimyada "kinetik template" reaksiyonları olarak bilinirler ve organik kimyada büyük halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadırlar.

H.SCHIFF'den sonra da salisilaldehit ve diaminler ile çok sayıda Schiff bazı ve özellikle bunların kobalt kompleksleri elde edilmiştir. Etilendiamin ve salisilaldehitten elde edilen bis (salisilaldehit) etilen diimin (Salen) Schiff bazı ve komplekslerinin en fazla bilineni ilk defa PFEIFFER ve arkadaşları tarafından sentezlenen bis (salisilideniminato) kobalt(II) (Cosalen) kompleksleridir(15). Daha sonra COSTA ve arkadaşları "Cosalen" in reaksiyon şartlarına göre Co(II) nin Co(III) e yükseltgen-

mesi ile uygun çözücü ve Grignard bileşikleri kullanarak beş ve altı koordinasyonlu komplekslerini izole etmişlerdir(16,17,18). Kobalamin-koenzim model molekülleri örnek alınarak dört koordinasyonlu bis (asetilaseton) etilendiamin (BAE)'nin Grignard bileşikleriyle beş ve altı koordinasyon sayısına sahip kararlı organometallic kobalt(III) kompleksleri elde edilmiştir(19). Bu kobalt komplekslerinin katı halde de oksijen molekülü bağlama özelliği göstermesi ve oksijenin tersinir olarak bağlanabilmesi bu alanda çok sayıda çalışma yapılmasına yol açmıştır. Bu iki kompleksin sadece oksijen köprüsü değil, bir de H<sub>2</sub>O köprüsü içerdiği sonucuna varılmıştır. Kapalı formülleri:



olan komplekslerin, IR spektrumunda H<sub>2</sub>O nun karakteristik bandlarının 3270 cm<sup>-1</sup> ve 1650 cm<sup>-1</sup> arasında keskin bir band şeklinde görüldüğünü ve vakumda 170°C de ısıtıldığında bir mol H<sub>2</sub>O kaybederek bu bandın kaybolduğu, elementel analiz sonuçlarının da bunu desteklediği belirtilmektedir(20).

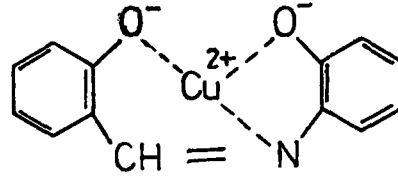
Salisilaldehitin çeşitli mono ve diaminlerle reaksiyona sokulmasıyla elde edilen Schiff bazları ile bunların kompleksleri birçok çalışmanın konusu olmakla beraber, salisilaldehitin trietilentetramin ile reaksiyona sokularak elde edilen altı dişli ligandın dört ve altı koordinasyon yapabilen iki ve üç değerlikli geçiş metalleriyle kompleksleri sentezlenerek bunların stereokimyası incelenmiştir. Katyonik yapıda olan bu kompleksler yapılarına 0,5; 2,5 ve 6 mol H<sub>2</sub>O bağlamışlardır(21).

Alifatik karbonil bileşiklerinin etilendiamin, 1,3-propandiamin ve trietilentetramin ile reaksiyonu sonucunda elde edilen alifatik Schiff bazları ve kompleksleri CURTIS ve arkadaşları tarafından elde edilerek, kimyasal ve fiziksel özellikleri, reaksiyon mekanizmaları, - cis ve -trans durumları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bir ile dört mol oranında alifatik bir keton olan asetonun metal amin kompleksleri ile (diaminoetan, 1,3 - di-

aminopropan ve trietilentetraminin nikel, bakır, kobalt kompleksleri kapalı bir tüpte ısıtılmasıyla çeşitli izomer yapılar gösteren makrosiklik kompleksler elde edilmiştir(22,23). Yine alifatik bir aldehit olan propionaldehit, n- ve isobutiraldehitler ile etilendiaminin ve trietilentetraminin nikel ve bakır kompleksleri reaksiyona sokularak bir seri alifatik Schiff bazı-metal kompleksleri elde edilmiştir(24).

Metallerin Schiff bazlarıyla oluşturduğu kompleks bileşiklerin katalitik özellikleri incelenmiştir. Salisilaldehit ile o-aminofenol (SAP), aminobenzaldehit ile etilendiamin (ABED), aminobenzaldehit ile o-fenilendiamin (ABPD), aminobenzaldehit ile o-aminofenol (ABAP) ve bis-asetilaseton ile etilendiamin (AAED) in oluşturdukları Schiff bazlarının bakır, nikel ve kobalt ile verdikleri 1:1 oranındaki komplekslerin  $H_2O_2$ 'in katalitik bozunması, askorbik asit ve sisteinin katalitik oksidasyonu üzerine etkileri volumetrik yöntemle incelenmiştir. Bütün kompleksler suda çok az çözünürler (Yaklaşık olarak  $10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>). SAP komplekslerinin sulu çözeltilerinin  $H_2O_2$  e karşı katalitik aktivitesinin sırası  $Co > Cu > Ni$  ve askorbik aside karşı katalitik aktivitesinin sırası ise  $Cu > Co > Ni$  şeklindedir. Sisteine karşı bütün kompleksler yalnızca küçük bir aktivite gösterirler.  $H_2O_2$  üzerine kobalt kompleksinin etkimesi ve askorbik asit üzerine bakır kompleksinin etkimesi sırasında daha aktif türler oluşarak kısmen bozunma olur. Serbest iyonlar açısından, SAP ın kobalt ve nikel kompleksleri daha büyük bir katalitik aktivite gösterirler, fakat bakırın aktivitesi kompleks oluşumuyla azalır. Kobalt ve SAP ın katı kompleksleri de az bir aktivite gösterirler. ABED in bakır kompleksleri ve ABPD nin nikel kompleksleri,  $H_2O_2$  in bozunması ve sisteinin oksidasyonu üzerinde inhibe edici bir etki yaparlar. ABAP ın nikel kompleksinin  $H_2O_2$  in bozunması üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Fakat askorbik asit ve sisteinin oksidasyonu üzerine ABAP ın bakır kompleksinin hızlandırıcı etkisi olmuştur. Nikelin AAED ile yaptığı kompleks  $H_2O_2$  in bozunmasını hızlandırmış fakat askorbik asit ve sisteinin oksidasyonu üzerine hiçbir etki yapmamıştır. Fakat AAED nin bakır kompleksi tersine olarak askorbik asit ve sisteinin oksidasyonunu hızlandırırken,  $H_2O_2$  in bozunması üzerine hiçbir etki yapmamıştır. Serbest iyon açısından nikelin katalitik aktivitesi AAED ile kompleks oluşumuyla artmıştır(25). Salisilaldehit ile o-aminofenolün oluşturdu-

ğ u Schiff bazının, bakır kompleksinin formülü aşağıdaki biçimdedir:



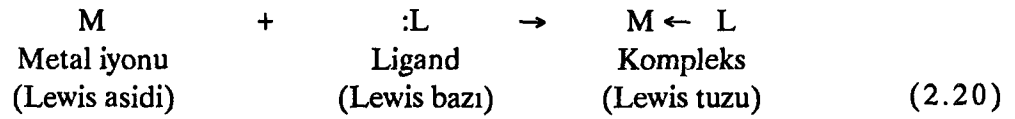
(2.19)

Bazın bir bileşeni olarak amino asit içeren Schiff bazlarının bir dizi bakır(II) kompleksinin dondurulmuş çözeltilerinde elektron spin rezonans spektrumları 110°K de incelenmiştir. Komplekslerle 2N ve 20 atomunun koordinasyonu ile oluşan düzlemsel yapıların bozulmuş olduğu saptanmıştır. Koordine olmuş çözücü tarafından düzlemsellik derecesinin etkilenmesi için bunlar yeterince esnektir. Bazı bileşikler için keskin bir ince yapı gözlenmiştir(26).

## 2.4. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

### 2.4.1. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit-baz reaksiyonları sonucunda oluştuğundan birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşiği verme eğilimi vardır:



Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çifti içerdiklerinden metal iyonları ile kompleks oluşturma eğilimindedirler. Genellikle metal komplekslerinin kararlılığı metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Kararlılığı metal iyonu açısından etkileyen etkenler, metal iyonunun çapı, yükü, iyonlaşma gerilimi, kristal alan stabilizasyon enerjisi ve datif  $\pi$  bağlarının oluşumudur. Bu nedenle alkali metal iyonları kompleksleşme eğilimi en az, geçiş elementleri ise en fazla olan iyonlardır.

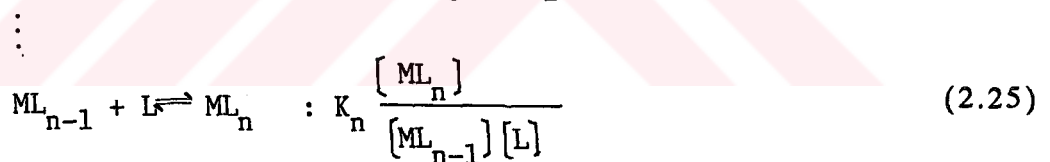
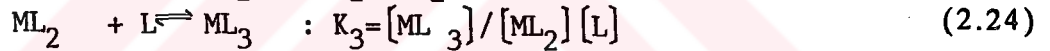
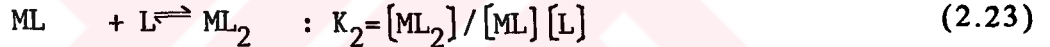
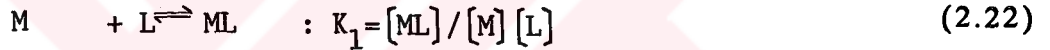
Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının ligandın türüne bağlı olmaksızın  $\text{Pd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn}$  sırasını izlediği saptanmıştır(31,32). Çok sayıda araştırma bu sırayı destekleyen sonuçlar vermiştir. Ayrıca geçiş elementi dizilerinde birinciden ikinciye, ikinciden üçüncüye geçişte kararlılıklar artar. Kararlılığı ligand açısından etkileyen etkenler ise ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal kelat halkasının sayısı, kelat halkalarının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonanstır. Bunların arasında kararlılık üzerine en etkili olan ligandın bazikliğidir. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın bazlığı doğrusal bir uygunluk içindedir. Ligandların baziklik kuvveti ile metal komplekslerinin kararlılıkları arasındaki ilişki benzer bir seri ligand için;

$$\log K = A pK_a + B \quad (2.21)$$

biçimindedir(29). Buradaki A ve B sabitleri ligand ve metale bağlı olmayıp, kompleks bağlarının özelliklerine bağlıdır ve bunun bir ölçüsüdür.  $K_a$  toplam asit sabiti K toplam oluşum sabiti olmak üzere  $pK_a$  nın  $\log K$  ya karşı veya  $K_n$  son dissosiyasyon protonunun dissosiyasyon sabiti olmak üzere  $pK_n$  in  $\log K$  ya karşı grafiği çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

#### 2.4.2. Kararlılık Sabitleri

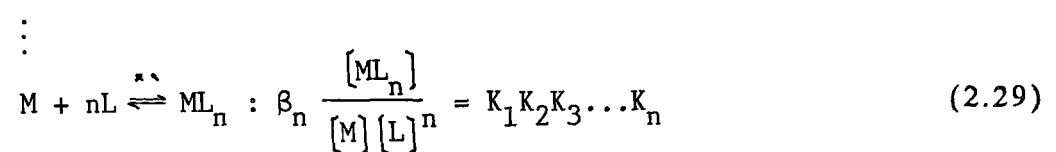
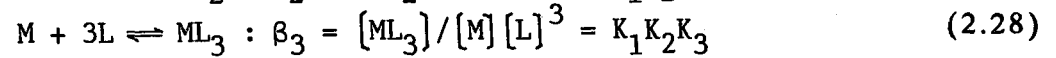
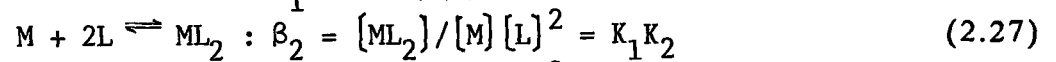
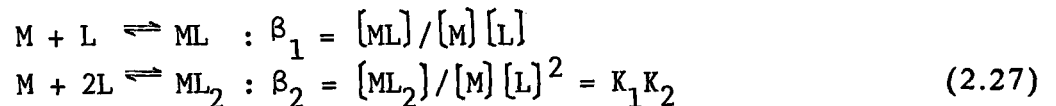
Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asitlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere; kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki biçimde gösterebiliriz:



Burada her bir basamağı belirleyen  $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$  denge sabitlerine ara basamak oluşum veya kararlılık sabitleri adı verilir. Buna göre  $ML_n$  kompleksi için stokiyometrik kararlılık sabiti;

$$C_{K_n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.26)$$

olur. Kompleks oluşumundaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gösterilebilir:





Burada kompleks oluşumunun basamaklarını belirleyen  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$  denge sabitlerine toplam oluşum sabitleri veya kararlılık sabitleri adı verilir. Bazı durumlarda dengenin konumunun bir biçimde belirtilmesi daha kullanışlıdır. Toplam oluşum sabiti  $\beta_i$  ile ara basamak oluşum sabiti  $K_i$  arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir:

$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \quad K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (2.30)$$

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti,

$$c_{\beta_n} = c_{K_1} \cdot c_{K_2} \cdot c_{K_3} \dots c_{K_n} \quad (2.31)$$

olur. Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirtilen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını göz önüne almak gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktivite yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için,  $KNO_3$ ,  $KClO_4$  gibi kompleks oluşturmayan tuzlar yardımı ile iyonik kuvvet sabit tutulur. Böylece aktivite katsayılarının gerçek değeri bilinmemekle birlikte sabit kabul edilebilir. Bu yolla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerden görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir. Buradan, aktivite katsayılarının bire eşit olduğu sonsuz seyreltikteki kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunabilir. Genellikle aynı dene koşullarında elde edilen görünür kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağıl kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiği için görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

## 2.5. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

### 2.5.1. Bjerrum yöntemi

Kelat oluşumu, bir veya daha fazla sayıdaki zayıf asit protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonundaki bir azalma ile birlikte yürür. Kelat yapıcı maddelerin asit biçimleri ile metal iyonlarının kelat oluşturması sonucunda ortamdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu artar, yani pH azalır. Metallerin belirli bir kelat yapıcı ile birleşme eğiliminin fazlalığı pH daki düşmenin büyüklüğüyle elele gider.



Ortamın pH değişimi gözlenerek kelatlaşma veya kompleksleşme çabuk ve basit bir yöntemle belirlenebilir. Aynı zamanda bu yöntemle bir kelat yapıcı ile birleşen çok sayıda metalin bağlı kompleksleşme eğilimleri saptanabildiği gibi sulu çözeltilerde nicel ölçümler yapılabilir ve kararlılık sabitleri de tayin edilebilir.

Uygulamada metal iyonu ve ligad karışımları bir bazla potansiyometrik olarak titre edilerek reaksiyonun gidişi izlenir:



Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarıyla eşdeğerdedir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşmasıyla sona erer. Buna karşılık hidrofil grup içeren kelatların oluşumunda çökelti ortaya çıkmaz ve böyle durumlarda karışımın titrasyon eğrisinin ligandın titrasyon eğrisine göre alçalması kelatlaşma için en doyurucu nitel ve nicel sonuçları verir.

Kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yöntemle tayini ilk kez BJERRUM tarafından ortaya atılmıştır(30). BJERRUM herhangi bir durum-

da çözültide bulunan her bir metal iyonu başına bağlı donör grupların (ligandların) ortalama sayısını ( $\bar{n}$ ) ile göstermiştir. Buna göre ( $\bar{n}$ ) oluşum derecesi,

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.36)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (2.37)$$

$$\bar{n} = \frac{T_L - (\text{serbest ligand})}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.38)$$

olarak yazılabilir. Burada:

- $T_L$  = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu  
 $T_M$  = Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu  
 $L$  = Serbest ligand konsantrasyonu

Serbest ligand konsantrasyonu başlangıçtaki toplam ligand konsantrasyonundan kompleksleşen ligand konsantrasyonu çıkartılarak doğrudan bulunabilir. Çözültide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n [ML_n]}{M + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (2.39)$$

yazılabilir. Burada N metalin koordinasyon sayısı ve n arabasamak sayısıdır. Bu formüldeki ML,  $ML_2$ ...değerleri yerine arabasamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + NK_1K_2 \dots K_n[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[L]^N} \quad (2.40)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nK_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n[L]^n} \quad (2.41)$$

denklemini ele geçer. Bu denklem BJERRUM tarafından oluşum fonksiyonu olarak adlandırılmıştır. Böylece oluşum sabitlerinin tayini, N tane denklemin çözümüne indirgenir. Uygulamada bu çözüm grafik yoldan yapılır. Oluşum fonksiyonu, toplam kararlılık sabitleri kullanılarak,

$$n = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + \dots + N\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \quad (2.42)$$

$$n = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n\beta_n [L]^n}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [L]^n}$$

biçiminde yazılabilir.

Bir sistemin kararlılık sabitlerinin grafiksel yoldan bulunması için uygulamada  $pL = \log(1/L) = -\log[L]$  alınarak  $\bar{n} = f(pL)$  grafiği çizilir. Bu grafiğe oluşum eğrisi adı verilir. Oluşum eğrisinin çiziminden sonra sabitlerin bulunması için iki yol izlenebilir:

1)  $\bar{n} = n - 1/2$  olduğu noktada ortamdaki  $ML_{n-1}$  ve  $ML_n$  türlerinin miktarlarının eşit olduğu olgusuna dayanılarak bütün yarım  $\bar{n}$  değerleri için ligand konsantrasyonunun tersi alınır:

$$k_n = \left(\frac{1}{L}\right)_{\bar{n}=n} - \frac{1}{2} \quad \text{veya} \quad \log k_n = (pL)_{\bar{n}=n} - \frac{1}{2} \quad (2.43)$$

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Bağlı olan bir grubun ayrılma eğilimi, halen bağlı bulunan grupların sayısı olan  $n$  ile doğru orantılı, yeni bir grubun bağlanma eğilimi ise doldurulmamış yerlerin  $(N-n)$  sayısı ile orantılıdır. Böylece, birbirini izleyen iki sabit arasındaki oran,

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n}\right) \left(\frac{N-n+1}{N-n}\right) \quad (2.44)$$

şeklinde gösterilebilir. Başka bir deyimle, birbirini izleyen iki oluşum sabiti arasındaki oran halen bağlı bulunan grupların bağıl sayısı  $n/(n+1)$  ile ters ve doldurulmamış yerlerin bağıl sayısı olan  $(N-n+1)/(N-n)$  ile doğru

orantılıdır.

BJERRUM ardışık iki oluşum sabiti arasındaki oranın ifadesine  $x$  yayılma faktörünü (spreading factor) sokmuştur:

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} \cdot x^2 \quad (2.45)$$

Yayılma faktörünün bire eşit olduğu durumda ardışık oluşum sabitleri arasındaki oran istatistik koşullarca önceden belirlenene tam olarak uyar. Yayılma faktörü birden büyük olduğu zaman oluşum sabitleri arasında daha büyük bir fark vardır.  $N=2$  olduğu basit durumda,

$$k_1/k_2 = 4 x^2 \quad (2.46)$$

olur.  $K$  = toplam fonksiyonun denge sabiti olmak üzere ortalama sabit,

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2} \quad (2.47)$$

$$k_1 = 2 x k \quad (2.48)$$

$$k_2 = k/2x \quad (2.49)$$

olur.  $k_1$  ve  $k_2$  nin bu değerleri  $N=2$  alınarak genel oluşum fonksiyonundan (Formül-2.40) yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1+2xk(L) + k^2(L)^2} \quad (2.50)$$

elde edilir.  $\bar{n} = 1$  için

$$k = 1/(L) \quad (2.51)$$

olur. BJERRUM bunun genel durumda  $N$  in herhangi bir değeri için geçerli olduğunu göstermiştir. Böylece "ortalama sabit" veya toplam sabit  $K$  nın  $N$  inci dereceden kökü, oluşma derecesi  $n/N=0,5$  olduğunda serbest ligand konsantrasyonunun tersine eşittir. Uygulamada yayılma faktörü  $x$ 'e önem vermeden  $\bar{n}$ 'in  $\log 1/L$  veya  $pL$  ye karşı grafiği çizilir ve  $\log k$  değerleri grafikten doğrudan okunur.

$\bar{n} = 1/2$  için (Formül-2.40) ile (Formül-2.44) dan

$$k_1(L) + \frac{3 [k_1(L)]^2}{4x^2} = 1 \quad (2.52)$$

bulunur ve  $x$ ,  $k_1(L)$  ye oranla çok büyük olduğundan ikinci terim ihmal edilerek,

$$k_1 = 1/(L) \quad (2.53)$$

elde edilir.  $\bar{n} = 3/2$  durumunda ise (Formül-2.49) ve (Formül-2.50) den,

$$k_2(L) - \frac{3}{4x^2 [k_2(L)]} = 1 \quad (2.54)$$

ve yine  $x$ 'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1/(L) \quad (2.55)$$

bulunur. Böylece,  $k_1$  ve  $k_2$  ile  $(L)$  arasındaki ilişki  $x$ 'in değerlerine bağlıdır ve yalnız  $x$ 'in çok büyük olduğu durumlarda çözüm basittir. (Formül-2.53 ve 2.55). Bu koşullar altında  $k_1$  ve  $k_2$ ,  $k$  durumunda olduğu gibi  $\bar{n}$  nin  $1/(L)$  veya  $pL$  ye karşı çizilen eğrisinden grafik yolla tayin edilebilir.

Genel olarak,

$$k_n = \left( \frac{1}{(L)/\bar{n}} \right) = n - \frac{1}{2} \quad (2.56)$$

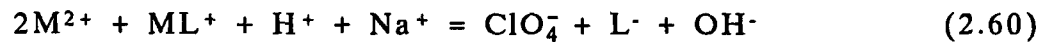
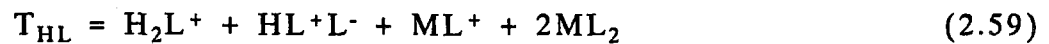
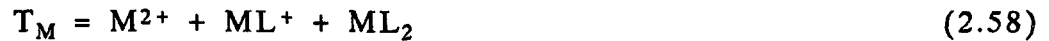
yazılabilir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından bu yöntem geliştirilerek ve değiştirilerek uygulanmıştır. CALVIN ve WILSON suda çözünmeyen veya az çözünen kelat yapıcılar durumunda % 50 dioksan içeren sulu çözeltilerde cam elektrodla ölçüm yapmışlardır. Daha sonra böyle ortamlardaki ölçümlerin en fazla 0,3 pH birimi hata ile olabileceği gösterilmiştir(31).

### 2.5.2. Calvin-Bjerrum yöntemi

Komplekslerin kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yoldan tayinine ilişkin BJERRUM yöntemi CALVIN ve WILSON tarafından değişik bir biçimde uygulanmıştır. BJERRUM yöntemi ligandın asit biçiminin veya tuzunun bir kez tek başına bir kez de metal iyonu varlığında standart baz çözelti ile titrasyonu üzerine temellenir. Elde edilen titrasyon eğrileri yardımıyla  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplanır. Ligandın veya tuzunun yeterli kuvvette asit olmaması veya tuzunun elde edilememesi gibi durumlarda yöntem başarısızlığa uğrar. Buna karşılık CALVIN ve WILSON titrasyonlardan önce ortama belirli ve bilinen miktarda standart asit çözeltisi katılması yöntemini getirmişlerdir(31). Bu yöntemi % 50 dioksan içeren ortamlarda 3-n-propilsalisilaldehid, trifluoroasetilaseton ve 2-hidroksi-1-naftaldehid'in bakır(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayinine uygulamışlardır.

