



**KROM(III)'ÜN NİKOTİNİK ASİT VE KİNOLİNİK ASİT
TÜREVLERİYLE OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN
KARARLILIĞI**

Tuğçe ÖZKAN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KROM(III)'ÜN NİKOTİNİK ASİT VE KİNOLİNİK ASİT TÜREVLERİYLE
OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN KARARLILIĞI**

Tuğçe ÖZKAN

Doç. Dr. Mehmet Suat AKSOY
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA– 2018

TEZ ONAYI

Tuğçe ÖZKAN tarafından hazırlanan "Krom(III)' ün Nikotinic Asit ve Kinolinik Asit Türevleriyle Oluşturduğu Komplekslerin Kararlılığı" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : (Doç. Dr. M. Suat AKSOY)

Başkan : Doç. Dr. M. Suat AKSOY
Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza

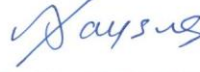
Üye : Doç. Dr. Hasene MUTLU GENÇKAL
Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ER
Süleyman Demirel Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Farmasötik Kimya Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Ali BAYRAM
Enstitü Müdürü
24/09/2018

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.**

24/09/2018

İmza

Tuğçe ÖZKAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KROM(III)'ÜN NİKOTİNİK ASİT VE KİNOLİNİK ASİT TÜREVLERİYLE OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN KARARLILIĞI

Tuğçe ÖZKAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Suat AKSOY

Bu çalışmada, Krom(III) iyonunun ayrışabilen protonlara sahip toplam dokuz ligant ile Nikotinik asit (NA, HL), 2-Aminonikotinik asit (2-ANA, HL), 4-Aminonikotinik asit (4-ANA, HL), 2,3-Piridindikarboksilik asit (Kinolinik asit, 2,3-PDKA, H₂L), 2,5-Piridindikarboksilik asit (2,5-PDKA, H₂L), 2,6-Piridindikarboksilik asit (2,6-PDKA, H₂L) ile 1:1 ve 1:2 mol oranında, 2-Pirazinkarboksilik asit (2-PzKA, HL), 2,3-Pirazindikarboksilik asit (2,3-PzDKA, H₂L) ve 2-Hidroksi-6-metilpiridin-3-karboksilikasit (2-H6-MP3-KA, H₂L) ile 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranında sulu çözeltide oluşturduğu koordinasyon bileşiklerine ait denge tepkimeleri incelendi ve oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri 25°C' de 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ve 0,1 M KCl iyonik ortamında spektroskopik yöntem ile belirlendi. Krom(III)' ün bu dokuz liganttan HL tipi ligantlarla CrL²⁺, CrL₂⁺, CrL(OH)⁺, CrL₂(OH), H₂L tipi ligantlarla ise CrL⁺, CrL₂⁻, CrL(OH), CrL₂(OH)²⁻ türü kompleksler oluşturduğu saptandı. Tüm komplekslerin kararlılık sabitleri BEST programı ile hesaplandı.

Bu çalışmada kararlılık sabitleri (log K_f) sonuçlarına bakıldığında ligantlar bakımından, komplekslerin kararlılıkları; 1:1 mol oranı için HL türünde olan ligantlar arasında 4-ANA > 2-ANA > 2-PzKA > NA ve H₂L türünde olan ligantlar arasında ise 2-H6-MP3-KA > 2,3-PDKA > 2,5-PDKA > 2,6-PDKA > 2,3-PzDKA sırasında 1:2 mol oranı için HL türünde olan ligantlar arasında 4-ANA > 2-ANA > NA > 2-PzKA ve H₂L türünde olan ligantlar arasında ise 2-H6-MP3-KA > 2,3-PDKA > 2,5-PDKA > 2,6-PDKA > 2,3-PzDKA sırasında azalmaktadır.

Anahtar Kelimeler : Krom, potansiyometri, kararlılık sabitleri
2018, xi + 132 sayfa.

ABSTRACT

Msc Thesis

THE STABILITY OF CHROMIUM(III) COMPLEXES FORMED WITH NICOTINIC ACID AND QUINOLINIC ACID DERIVATIVES

Tuğçe ÖZKAN

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Suat AKSOY

In this study, the equilibrium reactions of chromium(III) ion with the total of nine ligands nicotinic acid (NA, HL), 2-aminonicotinic acid (2-ANA, HL), 4-aminonicotinic acid (4-ANA, HL), 2,3-Pyridinedicarboxylic acid (Quinolinic acid, 2,3-PDCA, H₂L), 2,5-Pyridinedicarboxylic acid (2,5-PDCA, H₂L), 2,6-Pyridinedicarboxylic acid (2,6-PDCA, H₂L), 2-pyrazinecarboxylic acid (2-PzCA, HL), 2,3-Pyrazinedicarboxylic acid (2,3-PzDCA, H₂L) and 2-Hydroxy-6-methylpyridine-3-carboxylic acid (2-H-6-MP-3-CA, H₂L) with dissociable protons and their coordination forms with aqueous solution were investigated. The stability constants of the resulting coordination species were determined by potentiometric method in a 25°C 0.1M in a 0.1M KCl ionic medium. It was found that chromium(III) with HL type ligands formed CrL²⁺, CrL₂⁺, CrL(OH)⁺, CrL₂(OH) type complexes and with H₂L type ligands formed CrL⁺, CrL₂⁻, CrL(OH), CrL₂(OH)²⁻ type complexes from these nine ligands. Stability constants were calculated with the BEST program.

In this study, from the results of stability constants (log K_f) the stability of the complexes in terms of ligands; among the ligands that are in the HL type for the 1:1 molar ratio, decreased in the following order: 4-ANA > 2-ANA > 2-PzCA > NA, and among the ligands that are in the H₂L type, 2-H6-MP3-CA > 2,3-PDCA > 2,5-PDCA > 2,6-PDCA > 2,3-PzDCA, among the ligands that are in the HL type for the 1:2 molar ratio, 4-ANA > 2-ANA > NA > 2-PzCA, and among the ligands that are in the H₂L type, 2-H6-MP3-CA > 2,3-PDCA > 2,5-PDCA > 2,6-PDCA > 2,3-PzDCA.

Keywords: chromium, potentiometry, stability constants
2018, xi + 132 pages.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her türlü yardımlarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Suat AKSOY' a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca ilgi, anlayış ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Babam Nail EROL, Annem Sevgi EROL, Kardeşim Tuğba EROL' a, yüksek lisans çalışmalarım boyunca manevi desteklerini esirgemeyen ve kendimi gelin değil de 'evlat' gibi hissettirdikleri için kayınvalidem Zübeyde ÖZKAN, kayınpederim Bayram ÖZKAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışması süresince benden her türlü desteğini esirgemeyen, her zaman anlayışlı ve destekleyici olduğu, yoğun çalışmalarım sırasında sabır gösterdiği için hayat arkadaşım, sevgili eşim İsmail ÖZKAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tuğçe ÖZKAN

24/09/2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Araştırmanın Amacı	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	2
2.2. Sulu Çözeltideki Koordinasyon Bileşikleri ve Oluşum Dengeleri	2
2.3. Koordinasyon Bileşiklerinde Kararlılık Sabitleri	6
2.4. Krom (Cr)	9
2.4.1. Kromun Tarihçesi	9
2.4.2. Kromun Kimyasal Özellikleri	9
2.4.3. Kromun Oksijenli Bileşikleri	12
2.4.4. Krom Halojenürleri	13
2.4.5. Kromun Doğada Bulunuşu ve Elde Edilişi	14
2.4.6. Kromun Kullanım Alanları	16
2.4.7. Kromun İnsan Sağlığına Etkisi	17
2.4.8. Sulu Çözeltide Krom(III) İyonunun Kimyasal Özellikleri	18
2.4.9. Krom(III)' ün Koordinasyon Özellikleri	20
2.4.10. Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler	24
2.4.11. Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	26
2.4.12. Karboksilik Asitler.....	27
2.5. Tez Çalışmasında Kullanılan Ligantların Bazıları	28
2.5.1. Nikotik Asit (3-Pikolinik Asit, Piridin-3-Karboksilik Asit, Niyasin, Vitamin B ₃).....	28
2.5.2. 2-Aminonikotik Asit (2-Aminopiridin-3-Karboksilik Asit)	29
2.5.3. 2,3-Piridindikarboksilik Asit (Kinolinik Asit)	29
2.5.4. 2,5-Piridindikarboksilik Asit (İzokinktomeronik Asit).....	30
2.5.5. 2,6-Piridindikarboksilik Asit (Dipikolinik Asit).....	30
2.5.6. 2-Pirazinkarboksilik Asit (Pirazin-2-Karboksilik Asit, Pirazinoik Asit)	32
2.5.7. Nikotik Asit ve 2,6-Piridindikarboksilik Asit' in Bazı Metaller ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşikleri	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması	34
3.1.1. Ligantlar	34
3.1.2. Krom(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması	37
3.1.3. Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması.....	38
3.1.4. Sabit İyonik Ortam İçin Gerekli Kimyasallar	39
3.1.5. Azot Gazı	39
3.2. Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler	39

3.2.1. Potansiyometrik Yöntem	39
3.2.1.1. Genel Özellikleri	39
3.2.1.2. Kombine Cam Elektrot	41
3.2.1.3. Cam Membranın Bileşimi ve Alkali Hatası	43
3.2.1.4. Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü	44
3.2.1.5. pH Metre	45
3.2.1.6. Potansiyometrik Ölçümler	46
3.2.2. Spektroskopik Yöntem	47
3.2.2.1. Genel Özellikler	47
3.2.2.2. Spektrofotometre	50
3.2.2.3. Job Diyagramları	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1. Nikotinik Asit' in Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi.....	51
4.2. Krom(III)' ün Nikotinik Asit (NA, HL) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi.....	52
4.2.1. Potansiyometrik Yöntem	52
4.2.2. Spektroskopik Yöntem	55
4.2.3. Cr(III) ile Nikotinik Asit (NA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	57
4.3. Krom(III)' ün 2-Amino Nikotinik Asit (2-ANA, HL) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	57
4.3.1. Potansiyometrik Yöntem	57
4.3.2. Spektroskopik Yöntem.....	60
4.3.3. Cr(III) ile 2-Amino Nikotinik Asit (2-ANA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	61
4.4. Krom(III)' ün 4-Amino Nikotinik Asit (4-ANA, HL) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	62
4.4.1. Potansiyometrik Yöntem	62
4.4.2. Spektroskopik Yöntem.....	65
4.4.3. Cr(III) ile 4-Amino Nikotinik Asit (4-ANA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	66
4.5. Kinolinik Asit' in Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	67
4.6. Krom(III)' ün 2,3-piridindikarboksilik Asit (Kinolinik asit, 2,3-PDKA) (H ₂ L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	68
4.6.1. Potansiyometrik Yöntem	68
4.6.2. Spektroskopik Yöntem	71
4.6.3. Cr(III) ile 2,3-Piridindikarboksilik Asit (Kinolinik Asit, 2,3-PDKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	72
4.7. Krom(III)' ün 2,5-Piridindikarboksilik Asit (2,5-PDKA, H ₂ L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	73
4.7.1. Potansiyometrik Yöntem	73
4.7.2. Spektroskopik Yöntem	76
4.7.3. Cr(III) ile 2,5-Piridindikarboksilik Asit (2,5-PDKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	77
4.8. Krom(III)' ün 2,6-Piridindikarboksilik Asit (2,6-PDKA, H ₂ L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	78
4.8.1. Potansiyometrik Yöntem	78
4.8.2. Spektroskopik Yöntem	81

4.8.3. Cr(III) ile 2,6-Piridindikarboksilik Asit (2,6-PDKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	82
4.9. Krom(III)' ün 2,3-Pirazindikarboksilik Asit (2,3-PzDKA, H ₂ L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	83
4.9.1. Potansiyometrik Yöntem	83
4.9.2. Spektroskopik Yöntem	86
4.9.3. Cr(III) ile 2,3-Pirazindikarboksilik Asit (2,3-PzDKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	88
4.10. Krom(III)' ün 2-Hidroksi-6-metilpiridin-3-karboksilik Asit (2-H6-MP3-KA, H ₂ L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	88
4.10.1. Potansiyometrik Yöntem	88
4.10.2. Spektroskopik Yöntem	90
4.10.3. Cr(III) ile 2-Hidroksi-6metilpiridin-3-karboksilik Asit (2-H6-MP3-KA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	92
4.11. Krom(III)' ün 2-Pirazinkarboksilik Asit (2-PzKA, H ₂ L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	93
4.11.1. Potansiyometrik Yöntem	93
4.11.2. Spektroskopik Yöntem	95
4.11.3. Cr(III) ile 2-Pirazinkarboksilik Asit (2-PzKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri	96
5. SONUÇ	98
KAYNAKLAR	101
EKLER	106
EK 1 Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması (HCl, NaOH ve CH ₃ COOH ile Ayarlama).....	107
EK 2 Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler	109
EK 3 Nikotik Asit ve Türevi HL Türündeki Ligantların Asit Ayrışma Sabitlerinin Belirlenmesi	115
EK 4 Cr(III) İyonu İle Asidik Ligantların Katıldığı Çeşitli Tepkimelerin Denge Sabitlerinin Hesaplanması	119
Ek 4.1. 1:1 Mol Oranında Cr(III) ve HL Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri	119
Ek 4.2. CrL ²⁺ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi.....	120
Ek 4.3. 1:2 Mol Oranında Cr(III) ve HL Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri.....	121
Ek 4.4. CrL ₂ ⁺ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi.....	122
Ek 4.5. 1:1 Mol Oranında Cr(III) ve H ₂ L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri	123
Ek 4.6. CrL ⁺ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi.....	124
Ek 4.7. 1:2 Mol Oranında Cr(III) ve H ₂ L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri	125
Ek 4.8. CrL ₂ ⁻ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi.....	126
Ek 4.9. 1:3 Mol Oranında Cr(III) ve H ₂ L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri	127

Ek 5 BEST Bilgisayar Programı	129
ÖZGEÇMİŞ	132



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simge	Açıklama
°C	Santigrat Derece
Cr	Krom
M	Molar
M	(mmol baz / mmol metal)
λ	Dalga Boyu
α	Bağlı Derişim
K_f	Kararlılık Sabiti
X	Mol oranı
A	(mmol baz/ mmol ligant)

Kısaltmalar	Açıklama
CH ₃ COOH	Asetik Asit
EDTA	Etilendiamintetraasetik Asit
NA	Nikotik Asit, HL
2-ANA	2-Aminonikotik Asit, HL
4-ANA	4-Aminonikotik Asit, HL
2,3-PDKA	2,3-Piridindikarboksilik Asit, Kinolinik Asit, H ₂ L
2,5-PDKA	2-5-Piridindikarboksilik Asit, H ₂ L
2,6-PDKA	2,6-Piridindikarboksilik Asit, H ₂ L
2,3-PzDKA	2,3-Pirazindikarboksilik Asit, H ₂ L
2-PzKA	2-Pirazinkarboksilik Asit, HL
2H-6M-3KA	2-Hidroksi-6-Metilpiridin3-Karboksilik Asit, H ₂ L
mL	Mililitre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Krom Metali	10
Şekil 2.2. (pH:0)Asidik Çözeltilerdeki Krom Bileşiklerinin Frost Diyagramı	11
Şekil 2.3. Sulu Çözeltide Nikotik Asitin Denge Reaksiyonları.....	29
Şekil 2.4. 2,6-Piridindikarboksilik Asit İçin Olası Metal Bağlanma Yerleri	31
Şekil 3.1. Nikotik Asit (NA, HL)	34
Şekil 3.2. 2-Aminonikotik Asit (2-ANA, HL)	34
Şekil 3.3. 4-Aminonikotik Asit (4-ANA, HL)	35
Şekil 3.4. 2,3-Piridindikarboksilik Asit (2,3-PDKA, H ₂ L).....	35
Şekil 3.5. 2,5-Piridindikarboksilik Asit (2,5-PDKA, H ₂ L).....	35
Şekil 3.6. 2,6-Piridindikarboksilik Asit (2,6-PDKA, H ₂ L).....	36
Şekil 3.7. 2-Pirazinkarboksilik Asit (2-PzKA, HL)	36
Şekil 3.8. 2,3-Pirazindikarboksilik Asit (2,3-PzDKA, H ₂ L)	36
Şekil 3.9. 2-Hidroksi-6-metilpiridin-3-karboksilik Asit (2-H6-MP3-KA, H ₂ L)	36
Şekil 3.10. Etilendiamintetraasetik Asit (EDTA)	37
Şekil 3.11. Titrasyon Hücresi	46
Şekil 4.1. NA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):NA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	53
Şekil 4.2. NA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):NA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)	56
Şekil 4.3. 1:1 mol oranında Cr(III):NA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=270$ nm' de Job diyagramı	56
Şekil 4.4. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):NA sisteminin dağılım eğrileri.....	57
Şekil 4.5. 2-ANA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2-ANA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	58
Şekil 4.6. 2-ANA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2-ANA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5).....	60
Şekil 4.7. 1:1 mol oranında Cr(III):2-ANA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=360$ nm' de Job diyagramı	61
Şekil 4.8. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):2-ANA sisteminin dağılım eğrileri.....	62
Şekil 4.9. 4-ANA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):4-ANA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	62
Şekil 4.10. 4-ANA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):4-ANA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5).....	65
Şekil 4.11. 1:1 mol oranında Cr(III):4-ANA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=325$ nm' de Job diyagramı	66
Şekil 4.12. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):4-ANA sisteminin dağılım eğrileri.....	66
Şekil 4.13. 2,3-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):2,3-PDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	68
Şekil 4.14. 2,3-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2,3-PDKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)	71
Şekil 4.15. 1:1 mol oranında Cr(III):2,3-PDKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=310$ nm' de Job diyagramı	72
Şekil 4.16. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III)-2,3-PDKA sisteminin dağılım eğrileri.....	73

Şekil 4.17 2,5-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2,5-PDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	73
Şekil 4.18. 2,5-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2,5-PDKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5).....	76
Şekil 4.19. 1:1 mol oranında Cr(III):2,5-PDKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=290$ nm'de Job diyagramı	77
Şekil 4.20. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):2,5-PDKA sisteminin dağılım eğrileri	77
Şekil 4.21. 2,6-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2,6-PDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	78
Şekil 4.22. 2,6-PDKA 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2,6-PDKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5).....	81
Şekil 4.23. 1:1 mol oranında Cr(III):2,6-PDKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=300$ nm' de Job diyagramı	82
Şekil 4.24. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):2,6-PDKA sisteminin dağılım eğrileri.....	83
Şekil 4.25. 2,3-PzDKA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	83
Şekil 4.26. 2,3-PzDKA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5).....	87
Şekil 4.27. 1:1 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=315$ nm' de Job diyagramı	87
Şekil 4.28. 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA sisteminin dağılım eğrileri.....	88
Şekil 4.29. 2-H6-MP3-KA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2,6-PDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	89
Şekil 4.30. 2-H6-MP3-KA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)	91
Şekil 4.31. 1:1 mol oranında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=350$ nm' de Job diyagramı	92
Şekil 4.32. 1:1 mol oranında Cr(III):2-H6-MP3-KA sisteminin dağılım eğrileri.....	92
Şekil 4.33. 2-PzKA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	93
Şekil 4.34. 2-PzKA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5).....	96
Şekil 4.35. 1:1 mol oranında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=340$ nm' de Job diyagramı.	96
Şekil 4.36. 1:1 mol oranında Cr(III):2-PzKA sisteminin dağılım eğrileri.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Krom' un Standart İndirgenme Potansiyelleri	10
Çizelge 2.2. Krom Elementinin Özellikleri	12
Çizelge 2.3. Krom Halojenürler	14
Çizelge 2.4. Metal İyonların Asitliği	19
Çizelge 2.5. Krom(III)-Hidroks Koordination Bileşiklerinin Oluşum Sabitleri.....	20
Çizelge 2.6. Cr(III)' ün Farklı Ligantlarla Oluşturduğu Koordination Bileşiklerinin Denge Bileşenleri ve Denge Sabitleri	21
Çizelge 2.7. Cr(III) ile Bazı Fenolik Ligantların Oluşturduğu Koordination Bileşiklerinin Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Kararlılık Sabitleri ..	22
Çizelge 2.8. Krom Bileşiklerinin Geometrilere ve Yükseltgenme Basamakları	24
Çizelge 2.9. Nikotik Asit ile Bazı Metal İyonlarının Oluşturduğu Koordination Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri	33
Çizelge 2.10. 2,6-Piridindikarboksilik Asit ile Bazı Metal İyonlarının Oluşturduğu Koordination Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri	33
Çizelge 4.1. Cr(III) ve NA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	55
Çizelge 4.2. Cr(III) ve 2-ANA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	60
Çizelge 4.3. Cr(III) ve 4-ANA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	64
Çizelge 4.4. Cr(III) ve 2,3-PDKA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	70
Çizelge 4.5. Cr(III) ve 2,5-PDKA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	75
Çizelge 4.6. Cr(III) ve 2,6-PDKA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	80
Çizelge 4.7. Cr(III) ve 2,3-PzDKA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	86
Çizelge 4.8. Cr(III) ve 2-H6-MP3-KA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	90
Çizelge 4.9. Cr(III) ve 2-PzKA İçeren Çözeltilerde Potansiyometrik Yöntem ile Belirlenen Çeşitli Denge Sabitleri (25°C, I:0,1 M KNO ₃)	95
Çizelge 5.1. Karboksilik Asit Türevi Dokuz Ligantın Toplam Protonlanma Sabitleri.....	99

1. GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Amacı

Bu tez çalışmasının amacı sulu ortamda daha önce hiç çalışılmamış olan Cr(III)' ün Nikotinic asit (NA, HL), 2-Aminonikotinic asit (2-ANA, HL), 4-Aminonikotinic asit (4-ANA, HL), 2,3-Piridindikarboksilik asit (2,3-PDKA, H₂L), 2,5-Piridindikarboksilik asit (2,5-PDKA, H₂L), 2,6-Piridindikarboksilik asit (2,6-PDKA, H₂L) ile 1:1 ve 1:2 mol oranlarında, 2-Pirazinkarboksilik asit (2-PzKA, HL), 2,3-Pirazindikarboksilik asit (2,3-PzDKA, H₂L) ve 2-Hidroksi-6-metilpiridin-3-karboksilik asit (2-H6-MP3-KA, H₂L) ile 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında sulu çözeltide oluşturduğu koordinasyon bileşiklerine ait denge tepkimelerini incelemek ve oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik yöntem ile araştırmak ve stokiyo metrilere hem potansiyometrik hem de spektroskopik yöntem ile incelemektir. Potansiyometrik ve spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmaya çalışılan kompleksler monomerik olmaları hem metalin hem de ligantların biyoyararlı olmaları nedeni ile özellikle farmakoloji alanında uygulama alanı bulabileceklerdir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, elektron çifti verebilen Lewis bazları ile elektron çifti alabilen Lewis asitlerinin oluşturduğu bileşiklerdir (Miessler ve Tarr 2002).

Genellikle bir metal atomu veya iyonu bazen de bir proton Lewis asidi olabilir. Organik veya anorganik iyon veya moleküller ise ligant olarak davranırlar. Sulu çözeltilerde koordinasyon bileşiğinin oluşumunda merkez iyonun çevresindeki su molekülleri ancak sudan daha kuvvetli bağlanabilen bir ligant molekülü veya iyonu ile yer değiştirebilir. Çoğunlukla sulu çözeltilerdeki su molekülleri tarafından sarılmış metal iyonları basitçe serbest metal iyonları (M^{n+}) olarak gösterilir (Inczedy 1976).

2.2. Sulu Çözeltideki Koordinasyon Bileşikleri ve Oluşum Dengeleri

M: metal iyonu, L: ligant, ML ise oluşan koordinasyon bileşiği olmak üzere bir denge tepkimesinde her tersinir tepkimede olduğu gibi kimyasal tepkimeye katılanların ve ürünlerin derişimleri arasındaki ilişkiler kütlenin tesiri kuramı (2.1) eşitliği tarafından belirtilir.



