



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI GEÇİŞ ELEMENTLERİNİN AZOTUN VERİCİ OLDUĞU LİGANDLAR İLE  
OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİ

139872

Hasene MUTLU


YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2003

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
BURSA MERKEZİ

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI GEÇİŞ ELEMENTLERİNİN AZOTUN VERİCİ OLDUĞU LİGANDLAR İLE  
OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİ



Hasene MUTLU

Bu tez B.A.K. tarafından 2000/18 no'lu proje ile desteklenmiştir.

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2003

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI GEÇİŞ ELEMENTLERİNİN AZOTUN VERİCİ OLDUĞU LİGANDLAR İLE  
OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİ

Hasene MUTLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 08.05.2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği /oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Rahmiye AYDIN  
(Danışman)

R. Aydın

Prof. Dr. Ulviye ÖZER

U. Özer

Doç. Dr. Abdülhalik İSKENDER

A. İskender

## ÖZET

### Bazı Geçiş Elementlerinin Azotun Verici Olduğu Ligandlar ile Oluşturduğu Komplekslerin İncelenmesi

Bu çalışmada tetraazasikloalkanlardan olan 1,4,7,10-tetraazasiklododekan (cyclen, [12]aneN<sub>4</sub>) ve 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekanın (cyclam, [14]aneN<sub>4</sub>) protonlanma sabitleri ve bu ligandlar ile bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının oluşturduğu ML<sup>2+</sup> türü koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitleri, 0.1M KCl iyonik ortamında farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45±0,1C) potansiyometrik yöntem ile belirlendi ve literatür değerleri ile karşılaştırıldı. Ayrıca spektroskopik yöntem ile oluşan koordinasyon iyonlarının stökiyometrilere ve kararlılık sabitleri 0.1M KCl iyonik ortamında ve üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45±0,1C) belirlendi. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik kararlılık sabiti değerlerinin 1/T' e karşı grafiğinin doğrusal olduğu belirlendi; bu doğrunun eğiminden entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve metal ligand sistemlerinin serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) değerleri hesaplandı.

**ANAHTAR KELİMELER:** Sulu Çözelti, Bakır(II) İyonu, Nikel(II) İyonu, Makrosiklik Etki, Protonlanma Sabiti, Kararlılık Sabiti, Termodinamik Parametreler

**ABSTRACT****The Investigation of Formed Complexes Between Some Transition Elements and Ligands That Include Nitrogen Donors**

In this study, the protonation constants of tetraazacycloalkanes, that are: 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen,[12]aneN<sub>4</sub>) and 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam, [14]aneN<sub>4</sub>) and stability constants of ML<sup>2+</sup> type coordination ions formed between these ligands and Ni(II), Cu(II) ions were determined for different temperature (25, 35 ve 45±0,1C) in 0.1 M KCl ionic medium by using potentiometric method. The results obtained were compared with literature values. Stoichiometries and stability constants of coordination ions formed were also established for three different temperature (25, 35 ve 45±0,1C) in 0.1M KCl ionic medium by using spectroscopic method. When thermodynamic stability constants values which were calculated in various temperature, were plotted against 1/T, a linear line was obtained. Enthalpy change ( $\Delta H^0$ ) value was calculated from the slope of line and then free energy change ( $\Delta G^0$ ) and entropy change ( $\Delta S^0$ ) values were setted.

**KEY WORDS:** Aqueous Solution, Copper(II) Ion, Nickel(II) Ion, Macrocyclic Effect, Protonation Constant, Stability Constant, Thermodynamic Parameters

**İÇİNDEKİLER****Sayfa No****BÖLÜM 1 GİRİŞ**

1.1 Araştırmanın Amacı	1
------------------------	---

**BÖLÜM 2 KAYNAK ARAŞTIRMASI ve KURAMSAL BİLGİLER**

2.1 Metal İyonlarının Sulu Çözeltilerde Kararlılığı	3
2.2 Bakır(II) İyonunun Sulu Çözelti Kimyası	4
2.3 Nikel(II) İyonunun Sulu Çözelti Kimyası	7
2.3.1 Nikel(II) İyonunun Koordinasyon İyon veya Bileşiklerinde Geometri	8
2.3.2 Nikel(II) İyonunun Koordinasyon İyon veya Bileşiklerinin Kuraldışı Davranışları	9
a) Kare Düzlem Koordinasyon İyon veya Bileşiklerine Ligand İlavesi ile 5'li ve 6'lı Koordine İyon veya Bileşiklerin Oluşması	9
b) Monomer-Polimer Dengeleri	10
c) Kare Düzlem-Tetrahedral Denge ve İzomerlik	10
d) Termokromizm	11
2.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri	11
2.5 Serbest Enerji ve Denge Sabiti	13
2.6 Kararlılık Sabitine Sıcaklığın Etkisi	15
2.7 Kararlılığı Belirleyen Etkenler	16
2.7.1 Metal İyonunun İyonik Yarıçapı	16
2.7.2 Metal İyonunun İyonlaşma Potansiyeli	16
2.7.3 Metal İyonunun Elektronik Yapısının Etkisi	17
2.7.4 Sert-Yumuşak Teorisi	17
2.7.5 Şelat Etkisi	19
2.7.6 Makrosiklik Etki	21
2.8 1,4,7,10-Tetraazasiklododekanın Protonlanma Sabitleri	21
2.9 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekanın Protonlanma Sabitleri	22
2.10 Bakır(II) ve Nikel (II) Metal İyonları ile Cyclenin Oluşturduğu Koordinasyon İyon veya Bileşikleri	23
2.11 Bakır(II) ve Nikel (II) Metal İyonları ile Cyclamin Oluşturduğu	

Koordinasyon İyon veya Bileşikleri	25
------------------------------------	----

### **BÖLÜM 3 MATERYAL ve YÖNTEM**

<b>3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması</b>	<b>28</b>
<b>3.1.1 Ligandlar</b>	<b>28</b>
a) Tetraazamakrosiklik Türevleri	28
b) İminodiasetik Asit Türevleri	29
<b>3.1.2 Standart Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması</b>	<b>30</b>
<b>3.1.3 Sabit İyonik Ortam Sağlamak İçin Kullanılan Kimyasal Madde</b>	<b>30</b>
<b>3.1.4 Bakır (II) Stok Çözeltisinin Hazırlanması</b>	<b>31</b>
<b>3.1.5 Nikel (II) Stok Çözeltisinin Hazırlanması</b>	<b>31</b>
<b>3.1.6 Azot Gazı</b>	<b>32</b>
<b>3.2 Deneysel Yöntemler ve Cihazlar</b>	<b>32</b>
<b>3.2.1 Potansiyometri ve Kullanılan Cihazlar</b>	<b>32</b>
a) Genel Özellikler	32
b) pH-metre	34
c) Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü	35
<b>3.2.2 Spektroskopi ve Kullanılan Cihazlar</b>	<b>36</b>
a) Genel Özellikler	36
b) Spektrofotometreler	39
c) Uygulanan Spektroskopik Yöntemler	39

### **BÖLÜM 4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI**

<b>4.1 Tetraazamakrosiklik Türevleri olan Cyclen ve Cyclamın Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi</b>	<b>42</b>
<b>4.1.1 Potansiyometrik Yöntem</b>	<b>42</b>
<b>4.1.2 Ligandların Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi İçin Türetilen İlgili Eşitlikler</b>	<b>44</b>
<b>4.1.3 Ligandların Dağılım Diyagramları</b>	<b>47</b>
<b>4.2 Bakır(II) İyonunun Cyclen ve Cyclam İle Oluşturduğu Koordinasyon İyonlarının Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi</b>	<b>48</b>
<b>4.2.2 Bakır(II) İyonunun Cyclen ile Oluşturduğu Koordinasyon</b>	

İyonunun Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi	48
a) Potansiyometrik Yöntem	48
b) Spektroskopik Yöntem	51
<b>4.2.2 Bakır(II) İyonunun Cyclam ile Oluşturduğu Koordinasyon</b>	
İyonunun Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi	56
a) Potansiyometrik Yöntem	56
b) Spektroskopik Yöntem	59
<b>4.3 Nikel(II) İyonunun Cyclen ve Cyclam İle Oluşturduğu</b>	
Koordinasyon İyonlarının Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	64
<b>4.3.1 Nikel(II) İyonunun Cyclen ile Oluşturduğu Koordinasyon</b>	
İyonunun Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi	64
a) Potansiyometrik Yöntem	64
b) Spektroskopik Yöntem	68
<b>4.3.2 Nikel(II) İyonunun Cyclam ile Oluşturduğu Koordinasyon</b>	
İyonunun Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi	71
a) Potansiyometrik Yöntem	71
b) Spektroskopik Yöntem	75
<b>4.4 Termodinamik Parametreler</b>	77
<b>BÖLÜM 5 TARTIŞMA</b>	
a) Cyclen ve Cyclamın Protonlanma Sabitlerinin	
Değerlendirilmesi	80
b) Bakır(II) İyonunun Cyclen ve Cyclam ile Çalışmalarının	
Değerlendirilmesi	82
c) Nikel(II) İyonunun Cyclen ve Cyclam ile Çalışmalarının	
Değerlendirilmesi	85
d) Metal İyonlarının Karşılaştırılması	87
<b>KAYNAKLAR</b>	88
<b>EKLER</b>	
<b>Ek-1 Bakır(II) İyonunun Hidroliz Dengelerine Ait Literatürdeki Sabitleri.</b>	94



<b>Ek-2</b> Nikel(II) İyonunun 25C'deki Hidroliz Dengelerine Ait Literatürdeki Sabitleri.	95
<b>Ek-3</b> Bu Araştırmada Kullanılan Ligandların Literatürde Yer Alan Protonlanma Sabitleri.	96
<b>Ek-4</b> Bazı Metal İyonlarının Bu Araştırmada Kullanılan Ligandlar İle Oluşturduğu Koordinasyon İyonlarına Ait Literatürdeki Kararlılık Sabitleri.	98
<b>Ek-5</b> Bazı Metal İyonlarının Bu Araştırmada Kullanılan Ligandlar ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonlarına Ait Literatürdeki Termodinamik Parametreler.	100
<b>Ek-6</b> Gran Yönteminin Potansiyometrik Titrasyona Uygulaması.	102
<b>Ek-7</b> Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması.	106
<b>Ek-8</b> Cu(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Türü Ligandların Katıldığı Çeşitli Tepkimelerin Denge Sabitlerinin Hesaplanması.	108
<b>8.1</b> 1:1 Mol Oranında Cu(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Ligandının Katıldığı Denge Tepkimeleri İçin Potansiyometrik Yöntem ile Denge Sabiti Hesaplamaları.	108
<b>8.2</b> 1:1 Mol Oranında Cu(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Ligandının Katıldığı Denge Tepkimeleri İçin Spektroskopik Yöntem ile Denge Sabiti Hesaplamaları.	109
<b>Ek-9</b> Ni(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Türü Ligandların Katıldığı Çeşitli Tepkimelerin Denge Sabitlerinin Hesaplanması.	111
<b>9.1</b> 1:1 Mol Oranında Ni(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Ligandının Katıldığı Denge Tepkimeleri İçin Potansiyometrik Yöntem ile Denge Sabiti Hesaplamaları.	111
<b>9.2</b> 1:1 Mol Oranında Ni(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Ligandının Katıldığı Denge Tepkimeleri İçin Spektroskopik Yöntem ile Denge Sabiti Hesaplamaları.	114
<b>Ek-10</b> Termodinamik Parametreler.	116
<b>Ek-11</b> Oluşum Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler.	117
<b>Ek-12</b> Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler.	120

**TEŞEKKÜR**  
**ÖZGEÇMİŞ**

126

127



## SİMGELER DİZİNİ

b	: Alınan yol
$^{\circ}\text{A}$	: Angström
$K_{\text{an}}$	: Asitlik sabiti
$\bar{n}$	: Bağlanan ligandların ortalama sayısı
$\text{CuCl}_2$	: Bakır(II) klorür
$\lambda$	: Dalga boyu
$K_I$	: Denge sabiti
DTPA	: Dietilentrinitrilopentaasetik asit, $\text{H}_5\text{L}$
$\Delta H^{\circ}$	: Entalpi değişimi
$\Delta S^{\circ}$	: Entropi değişimi
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asidin disodyum tuzu, $\text{H}_2\text{L}^{-2}$
I	: İyonik ortam derişimi
$K_f$	: Kararlılık sabiti
m	: mmol baz / mmol metal
a	: mmol ligand / mmol metal
nm	: Nanometre
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	: Nikel(II) klorür hegzahidrat
$\alpha_n$	: Ortamdaki türün bağıl derişimi
KCl	: Potasyum klorür
$K_{\text{HnL}}$	: Protonlanma sabiti
$\Delta G^{\circ}$	: Serbest enerji değişimi
T (t)	: Sıcaklık
NaOH	: Sodyum hidroksit
$\epsilon$	: Sönüm katsayısı
Cyclen ([12]ane $\text{N}_4$ )	: 1,4,7,10-Tetraazasiklododekan, L
Cyclam([14]ane $\text{N}_4$ )	: 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan, L
$T_L$	: Toplam ligand derişimi
$T_M$	: Toplam metal derişimi

**ŞEKİLLER DİZİNİ****Sayfa No**

- Şekil 4.1.1-1** Protonlanmış cyclen(I) ve protonlanmış cyclam(II) içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri(I için  $T_L=8.95 \times 10^{-4}$  ve II için  $T_L=1.03 \times 10^{-3}$ ). 43
- Şekil 4.1.3-1** 45C ve 0.1M KCl iyonik ortamında  $1.06 \times 10^{-3}$ M protonlanmış cyclene ait dağılım diyagramı. 47
- Şekil 4.1.3-2** 25C ve 0.1M KCl iyonik ortamında  $1.34 \times 10^{-3}$ M protonlanmış cyclama ait dağılım diyagramı. 47
- Şekil 4.2.1-1** Protonlanmış cyclen( $H_4L^{4+}$ ) ve 1:1 mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (a: 25C , b=35C ve c: 45C). 49
- Şekil 4.2.1-2** 1:1 mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltide koordinasyon iyonunun oluşum eğrisi (35C,  $T_{Cu} = T_L = 1.46 \times 10^{-3}$ M) . 50
- Şekil 4.2.1-3** 1:1 mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltide ortamda bulunan türlerin bağlı derişimleri (35 C,  $T_{Cu} = T_L = 1.46 \times 10^{-3}$ M). 51
- Şekil 4.2.1-4** Protonlanmış cyclen çözeltisinin absorbsiyon spektrası (pH değerleri I : 2.20, II: 6.01, III: 8.54, IV: 9.83, V: 12.50). 53
- Şekil 4.2.1-5** Sadece protonlanmış cyclen içeren (I), sadece Cu(II) iyonu içeren (II) ve 1:1 mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclen içeren (III) çözeltilerin absorbsiyon spektrası( pH=3.03). 53
- Şekil 4.2.1-6** Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde  $\lambda=598\text{nm}$ 'de ve pH=4.00'de Job diyagramı. 54

- Şekil 4.2.1-7** Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde 25C'de  $\lambda=598\text{nm}$ 'de ölçülen pH ve absorbans değerlerinden hesaplanan  $[\text{H}^+]^2$  karşı  $T_{\text{Cu}}/A$  değerleri. 54
- Şekil 4.2.2-1** Protonlanmış cyclam( $\text{H}_4\text{L}^{4+}$ ) ve 1:1 mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclam içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (a: 25C, b: 35C ve c: 45C). 57
- Şekil 4.2.2-2** 1:1 mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltide koordinasyon iyonunun oluşum eğrisi (35C,  $T_{\text{Cu}}=T_{\text{L}}=1.09 \times 10^{-3}\text{M}$ ). 58
- Şekil 4.2.2-3** 1:1 mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltide ortamda bulunan türlerin bağıl derişimleri (35C,  $T_{\text{Cu}}=T_{\text{L}}=1.09 \times 10^{-3}\text{M}$ ). 59
- Şekil 4.2.2-4** Protonlanmış cyclam çözeltisinin absorpsiyon spektrası (pH değerleri I: 2.41, II: 7.07, III: 9.54, IV: 12.50). 61
- Şekil 4.2.2-5** Sadece protonlanmış cyclam (I), sadece Cu(II) iyonu (II) ve 1:1 mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclam (III) içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrası (pH=3.53). 61
- Şekil 4.2.2-6** Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerde  $\lambda=510,5\text{nm}$ 'de ve pH=4.08'de Job diyagramı. 62
- Şekil 4.2.2-7** Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerde 45C'de  $\lambda=510,5\text{nm}$ 'de ölçülen pH ve absorbans değerlerinden hesaplanan  $[\text{H}^+]^2$  karşı  $T_{\text{Cu}}/A$  değerleri. 62
- Şekil 4.3.1-1** Protonlanmış cyclen( $\text{H}_4\text{L}^{4+}$ ) ve 1:1 mol oranında Ni(II) : protonlanmış cyclen içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi

ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (a: 25C, b: 35C ve c: 45C). 66

**Şekil 4.3.1-2** 1:1 mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltide koordinasyon iyonunun oluşum eğrisi (45C,  $T_{Ni} = T_L = 9.51 \times 10^{-4} M$ ). 67

**Şekil 4.3.1-3** 1:1 mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltide ortamda bulunan türlerin bağlı derişimleri (45C,  $T_{Ni} = T_L = 9.51 \times 10^{-4} M$ ). 68

**Şekil 4.3.1-4** Sadece protonlanmış cyclen (I), sadece Ni(II) iyonu (II) ve 1:1 mol oranında Ni(II):protonlanmış cyclen (III) içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrası( pH=6.10). 69

**Şekil 4.3.1-5** Ni(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde 35C'de  $\lambda = 562 \text{ nm}$ ' de ölçülen pH ve absorbans değerlerinden hesaplanan  $[H^+]^2$  karşı  $T_{Ni}/A$  değerleri. 70

**Şekil 4.3.2-1** Protonlanmış cyclam( $H_4L^{4+}$ ) ve 1:1 mol oranında Ni(II) : protonlanmış cyclam içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (a:25C, b:35C ve c:45C). 73

**Şekil 4.3.2-2** 1:1 mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltide koordinasyon iyonunun oluşum eğrisi ( 25C,  $T_{Ni} = T_L = 1.35 \times 10^{-3} M$  ). 74

**Şekil 4.3.2-3** 1:1 mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltide ortamda bulunan türlerin bağlı derişimleri (35C,  $T_{Ni} = T_L = 1.18 \times 10^{-3} M$ ). 75

**Şekil 4.3.2-4** Sadece protonlanmış cyclam (I), sadece Ni(II) iyonu (II) ve 1:1 mol oranında Ni(II):protonlanmış cyclam (III) içeren

çözeltilerin absorpsiyon spektrası( pH=6.80).

76

**Şekil 4.4-1**  $1/T$ 'ye karşı 1:1 mol oranındaki  $M(II):H_4L^{4+}$  sistemlerinin potansiyometrik yöntem ile elde edilen  $\log K_{fi}$  değerleri.

79



**ÇİZELGELER DİZİNİ****Sayfa No**

<b>Çizelge 2.7.4-1</b>	Sert-yumuşak kuramına göre çeşitli alıcı ve vericilerin sınıflandırılması.	19
<b>Çizelge 4.1.2-1</b>	Ligandların farklı sıcaklıklarda potansiyometrik yöntem ile bulunan protonlanma sabitleri (I=0,1M KCl).	46
<b>Çizelge 4.2.1-1</b>	0.1 M KCl ortamında Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlenen denge ve kararlılık sabiti değerleri.	55
<b>Çizelge 4.2.2-1</b>	0.1 M KCl ortamında Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerde potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlenen denge ve kararlılık sabiti değerleri.	63
<b>Çizelge 4.3.1-1</b>	0.1 M KCl ortamında Ni(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlenen denge ve kararlılık sabiti değerleri.	70
<b>Çizelge 4.3.2-1</b>	0.1 M KCl ortamında Ni(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen denge ve kararlılık sabiti değerleri.	76
<b>Çizelge 4.4-1</b>	Termodinamik Parametreler.	79



## BÖLÜM 1 GİRİŞ

### 1.1 Araştırmanın Amacı

Bu araştırmada amaç, bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının, verici ucu azot olan tetraazamakrosiklik ligandlar 1,4,7,10-tetraazasiklododekan (cyclen) ve 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (cyclam) ile sulu çözeltilerde oluşturduğu koordinasyon iyonlarının oluşum sabitlerinin üç farklı sıcaklıkta belirlenmesidir.

Makrosiklik ligandlar sulu çözeltilerinde poliprotik baz olarak davrandıkları için bazı metal iyonlarına koordinasyonunun gerçekleştiği tepkimelerde protonların yerine metal iyonları liganda bağlanmak için yarışır. Dolayısıyla metalin koordine ettiği ligandların protonlanma sabitlerinin belirlenmesi gerekir. Tetraazamakrosiklik ligandlar olan cyclen ve cyclamın protonlanma sabitleri ile ilgili araştırmalar incelendiğinde bulunan değerler arasında farklılıklar görülmüştür(Ek-3). Bu nedenle ligandların bakır(II) ve nikel(II) iyonları ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin dengelerine ilişkin bilgilerin üretilmesinden önce, protonlanma sabitlerinin belirlenmesi çalışmanın ilk aşamasını oluşturmuştur.

Tetraazamakrosiklik ligandlar, protein yapılarının basit modelleri olarak düşünüldüğünden uzun süredir bu ligandların metal koordinasyon bileşiklerinin oluşum tepkimelerine artan ilgi vardır(Gallori ve ark. 1980). Makrosiklik ligandların yapılan çalışmaları incelendiğinde; tetraazamakrosiklik ligandların metal iyonu ile oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin, aynı metal iyonunun azotun verici olduğu diğer dört uçlu ligandlar ile oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşiklerine göre çok farklı üstünlükleri gözlenmektedir. Sert-yumuşak asit sınıflandırılmasında sınırda yer alan bakır(II) ve nikel(II) iyonları, azot verici uçları olan ligandları tercih ettiğinden, cyclen ve cyclam ile kararlılıkları fazla koordinasyon bileşikleri oluşturdukları belirlenmiştir. Ancak literatürde cyclenin her iki metal iyonu ile 35C ve 45C'deki kararlılıklarına, cyclamın ise nikel(II) iyonu ile 35C ve 45C'lardaki, bakır(II) iyonu ile de 45C'deki kararlılıklarına rastlanmamıştır. Bu nedenle cyclen ve cyclam ile bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı üzerine sıcaklık etkisinin belirlenmesi çalışmanın ikinci aşamasını oluşturmuştur.

Ayrıca spektroskopik yöntem ile bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının cyclen ve cyclam ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin önce stokiyometrileri belirlenmiş daha sonra ise kararlılık sabitleri saptanmıştır. Dolayısıyla bakır(II) ve nikel(II)'nin bu koordinasyon iyonlarının oluşum tepkimelerine ait termodinamik parametreler ile farklı sıcaklıklar için belirlenen oluşum sabitleri açıklanabilecektir.



## BÖLÜM 2 KAYNAK ARAŞTIRMASI ve KURAMSAL BİLGİLER

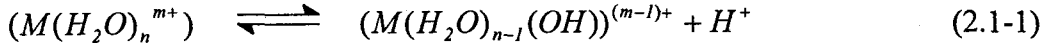
### 2.1 Metal İyonlarının Sulu Çözeltilerde Kararlılığı

Termodinamik çevrimlerden gaz halindeki metal iyonlarının sudaki tepkimelerine ait entalpi değişimlerinin  $(-2 \times 10^2)$ - $(-4 \times 10^3)$  kJ/mol arasında olduğu görülür. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada su molekülleri ile metal iyonları arasındaki etkileşimin çok kuvvetli olduğu sonucuna varılmıştır (Cotton ve Wilkinson 1983). Metal bileşikleri suda çözüldüğünde su ile “aqua iyonlar” olarak adlandırılan koordinasyon iyonları oluştururlar. Su tek uçlu bir ligand olup, ortaklanmamış elektron çifti bulunan oksijen, dipollerini metal iyonuna doğru yönlendirir. Su moleküllerinin metal iyonunu kuşatması ile aqua koordinasyon iyonu  $(M_{(aq)})^{n+}$  oluşur.

Sulu ortamda, metal iyonlarının iyon veya molekül halindeki ligandlar ile koordinasyon iyon veya bileşiği oluşturması, bu metal iyonunun aqua iyonundan su moleküllerinin uzaklaşması ve yerine ligandın bağlanmasıyla gerçekleşir. Ancak her bir metal iyonunun sulu çözeltide metal-oksijen bağı oluşturarak kaç tane su molekülünü bağladığının belirlenmesi çok önemlidir. Diğer bir ifade ile, metal iyonunun sulu çözeltide oluşturduğu  $[M(H_2O)_x]^{n+}$  aqua koordinasyon iyonunda, metal iyonunu kuşatan su molekülleri sayısının yani koordinasyon sayısının (x) bilinmesi gerekir. Bu nedenle bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının bazı koordinasyon iyon veya bileşiklerinin sulu çözeltilerde oluşumlarının ve kararlılıklarının belirleneceği bu araştırmada metal iyonlarının sulu çözeltideki davranışlarının bilinmesi önemlidir.

“x” sayısı ancak sudan farklı ligandlar için, iyonik hareketlilik (mobilite), zahiri hidrat yarıçapı, hidratasyon entropisi gibi parametrelerin ölçümüne dayalı klasik yöntemler ile belirlenebilir. Çünkü bu yöntemler ile metal iyonuna doğrudan bağlanmış, yani iç koordinasyon küresindeki su molekülleri ile dış koordinasyon küresinde zayıf hidrojen bağları ile bağlanan su moleküllerini ayırt etmek mümkün değildir. Bu nedenle ancak uygulanan farklı yeni yöntemler ile iç ve dış koordinasyon kürelerindeki su molekülleri ayırt edilebilmektedir (Cotton ve Wilkinson 1983).

Sulu çözeltide oluşan aqua iyonlar zayıf asidik özellik gösterirler ve denge sabiti (2.1-2) eşitliği ile verilen (2.1-1) denge tepkimesinde yer alırlar.



$$K_a = \frac{[(M(H_2O)_{n-1}(OH))^{(m-1)+}][H^+]}{[(M(H_2O)_n)^{m+}]} \quad (2.1-2)$$

## 2.2 Bakır(II) İyonunun Sulu Çözelti Kimyası

Bakır(II) iyonu,  $[Ar]3d^9$  elektronik yapısına sahiptir ve eşleşmemiş tek elektrona sahip olması nedeniyle koordinasyon iyon veya bileşikleri renklidir ve paramanyetiktir.

Bakır(II) iyonu koordinasyon sayısı 4-6 arasında değişen koordinasyon iyon veya bileşikleri oluşturabilir. İyonik yarıçap değeri koordinasyon sayısı 4 iken kare düzlem ve tetrahedral düzenlenmede  $0.71^{\text{Å}}$ , koordinasyon sayısı 6 iken bozulmuş oktahedral düzenlenmede  $0.87^{\text{Å}}$ 'dir<sup>1)</sup>.

Koordinasyon Sayısı	Geometri
4	Tetrahedral
4	Kare Düzlem
5	Trigonal Bipramit
6	Bozulmuş Oktahedral

Pekçok bakır(II) tuzu suda kolayca çözünür ve sulu çözeltide aqua koordinasyon iyonu  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  oluşturur. Bakır(II) iyonuna koordine altı su molekülünden iki su molekülü diğer dört su molekülüne göre bakır(II) iyonundan daha uzaktadır. Sulu ortamda farklı ligandlar su molekülleri ile yer değiştirebildiğinden çeşitli koordinasyon iyon veya bileşikleri meydana gelir. Örneğin  $NH_3$ 'ün ilavesi ile  $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$  ... ve  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$  koordinasyon iyonları oluşur. (Cotton ve Wilkinson 1983). Bakır(II) iyonları beşinci ve altıncı ligandı (su molekülleri olsa bile), güçlü bağlanamaz. Bu farklı davranışın sebebi "Jahn-Teller Kuramı" ile açıklanabilir. Bu kurama göre, doğrusal olmayan ve eşenerjili elektronik düzeyde bulunan herhangi bir moleküler

1) [http:// www.webelements.com/webelements/elements/text/Cu/radii.html](http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cu/radii.html)

sistem kararsız durumda iken simetrisini azaltabilir, eşenerjili düzeylerin yarılmasına neden olacak bir değişikliğe uğrayarak daha düşük enerjili duruma geçebilir.  $t_{2g}^6$  ve  $e_g^3$  elektronik yapısına sahip bakır(II) iyonunun kristal alanda  $e_g$  orbitallerinden birinde tek diğerinde ise iki elektron bulunacaktır. Dolayısıyla  $e_g$  orbitallerinin ( $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{z^2}$ ) eşenerjili durumu bozulur ve bakır(II) iyonu düzgün sekizyüzlünün merkezinde değil de bozulmuş bir yapının merkezinde yer alan bir iyon gibi davranır. Böyle yapılara genellikle 5. ve 6. ligandın bağlanması kararlılığın azalmasına neden olur. Beşinci ve altıncı ligandların zayıf bağlanması sonucu basamak oluşum sabiti  $K_5$  ve  $K_6$  çok küçüktür. Bakır (II) iyonlarının çok farklı aminler ile oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşikleri bilinmektedir. Bakır(II) iyonunun amin koordinasyon iyon veya bileşikleri, aqua koordinasyon iyon veya bileşiklerinden çok daha koyu mavi renklidirler(Cotton ve Wilkinson 1983).

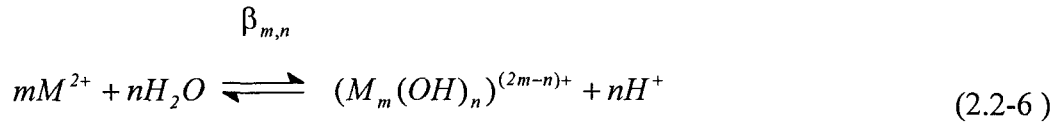
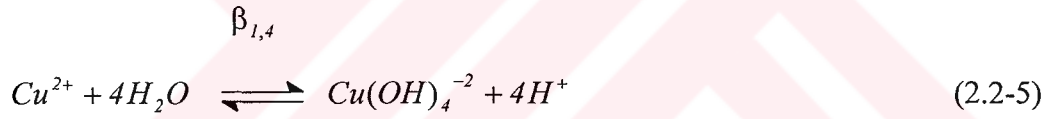
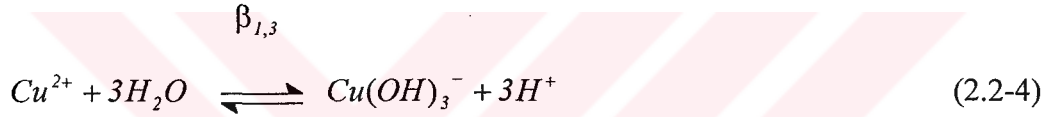
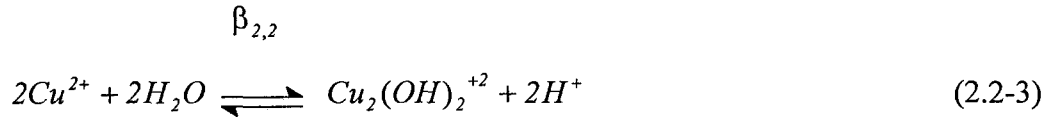
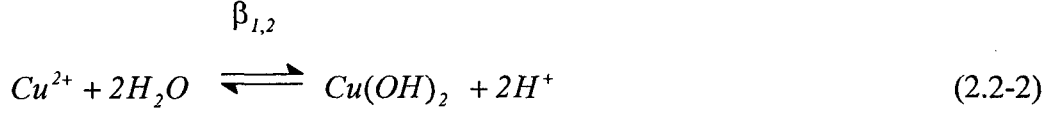
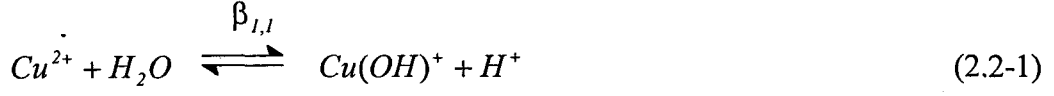
Bakır(II) iyonunu hidrolizi ile ilgili kaynaklardan aşağıdaki çalışmalar belirlenmiştir.

Bakır(II) iyonunun bir dimer olan kationik hidroliz ürünü,  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  1943 yılında Pedersen tarafından, 1956 yılında Berecki-Biederman tarafından, 1968 yılında Ohtaki tarafından ve 1970 yılında Kakihani ve arkadaşları tarafından 3 M'lık farklı perklorat ortamlarında belirlenmiştir. Perrin 1960 yılında daha seyreltik  $Cu(NO_3)_2$  çözeltisinde bakır(II) iyonunun hidrolizi ile ilgili çalışmalar yapmış ve Perrin'in bulduğu sonuçlar diğer araştırmacılarınkı ile karşılaştırıldığında, en yüksek  $\beta_1$  değerine ulaştığı görülmüştür.

$Cu(OH)^+$ 'nin kararlılığı da birçok araştırmacı tarafından belirlenmiştir.  $\beta_{1,1}$ 'in en yüksek değeri Kakihani ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. Mc Dowell ve Johnston 1936 yılında 0.04 ile 8.00 M arasında değişen KOH çözeltisi içerisinde CuO miktarını arttırarak yapmış oldukları çalışmalarda,  $Cu(OH)_3^-$  ve  $Cu(OH)_4^{2-}$  iyonlarının oluştuğunu belirlemişlerdir.

pH'nin 8 ve 12 arasında olduğu çok seyreltik çözeltilerde,  $Cu(OH)^+$ ,  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  ve  $Cu(OH)_2$  önemli iken çok çok bazik çözeltilerde  $Cu(OH)_4^{2-}$  iyonunun varlığı gözlenmiştir(Baes ve Mesmer 1986).

Bakır(II) iyonunun sulu çözeltilerdeki hidroksit bileşiklerinin oluşumlarına ait denge tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir.



$$\beta_{m,n} = \frac{[(M_m(OH)_n)^{(2m-n)+}][H^+]^n}{[M^{2+}]^m} \quad (2.2-7)$$

Genel olarak ise, bu tür hidroliz tepkimeleri (2.2-6) tepkimesinde gösterildiği gibi yazıldığından Ek-1'deki çizelge bu gösterim esasına göre düzenlenmiş ve hidroliz sabitleri verilmiştir.

### 2.3 Nikel(II) İyonunun Sulu Çözelti Kimyası

Nikel(II) iyonu  $[Ar] 3d^8$  elektronik yapısına sahiptir. Ni(II) iyonu koordinasyon sayısı 3-6 arasında değişen koordinasyon iyon veya bileşikleri oluşturabilir. İyonik yarıçap değeri koordinasyon sayısı 4 ise kare düzlem düzenlenmede  $0.63^{\text{Å}}$ , tetrahedral düzenlenmede  $0.69^{\text{Å}}$  ve koordinasyon sayısı 6 ise oktahedral düzenlenmede  $0.83^{\text{Å}}$ 'dur<sup>1)</sup>.

Genellikle nikel (II) iyonunun koordinasyon iyon veya bileşikleri sıcaklığa ve derişime bağılı olarak farklı geometrik yapıları içerir (Cotton ve Wilkinson 1988).

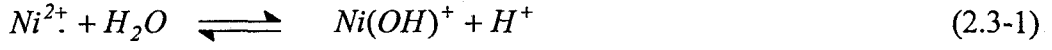
Koordinasyon Sayısı	Geometri
3	Trigonal Düzlem
4	Kare Düzlem
4	Tetrahedral
5	Kare Piramit
5	Trigonal Bipiramit
6	Oktahedral
6	Trigonal Prizma

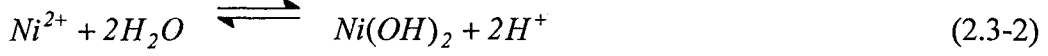
Nikel(II) iyonunu hidrolizi ile ilgili kaynaklardan aşağıdaki çalışmalar belirlenmiştir.

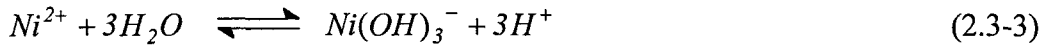
1949 yılında Gayer ve Garrett tarafından  $Ni(OH)_2$  ve  $Ni(OH)_3^-$  iyon ve bileşiklerinin kararlılıkları belirlenmiştir. 1963 yılında Shankar ve Souza, 1964 yılında Perrin ve 1964 yılında Bolzan Nikel(II) iyonun içeren seyreltik çözeltilerde  $Ni(OH)^+$ 'in oluşumunu belirlemişlerdir. Perrin seyreltik çözeltilerde  $Ni_4(OH)_4^{4+}$  varlığına önem vermemiştir. 1971 yılında Ohtaki ve Biederman, 1965 yılında Burkov ve Lilic ve 1973 yılında Kawai 3 M'lık iyonik ortamlarda yapmış oldukları çalışmalarda derişik nikel(II) çözeltilerinde sadece polimerik türlerin değil bazı durumlarda mononükleer türlerinde önem kazandığını vurgulamışlardır. Pekçok araştırmacı tarafından  $Ni_2(OH)^{3+}$  ve  $Ni(OH)^+$ 'in oluşumunu bu tür ortamlarda belirlenmiştir. 1966 yılında Burkov ve Ivanova tarafından yapılan çalışmada ise,  $Ni_3(OH)_3^{3+}$  iyonunun hidroliz sabiti hesaplanmıştır(Baes ve Mesmer 1986)

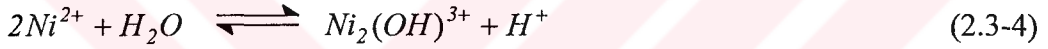
1) [http:// www.webelements.com/webelements/elements/text/Ni/radii.html](http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Ni/radii.html)

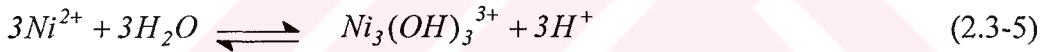
Nikel(II) iyonunun hidroliz denge tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir.

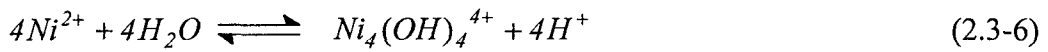
$$\beta_{1,1}$$


$$\beta_{1,2}$$


$$\beta_{1,3}$$


$$\beta_{2,1}$$


$$\beta_{3,3}$$


$$\beta_{4,4}$$


Genel olarak ise, bu tür hidroliz tepkimelerinin gösterimi (2.2-6) tepkimesindeki gibi yazıldığından Ek-2'deki çizelge bu gösterim esasına göre düzenlenmiş ve hidroliz sabitleri verilmiştir.

### 2.3.1 Nikel(II) İyonunun Koordinasyon İyon veya Bileşiklerinde Geometri

Ni(II)'nin maksimum koordinasyon sayısı 6'dır. İlave edilen ligandların sayısı düşünüldüğünde, özellikle amonyak veya aminler, oktahedral  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  iyonundaki



bütün su molekülleri ya da bazıları ile yer değiştirerek  $\text{trans-[Ni(H}_2\text{O)}_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$  ve ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$  gibi koordinasyon bileşikleri oluştururlar.

Oktahedral-nikel(II) koordinasyon iyon veya bileşiklerinin d orbitalleri yarılmalarından ve enerji düzeyi diyagramlarından izlenebileceği gibi iki eşlenmemiş elektronu bulunur(Cotton ve Wilkinson 1988).

5'li koordinasyonda nikel(II)'nin trigonal bipramit ve kare piramit geometrilerdeki iyon veya bileşikleri vardır. Her iki geometrinin yüksek ( $S=1$ ) spin ve alçak( $S=0$ ) spin örnekleri bilinir(Cotton ve Wilkinson 1988).

Nikel(II)'nin tetrahedral türleri iki eşleşmemiş elektronu ile paramanyetiktir.

4'lü koordine nikel(II) koordinasyon iyon veya bileşiklerinin büyük çoğunluğu düzlemsel geometriyi tercih eder. Kristal Alan Kuramı'na göre dört verici atom ve merkez metal atomu xy düzleminde bulduklarında  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ve  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$  orbitallerinin eşenerjili durumlarında bozulma olur. xy düzlemindeki d orbitalleri daha büyük itim kuvvetlerinin etkisinde kalır. Nitekim  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{xy}$  orbitallerinin enerjileri artarken z eksenine doğrultusundaki veya xz ve yz düzlemindeki d-orbitallerini ligandlar daha küçük olan itim kuvvetleri ile etkileyeceklerinden  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitallerinin enerjileri  $d_{xy}$  orbitallerinin enerjisine göre daha düşük düzeydedir ve hatta tetragonal geometride  $d_{xy}$  orbitaline göre daha yüksek enerjiye sahip  $d_z^2$  orbitalinin enerjisi kare düzlem geometride z eksenine doğrultusunda yaklaşan ligand olmadığından dolayı  $d_{xy}$  orbitalinin enerjisinin de altına düşebilir. Eksenler doğrultusundaki ligandlardan en çok etkilenen orbital  $d_{x^2-y^2}$ 'nin enerjisi çok yükselir. Sekiz elektron diğer 4d orbitallerini işgal eder. Bu nedenle düzlemsel yapıdaki nikel(II) bileşikleri diamanyetiktir. Nikel(II) koordinasyon iyon veya bileşikleri kırmızı, sarı ya da kahverengi renklindedirler(Cotton ve Wilkison 1988).

