

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

139662

İSATİN ve 4-ETİL ANİLİN'den TÜREVLENDİRİLEN  
YENİ BİR SCHIFF BAZININ ( ISE ) PROTONASYON  
SABİTİ VE BAZI METAL İYONLARI İLE  
OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN OLUŞUM  
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK METOD İLE  
TAYİNİ

139662

Kimyager Erhan KOÇ

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında  
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç.Dr.M.Üstün ÖZGÜR

Dr. Abdülrezzak  
Bozdoğan

A. Bozdoğan

Y.Doc.Dr. Ayşe ERGAG

İSTANBUL, 2003

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Bu çalışma YTÜ. Bilimsel Projeleri Araştırma Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

99-01-02-03 proje numarası ile kayıtlıdır.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vi
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	3
2.1. Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı.....	3
2.2. Kompleks Oluşum Dengeleri.....	4
2.2.1. Kompleksin Stabilesini Etkileyen Faktörler.....	6
2.3. Denge Eşitliklerinden Elde Edilen Temel Kavramlar.....	7
2.3.1. Oluşum Fonksiyonu, $\Phi$ .....	7
2.3.2. n. Kompleksin Oluşum Derecesi, $\alpha_n$ .....	7
2.3.3. Bağlı Ligandların Ortalama Sayısı, $\bar{n}$ .....	8
2.4. Oluşum Sabitlerini Belirleme Yöntemleri.....	8
2.4.1. Grafik Yöntemler.....	8
2.4.1.1. $\Phi$ ve [L] Değerlerinden Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi.....	8
2.4.1.2. $\alpha_n$ ve [L] Değerlerinden Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi.....	9
2.4.1.3. $\bar{n}$ ve [L] Değerlerinden Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi.....	9
2.4.2. Sayısal Yöntemler.....	10
2.5. Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesinde Kullanılan Deneysel Yöntemler.....	10
2.5.1. Spektrofotometrik Yöntemler.....	10
2.5.2. Potansiyometrik Yöntemler.....	12
2.5.2.1. Irving-Rossotti Yöntemi.....	13
2.5.2.2. TITFIT ve Diğer Bilgisayar Programları.....	15
2.5.2.3. Diğer Yöntemler.....	16

2. 6.	Schiff Bazları .....	17
2.6.1.	Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgi.....	17
2.6.1.1.	En Çok Kullanılan Schiff Bazları.....	18
2.6.2.	Schiff Bazlarının Sentezi ve Oluşum Mekanizması.....	20
2.6.3.	Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	24
2.6.4.	İzatin Hakkında Genel Bilgi.....	25
3.	DENEYSEL BÖLÜM.....	27
3. 1.	ISE'nin Sentezi, [ 3[(-Ethyl(phenyl)imino] 1H-indol-2(3H)-one].....	27
3.2.	Potansiyometrik Ölçümler .....	32
3.2.1	Kullanılan Aletler.....	32
3.2.2.	Çözeltilerin Hazırlanması.....	32
3.2.3.	pH Titrasyonları.....	33
3.2.4.	Protonlanma ve Oluşum Sabitlerinin Tayini.....	33
3.2.4.1.	ISE'nin Protonlanma Sabitlerinin Saptanması ve Çözücü Etkisi.....	34
3.2.4.2.	ISE-Metal Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Saptanması.....	34
3.2.5.	Komplekslerin Derişimlerinin pH ile Değişiminin İncelenmesi .....	35
4.	SONUÇ ve TARTIŞMA.....	68
	KAYNAKLAR.....	70
	ÖZGEÇMİŞ.....	73

## KISALTMALAR

Max.	Maksimum
Rxn	Reaksiyon
$^{\circ}\lambda$	Molar iletkenlik
IR	Infra-red spektroskopisi
Ki	Basamak Stabilite sabiti
$\beta_n$	Toplam stabilite sabiti
v	Belli bir pH değerine erişmek için asit çözeltisine harcanan NaOH özeltisi hacmi
N	Metale bağlanabilen maksimum ligand sayısı
$\bar{n}$	Metale bağlanan ortalama ligand sayısı
NMR	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
$\delta$	NMR'da kimyasal kayma
$\lambda_{max}$	Absorbansın maksimum olduğu dalga boyu, nm
HL	3[( 4-Ethyl (phenyl) imino] 1H-indol-2( 3H )-one ( ISE )
$B_T$	Ligandın toplam konsantrasyonu
b	Bağlanmış serbest ligand konsantrasyonu,
$M_T$	Metalin toplam konsantrasyonu
$\Phi$	Oluşum Fonksiyonu
$\alpha_n$	n. Kompleksin Oluşum Derecesi
$\epsilon$	Molar absorpsiyon katsayısı
A	Absorbans
$A_I$	Ionize türlerin absorbanısı
$A_M$	Moleküler türlerin absorbanısı
L	Hücrenin optik uzunluğu

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Ligand, metal içeren çözeltilerin bir baz çözeltisiyle titrasyonuna ait tipik eğriler.....	14
Şekil 3.1	ISE'nin IR Spektrumu.....	30
Şekil 3.2	ISE'nin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	31
Şekil 3.3	%50 Dioksanlı çözeltide HClO <sub>4</sub> ve ISE içeren çözeltinin 0.1N NaOH ile titrasyon eğrisi.....	57
Şekil 3.4	%50 Asetonlu çözeltide HClO <sub>4</sub> ve ISE içeren çözeltinin 0.1N NaOH ile titrasyon eğrisi.....	57
Şekil 3.5	%50 Alkollü çözeltide HClO <sub>4</sub> ve ISE içeren çözeltinin 0.1N NaOH ile titrasyon eğrisi.....	58
Şekil 3.6	%50 (v/v) etanol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cu (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.....	58
Şekil 3.7	%50 (v/v) etanol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Ni (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.....	59
Şekil 3.8	%50 (v/v) etanol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Co (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.....	59
Şekil 3.9	%50 (v/v) etanol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cr (III) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.....	60
Şekil 3.10	%50 (v/v) etanol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Zn (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.....	60
Şekil 3.11	%50 (v/v) etanol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Mn (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.....	61
Şekil 3.12	%50 (v/v) etanol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cd (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.....	61
Şekil 3.13	%50 (v/v) etanol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Fe (III) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.....	62
Şekil 3.14	HL türleri için derişim-pH değişimi.....	63
Şekil 3.15	ISE-Cr (III) kompleks türleri için derişim-pH değişimi.....	63
Şekil 3.16	ISE-Cd (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi.....	64
Şekil 3.17	ISE-Co (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi.....	64
Şekil 3.18	ISE-Cu (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi.....	65
Şekil 3.19	ISE-Fe (III) kompleks türleri için derişim-pH değişimi.....	65
Şekil 3.20	ISE-Zn (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi.....	66
Şekil 3.21	ISE-Ni (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi.....	66
Şekil 3.22	ISE-Mn (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi.....	67

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge A.1	ISE'nin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Analitik Verileri.....	28
Çizelge A.2	ISE'nin IR Verileri.....	28
Çizelge A.3	ISE'nin <sup>1</sup> H NMR ( D <sub>2</sub> O ) Verileri.....	28
Çizelge A.4	ISE'nin <sup>13</sup> C NMR Verileri.....	29
Çizelge A.5	ISE'nin Organik Çözücülerdeki Elektronik Spektrum Verileri.....	29
Çizelge B.1	%25 alkol-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri.....	36
Çizelge B.2	%25 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	37
Çizelge B.3	%25 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	37
Çizelge B.4	%25 dioksan-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri.....	38
Çizelge B.5	%25 dioksan-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	39
Çizelge B.6	%25 dioksan-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	39
Çizelge B.7	%25 aseton-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri.....	40
Çizelge B.8	%25 aseton-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	41
Çizelge B.9	%25 aseton-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	41
Çizelge B.10	%75 alkol-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri.....	42
Çizelge B.11	%75 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	43
Çizelge B.12	%75 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	43
Çizelge B.13	%75 dioksan-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri.....	44
Çizelge B.14	%75 dioksan-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	45
Çizelge B.15	%75 dioksan-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	45
Çizelge B.16	%75 aseton-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri.....	46
Çizelge B.17	%50 Aseton-su ortamında Asit ve L'in titrasyon verileri.....	47
Çizelge B.18	%50 Dioksan-su ortamında Asit ve L'in titrasyon verileri.....	48
Çizelge B.19	%50 Etanol-su ortamında Asit ve L'in titrasyon verileri.....	49
Çizelge B.20	%50 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Zn (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	50
Çizelge B.21	%50 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Mn (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	50
Çizelge B.22	%50 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cd (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	51
Çizelge B.23	%50 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Fe (III) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	51
Çizelge B. 24	%50 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	52
Çizelge B.25	%50 alkol-su ortamında HClO <sub>4</sub> , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri .....	52

Çizelge B. 26	%50 alkol-su ortamında $\text{HClO}_4$ , ISE ve Co (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri .....	53
Çizelge B.27	%50 alkol-su ortamında $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cr (III) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri.....	53
Çizelge B.28	% 25 çözücü sistemindeki Protonasyon ve oluşum sabitleri.....	54
Çizelge B.29	% 75 çözücü sistemindeki Protonasyon ve oluşum sabitleri.....	54
Çizelge B.30	Değişik oranlarda aseton, dioksan ve alkol içeren çözeltilerde ISE için bulunan protonlanma sabitleri.....	55
Çizelge B.31	%50 Etanol-su içeren çözeltide protonasyon ve oluşum sabitleri.....	56



## ÖNSÖZ

Koordinasyon bileşikleri metal ekstraksiyonu, tekstil boyar maddeleri, katalizörler gibi bir çok endüstri dalında kullanıldığı gibi biyolojik açıdan da model bileşikler olarak önem taşımaktadır. Bu çalışma, yeni bir Schiff bazının sentezi, yapı aydınlatılması ve Schiff bazının protonasyon sabiti ve bazı metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitlerinin potansiyometrik metot ile tayinini kapsamaktadır.

Çalışmalarında büyük yardımlarını ve desteğini gördüğüm tez danışmanım değerli hocam sayın Doç. Dr. Mahmure Ü. Özgür'e , bölümümüzün değerli öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Abdürrezzak Bozdoğan'a, İ.Ü öğretim üyelerinden sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşe Erçağ'a, Dr. Fatma Turak'a ve çalışmamızı araştırma projesi olarak destekleyen YTÜ. Araştırma Fonu Başkanlığı'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Bu çalışmada, 4-ethylanilin'nin isatin ( indol-2,3-dione ) ile kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazı (ISE)'nin Cu(II), Fe(III), Cr(III), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II) ile oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri ile protanosyon sabiti hesaplanmış, potansiyometrik pH ölçümleri yapılmış ve komplekslerin derişimlerinin pH'ya göre değişimini gösteren dağılım eğrileri çizilmiştir.

Ligandın yapısı , erime noktası, elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve UV spektrum analizleri yapılarak aydınlatılmıştır.

Protonlanma sabitlerinin hesaplanmasında TITFIT bilgisayar programı kullanılmıştır.

Ligandların ve komplekslerinin suyu çözeltilerdeki çözünürlüklerinin çok az olmasından dolayı potansiyometrik deneyler, hacimce %75, 50, 25 oranında etanol-su (v/v), aseton-su (v/v) ve dioksan-su (v/v) çözeltilerinde yapılmış ve aynı zamanda çözücü etkisinin araştırılarak uygun çözücü seçilmiştir.

ISE'nin Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), Cd (II), Zn (II), Cr (III) ve Fe (III) ile verdiği ML komplekslerine ait oluşum sabitleri TITFIT bilgisayar programı ile bulunan sonuçlara göre sırasıyla ; Fe > Ni > Cr > Mn > Co > Cu > Cd  $\equiv$  Zn'dur. MLH komplekslerine ait oluşum sabitleri sırasıyla ; Cr = Ni > Zn > Co = Cu > Cd > Mn bulunarak Hammet sırasına uyumu gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sentez, Schiff Bazı, İsatın, Protanosyon Sabiti, Oluşum Sabiti.

## ABSTRACT

In this study, ISE was synthesized by condensation reaction of 4-ethylanilin with isatin ( indol-2,3-dione ) and then, formation constants of their complexes with Cu(II), Fe(III), Cr(III), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II) and also formation constants belonging to complexes of proton were determined by using of potentiometric pH measurements at 25°C.

According to these results, the distribution diagrams were drawn as a function of the concentration of complexes versus pH. The structure of ligand and solid metal complexes was clarified by measuring melting points and employing elemental analysis and IR analysis methods.

The TITFIT computer program which is based on the weighted least squares method, were used to calculate protonation constants.

Experiments were carried out in % 75, 50, 25 ethanol (v/v), dioksanr (v/v), and aseton (v/v) on the other hand, the appropriate solvent was chosen as investigate to effect of solvents.

The TITFIT computer program were also used to calculate the formation constants of metal-ligand complexes. The formation constants of ML and MLH complexes which formed by the reaction of ISE with Cu(II), Fe(III), Cr(III), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II) were determined by use of TITFIT computer program, the magnitude of them are;

For ML complexes  $Fe > Ni > Cr > Mn > Co > Cu > Cd > Zn$  and for MLH complexes

$Cr = Ni > Zn > Co = Cu > Cd > Mn$  so it was shown to fit of Hammett law respectively.

**Keywords:** Synthesis, Schiff Base, Isatin, Protonation Constant, Formation Constant.

## 1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri metal ekstraksiyonu, tekstil boyar maddeleri, katalizörler gibi bir çok endüstri dalında kullanıldığı gibi biyolojik açıdan da model bileşikler olarak önem taşımaktadırlar ( Can, 1988 ).

Anorganik kimyanın 1950'lerden sonra en aktif olduğu alan şüphesiz , yüksek valensli metallerin komplekslerini inceleyen koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri hakkında ilk defa Alfred Werner açıklamalarda bulunmuştur. Atomları veya iyonları koordinasyonla bir arada tutan kuvvetler koordinatif bağlar diye isimlendirilir ve meydana gelen bileşiklere de koordinasyon bileşikleri veya kompleksler denir.

Koordinasyon bileşikleri hakkında A.Werner 1923 yılında metal Amonyak bileşikleri üzerinde yaptığı incelemelerde bir takım ifadeler verdi. Bu ifadeler eski valens teorisiyle açıklanamayan bu gibi bileşiklerde bir atom etrafında değerliğine tekabül eden miktardan daha fazla atom veya atom grubu toplayabilme özelliğine dairdi ( Baykut, 1972 ). Organik ve anorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki sınıf arasındaki sınırı da ortadan kaldırmıştır ( Can, 1988 ).

İzatin ve türevleri geniş alanda biyolojik aktivite göstermektedir ( Pardasani vd., 1999 ). Ayrıca boya sanayinde ve analitik kimyada reaktif olarak kullanılmaktadır. İlk kez sentezinden bu yana yaklaşık yüz yıl geçmesine rağmen son yıllarda memeli dokularında ve vücut sıvılarında keşfedilmiştir. In vitro çalışmalarda monoamin oksidazı inhibe ettiği gözlenmiştir ( Glover vd., 2001 ). İzatinin schiff bazları ve komplekslerinin de değişik endüstri dallarında kullanım alanı bulunmaktadır. Ancak 4-substitue aril aminlerle schiff bazlarını konu alan çalışmalara ise sıkça rastlanmamaktadır.

Schiff bazları uzun yıllardır azalmayan bir ilgi ile incelenmektedir ve oldukça geniş bir skalada kullanım alanı bulunmaktadır. Özellikle metal komplekslerinde, metal tayini ve ekstraksiyonunda katalizör olarak, korozyona karşı vs., gibi çeşitli endüstri dallarında kullanılmaktadır.

Sulu çözeltilerde kompleks oluşumları; sadece inorganik kimyada değil, biyokimya, analitik kimya ve birçok uygulama alanlarında büyük önem taşır.

Birden çok ligand veya metal içeren sistemlerde veya hidroliz ve çökme olaylarının olduğu durumlarda, hesaplamalar yetersiz kalmaktadır. Bu çok karmaşık sistemlerde denge

verilerinin ve sabitlerin daha hızlı ve hassas bir şekilde bulunması amacıyla bilgisayar programları geliştirilmiştir.

Çalışmamızda, 4-etil anilin ile izatinden yeni bir schiff bazı elde edildi.Tanımlanan bu bileşiğin çeşitli metal iyonları ile çözeltide kompleksleşme reaksiyonları potensiyometrik olarak incelendi. Gerek sulu çözeltide gerekse katı halde kompleks oluşumu irdelendi.

Çalışmamızın özgün karakteri ile, izatinden türeyen Schiff bazları ve metal kompleksleri konusunda bilgi birikimine zenginlik katması ayrıca uygulamaya yönelik bilgiler geliştirilmesi amaçlanmıştır.



## 2. TEORİK BÖLÜM

### 2.1. Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı

Komplekslerin veya diğer bir ifadeyle koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda temel olan prensipler, ilk defa WERNER tarafından deneylerin verdiği neticelere dayanılarak izah edilmiştir ( Bekaroğlu, 1972 ).

Koordinasyon bileşikleri, akseptor özellik gösteren bir metal iyonunun veya molekülünün, buna kovalent bağlarla bağlanmış donör molekül veya iyonlarla belirli bir düzene göre sarılmasıyla oluşan bileşiklerdir.  $ML_x$  gibi bir kompleksin sağlamlığında ve diğer özelliklerinde rol oynayan en önemli faktör , M merkez atomunun atom numarası, valensi ve koordinasyon sayısı ile çevredeki ligandın tabiatıdır. Deneyler kompleks oluşturma yatkınlığının 2 ve 3 değerlikli metallerde en fazla olduğunu göstermiştir. Yükler arttıkça ve iyon çapları küçüldükçe bu yatkınlık hızla artar.

Ligandın tipi bağın sağlamlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, diş sayısı arttıkça sağlamlık artar. Genel olarak bütün şelatlar 5'li ve 6'lı halkalar meydana getirir. Halkalar doymuş ise 5 üyeliler, doymamış ise 6 üyeliler daha sağlamdır. Halka sayısı arttıkça da kompleksin sağlamlığı artar. Rezonans oluşumu, kompleksin sağlamlığını çok önemli derecede artırır. Buna örnek porfirin ve fitalosiyanınlardır.

Ligandlardaki substituentler, ligandın bazikliğini değiştirmesine, rezonansa veya siterik engel teşkil edip edememesine bağlı olarak kompleksin sağlamlılığına tesir ederler

( Bekaroğlu, 1972 ).

Koordinasyon bileşikleri özelliklerini hem kristal fazda hem de çözeltide koruyan bileşiklerdir. Çözeltilerine, kompleks iyon ile tamamlayıcı iyon verirler. Çözelti fazındaki metal iyonlarının, özellikle birçok kararlı kompleks veren geçiş metalleri iyonlarının kimyası, esas olarak kompleks kimyasıdır. Çünkü, çözeltide serbest metal iyonları, çözücü molekülleri veya diğer ligandlarla koordine edilir ve kompleks iyonu şeklinde bulunurlar.

## 2.2. Kompleks Oluşum Dengeleri

Kompleks oluşumu ile ilgili en önemli bilgi ise denge veya oluşum sabitlerinin belirlenmesidir.

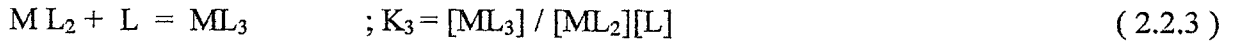
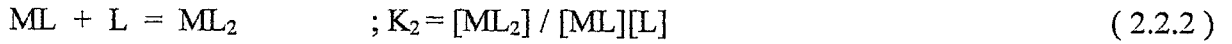
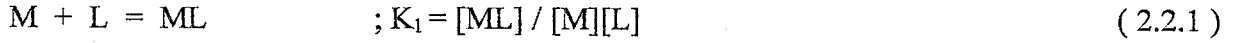
Bir katyonun ligandlarla kompleks oluşturması termodinamik bir problemdir ve denge sabitlerinin ifade edilmesinde etkilidir.