Kütlenin tesiri kuramı bu dengeye uygulandığında kararlılık sabiti K, (2.2) eşitliği ile gösterilir. Koordinasyon bileşiklerinin denge çalışmalarında çoğunlukla derişim birimi olarak molarite kullanılır.

$$K = \frac{[ML]}{[M].[L]} \quad (2.2)$$

Aynı metal iyonu M ve liganttan L oluşan koordinasyon bileşiklerinin birbirini izleyen basamaklarda denge tepkimeleri ve oluşum dengelerinin sabitleri (2.3) ile (2.8) arasındaki tepkimeler ve eşitliklerle tanımlanırlar.



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M].[L]} \quad (2.4)$$



$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML].[L]} \quad (2.6)$$



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}].[L]} \quad (2.8)$$

(2.3, 2.5, 2.7) denge tepkimeleri oluşan koordinasyon bileşiklerinin oluşum dengelerini, (2.4, 2.6, 2.8) eşitlikleri ise koordinasyon bileşiklerinin basamak oluşum denge sabitlerini göstermektedir. K_1, K_2, \dots, K_n denge sabitleri, koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarını belirten 'basamak kararlılık sabitleri', n ise metal iyonunun maksimum koordinasyon sayısıdır.



$$K_{f1} = K_1 = \frac{[ML]}{[M].[L]} \quad (2.10)$$



$$K_{f1} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} \quad (2.12)$$



$$K_{fn} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (2.14)$$

(2.9, 2.11, 2.13) denge tepkimelerinin 'toplam kararlılık sabitleri', K_{fn} , (2.14) eşitliği ile belirtilir. Toplam kararlılık sabiti (2.15) eşitliğinde gösterildiği gibi basamak kararlılık sabitlerinin çarpımına eşittir (Cotton ve Wilkinson 1987).

$$K_{fn} = \prod_{i=1}^n K_i \quad (2.15)$$

Metal iyonları, konjuge asidi (H_nL) ayrışabilen protonlara sahip ligantlar (L^{n-}) ile (2.16) ve (2.17) denge tepkimelerinde $n=1,2,3,\dots$ olmak üzere ML_n^{n-} tipi koordinasyon bileşiklerini oluştururlar.



(2.16) ve (2.17) denge tepkimelerinin gerçekleşmesi sonucu çözeltinin hidrojen iyonu derişimi artar. Bu nedenle metal iyonu ile konjuge asidi ayrışabilen protonlara sahip olan ligantların oluşturduğu koordinasyon bileşikleri ile yapılan çalışmalarda gerçekleşen denge tepkimelerinin denge sabitleri ortamın pH' ı ölçülerek belirlenebilir. Çünkü (2.16) ve (2.17) denge tepkimelerine ait K_1 ve K_2 denge sabitleri (2.18) ve (2.19) eşitlikleri ile tanımlanırlar.

$$K_1 = \frac{[ML^{n-}] \cdot [H^+]^n}{[M] \cdot [H_nL]} \quad (2.18)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2^{2n-}].[H^+]^n}{[ML^{n-}].[H_nL]} \quad (2.19)$$



$$K_{Hn-1L^-} = \frac{[H_nL]}{[H_{n-1}L^-].[H^+]} \quad (2.22)$$

$$K_{Hn-2L^{2-}} = \frac{[H_{n-1}L^-]}{[H_{n-2}L^{2-}].[H^+]} \quad (2.23)$$

(2.20) ve (2.21) ile gösterilen denge tepkimeleri ise (2.16) ve (2.17) denge tepkimelerine katılan liganın kademeli protonlanma dengelerini, (2.22) ve (2.23) eşitlikleri ise liganın kademeli protonlanma sabitlerini göstermektedir.

Yukarıda açıklanan (2.16) ve (2.17) dengelerinde oluşan ML^{n-} ve ML_2^{2n-} koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri (K_{f1} ve K_{f2}), (2.25) ve (2.27) eşitlikleri ile tanımlanırlar. Dolayısıyla (2.18) ve (2.19) eşitlikleri ile tanımlanan K_1 ve K_2 denge sabitleri (2.22) ve (2.23) ile tanımlanan liganın protonlanma sabitlerinin çarpımına eşittir.



$$K_{f1} = K_1 \cdot K_{Hn-1L^-} \cdot K_{Hn-2L^{2-}} \quad (2.25)$$



$$K_{f2} = K_1 \cdot K_2 \cdot (K_{Hn-1L^-})^2 \cdot (K_{Hn-2L^{2-}})^2 \quad (2.27)$$

2.3. Koordinasyon Bileşiklerinde Kararlılık Sabitleri

Koordinasyon bileşikleri için iki farklı kararlılık sabiti tanımlanır. Stokiyometrik kararlılık sabiti (K_n), dengedeki bileşiklerin derişimlerinin fonksiyonu olarak kütlelerin tesiri kuramının tanımlandığı denge sabitidir. Bu sabit, türlerin bileşimi belirli iyonik ortam için geçerlidir. Termodinamik kararlılık sabiti (K_n^\ominus), dengedeki türlerin aktifliklerinin fonksiyonu olarak kütlelerin tesiri kuramına göre tanımlanan denge sabitidir ve iyonik ortama bağlı olmayan denge sabitidir.

Bir iyon veya molekülün aktifliği onun derişimi ile aktiflik katsayısının çarpımına eşittir (2.28) (Skoog ve West 1992).

$$a = f \cdot c \quad (2.28)$$

(2.28) eşitliğinde yer alan a = aktiflik, f = aktiflik katsayısıdır. Yukarıda (2.2)' den itibaren tanımlanan denge sabitleri derişimlerin fonksiyonu olarak tanımlandı. K_n ve K_n^\ominus 'nin denge derişimleri yerine aktiflikleri ile tanımlanması gerektiğinden (2.29) bağıntısı yardımı ile doğru denge hesapları yapılabilir.

$$K_n^\ominus = \frac{a_{MLn}}{a_{MLn-1} \cdot a_L} = K_n^\ominus = \frac{f_{MLn}}{f_{MLn-1} \cdot f_L} \quad (2.29)$$

(2.29) eşitliğine göre denge hesaplarında termodinamik kararlılık sabiti (K_n^\ominus) yerine stokiyometrik kararlılık sabitinin (K_n) kullanılabilmesi için derişimlerin aktifliğe eşit olduğu, yani aktiflik katsayısının '1' e eşit olduğu koşullarda çalışılması gerekir. Aslında aktiflik katsayısı, termodinamik bir büyüklük değildir. Çünkü moleküller ve iyonlar arası etkileşimin ölçüsüdür. İdeal olmayan koşullarda derişim sıfıra yaklaşırken aktiflik katsayısı '1' e yaklaşır ve termodinamik kararlılık sabiti stokiyometrik kararlılık sabitine eşit olur (2.30).

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{f_{MLn}}{f_{MLn-1} \cdot f_L} = 1 \quad (2.30)$$

Çeşitli deneysel yöntemler ile derişim ve aktiflikler belirlenebilir. Genellikle elektrokimyasal yöntemler ile aktiflikler, optik yöntemler ile derişimler belirlenir. Dolayısıyla denge sabitleri eşitliklerinde aktiflik yerine derişimlerin yazılabilmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi gerekir.

Her iki kararlılık sabiti tanımlamasında denge tepkimelerine katılan tüm türlerin derişimleri yerine aktifliklerinin yer alması gerekir (Beck ve Nagypal 1990). İyonlar arasındaki elektrostatik itme ve çekmelerden dolayı iyonların etkin derişimleri değişir. Sabit iyonik ortamda standart aktiflik uygulaması yöntemi ilk kez Bodländer tarafından kullanılmıştır ve bu yöntemin temeli, Brønsted' in "sabit iyonik çevre" ilkesidir. Sabit iyonik çevre ilkesine göre, çok düşük düzeylerde derişimi olan maddelerin aktiflik katsayıları, toplam elektrolit derişiminin sabit olduğu ortamlarda sabittir. Bu ilkenin gelişimi daha sonraki yıllarda Biedermann ve Sillen tarafından açıklanmış ve uygulanmıştır (Beck ve Nagypal 1990).

Termodinamik kararlılık sabitlerinin belirlenebilmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi veya sabit kalması gerekir. Aktiflik katsayılarının değişmediği ortamda ölçüm gerçekleşir ise termodinamik ve stokiyometrik kararlılık sabitleri arasındaki oran (2.29) sabit kalır. Standart aktiflik değerlerine göre yukarıda tanımlanan termodinamik kararlılık sabitlerinin belirlenmesinde başlıca şu yöntemler uygulanır:

- 1) Toplam elektrolit derişimi 10^{-3} M' dan daha küçük olan çok seyreltik çözeltilere uygulanan yöntem.
- 2) Aktiflik katsayılarının teorik veya yarı deneysel olarak bulunabileceği oldukça seyreltik çözeltilere uygulanan yöntem.
- 3) Denge sabitlerinin farklı iyonik şiddeti olan ortamlarda belirlendiği ve sonra sonuçların sonsuz seyreltik konuma ekstrapole edildiği yöntem.

Çok kararlı koordinasyon türleri için 1. yöntem uygulanabilir. 2. ve 3. yöntemlerin temeli Lewis-Randall ilkesidir. Bu ilkeye göre, seyreltik çözeltide bulunan bir türün aktiflik katsayısı bu türü içeren aynı iyonik şiddetteki tüm çözeltilerde eşittir, (2.31) eşitliği ile iyonik şiddet tanımlanır.

$$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2 \quad (2.31)$$

(2.31) eşitliğinde iyonik şiddeti tanımlayan C_i , "i" türünün derişimini Z_i ise "i" türünün yükünü göstermektedir. Debye-Hückel iyonik şiddet ve aktiflik katsayıları arasındaki çeşitli ilişkileri tanımlayan bir kuram geliştirmişlerdir. Debye-Hückel' in orijinal olan bu eşitlikleri oldukça sınırlı koşullar için geçerlidir. Şöyle ki Debye-Hückel kuramına göre seyreltik çözeltilerde aktiflik katsayıları iyonik şiddete bağlıdır ve bu kurama göre iyonik şiddetin sabit olduğu ortamlarda aktiflik katsayısı (2.32) eşitliği ile gösterilmektedir.

$$-\log f_{\pm} = A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I} \quad (2.32)$$

Aktiflik katsayısı dengede mevcut olan bileşiklerin derişimlerine bağlı değildir. Ayrıca Debye-Hückel, dengedeki iyonların aktiflik katsayılarını hesaplamak için yardımcı olabilecek, çözeltide bulunan iyonların yükleri ve iyonik şiddetin fonksiyonu olarak çeşitli eşitlikler türetmişlerdir.

Asal elektrolitin çok derişik çözeltilerinde çalışıldığında, Debye-Hückel eşitliği ile tanımlanan iyonik şiddet sabit kalacaktır ve ilgilenilen koordinasyon bileşik veya iyonlarının derişimleri asal elektrolite göre çok seyreltik olacaktır. İyonik şiddetin sabit olması için kullanılan "asal elektrolit" şu özelliklere sahip olmalıdır:

- 1) Asal elektrolit kuvvetli elektrolit olmalıdır.
- 2) Asal elektrolitin katyonu, ligant ve koordinasyon iyon veya bileşikleri ile tepkime vermemelidir.
- 3) Asal elektrolitin anyonu, merkez metal iyonu ve koordinasyon iyon veya bileşikleri ile tepkime vermemelidir.
- 4) Asal elektrolitin iyonları ile merkez metal iyonu veya ligant arasında redoks tepkimesi olmamalıdır.
- 5) Asal elektrolitin çözünürlüğü çok fazla olmalıdır.
- 6) İlgilenilen dengede ölçülen fiziksel veya kimyasal özelliğe asal elektrolitin katkısı ihmal edilebilir derecede olmalıdır (Beck ve Nagypal 1990).

Asal elektrolit olarak en fazla (+1) ve (-1) yükseltgenme basamağındaki iyonların tuzları kullanılmaktadır. Çünkü iyon yükü, iyonik şiddeti ve buna bağlı olarak aktiflik katsayısını etkilemektedir. Ayrıca (+1) alkali metal grubu katyonları koordinasyon iyon veya bileşiklerini oluşturmazlar. Bu yüzden bu iyonların tuzları asal elektrolit olarak kullanmak için uygundur. Sodyum perklorat (NaClO_4), potasyum nitrat (KNO_3) ve potasyum klorür (KCl) en çok tercih edilen asal elektrolitlerdir.

2.4. Krom (Cr)

2.4.1. Kromun Tarihçesi

Krom elementinin keşfi 1761' de Johann Gottlob Lehmann'ın Ural Dağları'nda rastladığı portakal kırmızı renkli mineral ile olmuştur. Bu bileşik krokoit olarak bilinen kurşun kromattır (PbCrO_4). 1770' de Peter Simon Pallas bu bileşiğin boyacılıkta pigment (renk veren madde) olarak kullanılabileceğini keşfetmiştir. 1778' de ise aynı kişi kömür fırınında krom oksidin ısıtılması ile saf krom metalini izole etmiştir. 1797' de Nicolas-Louis Vauquelin kurşunlu kromat cevherininin HCl ile reaksiyonu sonucunda krom oksit (CrO_3) elde etmiştir (Atabey 2015).

2.4.2. Kromun Kimyasal Özellikleri

Krom elementinin sembolü Cr, atom numarası 24' dür, VIB grubu elementidir. Enerji seviye başına elektron sayıları 2, 8, 13 ve 1' dir. Krom, oldukça sert ve parlak, gümüş renginde bir metaldir (Şekil 2.1). +1, +2, +3, +4, +5, +6 gibi çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunabilir, altı izotopu vardır. Ancak Cr(III) ($[\text{Ar}]3d^3$) ve Cr(VI) ($[\text{Ar}]3d^0$) yükseltgenme basamakları en kararlı ve önemli olan basamaklardır. En düşük yükseltgenme basamakları, karbonil ve organometalik tipi bileşiklerinde bulunur.



Şekil 2.1. Krom Metali

Krom bileşikleri ile VIA grubu elementlerinden olan kükürtün oluşturduğu bileşiklerin stokiyometrilere ve kimyasal özelliklerinde çok fazla benzerdir. Örnek olarak trioksitleri gösterilebilir. Yani trioksidi asidik özellik gösterir ve kovalent karakterdedir, CrO_2Cl_2 çok kolay hidroliz olur (Cotton ve Wilkinson 1980).

Krom aynı zamanda demir ve alüminyuma da benzerlik gösterir ve uçucu klorürler oluştururlar, hem krom hem de demir renkli tuzlar oluştururlar. Örnek olarak ferratlar K_2FeO_4 (kırmızı) ve kromatlar K_2CrO_4 (sarı) verilebilir. Düşük yükseltgenme basamağındaki krom oksitleri (Cr_2O_3) bazik, daha yüksek yükseltgenme basamağındaki krom oksitleri (CrO_3) asidiktir. Krom doğada +3 yükseltgenme basamağındadır, yükseltgenme tepkimesiyle +6 yükseltgenme basamağını alır.

Kromun (+2) ve (+3) yükseltgenme basamağındaki iyonlarından Cr^0 indirgenme potansiyellerinin işareti Çizelge 2.1' de görüldüğü gibi negatiftir.

Yüksek sıcaklıklarda krom halojenler, silisyum, kükürt, bor, azot, karbon ve oksijen ile tepkimeye girer (Cotton ve Wilkinson 1980).

Çizelge 2.1. Krom' un standart indirgenme potansiyelleri

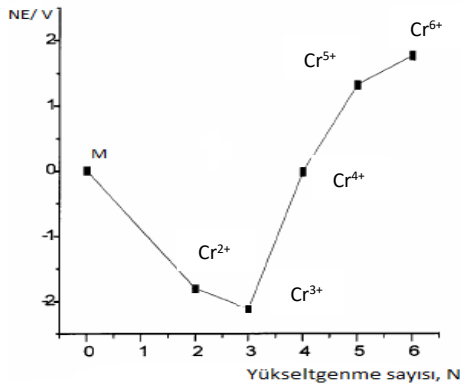
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	$E^0 = -0,91 \text{ V}$
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	$E^0 = -0,74 \text{ V}$

Standart indirgenme potansiyeli değerlerine bakılırsa (Çizelge 2.1) kromun kuvvetli bir indirgen olduğu söylenebilir ancak yüzeylerinde kolayca bir oksit tabakası oluştuğundan aktiflikleri beklenildiğinden çok daha azdır. Krom, yalnız +6 yükseltgenme

basamağında iken kuvvetli bir yükseltgendir. Bu özellik, çözeltinin asitlik derecesine doğrudan bağlıdır.

Krom +3 iyonları, dördüncü periyottaki diğer geçiş elementleri arasında önemli bir yer tutar. Kromun +2 yükseltgenme basamağındaki iyonları sulu çözeltilerde bilinen en kuvvetli indirgenlerden biridir (Demir ve ark. 2002).

Krom, grup yükseltgenme basamağına ulaşabilir. Kromun, grup yükseltgenme basamağı Şekil 2.2' de görüldüğü gibi diyagramın üst kısmında yer alır. Bulunduğu konum indirgenebileceğini gösterir. Kromun oksitleri; karbonla indirgenir. Kromun (VIB grubu) yükseltgenme basamağına ulaşabilmesi için yükseltgen olarak flor gerekir ve CrF_6 oluşturur.



Şekil 2.2. (pH=0) Asidik Çözeltilerdeki Krom Bileşiklerinin Frost Diyagramı

Frost diyagramından da anlaşılacağı gibi, kromat CrO_4^{2-} oksianyonu kuvvetli yükseltgendir. Krom(VI) içeren; kromat CrO_4^{2-} örneğinde olduğu gibi yüksek yükseltgenme basamağındaki metaller sulu çözeltilerde oksianyon şeklinde bulunurlar. Bu oksianyonların bulunuşu aynı metalin düşük yükseltgenme basamağındaki aqua iyonlarının (krom(II) için $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$) varlığı ile tezat oluşturur (Shriver ve Atkins 1999).

Krom elementinin özellikleri Çizelge 2.2' de topluca verilmiştir.

Çizelge 2.2. Krom Elementinin Özellikleri (Atabey 2015)

Temel Özellikleri	
Atom numarası	24
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	6, 4, d
Görünüş	Hafif gri tonda
Atom ağırlığı	51,9961(6) g/mol
Elektron dizilimi	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 13, 1
Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	7,140 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	6,3 g/cm ³
Ergime noktası	2180 K, 1907 °C
Kaynama noktası	2944 K, 2671 °C
Ergime ısısı	21,0 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	347 kJ/mol
Isı kapasitesi	23,35 J/(mol.K)
Atom Özellikleri	
Kristal yapısı	Kübik
Elektronegatifliği	1,66 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	652,9 kJ/mol
Atom yarıçapı	166 pm
Kovalent yarıçapı	139±5 pm

2.4.3. Kromun Oksijenli Bileşikleri

Toz halinde iken çok aktif olan kromun bu aktifliği kütle halinde iken görülmez, üzerini kaplayan ince bir oksit (Cr₂O₃) tabakası metali korur. Normal koşullarda koruyucu oksit tabakası nedeniyle havadan, sıcak ve soğuk sudan, deniz suyundan etkilenmez. Kromun oksijenli bileşikleri içinde oksitleri önemlidir. En önemli oksitleri; krom(III) oksit [Cr₂O₃], krom(VI) oksit [CrO₃] ve oksianyonları; kromat [CrO₄²⁻] ve dikromat [Cr₂O₇²⁻] lardır (Demir ve ark. 2002).

Krom ince toz halinde havada yanarak krom(III) oksit oluşturur. (2.33) veya krom(III) oksit, kromat ve bikromatların kızdırılması sonucu (2.34) ve (2.35) tepkimelerine göre elde edilir.





Yükseltgen olmayan asitler, HCl ve H₂SO₄ kroma soğukta yavaş sıcakta ise sıcaklığa ve asidin derişimine bağılı olarak (2.36) tepkimesi ile hemen etki eder ve hidrojen çıkışıyla açık mavi renkte krom(II) iyonu verir.



Ancak bu iyon (2.37) tepkimesinde görüldüğü gibi hava oksijeni ile hemen, yeşil renkteki krom(III) iyonuna dönüşür.



Krom ısıtıldığında klor, oksijen, azot, kükürt ve karbonla birleşerek krom(III) klorür [CrCl₃], krom(III) oksit [Cr₂O₃], krom nitür [CrN], krom(III) sülfat [Cr₂(SO₄)₃], ve krom karbür [Cr₂C₃] verir (Demir ve ark. 2002).

2.4.4. Krom Halojenürleri

Kromun, +2' den +6' ya kadar bütün yükseltgenme basamaklarında, halojenür bileşikleri vardır.

Krom(III) florür, krom(III) klorürün hidrojen florürle birlikte ısıtılmasıyla (2.38) tepkimesiyle elde edilir.



Krom(III) klorür; krom(III) oksidin karbon ve klor gazıyla birlikte ısıtılmasıyla elde edilir.



Mor renktedir, 1300°C' de süblimleşir, suda az çözülür. Kristal suyu ile birlikte [Cr(H₂O)₆]Cl₃, [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂ H₂O ve [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl₁.2H₂O yapılarında bulunur.

Kromun brom ve iyotla yaptığı bileşikler önemli değildir. Bu bileşiklerden CrBr_2 , CrBr_3 , CrI_2 ve CrI_3 klor bileşiklerinde olduğu gibi elde edilir, CrI_3 ve CrBr_3 kararsız bileşiklerdir (Cotton ve Wilkinson 1980).

Krom ancak yüksek sıcaklıklarda bor, karbon, silisyum, azot, oksijen, kükürt, halojenler ve halojen asitleri ile doğrudan tepkime verir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Krom Halojenürler (Cotton ve Wilkinson 1980)

Halojen	Cr^{2+}	Cr^{3+}	Daha yüksek yükseltgenme basamakları
F	CrF_2	CrF_3 Yeşil (EN:1404 °C)	CrF_4 CrF_5 CrF_6 Yeşil(Cr_2F_5) Kırmızı(EN:30°C) Sarı
Cl	CrCl_2	CrCl_3 Menekşe (EN:1150 °C)	CrCl_4
Br	CrBr_2	CrBr_3 Siyah	CrBr_4
I	CrI_2	CrI_3 Siyah	

2.4.5. Kromun Doğada Bulunuşu ve Elde Edilişi

Doğada az bulunan bir elementtir, yer kabuğunun yaklaşık %0,037' sini oluşturur. En önemli minerali kromit [$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$] tır (Demir ve ark. 2002). Kromit spinel sınıfı oksitlerdendir. AB_2O_4 kaba formülüyle gösterilen bileşiklere spineller denir. Spinellerde A +2 yükseltgenme basamağında, B de +3 yükseltgenme basamağında bulunan kationlardır. Formüldeki oksijenler sık istiflenmiş kübik bir yapı meydana getirirler. Böyle bir yapıda oksijen sayısının iki katı tetrahedral (düzgün dörtyüzlü), oksijen sayısı kadar da oktahedral (düzgün sekizyüzlü) boşluk vardır. Spinellerdeki +2 yükseltgenme basamağındaki kationlar tetrahedral boşluklara, +3 yükseltgenme basamağındaki kationlar ise oktahedral boşluklara yerleşirler. Ama bu yerleşmede tetrahedral boşlukların ancak sekizde biri, oktahedral boşlukların da yarısı doldurulur. Böylece +2 yükseltgenme basamağındaki kationun koordinasyonu dört, +3 yükseltgenme basamağındaki kationun ise altı olur. Bu genellikle tercih edilen bir durumdur. Spinellere MgAl_2O_4 , MnMn_2O_4 , CoCo_2O_4 , MnCr_2O_4 , NiFe_2O_4 , FeFe_2O_4 gibi bileşikler örnek verilebilir (Cotton ve Wilkson 1985).

Krom elementini bulunduran başlıca mineraller şunlardır: Kromit (FeCr_2O_4), Kemeretit ($(\text{MgCr})_6(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), Uvarovit ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) Kromit minerali peridotit ve diğer ultrabazik kayalar ile serpantinitlede yaygın olarak bulunur. Magmadan itibaren soğuma sırasında, kromitin ilk olarak ayrılması ile zengin kromit yatakları oluşur.

Krom içeren minerallerin endüstriyel yükseltgenmesi ve fosil yakıtların, ağaç ve kâğıt ürünlerin yanması neticesinde doğada +6 yükseltgenme basamağında krom oluşur (Mertz 1987). Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda +3 yükseltgenme basamağına geri indirgenir.

