

155215

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN Cu(II) Ve Ni(II)
İLE KOMPLEKSLEŞMELERİNİN
İNCELENMESİ**

Esra HATIPOĞLU
(14110152000051)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Yrd.Doç.Dr.Hasan KILIÇ**

İSTANBUL 2004

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL VE ONAY BELGESİ

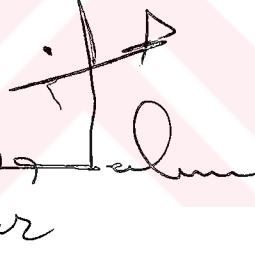
**BAZI PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN Cu(II) VE Ni(II) İLE
KOMPLEKSLEŞMELERİNİN İNCELENMESİ**

ESRA HATİPOĞLU'nun "Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Cu(II) ve Ni(II) İle Kompleksleşmelerinin İncelenmesi" isimli lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26 / 01 / 2004 tarih ve B.30.2.MAR.0.C1.00.00.sek./ 385 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

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

Üye : Prof.Dr. Mustafa L. BERKEM (M.Ü.)

Üye : Doç.Dr. Filiz İMER (Y.T.Ü.)



Tezin savunma sınavı tarihi :

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 26.01.2004 tarih ve 2004/7-21 sayılı kararı ile ESRA HATİPOĞLU'nun Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programında Yüksek Lisans (M.Sc.) derecesi alması onanmıştır.



Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü
Prof. Dr. Adnan AYDIN
MÜDÜR

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanlığı ile bana yol gösteren değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Hasan KILIÇ'a;

Atatürk Eğitim Fakültesi kimya araştırma laboratuvarını çalışmalarımıza açan Prof.Dr.Musa ŞAHİN hocama;

çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve eşime;

yürekten teşekkür ederim.

MART,2004

ESRA HATİPOĞLU

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ	1
I. 1 GİRİŞ	1
I.2 AMAÇ	2

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER	3
II.1 KOORDİNASYON KİMYASI	
II.1.1 Komplekslerde Kararlılık	4
II.1.2 Komplekslerde Kararlılık Sabiti	4
II.2 AKTİVİTE-KONSANTRASYON İLİŞKİSİ	6
II.2.1 Aktivite Katsayısı	7
II.2.2 İyonik Şiddet	7
II.3 POTANSİYOMETRİK TİTRASYON YÖNTEMİ	8
II.3.1 pKa Değerlerinin Tayini İçin Genel Yöntemler	10
II.3.2 Potansiyometrik Yöntemin Önemi	10
II.3.3 Potansiyometrik Yöntemde Dikkat Edilecek Hususlar	11
II.3.4 Protonasyon Sabitlerinin ve Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanma Yöntemleri	11
II.4 pH nin TEORİSİ	12
II.4.1 Su-Organik Çözücü Karışımında Ölçülen pH (pH*)	12
II.4.2 Cam Elektrot	13
II.4.3 Cam Elektrodun Kalibrasyonu	14
II.5 TERMODİNAMİK FONKSİYONLAR	15
II.6 KAYNAK BİLGİLERİN ARAŞTIRILMASI	16

BÖLÜM III

DENEYSEL BÖLÜM	19
III.1. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASAL MADDELER	19
III.1.1 Kullanılan Cihazlar	19
III.1.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
III.2 CAM EŞYALARIN TEMİZLENMESİ	20
III.3 ÜÇ DESTİLE SUYUN HAZIRLANMASI	20
III.4 AZOT GAZININ TEMİZLENMESİ	21
III.5 ÇALIŞMA KABI	21
III.6 CAM ELEKTROTLARIN KALİBRASYONU İÇİN STANDART ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI	22
III.7 ÇALIŞMA ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI	23
III.7.1 NaOH ve HCl Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması	23
III.7.2 Ligandların (L ve L*) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	23
III.7.3 Cu (II) ve Ni (II) Metal İyonlarını İçeren Stok Çözeltilerin Hazırlanması	23
III.8 TİTRASYON ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI	24
III.9 TİTRASYON TEKNİĞİ	26

BÖLÜM IV

SONUÇLAR	28
IV.1 POTANSİYOMETRİK TİTRASYON VERİLERİNİ KULLANARAK GEREKLİ HESAPLAMALARIN YAPILMASI VE ELDE EDİLEN SONUÇLAR	28
IV.1.1 L ve L* Ligandlarının Protonasyon Sabitlerinin Hesaplanması	29
IV.1.2 L Ligandının Cu(II) Metal iyonu ile Yaptığı Kompleksin Kararlılık Sabitinin Tayini ve Elde Edilen Sonuçlar	32

IV.1.3 L Ligandının Ni(II) Metal İyonu ile Yaptığı Kompleksin Kararlılık Sabitinin Tayini ve Elde Edilen Sonuçlar.....	34
IV.1.4 L* Ligandının Cu(II) Metal İyonu ile Yaptığı Kompleksin Kararlılık Sabitinin Tayini ve Elde Edilen Sonuçlar.....	36
IV.1.5 L* ligandının Ni(II) Metal İyonu ile Yaptığı Kompleksin Kararlılık Sabitinin Tayini ve Elde Edilen Sonuçlar.....	38
IV.2 TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN HESAPLANMASI.....	40
IV.2.1 L Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Denge Sabitlerinin Hesaplanması.....	40
IV.2.2 L Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	44
IV.2.3 L Ligandının Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları İle Yaptığı Kompleksleşme Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Fonksiyonların Bulunması.....	46
IV.2.3.1 L+Cu(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	46
IV.2.3.2 L+Ni(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	49
IV.2.4 L* Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Denge Sabitlerinin Hesaplanması.....	52
IV.2.5 L* Ligandının Protonasyon Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	56
IV.2.6 L* Ligandının Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları İle Yaptığı Kompleksleşme Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	58
IV.2.6.1 L*+Cu(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	58
IV.2.6.2 L*+Ni(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	61

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....	66
V.1 TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN YORUMLANMASI.....	71
V.1.1 Metal-Ligand Kompleksleri İle İlgili Termodinamik Fonksiyonların Yorumlanması.....	71
V.1.1.1 CuL ve CuL* Kompleksleşmelerinin Karşılaştırılması.....	71
V.1.1.2 NiL ve NiL* Kompleksleşmelerinin Karşılaştırılması.....	72
V.1.1.3 CuL ve NiL Kompleksleşmelerinin Karşılaştırılması.....	72
V.1.1.4 CuL* ve NiL* Kompleksleşmelerinin Karşılaştırılması.....	73
KAYNAKLAR.....	74



ÖZET

Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile iki pirimidin bileşiği, 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (L) ve 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tion (L*) arasında, metal:ligand oranı 1:1 şeklinde oluşan komplekslerin oluşum sabitleri pH metrik potansiyometrik titrasyon yöntemi ile, hacimce 1:4 oranında hazırlanmış metanol-su çözücü karışımı ortamında tayin edilmiştir. Deneyler 298, 303 ve 310 K de ve 0.01 – 0.15 arasında değişen iyonik şiddetlerde gerçekleştirilmiş olup iyonik şiddet ayarlamaları LiCl ile yapılmıştır. Potansiyometrik titrasyon eğrileri TITFIT adı verilen bir programla değerlendirilmiş olup, bu program oluşan komplekslere ait oluşum sabitlerinin değerini direkt bir şekilde vermektedir. Oluşan komplekslerdeki baskın türlerin (L)M²⁺ ve (L*)M²⁺ olduğu bulunmuştur.

Termodinamik parametreler (ΔG , ΔH ve ΔS) değerlendirildi ve tartışıldı. Oluşan komplekslerin kararlılık sabiti üzerine sıcaklığın etkisi çalışıldı.

MART 2004

Esra HATİPOĞLU

ABSTRACT

1:1 complex formation constants of Cu(II) and Ni(II) metal ions with two pyrimidine compounds 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidin-2-one (L) and 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidin-2-thione (L*) were determined using pH metric potentiometric titration method in methanol-water (1:4 v/v) solvent mixture. The experiments were carried out at 283, 303 and 310 K, at various ionic strengths I in the range of 0.01 - 0.15 with LiCl as the background electrolyte. Potentiometric titration curves refined with the program TITFIT allowed the determination of formation constants of the ligands with the considered metal ions. In this system, (L)M²⁺ and (L*)M²⁺ species were found as the dominant complexes.

The thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS) were evaluated and are discussed. The effect of temperature on the stability of the formed complexes were also studied.

MARCH, 2004

Esra HATİPOĞLU

YENİLİK BEYANI

Bu tez çalışmasında yeni sentezlenmiş olan ve Şekil I.2'de açık formülleri verilen ligandların, protonasyon sabitleri ile bu ligandların Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile yaptığı komplekslerin oluşum sabitleri ve termodinamik parametreleri incelenmiştir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda, tez çalışmasına konu olan ligandların protonasyon sabitleri ve Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile yaptığı komplekslerin oluşum sabitlerinin potansiyometrik titrasyon yöntemi ile çalışıldığı tespit edilmiştir. Ancak söz konusu ligandların Cu(II) ve Ni(II) metal komplekslerine ait herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

MART, 2004

Yrd.Doç.Dr.H.KILIÇ

E.HATİPOĞLU

SEMBOL LİSTESİ

- pH^* : Metanol-su karışımı çözücü ortamında okunan pH değerleri
 K_n : Protonasyon sabiti
 a : Aktivite
 f : Aktivite katsayısı
 I : İyonik şiddet
 β_n : Toplam kararlılık sabiti
 K_n : Ara basamak kararlılık sabiti
 K_{su} : Suyun dissosiasyon sabiti
 α : Dissosiasyon derecesi

KISALTMALAR

HOAc	: Asetik asit
NaOAc	: Sodyum asetat
EDTA	: Etilen diamin tetraasetik asit
L	: 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on
L*	: 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tion
DNA	: Deoksiribonükleik asit
RNA	: Ribonükleik asit
NBS	: Ulusal büro standartları
IUPAC	: Uluslararası kimya birliği
EMK	: Elektromotor kuvvet
KHF	: Potasyum Hidrojen Ftalat

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil I.1 : Tez çalışmasında Kullanılan Ligandların Açık Formülleri.....	2
Şekil II.1 : Dış ve İç Koordinasyon Küreleri.....	4
Şekil II.2 : Eşdeğer noktanın 1. ve 2. türev yöntemi ile tayini..	9
Şekil II.3 : Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi.....	10
Şekil II.4 : Cam Elektrot.....	14
Şekil III.1 : Su Destilasyon Düzenegi.....	21
Şekil III.2 : Potansiyometrik Titrasyon Çalışma Kabı.....	22
Şekil IV.1 : L Ligandının Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin pH ile Değişimi.....	31
Şekil IV.2 : L* Ligandının Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin pH İle Değişimi.....	31
Şekil IV.3 : L+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait Titrasyon Eğrisi.....	32
Şekil IV.4 : L+Cu(II) Kompleksleşmesinde Ortamdaki Türlerin pH İle Değişimi.....	33
Şekil IV.5 : L+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait Titrasyon Eğrisi.....	34
Şekil IV.6 : L+Ni(II) Kompleksleşmesinde Ortamdaki Türlerin pH İle Değişimi.....	35
Şekil IV.7 : L*+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait Titrasyon Eğrisi.....	37
Şekil IV.8 : L*+Cu(II) Kompleksleşmesinde Ortamdaki Türlerin pH İle Değişimi.....	37
Şekil IV.9 : L*+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait Titrasyon Eğrisi.....	38
Şekil IV.10 : L*+Ni(II) Kompleksleşmesinde Ortamdaki Türlerin pH İle Değişimi.....	39
Şekil IV.11 : L Ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ Grafiği (298K).....	41
Şekil IV.12 : L Ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ Grafiği (298K).....	41
Şekil IV.13 : L Ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ Grafiği (303K).....	42

Şekil IV.14: L Ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ Grafiği (303K).....	42
Şekil IV.15: L Ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ Grafiği (310K).....	43
Şekil IV.16: L Ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ Grafiği (310K).....	43
Şekil IV.17: L Ligandının $pK_{a1}-1/T$ Grafiği.....	44
Şekil IV.18: L Ligandının $pK_{a2}-1/T$ Grafiği.....	45
Şekil IV.19: L+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K- I^{1/2}$ Grafiği (298K).....	47
Şekil IV.20: L+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K- I^{1/2}$ Grafiği (303K).....	47
Şekil IV.21: L+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K- I^{1/2}$ Grafiği (310K).....	48
Şekil IV.22: L+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K-1/T$ Grafiği.....	49
Şekil IV.23: L+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K- I^{1/2}$ Grafiği (298K).....	50
Şekil IV.24: L+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K- I^{1/2}$ Grafiği (303K).....	50
Şekil IV.25: L+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K- I^{1/2}$ Grafiği (310K).....	51
Şekil IV.26: L+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K-1/T$ Grafiği.....	52
Şekil IV.27: L* Ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ Grafiği (298K).....	53
Şekil IV.28: L* Ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ Grafiği (298K).....	53
Şekil IV.29: L* Ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ Grafiği (303K).....	54
Şekil IV.30: L* Ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ Grafiği (303K).....	54
Şekil IV.31: L* Ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ Grafiği (310K).....	55
Şekil IV.32: L* Ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ Grafiği (310K).....	55
Şekil IV.33: L*ligandının $pK_{a1}-1/T$ Grafiği.....	56
Şekil IV.34: L* Ligandının $pK_{a2}-1/T$ Grafiği.....	57
Şekil IV.35: L*+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K- I^{1/2}$ Grafiği (298K).....	59
Şekil IV.36: L*+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K- I^{1/2}$ Grafiği (303K).....	59

Şekil IV.37: L+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K - I^{1/2}$ Grafiği (310K).....	60
Şekil IV.38: L*+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K - 1/T$ Grafiği.....	61
Şekil IV.39: L*+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K - I^{1/2}$ Grafiği (298K).....	62
Şekil IV.40: L*+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K - I^{1/2}$ Grafiği (303K).....	62
Şekil IV.41: L+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K - I^{1/2}$ Grafiği (310K).....	63
Şekil IV.42: L*+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait $\log K - 1/T$ Grafiği.....	63
Şekil V.1 : L ve L* Ligandlarının Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Grafik Üzerinde Gösterilmesi.....	68
Şekil V.2 : Ligandların dissosiasyon/protonasyon mekanizmaları.....	69
Şekil V.3 : Ligand+Metal İyonu İçeren Çözeltilerin Titrasyonunda Ortamda Bulunan Türlerin Grafik Üzerinde Özetlenmesi	71

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo III.1 :Ortam Titrasyonları.....	25
Tablo III.2 :Ligand Titrasyonları.....	25
Tablo III.3 :Ligand+Metal İyonu Titrasyonları.....	25
Tablo IV.1 :Asitli ve Asitsiz Ortamdaki İyonik Şiddet Değerleri	29
Tablo IV.2 :L ve L* Ligandlarının pKa Değerleri.....	30
Tablo IV.3 :L Ligandının Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları İle Oluşturduğu Komplekslerin Değişik Sıcaklıklarda Bulunan Kararlılık Sabitleri.....	36
Tablo IV.4 :L* Ligandının Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları İle Oluşturduğu Komplekslerin Değişik Sıcaklıklarda Bulunan Kararlılık Sabitleri.....	40
Tablo IV.5 :L Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Denge Sabitleri.....	44
Tablo IV.6 :L Ligandının (pKa-1/T) Grafiklerinin Sonuçları.....	45
Tablo IV.7 :L Ligandının 1.Protonasyon (pKa ₁)Reaksiyonu İle İlgili Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanan Değerleri.....	45
Tablo IV.8 :L Ligandının 2.Protonasyon (pKa ₂) Reaksiyonu İle İlgili Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanan Değerleri.....	45
Tablo IV.9 :L+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Kararlılık Sabitleri.....	48
Tablo IV.10 :L+Cu(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK-1/T Grafiğinin Sonuçları.....	49
Tablo IV.11 :L+Cu(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonların Değerleri.....	49

Tablo IV.12: L+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Kararlılık Sabitleri.....	51
Tablo IV.13: L+Ni(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK-1/T Grafiğinin Sonuçları.....	52
Tablo IV.14: L+Ni(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonların Değerleri.....	52
Tablo IV.15: L* Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Denge Sabitleri.....	56
Tablo IV.16: L* Ligandının pKa-1/T Grafiklerinin Sonuçları.	57
Tablo IV.17: L* Ligandının 1.Protonasyon (pKa ₁)Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanan Değerleri..	57
Tablo IV.18: L* Ligandının 2.Protonasyon (pKa ₂)Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanan Değerleri..	57
Tablo IV.19: L*+Cu(II) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Kararlılık Sabitleri.....	60
Tablo IV.20: L*+Cu(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK-1/T Grafiğinin Sonuçları.....	61
Tablo IV.21: L*+Cu(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonların Değerleri.....	62
Tablo IV.22: L*+Ni(II) Kompleksleşmesine Ait Termodinamik Kararlılık Sabitleri.....	63
Tablo IV.23: L*+Ni(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait logK-1/T Grafiğinin Sonuçları.....	64
Tablo IV.24: L*+Ni(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Fonksiyonların Değerleri.....	64
Tablo IV.25: L ve L* Ligand Türlerine ve Bu Türlerin Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları İle Oluşturdukları Kompleks Bileşiklere Ait Termodinamik Fonksiyonlar.....	65

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I. 1 GİRİŞ

Pirimidin bazları nükleik asitlerin yapı taşlarıdır. Nükleik asitler bu bazlar vasıtası ile komşu moleküller arasında hidrojen bağı kurar. Hidrojen bağı aracılığı ile proton transferi en önemli biyokimyasal işlemlerden biridir [1].

Aminoasitlerin de pirimidin yüzeyine hidrojen bağı aracılığı ile tutunduğu ihtimali, pirimidin bileşiklerinin moleküler biyolojideki önemini artırmıştır. Pirimidin bazlarının aminoasitlerle yapılan çalışmaları bu bileşiklerin, tıp alanındaki uygulamalarda çok önemli kılacaktır [2,3].

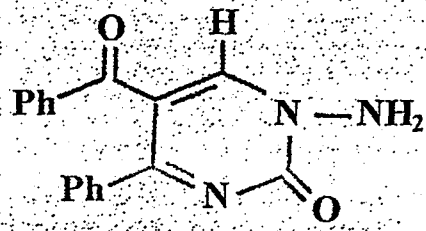
Özellikle sülfür içeren bir çok pirimidin türevi günümüzde klinik uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin; 2 thiouracil, tiroid hormonunun fazla salgılandığı durumlarda, antitiroid olarak kullanılmaktadır [3].

Bundan başka olarak pirimidin bileşiklerinin böcek ilaçlarının hazırlanmasında kullanıldığı gibi bir çok ağır metal iyonunun iz miktarlarının tayininde de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [4,5,6]. Pirimidin bazlarının iki değerli geçiş metal iyonları ile kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Pirimidin bazlarının metal kompleksleri birçok kimyasal sistemde özellikle enerji transferinde ve yükseltgeyici fosforilasyonda kullanılmaktadır [7].

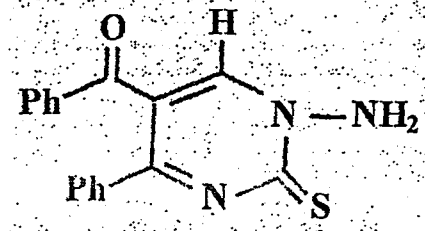
Bu nedenlerden dolayı gelecek vadede bu bileşiklerle ilgili olarak yapılacak her çalışma büyük önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında kullanılan pirimidin bileşiklerinin açık formülleri aşağıda Şekil I.1'de gösterilmiştir. Şekil I.1'den de görüldüğü gibi bileşiklerin ortak tarafı 1-

pozisyonunda birer amino grubu içermeleri, farklı tarafları ise 2- pozisyonunda birinin karbonil grubu, diğerinin ise tiokarbonil grubu içermesidir.



1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on
(L) : $C_{17}H_{13}O_2N_3 = 291.310$ g/mol



1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tion
(L^{*}) : $C_{17}H_{13}N_3OS = 307.377$ g/mol

Şekil I.1: Tez Çalışmasında Kullanılan Ligandların Açık Formülleri

I.2 AMAÇ

Bu çalışmada, Şekil I.1'de açık formülleri gösterilen pirimidin bileşiklerinin Ni(II), Cu(II) metal iyonları ile oluşturduğu kompleksleşmelerin termodinamiği incelenmiştir. Oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri ve bu kompleksleşmeler ile ilgili termodinamik fonksiyonlar hesaplanmıştır. Yine bu çalışmada söz konusu pirimidin bileşiklerinin, kompleksleşmelerin yapıldığı koşullarla aynı koşullarda protonasyonlarının termodinamiği de incelenmiştir. Çalışma yöntemi olarak pH metrik potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır.

Söz konusu pirimidin bileşikleri suda çözünmedikleri için çalışmalar hacimce 1:4 metanol/su çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1 KOORDİNASYON KİMYASI

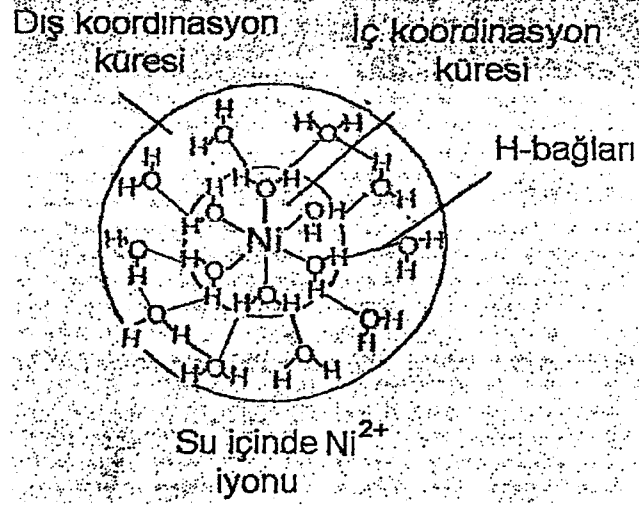
Bir kompleks bileşikteki Cu(II), Co(III), Fe(II) gibi çevresi diğer yan gruplarla bağlı atom veya iyonun merkez atomu denir. Bunlar genellikle metal atomu veya kanyonlarıdır. Merkez atomuna bağlı nötral molekül veya anyonlara ligand denir. Ligandlar NH₃, H₂O, CO gibi nötral moleküller olabileceği gibi Cl⁻, OH⁻, CN⁻ gibi anyonlar da olabilirler [8].

Ligandlar merkez atomuna genellikle koordinasyon kovalent bağı ile bağlanırlar. Bu nedenle merkez atom ile koordinasyon kovalent bağı oluşturabilecek bir ligandın ortaklanmamış elektron çiftine sahip olması gerekmektedir. Ligandın merkez atoma bağlanmasını sağlayan atoma donör (nükleofil, elektron vermeye müsait) atom denir. Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom (örn; N, O, S) bulunabilir. Tek donör atoma sahip ligandlar sadece o atom ile metale bağlandıklarından böyle ligandlara tek dişli (monodentate) ligandlar denir. Yapısında iki veya daha fazla sayıda donör atom bulunan ligandlar ise merkez atoma iki veya daha fazla bağla bağlandıklarından böyle ligandlara iki dişli, üç dişli, çok dişli (multidentate) ligandlar veya şelat ligandları denir [8].

Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligandların oluşturduğu bölgeye iç koordinasyon küresi denir. Kompleks bileşiklerinin formüllerinde iç koordinasyon küresini oluşturan atom ve moleküller köşeli parentez içine alınır. Örn: [Ni(CO)₄], [Cu(NH₃)₄]⁺², [Fe(CN)₆]⁻⁴ verilebilir [8].

İç koordinasyon küresinin dışında yer alan ve çözücü molekülleri tarafından oluşturulan küreye dış koordinasyon küresi denir [8].

Dış ve iç koordinasyon kürelerinin oluşumu Şekil II.1’de gösterilmiştir.



Şekil II.1: Dış ve iç koordinasyon küreleri

II.1.1 Komplekslerde Kararlılık

Komplekslerin kararlılığı, ortamın pH sine ve metal iyonunun büyüklüğüne bağlıdır. Metal iyonları elektron alıcısı (elektrofil) ligand iyonları ise elektron vericisi (nükleofil) olarak hareket eder. Nükleofil dışlerin proton bağlamış olması, ligandın elektron verme özelliğini zayıflatır. Bu durumda ligandın dış atomlarının serbest hale geçebilmesi ortamın pH değerine bağlıdır. pH yükseldikçe, ligand dış atomlarının serbest hale dönüşmesi sağlandığından ligand dışlerinin nükleofil özelliği artmış olur. Böylece kuvvetli nükleofil dış atomu elektrofil olan metali daha iyi kavrayacağından oluşan kompleks daha kararlı olur. Komplekslerin kararlı halde bulunduğu belli bir pH değeri vardır. Metal iyonunun en serbest olduğu ve ligandın en büyük negatif yüke sahip olduğu pH değerinde oluşan kompleks de en kararlı olur [9].