CALVIN-BJERRUM yöntemi olarak adlandırılan bu yöntem FREISER e çalışma arkadaşları tarafından birden fazla asidik veya bazik grup içeren kelat yapıcılara uygulanabilecek biçimde geliştirilerek genelleştirilmiştir(32). Örneğin 8-hidroksikinolin gibi zayıf bir asit grubuna ek olarak bir bazik grup içeren maddeler durumunda protonlanmış azotun asit sabiti  $K_{NH}$  ve fenol grubunun asit sabiti de  $K_{OH}$  alınarak aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.



Burada  $T_M$  = toplam metal konsantrasyonu  $T_{HL}$  = toplam ligand konsantrasyonu; A = katılan asit aşırısıdır. Denklemlerdeki  $ClO_4^-$  iyonu asidin perklorat asidi olarak katılmasından ve metallerin perklorat tuzlarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bağıntılardan metal iyonuna bağlı ortalama ligand sayısını veren  $\bar{n}$  ve serbest ligand konsantrasyonu,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left[ T_{HL} - S \left( \frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (2.62)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+(K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.63)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = T_{HL} + A - Na^+ + OH^- + H^+ \quad (2.64)$$

dır. Bu hesaplamalar herhangi bir değişikliğe gerek olmaksızın üç değerlikli metal iyonları için de uygulanabilir. 8-hidroksikinolinsülfonik asit gibi bir zayıf ve bir kuvvetli asit grubu yanında bir bazik grup içeren maddeler için aynı denklemler,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.65)$$

alınarak uygulanabilir. Arabasamak kararlılık sabitleri olan  $K_1$  ve  $K_2$ ,  $\bar{n} = f(pL)$  grafiğinden  $\bar{n} = 1/2$  ve  $\bar{n} = 3/2$  değerleri için elde edilir. FREISER ve çalışma arkadaşları bu yöntemi kullanarak % 50 dioksan içeren ortamlarda 8-hidroksikinolinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir. Tayinlerdeki olası hata kaynağının bazı metal iyonlarının hidrolizlenmesi olduğu belirtilmektedir.

### 2.5.3. Irwing ve Rossotti yöntemi

IRWING ve ROSSOTTİ metal komplekslerinin stabilite tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir(33). Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} \quad (2.66)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.67)$$



yazılabilir. Burada  $T_H$  = disosiyasyon olabilen toplam hidrojen (proton) konsantrasyonu ve  $[H]$  = serbest proton konsantrasyonudur.

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n}T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.68)$$

olarak bulunur. Bu değer (2.38) de yerine konularak metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}}{T_M} \quad (2.69)$$

bağıntısı elde edilir. Proton-ligand kompleksinin oluşum derecesi için metal-ligand kompleksinininkine benzer biçimde,

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^J j [LH_j]}{\sum_{j=0}^J [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^J j C_{\beta_j}^H [H]^j}{\sum_{j=0}^J C_{\beta_j}^H [H]^j} \quad (2.70)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

$$\begin{aligned} \text{Serbest ligand konsantrasyonu} &= T_L - \bar{n}T_M = \\ &= [L] \sum_{j=0}^J C_{\beta_j}^H [H]^j \quad (\beta_0 = 1) \end{aligned} \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} \text{olur ve buradan } j &= \sum_{j=0}^J C_{\beta_j}^H [H]^j \\ pL &= \log \frac{j}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \end{aligned} \quad (2.72)$$

bulunur.

$T_H$  değerini genel olarak ele alalım. Toplam konsantrasyonu  $T_L$  olan ve  $HyL$  biçiminde disosiyeye olabilir hidrojen taşıyan yeterli miktarda liganda  $E$  konsantrasyonunda mineral asit katılırsa disosiyeye olabilen proton konsantrasyonu  $E + yT_L$  olur.\* Ortama  $Na^+$  sodyum iyonu konsantrasyonu verecek kadar alkali olarak  $NaOH$  katıldığında toplam asitlik,

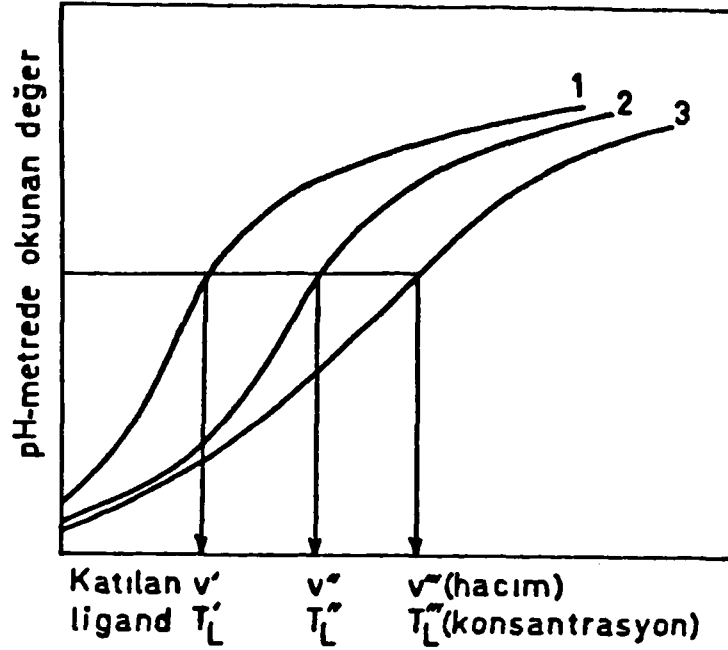
$$T_H = E + yT_L - Na + [OH] \quad (2.73)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir.  $\bar{n}_A$ ,  $\bar{n}$  ve  $pL$  değerlerinin (2.67), (2.69) ve (2.72) denklemlerinden hesaplanması için  $[H]$  değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.

1) Değerler, metal varken veya yokken mineral asit ve ligand için tek bir  $pH$  titrasyon eğrisinden alındığında, asidin çok olması durumunda  $Na$  ve  $[OH]$  ihmal edilebilir ve burada  $E \gg T_L$  olduğundan  $[H] \approx E$  elde edilir. hesaplanan  $T_H - [H]$  değeri  $[H]$  daki küçük hatalara büyük oranda bağımlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğü büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin

---

(\*) Amonyak veya etilendiamin gibi ligandlar için  $y=0$ ; glisin, oksin, asetilaseton veya salisilaldehid gibi ligandlar için  $y=1$ ; oksalik asit veya EDTA disodyum tuzu gibi ligandlar için de  $y=2$  dir.



Şekil-2.1: Eğri-1: Tek başına mineral asit; Eğri-2: Mineral asit ve ligand; Eğri-3: Mineral asit, ligand ve metal. Eğri-2 ve 3 oksin gibi ligandlar için tipiktir. Üç eğrinin birbirine göre bağıl konumları ligandın doğasına bağlıdır.

Eğri-1 üzerindeki noktalar.

$$[H]' = E' + [OH]' + Na' \quad (2.74)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri-2 üzerindeki noktalar (2.67) denkleminde bulunan,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - \bar{n}_A T_L'' \quad (2.75)$$

bağıntısı ile belirlidir. Her iki çözelti için pH-metrede okunan değer (B ordinatı) aynı olduğundan  $[H]' = [H]''$  ve  $[OH]' = [OH]''$  dir ve aynı iyonik kuvvetteki çözeltiler için  $[H]' = [H]''$  ve  $[OH]' = [OH]''$  alınabilir. Bu durumda,

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (2.76)$$

olur. Her iki titrasyon için başlangıç hacmi  $V^\circ$ , mineral asit konsantrasyonu  $E^\circ$  ve toplam ligand konsantrasyonu  $T_L^\circ$  aynıysa ve  $Na'$  ile  $Na''$  noktalarına ulaşmak için  $N$  konsantrasyonunda  $v'$  ve  $v''$  hacimlerinde alkali katıl-

mıssa;  $E' = V^{\circ}E^{\circ}/(V^{\circ}+v')$ ;  $E'' = V^{\circ}E^{\circ}/(V^{\circ}+v'')$ ;  $Na' = v'N/(v^{\circ}+v')$ ;  $Na'' = v''N/(V^{\circ} + v'')$ ;  $T'_L = V^{\circ}T^{\circ}_L/(V^{\circ}+v')$  ve  $T''_L = V^{\circ}T^{\circ}_L/(V^{\circ}+v'')$  olacağından (2.76) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left[ yT^{\circ}_L + \frac{(v' - v'')(N + E^{\circ})}{(V^{\circ} + v')} \right] / T^{\circ}_L \quad (2.77)$$

ve  $N \gg E^{\circ}$  ve  $V^{\circ} \gg v'$  olması durumunda da,

$$\bar{n}_A = \left[ yT^{\circ}_L + \frac{(v' - v'') N}{V^{\circ}} \right] / T^{\circ}_L \quad (2.77a)$$

bağıntısı elde edilir.  $\bar{n}_A$  değerleri (2.77) veya (2.77a) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

2) Diğer bir güçlük (2.70) denkleminde ligand-proton kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden j değerini elde edebilmek için en az j tane birbirinden farklı  $\bar{n}_A$  değeri bilinmelidir(33). Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan [H] değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre p[H] değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$-\log [H] = p[H] = B \quad (2.78)$$

dir. Burada B=pH-metrede okunan değerdir. VAN UITERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir(34).

$$-\log(H) = B + \log(f) + \log U^{\circ}_H \quad (2.79)$$

Burada f=hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktiflik katsayısı ve  $U^{\circ}_H$  = sıfır iyonik kuvvet için düzeltmedir. Bu bağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir(35). Su için  $U^{\circ}_H = 1$  ve birim aktiflik katsayısında  $(H) = 1/\text{antilog } B$  dir. Genel durumda  $1/\text{antilog } B = [H]f U^{\circ}_H$  değerle-

ri (2.70) deki daha güç belirlenebilen  $[H]$  değerleri yerine konulursa proton ligand kararlılık sabitlerinin değerleri  $P_{K_j}^H$  ile gösterilen pratik sabitler'e dönüşür. Pratik sabitler stokiyometrik sabitlerle,

$$C_{K_j}^H = f U_H^o P_{K_j}^H \quad (2.80a)$$

$$C_{K_j}^H = (f U_H^o)^j P_{K_j}^H \quad (2.80b)$$

bağıntılarıyla ilişkilidir.  $\log f U_H^o$  değeri bilinen hidrojen iyonu konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak  $p[H]$  nın B'ye karşı değişim doğrusundan grafiksel olarak bulunur ve pratik sabitlerinin stokiyometrik sabitlere dönüştürülmesinde kullanılır.

Mineral asit, ligand ve metal iyonu karışımının titrasyonunu gösteren 3 eğrisi üzerindeki herhangi bir nokta için

$$[H]''' = E''' - y T_L' - [OH]''' - Na''' - \bar{n}_A' T_L' - \bar{n}_A''' n''' T_M' \quad (2.81)$$

yazılabilir. pH-metrede okunan değer B ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.75) dekinin aynı ise 2 eğrisi üzerindeki aynı B ordinatına sahip bir nokta için  $[H]'' = [H]'''$ ,  $[OH]'' = [OH]'''$  ve  $\bar{n}_A'' = \bar{n}_A'''$  olur. Böylece,

$$\bar{n} = (E'' - E''') + (T_L'' + T_L''')(y - \bar{n}_A) - (Na'' - Na''') / \bar{n}_A''' T_M' \quad (2.82)$$

olur. Başlangıç hacimleri  $V^o$ , asit konsantrasyonları  $E^o$ , her iki çözeltideki ligand konsantrasyonu birbirine eşit olup  $T_L^o$  ise ve  $Na''$  ve  $Na'''$  noktalarına ulaşmak için konsantrasyonu N olan alkaliden  $v''$  ve  $v'''$  hacimlerinde katılmışsa,

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N + E^o + T_L^o (y - \bar{n}_A) / (V^o + v''') \bar{n}_A''' T_M' \quad (2.83)$$

elde edilir.  $N \gg E^o$  ve  $V^o \gg v''$  olması durumunda (2.83) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N / V^o \bar{n}_A''' T_M' \quad (2.83a)$$

(2.77)-(2.83) veya (2.77a)-(2.83a) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenmeyecek oranda büyük bir fark yoktur.  $\bar{n}_A$  değerleri herbir pH-metre okuması B yardımıyla (2.77) denklemden bulunabilir ve  $\bar{n}$  değerleri de karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH-metre okumalarından doğrudan hesaplanabilir. (2.72) denklemden pL nin hesaplanması [H] nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \left[ \sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j^H}}{(fU_H^0)^j} ([H] fU_H^0)^{j/(T_L - \bar{n} T_M)} \right] \quad (2.84)$$

$$= \log \left[ \sum_{j=0}^{j=J} p_{\beta_j^H} (1/\text{antilog } B)^{j/T_L - \bar{n} T_M} \right] \quad (2.72a)$$

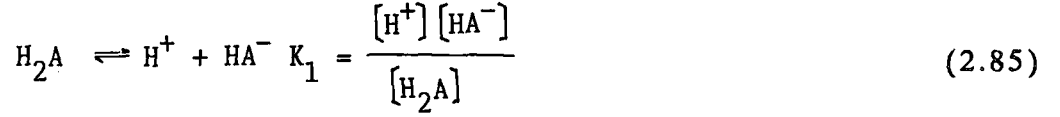
elde edilir. Böylece (2.72) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) [H] yerine 1/antilog B değerleri geçmiş, (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri  $p_{\beta_j^H}$  (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyo-metrik  $C_{\beta_j^H}$  sabitleri yerine kullanılmıştır.

$\bar{n}$  ve bunlara karşılık olan pL değerleri elde edildikten sonra metal-ligand sistemi için oluşum eğrisi çizilip  $CK_n$  değerleri çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir.

## 2.6. ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ pH İLE DEĞİŞİMİ(36)

Pek çok durumda,  $[H^+]$  veya ana türün konsantrasyonunun hesaplanması tam gerçeği yansıtmayabilir. Bir asit-baz indikatörünün iki biçiminin bağıl konsantrasyonlarının bulunması, bir tamponun iyonik kuvvetinin değişimi veya kompleks oluşturan bir reaktifin çözeltideki çeşitli türlerinin bulunması gibi durumlarda, ortamdaki diğer türlerin bağıl konsantrasyonlarının hesaplanmaları gerekebilir.

Bir diprotik asit durumunda çözeltideki dengeler;



dir. Ortamda bulunan türler  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$ ,  $\text{A}^{2-}$  ve bunların mol fraksiyonları  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  olsun. Asidin toplam konsantrasyonu,

$$C_T = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (2.87)$$

dur.  $[\text{HA}^-]$  ve  $[\text{A}^{2-}]$  (2.85) ve (2.86) dan hesaplanarak (2.87) de yerine konursa,

$$C_T = [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_1[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.88)$$

olur. Bu durumda  $[\text{H}_2\text{A}]$  nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_T} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (2.89)$$

$[\text{HA}^-]$  nın mol fraksiyonu,

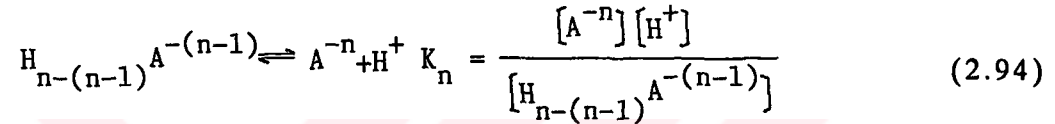
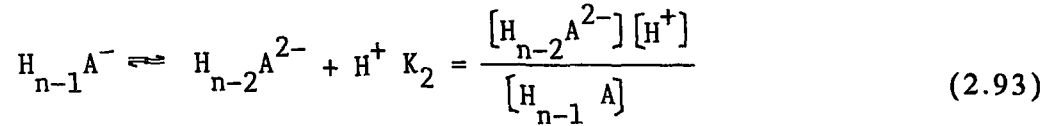
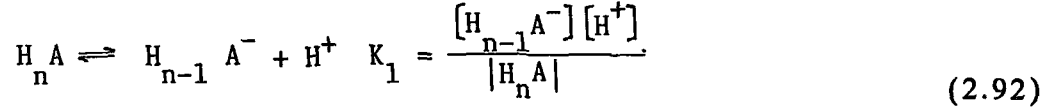
$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_T} = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (2.90)$$

$[\text{A}^{2-}]$  nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (2.91)$$

olur.

Bir poliprotik asit durumunda ise,



dir.  $H_n A$  asidinin toplam konsantrasyonu ortamdaki türlerin konsantrasyonları toplamıdır:

$$C_T = [H_n A] + [H_{n-1} A^-] + \dots + [H A^{-n+1}] + [A^{-n}] \quad (2.95)$$

Herbir türü  $K_1, K_2, \dots, K_n$  (2.92, 2.93, 2.94) cinsinden yazarsak (2.89) formülündeki payda,

$$[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n \quad (2.96)$$

biçimini alır.

O halde,  $[H_n A]$  nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{C_T} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.97)$$

$[H_{n-1} A^-]$  nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1} A^-]}{C_T} = \frac{K_1 [H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.98)$$



$[H_{n-2}A^{2-}]$  nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 [H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.99)$$

ve  $[A^{-n}]$  nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_n = \frac{[A^{-n}]}{C_T} = \frac{K_1 \cdot K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.100)$$

olarak bulunur.

Her bir tür için  $\alpha = f(\text{pH})$  grafiği çizilerek, belirli bir pH değerinde türlerin bağıl bolluklarını izlemek mümkün olur.

## 2.7. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ(36)

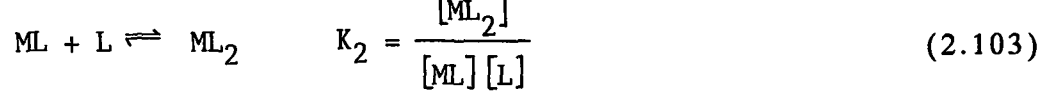
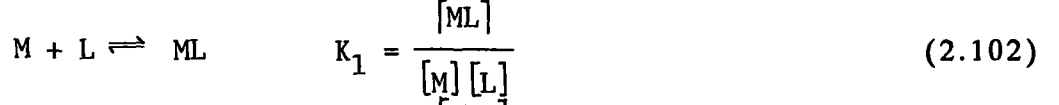
Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltide ligandan farklı olarak, metal iyonu ile kompleks oluşturabilecek bir başka iyonun veya maddenin varlığı durumunda, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti reaksiyon hakkında yeterli fikir vermeyebilir. Ringbom'un işaret ettiği gibi çözeltideki her türün konsantrasyonunun ve bu türlerin reaksiyonun tamamlanmasındaki etkisinin bilinmesi gereklidir.

Böyle bir yan reaksiyonun olduğu durumda hesaplamalar basitçe şu şekilde yapılır.

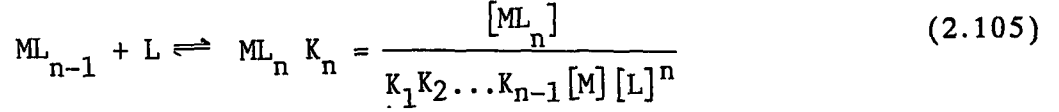
Ligandın, metal iyonu ile koordinasyona girmemiş tüm türlerinin toplam konsantrasyonu  $[L']$  olsun;

$$[L'] = [H_n L] + [H_{n-1} L^-] + \dots + [HL^{-n+1}] + [L^{-n}] \quad (2.101)$$

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;



$$= \frac{[ML_2]}{K_1 [M][L]^2} \quad (2.104)$$



veya arabasamak oluşum sabitleri ( $K_1, K_2, \dots, K_n$ ) yerine,

$$K_1 \cdot K_2 \dots K_{n-1} \cdot K_n = K \quad (2.106)$$

alınarak,

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.107)$$

bulunur.

Belirli bir pH değerinde kompleksleşmemiş serbest ligandın konsantrasyonu  $[L]$ , mol fraksiyonu  $\alpha_L$  ile  $[L']$  den bulunur.

$$[L] = \alpha_L \cdot [L'] \quad (2.108)$$

Öte yandan ligandla kompleks oluşturanın dışındaki gerek serbest halde, gerekse ortamdaki diğer kompleks yapıcı iyon veya maddelerle (Y) kompleks yapan metal iyonlarının toplam konsantrasyonu  $[M']$  olsun:

$$[M'] = [M] + [MY] + [MY_2] + \dots + [MY_n] \quad (2.109)$$

O halde, ligand için  $[L']$ , metal için  $[M']$  belirli koşullardaki gerçek değerleri göstermektedir. Bu durumda oluşum sabiti K yerine

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \quad (2.110)$$

yazılır. Buna koşullu oluşum sabiti adı verilir.

Belirli bir pH değerindeki kompleksleşmemiş serbest metal konsantrasyonu, mol fraksiyonu  $\alpha_M$  ile  $[M']$  den bulunabilir.

$$[M] = \alpha_M \cdot [M'] \quad (2.111)$$

(2.109) bağıntısı aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$[M'] = [M] + K_1[M][Y] + K_1 \cdot K_2[M][Y]^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \cdot K_n[M][Y]^n \quad (2.112)$$

$$[M'] = [M][1 + K_1[Y] + K_1 \cdot K_2[Y]^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \dots K_n[Y]^n] \quad (2.113)$$

(2.111) den  $\alpha_M = \frac{M}{M'}$  yazılır.

$[M']$  nün (2.113) daki değeri burada yerine konursa,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_1[Y] + K_1 \cdot K_2[Y]^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \dots K_n[Y]^n} \quad (2.114)$$

bulunur.

Buna göre koşullu oluşum sabiti  $K'$  (2.110) formülünde,

$$K' = \frac{\frac{[ML_n]}{[M][L]^n}}{\frac{\alpha_M}{\alpha_L^n}} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.115)$$

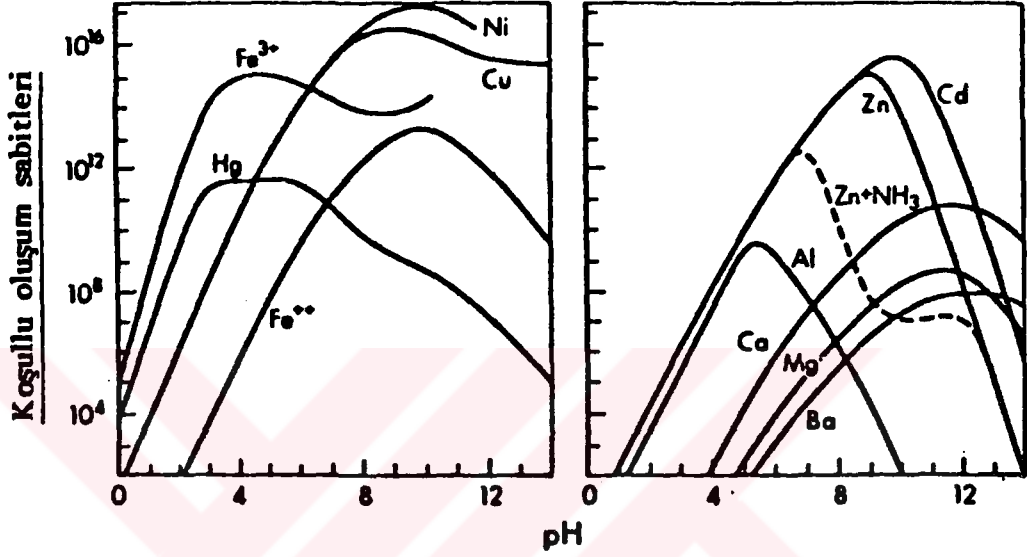
ve (2.109) deki  $K$  (2.115) de yerine konursa,

$$K' = K \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.116)$$

olarak bulunur.