Krom cevherlerinin en büyük üreticileri Güney Afrika, Hindistan, Kazakistan, Zimbabve, Finlandiya, İran, Brezilya ve Türkiye' dir (Atabey 2015). Türkiye' de krom cevheri İzmir, Elazığ, Muğla, Bursa, Eskişehir, Erzurum, Erzincan, Antakya ve Gaziantep illerinde çıkarılır.

FeCr_2O_4 cevherinin eritilmiş alkali ile yükseltgenmesi sonucunda sodyum kromat (Na_2CrO_4) elde edilir. Bu bileşikteki krom +6 yükseltgenme basamağına sahiptir. Cr(VI) çöktürülür ve daha sonra karbon ile Cr(III) oksit (Cr_2O_3)' e indirgenir. Krom(III) oksidin alüminyum veya silikon ile tepkimesi sonucunda krom metali elde edilir (Atabey 2015).

Krom Metalinin Elde Edilişi: Metalik krom, krom(III) oksidin (Cr_2O_3) alüminyumla indirgenmesi ile tepkime (2.40) sonucu elde edilir.



Ayrıca elektrolitik yöntem ile de krom(VI) oksidin derişik sülfürik asitli çözeltisinin elektrolizinde, katot üzerine metalik krom toplanır.



Endüstride, krom en çok demir ile birlikte ferrokrom türü alaşımlar olarak kullanıldığından kromit minerallerinin elektrik fırınlarında kömür ile indirgenmesi sonucu (2.43) tepkimesine göre metalik krom elde edilir.



(2.43) tepkimesinde az oranda krom karbür (Cr_2C_3) ile beraber %65-70 kromlu demir(ferro krom) ele geçer.

2.4.6. Kromun Kullanım Alanları

Krom cevheri başlıca metalurji, kimya, refrakter ve döküm kumu sanayinde kullanılır. Çok sert olması ve erime noktasının 1857°C olması nedeniyle, metallere sertlik sağlaması ve zırhlı araç yapımı için kullanılır. Oluşturduğu krom oksit tabakası çelik yüzeyini film tabakası gibi kaplar ve kimyasal aşınmaya karşı dayanıklılık sağlar. Bu yüzden krom çeliğe sertlik, kırılmaya ve darbelere karşı direnç, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır.

Krom kimyasalları paslanmayı önleyici özellikleri dolayısıyla uçak ve gemi sanayinde yaygın olarak; kimya endüstrisinde de sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, metal kaplama, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlaticı gereçler, katalistler, boyalar, organik sentetikler, konserve yapma ajanları, su işleme, sondaj çamuru ve diğer birçok alanda tüketilir. Krom(III) oksit yeşil pigment olarak bilinir. Kağıt paralara, kamuflaj elbiselerine ve seramiğe yeşil rengi vermek için kullanılır.

Yüksek erime sıcaklığı nedeniyle, tuğla ve kalıp yapımında da ilgi görmektedir. Krom, cama zümrüt yeşili bir renk verir. Sık tercih edilen bir katalizördür. Toz halindeki krom, deri tabaklamada uzun yıllardır kullanılır. Deriye uzun süre dayanıklılık özelliği kazandırır (Atabey 2015).

Kromun büyük bir kısmı çelik üretiminde kullanılır. Demir, nikel, mangan ve alüminyumla önemli alaşımlar yapar. Kızıl derecede bile dayanıklı oluşu nedeniyle elektrik fırınlarının yapımında kullanılır. Paslanmaz çelik ise %12-14 kadar krom içeren çeliktir. İçine az miktarda gümüş eklenmesi deniz suyuna karşı dayanıklılık kazandırır. Demir dışında, Cu, Mg, Al, Zn ve Cd metallere yapılmış malzemeler de krom ile kaplanır (Demir ve ark. 2002).

2.4.7. Kromun İnsan Sağlığına Etkisi

Krom elementi siyah çay, kakao, bal, fındık, ceviz, işlenmemiş tahıllar, peynir, et, mantarda bulunur.

Vücuda alınan Cr^{3+} ün %0,5-3' ü adsorbe edilir. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak atılır ve günlük atılan krom 0,5-1,5 μg ' dır. Çözeltideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbreklere ulaşır ve dışarı atılır (Mertz 1987). Vücudun günlük krom ihtiyacı ortalama 150-200 μg arasında değişmekte olup, yağlı ve şekerli maddelerin metabolizmasını olumlu yönde etkiler. Kandaki şekerin hücrelere aktarılmasına yardımcı olur. +3 yükseltgenme basamağındaki krom insan ve hayvanlar için gerekli olup, karbonhidrat metabolizmasında glükoz dengeleme etmeni olarak rol oynar. Kromun kemiklere de faydası vardır. Krom eksikliğinde yüksek kolesterol değerleri, yorgunluk ve sinirlilik olur (Atabey 2015).

Krom, insülin faaliyetini dengelemekte olup, kötü beslenen çocuklarda glükoz uyumunu yeniden sağladığı belirlenmiştir. Birkaç çalışmada krom takviyesinin deveren eden glükoz düzeylerini düşürdüğü, plazma insülinini arttırdığı ve plazma lipitlerine uygun bir profil sağladığı görülmüştür (Offenbacher ve ark. 1997, Gerald 2005). Alınan krom karaciğer, böbrek, dalak ve kemikte birikir (Gerald 2005).

Uzun süre krom solunması halinde kilo kaybı, öksürük, hemoptizi ortaya çıkabilir (Atabey 2015). Baş dönmesi ve deri döküntüsü sık görülür. Bunlar ağrısız yara şeklinde olup, el eklemleri ve parmaklarda görülür. Sindirim kanalına giren krom kusma, bulantı, karın ağrısı yapar. Krom zehirlenmesi tanınmasında temel kurallar: Sinüzit, nazal

septum perforasyonu, deride alerjik, irritant dermatit, ülserler; alt solunum yollarında tahriş ve buna bağlı bronşit, astım ve akciğer kanseri gelişebilir. (Atabey 2015).

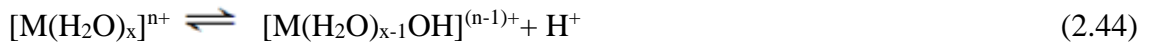
Krom(III) bileşikleri kullanılan işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına rastlanmamıştır. Uzun süreli maruz kalındığında, böbreklerde ve karaciğerde hasara yol açabileceği gibi kan dolaşım sistemini ve sinir dokularını tahrip edebilir. Krom daha çok çevre kirliliği, ağır metal kirliliği bulunan sulu ortamlarda birikerek çoğalır. Dolayısıyla yüksek seviyelerde kroma maruz kalmış balık tüketmek oldukça tehlikelidir (Kahvecioğlu ve ark. 2007).

2.4.8. Sulu Çözeltide Krom(III) İyonunun Kimyasal Özellikleri

Sulu çözeltilerde krom(III)' ün koordinasyon bileşiklerinin en önemli özelliği, kinetik olarak asal (inert) olmalarıdır. Krom(III) iyonunun kinetik olarak asal özellikleri çözeltide uzun süre bulunmasına müsaade etmektedir. Birkaç istisna dışında krom(III)' ün sulu çözeltideki koordinasyon bileşiklerinde koordinasyon sayısı altıdır ve bu yapıdaki krom(III)' ün koordinasyon bileşiklerinin binlercesinin özellikleri belirlenmiştir. Hekzaaqua iyonu; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, düzgün sekizyüzlü yapıdadır. Sulu çözeltide ve $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ viyole hidrat gibi çok sayıda tuzlarında ve $\text{M}^1\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ şap çözeltilerinde daima $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ iyonu oluşur.

Krom(III) tuzlarının sulu çözeltileri yeşil veya menekşe renklidirler. Böyle çeşitli renkler göstermelerinin nedeni Cr^{3+} katyonunun değişik sayıda su molekülünü koordine etmesidir. Bu durumda suyla verdiği komplekslerde izomeri söz konusudur. Örneğin; $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yeşil, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ açık yeşil ve $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ menekşe renklidir (Cotton ve Wilkinson 1980).

Aqua iyonların sulu çözeltide asidik davranış göstermesine ilişkin (2.44) genel denklemi yazılabilir.



Bu denge tepkimesinin denge sabiti K_a (2.45) eşitliği ile gösterilir.

$$K_a = \frac{[M(H_2O)_{m-1}(OH)]^{(n-1)+} \cdot [H^+]}{[M(H_2O)_m]^{n+}} \quad (2.45)$$

Metal iyonlarına koordine H_2O moleküllerindeki oksijen ile metal iyonu arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu su molekülünden H^+ ayrılır, metal iyonuna koordine hidrokso iyonuna dönüşür ve ortamdaki H^+ derişimi artar. Genel olarak, yükü büyük ve yarıçapı küçük metal iyonları daha kuvvetli asittir. Yük/yarıçap oranı (iyonik potansiyel) arttıkça metal iyonları ile koordine H_2O moleküllerinin oksijeni arasındaki elektrostatik etkileşim arttığından H^+ daha kolay ayrılır ve asidik özellik artar. Alkali metal iyonlarının iyonik potansiyelleri çok küçüktür dolayısıyla asidik özellik göstermezler. Genellikle (+3) yükseltgenme basamağındaki geçiş metal tuzları suda çözüldüğünde hidroksitlerini oluşturacak kadar asidik olduklarından hidroksitleri çöker. Bu sebeple bir metal hidroksitin çözünürlüğü (2.44) dengesine göre katyonun asitliğine bağlıdır; katyonun asitliği arttıkça hidroksitin çözünürlüğü azalır.

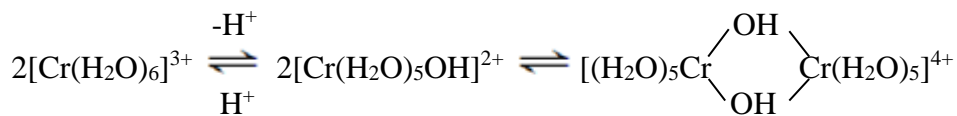
$[M(H_2O)_x]^{n+} \rightleftharpoons [M(H_2O)_{x-1}OH]^{(n-1)+} + H^+$ Tepkimesi için denge sabitleri; Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Metal İyonlarının Asitliği

Metal İyonu	K_a
Fe^{3+}	$6,7 \cdot 10^{-3}$
Cr^{3+}	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Al^{3+}	$1,1 \cdot 10^{-5}$

O halde (2.44) dengesindeki H^+ iyonu derişimi arttıkça; denge tepkimesi sola doğru kayacağından hidroliz engellenebilir (Miessler ve Tarr 2002).

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ iyonu asidiktir ($pK_a = 4$) ve derişik ortamda hidrokso iyonu, dimerik hidrokso köprülü koordinasyon iyonunu oluşturur (Cotton ve Wilkinson 1980).



Kromun hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri Çizelge 2.5' te verilmektedir.

Çizelge 2.5. Krom(III)-hidrokso Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşum Sabitleri (Robert ve ark. 1989).

Dengeler	log K (25°C, 0,5 M)	log K (25°C, 1,0 M)	log K (25°C, 0,0 M)
ML / M.L	9,41 ^k 9,77 ^h ± 0,03	9,41	10,07 ± 0,2
ML ₂ / M.L ²	17,3 ^h		
M ₂ L ₂ / M ² .L ²	24,6 ^d	24,1	
M ₄ L ₄ / M ⁴ .L ⁴	50,7 ^d		
M ₄ L ₆ / M ⁴ .L ⁶	72,8 ^d		
M.L ³ / ML ₃ (s)	-29,8 ^a ± 0,1		

a: 25° ve 0,1 M d: 25° ve 2,0 M h: 20° ve 0,1 M k: 20° ve 0,5 M

2.4.9. Krom(III)' ün Koordinasyon Özellikleri

Cr³⁺ sert bir asittir ve azot bazlı ligantlar da yaygın olmasına rağmen genellikle oksijen bazlı ligantları bağlar. Biyolojik bir ortamda bulunması muhtemel olan ligantların türü ile sulu çözeltide (örneğin; oksijen bazlı türler, karboksilatlar ve fosfatlar), kromik kompleksler genellikle elektrokimyasal olarak aktif değildir.

Kromik komplekslerin elektronik spektrumları genellikle yük transfer bantları gibi yoğun özelliklerden yoksundur; bu yararlı bir karakterizasyon aracı olarak rezonans Raman spektroskopisinin uygulanmasını engeller. Spin 3/2 merkezinin paramanyetik doğası, nükleer manyetik rezonans (NMR) çalışmalarını sorunlu hale getirir. Daha önce yapılan çalışmalarda Cr(III) iyonunun farklı sayılarda amonyak ve amin ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerini kapsayan çok sayıda kapsamlı çalışma yapılmıştır. Bunların başlıcaları; saf aminler : [Cr(NH₃)₆]³⁺ , karışık amin-aqua bileşikleri : [Cr(NH₃)_{6-n}(H₂O)_n]³⁺ (n=0-4,6)' dır, karışık amin-asido bileşikleri : [Cr(NH₃)_{6-n}R_n]⁽³⁻ⁿ⁾⁺ (n=1-4,6) ve (R=Halojen, nitro ya da sülfat iyonu gibi asido ligantını gösterir), karışık amin-aqua-asido bileşikleri: [Cr(NH₃)_{6-n-m}(H₂O)_nR_m]^{(3-m)+} (R= Halojen, nitro ya da sülfat iyonu gibi asido ligantını gösterir). Poliamin koordinasyon bileşiklerinin hazırlanmasında nötral ya

da bazik çözeltilerde sık sık hidrokso ya da okso köprülü polinükleer koordinasyon bileşikleri oluşacağından hazırlanması zorluklar gösterebilir.

Krom(III)'ün başka yaygın bileşikleri; anyonik koordinasyon bileşikleridir ve genel yapıları $[\text{CrX}_6]^{3-}$ ve $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , NCS^- ya da CN^- olabilir. İki ya da çok uçlu anyon kompleksleri de bilinir ve örnek olarak; $[\text{CrOX}_3]^{3-}$ verilebilir.

Cr(III)'ün farklı ligantlarla oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri Çizelge 2.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6. Cr(III)'ün Farklı Ligantlarla Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Denge Bileşenleri ve Denge Sabitleri (Robert ve ark. 1989).

Ligantlar	Denge Bileşenleri	Log K
Okzalik asit	$\text{ML}_2 / \text{MOHL}_2 \cdot \text{H}$ (cis)	7,34
	$\text{MOHL}_2 / \text{M}(\text{OH})_2\text{L}_2 \cdot \text{H}$ (cis)	9,55 (4 ⁰ C ve 0,1 M)
Asetik asit	$\text{ML} / \text{M.L}$	4,63
	$\text{ML}_2 / \text{M.L}^2$	7,08 (25 ⁰ C ve 0,3 M)
	$\text{ML}_3 / \text{M.L}^3$	9,6
Malonik asit	$\text{ML} / \text{M.L}$	8,26 (40 ⁰ C ve 2,0 M)
Etilendiamin	$\text{ML}_3 / \text{ML}_2 \cdot \text{L}$	6,43
	$\text{ML}_3 / \text{M.L}^3$	19,5 (25 ⁰ C ve 1,0 M)
Etilenimininitrilotriasetik asit	$\text{ML} / \text{MOHL} \cdot \text{H}$	6,25 (25 ⁰ C ve 0,1 M)
Etilendiamintetraasetik asit	$\text{ML} / \text{M.L}$	23,4
	$\text{MLH} / \text{ML} \cdot \text{H}$	1,95 (20 ⁰ C ve 0,1 M)
	$\text{ML} / \text{MOHL} \cdot \text{H}$	7,39

Cr(III)'ün farklı ligantlarla oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarını ligantlara bağlı gruplar etkilemektedir. Ligantlarda elektronegatif atomlar, elektron çekici gruplar varsa bu gruplar elektronları çektiklerinden, ligantın elektron çifti verebilme gücünü azaltırlar. Elektron çifti verebilme gücü fazla olan ligantlarla Cr(III)'ün oluşturacağı koordinasyon bileşiği daha kararlıdır. Cr(III)'ün oluşturacağı koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarındaki farklılığın diğer bir nedeni de ligantın yüklü veya yüksüz olmasıdır. Yüklü olan ligantın Cr(III) ile elektrostatik etkileşimi, yüksüz ligant ile Cr(III) arasındaki etkileşimden daha kuvvetlidir.

Cr(III)' ün sulu çözeltilerde bazı fenolik ligantlara ilgisi ve bu ligantlar ile oluşturduğu koordinasyon bileşikleri çalışılmıştır ve Cr(III)' ün bazı fenolik ligantlar ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve/veya bileşiklerinin potansiyometrik yöntem ile belirlenen kararlılık sabitleri Çizelge 2.7' de gösterilmektedir.

Çizelge 2.7. Cr(III) İle Bazı Fenolik Ligantların Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Potansiyometrik Yöntem İle Belirlenen Kararlılık Sabitleri (25°C, 1:0,1 M KNO₃)

Ligant	Kararlılık Sabiti Eşitlikleri	Log K	Kaynak
Asetohidroksamik asit (AHA)	$K_{f1} = CrL / Cr.L$	$LogK_{f1} = 7,99 \pm 0,04$	Aksoy 2010
Benzohidroksamik asit (BHA)	$K_{f1} = CrL / Cr.L$	$Log K_{f1} = 7,30 \pm 0,04$	Aksoy 2010
Salisilik asit (SA)	$K_{f1} = CrL / Cr.L$ $K_{f2} = Cr(HL)L / Cr(HL).L$	$LogK_{f1} = 13,27 \pm 0,06$ $LogK_{f2} = 15,23 \pm 0,07$	Aksoy ve Özer 2004
2,3-dihidroksinaftalin-6-sülfonik asit (2,3-DHN-6-SA)	$K_{f1} = CrL / Cr.L$	$LogK_{f1} = 12,32 \pm 0,08$	Aksoy 2008
4,5-dihidroksinaftalin-2,7-disülfonik asit (4,5-DHN-2,7-DSA)	$K_{f1} = CrL / Cr.L$	$LogK_{f1} = 13,17 \pm 0,08$	Aksoy 2008
5-Nitrosalisilik asit (5-NSA)	$K_{f1} = CrL / Cr.L$ $K_{f2} = Cr(HL)L / Cr(HL).L$	$Log K_{f1} = 8,94 \pm 0,06$ $LogK_{f2} = 10,87 \pm 0,04$	Aksoy 2004
4-Hidroksisalisilik asit (4-HSA)	$K_{f1} = Cr(HL)L / Cr(HL).L$ $K_{f2} = CrH(HL)_2 / Cr.H.(HL)^2$	$LogK_{f1} = 13,07 \pm 0,04$ $LogK_{f2} = 14,91 \pm 0,07$	Aksoy 2003
5- Hidroksisalisilik asit (5-HSA)	$K_{f1} = Cr(HL)L / Cr(HL).L$ $K_{f2} = CrH(HL)_2 / Cr.H.(HL)^2$	$LogK_{f1} = 11,51 \pm 0,06$ $LogK_{f2} = 14,47 \pm 0,07$	Aksoy 2003
6- Hidroksisalisilik asit (6-HSA)	$K_{f1} = Cr(HL)L / Cr(HL).L$ $K_{f2} = CrH(HL)_2 / Cr.H.(HL)^2$	$Log K_{f1} = 9,32 \pm 0,06$ $LogK_{f2} = 13,31 \pm 0,07$	Aksoy 2003
1,2-Hidroksi Naftoik asit (1,2-HNA)	$K_{f1} = CrL / Cr.L$ $K_{f2} = Cr(HL)L / Cr(HL).L$	$LogK_{f1} = 11,26 \pm 0,02$ $LogK_{f2} = 15,82 \pm 0,06$	Aksoy ve ark. 2005
3,2-Hidroksi Naftoik asit (3,2-HNA)	$K_{f1} = CrL / Cr.L$ $K_{f2} = Cr(HL)L / Cr(HL).L$	$LogK_{f1} = 10,13 \pm 0,07$ $LogK_{f2} = 14,79 \pm 0,07$	Aksoy ve ark. 2005
Katekol CAT	$K_{f1} = Cr(HL) / Cr.HL$	$Log K_{f1} = 8,28 \pm 0,05$	Aksoy 2000
2,3-Dihidroksibenzoik asit (2,3-DHBA)	$K_{f1} = Cr(HL) / Cr.HL$ $K_{f2} = CrH(HL)_2 / Cr.H.(HL)^2$	$LogK_{f1} = 12,30 \pm 0,04$ $LogK_{f2} = 14,28 \pm 0,04$	Aksoy 2000
3,4-Dihidroksibenzoik asit (3,4-DHBA)	$K_{f1} = Cr.H(HL) / Cr.H.HL$	$Log K_{f1} = 3,86 \pm 0,04$	Aksoy 2000

CAT, 2,3-DHBA, 3,4-DHBA (Aksoy 2000), 4-HSA, 6-HSA (Aksoy 2003), SA, 5-NSA, 5-SSA (Aksoy 2004), 1,2-HNA, 3,2-HNA (Aksoy 2005), 2,3-DHN-6-SA, 4,5-DHN-2,7-DSA (Aksoy 2008), AHA ve BHA (Aksoy 2010) ligantları ile Cr(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiklerini potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile incelemiştir. Oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini belirlemiştir. Cr(III)' ün salisilik asit ve salisilik asit türevleri ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı SA > 5-SSA > 5-NSA sırasında azaldığı belirlenmiştir (Aksoy ve Özer 2004).

Cr(III)' ün salisilik asit ve salisilik asit türevleri ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarını ligantlara bağlı gruplar etkilemektedir. Her üç ligant -COOH ve -OH gruplarını içermektedirler, fakat 5-SSA ligantında $-SO_3^-$, 5-NSA ligantında ise $-NO_2$ grupları benzen halkasına 5 konumundan bağlanmıştır. Gerek $-SO_3^-$ gerekse $-NO_2$ gruplarının her ikisi de elektron çekici gruplar olarak benzen halkasına dağılan elektronları çektiklerinden Lewis bazı olarak davranacak SA'nın -OH, -COOH uçlarının elektron çifti verebilme gücünü azaltırlar (Fessenden ve Fessenden 1990).

Kükürt ve azotun elektronegatiflik değerleri sırasıyla 2,5 ve 3,0' tür (Tunalı ve Özkar 2011). Kükürt ve azotun elektronegatiflik değerlerine bakıldığında, $-NO_2$ grubunun $-SO_3^-$ grubuna göre daha fazla elektron çekici grup olduğu görülmektedir. $-NO_2$ grubuna göre daha az elektron çekici $-SO_3^-$ grubu 5-SSA' da benzen halkasına dağılan elektronları daha az çektiğinden -OH ve -COOH uçlarının elektron çifti verebilme gücünü artırır. Bu nedenle Cr(III)' ün 5-SSA ile oluşturduğu koordinasyon türü daha kararlıdır. Cr(III)' ün oluşturacağı koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarındaki farklılığın diğer bir nedeni de 5-SSA ligantının (-1) yüklü, 5-NSA ligantının ise yüksüz olmasıdır. (-1) yüklü 5-SSA ligantının Cr(III) ile elektrostatik etkileşimi, yüksüz 5-NSA ligantı ile Cr(III) arasındaki etkileşimden daha kuvvetlidir.

Kromun farklı yükseltgenme basamağındaki bileşiklerinin geometrileri ve yükseltgenme basamakları Çizelge 2.8' de özetlenmiştir.