II.1.2 Komplekslerde Kararlılık Sabiti

Kompleks kararlılık sabitleri, kompleksler hakkında önemli bilgiler verir. Kompleks oluşumlarındaki K sabitleri, çözeltinin iyonik şiddeti ve iyonlarının yükü ile yakından ilgilidir. Dış küre kompleksleri karakteristik olmayan elektrostatik güçler aracılığı ile oluşurlar. Dış küre assosiasyonuna ait bu değerler, iç küre assosiasyonlarının kuvvetini ölçmede kolaylık sağlar [10].

$K < 10^2$ durumu; zayıf bir assosiasyonun varlığını, muhtemelen dış küre assosiasyonunu gösterir [10].

$K \approx 10^5$ durumu; nispeten güçlü bir assosiasyonun varlığına, muhtemelen iç küre assosiasyonuna [10].

$K > 10^8$ durumu; güçlü bir assosiasyonun varlığına, muhtemelen şelatlaşmaya işaret eder [10].

Metal bağlama dengeleri, iyonizasyonun gösterilmesinde kullanılan denklemlere benzer. İkisi arasındaki fark, iyonizasyon yaygın bir şekilde bir dissosiasyon olarak kabul edilirken metal bağlama, tersine bir assosiasyon olarak kabul edilir. İyonizasyon sabitleri negatif logaritmalar halinde (pK) gösterilirken, kararlılık sabitleri logaritmalar halinde (logK) gösterilir [11].

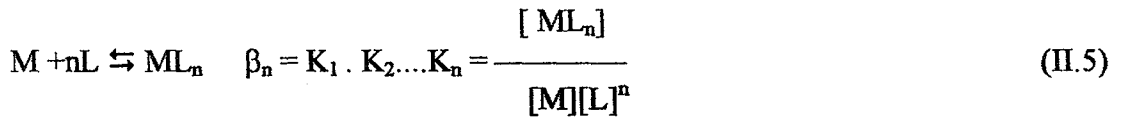
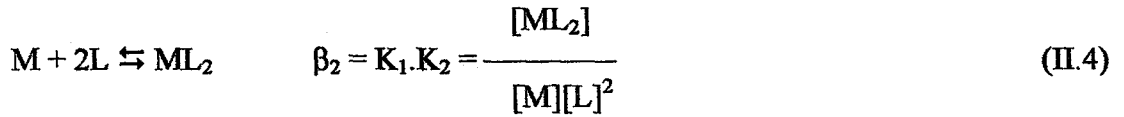
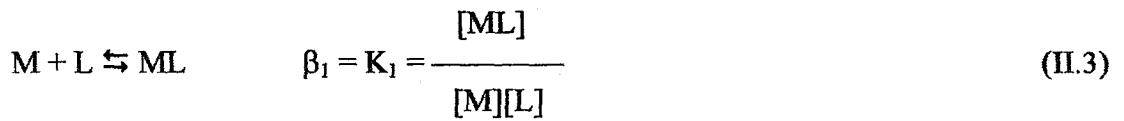
ML_n türündeki bir kompleksin oluşumunu veren denklem, M: metal katyonu, L: ligand olmak üzere;



şeklinde olup, stokiyometrik toplam kararlılık sabiti,

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad \text{ifadesi ile verilir.} \quad (II.2)$$

β_n dengesi ML_n kompleks türünün bir basamakta oluştuğunu gösterir. Birden fazla basamak üzerinden oluşan kompleksleşmelerde ara basamak kararlılık sabiti K ile gösterilirse, stokiyometrik kararlılık sabiti ile ara basamak kararlılık sabitleri arasındaki ilişki,



şeklinde gösterilir [11,12].

Yukarıdaki denklemlerden de görüldüğü gibi toplam kararlılık sabiti, ara basamak kararlılık sabitlerinin çarpımına eşittir.

$$\beta_n = K_1.K_2.K_3.....K_n \quad (II.6)$$

Bir reaksiyonda dengeyi oluşturan bileşenler konsantrasyonlar cinsinden verilmiş ise elde edilen denge sabitine stokiyometrik denge sabiti, aktiviteler cinsinden verilmiş ise termodinamik denge sabiti denir [13]. Bu durumda termodinamik toplam kararlılık sabiti,

$$\beta_n = \frac{[ML_n] f_{ML_n}}{[M][L]^n (f_M).(f_L)^n} \quad (II.7)$$

şeklinde gösterilir. Köşeli parantez içindeki terimler, söz konusu türlerin konsantrasyonunu; f ise söz konusu türlerin aktivite katsayılarını göstermektedir [13,14].

II.2 AKTİVİTE-KONSANTRASYON İLİŞKİSİ

Bir i türünün aktivitesi, a_i ile konsantrasyonu, c_i arasında;

$$a_i = f_i \times c_i \quad (II.8)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Burada f aktivite katsayısıdır. Bu ifade (II.5) denkleminde yerine konursa;

$$K = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n} = \frac{c_{ML_n}}{c_M \cdot c_L^n} \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n} \quad (II.9)$$

ifadesi yazılabilir. Bu ifadede;

$$k = \frac{c_{ML_n}}{c_M \cdot c_L^n} \quad (II.10)$$

alındığında (II.9) ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K = k \times \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n} \quad (II.11)$$

Burada K gerçek denge sabiti, k ise görünen denge sabitidir. Aktivite katsayıları bire eşit olduğu zaman $K = k$ olur.

Bir iyonun aktivitesi yukarıda (II.8)'de verilen denklemden görüldüğü gibi sonsuz seyreltik bir çözeltide o iyonun konsantrasyonuna eşittir. Bir çözeltinin

sonsuz seyreltik olması demek, çözeltilerdeki her bir iyonun (H^+ ve A^-) çözelti içinde birbirinden ayrı zıt yüklü iyonlar ve bu iyonlarla çözücü arasında hiçbir kuvvetin olmaması demektir. Böyle çözeltilere ideal çözelti denir [15,16].

Kaynaklarda verilen dissosiasyon sabitleri, ideal çözeltilerden elde edilen sabitler olup çoğu zaman aktivite sabitleri veya termodinamik dissosiasyon sabitleri de denilir [16,17].

Aktivite ölçümü pek pratik değildir, bu nedenle pratikte sabit iyonik şiddet ortamı vermesi için yüksek konsantrasyonlu tarafsız (inert) bir elektrolit madde kullanılır [17].

II.2.1 Aktivite Katsayısı

Seyreltik olmayan çözelti konsantrasyonlarında çözeltinin ideal ve gerçek davranışı arasındaki farklılık, aktivite katsayısı ile ifade edilir. Sonsuz seyreltik bir çözeltilerdeki nötral bir türün aktivite katsayısı 1 olarak alınır. Bir iyonun aktivite katsayısı çözeltinin toplam iyonik atmosferi ile tayin edilir [15,16]. Aktivite katsayılarının hesaplanması için en yaygın kullanılan denklem Debye-Huckel denklemidir [18].

$$\log f = \frac{-Az^2\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} \quad (II.12)$$

Bu denklemde önemli terim iyonik şiddet (I) dir, z ; söz konusu iyonun yükü, A ve B ise birer sabit olup bunlar saf çözücünün yoğunluğuna (sadece A), sıcaklığa ve dielektrik sabitine bağlıdır. Su için A nın değeri $25^\circ C$ ve $20^\circ C$ için sırası ile 0.511 ve 0.507 dir. Aynı sıcaklıklar için B nin değeri ise sırası ile 0.329 ve $0.328 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{1/2} (\text{kg veya L})^{1/2}$ dir [16].

II.2.2 İyonik Şiddet

İyonik şiddet, çözelti içindeki iyonlara bağlı olarak meydana gelen elektriksel alanın yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Çözelti ortamında yüklü taneciklerinin sayısı arttıkça iyonik şiddet artar, çünkü iyonlar arası etkileşimler artar.

İyonik şiddet aşağıda verilen formülle hesaplanır [15,17,19].

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{II.13})$$

Burada c_i bir i iyonunun konsantrasyonu, z_i bu iyonun yükü olup, iyonik şiddetin hesaplanmasında çözeltildeki bütün iyonlar için bu çarpımın toplamı alınır.

Eğer bütün ölçümlerde iyonik şiddet sabit tutulursa, elde edilen sabite konsantrasyon dissosiasyon sabiti, K_a' adı verilir. Bu sabit sadece o iyonik şiddet ortamında geçerli olmak üzere kullanılabilir [15,17,19,20].

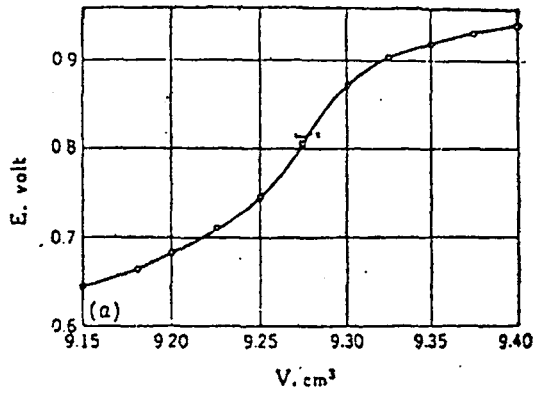
II.3 POTANSİYOMETRİK TİTRASYON YÖNTEMİ

Potansiyometrik titrasyon yönteminin esası, reaksiyon sonunun pH değişiminden (veya e.m.k. değişiminden) faydalanarak tayin edilmesidir [21].

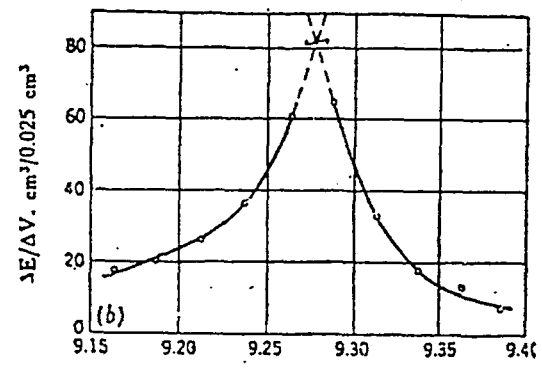
Bir asit (veya bir baz) sulu çözeltisine bir baz (veya bir asit) sulu çözeltisinden ilave edilip pH ölçülür ve titrasyon sonunda absis eksenine reaktif miktarı, ordinat eksenine de pH ler konulacak olursa nötralleşme eğrisi denilen S şeklinde bir eğri elde edilir. Örneğin, titre edici (titrant) olarak bir NaOH çözeltisi kullanarak bir asit çözeltisi titre edileceği zaman, titre edilecek çözeltinin pH si başlangıçta düşüktür ve titrant ilave edildikçe pH yükselir. Başlangıçta pH yavaş bir şekilde artar ve sonra eşdeğer nokta civarında keskin bir şekilde artar. Eşdeğer nokta, elde edilen titrasyon eğrisinin tam dönüm noktasına tekabül eder. Eşdeğer nokta civarında pH deki değişiklikler ani ve en büyüktür. Yöntemin duyarlılığı, titrasyon eğrisinde ekivalens noktanın yerinin tam tayinine bağlıdır [21].

Eşdeğer noktayı keskin bir şekilde görebilmek için, titrasyona eşdeğer noktanın ötesinde de bir süre devam edilir. Eşdeğer noktayı geçtikten sonra ortama baz ilave edildikçe pH nin yavaş bir şekilde arttığı görülür [15,21].

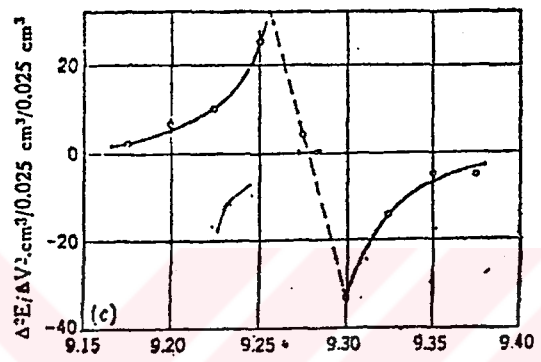
Bir titrasyon eğrisindeki eşdeğer nokta en doğru bir şekilde 1. ve 2. türev yöntemleri ile tayin edilirler [21].



(a)



(b)



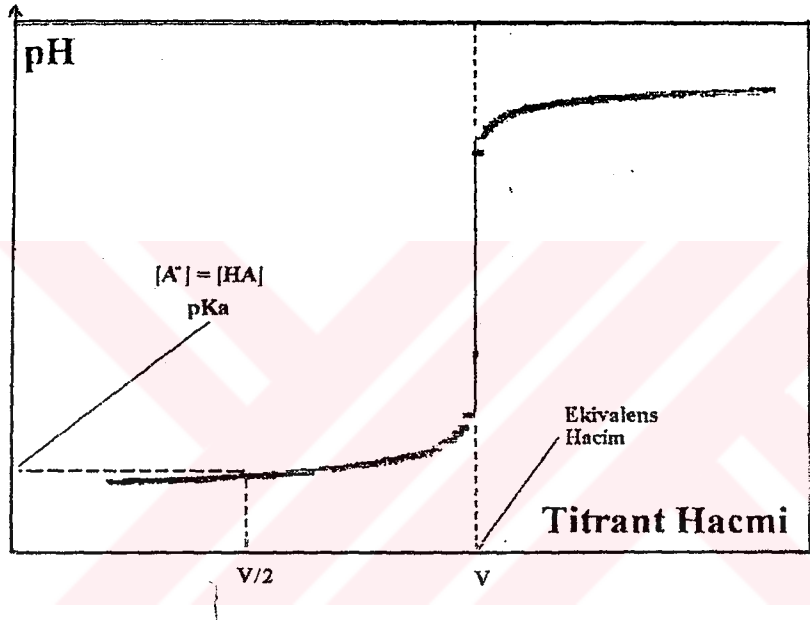
(c)

Şekil II.2: (a) normal titrasyon eğrisi (b) normal titrasyon eğrisinin 1. türevi (c) normal titrasyon eğrisinin 2. türevi

Eşdeğer nokta tayin edildikten sonra, eşdeğer noktaya karşılık gelen sarfiyat (harcanan titrant) hacmi X ekseninden okunur. Bu sarfiyatın anlamı; bu kadar reaktif ilave edilerek ortamda titre edilen tür tamamen nötralleştirilmiş demektir. Bu durumda eşdeğer noktaya tekabül eden bu sarfiyatın yarısının karşılık geldiği nokta alınır, bu nokta ortamda titre edilen tür ile titre edilmeyen türün aynı konsantrasyonda bulunduğu noktaya karşılık gelmiş olacaktır. Diğer bir ifade ile bu noktada, nötralleşmiş ve nötralleşmemiş türlerin konsantrasyonları eşit olup, oranları 1 dir. Dolayısıyla bu noktadaki pH aşağıda verilen denklemden de dözüldüğü gibi, direkt pKa değerini verir [23,24].

$$pKa = pH - \log \left[\frac{[A^-]}{[HA]} \right] \quad (II.14)$$

II.14 denklemi Henderson-Hasselbach denklemi olarak bilinir ve bu denklem sadece HA ve A⁻ türlerinin ortamda stokiyometrik miktarlarda aynı anda bulunduğu durumlarda geçerlidir. HA ve A⁻ türlerinden herhangi birinin ortamda tek başına bulunduğu durumlarda bu denklem kullanılamaz [22,25].



Şekil II.3: Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi

II.3.1 pKa Değerlerinin Tayini İçin Genel Yöntemler

Bu yöntemler genellikle bir bileşik için bilinen asitlik koşulları altında proton almış ve proton vermiş türlerin oranının kantitatif bir tayinine dayanır. Bu oranı pH 2- 12 sınırları içinde, bu yöntemlerle büyük bir doğrulukla tayin etmek mümkündür [26].

pKa değerlerinin tayini için kullanılan yöntemlerden bazıları şunlardır:

1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi [15,22,25].
2. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopik yöntem (UV-VIS) [22,25].
3. Kondüktometrik yöntem [16,22,27].

4. Faz dengesi yöntemi [16,22,25,27].
5. Termodinamik yöntem [16,22,27].
6. Nükleer magnetik rezonans yöntemi (NMR) [22].
7. Raman spektroskopisi yöntemi [22].

II.3.2 Potansiyometrik Yöntemin Önemi

Potansiyometrik titrasyon yöntemi nötralleşme, yükseltgenme-indirgenme, çökelme ve kompleks oluşumu reaksiyonlarında hızlı ve basit olması nedeniyle kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu yöntem, pH nin izlenmesine dayanan bir yöntem olduğundan pH deki beklenmeyen bir değişiklik hidroliz yada yan tepkimelere neden olacaktır. Bu durum potansiyometrik titrasyonun dezavantajlarından [28].

II.3.3 Potansiyometrik Yöntemde Dikkat Edilecek

Hususlar

Potansiyometrik yöntemle uygun bir titrasyon yapabilmek için çalışılacak maddenin yüksek bir konsantrasyona ($\geq 10^{-4}$) sahip olması gerekir. Çünkü ekivalens noktadaki pH, ancak bu konsantrasyon sınırında büyük sıçrama yapabilir. Fakat günümüzde bu konu ile ilgili olarak TITFIT [29,30], SUPERQUAD [31], BEST [32], HYPERQUAD [33] gibi paket programlar hazırlanmıştır. Bu programlar yardımı ile 10^{-6} , 10^{-7} M mertebesindeki çalışma çözeltilerinden elde edilen sonuçlar değerlendirilebilmekte ve daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir.

Titrasyon ortamının sıcaklığı doğru sonuçların eldesi için önemlidir. Hava akımının olduğu veya bir gün içindeki sıcaklık değişiminin fazla olduğu bir laboratuvar da potansiyometrik çalışma yapılmamalıdır [25].

Titrasyonun başlangıcında düşük hızda azot gazı ortama gönderilmeli, ilave edilecek olan titrant hacmi önemli olduğu için mikropipet kullanılmalıdır. Sistem ortama CO₂ girmesi tehlikesine karşı korunmalıdır [25].

Cam elektrot kullanarak yapılan en zor titrasyonlar, pKa değeri 11 civarında olan bileşiklerin titrasyonudur. Bu yüzden bir cam elektrot kullanarak çalışılan

potansiyometrik yöntemi, pKa değerinin 11.0 üzerinde olan maddelerin 0.01 M dan daha seyreltik çözelti ortamlarında kullanılmamalıdır [22].

II.3.4 Protonasyon Sabitlerinin ve Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanma Yöntemleri

Potansiyometrik titrasyon verilerini kullanarak kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılan yöntemler aşağıda belirtilmiştir.

1. Bjerrum Yöntemi [25]
2. Tyson ve Martell Yöntemi [32].
3. Irwing Rosotti Yöntemi [35].

Çok küçük ligand konsantrasyonlarında çalışıldığı için Bjerrum Yöntemi veya diğer yöntemlerden herhangi birisi ile hesaplamaların güvenilir bir doğrulukta yapılamayacağı düşünülmüştür. Bu nedenle bu tez çalışmasında kararlılık sabitlerinin tayininde TITFIT [29,30] adı verilen özel bir paket bilgisayar programı kullanılmıştır.

II.4 pH nin TEORİSİ

Sulu çözelti reaksiyonlarında H^+ iyonları aktivitesinin diğer bir ifade ile pH nin önemli bir rolü vardır. $25^\circ C$ de H^+ iyonları aktivitesi litrede 10^{-7} iyon gramdan büyükse çözelti asit, küçükse bazik ve 10^{-7} iyon grama eşitse nötraldir. Çözeltilerin asitliği için H_3O^+ iyonları aktivitesinin logaritmasının işaretçe tersi alınır ve bu durum pH ile gösterilir [19,21,35].

$$pH = -\log_{a_{H^+}} \quad (II.15)$$

II.4.1 Su-Organik Çözücü Karışımında Ölçülen pH (pH*)

Değişik pH değerlerindeki sulu ortamlarda organik çözücü bulunması durumunda bu sulu çözeltilerin asitliği, dielektrik sabiti ve iyon aktiviteleri saf su ortamındaki değerlere göre değişir. Bu nedenle su + organik çözücü karışımı

ortamlarından alınan ölçümler pH den farklı olarak pH* şeklinde ifade edilir. Dolayısı ile pH* skalası ile tayin edilmiş asitlik sabitleri de pK* şeklinde gösterilirler. Farklı çözücü ortamlarında elde edilen pH* değerleri, pH değerleri ile karşılaştırılmazlar [35].

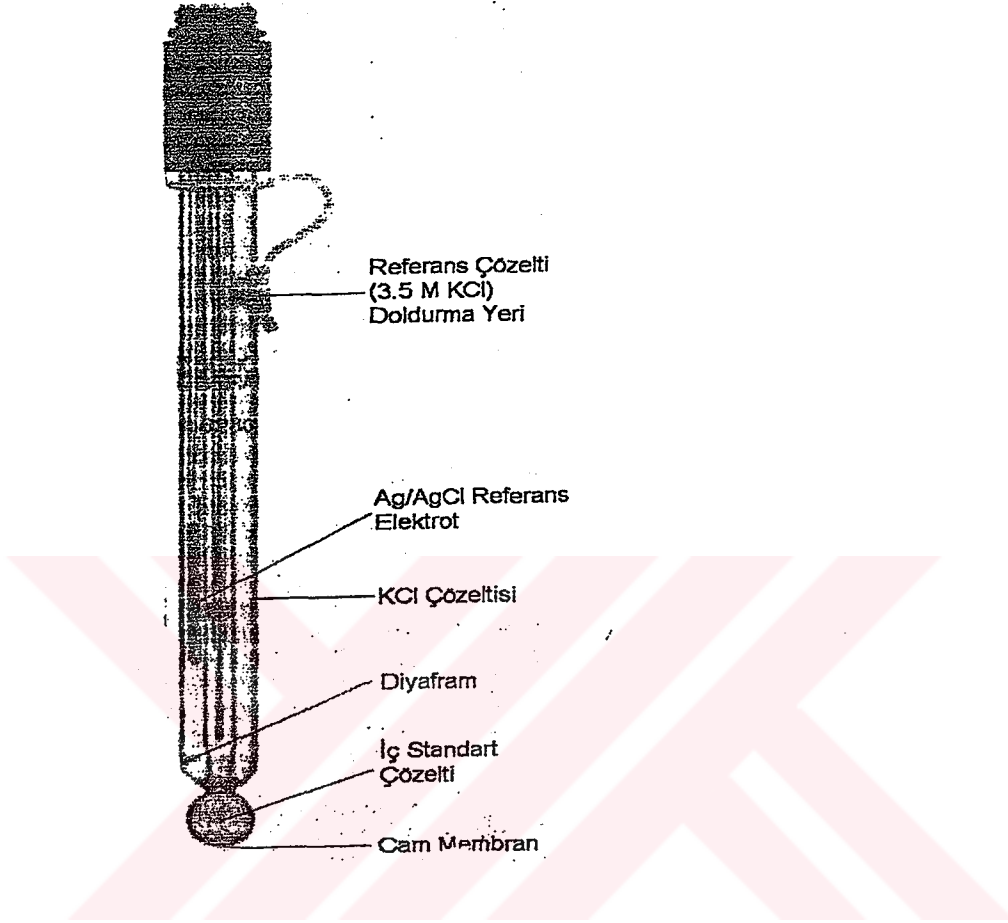
pH* değerleri, pH metreyi uygun bir pH* tamponu ile kalibre etmek suretiyle elde edilirler. pH ile pH* arasında; $pH^* = pH(R) - \delta$ şeklinde bir bağıntı vardır. Buradaki pH(R); saf su içeren bir ortamdaki standartla kalibre edilerek okunmuş pH değerleridir. δ ; nin belli bir çözücü konsantrasyonu, sıcaklık ve çözünen konsantrasyonu için sabit olduğu bulunmuştur [35]. Değişik hacim ve kütle oranında hazırlanmış metanol-su, etanol-su sistemleri için δ değerleri kaynak [36] da verilmiştir.