Koşullu oluşum sabitleri, oluşum sabitlerinden daha küçüktür veya belirli bir koşulda maksimum olarak oluşum sabitine eşit olabilir.

Örneğin yardımcı kompleks yapıcı ligandın  $[\text{OH}^-]$  ve gerçek ligandın E.D.T.A olduğu durumdaki çeşitil metallerin koşullu oluşum sabitlerinin pH la değişimi (Grafik-2.1) de görülmektedir:



Grafik-2.1: Metal-EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri

### 3. DENEL BÖLÜM

#### 3.1. ÖN DENEMELER VE LİGANDIN SENTEZİ

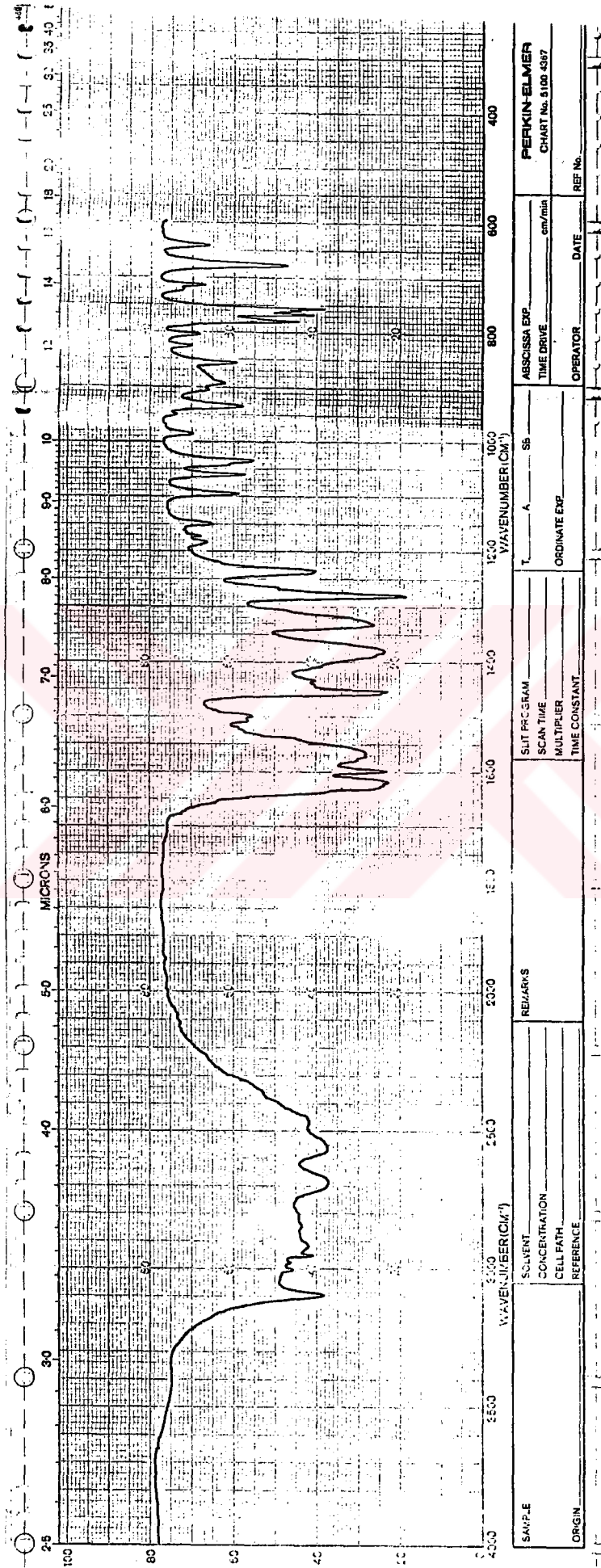
##### 3.1.1. Kullanılan alet ve maddeler

Analitik saflıkta perklorat asidi, sodyum perklorat ve metal tuzları olarak metallerin nitratları kullanıldı. Standart 0,1M NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art.9959" dan hazırlandı. Metal tuzu çözeltileri hazırlandıktan sonra "Titrisol Merck Art.9992" 0,1M EDTA çözeltisi ile titre edilerek konsantrasyonları belirlendi. Ligand olarak "Merck Art.2838" L-Sistein ile "PROSYNTH 60270" salisilaldehitden elde edilen Schiff bazı "N-salisiliden-L-sistein" kullanıldı. Saflığı ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları potansiyometrik titrasyon yoluyla kontrol edildi. Ayrıca IR spektrumu alınarak saflık kontrolü yapıldı (Grafik-3.1).

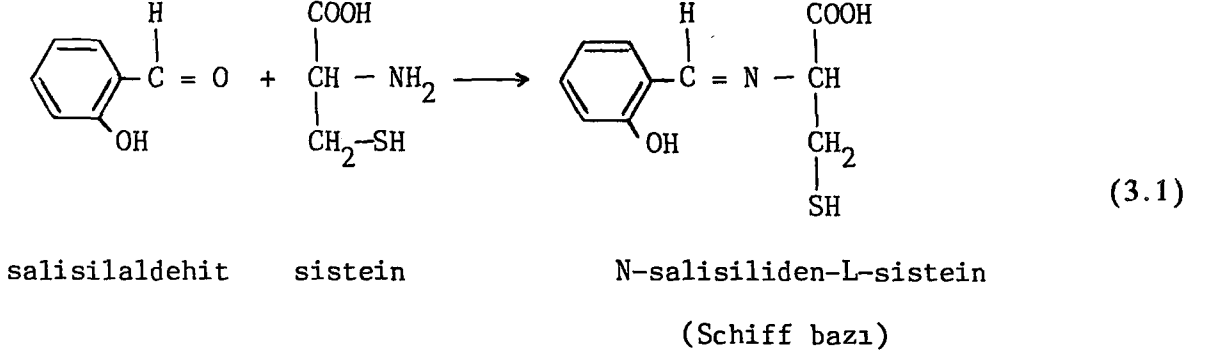
Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri "Metrohm 654" pH-metre ve buna bağlı cam elektrod yardımıyla yapıldı. Büret olarak "Metrohm Multi-Bürette E485" kullanıldı. Spektrofotometrik ölçümler "Perkin-Elmer IR Mode x98" spektrofotometresi yardımı ile yapıldı. Hesaplamalarda "ARC Proturbo 88" tipi bilgisayar kullanıldı.

##### 3.1.2. Ligandın sentezi

1,22 g (0,01 mol) salisilaldehit ve 1,21 g (0,01 mol) sistein 75 ml etanol: su (1:2, v/v) içinde reaksiyona sokularak 10 dakika geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğutulunca beyaz kristalize bir çökelti oluştu. Çökelti % 95 lik etanol ile yıkanarak etanolden yeniden kristallendirildi. Elde edilen kristaller 165-168°C de bozundu. Verim 1,26 g (% 56) dır.



Grafik 3.1: N-salsiliden-L-sistein'in IR spektrumu



### 3.1.3. Ön denemeler

N-salisiliden-L-sisteinin çözünürlük sorunu vardır. Suda  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dan daha düşük konsantrasyonlarda çözündüğü gözlemlendi. Denemelerimizde  $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$  konsantrasyondaki sulu çözeltisi kullanıldı. Ayrıca 1:1 oranında  $\text{HClO}_4$ :su; dioksan: su; dimetilformamid: su ve 2:1 oranında  $\text{HClO}_4$ : su; dioksan: su; dimetilformamid: su karışımları ile çözünürlük denemeleri yapıldı. Fakat olumlu bir sonuç elde edilemedi.

## 3.2. PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ

### 3.2.1. Protonlanma sabitlerinin tayini

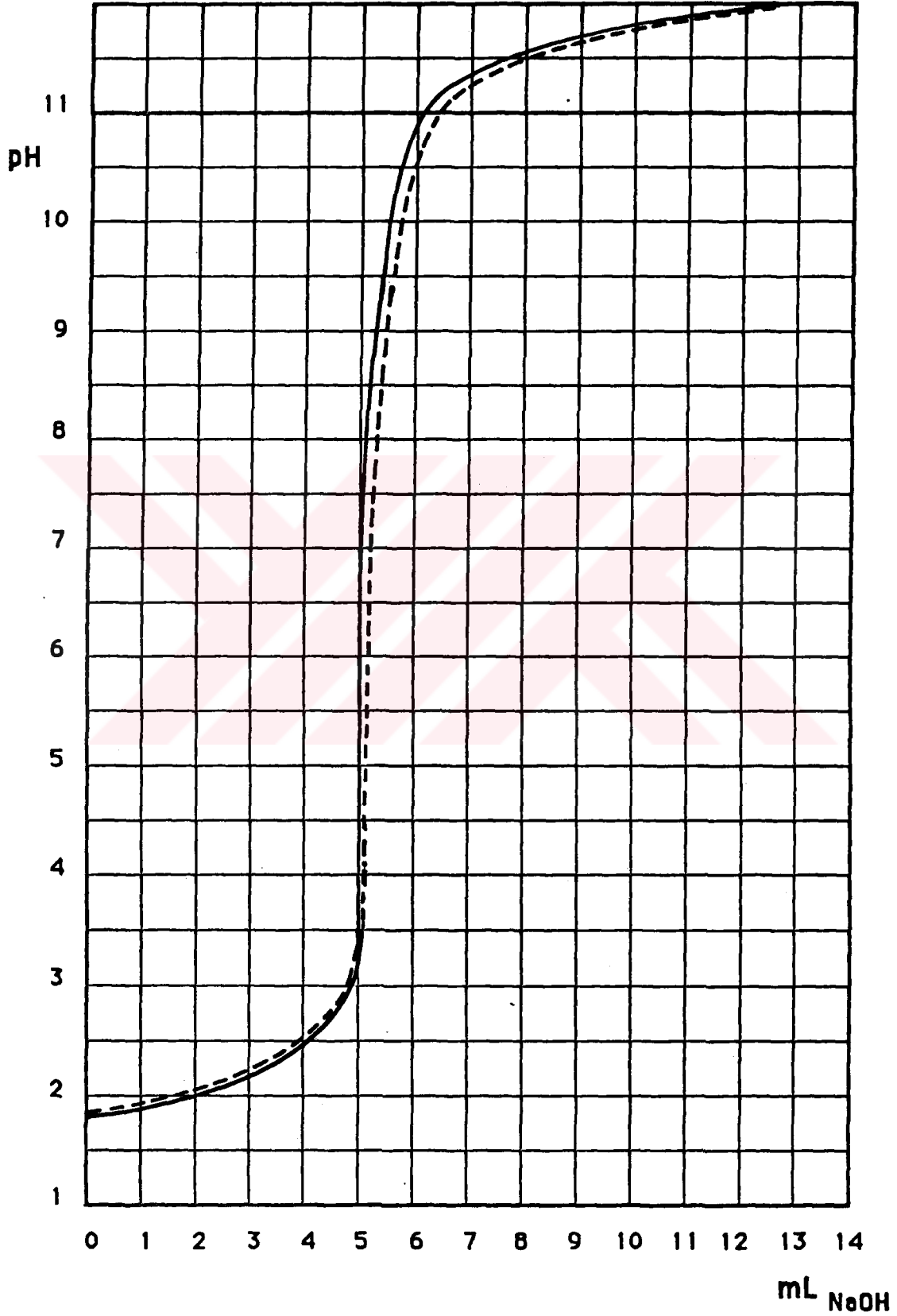
a) Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış  $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$  ligand çözeltisinden 20,0 mL alındı. Üzerine 5,0 mL 0,1M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi ile 5,0 mL 1M  $\text{NaClO}_4$  çözeltisi katıldı ve damıtık su ile 50 mL ye tamamlandı. 0,1 M  $\text{NaOH}$  ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge-3.1) ve (Grafik-3.2) de verilmiştir.

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING ve ROSSOTTI tarafından verilen yöntem (33) uyarınca,  $\text{HClO}_4$  ile  $\text{HClO}_4$ +ligand içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Grafik-3.2; Eğri-1 ve Eğri-2) ortalama  $\bar{n}_A$  değerleri hesaplandı. Hesaplama için,

Çizelge-3.1: Ligand ve  $\text{HClO}_4$  ün potansiyometrik titrasyon değerleri

0,1M NaOH mL	pH		0,1M NaOH mL	pH	
	Ligand	$\text{HClO}_4$		Ligand	$\text{HClO}_4$
0,0	1,83	1,79	6,2	10,88	11,06
0,2	1,84	1,81	6,4	11,01	11,16
0,4	1,86	1,83	6,6	11,12	11,25
0,6	1,88	1,85	6,8	11,22	11,32
0,8	1,90	1,87	7,0	11,29	11,38
1,0	1,93	1,89	7,2	11,38	1,43
1,2	1,95	1,91	7,4	11,42	11,48
1,4	1,98	1,94	7,6	11,46	11,52
1,6	2,00	1,97	7,8	11,50	11,56
1,8	2,03	1,99	8,0	11,54	11,60
2,0	2,06	2,02	8,2	11,57	11,63
2,2	2,09	2,05	8,4	11,60	11,66
2,4	2,12	2,08	8,6	11,63	11,69
2,6	2,15	2,12	8,8	11,65	11,71
2,8	2,19	2,16	9,0	11,70	11,73
3,0	2,23	2,20	9,2	11,72	11,75
3,2	2,28	2,24	9,4	11,75	11,78
3,4	2,33	2,29	9,6	11,77	11,80
3,6	2,38	2,35	9,8	11,79	11,82
3,8	2,44	2,41	10,0	11,82	11,84
4,0	2,51	2,48	10,2	11,84	11,85
4,2	2,60	2,57	10,4	11,86	11,87
4,4	2,70	2,67	10,6	11,87	11,89
4,6	2,84	2,79	10,8	11,89	11,91
4,8	3,04	2,97	11,0	11,90	11,92
5,0	3,42	3,26	11,2	11,92	11,93
5,2	5,80	4,10	11,4	11,93	11,95
5,4	8,33	9,29	11,6	11,94	11,97
5,6	9,56	10,36	11,8	11,95	11,98
5,8	10,31	10,71	12,0	11,97	11,99
6,0	10,68	10,92			





Grafik-3.2: Ligandın ve HClO<sub>4</sub> ün potansiyometrik titrasyon eğrileri

— HClO<sub>4</sub>  
- - - HClO<sub>4</sub> + Ligand

$$\bar{n}_A = y + \frac{(v_1 - v_2) (N + E^0)}{(V^0 + v_1) T_L^0} \quad (3.2)$$

formülü kullanıldı. Burada:

$V^0$ = Başlangıç hacmi	: 50,00 mL
$N$ = Bazın normalitesi	: 0,1000 M
$T_L^0$ = Toplam ligand konsantrasyonu	: 0,0004 M
$E^0$ = Asit konsantrasyonu	: 0,01 M
$y$ = Verilebilen proton sayısı	: 3

(Grafik - 3,2) den okunan  $v_1$  ve  $v_2$  hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan  $\bar{n}_A$  değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler yardımı ile  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  grafiği çizildi. Sonuçlar (Çizelge-3.2) ve (Grafik - 3.3) de verilmiştir. Hesapalmalar (Program - 1) de verilen Basic programı kullanılarak bilgisayarla yapıldı.

$\bar{n}_A = f(\text{pH})$  grafiğinden  $\bar{n}_A = 1,5$  ve  $\bar{n}_A = 2,5$  değerlerine karşılık gelen  $\log K_2 = 10,15$  ve  $\log K_3 = 8,75$  değerleri doğrudan okundu.  $\bar{n}_A = 0,5$  değerine karşılık gelen  $\log K_1$  değeri,  $\bar{n}_A$  nın 0,66 dan küçük değeri hesaplanamadığından okunamadı. Bunun için  $\bar{n}_A = 1$  değerine karşılık gelen ortalama K değeri yardımı ile  $\log K_1$  değeri hesaplandı. Bulunan değerler:

$$\bar{n}_A = 1,5 \text{ için: } \log K_2 = 10,15; K_2 = 1,412 \cdot 10^{10} \quad (3.3)$$

$$\bar{n}_A = 2,5 \text{ için: } \log K_3 = 8,75; K_3 = 5,623 \cdot 10^8 \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \bar{n}_A = 1 \text{ için: } \log K_1 \cdot K_2 &= 2 \text{ pH} \\ \log K_1 + 10,15 &= 2 \cdot 11,07 \\ \log K_1 &= 11,99; K_1 = 9,772 \cdot 10^{11} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ligandın asit sabitleri ise,

$$\log K_1 = pK_3 = 11,99; K_3 = 1,02 \cdot 10^{-12} \quad (3.6)$$

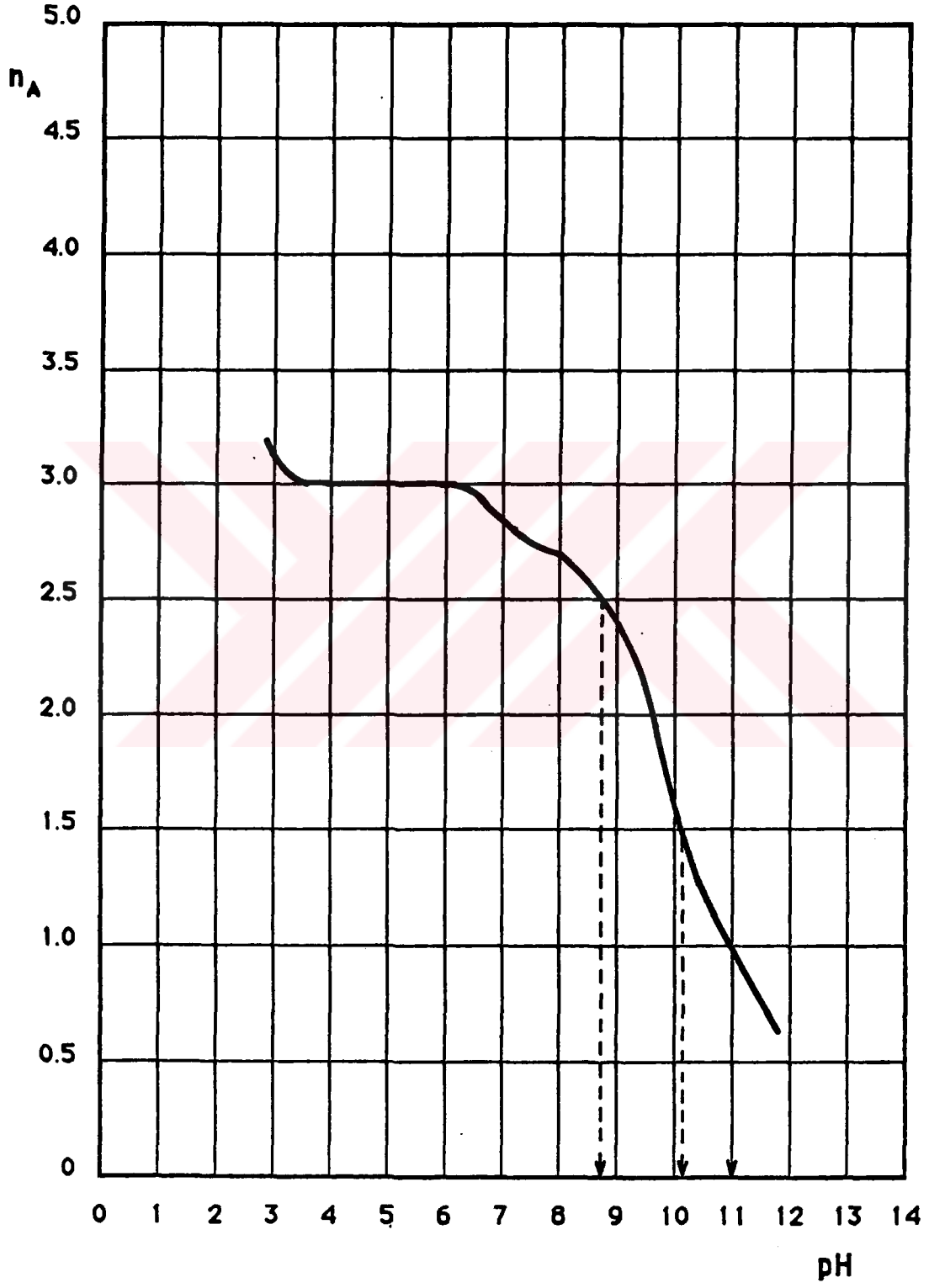
$$\log K_2 = pK_2 = 10,15; K_2 = 7,07 \cdot 10^{-11} \quad (3.7)$$

$$\log K_3 = pK_1 = 8,75; K_1 = 1,77 \cdot 10^{-9} \quad (3.8)$$

olarak bulundu.

Çizelge-3.2: Ligandın  $\bar{n}_A$  protonlanma sabitleri değerleri

pH	$v_1$	$v_2$	$\bar{n}_A$	pH	$v_1$	$v_2$	$\bar{n}_A$
3,00	4,80	4,77	3,150	7,75	5,30	5,35	2,751
3,25	4,96	4,92	3,200	8,00	5,30	5,36	2,701
3,50	5,00	5,00	3,000	8,25	5,32	5,40	2,602
3,75	5,04	5,04	3,000	8,50	5,34	5,41	2,652
4,00	5,05	5,05	3,000	8,75	5,35	5,45	2,503
4,25	5,07	5,07	3,000	9,00	5,35	5,47	2,403
4,50	5,10	5,10	3,000	9,25	5,37	5,51	2,304
4,75	5,12	5,12	3,000	9,50	5,39	5,57	2,106
5,00	5,14	5,14	3,000	9,75	5,40	5,62	1,907
5,25	5,15	5,15	3,000	10,00	5,40	5,70	1,510
5,50	5,17	5,17	3,000	10,25	5,45	5,77	1,412
5,75	5,20	5,20	3,000	10,50	5,55	5,90	1,267
6,00	5,20	5,20	3,000	10,75	5,73	6,10	1,174
6,25	5,22	5,22	3,000	11,00	6,05	6,38	1,380
6,50	5,24	5,25	2,950	11,25	6,55	6,90	1,297
6,75	5,25	5,27	2,900	11,50	7,50	7,75	1,804
7,00	5,25	5,30	2,751	11,75	8,90	9,40	0,665
7,25	5,26	5,30	2,800	12,00	11,95	12,45	0,780
7,50	5,28	5,33	2,751				



Grafik-3.3: Ligandın  $\bar{n}_A=f(\text{pH})$  eğrisi

### 3.2.2. Ligandan türeyen türlerin bağıl bollukları

Ligandan türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının pH a bağlı olarak değişimleri (2.97-2.100) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde  $n=3$ ,  $pK_1=8,75$ ,  $pK_2=10,15$  ve  $pK_3=11,99$  olarak alınıp pH=0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı (Grafik-3.4)

Kullanılan bilgisayar programı (BASIC) ektedir (Program-2).

### 3.3. METAL KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ

#### 3.3.1. Çalışma yöntemi

a) Oluşan komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler her bir metal için ayrı ayrı hazırlandı.