### 2.3.2 Nikel(II) İyonunun Koordinasyon İyon veya Bileşiklerinin Kuraldışı Davranışları

#### a) Kare Düzlem Koordinasyon İyon veya Bileşiklerine Ligand İlavesi ile 5'li ve 6'lı Koordine İyon veya Bileşiklerin Oluşması

Herhangi bir kare düzlem  $\text{NiL}_4$  koordinasyon iyon veya bileşiği için  $L'$  ve  $L''$  gibi ligandların ilavesinde aşağıdaki dengeler söz konusudur.



Eğer  $L' = L'' = CN^-$  ise sadece 5'li koordinasyon türleri oluşur. Fakat pek çok durumda dengede 6'lı koordinasyona sahip türler mevcuttur. En çok bilinen örnekler kararsız kare düzlem-oktahedral yapıdaki Lif-schitz tuzlarıdır. Bunların koordinasyon iyon veya bileşiklerinde bazen mavi ve paramanyetik bazen de sarı ve diyamanyetik türler gözlenir. Sarı türler kare düzlemsel koordinasyon iyon veya bileşikleri ve mavi türler oktahedral koordinasyon iyon veya bileşikleridir (Cotton ve Wilkinson 1988). Kare düzlem yapıya iki ligandın koordinasyonu ile oktahedral türler oluşur. Buradaki iki ligand çözücü molekülleri, su molekülleri ya da anyonlar olabilir ve kare düzlemin altında ve üstünde yer alabilirler.

### b) Monomer-Polimer Dengeleri

Koordinasyon sayısı dört olan Ni(II) koordinasyon iyon ve bileşiklerinin koordinasyon sayıları beş ve altıya dönüşebilir ya da polimerize olurlar. Bazen koordinasyon sayısının beş veya altı olduğu bileşiklerde bağlanma çok sağlamdır. Koordinasyon sayısının dört olduğu monomer sadece yüksek sıcaklıklarda gözlenir. Bazen de diyamanyetik monomer ile paramanyetik polimerin her ikisi de belirli sıcaklıkta dengededirler.

### c) Kare Düzlem-Tetrahedral Denge ve İzomerlik

$NiL_2X_2$  türü bir koordinasyon bileşiği düşünülürse L trifenilfosfin olduğunda yapı tetrahedraldır. Fakat L trialkilfosfin ise genellikle kare düzlem koordinasyon türleri verir. Bu nedenle L karışık bir ligand alkilalkilfosfin olduğunda tetrahedral ve kare düzlem yapıların yer aldığı dengeler karışımı gözlenir.

#### d) Termokromizm

Termokromizm'e genellikle nikel(II)'nin koordinasyon iyon veya bileşiklerinde rastlanır. Sıcaklığa bağlı yapısal değişimlerden dolayı d-d absorpsiyon bandlarında çeşitlilik gözlenir. Ligandın sadece küçük bir yer değiştirmesi sonucu simetri türünde bir değişme gözlenebilir. Bazen de koordinasyon geometrisinde büyük değişimler olur. Dolayısıyla bu tür farklılıkların her biri için spesifik mekanizmalar geliştirilmiştir(Cotton ve Wilkinson 1988).

#### 2.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri



$$\{A\} = [A]f_A \quad (2.4-2)$$

Belirli bir sıcaklıkta, dengede ki bir kimyasal tepkimede, ürünlerin aktiflikleri ile tepkimeye girenlerin aktiflikleri arasındaki oran o tepkimenin denge sabitidir. Eşitlik(2.4-2)'de  $\{A\}$ , A bileşeninin aktifliğini,  $[A]$ ; A bileşeninin derişimini ve  $f_A$ 'de A bileşenine ait aktiflik katsayısını ifade etmek üzere denge sabiti  $K_d$  için eşitlik (2.4-3) yazılabilir.

$$K_d = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} = \text{sabit} \quad (2.4-3)$$

Koordinasyon iyon veya bileşikleri için iki farklı kararlılık sabiti tanımlanır. Bunlardan biri iyonik ortama bağlı olmayan aktifliklerin fonksiyonu olarak ifade edilen " termodinamik kararlılık sabiti ",  $(K_n^\Phi)$  diğeri ise ; bileşimi belirli iyonik ortam için geçerli olan ve derişimlerin fonksiyonu olarak ifade edilen " stokiyometrik kararlılık sabiti ",  $(K_n)$  dir. (Beck ve Nagypal 1990).

Koordinasyon bileşiklerinin yer aldığı denge tepkimelerinde, kütlelerin tesiri kuramı ancak stokiyometrik ve termodinamik denge sabiti eşitliklerine derişimler yerine aktiflikler yerleştirilir ise geçerlidir. Çünkü eşitlik(2.4-2)'de gösterildiği gibi, bir iyon

veya molekülün aktifliği onun derişimi ile aktiflik katsayısının çarpımına eşittir. Kütlenin tesiri kuramı eşitliği, sadece derişimlerin fonksiyonu olarak ifade edilir ise bu eşitlik stokiyometrik denge sabiti eşitliği, ( $K_n$ ), denge sabiti aktifliklerin fonksiyonu olarak ifade edilir ise termodinamik denge sabiti eşitliği, ( $K_n^\Phi$ ) olarak tanımlanır. Buna göre M metal iyonu ile, L ligandından , ML koordinasyon bileşığının oluşum denge tepkimesi (2.4-4) için, termodinamik denge sabiti eşitliği (2.4-5) ile stokiyometrik denge sabiti arasındaki ilişki eşitlik(2.4-6) ile gösterilmiştir.



$$K_n = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (2.4-5)$$

$$K_n^\Phi = \frac{\{ML_n\}}{\{ML_{n-1}\} \cdot \{L\}} = K_n \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_{ML_{n-1}} \cdot f_L} \quad (2.4-6)$$

Bir çözücünde çözünen maddenin aktifliğine derişiminin eşit olabilmesi ancak seçilen sistemin limit durumunda, yani saf çözücü için geçerlidir. Dolayısıyla koordinasyon bileşiklerinin denge çalışmalarında derişim ve aktifliklerin bilinmesi gerekir. Lewis-Randall ilkesine göre herhangi bir molekül ya da iyon için aynı iyonik şiddetindeki oldukça seyreltik çözeltilerinde aktiflik katsayıları eşittir.(Beck ve Nagypal 1990). İyonik şiddet (2.4-7) eşitliği ile ifade edilmektedir.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (2.4-7)$$

Burada  $c_i$ : derişim ve  $z_i$ : iyonun yüküdür.

Eşitlik (2.4-2)'den de görülebileceği gibi bu iki büyüklük ancak aktiflik katsayılarının değerinin "1" e eşit veya çok yakın olduğu ortamlarda birbirine eşit kabul edilebilir.

Madem ki termodinamik denge sabitlerinin ( $K_n^\Phi$ ) belirlenmesinde aktiflik katsayılarının sayısal olarak bilinmesi veya değişmemesi yani sabit kalması gerekiyor ;

o halde aktiflik katsayılarının sabit olabildiği koşullar sağlanır ise ( $K_n^\Phi$ ) ile ( $K_n$ ) stokiyometrik denge sabitleri arasındaki ilişki (2.4-6) eşitliği ile belirlenebilir.

Koordinasyon iyon veya bileşiklerinin oluşum dengelerinin sabitleri, iyonik şiddetin sabit kalabileceği ortamlarda belirlenmesi gerektiğinden; ilgilenilen koordinasyon iyon veya bileşiğinin derişimlerinin çok düşük olduğu “asal elektrolit” ortamlarında incelenir. Dolayısıyla (2.4-4) oluşum denge tepkimesine göre oluşan ML koordinasyon bileşiğinin oluşum dengesinin sabitinin sayısal değeri iyonik ortama bağlıdır. Bu dengeye kütlenin tesiri kuramını uygulandığında stokiyometrik kararlılık sabiti, ( $K_n$ ) koordinasyon bileşiği oluşum dengesindeki türlerin derişimlerinin fonksiyonu olarak (2.4-8) eşitliği ile verilir.

$$K_n = \frac{[ML]}{[M].[L]} \quad (2.4-8)$$

## 2.5 Serbest Enerji ve Denge Sabiti

Kimyasal termodinamik, kimyasal sistemlerde enerji ilişkilerini inceler ve termodinamik dengeyi yöneten kuralların türetilmesinde ve denge sabitlerinin tahmininde kullanılır (Butler 1964).

Kimyasal dengelerde, denge verileri, eşitlik (2.5-1) ile tanımlanan ve Gibbs Serbest Enerjisi (G) olarak adlandırılan termodinamik fonksiyona göre belirlenir.

$$G = H - TS \quad (2.5-1)$$

(2.5-1) eşitliğinde H, entalpi, T mutlak sıcaklık ve S entropidir. Bir denge sisteminde, sabit sıcaklık ve basınç altında sistemin serbest enerjisi minimumdur. Bir maddenin serbest enerjisi aktifliğin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir.

$$G_A = G_A^0 + RT \ln\{A\} \quad (2.5-2)$$

Eşitlik (2.5-2)'teki R gaz sabiti( $1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{deg}^{-1}$ ), T mutlak sıcaklık ve  $\ln\{A\}$  A maddesinin aktifliğinin doğal logaritmasıdır.  $G_A^0$  sabiti A maddesinin standart şartlarda karakteristik bir özelliğidir ve standart serbest enerji olarak adlandırılır.  $G_A$  ise, birim aktifliği temel alan hipotetik standart durumunda, o maddenin serbest enerjisi olarak tanımlanır.



(2.5-3) denge tepkimesi için standart serbest enerji değişimi, tepkimeye giren maddelerin standart serbest enerjilerinin, ürünlerinkinden çıkarılması ile belirlenir (2.5-4).

$$\Delta G^0 = cG_C^0 + dG_D^0 - (aG_A^0 + bG_B^0) \quad (2.5-4)$$

(2.5-2) Eşitliği kullanılarak (2.5-3) denge tepkimesi için serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \quad (2.5-5)$$

Eğer bir tepkime için  $\Delta G$  negatif ise, bu tepkime kendiliğinden meydana gelir.  $\Delta G$  pozitif ise, geriye doğru reaksiyon kendiliğinden cereyan eder.  $\Delta G=0$  ise, sistem dengededir ve eşitlik (2.5-5)'de aktiflikleri oranı yalnızca denge sabitini belirtir.

Bu nedenle (2.5-5) eşitliğinden, (2.5-6) eşitliği elde edilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.5-6)$$

Oda sıcaklığında ( $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ ), genellikle logaritması kullanılır. Eğer biz;

$$\Delta G^0 = -1,364 \log_{10} K \quad (2.5-7)$$

olarak verirsek  $\Delta G^0$  ; mol başına kilokalori olarak hesaplanır.

Serbest enerji sadece denge verilerinin listelenmesi için özet sağlamak amacı ile önemli değil aynı zamanda, oluşum sıcaklığını, ısı kapasitesini ve spektroskopik verileri kullanarak bir maddenin oluşum standart serbest enerjisinin teorik olarak hesaplanması açısından da önemlidir. Bir kimyasal tepkime için mevcut deneysel veriler olmasa bile, tepkime denge sabiti için yaklaşık bir değer hesaplanabilir (Butler 1964).

## 2.6 Kararlılık Sabitine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık değişiminin etkisini tanımlayan termodinamik eşitlikler çok iyi bilinmektedir(Beck ve Nagypál 1990).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6-1)$$

$$\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T}\right)_p = \frac{-\Delta H}{RT^2} \quad (2.6-2)$$

Tüm denge sistemlerinde olduğu gibi, koordinasyon iyon veya bileşiklerinin oluşumları da eşitlik (2.6-1)'de belirtildiği gibi, bir negatif entalpi değişimi ve pozitif entropi değişimi tarafından desteklenir.

Eşitlik (2.6-2)'den de görülebileceği gibi koordinasyon iyon veya bileşiği oluşumuna eşlik eden entropi ve entalpi değişimleri, sabitlerin sıcaklığa bağımlılığına bakılarak belirlenir ve sabitlerin sıcaklığa bağımlılığı, entalpi değişiminin eşlik etmesi ile yürütülür. Buna göre,  $\Delta G$ 'nin çözüme kavuşturulmasında etki eden  $\Delta H$  ve  $\Delta S$ 'nin de içinde olduğu bütün faktörler sıcaklığa bağlı sabitlerin oluşturulmasında etkilidir.

$\Delta H$  değerinin hesaplanabilmesi için kalorimetrik ölçümler ya da çeşitli sıcaklıklarda denge sabitlerinin belirlenmesi gereklidir. Bunlardan kalorimetride genellikle elde edilen sonuçlar çok daha doğrudur. "Sıcaklık katsayısı" ile  $\Delta H$ 'ın belirlenmesi yöntemi çok daha hassastır ve deneysel hata verir(Beck ve Nagypál 1990).

Molarite cinsinden belirtilen derişim sıcaklığa bağlıdır ve çözücüye ısı iletilmesi ile  $\Delta H$  değerinde değişiklik olması mümkündür. Bu nedenle denge sabiti değerleri, geniş bir sıcaklık aralığında molalite derişim biriminde belirlenmelidir.  $\Delta H$  ve dolayısıyla  $(\Delta G)_p$  değerinin sıcaklığa bağımlı olarak belirlenmesi için gerekli şartların

sağlanması durumunda “sıcaklık katsayısı” metodu ile kalorimetri tekniğine göre çok daha geniş bilgiler elde edilir.

Bazı nikel (II) ve kobalt(II) koordinasyon iyon veya bileşiklerinde, denge durumunun sıcaklığa bağımlılığını gösteren çok sayıda örnek vardır. Bu olgunun temelinde koordinasyon iyon veya bileşiğinin konfigürasyonundaki çok güçlü sıcaklık bağımlılığı vardır. Koordinasyon bileşiği veya iyonunda daha yüksek koordinasyon sayıları daha düşük sıcaklıklarda baskın iken, daha küçük koordinasyon sayıları daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Bundan dolayı koordinasyon iyon veya bileşiklerinin çözeltileri onların renkli olanlarının görünür bölge spektrumlarının sıradışı sıcaklık duyarlılıkları ile karakterize edilir(Beck ve Nagypál 1990).

## **2.7 Kararlılığı Belirleyen Etkenler**

### **2.7.1 Metal İyonunun İyonik Yarıçapı**

Eğer metal iyonu-ligand etkileşimi saf iyonik ortamda ise verilen ligand ile oluşan koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılığı aynı yüke sahip benzer elektronik yapıdaki merkez metal iyonlarının iyonik yarıçapları ile ters orantılıdır. Fakat periyodik çizelgenin farklı gruplarındaki metal iyonlarının koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılık sabitleri arasında böyle bir ilişki yoktur.

Farklı yüklere sahip metal iyonlarının koordinasyon iyon veya bileşiklerinin iyonik yarıçapları ile iyonik potansiyel ve kararlılık sabitleri arasındaki ilişkinin karşılaştırılması çok daha uygundur (Beck ve Nagypál 1990).

### **2.7.2 Metal İyonunun İyonlaşma Potansiyeli**

İyonlaşma potansiyeli, metal iyonunun elektron çekme yeteneğinin doğrudan bir ölçümüdür. Bu nedenle koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılık sabitleri ve iyonlaşma potansiyelleri arasında bir ilişki vardır(Beck ve Nagypál 1990). Mellor ve Maley (1947)'in, Ackermann ve arkadaşlarının (1949)'ın ve Fyfe (1952)'in yaptığı çalışmalarda çok iyi bir korelasyon gerçekten gözlenmiştir. Agrawall ve Tandon (1974)



ise bu ilişkiden sapmaların elektronik yapıdaki değişmelerden kaynaklandığını bildirirler(Beck ve Nagypál 1990).

$$\text{Log}K_I = p(I - q) \quad (2.7.2-1)$$

Sayısız metal iyonu için, Van Panthaleon Van Eck (1953) tarafından eşitlik (2.7.2-1)'deki korelasyon elde edilmiştir. Burada I gaz fazında gerçekleşen metal iyonunun iyonlaşma potansiyelidir. p ve q ise birer sabit olup; sayısal değerleri sadece liganda ve deneysel koşullara bağlıdır. p, ligandın polarize olabilme yeteneği ve verici gruplarının sayısının ölçüsüdür. q ise verici atomların türüne ait belirgin özelliği gösterir (Beck ve Nagypál 1990).

### 2.7.3 Metal İyonunun Elektronik Yapısının Etkisi

Geçiş metal iyonlarının koordinasyon iyon veya bileşikler oluşturma yatkınlıkları, belirli bir kararlılık sırası ile sık sık tanımlanır. Bu sıralamalardan en önemlisi Irving-Williams (1948,1949) serisidir(Beck ve Nagypál 1990). Irving-Williams serisi azot ve oksijen verici atomlarını içeren ligandlar ile 3d geçiş metal iyonlarının koordinasyon iyon veya bileşiklerini içine alır. Metal iyon komplekslerinin kararlılığı için yapılan bu sıra ( $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ) metallerin iyonik yarıçap ve ikinci iyonlaşma potansiyellerine göre belirlenmiştir.

Bu seri sadece yüksek spin komplekslerini içine alır. Genellikle düşük spin kompleksleri arasında Irving-Williams serisinden sapmalar olur(Beck ve Nagypál 1990).

### 2.7.4 Sert-Yumuşak Teorisi

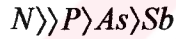
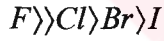
Metal iyonları ve ligandlarının kararlılıklarının araştırılmasında bazı ligandların  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pt}^{2+}$  gibi metal iyonları ile kararlı koordinasyon iyon veya bileşikler oluşturduğu ancak, bazı ligandların ise  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Co}^{3+}$  gibi iyonları tercih ettiği görülmüştür. Ligandlar ve metal iyonları, tercih edilen bağlanmalarına göre, a ve b

olarak sınıflandırılmıştır. Daha sonra Pearson tarafından, a ve b sınıfı üyelerini tanımlamak için “sert” ve “yumuşak” terimleri önerilmiştir.

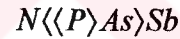
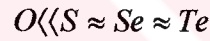
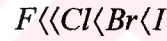
Sert asitler (alıcılar) büyük pozitif yüke sahip küçük iyonlar olduklarından kolayca uyarılabilen elektronlar içermezler. Sert bazlar da ise elektronlar çok sıkı bağlıdır; dolayısıyla sert bazların oksidasyonu ve polarizasyonu zordur. Sert bazlar, verici atomlarının elektronegatifliği yüksek ligandlardır. Yumuşak asitlerin ise alıcı atomları (yumuşak metal iyonları) büyük, yükleri ise düşüktür. Yani yumuşak asitlerin elektronları daha gevşek olduğundan uyarılabilen dış elektronları içerir. Yumuşak bazlar da gevşek elektron kabuğu yapısına sahip verici atomları içerirler. Bunlar kolayca polarize olabilir ve yükseltgenebilirler. Yumuşak bazların verici atomlarının elektronegatiflikleri düşüktür.

Çeşitli tipteki alıcıların sınıflandırılmasında temel ölçüt olarak çeşitli verici atom veya iyonlarının metallere olan ilgileri gözönüne alınır.

a tipi (sert) metal iyonlarına ligand  
verici atomlarının ilgilerinin değişimi



b tipi (yumuşak) metal iyonlarına ligand  
verici atomlarının ilgilerinin değişimi



Yumuşak ve sert ligandların özellikleri ve yukarıdaki kararlılık sırası açıkça gösterir ki, sert metal iyonları sert ligandlar ile kararlı koordinasyon iyon veya bileşikleri oluştururken; yumuşak metal iyonları yumuşak ligandlar ile kararlı koordinasyon iyon veya bileşikleri oluşturur. Sert-yumuşak ve yumuşak-sert etkileşimleri sonucu nispeten zayıf koordinasyon iyon veya bileşikleri oluşur.

Çizelge 2.7.4-1'deki sınıflandırmanın temelinde kovalent ve elektrostatik bağları oluşturma eğilimi vardır. Sert metal iyonlar ve sert ligandlar arasındaki etkileşim elektrostatiktir. Bunların tepkimelerine metal iyonunun ve liganda kuvvetli olarak bağlanan su moleküllerinin kopması ve yük telafisi tarafından eşlik edilir. Buna göre koordinasyon iyon veya bileşiği oluşumunu yürüten termodinamik kuvvet; büyük pozitif entropi değişimidir. Aksine entalpi değişimi önemsizdir ve gerçekte tepkime endotermik olabilir. Tam tersi yumuşak metal iyonları ile yumuşak ligandların

etkileşimi kovalent bağlara yol açar. Entalpideki düşüşün eşlik etmesi ile entropi değişiminin rolü ihmal edilebilir(Beck ve Nagypál 1990).

**Çizelge2.7.4-1** Sert-yumuşak kuramına göre çeşitli alıcı ve vericilerin sınıflandırılması.

Sert Asitler	Sınır Değerlerdeki Asitler	Yumuşak Asitler
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , .....	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Ru <sup>2+</sup> , Os <sup>2+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , ....	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Ti <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Te <sup>4+</sup> , I <sup>+</sup> , Br <sup>-</sup> , ....
Sert Bazlar	Sınır Değerlerdeki Bazlar	Yumuşak Bazlar
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , RO <sup>-</sup> , ROH, NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , ...	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> , ...	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> P, CN <sup>-</sup> , RNC, CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , ...

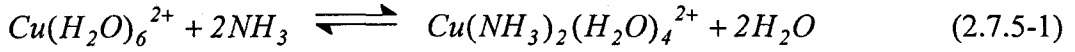
Kaynak: Beck ve Nagypál 1990, p. 353.

### 2.7.5 Şelat Etkisi

Şelat etkisi, koordinasyon dengeleri arasında bilinen en eski olgu olup, ilk olarak Schwarzenbach(1952) tarafından belirlendi(Beck ve Nagypál 1990).

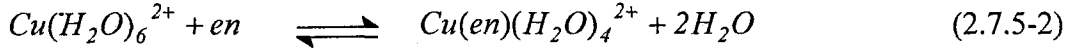
Bu etki, ligandlar iki ya da daha çok verici gruplar içerdiğinde gözlenir. Bunların oluşturdukları koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılık sabitleri, tek uçlu ligandların oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılık sabitlerinden çok büyüktür.

Sulu çözeltideki bakır(II) iyonunun amonyak ve etilendiamin molekülleri ile katıldığı tepkimeler karşılaştırıldığında; etilendiamin ile gerçekleşen tepkimesinde amonyak molekülü ile gerçekleşen tepkimesine göre çok daha büyük negatif serbest enerji değişimi gözlenir.



$$\log \beta_2 = 7.62$$

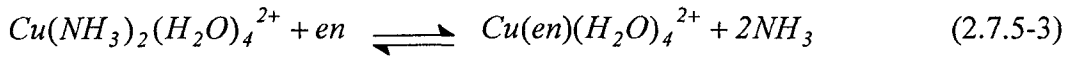
$$\Delta G = -10.5 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H = -11.1 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S = -2 \text{ cal/K.mol}$$



$$\log \beta_2 = 10.64$$

$$\Delta G = -14.6 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H = -13.0 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S = +5.4 \text{ cal/K.mol}$$

Şelat oluşturuşu ligand olan etilendiamin ile diamintetraaquabakır(II) iyonu arasındaki yerdeğişirme tepkimesi termodinamik bakımdan uygundur.



$$\log K = 3.0$$

$$\Delta G = -4.1 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H = -1.9 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S = +7.4 \text{ cal/K.mol}$$

Amonyak ve etilendiaminin yer değişiminde entalpi ve entropi değişimlerinin her ikisi de tepkimenin lehinedir. Bu tepkimede şelat etkisinin anlaşılmasına yardımcı olur. Çünkü iki mol maddenin (bakır koordinasyon iyonu ve etilendiamin) tepkimeye girmesi sonucu üç mol madde (bakır koordinasyon iyonu ve iki amonyak molekülü) oluştuğundan tepkimenin entropi değişimi, ( $\Delta S$ ), pozitifdir.

Burada iki ligandın verici grupları birbirine benzerdir ( $\text{NH}_4^+$  için  $\text{pK}_a=9.3$  ve  $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$  için  $\text{pK}_a=9,6$  dır.) Cu-N bağları ise hemen hemen izoenerjiktir. Dolayısıyla entalpi değişimi, ( $\Delta H$ ), değeri küçüktür. Bu tepkimede oda sıcaklığında ligand değişimine neden olan etken entropi değişimidir.

Koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılığında şelat halkasının büyüklüğü de önemlidir. Genellikle beş üyeli halkalar altı üyelilerden, altı üyeli halkalar da yedi üyeli halkalardan daha kararlıdır. Ayrıca şelat halkalarının sayısı da koordinasyon iyon veya bileşiğinin kararlılığında etkilidir. Aynı metal iyonunun etilendiamin, dietilentriamin ve trietilentetraamin koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılıkları karşılaştırıldığında tepkime entropilerinde artışlar ve entalpi değişimindeki negatif artışlar kararlılıkta belirgin artışlara neden olurlar.

### 2.7.6 Makrosiklik Etki

Makrosiklik ligandların kompleksleri, çeşitli temel biyolojik sistemlerde yer alırlar. Örnek olarak magnezyumun koordine ettiği makrosiklik ligand içeren klorofilde fotosentez ve sitokromlarda gerçekleşen, çeşitli elektron transfer tepkimeleri verilebilir. Doğal sistemlerde kinetik ve termodinamik kararlılığı olan makrosiklik türler vardır. Bu tür ligandlar ile koordinasyon iyon veya bileşiğinin oluşumunda, metal iyonu ligandın merkez boşluğunda çok sıkı tutulur. Böylece biyolojik fonksiyon, yarışan metalin ayrışması işlemi ile bozulamaz.

Makrosiklik ligandlar açık zincir yapıdaki benzerlerinden daha karardır. Açık zincir yapıdaki benzerleri ile karşılaştırıldığında makrosiklik ligandların kararlılığındaki bu artış, ayrışma hızının yavaş olmasından kaynaklanabilir. Bu nedenle makrosiklik ligand koordinasyon iyon veya bileşiklerini kinetik olarak karardır ve oldukça asaldır. Makrosiklik ligand koordinasyon iyon veya bileşiklerinde termodinamik kavramlar, entalpi ve entropi değişimlerinin her ikisine de bağımlı etki gösterir. Dolayısıyla makrosiklik etkinin büyüklüğü bu faktörlerin etkileşimine bağımlıdır . Bu faktörler ise merkez metal iyonu ve liganda bağımlıdır<sup>1)</sup>.

### 2.8 1,4,7,10-Tetraazasiklododekanın Protonlanma Sabitleri

1,4,7,10-Tetraazasiklododekanın (cyclen, L) protonlanma sabitleri ile ilgili çalışmalar 1976 yılından itibaren birçok araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiştir.

Cylenin protonlanma sabitleri potansiyometrik yöntem ile, Kodama ve Kimura tarafından  $I=0.2M$  iyonik ortamında,  $t=25C$  de (Kodama ve Kimura 1976) ve  $t=15C$ ,  $35C$  belirlenmiştir(Kodama ve Kimura 1980). Chang ve ark. tarafından ise  $t=25C$ 'de cyclenin ilk iki protonlanma sabitleri  $I=0M$  iyonik ortamında ve son iki protonlanma sabitleri ise  $I=0.6M$  iyonik ortamında bulunmuştur(Chang ve ark. 1977). Daha sonra sırası ile, aynı yöntem ile cyclenin protonlanma sabitleri,  $t=25C$  ve  $I=0.5M$  iyonik ortamında Leugger ve ark., Ruangpornvisuti ve ark., ve son olarak Koike ve ark. tarafından (Leugger ve ark. 1978, Ruangpornvisuti ve ark. 1988, Aoki ve ark.2001),  
1)<http://everyscience.com/chem/inorg/complexmechsdmacrocyclic.htm>.

$t=25C$ 'de  $I=0.15M$  iyonik ortamında Valtancoli tarafından(Bencini ve ark. 1999),  $t=25C$ 'de  $I=0.1M$  iyonik ortamında da Turonek ve ark. ile Hancock ve ark. tarafından belirlenmiştir(Turonek ve ark. 1995, Hancock ve ark. 1988). Ayrıca Zheltvay ve ark. tarafından  $t=18C$ 'de  $I=0,1M$  iyonik ortamında ve Cabani ve ark. tarafından  $t=25C$ 'de  $I=0,15M$  iyonik ortamında protonlanma sabitleri hesaplanmıştır(Zheltvay ve ark. 1998, Cabani ve ark. 1999).

Reibenspies X-ışını çalışmaları ile cyclenin yapısının aydınlatmaya çalışmış ve Bosnich ise cyclen için olası konfigürasyonları belirlemiştir (Meyer ve ark. 1998). Hannongbua tarafından Monte Carlo yöntemi ile sulu çözeltide cyclenin solvasyonu incelenmiştir (Hannongbua 1996). Ayrıca cyclenin ilk iki protonlanma basamaklarına ait termodinamik parametreler bulunmuştur(Cabani ve ark. 1999).

Literatürde yer alan cyclene ait protonlanma sabiti değerleri Ek-3'de verilmiştir.

## 2.9 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekanın Protonlanma Sabitleri

1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan (cyclam, L) en çok bilinen ve üzerinde en çok çalışılan bir tetraazamakrosiklik bileşiktir. İlk sentezi Van Alphen (1937) tarafından bazik ortamda 1,3-dibromopropan ve 1,3-bis(2'-aminoetilamino)-propan arasındaki tepkime ile gerçekleştirilmiştir(Bianchi ve ark. 1991). Daha sonra cyclam, Stetter ve Mayer (1961) tarafından bir başka yöntem ile sentezlenmiştir. Stetter ve Mayer bu çalışmalarında cyclam için dört tane intramoleküler hidrojen bağı yapısı önermiştir. Bosnich ve ark. (1965) ise cyclamda sadece iki intramoleküler hidrojen bağı varlığından söz etmişlerdir. Ayrıca Nave ve Truter (1974) de, X-ışını yapı analizi ile cyclamın yapısında olası zayıf iki hidrojen bağı varlığını ileri sürmüşlerdir (Bianchi ve ark. 1991).

1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekanın protonlanma sabitleri ile ilgili çalışmalar 1960 yılında Mayer ile başlamıştır. Mayer ve 1984 yılında Suet ve arkadaşları cyclamın protonlanma sabitlerini potansiyometrik yöntem ile  $t=20C$ 'de ve  $I=0.1M$  iyonik ortamında hesaplamışlardır (Leugger ve ark. 1978, Suet ve ark.1984).

Daha sonra sırası ile cyclamın protonlanma sabitleri birçok araştırmacı tarafından  $t=25C$ 'de,  $I=0.1M$  ve  $I=0.5M$  iyonik ortamlarında bulunmuştur(Hinz ve Margerum 1974a, Micheloni ve ark. 1978b, Schultz-Grunow ve Kaden 1978, Thöm ve



ark. 1985, Shionoya ve ark. 1990, Puranik ve ark. 1996, Hancock ve ark. 1996). Ayrıca cyclamın protonlanma sabitleri  $I=0.2M$  iyonik ortamında üç farklı sıcaklıkta ( $t=15C$ ,  $25C$  ve  $35C$ ) hesaplanmıştır(Kodama ve Kimura 1977b, Kodama ve Kimura 1980). Micheloni ve arkadaşları ise kalorimetrik yöntem ile her bir protonlanma basamağına ait termodinamik parametreleri belirlemişlerdir(Micheloni ve ark. 1978a).

Literatürde yer alan cyclama ait protonlanma sabiti değerleri Ek-3'te verilmiştir.

## 2.10 Bakır(II) ve Nikel (II) Metal İyonları ile Cyclenin Oluşturduğu Koordinasyon İyon veya Bileşikleri

Cyclen ile bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşikleri ile ilgili kaynaklar araştırıldığında aşağıdaki çalışmalar belirlenmiştir. (Ek-4)

$[Cu(cyclen)]^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti, ilk olarak Kodama ve Kimura tarafından polarografik yöntem ile  $t=25C$ 'de ve  $I=0,2M$  iyonik ortamında saptanmıştır(Kodama ve Kimura 1975,1976). Aynı araştırmacılar,  $[Cu(cyclen)]^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluşum tepkimesine ait termodinamik parametreleri (entalpi değişimi,  $\Delta H$  ve entropi değişimi,  $\Delta S$ ) belirlemişlerdir. Anichini ve arkadaşları da aynı koordinasyon iyonu için kalorimetrik yöntem ile yaptıkları çalışmada, entalpi değişimini,  $\Delta H$  araştırmışlardır(Anichini ve ark. 1978). Daha sonra sırası ile Clay ve arkadaşları spektroskopik yöntem ile (Zheltvay ve ark. 1998), Jyo ve arkadaşları iyon seçici elektrod kullanarak (Jyo ve ark. 1983)  $t=25C$ 'de ve  $I=0,1M$  iyonik ortamında, Thöm ve arkadaşları  $t=25C$ 'de ve  $I=0,5M$  iyonik ortam için(Thöm ve ark. 1985) ve son olarakta Zheltvay ve ark.  $t=18C$ 'de ve  $I=0,1M$  iyonik ortamında (Zheltvay ve ark. 1998) spektroskopik yöntem ile  $[Cu(cyclen)]^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabitini bulmuşlardır. Ayrıca Clay ve arkadaşları tarafından Cu(II) iyonu ile cyclen arasında gerçekleşen tepkime sonucu oluşan koordinasyon iyonunda koordine Cu(II) iyonunun koordinasyon sayısının beş olduğu,  $[Cu(cyclen)NO_3]^+$  ileri sürülmüştür. Burada bakır(II) iyonunun, dört azot atomunu içeren makrosiklik halkanın  $0.5^0A$  üzerinde olduğu belirtilmiştir(Bianchi ve ark. 1991).

$[Ni(cyclen)]^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $t=25C$ 'de farklı iyonik ortamlarda Hancock ve arkadaşları tarafından hem potansiyometrik hem de spektroskopik yöntem ile saptanmıştır(Thöm ve Hancock 1985, Evers ve Hancock

1989). Fabbrizzi ve arkadaşları kuvvetli bazik ortamda Ni(II) iyonları içeren çözeltiye aşırı siyanür ilave ederek önce  $[\text{Ni}(\text{CN})_n]^{(n-2)-}$  bileşiğini oluşturmuşlar, daha sonra ortama cyclen ilave ederek  $[\text{Ni}(\text{cyclen})]^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluşumunu sağlamışlar ve bu yerdeğiştirme tepkimesine ait entalpi değişimini,  $\Delta H$ , belirlemişlerdir(Fabbrizzi ve ark. 1980). Daha sonra aynı yerdeğiştirme tepkimesine ait entalpi değişimini,  $\Delta H$ , Thöm ve arkadaşları tarafından da hesaplanmıştır(Thöm ve ark. 1985). Birçok araştırmacı, oksijen-17 manyetik rezonans ve spektroskopik yöntem ile farklı sıcaklık ve farklı iyonik ortamlarda  $[\text{Ni}(\text{cyclen})]^{2+}$  sistemi için karedüzlem-oktahedral dengelerini araştırdılar(Coates ve ark. 1981, Hay ve ark. 1995). Yokoyama ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise,  $[\text{Ni}(\text{cyclen})]^{2+}$  kare düzlem komplekslerinin birinci ve ikinci koordinasyon kürelerine, çeşitli verici ucu olan çözücü moleküllerinin koordinasyonlarına ait denge sabitleri  $t=25\text{C}$ 'de nitrobenzen içerisinde belirlenmiştir(Yokoyama ve ark. 1996).

Ni(II) ve Cu(II) iyonları dışında Zn(II), Pb(II), Cd(II),Hg(II), Ca(II), Mg(II), Co(II) ve Bi(III) iyonlarının da sulu çözeltide cyclen ile oluşturdukları koordinasyon bileşikleri değişik araştırmacılar tarafından incelenmiş ve sadece  $[\text{M}(\text{cyclen})]$  koordinasyon bileşiğinin olduğu bulunmuştur. Hg(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için  $t=25\text{C}$ 'de ve  $I=0,2\text{M}$  iyonik ortamında oluşturdukları koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitleri, kinetik ve termodinamik parametreleri polarografik yöntem ile Kodama ve Kimura tarafından belirlenmiştir (Kodama ve Kimura 1976,1977b,1978). Aynı araştırmacılar Co(II) iyonunun oksijensiz ve dioksijenli koordinasyon iyonlarının kararlılık sabiti ve kinetik parametreleri potansiyometrik ve polarografik yöntemler ile  $t=35\text{C}$ 'de ve  $I=0,2\text{M}$  iyonik ortamında saptamıştır(Kodama ve Kimura 1980). Cyclenin Zn(II) iyonuna koordinasyonu ile ilgili değişik çalışmalar mevcuttur. İlk defa Zn(II):cyclen sistemi için denge ve kinetik çalışmalar polarografik yöntem ile  $t=25\text{C}$ 'de ve  $I=0,2\text{M}$  iyonik ortamında Kodama ve Kimura tarafından yapılmıştır(Kodama ve Kimura 1977b, 1978). Daha sonra  $t=25\text{C}$ 'de ve  $I=0,1\text{M}$  iyonik ortamında Koike ve arkadaşları tarafından Zn(II):cyclen sistemi için denge çalışmaları yapılmıştır(Aoki ve ark. 2001). Zn(II):cyclen sisteminde Zn(II)-H<sub>2</sub>O bağının deprotonasyon sabiti Kimura ve arkadaşları (Kimura ve ark.1990) tarafından potansiyometrik yöntem uygulanarak  $t=0\text{C}$  ve  $25\text{C}$ 'de ve  $I=0,1\text{M}$  iyonik ortamında belirlenmiştir. Ca(II) iyonunun oluşturduğu 1:1 mol oranındaki koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti potansiyometrik yöntem ile



$t=25C$ 'de ve  $I=0,1M$  iyonik ortamında Thöm ve arkadaşları (Thöm ve ark. 1986) tarafından,  $Mg(II)$  iyonunun oluşturduğu koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti potansiyometrik yöntem ile  $t=25C$ 'de ve  $I=0,5M$  iyonik ortamında Ruangpornvisuti ve arkadaşları (Ruangpornvisuti ve ark. 1988) tarafından ve  $Bi(III)$  iyonunun oluşturduğu koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti polarografik yöntem ile  $t=25C$ 'de ve  $I=0,5M$  iyonik ortamında Cukrowski ve Luckay (Cukrowski ve Luckay 1998) tarafından saptanmıştır.

Ayrıca değişik çözücüler kullanılarak (asetonitril, propilen karbonat, dimetilformamid)  $Li(I)$ ,  $Na(I)$ ,  $K(I)$ ,  $Rb(I)$ ,  $Cs(I)$  ve  $Ag(I)$  metal iyonlarının  $t=25C$ 'de  $I=0.05M$  ( $NEt_4ClO_4$ ) iyonik ortamında Whitbread ve arkadaşları tarafından kararlılık sabitleri potansiyometrik yöntem ile belirlenmiştir(Whitbread ve ark. 1996). Thöm ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, kristalografik çalışmalar ile cyclenin farklı konformerlerinde koordinasyon geometrisine göre  $Ni(II)$  ve  $Cu(II)$  için M-N ideal bağ uzunlukları da belirlenmiştir (Thöm ve ark.1984).

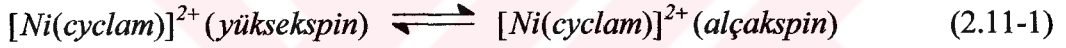
## 2.11 Bakır(II) ve Nikel (II) Metal İyonları ile Cyclamın Oluşturduğu Koordinasyon İyon veya Bileşikleri

Cyclamın bakır(II) ve nikel(II) iyonları ile oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşiklerini inceleyen kaynaklar araştırıldığında aşağıdaki çalışmalara ulaşılmıştır (Ek-4).