Stabilite, iki veya daha fazla maddenin dengede bulunduğu çözeltilerdeki assosiyasyon miktarını ifade eder. Verilen şartlar altında assosiyasyon ne kadar büyükse, meydana gelen kompleks o derece sağlamdır.

Stabilite sabiti, kompleksin sağlamlığını kantitatif olarak ifade eden bir terimdir. Stabilite sabitlerinin değerleri, bir kompleksin tam veya maksimal oluşumu için gereken şartların önceden tahmininde kullanılır ( Bekaroğlu, 1972 ) ve kompleks oluşum sabitlerinin bilinmesi belirli bir ortamda hangi tür kompleksin oluşabileceği konusunda bilgi verir ( Dölen, 1988). Kararlılık sabitinin değeri, dengedeki türlerin bağıl derişiminin bir ölçüsüdür. Denge sabiti kompleksin oluşumu lehinde ise kompleksin kararlı olduğu söylenebilir. Ancak burada reaksiyonun hızı ve sistemin dengeye erişme süresi dikkate alınmaz. Stabilitenin asıl ölçüsü iki tür arasındaki asosiyasyonun derecesidir. Ardışık oluşum sabitleri arasındaki fark yeterince büyükse, kompleksleşme sırasında bir önceki tür tamamen oluşuktan sonra bir sonraki tür ortaya çıkar. Eğer, sabitler arasındaki fark küçükse, çeşitli kompleks türlerin varoluş alanları çakışır. Bu durumda denge sabitlerini tek tek saptamak güçleşir.

Stabilite sabitlerinin tayini için kinetik veya dengeye dayanan metotlar vardır. Polarografik, potansiyometrik, optik ve spektroskopik metotlar en çok kullanılanlarıdır.

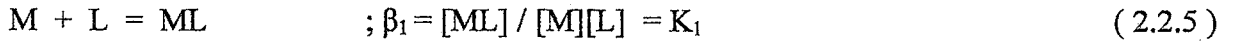
Çözelti içine tek dişli bir ligand L ile birlikte bir M metal iyonu konulsun ve burada çözülmeyen ürünlerin olmadığı yada tek bir metal iyonun bulunduğunu farz edersek denge ifadeleri aşağıdaki aşamalardan geçer.



N, bir L ligandı için M metal iyonunun maksimum koordinasyon sayısını gösterir.

$K_1, K_2, K_3, \dots, K_N$ , denge sabitlerine **ara basamak oluşum sabitleri** adı verilir.

Denge ifadelerini diğer bir ifadeyle aşağıdaki gibi yazabiliriz.



Böyle bir sistem için N bağımsızdır.  $K_i$  ve  $\beta_i$ ' in birbirine bağlantılı olduğu görülür.

$\beta_3$  için ifade edersek;

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \cdot \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} = K_1 K_2 K_3 \quad (2.2.9)$$

Kompleks oluşum basamaklarını belirleyen  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_N$  denge sabitlerine **toplam oluşum veya kararlılık sabitleri** adı verilir.

Arabasamak oluşum sabiti  $K_i$  ile toplam oluşum sabiti arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir ( Cotton vd., 1994 )

$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \dots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (2.2.10)$$

Hangi şekilde olursa olsun, her metal iyonuna bağlanmış olan donator grupların ortalama sayısı  $\bar{n}$  ,

$$\bar{n} = \frac{B_T - b}{M_T} \quad (2.2.11)$$

ifadesine göre bulunur.

$B_T$  = Ligandın toplam konsantrasyonu,

$b$  = bağlanmış serbest ligand konsantrasyonu,

$M_T$  = Metalin toplam konsantrasyonudur.

### 2.2.1. Kompleksin Stabilitelerini Etkileyen Faktörler

- 1- Merkez atomunun artan yük yoğunluğu ile stabilite artmalıdır. Bu olay floro ve hidroks komplekslerinde görülür.
- 2- Kompleksin stabilitesini merkez iyonunun kristal alan stabilizasyon enerjisi ( CFSE ) etkiler.
- 3- Merkez atomunun yükü ve büyüklüğü stabiliteyi etkilediği gibi oksidasyon basamağını da etkiler.
- 4- Küçük çaplı , negatif ligandlar stabil kompleks yaparlar (  $F^-$  gibi ). Nötral ligandlarla büyüklüğün yanında dipol momentin polarize yeteneği de etkendir.
- 5- Bir ligand, kompleks oluşumuna en az bir elektron çifti ile katıldığından bazik karakteri fazla ligandların metalle yaptığı kompleks o derece stabildir. Kuvvetli bazik ligandlar, kristal alan yarılmasını arttırdıkları için kararlı kompleks verirler.
- 6- I A, 2 A metalleri, I.geçiş metalleri, aktinid ve lantanidler orta, hatta kuvvetli lewis asididirler ve kuvvetli bazları tercih ederler. Cu, Zn, Sn, ve Pb gibi metaller daha zayıf Lewis asidi oldukları için daha zayıf bazlarla (  $S^{2-}$ ,  $CN^-$  gibi ) stabil kompleks yaparlar. Bu komplekslerde bağ daha çok kovalent karakter gösterir ( Yılmaz, 1997 ).

### 2.3. Denge Eşitliklerinden Elde Edilen Temel Kavramlar

#### 2.3.1. Oluşum Fonksiyonu, $\Phi$

Çözeltideki metal iyonunun toplam konsantrasyonu,  $C_M$  'i (2.2.8) eşitliğini göz önüne alarak şu şekilde yazabiliriz,

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] = [M] \sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n \quad (2.3.1)$$

Toplam ligand konsantrasyonu,  $C_L$  de benzer şekilde yazılabilir.

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n] = [L] + [M] \sum_{n=1}^N n\beta_n [L]^n \quad (2.3.2)$$

Verilen bu bağıntılardan çok önemli bir fonksiyon elde edilebilir. Bu fonksiyon, (2.3.1) ile verilen metal iyonunun toplam konsantrasyonunun, aynı serbest haldeki konsantrasyonuna oranıdır.

$$\Phi = C_M / [M] = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N = \sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n \quad (2.3.3)$$

$\Phi$  fonksiyonunun değerleri değişik yöntemlerle elde edilebilir.

#### 2.3.2. n. Kompleksin Oluşum Derecesi, $\alpha_n$

Belirli bir  $ML_n$  kompleksi oluşumu halinde,

$$\alpha_n = [ML_n] / C_M \quad (2.3.4)$$

Diğer yandan,  $C_M = [M] \Phi$  ve  $[ML_n] = \beta_n [M][L]^n$  olduğundan,

$$\alpha_n = \beta_n [L]^n / \Phi \quad (2.3.5)$$

Eşitlikten görüldüğü gibi, N maksimum koordinasyon sayısı olmak üzere  $n < N$  durumunda  $\alpha_n$  belli bir [L] değerinde bir maksimuma sahiptir. Bu değer söz konusu kompleksin en fazla bulunduğu aralığın gösterilmesi bakımından önemlidir.

### 2.3.3. Bağılı Ligandların Ortalama Sayısı, $\bar{n}$

Bu fonksiyon bağlanmış olan ligandların, metalin toplam konsantrasyonuna oranıdır ve verilen şartlarda kompleksleşme derecesini tanımlamak için geniş ölçüde kullanılır.

$$\bar{n} = (C_L - [L]) / C_M \quad (2.3.6)$$

(2.3.1), (2.3.2) ve (2.3.3) eşitlikleri dikkate alınarak;

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n \beta_n [L]^n}{\sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n} = \frac{d \log \Phi}{d \log [L]} \quad (2.3.7)$$

yazılabilir. Tek çekirdekli komplekslerin olduğu sistemler için  $\bar{n}$ , sadece ligand konsantrasyonuna bağlı bir fonksiyon olmaktadır

## 2.4. Oluşum Sabitlerini Belirleme Yöntemleri

Oluşum sabitlerinin hesaplanması konusunda literatürde birçok bilgi bulmak mümkündür. (Irving vd., 1953). Yalnız bir kompleks türün bulunduğu sistemler için, örneğin; spektrofotometrik, çözünürlük gibi yöntemlerle bazı özel çalışmalar yapılmıştır (Keefe vd., 1941, Harvey vd., 1950, Yoe vd., 1948). Ancak uygulama alanları daha geniş daha karmaşık kompleks oluşumlarına uygulanabilir ve getirdiği sonuçlar bakımından daha anlamlı olan yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemleri grafik, sayısal ve eğri uydurma yöntemleri olarak sınıflandırabiliriz. Bunlardan eğri uydurma yöntemi artık pek kullanılmamaktadır.

### 2.4.1. Grafik Yöntemler

$\beta_n$  kararlılık sabitleri, tek çekirdekli sistemler için  $\alpha_n = f([L])$ ,  $\Phi = f([L])$

ve  $\bar{n} = f([L])$  ilişkilerinden yararlanılarak saptanır. Bu ilişkileri kurabilmek için serbest ligand konsantrasyonu  $[L]$ 'nin bilinmesi gerekir.

#### 2.4.1.1 $\Phi$ ve $[L]$ Değerlerinden Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

$\Phi$ , (2.3.3) eşitliğinde belirtildiği gibi serbest ligand konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Bu nedenle, deneysel ölçümlerle  $[L]$  ve buna karşı gelen  $\Phi$  değerleri elde edilirse, oluşum sabitleri Leden (1941) yöntemiyle kolayca belirlenebilir. Elde edilen  $[L]$  ve  $\Phi$  değerleri ile yeni fonksiyonlar elde edilebilir ve diğer sabitler grafiksel ekstrapolasyonla bulunabilirler.

$$\Phi_1 = \frac{\Phi - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2[L] + \beta_3[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^{n-1} \quad (2.4.1)$$

$\Phi_1$  ordinat,  $[L]$  absis ekseninde gösterilerek elde edilen doğrunun  $[L] = 0$ 'a ekstrapolasyonu ile  $\beta_1$  değeri bulunur. Diğer sabitlerin bulunabilmesi için ardışık yeni fonksiyonlar yazılabilir.

$$\Phi_2 = \frac{\Phi_1 - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-2} \quad (2.4.2)$$

$$\Phi_i = \frac{\Phi_{i-1} - \beta_{i-1}}{[L]} = \beta_i + \beta_{i+1}[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-i} \quad (2.4.3)$$

Bu şekilde bütün sabitler bulunabilir. Bu fonksiyonlardan, sondan bir önceki fonksiyon, tanjantı  $\beta_n$ 'e eşit olan bir doğru verir ve son fonksiyon absise paralel yatay bir doğru şeklindedir. Bunu anlamı, max. koordinasyon sayısına ulaşıldığıdır.

Doğrusal olmayan ekstrapolasyonla elde edilen fonksiyonların değerleriyle yapılan daha sonraki hesaplamalarda yetersizlik görülebilir. Her yeni  $\beta$  değeri önceki  $\beta$  değerinin hatalarını içerir. Bu nedenle en güvenilir sonuçlar  $\beta_1$  ve  $\beta_2$  için elde edilebilir. ( Marcus vd., 1969, Yatmiriski, 1966 ).

#### 2.4.1.2 $\alpha_n$ ve $[L]$ Değerlerinden Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Denel ölçümlerle  $[L]$  ve buna karşı gelen  $\alpha_n$  değerleri belirlenmişse  $\alpha_n = \beta_n [L]^n / \Phi$  olduğundan  $\Phi / \beta_n$  oranları bulunabilir. Böylece  $\Phi / \beta_n$  in  $[L]$ 'ye karşı çizilen eğrisinin ekstrapolasyonu ile  $1 / \beta_n, \beta_1 / \beta_n, \dots, \beta_N / \beta_n$  oranları belirlenebilir.

#### 2.4.1.3 $\bar{n}$ ve $[L]$ Değerlerinden Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Ölçümler sonucu  $\bar{n}$  ve  $[L]$  değerleri belirlenirse,  $\Phi$  fonksiyonu hesaplanabilir. Bunun için Froneaus integrali kullanılır.

$$\ln \Phi = \int_0^{[L]} \left( \frac{\bar{n}}{[L]} \right) dL \quad (2.4.4)$$

Bu amaçla  $\bar{n} / [L]$  oranlarının  $[L]$ 'ye karşı eğrisi çizilir. Eğrinin  $[L] = 0$ 'a uzatılmasıyla  $\beta_1$  değeri bulunur. Eğri altındaki alan  $\Phi$  fonksiyonlarını verir. Böylece,  $\Phi$  ve  $[L]$  verileriyle (2.4.1) de bahsedilen Leden yöntemiyle  $\beta_n$  sabitleri bulunabilir.

#### 2.4.2. Sayısal Yöntemler

Bu yöntemlerde, deneysel veriler kompleks oluşumunu belirleyen temel bağıntılardan birine uygulanarak çözülür. Aranılan sabitler, oluşturulan denklem sisteminin doğrudan çözümünüyle bulunabildiği gibi en küçük kareler yöntemiyle de bulunabilir.

Daha sonraki yıllarda, bu konuda birçok çalışma yapılarak, birçok bilgisayar programları yazılmıştır. Bunların sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

### 2.5. Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesinde Kullanılan Deneysel Yöntemler

Komplekslerin oluşum sabitlerinin belirlenmesi için çok sayıda yöntem vardır. Yöntem seçimi, kompleks sistemin özellikleri dikkate alınarak yapılır. Örneğin, kompleks oluşumuyla az çözünen bir bileşik meydana geliyorsa, çözünürlük ölçümleri tercih edilebilir. Bu bölümde potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemlerden bahsedilecektir.

#### 2.5.1. Spektrofotometrik Yöntemler

Ultraviyole yada görünür bölge spektrofotometrisi, potansiyometrik yöntemle oranla daha zaman alıcı bir yöntem olmasına rağmen, incelenecek maddelerin çözünürlük sorunu olduğunda yada pKa değerinin potansiyometrik çalışmayı zorlaştıracak veya engel olacak kadar, nispeten düşük yada yüksek olması durumunda tercih edilen uygun bir yöntemdir.

Bu yöntem, moleküler ve iyonik türlerin oranlarının doğrudan belirlenmesi esasına dayanır. Bu oranın belirlenebilmesi şüphesiz, iyonik ve moleküler türlerin absorpsiyon katsayılarının birbirinden yeterince farklı olduğu bir analitik dalga boyunun seçimini gerekli kılar. Metal-ligand kompleksleri durumunda ise birçok kompleks türün bir arada olması hesaplamaları imkansız hale getirebilir. Spektrofotometrik yöntem daha çok kompleks stokiyo metrisinin ve  $ML$ ,  $ML_2$  gibi kompleks türlerin oluşum sabitlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır

( Harvey vd., 1950, Meyer vd., 1957, Jones, 1964, Katzin vd., 1950, Conrow vd., 1964, Chattopadhyaya, 1976, Dash vd., 1976 ). Yalnız bir asidik yada bazik fonksiyonel grup taşıyan bir ligandı ele alırsak; seçilen analitik dalga boyunda ölçülen absorbans, iyonize ( $A_I$ ) ve moleküler ( $A_M$ ) türlerin absorbansları toplamına eşit olur.

$$A = A_I + A_M \quad (2.5.1)$$

Bu türlere ait absorpsiyonlar molar konsantrasyonları ile de orantılıdır.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2.5.2)$$

Burada  $\epsilon$  molar absorpsiyon katsayısı,  $l$  hücrenin optik uzunluğudur.

Fonksiyonel grup bir asit ise  $A_I > A_M$  durumunda (2.5.3), tersi durumunda (2.5.4) eşitliği yazılabilir.

$$pK_a = pH + \log \frac{A_I - A}{A - A_M} \quad (2.5.3)$$

$$pK_a = pH + \log \frac{A - A_I}{A_M - A} \quad (2.5.4)$$

Fonksiyonel grup bir baz ise  $A_I > A_M$  durumunda (2.5.5), tersi durumunda (2.5.6) eşitliği yazılabilir.

$$pK_a = pH + \log \frac{A - A_M}{A_I - A} \quad (2.5.5)$$

$$pK_a = pH + \log \frac{A_M - A}{A - A_I} \quad (2.5.6)$$

Ligand'dan türeyen türlerin, kararlı olmayıp bozunması yada pKa değeri 11den büyük olan, bu nedenle oldukça fazla bazik ortamda çalışmayı gerektiren durumlarda ve birden fazla iyonize grup taşıyan ligandlarla çalışılması halinde, farklı yöntemler ve hesaplamalar kullanılır ( Albert vd., 1984 ).

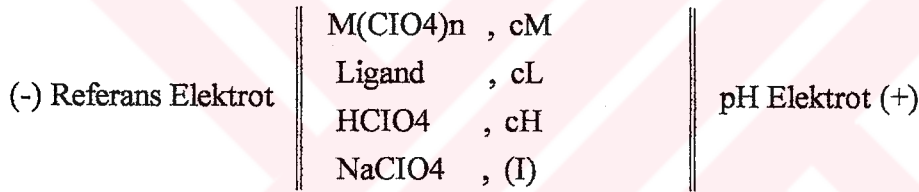
Metal-ligand komplekslerinin stokiometrisinin ve oluşum sabitlerinin belirlenmesi genellikle Job 'un sürekli değişimler yöntemi ile yapılmıştır. Burada esas, belli bir pH da toplam metal ve ligand konsantrasyonu sabit kalacak şekilde, değişik metal / ligand oranına sahip çözeltilerin absorpsiyon değerlerinin belirlenmesi ve bundan yararlanılarak kompleks stokiometrisinin ve oluşum sabitinin bulunmasıdır. Tek bir kompleksin oluştuğu düşünülürse, yalnız kompleks türün absorpsiyon yaptığı bir dalga boyunun saptanması ve Beer yasasına uygunluk bu iş için yeterlidir ( Bent vd., 1941, Nasanen, 1949-1950, Fronnaeaus, 1951, Holloway, 1952, Arden, 1957, Newman vd.,1957 ).

Daha sonraki yıllarda, değişik pH değerlerinde yada konsantrasyonlarda alınan spektrumların, en küçük kareler yöntemi esasına dayanan yaklaşım yöntemleriyle, öngörülen modele uygun sayısal çözümleri yapılarak, karmaşık kompleks sistemlerde aranılan sabitlerin bulunması kolay bir hale getirilmiştir ( Conrow vd., 1963, Boggess vd., 1975, Roth vd., 1965, Nagano vd., 1967 ).

### 2.5.2. Potansiyometrik Yöntemler

Potansiyometrik yöntemler Bjerrum'un ardışık oluşum sabitlerinin hesaplanması konusunda ortaya koyduğu esaslarla birlikte kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde de çoğu araştırmalar bu yöntemle yapılmaktadır. Potansiyometri, kompleks sistemi tam anlamıyla ifade edebilen basit bir yöntemdir. Ligand, mekez iyon yada hidrojen iyonu derişiminin ölçülmesi metalik, amalgam veya pH elektrotları ile yapılabilir ( Leden, 1943, Keefer, 1946, Joseph, 1946 ).

pH ölçümü için aşağıdaki düzenek kullanılabilir.



Bjerrum, her metal iyonuna bağlı ligandların ortalama sayısını oluşum derecesi olarak tanımlamıştır. Buna göre,

$$n = \frac{T_L - [\text{Serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.5.7)$$

Burada;

$T_L$  : Ligand türlerinin konsantrasyonu

$[L]$  : Serbest ligand konsantrasyonu

$T_M$  : Metal türlerinin toplam konsantrasyonu

Türlerin tüm dikkate alınrsa;

$$n = \frac{\sum_{n=1}^N nK_n [L]^n}{1 + \sum K_n [L]^n} \quad (2.5.8)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlik Bjerrum tarafından oluşum fonksiyonu olarak adlandırılmıştır. Bu ifade toplam oluşum sabitleri cinsinden,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.5.9)$$

şeklinde verilmiştir. Oluşum sabitleri sayısal hesaplamalarla yada grafik yöntemleriyle belirlenebilir. Grafik yöntemleriyle  $pL = -\log[L]$  olmak üzere  $\bar{n} = f(pL)$  değişimi incelenir.