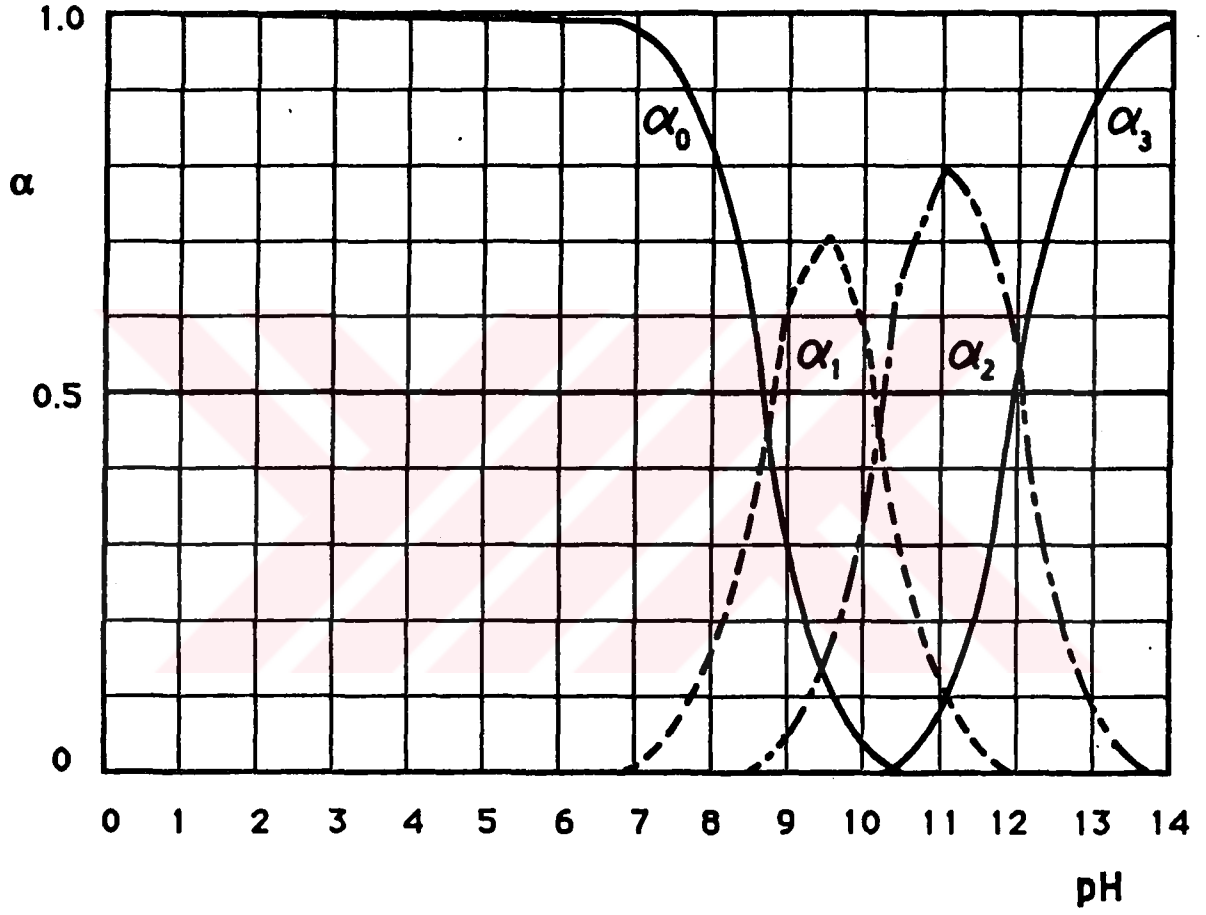
$1.10^{-3}M$  ligandan 20.0 mL alındı. Üzerine 0,1 M  $HClO_4$  den 5,0 mL, 1M  $NaClO_4$  den 5,0 mL ve  $1.10^{-2}M$  metal çözeltisinden 1,0 mL katılarak, damıtık su ile son hacmi 50,0 mL yapıldı.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,1 M NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

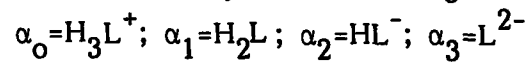
b) Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş  $\bar{n}_A$  değerleri yardımıyla (Çizelge-3.2)  $\bar{n}$  değerleri ve bulunan  $\bar{n}$  değerleri yardımıyla da bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı.  $\bar{n}$  değerlerinin hesaplanmasında,

$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2) [N + E^0 + T_L^0 (y - \bar{n}_A)]}{(V^0 + v_2) \cdot \bar{n}_A \cdot T_M^0} \quad (3.9)$$

formülü kullanıldı. Burada:



Grafik-3.4: Ligandan türeyen türlerin bağıl bollukları



$V^\circ$ = Başlangıç hacmi	: 50.00 mL
$N$ = Bazın normalitesi	: 0,1000 M
$T_L^\circ$ = Toplam ligand konsantrasyonu	: 0,0004 M
$E^\circ$ = Asit konsantrasyonu	: 0,01 M
$y$ = Verilebilen proton sayısı	: 3
$T_M^\circ$ = Toplam metal konsantrasyonu	: 0,0002M

dır.

pL değerlerinin hesaplanmasında ise,

$$pL = \log \left( \frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3}{T_L^\circ - \bar{n} \cdot T_M^\circ} \right) \quad (3.10)$$

formülü kullanıldı. Burada:

$$\beta_1 = K_1 = 9,772 \cdot 10^{11} \quad (3.11)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 9,772 \cdot 10^{11} \cdot 1,412 \cdot 10^{10} = 1,379 \cdot 10^{22} \quad (3.12)$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 9,772 \cdot 10^{11} \cdot 1,412 \cdot 10^{10} \cdot 5,623 \cdot 10^8 = 7,758 \cdot 10^{30} \quad (3.13)$$

alınmıştır.

Hesaplamalar (Program-1) kullanılarak bilgisayarla yapıldı. Program için gerekli düzenlemeler ektedir.

Her bir metal için hesaplanan  $\bar{n}$  ve pL değerleri yardımıyla  $\bar{n} = f(pL)$  grafikleri çizildi.  $\bar{n} = 0,5$  ve  $\bar{n} = 1,5$  değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden komplekslerin  $\log K_1$  ve  $\log K_2$  kararlılık sabitleri bulundu.

c) Herbirkompleksin koşullu oluşum sabitleri pH a bağlı olarak hesaplandı. Kompleksin toplam kararlılık sabiti,

$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2 \quad (3.14)$$

dır. Koşullu oluşum sabiti ise,

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M'] [L']^2} \quad (3.15)$$

dir. Burada  $[M']$  komplekse giren dışındaki serbest veya ortamdaki farklı ligandla kompleksleşen toplam metal konsantrasyonudur. Buna göre,

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M']} \quad (3.16)$$

dir. Öte yandan  $[L']$  ligandın her türünün toplam konsantrasyonudur. (Grafik-3.4) de ligandın değişik pH lardaki farklı türlerinin bağıl bollukları verilmişti. Kompleks oluşturan tür,  $\alpha_3$  mol kesri ile bilinen tür olduğuna göre,

$$\alpha_3 = \frac{[L]}{[L']} \quad (3.17)$$

olur. Bu değerleri  $K'$  (3.15) de yerine koyacak olursak,

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M] [L]^2} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_3^2 \quad (3.18)$$

bulunur.

$$\frac{[ML_2]}{[M] [L]^2} = K \quad (3.19)$$

olduğu için

$$K' = K_1 \cdot K_2 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_3^2 \quad (3.20)$$



dir.

Yüksek pH larda ortamda Schiff bazının metal kompleksinin oluşumunu etkileyen, farklı ligand olarak yalnız OH<sup>-</sup> bulunduğu için metallerin hidrokso kompleksleri gözönüne alındı. Bu nedenle  $\alpha_M$  in hesaplanmasında metallerin hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı (Çizelge-3.3).

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \beta_4 [\text{OH}^-]^4} \quad (3.21)$$

Herbir metal için  $\bar{n} = f(\text{pL})$  grafiklerinden bulunan  $K_1$  ve  $K_2$  değerleri,  $\alpha_M$  ve (Grafik-3.4) deki  $\alpha_3$  değerleri yardımıyla (3.20), (3.21) formüllerinden oluşum sabitleri hesaplandı. Oluşum sabitleri için (Program-2) ye ekteki düzenlemeler yapılarak, bilgisayar ile hesaplamalar yapıldı.

Çizelge-3.3: Çeşitli metallerin hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri(37)

Katyon	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	İyonik Kuvvet
$\text{Co}^{2+}$	4,4	4,6*	10,5	-	0
$\text{Ni}^{2+}$	4,97	8,55*	11,33	-	0
$\text{Zn}^{2+}$	4,40	11,3*	13,14	14,66	-
$\text{Fe}^{2+}$	5,56	9,77*	9,67	8,56	0
$\text{Fe}^{3+}$	11,87	21,17	30,67*	-	0
$\text{Cu}^{2+}$	7,0	13,68*	17,0	18,5	-

\*Çözeltide nötral molekül biçiminde

### 3.3.2. Demir(II) kompleksinin incelenmesi

Demir(II) kompleksinin kararlılık sabitlerinin bulunması için (Bölüm-3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-3.4) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-3.5) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı renksiz iken titrasyon sırasında pH=2,15 dolayında açık sarı oldu; pH=3,32 dolayında koyu sarıya döndü ve pH=11,62 de bulanıklık meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin (Grafik-3.5) incelenmesinden ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.9) ve (3.10) formülleri kullanılarak (Program-1) den  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplandı. pH = 8,75 den büyük bölge için sayısal değer negatif olduğundan  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-3.5) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile  $\bar{n} = f(pL)$  grafiği çizildi (Grafik-3.6).

Buradan demir(II) kompleksinin oluşum sabitleri:

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 23,50; K_1 = 3,16 \cdot 10^{23} \quad (3.22)$$

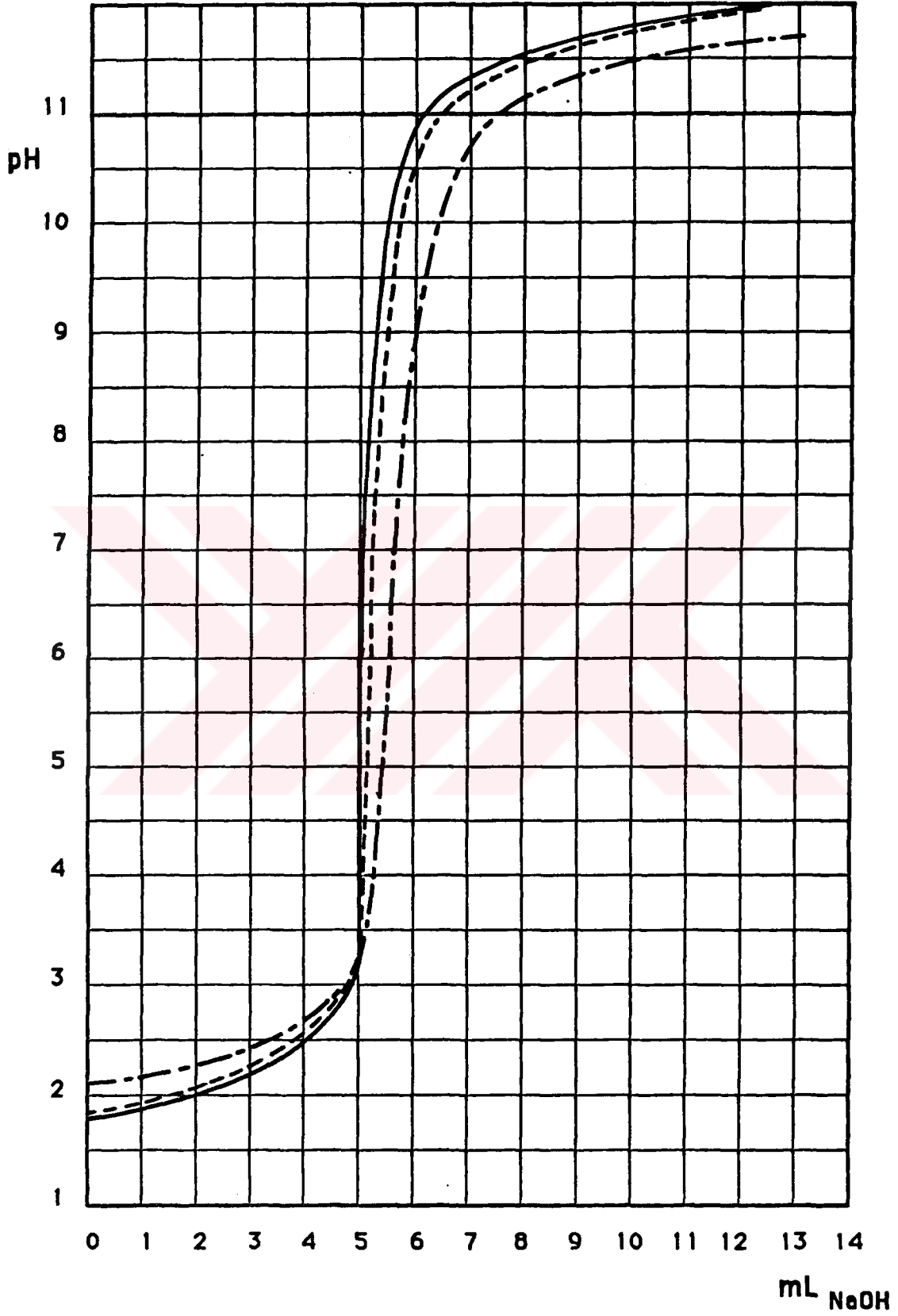
$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 10,45; K_2 = 2,81 \cdot 10^{10} \quad (3.23)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH a bağlı olarak değişimi (3.20) formülü ile (Program-2) den hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-3.7). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH=10-12 aralığında maksimum değere ulaştığı ( $\log K' = 27,98$ ) ve kompleksleşmenin pH=5-14 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

Çizelge-3.4: Demir(II) için potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0,0	2,09	4,2	2,78	8,4	11,29
0,2	2,10	4,4	2,87	8,6	11,33
0,4	2,11	4,6	2,97	8,8	11,37
0,6	2,13	4,8	3,11	9,0	11,40
0,8	2,15	5,0	3,32	9,2	11,43
1,0	2,17	5,2	3,68	9,4	11,46
1,2	2,19	5,4	4,97	9,6	11,48
1,4	2,21	5,6	6,95	9,8	11,50
1,6	2,23	5,8	8,38	10,0	11,52
1,8	2,26	6,0	9,10	10,2	11,55
2,0	2,29	6,2	9,61	10,4	11,58
2,2	2,32	6,4	10,09	10,6	11,59
2,4	2,35	6,6	10,43	10,8	11,61
2,6	2,38	6,8	10,65	11,0	11,62
2,8	2,41	7,0	10,81	11,2	11,65
3,0	2,45	7,2	10,92	11,4	11,66
3,2	2,50	7,4	11,01	11,6	11,67
3,4	2,54	7,6	11,08	11,8	11,68
3,6	2,59	7,8	11,15	12,0	11,69
3,8	2,65	8,0	11,21		
4,0	2,71	8,2	11,25		

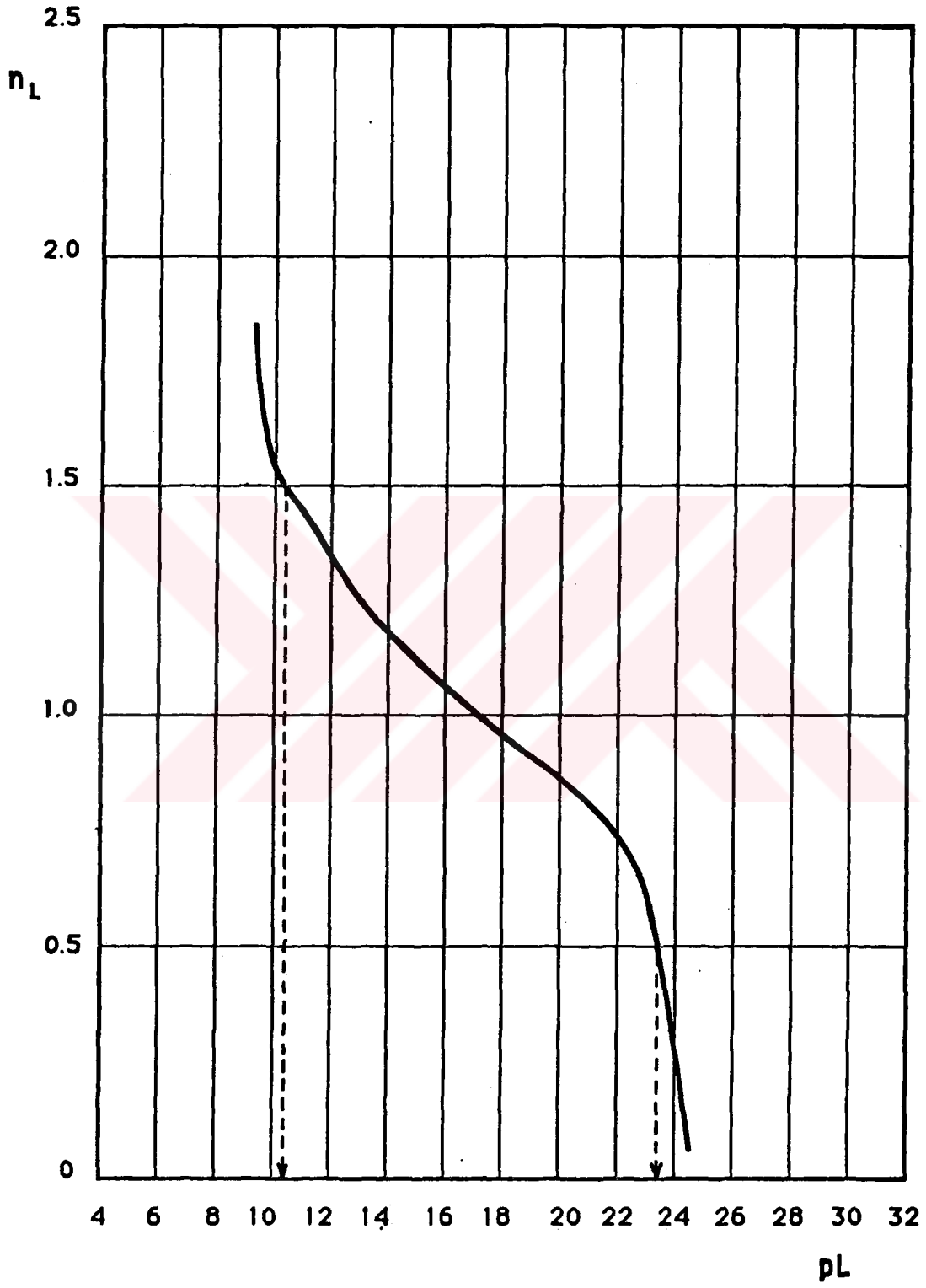


Grafik-3.5: Demir(II) kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

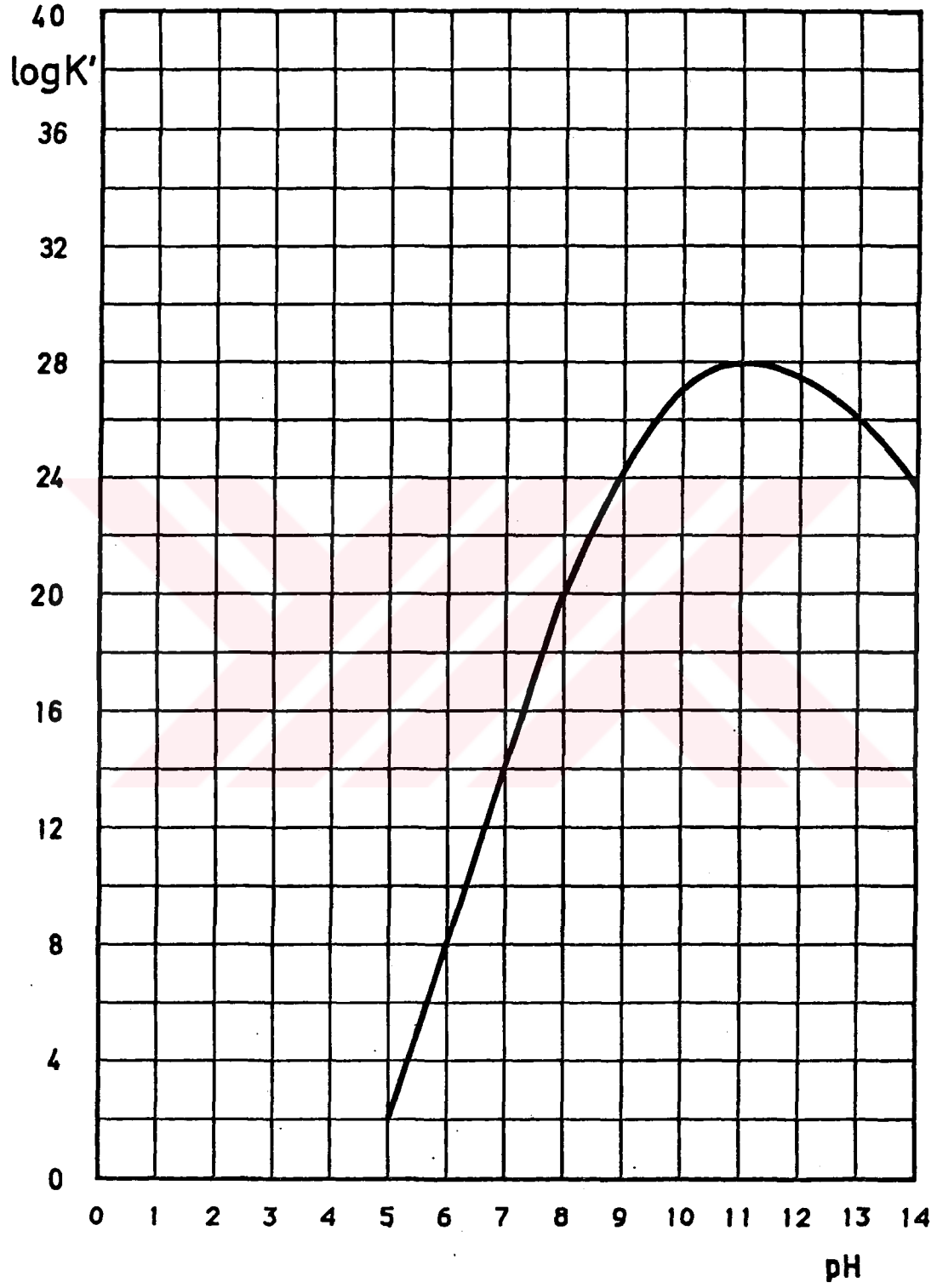
- $\text{HClO}_4$
- - -  $\text{HClO}_4 + \text{Ligand}$
- · -  $\text{HClO}_4 + \text{Ligand} + \text{Metal}$

Çizelge-3.5: Demir(II) kompleksi için  $\bar{n}$  ve pL değerleri

pH	$v_3$	$\bar{n}$	pL
3,00	4,65	-0,382	25,21
3,25	4,95	0,093	24,55
3,50	5,12	0,399	23,88
3,75	5,24	0,666	23,21
4,00	5,26	0,699	22,47
4,25	5,30	0,765	21,74
4,50	5,34	0,798	21,00
4,75	5,37	0,831	20,27
5,00	5,42	0,930	19,55
5,25	5,46	1,030	18,85
5,50	5,48	1,030	18,10
5,75	5,50	0,996	17,33
6,00	5,53	1,096	16,63
6,25	5,55	1,095	15,88
6,50	5,57	1,079	15,12
6,75	5,60	1,132	14,40
7,00	5,64	1,230	13,71
7,25	5,66	1,279	12,99
7,50	5,70	1,338	12,29
7,75	5,74	1,409	11,60
8,00	5,76	1,472	10,93
8,25	5,80	1,528	10,28
8,50	5,85	1,648	9,74
8,75	5,91	1,826	9,40



Grafik-3.6: Demir(II) kompleksi için  $\bar{n}=f(pL)$  eğrisi



Grafik-3.7: Demir(II) kompleksi için koşullu oluşum eğrisi



### 3.3.3. Demir(III) kompleksinin incelenmesi

Demir(III) kompleksinin kararlılık sabitlerinin bulunması için (Bölüm-3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-3.6) da ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-3.8) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı eflâton iken titrasyon sırasında pH=2,57 dolayında renk kayboldu. Renksiz olan çözelti pH=3,19 dolayında açık sarı oldu; pH=4,36 dolayında koyu sarıya döndü ve pH=11,59 da bulanıklık meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin (Grafik-3.8) incelenmesinden ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.9) ve (3.10) formülleri kullanılarak (Program-1) den  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplandı. pH=8,50 den büyük bölge için sayısal değer negatif olduğundan  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-3.7) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile  $\bar{n} = f(pL)$  grafiği çizildi (Grafik-3.9).