II.4.2 Cam Elektrot

Günümüzde bütün pH ölçümleri cam elektrot kullanılarak yapılmaktadır. Cam elektrodun çok kullanışlı bir elektrot olmasına karşılık bazı sakıncaları da vardır. Alkali çözeltilerde cam elektrotla gerçek değerinden daha küçük pH ler okunur. Bunun nedeni sodyum, potasyum, lityum gibi katyonların cam elektrodun membranındaki protonlarla yer değiştirerek hatalı potansiyel oluşumlarına, dolayısıyla hatalı pH okumalarına neden olmasıdır [35].

Aynı şekilde cam elektrot zayıf tamponlu çözeltilerde de hatalı sonuçlar verir; çünkü cam ve özellikle yumuşak cam suda az miktarda çözünür ve çözelti alkali olur. Sonunda cam-likit çözeltisinin pH si çözeltinin içindeki pH ye göre daha büyük olur. Çözeltiyi şiddetle karıştırmak suretiyle bu hata kısmen yok edilir. Yine protein ve öteki kolloidlerin de camın yüzeyine yapışma eğilimleri olduğundan hatalı sonuçlar elde edilebilir [35].

Cam elektrot bilimsel araştırmalarda ve sanayide en fazla kullanılan bir pH elektrodudur. Zehirlenmez, oksidan, redüktan ve organik maddelerden etkilenmez. Bir damla çözeltinin pH sinin tayinine elverişli büyüklükte cam elektrotlar yapılmıştır. Bunlarla damarlarda ve midede pH ölçülebilir [21]. Aşağıda bir cam elektrodun şekli gösterilmiştir.



Şekil II.4: Cam Elektrot

II.4.3 Cam Elektrodun Kalibrasyonu

Her titrasyon öncesinde cam elektrotların kalibre edilmesi gerekmektedir. Bu işlem için standart primer tampon çözeltilerden faydalanılır. Günümüzde tek bir standartla, iki standartla veya üç standartla kalibre edilebilen elektrotlar mevcuttur. Elektrot kalibrasyonunda dikkat edilmesi gereken nokta, çalışma çözeltisinin pH değerinin standart tampon çözeltinin pH değerine yakın olmasıdır. Standart tampon çözeltilerine daldırılan elektrodun dengeye gelmesi için bir süre beklenmelidir. IUPAC-NBS kurallarına göre, elektrodun pH si önce 7.00 olan bir standartla kalibre edildikten sonra, pH si 4.00 ya da 9.00 olan bir tamponla kalibre edilmesi gerekir [16,25,35,36].

II.5 TERMODİNAMİK FONKSİYONLAR

Termodinamik, bir sistemde yer alan kimyasal ya da fiziksel değişmelerde bir türden başka bir türe değişen enerjinin miktarca dönüşümlerini düzenleyen kanun ve bağıntıları inceleyen bir bilimdir.

Serbest enerji değişimi (ΔG) ile denge sabiti (K) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir [37].

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{II.16})$$

Serbest enerji (ΔG) ile entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) arasındaki ilişki ise aşağıdaki gibidir [37].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.17})$$

Bu denklemde ΔG yerine (II.16) eşitliğinde karşılık gelen değeri yazılırsa,

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.18})$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadenin her iki tarafı ($-RT$) ile bölünürse,

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{II.19})$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade $\log K$ cinsinden yazılırsa,

$$\log K = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} \quad (\text{II.20})$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlik $y = mX + n$ şeklinde bir doğru denklemi olarak düşünüldüğünde, $\log K$ ifadesinin $1/T$ ye karşı grafiği çizilirse eğimi (m); $-\Delta H/2.303R$ ve y eksenini kestiği nokta (n); $\Delta S/2.303R$ olan bir doğru denklemi elde edilir [38,39].

(II.20)'de verilen denklemin her iki tarafını (-) ile çarpıp, $-\log K$ yerine pK_a yazıldığında, eğimi (m); $\Delta H/ 2.303R$ ve kesim noktası (n); $-\Delta S/ 2.303R$ olan bir doğru denklemi elde edilir [38,39].

II.6 KAYNAK BİLGİLERİN ARAŞTIRILMASI

A.Albert ve E.P. Serjeant adlı araştırmacılar, protonasyon sabitlerinin (pKa) tayininde hangi standart yöntemlerin kabul gördüğünü ve potansiyometrik titrasyon yönteminin en iyi çalışma koşullarını rapor etmişlerdir. Ayrıca asitlik sabitlerinin tayininde kullanılan bilgisayar programları, matematiksel ve grafiksel yöntemlerde anlatılmıştır [25].

Değişik pirimidin bileşikleri (ligandları) kullanarak, bunların değişik metal iyonları ile yaptığı kompleksleşmeleri potansiyometrik yöntemle inceleyen çalışmalardan elde edilen kaynaklar aşağıda sunulmuştur.

1. Yapılan bir çalışmada amino grubu içeren iki ligandın Cu(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksin kararlılık sabiti, potansiyometrik ve U.V-spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilmiştir. Kararlılık sabiti hesaplamaları Superquad hazır programı ile yapılmış olup, deneysel çalışmalar 0.1 M KNO₃ ortamında yapılmıştır. Çözücü ortamı etan-1,2-diol-su (1:2) şeklindedir [40].
2. Yapılan bir çalışmada N-(6-amino-3,4-dihidro-3-metil-5-nitroso-4-oxo-pirimidin-2-yl)- glisin ligandının Zn(II) ve Cd(II) metal iyonları ile oluşturduğu kompleksleşmeler potansiyometrik titrasyon yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmalar 35C° ve 0.1M KCl iyonik şiddet ortamında yapılmıştır. Zn(II) ve Cd(II) nin adı geçen ligandla 1:1 ve 1:4 metal/ligand oranlarında kompleksleştiği bulunmuştur. Titrant olarak 0.1M KOH kullanılmıştır. Hesaplamalar Best paket programı [32] ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 2.5-7.5 pH aralığında yapılmıştır [41].
3. Timolol, labetalol, oxprenolol ve atenolol bileşiklerinin %20 metanol içeren metanol-su karışımı çözücü ortamında ve 0.1 iyonik şiddette asit-baz dengeleri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tayin edilmiştir [42].
4. 298K ve 0.01 M iyonik şiddet ortamında, (Dioksan-Metanol-Su) çözücü karışımında potansiyometrik titrasyon yöntemi ile hidrojen iyonlarının aktivitesi hesaplanmıştır. Bununla birlikte elektrot kalibrasyonunun nasıl yapıldığı da anlatılmıştır [43].

5. Protonlanmış aminler ve azot atomu, protonlanmış heterosiklik bazlar, alifatik ve aromatik karboksilli asit türevleri ile fenol türevlerinin metanol ortamındaki dissosiasyon sabitleri incelenerek, aralarındaki ilişkiler belirlenmiştir. [44].
6. Benzoik asit, karbonik asit, -N-metil-D-glucamine bileşiklerinin %0, %20, %40, %60 ve %95 metanol içeren metanol-su karışımı çözücü ortamlarındaki protonasyon sabitleri, kalibreli cam elektrot kullanılarak tayin edilmiş olup bunların değişik oranlarda metanol içeren metanol-su çözücü ortamlarındaki cam elektrot kalibrasyonlarıyla ilgili ayrıntılı bilgiler verilmiştir [45].
7. Yapılarında amino grubu, karbonil grubu bulunan ve azot atomu içeren bazı ligandların (s-phenylalohinehydroxamic ve s-tryprophanhydroxamic acids) Cu(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonları, potansiyometrik titrasyon yöntemi ile metanol-su çözücü ortamında yapılmış olup, söz konusu ortam koşullarındaki elektrot kalibrasyonu ile metal-ligand kompleksleşme mekanizması da verilmiştir [46].
8. Yapılarında amino grubu, karbonil grubu bulunan ve kükürt içeren bazı ligandların Cd(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II) metal iyonları ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonları, potansiyometrik titrasyon ve U.V yöntemleriyle incelenmiş olup, oluşan kompleksin yapısı X ışınları difraksiyon yöntemi ile tayin edilmiştir [47].
9. Yapılarında $>C=S$, $>C=O$, $>NH$, $-NH_2$ gruplarını içeren ligandların Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), UO_2^{2+} ve Th(IV) iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri pH-metrik potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tayin edilmiştir. Çalışmalar hacimce %75 etanol-su karışımı çözücü ortamında, dört farklı sıcaklık (283K, 293K, 303K, 313K) ta yapılmıştır [48]. Ligandların dissosiasyon sabitleri Albert-Serjeant yöntemiyle [25], komplekslerin oluşum sabitleri ise Irving-Rossoti yöntemiyle belirlenmiştir [35].
10. Ni(II)-Glisin sisteminin kompleksleşme reaksiyonu potansiyometrik titrasyon yöntemi ile incelenmiş ve hesaplamalar TITFIT bilgisayar paket programı ile yapılmıştır [29,30].
11. Amino gruplarının dissosiasyonu ve bu grupların metal iyonları ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonları 298K de 0.5 M ve 2.5 M KCl iyonik şiddetteki

su ortamında incelenmiştir. Amino gruplarının zayıf asidik karakterde gruplar olması nedeniyle bunların KOH, NaOH gibi bir bazla titre edilerek protonasyon sabitlerinin doğru bir şekilde tayin edilemeyeceği belirtilmiştir. Bunun için protonasyon ve komplekslerin kararlılık sabitleri NONLIN, TITFIT, BEST bilgisayar paket programları ile değerlendirilmiştir [49]. Amino grupları ile ilgili olarak burada sunulan bulguların benzerine kaynak [50] de rastlanmıştır.

12. Bir pirimidin türevi olan üridinin, Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonları ile yaptığı kompleksler potansiyometrik titrasyon yöntemi ile incelenmiştir. Oluşan kompleksin yapısı elemental analiz, kondüktümetrik titrasyon, IR ve UV analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Metal-Ligand bağlanmalarının, karboksilat grubunun oksijeni ile amino grubunun azot atomu arasında olduğu belirtilmiştir [51].
13. Nükleik asidin yapı taşlarından olan adenin (6-aminopürin) in, Cu(II) ve Zn(II) metal iyonları ile yaptığı kompleksler, potansiyometrik titrasyon yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmalar dört farklı sıcaklık (293K, 298K, 303K ve 310K) ve dört farklı iyonik şiddet ortamında (0.01, 0.05, 0,10 ve 0,15 M KCl) yapılmıştır. Söz konusu reaksiyonlara ilişkin termodinamik parametreler tayin edilmiştir [52].
14. H.S. Seleem ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada pirimidin halkası içeren bazı Schiff - bazı hidrazonlarının değişik metal iyonları ile kompleksleşmeleri incelenmiştir. Çalışma yöntemi olarak UV spektrofotometri ve potansiyometrik titrasyon yöntemlerini kullanmışlardır. Çalışılan metal iyonları; Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} olup, çözücü sistemi olarak %75 (v/v) dioksan-su ve etanol-su sistemi kullanılmıştır. M:L= 1:1 ve 1:2 kompleksleşmelerine ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. İyonik şiddet 0.05 M olup, KNO_3 ile sağlanmıştır [53].
15. Yapılan bir çalışmada pirimidin halkası içeren tiobarbiturikasitin Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) ile oluşturduğu komplekslerin molar iletkenlikleri, magnetik momentleri belirlenmiştir. Aktivasyon entropisi ve reaksiyon mertebeleri tayin edilmiştir [54].

BÖLÜM III

DENEYSEL BÖLÜM

III.1. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASAL MADDELER

III.1.1 Kullanılan Cihazlar

- 1) SARTARIOUS A 200 S (0,0001 g) elektronik terazi
- 2) PENTIUM III PC, Origin 6.0 paket programı
- 3) HP 3550 Yazıcı
- 4) EPSON LX-300 yazıcı
- 5) Sıcaklık kontrolüne uygun (çift cidarlı) kapaklı potansiyometrik titrasyon kabı
- 6) HP DESKJET 3320 Serisi
- 7) FISTREEM – CALYPSO bir destile su arıtma cihazı
- 8) METROHM 744 pH metre
- 9) METROHM 6.0228.000 pH elektrodu
- 10) WIIS.TECHN- Werkstätten D812, NR.7869595 pH metre
- 11) WTW Sen Tix 50 pH elektrodu
- 12) NEL FN500 etüv
- 13) EPPENDORF Multipipette Plus 4980 mikro pipet
- 14) Desikatör
- 15) TERMOSTAT (Dış devre su sirkülasyonlu)

III.1.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında MERCK firmasının analitik safliktaki kimyasalları kullanılmıştır. Tüm titrasyonlar taze çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Tüm deneylerde üç destile ve CO₂ den arındırılmış su kullanılmıştır.

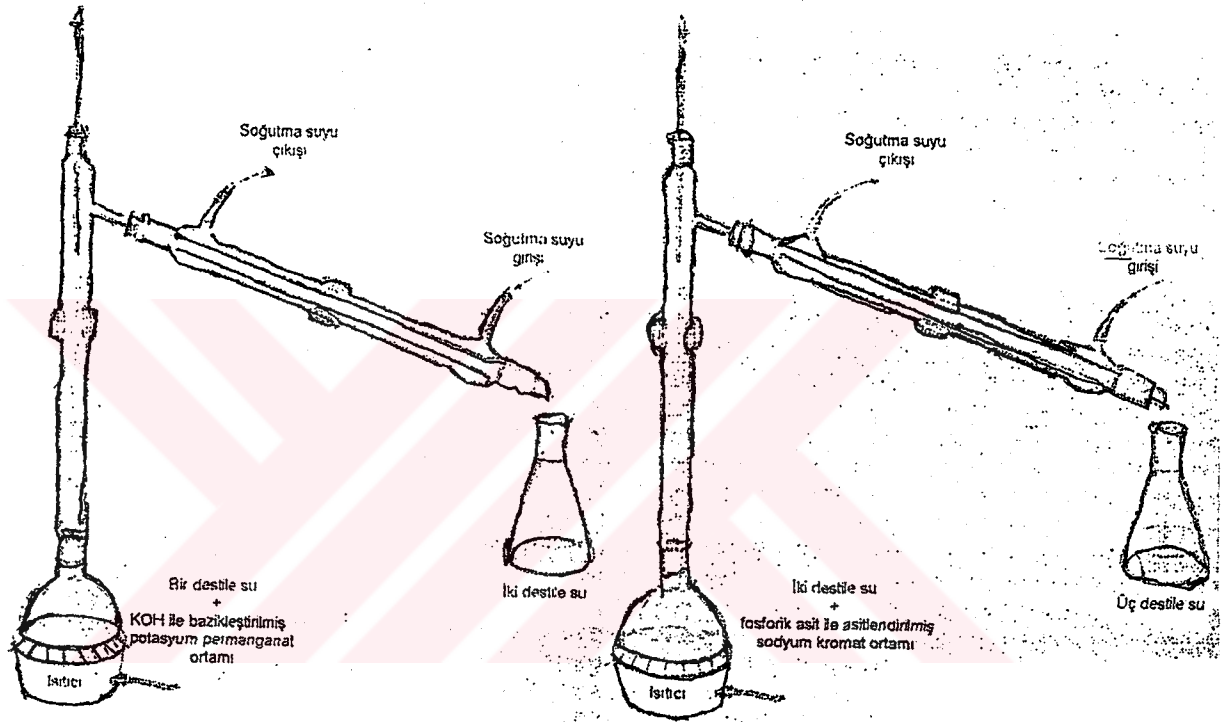
1) HCl (d: 1.19 g/ml, %37)	MA: 36.5	MERCK
2) LiCl	MA: 42.39	MERCK
3) Metanol (d: 0.79 g/ml, %99.5)	MA: 32	MERCK
4) Potasyum Hidrojen Fitalat	MA: 204.23	MERCK
5) Asetik Asit (d: 1.05 g/ml,%100)	MA: 60.05	MERCK
6) NaOH	MA: 40	MERCK
7) Borik Asit	MA: 61.83	MERCK
8) Fosforik Asit (d:1.71 g/ml,%85)	MA: 98	MERCK
9) CuCl ₂ .2H ₂ O	MA: 170.5	MERCK
10) NiCl ₂ .6H ₂ O	MA:237.72	MERCK
11) Pirogallol, C ₆ H ₆ O ₃	MA:126.11	MERCK
12) Sülfürük asit (d:1.83 g/ml,%95-97)	MA:98	MERCK
13) 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on	MA:291.310	[55]
14) 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tion	MA:307.377	[55]

III.2 CAM EŞYALARIN TEMİZLENMESİ

Titrasyonlarda kullanılan cam kaplar kullanılmadan önce kromik asit çözeltisinde bir gece bekletilmiştir. Kromik asit çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır: Üç-dört spatula dolusu K₂Cr₂O₇, 1000 ml'lik bir beher içerisine alınmış ve mümkün olan en az su içinde çözülmüştür. Daha sonra bunun üzerine derişik sülfürük asit ilave edilmiştir. Kirli cam malzemeler, en az bir gece kromik asit banyosu içinde bekletilmiştir. Çalışma günü kaplar, önce bol çeşme suyu ile sonra sırasıyla bir ve üç destile sularla yıkanmışlardır [55].

III.3 ÜÇ DESTİLE SUYUN HAZIRLANMASI

Adi destilasyon cihazından alınan bir destile su, KOH ile bazikleştirilmiş potasyum permanganat üzerinden destillenerek iki destile su elde edilmiştir. Bu da H_3PO_4 ile asitlendirilmiş sodyum kromat üzerinden destillenerek üç destile su elde edilmiştir [55]. Su destilasyonunda kullanılan düzeneği Şekil III.1 de gösterilmiştir.



Şekil III.1: Su destilasyon düzeneği

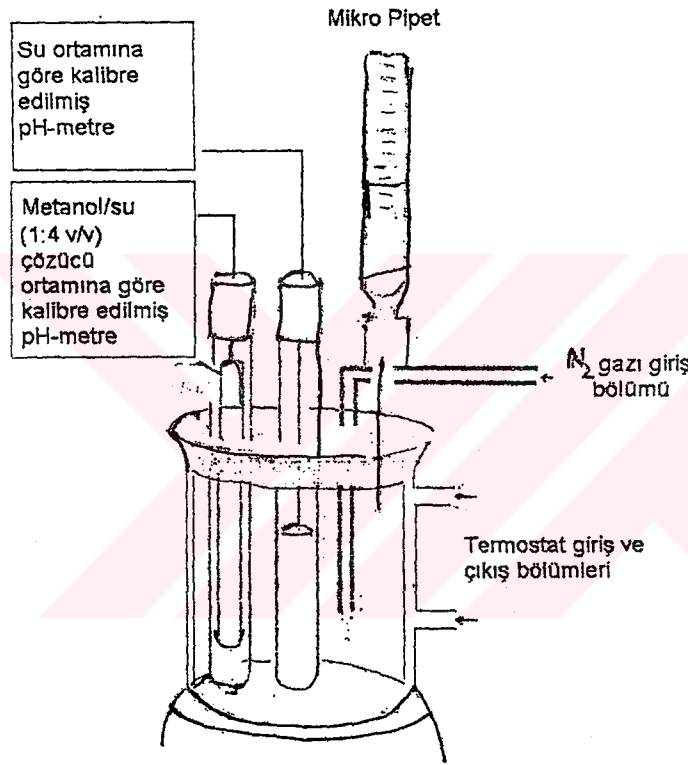
III.4 AZOT GAZININ TEMİZLENMESİ

Azot gazının temizlenmesi işleminde; gaz sırasıyla %30 KOH ortamında çözülmüş pirogallol çözeltisinden, derişik sülfürik asit ortamından, saf su ortamından ve sonra da çalışma ortamındaki çözücü bileşimi ile aynı bileşime sahip bir ortamdan geçirildikten sonra çalışma ortamına gönderilmiştir [55].

III.5 ÇALIŞMA KABI

Titrasyonlar, Metrohm E-261 R Model Polarecord cihazının çalışma kabı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma kabının kapağında elektrot girişleri, gaz girişi ve mikropipet girişi için uygun büyüklükte delikler bulunmaktadır.

Titrasyon esnasında çalışma çözeltisinin pH si aynı anda iki pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Çözeltiye titrant ilaveleri mikropipet yardımı ile yapılmıştır. Çalışma kabının şekli aşağıda gösterilmiştir.



Şekil III.2: Potansiyometrik Titrasyon Çalışma Kabı

III.6 CAM ELEKTROTLARIN KALİBRASYONU İÇİN STANDART ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Yapılan tüm titrasyonlarda iki pH metre kullanılarak okumalar yapılmıştır. Bu pH metrelerden biri çalışma ortamı ile aynı çözücü bileşimine sahip bir standartla ($pH^* = 4.94$ ve hacimce 1:4 metanol-su karışımı) kalibre edilirken diğeri ise sadece su ortamına göre iki farklı pH de ($pH = 4$ ve $pH = 9$) ki standart tamponlarla kalibre

edilmiştir. Aşağıda söz konusu iki pH metrenin kalibrasyonunda kullanılan tampon çözeltilerin bileşimi verilmiştir.

pH* = 4.94 için; (0.0745 g KCl + 0.063 ml) HOAc + 0.0902 g NaOAc) + Ağırlıkça %16.3 metanol içeren metanol-su karışımından 102.907 ml eklenmiştir [35].

Direkt su ortamına göre kalibre edilen elektrodun kalibrasyonu iki farklı pH deki standart tamponlar kullanılarak yapılmıştır. Söz konusu standart tamponların bileşimi aşağıda verilmiştir [35].

pH = 4.00 için; 41.0 ml (0.2 M) Asetik Asit + 9 ml (0.2 M) NaOAc + Üç Destile Su = 100 ml

pH = 9.00 için; 20.8 ml (0.1 M) NaOH + 50 ml (0.1M Borik Asit + 0.1 M KCl) + Üç Destile Su = 100 ml

III.7 ÇALIŞMA ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Titrasyonlarda kullanılan çözeltilerin hazırlanması aşağıda verilmiştir.

III.7.1 NaOH ve HCl Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması

Bu tez çalışmasında bütün titrasyonlarda titrant olarak 0.1500 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için gerekli olan analitik saflıktaki NaOH, hassas bir terazi ile tartıldıktan sonra kaynatılıp, soğutulmuş üç destile suda çözülmüş ve 500 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti bir primer standart olan potasyum hidrojen ftalatla ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), fenolftaleyn indikatörü yanında ayarlanmıştır. Bu NaOH çözeltisi aynı zamanda, konsantrasyonu 0.5200 M olacak şekilde hazırlanan HCl çözeltisinin ayar işleminde de kullanılmıştır [16,19,20,50].

III.7.2 Ligandların (L ve L*) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan ligandlar (L ve L*) saf su ortamında çözünmedikleri için, konsantrasyonları 10^{-3}M olacak şekilde yeni destillenmiş metanolde çözülerek

50 ml lik stok çözeltiler halinde hazırlanmıştır. Çözeltilerin ışık sebebiyle bozunmalarını önlemek amacıyla stok çözeltilerin bulunduğu balon joler alüminyum folyo ile sarılmış ve buzdolabında saklanmıştır.

III.7.3 Cu (II) ve Ni (II) Metal İyonlarının Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan Cu (II) ve Ni (II) metal iyonlarının klorür tuzlarından oluşan stok çözeltiler, konsantrasyonları 1.10^{-3} M ve 100 ml olacak şekilde yeni destillenmiş üç destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiler standart 0.001 M EDTA çözeltisi ile volümetrik olarak ayarlanmışlardır [56].

III.8 TİTRASYON ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Bu tez çalışmasındaki titrasyonlar üç farklı sıcaklıkta; 298, 303 ve 310K de ve her bir sıcaklık için dört farklı iyonik şiddet ($I=0.01, 0.05, 0.1$ ve 0.15) ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalarda, Tablo III.1 ve III.3'te bileşimleri verilen çözeltilerin 0.15 M NaOH ile titrasyonu yapılmıştır. Yapılan titrasyonlar üç basamakta gerçekleştirilmiştir.

1.basamak (A) titrasyonları; bunlar ortam titrasyonlarıdır. İkinci ve üçüncü basamak titrasyonlarının sonuçlarının paket program ile değerlendirilmesinde, birinci basamak titrasyonlarından elde edilen veriler kullanılmıştır. Birinci basamak titrasyonları ligand içermemektedirler.

2.basamak (B) titrasyonları; Bu titrasyonlarda ligandlar metal iyonu içermeyen bir ortamda titre edilmiştir. Buradan elde edilen verilerle ligandların proton alma ve proton verme (protonasyon/deprotonasyon) sabitleri hesaplanmıştır.

3.basamak (C) titrasyonları; 1:1 oranında hazırlanmış ligand ve metal iyonunun birlikte titre edildiği titrasyonlardır. Bu basamaktaki titrasyon verilerinden oluşan metal-ligand komplekslerinin kararlılık sabitleri hesaplanmıştır. Aşağıda Tablo III.1, III.2 ve III.3 te (A), (B) ve (C) titrasyonlarının bileşimleri gösterilmektedir.