$[Cu(cyclam)]^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ve termodinamik parametreleri Nielson ve Bjerrum potansiyometrik yöntemi ile, kinetik çalışmaları ise, asetat tamponu kullanılarak spektroskopik yöntem ile  $t=15C$ ,  $25C$ ,  $35C$ 'de  $I=0.2M$  iyonik ortamında Kodama ve Kimura tarafından ilk defa belirlenmiştir(Kodama ve Kimura 1977a). Daha sonra Thöm ve arkadaşları aynı koordinasyon iyonunun kararlılık sabitini spektroskopik yöntem ile  $t=25C$ 'de  $I=0.2M$  iyonik ortamında ve Motekaitis ve arkadaşları da yine aynı yöntemle  $t=25C$ 'de  $I=0.1M$  iyonik ortamında saptamışlardır(Thöm ve ark. 1985, Motekaitis ve ark. 1996). Motekaitis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çalışılan dalga boyları ve bu dalga boyları için sönüm katsayıları belirtilmiştir. Ayrıca  $[Cu(cyclam)]^{2+}$  koordinasyon iyonunun pH'a bağımlı olarak kompleks oluşum hız sabiti, birçok araştırmacı tarafından,  $t=25C$ 'de  $I=0.5$  ve

I=5M iyonik ortamlarında (Leugger ve ark. 1978, Lubal ve ark. 2001) ve kompleks oluşum entalpisi Anichini ve arkadaşları tarafından mikroklorimetrik yöntem kullanılarak (Anichini ve ark. 1978) saptanmıştır.

Hinz ve Margerum tarafından ML türü  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ve termodinamik parametreleri, spektroskopik yöntem ile Ni(II) iyonu ile  $\text{CN}^-$  ve cyclam ligandları arasındaki yarıştan yararlanılarak  $t=10\text{C}$ ,  $25\text{C}$ ,  $40\text{C}$ 'de  $I=0,1\text{M}$  iyonik ortamında belirlenmiş, ancak siyanür- cyclen rekabeti Evers ve Hancock tarafından da aynı yöntem ve aynı sıcaklıkta fakat farklı iyonik ortamda ( $I=0,5\text{M}$ ) izlenmiştir(Hinz ve Margerum 1974a, 1974b, Evers ve Hancock 1989). Ayrıca Evers ve Hancock tarafından yapılan çalışmada  $\text{MHL}^{3+}$  türü koordinasyon iyonunun kararlılık sabitini de saptamışlardır. Yine birçok araştırmacı tarafından  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  koordinasyon iyonunun (2.11-1) tepkimesine ait denge sabitini, termodinamik parametreleri ve alçak spin, yüksek spin türlerine ait kararlılık sabitlerini belirlemişlerdir (Luckay ve Hancock 1991, Vitiello ve Billo 1980 ).



Yokoyama ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise,  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  komplekslerinin birinci ve ikinci koordinasyon kürelerine, çeşitli verici ucu olan çözücü moleküllerinin koordinasyonlarına ait denge sabitleri,  $t=25\text{C}$ 'de nitrobenzen ortamında saptanmıştır(Yokoyama ve ark. 1996). Termodinamik parametreler, spektroskopik yöntem ile Anichini ve arkadaşları (1977) tarafından (Hay ve ark. 1995), kalorimetrik yöntem ile de Fabbrizzi ve arkadaşları (1978) tarafından (Bianchi ve ark. 1991) belirlenmiştir. Zilbermann ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{OH})]^+$  koordinasyon iyonunun oluşum sabiti, Ni(II/I) indirgenme potansiyeli, oluşan koordinasyon iyonunun yarı ömrü ve hız sabitleri,  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  koordinasyon iyonunun indirgenme tepkimesine ait entropi değişimi belirlenmiştir(Zilbermann ve ark. 1995).

Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları dışında Zn(II), Pb(II), Cd(II),Hg(II), Co(II) ve Fe(II) metal iyonlarının da cyclam ile oluşturdukları koordinasyon iyon veya bileşikleri ile ilgili çalışmalar değişik araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Kodama ve Kimura tarafından Hg(II) iyonu için potansiyometrik yöntem ile Zn(II) iyonu için ise

polarografik yöntem ile  $t=25C$ 'de ve  $I=0,2M$  iyonik ortamında cyclam ile oluşturduğu koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ve termodinamik parametreleri belirlenmiştir(Kodama ve Kimura 1976, 1977b). Aynı araştırmacılar  $Co(II)$  iyonunun cyclam ile oksijensiz ve dioksijenli koordinasyon iyonlarının kararlılık sabiti ve kinetik parametreleri potansiyometrik ve polarografik yöntemler ile  $t=35C$ 'de ve  $I=0,2M$  iyonik ortamında (Kodama ve Kimura 1980) saptamıştır.  $Zn(cyclam)(H_2O)_n]^{2+}$  koordinasyon iyonunun hidroliz sabiti Kimura ve arkadaşları tarafından potansiyometrik yöntem kullanılarak  $t=25C$ 'de ve  $I=0,1M$  iyonik ortamında belirlenmiştir(Kimura ve ark. 1990).  $Pb(II)$  ve  $Cd(II)$  iyonlarının cyclam ile oluşturduğu 1:1 mol oranındaki koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitleri ise  $t=25C$ 'de ve  $I=0,1M$  iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ile Thöm ve arkadaşları tarafından saptanmıştır(Thöm ve ark. 1985). Leugger ve arkadaşları tarafından  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$  ve  $Zn(II)$  metal iyonlarının cyclam ile oluşturdukları koordinasyon iyonlarının hız sabitlerini  $t=25C$ 'de ve  $I=0,5M$  iyonik ortamında belirlenmiş ve bu hız sabitleri üzerine halka büyüklüğünün etkisi incelenmiştir(Leugger ve ark. 1978). Tsang ve arkadaşları ise  $Re(V)$  iyonunun cyclam ile oluşturduğu  $Re(V)$ -cyclam-oxo koordinasyon bileşiğinin varlığını X-ışını çalışmaları ile ispatlamışlardır (Tsang ve ark. 1993).

Son olarak  $Fe(II)$ :cyclam ve  $Fe(III)$ :cyclam komplekslerinin sentezi, yapı analizi ve elektrokimyası Vastancellos ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır(Vastancellos ve ark. 2001).

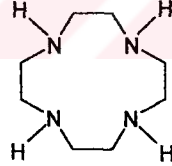
## BÖLÜM 3 MATERYAL ve YÖNTEM

### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

#### 3.1.1 Ligandlar

Bu çalışmada kullanılan ligandların seçilme sebepleri bölüm 1’de belirtilmiş ve simgeler dizini kısmında tüm ligandların kısaltılmış sembolleri gösterilmiştir. Bu bölümde denge tepkimelerinin açıklanmasında ve denge hesaplamalarında daha önceden protonlanmış olan ligandların ayrışabilen ligand protonlarını da belirtmek amacıyla ligandlar ayrıca semboller ile de gösterilmiştir. Örneğin 1,4,7,10-tetraazasiklododekanın kısaltılmış sembolü Cyclen veya [12]-aneN<sub>4</sub>, protonlanma tepkimelerinden sonra elde edilen tür ise H<sub>4</sub>L<sup>4+</sup> şeklinde gösterilebilir. Bu nedenle 1,4,7,10-tetraazasiklododekan protonlanmadan önceki ve protonlanmadan sonraki olmak üzere farklı iki amaç için sembollendirilmiştir.

#### a) Tetraazamakrosiklik Türevleri

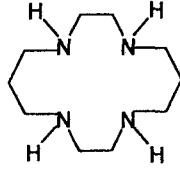


1,4,7,10-Tetraazasiklododekan, ( Cyclen , L)

(3.1.1-1)

(3.1.1-1) formülü ile açık yapısı gösterilen % 95 saflıktaki 1,4,7,10-tetraazasiklododekan (Sigma) derişik hidroklorik asit içinde çözüldü ve cyclen.4HCl kristallerinin oluşması için bekletildi. Oluşan kristaller deiyonize su ile iki kere tekrar kristallendirildi. Kristaller 105C bir gece kurutulduktan sonra kullanıldı. Saflık yüzdesi bilinmeyen ligandın molekül ağırlığının saptanması standart NaOH titrasyonu ile yapıldı.

Ligand protonlanması sonucu ayrışabilen protonları da göstermek için  $H_4L^{4+}$  sembolü ile belirtildi. Ayrıca diğer bölümlerde bundan sonra 1,4,7,10-tetraazasiklododekanın tetrahidroklorik asidi için kısaltma olması açısından protonlanmış cyclen adı kullanılacaktır.



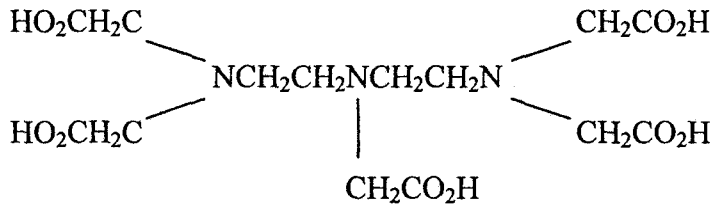
1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan, ( Cyclam , L)

(3.1.1-2)

(3.1.1-2) formülü ile açık yapısı gösterilen % 98 saflıktaki 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan (Fluka) 0,5M'lık derişik perklorik asit içinde çözüldü ve cyclam.4HClO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O kristallerinin oluşması için bekletildi. Oluşan kristaller deiyonize su ile iki kere tekrar kristallendirildi(Hancock ve ark. 1996). Kristaller 105C de bir gece kurutulduktan sonra kullanıldı. Saflık yüzdesi bilinmediğinden NaOH titrasyonu ile ligandın molekül ağırlığı tespit edildi.

Ligand protonlanması sonucu ayrışabilen protonları da göstermek için  $H_4L^{4+}$  sembolü ile belirtildi. Ayrıca diğer bölümlerde bundan sonra 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekanın tetraperklorik asidi için kısaltma olması açısından protonlanmış cyclam adı kullanılacaktır.

### b) İminodiasetik Asit Türevleri

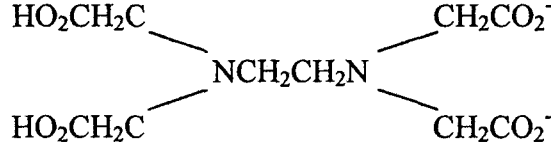


Dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA, H<sub>5</sub>L)

(3.1.1-3)

(3.1.1-3) formülü ile açık yapısı gösterilen DTPA % 99 saflıkta (Merck) olup etivde 105C'de kurutulduktan sonra kullanıldı. DTPA, bakır(II) ve nikel(II) stok

çözeltisinde bulunan asidin aşırısının derişimini belirlemek için kullanıldığından (1:1) mol oranında bakır(II):DTPA ve nikel(II):DTPA'nın potansiyometrik titrasyonu yapıldı. Titrasyon sonunda harcanan bazın mol sayısından bakır(II) ve nikel(II) stok çözeltisindeki asidin derişimi belirlendi.



Etilendiamintetraasetik asidin disodyum tuzu, (EDTA,  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ) (3.1.1-4)

(3.1.1-4) formülü ile açık yapısı gösterilen % 99 saflıktaki etilendiamintetraasetik asidin disodyum tuzunun dihidratı (Merck) Titriplex ticari ismi ile bulunmaktadır. Etüvde 50C'de iki saat kurutulduktan sonra kullanıldı. Bakır(II) ve Nikel(II) stok çözeltilerinin ayarlanmasında hazırlanan EDTA çözeltisi kullanıldı. Ayrıca bakır(II) ve nikel(II) stok çözeltilerindeki aşırı asidin derişiminin belirlenmesi amacıyla (1:1) mol oranında bakır(II):EDTA nikel(II):EDTA'nın potansiyometrik titrasyonları da yapıldı.

### 3.1-2 Standart Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması

0,1M derişiminde hazırlanan sodyum hidroksit çözeltisi için analitik saflıktaki (%97) NaOH (Merck) kullanıldı. Çözelti kaynatılmış deiyonize su ile hazırlandı. Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan bu NaOH çözeltisi,  $\text{CaCl}_2$  içeren tüp takılı şişelerde saklandı. Sodyum hidroksit çözeltisinin derişimi, etüvde 110C'de bir gece bekletilmiş olan potasyum hidrojen ftalatın (Merck, % 99.9) potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi (Aydın ve Özer 1996).

### 3.1.3 Sabit İyonik Ortam Sağlamak İçin Kullanılan Kimyasal Madde

Hem potansiyometrik titrasyonlarda hem de spektroskopik çalışmalarda iyonik ortamı sabit tutmak amacı ile % 99 saflıktaki potasyum klorür (KCl) (Merck) kullanıldı.

### 3.1.4 Bakır (II) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Analitik saflıkta, % >98 bakır(II) klorür,  $\text{CuCl}_2$  ( Merck ), derişik hidroklorik asidin (% 37 HCl,  $d= 1.18$ ) çok az aşırısında çözüldü.  $10^{-2}\text{M}$  stok çözeltisinin hazırlanmasında seyreltme işlemi kaynamış deiyonize su ile yapıldı.

Destilasyon yöntemi ile elde edilen saf suyun ultrapure saf su cihazından (Barnstead) geçirilmesi ile iyonlar giderilmiş ve su içinde çözülmüş olan gazların uzaklaştırılması amacı ile ayrıca iki saat kaynatılarak deiyonize su elde edilmiştir.

Stok çözeltideki bakır(II) derişimi, standart EDTA çözeltisi ile kompleksometrik titrasyon sonucu bulundu (Schwarzanbach ve Flaschka 1969).

Bakır(II) stok çözeltisinde bulunan aşırı asit miktarı, (1:1) mol oranındaki  $\text{Cu(II):DTPA}$  çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi. (1:1) mol oranındaki  $\text{Cu(II):DTPA}$  koordinasyon iyonunun oluşumunda deneysel olarak bulunan baz derişiminden, beklenen dönüm noktasına kadar harcanması gereken teorik baz derişimi çıkarılarak bakır(II) stok çözeltisindeki aşırı asit miktarı bulundu (Aydın ve Özer 1996). Bu miktar (1:1) bakır(II):EDTA çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile kontrol edildi (Harris ve Martell 1976).

### 3.1.5 Nikel (II) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Analitik saflıkta, % 99 saflıkta nikel(II) klorür heksahidrat,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( Carlo Erba ) derişik hidroklorik asidin (% 37 HCl,  $d= 1.18$ ) çok az aşırısında çözüldü.  $10^{-2}\text{M}$  stok çözeltisinin hazırlanmasında seyreltme işlemi kaynatılmış deiyonize su ile yapıldı.

Destilasyon yöntemi ile elde edilen saf suyun ultrapure saf su cihazından (Barnstead) geçirilmesi ile iyonlar giderilmiş ve su içinde çözülmüş olan gazların uzaklaştırılması amacı ile ayrıca iki saat kaynatılarak deiyonize su elde edilmiştir.

Stok çözeltideki nikel(II) derişimi, standart EDTA çözeltisi ile kompleksometrik titrasyon sonucu bulundu (Schwarzanbach ve Flaschka 1969).

Nikel(II) stok çözeltisinde bulunan aşırı asit miktarı, (1:1) mol oranındaki  $\text{Ni(II):DTPA}$  çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi. (1:1) mol oranındaki  $\text{Ni(II):DTPA}$  koordinasyon iyonunun oluşumunda deneysel olarak bulunan baz derişiminden beklenen dönüm noktasına kadar harcanması gereken teorik baz derişimi



çıkarılarak nikel(II) stok çözeltisindeki aşırı asit miktarı bulundu (Aydın ve Özer 1996). Bu miktar nikel(II):EDTA'nın (1:1) mol oranında hazırlanmış çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile kontrol edildi (Harris ve Martell 1976).

### 3.1.6 Azot Gazı

Habaş marka azot gazı (N<sub>2</sub>) potansiyometrik titrasyonların asal gaz ortamında gerçekleşmesinde kullanıldı.

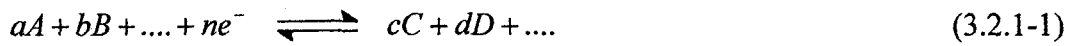
## 3.2 Deneysel Yöntemler ve Cihazlar

### 3.2.1 Potansiyometri ve Kullanılan Cihazlar

#### a) Genel Özellikler

Galvanik hücreler elektrik enerjisi depolayan pillerdir. Bu hücrelerde iki elektrottaki tepkimeler kendiliğinden oluşma eğilimindedir.

Bir hücrenin potansiyeli birisi katottaki yarı tepkimeyle ( $E_{katot}$ ); diğeri ise anottaki yarı tepkime ( $E_{anot}$ ) ile ilgili olan iki yarı hücre arasındaki elektrot potansiyelleri farkıdır. Böyle yarı hücrelerin potansiyellerinin aynı hücreye karşı ölçülmesi ile bağlı yarı hücre potansiyelleri elde edilir. Bir elektrot potansiyeli standart hidrojen elektrotun anot olduğu bir hücrenin potansiyelidir. Mutlak yarı hücre potansiyellerini ölçmek imkansızdır. Çünkü bütün potansiyel ölçme cihazları sadece potansiyel farklarını ölçer. Elektrot potansiyeli yarı hücrede bulunan derişimlerin, denge derişim değerlerinin farkının bir ölçüsüdür.



(3.2.1-1) tersinir yarı reaksiyonun elektrot potansiyeli;

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}\right) \quad (3.2.1-2)$$



(3.2.1-2) eşitliği ile verilir. Burada parantez içerisindeki harfler yarı tepkimede yer alan her bir türün aktivitesini göstermek üzere;

$E^0$  = her bir tepkimenin kendine özgü sabiti olan standart elektrot potansiyeli

R = gaz sabiti

T = sıcaklık

n = elektrot yarı tepkimesinde yer alan elektronların mol sayısı

F = Faraday sabiti (96485 C)

ln = doğal logaritmayı ifade eder.

Bir yarı tepkime için standart elektrot potansiyeli bir yarı tepkimede yer alan bütün türlerin aktivitesi birim olduğundaki elektrot potansiyeli olarak tanımlanabilir. Bağıl bir büyüklük olup kesin olarak indirgenme potansiyelidir. Standart elektrot potansiyeli, dengelenmiş yarı tepkimede yer alan bileşenlerin mol sayısından bağımsız bir değerdir. Zamanla düzensiz bir şekilde değişebilen membran asimetrik potansiyeli nedeni ile sabit değildir. Elektrodun ( $E^0$ ) değerinin kullanımından önce ölçülmesi gerekir.

Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmez iken yapılan potansiyel ölçümlerine dayanan yöntemlerdir (Skoog ve ark.1998). 20. Yüzyıl başından beri, titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasını saptamak amacıyla kullanılmaktadır.

Aşağıdaki şema 3.2.1-3 potansiyometrik analizler için kullanılabilecek tipik bir hücreyi gösterir.

*Referans elektrot/tuz köprüsü/analit çözeltisi/ indikatör elektrot* (3.2.1-3)

Referans elektrot, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Potansiyeli incelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır. İndikatör elektrotta, elektroaktif türün aktivitesine bağlı olarak bir potansiyel oluşur. İki elektrolit çözeltisi arasındaki sınırda ortaya çıkan potansiyel sıvı temas potansiyeli olarak ifade edilir. Hücrenin üçüncü bileşeni olan tuz

köprüsü sıvı temas potansiyelini minimuma indirebilir ve analit çözeltisi ile referans elektrot çözeltisinin bileşenlerinin karışmasına engel olur.

Buna göre şema (3.2.1-3)'de gösterilen hücrenin potansiyeli (3.2.1-4) eşitliği ile verilebilir (Skoog ve ark.1998).

$$E_{Hücre} = E_{ind.} - E_{ref.} + E_j \quad (3.2.1-4)$$

Burada;

$E_{ref.}$  : referans elektrot potansiyeli

$E_{ind.}$  : indikatör elektrot potansiyeli

$E_j$  : sıvı temas potansiyelidir.

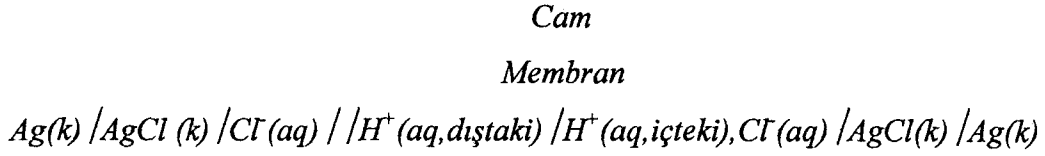
## b) pH-metre

Bu çalışmada, potansiyometrik titrasyonlar Schott-Geräte marka potansiyometrik titrasyon sistemi ile gerçekleştirildi. Sistemde  $\pm 0.001$  pH ölçümüne elverişli Schott-Geräte marka pH-metre, kombine cam elektrot ve piston büret bulunmaktadır. 100 ml hacimli çift cidarlı kapalı titrasyon hücresinde gerçekleştirilen pH ölçümlerinde, sıcaklığı sabit tutmak amacı ile hücrenin çevresinde termostattan (B.Braun marka Termomix UB model,  $\Delta t = \pm 0.01$ ) gelen su dolaştırıldı. Titrasyon hücresinde azot atmosferini oluşturmak için bir azot tüpüne bağlantı sağlandı.

Hücre içerisindeki iyonik ortamın 0.1M KCl ile sabit tutulduğu potansiyometrik titrasyonlar, ayarlı NaOH (0.1M) çözeltisinin otomatik büretten titrasyon hücresine ilavesi ile yapıldı. pH-metrenin ayarlanması için Mettler-Toledo marka pH= 4 ve pH= 7 (25C için pH=4.01 ve pH=7.00, 35C için pH=4.02 ve pH=6.98, 45C için pH=4.03 ve pH=6.97) tamponları kullanıldı. Elektrod ayarlaması ise değişik pH bölgeleri için seyreltik hidroklorik asit ve asetik asidin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonu sonucu Ek-7'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi(Martell ve Motekaitis 1988).

### c) Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü

Bu çalışmada, tüm pH ölçümleri Schott marka kombine cam elektrot ile gerçekleştirildi. Kombine cam elektrot, bir indikatör elektrot ve bir referans elektrottan oluşur. Hücrenin şeması aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Elektrodun pH'a duyarlı kısmı dip tarafındaki ince cam membrandır. Bileşiminde %22 Na<sub>2</sub>O, %6 CaO ve %72 SiO<sub>2</sub>'den oluşan kombine cam elektrot çözeltideki H<sup>+</sup> iyonlarına karşı seçimlilik gösterir(Harris 1982). Cam elektrodun yüzeyinde ölçülen potansiyel farkı ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeniyle gözlenir. Çünkü cam membranın iç ve dış yüzeyleri arasında bir potansiyel farkı oluşur. Çözelti / jel arayüzeyi boyunca iletkenlik (3.2.1-5) ve (3.2.1-6) tepkimeleri ile oluşur.



Burada alt indis (1) cam ile analit çözeltisi arasındaki ara yüzey, alt indis (2) iç çözelti ile cam arasındaki ara yüzeydir. Bu iki denge, membranın iki tarafındaki çözeltilerdeki hidrojen iyonu aktiflikleri ile belirlenir. Camın yapısındaki oksitlerin türüne ve bağıl miktarına göre çeşitli iyonlara karşı seçimlilik gösterir.

Kombine cam elektrot potansiyeli; aktifliğin fonksiyonu olarak (3.2.1-7) eşitliği ile veya pH'ın fonksiyonu olarak (3.2.1-8) eşitliği ile belirtilir.

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln a_H^a \quad (3.2.1-7)$$

veya

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{F}\right)pH \quad (3.2.1-8)$$

Kombine cam elektrotlarda pH=10'un üzerinde alkali hatası meydana gelmektedir(Skoog ve ark. 1996). Literatürler incelendiğinde yapılan çalışmalarda pH=10'un üzerindeki ölçümler için standart hidrojen elektrod kullanıldığı (SHE) görülür. Standart hidrojen elektrotu, aktivitesi bire eşit olan hidroklorik aside daldırılan platin kaplanmış elektrotun, basıncı 1 atm olan saf hidrojen gazı atmosferinde bulundurulması ile hazırlanır. Membran içermediği için standart hidrojen elektrotu ile yapılan ölçümlerde alkali hatası söz konusu değildir. Ayrıca 0.1M iyonik ortamında pH=2'nin altında ve pH=12'nin üzerinde sıvı temas potansiyelinin değişmesi nedeniyle kombine cam elektrot kullanılarak pH ölçümleri doğru yapılamaz(Martell ve ark. 1990).

Koordinasyon iyon veya bileşiği, Lewis asidi olan metal atom veya iyonu ile Lewis bazı olan ligand arasındaki tepkime sonucu oluşur (Cotton ve Wilkinson 1983).

$M^{m+}$ ; metal iyonunu,  $H_nL$ ; asidik ligandı ve  $ML^{(m-n)}$ ; oluşan koordinasyon iyon veya bileşiği olmak üzere metal iyonu ile ligand arasında (3.2.1-9) denge tepkimesi gerçekleşir.



Bu tür bir oluşum dengesi, pH değerinde düşmeye neden olur. hidrojen iyonu dolayısı ile pH'daki düşmeler koordinasyon iyon veya bileşiği oluşumunun kalitatif ölçüsü, pH'daki değişmelerin büyüklükleri ise koordinasyon iyon veya bileşiğinin kararlılığının kantitatif ölçüsüdür (Beck ve Nagypal 1990).

### 3.2.2 Spektroskopi ve Kullanılan Cihazlar

#### a) Genel Özellikler

Elektromanyetik ışınma, birkaç şekilde bulunan bir enerji türüdür. En kolay hissedilebilenleri görünür ışınlar (ışık) ve ısı ışınlarıdır. Gama ışınları, X-ışınları, ultraviyole ışınlar, mikrodalgalar ve radyo frekansı ışınları ise, varlıkları daha zor anlaşılan ışınlardır (Skoog ve ark.1998).

Spektroskopi ise bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesidir. Her atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır. Spektroskopinin temelini, kimyasal türlerin dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler oluşturur.

Moleküller, ultraviyole, görünür ve infrared ışınları ile uyarıldıkları zaman kuantlaşmış üç tip geçiş söz konusu olabilir. Ultraviyole ve görünür ışınlar kullanılıncaya uyarılma, düşük enerjili atomik veya moleküler orbitallerdeki elektronların, daha yüksek enerjili orbitallere çıkarılması sonucu gerçekleşir. Spektroskopide, maddenin temel halinde bulunan elektronların elektromanyetik ışını absorblayarak daha yüksek enerji düzeylerine geçmeleri sonucunda elektronik yapıdaki değişimleri inceleyen dalına "elektronik spektroskopi" denir. Elektronların bir üst enerji düzeyine uyarılmaları için gerekli enerji 50-150kcal/mol civarındadır. Bu büyüklükteki enerjiye ise elektromanyetik ışınların UV (190-400nm) ve görünür (400-700nm) bölgelerindeki ışınlar sahiptir. Bir bileşik görünür bölgede absorbsiyon yaparsa renklidir ve absorbladığı rengin tamamlayıcısı renkte görünür; yani absorplanan ışının dalga boyu ile maddeden geçen ışınların dalga boyları toplamı maddenin üzerine düşen polikromatik ışının dalga boyuna eşittir. Görünür bölgedeki renkler, artan dalga boyuna göre şöyle sıralanır ( Skoog ve ark.1996).

<b>Dalga boyu, nm</b>	<b>Renk</b>	<b>Tamamlayıcı Renk</b>
400-435	Mor	Sarı-Yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Mavi-Yeşil	Turuncu
490-500	Yeşil-Mavi	Kırmızı
500-560	Yeşil	Pembe
560-580	Sarı-Yeşil	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-650	Turuncu	Mavi-Yeşil
650-750	Kırmızı	Yeşil-Mavi

Bir çözelti elektromanyetik ışını absorpladığında çözeltinin derişimi ile ölçülen absorbans arasındaki ilişki Beer Yasası ile belirtilir.

### Beer Yasası

Monokromatik bir ışında, absorbans; ışının absorplayıcı ortamda katettiği yol (b) ve absorplayıcı türün derişimi (C) ile doğru orantılıdır. Bu ilişki aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$A = abC \quad (3.2.2-1)$$

Burada a, orantı sabiti olup absorptivite adı ile anılır. Absorbtivitenin değeri ve birimi, alınan yol, b ve absorplayıcı türün derişimi, C'nin birimlerine bağlıdır. Absorplayan türlerin çözeltilerinde b genellikle santimetre, C ise litrede gram cinsinden verilir. Bu durumda a'nın birimi,  $L.g^{-1}.cm^{-1}$ 'dir.

Eşitlik (3.2.2-1)'da derişim litrede mol, optik yol da santimetre cinsinden verildiğinde, absorptivite yerine molar absorptivite ifadesi kullanılabilir ve bu ifadenin sembolü  $\epsilon$ 'dur. Yani optik yol (b) cm, çözeltinin derişimi (C) mol/L olarak alınır,

$$A = \epsilon bC \quad (3.2.2-2)$$

bağıtısında  $\epsilon$ 'nun birimi  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$  olur.

### İnorganik Türlerin Absorpsiyonu

Genelde, ilk iki sıra geçiş metalleri serisindeki elementlerin iyonları ( $Sc^{3+}$  ve  $Y^{3+}$  hariç) ve oluşturdukları koordinasyon iyon veya bileşikleri, bu elementlerin yükseltgenme basamaklarının en az birinde, görünür ışığı absorplama eğilimindedir. Bunun sonucu olarak da renklidirler. Bu iyonlarda absorpsiyon, enerjileri metal iyonuna bağlanan liganda göre değişen dolu ve / veya dolmamış d orbitalleri arasındaki geçişlerle açıklanır. Bu d orbitalleri arasındaki enerji farkı( ve absorpsiyon piklerinin konumu), elementin periyodik sistemdeki yerine, yükseltgenme basamağına ve ligandın kimyasal yapısına bağlıdır (Skoog ve ark. 1996).

## b) Spektrofotometreler

Spektroskopik çalışmalar, Shimadzu marka UV-2100 model ultraviyole-visible spektrofotometre ile yapıldı. Dalga boyu 200-900nm aralığında olan bu spektrofotometre çift ışık yolludur. Spektrumların çiziminde spektrum ile ilgili tüm bilgileri sağlanmasında spektrofotometre ile birlikte çalışan Shimadzu marka GDU-20C model bir bilgisayardan yararlanılmıştır.

Spektroskopik yöntem ile kararlılık sabitlerinin belirlenmesinde ise kapalı sistemde ölçüm yapabilmek amacıyla akış hücreli UNICAM UV 2 marka spektrofotometre kullanıldı. Bu spektrofotometre de çift ışık yollu olup dalga boyu aralığı 190-900 nm'dir.

## c) Uygulanan Spektroskopik Yöntemler

### Sürekli Değişmeler Yöntemi

Job tarafından gerçekleştirildiği için "Job Yöntemi" adı ile de tanınan "Sürekli Değişmeler Yöntemi" ile ışığı absorplayan koordinasyon iyon veya bileşiğinin metal iyonu / ligand oranı, yani stokiyometrisi belirlenebilir.

Beer kanununa göre; absorbans ile derişim arasında doğrusal ilişkinin gözlenebileceği dalga boyunda ölçüm yapılması gerektiğinden bu yöntemde oluşan koordinasyon iyon veya bileşiğinin spektrumundan maksimum absorpsiyonun gözleendiği dalga boyu seçilir ve bu dalga boyunda ölçüm yapılır. Seçilen dalga boyunda sadece oluşan koordinasyon iyon veya bileşiğinin ışını absorplaması önemlidir.

Job yönteminde derişimleri eşit olacak şekilde metal iyonu ve ligand çözeltileri, karışımında toplam hacim dolayısı ile toplam mol sayısı sabit kalacak şekilde, çeşitli oranlarda karıştırılır(Yıldız ve ark. 1997). Her karışımında metal iyonu ve ligandın mol sayıları oranı, sistematik olarak değişir (1:9,2:8,3:7, vb.). Sonra, koordinasyon iyon veya bileşiğinin oluştuğu pH'da hazırlanan bu çözeltilerin her birinin seçilen dalga boyunda absorbansı ölçülür. Bu absorbans değerleri, metal iyonunun veya ligandın mol kesri,  $x$ 'e karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen eğrilere asimptot doğrular çizilir ve buradan kesim noktası saptanır. Bu kesim noktasına karşılık gelen metal iyonu/ligand (m/n) oranı (3.2.2-3) eşitliği ile belirlenebilir.



$$m/n = x_{maks.} / (1-x_{maks.}) \quad (3.2.2-3)$$

### **Spektroskopik Yöntem ile Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi**

Bu araştırmada potansiyometrik yöntem ile belirlenen kararlılık sabitleri spektroskopik yöntem ile de belirlenmiştir.

Job Yöntemi kullanılarak koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılıkları hesaplanabilir. Fakat bu yöntem yüksek pH değerlerinde metal iyonuna ait hidroksü koordinasyon iyon veya bileşiklerinin oluşması veya bu türlerin oluşumunun hızlanması nedeniyle kararlılık sabiti hesaplamalarında pek tercih edilmez. Tercih edilmeme sebeplerinden bir diğeri de çalışılan pH değerinde belirlenen dalga boyu için birbirine yakın farklı koordinasyon ürünlerinin oluşmasıdır. Bu farklı koordinasyon iyon veya bileşikleri birbirine yakın absorpsiyon maksimumlarına sahiptir. Dolayısıyla çalışılan dalga boyunda absorpsiyonlar en az farklı iki koordinasyon iyon veya bileşiklerinin sonucu olabilir. Bu neden ile koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılık sabitlerini belirlemek için farklı bir fotometrik yöntem uygulanmalıdır.

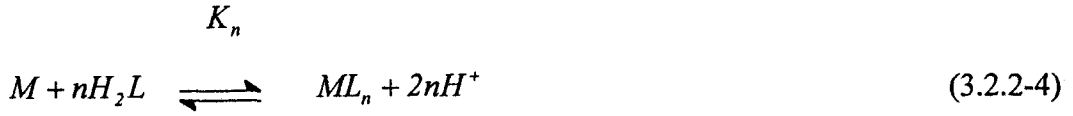
Fotometrik yöntem uygulamalarında en sık kullanılan yöntemlerden biri, sabit toplam ligand derişiminde( $T_L$ ) ve sabit toplam metal iyonu derişiminde( $T_M$ ) pH'ın fonksiyonu olarak spektranın kaydedilmesidir. Absorbans ve bunun gibi değerler ile, pH sistem üzerine açıklayıcı bilgiler sağlar (Beck ve Nagypal 1990).

Bu çalışmada oluşan koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitlerinin spektroskopik yöntem ile belirlenmesinde kesim 3.2.1'de değinilen sabit sıcaklık, spektrofotometreye bağıl Techne Circulator C-85-A marka termostat ile gerçekleştirildi. 25C, 35C ve 45C için azot atmosferinde yapılan ölçümlerde iyonik ortam 0,1 M KCl ile sabit tutuldu. Ayarlı NaOH çözeltisi ilavesinin otomatik büretten yapıldığı sistemde pH okumaları, potansiyometrik yöntemde kullanılan pH-metre ile yapıldı.

Shimadzu marka spektrofotometre ile oda sıcaklığında metal+ligand çözeltilerinin spektrası ile koordinasyon iyonunun absorpsiyon yaptığı fakat ayrı ayrı metal ve ligand çözeltilerinin absorpsiyon yapmadığı dalga boyları belirlendi.

Uygulanan bu yöntemde 3.2.2-4 denge tepkimesi için denge sabiti 3.2.2-5 eşitliği ile verilir.





$$K_n = \frac{[ML_n] \cdot [H^+]^{2n}}{[M] \cdot [H_2L]^n} \quad (3.2.2-5)$$

3.2.2-4 denge tepkimesi için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$nT_M = T_L \quad (3.2.2-6)$$

$$T_M = [M] + [ML_n] \quad (3.2.2-7)$$

$$T_L = [H_2L] + n[ML_n] \quad (3.2.2-8)$$

Eğer çalışılan dalga boyunda ortamda sadece bir tür koordinasyon iyon veya bileşiğinin oluşumu varsa ve ortamda bulunan koordinasyon iyon veya bileşiği dışındaki diğer türlerin ( metal iyonu ve ligand ) absorpsiyonu yok ise ölçülen absorpsiyon değeri için (3.2.2-9) eşitliği yazılabilir.

$$A = \epsilon_n b [ML_n] \quad (3.2.2-9)$$

Buradan (3.2.2-5)- (3.2.2-9) eşitlikleri kullanılarak (3.2.2-10) genel eşitliği elde edilir.

$$\frac{T_M}{A} = \frac{1}{\epsilon_n} + \left[ \left( \frac{1}{\epsilon_n K_n} \right)^{1/n+1} \cdot \left( \frac{[H^+]^2}{nA} \right)^{n/n+1} \right] \quad (3.2.2-10)$$

$T_M/A$  'a karşı  $([H^+]^2/nA)^{n/n+1}$  değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta  $1/\epsilon_n$  'ı, eğimi ise  $(1/\epsilon_n K_n)^{1/n+1}$  yı gösterir. Buradan  $\epsilon_n$  ve  $K_n$  belirlenir (Agreen 1954a, 1954b, 1955).

## BÖLÜM 4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI

### 4.1 Tetraazamakrosiklik Türevleri olan Cyclen ve Cyclamın Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

Bölüm 3.2’de, seçilen iki ligandın protonlanma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntemin uygulandığı belirtildi. Bu bölümde ise bu iki liganda uygulanan potansiyometrik yöntem kapsamlı olarak anlatılacaktır.

Cyclen ve cyclam dört azot atomuna sahiptir. Bu nedenle dört protonlanma basamağı yazılabilir. Cyclen ve cyclam L ile, protonlanmış türleri ise  $H_4L^{4+}$  ile gösterilecektir.

#### 4.1.1 Potansiyometrik Yöntem

L bazına ait kademeli protonlanma tepkimeleri (4.1.1-1), (4.1.1-2), (4.1.1-3) ve (4.1.1-4) denge tepkimeleri ile belirtilmiştir.



L bazına ait protonlanma dengelerinin sabitleri ise (4.1.1-5), (4.1.1-6), (4.1.1-7) ve (4.1.1-8) eşitliklerinden belirlenebilir. Bu eşitliklerdeki tüm türlerin denge derişimlerinin belirlenmesi ile  $K_L$ ,  $K_{H_2L}$ ,  $K_{H_3L}$  ve  $K_{H_4L}$  değerleri hesaplanabilir. Bu amaçla  $t=25C$ ,  $35C$  ve  $45C$ ’de ve  $I=0.1$  M KCl iyonik ortamında her iki L ligandının potansiyometrik titrasyonları beş farklı derişim için yapıldı.

$$K_L = \frac{[HL^+]}{[L][H^+]} \quad (4.1.1-5)$$

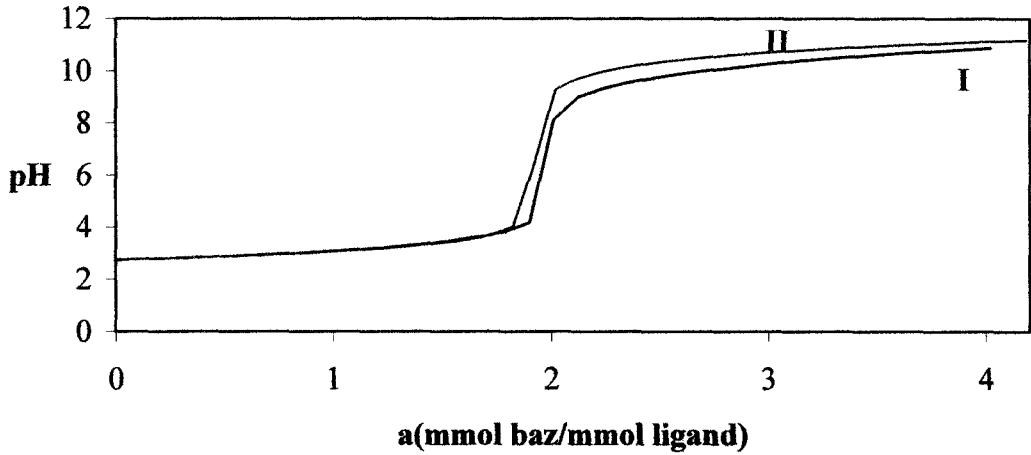
$$K_{HL} = \frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+][H^+]} \quad (4.1.1-6)$$

$$K_{H_2L} = \frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}][H^+]} \quad (4.1.1-7)$$

$$K_{H_3L} = \frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}][H^+]} \quad (4.1.1-8)$$

Protonlanmış cyclen ve protonlanmış cyclamın potansiyometrik titrasyon eğrileri, Şekil 4.1.1-1'de verilmiştir.

Ligandların potansiyometrik titrasyon eğrilerine bakıldığında  $a=2$ 'de ( $a$ :mmol baz/mmol ligand) bir dönüm noktası gözlenmiştir. Protonlanmış cyclen ve protonlanmış cyclamın  $a=0-2$  aralığında iki protonu ve  $a=2-4$  aralığında ise diğer iki protonu titre edilmiştir.



Şekil 4.1.1-1 Protonlanmış cyclen(I) ve protonlanmış cyclam(II) içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri(I için  $T_L=8.95 \times 10^{-4}$  ve II için  $T_L=1.03 \times 10^{-3}$ ).