Buradan demir(III) kompleksinin oluşum sabitleri:

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 24,40; K_1 = 2,51 \cdot 10^{24} \quad (3.24)$$

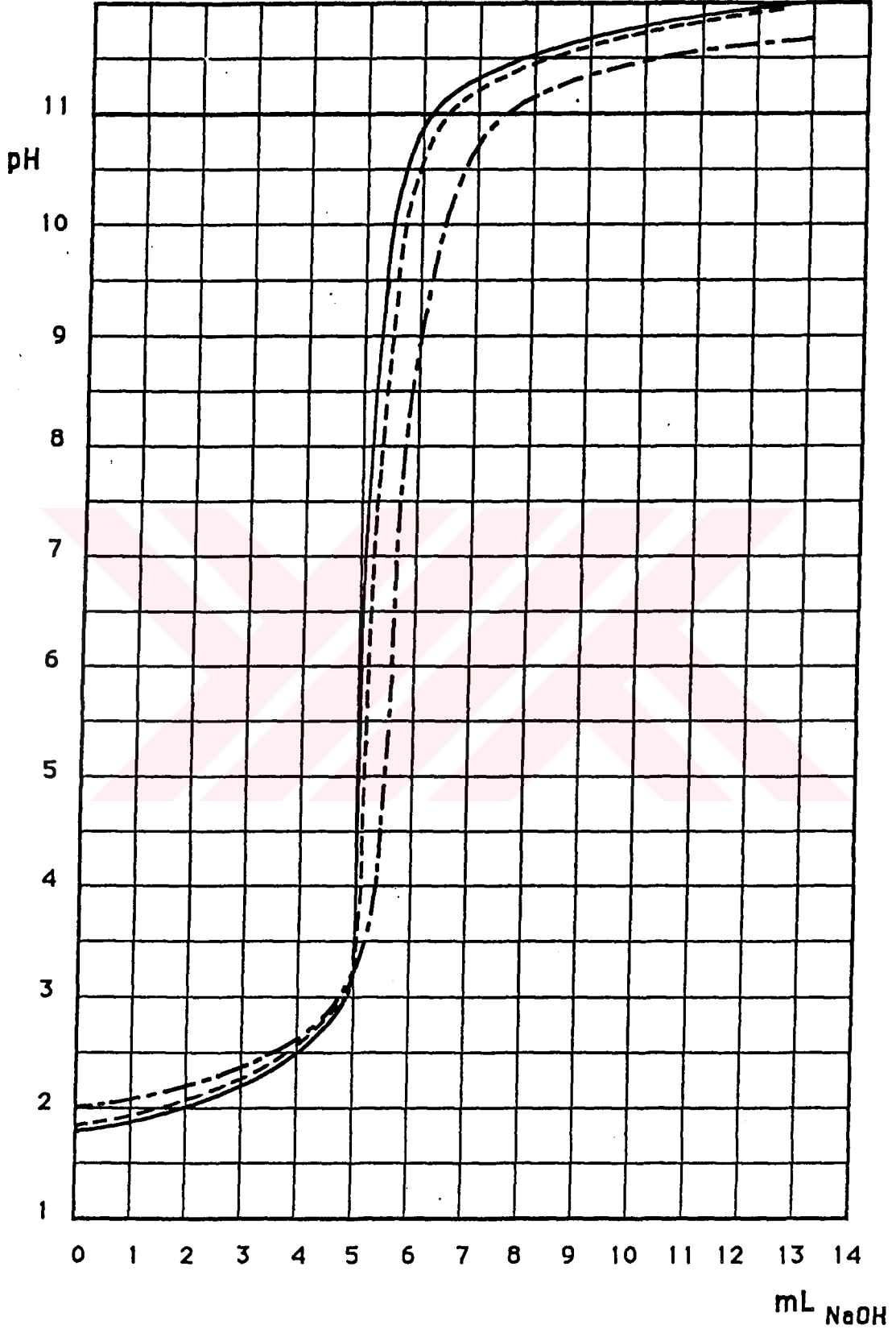
$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 11,60; K_2 = 3,98 \cdot 10^{11} \quad (3.25)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşumsabitinin pH a bağlı olarak değişimi (3.20) formülü ile (Program-2) den hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-3.10). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH=9,5-11 aralığında maksimum değere ulaştığı ( $\log K' = 12,55$ ) ve kompleksleşmenin pH=5-14 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

Çizelge-3.6: Demir(III) için potansiyometrik titrasyon değerleri

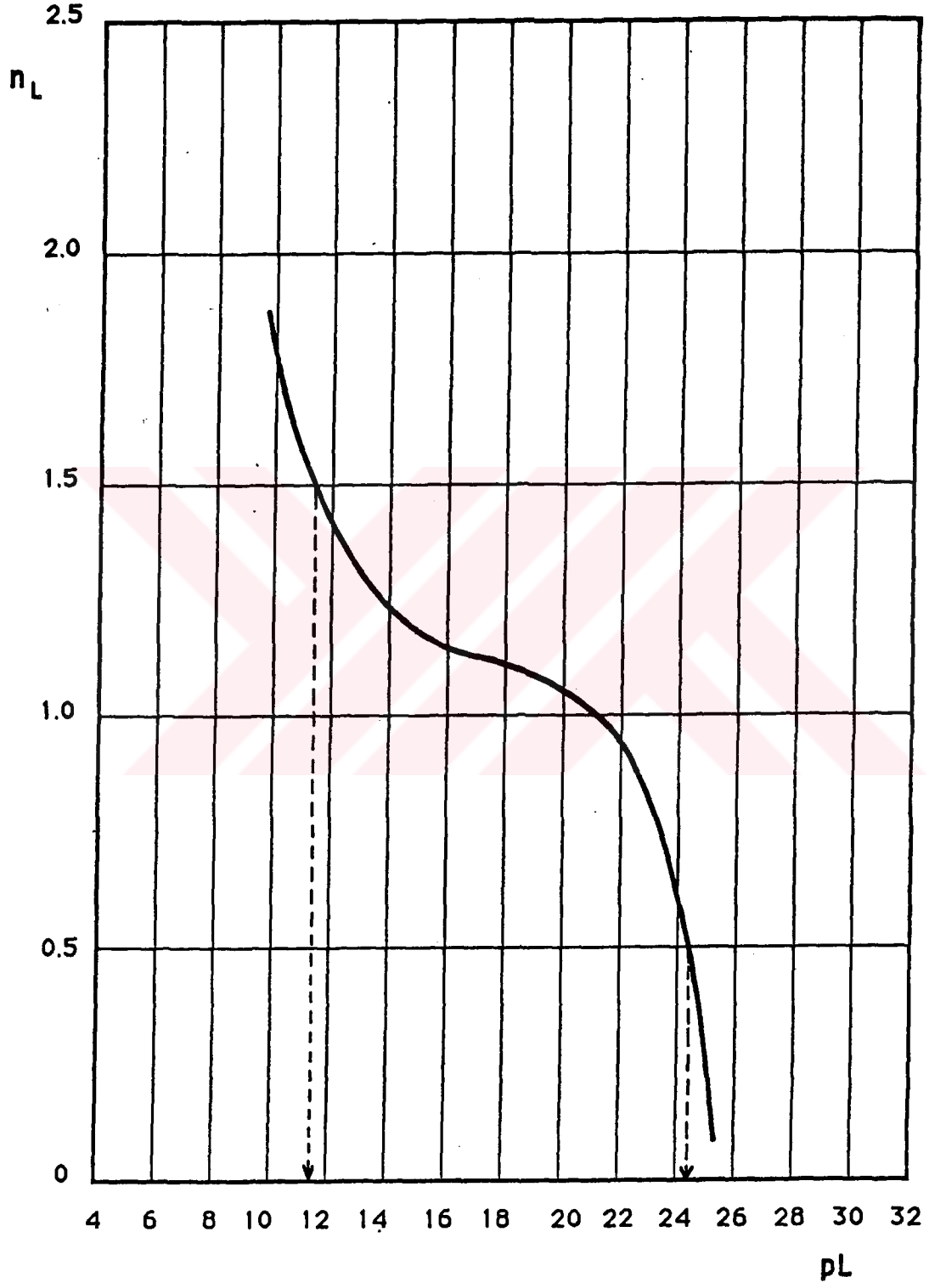
mL	pH	mL	pH	mL	pH
0,0	2,00	4,2	2,70	8,4	11,26
0,2	2,01	4,4	2,78	8,6	11,30
0,4	2,02	4,6	2,88	8,8	11,34
0,6	2,04	4,8	3,00	9,0	11,38
0,8	2,06	5,0	3,19	9,2	11,41
1,0	2,08	5,2	3,51	9,4	11,43
1,2	2,11	5,4	4,36	9,6	11,46
1,4	2,13	5,6	6,54	9,8	11,49
1,6	2,16	5,8	8,12	10,0	11,51
1,8	2,18	6,0	8,94	10,2	11,53
2,0	2,20	6,2	9,56	10,4	11,55
2,2	2,24	6,4	9,99	10,6	11,57
2,4	2,27	6,6	10,39	10,8	11,59
2,6	2,29	6,8	10,61	11,0	11,61
2,8	2,35	7,0	10,78	11,2	11,63
3,0	2,38	7,2	10,89	11,4	11,64
3,2	2,41	7,4	10,98	11,6	11,66
3,4	2,46	7,6	11,05	11,8	11,67
3,6	2,51	7,8	11,12	12,0	11,68
3,8	2,57	8,0	11,18		
4,0	2,62	8,2	11,22		



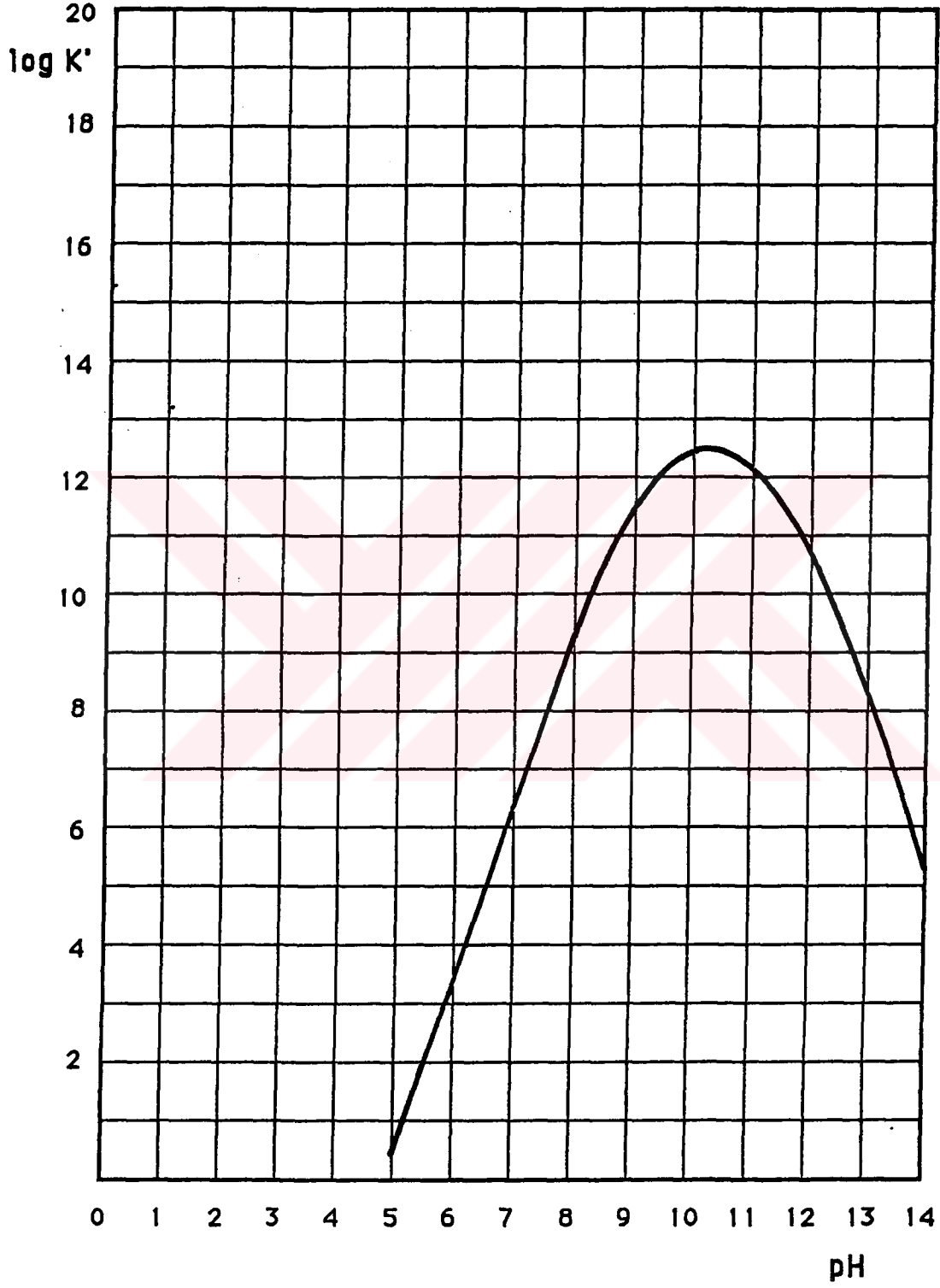
Grafik-3.8: Demir(III) kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

Çizelge-3.7: Demir(III) kompleksi için  $\bar{n}$  ve pL değerleri

pH	$v_3$	$\bar{n}$	pL
3,00	4,80	0,095	25,30
3,25	5,06	0,437	24,64
3,50	5,20	0,666	23,96
3,75	5,26	0,732	23,23
4,00	5,32	0,899	22,54
4,25	5,39	1,065	21,86
4,50	5,42	1,064	21,11
4,75	5,44	1,064	20,36
5,00	5,46	1,063	19,61
5,25	5,49	1,130	18,89
5,50	5,52	1,163	18,16
5,75	5,54	1,129	17,39
6,00	5,55	1,162	16,66
6,25	5,57	1,162	15,91
6,50	5,60	1,181	15,17
6,75	5,62	1,201	14,44
7,00	5,65	1,266	13,73
7,25	5,68	1,350	13,03
7,50	5,73	1,446	12,36
7,75	5,75	1,445	11,63
8,00	5,79	1,582	11,04
8,25	5,85	1,719	10,51
8,50	5,90	1,836	10,07



Grafik-3.9: Demir(III) kompleksi için  $\bar{n}=f(pL)$  eğrisi



Grafik-3.10: Demir(III) kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

### 3.3.4. Kobalt(II) kompleksinin incelenmesi

Kobalt(II) kompleksinin kararlılık sabitlerinin bulunması için (Bölüm – 3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge – 3.8) ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik – 3.11) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı renksiz iken titrasyon sırasında pH=1,86 dolayında açık sarı oldu; pH=5,81 dolayında koyu sarıya döndü ve pH=11,06 da bulanıklık meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin (Grafik – 3.11) incelenmesinden ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.9) ve (3.10) formülleri kullanılarak (Program – 1) den  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplandı. pH=11,00 den büyük bölge için sayısal değer negatif olduğundan  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge – 3.9) da verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile  $\bar{n} = f(pL)$  grafiği çizildi (Grafik – 3.12).

Buradan kobalt(II) kompleksinin oluşum sabitleri:

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 22,3; K_1 = 1,99 \cdot 10^{22} \quad (3.26)$$

$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 5,7; K_2 = 5,01 \cdot 10^5 \quad (3.27)$$

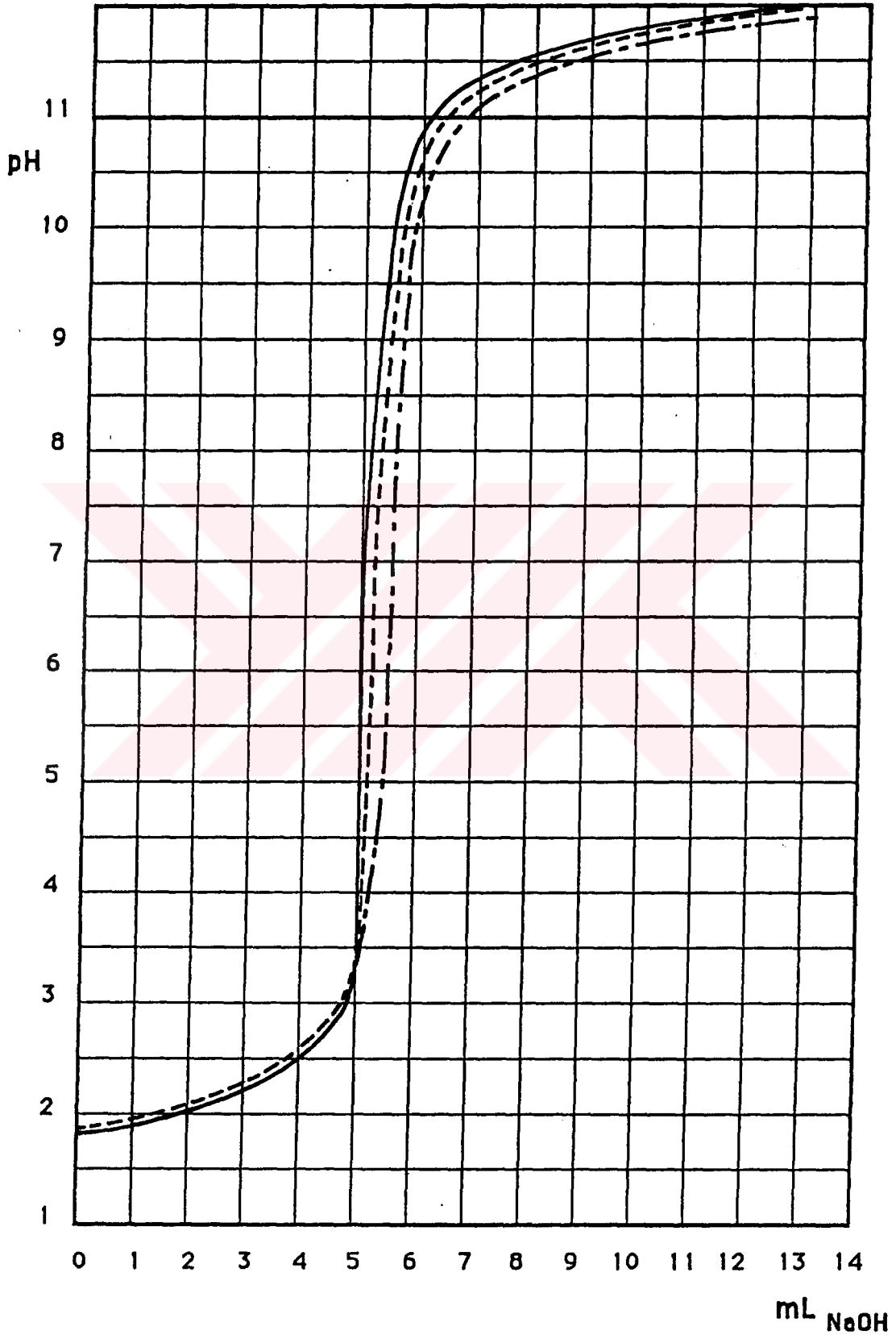
olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pHa bağlı olarak değişimi (3.20) formülü ile (Program – 2) den hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik – 3.13). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum-sabitinin pH=10-12 aralığında maksimum değere ulaştığı ( $\log K' = 24,06$ ) ve kompleksleşmenin pH=6-14 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

Çizelge-3.8: Kobalt(II) için potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0,0	1,83	4,2	2,59	8,4	11,51
0,2	1,84	4,4	2,69	8,6	11,54
0,4	1,86	4,6	2,81	8,8	11,58
0,6	1,88	4,8	2,98	9,0	11,60
0,8	1,90	5,0	3,24	9,2	11,63
1,0	1,92	5,2	3,81	9,4	11,65
1,2	1,95	5,4	5,81	9,6	11,67
1,4	1,97	5,6	8,15	9,8	11,70
1,6	2,00	5,8	9,71	10,0	11,72
1,8	2,02	6,0	10,30	10,2	11,74
2,0	2,05	6,2	10,62	10,4	11,76
2,2	2,09	6,4	10,81	10,6	11,77
2,4	2,12	6,6	10,96	10,8	11,79
2,6	2,15	6,8	11,06	11,0	11,81
2,8	2,19	7,0	11,15	11,2	11,82
3,0	2,23	7,2	11,22	11,4	11,83
3,2	2,28	7,4	11,28	11,6	11,85
3,4	2,33	7,6	11,34	11,8	11,87
3,6	2,38	7,8	11,39	12,0	11,88
3,8	2,44	8,0	11,44		
4,0	2,51	8,2	11,47		