Çizelge 2.8. Krom Bileşiklerinin Geometri ve Yükseltgenme Basamakları (Cotton ve Wilkinson 1980)

Yükseltgenme Basamakları	Koordinasyon Sayısı	Geometri	Örnekler
Cr ^{II}		?	Na ₂ [Cr(CO) ₅]
Cr ^I		Düz. Sekiz yüzlü	Na ₂ [Cr ₂ (CO) ₁₀]
Cr ⁰	6	Düz. Sekiz yüzlü	Cr(CO) ₆ , [Cr(CO) ₅ I] ⁻ , Cr(bipy) ₃
Cr ^I , d ⁵	6	Düz. Sekiz yüzlü	[Cr(bipy) ₃] ⁻ , [Cr(CNR) ₆] ⁻
Cr ^{II} , d ⁴	3	T-şekli	Cr(OCt-Bu ₃) ₂ LiCl(THF)
	4	Kare	Cr(O ₂ CCF ₃) ₂ (Me ₂ py) ₂
	4	Bozulmuş d.s.y	CrCl ₂ (MeCN) ₂ , CrI ₂ (OPPh ₃) ₂
	5	T.b.p	[Cr(Me ₆ tren)Br] ⁻
	6	Bozulmuş d.s.y	CrF ₂ , CrCl ₂ , CrS
5 veya 6	6	Cr-Cr dörtlü bağ	Cr(O ₂ CR) ₄ L ₂ , Cr ₂ [(CH ₂) ₂ P(CH ₃) ₂] ₄
	7	?	[Cr(CO) ₂ (diars) ₂ X]X
Cr ^{III} , d ³	3	Düzlem	Cr(NPr ₂) ₃
	4	Bozulmuş d.d.y	[PCl ₄] ⁺ [CrCl ₄] ⁻ , [Cr(CH ₂ SiMe ₃) ₄] ⁻
	5	T.b.p	CrCl ₃ (NMe ₃) ₂
	6	Düz. Sekiz yüzlü	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ , Cr(acac) ₃ , K ₃ [Cr(CN) ₆]
Cr ^{IV} , d ²	4	Düz. Dört yüzlü	Cr(OC ₄ H ₉) ₄ , Ba ₂ CrO ₄
	6	Düz. Sekiz yüzlü	Cr(CH ₂ SiMe ₃) ₄ K ₂ CrF ₆ , [Cr(O ₂)(en)]H ₂ O, Trans-[Cr(NCHMe) ₂ (dmpe) ₂] ²⁻
	8	Dodekahedral	CrH ₄ (dmpe) ₂
Cr ^V , d ¹	4	Düz. Dört yüzlü	CrO ₄ ³⁻
	5	Bozulmuş t.b.p	CrF _{5(g)}
	5	Sp	CrOCl ₄ ⁻
	6	Düz. Sekiz yüzlü	K ₂ [Cr(OC ₁₅)] , (CrF ₅) _n
	8	Y.dodekahedral	K ₃ Cr(O ₂) ₄
Cr ^{VI} , d ⁰	4	Düz. Dört yüzlü	CrO ₄ ²⁻ , CrO ₂ Cl ₂ , CrO ₃
	6	Düz. Sekiz yüzlü	CrF ₆

2.4.10. Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Metal iyonları çeşitli ligantlarla farklı bileşim ve kararlılıkta kompleksler oluştururlar. Kompleks oluşumu metal iyonu ve ligantın doğasına bağlıdır. Kompleksin kararlılığını, genel olarak metal iyonunun yükü, iyonlaşma enerjisi ve büyüklüğü etkiler. Elektronik düzeni yaklaşık aynı olan iki metal iyonundan esas değeri büyük olan, esas değeri aynı olan metal iyonundan iyon çapı küçük olan daha kararlı kompleks yapar.

Metallerin iyonlaşma enerjisi arttıkça oluşan kompleksin kararlılığı artar. İyonik potansiyel = yük / yarıçap' dır.

Kompleksin kararlılığına ligantın etkisi ise verici (donör) atomun doğasına bağlıdır. Kompleks oluşumunda aynı verici atoma sahip ligantlar arasındaki ligantın bazikliği önem kazanır. Ligantın bazikliği arttıkça yani konjüge asidin ayrışım sabiti ne kadar küçük ise oluşan kompleksin kararlılığı o kadar büyük olur. Ligantın şelat oluşturma özelliği de kararlılığı arttıran bir etkidir. Halka sayısı ve halkaya katılan üye sayısı arttıkça kararlılık artar. En kararlı şelatlar 5-6 üyedir. Ligantın π elektronlarının serbesitesi de kararlılığı etkiler. π elektronlarının hareket alanı arttıkça kararlılık artar. Konjügasyon zincirinde uzama ve bir substituent ilavesi kararlılığı arttırır. Ligantın geometrik durumu da kararlılığı etkileyen bir faktördür. Küçük hacimli ligantlar büyük hacimli ligantlardan, düz zincirli ligantlar dallanmış ligantlardan daha kararlı kompleks yaparlar. Elektron verici maddeler (donör) baz, elektron alıcı maddeler (metal) asittir. Sert metal atomu (sert asit), sert donör atomu ile (sert bazla); yumuşak metal atomu (yumuşak asit), yumuşak donör atomu ile (yumuşak bazla) daha kararlı kompleks oluşturur.

Sert metaller; küçüktür, elektron bulutları kolaylıkla polarize edilemez ve pozitif yük yoğunluğu (q^+/r) büyüktür, periyodik cetvelin sol tarafında yer alan geçiş metallere aittir. Pearson bu metalleri sert asitler ve bunlara bağlanan ligantları da sert bazlar olarak adlandırmıştır. H^+ , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} gibi sert asitler; O^{2-} , NH_3 , OH^- , H_2O , RNH_2 gibi sert bazlarla, elektron çifti veren azot ve oksijen atomu taşıyan moleküllerle çok kararlı kompleksler verirler. Yumuşak metaller ise; periyodik cetvelin sağ tarafında yer alan yarıçapları daha büyük metallere aittir ve daha kolay polarizlenebildiğinden bu tip metaller ve ligantlar yumuşak asitler ve yumuşak bazlar olarak adlandırılır. Cu^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ gibi yumuşak asitler; I^- , SCN^- , CN^- , H^- gibi yumuşak ligantlarla çok kararlı kompleksler oluştururlar.

Yumuşak asitler ve bazlar, sert asit ve bazlardan daha fazla polarizlenebileceğinden, bunlar arasındaki etkileşimlerle kovalent karakteri yüksek bağlar oluşur. Oysa sert asit ve bazların etkileşimiyle iyonik karakterli bağlar elde edilir.

Sertlik ve yumuşaklık, tepkimelerin yönünün tahmininde ve şartlarının belirlenmesinde de kullanışlıdır. Büyük yükseltgenme basamağına sahip Cr^{3+} gibi metaller genellikle sert asit olup, O^{2-} ve OH^- gibi sert bazlarla kararlı bileşikler verirler (Ölmez ve Yılmaz 2008).

2.4.11. Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Metal komplekslerinin analitik kimyadan, biyokimyaya kadar çok geniş bir kullanım alanı vardır. Günümüzde kompleks bileşiklerinin endüstrideki kullanımını da çok yaygınlaştırmıştır.

Metal kompleksleri analitik kimyada metallerin tanınması, miktar tayini, ekstraksiyonla ayrılması ve ortamdan uzaklaştırılması amacı ile kullanılmaktadır. Metallerin hem ligantlarla oluşturdukları renkli komplekslerden hem de kompleks oluşumu ile çökme veya çözünmesinden yararlanılarak tanınması yapılmaktadır. Metallerin gerek klasik analitik yöntemlerle gerekse özellikle spektrofotometrik ve kromotografik analiz gibi aletli analiz yöntemleri ile miktar tayini yapılırken genellikle uygun ligantlarla oluşturdukları şelatlar kullanılmaktadır. Metallerin kompleksleri halinde uygun çözücüler ile organik faza seçimli ekstraksiyonu ile ayrılması veya ortamdan uzaklaştırılması gerçekleştirilebilmektedir.

Tıpta, hastalıkların teşhis ve tedavisinde metal komplekslerinden yararlanılmaktadır. Teknesyumun şelat kompleksleri beyin, kalp ve iskelet sisteminin yüksek hassasiyetli sintigrafik çalışmalarında kullanılmaktadır. Bazı metal komplekslerinin antiviral etki gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle başta kanser tedavisinde olmak üzere birçok hastalığın tedavisinde metal kompleksleri kullanılmaktadır. Ayrıca metal iyonlarının bazı maddeler ile oluşturdukları komplekslerin hem ilacın aktivitesini arttırdığı hem de yan etkisini azalttığı saptanmıştır. Vücutta toksik düzeyde bulunan metallerin vücuttan atılması için de uygun ligantlarla oluşturdukları komplekslerden yararlanılmaktadır.

Tekstil sanayinde, metal kompleksleri boyar madde olarak kullanılmaktadır. Özellikle lifler suda çözünmeyen metal kompleksleri yardımı ile boyanmaktadır.

Güneş pillerinde, metal kompleksleri yüksek absorpsiyon özelliklerinden dolayı yarı iletken olarak görev yaparlar.

Lüminesans özellik gösteren metal kompleksleri oksijen sensörü olarak kullanılmaktadır. Oksijen molekülü metal kompleksinin lüminesans şiddetinde azalma meydana getirir. Bunun ölçülmesi ile oksijen analizi yapılabilir. Metal komplekslerinden fotoğraf basımında da yararlanılmaktadır. Geçiş metallerinin çeşitli boyalar ile oluşturdukları kararlı şelat bileşikler termal boya transferi yöntemi ile üretilen fotoğraflarda boyar madde olarak kullanılırlar. Ayrıca CD'lerin verilerini bulduran yüzeyi de metal kompleksleri ile kaplıdır. Elektrolitik kaplamada, metal kompleksleri düzgün yüzey elde edebilmek ve kaplamanın kalitesini arttırmak için kullanılmaktadır (Arslan 2005).

2.4.12. Karboksilik Asitler

Karboksilik asitler hem biyolojik olarak hem de koordinasyon kimyası açısından çok ilginç moleküllerdir. Karboksilik asitlerin bir üyesi olan piridindikarboksilik asitler, çok sayıda verici atomu bulundurması ve metal atomlarına çok farklı şekillerde koordine olabilmesi nedeniyle çok çalışılmıştır. Özellikle metal atomları ile reaksiyonu sonucu polimerik kompleksler vermesi nedeniyle gözenekli yapıların sentezinde kullanılmıştır (Anamika ve ark. 2005). Bu asitin komplekslerinin çoğunlukla polimerik olması ve kristallenmesinin zor olması nedeniyle yapılarının aydınlatılması da güçtür. Bu çalışmada potansiyometrik ve spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmaya çalışılan kompleksler ise monomerik olmaları hem metalin hemde ligantların biyoyararlı olmaları nedeni ile özellikle farmakoloji alanında uygulama alanı bulabileceklerdir.

Krom(III)'ün sulu çözeltide asidik özellik göstermesi oksijene olan ilgisinin sonucudur; dolayısıyla Cr(III)'ün sulu çözeltide karboksilik asit türevi ligantlar ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturması beklenir.

2.5. Tez Çalışmasında Kullanılan Ligantların Bazıları

2.5.1. Nikotinik Asit (3-Pikolinik Asit, Piridin-3-karboksilik Asit, Niyasin, Vitamin B₃)

Nikotinik asit, piridin türevidir. Nikotinik asit (piridin-3-karboksilik asit), Niyasin veya B₃ vitamini suda çözünür bir vitamindir. Isıya ve ışığa dayanıklıdır. Nikotinik asit vücutta nikotinamid şeklinde bulunur.

Günümüzde aktif bileşen olarak nikotinik asit ve türevleri farmasötik olarak çokça kullanılmaktadır. Nikotinik asit hücrelerde enerji metabolizması (Cox ve ark. 2000), nükleik asit, protein, yağ ve karbonhidrat metabolizması için gerekli olan zorunlu vitaminlerden biridir. Niyasince zengin besinler karaciğer, yumurta, balık ve yer fıstığıdır.

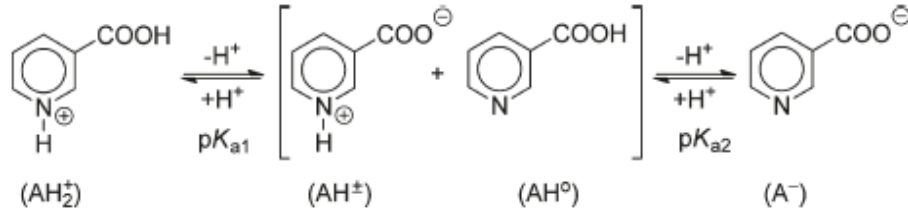
Beslenmeleri sırasında aşırı nikotinik asit eksikliğinde; insanlarda pellegra adı verilen ve sinir sisteminde fonksiyon bozukluğu, ishal, mide-bağırsak sistemi bozukluğu, bunama, zihin bulanıklığı, depresyon, deri hastalıkları, ağır dermatit, deride kalınlaşma, ağız ve dil iltihabı ve sindirim bozukluğu gibi hastalıklara neden olmaktadır. Bu bileşiğin yüksek dozlarda alınması durumunda makula ve retina kalınlaşması meydana gelir, bunun sonucunda da bulanık görme ve körlük meydana gelebilir (Gass 1973). Günümüzde vücuttaki niyasin eksikliği, yoksulluk, kötü beslenme, kronik alkolizm ve temel beslenme kaynağı mısır olan kişilerde görülmektedir (Pitsavas ve ark. 2004). Niyasin, 50 yıldan beri HDL (iyi kolesterol) seviyesini yükseltmek (Katzung 2006) için kullanılmakta ve ayrıca kalp krizi riskinin azaltılmasında rol oynadığı bilinmektedir (Bruckert ve ark. 2010).

Nikotinik asit, özellikle hiperkolesterolemi ve ateroskleroz tedavisinde de önemli farmakolojik uygulamalar bulmuştur (Carlson 2005, Gille ve ark. 2008).

Nikotinik asit ve türevleri, koordinasyon kimyasında kullanılan önemli ligantlardandır. Bu ligantlar ilaç maddesi olarak geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Morsy ve arkadaşları bu ligantların gümüş komplekslerini hazırlamışlar ve antibiyotiklere karşı

dirençli patojenlerin antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir (Morsy ve ark. 2007). Sulu çözültide nikotinik asidin dengedeki mevcut türleri Şekil 2.3' de verildiği gibidir.

Sulu Nikotinik asit, dengede dört türün bulunabileceği amfiprotik bir sistemdir.



Şekil 2.3. Sulu Çözeltide Nikotinik Asitin Denge Reaksiyonları.

Nikotinik asit' in karboksilat oksijeni ile Cr(III)' e bağlandığı bildirilmiştir (Mertz ve Schwarz 1959, Barrett ve ark. 1985).

2.5.2. 2-Aminonikotinik Asit (2-Aminopiridin-3-Karboksilik Asit)

2-aminonikotinik asit, piridinkarboksilik asitler olarak bilinen bileşiklerin sınıfının bir üyesidir. Piridinkarboksilik asitler, bir karboksilik asit grubu taşıyan bir piridin halkası içeren bileşiklerdir. 2-aminonikotinik asit suda çözünür ve orta derecede asidik bir bileşiktir (pKa' ya göre).

2.5.3. 2,3-Piridindikarboksilik Asit (Kinolinik Asit)

Kinolinik asit (2,3-piridinkarboksilik asit), nörodejeneratif hastalıklarda muhtemel bir rolü olan bir triptofan metabolitidir. Kinolinik asit, memeli biyosentezi için bir ön-madde, beyin-omurilik sıvısı ve kandaki derişimleri yeterince yükseldiğinde bir nörotoksin olarak tanımlanmıştır.

Pek çok nörodejeneratif hastalıkta yüksek düzeyde kinolinik asit gözlenmiştir: Huntington hastalığı, Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı, epilepsi, AIDS-demans kompleksi, şizofreni ve travmatik beyin yaralanmaları (Mehler ve ark. 1964, Schwarcz 2004, Stone ve ark. 2002).

Halkalı dikarboksilik asitlerin bir üyesi olan piridindikarboksilik asitler altı farklı izomere sahiptir. Bu asitler ile son yıllarda geçiş metalleri ve lantanitler ile çok sayıda kompleks sentezlenmiş ve yapıları çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır. Yapılarında bulunan beş verici atomu sayesinde çok farklı şekilde metal atomlarına koordine olabilmektedir. Bu asitlerin bir üyesi olan piridin-2,3-dikarboksilat ligandı metal atomlarına halka azotundan ve karboksilat oksijenlerinden tek dişli, çift dişli ve çok dişli köprü ligandı olarak koordine olabilmektedir.

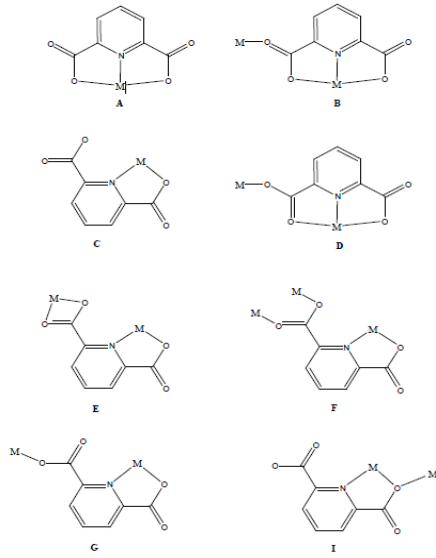
2.5.4. 2,5-Piridindikarboksilik Asit (İzokinktomeronik Asit)

2,5-Piridindikarboksilik asit (izokinktomeronik asit, H₂L) yapısında bulundurduğu dört oksijen ve piridin halkasındaki azot atomu ile metal atomlarına değişik şekillerde koordine olabilmektedir (Silva ve ark. 2007). 2,5-PDKA ligandı metal atomlarına çift dişli bağlanabildiği gibi iki metal atomu arasında köprü ligandı olarak da koordine olabilmektedir. Bu nedenle son yıllarda 2,5-PDKA ligandı ile çok sayıda kompleks sentezlenmiş ve yapısı çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır (Haitao ve ark. 2001).

2.5.5. 2,6-Piridindikarboksilik Asit (Dipikolinik Asit)

Dipikolinik asit; bakterilerin vejetatif hücrelerinde bulunmayıp endosporlarında bulunan kimyasal bir maddedir. Bakteriyal endosporların tespiti için kimyasal teknikler genellikle dipikolinik asitin (DPA, 2,6 piridindikarboksilik asit) saptanmasına dayanır. Bacillus anthracis' in evrensel ve özel bir bileşeni olan DPA, kuru spor ağırlığının %5-14' ünü oluşturmaktadır (Murrell 1969). Bacillus anthracis şarbon hastalığının etkenidir. Bacillus anthracis sporları en olumsuz çevre koşullarındaki uzun ömürleri ve insanlar üzerindeki ölümcül etkilerinden dolayı biyolojik savaş ajanları olarak bilinirler. Dolayısıyla dipikolinik asitin tespiti Bacillus anthracis sporlarının dedekte edilmesinde anahtar rol üstlenmektedir. Biyolojik sistemlerde ilk kez 1936 yılında keşfedilmiş (Udo 1936) olan dipikolinik asitin şimdi bacillus anthracis' in başlıca bileşeni olduğu bilinmektedir (Edgecombe ve ark. 1994).

2,6-piridindikarboksilik asitte merkez piridin halkası ve iki karboksilat grubu arasında 120°'lik bir açı olması, metal kompleksleri için çok çeşitli koordinasyon türleri sağlamaktadır. Çoklu karboksilat gruplarının bir üyesi olan N-donörü içeren bu ligant, iki eşsiz yapısal özelliği bakımından birçok sentezde ilham kaynağı olmuştur. Birincisi ligantın bir azot, dört oksijen atomundan olmak üzere beş mümkün bağlanma yeri vardır. İkinci olarak karboksil gruplarının sterik yönelimi, Şekil 2.4' de metal iyonlarıyla farklı pozisyonlarla bağlanabilmesini sağlamaktadır (Wang 2004).



Şekil 2.4. 2,6-Piridin Dikarboksilik Asit İçin Olası Metal Bağlanma Yerleri

2,6-piridindikarboksilik asit (H_2L) geçiş metallere ya iki dişli olarak, metal merkezleri arasında karboksilat köprüleri yoluyla polimerik veya dimerik kompleksler oluşturmak üzere ya da üç dişli olarak (O, N, O') bir metal iyonuna şelat oluşturmak üzere bağlanırlar (Aghabozorg ve ark. 2008).

Dipikolinik asit analitik kimyada (Kanai 1990), inhibisyon çalışmalarında, nükleer reaktörlerin arıtılmasında ve biyolojik aktivite alanındaki uygulamaları ile bilinir (Bailey ve ark. 1965, Setlow ve Setlow 1993).

2.5.6. 2-Pirazinkarboksilik Asit (Pirazin-2-Karboksilik Asit, Pirazinoik Asit)

2-Pirazinkarboksilik asit; Pirazin karboksilik asitler ve türevleri ailesine aittir. Bunlar, bir veya daha fazla karboksilik asit grubu ile ikame edilmiş bir pirazin halkası içeren heterosiklik bileşiklerdir.

2.5.7. Nikotik Asit ve 2,6-Piridindikarboksilik Asit'in Bazı Metaller ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşikleri

Sıcaklık $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ' de nikotik asit ve nikotinat iyonunun protonasyon sabitleri ve Fe(III) iyonu ile sulu etanol içindeki Fe(III):Nikotik asit komplekslerinin kararlılık sabitleri, potansiyometrik ve spektroskopik olarak incelenmiştir. Nikotik asitin Fe(III) ile FeL^{2+} , FeHL^{3+} ve FeL_2^+ koordinasyon bileşiklerini oluşturduğunu belirtmişlerdir ve oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini hesaplamışlardır (Çizelge 2.9) (Kuranova ve ark. 2008).

Sıcaklık 25°C ' de ve $0,15 \text{ M NaNO}_3$ iyonik ortamında $T_M:T_L = 1:1, 1:2, 1:3$, ($M = \text{Cu(II), Co(II) ve Ni(II)}$, $L = \text{NA}$) mol oranlarında Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ile nikotik asit iyonlarını içeren ikili ve karışık ligant komplekslerinin kararlılık sabitleri, potansiyometrik ve spektroskopik olarak incelenmiştir ve oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini hesaplamışlardır (Çizelge 2.9) (Aisha ve ark. 2013)

(Ca(II), Sr(II), Ba(II))-piridin-2,6-dikarboksilik asit-2-aminopiridin' in Supramoleküler koordinasyon bileşiklerinin potansiyometrik ölçümleri ve kristal yapıları üzerine çalışma yapılmış, 25°C ' de $I = 0,1 \text{ M KNO}_3$ iyonik ortamında (pydc= piridin-2,6-dikarboksilat, 2-apy= 2-aminopiridin) Pydc ve 2-apy' nin protonasyon sabitleri ve kararlılık sabitleri potansiyometrik yöntem ile hacim-pH verilerini BEST programına uydurmak suretiyle hesaplanmıştır (Çizelge 2.10) (Sheshmani ve ark. 2013).

Çizelge 2.9. Nikotinic Asit İle Bazı Metal İyonlarının Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri

Metal İyonu	Denge Bileşenleri / Oluşan Koordinasyon Bileşiği	Log K	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
Fe(III)	[FeL ²⁺]/ [Fe ³⁺].[L ⁻]	X _{EtOH} , mol kesri 0,00; 5,54±0,14 0,10; 5,98±0,06 0,30; 6,05±0,07 0,50; 6,45±0,04 0,75; 6,68±0,06	298,15 ± 0,1 K sulu etanol içinde	Kuranova ve ark. 2007
Fe(III)	[FeHL ³⁺]/ [Fe ³⁺].[HL]	X _{EtOH} , mol kesri 0,00; - 0,10; 3,83±0,03 0,30; 4,62±0,09 0,50; 4,94±0,06 0,75; -	298,15 ± 0,1 K sulu etanol içinde	Kuranova ve ark. 2007
Cu(II)	MNA ⁺ MNAOH	3,31±0,01 -2,31±0,02	298 K 0,15 M NaNO ₃	Aisha ve ark. 2013
Ni(II)	MNA ⁺ MNAOH	2,70±0,02 -	298 K 0,15 M NaNO ₃	Aisha ve ark. 2013
Co(II)	MNA ⁺ MNAOH	- -	298 K 0,15 M NaNO ₃	Aisha ve ark. 2013

Çizelge 2.10. 2,6-Piridindikarboksilik Asit İle Bazı Metal İyonlarının Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitleri (Sheshmani ve ark. 2013)

Metal İyonu	Sistem	Log K	Sıcaklık ve İyonik Ortam
Ca(II)	pH= 5,1 Ca-pydc-2apy	12,15±0,01	25 °C I= 0,1 M KNO ₃
Ba(II)	pH= >5,5 Ba-pydc	3,19±0,01	25 °C I= 0,1 M KNO ₃
Ba(II)	pH= - Ba-pydc-2apy	8,22±0,01	25 °C I= 0,1 M KNO ₃
Sr(II)	pH= 5,4 Sr-pydc-2apy	14,68±0,02	25 °C I= 0,1 M KNO ₃

3. MATERYAL VE YÖNTEM

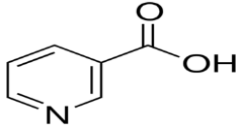
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması

3.1.1. Ligantlar

Bu bölümde gerek denge tepkimelerinin açıklanmasında gerekse denge hesaplarında; ligantlar, ayrışabilen ligant protonlarını da belirtmek amacıyla, farklı iki sembol ile gösterilmiştir. Örneğin nikotinik asitin kısaltılmış sembolü NA, tepkimeye katılan ayrışabilen protonlarını göstermek için formülü HL olarak verilmiştir. Böylece farklı iki amaç için nikotinik asit (NA, HL) şeklinde sembollendirilmiştir. Aynı şekilde Kinolinik asitin kısaltılmış sembolü 2,3-PDKA, tepkimeye katılan ayrışabilen protonlarını göstermek için formülü H₂L olarak verilmiştir. Böylece farklı iki amaç için kinolinik asit (2,3-PDKA, H₂L) şeklinde sembollendirilmiştir.

a) Nikotinik Asit (NA, HL)

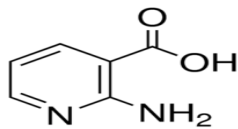
Şekil 3.1 ile açık yapısı gösterilen ligant %98 saflıktaki NA (Aldrich), etüvde 60°C' de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı.