Tablo III-1 : Birinci Aşama Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi A)

I		Titre Edilen Tür : HCl (Ortam Titrasyonu)
298 K	310 K	
0.026	0.025	0.0085 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml Metanol + Üç Destile Su = 20 ml
0.066	0.065	0.0425 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml Metanol + Üç Destile Su = 20 ml
0.119	0.115	0.0850 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml Metanol + Üç Destile Su = 20 ml
0.169	0.168	0.1275 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml Metanol + Üç Destile Su = 20 ml

Tablo III-2 : İkinci Aşama Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi B)

I		Titre Edilen Tür : HCl + Ligand (L/L)
298 K	310 K	
0.026	0.025	0.0085 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml 10 ⁻³ M Ligand Çözeltisi + Üç Destile Su = 20 ml
0.066	0.065	0.0425 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml 10 ⁻³ M Ligand Çözeltisi + Üç Destile Su = 20 ml
0.119	0.115	0.0850 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml 10 ⁻³ M Ligand Çözeltisi + Üç Destile Su = 20 ml
0.169	0.168	0.1275 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml 10 ⁻³ M Ligand Çözeltisi + Üç Destile Su = 20 ml

Tablo III-3 : Üçüncü Aşama Titrasyonları (Çalışma Çözeltisi C)

I		Titre Edilen Tür : HCl + Ligand (L/L) + Metal (Pb ²⁺ /Cd ²⁺) Çözeltisi
298 K	310 K	
0.026	0.025	0.0085 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml 10 ⁻³ M Ligand Çözeltisi + 2.8 ml 10 ⁻³ M Metal Çözeltisi + Üç Destile Su = 20 ml
0.066	0.065	0.0425 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml 10 ⁻³ M Ligand Çözeltisi + 2.8 ml 10 ⁻³ M Metal Çözeltisi + Üç Destile Su = 20 ml
0.119	0.115	0.0850 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml 10 ⁻³ M Ligand Çözeltisi + 2.8 ml 10 ⁻³ M Metal Çözeltisi + Üç Destile Su = 20 ml
0.169	0.168	0.1275 g Li Cl + 1 ml 0.5 M HCl + 3.96 ml 10 ⁻³ M Ligand Çözeltisi + 2.8 ml 10 ⁻³ M Metal Çözeltisi + Üç Destile Su = 20 ml

Tablo III.1, III.2 ve III.3 de görüldüğü gibi B ve C çözeltilerinin her biri için ortama metanol ortamında çözülmüş stok ligand çözeltisinden 3.96 ml, A çözeltisi ortamı için ise 3.96 ml metanol ilave edilmiştir. Literatür [35] de çeşitli ortamlarda metanol-su bileşimlerine sahip standart kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması ile ilgili bilgiler mevcuttur. Bu tez çalışmasında ise hacimce %19.8 metanol-su bileşimine sahip kalibrasyon çözeltisi kullanılmıştır. Bu nedenle, bu tez çalışmasında yapılan bütün titrasyonlarda bu bileşimi sağlamak için ligand çözeltisinden 3.96 ml alınmış olup, toplam çözelti hacmi 20.0 ml dir.

İncelenen ligandların bu çalışma ortamındaki doğal pH değerlerinin 7-8 arasında olduğu görülmüştür. Titrasyona bu pH den başlamak yerine ortamı, ayarlı bir HCl ile asitlendirerek, düşük bir pH değerinden yüksek pH değerlerine doğru yapılması uygun görülmüştür. Bu nedenle her çalışma çözeltisi ortamına ayarlı 0.5 M HCl çözeltisinden belli bir miktar ilave edilerek pH=2.00 civarlarına çekilmiş ve titrasyona bu noktadan itibaren başlanmıştır. Kaynaklar [57] da bu şekilde yapılmış çalışmalar mevcuttur.

III.9 TİTRASYON TEKNİĞİ

Bölüm III.8 de anlatıldığı şekilde hazırlanan titrasyon çözeltisi vakit kaybedilmeden çalışma kabına alınmış ve üzerine de elektrodlar, mikropipet ve gaz geçiş borusu takılarak gaz geçişi başlatılmıştır. Kullanılan cam elektrodlar, daha önceden ilgili standart kalibrasyon çözeltileri kullanılarak kalibre edilmişlerdir [35]. Titrasyonun başlangıcında CO₂ ve O₂ gazlarını uzaklaştırmak [57,58] ve çözeltinin karışmasını sağlamak maksadı ile 10 dakika süreyle N₂ gazı geçirilmiştir. Bu esnada termostat açılarak istenilen sıcaklık ayarlanmıştır. Bu sürenin sonunda gaz geçişi yavaşlatılmıştır. Çözeltiye titrant ilave edilmeden önceki pH değerleri (pH ve pH*) okunup kaydedildikten sonra her seferinde aynı miktar baz ilave edilerek değerler alınmıştır. Baz ilavesinden sonraki kararlı pH değerleri 10-15 saniye içinde elde edilirken, ekivalens nokta civarında bu zaman 10 dakika'ya kadar çıkmıştır. Titrasyonlara genel olarak pH 2 civarından başlayıp pH 12 değerine ulaşınca kadar devam edilmiş ve titrasyonun bittiği baz ilavesinden sonra pH değerlerinde önemli bir sıçrama olmamasından anlaşılmıştır.

Titrasyon bittikten sonra, titrasyon çözeltilisinin hacmi bu çözeltilinin hazırlanmasında kullanılan aynı mezür ile ölçülerek, ligand konsantrasyonunun reaktif ilavesiyle ne kadar seyreltiği hakkında bir fikir edinilmiştir. Yapılan bütün titrasyonlarda %10 luk bir seyrelmeye müsaade edilmiş olup, titrant çözeltilisi (NaOH) nin konsantrasyonu buna göre belirlenmiştir.



BÖLÜM IV

SONUÇLAR

IV.1 POTANSİYOMETRİK TİTRASYON VERİLERİNİ KULLANARAK GEREKLİ HESAPLAMALARIN YAPILMASI VE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Titrasyon çözeltilerindeki ligand konsantrasyonlarının çok küçük olması nedeni ile, titrasyon verilerinin değerlendirilmesi TITFIT [29,30] paket programı ile yapılmıştır. Geleneksel yöntemlerle elde edilecek sonuçların güvenilirliği de düşük olacağından, böyle bir programla çalışılması daha uygun görülmüştür. Bu programın çalıştırılabilmesi için, çalışma ortamına ait ortalama aktivite katsayılarının, iyonik şiddetin ve çalışılan çözücü sistemi koşullarında suyun iyonlaşma sabiti (pK_w) nin hesaplanması gerekmektedir.

Ortamın iyonik şiddeti; Bölüm II.2.2 de verilen II.13 eşitliğinden faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{II.13})$$

Titrasyon çözeltisinin pH sini ayarlamak için ortama ilave edilen ayarlı HCl çözeltisi miktarı, iyonik şiddetin istenilenden biraz daha yüksek çıkmasına neden olmuştur. Bu nedenle iyonik şiddet değerleri bu duruma göre tekrar hesaplanmış ve bundan sonraki hesaplamalarda bu değerler kullanılmıştır. Asit ilavesi ile değişen iyonik şiddetin yeni değerleri şu şekilde hesaplanmıştır: pH metre ile ortamın hiç baz ilave edilmeden önceki ilk pH si ölçülmüştür. Buradan [H⁺] konsantrasyonu hesaplanmıştır. [Cl⁻] ise ayarlı HCl'nin teorik konsantrasyonuna denk alınarak hesaplanmış ve bu değerleri kullanarak gerçek iyonik şiddet hesaplanmıştır.

HCl ilave edilmeden ve edildikten sonraki iyonik şiddet değerleri Tablo IV.1 de gösterilmiştir.

Tablo IV.1 : Asitli ve asitsiz ortamdaki iyonik şiddet değerleri

Sıcaklık (kelvin)	Asitsiz ortamda I	Asitli Ortamda I	Asitsiz ortamda I	Asitli Ortamda I	Asitsiz Ortamda I	Asitli ortamda I	Asitsiz ortamda I	Asitli ortamda I
298	0.01	0.026	0.05	0.066	0.1	0.119	0.15	0.169
303	0.01	0.025	0.05	0.065	0.1	0.115	0.15	0.168
310	0.01	0.025	0.05	0.066	0.1	0.116	0.15	0.167

Tablo IV.1 de görülen iyonik şiddet değerleri kullanılarak ortalama aktivite katsayıları,

$$10^{-4} < I < 10^{-2} \quad \text{için:} \quad -\log f_{\text{ort}} = A(z_+)(z_-)I^{1/2} \quad (\text{IV.1})$$

$$10^{-2} < I < 10^{-1} \quad \text{için:} \quad -\log f_{\text{ort}} = \frac{A(z_+)(z_-)I^{1/2}}{1 + (B)(a_i)I^{1/2}} \quad (\text{IV.2})$$

formüllerinden yararlanılarak hesaplanmıştır [59].

TITFIT programının deneysel verilerin değerlendirmesini yapılabilmesi için gerekli olan suyun iyonlar çarpımı değeri, bu çalışmalardaki çözücü koşulları için $pK_w = -13.8297$ olup kaynak [60] dan aynen alınmıştır.

Bölüm III.8 de anlatılan A titrasyonlarının Origin 6.0 paket programı ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen ekivalens nokta değerleri ve yukarıda bahsedilen hesaplamalardan elde edilen veriler TITFIT paket programında yerine konularak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

IV.1.1 L ve L* Ligandlarının Protonasyon Sabitlerinin Hesaplanması

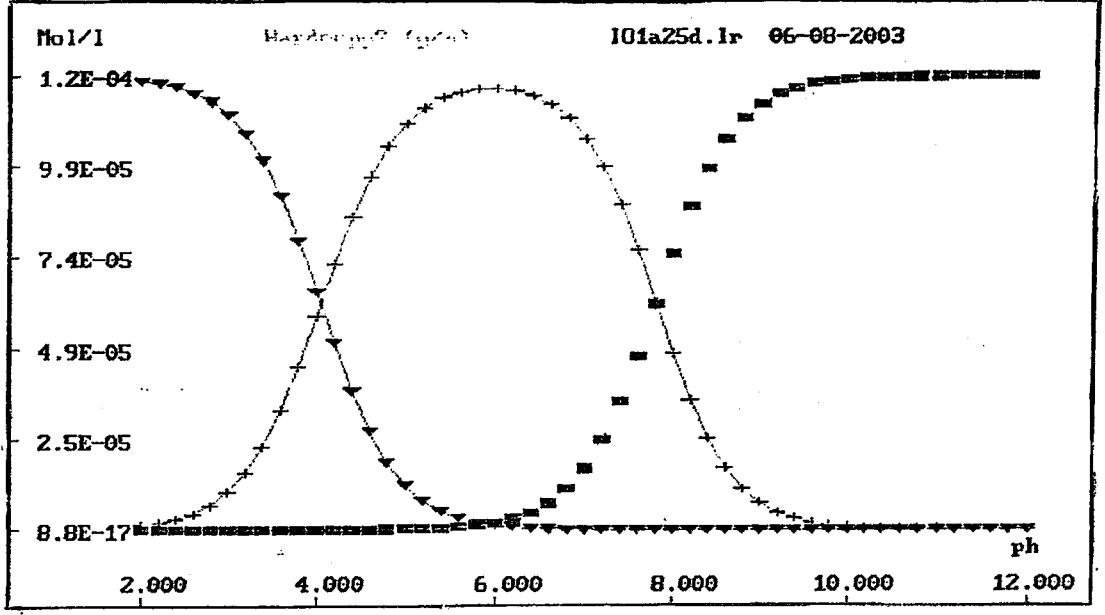
Bölüm III.8 de bahsedildiği gibi L ve L* ligandlarının protonasyon sabitleri kaynak [61] de hesaplanmıştır. Söz konusu kaynakta, bu tez çalışmasında ki ligandlar, tamamen aynı koşullarda, aynı bir yöntemle ve aynı bir program (TITFIT) ile çalışıldığından bu çalışmada ligandların protonasyon sabitleri ayrıca hesaplanmamıştır. Bunun yerine kaynak [61] de verilen değerler aynen

kullanılmıştır. Kaynak [61] den alınan L ve L* ligandlarına ait pKa değerleri Tablo IV.2 de topluca gösterilmiştir.

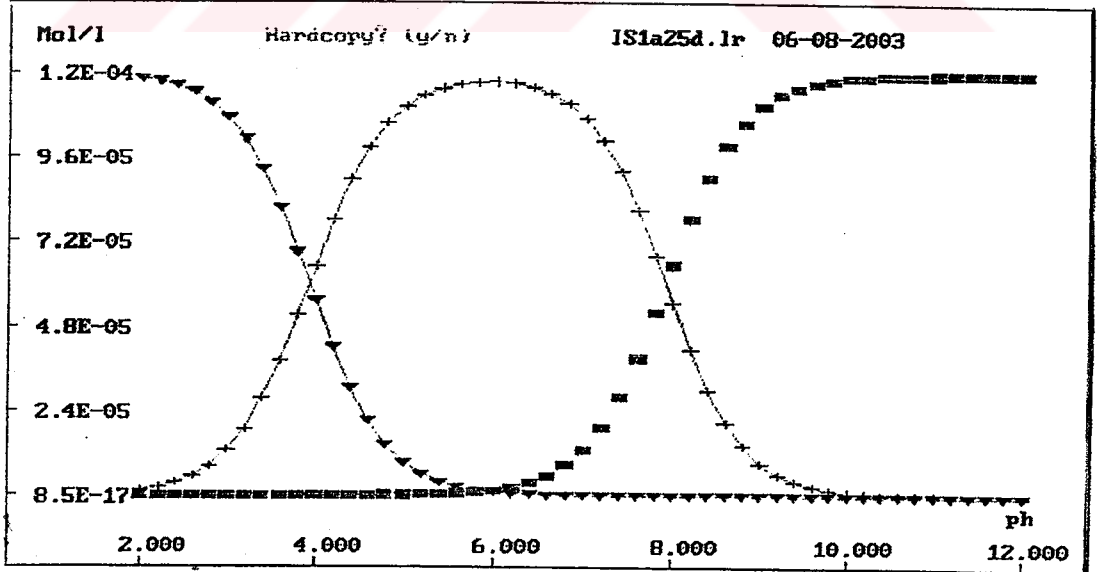
Tablo IV.2: L ve L* ligandlarının pKa değerleri

Ligand	Sıcaklık (K)	İyonik Şiddet	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₁ +pKa ₂
L	298	0.026	4.05	7.80	11.85
		0.066	3.98	7.61	11.59
		0.119	3.88	7.45	11.33
		0.169	3.79	7.33	11.12
	303	0.025	3.97	7.60	11.57
		0.065	3.96	7.42	11.38
		0.115	3.95	7.24	11.19
		0.168	3.94	7.08	11.02
	310	0.025	3.73	7.47	11.20
		0.066	3.67	7.28	10.95
		0.116	3.65	7.00	10.65
		0.167	3.68	6.70	10.38
L*	298	0.026	3.93	7.92	11.85
		0.066	3.88	7.74	11.62
		0.119	3.82	7.48	11.30
		0.169	3.76	7.23	10.99
	303	0.025	3.67	7.52	11.19
		0.065	3.54	7.35	10.89
		0.115	3.52	7.10	10.62
		0.168	3.53	6.84	10.37
	310	0.025	3.73	7.22	10.95
		0.066	3.58	7.08	10.66
		0.116	3.50	6.85	10.35
		0.167	3.47	6.65	10.12

Söz konusu kaynak [61] de L ve L* ligandlarının TITFIT program verilerine göre değişik pH değerlerinde ortamda bulunan türlerin ve bunların konsantrasyonlarını gösteren grafikler aşağıda Şekil IV.1 ve IV.2 de verilmiştir.



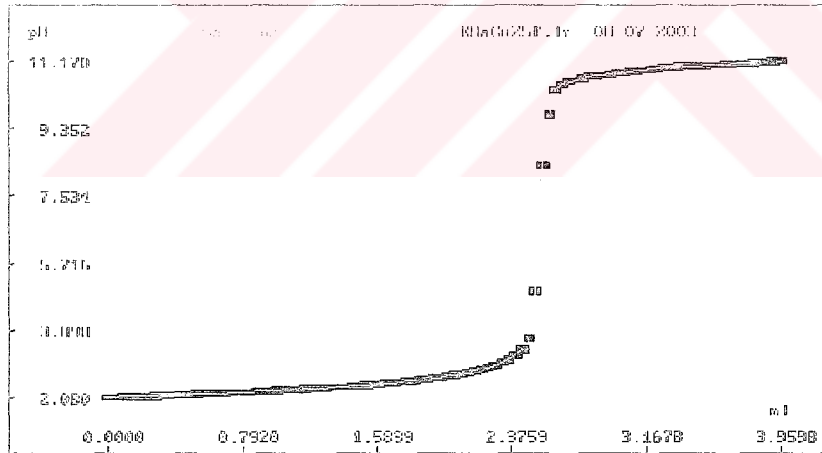
Şekil IV.1: L ligandının titrasyonunda ortamda bulunan türlerin pH ile değişimi



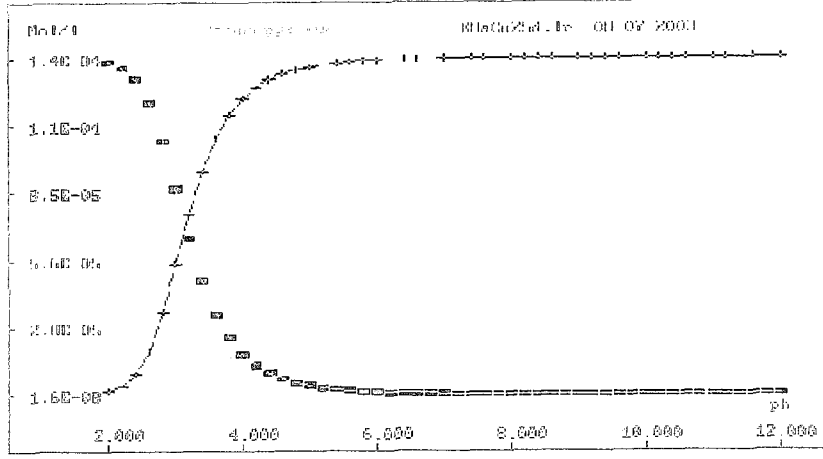
Şekil IV.2: L* ligandının titrasyonunda ortamda bulunan türlerin pH ile değişimi

IV.1.2 L Ligandının Cu(II) Metal iyonu ile Yaptığı Kompleksin Kararlılık Sabitinin Tayini ve Elde Edilen Sonuçlar

Söz konusu ligandın Cu(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksin kararlılık sabitinin tayinine yönelik çalışmalar, üç farklı sıcaklık için dört farklı iyonik şiddette yapılmış, söz konusu ortam koşullarına karşılık gelen, kompleks kararlılık sabitleri bulunmuştur. L+Cu(II) kompleksinin, 298K ve 0.01 M (0.026 M) LiCl iyonik şiddet ortamına karşılık gelen deneysel verileri paket program ile değerlendirilmiş ve elde edilen grafikler, Şekil IV.3 ve IV.4 de verilmiştir. Şekil IV.3 titrasyon noktalarının paket program ile örtüşmüş durumunu (fit edilmiş halini), Şekil IV.4 ise titrasyon ortamında bulunan türlerin pH değerlerine göre dağılımını göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise ilgili titrasyon verilerinin program tarafından hesaplanmasına ait bilgileri içermektedir.



Şekil IV.3 : L + Cu(II) Kompleksleşmesine Ait Titrasyon Eğrisi



Şekil IV.4 : L+ Cu(II) Kompleksleşmesinde Ortamdaki Türlerin pH İle Değişimi

Aşağıda söz konusu titrasyonun program tarafından hesaplanmasına ait program bilgileri verilmiştir.

EOaCu25.lr 08-09-2003

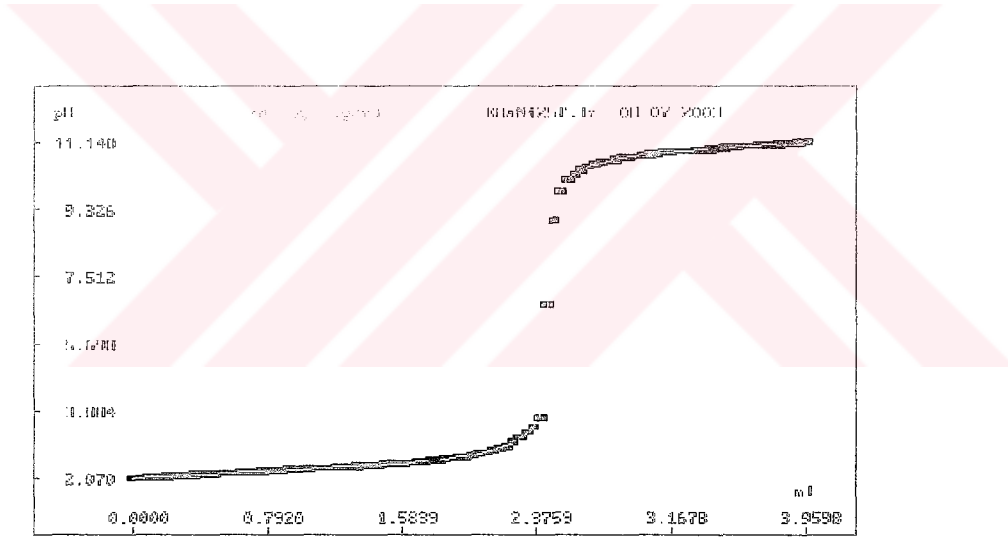
Analytical Concentrations CL ,CM = 1.427E-004 1.4112E-004

stoich.comp.	fix/var	log βxyz	Ö(log β)
MxLyHz	β(f/v)		
1/alpha	f	1.5995	0
Exac	v	2.851003	2.74E-003
Eq	v	5.91E-002	2.93E-003
log Kw	f	-13.8297	0
100	f	0	0
010	f	0	0
011	f	7.84	0
012	f	11.85	0
110	v	9.74999	1.30E-003

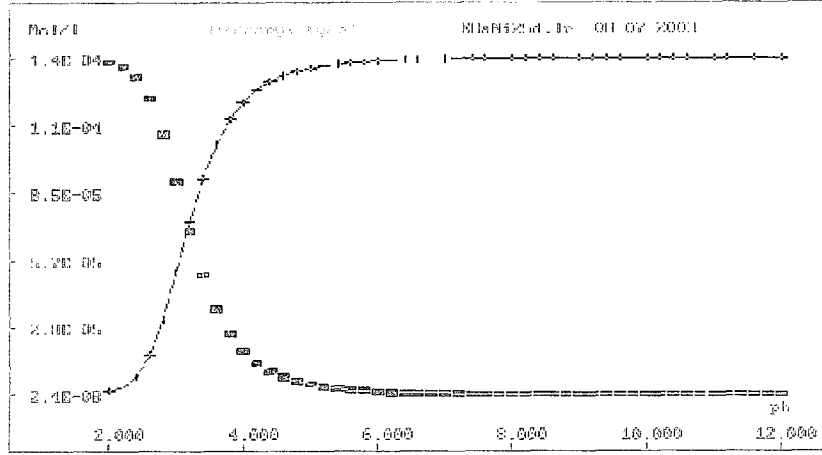
L ligandının, Cu(II) metal iyonu ile 298 K ve 0.01 M iyonik şiddet ortamında yaptığı kompleksin kararlılık sabiti ile ilgili çalışmadan, $\log K = 9.74$ olmak üzere bir kararlılık sabiti tayin edilmiştir. Diğer sıcaklık ve iyonik şiddet koşullarında elde edilen $\log K$ değerleri aşağıda Tablo IV.3 de verilmiştir.

IV.1.3 L Ligandının Ni(II) Metal İyonu ile Yaptığı Kompleksin Kararlılık Sabitinin Tayini ve Elde Edilen Sonuçlar

L+Ni(II) kompleksinin, 298K ve 0.01 M (0.026 M) LiCl iyonik şiddet ortamına karşılık gelen deneysel verileri paket program ile değerlendirilmiş ve elde edilen grafikler, Şekil IV.5 ve IV.6 da verilmiştir. Şekil IV.5 titrasyon noktalarının paket program ile örtüşmüş durumunu (fit edilmiş halini), Şekil IV.6 ise titrasyon ortamında bulunan türlerin pH değerlerine göre dağılımını göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise ilgili titrasyon verilerinin program tarafından hesaplanmasına ait bilgileri içermektedir.