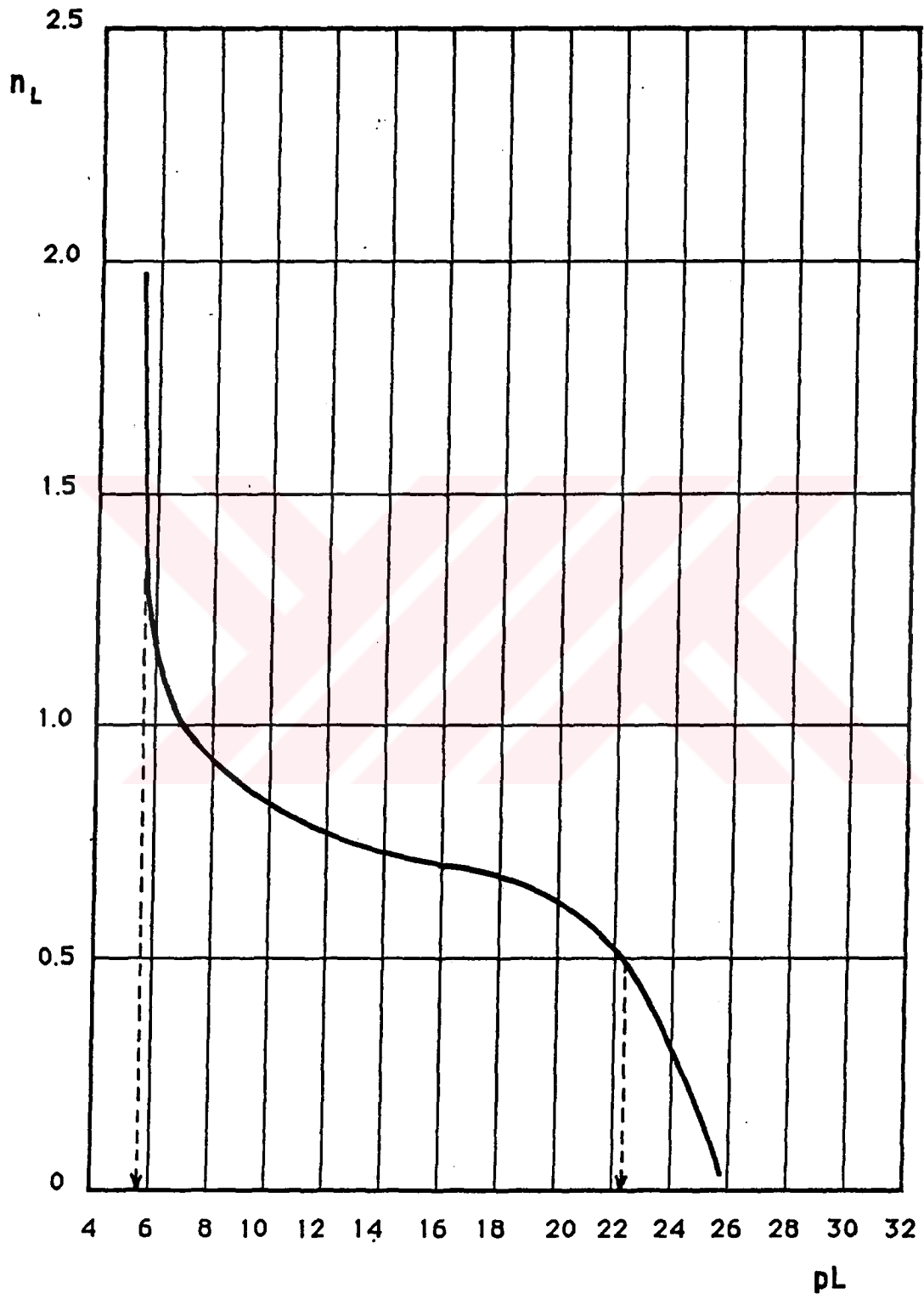


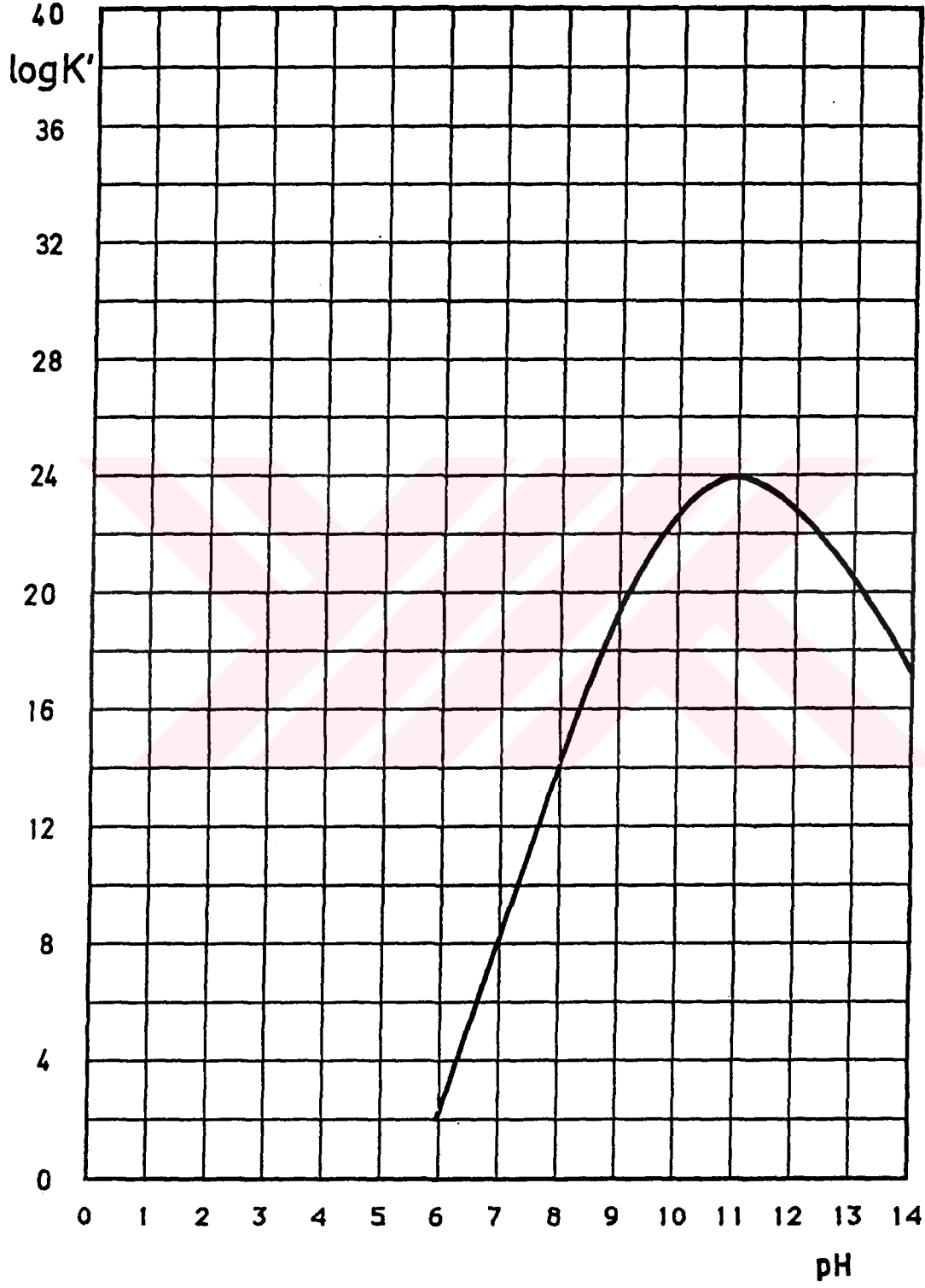


Grafik-3.11: Kobalt(II) kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

Çizelge-3.9: Kobalt(II) kompleksi için  $\bar{n}$  ve pL değerleri

pH	$v_3$	$\bar{n}$	pL
3,00	4,80	0,095	25,30
3,25	5,00	0,250	24,59
3,50	5,10	0,333	23,86
3,75	5,20	0,532	23,17
4,00	5,24	0,632	22,45
4,25	5,26	0,632	21,70
4,50	5,29	0,632	20,95
4,75	5,30	0,598	20,19
5,00	5,33	0,631	19,45
5,25	5,35	0,664	18,71
5,50	5,38	0,697	17,97
5,75	5,40	0,664	17,21
6,00	5,44	0,797	16,50
6,25	5,45	0,763	15,74
6,50	5,46	0,708	14,98
6,75	5,49	0,755	14,24
7,00	5,50	0,723	13,49
7,25	5,53	0,817	12,77
7,50	5,55	0,795	12,03
7,75	5,56	0,759	11,28
8,00	5,60	0,883	10,61
8,25	5,62	0,840	9,89
8,50	5,65	0,899	9,24
8,75	5,68	0,913	8,61
9,00	5,70	0,950	8,03
9,25	5,74	0,991	7,49
9,50	5,75	0,848	6,92
9,75	5,80	0,936	6,48
10,00	5,85	0,985	6,08
10,25	5,95	1,263	5,83
10,50	6,11	1,640	5,80
10,75	6,31	1,764	5,68
11,00	6,65	1,918	5,87





Grafik-3.13: Kobalt(II) kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

### 3.3.5. Nikel(II) kompleksinin incelenmesi

Nikel(II) kompleksinin kararlılık sabitlerinin bulunması için (Bölüm - 3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge - 3.10) da ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik - 3.14) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı renksiz iken titrasyon sırasında pH=8,69 dolayında renk sarıya döndü ve titrasyon sonunda bir bulanıklık gözlenmedi.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin (Grafik - 3.14) incelenmesinden ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.9) ve (3.10) formülleri kullanılarak (Program - 1) den  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplandı. pH=11,00 den büyük bölge için sayısal değer negatif olduğundan  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge - 3.11) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile  $\bar{n} = f(pL)$  grafiği çizildi (Grafik - 3.15).

Buradan nikel(II) kompleksinin oluşumsabitleri:

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 14,9; K_1 = 7,94 \cdot 10^{14} \quad (3.28)$$

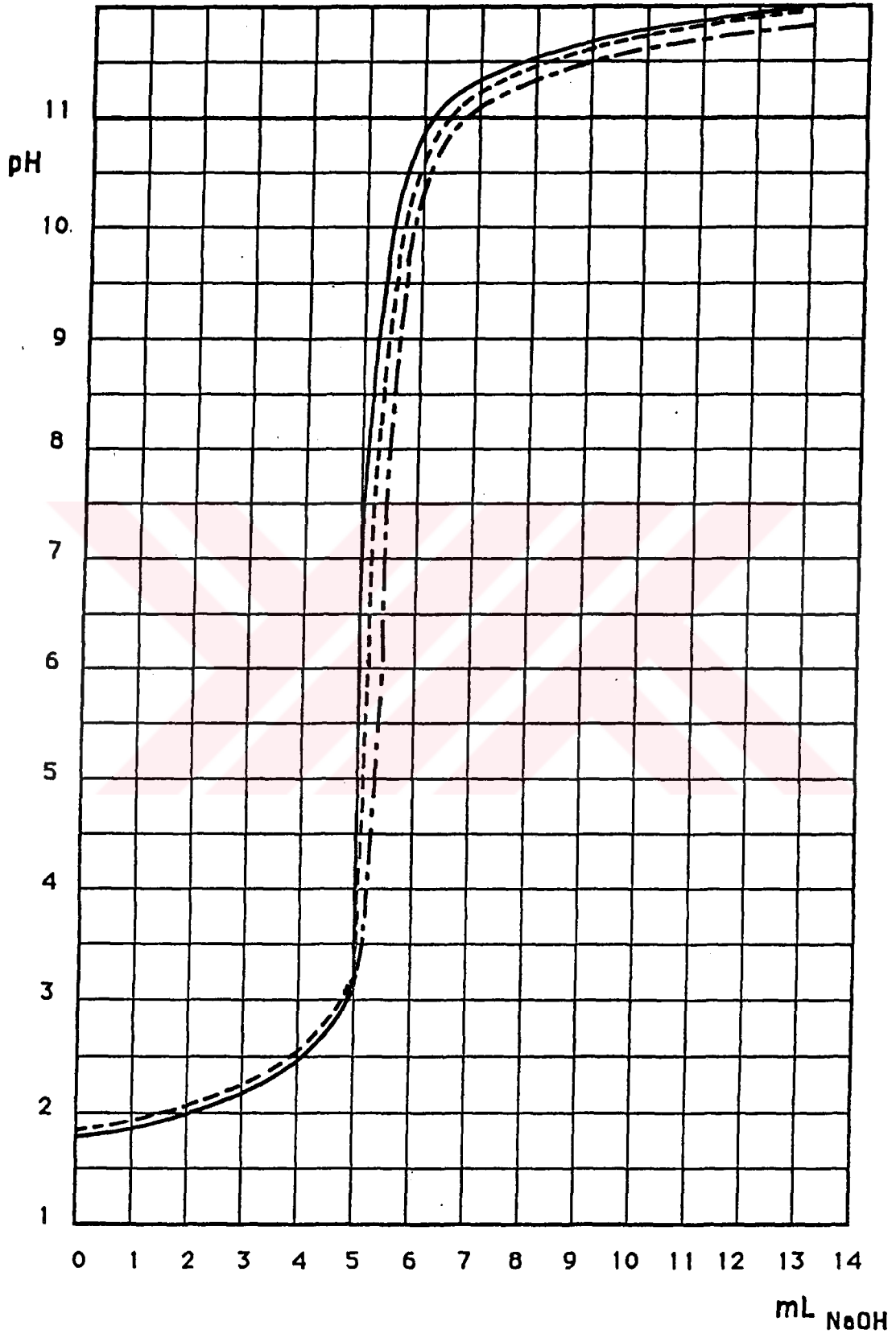
$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 5,00; K_2 = 1 \cdot 10^5 \quad (3.29)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH a bağlı olarak değişimi (3.20) formülü ile (Program - 2) den hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik - 3.16). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH=10-12 aralığında maksimum değere ulaştığı ( $\log K' = 14,90$ ) ve kompleksleşmenin pH=7-14 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

Çizelge-3.10: Nikel(II) için potansiyometrik titrasyon değerleri

mL	pH	mL	pH	mL	pH
0,0	1,88	4,2	2,62	8,4	11,47
0,2	1,89	4,4	2,72	8,6	11,51
0,4	1,91	4,6	2,85	8,8	11,53
0,6	1,92	4,8	3,04	9,0	11,55
0,8	1,94	5,0	3,35	9,2	11,58
1,0	1,96	5,2	4,71	9,4	11,60
1,2	1,99	5,4	6,61	9,6	11,62
1,4	2,01	5,6	8,69	9,8	11,64
1,6	2,04	5,8	10,12	10,0	11,66
1,8	2,06	6,0	10,51	10,2	11,68
2,0	2,09	6,2	10,73	10,4	11,70
2,2	2,12	6,4	10,87	10,6	11,72
2,4	2,15	6,6	10,98	10,8	11,74
2,6	2,19	6,8	11,07	11,0	11,78
2,8	2,23	7,0	11,14	11,2	11,79
3,0	2,27	7,2	11,21	11,4	11,80
3,2	2,31	7,4	11,26	11,6	11,82
3,4	2,36	7,6	11,31	11,8	11,84
3,6	2,41	7,8	11,35	12,0	11,86
3,8	2,47	8,0	11,39		
4,0	2,54	8,2	11,44		

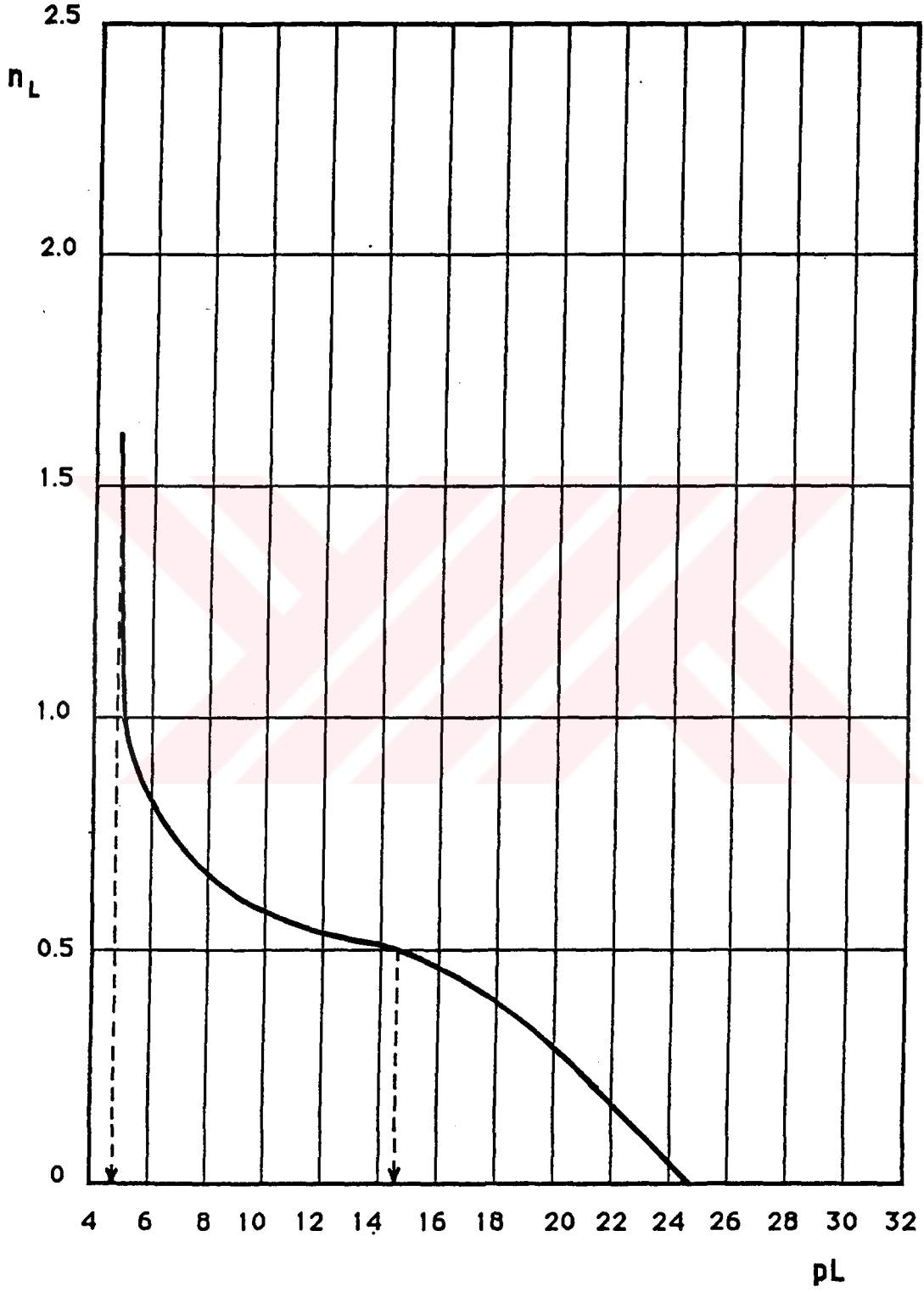


Grafik-3.14: Nikel(II) kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

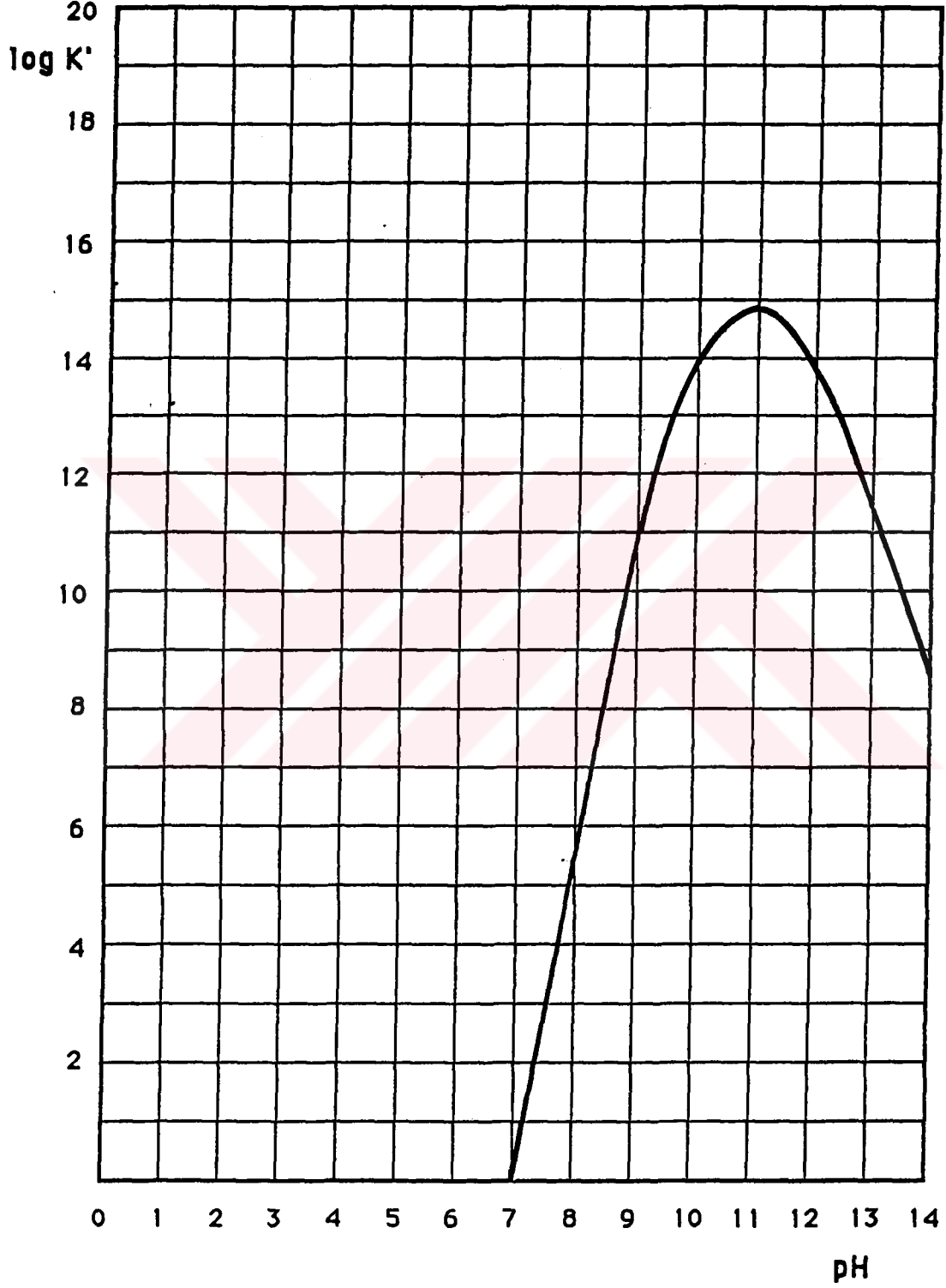
Çizelge-3.11: Nikel(II) kompleksi için  $\bar{n}$  ve pL değerleri

pH	$v_3$	$\bar{n}$	pL
3,00	4,77	0,000	25,28
3,25	4,95	0,093	24,55
3,50	5,02	0,066	23,80
3,75	5,07	0,099	23,05
4,00	5,10	0,166	22,32
4,25	5,14	0,233	21,59
4,50	5,16	0,199	20,83
4,75	5,20	0,266	20,09
5,00	5,24	0,332	19,36
5,25	5,26	0,365	18,62
5,50	5,30	0,431	17,89
5,75	5,32	0,398	17,13
6,00	5,35	0,498	16,41
6,25	5,36	0,464	15,65
6,50	5,40	0,506	14,91
6,75	5,42	0,514	14,17
7,00	5,45	0,542	13,43
7,25	5,46	0,568	12,69
7,50	5,49	0,578	11,95
7,75	5,51	0,578	11,22
8,00	5,55	0,699	10,54
8,25	5,57	0,649	9,82
8,50	5,59	0,674	9,16
8,75	5,61	0,635	8,51
9,00	5,65	0,744	7,95
9,25	5,69	0,775	7,40
9,50	5,71	0,659	6,85
9,75	5,75	0,676	6,39
10,00	5,79	0,591	5,93
10,25	5,85	0,561	5,54
10,50	5,97	0,546	5,19
10,75	6,23	1,092	5,09
11,00	6,60	1,563	5,14





Grafik-3.15: Nikel(II) kompleksi için  $\bar{n}=f(pL)$  eğrisi



Grafik-3.16: Nikel(II) kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

### 3.3.6. Bakır(II) kompleksinin incelenmesi

Bakır(II) kompleksinin kararlılık sabitlerinin bulunması için (Bölüm – 3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge – 3.12) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik – 3.17) de verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı bulanık ve renksiz iken pH=6,18 dolayında renk sarı-yeşil oldu ve titrasyon sonunda sarı-yeşil bir çökelti meydana geldi.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin (Grafik – 3.17) incelenmesinden ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.9) ve (3.10) formülleri kullanılarak (Program – 1) den  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplandı. pH=11,50 den büyük bölge için sayısal değer negatif olduğundan  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge – 3.13) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile  $\bar{n} = f(pL)$  grafiği çizildi (Grafik – 3.18).