Şekil 3.1. Nikotinik Asit (NA, HL)

b) 2-Aminonikotinik Asit (2-ANA, HL)

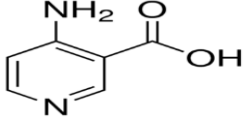
Şekil 3.2 ile açık yapısı gösterilen ligant %97 saflıktaki 2-ANA (Merck), etüvde 60°C' de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı.



Şekil 3.2. 2-Aminonikotinik Asit (2-ANA, HL)

c) 4-Aminonikotinik Asit (4-ANA, HL)

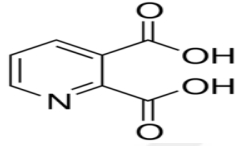
Şekil 3.3 ile açık yapısı gösterilen ligant %97 saflıktaki 4-ANA (Aldrich), etüvde 60°C' de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı.



Şekil 3.3. 4-Aminonikotinik Asit (4-ANA, HL)

d) 2,3-Piridindikarboksilik Asit (Kinolinik Asit) (2,3-PDKA, H₂L)

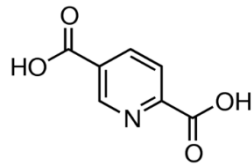
Şekil 3.4 ile açık yapısı gösterilen 2,3-PDKA (Merck) %98 saflıktadır.



Şekil 3.4. 2,3-Piridindikarboksilik Asit (2,3-PDKA, H₂L)

e) 2,5-Piridindikarboksilik Asit (2,5-PDKA, H₂L)

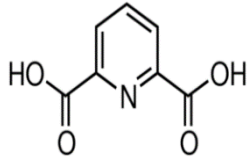
Şekil 3.5 ile açık yapısı gösterilen 2,5-PDKA (Aldrich) %98 saflıktadır.



Şekil 3.5. 2,5-Piridindikarboksilik Asit (2,5-PDKA, H₂L)

f) 2,6-Piridindikarboksilik Asit (2,6-PDKA, H₂L)

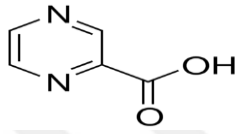
Şekil 3.6 ile açık yapısı gösterilen 2,6-PDKA (Merck) %98 saflıktadır. Suda çözünmediğinden, %50 etanol-su ortamında çalışıldı.



Şekil 3.6. 2,6-Piridindikarboksilik Asit (2,6-PDKA, H₂L)

g) 2-Pirazinkarboksilik Asit (2-PzKA, HL)

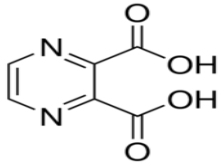
Şekil 3.7 ile açık yapısı gösterilen 2-PzKA (Merck) %98 saflıktadır.



Şekil 3.7. 2-Pirazinkarboksilik Asit (2-PzKA, HL)

h) 2,3-Pirazindikarboksilik Asit (2,3-PzDKA, H₂L)

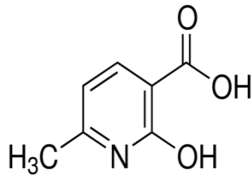
Şekil 3.8 ile açık yapısı gösterilen 2,3-PzDKA (Merck) %98 saflıktadır.



Şekil 3.8. 2,3-Pirazindikarboksilik Asit (2,3-PzDKA, H₂L)

ı) 2-Hidroksi-6-metilpiridin-3-karboksilik Asit (2-H6-MP3-KA, H₂L)

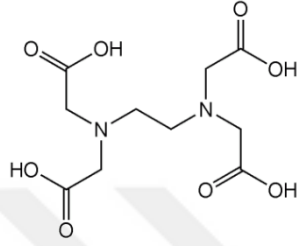
Şekil 3.9 ile açık yapısı gösterilen 2-H6-MP3-KA (Aldrich) %98 saflıktadır



Şekil 3.9. 2-Hidroksi-6-metilpiridin-3-karboksilik Asit (2-H6-MP3-KA, H₂L)

i) Etilendiamintetraasetik Asit

Şekil 3.10 ile açık yapısı gösterilen %99 saflıktaki eilendiamintetraasetikasitin disodyum tuzunun dihidratı (Merck) Titriplex (III) ticari isminde satın alındı. Etüvde 50°C' de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı. Cr(III) stok çözeltisindeki aşırı asit derişimini belirlemek amacı ile 1:1 mol oranında Cr(III)-EDTA sisteminin potansiyometrik titrasyonu yapıldı.



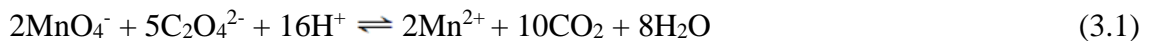
Şekil 3.10. Etilendiamintetraasetik Asit (EDTA)

3.1.2. Krom(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

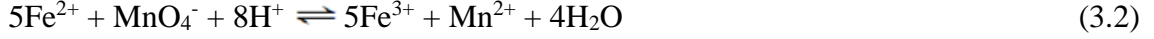
Potansiyometrik ölçümler için 10⁻² M Cr(III) stok çözeltisi hidrolizi önlemek için Cr(NO₃)₃.9H₂O (Merck-analitik saflıkta)' ın 10⁻² M HNO₃ ile çözülmesi sonucu hazırlandı. Spektroskopik ölçümler için ise CrCl₃.6H₂O (Merck, analitik saflıkta)' nın 10⁻² M HCl' deki çözeltisi hazırlandı.

Hazırlanan stok çözeltinin seyreltme işleminde deiyonize su kullanıldı. Deiyonize su, destilasyon yöntemi ile ultrapure saf su cihazından (Barnstead, 17-18,5 MΩ-cm)) geçirilmesi ve içinde çözünmüş olan gazları uzaklaştırmak için kaynatılması ile elde edildi.

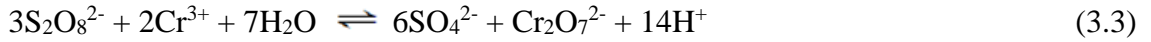
Cr(III) stok çözeltisinin derişimi, ayarlı KMnO₄ ve (NH₄)₂[Fe(SO₄)₂].6H₂O çözeltileri kullanılarak geri titrasyonunda yer aldığı volumetrik titrasyon yöntemi ile belirlendi (Schwarzenbach ve Flaschka 1969). KMnO₄ çözeltisi ise (3.1) tepkimesine göre volumetrik titrasyonu ile ayarlandı.



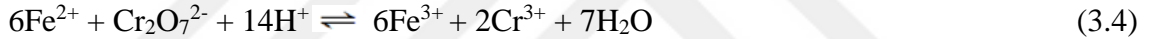
Hazırlanan Fe(II) çözeltisinin derişimi (3.2) tepkimesine göre volumetrik titrasyon ile belirlendi.



Cr(III) çözeltisini ayarlamak için $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, AgNO_3 , ayarlı KMnO_4 ve Fe(II) çözeltileri kullanıldı. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ çözeltisi ortamdaki Cr(III) iyonlarını Cr(VI) iyonlarına yükseltmek için kullanıldı (3.3).



Cr(VI) iyonlarını (3.4) tepkimesine göre Cr(III) iyonlarına indirgemek için ayarlı Fe(II) çözeltisi kullanıldı. Ancak Cr(VI) iyonlarının tamamının indirgenmesi için Fe(II) çözeltisinin aşırısı ilave edildi.



Fe(II) çözeltisinin aşırısı, KMnO_4 çözeltisi ile geri titre edilerek Cr(III) stok çözeltisi ayarlandı.

Krom(III) stok çözeltisinde bulunan asidin aşırısı, Cr(III) ile EDTA' nın 1:1 mol oranındaki çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi. 1:1 mol oranındaki Cr(III)-EDTA koordinasyon iyonunun oluşumunda tepkime stokiyometrisinden teorik baz mol sayısı ile deneysel olarak bulunan baz mol sayısının farkından Cr(III) stok çözeltisindeki aşırı asit miktarı bulundu (Schwarzenbach ve ark. 1954).

3.1.3. Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

14 M' lık stok sodyum hidroksit çözeltisi (%97, Merck) hazırlandı. Buradan da standart sodyum hidroksit çözeltisi 0,1 M derişiminde hazırlandı. Çözelti hazırlanırken deiyonize su kullanıldı. Potasyum hidrojen ftalat (%99,9, Merck) (KHf olarak gösterilmiştir) etüvde 110°C' de bir gece bekletildikten sonra sodyum hidroksit çözeltisi

ile potansiyometrik olarak titre edilerek standart sodyum hidroksit çözeltisi ayarlandı. Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan sodyum hidroksit çözeltileri havanın CO₂' inden etkilenmemesi için kalsiyum klorür içeren tüp takılı şişelerde saklandı.

3.1.4. Sabit İyonik Ortam İçin Gerekli Kimyasallar

Sabit iyonik ortamlar; potasyum nitrat ve potasyum klorür olmak üzere iki farklı kimyasal madde ile sağlandı. İyonik ortamı sabit tutmak için potansiyometrik titrasyonlarda potasyum nitrat (KNO₃) (%99,9, Merck), spektroskopik yöntemde ise potasyum klorür (KCl) (%99,9, Merck) kullanıldı.

3.1.5. Azot Gazı

Tüm potansiyometrik titrasyonlarda, titrasyonların asal gaz ortamında gerçekleşmesi için Habaş üretimi ve saflığı %99,9 olan azot gazı kullanıldı. Azot gazı ayrıca titrasyon hücresine gelmeden önce 0,1 M KNO₃ ortamından geçirildi.

3.2. Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler

3.2.1. Potansiyometrik Yöntem

3.2.1.1. Genel Özellikleri

Galvanik hücrelerde potansiyel farkının ölçümü ilk defa XIX. yüzyılın sonlarında metal ve hidrojen iyonlarının aktifliklerinin belirlenmesinde gerçekleştirildi. 1903-1904 yılları arasında çeşitli metal iyonları ve proton içeren bileşiklerin denge araştırmalarında potansiyometri yöntemi uygulanmıştır. Potansiyometri yöntemi, çözelti kimyasının çeşitli dallarına yaygın olarak uygulanır. İyonik denge çalışmalarında potansiyometri en elverişli yöntemlerden biridir.

Bir karşılaştırma elektrodu (referans) ve indikatör elektrodun oluşturduğu elektrokimyasal hücrenin potansiyel farkı potansiyometrik yöntem ile ölçülür. Bu

yöntem ile çözeltilerdeki iyonların nicel analizi gerçekleştirilebilir ve iyonik denge araştırmalarına uygulanabilir (Yıldız ve ark. 1997).

Potansiyometrik yöntemin uygulandığı bir hücrenin ana oluşumu şöyle gösterilebilir.

Referans elektrot / tuz köprüsü / örnek çözeltisi / indikatör elektrot
 $E_{ref.}$ E_j $E_{ind.}$

Bu hücrenin potansiyeli (3.5) eşitliği ile tanımlanır.

$$E_{hücre} = E_{ind.} - E_{ref.} + E_j \quad (3.5)$$

Referans elektrot ($E_{ref.}$) ile elektrot potansiyeli tam olarak bilinen yarı hücre oluşturulur ve bu yarı hücrenin potansiyeli incelenecek çözeltilerde bulunan iyonların derişiminden bağımsızdır. Referans elektrot hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doğun bir çözeltiliye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. Referans elektrotta gerçekteşen yarı tepkime (3.6) eşitliği ile gösterilmiştir.



İndikatör elektrot ($E_{ind.}$) ise, incelenen çözeltilerdeki iyonların aktivitesine bağlı olarak potansiyel farkı oluşturan diğer yarı hücreyi oluşturur. Temas potansiyeli (E_j), incelenen çözeltili ile referans elektrodun daldırıldığı çözeltilinin bileşenlerinin karışmasını önlemek amacı ile kullanılan tuz köprüsünün her iki ucunda çözeltilerin temasından dolayı ortaya çıkan potansiyeldir (Skoog ve ark. 1992).

Çözeltilerdeki iyon derişimi ve elektrot potansiyeli arasındaki ilişki (3.7) tersinir tepkimesinin incelenmesi ile açıklanabilir.



Bu tersinir tepkimede büyük harfler tepkimeye katılan türlerin (atomlar, moleküller veya iyonlar) formüllerini, e^- tersinir redoks tepkimesine katılan elektronu ve küçük harfler tepkimede yer alan türlerin mol sayılarını belirtir. A, B, C, D' nin denge karışımı

ile temastaki elektrot ve çözelti arasında oluşan potansiyel farkı, Nernst eşitliği (3.8) eşitliği ile verilir.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (3.8)$$

E_0 = standart elektrot potansiyeli

R = gaz sabiti, 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

T = sıcaklık, kelvin

n = yarı pil tepkimesindeki elektronların mol sayısı

F = Faraday sabiti, 96485 C

\ln = doğal logaritma, 2,303log

25°C için bu sabitlerin sayısal değerleri yerine konulduğunda (3.9) eşitliği elde edilir.

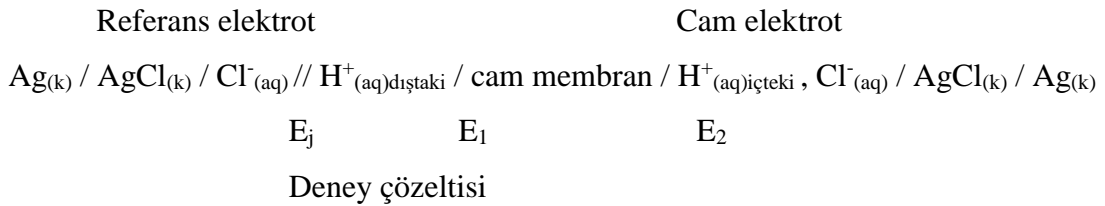
$$E = E_0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (3.9)$$

Sabit iyonik ortamda aktiflik katsayıları f_A , f_B , f_C , f_D sabit olacağından (3.9) eşitliğinde aktiflik yerine derişim değerleri yazılabilir (3.10).

$$E = E_0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} \quad (3.10)$$

3.2.1.2. Kombine Cam Elektrot

Cam elektrot, pH ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan elektrottur. Cam elektrot ve uygun bir referans elektrodun (Ag/ AgCl) birleştirilmesi ile kombine cam elektrot oluşturulur.



Yukarıdaki hücrenin potansiyeli (3.11) ile verilmektedir.

$$E = E_{\text{cam}} - E_{\text{ref.}} + E_j \quad (3.11)$$

Kombine cam elektrodun, indikatör elektrodu cam elektrot ve referans elektrodu gümüş/gümüş klorür elektrottur. Gümüş/ gümüş klorür referans elektrot hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doygun bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş telden oluşmaktadır. Bu yarı hücrede gerçekleşen tepkime (3.12) tepkimesinde gösterilmektedir.

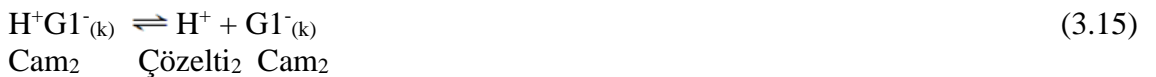
E_{cam} , cam elektrodun potansiyelidir. Cam elektrodun potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkını yani sınır potansiyeli E_s ile içteki referans elektrodun potansiyellerinin ($E_{\text{Ag/AgCl}}$) toplamından oluşur (3.12).

$$E_{\text{cam}} = E_s + E_{\text{Ag/AgCl}} \quad (3.12)$$

E_s , sınır potansiyeli cam membranın iki yüzeyi arasındaki E_1 ve E_2 potansiyellerinin farkına eşittir ve (3.13) eşitliği ile gösterilir. Bu potansiyel farkı ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeni ile gözlenir.

$$E_s = E_1 - E_2 \quad (3.13)$$

Bir cam membranın katyonlara karşı indikatör elektrot olarak işlev görebilmesi için elektriği iletmesi gerekmektedir. İletkenlik (3.14) , (3.15) tepkimelerine göre hidrojen iyonlarının hareketi ile ilgilidir.



(3.14) ve (3.15) denge tepkimelerinde alt indis(1), cam ile örnek çözeltisi arasındaki yüzey, alt indis(2) ise içteki çözelti ile cam arasındaki yüzeydir. Bu iki denge,

membranın iki tarafında bulunan çözeltilerdeki hidrojen iyonu aktiflikleri ile belirlenir (Skoog ve ark. 1992).

Kombine cam elektrot potansiyeli; aktifliğin fonksiyonu olarak (3.16) eşitliği ile veya pH'ın fonksiyonu olarak (3.17) eşitliği ile belirtilir.

$$E = E_0 + \frac{2,303.RT}{nF} \cdot \log a_{H^+} \quad (3.16)$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot pH \quad (3.17)$$

Hidrojen iyonu aktifliği cam membranın iki tarafında aynı olduğunda bile küçük bir potansiyel oluşur; buna asimetri potansiyeli denir. pH' ı bilinen çözeltilerde elektrot ayarlanması ile asimetri potansiyeli düzeltilmesi yapılır (Skoog ve ark. 1992).

E_0 , standart elektrot potansiyeli, zamanla düzensiz bir şekilde değişen membranın asimetrik potansiyeline, referans hücrenin potansiyeline ve içinde bulunduğu çözeltinin pH' ına bağlıdır. Membranın asimetrik potansiyeli değişebildiğinden E_0 sabit değildir. Bu nedenle elektrodun E_0 değerinin kullanımdan önce ölçülmesi gerekir. Bu amaçla önce pH' ı bilinen bir tampon çözeltiliye kombine cam elektrodun daldırılması ile oluşan potansiyel farkı (E) ölçülür ve (3.16) eşitliğinden E_0 değeri hesaplanır. Daha sonra, elektrot pH' ı ölçülecek çözeltiliye daldırılarak ölçümler yapılır (Beck ve Nagypal 1990, Martell ve Motekaitis 1988).

3.2.1.3. Cam Membranın Bileşimi ve Alkali Hatası

Kombine cam elektrodun yüzeyinde ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeni ile potansiyel farkı oluştuğu için ölçüm yapılabilir. Çünkü ince bir camdan oluşan membran, yapısındaki oksitlerin türüne ve bağlı miktarlarına bağlı olarak çeşitli iyonlara karşı seçicilik gösterir. Membranlar yapısında yaklaşık %22 Na_2O , %6 CaO ve %72 SiO_2 içeren Corning 015 camıdır (Harris 1994, Skoog ve ark. 1992). Bu membran pH=9' a kadar hidrojen iyonuna karşı seçicidir, daha yüksek pH

değerlerinde diğer tek yüklü katyonlara da seçicidir. Kombine cam elektrotlar, bazik çözeltilerde hidrojen iyonu ve alkali metal katyonlarına da seçici olduğundan alkali hatası gözlenir. Çünkü cam yüzeyindeki hidrojen iyonları ile çözeltideki katyonlar (B^+ : (+1) yüklü katyondur) arasında (3.18) denge tepkimesine göre alkali hatası nedeni ile değişim dengesi oluşur (Skoog ve ark. 1992).



3.2.1.4. Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü

Bir elektrodun potansiyeli, içine daldırıldığı çözeltide bulunan iyon veya iyonların aktiviteleri arasındaki farka bağlıdır ve potansiyometri, bu özelliğin ölçümüne dayanan bir yöntemdir.

Lewis bazı olarak davranan ligant ile Lewis asidi olarak davranan metal iyonu arasındaki bir tepkime sonucu koordinasyon bileşiği oluşur (Cotton ve Wilkinson 1983). Hidrojen iyonu içeren bir Lewis bazından yani asidik bir bileşiğin konjuge bazı olan bir liganttan koordinasyon bileşiği oluştuğunda hidrojen iyonu ortama geçer. M^{+m} metal iyonu, H_nL asidik ligantı ve ML de oluşan bileşiği göstermek üzere, metal ile ligant arasında (3.19) denge tepkimesi gerçekleşir (Beck ve Nagypal 1990).



O halde, (3.19) denge tepkimesi hidrojen iyonu derişiminin artmasıyla yani pH' da düşme ile sonuçlanır. Dolayısıyla, ayrışabilen hidrojen içeren ligantlar ile metal iyonu arasındaki tepkime sonucu gözlenen pH' daki düşmeler koordinasyon bileşiği oluşumunun kalitatif ölçüsü, pH' daki değişmelerin büyüklükleri ise koordinasyon bileşiğinin kararlılığının kantitatif ölçüsüdür (Beck ve Nagypal 1990).

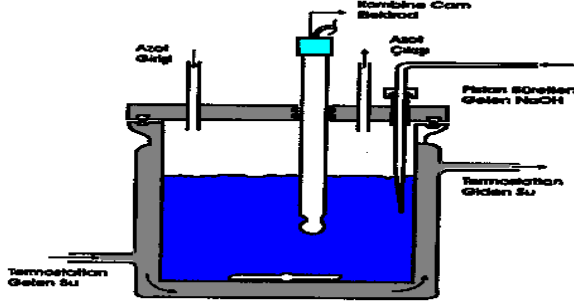


Ligantın potansiyometrik titrasyon eğrisi ile belirli oranlardaki metal:ligant sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında gözlenen pH düşmeleri ve titrasyon eğrilerindeki (pH değerlerinin "m" (mmol baz/ mmol metal) değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri) dönüm noktalarından metal ligant etkileşimi ile oluşan türler belirlenebilir. Dönüm noktalarına karşılık gelen "m" değerleri, potansiyometrik olarak titre edilen hidrojen iyonlarının mol sayısını verir. Ayrıca oluşan koordinasyon bileşiklerinin oluşum sabitleri ortam pH' ının ölçülmesi ile hesaplanabilir (Martell ve Motekaitis 1988, Beck ve Nagypal 1990). Dönüm noktalarından ve bu eğrilerin tampon bölgelerindeki pH değerlerinden oluşan koordinasyon türünün denge sabitleri ve ligantın protonlanma sabitleri belirlenebilir, çünkü (3.20) denge tepkimesinin gerçekleştiği ortamda pH ölçümü ile Lewis asidi olan ligantların asit ayrışma sabitleri de belirlenebilir (Beck ve Nagypal 1990).

Bu çalışmada tüm pH ölçümleri kombine cam elektrot (Schott marka) ile gerçekleştirildi. Kombine cam elektrot, indikatör olarak cam elektrodu, referans olarakta gümüş-gümüş klorür elektrodu içeren bileşik bir elektrot sistemidir.

3.2.1.5. pH Metre

Bu çalışmada, potansiyometrik titrasyonlar $\pm 0,001$ pH ölçümüne uygun Schott marka pH-metre, kombine cam elektrot ve piston büret sistemi ile yapıldı. pH ölçümleri, 100 mL hacimli çift cidarlı titrasyon hücresinde yapılırken, sabit sıcaklık, hücrenin çevresinde termostattan (B. Braun, termomix UB, $t = 25 \pm 0,1$ °C) gelen su dolaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Teflon kapağı olan bu titrasyon hücresinde deneyler azot atmosferinde yapıldı (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Titrasyon Hücresi

Ortamın iyonik kuvvetini sabit tutmak için, potansiyometrik titrasyonlar 0,1 M KNO_3 , spektroskopik çalışmalar ise 0,1 M KCl iyonik ortamında gerçekleştirildi. Titrasyon hücresindeki çözeltinin homojenliği manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak sağlandı.