### 4.1.2 Ligandların Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi İçin Türetilen İlgili Eşitlikler

#### $K_L$ Değerlerinin Belirlenmesi

L ile ifade edilen ligandların ilk protonlanma sabitinin potansiyometrik yöntem ile saptanabilmesi için farklı derişimlerinde potansiyometrik titrasyonları yapılır. Elde edilen pH değerleri üzerinde Ek-7'de açıklanan düzeltmeler yapılarak bulunan proton derişimleri aşağıda türetilen eşitliklere yerleştirilir. Burada  $a=0.0-1.0$  aralığında ortamda sadece L türünün protonlandığı düşünülerek (4.1.1-1 tepkimesine göre) toplam ligand derişimi,  $T_L$  (4.1.2-1) ve proton eşitliği (4.1.2-2) yazılabilir.

$$T_L = [L] + [HL^+] \quad (4.1.2-1)$$

$$aT_L + [H^+] - [OH^-] = [L] \quad (4.1.2-2)$$

Daha sonra bu eşitliklerin her ikisi de (4.1.1-5) eşitliğinde yerine konulduğunda (4.1.2-3) eşitliği elde edilir.

$$K_L = \frac{(1-a)T_L - [H^+] + [OH^-]}{(aT_L + [H^+] - [OH^-])[H^+]} \quad (4.1.2-3)$$

#### $K_{HL}$ Değerlerinin Belirlenmesi

Farklı ligand derişimleri ile gerçekleştirilen potansiyometrik titrasyonlar ile  $K_{HL}$  nin saptanması için ( $a=1.0-2.0$ ) aralığında ölçülen pH değerleri, üzerinde gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra aşağıdaki eşitliklere yerleştirilmiştir. Burada  $a=1.0-2.0$  aralığında ortamda sadece  $HL^+$  türünün protonlandığı düşünülerek (4.1.1-2 tepkimesine göre) toplam ligand derişimi,  $T_L$  (4.1.2-4) ve proton eşitliği (4.1.2-5) yazılabilir.

$$T_L = [HL^+] + [H_2L^{2+}] \quad (4.1.2-4)$$

$$(a-1)T_L + [H^+] - [OH^-] = [HL^+] \quad (4.1.2-5)$$

Bu eşitliklerin her ikisinin de (4.1.1-6) eşitliğinde yerine konulması ile  $K_{HL}$  (4.1.2-6) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_{HL} = \frac{(2-a)T_L - [H^+] + [OH^-]}{((a-1)T_L + [H^+] - [OH^-])[H^+]} \quad (4.1.2-6)$$

### $K_{H_2L}$ Değerlerinin Belirlenmesi

$K_{H_2L}$  nin hesaplanabilmesi için farklı ligand derişimlerinde gerçekleştirilen potansiyometrik titrasyonlarda ( $a=2.0-3.0$ ) aralığında ölçülen pH değerleri üzerinde gerekli düzeltmeler yapılmış ve elde edilen proton derişimi aşağıdaki eşitliklere yerleştirilmiştir. Burada toplam ligand derişimi,  $T_L$  (4.1.2-7) ve proton eşitliği (4.1.2-8),  $a=2.0-3.0$  aralığında ortamda sadece  $H_2L^{2+}$  iyonunun protonlandığı düşünülerek (4.1.1-3 tepkimesine göre) türetilmiştir.

$$T_L = [H_2L^{2+}] + [H_3L^{3+}] \quad (4.1.2-7)$$

$$(a-2)T_L + [H^+] - [OH^-] = [H_2L^{2+}] \quad (4.1.2-8)$$

Bu eşitliklerin her ikisinin (4.1.1-7) eşitliğinde yerine konulması ile (4.1.2-9) eşitliğinden  $K_{H_2L}$  hesaplanabilir.

$$K_{H_2L} = \frac{(3-a)T_L - [H^+] + [OH^-]}{((a-2)T_L + [H^+] - [OH^-])[H^+]} \quad (4.1.2-9)$$

### $K_{H_3L}$ Değerlerinin Belirlenmesi

$K_{H_3L}$  nin belirlenebilmesi için gerçekleştirilen potansiyometrik titrasyonlardan ( $a=3.0-4.0$ ) aralığında ölçülen pH değerleri üzerinde gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra bulunan proton derişimi aşağıdaki eşitliklere yerleştirilir. Burada toplam ligand derişimi,  $T_L$  (4.1.2-10) ve proton eşitliği (4.1.2-11),  $a=3.0-4.0$  aralığında ortamda sadece  $H_3L^{3+}$  iyonunun protonlandığı düşünülerek türetilmiştir.

$$T_L = [H_3L^{3+}] + [H_4L^{4+}] \quad (4.1.2-10)$$

$$(a-3)T_L + [H^+] - [OH^-] = [H_3L^{3+}] \quad (4.1.2-11)$$

$K_{H_3L}$  için tanımlanan (4.1.1-8) eşitliğinde (4.1.2-10) ve (4.1.2-11) eşitliklerinin her ikisinin de yerine konulması ile (4.1.2-12) eşitliği yazılabilir.

$$K_{H_3L} = \frac{(4-a)T_L - [H^+] + [OH^-]}{((a-3)T_L + [H^+] - [OH^-])[H^+]} \quad (4.1.2-12)$$

Bu çalışmada her iki ligand için belirlenen tüm protonlanma sabitlerinin logaritmik değerleri çizelge 4.1.2-1'de ve literatür değerleri Ek-3'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.2-1** Ligandların farklı sıcaklıklarda potansiyometrik yöntem ile bulunan protonlanma sabitleri (I=0.1M KCl).

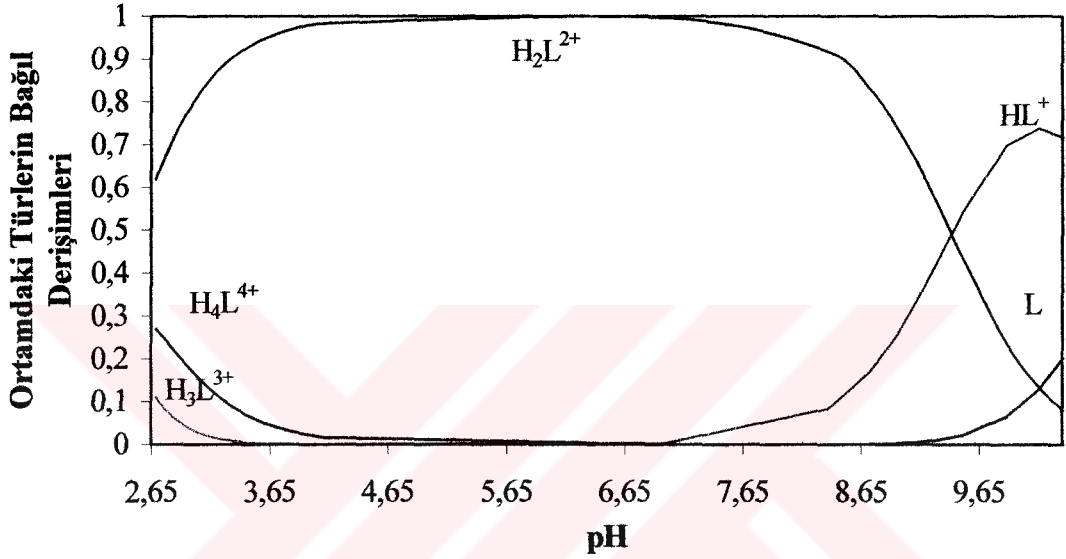
Ligand	$\log K_{H_nL}$	25C	35C	45C
Cyclen	$\log K_L$	11.32•	11.11•	10.91•
	$\log K_{HL}$	9.92±0.05	9.69±0.02	9.41±0.09
	$\log K_{H_2L}$	2.47±0.20	2.35±0.15	2.33±0.27
	$\log K_{H_3L}$	<2.3•	<2.3•	<2.3•
Cyclam	$\log K_L$	11.6♦	11.31♦	11.03♦
	$\log K_{HL}$	10.42±0.06	10.03±0.06	9.69±0.05
	$\log K_{H_2L}$	3.6♦	3.47♦	3.35♦
	$\log K_{H_3L}$	2.6♦	2.41♦	2.33♦

• : (Turonek ve ark. 1995)

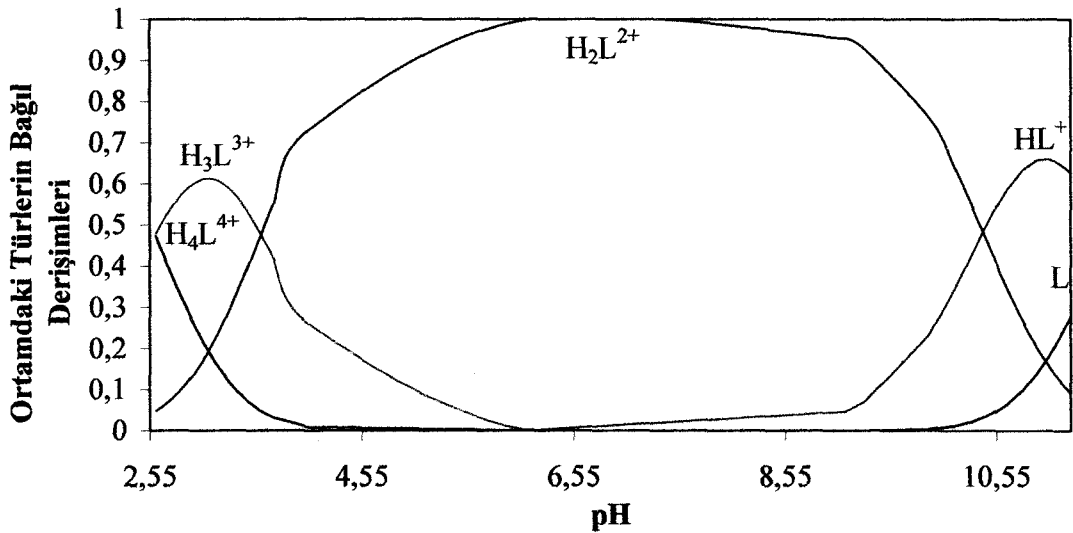
♦ : Bianchi ve ark. (1991) tarafında belirtilen değerler (Puranik ve ark. 1996).

### 4.1.3 Ligandların Dağılım Diyagramları

Apsis ekseninde pH değerleri ordinat ekseninde  $\alpha_0$  ( $[H_4L^{4+}]/T_L$ ),  $\alpha_1$  ( $[H_3L^{3+}]/T_L$ ),  $\alpha_2$  ( $[H_2L^{2+}]/T_L$ ),  $\alpha_3$  ( $[HL^+]/T_L$ ) ve  $\alpha_4$  ( $[L]/T_L$ ) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen dağılım eğrileri Şekiller (4.1.3-1 ve 4.1.3-2)'de gösterilmektedir. Burada her bir pH değeri için ortamdaki türlerin toplamı 1'dir. (Birbirine benzer olmaları nedeni ile tek bir sıcaklık için dağılım diyagramları verilmiştir.)



Şekil 4.1.3-1 45C ve 0.1M KCl iyonik ortamında  $1.06 \times 10^{-3} M$  protonlanmış cyclene ait dağılım diyagramı.



Şekil 4.1.3-2 25C ve 0.1M KCl iyonik ortamında  $1.34 \times 10^{-3} M$  protonlanmış cyclama ait dağılım diyagramı.

## 4.2 Bakır(II) İyonunun Cyclen ve Cyclam İle Oluşturduğu Koordinasyon İyonlarının Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

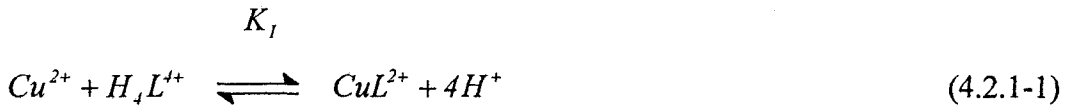
Bakır(II) iyonunun cyclen ve cyclam ile oluşturduğu koordinasyon iyonlarının yer aldığı denge tepkimeleri potansiyometrik ve spektroskopik yöntemlerin her ikisi ile incelenmiş ve ilgili kararlılık sabitleri her iki yöntem için belirlenmiştir.

### 4.2.1 Bakır(II) İyonunun Cyclen ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

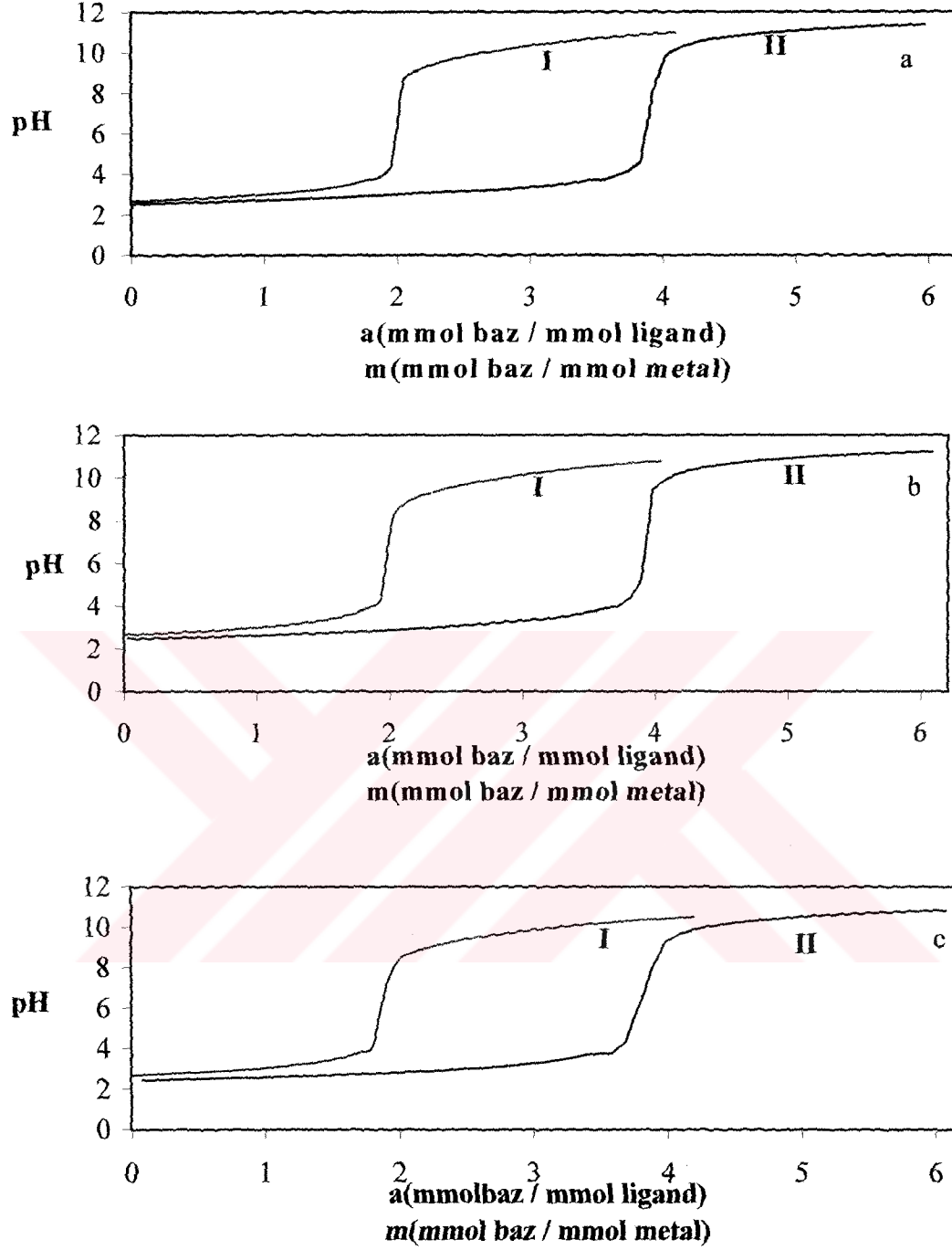
#### a) Potansiyometrik Yöntem

#### Potansiyometrik Yöntem ile Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

Sadece protonlanmış cyclen( $H_4L^{4+}$ ) içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonları, 0,1M KCl iyonik ortamında ve üç farklı sıcaklıkta (25C, 35C, 45C) gerçekleştirildi. Farklı derişimlerde Cu(II) iyonu içeren çözeltilere (25C için  $1.28 \times 10^{-3}M$ ,  $1.39 \times 10^{-3}M$ ,  $1.12 \times 10^{-3}M$ , 35C için  $1.14 \times 10^{-3}M$ ,  $1.33 \times 10^{-3}M$ ,  $1.46 \times 10^{-3}M$  ve 45C için  $9.35 \times 10^{-4}M$ ,  $9.51 \times 10^{-4}M$ ,  $1.07 \times 10^{-3}M$ ) Cu(II): protonlanmış cyclen mol oranı (1:1) olacak şekilde protonlanmış cyclen ilave edilerek çözeltilerin  $I=0,1M$  KCl iyonik ortamında ve farklı sıcaklıklarda potansiyometrik titrasyonları yapıldı (Şekil 4.2.1-1a, b ve c). (1:1) Potansiyometrik titrasyon eğrilerine bakıldığında, tek başına ligandın potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası  $a=2.0$ 'de gözlemlendi. Cu(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinde ise dönüm noktası  $m=4.0$ 'de gözlemlendi. Bu gözlemlerden (4.2.1-1) denge tepkimesine göre  $CuL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluştuğu düşünülebilir.







**Şekil 4.2.1-1** Protonlanmış cyclen( $H_4L^{4+}$ ) ve 1:1 mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (a: 25C , b=35C ve c: 45C).

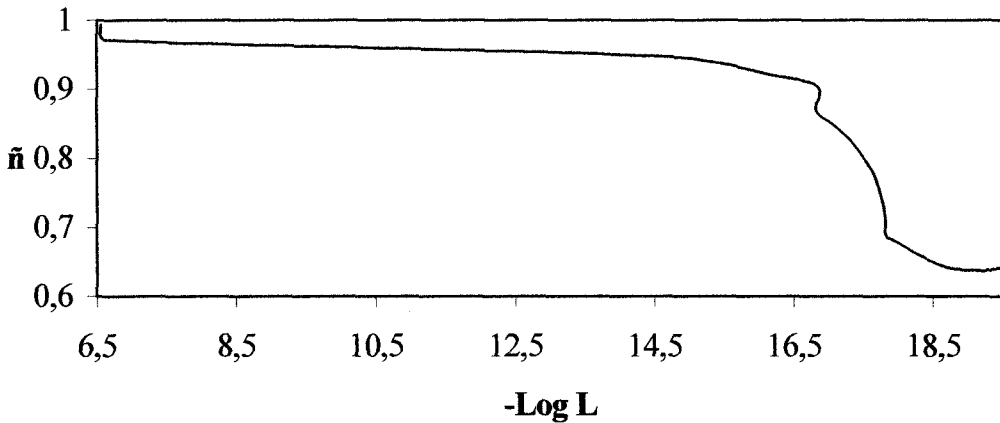
**I.** Sadece protonlanmış cyclen ( $T_L = 1.39 \times 10^{-3} M$ ).

**II.** (1:1) mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclen ( $T_{Cu} = T_L = 1.39 \times 10^{-3} M$ ).

(1:1) mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclen ( $H_4L^{4+}$ ) içeren farklı derişimlerdeki potansiyometrik titrasyonlarda 25C için  $pH=2.38-3.57$  aralığında  $m=0.06-3.48$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 61 pH değeri, 35C için  $pH=2.35-3.46$  aralığında  $m=0.12-3.50$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 154 pH değeri ve 45C için  $pH=2.44-3.58$  aralığında  $m=0.12-3.58$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 232 pH değeri gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra ilgili eşitliklere yerleştirilerek Ek.8.1'deki (8.1-6) eşitliğinden (4.2.1-1) denge tepkimesinin denge sabiti olan  $K_1$  değeri hesaplandı. Bulunan  $K_1$  değerlerinin ortalaması Ek.8.1'deki (8.1-9) eşitliğinde yerine konularak  $CuL^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $K_{f1}$  belirlendi. Bulunan sonuçlar çizelge (4.2.1-1)'de verilmiştir.

### Bakır (II) ve Cyclenin Koordinasyon İyonunun Oluşum Eğrisi

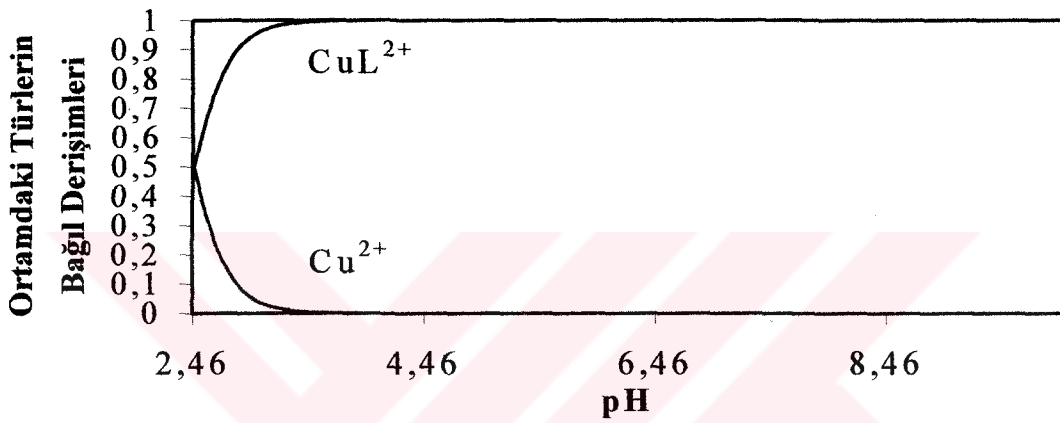
Apsis (x) ekseninde  $-\log L$  değerlerinin, ordinat (y) ekseninde metal iyonu başına bağlanan ligand sayısının ( $\bar{n}$ ) grafiğe geçirilmesi ile oluşum eğrisi elde edilir. Şekil (4.2.1-2)'de, (1:1) mol oranındaki Cu(II):protonlanmış cyclen sisteminin potansiyometrik titrasyonu ile ölçülen pH değerlerinin ilgili eşitliklere konulması ile belirlenen  $-\log L$  ve  $\bar{n}$  değerleri ile oluşum eğrisi çizildi.  $\bar{n}$  değerinin her sıcaklık için 1'e kadar yükseldiği gözlemlendi. Bu nedenle 1 mol cyclenin Cu(II) iyonuna bağlanabildiği; yani  $CuL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluştuğu düşünülebilir. (Şekil4.2.1-2)



**Şekil 4.2.1-2** 1:1 mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltide koordinasyon iyonunun oluşum eğrisi (35C,  $T_{Cu} = T_L = 1.46 \times 10^{-3} M$ ).

## Dağılım Diyagramı

Apsis ekseninde pH değerleri ordinat ekseninde  $\alpha_0$  ( $[Cu^{2+}]/T_{Cu}$ ) ve  $\alpha_1$  ( $[CuL^{2+}]/T_{Cu}$ ) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen dağılım eğrileri Şekil (4.2.1-3)'de gösterilmektedir. Burada her bir pH değeri için ortamdaki türlerin toplamı 1 olup  $\alpha_0$  değeri pH arttıkça azalarak sifira giderken  $\alpha_1$  değeri pH artışı ile artarak 1'e ulaşmaktadır.(Birbirine benzer olmaları nedeni ile tek bir sıcaklık için dağılım diyagramı şekil 4.2.1-3'de gösterilmiştir.)



Şekil 4.2.1-3 1:1 mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltide ortamdaki bulunan türlerin bağıl derişimleri (35 C,  $T_{Cu} = T_L = 1.46 \times 10^{-3} M$ ).

## b) Spektroskopik Yöntem

### Spektra ve Job Diyagramı

Ortamın pH'ına bağlı olarak cyclenin Cu(II) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek amacı ile Cu(II) ve protonlanmış cyclen içeren çeşitli pH'larda çözeltiler için spektra alındı.  $1.8 \times 10^{-3} M$  protonlanmış cyclen çözeltisinin hangi pH'larda spektrumunun alınacağı Şekil (4.2.1-1)'deki cyclenin potansiyometrik titrasyon eğrisinden belirlendi.  $H_4L^{4+}$  türü bir ligand olan protonlanmış cyclenin protonları ayrışmadan pH=2.20'de, iki proton ayrışması ile oluşan iyonu  $H_2L^{2+}$  içeren çözeltinin pH=6.01'de ve tüm protonların ayrışması ile oluşan L içeren çözelti için pH=9.83 ve 12.50'deki spektra alındı (Şekil 4.2.1-4). Spektroda protonlanmış

cyclenin asidik protonlarının ortamın pH'ına bağlı olarak ayrıştığına maksimum absorbands gösteren dalga boylarının daha büyük değerlere kaydığı görülmüştür.

Şekil (4.2.1-1)'de (1:1) mol oranında Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonunda pH=2.38-3.57 aralığında  $\text{CuL}^{2+}$  yapısında kooordinasyon iyonunun oluştuğu açıklanmıştır.

Job diyagramının çiziminden önce yapılan spektrum taramalarında,  $4.78 \times 10^{-3} \text{M}$  derişimdeki sadece Cu(II) iyonu içeren çözeltinin ve  $4.78 \times 10^{-3} \text{M}$  derişimindeki sadece protonlanmış cyclen içeren çözeltinin, 0,1M KCl ortamında pH=3.03'de spektrumu alındı. Daha sonra (1:1) mol oranındaki Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltinin ( $T_{\text{Cu}} = 4.78 \times 10^{-3} \text{M}$  ve  $T_{\text{L}} = 4.78 \times 10^{-3} \text{M}$ ) de yine aynı pH'da spektrumu alındı (Şekil 4.2.1-5). Spektrumuna bakıldığında 500-700nm dalga boylarında Cu(II) iyonlarının ve protonlanmış cyclenin elektromanyetik radyasyonu absorplamadığı halde Cu(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltinin bu aralıktaki elektromanyetik radyasyonu absorpladığı gözlemlendi. Buna göre şekil 4.2.1-5'den gözlemlendiği gibi maksimum absorpsiyonun olduğu 598 nm dalga boyunda pH= 4.00'da job diyagramı çizildi.

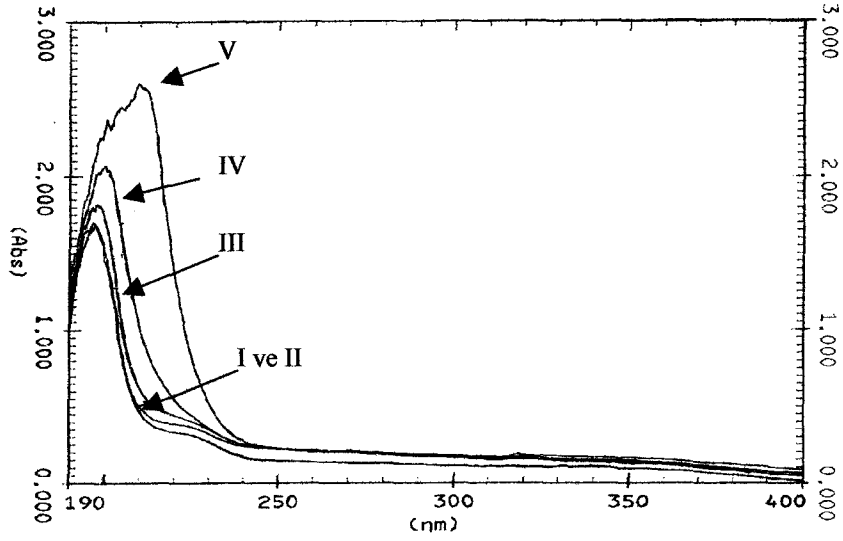
$6.72 \times 10^{-3} \text{M}$ 'lık Cu(II) ve protonlanmış cyclen çözeltilerinden Cu(II)'ye göre mol kesirleri ( $x_m = 0.1-1.0$ ) olacak şekilde 0.1 M KCl iyonik ortamında bir dizi çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin NaOH ile pH'ları 4.00'a ayarlandı ve 598 nm dalga boyunda absorbandsları ölçüldü. Ölçülen absorbands değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi(Şekil 4.2.1-6). Eğriye çizilen asimtotların kesim noktası,  $x_m = 0.5$  bulundu. Bu  $x_m$  değerine isabet eden mol kesri (3.2.2-3) eşitliğinde yerine konursa  $m/n=1$  bulunur.

### **Spektroskopik Yöntem ile Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi**

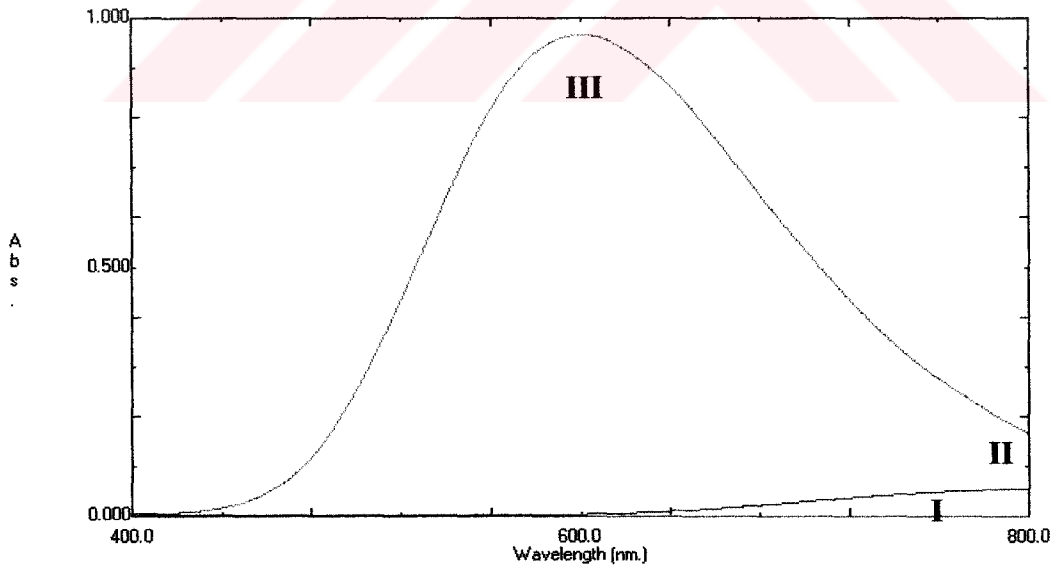
Farklı derişimlerdeki Cu(II) iyonu içeren çözeltilere Cu(II):protonlanmış cyclen mol oranları (1:1) olacak şekilde protonlanmış cyclen ilave edilerek,  $T=25\text{C}$ ,  $35\text{C}$ ,  $45\text{C}$  ve  $I=0,1 \text{ M}$  KCl iyonik ortamında kapalı bir sistem içerisinde NaOH ilavesiyle ölçülen her pH değeri için 598 nm'de A(absorbans) değerleri okundu.

Elde edilen değerlerden  $A/ T_{\text{Cu}}$ 'ye karşı  $[\text{H}^+]^2$  grafiğe geçirildi. Grafikteki doğrunun (Şekil 4.2.1-7)eğimi ve ordinat eksenini kestiği nokta Ek.8.2'deki Eşitlik (8.2-3 ve 8.2-4)'de yerleştirilerek Ek 8.1'deki (8.1-1) denge tepkimesinin denge sabiti olan  $K_1$  değeri hesaplandı.  $K_1$  değerlerinin ortalaması alınarak (8.1-9) eşitliğinde yerine

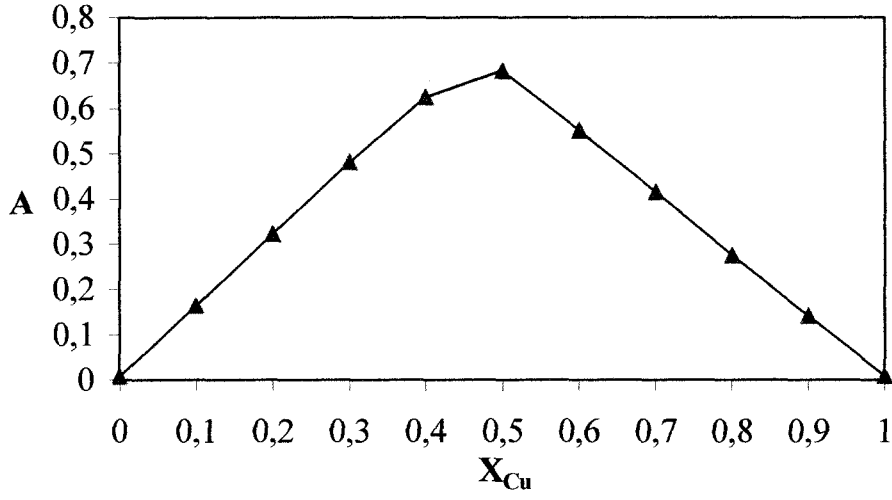
konulduğunda  $\text{CuL}^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $K_{f1}$  spektroskopik yöntem ile de belirlenmiş oldu.



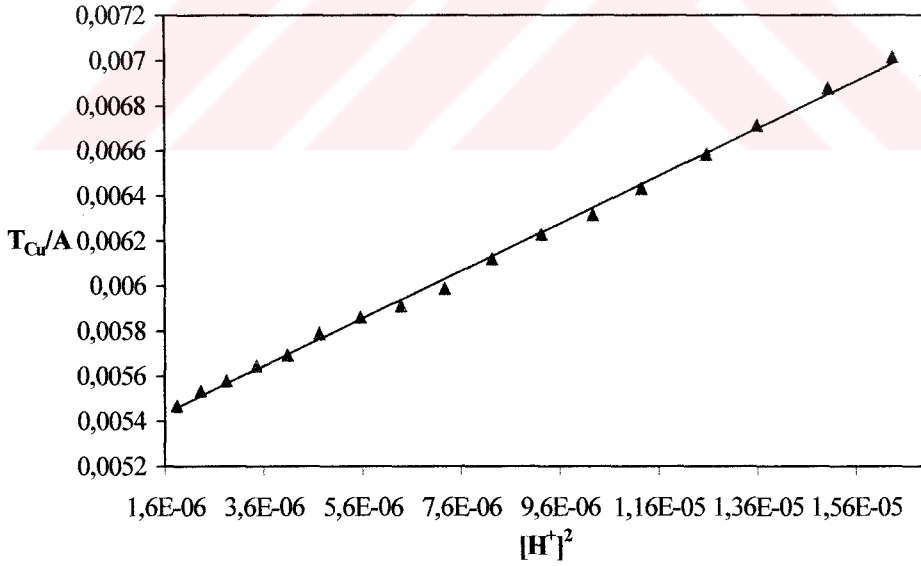
Şekil 4.2.1-4 Protonlanmış cyclen çözeltisinin absorpsiyon spektrasi (pH değerleri I: 2.20, II: 6.01, III: 8.54, IV: 9.83, V: 12.50).



Şekil 4.2.1-5 Sadece protonlanmış cyclen içeren (I), sadece Cu(II) iyonu içeren (II) ve 1:1 mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclen içeren (III) çözeltilerin absorpsiyon spektrasi (pH=3.03).



Şekil 4.2.1-6 Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde  $\lambda=598\text{nm}$ 'de ve  $\text{pH}=4,00$ 'da Job diyagramı.



Şekil 4.2.1-7 Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde  $25C$ 'de  $\lambda=598\text{nm}$ 'de ölçülen pH ve absorbans değerlerinden hesaplanan  $[H^+]^2$  karşı  $T_{Cu}/A$  değerleri.

**Çizelge 4.2.1-1** 0.1 M KCl ortamında Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlenen denge ve kararlılık sabiti değerleri.

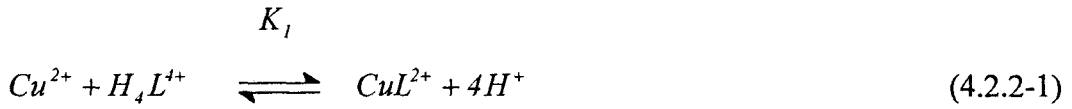
Potansiyometrik Yöntem			Spektroskopik Yöntem	
Sıcaklık (C)	Log $K_I$	Log $K_{fi}$	Log $K_I$	Log $K_{fi}$
25	-6.73	19.29	-5.75	20.26
35	-6.29	19.16	-5.45	20.00
45	-5.92	19.03	-5.11	19.84

## 4.2.2 Bakır(II) İyonunun Cyclam ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

### a) Potansiyometrik Yöntem

#### Potansiyometrik Yöntem ile Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

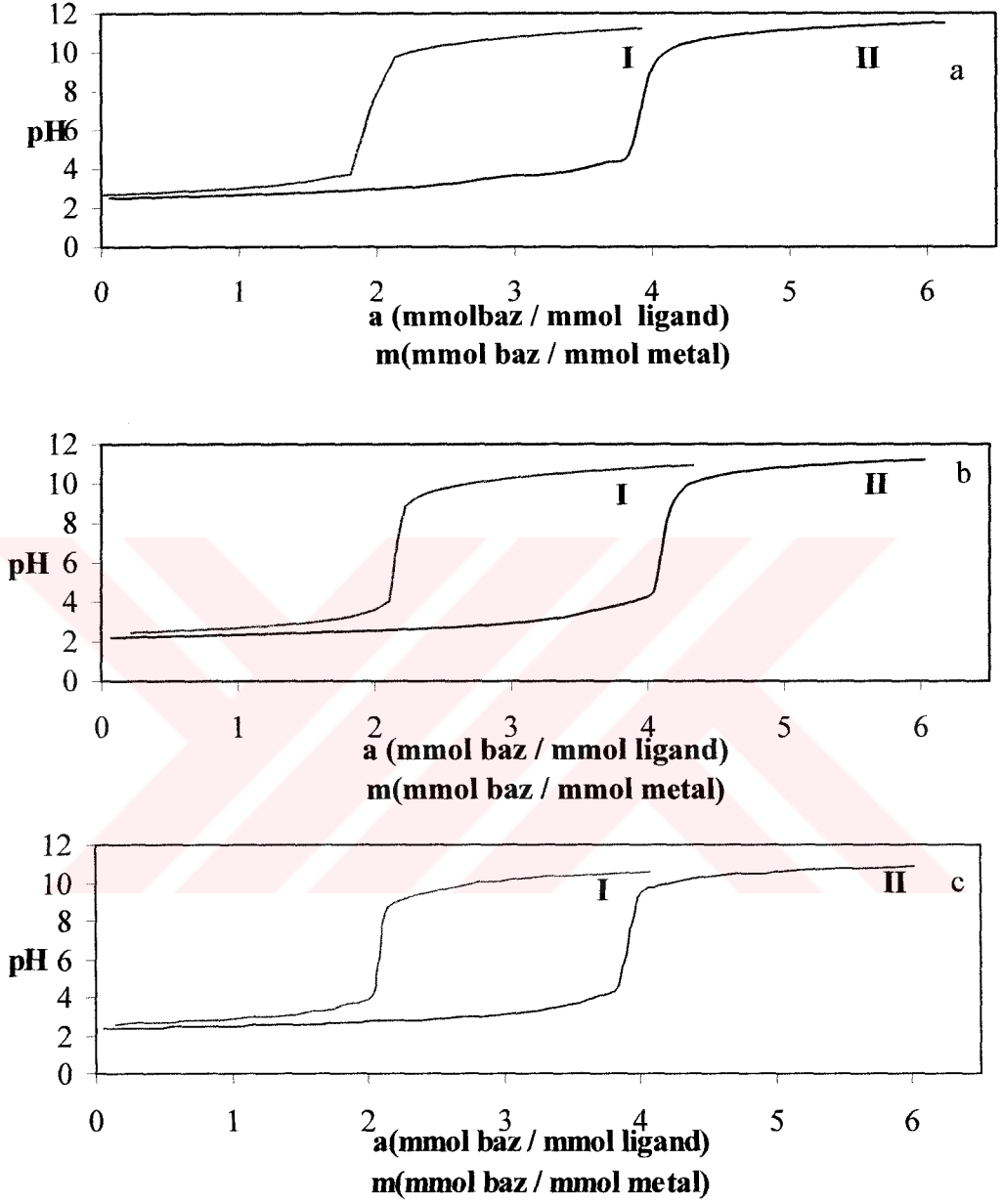
Sadece protonlanmış cyclam( $H_4L^{4+}$ ) içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonları, 0.1M KCl iyonik ortamında ve üç farklı sıcaklıkta (25C, 35C ve 45C) gerçekleştirildi. Farklı derişimlerdeki Cu(II) iyonu içeren çözeltilere (25C için  $1.22 \times 10^{-3}M$ ,  $1.40 \times 10^{-3}M$ ,  $1.15 \times 10^{-3}M$ , 35C için  $1.09 \times 10^{-3}M$ ,  $1.38 \times 10^{-3}M$ ,  $1.82 \times 10^{-3}M$  ve 45C için  $1.35 \times 10^{-3}M$ ,  $1.45 \times 10^{-3}M$ ,  $1.38 \times 10^{-3}M$ ) Cu(II): protonlanmış cyclam mol oranı (1:1) olacak şekilde protonlanmış cyclam ilave edilerek çözeltilerin  $I=0.1M$  KCl iyonik ortamında ve farklı sıcaklıklarda potansiyometrik titrasyonları yapıldı (Şekil 4.2.2-1a, b ve c). (1:1) Potansiyometrik titrasyon eğrilerine bakıldığında, tek başına ligandın potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası  $a=2.0$ 'de gözlemlendi. Cu(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası ise  $m=4.0$ 'de gözlemlendi. Bu gözlemlerden (4.2.2-1) denge tepkimesine ait  $CuL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluştuğu düşünilir.