Şekil IV.5 : L+ Ni(II) Kompleksleşmesine Ait Titrasyon Eğrisi



Şekil IV.6 : L + Ni(II) Kompleksleşmesinde Ortamdaki Türlerin pH İle Değişimi

Aşağıda söz konusu titrasyonun program tarafından hesaplanmasına ait program bilgileri verilmiştir.

```
EOaNi25.lr 08-09-2003
Analytical Concentrations CL ,CM = 1.427E-004 1.4152E-004
stoich.comp. fix/var log βxyz Ö(log β)
MxLyHz β(f/v)
1/alpha f 1.5995 0
Exac v 2.820444 3.13E-003
Eq v 6.20E-002 3.34E-003
log Kw f -13.8297 0
100 f 0 0
010 f 0 0
011 f 7.84 0
012 f 11.85 0
110 v 9.68999 1.48E-003
```

L ligandının, Ni(II) metal iyonu ile 298 K ve 0.01 M iyonik şiddet ortamında yaptığı kompleksin kararlılık sabiti ile ilgili çalışmadan, $\log K = 9.68$ olmak üzere bir kararlılık sabiti tayin edilmiştir. Diğer sıcaklık ve iyonik şiddet koşullarında elde edilen $\log K$ değerleri aşağıda Tablo IV.3 de verilmiştir.

Tablo IV.3: L ligandının Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin değişik sıcaklıklarda bulunan kararlılık sabitleri

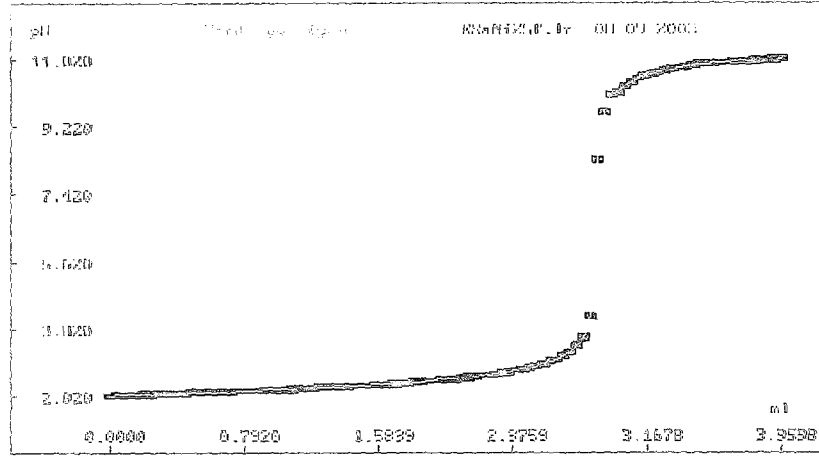
298K		
	CuL	NiL
I	LogK	LogK
0,026	9,74	9,68
0,066	9,39	9,39
0,119	9,09	9,05
0,169	8,79	8,75

303K		
I	LogK	logK
0,025	9,39	9,4
0,069	9,2	9,1
0,115	9,15	9,03
0,168	8,79	8,59

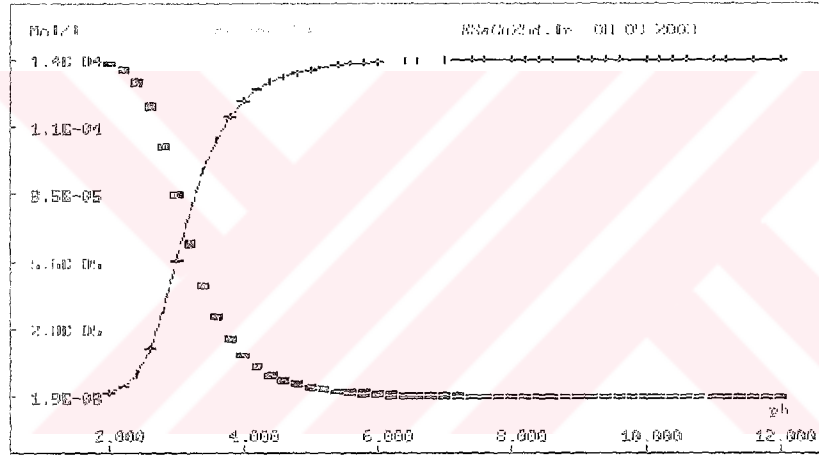
310K		
I	logK	logK
0,025	8,69	8,99
0,066	8,59	8,79
0,116	8,39	8,59
0,167	8,19	8,39

IV.1.4 L* Ligandının Cu(II) Metal İyonu ile Yaptığı Kompleksin Kararlılık Sabitinin Tayini ve Elde Edilen Sonuçlar

L*+Cu(II) kompleksinin, 298K ve 0.01 M (0.026 M) LiCl iyonik şiddet ortamına karşılık gelen deneysel verileri paket program ile değerlendirilmiş ve elde edilen grafikler, Şekil IV.7 ve IV.8 de verilmiştir. Şekil IV.7 titrasyon noktalarının paket program ile örtüşmüş durumunu (fit edilmiş halini), Şekil IV.8 ise titrasyon ortamında bulunan türlerin pH değerlerine göre dağılımını göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise ilgili titrasyon verilerinin program tarafından hesaplanmasına ait bilgileri içermektedir.



Şekil IV.7: L* + Cu(II) Kompleksleşmesine Ait Titrasyon Eğrisi



Şekil IV.8: L* + Cu(II) Kompleksleşmesinde Ortamdaki Türlerin pH İle Değişimi

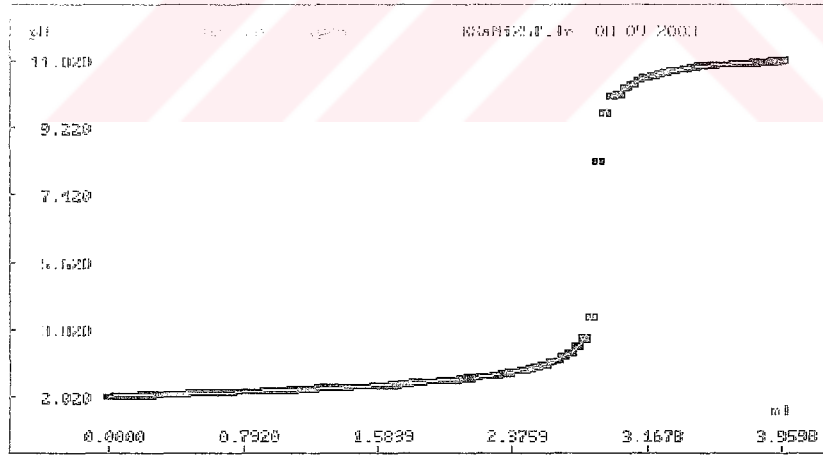
Aşağıda söz konusu titrasyonun program tarafından hesaplanmasına ait program bilgileri verilmiştir.

```
ESaCu25.lr 08-09-2003
Analytical Concentrations CL ,CM = 1.423E-004 1.4112E-004
stoich.comp. fix/var log fxyz Ö(log B)
MxLyHz B(f/v)
1/alpha f 1.5995 0
Exac v 3.148290 2.27E-003
Eq v 5.89E-002 2.43E-003
log Kw f -13.8297 0
100 f 0 0
010 f 0 0
011 f 7.92 0
012 f 11.85 0
110 v 9.78999 1.07E-003
```

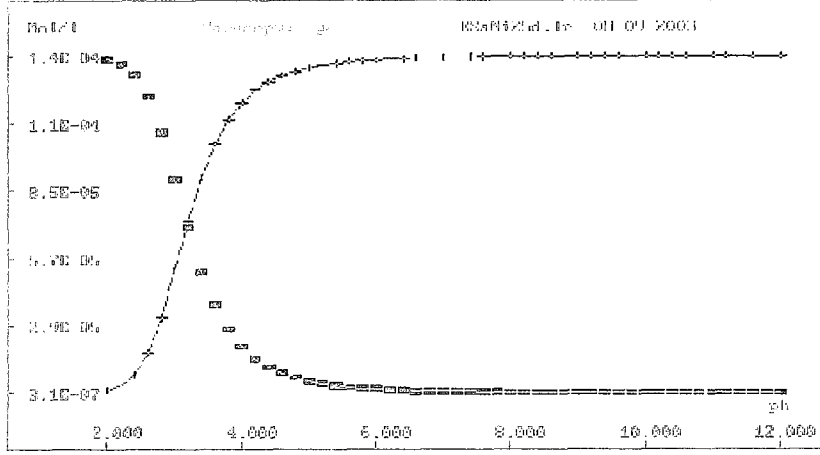
L* ligandının, Cu(II) metal iyonu ile 298 K ve 0.01 M iyonik şiddet ortamında yaptığı kompleksin kararlılık sabiti ile ilgili çalışmadan, $\log K = 9.78$ olmak üzere bir kararlılık sabiti tayin edilmiştir. Diğer sıcaklık ve iyonik şiddet koşullarında elde edilen $\log K$ değerleri aşağıda Tablo IV.4 de verilmiştir.

IV.1.5 L* ligandının Ni(II) Metal İyonu ile Yaptığı Kompleksin Kararlılık Sabitinin Tayini ve Elde Edilen Sonuçlar

L*+Ni(II) kompleksinin, 298K ve 0.01 M (0.026 M) LiCl iyonik şiddet ortamına karşılık gelen deneysel verileri paket program ile değerlendirilmiş ve elde edilen grafikler, Şekil IV.9 ve IV.10 da verilmiştir. Şekil IV.9 titrasyon noktalarının paket program ile örtüşmüş durumunu (fit edilmiş halini), Şekil IV.10 ise titrasyon ortamında bulunan türlerin pH değerlerine göre dağılımını göstermektedir. Söz konusu grafiğin altında görülen model ise ilgili titrasyon verilerinin program tarafından hesaplanmasına ait bilgileri içermektedir.



Şekil IV.9: L* + Ni(II) Kompleksleşmesine Ait Titrasyon Eğrisi



Şekil IV.10: L* + Ni(II) Kompleksleşmesinde Ortamdaki Türlerin pH İle Değişimi

Aşağıda söz konusu titrasyonun program tarafından hesaplanmasına ait program bilgileri verilmiştir.

```

ESaNi25.lr 08-09-2003
Analytical Concentrations CL ,CM = 1.423E-004 1.4252E-004
stoich.comp. fix/var log βxyz Ö(log β)
MxLyHz B(f/v)
1/alpha f 1.5995 0
Exac v 3.138200 1.87E-003
Eq v 5.68E-002 2.00E-003
log Kw f -13.8297 0
100 f 0 0
010 f 0 0
011 f 7.92 0
012 f 11.85 0
110 v 9.69999 8.89E-004

```

L* ligandının, Ni(II) metal iyonu ile 298 K ve 0.01 M iyonik şiddet ortamında yaptığı kompleksin kararlılık sabiti ile ilgili çalışmadan, $\log K = 9.69$ olmak üzere bir kararlılık sabiti tayin edilmiştir. Diğer sıcaklık ve iyonik şiddet koşullarında elde edilen $\log K$ değerleri aşağıda Tablo IV.4 de verilmiştir.

Tablo IV.4: L* ligandının Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin değişik sıcaklıklarda bulunan kararlılık sabitleri

298K		
	CuL*	NiL*
I	logK	LogK
0,026	9,78	9,69
0,066	9,39	9,39
0,119	9,1	9,1
0,169	8,8	8,8

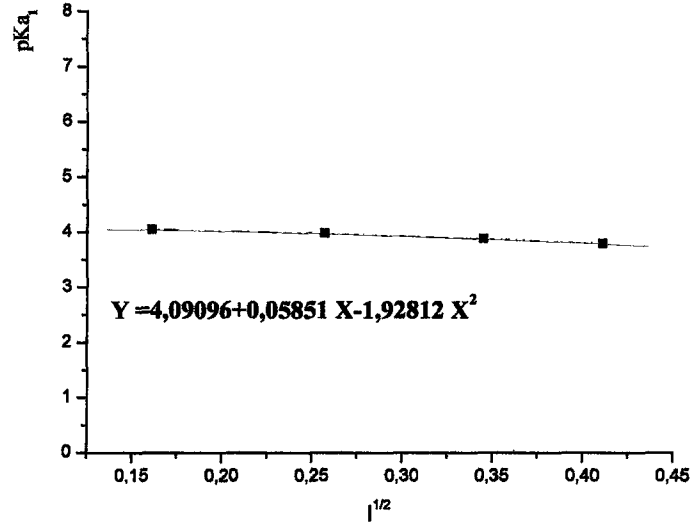
303K		
I	logK	LogK
0,025	9,2	9,1
0,069	8,9	8,8
0,115	8,6	8,5
0,168	8,29	8,25

310K		
I	logK	LogK
0,025	8,9	8,79
0,066	8,8	8,6
0,116	8,5	8,45
0,167	8,19	8,19

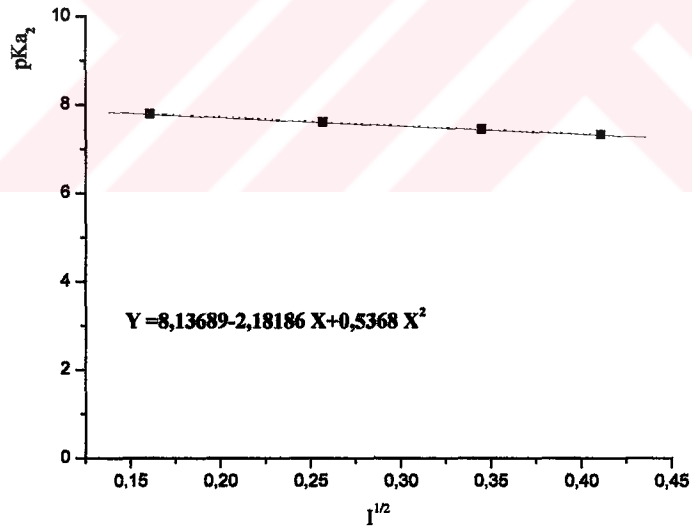
IV.2 TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN HESAPLANMASI

IV.2.1 L Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Denge Sabitlerinin Hesaplanması

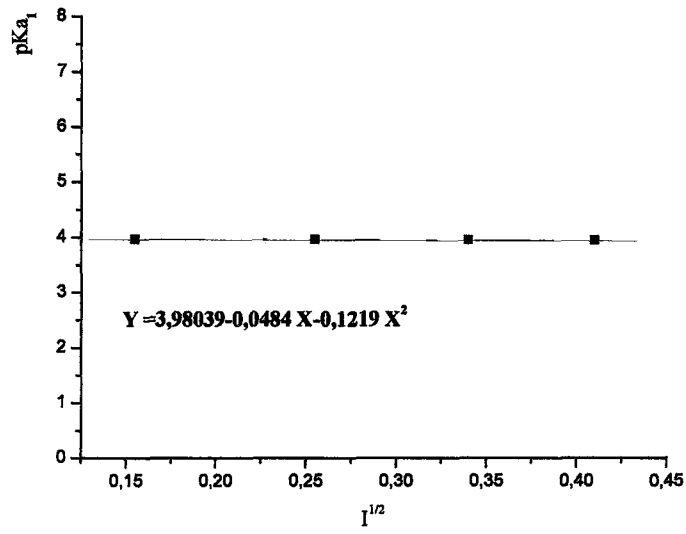
Bu ligandın çalışılan iyonik şiddet ortamlarına karşılık gelen pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri Tablo IV.2 de gösterilmiştir. Bu Tablo kaynak [61] den aynen alınmıştır. Tablo IV.2 de bu liganda ait olarak verilen pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri ile karşılık gelen iyonik şiddet değerlerinin karekökleri, $I^{1/2}$ arasında grafikler çizilmiştir. Bu grafikler Microcal Origin 6.0 paket programı ile çizilmiştir. Elde edilen doğrular sıfır iyonik şiddete ekstrapole edilerek termodinamik denge sabiti değerleri bulunmuştur. Çizilen grafikler ve elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.



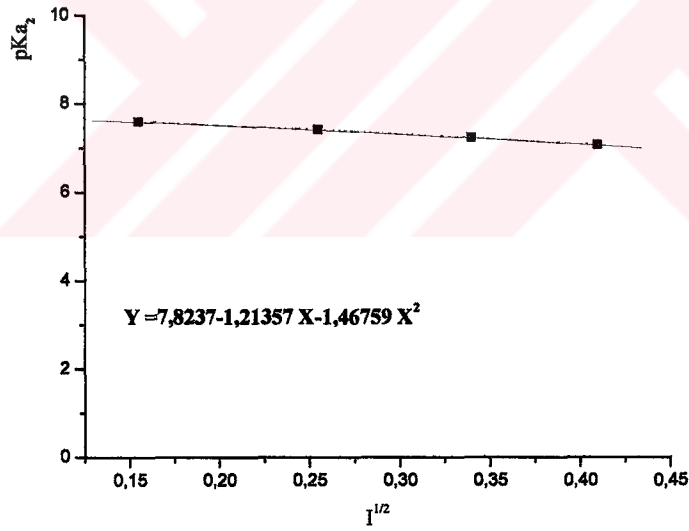
Şekil IV.11: L ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ grafiği (298 K)



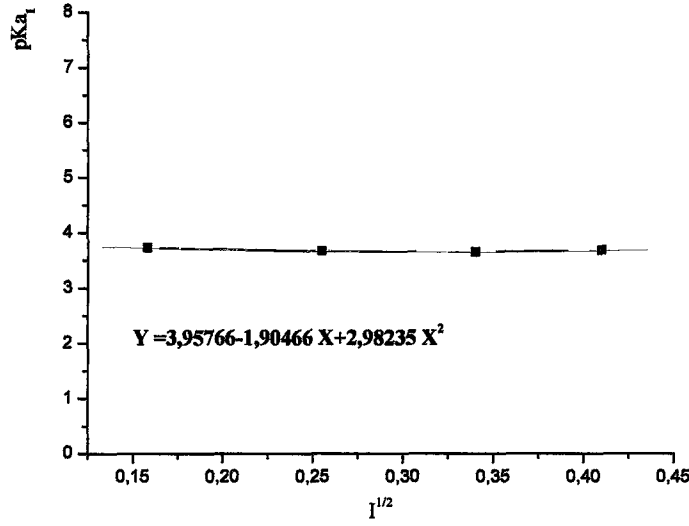
Şekil IV.12: L ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ grafiği (298 K)



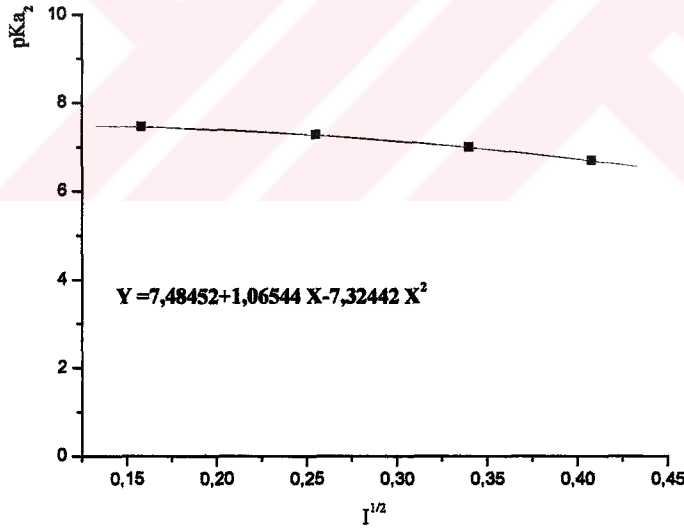
Şekil IV.13: L ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ grafiği (303 K)



Şekil IV.14: L ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ grafiği (303 K)



Şekil IV.15: L ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ grafiği (310 K)



Şekil IV.16: L ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ grafiği (310 K)

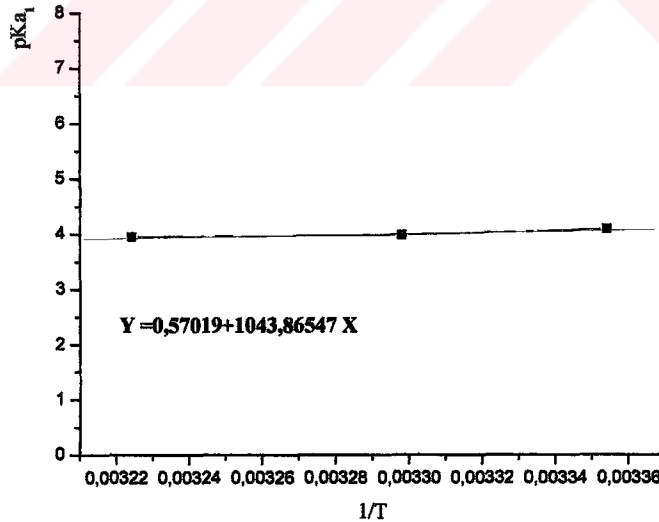
Bu grafiklerden elde edilen ve sıfır iyonik şiddete karşılık gelen protonasyon sabitleri, başka bir ifade ile termodinamik denge sabitleri aşağıda Tablo IV.5 de gösterilmiştir.

Tablo IV.5: L ligandının protonasyon reaksiyonlarına ait termodinamik denge sabitleri

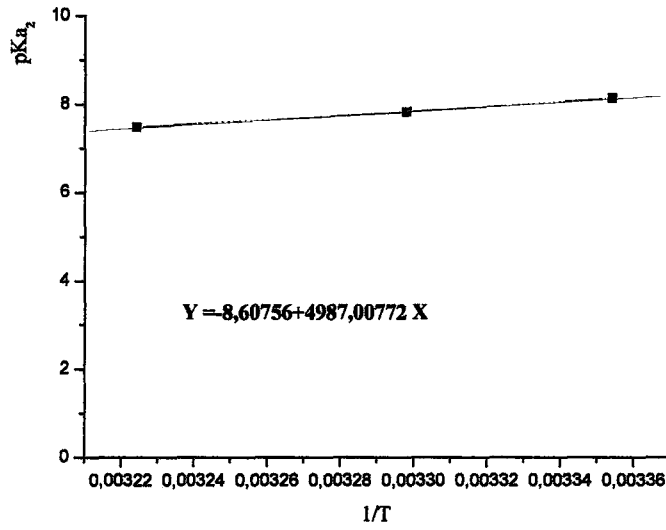
Ligand	Sıcaklık (K)	Orjin Grafiklerinden Elde Edilen Denklemler	pKa ₁	pKa ₂
L	298	Y=4,09096+0,05851X-1,92812X ² Y=8,13689-2,18186X+0,5368X ²	4,09	8,13
	303	Y=3,98039-0,0484X-0,1219X ² Y=7,8237-1,21357X-1,46759X ²	3,98	7,82
	310	Y=3,95766-1,90466X+2,98235X ² Y=7,48452+1,06544X-7,32442X ²	3,95	7,48

IV.2.2 L Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Bu ligandla ilgili termodinamik fonksiyonları bulabilmek için Bölüm II.5 de verilen II.19 denklemini kullanarak pKa değerleri ile 1/T değerleri arasında grafikler çizilmiştir [38,39]. Yukarıda Tablo IV.5 de verilen pKa değerleri ile 1/T değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafikler ve elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.