Buna oluşum eğrisi adı verilir. Bu eğri üzerinde  $\bar{n} = \bar{n} - 1/2$  noktasında,  $ML_{n-1}$  ve  $ML_n$  kompleks türlerinin derişimlerinin eşit olması esasına göre, yarım  $\bar{n}$  değerlerindeki  $pL$  değerleri  $\log K_{ML_n}$  değerine karşılık gelir.

Bjerrum yöntemi, ligandın asitliğinin yeterli olmaması veya tuzunun elde edilememesi durumunda uygulanamaz. Calvin vd., (1945) titrasyondan önce ortama belli oranda standart asit çözeltisi ilave edilerek, bu sorunu ortadan kaldırmışlardır. Freiser vd., (1952) yöntemi, birden fazla asidik yada bazik grup içeren ligandlar için geliştirmişlerdir.

### 2.5.2.1. Irving-Rossotti Yöntemi

Irving vd., (1954), Calvin-Bjerrum yöntemini daha da geliştirmişlerdir. Protonun da ligand ile kompleks oluşturduğu düşünülürse, proton-ligand kompleksinin oluşum derecesi için aşağıdaki ifade elde edilebilir.

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n}T_M} \quad (2.5.10)$$

Burada;

$T_H$  : Dissosiyeye olabilen toplam proton konsantrasyonu

$[H]$  : Serbest proton konsantrasyonu

bu bağıntıdan,

$$T_L - \bar{n}T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.5.11)$$

elde edilir. Bu ifade 2.5.7 ile birleştirilirse, metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - T_H - [H]}{T_M} \quad (2.5.12)$$

ve proton-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^J j[LH_j]}{\sum_{j=0}^J [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^J j^c \cdot \beta_j^H [H]^j}{\sum_{j=0}^J \beta_j^H [H]^j} \quad (2.5.13)$$

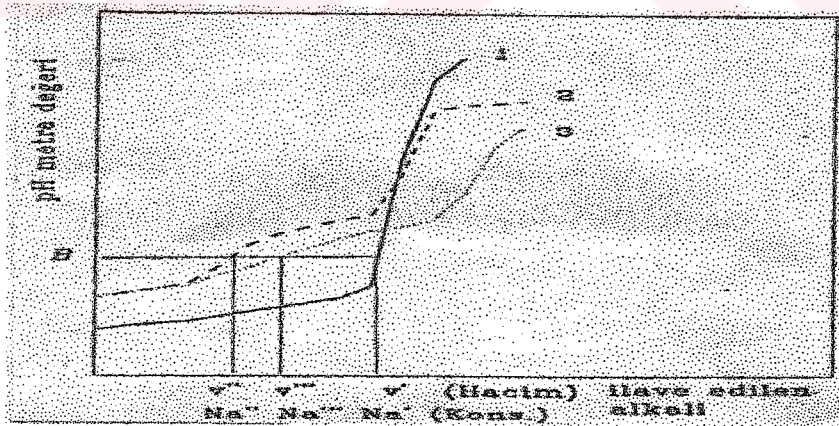
yazılabilir. Buna göre, serbest ligand konsantrasyonu,

$$T_L - \bar{n}T_M = [L] \sum_{j=0}^J \beta_j^H [H]^j \quad (2.5.14)$$

eşitliği ile ifade edilir. Buradan, pL değeri elde edilebilir.

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^J \beta_j^H [H]^j}{T_L - \bar{n}T_M} \quad (2.5.15)$$

Eğri 1 mineral asidin tek başına titrasyon eğrisini ve eğri 2 mineral asit ve ligand karışımının titrasyon eğrisini göstermektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Eğri 1: Mineral asit; Eğri2: Mineral asit, ligand Eğri 3: Mineral asit, ligand, metal içeren çözeltilerin bir baz çözeltisiyle titrasyonuna ait tipik eğriler.

Başlangıç hacmi  $V^0$ , mineral asit konsantrasyonu  $E^0$  ve toplam ligand konsantrasyonu  $T_L^0$ , ilave edilen  $v^I, v^{II}$  alkali hacimleri  $Na^I, Na^{II}$  noktalarına karşı gelir.

$\bar{n}_A$  değerleri aşağıdaki eşitlikten kolaylıkla hesaplanabilir ve bu değerler metal komplekslerinin oluşum derecesinin hesaplanması için doğrudan kullanılabilir.

$$\bar{n} = \left\{ yT_L^0 + \frac{(v^I - v^{II})N}{V^0} \right\} / T_L^0 \quad (2.5.16)$$

### 2.5.2.2. TITFIT ve Diğer Bilgisayar Programları

Titfit analitik türevlerin kullanımını destekleyen Newton-Gauss-Marquadt tekniği kullanılarak 400 noktaya kadar potansiyometrik titrasyon eğrileri uygulayabilen Basic dilinde yazılmış bir bilgisayar programıdır.

Titfit programının veri dosyasında istenen bilgiler şunlardır;

Ligandın başlangıç konsantrasyonu

Metalin başlangıç konsantrasyonu

Başlangıç hacmi (ml)

Toplam eklenen hacmin aralığı

pH değerleri

pH titrasyonları için geliştirilmiş birkaç bilgisayar programı vardır. Denge sabitlerinin hesaplanmasında bilgisayar programlarının kullanımı Sillens LETAGROP programıyla başlamıştır ve bu program "pit-mapping" tekniğine dayanır. Daha sonraları SCOGS ve MINQUAD en çok kullanılan programlar olmuştur.

SCOGS, Newton-Gauss programlama sistemine dayanır ve burada ölçülen değişken pH'dır ve hesaplamalar pH'ın doğrudan hesaplanması ve titrasyon-hacim artıklarının ağırlıklı karelerinin toplamının minimuma indirgenmesi şeklinde tekrarlanmaktadır.

MINQUAD ise daha farklı bir yaklaşım sunar. Burada minimize, toplam ligand, toplam metal ve toplam hidrojen için kütle eşitliğinin kalıntıları üzerinde yapılır.

SCOGS, MINQUAD, ve DALSF EK programları büyük makineler için yazılmış olmasına rağmen MARFIT programı sınırlı bir hafızaya sahip bilgisayarlar için yazılmıştır. Fakat diğer

büyük programların tüm özelliklerine sahip değildir. Bu noktada tüm bu özelliklere sahip TITFIT programı geliştirilmiştir ( Andreas vd., 1982 ).

BEST programı seçilen kompleksleşme modeline en uygun denge sabitlerinin elde edilmesinde kullanılan, kullanılması kolay basit bir programdır. PKAS programı, yalnız protonlanma sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan ve BEST programına oranla, başlangıç şartlarının daha iyi seçilebilmesi ve elde edilen sabitlerin, pH profiline daha uygun olması için düzeltmelerin yapılmasına imkan veren hızlı bir programdır. Her iki programda da ölçülen değişken pH'dır ve hesaplamalar pH'nın doğrudan hesaplanması ve  $-\log[H]$  artıklarının ağırlıklı karelerinin toplamının minimuma indirgenmesi şeklinde tekrarlanmaktadır. SPE programı ise elde edilen sabitlerle, türlerin bağıl derişimlerini pH'ya göre çizen bir grafik programıdır.

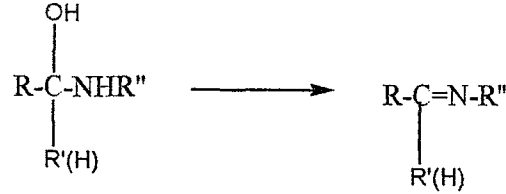
### 2.5.2.3. Diğer Yöntemler

Daha önceki bölümlerde açıklanan spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemlerden başka **polarografik** ( Watters vd., 1956, Keefer, 1946, Eriksson, 1953, Eriksson vd., 1953 ), **çözünürlük** ( Keefer vd.,1941, Lanford vd., 1941 ), **solvent ekstraksiyonu** ( Krishen vd., 1959, Rydberg, 1950, Hok, 1956 ), **iyon değişimi** ( Salmon, 1956, Kruger vd., 1953, Kraus vd., 1951, Marcus, 1957, Fronmaeous, 1951, 1952, 1953 ), **NMR ve Raman Spektroskopisi, iletkenlik, kısmi basınç ölçümü, termometri** gibi yöntemlerle benzer çalışmalar yapılmıştır ( Albert vd., 1984, Martel vd., 1992 ).

## 2. 6. Schiff Bazları

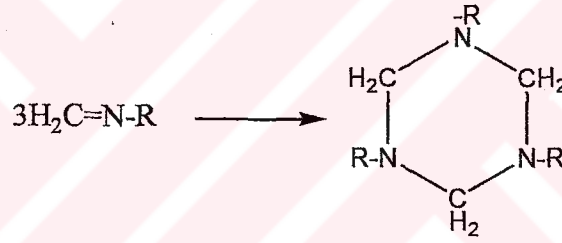
### 2.6.1. Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgi

Primer aminlerin aldehid ve ketonlar ile oluşturduğu katılma bileşikleri alkali ortamda su ayrılması sonucu imino bileşiklerine dönerler. Bu bileşiklere Schiff Bazları denir.



( Formül 1 )

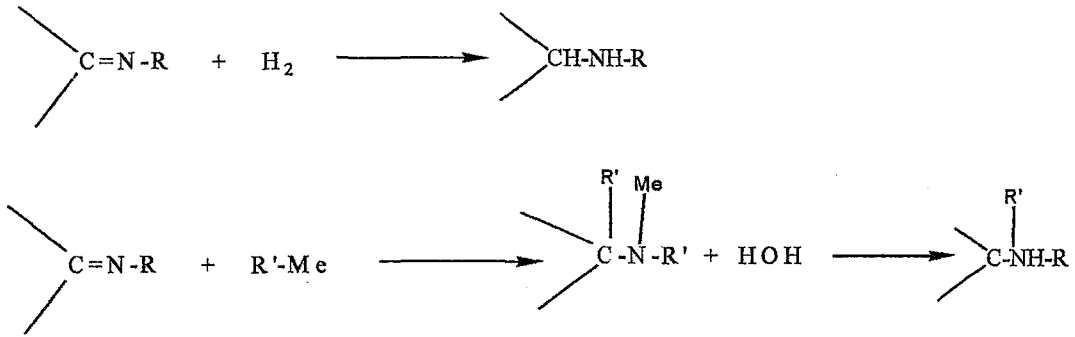
Schiff bazları azot atomunda hidrojen içermediklerinden karardır. Doymamış karakterli olduklarından, küçük molekülü aldehidlerin Schiff bazları polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini oluşturur ( Aydoğın, 1964 ).



( Formül 2 ) Formaldehid iminlerin Trimerizasyonu

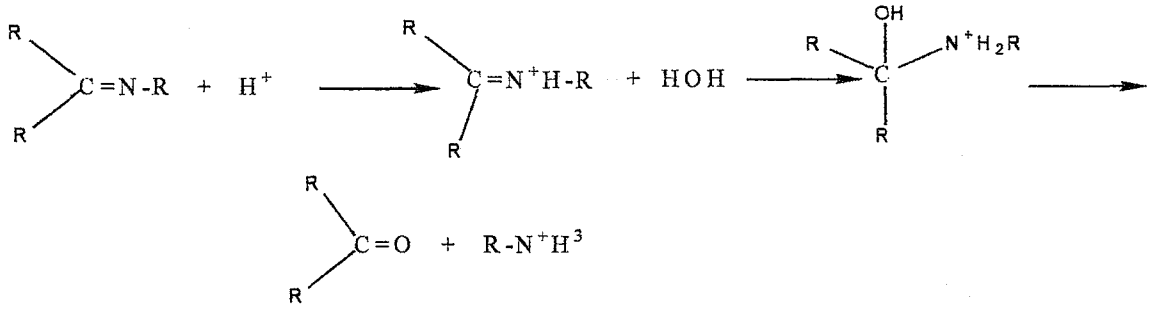
Katalitik hidrojen ile veya metal organik bileşiklerin eklenmesi sonucu aminlere dönerler.

( Aydoğın, 1964 ).



( Formül 3 )

Karbonil bileşiklerinin azotlu türevi olan Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı stabil oldukları halde asitlerin etkisi ile derhal hidroliz olurlar ( Ün, 1930 ).



( Formül 4 )

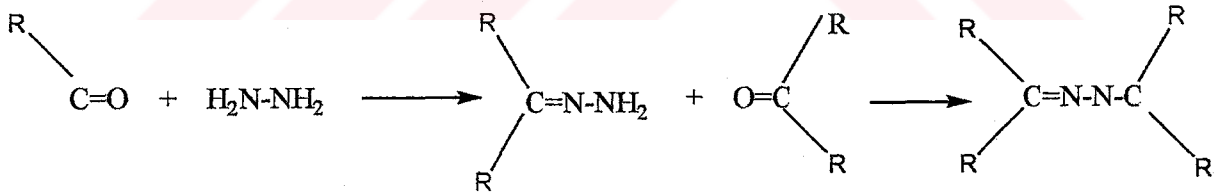
Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip schiff bazlarını oluştururken, bu işlem ketonla da o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan schiff bazı elde edebilmek için; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan schiff bazları alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha stabildir ve hidrolize karşı dirençlidirler.

### 2.6.1.1. En Çok Kullanılan Schiff Bazları

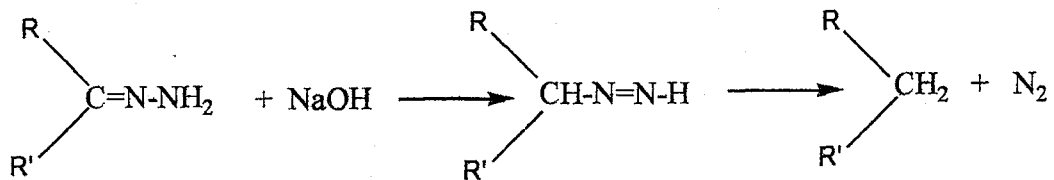
1-Anilinden meydana gelen aniller ( Aydoğan, 1964, Astle, 1959 )

2-Hidrazinden oluşan hidrazon ve azinler



( Formül 5 )

Süstitüe olmamış hidrazin türevlerinden yalnız keton hidrozonlar önem kazanmışlardır. Bunların yardımı ile alifatik diazo bileşikleri elde edilmektedir. Diğer taraftan Kishner ve Wolff'a göre 200°C de katı NaOH veya sodyum alkolat katalizörü yanında keton hidrazonlar, karbonlu hidrojenleri verir.

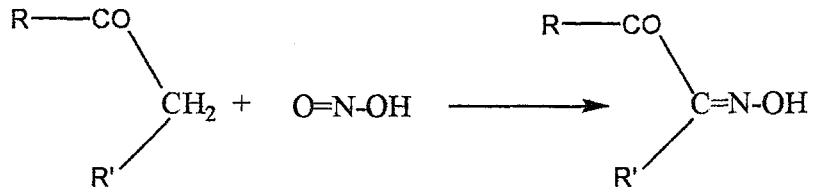


( Formül 6 )

hidrazin türevlerinden başka, fenil hidrazinden fenil hidrazonlar, semikarbazidden semikarbazonlar oluşur.

### 3-Hidroksil aminlerden oksimler (oksi iminler)

Bu oksimler, aldehiden oluşmuş iseler aldoksim, ketondan türeyenler ise ketoksim adını alır. Hem alkalilere hem de asitlere karşı stabildirler. Oksimler sadece hidroksil amin ile okso bileşiklerinden değil, karbonil bileşiklerinin aktif metilen grubunun nitrit asidin N=O grubu ile kondensasyonu ile de oluşurlar.



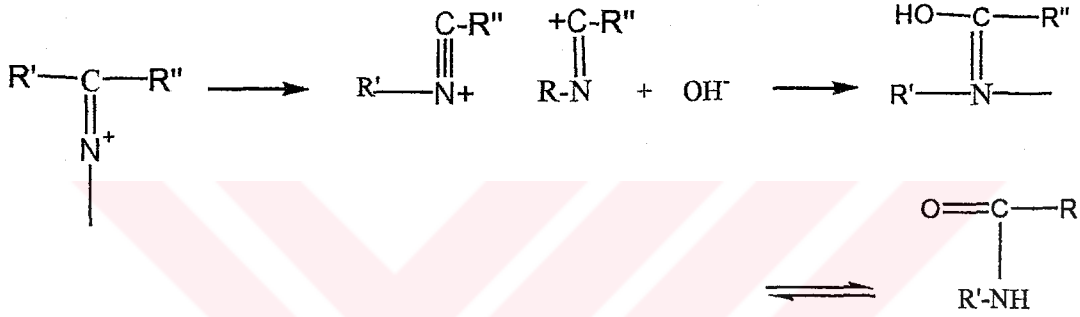
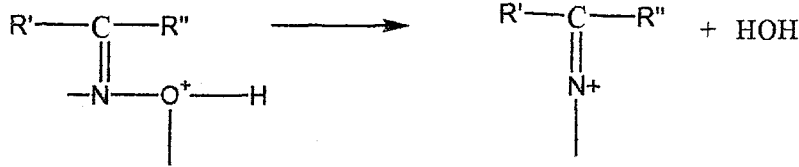
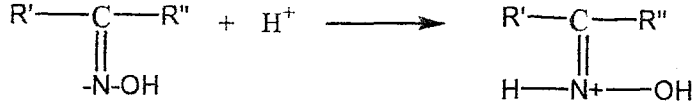
( Formül 7 )

Bu nedenle oksimlere izonitrozo bileşikleri adı da verilir. Oksimler hidroksil taşıyan bileşikler olarak, fenoller gibi zayıf asit olup NaOH'da çözünürler, fakat soda çözeltisinde çözünmezler.

Aldoksimler, su çekici katalizörler yanında veya yüksek sıcaklıkta molekülden su ayrılması ile nitrile dönerler.



Ketoksimlerden bu reaksiyon, karbonil karbonu hidrojen içermediğinden oluşmaz. Ketoksimler, derişik mineral asitleri veya koordinatif doymamış metal halojenürleri yanında Beckmann çevrilmesine uğrarlar.



( Formül 8 )

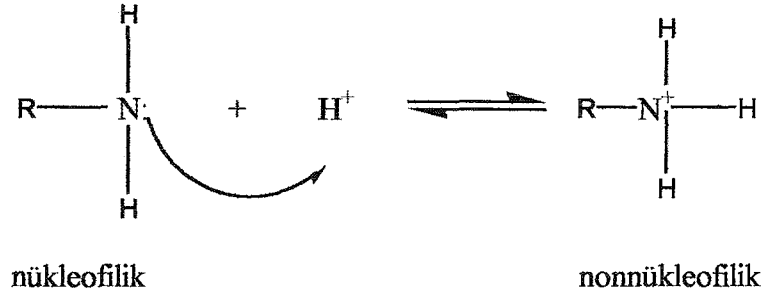
Melsenheimer'in çalışmaları, alkil grupları ile hidroksil grubu arasındaki yer değiştirmenin trans durumundaki gruplar arasında olduğunu göstermiştir ( Aydoğan, 1964 ).

### 2.6.2. Schiff Bazlarının Sentezi ve Oluşum Mekanizması

Farklı donör atom grupları içeren schiff bazları koordinasyon kimyasında önemli bir yer teşkil eder ( Fachinetti vd., 1979 , Hobday vd., 1972 , Shin vd., 1996 ).

Aktif karbonil grubu içeren bileşikler ile primer aminlerin kondensasyonu sonucu elde edilen schiff bazları (iminler) ilk defa 1864 yılında U.SCHIFF tarafından sentezlenmiştir.

Schiff bazlarının oluşumu için uygun pH önemlidir. Eğer çözelti çok asidikse amin, birinci basamağı engelleyerek protonlanır ve nonnükleofilik olur ( Wade, 1991 ).



( Formül 9 )

Schiff bazlarındaki yer değiştirmeler karbonil (C=O) içeren bileşiklerin N-Heterosiklik zincir sistemlerine bağlanmasıyla oluşur ( Seleem vd., 2002 ).