Tüm potansiyometrik titrasyonlar ayarlı 0,1 M $NaOH$ çözeltisinin otomatik büretten titrasyon hücresine ilavesiyle yapıldı. pH metrenin ayarlanması, her titrasyondan önce $pH=4,0$ ve $pH=7,0$ tamponları ile yapıldı. Elektrot ayarlanması ise değişik pH bölgeleri için seyreltik HCl ve CH_3COOH ' ın ayarlı $NaOH$ ile potansiyometrik titrasyonu (Ek 1) ile gerçekleştirildi (Aksoy 2000).

3.2.1.6. Potansiyometrik Ölçümler

Tüm potansiyometrik titrasyonlar, 10 mL' lik bir şırınga, bir Schott pH kombine elektrotu ile bir PC' ye arayüz veren 7000-M2 / 20' lik otomatik titrasyon sistemi kullanılarak sabit sıcaklıktaki bir banyodan sirküle edilen su ile $25,0 \pm 0,10^\circ C$ sabit sıcaklıkta 100 mL çift duvarlı cam kap içindeki çözeltiler üzerinde gerçekleştirildi. Hücre, bir manyetik karıştırıcı ve birleştirilmiş elektrot, azot gazı ve otomatik büret için üç delik içeren sıkı bir kapak ile donatıldı. pH azot atmosferi altında ölçüldü. Her deneyden önce, potansiyometrik hücre asetik asit tamponu (Merck) ve seyreltik hidroklorik asit (Merck) içinde, Irving ve ark.'e göre aktivitesinden ziyade hidrojen iyonu derişiminin ölçümü için standardize edildi. pH metrenin kalibrasyon aşamasında, pH tekrarlanabilirliği asidik pH bölgesinde $<0,005$ birim ve bazik pH bölgesinde $<0,015$ birimdir. Otoprotoliz sabiti, K_w , 0,1 M KNO_3 içinde seyreltik HCl çözeltisi

titrasyonlarından belirlendi, tekrarlanabilir değerler, 13,76 olarak bulundu. Asidik çözeltide termodinamik dengeye ulaşmak için ilk pH okuması arasında en az 10 ± 1 dakika beklendi. İncelenen her ligant için en az dört farklı potansiyometrik titrasyon yapıldı; ilki tek başına ligant ile; diğerleri Cr(III) derişimlerinin $(9,24 - 18,48) \cdot 10^{-3}$ M aralığında olduğu ve Cr(III):ligant molar oranlarının 1:1 ve 1:2 olduğu sistemlerde gerçekleştirildi.

3.2.2. Spektroskopik Yöntem

3.2.2.1. Genel Özellikler

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonlardaki elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan elektromanyetik ışımının şiddetinin ölçülmesine "spektroskopi" denir. Maddenin temel halinde bulunan elektronların, elektromanyetik ışını absorplayarak daha yüksek enerji düzeylerine geçmeleri sonucunda elektronik yapıdaki değişimleri inceleyen spektroskopi dalına "elektronik spektroskopi" denir. Elektronların bir üst enerji düzeyine uyarılmaları için gerekli enerji 50-150 kcal/ mol civarındadır ve bu büyüklükteki enerjiye ise elektromanyetik ışınların ancak UV (190-380 nm) ve görünür (380-750 nm) bölgelerindeki ışınlar sahiptir.

I_0 şiddetinde monokromatik ışın, b uzunluğunda ve n sayıda absorpsiyon yapabilen tanecik içeren bir ortamdan geçtikten sonra ortamı I şiddetinde terk eder. Kabın çeperinden kaynaklanan yansımalar ve çözeltide asılı halde bulunabilecek taneciklerin neden olduğu saçılmalar sonucu ortaya çıkan şiddet azalmaları dikkate alınmaz ise, I_0 şiddetindeki ışının şiddetinin azalmasının nedeni sadece ortamdaki türlerin ışını absorplamasıdır. Absorplanan fotonların sayısı, ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile doğru orantılıdır (Yıldız ve ark. 1997). Gelen ışın demetinin şiddetinin çıkan ışın demetinin şiddetine oranının logaritması absorbans olarak ifade edilir ve A ile gösterilir ((3.21) eşitliği, $A = \log I_0 / I$) (Skoog ve ark. 1992).

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (3.21)$$

Polikromatik olan görünür bölgedeki ışın, elektronik yapısı onu absorplamaya elverişli bir cisimden geçerken absorbe edilirse o cisim renkli görünür. Absorpsiyon sonucu görünen renk, absorplanan ışının dalga boyunun tamamlayıcısı olan renktir. Yani absorplanan ışının dalga boyu ile maddeden geçen ışınların dalga boyları toplamı maddenin üzerine düşen polikromatik ışının dalga boyuna eşittir.

Bir çözelti elektromanyetik ışını absorpladığında, ölçülen absorbans ile çözeltinin derişimi arasındaki ilişki (3.21) Lambert-Beer kuramı ile belirtilir.

Beer Kuramı: Bir çözülden geçen ve çözelti tarafından absorplanan bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin derişimi ile üstel olarak azalır.

$$I = I_0 \cdot e^{-dc} \quad \text{veya} \quad I = I_0 \cdot 10^{-ac} \quad (a = d/2,303) \quad (3.22)$$

(3.22) eşitliğinde I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, I çözülden geçen ışın demetinin şiddeti, a çözeltinin türüne ve ışının dalga boyuna bağlı bir sabit, c ise çözeltinin derişimidir.

Lambert Kuramı: Bir çözülden geçen ışın demetinin şiddeti, ışının çözelti içinde geçtiği yol ile üstel olarak azalır.

$$I = I_0 \cdot e^{-db} \quad \text{veya} \quad I = I_0 \cdot 10^{-ab} \quad (a = b/2,303) \quad (3.23)$$

(3.23) eşitliğinde b , çözelti içinde ışının geçtiği yol (optik yol uzunluğu)'dur. (3.22) ve (3.23) eşitlikleri birleştirildiğinde (3.24) eşitliği elde edilir.

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon bc} \quad (3.24)$$

(3.24) eşitliğinde belirtilen bu bağıntı Lambert-Beer kuramı olarak ifade edilir. (3.24) eşitliğinin eksi logaritması alınır (3.25) eşitliği elde edilir.

$$\log I_0/I = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (A = \log I_0/I) \quad (3.25)$$

(3.25) eşitliğinde ϵ , çözeltinin absorplama katsayısıdır.

Elektromanyetik ışınların absorpsiyonu esasına dayanan tüm spektroskopik yöntemlerin uygulanması için temel koşul, absorbansı ölçülecek bileşenlerin Lambert-Beer kuramına uymasındır. (3.21) eşitliğinde eğer A değerleri c değerlerine karşı grafiğe geçirilirse başlangıç noktasından geçen ve eğimi ($\epsilon \cdot b$) olan bir doğru elde edilir. Ancak tüm spektroskopik çalışmalarda bu noktalar bir doğru üzerine isabet edemezler. Çünkü Lambert-Beer kuramından sapmalara çok sık rastlanır (Gündüz 1993, Merritt ve Settle 1981).

Koordinasyon bileşiğinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu, genellikle bu türü oluşturan iyon veya moleküllerin tek başına, maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyundan farklılık gösterir. Çünkü merkez metal iyonu ile ligant arasında gerçekleşen tepkime sonucu merkez metal iyonu ve/veya ligantın elektronik yapısında değişiklikler meydana gelir. Elektronik yapıdaki değişiklik, farklı dalga boyundaki elektromanyetik ışının absorplanmasına neden olur (Beck ve Nagypal 1990).

Sürekli Değişmeler Yöntemi: UV-Görünür bölgede absorpsiyon yapan koordinasyon bileşiğinin (metal iyonu/ ligant) oranı, yani stokiometri, "sürekli değişmeler yöntemi" ile belirlenir. Bu yöntem, Job tarafından geliştirildiği için "Job Yöntemi" adını da alır. Bu yöntem; metal iyonu ile ligant arasında sadece tek bir koordinasyon bileşiği oluştuğu koşullarda sağlıklı uygulanabilir. Oluşan koordinasyon türünün spektrumunda en şiddetli absorpsiyonun yani maksimum absorpsiyonun gözlemlendiği dalga boyu belirlenir ve bu dalga boyunda çalışılır. Çünkü Lambert-Beer kuramına göre ölçüm için absorbans ile derişim arasında doğrusal ilişkinin gözlenebileceği dalga boyunun belirlenmesi gerekir. Öyle ki seçilen bu dalga boyunda derişim değerlerindeki küçük değişmelerden absorbans pek fazla etkilenmemelidir ve sadece oluşan koordinasyon bileşiğinin ışını absorplaması gerekir. Dolayısıyla UV-Görünür bölgede alınan absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalga boyu deneysel olarak saptanır ve absorbans ölçümleri bu dalga boyunda gerçekleştirilir (Yıldız ve Genç 1997).

3.2.2.2. Spektrofotometre

Spektrofotometrik ölçümler, Varian Cary 50 UV-visible spektrofotometre ile yapıldı. Tek ışık yollu olan spektrofotometrede dalga boyu 200 – 800 nm aralığındadır. Tüm spektroskopik ölçümler, oda sıcaklığında 1cm' lik kuvars hücreler ile 0,1 M KCl iyonik ortamında yapıldı.

3.2.2.3. Job Diyagramları

Job diyagramı çizebilmek için, önce potansiyometrik titrasyon eğrisinden koordinasyon bileşiğinin oluştuğu pH değerleri belirlendi. Bu pH değerlerindeki ortamlarda tek başına ligant ile 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):ligant spektrumları alındı. Cr(III)-ligant' ın tek başına absorpsiyon yaptığı, ligantın ve Cr(III) çözeltisinin ise tek başına hiç absorpsiyon yapmadığı veya çok az absorpsiyon yaptığı dalga boyu (λ) seçildi. Seçilen pH'da ve dalga boyunda değişik mol oranlarında ($X_M= 0-1$) bir dizi Cr(III)-ligant çözeltileri hazırlandı ve absorbansları ölçülerek Job diyagramları çizildi.

Job yönteminin uygulanmasında, ligant derişimi (C_L) ile metal iyonu derişimi (C_M) toplamının ($C_T= C_L + C_M$) sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Seçilen dalga boyunda (maksimum absorbansın olduğu dalga boyu) ve koordinasyon bileşiğinin oluştuğu pH' da hazırlanan çözeltilerin herbirinin absorbansı ölçülür. Bu absorbans değerleri, metal iyonunun veya ligantın mol oranına (X) karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen eğrinin yükselen ve alçalan kısımları uzatılır, eğrilere asimptotlar çizilir ve kesim noktası belirlenir. Bu kesim noktasına karşılık gelen mol oranlarından (m/n) (3.26) koordinasyon türünün stokiyometrisi spektroskopik olarak Job yöntemi ile belirlenir (Yıldız ve Genç 1993).

$$m/n = X_{max} / (1-X_{max}) \quad (3.26)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Nikotinik Asit' in Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

Nikotinik Asit' in konjuge bazının protonlanma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem uygulanmıştır. Nikotinik Asit tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde, NA, HL kısaltması ile gösterilmiştir. HL türündeki ligantlar; NA, 2-ANA, 4-ANA, 2-PzKA' dır. L⁻ türündeki ligantların protonlanma denge tepkimesi (4.1) ile belirtilir ve bu denge tepkimesine ait denge sabiti (4.2) eşitlik ile gösterilmiştir.



$$K_L = \frac{[HL]}{[L^-][H^+]} \quad (4.2)$$

$$T_L = [L^-] + [HL] \quad (4.3)$$

$$m \cdot T_L + [H^+] = [L^-] \quad (4.4)$$

$$K_I = \frac{(m \cdot T_L + [H^+]) \cdot [H^+]}{(T_L (1-m) - [H^+])} \quad (4.5)$$

Protonlanma sabitlerini belirlemek için, NA' nın 25°C' de ve 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında farklı derişimlerdeki (9,48.10⁻³ - 18,96.10⁻³ M) çözeltilerin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirilmiştir. NA' nın potansiyometrik titrasyon eğrisinde (Şekil 4.1) a= 1 (mmol baz/mmol ligant)' de dönüm noktası gözlemlendiğinden, a= 0-1 aralığında (4.6) denge tepkimesi ile ayrışan H⁺ titre edilmiştir.



Kombine cam elektrodun ayarlanması (Ek 1)' de açıklandığı gibi gerçekleştirildi. Belirlenen ΔpH değerleri yardımı ile pH düzeltmeleri yapıldıktan sonra proton derişimleri bulundu.

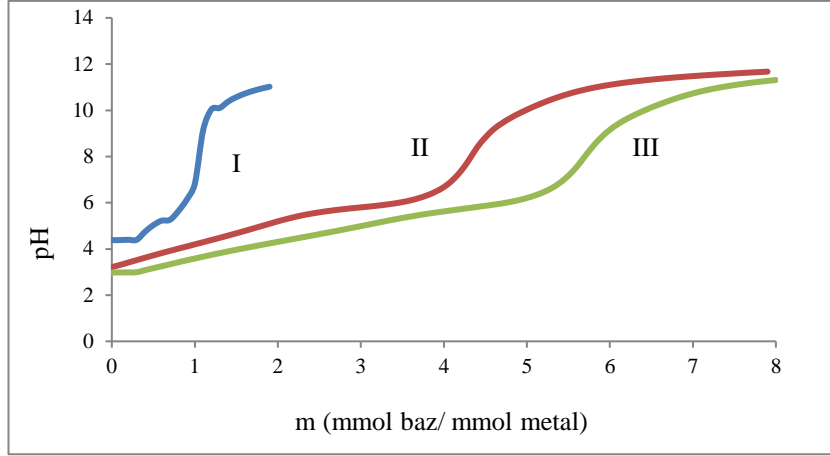
Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan kombine cam elektrot, $\text{pH}=10'$ un üzerindeki ortamlarda hidrojen iyonunun yanısıra alkali metal katyonlarına da seçicilik gösterdiğinden ölçümlerde alkali hatası gözlenir. Bu nedenle $\text{pH}=10'$ un üzerindeki pH değerleri (Ek 1)' de belirtildiği gibi düzeltilmiştir. Protonlanma sabitleri Martell and Motekaitis tarafından geliştirilen (Ek 5)' te belirtilen BEST bilgisayar programı yazılımının kullanımı ile hesaplandı (Çizelge 4.1).

Hazırlanan NA çözeltilerinin her birinin hangi pH' da spektrumunun alınacağı, NA' nın potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil 4.1) yardımı ile L⁻, HL türlerinin var olduğu pH bölgelerinin saptanması ile gerçekleştirildi. Bu pH değerinde spektrum alındı (Şekil 4.1).

4.2. Krom(III)' ün Nikotinic Asit (NA, HL) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.2.1. Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):NA' nın 1:1 ve 1:2 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem uygulanarak titre edildi. $9,48.10^{-3}$ - $18,96.10^{-3}$ M derişimlerindeki Cr(III) çözeltilerine $0,09425$ M 2 mL HNO_3 ilave edilip 25°C ' de ve $0,1$ M KNO_3 iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. NA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):NA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. NA ($T_L=9,48.10^{-3}$ M)

II. 1:1 Cr(III):NA ($T_{Cr}=T_L=9,48.10^{-3}$ M)

III. 1:2 Cr(III):NA ($T_{Cr}=9,48.10^{-3}$ M, $T_L=18,96.10^{-3}$ M)

1:1 mol oranındaki Cr(III):NA'nın potansiyometrik titrasyon eğrilerinde m (mmol baz / mmol metal)=0-1,0 aralığında, her 0,1 mL NaOH ilavesinden sonra 1 dakika beklendiğinde gözlenen pH değerleri saptandı. m=1,0 ve m=3,0' de dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.1). m=0-1,0 aralığında (4.7) denge tepkimesine göre CrL^{2+} koordinasyon iyonunun oluşumu düşünüldü. m=1,0' den sonra pH okumasında 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi, m=1,0' den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle m=1,0-2,0 aralığında, oluşan CrL^{2+} koordinasyon iyonunun (4.8) denge tepkimesine göre $[CrL(OH)]^+$ hidrokso kompleksini oluşturduğu ve m=1,0-2,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:2 mol oranında Cr(III):NA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda m=2,0 ve m=5,0' de olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir. m=0-2,0 aralığında (4.9) denge tepkimesine göre CrL_2^+ koordinasyon iyonunun oluşumu düşünüldü. m=2,0' den sonra pH okumasında 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi, m=2,0' den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle

m=2,0-3,0 aralığında oluşan CrL_2^+ koordinasyon iyonunun (4.10) denge tepkimesine göre $[\text{CrL}_2(\text{OH})]$ hidrokso kompleksini oluşturduğu ve m=2,0-3,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:1 mol oranında (4.7) denge tepkimesine göre oluşan CrL^{2+} koordinasyon iyonunun K_1 değeri, m=0-1,0 aralığında ölçülen toplam 138 pH değeri için (Ek 4.1)'de açıklandığı gibi gerekli düzeltmelerden sonra (Ek 4.1)'deki (4.6) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_1 değerleri (Ek 4.1)'deki (4.8) eşitliğinde yerine konularak CrL^{2+} koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Ayrıca 1:1 mol oranında Cr(III):NA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.8) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}(\text{OH})]^+$ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_{h1} , m=1,0-2,0 aralığında ölçülen toplam 115 pH değeri için (Ek 4.2)'deki (4.13) eşitliğinden hesaplandı ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

1:2 mol oranında (4.9) denge tepkimesi ile oluşan CrL_2^+ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_2 , m=0-2,0 aralığında ölçülen toplam 120 pH değeri için (Ek 4.3)'deki (4.19) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_2 değerleri (Ek 4.3)'deki (4.21) eşitliğinde yerine konularak CrL_2^+ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f2} de her pH değeri için hesaplandı. Ayrıca (4.10) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}_2(\text{OH})]$ koordinasyon bileşiğinin hidroliz denge sabiti K_{h2} , m=2,0-3,0 aralığında ölçülen toplam 98 pH değeri için (Ek 4.4)'teki (4.26) eşitliğinden hesaplandı. Bütün hesaplamalar için ilk önce (Ek 1)'de açıklanan gerekli düzeltmeler yapılmıştır daha sonra BEST bilgisayar programı yardımı ile sonuçlar hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cr(III) ve NA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (t=25°C, I=0,1 M KNO₃)

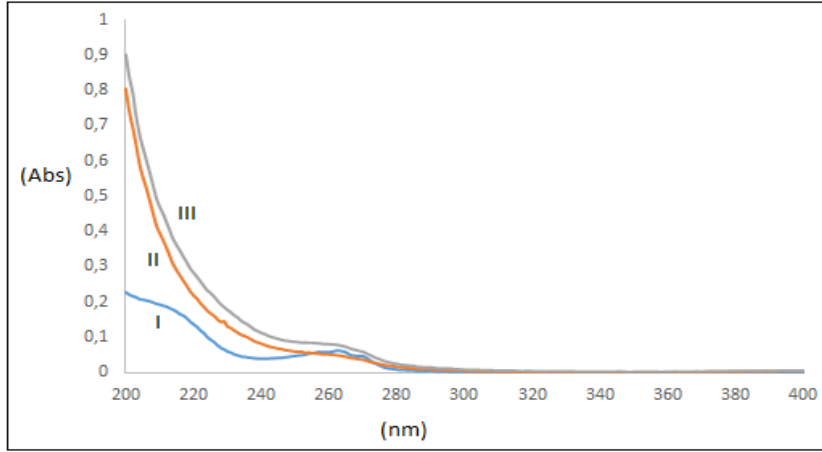
Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [\text{CrL}^{2+}] / [\text{Cr}^{3+}].[\text{L}^-]$	4,35±0,04
$\text{Log}K_{f2} = [\text{CrL}_2^{+}] / [\text{Cr}^{3+}].[\text{L}^-]^2$	6,73±0,04
$\text{Log}K_{h1} = [\text{CrL}(\text{OH})^+].[\text{H}^+] / [\text{CrL}^{2+}]$	3,51±0,06
$\text{Log}K_{h2} = [\text{CrL}_2(\text{OH})].[\text{H}^+] / [\text{CrL}_2^{+}]$	4,53±0,06
$-\text{Log} K_L = \text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}$	4,99±0,04

Çizelge 4.1' de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\text{log}K_{f1}$, $\text{log}K_{f2}$, $\text{log}K_{h1}$, $\text{log}K_{h2}$, $-\text{log} K_L$ değerleri yer almaktadır.

4.2.2. Spektroskopik Yöntem

CrL^{2+} koordinasyon iyonunun pH=4,5' te oluştuğu (Şekil 4.1)' de gözlemlendiğinden; ortamın pH' ına bağlı olarak NA' nın Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için NA ve farklı mol oranlarında Cr(III)-NA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbans gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar 400 nm' ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.2' de $T_{\text{Cr}} = T_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4}$ M olan 1:1 mol oranında Cr(III):NA içeren çözeltinin ve $T_{\text{Cr}} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T_{\text{L}} = 2 \times 10^{-4}$ M olan 1:2 mol oranında Cr(III):NA içeren çözeltinin pH=4,5 ve 0,1 M KCl iyonik ortamındaki spektrumları görülmektedir. CrL^{2+} kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiyometrisi spektroskopik olarak da incelenmiştir.

Şekil 4.2' deki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için, $\lambda=270$ nm' de absorbans ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve pH=4,5' te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.3). $X_M=0,5$ ' te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{\text{max}}/(1-X_{\text{max}})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$ bulundu. Cr(III)' ün NA' ya oranı 1 olduğundan pH=4,5' te oluşan koordinasyon iyonunun CrL^{2+} yapısında olduğu sonucuna varıldı.

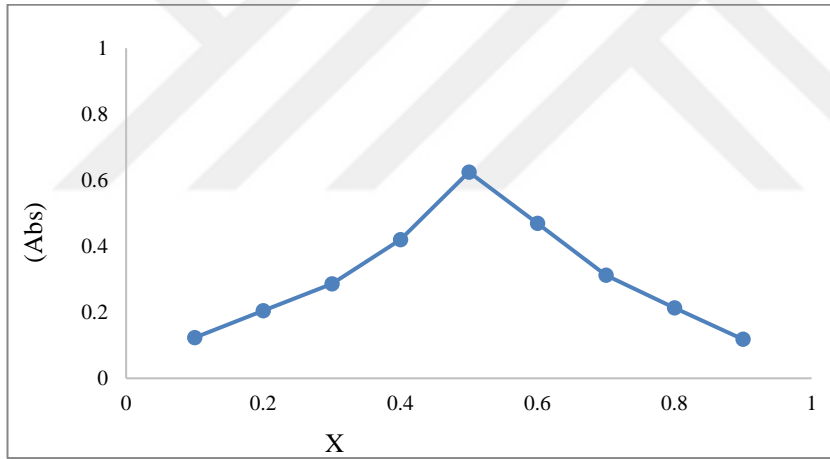


Şekil 4.2. NA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):NA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)

I. NA ($T_L=10^{-4}$ M)

II. 1:1 Cr(III):NA ($T_{Cr}=T_L=10^{-4}$ M)

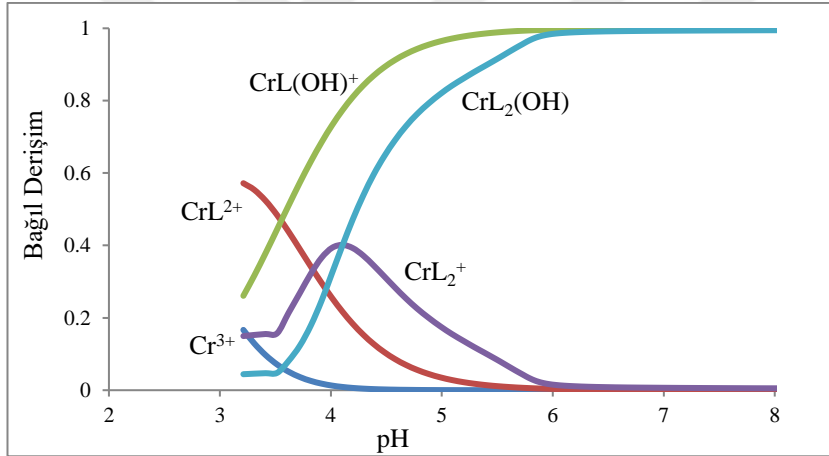
III. 1:2 Cr(III):NA ($T_{Cr}=10^{-4}$ M, $T_L=2 \cdot 10^{-4}$ M)



Şekil 4.3. 1:1 mol oranında Cr(III):NA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=270$ nm' de Job diyagramı

4.2.3. Cr(III) ile Nikotinik Asit (NA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):NA sisteminde bulunan bileşiklerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1 ve 1:2 mol oranındaki Cr(III):NA sisteminde Cr^{3+} , CrL^{2+} , $[CrL(OH)]^+$, CrL_2^+ , $CrL_2(OH)$ ' ın bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.4). Cr(III):NA sistemine ait dağılım eğrilerinde belirli kompleks oluşum pH' ında CrL^{2+} ve CrL_2^+ koordinasyon iyonlarının oluştuğu görülmektedir. Cr(III)' ün bağıl derişimi belirli pH' dan itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir. Hidrokso kompleksleri ise $[CrL(OH)]^+$ ' nın bağıl derişimi pH=5,5' de ve $CrL_2(OH)$ ' ın bağıl derişimi ise pH=6,0' da maksimum miktarda görülmektedir.