(1:1) mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclam ( $H_4L^{4+}$ ) içeren farklı derişimlerdeki potansiyometrik titrasyonlarda 25C için  $pH=2.48-4.05$  aralığında  $m=0.12-3.61$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 126 pH değeri, 35C için  $pH=2.44-3.93$  aralığında  $m=0.10-3.65$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 41 pH değeri ve 45C için  $pH=2.32-3.50$  aralığında  $m=0.10-3.54$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 48 pH değeri gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra ilgili eşitliklere yerleştirilerek Ek.8.1'deki (8.1-6) eşitliğinden, (4.2.2-1) denge tepkimesinin denge sabiti olan  $K_1$  değeri hesaplandı. Bulunan  $K_1$  değerlerinin ortalaması Ek.8.1'deki (8.1-9) eşitliğinde yerine konularak



$\text{CuL}^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $K_{f1}$  hesaplandı. Bulunan sonuçlar çizelge (4.2.2-1)'de verilmiştir.



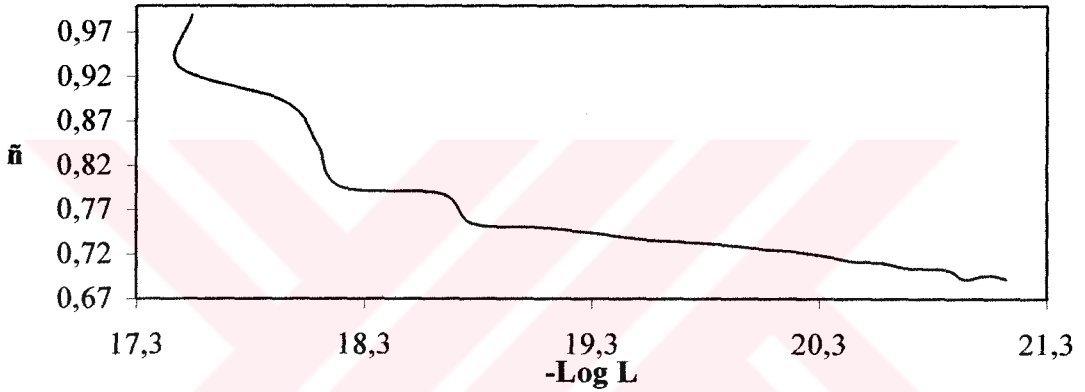
**Şekil 4.2.2-1** Protonlanmış cyclam( $\text{H}_4\text{L}^{4+}$ ) ve 1:1 mol oranında  $\text{Cu(II)}$  : protonlanmış cyclam içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (a: 25C, b: 35C ve c: 45C).

**I.** Sadece protonlanmış cyclam ( $T_L = 1.22 \times 10^{-3} \text{M}$ ).

**II.** (1:1) mol oranında  $\text{Cu(II)}$ : protonlanmış cyclam ( $T_{\text{Cu}} = T_L = 1.22 \times 10^{-3} \text{M}$ ).

### Bakır (II) ve Cyclamın Koordinasyon İyonunun Oluşum Eğrisi

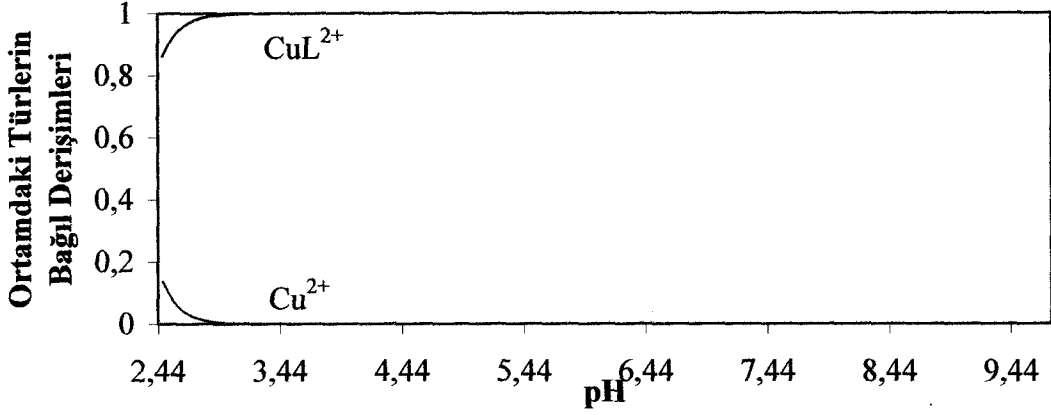
Apsis (x) ekseninde  $-\log L$  değerlerinin, ordinat (y) ekseninde metal iyonu başına bağlanan ligand sayısının ( $\bar{n}$ ) grafiğe geçirilmesi ile elde edilen oluşum eğrisi Şekil (4.2.2-2)'de (1:1) mol oranındaki Cu(II):protonlanmış cyclam içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonu için çizildiğinde  $\bar{n}$  değerinin her sıcaklık için 0.99'e kadar yükseldiği gözlemlendi. Bu nedenle 1 mol cyclamın Cu(II) iyonuna bağlanabildiği; yani  $\text{CuL}^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluştuğu düşünülebilir. (Şekil 4.2.2-2)



Şekil 4.2.2-2 1:1 mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltide koordinasyon iyonunun oluşum eğrisi (35C,  $T_{\text{Cu}} = T_{\text{L}} = 1.09 \times 10^{-3} \text{M}$ ).

### Dağılım Diyagramı

Apsis ekseninde pH değerleri ordinat ekseninde  $\alpha_0$  ( $[\text{Cu}^{+2}]/T_{\text{Cu}}$ ) ve  $\alpha_1$  ( $[\text{CuL}^{+2}]/T_{\text{Cu}}$ ) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen dağılım eğrileri Şekil (4.2.2-3)'de gösterilmektedir. Burada her bir pH değeri için ortamdaki türlerin toplamı 1 olup  $\alpha_0$  değeri pH arttıkça azalarak sifira giderken  $\alpha_1$  değeri pH artışı ile artarak 1'e ulaşmaktadır.(Birbirine benzer olmaları nedeni ile tek bir sıcaklık için dağılım diyagramı şekil 4.2.2-3'de gösterilmiştir.)



**Şekil 4.2.2-3** 1:1 mol oranında Cu(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltide ortamda bulunan türlerin bağıl derişimleri (35C,  $T_{\text{Cu}}=T_{\text{L}}= 1.09 \times 10^{-3} \text{M}$ ).

## b) Spektroskopik Yöntem

### Spektra ve Job Diyagramı

Ortamın pH'ına bağılı olarak cyclamın Cu(II) iyonuna nasıl bağılandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek amacı ile çeşitli pH'lardaki Cu(II) ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerin spektrası alındı.  $1.24 \times 10^{-3} \text{M}$  protonlanmış cyclam çözeltisinin hangi pH'larda spektrumunun alınacağı Şekil (4.2.2-1)'deki protonlanmış cyclamın potansiyometrik titrasyon eğrisinden belirlendi.  $\text{H}_4\text{L}^{4+}$  türü bir ligand olan protonlanmış cyclamın protonları ayrışmadan  $\text{pH}=2.41$ 'de, iki proton ayrışması ile oluşan iyonu  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  içeren çözeltinin  $\text{pH}=7.07$ 'de ve tüm protonların ayrışması ile oluşan L içeren çözeltinin  $\text{pH}=12.5$ 'deki spektrası alındı (Şekil 4.2.2-4). Spektroya bakıldığında, protonlanmış cyclamın asidik protonlarının ortamın pH'ına bağılı olarak ayrıştığında dalga boyu maksimumlarının sağa kaydığı görülmüştür.

Şekil (4.2.2-1)'de (1:1) mol oranında Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonunda  $\text{pH}=2.48-4.05$  aralığında  $\text{CuL}^{2+}$  yapısında kooordinasyon iyonunu oluşturduğu bu bölümde açıklanmıştır.

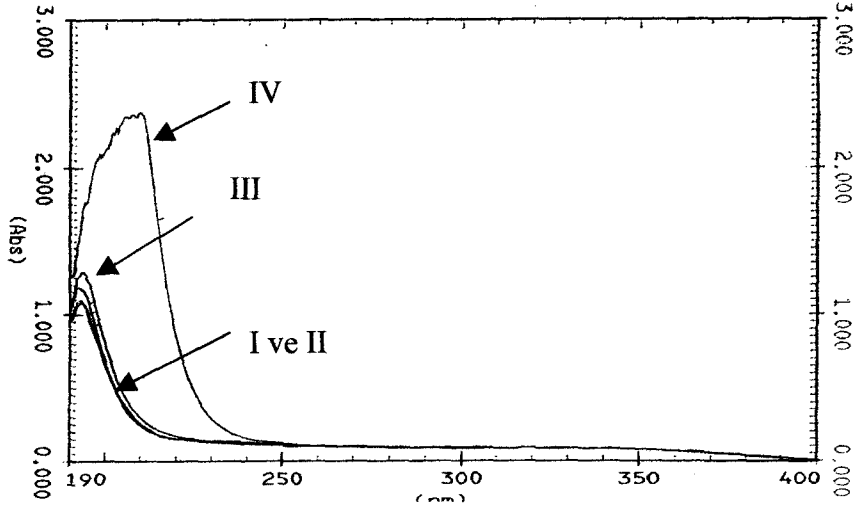
Job diyagramının çiziminden önce yapılan spektrum taramalarında,  $4.88 \times 10^{-3} \text{M}$  derişimindeki sadece Cu(II) iyonu içeren çözeltinin ve  $4.88 \times 10^{-3} \text{M}$  derişimindeki sadece protonlanmış cyclam içeren çözeltinin 0,1M KCl ortamında pH=3.53'de spektrumu alındı. Daha sonra (1:1) mol oranındaki Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltinin ( $T_{\text{Cu}}=4.88 \times 10^{-3} \text{M}$  ve  $T_{\text{L}}=4.88 \times 10^{-3} \text{M}$ ) de yine aynı pH'da spektrumu alındı (Şekil: 4.2.2-5). Spektrumuna bakıldığında 440-620nm dalga boylarında Cu(II) iyonlarının ve protonlanmış cyclamın elektromanyetik radyasyonu absorplamadığı halde Cu(II):protonlanmış cyclam içeren çözeltinin bu aralıktaki elektromanyetik radyasyonu absorpladığı gözlemlendi. Buna göre şekil 4.2.2-5'den gözlemlendiği gibi maksimum absorpsiyonun olduğu 510.5nm dalga boyunda pH=4.08'de Job diyagramı çizildi.

$8.10 \times 10^{-3} \text{M}$ 'lık Cu(II) ve protonlanmış cyclam çözeltilerinden Cu(II)'ye göre mol kesirleri ( $x_m=0.1-1.0$ ) olacak şekilde 0,1 M KCl iyonik ortamında bir dizi çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler NaOH ile pH= 4.08'e ayarlandı ve 510.5 nm dalga boyunda absorbansları ölçüldü. Ölçülen absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.2.2-6). Eğriye çizilen asimtotların kesim noktası,  $x_m=0.5$  bulundu. Bu  $x_m$  değerine isabet eden mol kesri (3.2.2-3) eşitliğinde yerine konursa  $m/n=1$  bulunur.

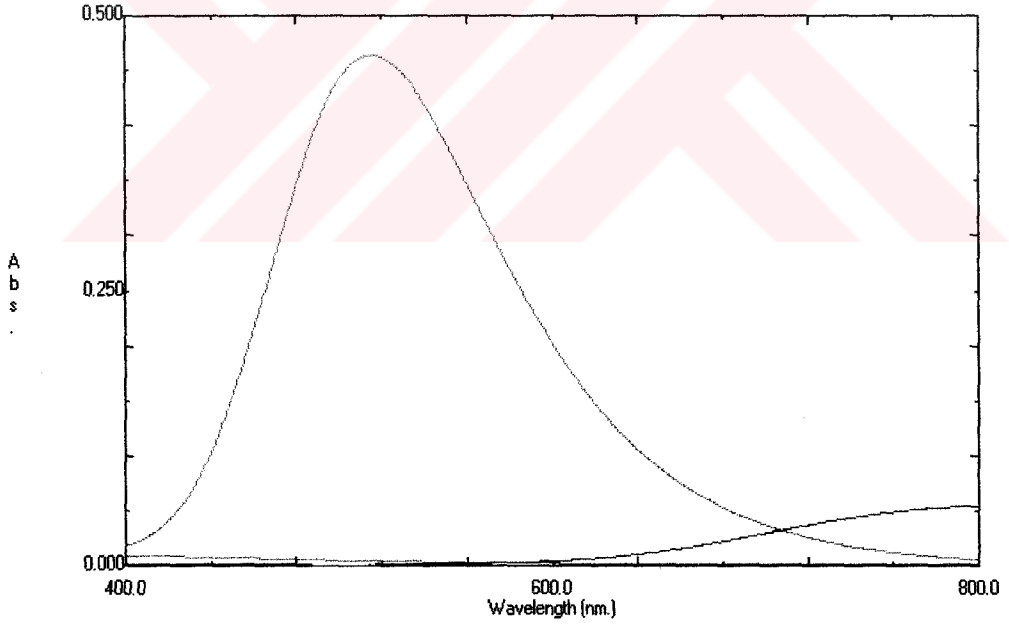
### **Spektroskopik Yöntem ile Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi**

Farklı derişimlerdeki Cu(II) iyonu içeren çözeltilere Cu(II):protonlanmış cyclam mol oranları (1:1) olacak şekilde protonlanmış cyclam ilave edilerek T=25C, 35C , 45C ve I=0,1 M KCl iyonik ortamında kapalı bir sistem içerisinde NaOH ilavesiyle ölçülen her pH değeri için 510.5 nm'de A(absorbans) değerleri okundu.

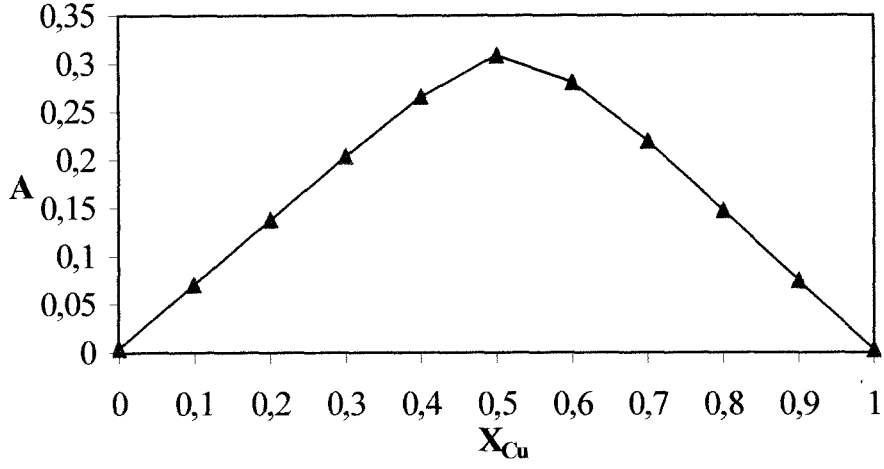
Elde edilen değerlerden  $A/T_{\text{Cu}}$ 'ye karşı  $[\text{H}^+]^2$  grafiğe geçirildi. Grafikteki doğrunun (Şekil 4.2.2-7) eğimi ve ordinat eksenini kesim noktası Ek.8.2'deki Eşitlik (8.2-3 ve 8.2-4)'de yerleştirilerek Ek 8.1'deki (8.1-1) denge tepkimesinin denge sabiti olan  $K_1$  değeri hesaplandı.  $K_1$  değerlerinin ortalaması alınarak (8.1-9) eşitliğinde yerine konulduğunda  $\text{CuL}^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $K_{f1}$  spektroskopik yöntem ile de belirlenmiş oldu.



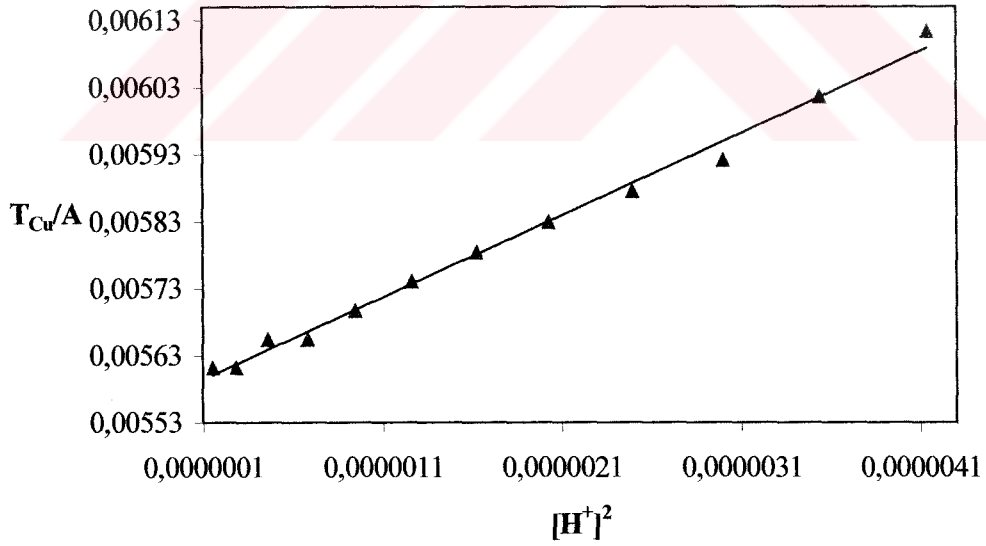
**Şekil 4.2.2-4** Protonlanmış cyclam çözeltisinin absorpsiyon spektrası(pH değerleri I: 2.41, II: 7.07, III: 9.54, IV: 12.50).



**Şekil 4.2.2-5** Sadece protonlanmış cyclam (I), sadece Cu(II) iyonu (II) ve 1:1 mol oranında Cu(II):protonlanmış cyclam (III) içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrası (pH=3.53).



Şekil 4.2.2-6 Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerde  $\lambda=510,5\text{nm}$ 'de ve  $\text{pH}=4,08$ 'de Job diyagramı.



Şekil 4.2.2-7 Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerde  $45\text{C}$ 'de  $\lambda=510,5\text{nm}$ 'de ölçülen pH ve absorpsiyon değerlerinden hesaplanan  $[\text{H}^+]^2$  karşı  $T_{Cu}/A$  değerleri.

**Çizelge 4.2.2-1** 0.1 M KCl ortamında Cu(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerde potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlenen denge ve kararlılık sabiti değerleri.

Potansiyometrik Yöntem			Spektroskopik Yöntem	
Sıcaklık (C)	Log K <sub>1</sub>	Log K <sub>fi</sub>	Log K <sub>1</sub>	Log K <sub>fi</sub>
25	-6.70	21.52	-6.28	21.94
35	-6.02	21.20	-5.74	21.48
45	-5.34	20.96	-5.50	20.80

### 4.3 Nikel(II) İyonunun Cyclen ve Cyclam İle Oluşturduğu Koordinasyon İyonlarının Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

Nikel(II) iyonunun cyclen ve cyclam ile oluşturduğu koordinasyon iyonlarının yer aldığı denge tepkimeleri potansiyometrik ve spektroskopik yöntemlerin her ikisi ile incelenmiş ve ilgili kararlılık sabitleri belirlenmiştir.

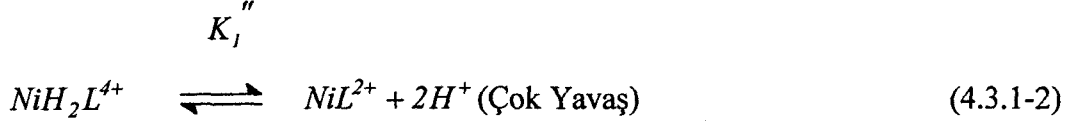
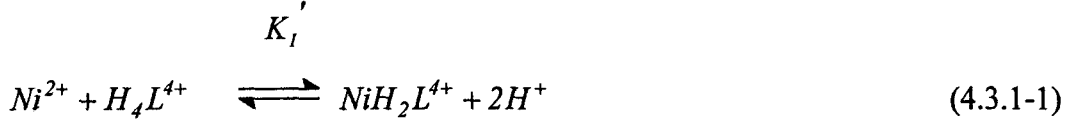
#### 4.3.1 Nikel(II) İyonunun Cyclen ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

##### a) Potansiyometrik Yöntem

##### Potansiyometrik Yöntem ile Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

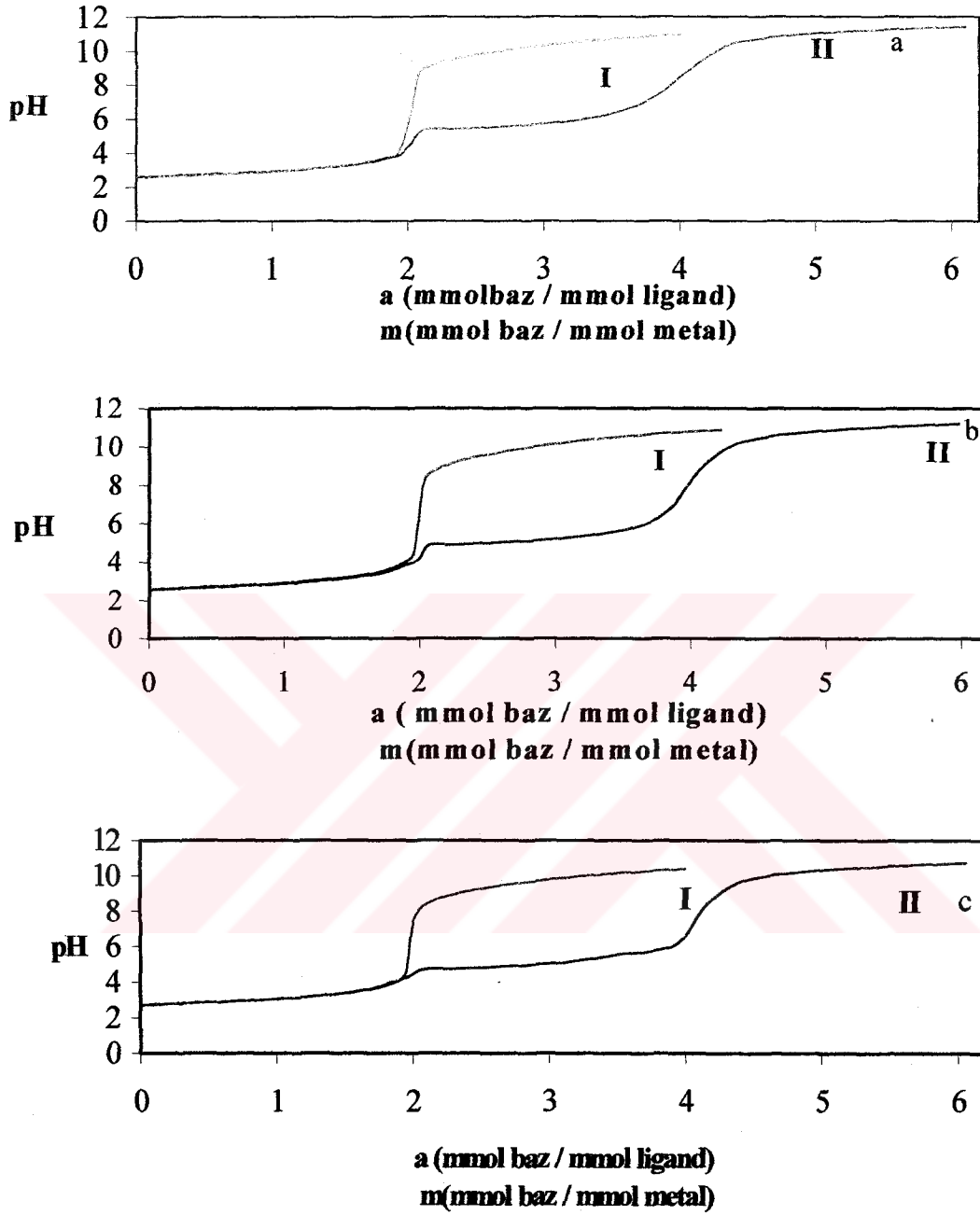
Sadece protonlanmış cyclen( $H_4L^{4+}$ ) içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonları, 0.1M KCl iyonik ortamında ve üç farklı sıcaklıkta (25C, 35C ve 45C) gerçekleştirildi. Farklı derişimlerdeki Ni(II) iyonu içeren çözeltilere (25C için  $1.25 \times 10^{-3}M$ ,  $1.04 \times 10^{-3}M$ ,  $1.33 \times 10^{-3}M$  35C için  $1.33 \times 10^{-3}M$ ,  $1.14 \times 10^{-3}M$ ,  $9.51 \times 10^{-4}M$  ve 45C için  $9.51 \times 10^{-4}M$ ,  $9.32 \times 10^{-4}M$ ,  $1.31 \times 10^{-3}M$ ) Ni(II):protonlanmış cyclen mol oranı (1:1) olacak şekilde protonlanmış cyclen ilave edilerek çözeltilerin  $I=0.1M$  KCl iyonik ortamında ve aynı sıcaklıklarda potansiyometrik titrasyonları yapıldı. (Şekil 4.3.1-1a , b ve c) (1:1) Potansiyometrik titrasyon eğrilerine bakıldığında, tek başına ligandın potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası  $a=2.0$ 'da gözlemlendi. Ni(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrilerinde ise  $m=2.0-m=4.0$  olmak üzere iki dönüm noktası gözlemlendi. Ancak deneyler sırasında beklenildiğinde,  $m=2.0-4.0$  aralığında koordinasyon iyonunun oluşumu çok yavaş olduğu için pH değerlerinde sürekli olarak düşme gözlemlendi (Ni (II) iyonunun hidrolizi  $pH=7.5$ 'den itibaren başladığı için bu aşamada hidroliz düşünülmedi.(Ek-2)). Bu nedenle her pH ölçümü 20 dakikada bir yapıldı. Buna göre  $m=0.0-2.0$  aralığında (4.3.1-1) denge tepkimesine göre  $NiH_2L^{4+}$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve  $m=2.0-4.0$  aralığında ise (4.3.1-2) denge tepkimesine göre  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluşumu düşünülebilir.





(4.3.1-1) denge tepkimesine göre oluşan  $NiH_2L^{4+}$  koordinasyon iyonunun denge sabiti, (1:1) mol oranında Ni(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonunda 25C için  $pH=2.76-3.63$  aralığında  $m=0.25-1.78$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 59 pH değeri, 35C için  $pH=2.72-3.53$  aralığında  $m=0.17-1.74$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 45 pH değeri ve 45C için  $pH=2.71-3.50$  aralığında  $m=0.20-1.80$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 38 pH değeri Ek-7'de açıklandığı gibi gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra Ek.9.1'deki (9.1-6) eşitliğinden hesaplandı.

Ayrıca (1:1) mol oranında Ni(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.3.1-2) denge tepkimesine göre oluşan  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun denge sabiti,  $K_1''$ , 25C için  $pH=5.31-6.45$  aralığında  $m=2.10-3.54$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 35 pH değeri, 35C için  $pH=5.09-6.34$  aralığında  $m=2.06-3.58$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 32 pH değeri ve 45C için  $pH=4.41-5.59$  aralığında  $m=2.09-3.58$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 29 pH değeri için gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra ilgili eşitliklere yerleştirilerek Ek-9'daki (9.1-14) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan  $K_1'$  ve  $K_1''$  değerleri Ek.9'deki (9.1-17) eşitliğinde yerine konularak  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $K_{f1}$  belirlendi. Bulunan sonuçlar çizelge (4.3.1-1)'de verilmiştir.



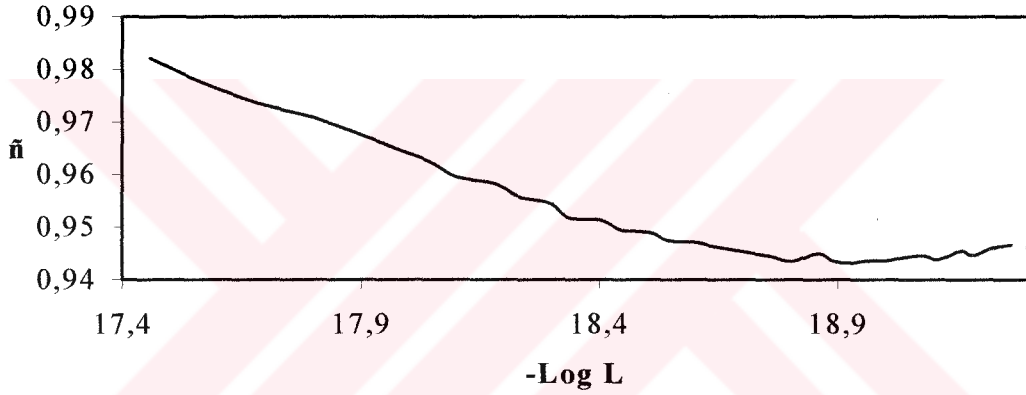
**Şekil 4.3.1-1** Protonlanmış cyclen( $H_4L^{4+}$ ) ve 1:1 mol oranında Ni(II) : protonlanmış cyclen içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (a: 25C, b: 35C ve c: 45C).

**I.** Sadece protonlanmış cyclen ( $T_L = 1.25 \times 10^{-3} M$ ).

**II.** (1:1) mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclen ( $T_{Ni} = T_L = 1.25 \times 10^{-3} M$ ).

### Nikel (II) ve Cyclenin Koordinasyon İyonunun Oluşum Eğrisi

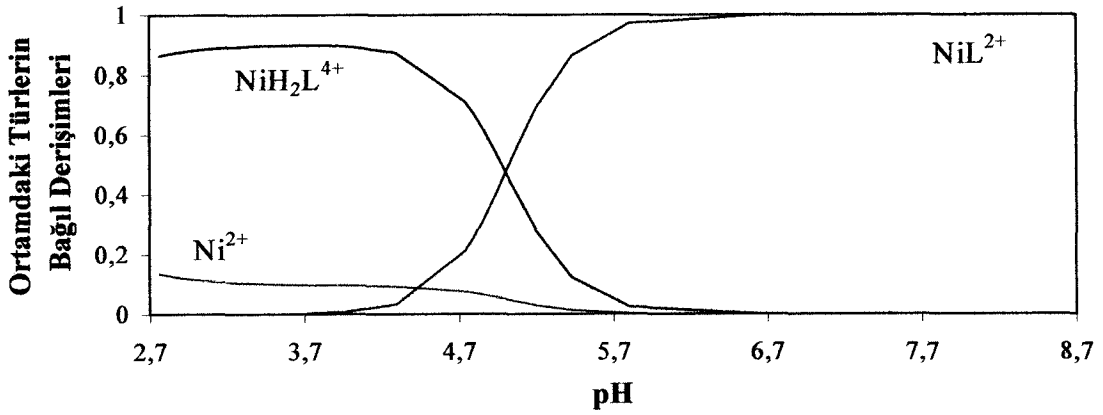
Apsis (x) ekseninde  $-\log L$  değerlerinin, ordinat (y) ekseninde metal iyonu başına bağlanan ligand sayısının ( $\bar{n}$ ) grafiğe geçirilmesi ile elde edilen oluşum eğrisi Şekil (4.3.1-2)'de (1:1) mol oranındaki Ni(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonu için çizildiğinde  $\bar{n}$  değerinin 0.98 kadar yükseldiği gözlemlendi. Bu nedenle 1 mol cyclenin Ni(II) iyonuna bağlanabildiği; yani  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluştuğu düşünülebilir. (Bir sıcaklık değerinin oluşum eğrisi şekil 4.3.1-2'de gösterilmiştir.)



Şekil 4.3.1-2 1:1 mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltide koordinasyon iyonunun oluşum eğrisi (45C,  $T_{Ni} = T_L = 9.51 \times 10^{-4}M$ ).

### Dağılım Diyagramı

Apsis ekseninde pH değerleri ordinat ekseninde  $\alpha_0$  ( $[Ni^{2+}]/T_{Ni}$ ),  $\alpha_1$  ( $[NiH_2L^{4+}]/T_{Ni}$ ) ve  $\alpha_2$  ( $[NiL^{2+}]/T_{Ni}$ ) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen dağılım eğrileri Şekil (4.3.1-3)'de gösterilmektedir (Birbirine benzer olmaları nedeni ile tek bir sıcaklık için dağılım diyagramı şekil 4.3.1-3'de gösterilmiştir.).



**Şekil 4.3.1-3** 1:1 mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclen içeren çözeltide ortamda bulunan türlerin bağıl derişimleri (45C,  $T_{Ni} = T_L = 9.51 \times 10^{-4} M$ ).

## b) Spektroskopik Yöntem

### Spektra ve Job Diyagramı

Şekil (4.3.1-1)'de(1:1) mol oranında Ni(II) ve protonlanmış cyclen içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonundan  $pH=5.31-6.45$  aralığında  $NiL^{2+}$  yapısında koordinasyon iyonunun oluştuğu bu bölümde açıklanmıştır.

Job diyagramının çiziminden önce  $3.63 \times 10^{-3} M$  derişimindeki sadece Ni(II) iyonlarını içeren çözeltinin ve  $3.63 \times 10^{-3} M$  derişimindeki sadece protonlanmış cyclen içeren çözeltinin, 0.1M KCl iyonik ortamında  $pH=6.10$ 'de spektrumu alındı. Daha sonra (1:1) mol oranındaki ( $T_{Ni}=3.63 \times 10^{-3} M$  ve  $T_L=3.63 \times 10^{-3} M$ ) Ni(II) ve protonlanmış cyclen içeren çözeltinin de yine aynı pH'da spektrumu alındı (Şekil 4.3.1-4). Spektrumuna bakıldığında 500-600nm dalga boyları arasında Ni(II) iyonlarının ve protonlanmış cyclenin elektromanyetik radyasyonu absorplamadığı halde Ni(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltinin aynı dalga boylarında elektromanyetik radyasyonu absorpladığı gözlemlendi.

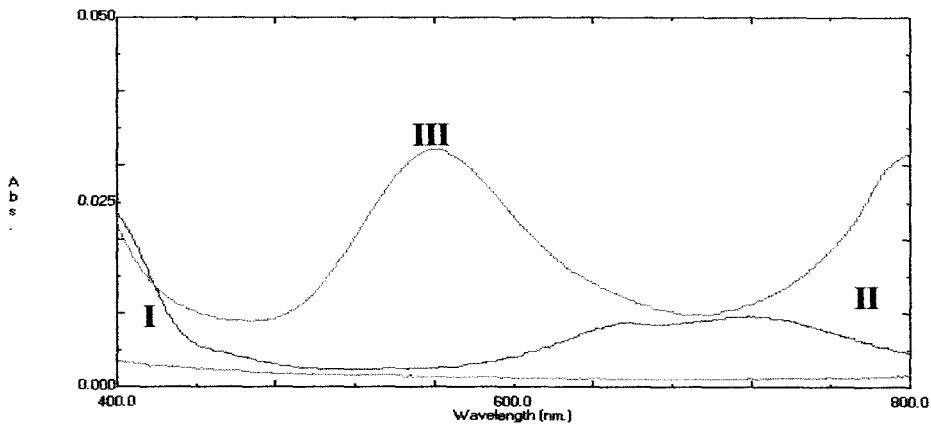
Job Yöntemi ile grafik çizilebilmesi için hazırlanan çözeltilerde  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluşumu sırasında dengeye ulaşmada bazı problemlerle karşılaşıldı.  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluşumu oldukça yavaş gerçekleşmekte olup bazı kaynaklara göre dengeye ulaşmasının 4 hafta kadar devam ettiği

belirtilmektedir(Thöm ve Hancock 1985). Koordinasyon iyonunun oluşumunun devam etmesi nedeniyle ortama sürekli olarak ligandan  $H^+$  iyonları geçmekte; bu da pH'nın düşmesine neden olmaktadır. Ni(II):protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde pH ayarlamaları tam olarak yapılamadığından Job diyagramı çizilememiştir.

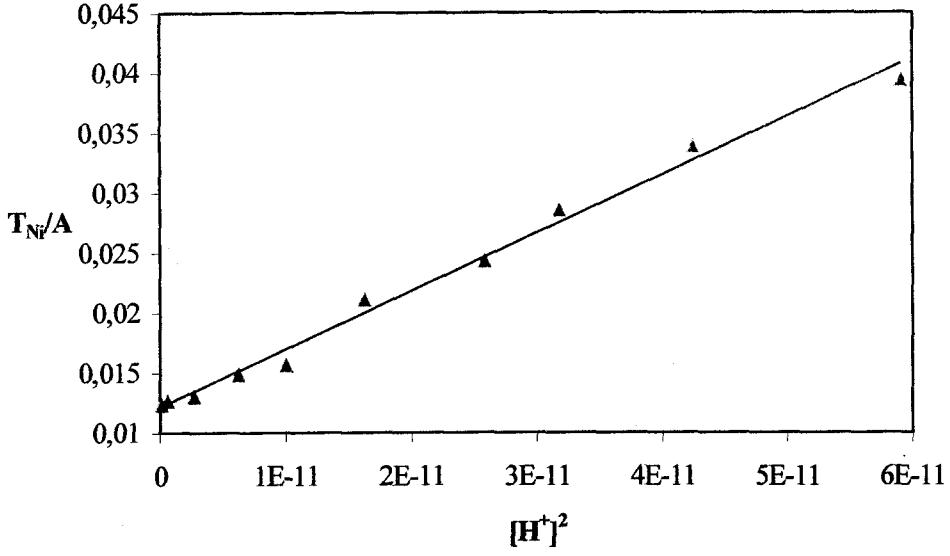
### Spektroskopik Yöntem ile Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

Farklı derişimlerdeki Ni(II) iyonu içeren çözeltilere Ni(II):protonlanmış cyclen mol oranları (1:1) olacak şekilde protonlanmış cyclen ilave edilen çözeltilerin  $T=25C$ ,  $35C$ ,  $45C$  ve  $I=0.1M$  KCl iyonik ortamında kapalı bir sistem içerisinde NaOH ilavesinden sonra 20 dakika bekleyerek pH ölçümleri yapıldı ve her pH değerine karşılık  $562\text{ nm}$ 'de  $A$ (absorbans) değerleri okundu.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinde  $m=2.0$ 'den sonraki pH değerlerinde yapılan bu işlem sonunda elde edilen değerler ile  $A/T_{Ni}$ 'ye karşı  $[H^+]^2$  grafiğe geçirildi. Grafikteki doğrunun eğimiden (Ek.9'deki Eşitlik 9.2-4'ün değerinin Eşitlik 9.2-3'de yerleştirilmesi ile) Ek 9.1'deki (9.1-10) denge tepkimesinin denge sabiti olan  $K_1''$  değeri hesaplandı.  $K_1''$  değerlerinin ortalaması alınarak potansiyometrik yöntem ile belirlenen diğer sabitlerle beraber (9.1-17) eşitliğinde yerine konulduğunda  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $K_{f1}$  spektroskopik yöntem ile de belirlenmiş olur.



**Şekil 4.3.1-4** Sadece protonlanmış cyclen (I), sadece Ni(II) iyonu (II) ve 1:1mol oranında Ni(II):protonlanmış cyclen (III) içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrası (pH=6.10).



Şekil 4.3.1-5 Ni(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde 35C'de  $\lambda=562$  nm'de ölçülen pH ve absorbans değerlerinden hesaplanan  $[H^+]^2$  karşı  $T_{Ni}/A$  değerleri.

Çizelge 4.3.1-1 0.1 M KCl ortamında Ni(II) iyonu ve protonlanmış cyclen içeren çözeltilerde potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlenen denge ve kararlılık sabiti değerleri.