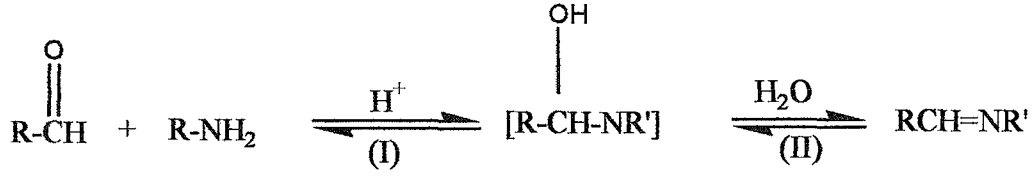
Aldehit veya ketonların aminlerle kondensasyon reaksiyonu olarak gerçekleştirilen sentezlerde H<sub>2</sub>O ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı (C=N) oluşmaktadır.

Schiff bazları hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan schiff bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli değildir. Yani; diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerinin de rolü vardır.

Aromatik aldehitlerde düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması reaksiyon hızını arttırdığı görülürken, bu grubun aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızını azalttığı görülmüştür.

Ketonlardan, özellikle aromatik ketonlardan schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun rxn süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar asidik ortamda aminlerle kondensasyon yapabilirler. Ultraviyole radyasyonu'nun da aldehitlerden schiff bazı eldesin de katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti karboksilik aside yükseltgemesinden kaynaklanır.

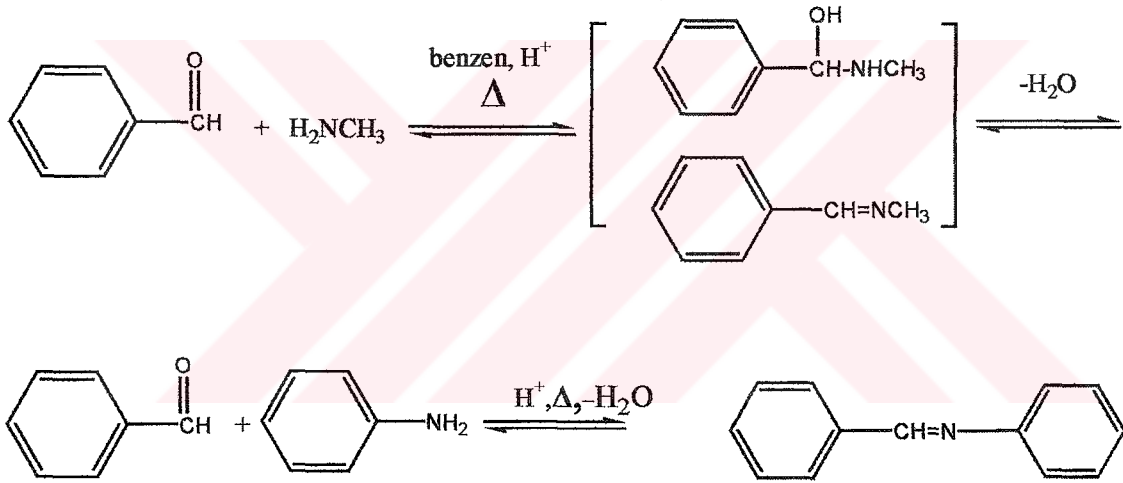
Aldehitlerin primer aminlerle yaptıkları reaksiyonlarla oluşan bileşikler ilk olarak Schiff tarafından çalışılmıştır ve bu bileşikler Schiff bazı ( imin ) olarak tanımlanır.



(R' = Aril, alkil yada H)

(Formül 10)

NH<sub>3</sub> ( amonyak )'tan elde edilen iminler dayanıklı değildirler ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan substitue iminler meydana gelir. Aromatik aldehytler ve aril aminler ( örneğin anilin ) daha dayanıklı iminler oluştururlar.



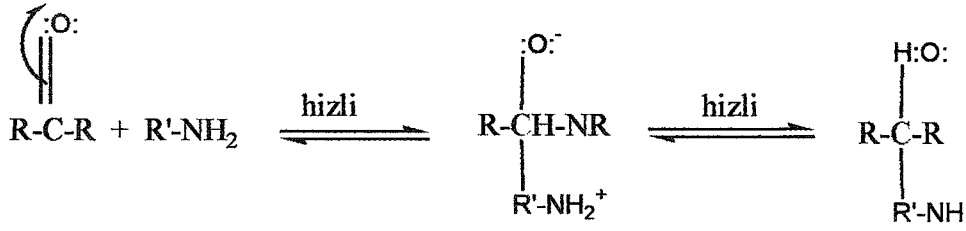
Benzaldehit Anilin

Imin (%87)

(Formül 11)

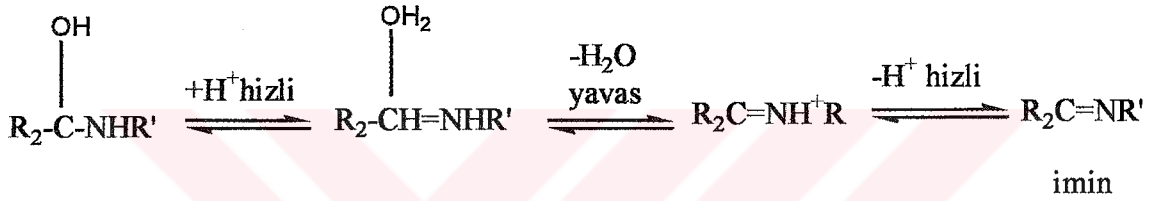
İmin oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

I. basamak ( katılma rxn. )



( Formül 12 )

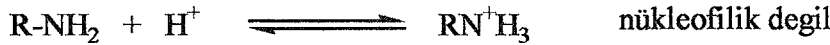
II. basamakta ise, protonlanmış olan -OH grubu su olarak ayrılır ( ayrılma rxn. ) ( Fassenden, 1992 ).



( Formül 13 )

İmin oluşumu pH'a bağlı bir rxn sistemidir. Çünkü, ilk basamak ( katılma rxn. ) protonlanmış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Eğer, çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle bir durumda normalde hızlı olan rxn yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

Asit içinde;



ikinci basamak ise, -OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. Asit derişiminin artması ilk basamağın aksine ikinci basamağın hızını artırır. Bu nedenle en uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH değeridir. En uygun pH'da tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. pH değeri

3-4 kadardır. Bu pH'da aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesinin başlatılması için yeterli miktarda serbest aminde bulunmaktadır

( Fasseden, 1992 ).

### 2.6.3. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları ilaç, sentetik patlayıcı olan siklonik (RDX)'in hazırlanmasında, lastiğin vulkanizasyonunda hızlandırıcı ve ayrıca antioksidan olarak kullanılır ( Kirk-Othmer ).

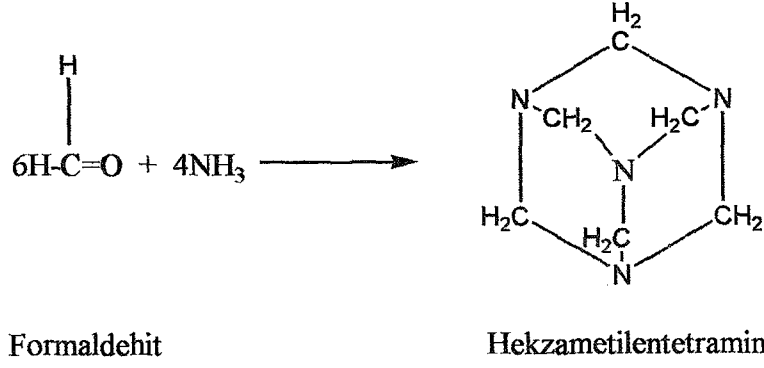
Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir. ( fenilin mavisi ve naftol mavisi gibi..) Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılmaktadır. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe önem kazanmaktadır. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır. Oluşan schiff bazları keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Ayrıca schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir.

Schiff bazlarının metal kompleksleri moleküler oksijen taşınmasında kullanılmaktadır

( Moriuchi vd., 1995, Yoshioka vd., 1996 ). Schiff bazlarının bazı Cu (II) komplekslerinin biyolojik aktivite gösterdiği saptanmıştır ( Hossain vd., 1996 ). Ayrıca schiff bazı kompleksleri bazı reaksiyonları katalizlemede kullanılır ( Hassanein vd., 1993).

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen schiff bazları gazolin içerisinde metal deaktivatör olarak kullanılır. Polysikloksan ve PVC'nin stabilasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu schiff bazın nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir.

Formaldehit, amonyakla halkalı yapıda bir bileşik olan Hekzametilentetramin oluşturur.  $\text{NH}_3$ 'ın formaldehide katılması ile başlayan ve bunu izleyerek  $\text{H}_2\text{O}$  eliminasyonu reaksiyonunda ele geçen Hekzametilentetramin, Urotropin adı altında tıpta üriner sistem antiseptiği olarak değer taşır ( İkişler, 1985 ).



( Formül 14 )

minler yada schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri amino acid biosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları  $\alpha$ -aminoasidlerin,  $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , biosentezinde önemli ara bileşiklerdir.  $\alpha$ -aminoasidler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasid içermemesi sonucu organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir keto-aside taşınır.

Aminoasitlerden oluşan schiff bazları; nikel, krom, kobalt, kalay, çinko, rutenyum, kadmiyum ve demir gibi metal iyonları ile kompleks oluşturucu özelliğe sahip maddelerdir. Bu kompleksler, çeşitli endüstri dallarında kullanılırlar ve kimya biliminin birçok bölümlerini ilgilendiren önemli bir sınıftır.

#### 2.6.4. İzatin Hakkında Genel Bilgi

İzatin, ( indol-2,3-dione ) , hem yalnız başına hem de diğer ligandlarla beraber, cis  $\alpha$ -dicarbonil yarısından dolayı, metal komplekslerin sentezi için potansiyel olarak iyi bir substrattır. İzatin ve amino silica jelden form bulan schiff bazları, divalent katyonlar ve Fe(III) için kullanışlı sorbentlerdir.

İzatin ve türevleri değişik farmakolojik aktiviteler gösterirler. ( Pardasani vd., Heteroat. Chem. 1999 , Seleem vd., 2002 ). Boya sanayinde ve analitik kimyada reaktif olarak kullanılmaktadır. In vitro çalışmalarda monoamin oksidazı inhibe ettiği gözlenmiştir. ( Glover vd., 2001 ). Aynı zamanda amino asid prolin için mavi türev oluşturan bir renk ayracı olarak bilinir. Bu özelliğinden dolayı aminoasitin polenlerdeki ve diğer bitkisel materyallerdeki miktarının kağıt kromatografisi kullanılarak belirlenmesinde yada prolin kalıntısı bırakan

polimer bağlı bileşiklerin belirlenmesinde istifade edilir. Ayrıca suç araştırmalarında kemik yaşı tayininde kullanılır ve bunun gibi daha birçok kullanım alanlarına sahiptir ( Baz , 2001 ).

İzatin'den türeyen schiff bazlarının antibakteriyel , antifungal , antiviral , anti-HIV , antiprotozal ve antihelminetik aktiviteler gösterdiği rapor edilmiştir. ( Pandeya vd., 1998 , Sarangapani vd., 1994, Varma vd., 1975 , Pandeya vd., 1999b , Pandeya vd., 1999c , Pandeya vd., 1999d , Varma vd., 1967 , Singh vd., 1983 , Logan vd., 1975 , Pandeya vd., 1999a , Pandeya vd. , 2000a , Pandeya vd., 2000b , Imam vd., 1975 , Varma vd., 1977 , Sarciron vd., 1993 , Sawi vd., 1998 )



### 3. DENEYSEL BÖLÜM

#### 3.1. ISE'nin Sentezi, [ 3[(-Ethyl(phenyl)imino] 1H-indol-2(3H)-one]

Bu çalışmada kullanılan ligandın sentez şeması Formül 15'de gösterilmiştir.

Çalışmamızda serbest Schiff bazı ligandı kondensasyon reaksiyonu ile sentezlendi.

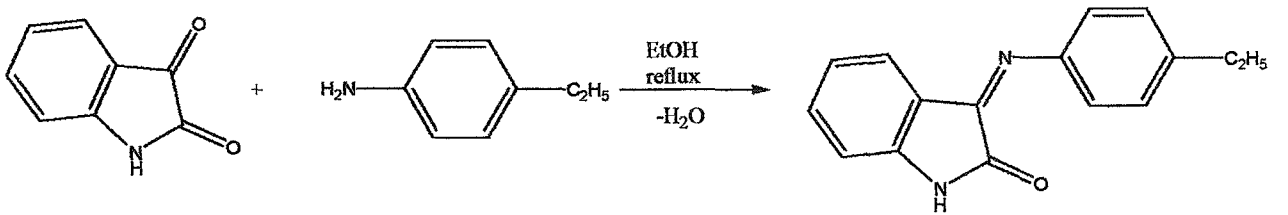
Schiff bazı oluşumu için aşağıda belirtilen miktarlarda çalışıldı. İzatin ( Merck ) ( 0.001 mol / 25mL )'in metanoldeki çözeltisine 4-etil anilin ( Merck ) ( 0.001 mol / 25mL ) ilave edildi ve 4 saat su banyosunda geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözelti konsantre edildi ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan Schiff bazı kristalleri filtre edildi, metanol ile yıkandı ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde vakumda kurutuldu. Sarı renkli kristaller metanolden tekrar kristallendirildi.

Ligandı karakterize etmek için analitik ve spektral çalışmalar yapıldı. Yapının daha fazla aydınlatılması için de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) ve <sup>13</sup>C (APT) NMR spektraları alındı.

Verim, renk, erime noktası ve elementel analiz ve çözünürlük sonuçları Çizelge A.1'de , karakteristik IR bantları Çizelge A.2'de, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri Çizelge A.3 ve A.4'de, IR spektrumu ve NMR spektraları Şekil 3.1-2'de gösterilmiştir.

Erime noktaları Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir. IR spektrumları için Unicam Mattson 1000 FT-IR spektrofotometrisi, NMR spektrumları için Bruker AC-200 MHz<sub>2</sub> ( DMSO-d<sub>6</sub> ) ( TÜBİTAK ) spektrofotometrisi ve elektronik spektralar için Philips PU 8700 marka UV-Visible spektrofotometresi ( 190-700 nm ) kullanılmış, elementel analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde yaptırılmıştır.

Sentezlenen Schiff bazının mekanizması ;



( Formül 15 ) Ligandın Sentez Şeması

Çizelge A.1 ISE'nin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Analitik Verileri

Ligand	Renk	E.N (°C)	Verim %	Bulunan ( Hesaplanan )			Çözünürlük
				C	H	N	
ISE	Turuncu	212	75-80	76.8 ( 76.50 )	5.6 ( 5.63 )	11.2 ( 10.87 )	Alkol, DMF, DMSO, THF'de çözülür, suda çözünmez.

Çizelge A.2 ISE'nin IR Verileri

Ligand	$\nu$ ( NH ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( C=O ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( C=N ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( C=C ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Diğer ( alifatik, CH <sub>3</sub> )
ISE	3285-3234	1753	1650	1625	2978-2927

Çizelge A.3 ISE'nin <sup>1</sup>H NMR ( D<sub>2</sub>O ) Verileri

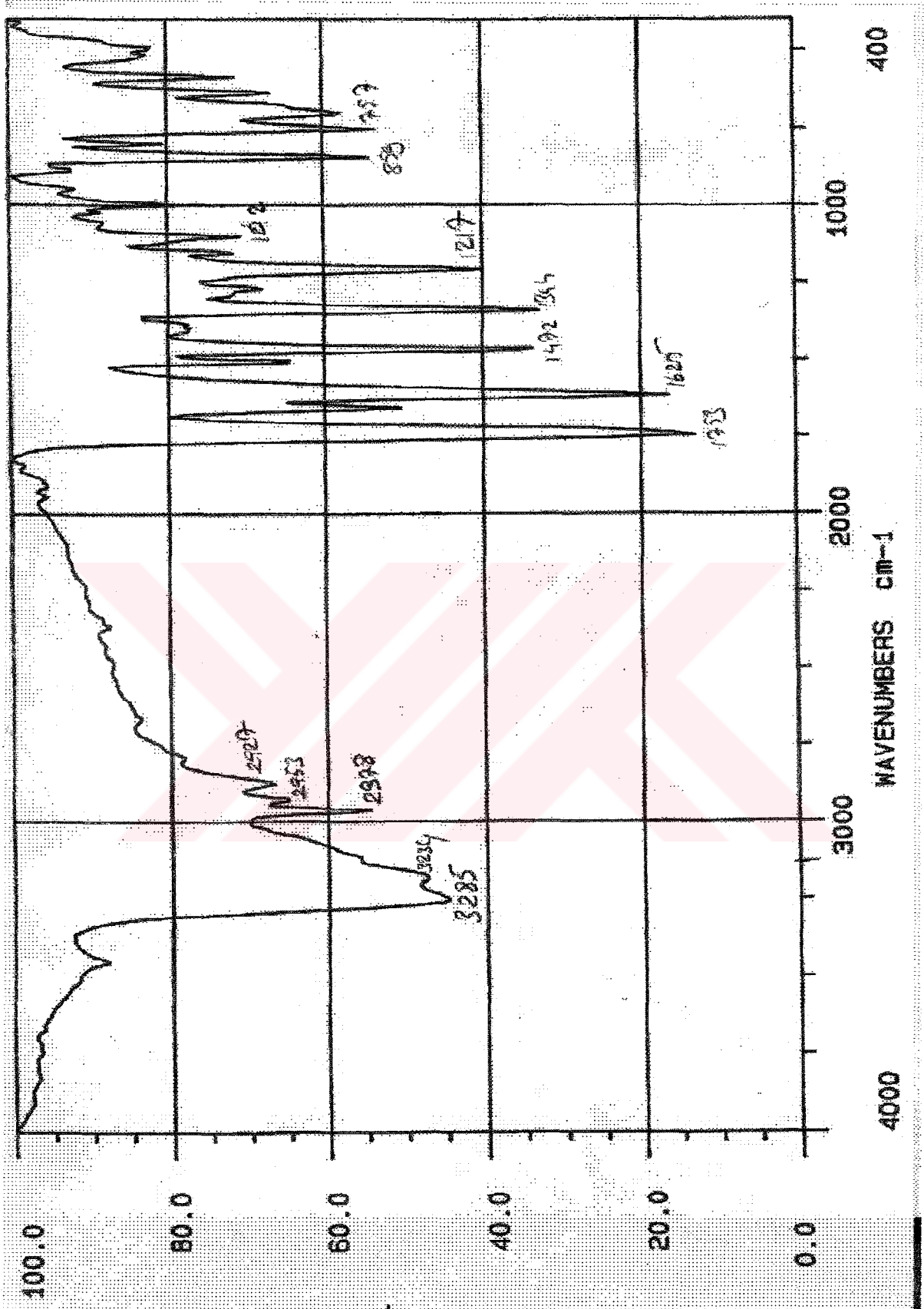
Bileşik	Kimyasal Kayma $\delta$ ( ppm ) ( DMSO )
ISE	1.23 ( m, 3H, CH <sub>3</sub> ) 2.50 ( m, 2H, -CH <sub>2</sub> - ) 6.43-6.65 ( iki simetrik, m, 2H, Arom H ) 7.00-7.40 ( iki m, 6 H, Arom.H ) 10.9 ( s, 1H, NH ) ( Değişebilir )