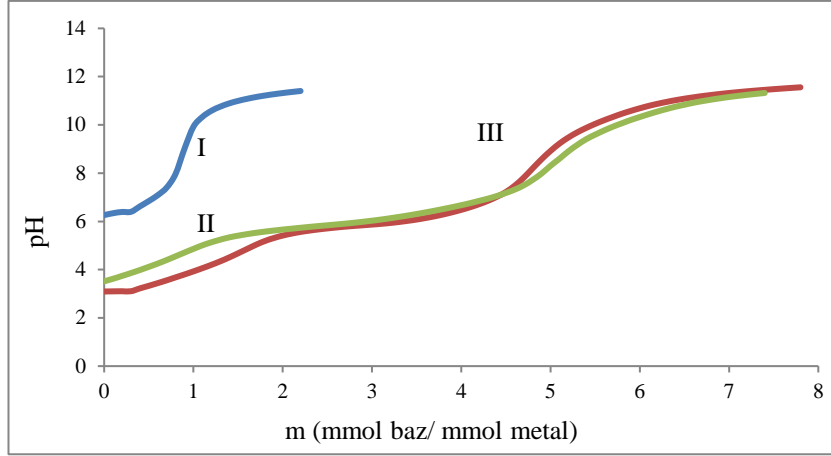


Şekil 4.4. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):NA sisteminin dağılım eğrileri

4.3. Krom(III)'ün 2-Amino Nikotinik Asit (2-ANA, HL) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.3.1. Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):2-ANA' nın 1:1 ve 1:2 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem kullanılarak titre edildi (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. 2-ANA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2-ANA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. 2-ANA ($T_L=9,48 \cdot 10^{-3}$ M)

II. 1:1 Cr(III):2-ANA ($T_{Cr}=T_L=9,48 \cdot 10^{-3}$ M)

III. 1:2 Cr(III):2-ANA ($T_{Cr}=9,48 \cdot 10^{-3}$ M, $T_L=18,96 \cdot 10^{-3}$ M)

$9,48 \cdot 10^{-3}$ - $18,96 \cdot 10^{-3}$ M derişimlerdeki Cr(III) çözeltilerine $0,09425$ M 2 mL HNO_3 ilave edilip $25^\circ C$ ' de ve $0,1$ M KNO_3 iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.5). 1:1 mol oranındaki Cr(III):2-ANA'nın potansiyometrik titrasyon eğrilerinde $m=0-1,0$ aralığında, her $0,1$ mL NaOH ilavesinden sonra 1 dakika beklendiğinde gözlenen pH değerleri saptandı. $m=1,0$ ve $m=5,0$ ' de dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.5). $m=0-1,0$ aralığında (4.11) denge tepkimesine göre CrL^{2+} koordinasyon iyonunun oluşumu düşünüldü. $m=1,0$ ' den sonra pH okumasında 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi, $m=1,0$ ' den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle $m=1,0-2,0$ aralığında, oluşan CrL^{2+} koordinasyon iyonunun (4.12) denge tepkimesine göre $[CrL(OH)]^+$ hidrokso kompleksini oluşturduğu ve $m=1,0-2,0$ aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:2 mol oranında Cr(III):2-ANA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda $m=2,0$ ve $m=4,6$ da olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir. $m=0-2,0$ aralığında

(4.13) denge tepkimesine göre CrL_2^+ koordinasyon iyonunun oluşumu düşünüldü. $m=2,0$ ' den sonra pH okumasında 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi, $m=2,0$ ' den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle $m=2,0-3,0$ aralığında oluşan CrL_2^+ koordinasyon iyonunun (4.14) denge tepkimesine göre $[\text{CrL}_2(\text{OH})]$ hidrokso kompleksini oluşturduğu ve $m=2,0-3,0$ aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:1 mol oranında (4.11) denge tepkimesine göre oluşan CrL^{2+} koordinasyon iyonunun K_1 değeri, $m=0-1,0$ aralığında ölçülen toplam 158 pH değeri için (Ek 4.1)' deki (4.6) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_1 değerleri (Ek 4.1)' deki (4.8) eşitliğinde yerine konularak CrL^{2+} koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Ayrıca K_{h1} , 1:1 mol oranındaki Cr(III):2-ANA sisteminde $m=1,0-2,0$ aralığında ölçülen toplam 43 pH değeri için (Ek 4.2)' deki (4.13) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir.

1:2 mol oranında (4.13) denge tepkimesi ile oluşan CrL_2^+ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_2 , $m=0-2,0$ aralığında ölçülen toplam 152 pH değeri için (Ek 4.3)' deki (4.19) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_2 değerleri (Ek 4.3)' deki (4.21) eşitliğinde yerine konularak CrL_2^+ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f2} de her pH değeri için hesaplandı. Ayrıca K_{h2} , $m=2,0-3,0$ aralığında ölçülen toplam 43 pH değeri için (Ek 4.4)' teki (4.26) eşitliğinden hesaplandı. Bütün hesaplamalar için ilk önce (Ek 1)' de açıklanan gerekli düzeltmeler yapılmıştır ve BEST bilgisayar programı yardımı ile sonuçlar hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir.

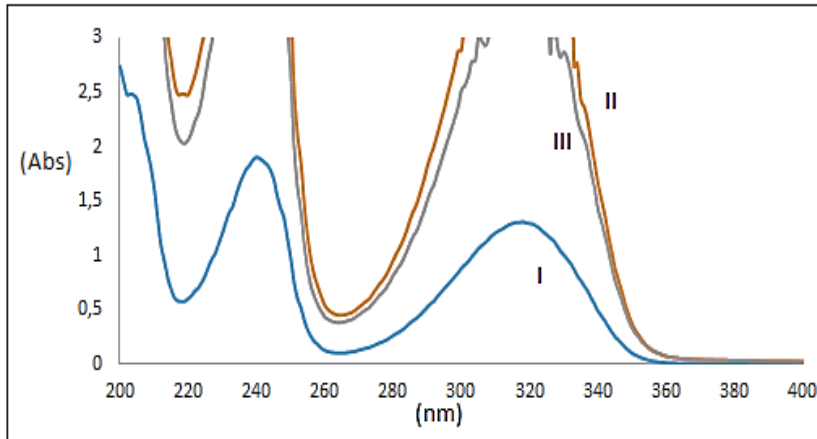
Çizelge 4.2' de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\log K_{f1}$, $\log K_{f2}$, $\log K_{h1}$, $\log K_{h2}$, $-\log K_L$ değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Cr(III) ve 2-ANA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^{\circ}\text{C}$, $I=0,1 \text{ M KNO}_3$)

Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [\text{CrL}^{2+}] / [\text{Cr}^{3+}].[\text{L}^-]$	$6,80 \pm 0,06$
$\text{Log}K_{f2} = [\text{CrL}_2^{+}] / [\text{Cr}^{3+}].[\text{L}^-]^2$	$8,65 \pm 0,05$
$\text{Log}K_{h1} = [\text{CrL}(\text{OH})^+].[\text{H}^+] / [\text{CrL}^{2+}]$	$3,32 \pm 0,09$
$\text{Log}K_{h2} = [\text{CrL}_2(\text{OH})].[\text{H}^+] / [\text{CrL}_2^{+}]$	$4,75 \pm 0,02$
$-\text{Log} K_L = \text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}$	$7,02 \pm 0,06$

4.3.2. Spektroskopik Yöntem

CrL^{2+} koordinasyon iyonunun $\text{pH}=4,5'$ te oluştuğu Şekil 4.5' de gözlemlendiğinden; ortamın pH' na bağlı olarak 2-ANA' nın Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 2-ANA ve farklı mol oranlarında Cr(III)-2-ANA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbands gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar $400 \text{ nm}'$ ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.6' da $T_{\text{Cr}} = T_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ olan 1:1 mol oranında Cr(III):2-ANA içeren çözeltinin ve $T_{\text{Cr}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T_{\text{L}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ olan 1:2 mol oranında Cr(III):2-ANA içeren çözeltinin $\text{pH}=4,5$ ve $0,1 \text{ M}$ KCl iyonik ortamındaki spektrumları görülmektedir. CrL^{2+} kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiometrisi spektroskopik olarak incelenmiştir.



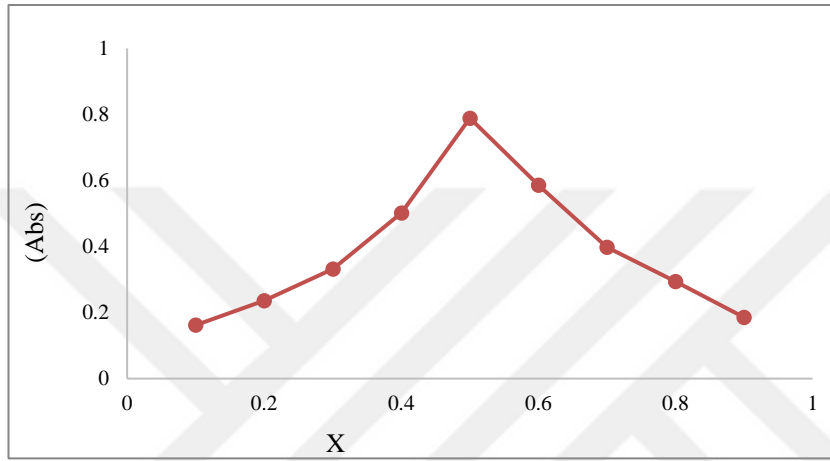
Şekil 4.6. 2-ANA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2-ANA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu ($\text{pH}=4,5$)

I. 2-ANA ($T_{\text{L}}=10^{-4} \text{ M}$)

II. 1:1 Cr(III):2-ANA ($T_{\text{Cr}}=T_{\text{L}}=10^{-4} \text{ M}$)

III. 1:2 Cr(III):2-ANA ($T_{\text{Cr}}=10^{-4} \text{ M}$, $T_{\text{L}}=2.10^{-4} \text{ M}$)

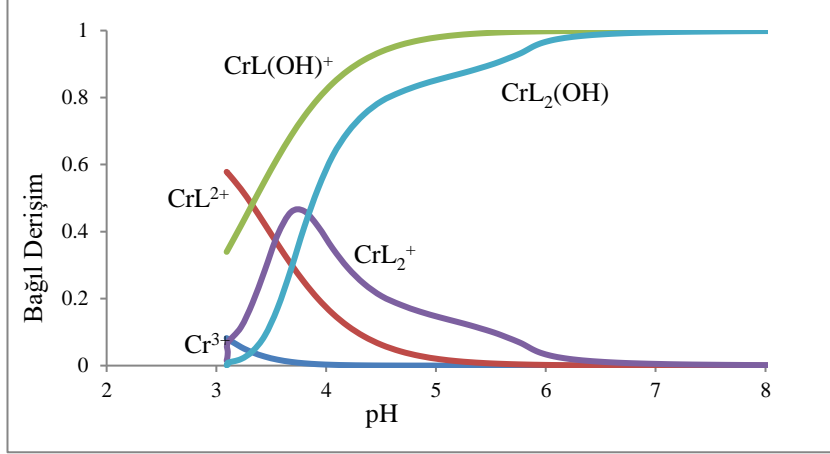
Şekil 4.6' daki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için $\lambda=360$ nm' de absorbans ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve pH=4,5' te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.7). $X_M=0,5$ ' te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{max.}/(1-X_{max.})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$ bulundu. Cr(III)' ün 2-ANA' ya oranı 1 olduğundan pH=4,5' te oluşan koordinasyon iyonunun CrL^{2+} yapısında olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.7. 1:1 mol oranında Cr(III):2-ANA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=360$ nm' de Job diyagramı

4.3.3. Cr(III) ile 2-Amino Nikotinik Asit (2-ANA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):2-ANA sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1 ve 1:2 mol oranındaki Cr(III):2-ANA sisteminde Cr^{3+} , CrL^{2+} , $[CrL(OH)]^+$, CrL_2^+ , $CrL_2(OH)'$ ın bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.8). Cr(III):2-ANA sistemine ait dağılım eğrilerinde belirli kompleks oluşum pH' ında CrL^{2+} ve CrL_2^+ koordinasyon iyonlarının oluştuğu görülmektedir. Cr(III)' ün bağıl derişimi belirli pH' dan itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir. Hidrokso kompleksleri ise $[CrL(OH)]^+$ nın bağıl derişimi pH=5,5' de ve $CrL_2(OH)'$ ın bağıl derişimi ise pH=6,2' de maksimum miktarda görülmektedir.

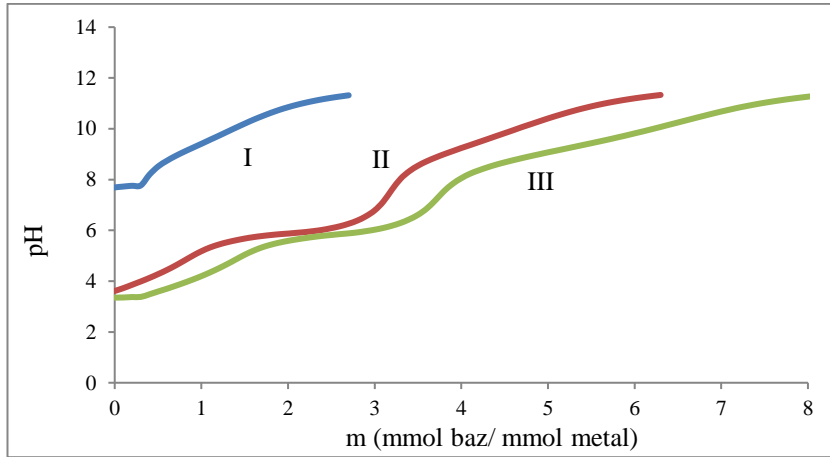


Şekil 4.8. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):2-ANA sisteminin dağılım eğrileri

4.4. Krom(III)' ün 4-Amino Nikotinik Asit (4-ANA, HL) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.4.1. Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):4-ANA' nın 1:1 ve 1:2 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem kullanılarak titre edildi (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. 4-ANA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):4-ANA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. 4-ANA ($T_L=9,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

II. 1:1 Cr(III):4-ANA ($T_{Cr}=T_L=9,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

III. 1:2 Cr(III):4-ANA ($T_{Cr}=9,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $T_L=18,96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

9,48.10⁻³ - 18,96.10⁻³ M derişimlerdeki Cr(III) çözeltilerine 0,09425 M 2 mL HNO₃ ilave edilip 25°C' de ve 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltilisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.9). 1:1 mol oranındaki Cr(III):4-ANA'nın potansiyometrik titrasyon eğrilerinde m=1,0 ve m = 3,0' de dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.9). m=0-1,0 aralığında (4.15) denge tepkimesine göre CrL²⁺ koordinasyon iyonunun oluşumu düşünüldü. m=1,0' den sonra pH okumasında 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi, m= 1,0' den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle m=1,0-2,0 aralığında, oluşan CrL²⁺ koordinasyon iyonunun (4.16) denge tepkimesine göre [CrL(OH)]⁺ hidrokso kompleksini oluşturduğu düşünülebilir.



1:2 mol oranında Cr(III):4-ANA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktaları m=2,0 ve m=4,0' de olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir. m=0-2,0 aralığında (4.17) denge tepkimesine göre CrL₂⁺ koordinasyon iyonunun oluşumu düşünüldü. m= 2,0' den sonra pH okumasında 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi m=2,0' den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle m=2,0-3,0 aralığında oluşan CrL₂⁺ koordinasyon iyonunun (4.18) denge tepkimesine göre [CrL₂(OH)] hidrokso kompleksini oluşturduğu düşünülebilir.



(4.15) denge tepkimesine göre oluşan CrL²⁺ koordinasyon iyonunun K₁ değeri, (1:1) mol oranında m=0-1,0 aralığında ölçülen toplam 130 pH değeri için (Ek 4.1)' de açıklandığı gibi gerekli düzeltmelerden sonra (Ek 4.1)' deki (4.6) eşitliğinden

hesaplandı. Bulunan K_1 değerleri (Ek 4.1)'deki (4.8) eşitliğinde yerine konularak CrL^{2+} koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Ayrıca 1:1 mol oranında Cr(III):4-ANA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.16) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}(\text{OH})]^+$ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_{h1} , $m=1,0-2,0$ aralığında ölçülen toplam 58 pH değeri için (Ek 4.2)'deki (4.13) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.3' de verilmiştir.

1:2 mol oranında (4.17) denge tepkimesi ile oluşan CrL_2^+ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_2 , $m=0-2,0$ aralığında ölçülen toplam 168 pH değeri için (Ek 4.3)'deki (4.19) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_2 değerleri (Ek 4.3)'deki (4.21) eşitliğinde yerine konularak CrL_2^+ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f2} de her pH değeri için hesaplandı. Ayrıca (4.18) denge tepkimesine göre oluşan hidrokso koordinasyon bileşiğinin hidroliz denge sabiti K_{h2} , $m=2,0-3,0$ aralığında ölçülen toplam 98 pH değeri için (Ek 4.4)'teki (4.26) eşitliğinden hesaplandı. İlk önce (Ek 1)'de açıklanan gerekli düzeltmeler yapılmıştır daha sonra BEST bilgisayar programı yardımı ile sonuçlar hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.3' de verilmiştir.

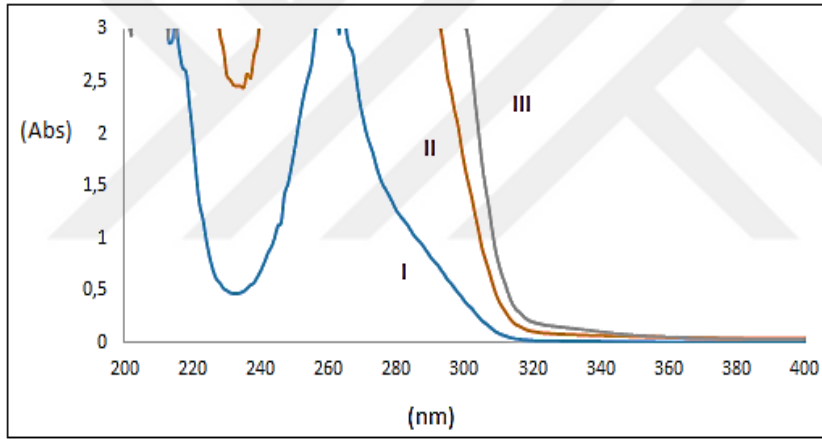
Çizelge 4.3. Cr(III) ve 4-ANA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^\circ\text{C}$, $I=0,1 \text{ M KNO}_3$)

Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [\text{CrL}^{2+}] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^-]$	6,88±0,04
$\text{Log}K_{f2} = [\text{CrL}_2^+] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^-]^2$	12,40±0,04
$\text{Log}K_{h1} = [\text{CrL}(\text{OH})^+] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CrL}^{2+}]$	4,44±0,07
$\text{Log}K_{h2} = [\text{CrL}_2(\text{OH})] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CrL}_2^+]$	4,70±0,03
$-\text{Log}K_L = \text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}$	8,42±0,06

Çizelge 4.3' de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\text{log}K_{f1}$, $\text{log}K_{f2}$, $\text{log}K_{h1}$, $\text{log}K_{h2}$, $-\text{log}K_L$ değerleri yer almaktadır.

4.4.2. Spektroskopik Yöntem

CrL^{2+} koordinasyon iyonunun $\text{pH}=4,5'$ te oluştuğu Şekil 4.9' da gözlemlendiğinden; ortamın pH' na bağlı olarak 4-ANA' nın Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 4-ANA ve farklı mol oranlarında Cr(III) -4-ANA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbands gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar $400 \text{ nm}'$ ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.10' da $T_{\text{Cr}} = T_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ olan 1:1 mol oranında Cr(III) :4-ANA içeren çözeltinin ve $T_{\text{Cr}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T_{\text{L}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ olan 1:2 mol oranında Cr(III) :4-ANA içeren çözeltinin $\text{pH}=4,5$ ve $0,1 \text{ M}$ KCl iyonik ortamındaki spektrumları görülmektedir. CrL^{2+} kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiyometrisi spektroskopik olarak incelenmiştir.



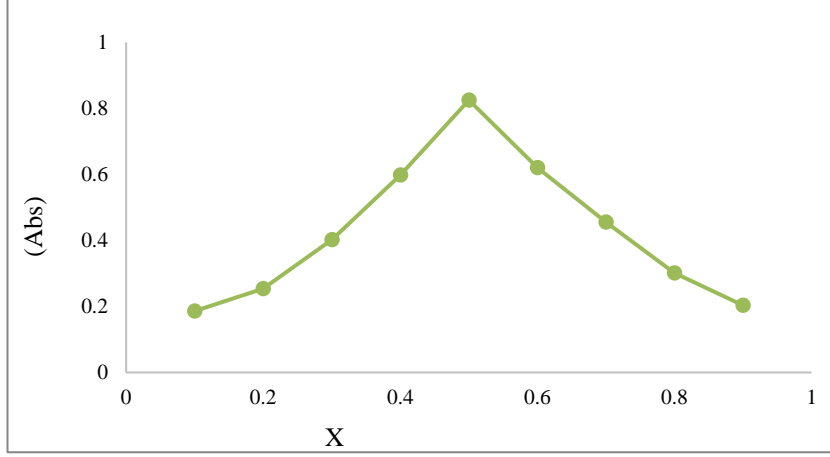
Şekil 4.10. 4-ANA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III) :4-ANA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu ($\text{pH}=4,5$)

I. 4-ANA ($T_{\text{L}}=10^{-4} \text{ M}$)

II. 1:1 Cr(III) :4-ANA ($T_{\text{Cr}}=T_{\text{L}}=10^{-4} \text{ M}$)

III. 1:2 Cr(III) :4-ANA ($T_{\text{Cr}}=10^{-4} \text{ M}$, $T_{\text{L}}=2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

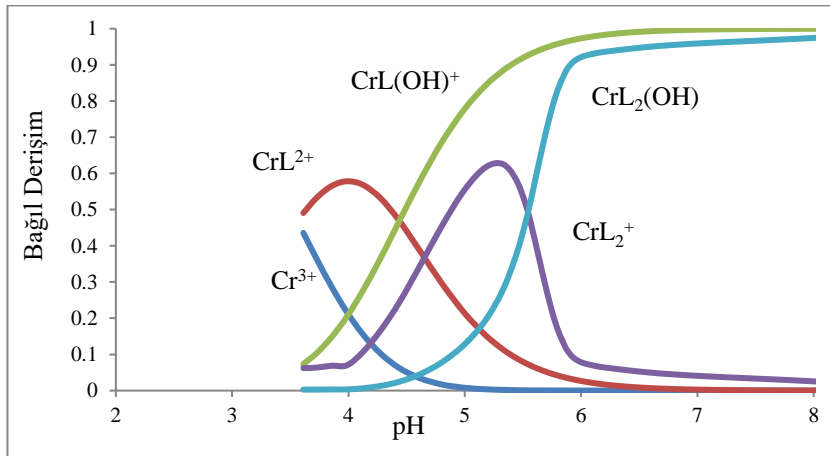
Şekil 4.10' daki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için, $\lambda=325 \text{ nm}'$ de absorbands ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve $\text{pH}=4,5'$ te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.11). $X_{\text{M}}=0,5'$ te maksimum absorbands gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{\text{max}}/(1-X_{\text{max}})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$ bulundu. Cr(III) ' ün 4-ANA' ya oranı 1 olduğundan $\text{pH}=4,5'$ te oluşan koordinasyon iyonunun CrL^{2+} yapısında olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.11. 1:1 mol oranında Cr(III):4-ANA içeren çözeltilerin pH=4,5 ve $\lambda=325$ nm' de Job diyagramları

4.4.3. Cr(III) ile 4-Amino Nikotinik Asit (4-ANA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):4-ANA sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1 ve 1:2 mol oranındaki Cr(III):4-ANA sisteminde Cr^{3+} , CrL^{2+} , $[CrL(OH)]^+$, CrL_2^+ , $CrL_2(OH)$ ' ın bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):4-ANA sisteminin dağılım eğrileri

Cr(III):4-ANA sistemine ait dağılım eğrilerinde belirli kompleks oluşum pH' ında CrL^{2+} ve CrL_2^+ koordinasyon iyonlarının oluştuğu görülmektedir. Cr(III)' ün bağıl derişimi belirli pH' dan itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir. Hidrokso kompleksleri ise $[CrL(OH)]^{+}$ nın bağıl derişimi pH=5,9' da ve $CrL_2(OH)^+$ ın bağıl derişimi ise pH=6,2' de maksimum miktarda görülmektedir.