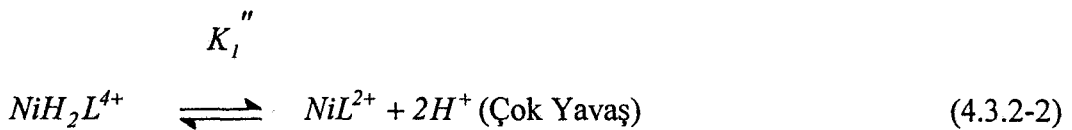
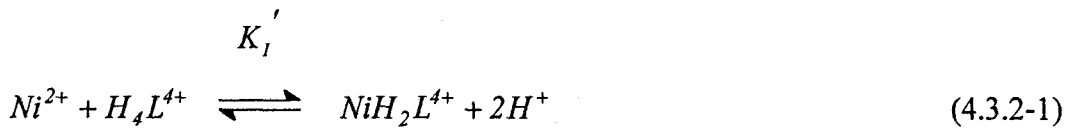
Potansiyometrik Yöntem			Spektroskopik Yöntem		
Sıcaklık (C)	Log $K_1$	Log $K_{11}$	Log $K_{f1}$	Log $K_{11}$	Log $K_{f1}$
25	0.50	-11.49	15.03	-11.12	15.40
35	0.27	-10.96	14.76	-10.52	15.20
45	-0.62	-10.01	14.32	-9.16	15.17

### 4.3.2 Nikel(II) İyonunun Cyclam ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

#### a) Potansiyometrik Yöntem

#### Potansiyometrik Yöntem ile Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

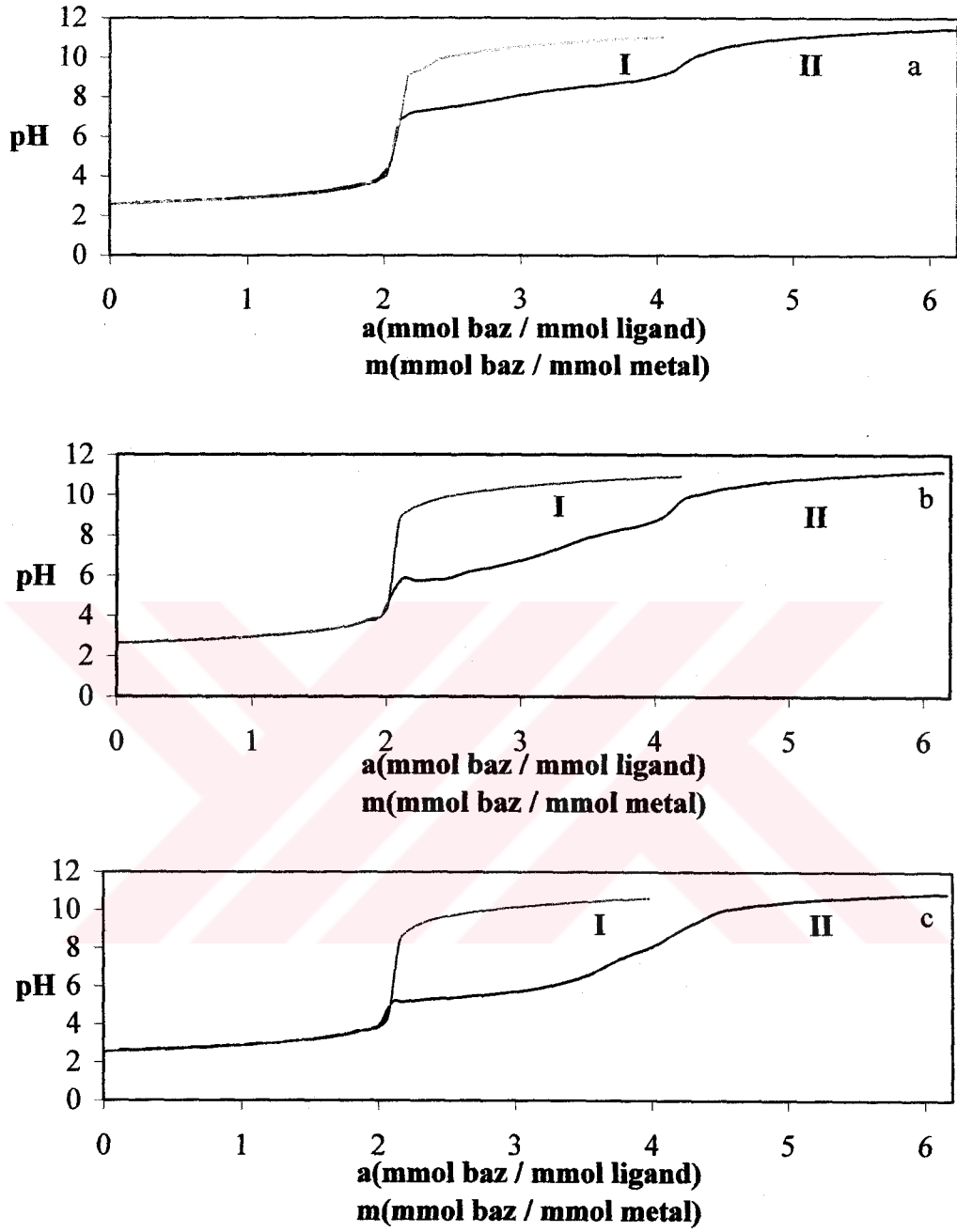
Sadece protonlanmış cyclam( $H_4L^{4+}$ ) içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonları, 0.1M KCl iyonik ortamında ve üç farklı sıcaklıkta(25C, 35C ve 45C) gerçekleştirildi. Farklı derişimlerdeki Ni(II) iyonu içeren çözeltilere (25C için  $1.34 \times 10^{-3}M$ ,  $1.22 \times 10^{-3}M$ ,  $1.02 \times 10^{-3}M$ , 35C için  $1.25 \times 10^{-3}M$ ,  $1.18 \times 10^{-3}M$  ve 45C için  $1.21 \times 10^{-3}M$ ,  $1.22 \times 10^{-3}M$ ,  $1.08 \times 10^{-3}M$ ) Ni(II):protonlanmış cyclam mol oranı (1:1) olacak şekilde protonlanmış cyclam ilave edilerek çözeltilerin I=0.1M KCl iyonik ortamında ve farklı sıcaklıklarda potansiyometrik titrasyonları yapıldı. ( Şekil 4.3.2-1a, b ve c) (1:1) potansiyometrik titrasyon eğrilerine bakıldığında, tek başına ligandın potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası  $a=2.0$ 'de gözlemlendi. Ni(II):protonlanmış cyclam içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrilerinde ise  $m=2.0$  ve  $m=4.0$  olmak üzere iki dönüm noktası gözlemlendi. Ancak deneyler sırasında beklenildiğinde,  $m=2.0-4.0$  aralığında koordinasyon iyonunun oluşumu çok yavaş olduğu için pH değerlerinde sürekli olarak düşme gözlemlendi. (Ni(II) iyonunun hidrolizi  $pH=7.5$ 'den başladığı için bu aşamada hidroliz düşünülmedi.) Bu nedenle her pH ölçümü 20 dakikada bir yapıldı. Buna göre  $m=0.0-2.0$  aralığında (4.3.2-1) denge tepkimesine göre  $NiH_2L^{4+}$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve  $m=2.0-4.0$  aralığında ise (4.3.2-2) denge tepkimesine göre  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluşumu düşünülebilir.



(4.3.2-1) denge tepkimesine göre oluşan  $\text{NiH}_2\text{L}^{4+}$  koordinasyon iyonunun denge sabiti,  $K_1'$ , (1:1) mol oranında Ni(II):protonlanmış cyclam içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonunda 25C için  $\text{pH}=2.74-3.90$  aralığında  $m=0.10-1.89$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 45 pH değerine, 35C için  $\text{pH}=2.73-3.91$  aralığında  $m=0.10-1.83$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 36 pH değerine ve 45C için  $\text{pH}=2.71-3.89$  aralığında  $m=0.07-1.83$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 38 pH değerine Ek-7'de açıklandığı gibi gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra Ek.9.1'deki (9.1-6) eşitliğinden hesaplandı.

Ayrıca (1:1) mol oranında Ni(II):protonlanmış cyclam içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.3.2-2) denge tepkimesine göre oluşan  $\text{NiL}^{2+}$  koordinasyon iyonunun denge sabiti,  $K_1''$ , 25C için  $\text{pH}=6.71-8.63$  aralığında  $m=2.13-3.63$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 62 pH değerine, 35C için  $\text{pH}=5.81-8.17$  aralığında  $m=2.12-3.56$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 33 pH değerine ve 45C için  $\text{pH}=5.43-7.69$  aralığında  $m=2.18-3.54$  tampon bölgesi için ölçülen toplam 41 pH değerine gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra ilgili eşitliklere yerleştirilerek Ek-9'daki (9.1-14) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan  $K_1'$  ve  $K_1''$  değerleri Ek.9'deki (9.1-17) eşitliğinde yerine konularak  $\text{NiL}^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $K_f$ , belirlendi. Bulunan sonuçlar çizelge (4.3.2-1)'de verilmiştir.





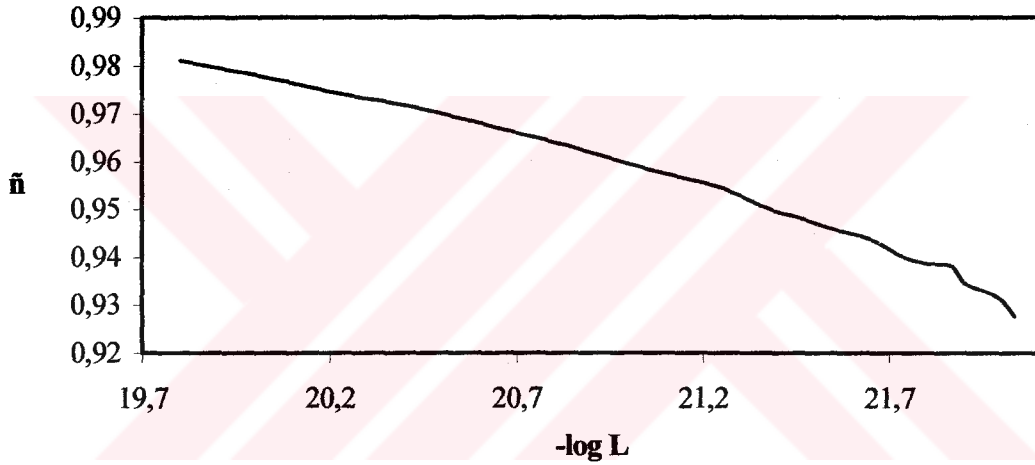
**Şekil 4.3.2-1** Protonlanmış cyclam( $H_4L^{4+}$ ) ve 1:1 mol oranında Ni(II) : protonlanmış cyclam içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (a:25C, b:35C ve c:45C).

I. Sadece protonlanmış cyclam ( $T_L = 1.02 \times 10^{-3} M$ ).

II. (1:1) mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclam ( $T_{Ni} = T_L = 1.02 \times 10^{-3} M$ ).

### Nikel (II) ve Cyclamın Koordinasyon İyonunun Oluşum Eğrisi

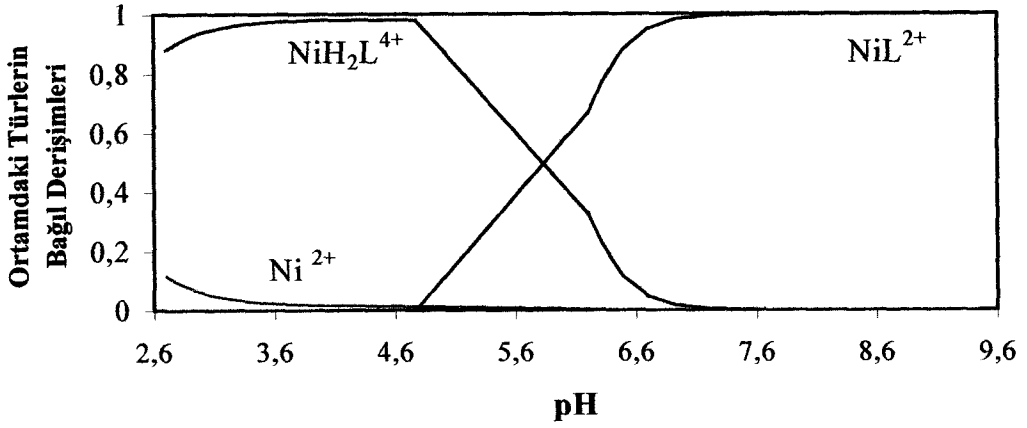
Apsis (x) ekseninde  $-\log L$  değerlerinin, ordinat (y) ekseninde metal iyonu başına bağlanan ligand sayısının ( $\bar{n}$ ) grafiğe geçirilmesi ile elde edilen oluşum eğrisi Şekil (4.3.2-2)'de (1:1) mol oranındaki Ni(II):protonlanmış cyclam içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonu için çizildiğinde;  $\bar{n}$  değerinin 0.98'e kadar yükseldiği gözlemlendi (Ek-11). Bu nedenle 1 mol cyclamın Ni(II) iyonuna bağlanabildiği; yani  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluştuğu düşünülebilir (Birbirine benzer olmaları nedeni ile tek bir sıcaklık değerinin oluşum eğrisi şekil 4.3.2-2'de gösterilmiştir.).



**Şekil 4.3.2-2** 1:1 mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltide koordinasyon iyonunun oluşum eğrisi ( 25C,  $T_{Ni} = T_L = 1.35 \times 10^{-3} M$  ).

### Dağılım Diyagramı

Apsis ekseninde pH değerleri ordinat ekseninde  $\alpha_0$  ( $[Ni^{2+}]/T_{Ni}$ ),  $\alpha_1$  ( $[NiH_2L^{4+}]/T_{Ni}$ ) ve  $\alpha_2$  ( $[NiL^{2+}]/T_{Ni}$ ) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen dağılım eğrileri Şekil (4.3.2-3)'de gösterilmektedir (Birbirine benzer olmaları nedeni ile tek bir sıcaklık için dağılım diyagramı şekil 4.3.2-3'de gösterilmiştir.).



Şekil 4.3.2-3 1:1 mol oranında Ni(II): protonlanmış cyclam içeren çözeltide ortamda bulunan türlerin bağıl derişimleri (35C,  $T_{Ni} = T_L = 1.18 \times 10^{-3}$  M).

## b) Spektroskopik Yöntem

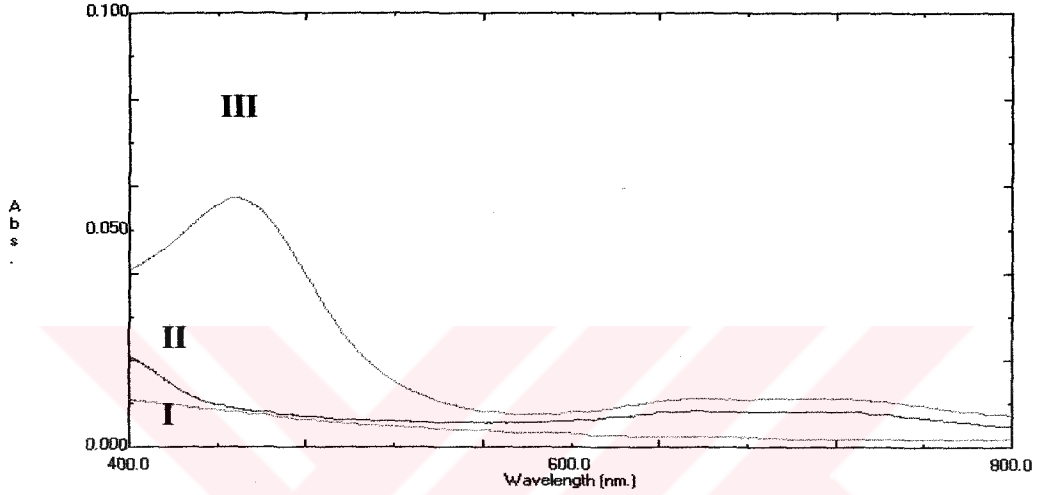
### Spektra ve Job Diyagramı

Şekil (4.3.2-1)'de (1:1) mol oranında Ni(II) ve protonlanmış cyclam içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonundan pH=6.71-8.63 aralığında  $NiL^{2+}$  yapısında koordinasyon iyonunun olduğu bu bölümde açıklanmıştır.

Job diyagramının çiziminden önce  $3.70 \times 10^{-3}$  M derişimde sadece Ni(II) iyonlarını içeren çözeltinin ve  $3.70 \times 10^{-3}$  M derişimindeki sadece protonlanmış cyclam içeren çözeltinin, 0.1M KCl iyonik ortamında pH=6.80'de spektrumları alındı. Daha sonra (1:1) mol oranındaki ( $T_{Ni} = 3.63 \times 10^{-3}$  M ve  $T_L = 3.63 \times 10^{-3}$  M) Ni(II) ve protonlanmış cyclam içeren çözeltinin de yine aynı pH'da spektrumu alındı (Şekil 4.3.2-4). Spektrumlara bakıldığında 440-500nm dalga boyları arasında Ni(II) iyonlarının ve protonlanmış cyclamın elektromanyetik radyasyonu absorplamadığı halde Ni(II):protonlanmış cyclam içeren çözeltinin aynı dalga boyu aralığında elektromanyetik radyasyonu absorpladığı gözlemlendi.

Ancak Job Yöntemi ile grafik çizilebilmek için hazırlanan çözeltilerde,  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluşumu sırasında dengeye ulaşmada bazı problemlerle karşılaşıldı.  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun oluşumu oldukça yavaş gerçekleşmekte olup

bazı kaynaklara göre dengeye ulaşmasının 2 yıl kadar devam ettiği belirtilmektedir(Evers ve Hancock 1989). Koordinasyon iyonunun oluşumunun devam etmesi nedeniyle ortama sürekli olarak liganddan  $H^+$  iyonları geçmekte; bu da pH'nın düşmesine neden olmaktadır. pH ayarlamaları tam olarak yapılamadığından Job diyagramı çizilememiştir. Ayrıca spektroskopik olarak kararlılık sabiti de belirlenememiştir.



Şekil 4.3.2-4 Sadece protonlanmış cyclam (I), sadece Ni(II) iyonu (II) ve 1:1 mol oranında Ni(II):protonlanmış cyclam (III) içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrası (pH=6.80).

Çizelge 4.3.2-1 0.1 M KCl ortamında Ni(II) iyonu ve protonlanmış cyclam içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen denge ve kararlılık sabiti değerleri.

Potansiyometrik Yöntem			
Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	Log $K_1$	Log $K_{11}$	Log $K_{11}$
25	-0.51	-13.60	14.11
35	-1.09	-12.10	14.03
45	-1.07	-11.28	13.95

#### 4.4 Termodinamik Parametreler

Serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) değerleri üç farklı sıcaklık için Gibbs-Helmholtz eşitliğinden ( $d \log K_p / dT = \Delta H^0 / 2.303RT^2$ ) faydalanılarak hesaplandı.

Toplam serbest enerji değişimi ile kararlılık sabiti arasında (4.4-1) eşitliği yazılabilir.

$$\Delta G = -RT \ln K_f \quad (4.4-1)$$

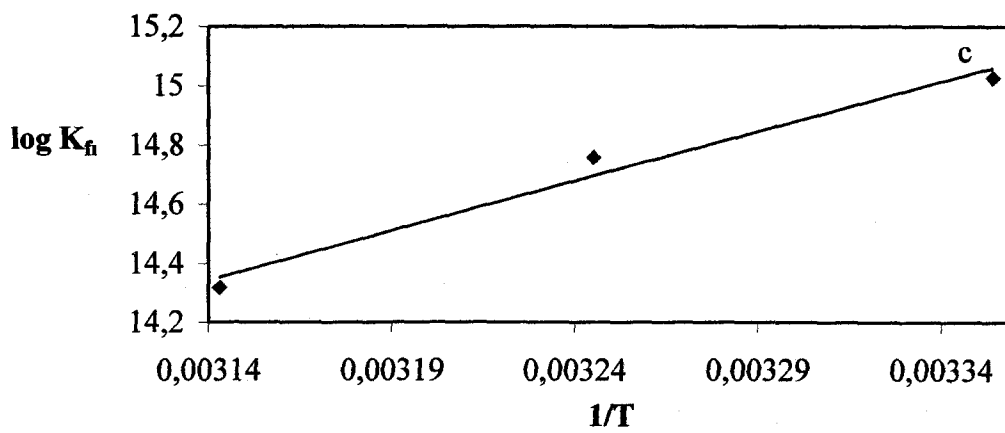
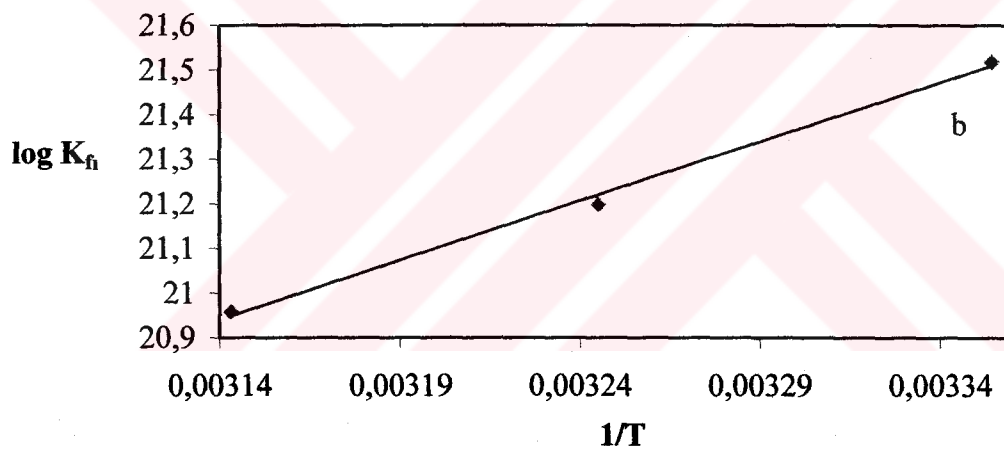
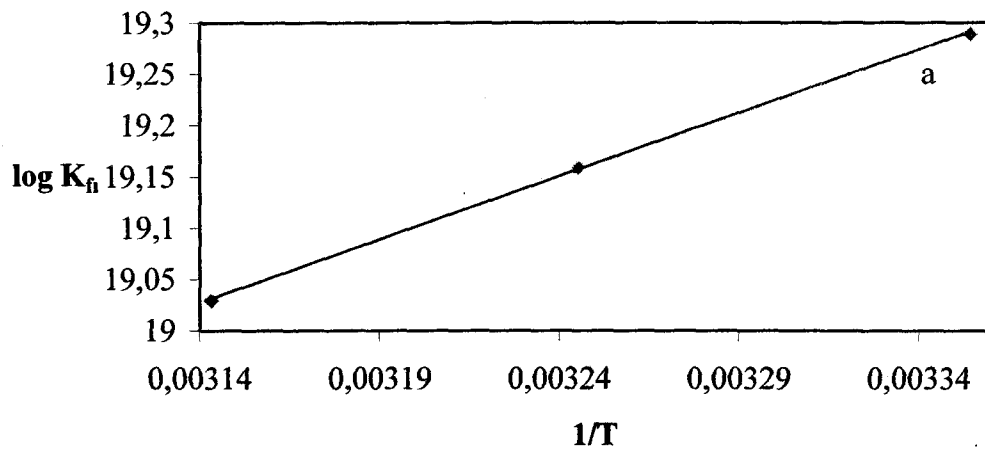
Farklı sıcaklıklarda hesaplanan  $\log K_f$  değerlerine karşı  $1/T$  değerleri grafiğe geğirildiğinde elde edilen doğru, bize  $\Delta H$  değerinin farklı sıcaklıklarda sabit olduğunu gösterir. Bu doğrunun eğiminden  $\Delta H$  değerleri hesaplandı.

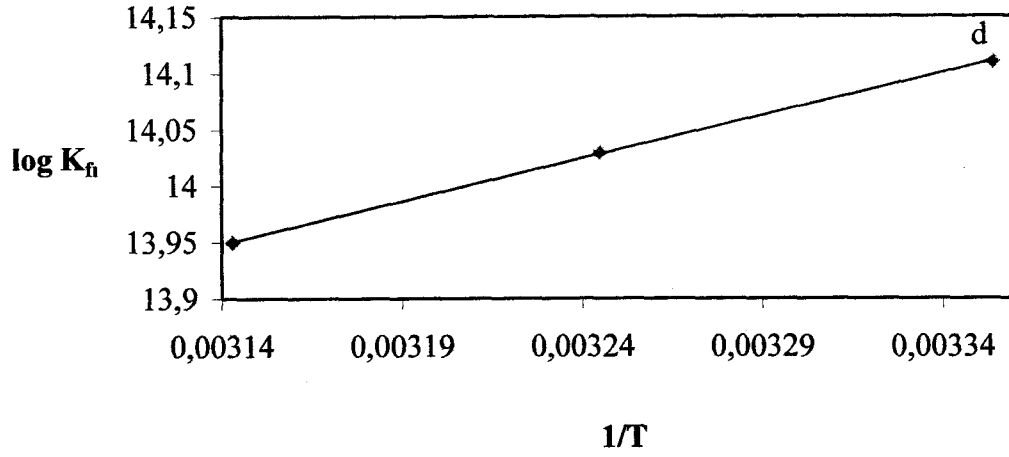
$$Eğim = -\Delta H / 1.987 \times 2.303 \quad (4.4-2)$$

Üç farklı sıcaklık için entropi değişimleri ise (4.4-3) eşitliğinden hesaplandı.

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad (4.4-3)$$

1:1 mol oranlarındaki Cu(II) : cyclen, Cu(II) : cyclam, Ni(II) : cyclen ve Ni(II) : cyclam sistemleri için  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri çizelge 4.4-1'de yer almaktadır.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$ 'nin literatür değerleri ise Ek-5'de verilmiştir.





**Şekil 4.4-1** 1/T'ye karşı 1:1 mol oranındaki M(II):H<sub>4</sub>L<sup>4+</sup> sistemlerinin potansiyometrik yöntem ile elde edilen log K<sub>f</sub> değerleri.

- Cu(II):protonlanmış cyclen sistemi için.
- Cu(II):protonlanmış cyclam sistemi için.
- Ni(II):protonlanmış cyclen sistemi için.
- Ni(II):protonlanmış cyclam sistemi için.

**Çizelge 4.4-1** Termodinamik Parametreler.

Sıcaklık	-ΔG	-ΔH	+ΔS	-ΔG	-ΔH	+ΔS
	kcal/mol	kcal/mol	cal/K.mol	kcal/mol	kcal/mol	cal/K.mol
	<b>Cu(II):cyclen sistemi</b>			<b>Cu(II):cyclam sistemi</b>		
25C	26.31	5.64	69.34	29.36	12.16	57.68
35C	27.01		69.36	29.89		57.53
45C	27.70		69.34	30.51		57.68
	<b>Ni(II):cyclen sistemi</b>			<b>Ni(II):cyclam sistemi</b>		
25C	20.50	15.35	17.27	19.25	3.47	52.93
35C	20.81		17.72	19.78		52.93
45C	20.84		17.26	20.30		52.92

## BÖLÜM 5 TARTIŞMA

### a) Cyclen ve Cyclamın Protonlanma Sabitlerinin Değerlendirilmesi

Bu araştırmada önce tetraazamakrosiklik türevleri olan cyclen ve cyclamın protonlanma sabitleri potansiyometrik yöntem ile belirlendi. Cyclen ve cyclam dört azot atomuna sahip olduğundan dört tane protonlanma sabiti mevcuttur. Cyclenin ikinci protonlanma sabiti,  $\log K_{HL}$  ve üçüncü protonlanma sabiti,  $\log K_{H_2L}$  üç farklı sıcaklıkta (25C, 35C, 45C) ve 0.1M KCl iyonik ortamında belirlendi. Cyclamda ise sadece ikinci protonlanma sabiti,  $\log K_{HL}$  yine üç farklı sıcaklıkta (25C, 35C, 45C) ve 0.1M KCl iyonik ortamında belirlendi. Cyclenin 0.1 M iyonik ortamında ikinci protonlanma sabiti değeri,  $\log K_{HL}$  25C'da 9.92, 35C'da 9.69 ve 45C'da 9.41 olarak bulunmuştur. Yine 0.1 M iyonik ortamında cyclenin üçüncü protonlanma sabiti,  $\log K_{H_2L}$  ise 25C'da 2.47, 35C'da 2.35 ve 45C'da 2.33 olarak bulunmuştur. Cyclamın ise hesaplanan ikinci protonlanma sabiti değerleri,  $\log K_{HL}$  25C'da 10.42, 35C'da 10.03 ve 45C'da 9.69'dur. Bu çalışmada belirlenen bu sabitlerin, Ek-3'de verilen literatür değerleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Hancock ve arkadaşları 1988 yılında cyclenin ikinci protonlanma sabiti değerini 25C ve 0.1M iyonik ortamında  $\log K_{HL}=9.6$  ve üçüncü protonlanma sabiti değerini ise,  $\log K_{H_2L}=1.5$  olarak belirlemişlerdir. Ek-3'de cyclenin üçüncü ve dördüncü protonlanma sabiti değerleri birçok araştırmacı tarafından  $< 2$  veya  $< 1$  şeklinde ifade edilmiştir. Cyclamın belirlenen ikinci protonlanma sabiti değerini, 25C ve 0.1M iyonik ortamında Hinz ve arkadaşları, 1974 yılında 10.24, Thöm ve arkadaşları 10.23, Bianchi ve arkadaşları 1991'de 9.6 ve Motekaitis ve arkadaşları 1996'da 10.19 olarak bulmuşlardır. Bu değerler bizim bulduğumuz değerler ile uyum içindedir.

Cyclamın üçüncü ve dördüncü protonlanma sabiti değerlerini, birçok araştırmacı yaklaşık değerler verirken bazıları da  $< 2$  şeklinde ifade etmişlerdir. Bazı araştırmacılar ise dört protonlanma sabiti değerini de belirlemişlerdir. Bu araştırmacılardan Bianchi ve arkadaşları, 1991 yılında 25C ve 0.1 M iyonik ortamında birinci protonlanma sabiti değerini,  $\log K_L=11.6$ , ikinci protonlanma sabiti değerini,  $\log K_{HL}=9.6$ , üçüncü



protonlanma sabiti değerini,  $\log K_{H_2L} = 3.6$  ve dördüncü protonlanma sabiti değerini,  $\log K_{H_3L} = 2.6$  olarak belirlemişlerdir.

Cyclen ve cyclamın birinci protonlanma sabiti değerleri bu çalışmada belirlenemedi. Her iki ligandın birinci protonlanma sabitinin hesaplanmasında kullanılacak olan pH değerleri ~ 11 civarındadır. Bu çalışmada kullandığımız kombine cam elektrot da pH=10'un üzerindeki pH değerlerinde, bölüm 3.2'de açıklandığı gibi alkali hatası meydana gelmektedir. Bu nedenle bu çalışmada gerekli eşitliklerde kullanılmak üzere literatür değerlerinden yararlanıldı.

Diğer siklik aminler gibi protonlanmış cyclen ve protonlanmış cyclamın Şekil 4.1.1-1'deki potansiyometrik titrasyon eğrisinde a=2'de keskin bir dönüm noktası vardır. a=0-2 aralığında ortamda  $H_4L^{4+}$ , sırasıyla iki proton kaybeder ve a=2'de  $H_2L^{2+}$  formu oluşur. Protonlanmış cyclen ve protonlanmış cyclamın Şekil 4.1.3-1 ve Şekil 4.1.3-2'deki dağılım eğrileri incelendiğinde çok geniş pH aralığında (cyclen için pH=3.80-7.65 ve cyclam için pH=5.55-8.80)  $H_2L^{2+}$  formunda oldukları görülmektedir. İki azot atomunda hidrojen iyonu bulunduran  $H_2L^{2+}$  türündeki bu ligandlarda, hidrojen iyonları elektriksel itmeyi en aza indirecek şekilde en uzak azot atomundaki hidrojenlerdir. Nava ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada cyclamdaki iki hidrojen iyonunun birbirine karşı pozisyonlardaki en uzak atomlara yerleştiği belirtilmiştir. Buna karşılık hidrojen iyonlarının komşu azot atomları ile hidrojen bağı oluşturdukları ispatlanmıştır (Michelson ve ark. 1978b). Hidrojen bağının oluşması ile beş ve altı üyeli halkalar oluşur. Hidrojen bağları diprotonlanmış türlere ( $H_2L^{2+}$ ) ekstra bir kararlılık sağlar ve  $H_2L^{2+}$  türü ligandan protonların ayrılması güçleşir. Potansiyometrik titrasyon eğrisinde (Şekil 4.1.1-1) a=2-4 aralığında pH değerleri bu nedenle çok yüksektir. Bu davranış  $H_2L^{2+}$  türü ligandın zayıf asidik karakter taşımasına neden olur. Dolayısıyla a=2-4 aralığında  $H_2L^{2+}$  türü ligandan protonların ayrılması ile oluşan  $HL^+$  ve L formundaki ligandlar kuvvetli bazik karakter taşırlar.  $HL^+$  ve L formundaki ligandların kuvvetli bazik karakter taşıması bunların protonlanma tepkimelerine ait denge sabiti değerlerinin de büyük olmasına neden olur. (L türü ligandın birinci protonlanma sabiti cyclen için  $\log K_L = 11.32$ , cyclam için ise  $\log K_L = 11.6$ 'dır.)

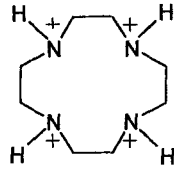
Tetraazamakrosikliklerin bazikliği, komşu azot atomlarını bağlayan hidrokarbon zincirinin uzunluğuna büyük ölçüde bağlıdır. Çünkü halka büyüklüğündeki küçük bir artış ane- $N_4$ 'lerin diprotonlanmış türlerinde molekül içi hidrojen bağının oluşumunu

önemli ölçüde engeller. Bu nedenle siklik aminlerde hidrokarbon zincirinin uzunluğu arttıkça ligandların bazlık kuvveti artar. Buna göre cyclene göre daha uzun hidrokarbon zincirine sahip olan cyclamın daha bazik olması beklenir. Elde edilen sonuçlar bunu doğrulamaktadır ( $\Sigma pK_{\text{baz}}$  cyclen 25C de için 26.01, 35C için 25.45, 45C için 24,95 ve  $\Sigma pK_{\text{baz}}$  cyclam 25C de için 28.22, 35C için 27.22, 45C için 26.40).

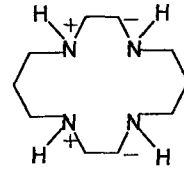
Yukarıdaki toplam protonlanma sabitleri veya çizelge 4.1.2-1'deki protonlanma sabitleri  $\log K_{\text{H}_3\text{L}}$ ,  $\log K_{\text{H}_2\text{L}}$ ,  $\log K_{\text{HL}}$  ve  $\log K_{\text{L}}$  ayrı ayrı incelendiğinde sıcaklık artışı ile protonlanma sabitlerinde belirgin bir düşüş gözlemlendi. Bu durum bize protonlanma basamaklarının ısı veren (ekzotermik) olduğunu göstermektedir.

### **b) Bakır(II) İyonunun Cyclen ve Cyclam İle Çalışmalarının Değerlendirilmesi**

Bu çalışmada bakır(II) iyonunun cyclen ve cyclam ile  $\text{ML}^{2+}$  türünde koordinasyon iyonu oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bakır(II) iyonu ile cyclenin oluşturduğu  $\text{ML}^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti  $\log K_{f_1}$ , potansiyometrik yöntem ile 25C'de 19.29, 35C'de 19.16, 45C'de 19.03 ve spektroskopik yöntem ile de 25C'de 20.26, 35C'de 20.00 ve 45C'de 19.84 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bakır(II) iyonu ile cyclamın oluşturduğu  $\text{ML}^{2+}$  türü koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $\log K_{f_1}$  ise, potansiyometrik yöntem ile 25C'de 21.52, 35C'de 21.20, 45C'de 20.96 ve spektroskopik yöntem ile de 25C'de 21.94, 35C'de 21.48 ve 45C'de 20.80 olarak hesaplanmıştır. Bakır(II) iyonun cyclen ve cyclam ile oluşturdukları koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitleri karşılaştırıldığında, cyclamın cyclenden daha kararlı koordinasyon iyonu oluşturduğu gözlemlenmiştir. Burada daha küçük halka büyüklüğüne sahip olan cyclenin, bakır(II) iyonunun yarıçapı nedeniyle çok daha kararlı koordinasyon iyonu oluşturması beklenir. Fakat Thöm ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda makrosiklik ligandların sahip olduğu değişik konformerler için M-N bağ uzunluğunun farklı olduğu ve koordinasyon iyon veya bileşiklerinde benimsenen konformerlerin oluşan koordinasyon iyon veya bileşiklerin kararlılığında etkili olduğu belirlenmiştir.



trans-I



trans-III

Yukarıda görülen şekillerde + ve - işaretleri, azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin yönlerini göstermektedir. Trans-I tipi oluşumda ortaklanmamış elektron çiftleri makrosiklinin aynı yönündedir. Bu tip konformerde metal iyon, düzlemin üzerinde yer alır. Alkan köprüleri ekseriyetle azotların bulunduğu düzleminin altında olduğu için ikinci aksiyel konuma başka bir ligandın yerleşmesi engellenmiştir. Dolayısıyla oktahedral yapı göstermezler. Buna karşılık trans-III konformerinde, ortaklanmamış elektron çiftleri düzlemin farklı taraflarına yönelirler. Makrosiklinin koordinasyonu çok sert bir yapı verir. Burada aksiyel konumlarının her ikisi de açıktır. Bu nedenle bu tür konformerde trans-oktahedral oluşumları bulunmuştur (Thöm ve ark. 1984). Daha önce yapılan çalışmalar cyclenin koordinasyon iyon veya bileşikleri için trans-I konformerinde gerilim enerjisinin düşük olduğunu, cyclamın koordinasyon iyon veya bileşiklerinde ise pek çok metal iyonu ile trans-III yapısında gerilim enerjisinin düşük olduğu belirlenmiştir. Çizilen yarıçap-gerilim enerjisi grafiklerinde, minimum enerjiye karşı gelen M-N bağ uzunluğunun, cyclenin trans-I konformerine sahip koordinasyon iyon veya bileşiklerinde  $2.11\text{\AA}$ , cyclamın ise trans-III konformerine sahip koordinasyon iyon veya bileşiklerinde  $2.05\text{\AA}$  olduğu saptanmıştır (Thöm ve ark. 1985). Bu da bize cyclen için trans-I konformerinin cyclamdaki trans-III konformerine göre metal iyon hacmini çok daha fazla tolere edebilir olduğunu gösterir. Bu nedenle literatürler incelendiğinde cyclenin koordinasyon iyon veya bileşiklerinde, daha büyük iyonik yarıçapa sahip metal iyonlarını tercih ettiği buna karşılık daha küçük iyonik yarıçapa sahip metal iyonları ile cyclamın çok daha kararlı koordinasyon iyon veya bileşikleri oluşturduğu görülür. Aynı zamanda cyclamın bakır(II) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon iyonunun kararlılığı cycleninkinden

büyüktür. Çünkü makrosiklik zincirin uzunluğunun artması makrosiklik ligandların bazlık kuvvetinin artmasına neden olmaktadır.

Bakır(II) iyonunun cyclen ve cyclam ile oluşturduğu koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitlerini belirlemek için yapılan potansiyometrik titrasyonlarda, her baz ilavesinden sonra pH okumaları 5 dakika ara ile yapılmıştır. Ancak bazı araştırmacılar bakır(II) iyonu ile cyclenin oluşturduğu koordinasyon iyonunu incelerken, kompleks oluşumunun dengeye gelmesi için bir hafta beklemişler ve 25C'da, 0.5M NaNO<sub>3</sub> iyonik ortamında kararlılık sabiti değerini,  $\log K_f=23.29$  bulmuşlardır(Thöm ve ark. 1985). Bir başka araştırma grubu ise bakır(II):cyclam koordinasyon iyonunun yapmış oldukları çalışmalarda, dengeye gelme süresi olarak bir gün beklediklerini ve 25 C'da, 0.1M iyonik ortamda kararlılık sabiti değerinin,  $\log K_f=28.1$  olduğunu belirtmişlerdir(Motekaitis ve ark. 1996). Bu nedenle bu çalışmada, Cu(II):cyclen koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti, literatür değerlerinden yaklaşık 4 logaritmik birim düşük bulunmuştur. Cu(II):cyclam koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ise literatür değerlerinden yaklaşık 5-7 logaritmik birim düşük bulunmuştur.

Sulu çözeltide, makrosiklik koordinasyon iyon veya bileşiklerinin büyük kararlılığı entropik ya da entalpik etkilere veya her ikisinin birleşimine dayandırılmaktadır( Gallori ve ark. 1980). Bu araştırma sonucunda bakır(II) iyonu ile cyclen ve cyclamın oluşturduğu koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitlerinde, sıcaklık artışı ile bir düşüş gözlenmiştir(Çizelge 4.4-1). Farklı sıcaklıklarda bulunan kararlılık sabiti değerlerinin 1/T'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafikten entalpi değişimi,  $\Delta H$  belirlendi. Cu(II):cyclen koordinasyon iyonunun oluşum tepkimesinin entalpi değişimi değeri, -5.6kcal/mol, Cu(II):cyclam koordinasyon iyonunun oluşum tepkimesinin entalpi değişimi değeri -12.16kcal/mol'dür. Bu sonuçlar koordinasyon iyonu oluşumunun ısı veren (ekzotermik) olduğunu göstermektedir. Bulunan entalpi değişimi değerlerinden ve farklı sıcaklıklarda bulunan kararlılık sabiti,  $\log K_f$  değerlerinden önce serbest enerji değişimi,  $\Delta G$  değeri belirlendi, daha sonra ise, her bir koordinasyon iyonu oluşumu tepkimesi için entropi değişimi,  $\Delta S$  bulundu. Entropi değişimi değerleri Cu(II):cyclen oluşum tepkimesi için yaklaşık 69,3 cal/mol.K, Cu(II):cyclam oluşum tepkimesi için ise yaklaşık 57.5cal/mol.K olarak bulunmuştur.