Çizelge A.4 ISE'nin  $^{13}\text{C}$  NMR Verileri

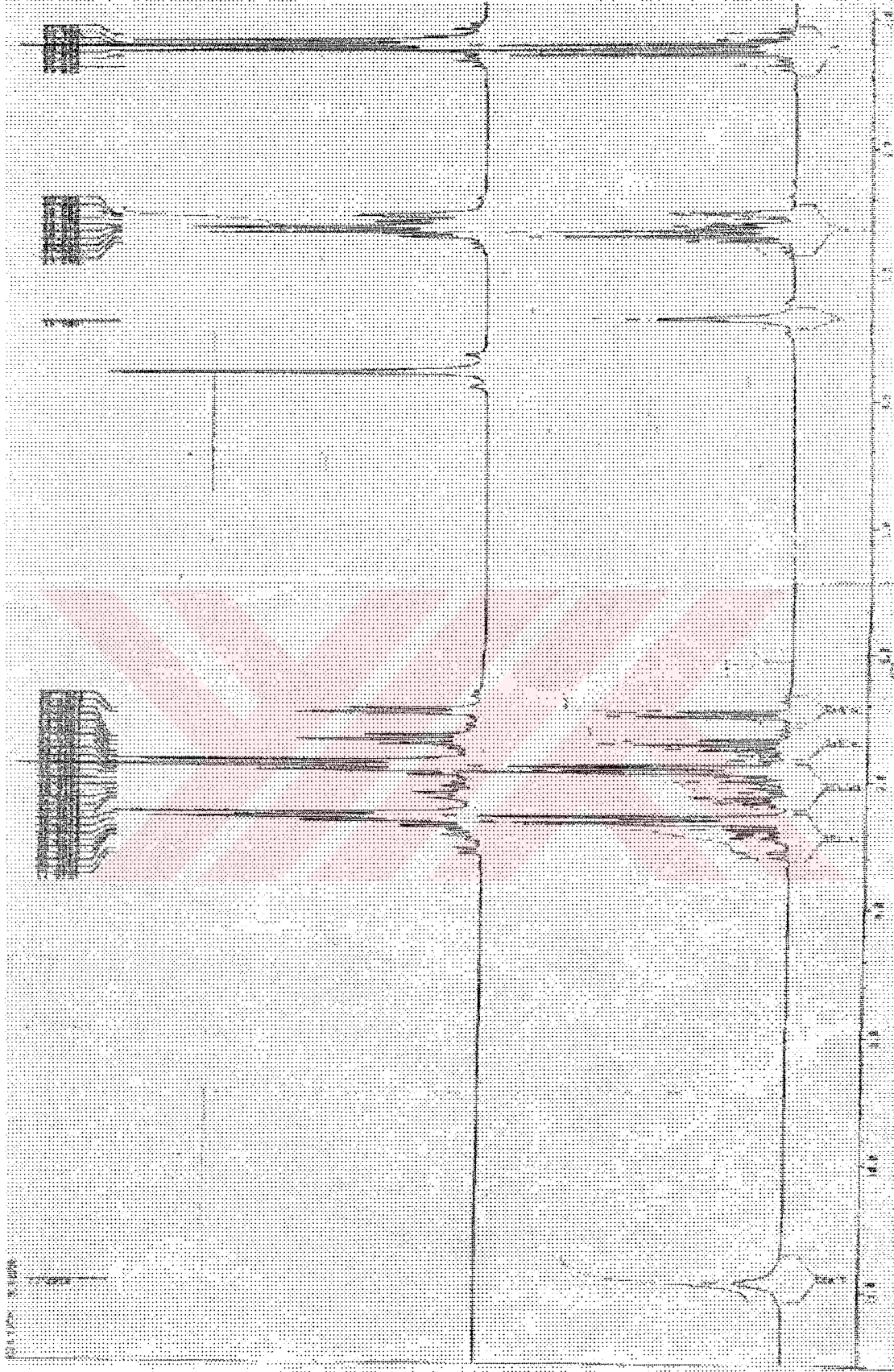
Bileşik	Kimyasal Kayma $\delta$ ( ppm )
( ISE )	15.57 ( -CH <sub>3</sub> ) 27.63 ( -CH <sub>2</sub> - ) 115.28, 117.45, 119.74, 122.53, 125.15, 127.49, 128.73, 134.26, 140.56, 146.82, 148.01 ( benzenoid ve indol C zincirleri ) 154.65 ( C=O ) 163.58 ( C=O )

Çizelge A.5 ISE'nin Organik Çözücülerdeki Elektronik Spektrum Verileri (  $\lambda_{\text{max}}$  / nm )

Ligand	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	( CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Dietilether	1,4-dioxane	CCl <sub>4</sub>	DMF
ISE	248, 296, 415	250, 297, 411	422	249, 292, 423	249, 292, 414	261, 297, 437	329



Şekil 3.1 ISE'nin IR Spektrumu



Şekil 3.2 ISE'nin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

### 3.2. POTANSİYOMETRİK ÖLÇÜMLER

Ligandın protonasyon ve komplekslerin stabilite sabitlerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon deneyleri yapılmıştır.

#### 3.2.1. Kullanılan Aletler

- Deneyler  $25 \pm 0,1$  °C de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, Grant W14 model termostatlı su banyosu ile sabit tutulmuştur.
- pH ölçümleri için Metrohm ( 6.0204.000 ) kombine cam elektrot ve Metrohm E-510 model pH metre kullanılmıştır.
- Titrant ilavesi 0.01 ml hassasiyetle Metrohm E 415 multi dosimat ile yapılmıştır.
- Reaksiyonlar Metrohm model su ceketli titrasyon kabında gerçekleştirilmiştir.
- Titrasyon boyunca çözeltinin karıştırılması için, magnetik karıştırıcı kullanılmıştır.
- Azot gazı Habaş, İstanbul firmasından alınmıştır. % 99.99 saflıktadır. Çözeltiye gönderilmeden önce sodyum hidroksit çözeltisinden geçirilmiştir.

#### 3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

- 0.1M HClO<sub>4</sub> : Merck % 70-72'lık HClO<sub>4</sub>'den hazırlanmıştır.
- 0.1M NaClO<sub>4</sub> : Riedel NaClO<sub>4</sub>'den hazırlanmıştır.
- 0.01M Metal Çözeltileri : Analitik saflıktaki FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O tuzlarından hazırlanmıştır.
- 0.1 M NaOH : Merck NaOH den hazırlanmıştır.
- Tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında bidistile su kullanılmış, deneylerden önce kaynatılarak karbondioksit giderilmiştir.
- pH:4 ve pH:7 Tampon Çözeltileri : Merck firmasından alınmıştır. Sırasıyla, sitrik asit-NaOH-HCl ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NaHPO<sub>4</sub> sistemlerinden oluşmaktadır.
- 10<sup>-2</sup> M Ligand Çözeltisi : Uygun miktarda ISE'nin alkol, aseton ve dioksanda çözülmesiyle hazırlanmıştır.

### 3.2.3. pH Titrasyonları

Deneyleer 25 ±0,1 °C de ve 0,1 M ( NaClO<sub>4</sub>) iyonik güçte gerçekleştirilmiştir. Potansiyometrik çalışmalarda , ligandların ve özellikle metal komplekslerinin sudaki çözünürlüklerinin çok az olmasından dolayı hacimce %75, 50, 25 oranında etanol-su (v/v), aseton-su (v/v) ve dioksan-su (v/v) çözeltilerinde yapılmış ve etanol-su 50 % ( v/v ) çözücü sistemi seçilmiştir.

Protanasyon sabiti tayini için dioksan-su, aseton-su ve alkol-su ortamında, kompleks oluşum sabitleri ise %50 alkol-su ortamında çalışıldı.

Ligand metallerle metal / ligand oranı 1 / 1 olacak şekilde kompleksler oluşturmaktadır ve metalin koordinasyon sayısı, ortamdaki diğer iyonlar tarafından tamamlanmaktadır.

Bu çalışmada pH metre pH=4 ve pH=7 tamponlarıyla kalibre edilmiştir.

Titrasyon A : 5ml 0.1M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi ve 2.5ml 0.1M HClO<sub>4</sub> karıştırılarak 17.5 ml su ve 25 ml etanol ile 50 ml'ye tamamlanmış, 0.1 M NaOH ile 0.1ml'lik artışlarla titre edilerek pH değişimleri kaydedilmiştir.

Titrasyon B : 5ml 0.1M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi , 2.5ml 0.1M HClO<sub>4</sub> ve 5ml 0.01M ligand çözeltisi karıştırılarak 17.5 ml su ve 20 ml etanol ile 50 ml'ye tamamlanmış, 0.1 M NaOH ile 0.1ml'lik artışlarla titre edilerek pH değişimleri kaydedilmiştir.

Titrasyon C: 5ml 0.1M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi , 2.5ml 0.1M HClO<sub>4</sub> , 5ml 0.01M ligand ve 5 ml 0.01 M Metal çözeltisi karıştırılarak 12.5 ml su ve 20 ml etanol ile 50 ml'ye tamamlanmış, 0.1 M NaOH ile 0.1ml'lik artışlarla titre edilerek pH değişimleri kaydedilmiştir.

Bu titrasyonlara ait veriler Şekil 3 3-13 ve Çizelge B 19-27'de verilmiştir.

### 3.2.4. Protonlanma ve Oluşum Sabitlerinin Tayini

Protonlanma ve metal kompleksleri oluşum sabitlerinin saptanmasında TITFIT bilgisayar programı kullanılmıştır. Deneyleer 25 +0.1 °C de 0.1 M ( NaClO<sub>4</sub> ) iyonik güçte yapılmıştır.

Yapılan ön denemelerde, HClO<sub>4</sub>, ligand ve metal için uygun başlangıç derişimlerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Toplam hacim 50 ml olmak üzere, HClO<sub>4</sub> ve ligandın başlangıç derişimleri sırasıyla, 0,1M ile 4.10<sup>-3</sup>, 10<sup>-3</sup> ve 10<sup>-2</sup> M olarak seçilmiştir. Titrasyon eğrilerinin daha iyi ayrılmasını sağlamak ve metal kompleksleri incelenirken komplekslerin çökmesini önlemek yada azaltmak amacı ile 10<sup>-2</sup> M ligand derişimi ile çalışılmıştır. Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, ligandların ve özellikle metal komplekslerinin sudaki çözünürlükleri çok

azdır. Bu nedenle aseton-su, dioksan-su ve alkol-su çözücü sistemleri seçilmiştir. Protonlama sabitleri hacimce %75, 50, 25 oranında etanol-su (v/v), aseton-su (v/v) ve dioksan-su (v/v) çözeltilerinde yapılmıştır.

#### 3.2.4.1. ISE'nin Protonlanma Sabitlerinin Saptanması ve Çözücü Etkisi

Deneyle hacimce % 75, 50, 25 oranında alkol, dioksan ve aseton içeren çözeltilerde yapılmıştır. Sabitler,  $\text{HClO}_4$  ( Titrasyon A ) ve  $\text{HClO}_4 + \text{ISE}$  ( Titrasyon B ) içeren çözeltilerin 0.1 M NaOH çözeltisiyle titrasyonundan elde edilen pH değerlerinden, TITFIT bilgisayar programıyla hesaplanmıştır.  $\text{HClO}_4$ , ligand ve çözücü miktarları Çizelge B 1-27 de gösterilmektedir.

Çözücü yüzdesinin protonlanma sabiti üzerine etkisini incelediğimizde protonlanma sabiti

( Çizelge 28-30 ),

Aseton-su sisteminde 1.protonlanma sabiti, sırasıyla aseton yüzdesi %25, 50 ve 75 arttığı zaman 4.86, 10.52 ve 8.14, 2. protonlanma sabiti ise 7.32, 14.58 ve 10.85 olarak hesaplanmıştır.

Dioksan-su sisteminde dioksan yüzdesinin artmasıyla 1. protonlanma sabiti 10.39, 10.04 ve 9.03 olarak, 2. protonlanma sabiti ise 13.22, 14.93 ve 11.34 olarak saptanmıştır.

Alkol-su çözücü sisteminde ise alkol yüzdesinin artmasıyla 1. protonlanma sabiti 5.08, 8.03 ve 7.74 olarak, 2.protonlanma sabiti ise 13.41, 13.16 ve 11.05 olarak saptanmıştır.

En uygun çözücü sistemi %50 etanol-su sistemi uygunluğunun daha iyi olması nedeni ile seçilmiştir.

Şekil 3.3-13 karışımlara ait titrasyon eğrilerini göstermektedir.

Çizelge B.28-31'de ise TITFIT ile hesaplanan protonlanma sabitleri verilmektedir.

#### 3.2.4.2. ISE-Metal Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Saptanması

Bu bölümde, ISE'nin 4. ve 5. periyot geçiş metallerinden Fe(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cd(II) ve Zn(II) ile verdiği kompleks türlere ait oluşum sabitleri hesaplanmaktadır.

Deneyle hacimce %50 alkollü ortamda yapılmıştır.  $\text{HClO}_4$ , ligand ve metal iyonu içeren karışımlar 0.1 M NaOH ile titre edilmiştir. TITFIT programıyla metal kompleks türlerine ait en uygun sabitler hesaplanmıştır.

Ortamda kompleksleşmeye girmeyen metal iyonu kalmaması, dolayısıyla metal hidroksitlerin çökmemesi amacıyla, metal : ligand oranı 1 : 1 olarak seçilmiştir.

### **3.2.5. Komplekslerin Derişimlerinin pH ile Değişiminin İncelenmesi**

Bu bölümde L, HL, H<sub>2</sub>L ligand türlerinin ve ML, ML<sub>2</sub>, MLH metal-ligand kompleks türlerinin var oldukları pH bölgeleri belirlenmiştir. Bunun için TITFIT programıyla elde edilen sabitler ve yine bu program tarafından hesaplanan komplekslerin derişimlerine göre dağılım eğrileri çizilmiştir.

Şekil 3.14-22'de ISE için ligand ve metal-ligand kompleks türlerinin pH'ya göre dağılımları gösterilmektedir.

Protonlanma ve metal kompleksleri oluşum sabitlerinin saptanmasında TITFIT bilgisayar programı kullanılmıştır ( Andreas vd., 1982 ).

Çizelge B.28-31'de ise protonasyon ve kompleks oluşum sabitlerine ait değerler verilmiştir.

Çizelge B.1 %25 alkol-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> : 5ml, Etanol:12.5ml, Su: 30ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Etanol:7.5ml, Su:30ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,317	2,422
0,1	2,332	2,437
0,2	2,353	2,456
0,3	2,371	2,479
0,4	2,391	2,504
0,5	2,412	2,53
0,6	2,436	2,557
0,7	2,459	2,589
0,8	2,487	2,622
0,9	2,512	2,659
1	2,544	2,701
1,1	2,574	2,747
1,2	2,606	2,795
1,3	2,642	2,855
1,4	2,683	2,922
1,5	2,726	3,006
1,6	2,774	3,092
1,7	2,828	3,21
1,8	2,888	3,375
1,9	2,958	3,594
2	3,042	3,92
2,1	3,147	4,325
2,2	3,282	4,719
2,3	3,469	5,045
2,4	3,814	5,44
2,5	4,916	6,211
2,6	6,895	7,39
2,7	9,541	8,672
2,8	10,812	9,809
2,9	11,059	10,305
3	11,183	10,511
3,1	11,282	10,687
3,2	11,362	10,805
3,3	11,431	10,912
3,4	11,492	11,013
3,5	11,543	11,093
3,6	11,578	11,169
3,7		
3,8	11,662	11,289
3,9		
4	11,725	11,388

Çizelge B.2 %25 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Etanol:7.5ml, Su:25ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,427
0,1	2,448
0,2	2,468
0,3	2,49
0,4	2,516
0,5	2,545
0,6	2,573
0,7	2,606
0,8	2,639
0,9	2,683
1	2,726
1,1	2,773
1,2	2,828
1,3	2,891
1,4	2,964
1,5	3,043
1,6	3,144
1,7	3,285
1,8	3,464
1,9	3,727
2	4,1
2,1	4,475
2,2	4,793
2,3	5,021
2,4	5,268
2,5	5,595
2,6	5,694
2,7	5,728
2,8	5,776
2,9	5,831
3	5,966
3,1	6,074
3,2	6,249
3,3	6,673
3,4	7,997
3,5	9,307
3,6	10,157
3,7	10,395
3,8	10,599
3,9	
4	10,87

Çizelge B.3 %25 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Etanol:7.5ml, Su:25ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,476
0,1	2,486
0,2	2,504
0,3	2,531
0,4	2,543
0,5	2,579
0,6	2,605
0,7	2,644
0,8	2,68
0,9	2,717
1	2,766
1,1	2,814
1,2	2,859
1,3	2,924
1,4	2,981
1,5	3,092
1,6	3,21
1,7	3,337
1,8	3,532
1,9	3,829
2	4,214
2,1	4,531
2,2	4,854
2,3	5,178
2,4	5,617
2,5	6,08
2,6	6,497
2,7	6,907
2,8	7,409
2,9	7,795
3	7,91
3,1	8,131
3,2	8,23
3,3	8,487
3,4	8,562
3,5	8,821
3,6	9,128
3,7	9,582
3,8	9,92
3,9	10,134
4	10,341

Çizelge B.4 %25 dioksan-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> : 5ml, Dioksan:12.5ml, Su: 30ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Dioksan:7.5ml, Su:30ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,215	2,327
0,1	2,238	2,348
0,2	2,257	2,366
0,3	2,281	2,39
0,4	2,302	2,417
0,5	2,326	2,448
0,6	2,346	2,476
0,7	2,37	2,506
0,8	2,401	2,543
0,9	2,43	2,58
1	2,453	2,624
1,1	2,485	2,669
1,2	2,518	2,72
1,3	2,552	2,778
1,4	2,593	2,843
1,5	2,634	2,921
1,6	2,676	3,011
1,7	2,73	3,127
1,8	2,79	3,273
1,9	2,853	3,468
2	2,934	3,752
2,1	3,038	4,104
2,2	3,154	4,452
2,3	3,315	4,728
2,4	3,533	5,029
2,5	3,905	5,352
2,6	4,682	5,748
2,7	5,51	6,156
2,8	6,364	6,682
2,9	7,248	7,266
3	8,312	7,881
3,1	9,338	8,428
3,2	10,152	8,859
3,3	10,569	9,16
3,4	10,773	9,295
3,5	10,874	9,415
3,6	10,965	9,603
3,7	11,048	9,675
3,8	11,121	9,77
3,9	11,189	9,894
4	11,244	9,998

izelge B.5 %25 dioksan-su ortamında  $\text{HClO}_4$ ,  
SE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait  
trasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Dioksan:7.5ml, Su:25ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,362
0,1	2,378
0,2	2,396
0,3	2,417
0,4	2,444
0,5	2,472
0,6	2,504
0,7	2,537
0,8	2,571
0,9	2,611
1	2,652
1,1	2,701
1,2	2,75
1,3	2,811
1,4	2,878
1,5	2,953
1,6	3,047
1,7	3,163
1,8	3,303
1,9	3,496
2	3,723
2,1	4,041
2,2	4,318
2,3	4,578
2,4	4,787
2,5	4,998
2,6	5,233
2,7	5,431
2,8	5,557
2,9	5,669
3	5,764
3,1	5,839
3,2	5,922
3,3	6,012
3,4	6,117
3,5	6,234
3,6	6,409
3,7	6,689
3,8	7,007
3,9	7,526
4	8,089

Çizelge B.6 %25 dioksan-su ortamında  $\text{HClO}_4$ ,  
ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait  
titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Dioksan:7.5ml, Su:25ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,394
0,1	2,413
0,2	2,434
0,3	2,461
0,4	2,489
0,5	2,518
0,6	2,55
0,7	2,587
0,8	2,623
0,9	2,66
1	2,708
1,1	2,753
1,2	2,807
1,3	2,867
1,4	2,936
1,5	3,009
1,6	3,102
1,7	3,209
1,8	3,343
1,9	3,513
2	3,751
2,1	4,034
2,2	4,332
2,3	4,593
2,4	4,854
2,5	5,128
2,6	5,476
2,7	5,803
2,8	6,128
2,9	6,428
3	6,696
3,1	6,945
3,2	7,24
3,3	7,448
3,4	7,668
3,5	7,867
3,6	8,042
3,7	8,197
3,8	8,339
3,9	8,481
4	8,595