Buradan bakır(II) kompleksinin oluşum sabiti:

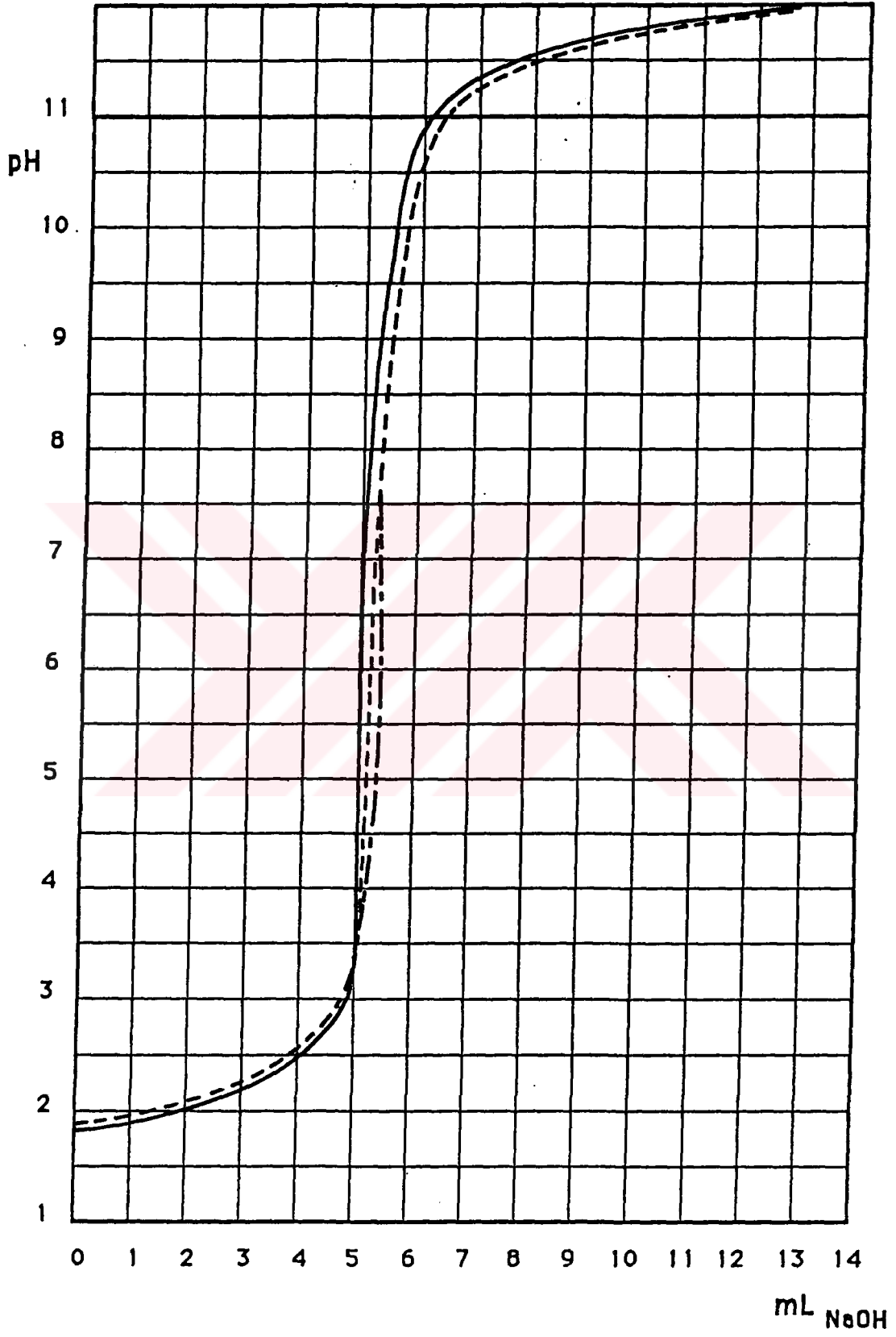
$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 8,40; K_1 = 2,51 \cdot 10^8 \quad (3.30)$$

olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanmasına çalışıldı. Yalnız pH=8-9 aralığı için pozitif değerler elde edildi. Bu değerler de anlamsız görüldüğünden grafik olarak gösterilmemiştir.

Çizelge-3.12: Bakır(II) için potansiyometrik titrasyon değerleri

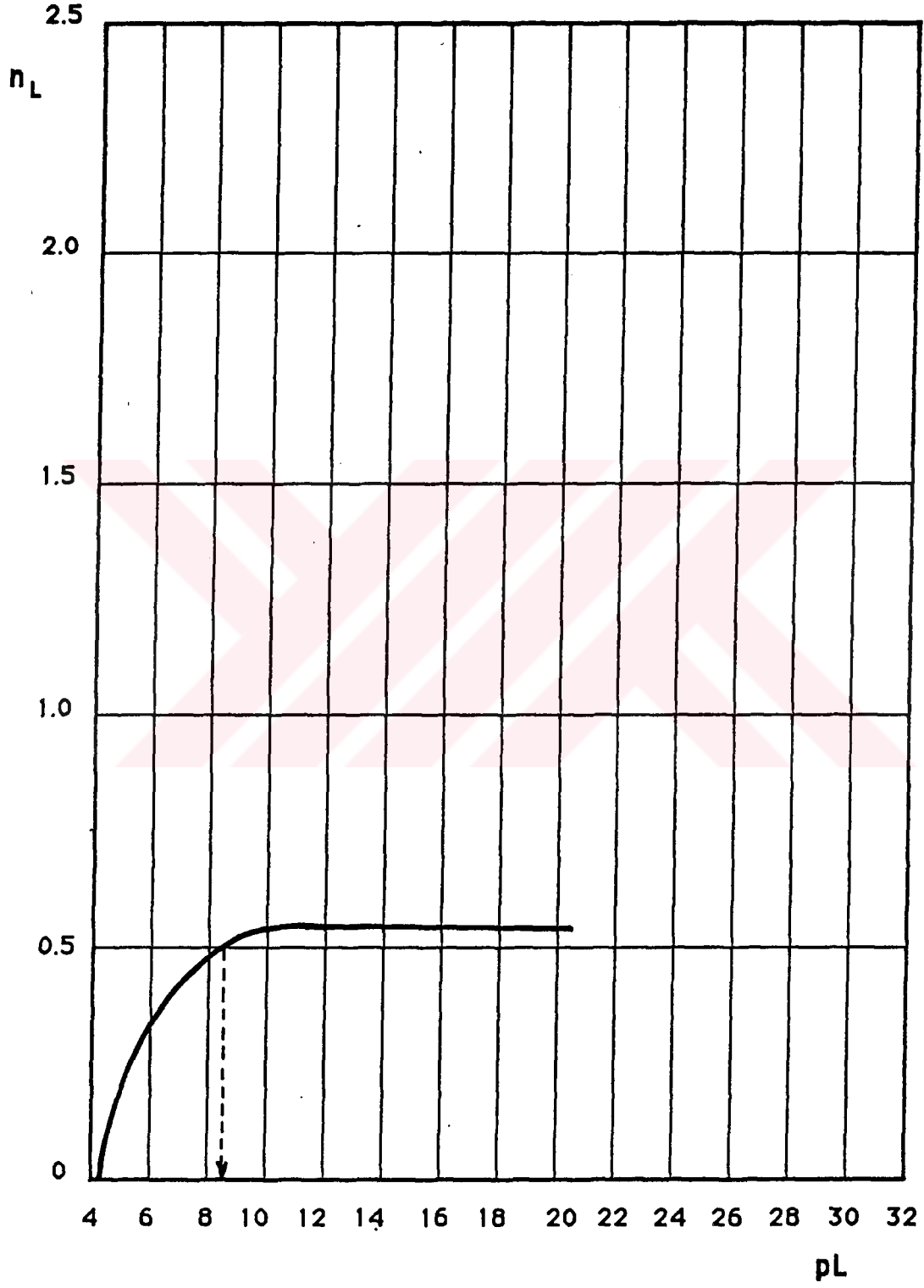
mL	pH	mL	pH	mL	pH
0,0	1,82	4,2	2,60	8,4	11,58
0,2	1,84	4,4	2,70	8,6	11,61
0,4	1,86	4,6	2,83	8,8	11,64
0,6	1,88	4,8	3,00	9,0	11,67
0,8	1,90	5,0	3,29	9,2	11,69
1,0	1,92	5,2	3,97	9,4	11,71
1,2	1,95	5,4	6,18	9,6	11,73
1,4	1,97	5,6	9,47	9,8	11,75
1,6	2,00	5,8	10,34	10,0	11,77
1,8	2,02	6,0	10,68	10,2	11,79
2,0	2,05	6,2	10,88	10,4	11,81
2,2	2,08	6,4	11,02	10,6	11,83
2,4	2,12	6,6	11,12	10,8	11,84
2,6	2,15	6,8	11,21	11,0	11,86
2,8	2,19	7,0	11,27	11,2	11,87
3,0	2,23	7,2	11,35	11,4	11,89
3,2	2,28	7,4	11,39	11,6	11,90
3,4	2,33	7,6	11,43	11,8	11,92
3,6	2,38	7,8	11,46	12,0	11,93
3,8	2,44	8,0	11,51		
4,0	2,51	8,2	11,55		



Grafik 3.17: Bakır(II) kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

Çizelge-3.13: Bakır(II) kompleksi için  $\bar{n}$  ve pL değerleri

pH	$v_3$	$\bar{n}$	pL
3,00	4,87	0,318	25,36
3,25	5,03	0,343	24,61
3,50	5,10	0,333	23,86
3,75	5,19	0,499	23,16
4,00	5,21	0,532	22,42
4,25	5,25	0,599	21,69
4,50	5,25	0,499	20,91
4,75	5,27	0,498	20,16
5,00	5,30	0,531	19,42
5,25	5,31	0,531	18,67
5,50	5,34	0,564	17,93
5,75	5,35	0,498	17,16
6,00	5,36	0,531	16,42
6,25	5,39	0,564	15,68
6,50	5,40	0,506	14,91
6,75	5,42	0,514	14,17
7,00	5,45	0,542	13,43
7,25	5,45	0,533	12,68
7,50	5,48	0,542	11,94
7,75	5,50	0,542	11,21
8,00	5,52	0,589	10,51
8,25	5,54	0,534	9,79
8,50	5,55	0,524	9,11
8,75	5,57	0,476	8,46
9,00	5,60	0,537	7,88
9,25	5,60	0,387	7,29
9,50	5,62	0,235	6,73
9,75	5,70	0,416	6,31
10,00	5,75	0,328	5,86
10,25	5,80	0,210	5,45
10,50	5,95	0,390	5,15
10,75	6,10	0	4,75
11,00	6,41	0,213	4,53
11,25	6,90	0	4,23
11,50	8,00	1,325	4,49



Grafik-3.18: Bakır(II) kompleksi için  $\bar{n}=f(pL)$  eğrisi

### 3.3.7. Çinko(II) kompleksinin incelenmesi

Çinko(II) kompleksinin kararlılık sabitlerinin bulunması için (Bölüm-3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge-3.14) ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik-3.19) da verilmiştir.

Hazırlanan titrasyon karışımı renksiz iken pH=8 dolayında renk sarıya döndü ve titrasyon sonunda bir çökme gözlenmedi.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin (Grafik-3.19) incelenmesinden ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.9) ve (3.10) formülleri kullanılarak (Program-1) den  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplandı. pH=9,75 den büyük bölge için sayısal değer negatif olduğundan  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (Çizelge-3.15) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile  $\bar{n}=f(pL)$  grafiği çizildi (Grafik-3.20).

Buradan çink(II) kompleksinin oluşum sabitleri:

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 14,0; K_1 = 1.10^{14} \quad (3.31)$$

$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 7,30; K_2 = 1,99.10^7 \quad (3.32)$$

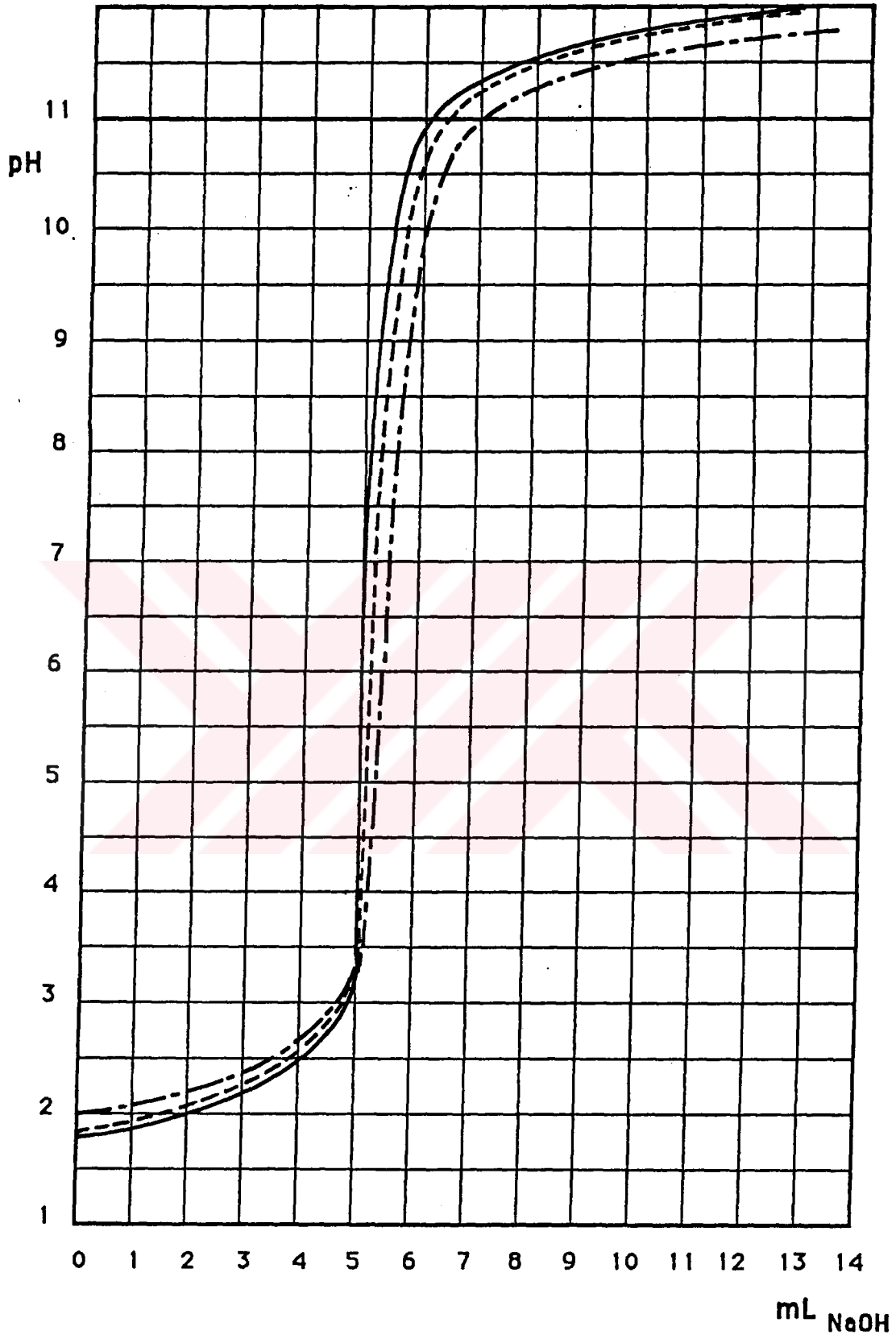
olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabitleri yardımıyla koşullu oluşum sabitinin pH a bağlı olarak değişimi (3.20) formülü ile (Program-2) den hesaplandı ve grafiği çizildi (Grafik-3.21). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH=10-12 aralığında maksimum değere ulaştığı ( $\log K' = 13,80$ ) ve kompleksleşmenin pH=7-14 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.



Çizelge-3.14: Çinko(II) için potansiyometrik titrasyon değerleri

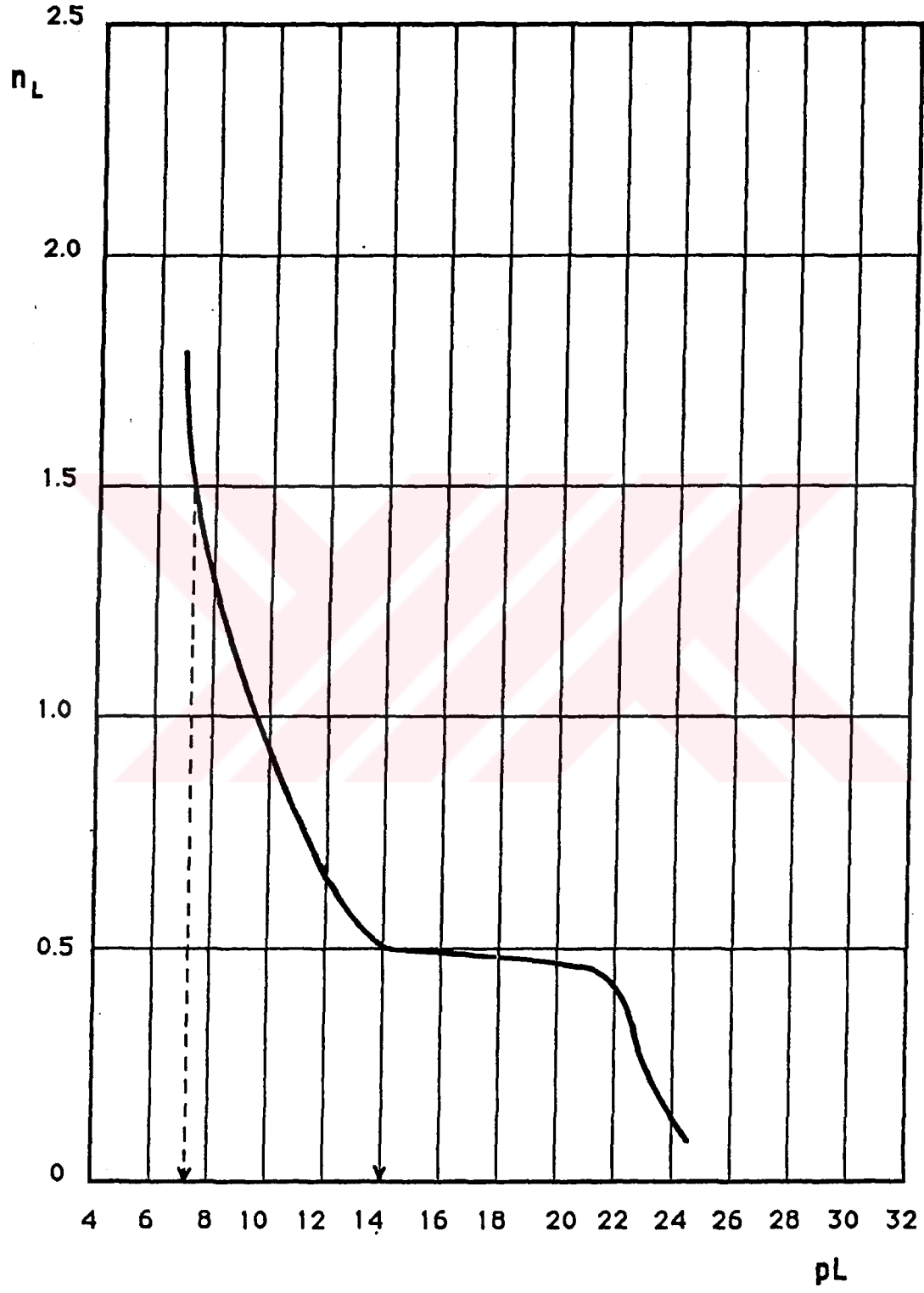
mL	pH	mL	pH	mL	pH
0,0	1,96	4,2	2,74	8,4	11,41
0,2	1,98	4,4	2,84	8,6	11,44
0,4	2,00	4,6	2,96	8,8	11,47
0,6	2,02	4,8	3,12	9,0	11,50
0,8	2,05	5,0	3,38	9,2	11,53
1,0	2,07	5,2	4,11	9,4	11,55
1,2	2,09	5,4	6,70	9,6	11,58
1,4	2,12	5,6	8,00	9,8	11,60
1,6	2,15	5,8	9,10	10,0	11,62
1,8	2,18	6,0	9,89	10,2	11,64
2,0	2,21	6,2	10,37	10,4	11,66
2,2	2,24	6,4	10,64	10,6	11,68
2,4	2,27	6,6	10,81	10,8	11,70
2,6	2,31	6,8	10,93	11,0	11,71
2,8	2,35	7,0	11,03	11,2	11,72
3,0	2,39	7,2	11,11	11,4	11,74
3,2	2,43	7,4	11,18	11,6	11,76
3,4	2,48	7,6	11,23	11,8	11,77
3,6	2,53	7,8	11,28	12,0	11,78
3,8	2,59	8,0	11,33		
4,0	2,66	8,2	11,37		



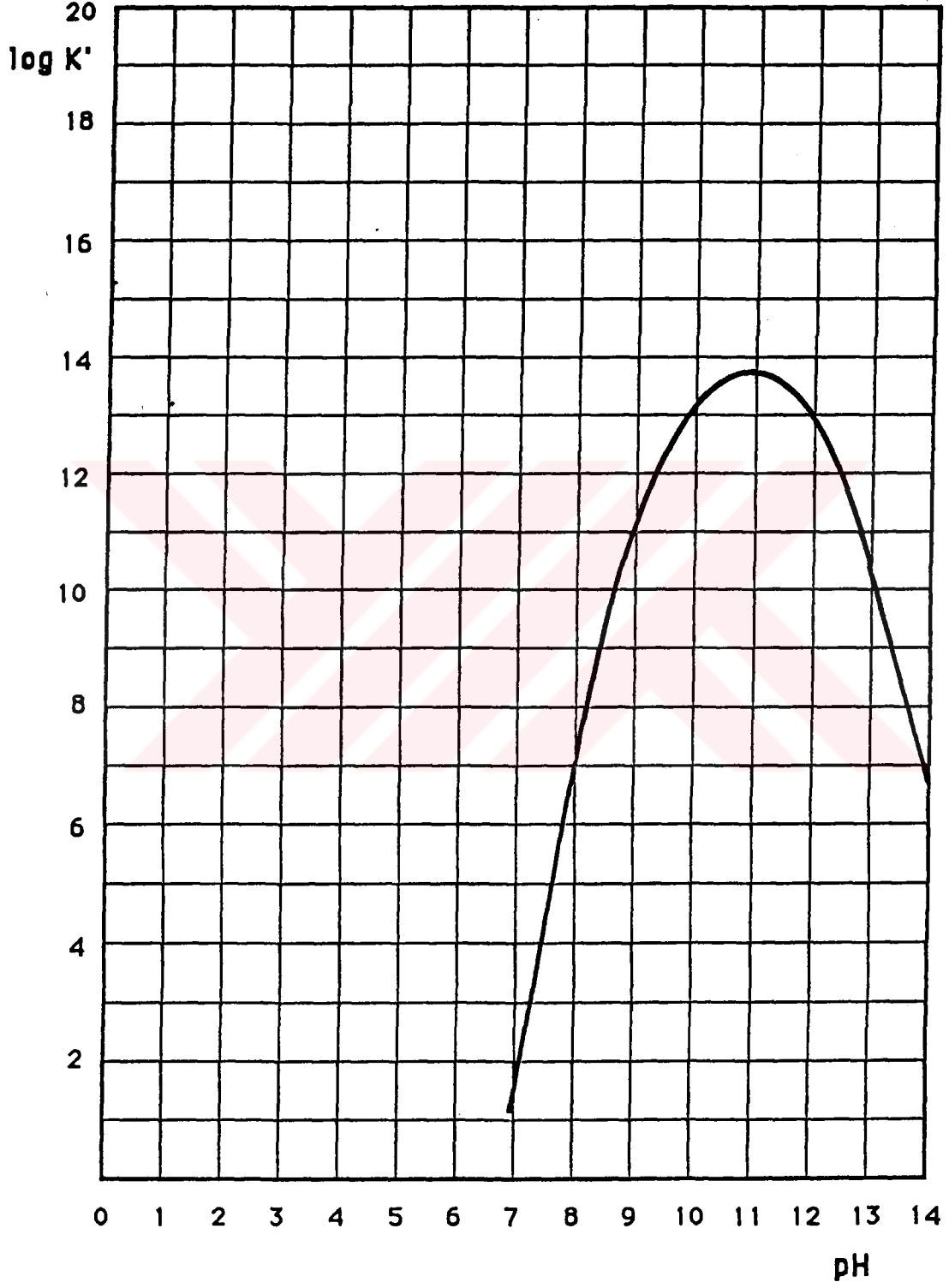
Grafik-3.19: Çinko(II) kompleksi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

Çizelge-3.15: Çinko(II) kompleksi için  $\bar{n}$  ve pL değerleri

pH	$v_3$	$\bar{n}$	pL
3,00	4,70	-0,222	25,24
3,25	4,90	-0,062	24,52
3,50	5,05	0,166	23,82
3,75	5,12	0,266	23,09
4,00	5,17	0,399	22,38
4,25	5,21	0,466	21,65
4,50	5,24	0,465	20,90
4,75	5,26	0,465	20,15
5,00	5,28	0,465	19,40
5,25	5,30	0,498	18,66
5,50	5,32	0,498	17,91
5,75	5,35	0,498	17,16
6,00	5,36	0,531	16,42
6,25	5,37	0,498	15,66
6,50	5,40	0,506	14,91
6,75	5,40	0,446	14,15
7,00	5,45	0,542	13,43
7,25	5,48	0,639	12,71
7,50	5,53	0,723	12,00
7,75	5,55	0,722	11,27
8,00	5,60	0,883	10,61
8,25	5,65	0,955	9,94
8,50	5,70	1,086	9,32
8,75	5,75	1,190	8,74
9,00	5,80	1,364	8,24
9,25	5,84	1,422	7,73
9,50	5,89	1,508	7,29
9,75	5,96	1,769	7,15



Grafik-3.20: Çinko(II) kompleksi için  $\bar{n}=f(pL)$  eğrisi



Grafik-3.21: Çinko(II) kompleksi için koşullu oluşum eğrisi

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan N-salisiliden-L-sistein salisilaldehit ile L-sistein'in kondenzasyonu ile elde edildi. N-salisiliden-L-sistein için uygun bir çözücü sistemi bulunamadığından ve oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü  $5 \cdot 10^{-3}$  M dolayında olduğundan çalışmalarda  $1 \cdot 10^{-3}$  M sulu çözeltisi kullanıldı. Çalışmalar sırasında ortama  $\text{NaClO}_4$  katılarak çözeltilerin iyonik kuvveti  $I = 0,11$  de sabit tutuldu.