Entalpi değişimi değerlerinin küçük, entropi değişimi değerlerinin büyük olması, koordinasyon iyonu oluşumunun entropi kontrollü olduğunu göstermektedir(Çizelge

4.4-1). Yapılan çalışmalar bakır(II) iyonu ile cyclenin oluşturduğu kompleksin kristal yapısında beşli koordinasyonda olduğunu göstermiştir(Thöm ve ark. 1984, Bianchi ve ark. 1991). Oysaki bakır(II) iyonu ile cyclamın oluşturduğu koordinasyon iyonunda, oktahedral geometride aksiyel pozisyonlarda iki mol su tutulması olasıdır. Cyclen koordinasyon iyon veya bileşiklerinde, cyclam koordinasyon iyon veya bileşiklerine göre daha çok su molekülü kaybedilmesi nedeniyle entropi değişimi Cu(II):cyclen koordinasyon iyonunda daha büyük katkı yapar.

### c) Nikel(II) İyonunun Cyclen ve Cyclam ile Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Nikel(II) iyonunun cyclen ve cyclam ile  $ML^{2+}$  türünde koordinasyon iyonu oluşturduğu, bu çalışmada gözlenmiştir. Nikel(II) iyonu ile cyclenin oluşturduğu  $ML^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti  $\log K_f$ , potansiyometrik yöntem ile 25C'de 15.03, 35C'de 14.76, 45C'de 14.32 ve spektroskopik yöntem ile de 25C'de 15.40, 35C'de 15.20 ve 45C'de 15.17 olarak belirlenmiştir. Ayrıca nikel(II) iyonunun cyclam ile oluşturduğu  $ML^{2+}$  türü koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti  $\log K_f$  ise, potansiyometrik yöntem ile 25C'de 14.11, 35C'de 14.03 ve 45C'de 13.95 olarak hesaplanmıştır. Nikel(II) iyonunun cyclen ve cyclam ile oluşturduğu koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitleri karşılaştırıldığında cyclenin cyclamdan daha kararlı koordinasyon iyonu oluşturduğu gözlenmiştir.

Nikel(II) iyonu, oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşiklerinde farklı özellikler sergilemektedir. Nikel(II) iyonunun tetraazamakrosiklik ligandlar ile oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşiklerinde, yüksek spin-alçak spin oluşumlarının gözlendiği ve başlıca yüksek spin oluşumlarında, M-N bağ uzunluğunun  $2.1A^0$ , alçak spin oluşumlarında ise M-N bağ uzunluğunun  $1.9A^0$  olduğu belirlenmiştir(Fabbrizzi ve ark. 1980, Thöm ve Hancock 1985). Tetraazamakrosiklik ligandların nikel(II) iyonu ile koordinasyon iyon veya bileşikleri oluşumu tepkimesi kinetik olarak inerttir. Bu nedenle koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılıklarının belirlenmesinde özel zorluklar vardır. Hinz ve Margerum nikel(II) iyonu için cyclam ile siyanür iyonu arasındaki yarıştan yararlanarak kararlılık sabitini belirlemişler ve 25C'de 0.1M iyonik ortamında kararlık sabiti değerini,  $\log K_f = 22.2$  bulmuşlardır(Hinz ve Margerum 1974a). Thöm ve Hancock ise nikel(II):cyclen

sisteminde koordinasyon iyonu oluşumu tepkimesinin en az dört hafta beklemesi gerektiğini belirtmişler ve 25C'da 0.1M NaNO<sub>3</sub> iyonik ortamında kararlılık sabiti değerini  $\log K_f = 16.4$  olarak belirtmişlerdir.(Thöm ve Hancock 1985). Bizim bu çalışmamızda nikel(II) iyonunun cyclen ve cyclam sistemleri için her NaOH ilavesinden sonra pH okumaları, 20 dakika aralıkla yapılmıştır. Nikel(II) iyonu ile cyclen arasında oluşan koordinasyon iyonun belirlenen kararlılık sabiti değeri literatür değeri ile uyumludur. Fakat nikel(II):cyclam sistemi için hesapladığımız kararlılık sabiti değeri, literatürde yer alan değerlerinden yaklaşık 6-8 logaritmik birim düşük bulunmuştur. Kararlılıktaki bu büyük farkın en önemli sebebinin, koordinasyon iyonunun oluşum tepkimesinin dengeye çok yavaş ulaşmasının olduğu düşünülmektedir. Evers ve Hancock tarafından yapılan bir çalışmada, kompleks oluşum tepkimesinin 2 yıl sonra bile tam olarak dengeye ulaşmadığı belirtilmektedir(Evers ve Hancock 1989).

Nikel(II) iyonunda cyclen ve cyclam ile oluşturduğu koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitlerinde de, sıcaklık artışı ile bir düşüş gözlenmiştir(Çizelge4.4-1). Farklı sıcaklıklarda bulunan kararlılık sabiti değerlerinden, Cu(II):H<sub>4</sub>L<sup>4+</sup> türü koordinasyon iyonu oluşumlarında olduğu gibi grafiksel yolla entalpi değişimi,  $\Delta H$  belirlendi. Ni(II):cyclen koordinasyon iyonu oluşumu tepkimesinin entalpi değişimi değeri -15,35 kcal/mol, Ni(II):cyclam koordinasyon iyonu oluşumu tepkimesininki ise -3.47 kcal/mol'dür. Entropi değişimi değerleri de yine Cu(II):H<sub>4</sub>L<sup>4+</sup> sisteminde olduğu gibi belirlendi. Ni(II):cyclen oluşum tepkimesi için belirlenen entropi değişimi değeri yaklaşık +17.3 cal/Kmol ve Ni(II):cyclam koordinasyon iyonu oluşumu tepkimesi için ise belirlenen entropi değişimi değeri yaklaşık +59.9cal/Kmol'dür. Nikel(II) iyonunun da Cu(II) iyonu gibi cyclam ile koordinasyon iyonu oluşumu tepkimesinde, entalpi değişimi çok küçük ancak entropi değişimi çok büyüktür. Bu da nikel(II) iyonunun cyclam ile koordinasyon oluşumu tepkimesinin entropi kontrollü olduğunu göstermektedir. Ancak nikel(II) iyonunun cyclen ile oluşturduğu koordinasyon iyonu oluşumu tepkimesinde entropi ve entalpi değişimlerinin her ikisinin de koordinasyon iyonu oluşumuna etkisi ihmal edilemeyecek düzeydedir.



#### d) Metal İyonlarının Karşılaştırılması

Bu çalışmamızda Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının cyclen ve cyclam ile oluşturdukları koordinasyon iyonlarının kararlılıkları birbirleri ile karşılaştırıldığında, bakır(II) iyonunun her iki ligand ile daha kararlı koordinasyon iyonları oluşturduğu görülmektedir. Bakır(II) iyonunun iyonik yarıçapı, nikel(II) iyonundan daha büyük olmasına rağmen daha kararlı koordinasyon iyonu oluşturmuştur. Bu kararlılığın nedeni ise bakır(II) iyonunda Jahn-Teller bozulmasının varlığıdır.

Irwing-Williams serisine baktığımızda kararlılık sırası  $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)$  şeklindedir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar bu sıraya da uymaktadır.

**KAYNAKLAR**

- AGREEN, A. 1954a.** The Complex Formation Between Iron(III) Ion and Sulfosalicylic Acid. *Acta Chem. Scand.*, 8: 266-279.
- AGREEN, A. 1954b.** The Complex Formation Between Iron(III) Ion and Some Phenols II. Salicylic Acid and p-amino Salicylic Acid. *Acta Chem. Scand.*, 8:1059.
- AGREEN, A. 1955.** The Complex Formation Between Iron(III) Ion and Some Phenols IV. The Acidity Constant of the Phenolic Group. *Acta Chem. Scand.*, 9:45.
- ANICHINI, A., L. FABBRIZZI, P. PAOLETTI, R.M. CLAY. 1978.** A Microcalorimetric Study of the Macrocyclic Effect. Enthalpies of Formation of Copper(II) and Zinc(II) Complexes with Some Tetra-aza Macrocyclic ligands in Aqueous Solution. *Journal of The Chemical Society Perkin Transactions*, 577-583.
- AOKI, S., H. KAWATANI, T. GOTO, E. KIMURA, ve M. SHIRO. 2001.** A Double-Functionalized Cyclen with Carbamoyl and Dansyl Groups (cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane): A Selective Fluorescent Probe for  $Y^{+3}$  and  $La^{+3}$ . *J. Amer. Chem. Soc.*, 123: 1123-1132.
- AYDIN, R. ve U. ÖZER. 1996.** Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bilim Dalı. Bursa.
- BASE, C.F. ve R.E. MESMER. 1986.** The Hydrolysis of Cations. Inc. Interscience., New York. U.S.A. p. 241-246, 267-272.
- BECK, M.T. ve I. NAGYPAL. 1990.** Chemistry of Complex Equilibria. Halsted Press. John Wiley & Sons., New York. U.S.A. 401 p.
- BENCINI, A., A. BIANCHI, E. GARCIA-ESPAÑA, M. MICHELONI, J.A. RAMIREZ. 1999.** Proton Coordination by Polyamine Compounds in Aqueous Solution. *Coordination Chemistry Reviews*, 188: 97-156.
- BIANCHI, A., M. MICHELONI ve P. PAOLETTI. 1991.** Thermodynamic Aspects of The Polyazacycloalkane Complexes with Cations and Anions. *Coordination Chemistry Reviews*, 110: 17-113.
- BUTLER, J.N. 1964.** Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA. p. 15-17.
- CABANI, S., N. CECCANTI, R. PARDINI, M.R. TINÉ. 1999.** Thermodynamics and kinetics of dioxygen Binding to Co(II) Complexes with Saturated Macrocyclic Tetraamines. *Polyhedron*, 18: 3295-3303.
- CHANG, K.C., E. GRUNWALD ve L.R. ROBINSON. 1977.** Bifunctional Proton Transfer and Acid-Base Properties of 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane (cyclen)<sup>1</sup>. *J. Amer. Chem. Soc.*, 99: 11, 3794.



**COATES, J.H., D.A. HADJ, S.F. LINCOLN, H.W. DODGEN ve J.P. HUNT. 1981.** Oxygen-17 Magnetic Resonance and Temperature-Jump Spectrophotometric Study of the Square Planar-Octahedral Equilibrium in the 1,4,7,10-Tetraazacyclododecanenickel(II) System. *Inorg. Chem.*, 20, 707-711.

**COTTON, F.A. ve G. WILKINSON. 1983.** *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley Interscience, New York: U.S.A. p. 746-759.

**COTTON, F.A. ve G. WILKINSON. 1988.** *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley Interscience, New York: U.S.A. p. 740-753.

**CUKROWSKI, I. ve R.C. LUCKAY. 1998.** A Differential Pulse Polarographic Study of Bismuth<sup>III</sup> Complexes with Macrocyclic Ligands 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane and 1,4,7,10-Tetrakis (2-hydroxypropyl)-1,4,7,10-Tetraazacyclododecane. An Out-of-cell Determination of Stability Constants of Polarographically Active and Inactive Bismuth Complexes at Fixed Ligand to Metal Ratio and Various pH Values. *Analytica Chimica Acta*, 372: 323-331.

**EVERS, A. ve R.D. HANCOCK. 1989.** Stability of the Complex of Nickel(II) with Cyclam. *Inorganica Chimica Acta*, 160: 245-248.

<http://everyscience.com/chem/inorg/complexmechsdmacroyclic.htm>.

**FABRIZZI, L., M. MICHELONI ve P. PAOLETTI. 1980.** A Microcalorimetric Determination of the Enthalpies of Formation in Solution of Nickel(II) Complexes with Tetraaza Macrocyclic Ligands of Varying Size. *Inog. Chem.*, 19, 535-538.

**GALLORI, E., E. MARTINI, M. MICHELONI ve P. PAOLETTI. 1980.** Enthalpic and Entropic Contributions in the Reactions of Hydrogen, Copper(II), and Nickel(II) Ions with the Macrocycle 1,5,9,13-Tetra-azacyclohexadecane. *J.C.S. Dalton*, 1722-1725.

**HANCOCK, R.D., M.S. SHAIKJEE, S.M. DOBSON ve J.C.A. BOEYENS. 1988.** The Stereochemical Activity or Non-activity of the 'Inert' Pair of Electrons on Lead(II) in Relations to its Complex Stability and Structural Properties. Some Considerations in Ligand Desing. *Inorganica Chimica Acta*, 154: 229-238.

**HANCOCK, R.D., R.J. MOTEKAITIS, J. MASHISHI, I. CUKROWSKI, J.H. REIBENSPIES ve A.E. MARTELL. 1996.** The unusual Protonation Constants of Cyclam. A Potentiometric, Crystallographic and Molecular Mechanics Study. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2: 1925-1929.

**HANNONGBUA, S. 1996.** Solvation of 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane in Aqueous Solution As Studied by the Monte Carlo Method. *J. Phys. Chem.*, 100: 17655-17661.

**HARRIS, W.R. ve A.E. MARTELL. 1976.** Aqueous Complexes of Gallium(III). *Inorg. Chem.* 15(3), 713-720.

**HARRIS, D.C. 1982.** Analitik Kimya. (Tercüme Editörü: G. Somer) Gazi Büro Kitabevi. Ankara.

**HAY, R.W., B. KINSMAN ve C. L. SMITH. 1995.** The Chemistry of Nickel(II) Complexes of 1,4,7,11-Tetra-azacyclotetradecane (isocyclam). Polyhedron, 14, 9, 1245-1249.

**HINZ, P. ve W. MARGERUM. 1974a.** Ligand Solvation and Macrocylic Effect. A Study of Nickel(II)-Tetramine Complexes. Inorganic Chemistry, 13,12, 2941.

**HINZ, P. ve W. MARGERUM. 1974b.** Effect of Ligand Solvation on the Stability of Metal Complexes in Solution. An Explanation of the Macrocylic Effect. Journal of the American Chemical Society, 4993.

**JYO, A., A. NAGAMATO, T. KHONO, ve A. OHYOSKI. 1983.** Response of a Copper(II) Ion-Selective Electrode in Cupric Buffers Based on Macrocylic Polyamines. Bull. Chem. Soc. Jpn., 56: 3062-3064.

**KIMURA, E., T. SHIOTA, T. KOIKE, M. SHIRO, ve M. KODAMA. 1990.** A Zinc(II) Complex of 1,5,9-Triazacyclododecane ([12]aneN<sub>3</sub>) as a Model for Carbonic Anhydrase. J. Amer. Chem. Soc., 112: 5805-5811.

**KODAMA, M. ve E. KIMURA. 1975.** A Thermodynamic and Kinetic Interpretation of the Macrocylic Effect. Polarographic Studies on Copper(II) 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Complexation. J.C.S. Chem. Comm., 326.

**KODAMA, M. ve E. KIMURA. 1976.** Termodynamic and Kinetic Effects of 12-Membered Macrocylics. Polarographic Studies of 1,4,7,10-Tetraazacyclododecanecopper(II)<sup>1</sup>. J. Chem. Soc. Dalton, 116.

**KODAMA, M. ve E. KIMURA. 1977a.** Kinetic and Equilibria Studies on Copper(II) Complexes of a 9-Membered Macrocylic Triamine, 1,4,7-Triazacyclononane, and a 14-Membered Macrocylic Tetra-amine, 1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecane. J. Chem. Soc. Dalton, 1473.

**KODAMA, M. ve E. KIMURA. 1977b.** Equilibria and Kinetics of Complex Formation Between Zinc(II), Lead(II), and Cadmium(II), and 12-, 13-, 14-, and 15-Membered Macrocylic Tetraamines. J. Chem. Soc. Dalton, 2269.

**KODAMA, M. ve E. KIMURA. 1978.** Equilibria of Complex Formation Between Several Bivalent Metal Ions and Macrocylic Tri- and Penta- amines. J. Chem. Soc. Dalton, 1081.

**KODAMA, M. ve E. KIMURA. 1980.** Reaction of Cobalt(II) Macrocylic Tetra-amine Complexes with Dioxygen. J. Chem. Soc. Dalton, 327.

**LEUGGER, A.P., L. HERTLI ve T.A. KADEN. 1978.** Metal Complexes with macrocyclic Ligands. XII). Ring Size effect on the Complexation rates with Transition Metal Ions. *Helvetica Chimica Acta*, 61, 2296.

**LUBAL, P., M. KÝVALA, P. HERMANN, J. HOLUBOVÁ, J. ROHOVEC, J. HAVEL ve I. LUKEŠ. 2001.** Thermodynamic and kinetic study of copper(II) complexes of cyclen and cyclam. *Polyhedron*, 20: 47-55.

**LUCKAY, R.C. ve R.D. HANCOCK. 1991.** Stability of Complexes of the Macrocycles 1,5,9,13-Tetraazacyclohexadecane and 1,4,7,11-Tetraazacyclotetradecane with Metal Ions. Effect of Large Hole Size and of Chelate Ring Sequence. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1491.

**MARTELL, A.E. ve R.J. MOTEKAITIS. 1988.** The Determination and Use of Stability Constants. VCH Publishers Inc., New York. U.S.A.

**MARTELL, A.E., R.J. MOTEKAITIS, R.M. SMITH. 1990.** Aluminium Complexes of Hydroxyaliphatic and Hydroxyaromatic Ligands in Aqueous Systems-Some Problems and Solutions. *Polyhedron*, Vol 9, No 2/3, p. 171-187.

**MEYER, M., V. DAHAOUI-GINDREY, C. LECOMTE, R. GUILARD. 1998.** Conformations and Coordination Schemes of Carboxylate and Carbamoyl Derivatives of The Tetraazamacrocycles Cyclen and Cyclam, and The Relation to their Protonation States. *Coordination Chemistry Reviews*, 178-180: 1313-1405.

**MICHELONI, M., P. PAOLETTI, ve A. VACCA. 1978a.** Solution Chemistry of Macrocycles. Part 2.<sup>1</sup> Enthalpic and Entropic Contributions to the Proton Basicity of Cyclic Tetra-amine Ligands: 1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecane, 1,4,8,12-Tetra-azacyclopentadecane, 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecane. *Journal of The Chemical Society Perkin Transactions II*, 945-947.

**MICHELONI, M., A. SABATINI, ve P. PAOLETTI. 1978b.** Solution Chemistry of Macrocycles. Part 1. Basicity Constants of 1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecane, 1,4,8,12-Tetra-azacyclopentadecane, 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecane. *Journal of The Chemical Society Perkin Transactions II*, 828-830.

**MOTEKAITIS, R.J., B.E. ROGERS, D.E. REICHERT, A.E. MARTELL, ve M.J. WELCH. 1996.** Stability and Structure of Activated Macrocycles. Ligands with Biological Applications. *Inorg. Chem.*, 35: 3821-3827.

**ÖZCAN, E., E. DÖLEN. 1976.** Anorganik Kimya Laboratuvarı. Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul. p. 531-533.

**PURANIK, D.B., A. SINGH ve E.L. CHANG. 1996.** Cu(II), Zn(II) and Pb(II) Stability Constants of Cyclam Amphiphiles. *J. Coord.*, 39: 321-331.

**RICHARD, C.F., R.L. GUSTAFSON ve A.E. MARTELL. 1959.** Stability of Metal Chelates of 8-Quinolin-5-Sulfonate. *J. Am. Chem. Soc.* 81(5):1033-1040.

**ROSSOTTI, F.J.C. ve H. ROSSOTTI. 1965.** Potentiometric Titrations Using Gran Plots. *J. Chem. Ed.*, 42(7): 375-378.

**RUANGPORNVISUTI, V.W., M.M. PROBST ve B. M. RODE. 1988.** Magnesium and Lithium Complexations by 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane. *Inorganica Chimica Acta*, 144: 21-23.

**SCHWARZENBACH, G. ve H. FLASCHKA. 1969.** Complexometric Titrations. Chausser Press., New York. U.S.A. p. 245-250, 252-258.

**SCHULTZ-GRUNOW. P. ve T.A. KADEN. 1978.** Metal Complexes with Macrocyclic Ligands. X<sup>1</sup>). On the Metal Complexation Kinetics of Two N<sub>4</sub>-Macrocycles Containing a Pyridine Ring. *Helvetica Chimica Acta*, 61: 2291-2295.

**SHIONOYA, M., E. KIMURA, ve Y. IITAKA. 1990.** Mono-, Di-, and Tetrafluorinated Cyclams. *J. Amer. Chem. Soc.*, 112: 9237-9245.

**SKOOG, D.A., F.J. HOLLER, T.A. NIEMAN. 1998.** Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace & Company, USA. 849 p.

**SKOOG, D.A., D.M. WEST, F.J. HOLLER. 1996.** Fundamentals of Analytical Chemistry. Harcourt Brace College Publishers, USA. 868 p.

**SMITH, R.M. ve A.E. MARTELL. 1997.** NIST Standart Reference Database 46. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. Version 3.0. (Data collected and selected by R. M. Smith, A.E. Martell), US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology.

**SUET, E., A. LAOUEANAN, H. HANDEL ve R. GUGLIELMETTI. 1984.** Complexation de l'argent(I) Par Des Tetraamines Cycliques. *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 67, 441.

**THÖM, V.J., C.C. FOX, J.C.A. BOEYENS, ve R.D. HANCOCK. 1984.** Molecular Mechanics and Crystallographic Study of Hole Sizes in Nitrogen-Donor Tetraaza Macrocycles. *J. Amer. Chem. Soc.*, 106, 5947-5955.

**THÖM, V.J., G.D. HOSKEN ve R.D. HANCOCK. 1985.** Anamalous Metal Ion Size Selectivity of Tetraaza Macrocycles. *Inorg. Chem.*, 24, 3378-3381.

**THÖM, V.J. ve R.D. HANCOCK. 1985.** The Stability of Nickel(II) Complexes of Tetra-aza Macrocycles. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1877.

**THÖM, V.J., S. SHAIKJEE, ve R.D. HANCOCK. 1986.** Small Macrocyclic ligands with Mixed Nitrogen- and Oxygen- Donor Atoms. *Inorg. Chem.*, 25, 2992-3000.

**TSANG, B.W., J. REIBENSPIES, A.E. MARTELL. 1993.** Rhenium(V)-Oxo Complexes of Neutral and Monoanionic Tetraazamacrocycles. X-Ray Structures of trans-Oxohydroxo(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-2-one)rhenium(V) Perrhenate and

trans-Oxohydroxo(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)rhenium(V) Bis(perchlorate). *Inorg. Chem.*, 32: 988-994.

**TURONEK, M.L., P.A. DUCKWORTH, G.S. LAURENCE, S.F. LINCOLN, K.P. WAINWRIGHT. 1995.** Equilibria and Kinetic Studies of Complexes of the Pendant Donor Macrocycles N,N',N'',N'''-Terakis(2-hydroxyethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (THEC-12) and N,N',N'',N'''-Terakis(2-hydroxyethyl)-1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane (THEC-15). *Inorganica Chimica Acta*, 230: 51-57.

**VASCONCELLOS, L.C.G., C.P. OLIVERIA, E.E. CASTELLANO, J. ELLENA, Í.S. MOREIRA. 2001.** Structure and Properties of Iron-Cyclam Complex of 2-aminophenol. *Polyhedron*, 20: 493-499.

**VITIELLO, J.D. ve E.J. BILLO. 1980.** Equilibria and Kinetics of Interconversion of cis and Trans Octahedral and Planar forms of the Nickel(II) Complex of 1,4,8,11-Tetraazaundecane. *Inorg. Chem.*, 19: 3477-3481.

<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cu/radii.html>

<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Ni/radii.html>

**WHITBREAD, S.L., S. POLITIS. A. K.W. STEPHENS, J.B. LUCAS, R. DHILLON, S.F. LINCOLN ve K.P. WAINWRIGHT. 1996.** Alkali-Metal Complexes of A Pendant-Arm Tetraaza Macrocycle. Equilibrium, Inter- and Intra-Molecular Exchange Processes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1379-1384.

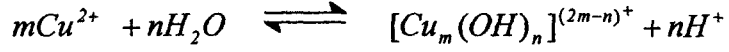
**YILDIZ, A., Ö. GENÇ, S. BEKTAŞ. 1997.** Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Basımevi, Ankara. 506 p.

**YOKOYAMA, T., H. KITAGAWA, H. IWASAWA, M. ZENKI. 1996.** Coordination of Donor Solvent Molecules to Nickel Square-Planar Complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 253: 1-6.

**ZHELTVAI, I., Y. POPKOV, S. SHEVCHUK, Y. KOROVIN ve N. NAZARENKO. 1998.** Synthesis, acid-basic and complexing properties of cyclene based cryptands. *Polyhedron*, 17, 1, 145-147.

**ZILBERMANN, I., M. WINNIK, D. SAGIV, A. ROTMAN, H. COHEN, D. MEYERSTEIN. 1995.** Properties of Monovalent Nickel Complexes with Tetraaza-Macrocyclic Ligands in Aqueous Solutions. *Inorganica Chimica Acta*, 240: 503-514.

**Ek-1 Bakır (II) İyonunun Hidroliz Dengelerine Ait Literatürdeki Sabitleri.**



Sıcaklık ve İyonik Ortam	m=1, n=1 ( $\beta_{1,1}$ )	m=2, n=2 ( $\beta_{2,2}$ )	Araştırmacı
T= 18C Sey. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-8.0	-10.95	Pedersen 1943
T= 25C I = 3M NaClO <sub>4</sub>		-10.6	Berecki-Biedermann 1956
T= 15-42C I= 0 <sup>b</sup>	< -8	(-3833/T)+2.497	Perrin 1960
T= 25C I = 0.1M KNO <sub>3</sub>	(-7.34)	-10.6	Achenza 1964
I = 0	(-7.6)	-10.8	Mahapatra ve Subrahmanya 1967
T= 25C I = 3M LiClO <sub>4</sub> (dioksan-su)	(-7.60)	-10.95	Ohtaki 1968
T= 25C I = 3M NaClO <sub>4</sub>	(-7.22)	-10.75	Kakihana ve ark. 1970
T= 25C I = 3M NaClO <sub>4</sub> (D <sub>2</sub> O)	(-7.71)	-11.46	Kakihana ve ark. 1970

( Kaynak : Baes ve Mesmer 1986 )



**Ek-2 Nikel(II) İyonunun 25C'deki Hidroliz Dengelerine Ait Literatürdeki Sabitleri.**



İyonik Ortam	m=1, n=1 ( $\beta_{1,1}$ )	m=1, n=2 ( $\beta_{1,2}$ )	m=1, n=3 ( $\beta_{1,3}$ )	m=2, n=1 ( $\beta_{2,1}$ )	m=4, n=4 ( $\beta_{4,4}$ )	Araştırmacı
Sey.		~-19	~-30			Gayer ve Garrett 1949
0.25-1.0M NaClO <sub>4</sub>	-10.5					Bolzan ve ark. 1964
0	-9.68					Perrin 1964
3.0 M NaClO <sub>4</sub>	<-10.3			<-9.5	-27.37	Burkov ve ark. 1965
3.0 M NaCl				-9.3	-28.42	Burkov ve Lilic 1965
1.5 M NaClO <sub>4</sub>					-27.03	Kolshi ve ark. 1969
3.0 M NaCl	≤ -10.5			-10.5	-28.55	Ohtaki ve Biedermann 1971
3 M LiClO <sub>4</sub>					-27.32	Kawai ve ark. 1973

( Kaynak : Baes ve Mesmer 1986 )

**Ek-3 Bu Araştırmada Kullanılan Ligandların Literatürde Yeralan Protonlanma Sabitleri.**

1,4,7,10-TETRAAZASİKLODODEKAN (CYCLEN, L)					
Katyon	Denge Sabiti Eşitliği	Sıcaklık ve İyonik Ortam	log K <sub>H<sub>a</sub>L</sub>	Yöntem	Kaynak
H <sup>+</sup>	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	25C ; 0.2	10.7 9.7 1.73 0.94	Potansiyometrik	Kodama ve Kimura 1976
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	25C ; 0 25C ; 0.6	10.53 9.6 <1.15 <1		Chang ve ark. 1977
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	25C ; 0.5	10.97 9.87 <2 <2		Leugger ve ark. 1978
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$	15C ; 0.2	10.9 9.9		Kodama ve Kimura 1977b
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	35C ; 0.2	10.51 9.49 1.6 0.8		Kodama ve Kimura 1980
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$	25C ; 0.1	10.6 9.6		Hancock ve ark. 1988
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	25C ; 0.5	11.27±0.03 9.96±0.03 2.18±0.20 1.74±0.64		Ruangpornvisuti ve ark. 1988
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	25C ; 0.1	11.32±0.08 9.72±0.08 <2.3 <2.3		Turonek ve ark. 1995
	$\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$		1.5 0.5		Meyer ve ark. 1998
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	18C ; 0.1	10.55 9.50 3.0		Zhelvtay ve ark. 1998
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	25C ; 0.15	10.66±0.01 9.69±0.001 1.41±0.04		Cabani ve ark. 1999
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	25C ; 0.15	10.38 9.72 2.05 <1		Bencini ve ark. 1999
	$\frac{[HL^+]}{[H^+].[L]}$ $\frac{[H_2L^{2+}]}{[HL^+].[H^+]}$ $\frac{[H_3L^{3+}]}{[H_2L^{2+}].[H^+]}$ $\frac{[H_4L^{4+}]}{[H_3L^{3+}].[H^+]}$	25C ; 0.1	11.0 9.9 <2 <2		Aoki ve ark. 2001



## Ek-3(Devam)

1,4,8,11-TETRAAZASİKLOTETRADEKAN (CYCLAM, L)					
Kasyon	Denge Sabiti Eşitliği	Sıcaklık ve İyonik Ortam	$\log K_{H_nL}$	Yöntem	Kaynak
H <sup>+</sup>	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	25C ; 0.1	11.49 10.24 1.64 0.86	Potansiyometrik	Hinz ve Margerum 1974a
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	15C ; 0.2	11.8 10.5		Kodama ve Kimura 1977b
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	25C ; 0.2	11.50 10.30 1.62 0.94		
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	25C ; 0.5	11.585(5) 10.624(4) 1.61(1) 2.42(1)		Michelsoni ve ark. 1978b
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	20C ; 0.1	10.76 10.18 3.54 2.67		Leugger ve ark. 1978
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	25C ; 0.5	11.83 10.76 <2 <2		Schultz-Grunow ve Kaden 1978
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	35C ; 0.2	11.23 10.30 1.5 0.8		Kodama ve Kimura 1980
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	20C ; 0.1	11.54 10.53 2.43 1.97		Suet ve ark. 1984
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$	25C ; 0.1	11.3 10.23 1.43 2.27		Thöm ve ark. 1985
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$		11.78 10.55 ~1.7 ~1.0		Shionoya ve ark. 1990
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$		11.6 9.6 3.6 2.6		Puranik ve ark. 1996
	$[HL^+] / [H^+].[L]$ $[H_2L^{2+}] / [HL^+].[H^+]$ $[H_3L^{3+}] / [H_2L^{2+}].[H^+]$ $[H_4L^{4+}] / [H_3L^{3+}].[H^+]$		11.29 10.19 1.61 1.91		Hancock ve ark. 1996

**Ek-4 Bazı Metal İyonlarının Bu Araştırmada Kullanılan Ligandlar İle Oluşturduğu Koordinasyon İyonlarına Ait Literatürdeki Kararlılık Sabitleri.**

1,4,7,10-TETRAAZASİKLODODEKAN (CYCLEN, L)					
Metal İyonu	Denge Sabiti Eşitliği	Sıcaklık ve İyonik Ortam	$\log K_f$	Yöntem	Kaynak
Cu <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.2	24.8	Polarografik	Kodama ve Kimura 1975
	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.1	24.4	İyon Seçici Elektrod	Jyo ve ark. 1983
	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.5	23.29	Spektroskopik	Thöm ve ark. 1985
	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.1	24.8		Zheltvay ve ark. 1998
	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	18C ; 0.1	23.5		
Ni <sup>2+</sup> (S=1)	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.1	16.4(1)	Potansiyometrik ve Spektroskopik	Thöm ve Hancock 1985
Ni <sup>2+</sup> (S=0)	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$		14.0		Luckay ve Hancock 1991
Ni <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}(\text{plan})] / [ML^{2+}(\text{oct})]$		-2.48	Spektroskopik	Smith ve Martell 1997
	$[ML^{2+}(\text{plan})] / [ML^{2+}(\text{oct})]$	25C ; 1.0	-2.10		
	$[ML^{2+}(\text{plan})] / [ML^{2+}(\text{oct})]$	25C ; 2.0	-1.70		
	$[ML^{2+}(\text{plan})] / [ML^{2+}(\text{oct})]$	25C ; 3.0	-1.31		
	$[ML^{2+}(\text{plan})] / [ML^{2+}(\text{oct})]$	25C ; 0.0	-2.52		
Zn <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.2	16.2	Polarografik	Kodama ve Kimura 1978
	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.1	15.3	Potansiyometrik	Aoki ve ark. 2001
	$[ML^{2+}] / [M(\text{OH})L^+].[H]$	0C ; 0.1	8.54±0.03		Kimura ve ark.1990
	$[ML^{2+}] / [M(\text{OH})L^+].[H]$	25C ; 0.1	8.02±0.03		
Pb <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.2	15.9	Potansiyometrik ve Polarografik	Kodama ve Kimura 1977b
Cd <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$		14.3		
Hg <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$		25.5		
Ca <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	25C ; 0.1	3.1(1)	Potansiyometrik	Thöm ve ark. 1986
Mg <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$		2.25±0.55		Ruangpornvisuti ve ark. 1988
Co <sup>2+</sup>	$[ML^{2+}] / [M^{2+}].[L]$	35C ; 0.2	13.8	Potansiyometrik ve Polarografik	Kodama ve Kimura 1980
Bi <sup>3+</sup>	$[ML^{3+}] / [M^{3+}].[L]$	25C ; 0.5	23.45±0.05	Polarografik	Cukrowski ve Luckay 1998

## Ek-4 (Devam)

1,4,8,11-TETRAAZASİKLOTETRADEKAN (CYCLAM, L)					
Metal İyonu	Denge Sabiti Eşitliği	Sıcaklık ve İyonik Ortam	log K <sub>f</sub>	Yöntem	Kaynak
Cu <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	15C ; 0.2	27.94	Potansiyometrik	Kodama ve Kimura 1977a
		25C ; 0.2	27.15		
		35C ; 0.2	26.44		
Cu <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	25C ; 0.5	26.5(1)	Spektroskopik	Thöm ve ark. 1985
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	25C ; 0.1	28.09(3)		Motekaitis ve ark. 1996
Ni <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	10C ; 0.1	23.5±0.2	Spektroskopik	Hinz ve Margerum 1974a
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	25C ; 0.1	22.2±0.2		
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	40C ; 0.1	21.2±0.2		
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	25C ; 0.5	20.1±0.5	Potansiyometrik ve Spektroskopik	Evers ve Hancock 1989
	[ML(plan) <sup>2+</sup> ] / [ML(oct) <sup>2+</sup> ]	25C ; 0.1	0.43(5)		Smith ve Martell 1997
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M(OH)L <sup>+</sup> ].[H <sup>+</sup> ]	25C ; 0.1	(13.0)	Spektroskopik	Zilbermann ve ark. 1995
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M(OH)L <sup>+</sup> ].[H <sup>+</sup> ]	25C ; 1.0	13.67		Luckay ve Hancock 1991
Ni <sup>2+</sup> (S=0)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	25C ; 0.1	20.0		
Ni <sup>2+</sup> (S=1)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]		19.6		
Co <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	35C ; 0.2	12.71	Polarografik ve Potansiyometrik	Kodama ve Kimura 1980
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L] [M(OH)L <sup>+</sup> ]/[ML <sup>2+</sup> ].[OH]	25C ; 0.1	14.3 2.8		Smith ve Martell 1997
Zn <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]		15.5(0)	Polarografik	Kodama ve Kimura 1978
		25C ; 0.2	15.0	Potansiyometrik	
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	25C ; 0.5	15.34		Smith ve Martell 1997
	[ML <sup>2+</sup> ] / [M(OH)L <sup>+</sup> ].[H <sup>+</sup> ]		9.77		Kimura ve ark. 1990
Pb <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	25C ; 0.1	10.83(7)	Potansiyometrik	Thöm ve ark. 1985
Cd <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]		11.23(3)		
Hg <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]		23.0		Kodama ve Kimura 1978
Ag <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]		43.4		Smith ve Martell 1997
Re(V)	[ML <sup>3+</sup> ] / [M(OH)L <sup>4+</sup> ].[H <sup>+</sup> ]		2.95±0.05	Potansiyometrik	Tsang ve ark. 1993
Re(V)	[ML <sup>3+</sup> ] / [M(OH)L <sup>4+</sup> ].[H <sup>+</sup> ]	25.3C;0.5	3.29±0.02		

**Ek-5 Bazı Metal İyonlarının Bu Araştırmada Kullanılan Ligandlar İle Oluşturduğu Koordinasyon İyonlarına Ait Literatürdeki Termodinamik Parametreler.**

1,4,7,10-TETRAAZASİKLODODEKAN (CYCLEN, L)						
Katyon	Denge Tepkimesi	-ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/K.mol)	-ΔG (kcal/mol)	Yöntem	Kaynak
H <sup>+</sup> (d)	[HL <sup>+</sup> ] / [H <sup>+</sup> ].[L] [H <sub>2</sub> L <sup>2+</sup> ] / [HL <sup>+</sup> ].[H <sup>+</sup> ]	8 8	22 17		Potansiyometrik	Smith ve Martell 1997
H <sup>+</sup> (e)	[HL <sup>+</sup> ] / [H <sup>+</sup> ].[L] [H <sub>2</sub> L <sup>2+</sup> ] / [HL <sup>+</sup> ].[H <sup>+</sup> ]	12.43 24.38			Kalorimetrik	Cabani ve ark. 1999
Cu <sup>2+</sup> (b)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	18.3	51.4		Polarografik	Kodama ve Kimura 1975
Cu <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	22.7 <sup>(c)</sup>	36.2 <sup>(f)</sup>		Kalorimetrik	Anichini ve ark. 1978
Ni <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	30.9 <sup>(g)</sup>	11.9(3) <sup>(h)</sup>		Kalorimetrik	Fabbrizzi ve ark. 1980
Ni <sup>2+</sup> (i)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	11.42 <sup>(j)</sup>	36.81 <sup>(a)</sup>	22.37		Thöm ve Hancock 1985
Ni <sup>2+</sup> (k)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]			19.6		
Ni <sup>2+</sup> (l)	[ML <sup>2+</sup> plan]/[ML <sup>2+</sup> oct]	1.7	-5.5		Spektroskopik	Hay ve ark. 1980
Ni <sup>2+</sup> (c)	[ML <sup>2+</sup> plan]/[ML <sup>2+</sup> oct]	-5.3	27			
Ni <sup>2+</sup> (f)	[ML <sup>2+</sup> plan]/[ML <sup>2+</sup> oct]	-5.8	31			Smith ve Martell 1997
Cd <sup>2+</sup> (b)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	8.2±0.5	38±2			
Hg <sup>2+</sup> (b)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	23.6	38			
Pb <sup>2+</sup> (b)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	6.6±0.5	51±2		Potansiyometrik ve Polarografik	Kodama ve Kimura 1977b
Zn <sup>2+</sup> (b)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	7.9±0.4	47±2			
Zn <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	14.5 <sup>(c)</sup>	25 <sup>(f)</sup>			Smith ve Martell 1997

a: 25C ; 0.5M Paoletti ve ark., b: Sıcaklığa bağımlı olarak (10-30C) 25C ; 0.2M , c: 25C ; 1.0M, d: Sıcaklığa bağımlı olarak (10-40C) 25C ; 0.1M, e: 25C ; 0.15M, f : 25C ; 0.1M g: 25C'de CN<sup>-</sup> ile yerdeğiştirme tepkimesi için, h: %99'dan fazla yüksek spin oluşumu, i: Yüksek spin koordinasyon iyonu oluşumu için, j: Yüksek spin alçak spin dengeleri için verilen kararlılık sabitlerinden hesaplanan değerler, k: Düşük spin koordinasyon iyonu oluşumu için, l: Plassman ve ark. tarafından belirlenen değerler.