Çizelge B.7 %25 aseton-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> : 5ml, Aseton:12.5ml, Su: 30ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Aseton:7.5ml, Su:30ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,227	2,299
0,1	2,236	2,317
0,2	2,25	2,34
0,3	2,264	2,364
0,4	2,284	2,391
0,5	2,3	2,421
0,6	2,33	2,452
0,7	2,353	2,488
0,8	2,38	2,529
0,9	2,407	2,571
1	2,44	2,617
1,1	2,475	2,666
1,2	2,507	2,725
1,3	2,544	2,786
1,4	2,584	2,861
1,5	2,632	2,948
1,6	2,681	3,046
1,7	2,736	3,192
1,8	2,801	3,38
1,9	2,874	3,656
2	2,965	4,022
2,1	3,077	4,384
2,2	3,225	4,698
2,3	3,443	5,032
2,4	3,853	5,451
2,5	5,436	5,913
2,6	6,714	7,015
2,7	9,243	8,418
2,8	10,775	10,149
2,9	11,129	10,865
3	11,294	11,054
3,1	11,417	11,196
3,2	11,515	11,309
3,3	11,592	11,3958
3,4	11,656	11,466
3,5	11,718	11,526
3,6	11,772	11,59
3,7	11,859	11,688
3,8		11,771
3,9		11,84
4	11,932	11,896

Çizelge B.8 %25 aseton-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Aseton:7.5ml, Su:25ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,313
0,1	2,336
0,2	2,361
0,3	2,388
0,4	2,417
0,5	2,448
0,6	2,482
0,7	2,52
0,8	2,562
0,9	2,606
1	2,653
1,1	2,706
1,2	2,766
1,3	2,835
1,4	2,918
1,5	3,014
1,6	3,141
1,7	3,308
1,8	3,548
1,9	3,883
2	4,265
2,1	4,549
2,2	4,904
2,3	5,119
2,4	5,408
2,5	5,545
2,6	5,644
2,7	5,712
2,8	5,822
2,9	5,914
3	6,017
3,1	6,129
3,2	6,304
3,3	6,58
3,4	7,025
3,5	8,301
3,6	9,295
3,7	10,136
3,8	10,673
3,9	10,913
4	11,089

Çizelge B.9 %25 aseton-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Aseton:7.5ml, Su:25ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,358
0,1	2,384
0,2	2,41
0,3	2,436
0,4	2,47
0,5	2,499
0,6	2,54
0,7	2,573
0,8	2,614
0,9	2,657
1	2,705
1,1	2,754
1,2	2,82
1,3	2,89
1,4	2,968
1,5	3,065
1,6	3,18
1,7	3,328
1,8	3,53
1,9	3,814
2	4,164
2,1	4,501
2,2	4,818
2,3	5,635
2,4	6,151
2,5	6,463
2,6	6,759
2,7	7,045
2,8	7,378
2,9	7,523
3	7,727
3,1	7,878
3,2	8,148
3,3	8,45
3,4	8,695
3,5	9,263
3,6	10,007
3,7	10,402
3,8	10,61
3,9	10,714
4	11,097

Çizelge B.10 %75 alkol-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> : 5ml, Etanol:37.5ml, Su: 5ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Etanol:32.5ml, Su: 5ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,617	2,727
0,1	2,64	2,749
0,2	2,66	2,776
0,3	2,683	2,799
0,4	2,703	2,828
0,5	2,725	2,854
0,6	2,748	2,899
0,7	2,773	2,923
0,8	2,799	2,955
0,9	2,823	2,992
1	2,855	3,036
1,1	2,886	3,083
1,2	2,919	3,135
1,3	2,954	3,194
1,4	2,994	3,261
1,5	3,037	3,342
1,6	3,083	3,438
1,7	3,138	3,55
1,8	3,198	3,689
1,9	3,268	3,867
2	3,348	4,084
2,1	3,446	4,34
2,2	3,577	4,615
2,3	3,757	4,919
2,4	4,047	5,351
2,5	4,868	6,074
2,6	5,745	6,743
2,7	7,294	7,987
2,8	9,817	9,144
2,9	11,408	10,868
3	12,026	11,298
3,1	12,274	11,48
3,2	12,368	11,64
3,3	12,44	11,792
3,4	12,508	11,93
3,5	12,563	12,05
3,6	12,613	12,149
3,7	12,685	
3,8	12,75	12,31
3,9		
4		12,42

Çizelge B.11 %75 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Etanol:32.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,74
0,1	2,761
0,2	2,782
0,3	2,808
0,4	2,834
0,5	2,862
0,6	2,891
0,7	2,923
0,8	2,958
0,9	2,997
1	3,05
1,1	3,086
1,2	3,143
1,3	3,199
1,4	3,265
1,5	3,345
1,6	3,437
1,7	3,553
1,8	3,7
1,9	3,88
2	4,1
2,1	4,33
2,2	4,565
2,3	4,771
2,4	4,959
2,5	5,083
2,6	5,195
2,7	5,26
2,8	5,359
2,9	5,452
3	5,551
3,1	5,71
3,2	5,97
3,3	6,333
3,4	7,045
3,5	8
3,6	8,98
3,7	9,746
3,8	10,662
3,9	11,02
4	11,22

Çizelge B.12 %75 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Etanol:32.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,795
0,1	2,81
0,2	2,832
0,3	2,859
0,4	2,886
0,5	2,916
0,6	2,95
0,7	2,984
0,8	3,026
0,9	3,0666
1	3,116
1,1	3,17
1,2	3,224
1,3	3,29
1,4	3,361
1,5	3,442
1,6	3,54
1,7	3,647
1,8	3,776
1,9	3,979
2	4,12
2,1	4,326
2,2	4,563
2,3	5,163
2,4	5,778
2,5	6,218
2,6	6,572
2,7	6,874
2,8	7,067
2,9	7,212
3	7,361
3,1	7,535
3,2	7,695
3,3	7,868
3,4	8,361
3,5	8,954
3,6	9,596
3,7	10,424
3,8	
3,9	10,75
4	10,96

Çizelge B.13 %75 dioksan-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> : 5ml, Dioksan:37.5ml, Su: 5ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Dioksan:32.5ml, Su: 5ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,113	2,174
0,1	2,126	2,198
0,2	2,143	2,223
0,3	2,159	2,254
0,4	2,179	2,28
0,5	2,199	2,311
0,6	2,22	2,346
0,7	2,245	2,379
0,8	2,27	2,418
0,9	2,295	2,458
1	2,324	2,5
1,1	2,357	2,551
1,2	2,388	2,602
1,3	2,425	2,662
1,4	2,467	2,733
1,5	2,509	2,811
1,6	2,556	2,904
1,7	2,608	3,014
1,8	2,665	3,149
1,9	2,731	3,315
2	2,807	3,513
2,1	2,907	3,736
2,2	3,028	3,984
2,3	3,198	4,283
2,4	3,49	4,776
2,5	4,823	5,845
2,6	6,043	6,966
2,7	7,997	8,294
2,8	10,246	9,519
2,9	12,079	11,13
3	12,748	12,165
3,1	12,879	12,539
3,2	12,974	12,668
3,3	13,044	12,75
3,4	13,1	12,822
3,5	13,15	12,934
3,6	13,147	13,01
3,7	13,189	13,072
3,8	13,251	13,121
3,9	13,301	
4	13,34	13,163

Çizelge B.14 %75 dioksan-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Dioksan:32.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,191
0,1	2,207
0,2	2,229
0,3	2,25
0,4	2,28
0,5	2,313
0,6	2,341
0,7	2,383
0,8	2,42
0,9	2,46
1	2,504
1,1	2,554
1,2	2,611
1,3	2,674
1,4	2,75
1,5	2,831
1,6	2,935
1,7	3,053
1,8	3,203
1,9	3,376
2	3,587
2,1	3,794
2,2	3,997
2,3	4,207
2,4	4,356
2,5	4,474
2,6	4,579
2,7	4,692
2,8	4,785
2,9	4,897
3	5,023
3,1	5,18
3,2	5,47
3,3	6,23
3,4	6,91
3,5	7,411
3,6	8,022
3,7	9,067
3,8	9,975
3,9	11,034
4	11,907

Çizelge B.15 %75 dioksan-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Dioksan:32.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,254
0,1	2,275
0,2	2,3
0,3	2,329
0,4	2,36
0,5	2,397
0,6	2,437
0,7	2,482
0,8	2,529
0,9	2,578
1	2,633
1,1	2,696
1,2	2,765
1,3	2,841
1,4	2,928
1,5	3,025
1,6	3,133
1,7	3,255
1,8	3,39
1,9	3,533
2	3,688
2,1	3,854
2,2	4,056
2,3	4,303
2,4	4,664
2,5	5,187
2,6	5,734
2,7	6,09
2,8	6,397
2,9	6,632
3	6,814
3,1	6,982
3,2	7,188
3,3	7,435
3,4	7,796
3,5	8,12
3,6	8,675
3,7	9,207
3,8	9,883
3,9	10,528
4	11,249

Çizelge B.16 %75 aseton-su (v/v) ortamında ISE için titrasyon verileri

Titrasyon A		Titrasyon B
HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> : 5ml, Aseton:37.5ml, Su: 5ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Aseton:32.5ml, Su: 5ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,269	2,31
0,1	2,282	2,33
0,2	2,29	2,349
0,3	2,3	2,369
0,4	2,32	2,39
0,5	2,33	2,411
0,6	2,37	2,433
0,7	2,404	2,456
0,8	2,434	2,481
0,9	2,459	2,506
1	2,486	2,533
1,1	2,51	2,561
1,2	2,52	2,591
1,3	2,566	2,622
1,4	2,591	2,655
1,5	2,619	2,68
1,6	2,652	2,73
1,7	2,688	2,77
1,8	2,728	2,84
1,9	2,773	2,863
2	2,823	2,912
2,1	2,878	2,945
2,2	2,942	2,976
2,3	3,014	3,042
2,4	3,101	3,12
2,5	3,207	3,21
2,6	3,352	3,32
2,7	3,548	3,47
2,8	3,89	3,76
2,9	5,535	4,05
3	5,845	4,99
3,1	5,845	5,96
3,2	6,966	6,58
3,3	8,294	6,86
3,4	9,519	8,09
3,5	11,13	11,23
3,6	12,165	11,46
3,7	12,539	12,08
3,8		12,66
3,9	12,679	12,71
4	12,76	12,87

Çizelge B.17 %50 Aseton-su ortamında Asit ve L'in titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Aseton:25ml, Su:17.5ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Aseton:20ml, Su:17.5ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,675	2,769
0,1	2,697	2,828
0,2	2,713	2,85
0,3	2,738	2,913
0,4	2,754	2,923
0,5	2,774	2,939
0,6	2,794	2,998
0,7	2,819	3,012
0,8	2,838	3,056
0,9	2,865	3,08
1	2,89	3,162
1,1	2,919	3,175
1,2	2,939	3,18
1,3	2,973	3,233
1,4	2,982	3,294
1,5	3,043	3,385
1,6	3,093	3,481
1,7	3,135	3,556
1,8	3,168	3,7
1,9	3,238	3,917
2	3,333	4,21
2,1	3,407	4,515
2,2	3,528	4,853
2,3	3,8	4,999
2,4	4,087	5,42
2,5	5,825	5,985
2,6	7,569	7,254
2,7	9,827	8,914
2,8	11,687	11,526
2,9	11,974	11,938
3	12,071	11,965
3,1	12,097	
3,2	12,13	12,064
3,3	12,145	
3,4	12,205	12,133
3,5	12,232	
3,6	12,264	12,191
3,7	12,306	
3,8	12,325	12,224
3,9	12,34	
4	12,381	12,298

Çizelge B.18 %50 Dioksan-su ortamında Asit ve L'in titrasyon verileri

HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Dioksan:25ml, Su:17.5ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Dioksan:20ml, Su:17.5ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,557	2,678
0,1	2,562	2,698
0,2	2,598	2,715
0,3	2,615	2,739
0,4	2,63	2,763
0,5	2,659	2,788
0,6	2,68	2,82
0,7	2,705	2,841
0,8	2,728	2,881
0,9	2,75	2,918
1	2,78	2,956
1,1	2,804	2,998
1,2	2,835	3,045
1,3	2,864	3,103
1,4	2,902	3,161
1,5	2,937	3,237
1,6	2,992	3,324
1,7	3,03	3,435
1,8	3,11	3,581
1,9	3,134	3,758
2	3,204	4,076
2,1	3,276	4,37
2,2	3,393	4,689
2,3	3,514	4,916
2,4	3,725	5,24
2,5	4,163	5,858
2,6	5,48	6,789
2,7	6,638	7,569
2,8	8,582	8,625
2,9	10,251	9,364
3	11,072	9,663
3,1	11,188	9,885
3,2	11,27	10,145
3,3	11,323	10,21
3,4	11,386	10,315
3,5	11,433	10,457
3,6	11,506	10,528
3,7	11,543	10,579
3,8	11,547	10,658
3,9	11,602	10,772
4	11,644	10,852

Çizelge B.19 %50 alkol-su ortamında ISE için titrasyon verileri

Titrasyon A		Titrasyon B
HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Etanol:25ml, Su:17.5ml		HClO <sub>4</sub> : 2.5ml, NaClO <sub>4</sub> :5ml, Etanol:20ml, Su:17.5ml, ISE:5ml
V (ml) NaOH	pH	pH
0	2,565	2,636
0,1	2,595	2,665
0,2	2,615	2,685
0,3	2,632	2,711
0,4	2,655	2,744
0,5	2,673	2,775
0,6	2,7	2,801
0,7	2,718	2,834
0,8	2,75	2,875
0,9	2,778	2,916
1	2,802	2,947
1,1	2,841	2,995
1,2	2,868	3,047
1,3	2,91	3,112
1,4	2,945	3,185
1,5	2,987	3,265
1,6	3,035	3,361
1,7	3,092	3,491
1,8	3,155	3,655
1,9	3,227	3,904
2	3,31	4,242
2,1	3,561	4,599
2,2	3,767	4,947
2,3	4,204	5,307
2,4	5,807	5,805
2,5	9,154	6,485
2,6	11,584	7,812
2,7	12,036	9,346
2,8	12,081	10,031
2,9	12,128	11,445
3	12,184	11,59
3,1	12,234	11,709
3,2	12,29	11,816
3,3	12,334	11,913
3,4	12,379	11,984
3,5	12,41	12,052
3,6	12,449	12,131
3,7	12,481	12,14
3,8	12,512	12,228
3,9	12,54	12,274
4	12,582	12,313

Çizelge B.20 %50 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Zn (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

Titrasyon C	
$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Etanol:20ml, Su:12.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,878
0,1	2,953
0,2	3,008
0,3	3,07
0,4	3,131
0,5	3,206
0,6	3,29
0,7	3,389
0,8	3,531
0,9	3,713
1	3,956
1,1	4,223
1,2	4,483
1,3	4,702
1,4	4,899
1,5	5,059
1,6	5,211
1,7	5,364
1,8	5,492
1,9	5,649
2	5,775
2,1	5,921
2,2	6,09
2,3	6,277
2,4	6,471
2,5	6,675
2,6	6,864
2,7	7,02
2,8	7,077
2,9	7,16
3	7,216
3,1	7,329
3,2	7,414
3,3	7,529
3,4	8,003
3,5	8,244
3,6	9,08
3,7	10,181
3,8	10,999
3,9	11,204
4	11,354

Çizelge B.21 %50 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Mn (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

Titrasyon C	
$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Etanol:20ml, Su:12.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,609
0,1	2,658
0,2	2,683
0,3	2,705
0,4	2,724
0,5	2,758
0,6	2,786
0,7	2,82
0,8	2,855
0,9	2,894
1	2,936
1,1	2,984
1,2	3,037
1,3	3,089
1,4	3,155
1,5	3,23
1,6	3,339
1,7	3,467
1,8	3,613
1,9	3,823
2	4,11
2,1	4,487
2,2	4,807
2,3	5,235
2,4	5,623
2,5	6,072
2,6	6,508
2,7	6,858
2,8	7,158
2,9	7,477
3	7,73
3,1	7,91
3,2	8,189
3,3	8,514
3,4	8,874
3,5	9,253
3,6	10,066
3,7	10,638
3,8	10,848
3,9	11,057
4	11,148

Çizelge B.22 %50 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cd (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

Titrasyon C	
$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Etanol:20ml, Su:12.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,912
0,1	2,976
0,2	3,02
0,3	3,074
0,4	3,149
0,5	3,207
0,6	3,306
0,7	3,394
0,8	3,521
0,9	3,713
1	3,936
1,1	4,239
1,2	4,53
1,3	4,735
1,4	4,862
1,5	5,091
1,6	5,159
1,7	5,3
1,8	5,429
1,9	5,593
2	5,752
2,1	5,881
2,2	5,999
2,3	6,271
2,4	6,528
2,5	6,751
2,6	7,186
2,7	7,363
2,8	7,636
2,9	7,882
3	8,104
3,1	8,335
3,2	8,629
3,3	8,782
3,4	9,25
3,5	9,775
3,6	10,58
3,7	11,271
3,8	11,391
3,9	11,543
4	11,865

Çizelge B.23 %50 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Fe (III) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

Titrasyon C	
$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Etanol:20ml, Su:12.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,455
0,1	2,462
0,2	2,48
0,3	2,494
0,4	2,51
0,5	2,529
0,6	2,548
0,7	2,567
0,8	2,588
0,9	2,605
1	2,636
1,1	2,65
1,2	2,668
1,3	2,69
1,4	2,716
1,5	2,742
1,6	2,768
1,7	2,792
1,8	2,821
1,9	2,852
2	2,886
2,1	2,921
2,2	2,969
2,3	2,994
2,4	3,042
2,5	3,082
2,6	3,152
2,7	3,195
2,8	3,229
2,9	3,331
3	3,44
3,1	3,523
3,2	3,668
3,3	3,865
3,4	4,186
3,5	4,513
3,6	4,889
3,7	5,12
3,8	5,489
3,9	6,047
4	6,569

Çizelge B.24 %50 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cu (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

Titrasyon C	
$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Etanol:20ml, Su:12.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,686
0,1	2,731
0,2	2,758
0,3	2,779
0,4	2,802
0,5	2,831
0,6	2,861
0,7	2,888
0,8	2,926
0,9	2,964
1	3,009
1,1	3,061
1,2	3,115
1,3	3,181
1,4	3,26
1,5	3,352
1,6	3,474
1,7	3,623
1,8	3,831
1,9	4,134
2	4,455
2,1	4,757
2,2	5,053
2,3	5,339
2,4	5,66
2,5	5,913
2,6	6,016
2,7	6,133
2,8	6,201
2,9	6,273
3	6,382
3,1	6,48
3,2	6,652
3,3	6,873
3,4	7,919
3,5	9,247
3,6	10,711
3,7	11,283
3,8	11,486
3,9	11,621
4	11,711

Çizelge B.25 %50 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Ni (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

Titrasyon C	
$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Etanol:20ml, Su:12.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,703
0,1	2,676
0,2	2,676
0,3	2,688
0,4	2,708
0,5	2,739
0,6	2,769
0,7	2,804
0,8	2,843
0,9	2,89
1	2,939
1,1	2,99
1,2	3,054
1,3	3,128
1,4	3,214
1,5	3,312
1,6	3,426
1,7	3,585
1,8	3,794
1,9	4,067
2	4,379
2,1	4,665
2,2	4,991
2,3	5,386
2,4	5,879
2,5	6,334
2,6	6,731
2,7	7,034
2,8	7,25
2,9	7,431
3	7,612
3,1	7,819
3,2	8,019
3,3	8,291
3,4	8,82
3,5	9,762
3,6	10,639
3,7	11,005
3,8	11,219
3,9	11,373
4	11,504

Çizelge B.26 %50 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Co (II) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

Titrasyon C	
$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Etanol:20ml, Su:12.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,683
0,1	2,71
0,2	2,733
0,3	2,737
0,4	2,772
0,5	2,784
0,6	2,813
0,7	2,847
0,8	2,882
0,9	2,907
1	2,953
1,1	2,99
1,2	3,056
1,3	3,089
1,4	3,169
1,5	3,258
1,6	3,359
1,7	3,458
1,8	3,611
1,9	3,828
2	4,13
2,1	4,468
2,2	4,801
2,3	5,122
2,4	5,518
2,5	6,001
2,6	6,624
2,7	7,017
2,8	7,231
2,9	7,427
3	7,583
3,1	7,701
3,2	7,952
3,3	8,107
3,4	8,358
3,5	8,659
3,6	9,443
3,7	10,469
3,8	10,933
3,9	11,179
4	11,314

Çizelge B.27 %50 alkol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cr (III) içeren çözeltilere ait titrasyon verileri