N-salisiliden-L-sistein'in protonlanma sabitleri Irwing-Rossotti yöntemi kullanılarak grafik yoldan bulundu (Grafik-3.3). Burada  $\bar{n}_A = 1,5$  ve  $\bar{n}_A = 2,5$  değerlerine karşılık gelen  $\log K_2$  ve  $\log K_3$  değerlerinin grafikten doğrudan okunabilmesine karşılık,  $\bar{n}_A = 0,5$  değerine karşılık olan  $\log K_1$  değeri okunamamaktadır.  $\log K_1$  değeri  $\bar{n}_A = 1$  değerine karşılık olan  $\log K = \log K_1 \cdot K_2$  değeri kullanılarak hesaplandı. N-salisiliden-L-sistein'in protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri,

$$\log K_1 = pK_3 = 11,99 \quad (3.6)$$

$$\log K_2 = pK_2 = 10,15 \quad (3.7)$$

$$\log K_3 = pK_1 = 8,75 \quad (3.8)$$

olarak bulunmuştur. Bulunan bu asit sabitleri kullanılarak N-salisiliden-L-sistein'den türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişiminin grafiği çizildi (Grafik-3.4).

N-salisiliden-L-sistein'in oluşturduğu metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin bulunması için Irwing-Rossotti yöntemi kullanıldı. Bunun için metal içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi (Grafik-3.5; 3.8; 3.11; 3.14; 3.17; 3.19) ve titrasyon eğrilerinden

yararlanılarak hesaplanan  $\bar{n}$  değerleri ile  $\bar{n}=f(pL)$  grafikleri çizildi (Grafik-3.6; 3.9; 3.12; 3.15; 3.18; 3.20). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinde (L+HClO<sub>4</sub>) eğrisi ile (L+HClO<sub>4</sub>+Metal) eğrisi arasındaki ayrılmalar kompleksleşmenin ortaya çıktığını göstermektedir. Çalışılan konsantrasyonların düşük olması nedeniyle ayrılma fazla değildir. Metal içeren karışımların titrasyonu sırasında çözeltilerde pH'a bağlı olarak bazı renk değişimleri ortaya çıkmaktadır. Bu renk değişimleri (Çizelge-4.1) de topluca gösterilmiştir.

Çizelge-4.1: Metal içeren titrasyon karışımlarındaki renk değişimleri

Metal	Başlangıç rengi	Renk değişimleri
Demir(II)	renksiz	açık sarı(pH=2,15); koyu sarı(pH=3,32); bulanıklık(pH=11,62)
Demir(III)	eflâton	renksiz(pH=2,57); açık sarı(pH=3,19); koyu sarı(pH=4,36); bulanıklık(pH=11,59)
Kobalt(II)	renksiz	açık sarı(pH=1,86); koyu sarı(pH=5,81); bulanıklık(pH=11,06)
Nikel(II)	renksiz	sarı(pH=8,69)
Bakır(II)	bulanık-renksiz	sarı-yeşil(pH=6,18); sarı-yeşil çökelti
Çinko(II)	renksiz	sarı(pH=8,00)

Metal kompleksleri için  $\bar{n}=f(pL)$  grafiklerinden (Grafik-3.6; 3.9; 3.12; 3.15; 3.18; 3.20) bulunan oluşum sabitleri (Çizelge-4.2) de gösterilmiştir.

Çizelge-4.2: Metal komplekslerinin oluşum sabitleri (I=0,11; t=25°C)

METAL	logK <sub>1</sub>	logK <sub>2</sub>	logβ <sub>2</sub>
Demir(II)	23,50	10,45	33,95
Demir(III)	24,40	11,60	36,00
Kobalt(II)	22,30	5,70	28,00
Nikel(II)	14,90	5,00	19,90
Bakır(II)	8,40	-	8,40
Çinko(II)	14,00	7,30	21,30

Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplanarak bunların pH'a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi (Grafik-3.7; 3.10; 3.13; 3.16; 3.21). Koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanmasında N-salisiliden-L-sistein ile yarışan ortamdaki tek ligandın OH<sup>-</sup> olduğu göz önüne alınmıştır. Grafiklerden bulunan kompleksleşme pH aralıkları, koşullu oluşum sabitlerinin maksimum değerleri ve buna karşılık olan pH değerleri (Çizelge-4.3) de gösterilmiştir. Bakır kompleksinin koşullu oluşum sabiti için yalnız pH=8-9 arasında pozitif değerler elde edilebilmiştir ve bu değerler anlamsız görüldüğünden grafiği çizilmemiştir. Koşullu oluşum sabitlerinin maksimum olduğu pH değerleri iki protonunu kaybetmiş durumdaki HL<sup>-</sup> türünün maksimum oranda bulunduğu pH ile çakışmaktadır (Grafik-3.4).

Çizelge-4.3: Koşullu oluşum sabitleri

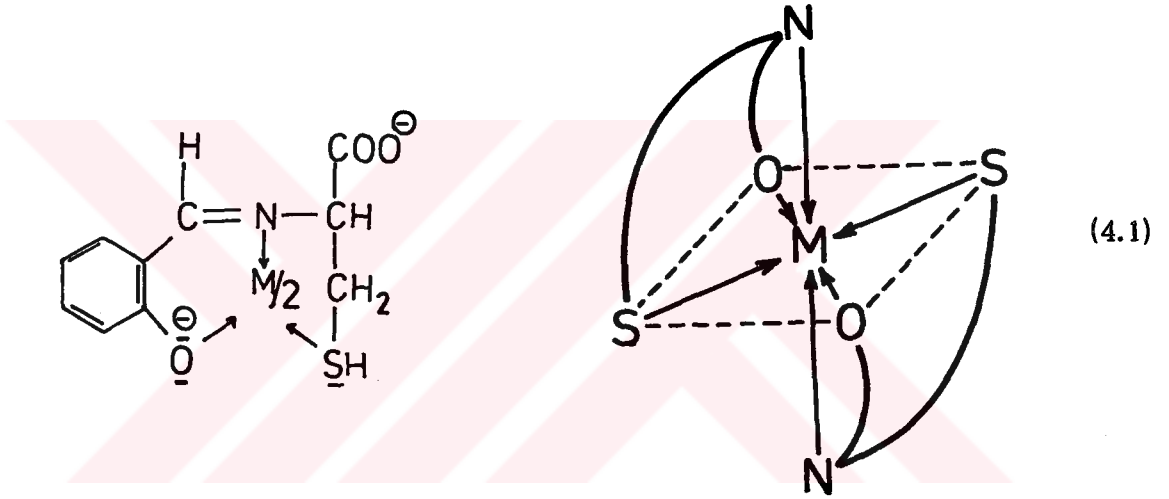
METAL	Kompleksleşme pH aralığı	logK' nin maksimum olduğu pH	logK' <sub>max</sub>
Demir(II)	5-14	11,00	27,98
Demir(III)	5-14	10,00	12,55
Kobalt(II)	6-14	11,00	24,06
Nikel(II)	7-14	11,00	14,90
Bakır(II)	-	-	-
Çinko(II)	7-14	11,00	13,80

Bakır dışındaki metaller için n değerlerinin 2,5'in altında kalması ve iki tane arabasamak oluşum sabitinin bulunması oluşan komplekslerin bileşiminin Metal/Ligand=1/2 olduğunu, bakır için bir tane oluşum sabitinin bulunması da bakır kompleksinin 1/1 bileşiminde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bakır kompleksi için bulunan oluşum sabiti beklenenden çok düşüktür ve koşullu oluşum sabiti de hesaplanamamıştır. Bu durum, N-salisiliden-L-sistein ile bakır(II) arasında bir redoks reaksiyonunun ortaya çıktığını düşündürmektedir.

N-salisiliden-L-sistein üç dişli bir ligand olarak davranmaktadır. Bakır dışındaki metallerin koordinasyon sayıları 6 olduğundan bu



metallerin koordinasyon yerleri iki ligand tarafından bütünüyle doldurulmaktadır. Bu sırada kararlı olan 5 ve 6 üyeli kelat halkaları oluşmaktadır. Bakırın koordinasyon sayısı 4 olduğundan bakır kompleksinde bakırın koordinasyon yerlerinin üçü bir ligand tarafından ve kalan bir koordinasyon yeri de ortamın pH ına bağlı olarak  $H_2O$  veya  $OH^-$  tarafından doldurulmaktadır. Koordinasyon sayısının 6 olduğu durumlarda uzaysal düzenlenme oktahedral yapıda olduğundan komplekslerin yapısının aşağıdaki biçimde olduğu düşünülebilir.



(M=Fe, Co, Ni, Zn)

## PROGRAM-1

```

1  REM BJERRUM VE ROSSOTTI YÖNTEMİ İLE
3  REM LİGANDIN KARARLILIK SABİTLERİNİN
4  REM HESAPLANMASI
5  REM SABİT DEĞERLER VERİLİYOR
10 N=0,1: V0=50: TOL=4E-4: E0=0,01: Y=3
20 READ PH, V1, V2
25 IF PH=-999 THEN 80
30 NA= Y+((V1-V2)*(N+E0)/((V0+V1)*TOL))
60 PRINT "PH=", PH; TAB(10); "NA="; NA
61 PRINT
70 GO TO 20
80 END
100 DATA 3.00, 4.80, 4.77
101 DATA .....
1000 DATA -999, -999, -999

2  REM KOMPLEKSİN VE
11 TOM= 2E-4
15 B1=9.772E11: B2=1.379 E22: B3=7.758E 30
20 READ PH, V1, V2, V3
35 NL=(V3-V2)*(N+E0+TOL*(Y-NA))/((V0+V2)*NA*TOM)
40 H=101(-PH)
50 PL=(1/LOG(10))*LOG((1+B1*H+B2*H2+B3*H3)/(TOL-(N*TOM)))
62 PRINT "NL="; NL; TAB(10); "PL="; PL
63 PRINT
100 DATA 3.00, 4.80, 4.77, 0.00

```

## PROGRAM-2

```

1  REM LİGANDIN TÜREYEN TÜRLERİN
2  REM BAĞIL BOLLUKLARININ HESAPLANMASI
10 REM LİGANDIN ASİT SABİTLERİ VERİLİYOR
15 K1=10(-8.75): K2=10(-10,15): K3=10(-11.99)
35 FOR PH=0 TO 14 STEP 5
38 REM ALFA DEĞERLERİ A İLE GÖSTERİLİYOR
40 H=10(-PH): C=H3+K1*H2+K1*K2*H+K1*K2*K3
45 AO=H3/C: A1=K1*H2/C: A2=K1*K2*H/C: A3=K1*K2*K3/C
70 PRINT "AO="; AO; "A1="; A1; "A2="; A2
71 PRINT
72 PRINT "A3="; A3
73 PRINT
80 NEXT PH
90 END

3  REM VE BİR METAL İÇİN KOŞULLU
4  REM KARARLILIK SABİTİ HESAPLANMASI
20 KA=1E14: KB=1.99E7: REM ÇİNKO İÇİN KARARLILIK SABİTİ
25 S4=1E-14: REM SUYUN DISSOSİYASYON SABİTİ
30 B1=104.4: B2=1011.3: B3=1013.14: B4=1014.66: REM ÇİNKONUN HİDROKSO KOMPLEKSLERİNİN
   OLUŞUM SABİTLERİ
50 OH=SU/H
55 AM=1/(1+B1*OH+B2*OH2+B3*OH3+B4*OH4)
60 KC=KA*KB*AM*A32: REM KOŞULLU KARARLILIK SABİTİ
75 PRINT "KC="; KC

```

## 5. KAYNAKLAR

- 1- Ün,R., Organik Kimya, 550-560.
- 2- The Merck Index. 9th edition. Merck and Co. Inc., Rahway (1976).
- 3- Arnow and Reitz, Introduction to Organic and Biological Chemistry, 547, Ar6, 508-509.
- 4- Ün,R., Organik Kimya, 553.
- 5- Tekman,Ş., Öner,N., Genel Biyokimya, 214-216 (1987).
- 6- Schiff,H., Untercuhungen Uber Salicinderivate, Annalen der Chemie, 150, 193-200 (1869).
- 7- Smith and Cristol, Reinhold, Organic Chemistry.
- 8- Bonner,A., Castro,J., Essentials of Modern Organic Chemistry (Reinhold Chemistry Textbook Series), 319.
- 9- Schlittler and Müller, Helv. Chim. Acta, 31, 914 (1948).
- 10- Hsü, Ingold and Wilson, J. Chem. Soc., 1935, 1778.
- 11- Stacy,G.M., Ettlign,B. and Papa,A.J., Reactions of Benzaldehyde with o-nitroaniline Journal of Organic Chemistry, 29, 1537-1540 (1964).

- 12- Wagner, E.C., A rationalisation of Acid-induced Reactions of methylene-bis amines, Methylene amines and of formaldehyde and amine. Journal of Organic Chemistry, 19, 1862-1879 (1954).
- 13- Green, M., Smith, J. and Tasker, P.A., Catalytic Formation of Cyclic Schiff's Bases By Metal Ions. A Template Process, Inorganica Chimica Acta, 5, 17-24 (1971).
- 14- Jursik, F., Hajek, B., (Vys. Sk. Chem. Technol., Prague, Czech.), Collect. Czech. Chem. Commun., 38(9), 2739-2746 (1973).
- 15- Pfeiffer, H., Breith, Lubbe., und Tsumaki., Tricyclische Orthokondensierte Nebervalenzringe, Annalen der Chemie, 503, 84 (1933).
- 16- Costa, G. and Mestroni, G., A New Photochemical Reaction of Organo-Cobalt(III) Complexes with Carbon Monoxide in Alcohol. Tetrahedron Letters, 19, 1781-1782 (1967).
- 17- Costa, G. and Mestroni, G., Acyl- and Carboxyalkyl-Cobalt(III) Chelates. Tetrahedron Letters, 19, 1783-1784 (1967).
- 18- Costa, G., Mestroni, G. and Stefani, L., Organometallic Derivatives of Co(III) Chelates of Bis (Salicylaldehyde) Ethylenediimine Journal of Organometallic Chemistry, 7, 493-501 (1967).
- 19- Costa, G., Mestroni, G., Tazsner, G. and Stefani, L., Organometallic Derivatives of Cobalt Chelates of Bis (acetylacetone) Ethylenediamine. Journal of Organometallic Chemistry, 6, 181-187 (1966).
- 20- Hewlett, P.C. and Larkworthy, L.F., Bridging Water in the Oxygen-carrying NN'-Ethylenebis-(salicylideniminato) cobalt(II) complex, Journal Chemical Society, 882-885 (1965).

- 21- Sarma,D.B. and Bailar,C.J., The Stereochemistry of Metal Chelates with Polydentate Ligands. Part I Journal of American Chemical Soc., 77, 5476-5479 (1955).
- 22- Curtis,N.F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal-Amine Complexes with Aliphatic Carbonyl Compounds. Coordination Chemistry Reviews, 3-45 (1967).
- 23- House,A.D. and Curtis,N.F., Transition Metal Complexes with Aliphatic Schiff Bases. V.Copper(II) and Nickel(II) Complexes of 1,3-Propanediamine and Their Reactions with Acetone. Journal of the American Chemical Society, 86, 223-225 (1964).
- 24- House,A.D. and Curtis,N.F., Transition Metal Complexes with Aliphatic Schiff Bases, VI.Compounds Formed by the Reaction of Copper(II) and Nickel(II) Ethylenediamine and Triethylenetetramine Complexes with some Aliphatic Aldehydes. Journal of the American Chemical Society, 86, 1331-1334 (1964).
- 25- Kudryavtsev,A.S., Savich,I.A., Kundo,N. and Nikolaev,L.A., Russian Journal of Physical Chemistry, 36(6), 741-743 (1962).
- 26- MacDonald,L.G., Brown,D.H., Smith,W.E., Inorg. Chim. Acta., 63 (2), 213-216 (1982); C.A., 98, 82176x (1983).
- 27- Mellor,D.P. and Maley,L.E.: Nature, 159, 370 (1947); C.A., 41, 4398e (1947).
- 28- Mellor,D.P. and Maley,L.E.: Nature, 161, 436-437 (1948); C.A., 42, 4809d (1948).
- 29- Jones,J.G., Poole,J.B., Tomkinson,J.C. and Williams,R.J.P.: J.C-hem.Soc., 1958, 2001-2009.

- 30- Bjerrum, J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. P. Haase and Son, Copenhagen (1941).
- 31- Calvin, M. and Wilson, K.W.: J. Am. Chem. Soc., 67, 2003 - 2007 (1945).
- 32- Freiser, H., Charles, R.G. and Johnstone, W.D.: J. Am. Chem. Soc., 74, 1383-1385 (1952).
- 33- Irwing, H.M. and Rossotti, H.S.: J. Chem. Soc., 1953, 3397-3405; 1954, 2904-2910.
- 34- Van Uitert, G. and Haas, C.: J. Am. Chem. Soc., 75, 451-455 (1953).
- 35- Van Uitert, G.F. and Fernelius, C.: J. Am. Chem. Soc., 75, 3682-3684 (1953).
- 36- Laitinen, H.A. and Harris, W.E.: Chemical Analysis. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo (1975).
- 37- Lurie, J.: Handbook of Analytical Chemistry. Mir Publishers, Moscow, (1975).

## ÖZET

Bu çalışmada, N-salisiliden-L-sistein'in demir(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irving-Rossotti yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri  $I=0,11$  ve  $25^{\circ}\text{C}$  de  $\log K_1 = pK_3 = 11,99$ ;  $\log K_2 = pK_2 = 10,15$ ;  $\log K_3 = pK_1 = 8,75$  olarak bulundu. Oluşum sabitleri ise  $I=0,11$  ve  $25^{\circ}\text{C}$  de demir(II) için  $\log \beta_2 = 33,95$ ; demir(III) için  $\log \beta_2 = 36,00$ ; kobalt(II) için  $\log \beta_2 = 28,00$ ; nikel(II) için  $\log \beta_2 = 19,90$ ; bakır(II) için  $\log \beta_2 = 8,40$  ve çinko(II) için  $\log \beta_2 = 21,30$  olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu. Bakır dışındaki metaller için  $\bar{n}$  değerlerinin  $2,5$ 'in altında kalması ve iki tane arabasamak oluşum sabitinin bulunması oluşan komplekslerin bileşiminin metal/ligand =  $1/2$  olduğunu, bakır için bir tane oluşum sabitinin bulunması da bakır kompleksinin  $1/1$  bileşiminde olduğunu göstermektedir.



## SUMMARY

### **THE DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF N-SALICYLIDENE-L-CYSTEINE IRON, COBALT, NICKEL, COPPER AND ZINC COMPLEXES BY POTENTIOMETRIC METHOD**

The stability constants of the complexes which were formed N-salicylidene-L-cysteine with iron(II), iron(III), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) were determined potentiometrically by using CALVIN-BJERRUM and IRWING-ROSSOTTI methods, in this work. The protonation constants or dissociation constants of the ligand were found as  $\log K_1$  or  $pK_3 = 11,99$ ; as  $\log K_2$  or  $pK_2 = 10,15$ ; as  $\log K_3$  or  $pK_1 = 8,75$  at  $25^\circ\text{C}$  and for  $I = 0,11$ . Also the overall formation constants of complexes were found as  $\log \beta_2 = 33,95$  for iron(II); as  $\log \beta_2 = 36,00$  for iron(III); as  $\log \beta_2 = 28,00$  for cobalt(II); as  $\log \beta_2 = 19,90$  for nickel(II); as  $\log \beta_2 = 8,40$  for copper(II); as  $\log \beta_2 = 21,30$  for zinc(II) at  $25^\circ\text{C}$  and for  $I = 0,11$ . The conditional formation constants and the formation pH ranges of complexes were determined. The composition of metal complexes were determined as metal/ligand = 1/2, except for copper complex. The composition of copper complex was determined as metal/ligand = 1/1.

## ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında İstanbul'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladıktan sonra 1984 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdim ve 1988 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldum. Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Şubat-1989 döneminde Yüksek Lisans çalışmalarına başladım ve Ağustos-1989'da ise aynı bölüme Araştırma Görevlisi olarak girdim.