Şekil IV.17: L ligandının pKa₁-1/T grafiği



Şekil IV.18: L ligandının pKa₂-1/T grafiği

Tablo IV.6: L ligandının pKa-1/T grafiklerinin sonuçları

pKa ₁ değerleri ile 1/T değerleri arasında çizilen grafikten elde edilen denklem	Eğim (+ΔH/2,303R)	Kesim Noktası (-ΔS/2,303R)
Y=0,5709+1043,86547X	1043,86547	0,57019
pKa ₂ değerleri ile 1/T değerleri arasında çizilen grafikten elde edilen denklem	Eğim (+ΔH/2,303R)	Kesim Noktası (-ΔS/2,303R)
y=-8,60756+4987,00772X	4987,00772	-8,60756

Tablo IV.7: L ligandının 1.protonasyon (pKa₁) reaksiyonu ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanan değerleri

Ligand	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	T (K)	ΔG=-RTLnK (Jmol ⁻¹)
L	10,917	19987,03	298	23348
			303	23101
			310	23457

Tablo IV.8: L ligandının 2.Protonasyon (pKa₂) reaksiyonu ile ilgili termodinamik fonksiyonların hesaplanan değerleri

Ligand	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	T (K)	ΔG=-RTLnK (Jmol ⁻¹)
L	164,81	95486,93	298	46411
			303	45390
			310	44419

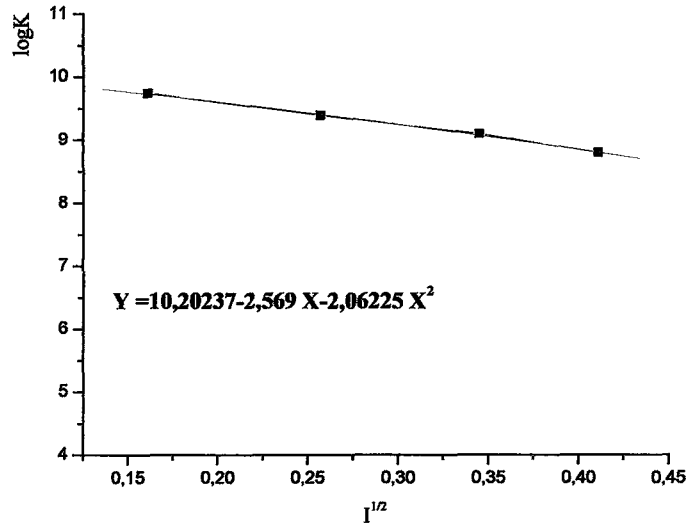
IV.2.3 L Ligandının Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları İle Yaptığı Kompleksleşme Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Bu ligandın Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin, çalışılan iyonik şiddet ortamlarına karşılık gelen kararlılık sabitleri, $\log K$, Tablo IV.3 verilmiştir. Tablo IV.3 de verilen iyonik şiddet değerlerinin karekökleri, $I^{1/2}$ ile $\log K$ değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafiklerde, elde edilen doğruların sıfır iyonik şiddet değerine ekstrapole edilmesi ile önce termodinamik denge sabitleri bulunmuştur. Bölüm II.5 de verilen II.19 denklemini kullanarak $\log K$ değerleri ile $1/T$ değerleri arasında grafikler çizilmiş ve bu kompleksleşmelere ait termodinamik fonksiyonlar hesaplanmıştır [38,39].

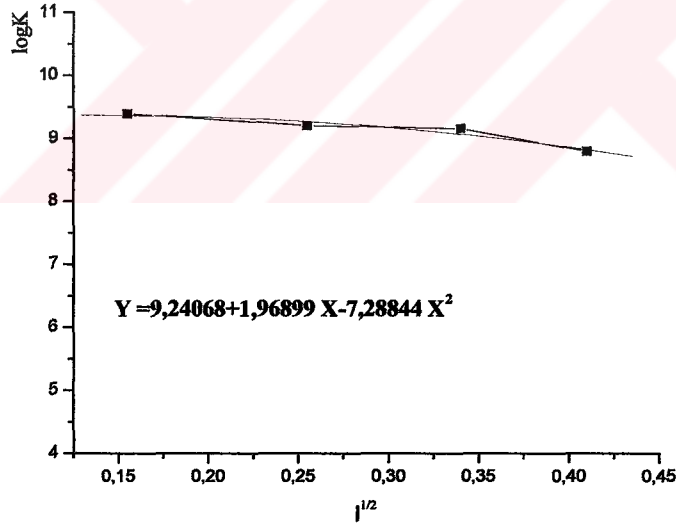
IV.2.3.1 L+Cu(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

1.a L+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik kararlılık sabitinin hesaplanması

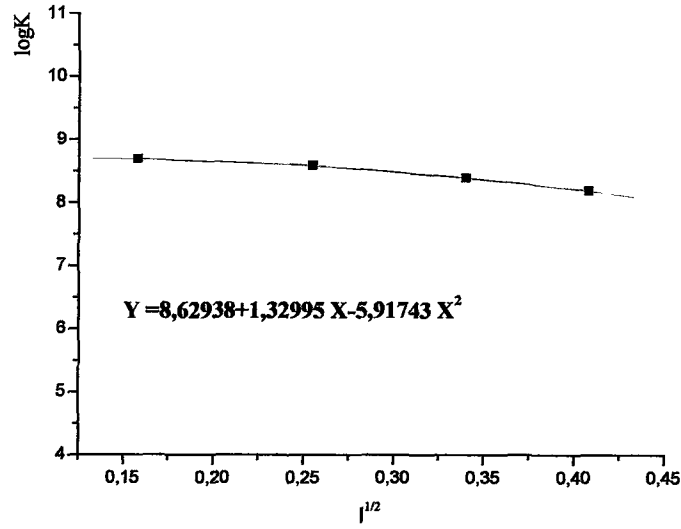
Tablo IV.3 de verilen iyonik şiddet değerlerinin karekökleri, $I^{1/2}$ ile $\log K$ değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafikler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil IV.19: L+Cu(II) kompleksleşmesine ait $\log K-I^{1/2}$ grafiği (298 K)



Şekil IV.20: L+Cu(II) kompleksleşmesine ait $\log K-I^{1/2}$ grafiği (303 K)



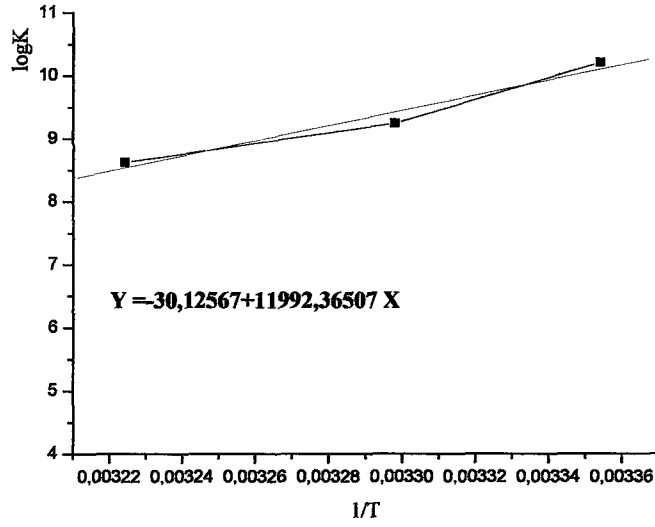
Şekil IV.21: L+Cu(II) kompleksleşmesine ait logK-I^{1/2} grafiği (310 K)

Tablo IV.9: L+Cu(II) kompleksleşmesine ait termodinamik kararlılık sabitleri

Sıcaklık(K)	Orjin Grafiklerinden Elde Edilen Denklemler	LogK
298	Y=10.20237-2.569X-2.06225X ²	10,2
303	Y=9,24068+1,96899X-7,28844X ²	9,24
310	Y=8,62938+1.32995X-5.91743X ²	8,62

1.b. L+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların hesaplanması

Tablo IV.9 da verilen logK değerleri ile 1/T değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil IV.22: L+Cu(II) kompleksleşmesine ait logK-1/T grafiği

Tablo IV.10: L+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait logK-1/T grafiğinin sonuçları

logK Değerleri İle 1/T Arasında	Eğim	Kesim Noktası
Çizilen Grafiğin Denklemi	$(-\Delta H/2,303R)$	$(+\Delta S/2,303R)$
$y = -30,12567 + 11992,36507X$	11992,36	-30,1256

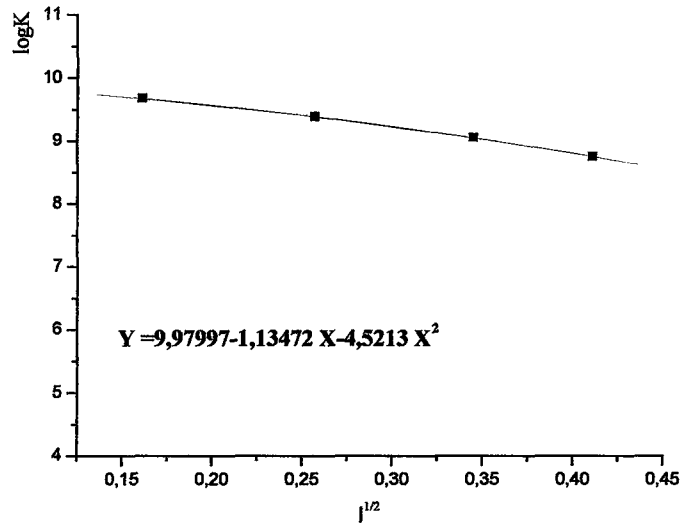
Tablo IV.11: L+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların değerleri

$-\Delta S$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	$-\Delta H$ ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
576,82	229619	298	-58211
		303	-53606
		310	-51164

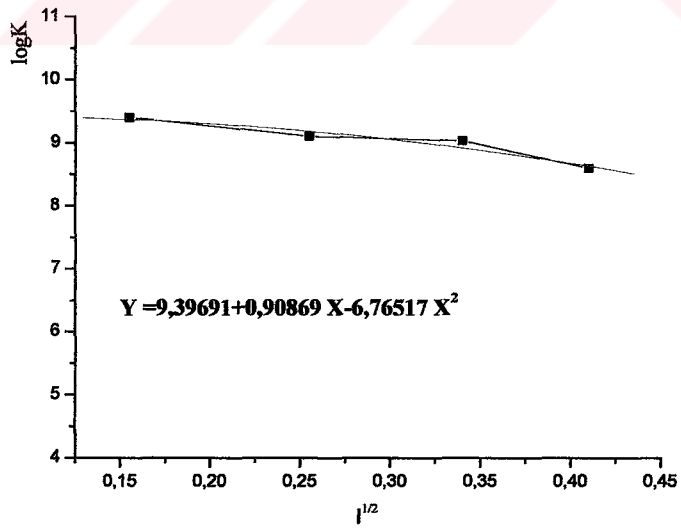
IV.2.3.2 L+Ni(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

1.a L+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik kararlılık sabitinin hesaplanması

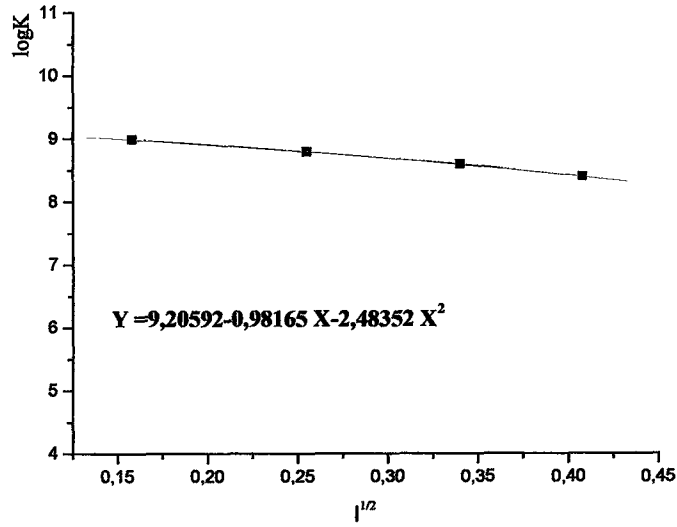
Tablo IV.3 de verilen iyonik şiddet değerlerinin karekökleri, $I^{1/2}$ ile log K değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafikler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil IV.23: L+Ni(II) kompleksleşmesine ait $\log K-I^{1/2}$ grafiği (298 K)



Şekil IV.24: L+Ni(II) kompleksleşmesine ait $\log K-I^{1/2}$ grafiği (303 K)



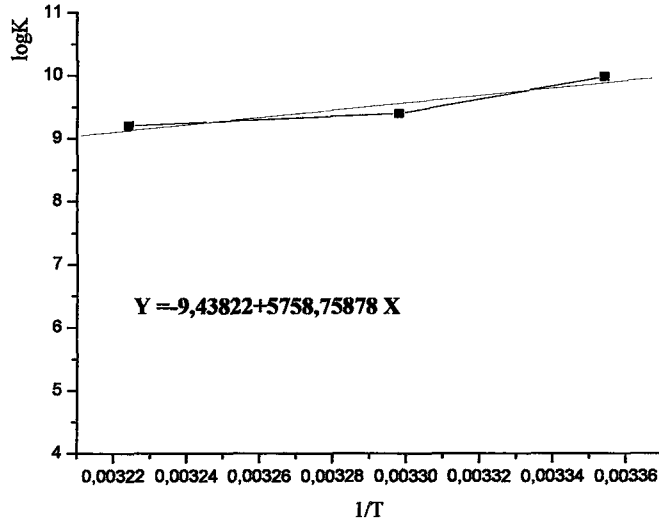
Şekil IV.25: L+Ni(II) kompleksleşmesine ait $\log K-I^{1/2}$ grafiği (310 K)

Tablo IV.12: L+Ni(II) kompleksleşmesine ait termodinamik kararlılık sabitleri

Sıcaklık (K)	Orjin Grafiklerinden Elde Edilen Denklemler	$\log K$
298	$Y=9,97997-1,13472X-4,5213X^2$	9,97
303	$Y=9,39691+0,90869X-6,76517X^2$	9,39
310	$Y=9,20592-0,98165X-2,48352X^2$	9,2

1.b. L+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların hesaplanması

Tablo IV.12 de görülen ($\log K$) değerleri ile $1/T$ değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil IV.26: L+Ni(II) kompleksleşmesine ait logK-1/T grafiği

Tablo IV.13: L+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait logK-1/T grafiğinin sonuçları

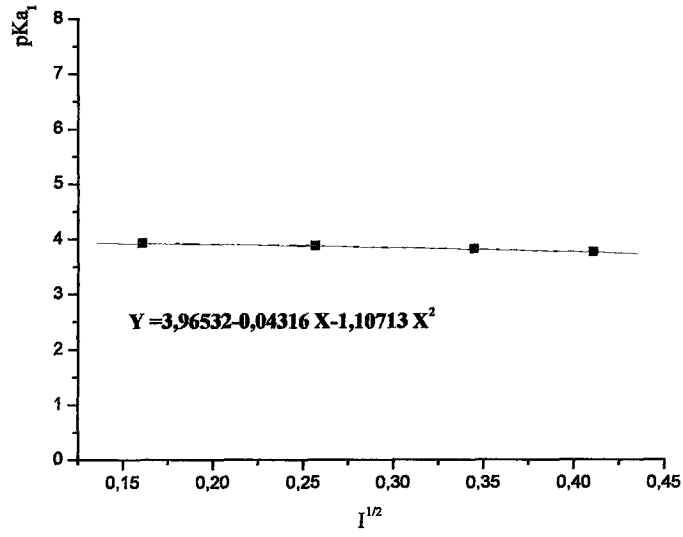
logK değerleri ile 1/T değerleri arasında çizilen grafiğin denklemi	Eğim ($-\Delta H/2,303R$)	Kesim Noktası ($+\Delta S/2,303R$)
$y = -9,43822 + 5758,75878x$	5758,75	-9,43822

Tablo IV.14: L+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların değerleri

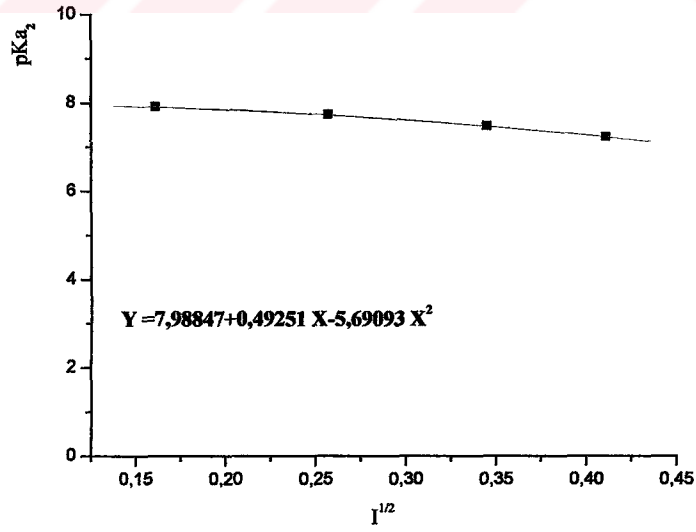
$-\Delta S$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	$-\Delta H$ ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
180,714	110263	298	-56887
		303	-54476
		310	-54607

IV.2.4 L* Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Denge Sabitlerinin Hesaplanması

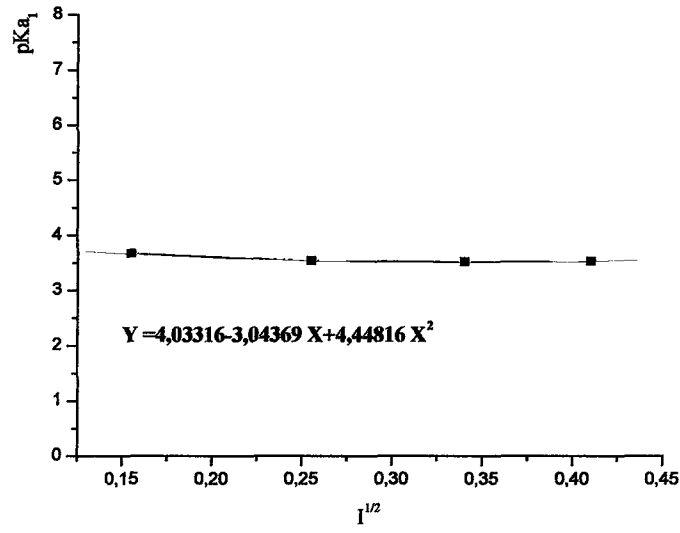
Bu ligandın çalışılan iyonik şiddet ortamlarına karşılık gelen pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri Tablo IV.2 de gösterilmiştir. Bu Tablo kaynak [61] den aynen alınmıştır. Tablo IV.2 de bu liganda ait olarak verilen pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri ile karşılık gelen iyonik şiddet değerlerinin karekökleri, $I^{1/2}$ arasında grafikler çizilmiştir. Bu grafikler Microcal Origin 6.0 paket programı ile çizilmiştir. Elde edilen doğrular sıfır iyonik şiddete ekstrapole edilerek termodinamik denge sabiti değerleri bulunmuştur. Çizilen grafikler ve elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.



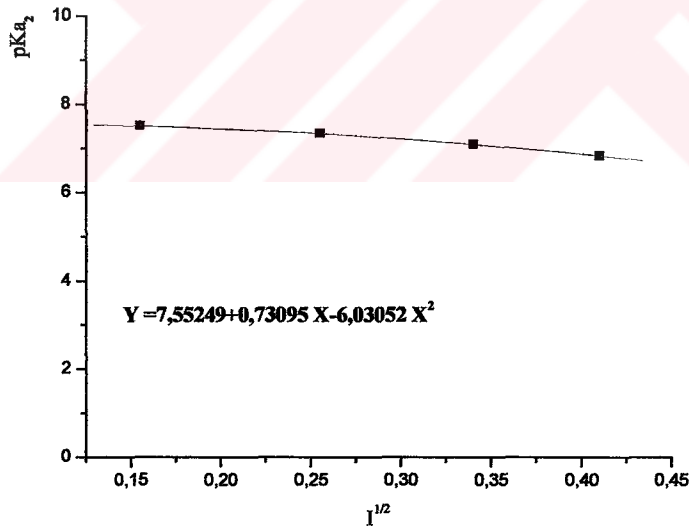
Şekil IV.27: L* ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ grafiği (298 K)



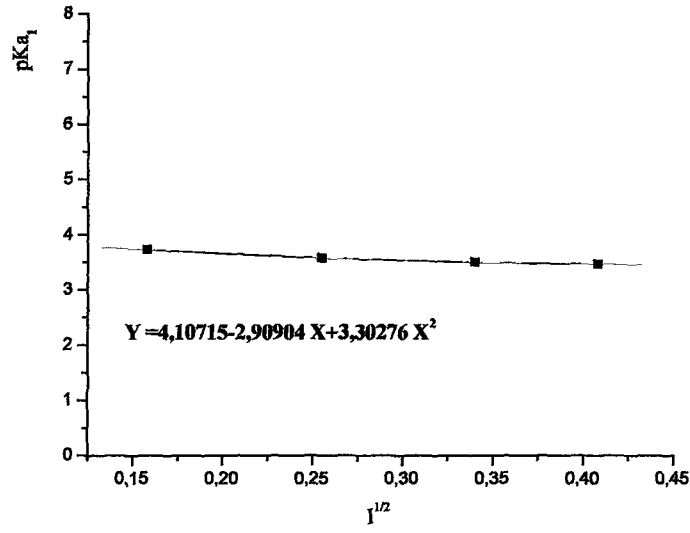
Şekil IV.28: L* ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ grafiği (298 K)



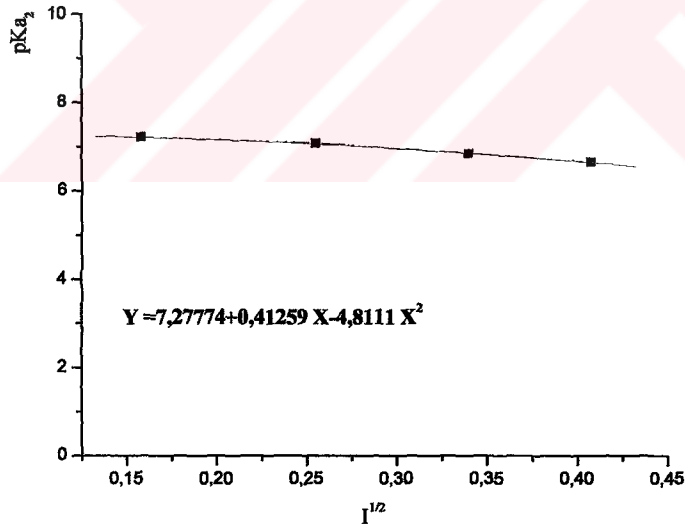
Şekil IV.29: L* ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ grafiği (303 K)



Şekil IV.30: L* ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ grafiği (303 K)



Şekil IV.31: L* ligandının $pK_{a1}-I^{1/2}$ grafiği (310 K)



Şekil IV.32: L* ligandının $pK_{a2}-I^{1/2}$ grafiği (310 K)

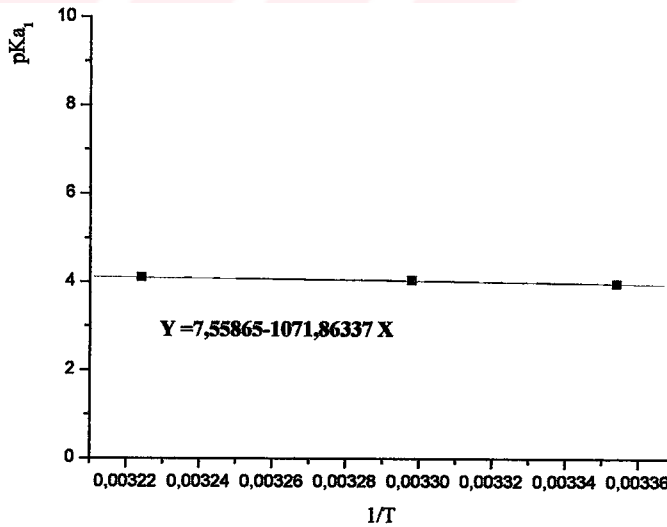
Bu grafiklerden elde edilen ve sıfır iyonik şiddete karşılık gelen protonasyon sabitleri, başka bir ifade ile termodinamik denge sabitleri aşağıda Tablo IV.15 de gösterilmiştir.

Tablo IV.15: L* ligandının protonasyon reaksiyonuna ait termodinamik denge sabitleri

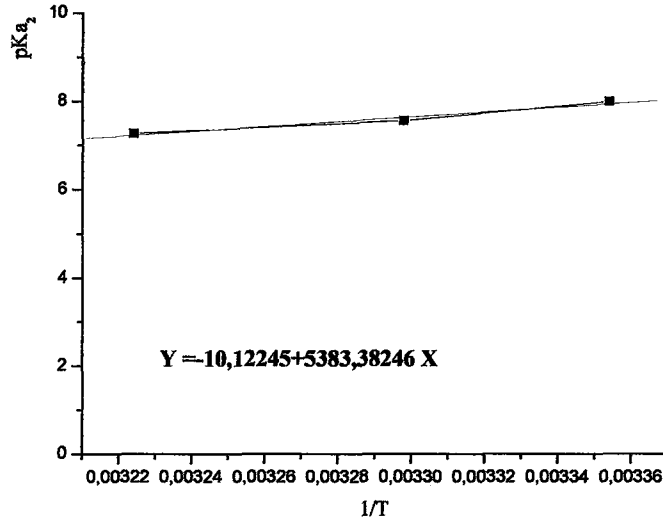
Ligand	Sıcaklık (K)	Orjin Grafiklerinden Elde Edilen Denklemler	pKa ₁	pKa ₂
L*	298	Y=3,96532-0,04316X-1,10713X ² Y=7,98847+0,49251X-5,69093X ²	3,96	7,98
	303	Y=4,03316-3,04369X-4,44816X ² Y=7,55249+0,73095X-6,03052X ²	4,03	7,55
	310	Y=4,10715-2,90904X+3,30276X ² Y=7,27774+0,41259X-4,8111X ²	4,1	7,27

IV.2.5 L* Ligandının Protonasyon Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Bu ligandla ilgili termodinamik fonksiyonları bulabilmek için Bölüm II.5 de verilen II.19 denklemini kullanarak pKa değerleri ile 1/T değerleri arasında grafikler çizilmiştir [38,39]. Yukarıda Tablo IV.15 de verilen pKa değerleri ile 1/T değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafikler ve elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.