## Ek-5 (Devam)

1,4,8,11-TETRAAZASİKLOTETRADEKAN (CYCLAM, L)						
Katyon	Denge Tepkimesi	-ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/K.mol)	-ΔG (kcal/mol)	Yöntem	Kaynak
H <sup>+</sup> (a)	[HL <sup>+</sup> ] / [H <sup>+</sup> ].[L] [H <sub>2</sub> L <sup>2+</sup> ] / [HL <sup>+</sup> ].[H <sup>+</sup> ] [H <sub>3</sub> L <sup>3+</sup> ] / [H <sub>2</sub> L <sup>2+</sup> ].[H <sup>+</sup> ] [H <sub>4</sub> L <sup>4+</sup> ] / [H <sub>3</sub> L <sup>3+</sup> ].[H <sup>+</sup> ]	12.3(2) 12.76(1) 2.8(5) 7.7(7)	11.7(6) 5.8(3) -2(2) -15(2)	15.80(1) 14.49(1) 2.20(2) 3.29(2)	Kalorimetrik	Micheloni ve ark. 1978a
Cu <sup>2+</sup> (b)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	30.4	22.4		Potansiyometrik	Kodama ve Kimura 1977a
Cu <sup>2+</sup>	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	32.4 <sup>(c)</sup>	12 <sup>(a)</sup>		Kalorimetrik	Anichini ve ark. 1978
Ni <sup>2+</sup> (d)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	31.0±0.6	-2±2		Spektroskopik	Evers ve Hancock 1989
Ni <sup>2+</sup> (e)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	24.1	11	27.4	Kalorimetrik	Micheloni ve ark. 1978
Ni <sup>2+</sup> (e)	[ML <sup>2+</sup> plan]/[ML <sup>2+</sup> oct]	-5.4 <sup>(f)</sup>	20 <sup>(f)</sup>	0.5		Vitiello ve Billo 1980
Ni <sup>2+</sup> (d)	[ML <sup>2+</sup> plan]/[ML <sup>2+</sup> oct]	-5.0±0.2	19±1	0.65	Spektroskopik	Vitiello ve Billo 1980
Co <sup>2+</sup> (d)	[MOHL <sup>+</sup> ]/[ML <sup>2+</sup> ].[OH <sup>-</sup> ]	2.2 <sup>(g)</sup>	5.4 <sup>(g)</sup>			Smith ve Martell 1997
Hg <sup>2+</sup> (e)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	32.9	-4.9			Kodama ve Kimura 1978
Zn <sup>2+</sup> (b)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	7.9	42		Potansiyometrik	
Zn <sup>2+</sup> (c)	[ML <sup>2+</sup> ] / [M <sup>2+</sup> ].[L]	14.8 <sup>(f)</sup>	21 <sup>(a,b)</sup>			Smith ve Martell 1997

a: 25C ; 0.5M, b: 25C Sıcaklığa bağımlı olarak (15-35C); 0.2M, c: 25C ; 1.0M, d: 25C ; 0.1M, e: Sıcaklığa bağımlı olarak (10-40C) 25C ; 0.1M, f: Anichini ve ark. (1977) tarafından yapılan çalışmadan alınma değerler, g: Cabani ve ark. (1984) tarafından belirlenen değerler.

### Ek-6 Gran Yönteminin Potansiyometrik Titrasyona Uygulanması.

Keskin bir dönüm noktası gözlenmeyen potansiyometrik titrasyonlarda, dönüm noktasının matematiksel olarak bulunması Gran yöntemi ile gerçekleştirilir. (Rosotti ve Rosotti 1965).

Bir zayıf HL asidinin kuvvetli baz ile titrasyonunda hidrojen iyonu derişimi (6-1) eşitliği ile yazılabilir.

$$[H^+] = K_a[HL]/[L] \quad (6-1)$$

$K_a$  : HL asidinin stokiyometrik asitlik sabitidir.

Eğer HL zayıf asidi çözeltisi bir monobaz (MOH) çözeltisi ile titre edilir ise titrasyonun herhangi bir noktasında sarfedilen monobaz hacmi  $v$ , eşdeğerlik noktasındaki monobaz hacmi ise  $V_e$  ile gösterildiğinde  $[L^-]$  ve  $[HL]$  için (6-2) ve (6-3) eşitlikleri verilebilir.

$C_L$  : HL asidinin çözeltideki toplam derişimi,

$H$  : HL asidinin başlangıç derişimi,

$VH$  : HL asidinin molü,

$V$  : HL asidinin hacmi.

$B$  : Bazın derişimi,

$v$  : Bazın hacmi,

$vB$  : Bazın molü.

$$[L^-] = [M^+] + [H^+] - [OH^-] = (vB/(V + v)) + [H^+] - [OH^-] \quad (6-2)$$

$$[HL] = C_L - [L^-] = ((VH - vB)/(V + v)) - [H^+] + [OH^-] \quad (6-3)$$

Eğer,

$$(vB/(V + v)) \gg [H^+] - [OH^-] \quad (6-4)$$

$$((VH - vB)/(V + v)) \gg [H^+] - [OH^-] \quad (6-5)$$

(6-1),(6-2) ve (6-3) eşitliklerinden, (6-6) eşitliği elde edilir.

$$[H^+] = K_a \frac{((VH - vB)/(V + v))}{(vB/(V + v))} = K_a \frac{(VH - vB)}{vB} \quad (6-6)$$

Bir asit-baz titrasyonunun eşdeğerlik noktasında,  $VH=VeB$  olduğundan (6-7) eşitliği yazılabilir.

$$[H^+] = K_a \frac{(Ve - v)}{v} \quad (6-7)$$

Eğer pH ölçümleri direkt yapılırsa (6-7) eşitliğinden yararlanabiliriz. Bu amaç için (6-8) eşitliği ile tanımlanan  $\Phi$  fonksiyonu titrasyonun dönüm noktalarının belirlenmesi için hesaplanması gereken bir büyüklüktür.

$$\Phi = v[H^+]f_H^+ = v10^{-pH} = K_a(Ve - v)f_H^+ \quad (6-8)$$

Eşdeğerlik noktasından sonra  $v > Ve$  olduğundan;

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w(V + v)}{B(V - Ve)} \quad (6-9)$$

(6-9) eşitliği elde edilir.  $K_w$  suyun stokiyometrik denge sabitidir. Titrasyonun dönüm noktasının aşılması durumunda, yani alkali ortamda kullanabilmek için (6-8) eşitliği ile tanımlanan ( $\Phi$ )' ye benzeyen fonksiyonlar denel pH ve E'lerden türetilmiştir.

$$\Phi' = (V + v)/[H^+]f_H^+ = (V + v)10^{pH} \quad (6-10)$$

(6-9) ve (6-10) no'lu eşitliklerden (6-11) eşitliği elde edilebilir.

$$\Phi' = \frac{(v - Ve)B}{K_w f_H^+} \quad (6-11)$$



Titrasyon (6-12) galvanik hücresinde gerçekleştirildiğinde (6-12) hücresinin potansiyeli (6-13) eşitliği ile verilebilir.

$$(-) \text{ Hidrojen iyonlarına } \left| \begin{array}{l} \text{Titrasyon} \\ \text{çözeltisi} \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \text{Referans} \\ \text{yarım pil} \end{array} \right| \quad (6-12)$$

$$E = E_0' - \frac{RT}{F} \ln[H^+] f_H^+ + E_j \quad (6-13)$$

Burada  $E_0'$  örneğin bulunduğu yarım pil ve referans yarı pilin standart potansiyelidir.  $E_j$  sıvı temas potansiyelidir. Zayıf bir asit için titrasyon başlangıcında  $[H^+]$  düşük olduğundan  $E_j$  ihmal edilebilir.

Eğer HL'nin başlangıç derişimi çok büyük değil ise, titrasyon boyunca iyon şiddeti önemli oranda değişmez, böylece  $K_a$ ,  $K_w$  ve  $f_H^+$  değerlerinin yaklaşık olarak sabit kaldıklarını varsayabiliriz. Dolayısıyla  $\Phi$  ve  $\Phi' v$ 'nin doğrusal fonksiyonudurlar. Böylece  $\Phi(v)$  ve  $\Phi'(v)$  fonksiyonları apsisi aynı noktada keserler, bu noktada  $v = Ve'$ dir.

Gran eğrisinin avantajı dönüm noktasından önceki verilerin kullanılmasıdır. Diğer metodlarda  $Ve'$ 'ye yakın noktalardan yararlanılmaktadır. Fakat bu noktalar titrasyon eğrilerinde doğru sonuçların alınmasının en zor olduğu noktalardır. Aynı zamanda Gran eğrisinin eğimi  $K_a$  asitlik sabitinin bulunmasına imkan verir.

Doğrusallıktaki sapma aşağıdaki etkenlerin bir veya birkaçı nedeniyle meydana gelir.

1. Titrasyon başlangıcında, özellikle asit orta saflıkta ise (6-2) koşulu tam sağlanamaz ve değeri doğrusal olan  $\Phi(v)$  ve  $\Phi'(v)$  fonksiyonlarının yardımıyla belirlenmelidir.
2. Gran fonksiyonu  $v 10^{-pH}$  gerçekte sifıra gitmez.  $10^{-pH}$  hiçbir zaman sifır değildir. Bu nedenle eğri  $Ve'$ 'yi bulmak için ekstrapole edilmelidir. Bir mol  $L'$ 'in  $OH'$ 'in her bir molü ile oluştuğu yaklaşımını kullandığımızdan fonksiyon sifıra ulaşamaz. Bu yaklaşım  $v$  değeri  $Ve'$ 'ye yaklaştıkça tam olarak yerine getirilmemiş olur.



3. Eğer asit  $L^-$  ile koordinasyon bileşiği oluşturabilen metal iyonu ile kirlenmiş ise (6-1) ve (6-13) eşitlikleri artık geçerli değildirler.
4. Grafiğin bazik bölgesindeki eğrilik, baz karbonat içerir ise tekrar gözükabilir.



### Ek-7 Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması.

Kombine cam elektrod her sıcaklık değeri için ayrı ayrı pH:3.5'e kadar HCl çözeltisi kullanılarak ve pH: 3.5-10.5 arası CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi kullanılarak ayarlandı(Richard ve ark 1959).

#### 7.1 Hidroklorik Asit Çözeltisi İle Ayarlama.

1 ml. der. HCl (%37'lik d: 1.18g/ml) 0.1 M KCl ile 1 litreye tamamlanır. Bu çözeltiden alınan 50ml'lik kısım standart NaOH çözeltisi ile titre edilir. Ortamdaki [H<sup>+</sup>] derişimi (7.1) eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$$[HCl] = \frac{C_B(Ve - v)}{50 + v} \quad (7.1)$$

(7.1) eşitliğinde;

Ve : Eşdeğerlik noktasında ilave edilen monobaz hacmi,

v : Titrasyonun herhangi bir noktasında ilave edilen monobaz hacmi,

C<sub>b</sub> : monobazın molar derişimidir.

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki fark bulunur. Farkların ortalaması alınarak pH=3.5'e kadar olan pH değerlerinde bu ortalama değere göre pH'lar düzeltilir.

#### 7.2 Asetik Asit Çözeltisi İle Ayarlama.

1 ml der. CH<sub>3</sub>COOH (%100'lük d: 1.05g/ml) 0.1M KCl ile 1 litreye tamamlanır. Bu çözeltiden alınan 50ml'lik kısım standart NaOH çözeltisi ile titre edilir. Ortamın pH'ı (7.2-1) ve (7.2-2) eşitliklerinden yararlanılarak hesaplanır.

$$pH = -\log K_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (7.2-1)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{v}{V_e + v} \quad (7.2-2)$$

Bu eşitliklerde;

$V_e$  : Eşdeğerlik noktasında ilave edilen monobaz hacmi.

$v$  : Titrasyonun herhangi bir noktasında ilave edilen monobaz hacmi.

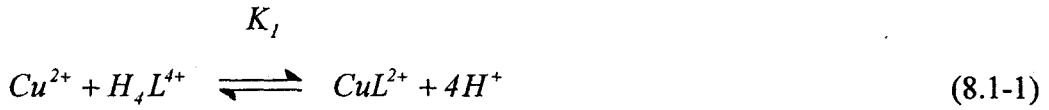
$K_a$  : Asetik asitin ayrışma (asitlik) sabitidir. (25C için:  $2,85 \cdot 10^{-5}$ , 35C için:  $2,89 \cdot 10^{-5}$ , 45C için:  $2,92 \cdot 10^{-5}$ )

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki fark bulunur. Farkların ortalaması alınarak pH=3.5-10.5 aralığında okunan pH değerleri bu ortalama fark değerine göre düzeltilir.

## Ek-8 Cu(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Türü Ligandların Katıldığı Çeşitli Tepkimelerin Denge Sabitlerinin Hesaplanması.

8.1 1:1 Mol Oranında Cu(II) İyonu ile  $H_4L^{4+}$  Ligandının Katıldığı Denge Tepkimeleri İçin Potansiyometrik Yöntem ile Denge Sabiti Hesaplamaları.

Cu(II) iyonu ve  $H_4L^{4+}$  ligandının  $m=0.0-4.0$  aralığındaki denge tepkimesi (8.1-1) ile gösterildiğinde;



$$K_1 = \frac{[CuL^{2+}][H^+]^4}{[Cu^{2+}][H_4L^{4+}]} \quad (8.1-2)$$

$K_1$  denge sabiti (8.1-2) eşitliği ile yazılabilir.

$Cu^{2+}$  iyonu ile  $H_4L^{4+}$  ligandının tepkimesi için kütle (8.1-3), (8.1-4) ve proton (8.1-5) eşitlikleri yazıldığında ;

$$T_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuL^{2+}] \quad (8.1-3)$$

$$T_L = [H_4L^{4+}] + [CuL^{2+}] \quad (8.1-4)$$

$$mT_{Cu} + [H^+] = 4[CuL^{2+}] \quad (8.1-5)$$

(8.1-3) – (8.1-5) eşitlikleri yardımıyla (8.1-2) denge sabiti eşitliğindeki terimler ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlenir ise  $K_1$  denge sabiti, (8.1-6) eşitliğinden hesaplanabilir.

$$K_1 = \frac{4(mT_{Cu} + [H^+])[H^+]^4}{(T_{Cu}(4 - m) - [H^+])^2} \quad (8.1-6)$$

$\text{CuL}^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ise (8.1-6) eşitliğinden bulunan  $K_1$  değerleri ile Bölüm 3.2' de açıklanan yöntemler ile belirlenen ligand protonlanma sabitleri  $K_{H_3L}, K_{H_2L}, K_{HL}, K_L$  değerlerinin, (8.1-7) tepkimesinin göz önüne alınması ile düzenlenen, (8.1-9) eşitliğinde yerine konulması ile hesaplanır.



$$K_{f1} = \frac{[\text{CuL}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][L]} \quad (8.1-8)$$

$$K_{f1} = K_1 \cdot (K_{H_3L} \cdot K_{H_2L} \cdot K_{HL} \cdot K_L) \quad (8.1-9)$$

Böylece belli ligand ve Cu(II) iyonları derişiminden her "m" ve "pH" değeri için  $K_1$  değerleri hesaplanır. Aynı işlem diğer derişimler için de tekrar edilir ve tüm değerlerin istatistiksel ortalaması alınır. Bulunan değer ligand protonlanma sabitleri değerleri ile çarpıldığında  $K_{f1}$  kararlılık sabiti değeri belirlenir.

8.2 1:1 Mol Oranında Cu(II) İyonu ile  $\text{H}_4\text{L}^{4+}$  Ligandının Katıldığı Denge Tepkimeleri İçin Spektroskopik Yöntem ile Denge Sabiti Hesaplamaları.

Cu(II) iyonu ve  $\text{H}_4\text{L}^{4+}$  ligandının denge tepkimesi 8.1'de belirtildiği gibi (8.1-1) ile gösterildiğinde,  $K_1$  denge sabiti (8.1-2) eşitliği ile yazılabilir. 1:1 mol sistemlerinde;

$T_{\text{Cu}}$ : Toplam bakır (II) iyonu konsantrasyonunu,

$T_L$ : Toplam ligand konsantrasyonunu,

ifade etmek üzere  $T_{\text{Cu}} = T_L$  yazılabilir.

Spektrofotometrede çalışılan dalga boyunda sadece oluşan koordinasyon iyonunun absorpsiyon yapması nedeniyle absorbans değeri için (8.2-1) eşitliği ve bakır(II) iyonu ve  $\text{H}_4\text{L}^{4+}$  ligandı için kütle (8.1-3)-(8.1-4) eşitlikleri gözönüne

alındığında (8.1-2) denge sabiti eşitliğinde ilgili terimler yerine konularak (8.2-2) eşitliği elde edilir.

$$A = \varepsilon_{CuL^{2+}} \cdot b \cdot [CuL^{2+}] \quad (8.2-1)$$

$$\frac{T_{Cu}}{A} = \frac{I}{\varepsilon_{CuL^{2+}}} + \frac{(I)^{1/2}}{(\varepsilon_{CuL^{2+}} \cdot K_1 A)^{1/2}} [H^+]^2 \quad (8.2-2)$$

Ordinat ekseninde  $\frac{T_{Cu}}{A}$  apsis ekseninde  $[H^+]^2$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun denkleminde, eğim(m); (8.2-3) ve doğrunun ordinat eksenini kestiği nokta(n); (8.2-4) eşitliğine eşittir.

$$m = \left( \frac{I}{\varepsilon_{CuL^{2+}} K_1 A} \right)^{1/2} \quad (8.2-3)$$

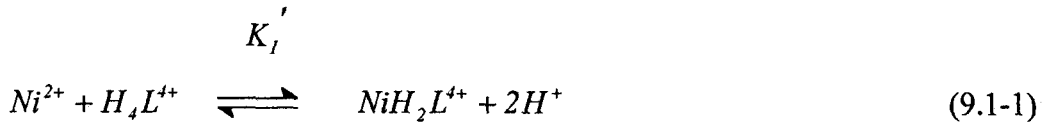
$$n = \frac{I}{\varepsilon_{CuL^{2+}}} \quad (8.2-4)$$

(8.2-3) ve (8.2-4) eşitlikleri yardımıyla belirlenen  $CuL^{2+}$  koordinasyon iyonunun denge sabiti değeri  $K_1$  ile Bölüm 3.2' de açıklanan yöntem ile belirlenen ligand protonlanma sabitleri  $K_{H_3L}, K_{H_2L}, K_{HL}, K_L$  değerlerinin, (8.1-7) tepkimesinin göz önüne alınması ile düzenlenen (8.1-9) eşitliğinde yerine konulması ile  $CuL^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti  $K_f$  hesaplanır.

## Ek-9 Ni(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Türü Ligandların Katıldığı Çeşitli Tepkimelerin Denge Sabitlerinin Hesaplanması.

9.1 1:1 Mol Oranında Ni(II) İyonu ile  $H_4L^{4+}$  Ligandının Katıldığı Denge Tepkimeleri İçin Potansiyometrik Yöntem ile Denge Sabiti Hesaplamaları.

Ni(II) iyonu ve  $H_4L^{4+}$  ligandının  $m=0.0-2.0$  aralığındaki denge tepkimesi (9.1-1) ile gösterildiğinde;



$$K_1' = \frac{[NiH_2L^{2+}][H^+]^2}{[Ni^{2+}][H_4L^{4+}]} \quad (9.1-2)$$

$K_1'$  denge sabiti (9.1-2) eşitliği ile yazılabilir.

(9.1-1) denge tepkimesi için kütle (9.1-3), (9.1-4) ve proton (9.1-5) eşitlikleri yazıldığında ;

$$T_{Ni} = [Ni^{2+}] + [NiH_2L^{2+}] \quad (9.1-3)$$

$$T_L = [H_4L^{4+}] + [NiH_2L^{2+}] \quad (9.1-4)$$

$$mT_{Ni} + [H^+] = 2[NiH_2L^{2+}] \quad (9.1-5)$$

(9.1-3) – (9.1-5) eşitlikleri yardımıyla (9.1-2) denge sabiti eşitliğindeki terimler ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlenir ise  $K_1'$  denge sabiti, (9.1-6) eşitliğinden hesaplanabilir.

$$K_1' = \frac{2(mT_{Ni} + [H^+])[H^+]^2}{(T_{Ni}(2-m) - [H^+])^2} \quad (9.1-6)$$

$NiH_2L^{4+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ise (9.1-6) eşitliğinden bulunan  $K_1'$  değerleri ile Bölüm 3.2' de açıklanan yöntemler ile belirlenen ligand protonlanma sabitleri  $K_{H_3L}$  ve  $K_{H_2L}$  değerlerinin, (9.1-7) tepkimesinin göz önüne alınması ile düzenlenen (9.1-9) eşitliğinde yerine konulması ile hesaplanabilir.



$$K_{f_1}' = \frac{[NiH_2L^{4+}]}{[Ni^{2+}][H_2L^{2+}]} \quad (9.1-8)$$

$$K_{f_1}' = K_1' \cdot (K_{H_3L} \cdot K_{H_2L}) \quad (9.1-9)$$

Böylece  $H_4L^{4+}$  türü ligand ve Ni(II) derişimi için  $m=0.0-2.0$  aralığında her “m” ve “pH” değeri için  $K_1$  değerleri hesaplanır. Aynı işlem diğer derişimler için de tekrar edilir ve tüm değerlerin istatikselsel ortalaması alınır. Bulunan değers ligand protonlanma sabitleri değerleri ile çarpıldığında  $K_{f_1}'$  kararlılık sabiti değeri belirlenebilir.

$m=2.0-4.0$  aralığında ise (9.1-10) tepkimesi gerçekleşiyorsa,



$$K_1'' = \frac{[NiL^{2+}][H^+]^2}{[NiH_2L^{4+}]} \quad (9.1-11)$$



$K_1''$  denge sabiti (9.1-11) eşitliği ile yazılabilir.

(9.1-10) denge tepkimesi için kütle (9.1-12) ve proton (9.1-13) eşitlikleri yazıldığında ;

$$T_{Ni} = T_L = [NiH_2L^{4+}] + [NiL^{2+}] \quad (9.1-12)$$

$$mT_{Ni} + [H^+] = 2[NiL^{2+}] \quad (9.1-13)$$

(9.1-12) – (9.1-13) eşitlikleri yardımıyla (9.1-11) denge sabiti eşitliğindeki terimler ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlenir ise  $K_1''$  denge sabiti, (9.1-14) eşitliğinden hesaplanabilir.

$$K_1'' = \frac{(mT_{Ni} + [H^+])[H^+]^2}{(T_{Ni}(2-m) - [H^+])} \quad (9.1-14)$$

(9.1-6) eşitliğinden bulunan  $K_1'$  denge sabiti değeri, (9.1-14) eşitliğinden bulunan  $K_1''$  denge sabiti değeri ve daha önce Bölüm 3.2' de açıklanan yöntem ile belirlenen ligandların protonlanma sabitleri  $K_{H_3L}$ ,  $K_{H_2L}$ ,  $K_{HL}$  ve  $K_L$  değerlerinin (9.1-17) eşitliğinde yerleştirilmesi ile  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti,  $K_{f1}$  hesaplanır.



$$K_{f1} = \frac{[NiL^{2+}]}{[Ni^{2+}][L]} \quad (9.1-16)$$

$$K_{f1} = K_1' \cdot K_1'' \cdot (K_{H_3L} \cdot K_{H_2L} \cdot K_{HL} \cdot K_L) \quad (9.1-17)$$

Böylece  $H_4L^{4+}$  türü ligand ve Ni(II) iyonu derişiminden  $m=2.0-4.0$  aralığında her "m" ve "pH" değeri için  $K_1''$  değerleri hesaplanır. Aynı işlem diğer derişimler için de tekrar edilir ve tüm değerlerin istatiksel ortalaması alınır. Bulunan değer,  $K_1'$  denge sabiti ve ligand protonlanma sabitleri değerleri ile çarpıldığında  $K_f$  kararlılık sabiti değeri belirlenir.

## 9.2 1:1 Mol Oranında Ni(II) İyonu ile $H_4L^{4+}$ Ligandının Katıldığı Denge Tepkimeleri İçin Spektroskopik Yöntem ile Denge Sabiti Hesaplamaları.

Ni(II) iyonu ve  $H_4L^{4+}$  ligandının kademeli oluşumuna ait (9.1-10) denge tepkimesi için,  $K_1''$  denge sabiti (9.1-11) eşitliği ile belirtilir. 1:1 mol oranındaki Ni(II) iyonu ve  $H_4L^{4+}$  ligand sisteminde (9.1-10) denge tepkimesi için;

$T_{Ni}$ : Toplam nikel (II) iyonu konsantrasyonunu,

$T_L$ : Toplam ligand konsantrasyonunu,

ifade etmek üzere  $T_{Ni} = T_L$  yazılabilir.

Spektrofotometrede çalışılan dalga boyunda sadece oluşan koordinasyon iyonunun absorpsiyon yapması nedeniyle absorbans değeri için (9.2-1) eşitliği ve nikel(II) iyonu ve  $H_4L^{4+}$  ligandı için kütle (9.1-12) eşitliği gözönüne alındığında (9.1-11) denge sabiti eşitliğinde ilgili terimler yerine konularak (9.2-2) eşitliği elde edilir.

$$A = \epsilon_{NiL^{2+}} \cdot b \cdot [NiL^{2+}] \quad (9.2-1)$$

$$\frac{T_{Ni}}{A} = \frac{1}{\epsilon_{NiL^{2+}}} + \frac{1}{(\epsilon_{NiL^{2+}} \cdot K_1'')} [H^+]^2 \quad (9.2-2)$$

Ordinat ekseninde  $T_{Ni}/A$  apsis ekseninde  $[H^+]^2$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun denkleminde, eğim(m); (9.2-3) ve doğrunun ordinat eksenini kestiği nokta(n);(9.2-4) eşitliğine eşittir.

$$m = \left( \frac{1}{\epsilon_{NiL^{2+}} K_1} \right) \quad (9.2-3)$$

$$n = \frac{1}{\epsilon_{NiL^{2+}}} \quad (9.2-4)$$

(9.2-3) ve (9.2-4) eşitlikleri yardımıyla belirlenen  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun denge sabiti değeri  $K_1''$ , (9.1-6) eşitliği ile belirlenen  $K_1'$  denge sabiti değeri ve Bölüm 3.2' de açıklanan yöntem ile belirlenen ligand protonlanma sabitleri  $K_{H_3L}$ ,  $K_{H_2L}$ ,  $K_{HL}$  ve  $K_L$  değerlerinin, (9.1-15) tepkimesinin göz önüne alınması ile düzenlenen (9.1-17) eşitliğinde yerine konulması ile  $NiL^{2+}$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti  $K_f$  hesaplanır.

### Ek-10 Termodinamik Parametreler.

Serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) değerleri üç farklı sıcaklık için Gibbs-Helmholtz eşitliğinden ( $d \log K_p / dT = \Delta H^0 / 2.303RT^2$ ) faydalanılarak hesaplandı.

Toplam serbest enerji değişimi ile kararlılık sabiti arasında (10.1-1) eşitliği yazılabilir.

$$\Delta G = -RT \ln K_f \quad (10.1-1)$$

$\log K_f$  değerine karşı  $1/T$  değerlerini grafiğe geğirdiğimizde elde edilen doğru, bize  $\Delta H$  değerinin farklı sıcaklıklarda sabit olduğunu gösterir. Bu doğrunun eğiminden  $\Delta H$  değerleri hesaplanır.

$$Eğim = \frac{-\Delta H}{1.987 \times 2.303} \quad (10.1-2)$$

Üç farklı sıcaklık için entropi değişimleri ise (10.1-3) eşitliğinden belirlenir.

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad (10.1-3)$$

### Ek-11 Oluşum Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler.

$H_4L^{4+}$  türü bir ligandın ayrışması (11-1), (11-2), (11-3) ve (11-4) denge tepkimeleri ile belirtilir ise;



(11-1), (11-2), (11-3) ve (11-4) denge tepkimelerinin denge sabitleri (11-5), (11-6), (11-7) ve (11-8) eşitlikleri ile verilebilir.

$$K_{a_1} = \frac{1}{K_{H_3L}} = \frac{[H_3L^{3+}][H^+]}{[H_4L^{4+}]} \quad (11-5)$$

$$K_{a_2} = \frac{1}{K_{H_2L}} = \frac{[H_2L^{2+}][H^+]}{[H_3L^{3+}]} \quad (11-6)$$

$$K_{a_3} = \frac{1}{K_{HL}} = \frac{[HL^+][H^+]}{[H_2L^{2+}]} \quad (11-7)$$

$$K_{a_1} = \frac{1}{K_L} = \frac{[L][H^+]}{[HL^+]} \quad (11-8)$$

$M^{2+}$  metalinin,  $H_4L^{4+}$  ligandı ile  $ML^{2+}$  türü koordinasyon iyonu oluşturduğu varsayıldığında,



$$K_{f1} = \frac{[ML^{2+}]}{[M^{2+}][L]} \quad (11-10)$$

koordinasyon iyonunun oluşumu için aşağıdaki kütle (11-11), (11-12) ve proton (11-13) eşitliklerini yazabiliriz.

$$T_M = [M^{2+}] + [ML^{2+}] \quad (11-11)$$

$$T_L = [ML^{2+}] + [H_4L^{4+}] + [H_3L^{3+}] + [H_2L^{2+}] + [HL^+] + [L] \quad (11-12)$$

$$aT_L + [H^+] - [OH^-] = 4T_L - 4[H_4L^{4+}] - 3[H_3L^{3+}] - 2[H_2L^{2+}] - [HL^+] \quad (11-13)$$

Niels Bjerrum tarafından önerilen  $\bar{n}$  büyüklüğü koordinasyon iyon veya bileşiği oluşum fonksiyonu olarak adlandırılır ve bir metal iyonuna bağlanan ligandların ortalama sayısını verir ve (11-14) eşitliği ile gösterilir.

$$\bar{n} = \frac{T_L - [L]_a}{T_M} \quad (11-14)$$

$[L]_a$ ; burada serbest ligand derişimini ifade eder.

(11-11), (11-12) ve (11-13) eşitliklerinden, (11-15) eşitliği yazılabilir.

$$[L] = \frac{(4-a)T_L - [H^+] + [OH^-]}{([H^+]K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} + 2[H^+]^2 K_{a_1} \cdot K_{a_2} + 3[H^+]K_{a_1} + 4[H^+]) / K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_4}} \quad (11-15)$$

Ortamda bulunan serbest ligand derişimini ifade eden  $[L]_a$ , için (11-16) yazılırsa;

$$[L]_a = [H_4L^{4+}] + [H_3L^{3+}] + [H_2L^{2+}] + [HL^+] + [L] \quad (11-16)$$

$$x = \frac{(K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_4} + [H^+]K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} + [H^+]^2 K_{a_1} \cdot K_{a_2} + [H^+]^3 K_{a_1} + [H^+]^4)}{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_4}} \quad (11-17)$$

(11-15) ve (11-17) eşitliklerinin (11-14) eşitliğinde yerine konulması ile;

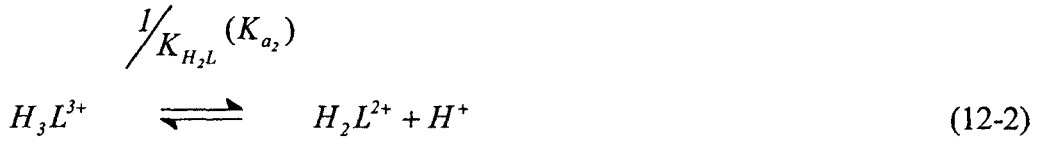
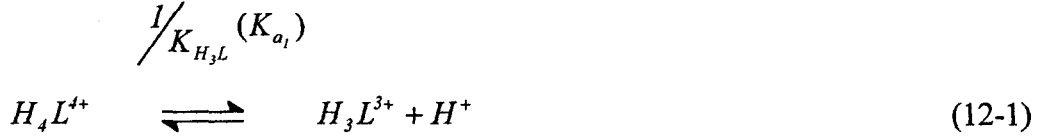
$$\tilde{n} = \frac{I}{T_M} (T_L - x[L]) \quad (11-18)$$

(11-18) eşitliği yazılabilir.

$-\log(L)$  değerleri,  $\tilde{n}$  değerlerine karşı grafiğe geçirilirse oluşum eğrileri elde edilir (Özcan ve Dölen 1976).

### Ek-12 Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler.

$H_4L^{4+}$  türü bir ligandın ayrışması (12-1), (12-2), (12-3) ve (12-4) denge tepkimeleri ile belirtilir ise;



(12-1), (12-2), (12-3) ve (12-4) denge tepkimelerinin denge sabitleri (12-5), (12-6), (12-7) ve (12-8) eşitlikleri ile verilebilir.

$$K_{a_1} = \frac{1}{K_{H_3L}} = \frac{[H_3L^{3+}][H^+]}{[H_4L^{4+}]} \quad (12-5)$$

$$K_{a_2} = \frac{1}{K_{H_2L}} = \frac{[H_2L^{2+}][H^+]}{[H_3L^{3+}]} \quad (12-6)$$

$$K_{a_3} = \frac{1}{K_{HL}} = \frac{[HL^+][H^+]}{[H_2L^{2+}]} \quad (12-7)$$



$$K_{a_4} = \frac{1}{K_L} = \frac{[L][H^+]}{[HL^+]} \quad (12-8)$$

$H_4L^{4+}$  ligandı için aşağıdaki kütle (12-9) eşitliğini yazabiliriz.

$$T_L = [H_4L^{4+}] + [H_3L^{3+}] + [H_2L^{2+}] + [HL^+] + [L] \quad (12-9)$$

(12-5), (12-6), (12-7) ve (12-8) eşitlikleri (12-9) eşitliğinde yerine konulursa,

$$T_L = [H_4L^{4+}] \left\{ 1 + \left( \frac{K_{a_1}}{[H^+]} \right) + \left( \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H^+]^2} \right) + \left( \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3}}{[H^+]^3} \right) + \left( \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_4}}{[H^+]^4} \right) \right\} \quad (12-10)$$

(12-10) eşitliği elde edilir.

$\alpha_0 = H_4L^{4+}$  iyonunun bağıl derişimini,  $\alpha_1 = H_3L^{3+}$  iyonunun bağıl derişimi,  $\alpha_2 = H_2L^{2+}$  iyonunun bağıl derişimi,  $\alpha_3 = HL^+$  iyonunun bağıl derişimi ve  $\alpha_4 = L$  'nin bağıl derişimini ifade etmek üzere,

$$\alpha_0 = \frac{[H_4L^{4+}]}{T_L} \quad (12-11)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3L^{3+}]}{T_L} \quad (12-12)$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2L^{2+}]}{T_L} \quad (12-13)$$

$$\alpha_3 = \frac{[HL^+]}{T_L} \quad (12-14)$$

$$\alpha_4 = \frac{[L]}{T_L} \quad (12-15)$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + K_{a_1}[H^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}} \quad (12-16)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1}[H^+]^3}{[H^+]^4 + K_{a_1}[H^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}} \quad (12-17)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^2}{[H^+]^4 + K_{a_1}[H^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}} \quad (12-18)$$

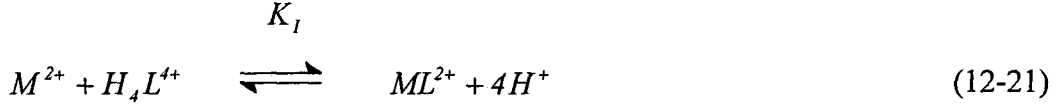
$$\alpha_3 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+]}{[H^+]^4 + K_{a_1}[H^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}} \quad (12-19)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}}{[H^+]^4 + K_{a_1}[H^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}} \quad (12-20)$$

(12-11)-(12-20)'de içine alan aradaki eşitlikler yazılabilir.

Ordinat ekseninde ortamdaki türlerin bağıl derişimi ve apsis ekseninde pH değerleri olacak şekilde grafik çizilirse tek başına ligand için dağılım eğrileri elde edilir.

$M^{2+}$  metalinin,  $H_4L^{4+}$  ligandı ile girdiği tepkime (12-21) denge tepkimesi gibi düşünüldüğünde,



(12-21) denge tepkimesine ait denge sabiti (12-22) eşitliği ile verilebilir.

$$K_I = \frac{[ML^{2+}][H^+]^4}{[M^{2+}][H_4L^{4+}]} \quad (12-22)$$

Eğer metal iyonu için kütle denkliği yazılırsa,

$$T_M = [M^{2+}] + [ML^{2+}] \quad (12-23)$$

$\alpha_{M^{2+}}$ ; metal iyonunun bağıl derişimini ve  $\alpha_{ML^{2+}}$ ;  $ML^{2+}$  türü koordinasyon iyonunun bağıl derişimini göstermek üzere, (12-22) ve (12-23) eşitliklerinden,

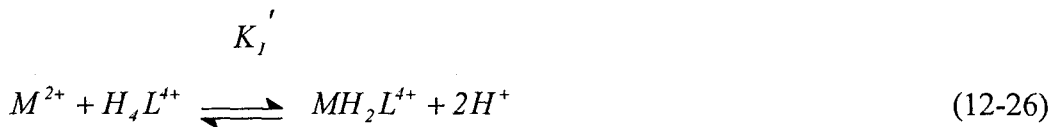
$$\alpha_{M^{2+}} = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + K_I[H_4L^{4+}]} \quad (12-24)$$

$$\alpha_{ML^{2+}} = \frac{K_I[H_4L^{4+}]}{[H^+]^4 + K_I[H_4L^{4+}]} \quad (12-25)$$

(12-24) ve (12-25) eşitlikleri yazılabilir.

$\alpha_{M^{2+}}$  ve  $\alpha_{ML^{2+}}$  değerleri, pH değerlerine karşı grafiğe geçirilirse sulu çözeltideki türlerin dağılım eğrileri elde edilir(Beck ve Nagypal 1990).

$M^{2+}$  metalinin,  $H_4L^{4+}$  ligandı ile girdiği tepkime için titrasyon eğrisinde  $m=2.0$  ve  $m=4.0$  olmak üzere iki dönüm noktası gözleniyorsa kademeli oluşum için aşağıdaki denge tepkimeleri yazılabilir.





(12-26) ve (12-27) denge tepkimelerine ait denge sabitleri (12-28) ve (12-29) eşitlikleri ile verilebilir.

$$K_1' = \frac{[MH_2L^{4+}][H^+]^2}{[ML^{2+}][H_4L^{4+}]} \quad (12-28)$$

$$K_1'' = \frac{[ML^{2+}][H^+]^2}{[MH_2L^{4+}]} \quad (12-29)$$

Eğer (12-26) ve (12-27) denge tepkimeleri için metal iyonuna ait kütle denkliği yazılırsa,

$$T_M = [M^{2+}] + [MH_2L^{4+}] + [ML^{2+}] \quad (12-30)$$

$\alpha_{M^{2+}}$ ; metal iyonunun bağıl derişimini,  $\alpha_{MH_2L^{4+}}$ ;  $MH_2L^{4+}$  türü koordinasyon iyonunun bağıl derişimini ve  $\alpha_{ML^{2+}}$ ;  $ML^{2+}$  türü koordinasyon iyonunun bağıl derişimini göstermek üzere, (12-28)-(12-30) eşitliklerinden,

$$\alpha_{M^{2+}} = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + K_1' [H^+]^2 [H_4L^{4+}] + K_1' K_1'' [H_4L^{4+}]} \quad (12-31)$$

$$\alpha_{MH_2L^{4+}} = \frac{K_1' [H_4L^{4+}] [H^+]^2}{[H^+]^4 + K_1' [H^+]^2 [H_4L^{4+}] + K_1' K_1'' [H_4L^{4+}]} \quad (12-32)$$

$$\alpha_{ML^{2+}} = \frac{K_1' K_1'' [H_4L^{4+}]}{[H^+]^4 + K_1' [H^+]^2 [H_4L^{4+}] + K_1' K_1'' [H_4L^{4+}]} \quad (12-33)$$

(12-31), (12-32) ve (12-33) eşitlikleri türetilebilir.

Ordinat ekseninde ortamdaki türlerin bağıl derişimi ve apsis ekseninde pH değerleri olacak şekilde grafik çizildiğinde ortamdaki türler için dağılım eğrileri elde edilir.



## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sırasında bana yardımlarından ve desteğinden dolayı Sayın Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Rahmiye Aydın'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalıŐmam sırasında her konudaki yardımları için Anorganik Kimya Bilim Dalı BaŐkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Ulviye Özer ve Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Naciye Türkel'e, tez kaynaklarının sağlanmasında büyük yardımları olan arkadaşım ArŐ. Gör. Bilgen Osman'a, arkadaşlarım ArŐ Gör. Melek Berker, Sezin BaŐak Güçlü, ArŐ. Gör. Tülay Beğendi, ve Kimya Bölümü'ndeki diğer arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu tez sırasında maddi-manevi her türlü desteklerini hep hissettiğim babama ve anneme ve kardeŐim Kerime Mutlu'ya her zaman yanımda olduklarından dolayı teŐekkürü bir borç bilirim.

## ÖZGEÇMİŞ

26.07.1977 yılında Bulgaristan'ın Kırçali şehrinde doğdu. İlkokulu Kamil Sarıaydın İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Bursa Kız Lisesi'nde tamamladı. 1995'de Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başlayıp 1999'da aynı bölümden mezun oldu. Şubat 2000'de Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Ağustos 2000'de aynı anabilim dalında araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı görevi sürdürmektedir.