Titrasyon C	
$\text{HClO}_4$ : 2.5ml, $\text{NaClO}_4$ :5ml, Etanol:20ml, Su:12.5ml, ISE:5ml Metal: 5ml	
V (ml) NaOH	pH
0	2,566
0,1	2,604
0,2	2,644
0,3	2,657
0,4	2,692
0,5	2,728
0,6	2,742
0,7	2,781
0,8	2,844
0,9	2,852
1	2,905
1,1	2,951
1,2	2,974
1,3	3,051
1,4	3,168
1,5	3,219
1,6	3,259
1,7	3,453
1,8	3,489
1,9	3,607
2	3,86
2,1	4,134
2,2	4,21
2,3	4,265
2,4	4,609
2,5	4,85
2,6	5,252
2,7	5,508
2,8	5,615
2,9	5,619
3	5,791
3,1	6,024
3,2	6,129
3,3	6,41
3,4	6,516
3,5	6,534
3,6	6,706
3,7	6,765
3,8	6,886
3,9	7,265
4	8,726

Çizelge B.28 % 25 çözücü sistemindeki Protonasyon ve oluşum sabitleri.  $T_M = 0.01M$ ,  $T_L = 0.01M$ ,  $\log \beta =$  iki ölçüm için alınan ortalama değer ;  $\Delta =$  standart sapma

Çözücü sistemi (% 25 v/v)	Metal iyon	Türler	$\log \beta$	$\Delta$
Etanol-Su	$Cu^{+2}$	CuL	5.56	0.00255
		CuHL	8.7	0.00255
	$Ni^{+2}$	NiL	7.89	0.00528
		NiHL	11.00	0.00528
Aseton-Su	$Cu^{+2}$	CuL	9.78	0.0396
		CuHL	15.20	0.0396
	$Ni^{+2}$	NiL	9.78	0.0395
		NiHL	15.20	0.0395
Dioksan-Su	$Cu^{+2}$	CuL	5.69	0.00934
		CuHL	8.31	0.00959
	$Ni^{+2}$	NiL	5.27	0.0141
		NiHL	7.66	0.0142

Çizelge B.29 % 75 çözücü sistemindeki Protonasyon ve oluşum sabitleri.  $T_M = 0.01M$ ,  $T_L = 0.01M$ ,  $\log \beta =$  iki ölçüm için alınan ortalama değer ;  $\Delta =$  standart sapma

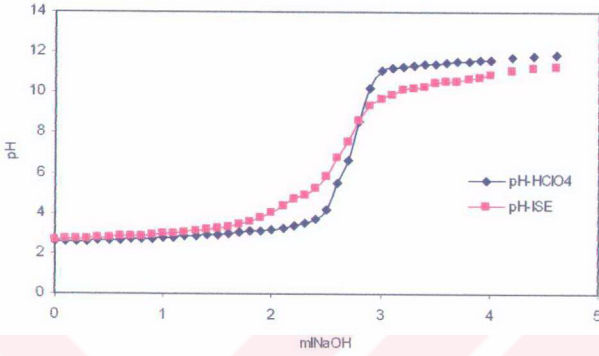
Çözücü sistemi (% 75 v/v)	Metal iyon	Türler	$\log \beta$	$\Delta$
Etanol-Su	$Cu^{+2}$	CuL	5.08	0.016
		CuHL	10.02	0.016
	$Ni^{+2}$	NiL	3.13	0.0154
		NiHL	9.82	0.0154
Aseton_su	$Cu^{+2}$	CuL	6.98	0.0136
		CuHL	11.64	0.0136
	$Ni^{+2}$	NiL	5.81	0.0206
		NiHL	7.63	0.0207

Çizelge B.30 Değişik oranlarda aseton, dioksan ve alkol içeren çözeltilerde 25<sup>0</sup>C de ISE için bulunan protonlanma sabitleri. TM=0.01M, TL=0.01M, logβ=iki ölçüm için alınan ortalama değer, Δ= standart sapma.

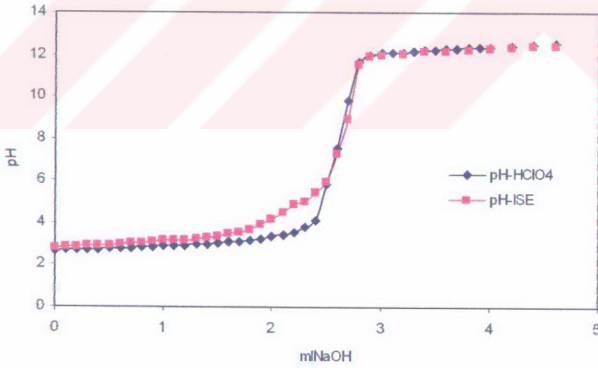
<b>Çözücü sistemi ( % 75 v/v )</b>	<b>Türler</b>	<b>logβ</b>	<b>Δ</b>
Aseton-su	HL	8.14	0.0078
	H <sub>2</sub> L	10.85	0.0078
Dioksan-su	HL	9.03	0.028
	H <sub>2</sub> L	11.13	0.028
Etanol-su	HL	7.74	0.0172
	H <sub>2</sub> L	11.045	0.0172
<b>Çözücü sistemi ( % 50 v/v )</b>	<b>Türler</b>	<b>logβ</b>	<b>Δ</b>
Aseton-su	HL	10.52	0.025
	H <sub>2</sub> L	14.58	0.025
Dioksan-su	HL	10.04	0.1073
	H <sub>2</sub> L	14.93	0.1670
Etanol-su	HL	8.03	0.017
	H <sub>2</sub> L	13.16	0.017
<b>Çözücü sistemi ( % 25 v/v )</b>	<b>Türler</b>	<b>logβ</b>	<b>Δ</b>
Aseton-su	HL	4.86	0.0104
	H <sub>2</sub> L	7.33	0.0105
Dioksan-su	HL	10.39	0.0134
	H <sub>2</sub> L	13.22	0.0135
Etanol-su	HL	5.084	0.021
	H <sub>2</sub> L	13.41	0.021

Çizelge B.31 %50 etanol-su içeren çözeltide protonasyon ve oluşum sabitleri.  $T_M = 0.01M$ ,  
 $T_L = 0.01M$ ,  $\log \beta$ = iki ölçüm için alınan ortalama değer ;  $\Delta$  = standart sapma

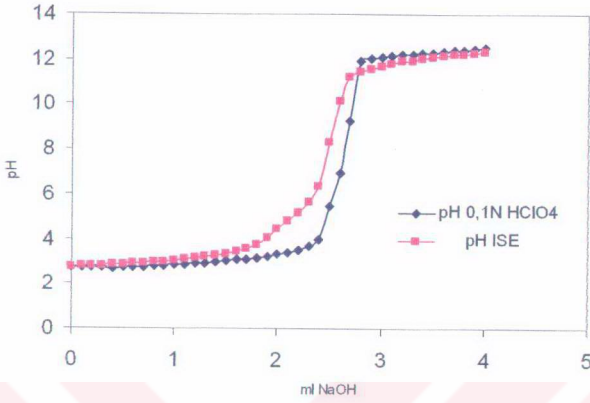
Metal iyon	Türler	$\log \beta$	$\Delta$
$H^+$	HL	8.03	0.017
	$H_2L$	13.16	0.017
$Cu^{+2}$	CuL	6.05	0.016
	CuHL	12.40	0.016
$Ni^{+2}$	NiL	9.50	0.029
	NiHL	13.00	0.029
$Co^{+2}$	CoL	6.50	0.015
	CoHL	12.40	0.015
$Mn^{+2}$	MnL	6.70	0.001
	MnHL	12.02	0.001
$Cd^{+2}$	CdL	5.80	0.014
	CdHL	12.20	0.014
$Zn^{+2}$	ZnL	5.71	0.014
	ZnHL	12.60	0.014
$Cr^{+3}$	CrL	7.00	0.018
	CrHL	13.00	0.018
$Fe^{+3}$	FeL	10.00	0.007



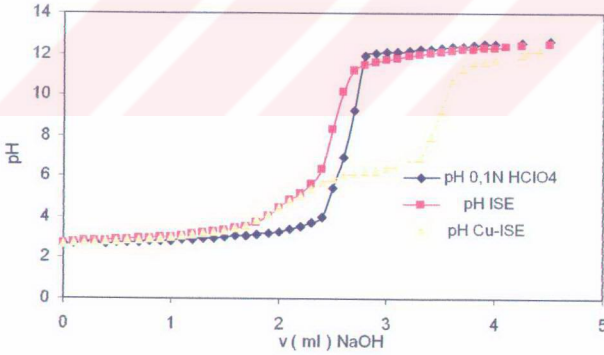
Şekil 3.3 %50 Dioksanlı çözeltide HClO<sub>4</sub> ve ISE içeren çözeltinin 0.1N NaOH ile titrasyon eğrisi.



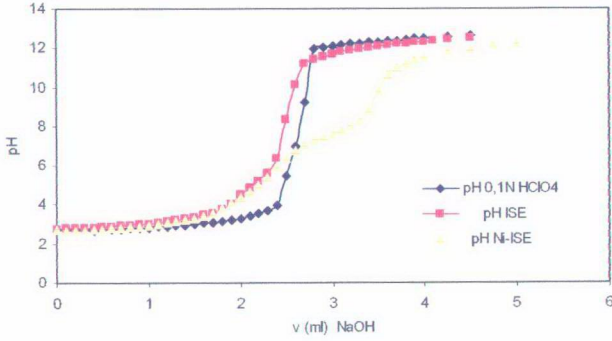
Şekil 3.4 %50 Asetonlu çözeltide HClO<sub>4</sub> ve ISE içeren çözeltinin 0.1N NaOH ile titrasyon eğrisi.



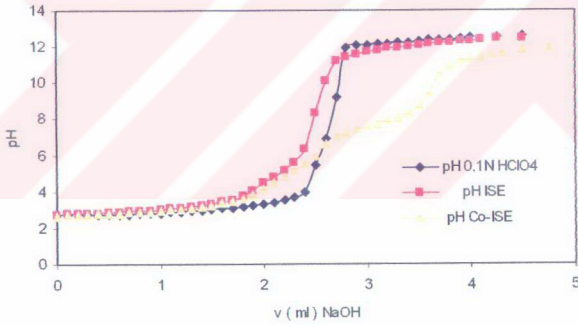
Şekil 3.5 %50 Alkollü çözeltilde  $\text{HClO}_4$  ve ISE içeren çözeltinin 0.1N NaOH ile titrasyon eğrisi.



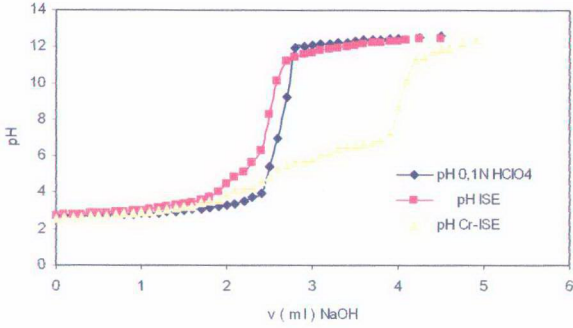
Şekil 3.6 %50 (v/v) etanol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Cu (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.



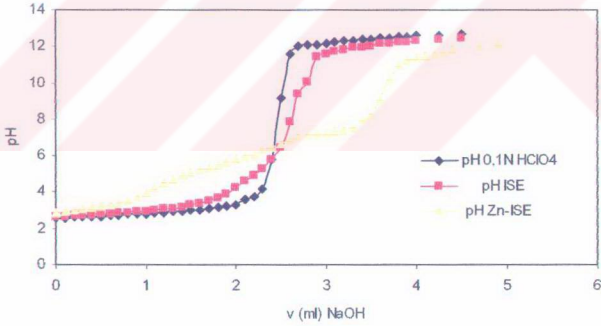
Şekil 3.7 %50 (v/v) etanol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Ni (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.



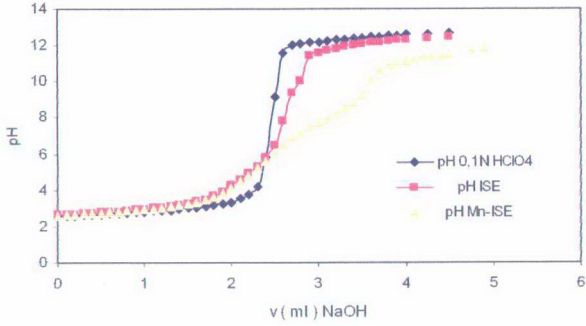
Şekil 3.8 %50 (v/v) etanol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Co (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.



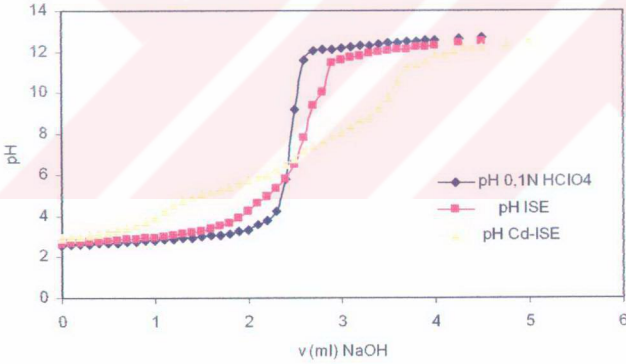
Şekil 3.9 %50 (v/v) etanol-su ortamında HClO<sub>4</sub>, ISE ve Cr (III) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.



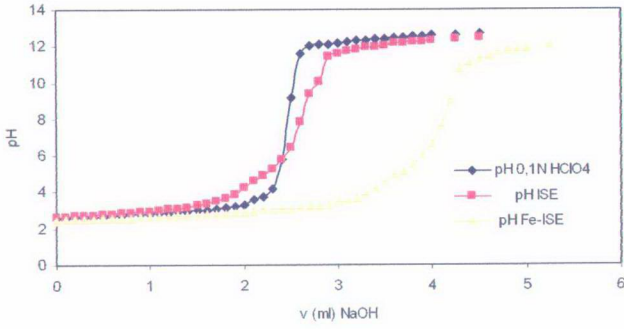
Şekil 3.10 %50 (v/v) etanol-su ortamında HClO<sub>4</sub>, ISE ve Zn (II) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.



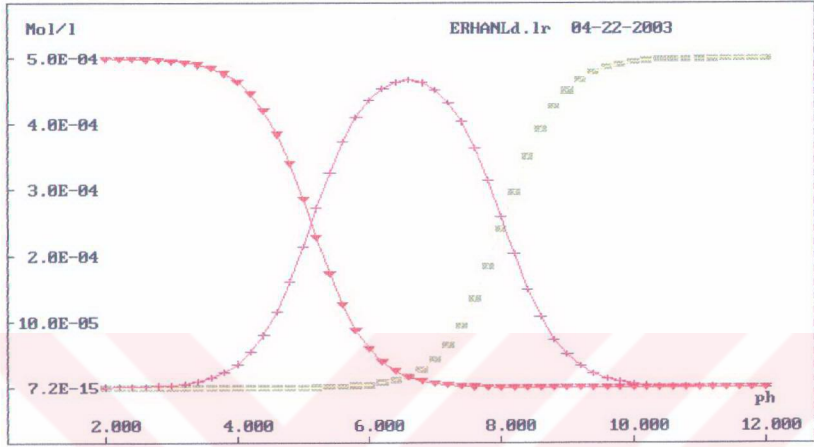
Şekil 3.11 %50 (v/v) etanol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve  $\text{Mn(II)}$  iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi



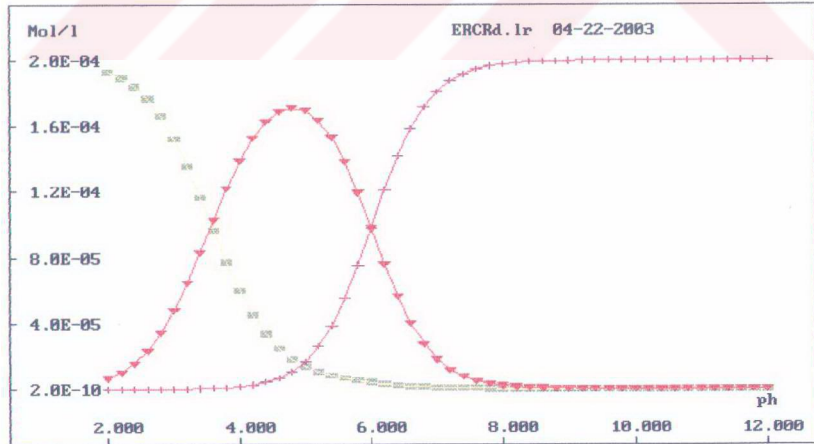
Şekil 3.12 %50 (v/v) etanol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve  $\text{Cd(II)}$  iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.



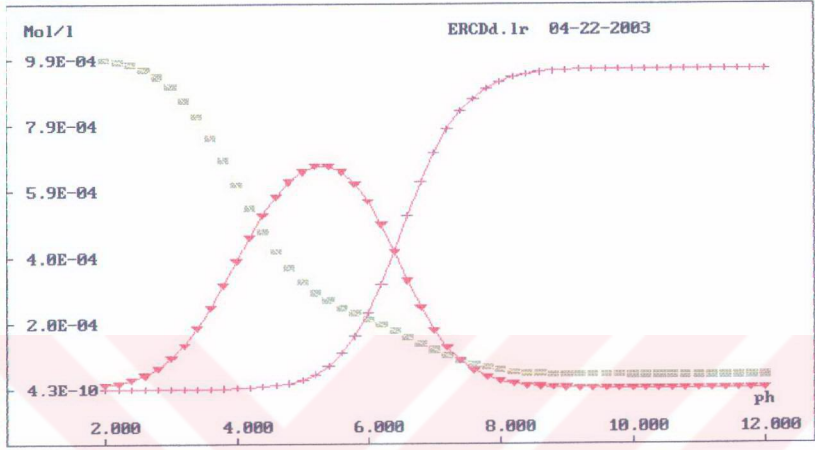
Şekil 3.13 %50 (v/v) etanol-su ortamında  $\text{HClO}_4$ , ISE ve Fe (III) iyonu içeren çözeltinin 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisi.