Şekil IV.33: L* ligandının pKa₁-1/T grafiği



Şekil IV.34: L* ligandının pKa₂-1/T grafiği

Tablo IV.16: L* ligandının pKa-1/T grafiklerinin sonuçları

pKa ₁ değerleri ile 1/T değerleri arasında çizilen grafikten elde edilen denklem	Eğim (+ΔH/2,303R)	Kesim Noktası (-ΔS/2,303R)
Y=7,55865-1071,86337X	-1071,8634	7,55865
pKa ₂ Değerleri İle 1/T Arasında Çizilen Grafikten Elde Edilen Denklem	Eğim (+ΔH/2,303R)	Kesim Noktası (-ΔS/2,303R)
y=-10,12245+5383,38246X	5383,3825	-10,12245

Tablo IV.17: L* ligandının 1. protonasyon (pKa₁) reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların hesaplanan değerleri

Ligand	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	T (K)	ΔG=-RTLnK (Jmol ⁻¹)
L*	144,726	20523,11	298	22606
			303	23391
			310	24347

Tablo IV.18: L* ligandının 2. protonasyon (pKa₂) reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların hesaplanan değerleri

Ligand	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	T (K)	ΔG=-RTLnK (Jmol ⁻¹)
L*	193,815	103076	298	45532
			303	43801
			310	43151

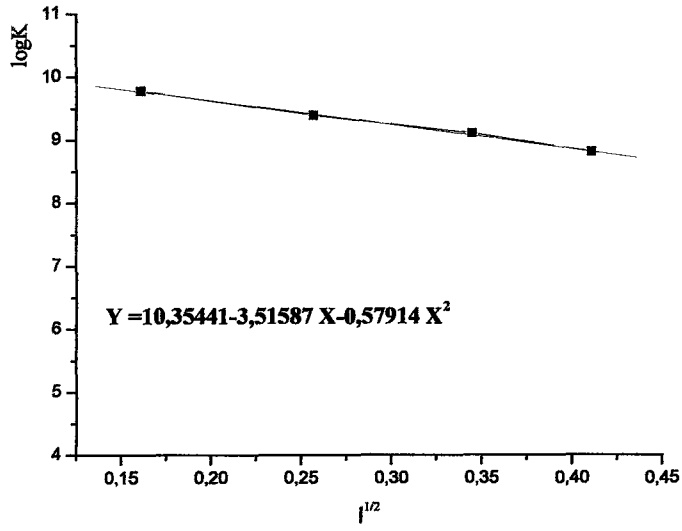
IV.2.6 L* Ligandının Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları İle Yaptığı Kompleksleşme Reaksiyonlarına Ait Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Bu ligandın Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin, çalışılan iyonik şiddet ortamlarına karşılık gelen kararlılık sabitleri, logK, Tablo IV.4 de toplu olarak verilmiştir. Tablo IV.4 de yer alan iyonik şiddet değerlerinin karekökleri, $I^{1/2}$ ile logK değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafiklerde, elde edilen doğruların sıfır iyonik şiddet değerine ekstrapole edilmesi ile önce termodinamik denge sabitleri bulunmuştur. Bölüm II.5 de verilen II.19 denklemini kullanarak logK değerleri ile $1/T$ değerleri arasında grafikler çizilmiş ve bu kompleksleşmelere ait termodinamik fonksiyonlar hesaplanmıştır [38,39].

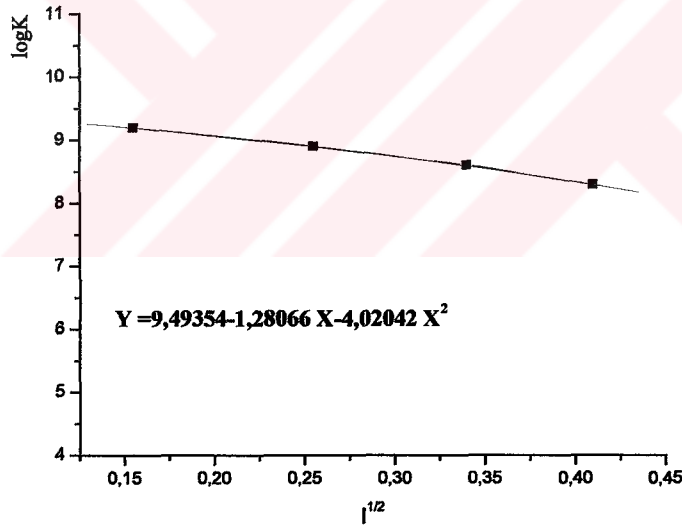
IV.2.6.1 L*+Cu(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

1.a L*+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik kararlılık sabitinin hesaplanması

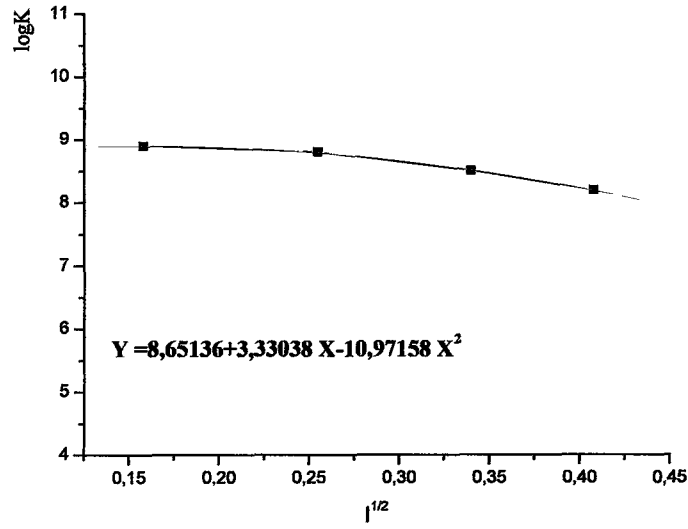
Tablo IV.4 de yer alan iyonik şiddet değerlerinin karekökleri, $I^{1/2}$ ile log K değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafikler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil IV.35: $L^* + Cu(II)$ kompleksleşmesine ait $\log K - I^{1/2}$ grafiği (298 K)



Şekil IV.36: $L^* + Cu(II)$ kompleksleşmesine ait $\log K - I^{1/2}$ grafiği (303 K)



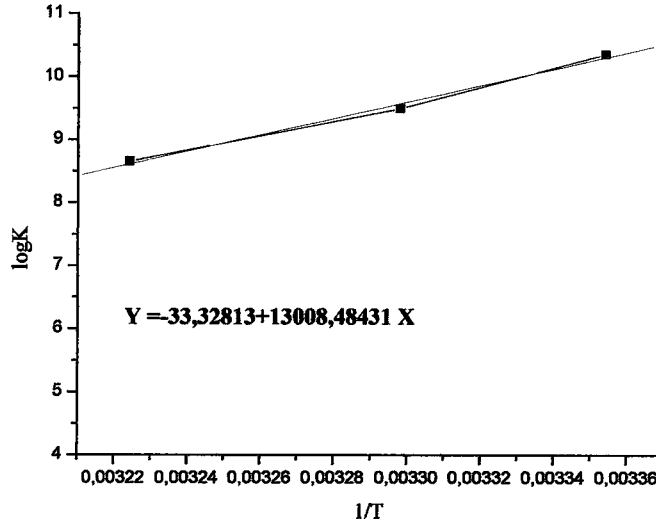
Şekil IV.37: L*+Cu(II) kompleksleşmesine ait $\log K-I^{1/2}$ grafiği (310 K)

Tablo IV.19: L*+Cu(II) kompleksleşmesine ait termodinamik kararlılık sabitleri

Sıcaklık (K)	Orjin Grafiklerinden Elde Edilen Denklemler	logK
298	$Y=10,35441-3,51587X-0,57914X^2$	10,35
303	$Y=9,49354-1,28066X-4,02042X^2$	9,49
310	$Y=8,65136+3,33038X-10,97158X^2$	8,65

1.b. L*+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların hesaplanması

Tablo IV.19 da görülen ($\log K$) değerleri ile $1/T$ değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil IV.38: L*+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonua ait logK-1/T grafiği

Tablo IV.20: L*+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait logK-1/T grafiğinin sonuçları

logK değerleri ile 1/T değerleri arasında çizilen grafiğin denklemi	Eğim ($-\Delta H/2,303R$)	Kesim Noktası ($+\Delta S/2,303R$)
$Y = -33,32813 + 13008,48431X$	13008,4	-33,328

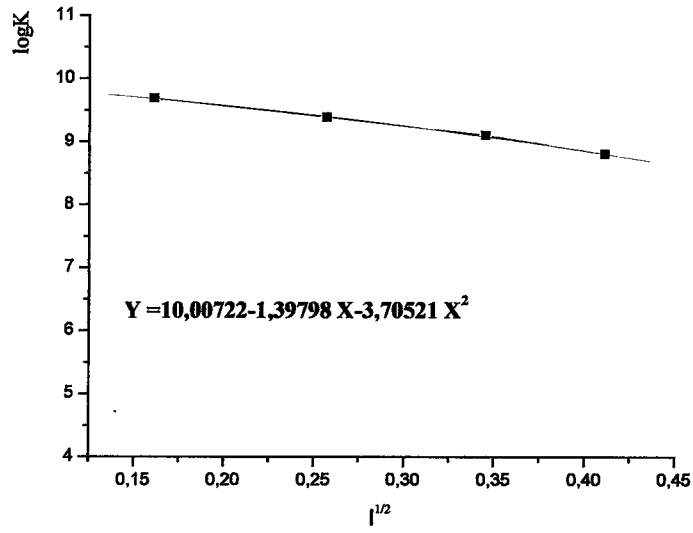
Tablo IV.21: L*+Cu(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların değerleri

$-\Delta S$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	$-\Delta H$ ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G = -RT \ln K$ ($J.mol^{-1}$)
638,138	249075	298	-59055
		303	-55057
		310	-51343

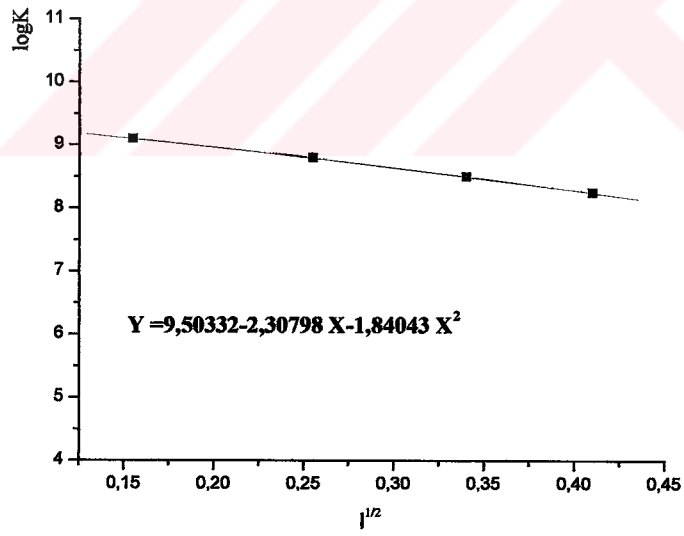
IV.2.4.2 L*+Ni(II) Kompleksleşme Reaksiyonuna Ait Termodinamik Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

1.a L*+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik kararlılık sabitinin hesaplanması

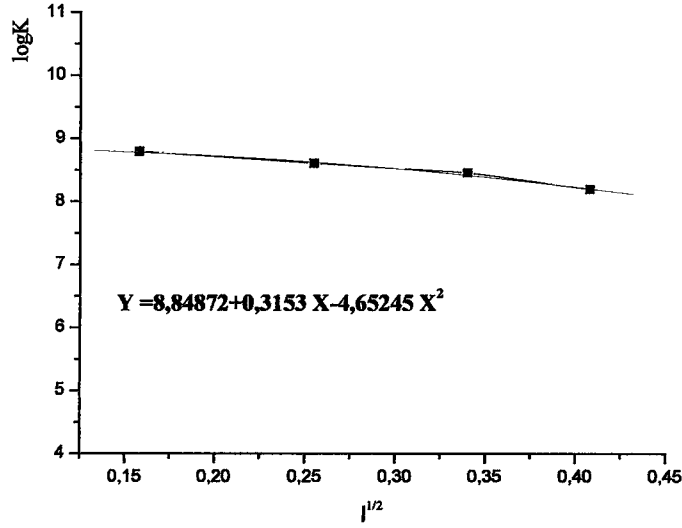
Tablo IV.4 de yer alan iyonik şiddet değerlerinin karekökleri ile log K değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafikler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil IV.39: $L^* + Ni(II)$ kompleksleşmesine ait $\log K - I^{1/2}$ grafiği (298 K)



Şekil IV.40: $L^* + Ni(II)$ kompleksleşmesine ait $\log K - I^{1/2}$ grafiği (303 K)



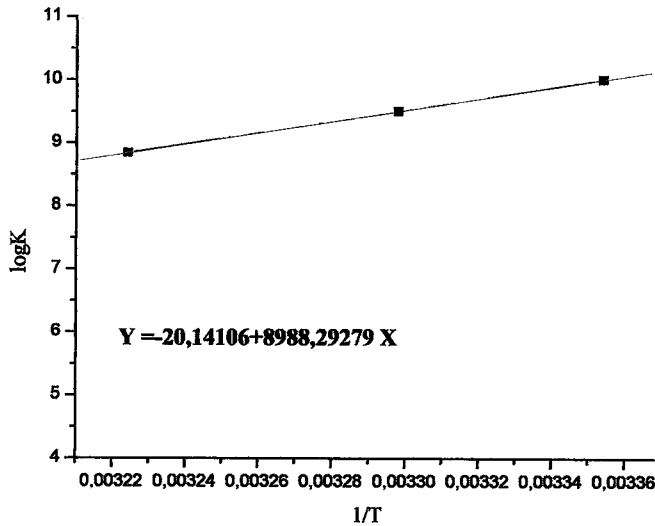
Şekil IV.41: L*+Ni(II) kompleksleşmesine ait logK-I^{1/2} grafiği (310 K)

Tablo IV.22: L*+Ni(II) kompleksleşmesine ait termodinamik kararlılık sabitleri

Sıcaklık(K)	Orjin Grafiklerinden Elde Edilen Denklemler	logK
298	Y=10,00722-1,39798X-3,70521X ²	10,007
303	Y=9,50331-2,30798X-1,84043X ²	9,5
310	Y=8,84872+0,3153X-4,65245X ²	8,84

1.b. L*+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların hesaplanması

Tablo IV.22 de görülen (logK) değerleri ile 1/T değerleri arasında Microcal Origin 6.0 programında çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil IV.42: L*+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait logK-1/T grafiği

Tablo IV.23: L*+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait logK-1/T grafiğinin sonuçları

logK değerleri ile 1/T değerleri arasında çizilen grafiğın denklemi	Eğim ($-\Delta H/2,303R$)	Kesim Noktası ($+\Delta S/2,303R$)
$Y=-20,14106+8988,29279X$	8988,292	-20,14106

Tablo IV.24: L*+Ni(II) kompleksleşme reaksiyonuna ait termodinamik fonksiyonların değerleri

$-\Delta S$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	$-\Delta H$ ($J.mol^{-1}$)	T (K)	$\Delta G=-RTLnK$ ($J.mol^{-1}$)
385,643	172100	298	-57099
		303	-55134
		310	-52522

Tablo IV.25: (L) ve (L*) Ligand Türlerine ve Bu Türlerin Cu(II) ve Ni(II) Metal İyonları ile Oluşturdukları Kompleks Bileşiklere Ait Termodinamik Fonksiyonlar

Ligandin Türü	LİGAND						KOMPLEKS BİLEŞİK					
	T (K)	pKa	+ΔG (J.mol ⁻¹)	+ΔH (J.mol ⁻¹)	+ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Kompleksleşme Türü	T (K)	logK	-ΔG (J.mol ⁻¹)	-ΔH (J.mol ⁻¹)	-ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	
L	298	4,09	23348				298	10,202	56211			
	303	3,98	23101	19987	10,917	[(L)+Cu(II)]	303	9,24	53606	229619	576,82	
	310	3,95	23457				310	8,62	51164			
L*	298	8,13	46411				298	9,97	56887			
	303	7,82	45390	95486	164,81	[(L)+Ni(II)]	303	9,39	54476	110263	180,714	
	310	7,48	44419				310	9,2	54607			
L*	298	3,96	22806				298	10,35	59055			
	303	4,03	23391	20523	144,726	[(L*)+Cu(II)]	303	9,49	55057	249075	638,138	
	310	4,1	24347				310	8,65	51343			
L*	298	7,98	45551				298	10,007	57099			
	303	7,55	43823	102895	193,214	[(L*)+Ni(II)]	303	9,5	55134	172100	385,643	
	310	7,27	43172				310	8,84	52522			

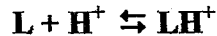
BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Ligand titrasyonlarından elde edilen verilerin TITFIT paket programı ile değerlendirilmesinden, her bir ligand için ikişer adet asitlik sabiti bulunmuştur. Birinci asitlik sabitinin 3.50- 4.00 civarında ve ikinci asitlik sabitinin de 7.00- 7.50 civarında olduğu bulunmuştur. Bu tez çalışmasında çalışılan ligandların asitlik sabitleri aynı koşullar altında daha önce kaynak [61] de incelendiğinden, bu çalışmada bu asitlik sabitleri tekrar hesaplanmamıştır. Bu nedenle çalışılan ligandların değişik pH ortamlarında ortamda bulunan türlerinin gösterildiği grafikler kaynak [61] den aynen alınmıştır. Bölüm IV.1 de Şekil IV.1 ile Şekil IV.2 de L ve L* ligandları için verilen grafikler, söz konusu ligandların titrasyonu sırasında ortamda oluşan türlerin konsantrasyonlarının, ortamın pH sine bağlı olarak değişimini göstermektedir [42,62].

Şekil IV.1 ile Şekil IV.2 de görüldüğü gibi program bu grafiklerde üç değişik sembol (■, +, ▼) kullanmıştır. TITFIT programı ve ilgili diğer kaynak [42,62] bilgilerinin ışığında Şekil IV.1 ile Şekil IV.2 de görülen grafiklerin yorumlanması şu şekilde yapılmıştır:

L ve L* ligandlarının 1- pozisyonundaki NH₂ grubunun asidik çözeltilerde – NH₃⁺ şeklinde bulunduğu kaynak [44] den anlaşılmıştır. Bu bulgu, kaynak [25] de, bazik bileşiklerin, asidik çözeltilerde katyonik türde bulunduğu bulgusuyla desteklenmektedir. Buna göre söz konusu protonasyon reaksiyonunun



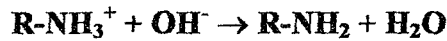
şeklinde olduğu ve asidik ortamda bu ligandların LH⁺ şeklinde gösterilmesinin daha uygun olacağı düşünülmüştür. Bu bilgilere göre (▼) sembolü ile gösterilen eğrinin, 1- pozisyonunda bulunan amino grubunun proton bağlamış olan türünün (–NH₃⁺ veya LH⁺) konsantrasyonunun pH ile değişimini gösterdiği düşünülmüştür. Buna göre Şekil IV.1 ile Şekil IV.2 de verilen grafiklerden de görüldüğü gibi LH⁺ konsantrasyonu, artan pH ile azalmakta ve pH=6.00 da minimum olmaktadır. (▼) eğrisinin azalması ile eş zamanlı olarak, diğer taraftan (+) sembolü ile gösterilen başka bir türün konsantrasyonu artmaya başlamaktadır. Diğer bir ifade ile pH=2-6

bölgesinde pH yükseldikçe LH^+ ile gösterilen tür ikinci bir türe dönüşmektedir. Bu ikinci türün konsantrasyonu pH=6.00 da maksimum bir düzeye çıkmakta ve pH=3.50 civarında da bir pKa değeri vermektedir. pH>6.00 bölgesinde ise bu türün konsantrasyonu azalmaya başlamakta ve pH=10.00 civarında minimum bir düzeye inmektedir. (+) sembolü ile verilen eğrideki bu azalma ile eş zamanlı olarak, (■) sembolü ile gösterilen üçüncü bir tür ortaya çıkmaktadır. Bu tür pH=7.00-7.50 civarında bir pKa değeri vermekte olup pH=9.00 civarında konsantrasyonu maksimum bir düzeye çıkmaktadır. (■) sembolü ile gösterilen bu eğrinin ise, asidik bölgede proton bağlamış olan 1- pozisyonundaki $-NH_3^+$ nin proton dissosiasyonu reaksiyonuna karşılık geldiği düşünülmüştür [25,44,63].

TITFIT paket programı ile ilgili kaynaklar [42,62] ve ligandlar ile ilgili olarak bulunan kaynakların [44] incelenmesinden yukarıda sunulan verilerin açıklamaları aşağıda yapılmıştır.

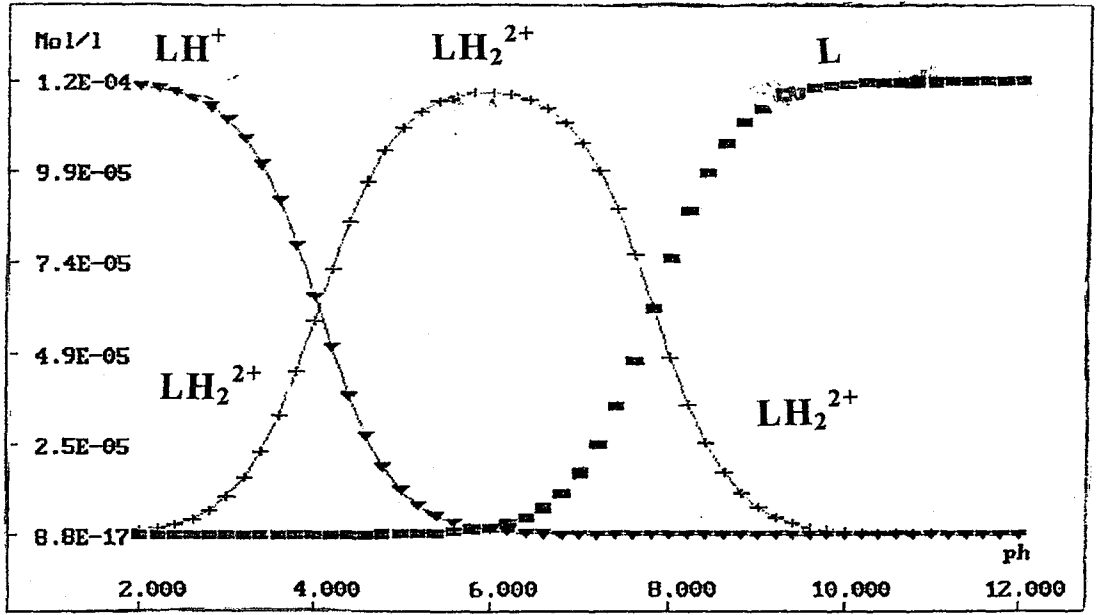
Yukarıda belirtilen ve ikinci bir tür olarak isimlendirilen (+) eğrisinin $[LH_2]^{2+}$ şeklinde bir türe ait olduğu anlaşılmıştır. Buna göre LH^+ eğrisi azalırken $[LH_2]^{2+}$ eğrisi artmakta ve ortamdaki konsantrasyonu pH=6.00 civarında maksimum olmaktadır. LH^+ dan $[LH_2]^{2+}$ şekline dönüşüm bir protonasyon reaksiyonu olduğundan pH=3.50 civarında elde edilen pKa₁ değerinin bu protonasyon reaksiyonuna karşılık olduğu düşünülmüştür. Kaynaklara [44,63,64,65] göre söz konusu protonasyon reaksiyonunun 3- pozisyonundaki azot atomunun protonlanması ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Bulunan pKa₁ değerleri ise kaynaklar [63,66,67] de verilenlerle desteklenmektedir.

(■) sembolü ile gösterilen ve üçüncü bir tür olarak isimlendirilen değişimin kaynak [35,68] den elde edilen bilgiye göre; asidik bölgede ligandların 1- pozisyonundaki azot atomuna proton bağlayarak $-NH_3^+$ şekline dönüşen türünün, aşağıda verilen reaksiyona göre proton dissosiasyonuna karşılık olduğu anlaşılmıştır.



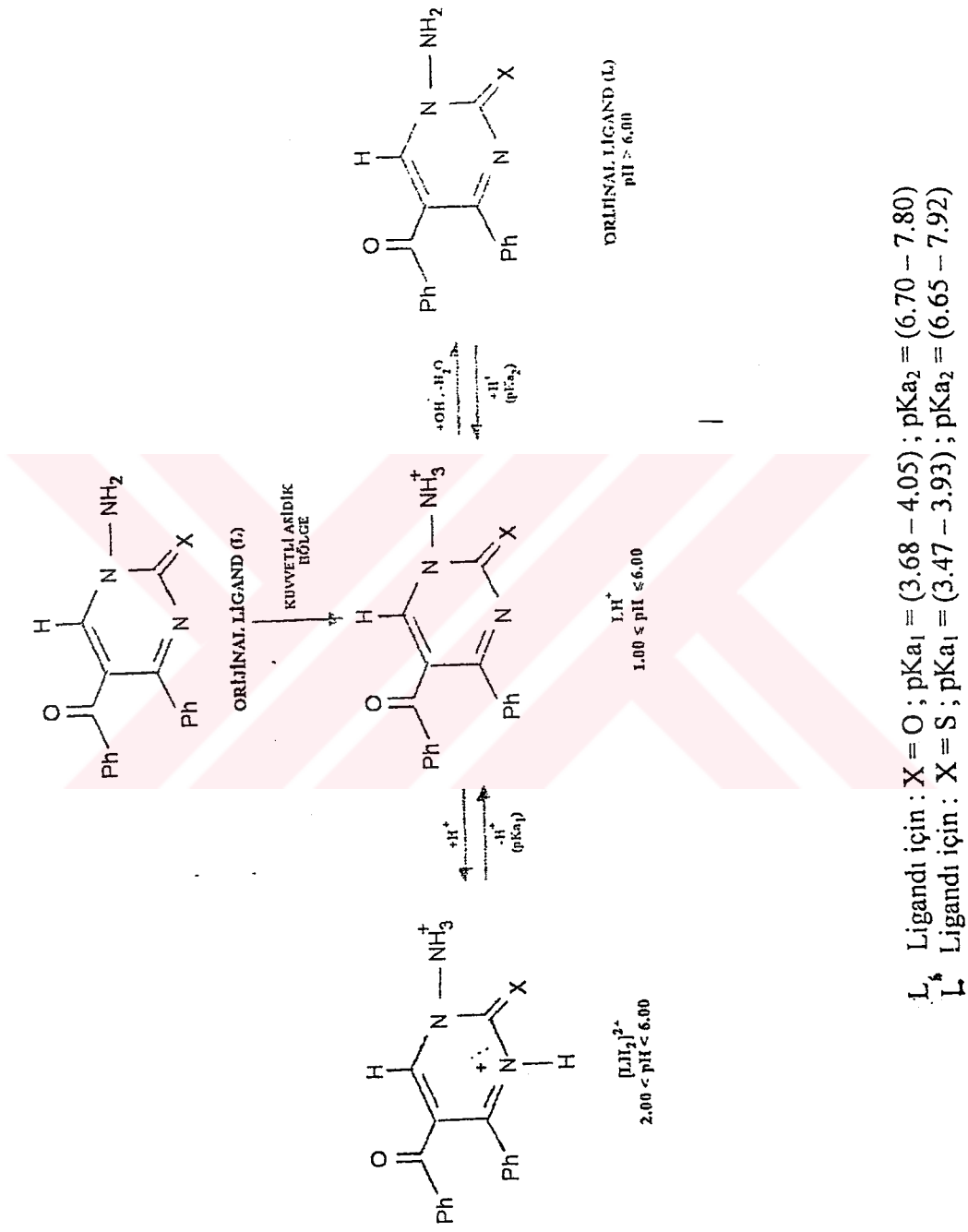
Kaynak [69] yukarıdaki bu düşünceyi desteklemektedir. pH=7.50 civarında elde edilen asitlik sabiti (pKa₂) nin yukarıdaki reaksiyona karşılık geldiği düşünülmüştür.

Şekil IV.1 ile Şekil IV.2 de verilen grafiklerdeki türlerin dağılımı ile ilgili olarak yukarıda yapılan açıklamalar bir özet halinde aşağıda Şekil V.1 de gösterilmiştir.



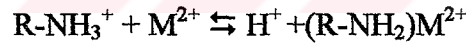
Şekil V.1: L ve L* ligandlarının titrasyonunda ortamda bulunan türlerin grafik üzerinde gösterilmesi

Elde edilen bu bilgilere göre ligandın protonasyon ve deprotonasyon (dissosiasyon) reaksiyonları ile ilgili olarak Şekil V.2 de görülen mekanizma önerilmiştir.



Şekil V-2 : Ligandların Dissosiasyon/ Protonasyon Mekanizmaları.

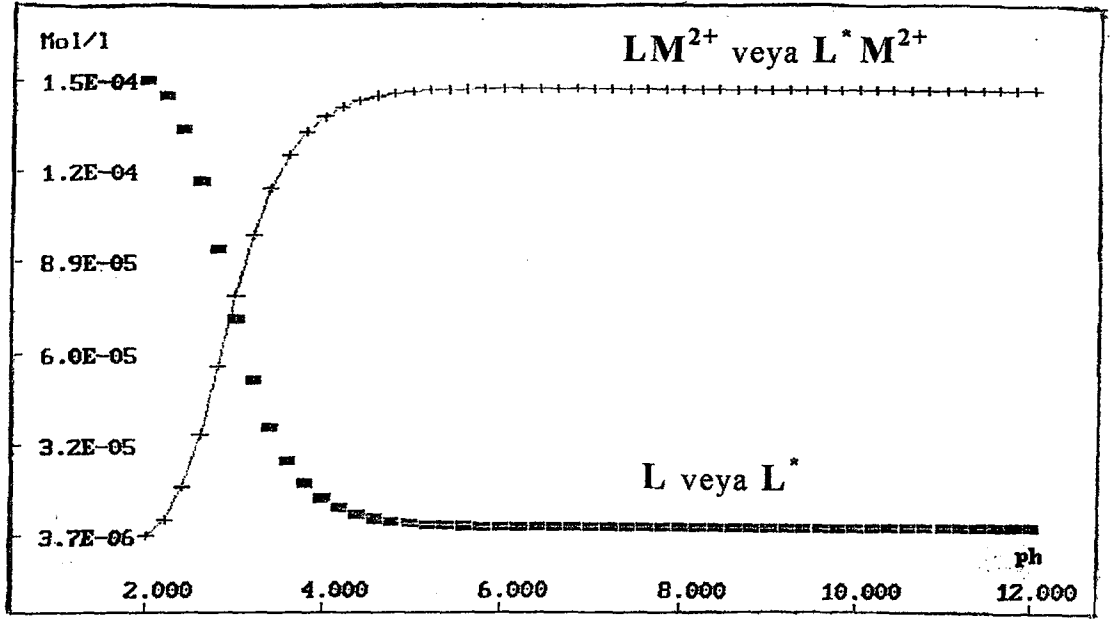
Metal + ligand titrasyonlarına ait verilerin TITFIT paket programı ile değerlendirilmelerinden, Bölüm IV.1 de ki Şekil IV.3, Şekil IV.5, Şekil IV.7 ve Şekil IV.9 ile Şekil IV.4, Şekil IV.6, Şekil IV.8 ve Şekil IV.10 grafiklerinden de görüldüğü gibi iki çeşit grafik çizilmiştir. Şekil IV.3, Şekil IV.5, Şekil IV.7 ve Şekil IV.9' da görülen grafiklerde, paket program orijinal titrasyon noktalarının program tarafından çizilen doğru ile ne kadar örtüştüğünü göstermektedir. Bu durum kompleks bileşikler için bulunan kararlılık sabitleri değerinin o derece güvenilir olduğunu göstermektedir. Şekil IV.4, Şekil IV.6, Şekil IV.8 ve Şekil IV.10 grafiklerinde ise program iki farklı sembol (■,+) kullanmıştır. (■) sembolü, serbest ligand konsantrasyonunun, diğer bir ifade ile reaksiyona giren ligand türünün konsantrasyonunun pH ile değişimini, (+) sembolü ise, oluşan yeni ligand türünün konsantrasyonunun, diğer bir ifade ile ürünün konsantrasyonunun pH ile değişimini göstermektedir [42,62]. Şekil IV.4, Şekil IV.6, Şekil IV.8 ve Şekil IV.10 dan da görüldüğü gibi her iki ligandın Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile oluşturduğu kompleksleşmeler pH= 2.00 den itibaren başlamakta ve pH= 6.00 civarında ise tamamen sona ermektedir. Program bu kompleks oluşumları ile ilgili olarak L ve L* ın her bir metal iyonu için logK=10.00 civarında bir kararlılık sabiti vermiştir. Elde edilen bu değerlerin kaynak [16] ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Kaynak [70] e göre söz konusu kompleksleşme reaksiyonlarının aşağıdaki şekilde olduğu anlaşılmıştır.



M^{2+} : Metal İyonu (Cu(II) veya Ni(II))

$R-NH_2$: Orijinal Ligand (L veya L*)

Şekil IV.4, Şekil IV.6, Şekil IV.8 ve Şekil IV.10 da verilen grafiklerde gözlenen türlerin pH ile dağılımı, yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda aşağıda Şekil V.3 de L ve L* ligandları için özetlenmiştir.



Şekil V.3: ligand + metal iyonu içeren çözeltilerin titrasyonunda ortamda bulunan türlerin grafik üzerinde özetlenmesi

V.1 TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN YORUMLANMASI

V.1.1 Metal-Ligand Kompleksleri İle İlgili Termodinamik Fonksiyonların Yorumlanması

Kompleks oluşum sabiti $\log K$ değerleri, artan sıcaklıkla azalmıştır. Bu durum düşük sıcaklıkta komplekslerin daha kararlı olduğunu göstermiştir [71].

(-) ΔG değeri, kompleksleşme reaksiyonunun kendiliğinden olduğunu,

(-) ΔH değeri, kompleksleşme reaksiyonunun ekzotermik olduğunu,

(-) ΔS değeri, kompleksleşme reaksiyonunda düzensizliğin azaldığını, dolayısı ile solvatasyon ve şelatlaşmanın olduğunu gösterir [71].

V.1.1.1 CuL ve CuL^* Kompleksleşmelerinin Karşılaştırılması

CuL ve CuL^* komplekslerinin termodinamik fonksiyonlarının karşılaştırılması yukarıda belirtilen genellemeler doğrultusunda aşağıdaki gibi yapılmıştır.

$\log K_{\text{CuL}^*} > \log K_{\text{CuL}}$ olması, CuL^* kompleksinin daha kararlı olduğunu, diğer bir ifade ile kompleksleşme eğiliminin daha çok olduğunu,

$(\Delta G)_{\text{CuL}} > (\Delta G)_{\text{CuL}^*}$ olması, CuL^* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun daha çok kendiliğinden olduğunu,

$(\Delta H)_{CuL} > (\Delta H)_{CuL^*}$ olması, CuL^* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun daha ekzotermik olduğunu,

$(\Delta S)_{CuL} > (\Delta S)_{CuL^*}$ olması, CuL^* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun da, düzensizliğin daha çok azaldığını, daha düzenli bir yapının oluştuğunu gösterir.

V.1.1.2 NiL ve NiL* Kompleksleşmelerinin Karşılaştırılması

NiL ve NiL* komplekslerinin termodinamik fonksiyonlarının karşılaştırılması yukarıda belirtilen genellemeler doğrultusunda yapılmıştır

$\log K_{NiL^*} > \log K_{NiL}$ olması, NiL* kompleksinin daha kararlı olduğunu, diğer bir ifade ile kompleksleşme eğiliminin daha çok olduğunu,

$(\Delta G)_{NiL} > (\Delta G)_{NiL^*}$ olması, NiL* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun daha çok kendiliğinden olduğunu,

$(\Delta H)_{NiL} > (\Delta H)_{NiL^*}$ olması, NiL* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun daha ekzotermik olduğunu,

$(\Delta S)_{NiL} > (\Delta S)_{NiL^*}$ olması, CuL^* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun da, düzensizliğin daha çok azaldığını, daha düzenli bir yapının oluştuğunu gösterir.

V.1.1.3 CuL ve NiL Kompleksleşmelerinin Karşılaştırılması

CuL ve NiL* komplekslerinin termodinamik fonksiyonlarının karşılaştırılması yukarıda belirtilen genellemeler doğrultusunda yapılmıştır

$\log K_{CuL} > \log K_{NiL}$ olması, CuL kompleksinin daha kararlı olduğunu, diğer bir ifade ile kompleksleşme eğiliminin daha çok olduğunu,

$(\Delta G)_{NiL} > (\Delta G)_{CuL}$ olması, CuL kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun daha çok kendiliğinden olduğunu,

$(\Delta H)_{NiL} > (\Delta H)_{CuL}$ olması, CuL kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun daha ekzotermik olduğunu,

$(\Delta S)_{NiL} > (\Delta S)_{CuL}$ olması, CuL kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun da, düzensizliğin daha çok azaldığını, daha düzenli bir yapının oluştuğunu gösterir.

V.1.1.4 CuL* ve NiL* Kompleksleşmelerinin Karşılaştırılması

CuL* ve NiL* komplekslerinin termodinamik fonksiyonlarının karşılaştırılması yukarıda belirtilen genellemeler doğrultusunda yapılmıştır.

$\log K_{\text{CuL}^*} > \log K_{\text{NiL}^*}$ olması, CuL* kompleksinin daha kararlı olduğunu, diğer bir ifade ile kompleksleşme eğiliminin daha çok olduğunu,

$(\Delta G)_{\text{NiL}^*} > (\Delta G)_{\text{CuL}^*}$ olması, CuL* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun daha çok kendiliğinden olduğunu,

$(\Delta H)_{\text{NiL}^*} > (\Delta H)_{\text{CuL}^*}$ olması, CuL* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun daha ekzotermik olduğunu,

$(\Delta S)_{\text{NiL}^*} > (\Delta S)_{\text{CuL}^*}$ olması, CuL* kompleksinin kompleksleşme reaksiyonunun da, düzensizliğin daha çok azaldığını, daha düzenli bir yapının oluştuğunu gösterir.

KAYNAKLAR

- [1] G.A.Jefferey, W.Seanger, Hydrogen Bonding in Biological Structures, New York (1991)
- [2] Arronz-Masconi's, P.; Lopez-Garzon, R; Gutierrez-Valeo, M.D.; Godino-Salido, M.L.; Moreno, J.M.; Inorganica Chimica Acta 304 (2000) 137
- [3] Yadav, B.S; Singh.Vir.; Spectrochimica Acta, Part A 55 (1999) 1267
- [4] A.H.Amrallah, N.A.Abdallaand, E.Y.El-Haty, Talanta,46 (4) (1998) 491
- [5] A.K.Jain, S.M.Sandhi and V.K.Sharma, Electroanalysis, 12 (4) (2000) 301
- [6] A.Abbaspour and S.M.M.Moosavi, Talanta, 56 (1) (2002) 91
- [7] Er, B.; Amino Grubu İçeren Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Asit Dissosiasyon Sabitlerinin Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2002)
- [8] Tunalı, K.T.; Özkar, S.: Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye (1999) 269
- [9] Ayrancı, H.: Anorganik Kimya Ders Notları, İstanbul, Türkiye (1998)
- [10] Es 168.; Akuatik Chemistry Harvard. Univ. Chap. 18 (2003)
- [11] Aydın, O.: Yeni Bir Tiyazolil Bileşiği Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2002)
- [12] Dölen, E.: Analitik Kimyaya Giriş, M.Ü. Yayın No:500, Eczacılık Fak. Yayın No: 6 (1991)
- [13] Holler, S.W.: Analitik Kimya Temelleri, Çev.; Kılıç, E.; Köseoğlu, F.: Özkan Matbaası, Ankara, Türkiye (1994) 278
- [14] Crow, D.R.Polalography of Metal Complexes, Academic Press, London and New York (1969)
- [15] Serjeant, E.P.; John-Wiley: Potentiometry and Potentiometric Titrations, USA (1984)
- [16] Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B., E.J.Meehan and Stanley Bruckenstein, Quantitative Chem. Analysis, 4th.Ed.,The Macmillan Comp., London (1969)
- [17] Gündüz, T.: Kalitatif Analiz Ders Kitabı, 2.baskı, A.Ü. Fen Fak. Yayınları, Ankara (1986)
- [18] Bekaroğlu, Ö.; Koordinasyon Kimyası, Kurtulmuş Matbaası, İstanbul, Türkiye (1972) 230
- [19] Savcı, H.; Şahin, M.; Özkaya, A.R.; Genel Kimya, Marmara Üniv. Yayınları, Yayın No:568, İstanbul (1998)
- [20] Keskin, H.: Analitik Kimya ve Kimya Ders Problemleri, Okan Dağıtımçılık, İstanbul (1983)
- [21] Berkem, A.R.: Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul (1984)
- [22] Gündüz, T.: İnrümental Analiz, Gazi Kitabevi, 183, Ankara (1999)
- [23] Brady, J.E.; Holum, J.R.; Chemistry The Study of Matter and Its Changes, John Wiley & Sons, Inc. New York (1993) 711
- [24] Chang, R.; Fen ve Mühendislik Bölümleri İçin Kimya, Çeviri.; Soydan, B.A.; Aroğuz, A.Z: Beta Basım A.Ş. (2000) 647
- [25] Albert, A.; Serjeant, E.P.: The Determination of Ionization Constants, A Laboratory Manual, 2nd Edition, Chapman and Hall. London (1971)
- [26] Cookson, R.F.: Chem.Rev. 75 (1974) 5

- [27] Berkem, A.R.; Elektrokimya Laboratuar Uygulaması, İ.Ü. Kimya Fak. Yayınları, İstanbul (1988)
- [28] Zeren, A.: Elektrokimya, Zafer Matbaası, İstanbul, Türkiye (1997) 231
- [29] P.Gockel, H.Vahrenkamp, A.D.Zuberbühler, *Helv.Chim.Acta* 76 (1) (1993) 511
- [30] H.Sigel, A.D.Zuberbühler, O.Yamauchi, *Anal. Chim. Acta* 255 (1) (1991) 63
- [31] P.Gans, A.Vacca and A.Sabatini, *J.Chem.soc., Dalton Trans* (1985)1195
- [32] A.E.Martell, R.J.Motekaitis, *The Determination and Use of Stability Constants*, VCH, New York (1992)
- [33] M.A.V.Ribeiro da Silva, M.D.M.C.Ribeiro da Silva, R.C.M. da Silva, F.Dietze, E.Hoyer, *Thermochim. Acta* 378 (2001) 45
- [34] H.M.Irving and H.S.Rosotti, *J.Chem. Soc.* (1954) 2904
- [35] Perrin, D.D.: *Boyd Dempsey Buffers For pH and Metal Ion control*, Chapman and Hall, New York (1974)
- [36] Bates, R.R.: *Determination of pH, Second Ed.*; Wiley, J & Sons, USA (1973)
- [37] Şahin, M.: *Elektrokimya ve Kimyasal Termodinamik*, M.Ü. Yayınları, İstanbul, Türkiye (1989)
- [38] Petrucci, H.R.: *Genel Kimya Prensipler ve Modern Uygulamalar 2*, Çev.; Uyar, T.: Feryal Matbaası, Ankara, Türkiye (1995) 720
- [39] Sienko, M.J.; Plane, A.R.: *Temel Kimya*, Çev.; Gündüz, N.; Gündüz, T.: Savaş Yayınevi, Ankara, Türkiye (1983)
- [40] M.Jezowska Bojczuk, S.Lamotte, H.Kozlowski, A.Temeriusz, I.Zajaczkowski, J.Stepinski, P.Decock.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 3849
- [41] P.Arranz-Mascaros, R.Lopez-Garzon, M.D.Gutierrez-Valero, M.L. Godino Salido, J.M. Moreno.; *Inorganica Chimica Acta* 304 (2000) 137
- [42] Martinez, V.; Magurequi, M.I.; Jimenez, R.M: *J.Of Pharm. and Biomed., Anal.* 23 (2000) 459
- [43] Papanastasiou, G.; Ziogas, I.; Jannakoudakis, D.: *Anal. Chem. Acta* 173 (1985)
- [44] Rived, F.; Rose's, M.; Bocch, E.: *Anal. Chem. Acta* 374 (1998) 309
- [45] Avdeef, A.: Comer, J.E.A.; Thomson, S.J.: *Anal. Chem.* 65 (1993) 42
- [46] Dallavella, F.; Tegoni, M.; *Polyhedron* 20 (2000) 2697
- [47] Agoston, C.G.; Sanna, D.; Sovago, I.: *Polyhedron* 19 (2000) 247
- [48] H.S.M.Seleem, M.El-Behairy, M.Mashaly, H.H.Mena, *J.S. Chem. Soc.* 64 (4) (2002) 243
- [49] Taylor, P.D.: *Talanta*, Vol. 42, No.2 (1995) 243
- [50] Apak, R.: *Temel Analitik Kimya*, İ.Ü.Yayınları, Yayın No:3859, Türkiye (1995)
- [51] Reddy, P.R.; Reddy M.A.: *Proc. Indian. Acad. Sci.* Vol. 112, No.6 (2000) 593
- [52] Mavioglu, E.; Arzik, S.; Çelebi, S.: *Boğaziçi Üniv. Fen Edebiyat Fakültesi, XV. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, Türkiye (2001) FK-24
- [53] H.S. Seleem, B.A.El-Shetary, S.M.E. Khalil and M.Shebl. *J.Sherb.Chem. Soc* 68 (10) (2003) 729
- [54] Zerat M. Zaki, Gehad G. Mohammed, *Spectrochimica Acta Part A* 56 (2000) 1245
- [55] Kılıç, H.; *Doktora Tezi, Bazı Primidin Bileşiklerinin Elektrokimyasal İndirgenmelerinin İncelenmesi*, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul, Türkiye (1997)
- [56] Dölen, E.: *Analitik Kimya, Volumetrik Yöntemler*, M.Ü. Eczacılık Fak. Yayın No:3, İstanbul, Türkiye (1998)
- [57] Casolara, M.; *Spectrochimica Acta, Part* 55 (1999) 1675
- [58] Herrero, L.A.; Terron, A.: *Polyhedron*, Vol. 17, 22 (1998) 3825

- [59] Berkem, A.R.; Baykut, S.: Fizikokimya, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, Türkiye (1977) 643
- [60] Baltazar De Castro.: Analytica Chimica Acta 281 (1993) 53
- [61] Demirtaş, İ.: Pirimidin Türevlerinin Pb(II) ve Cd(II) İle Komplekslerinin İncelenmesi, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye (2003)
- [62] Zuberbühler, A.D.; Kaden, A.T.: Talanta Vol. 29 (1982) 201
- [63] Joule, J.A.; Smith, G.F: Heterocyclic Chem., Van Nostrand Reinhold Company, London (1976) 62
- [64] Rios, A.; Valcarcel, M.; Luguete Castro, M.D: Analytica Chim. Acta 71 (1985) 303
- [65] Rodriguez, J.M.; Pavon, J.M.C.: Talanta 27 (1980) 923
- [66] Smith, D.L.; Elving, P.L.: J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 2741
- [67] Albert, A.; Goldacre, R.; Philips, J.: J. Chem. Soc. (1948) 2240
- [68] Soucaze, B.; Lund, G.: J. Electroanal Chem. 423 (1997) 109
- [69] Chufan, E.E.; Suvire, R.D.; Enriz, E.D.; Pedregosa, J.C.: Talanta 49 (1999) 859
- [70] J.; Stasiak, M.; Leplawy, M.T.: Polyhedron 19 (2000) 241
- [71] El Bindary, A.A.: Spectroscopy Letters 32 (3) (1999) 383

ÖZGEÇMİŞ

Esra Hatipoğlu, 1980 yılında Ankara'da doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1996 yılında Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümüne girdi. 2000 yılındaki mezuniyetinin ardından halen görev yapmakta olduğu Türkan Sabancı Görme Engelliler İlköğretim Okulunda çalışmaya başladı. Esra Hatipoğlu evli ve bir çocuk annesidir.