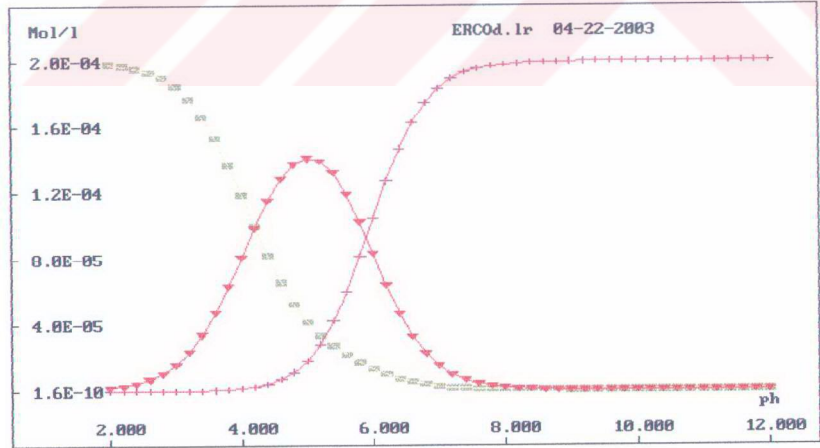
Şekil 3.14 HL türleri için derişim-pH değişimi  
(+++ : MeLH, ■■■ : MeL, ▼▼▼ : L<sup>-</sup>)



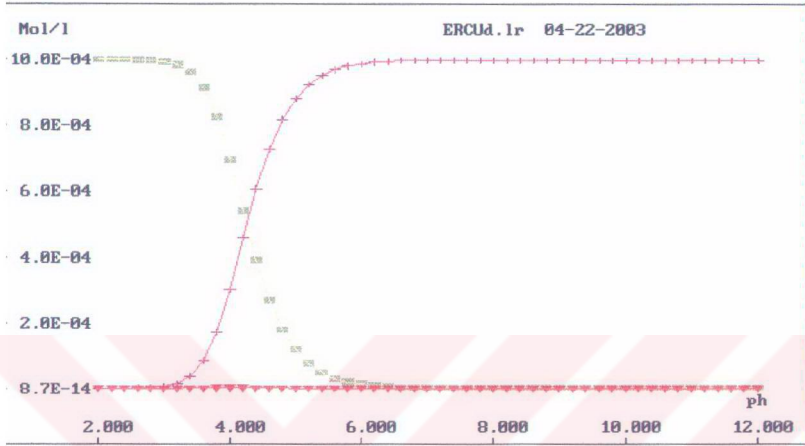
Şekil 3.15 ISE-Cr (III) kompleks türleri için derişim-pH değişimi  
( ▼▼▼ : MeLH, +++ : MeL, ■■■ : L<sup>-</sup> )



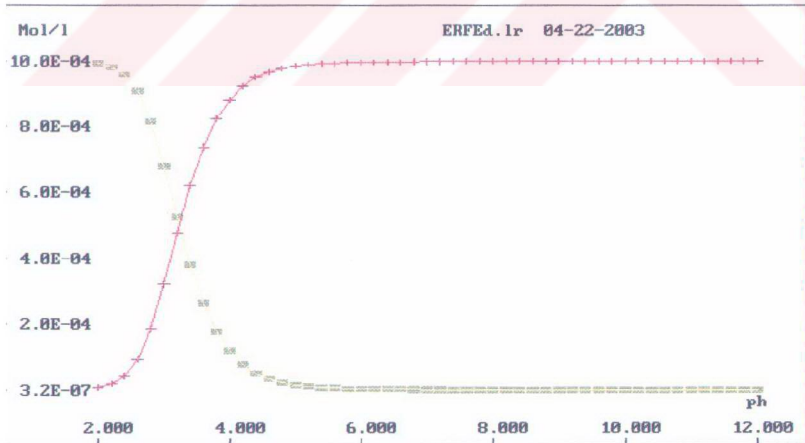
Şekil 3.16 ISE-Cd(II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi  
( ▼▼▼ : MeLH, +++ : MeL, ■■■ : L<sup>-</sup> )



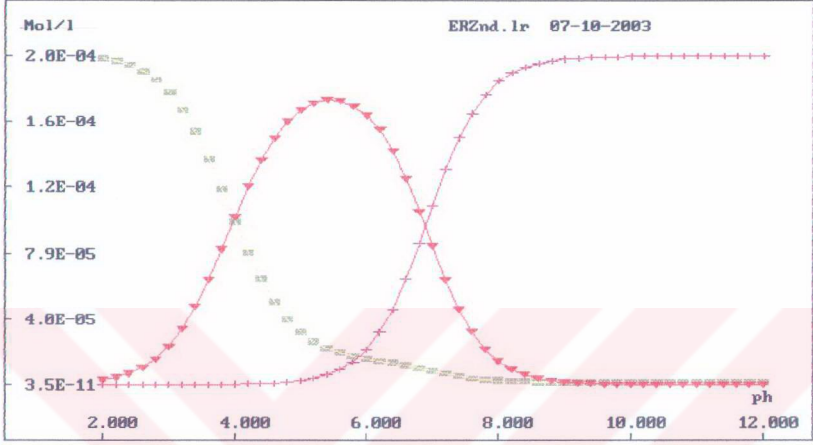
Şekil 3.17 ISE-Co(II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi  
( ▼▼▼ : MeLH, +++ : MeL, ■■■ : L<sup>-</sup> )



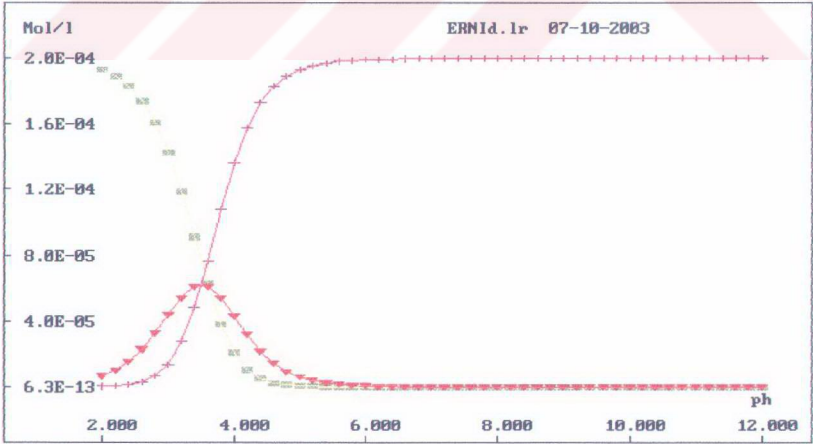
Şekil 3.18 ISE-Cu (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi  
( ▼▼▼ : MeLH, +++ : MeL, ■■■ : L<sup>-</sup> )



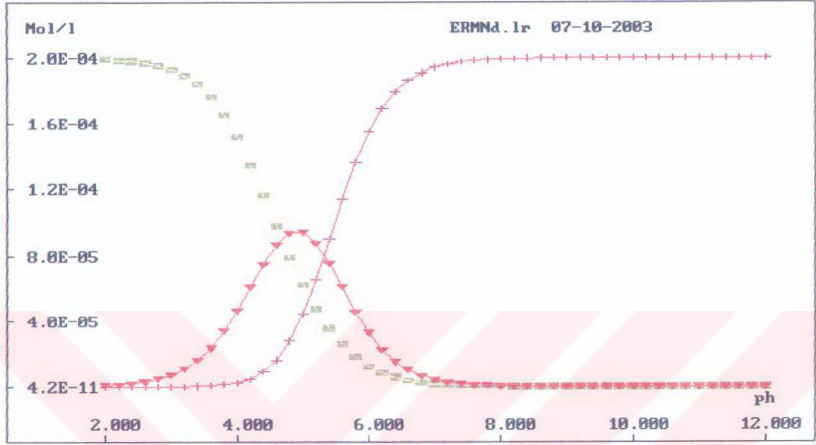
Şekil 3.19 ISE-Fe (III) kompleks türleri için derişim-pH değişimi  
( ▼▼▼ : MeLH, +++ : MeL, ■■■ : L<sup>-</sup> )



Şekil 3.20 ISE-Zn (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi  
( ▼▼▼ : MeLH, +++ : MeL, ■■■ : L<sup>-</sup> )



Şekil 3.21 ISE-Ni (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi  
( ▼▼▼ : MeLH, +++ : MeL, ■■■ : L<sup>-</sup> )



Şekil 3.22 ISE-Mn (II) kompleks türleri için derişim-pH değişimi  
 ( ▼▼▼ : MeLH, +++ : MeL, ■■■ : L<sup>-</sup> )

## V. SONUÇ ve TARTIŞMA

serbest schiff bazı ligandı ISE, [ 3[(-Ethyl(phenyl)imino] 1H-indol-2(3H)-one] , izatin ve 4-tıl anilinin kondensasyonu sonucu sentezlendi. Sentezlenen ligandın yapısı elementel analiz, erime noktası, IR, NMR spektrumları ve elektronik ( UV-Vis ) spektrumları incelenerek aydınlatılmıştır.

SE'nin elementel analiz sonuçları , renk, E.N ( °C ) ve % verimleri Çizelge A.1'de verilmiştir. EtOH, MeOH, CHCl<sub>3</sub>, ( CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 1,4 dioksan, DMF ve CCl<sub>4</sub> 'de çözüldüğü, su la ise çözünmediği gözlenmiştir. Bu çözücülerde ligandın elektronik spektrumlar alınmış ve sonuçlar Çizelge A.5'te verilmiştir. Schiff bazının elektronik spektrumları 248, 295 ve 420nm civarındaki üç band içermektedir. 248 ve 280nm bantları benzen halkasındaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinden dolayıdır. 410-420 civarındaki bandlar ise azometin grubuna ait nitrojendeki yağ yapmayan elektronların n- $\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanıyor olabilir.

Sentezlenen bileşiğin elementel analiz sonuçları, hesaplanan C, H, N yüzdeleri ile uyumaktadır.

ISE'nin karakteristik IR bantları Çizelge A.2'de gösterilmiştir. Bu bandlar diğer schiff bazları için elde edilen spektrumlarla karşılaştırıldığında bunlara uygun olduğu görülmüştür.

( Krause vd., 1961, Gren vd., 1961 )

Ligandın suda az çözünmesi nedeniyle protonlanma dengeleri %25, 50, 75 alkol, aseton ve dioksan içeren organik çözeltilerde incelenerek çözünürlük sorunu ortadan kaldırılmış ve sabitlerin ortamın dielektrik sabitiyle nasıl değiştiği incelenmiştir.

Sulu çözeltilerde ligandın protonasyon sabitlerini, komplekslerinin de oluşum sabitlerini hesaplamak için potansiyometrik ölçümler yapılmıştır.

Bu değerleri kullanarak TITFIT bilgisayar programı ile oluşum sabitleri hesaplanmıştır.

( Çizelge B.28-31 )

Yapılan deneyler kompleks oluşturma yatkınlığının 2 ve 3 değerlikli metallerde en fazla olduğunu göstermiştir. Yükler arttıkça ve iyon çapları küçüldükçe bu yatkınlık hızla artar. Bundan dolayı bu çalışmada 2 ve 3 değerlikli metallerle çalışılmıştır.

Ligandın tipi bağın sağlamlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, dış sayısı arttıkça sağlamlık artar. Halka sayısının artması da sağlamlığı artırır.

İtrasyon eğrilerinin daha iyi ayrılmasını sağlamak ve metal kompleksleri incelenirken komplekslerin çökmesini önlemek yada azaltmak amacı ile  $10^{-2}$  M ligand derişimi ile alışılmıştır. En uygun çözücü sistemi %50 etanol-su sistemi olarak seçilmiştir.

Ligand metallerle metal / ligand oranı 1 / 1 olacak şekilde kompleksler oluşturmaktadır ve metalin koordinasyon sayısı, ortamdaki diğer iyonlar tarafından tamamlanmaktadır.

SE'nin Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), Cd (II), Zn (II), Cr (III) ve Fe (III) ile verdiği ML komplekslerine ait oluşum sabitleri TITFIT bilgisayar programı ile bulunan sonuçlara göre sırasıyla ; Fe > Ni > Cr > Mn > Co > Cu > Cd  $\cong$  Zn'dur. MLH komplekslerine ait oluşum sabitleri sırasıyla ; Cr = Ni > Zn > Co = Cu > Cd > Mn'dır. Bu değerlere karşılık gelen protonasyon ve oluşum sabitleri Çizelge B.28-31'de verilmiştir.

Ligandımızın protonlanma sabitlerinin belirlenmesi ve metal katyonları ile kompleks oluşturmalarının incelenmesinin, analitik kimyada metallerin ekstraksiyonu, kolay ve hassas yöntemlerin geliştirilmesi , boyar madde özelliklerinin incelenmesi gibi konularda yararlı olacağını ve bir temel oluşturacağını düşünmekteyiz.

**KAYNAKLAR**

- Albert, A., Serjeant, E.P., (1984), The Determination of Ionization Constants, Chapman and Hall Ltd., New York.
- Andreas D. Zuberbühler, , Thomas A. Kaden, (1982), Talanta, 29: 201-206.
- Arden, M., (1957), J. Phys. Chem., 1674.
- Astle, M.J., Shelton, S.R., ( 1959 ), Organic Chemistry, Harper & Brothers Publishers, New York.
- Aydoğan, C., ( 1964 ), Organik Kimya, Matbaa Teknisyenleri Basım evi, İstanbul.
- Baz, J., (2001), Chem. Soc. 12. 3: 308-312.
- Baykut, Fikret, (1972), Modern Genel Anorganik kimya, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Bekaroğlu, Özer, (1972), Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Bent, H.E., (1941), French, C.L., J. Am. Chem. Soc., 63, 568.
- Bogges, R.K., Matin, R.B., (1975), J. Am. Chem. Soc., 97:11, 3076.
- Calvin, M., Wilson, K.W., (1945), J. Am. Chem.Soc., 67, 2003.
- Chattopadhyaya, M.C., (1976), J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 569.
- Conrow, K., Johnson, G.D., Bowen, R.E., (1964), J.Am.Chem.Soc., 86,1025.
- Cotton, F. Albert, (1994), Wilkinson, G., Basic Inorganic Chemistry, third edition.
- Cankurtaran,H., (1996), 4-dimetilaminosinnamaldehit esalı Schiff bazlarının Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve proton komplekslerine ait oluşum sabitlerinin potansiyometrik yöntemle saptanması, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Can, ř., (1988), Taç eterli bir salisilaldimin schiff bazı sentezi ve  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$  ve  $UO_2^{VI}$  ile komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dash, M.S., Dash, A.C., (1976), J.Inorg. Nucl. Chem., 38, 571.
- Eriksson, L., Ringbom, A., (1953), Acta Chem. Scand., 7, 1105.
- Eriksson, L., (1953), Acta Chem. Scand., 7, 1146.
- Freiser, H., Charlson, R.g., Jhonstone, W.D., (1952), J.Am.Chem.Soc., 74, 1383.
- Fachinetti. G., (1979), Florianni, C., Zanazzi, P., Inorg.Chem., 18, 3469.
- Fassenden, Rolf, J., (1992), Fassenden Joan, S., Organik Kimya, Güneş Kitabevi Ltd. şti, Ankara.
- Fronnaeus, S., (1950), Acta Chem. Scand., 7, 1146.
- Fronnaeus, S., (1951; 1952; 1953), Acta Chem. Scand., 5, 859; 6,1200; 7,21.
- Glover, V., (2001), Medvedev, A. E., Sandler, M., Vop. Med. Khim. (Biomed.Chem.), 43 ,6.
- Harvey , A.E., Manning, D.L., (1950) , J. Am. Soc., 72, 4488.
- Hassanein, M., (1993), Aly, E.S.A., Abbas, Y.A., et al., Chemistry and Physics, (194), 1817-1825.
- Hobday, M.D., (1972), Smith, T.D., J.Chem. Soc. Dalton Trans., 20,2287.

- Hok-Bernstorm, B., (1956), *Acta Chem. Scand.*, 10, 163,174.
- Holoway, F., (1952), *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 224.
- Hossain, M.E., Alam, M.N., Begum, J., (1996), *Inorganica Chimica Acta*, (294), 207-213.
- Imam S.A., (1975), Varma R.S., *Experiantia* 31, 1287-1288.
- İkizler, A., (1985), *Organik Kimyaya Giriş*, Karadeniz Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- Irving, H.M., Rossotti, H.S., (1954), *J. Am. Chem. Soc.*, 2904.
- Jones, M.M., (1964), *Elementary Coordination Chemistry*, Prentice Hall, Inc., 275.
- Joseph, N.R., (1946), *J. Biol.Chem.*, 164, 529.
- Katzin, L., Gebert, E., (1950), *J. Am.Chem. Soc.*, 72, 5455.
- Keefer, R.M., ( 1946 ), *J.Am.Soc.*, 68, 2329.
- Keefer, R.M., Reiber, H.G., Bisson, C.S., (1940) ; (1941) *J.Am. Chem.Soc.*, 62, 2951; 63, 689, 3504.
- Kirk-Othmer , *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.1, Interscience Publishers, A division of John Wiley & Sons, New York.
- Krishen, A., Freiser, H., (1959), *Anal. Chim.*, 31, 923.
- Kruger, P., Schubert, J., (1953), *J. Chem. Ed.*, 30, 196.
- Landford, C.E., Kiehl, S.J., (1941), *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 667.
- Leden, I., (1943), PhD Thesis, Lund.
- Logan J.C., (1975), Fox M.P., Morgan J.M., Makohon A.M., Pfau. C.J., *J. Gen. Virol.* 28, 271-283.
- Marcus, Y., (1957), *Acta Chem. Scand.*, 11, 619.
- Marcus, Y., (1969), Kertes A.S., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Dep. of Inorg. Chem, The Hebrew Uni. of Jarusalem, Israel.
- Meyer, A.Ş., Ayres G.H., (1957), *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 49.
- Moriuchi, T., (1995), Hirao, T., Ishikawa, T., et al, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, (95), 1-5.
- Nagano, K., Metzler, D.E., (1967), *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2891.
- Nasanen, R., (1949) ; (1950), *Acta Chem. Scand.* 3, 179 ; 4, 140.
- Newman, L., (1957), Hume, D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4571 ; 4576; 4581.
- Pandeya S.N., (1999a), Yogeewari P., Sriram D., De Clercq E., Pannecouque C., Witvrouw M., *Chemotherapy* , 45, 192-196.
- Pandeya S.N., (2000a), Sriram D., Nath G., De Clercq E., *Eur. J. Med.Chem.*, 35, 249-255.
- Pandeya S.N., (2000b), Sriram D., Nath G., De Clercq E., *Arzneimittel-Forschun Drug Res.*, 50 , 55-59.
- Pandeya S.N., (1999b), Sriram D., Nath G., De Clercq E., *Indian J.Pharm. Sci.*, 61, 358-361.
- Pandeya S.N., (1999c), Sriram D., Nath G., De Clercq E., *Sci. Pharm.*, 67, 103-111.
- Pandeya S.N., (1999d), Sriram D., Nath G., De Clercq E., *Pharma Acta Helv.*,74, 11-17.

- Pardasani, R.T., (1999), Ghosh, R., Sherry, D., Mukherjee, T., *Heteroat. Chem.* 10 (5), 381-384.
- Pandeya S.N., (1998), Sriram D., *Acta Pham.Turc.*, 40, 33-38.
- Rydberg, J., (1950), *Acta Chem. Scand.*, 4, 1503.
- Roth, B., Bunnett, J.F., (1965), *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 334.
- Salmon, J.E., (1956), *Reviews of Pure and Applied Chem.*, 6, No:1, 24.
- Seleem H.S.M., (2002), M.El-Behairy, M.M.Mashaly, H.H.Mena, *J. Serb.Chem.Soc.* 67 , (4), 243-256.
- Sarciron S.E., (1993), Audin P., Delebre I., Gabrion C., Petavy A.F., Paris J., *J. Pharm. Sci.* 82, 605-609.
- Sawi E.A., (1998), Mostafa T.B., Mostafa B.B., *J.Egypt. Soc. Parasitol.* 28, 481-486.
- Shin, X., (1996), Yang, Q.L.C., Xie, Y., *Synth. React. Inorg.Met. Org.Chem.*, 26, 1135.
- Singh S.p., (1983), Shukla S.K., Awasthi L.P., *Curr.Sci.*, 766-769.
- Sarangapani M., (1994), Reddy V.M., *Indian J.Pharm. Sci.* 56, 174-177.
- Ün, R., (1930), *Organik Kimya, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.*
- Varma R.S., (1975), Nobles W.L., *J.Pharm. Sci.* 64, 881-882.
- Varma R.S., ( 1967), Nobles W.L., *J.Med.Chem.* 10, 766-769.
- Varma R.S., (1977), Khan I.A., *Polish J. Pharmacol. Pharm.* 29, 549-594.
- Wade, L.G., ( 1991 ), *Organic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Clifts, New Jersey.
- Watters, J.I.; Mason, J.G., (1956), *Anal.Chim. Acta.*, 92, 251.
- Yatsimirski, K.B., (1966), *Kinetic Methods of Analysis, International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Volume 25, Pergamon Pres, Glasgow.*
- Yılmaz, H., (1997), 'Dopaminin Polarografik Özelliklerinin İncelenmesi', *Y.Lisans Tezi, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Yoshioka, Y., (1996), Yamanaka, S., Yamada, S., et al., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, (69), 2701-2722.
- Yoe, J.H; Harvey, A.E., (1948), *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 648.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	09/07/1976	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1991-1994	Ankara Kalaba Lisesi
Lisans	1996-1997	Fatih Üniversitesi ,İngilizce Hazırlık
	1997-2001	Fatih Üniversitesi Fen Bilimleri Fak. Kimya ( Burslu ) İng.
Yüksek Lisans	2001-2003	Yıldz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya

**Çalıştığı kurumlar**

15/10/2002 – Devam ediyor Aventis Pharma San. ve Tic.Aş.