4.5. Kinolinik Asit' in Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

2,3-Piridindikarboksilik asit (kinolinik asit), tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde, H_2L kısaltması ile gösterilmiştir. H_2L türündeki ligantlar (2,3-PDKA, 2,5-PDKA, 2,6-PDKA, 2,3-PzDKA, 2-H6-MP3-KA) diprotik bir asit olduğundan konjuge bazının protonlanma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem uygulanmıştır. L^{2-} ligantının kademeli protonlanma denge tepkimeleri (4.19 ve 4.21) ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.20 ve 4.22) eşitlikleri ile gösterilmiştir.



$$K_{L^{2-}} = \frac{[HL^-]}{[L^{2-}].[H^+]} \quad (4.20)$$



$$K_{HL^-} = \frac{[H_2L]}{[HL^-].[H^+]} \quad (4.22)$$

L^{2-} ligantının birinci protonlanma sabiti (4.20) eşitliği ile ikinci protonlanma sabiti (HL^- iyonunun protonlanma sabiti) ise (4.22) eşitliği ile gösterilmektedir. Protonlanma sabitlerini belirlemek için, 2,3-PDKA' nın 25°C' de ve 0,1 M KNO_3 iyonik ortamında farklı derişimlerdeki ($9,48.10^{-3}$ - $18,96.10^{-3}$ M) çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.13). 2,3-PDKA' nın potansiyometrik titrasyon eğrisinde (Şekil 4.13) a=2 (mmol baz/ mmol ligant)' de

dönüm noktası gözlenir. Çünkü, a=0-2 aralığında (4.23) denge tepkimesi ile ayrışan H⁺ nın NaOH ile nötralleşmesi gerçekleşir.

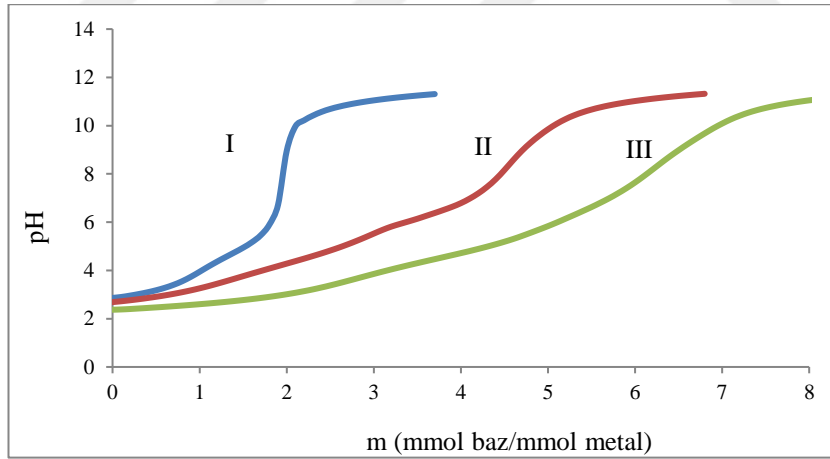


Kombine cam elektrot (Ek 1)' de açıklandığı gibi ayarlandı. Ligantın protonlanma sabitleri (Ek 5)' te açıklanan BEST bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı. Hazırlanan 2,3-PDKA çözeltilerinin hangi pH' da spektrumunun alınacağı, 2,3-PDKA' nın NaOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil 4.13) yardımı ile belirlenmiştir.

4.6. Krom(III)'ün 2,3-Piridindikarboksilik Asit (Kinolinik Asit, 2,3-PDKA) (H₂L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.6.1. Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):2,3-PDKA' nın 1:1 ve 1:2 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem kullanılarak titre edildi (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. 2,3-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2,3-PDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. 2,3-PDKA ($T_L=9,48 \cdot 10^{-3} M$)

II. 1:1 Cr(III):2,3-PDKA ($T_{Cr}=T_L=9,48 \cdot 10^{-3} M$)

III. 1:2 Cr(III):2,3-PDKA ($T_{Cr}=9,48 \cdot 10^{-3} M$, $T_L=18,96 \cdot 10^{-3} M$)

$9,48 \cdot 10^{-3} - 18,96 \cdot 10^{-3} M$ derişimlerdeki Cr(III) çözeltilerine $0,09425 M$ $2 mL HNO_3$ ilave edilip $25^\circ C$ ' de ve $0,1 M KNO_3$ iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.13). 1:1 mol oranındaki

Cr(III):2,3-PDKA' nın potansiyometrik titrasyon eğrilerinde m (mmol baz / mmol metal)= 2,0 ve m = 4,0' de dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.13). m=2,0' den sonra pH değerlerinin okunmasında sürekli düşmelerin gözlenmesi m=2,0' den itibaren hidrolizin başladığına işaret eder. Bu nedenle m=0-2,0 aralığında (4.24) denge tepkimesine göre CrL⁺ koordinasyon iyonunun oluşumu, m=2,0-3,0 aralığında ise oluşan CrL⁺ koordinasyon iyonunun (4.25) denge tepkimesine göre CrL(OH) hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle m=2,0-3,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:2 mol oranında Cr(III):2,3-PDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktaları m=4,0 ve m= 6,0' da gözlenmiştir (Şekil 4.13). Çözelti m=4,0' den sonra 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi m=4,0' den itibaren hidroliz başlamaktadır. Bu nedenle m=0-4,0 aralığında (4.26) denge tepkimesine göre CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun oluşumu, m=4,0-5,0 aralığında ise oluşan CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun (4.27) denge tepkimesine göre [CrL₂(OH)]²⁻ hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle m=4,0-5,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:1 mol oranında (4.24) denge tepkimesine göre oluşan CrL⁺ koordinasyon iyonunun K₁ değeri, m=0-2,0 aralığında ölçülen toplam 98 pH değeri için (Ek 4.5)' de açıklandığı gibi gerekli düzeltmelerden sonra (Ek 4.5)' deki (4.32) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K₁ değerleri (Ek 4.5)' deki (4.34) eşitliğinde yerine konularak CrL⁺ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Ayrıca 1:1 mol oranında Cr(III):2,3-PDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.25) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}(\text{OH})]$ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_{h1} , $m=2,0-3,0$ aralığında ölçülen toplam 48 pH değeri için ilgili eşitliklere yerleştirilerek (Ek 4.6)' deki (4.39) eşitliğinden hesaplandı ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiştir.

1:2 mol oranında (4.26) denge tepkimesi ile oluşan CrL_2^- koordinasyon iyonunun denge sabiti K_2 , $m=0-4,0$ aralığında ölçülen toplam 132 pH değeri için (Ek 4.7)' deki (4.45) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_2 değerleri (Ek 4.7)' deki (4.47) eşitliğinde yerine konularak CrL_2^- koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f2} de her pH değeri için hesaplandı. Ayrıca (4.27) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}_2(\text{OH})]^{2-}$ koordinasyon iyonunun hidroliz denge sabiti K_{h2} , $m=4,0-5,0$ aralığında ölçülen toplam 88 pH değeri için (Ek 4.8)' deki (4.52) eşitliğinden hesaplandı. Bütün hesaplamalar için ilk önce (Ek 1)' de açıklanan gerekli düzeltmeler yapılmıştır ve BEST bilgisayar programı yardımı ile sonuçlar hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiştir.

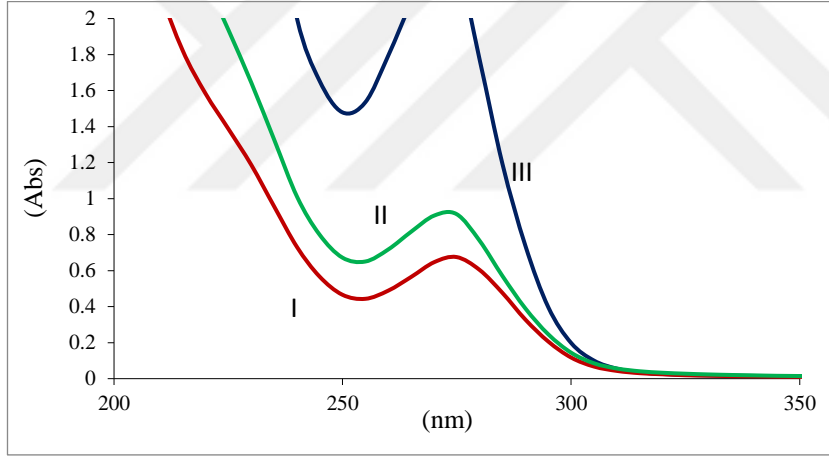
Çizelge 4.4. Cr(III) ve 2,3-PDKA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^\circ\text{C}$, $I=0,1 \text{ M KNO}_3$)

Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [\text{CrL}^+] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]$	3,42±0,04
$\text{Log}K_{f2} = [\text{CrL}_2^-] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]^2$	8,09±0,04
$\text{Log}K_{h1} = [\text{CrL}(\text{OH})][\text{H}^+] / [\text{CrL}^+]$	4,45±0,05
$\text{Log}K_{h2} = [\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}][\text{H}^+] / [\text{CrL}_2^-]$	4,80±0,05
$-\text{Log}K_{\text{L}^{2-}} = \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}$	2,98±0,06
$-\text{Log}K_{\text{HL}^-} = \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}^-$	4,30±0,06

Çizelge 4.4' de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\text{log}K_{f1}$, $\text{log}K_{f2}$, $\text{log}K_{h1}$, $\text{log}K_{h2}$, $-\text{log}K_{\text{L}^{2-}}$, $-\text{log}K_{\text{HL}^-}$ değerleri yer almaktadır.

4.6.2. Spektroskopik Yöntem

CrL^+ koordinasyon iyonunun $\text{pH}=4,5$ ' te olduğu Şekil 4.13' de gözlemlendiğinden; ortamın pH ' ına bağlı olarak 2,3-PDKA' nın Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 2,3-PDKA ve farklı mol oranlarında Cr(III) -2,3-PDKA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbans gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar 400 nm' ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.14' de $T_{\text{Cr}} = T_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4}$ M olan 1:1 mol oranında Cr(III) :2,3-PDKA içeren çözeltinin ve $T_{\text{Cr}} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T_{\text{L}} = 2 \times 10^{-4}$ M olan 1:2 mol oranında Cr(III) :2,3-PDKA içeren çözeltinin $\text{pH}=4,5$ ve 0,1 M KCl iyonik ortamındaki spektrumları görülmektedir. CrL^+ kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiyometrisi spektroskopik olarak incelenmiştir.



Şekil 4.14. 2,3-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III) :2,3-PDKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu ($\text{pH}=4,5$)

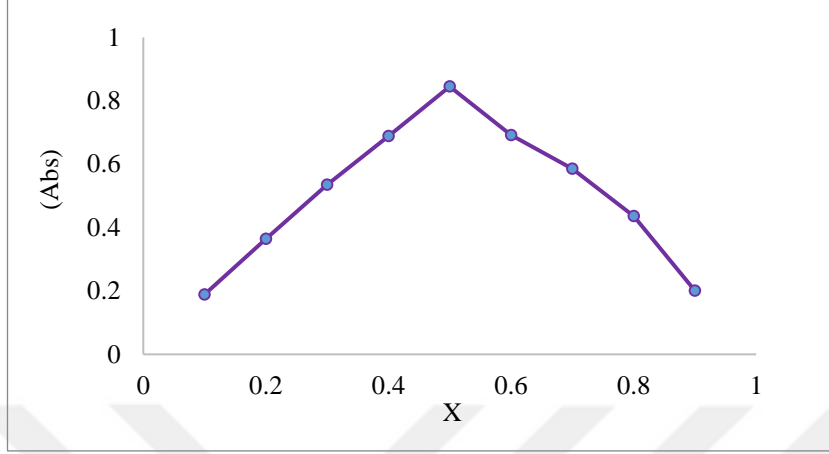
I. 2,3-PDKA ($T_{\text{L}}=10^{-4}$ M)

II. 1:1 Cr(III) :2,3-PDKA ($T_{\text{Cr}} = T_{\text{L}}=10^{-4}$ M)

III. 1:2 Cr(III) :2,3-PDKA ($T_{\text{Cr}} = 10^{-4}$ M, $T_{\text{L}}=2 \cdot 10^{-4}$ M)

Şekil 4.14' deki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için $\lambda=310$ nm' de absorbans ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve $\text{pH}=4,5$ ' te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.15). $X_{\text{M}}=0,5$ ' te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimumla karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{\text{max}}/(1-X_{\text{max}})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$

bulundu. Cr(III)' ün 2,3-PDKA' ya oranı 1 olduğundan pH=4,5' te oluşan komplekslerin CrL^+ yapısında olduğu sonucuna varıldı.

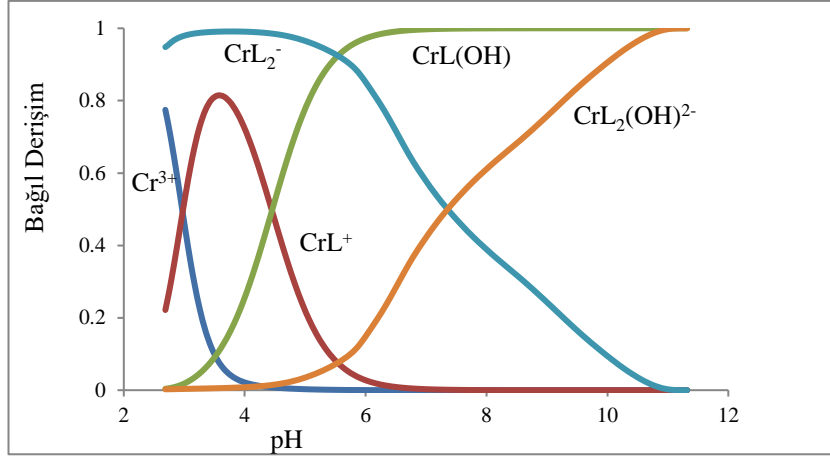


Şekil 4.15. 1:1 mol oranında Cr(III):2,3-PDKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=310$ nm' de Job diyagramı

4.6.3. Cr(III) ile 2,3-Piridindikarboksilik Asit (Kinolinik Asit, 2,3-PDKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):2,3-PDKA sisteminde bulunan bileşiklerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1 ve 1:2 mol oranındaki Cr(III):2,3-PDKA sisteminde Cr^{3+} , CrL^+ , CrL_2^- , $CrL(OH)$, $[CrL_2(OH)^{2-}]$ ' in bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.16).

Cr(III):2,3-PDKA sistemine ait dağılım eğrilerinde belirli kompleks oluşum pH' ında CrL^+ ve CrL_2^- koordinasyon iyonunun oluştuğu görülmektedir. Cr(III)' ün bağıl derişimi belirli pH' dan itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir. $CrL(OH)$ ' nin bağıl derişimi ise pH=6,0' da ve $CrL_2(OH)^{2-}$ ' nin bağıl derişimi ise pH=10,5' te maksimum miktarda görülmektedir.

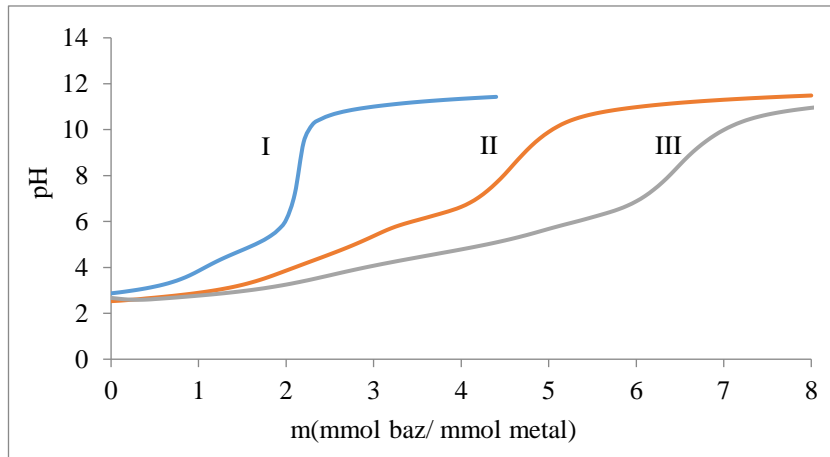


Şekil 4.16. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):2,3-PDKA sisteminin dağılım eğrileri (1:1 mol oranı için $9,24 \times 10^{-3}$ M 2,3-PDKA ve $9,24 \times 10^{-3}$ M Cr(III) iyonu) (25 °C ve $I = 0,1$ M KNO_3).

4.7. Krom(III)' ün 2,5-Piridindikarboksilik Asit (2,5-PDKA, H₂L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.7.1 Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):2,5-PDKA' nın 1:1 ve 1:2 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem kullanılarak titre edildi (Şekil 4.17).

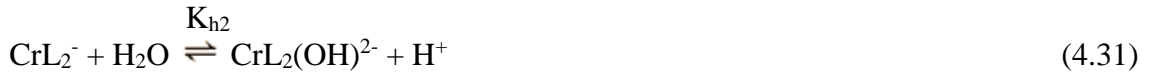


Şekil 4.17. 2,5-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2,5-PDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri
 I. 2,5-PDKA ($T_L = 9,48 \cdot 10^{-3}$ M)
 II. 1:1 Cr(III):2,5-PDKA ($T_{Cr} = T_L = 9,48 \cdot 10^{-3}$ M)
 III. 1:2 Cr(III):2,5-PDKA ($T_{Cr} = 9,48 \cdot 10^{-3}$ M, $T_L = 18,96 \cdot 10^{-3}$ M)

9,48.10⁻³ - 18,96.10⁻³ M derişimlerdeki Cr(III) çözeltilerine 0,09425 M 2 mL HNO₃ ilave edilip 25°C' de ve 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltilisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.17). 1:1 mol oranındaki Cr(III):2,5-PDKA' nın potansiyometrik titrasyon eğrilerinde m (mmol baz / mmol metal)= 2,0 ve m= 4,0' de dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.17). m=2,0' den sonra pH değerlerinin okunmasında sürekli düşmelerin gözlenmesi m=2,0' den itibaren hidrolizin başladığına işaret eder. Bu nedenle m=0-2,0 aralığında (4.28) denge tepkimesine göre CrL⁺ koordinasyon iyonunun oluşumu, m=2,0-3,0 aralığında ise oluşan CrL⁺ koordinasyon iyonunun (4.29) denge tepkimesine göre CrL(OH) hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle m=2,0-3,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:2 mol oranında Cr(III):2,5-PDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda m=4,0 ve m=6,0' da gözlenmiştir (Şekil 4.17). Çözelti m=4,0' den sonra 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi m=4,0' den itibaren hidroliz başlamaktadır. m=0-4,0 aralığında (4.30) denge tepkimesine göre CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun oluşumu, m=4,0-5,0 aralığında ise oluşan CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun (4.31) denge tepkimesine göre [CrL₂(OH)]²⁻ hidrokso kompleksini oluşturduğu ve m=4,0-5,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:1 mol oranında (4.28) denge tepkimesine göre oluşan CrL⁺ koordinasyon iyonunun K₁ değeri, m=0-2,0 aralığında ölçülen toplam 164 pH değeri için (Ek 4.5)' de açıklandığı gibi gerekli düzeltmelerden sonra (Ek 4.5)' deki (4.32) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K₁ değerleri (Ek 4.5)' deki (4.34) eşitliğinde yerine konularak CrL⁺ koordinasyon

iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Ayrıca 1:1 mol oranında Cr(III):2,5-PDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.29) denge tepkimesine göre oluşan $[CrL(OH)]$ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_{h1} , $m=2,0-3,0$ aralığında ölçülen toplam 97 pH değeri için ilgili eşitliklere yerleştirilerek (Ek 4.6)' deki (4.39) eşitliğinden hesaplandı ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.5' de verilmiştir.

1:2 mol oranında (4.30) denge tepkimesi ile oluşan CrL_2^- koordinasyon iyonunun denge sabiti K_2 , $m=0-4,0$ aralığında ölçülen toplam 76 pH değeri için (Ek 4.7)' deki (4.45) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_2 değerleri (Ek 4.7)' deki (4.47) eşitliğinde yerine konularak CrL_2^- koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f2} de her pH değeri için hesaplandı. Ayrıca (4.31) denge tepkimesine göre oluşan $[CrL_2(OH)]^{2-}$ koordinasyon bileşiğinin hidroliz denge sabiti K_{h2} , $m=4,0-5,0$ aralığında ölçülen toplam 64 pH değeri için (Ek 4.8)' deki (4.52) eşitliğinden hesaplandı. Bütün hesaplamalar için ilk önce (Ek 1)' de açıklanan gerekli düzeltmeler yapılmıştır ve BEST bilgisayar programı yardımı ile sonuçlar hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.5' de verilmiştir.

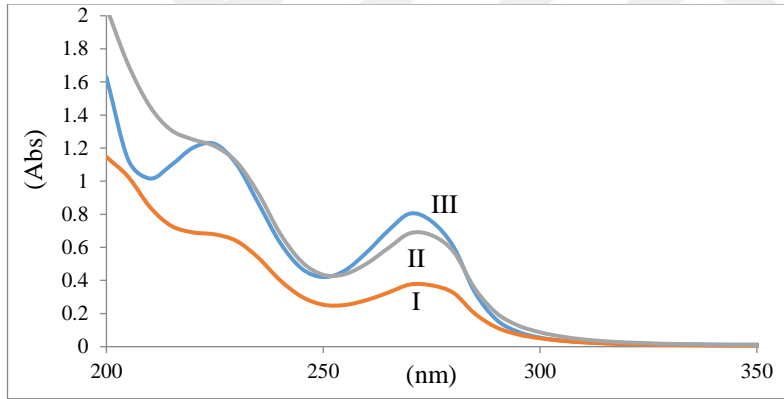
Çizelge 4.5. Cr(III) ve 2,5-PDKA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^\circ C$, $I=0,1$ M KNO_3)

Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [CrL^+] / [Cr^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	$4,14 \pm 0,04$
$\text{Log}K_{f2} = [CrL_2^-] / [Cr^{3+}] \cdot [L^{2-}]^2$	$6,72 \pm 0,04$
$\text{Log}K_{h1} = [CrL(OH)][H^+] / [CrL^+]$	$4,11 \pm 0,05$
$\text{Log}K_{h2} = [CrL_2(OH)^{2-}][H^+] / [CrL_2^-]$	$4,82 \pm 0,05$
$-\text{Log}K_{L^{2-}} = L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L$	$2,93 \pm 0,06$
$-\text{Log}K_{HL^-} = L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	$4,09 \pm 0,06$

Çizelge 4.5' de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\text{log}K_{f1}$, $\text{log}K_{f2}$, $\text{log}K_{h1}$, $\text{log}K_{h2}$, $-\text{log}K_{L^{2-}}$, $-\text{log}K_{HL^-}$ değerleri yer almaktadır.

4.7.2. Spektroskopik Yöntem

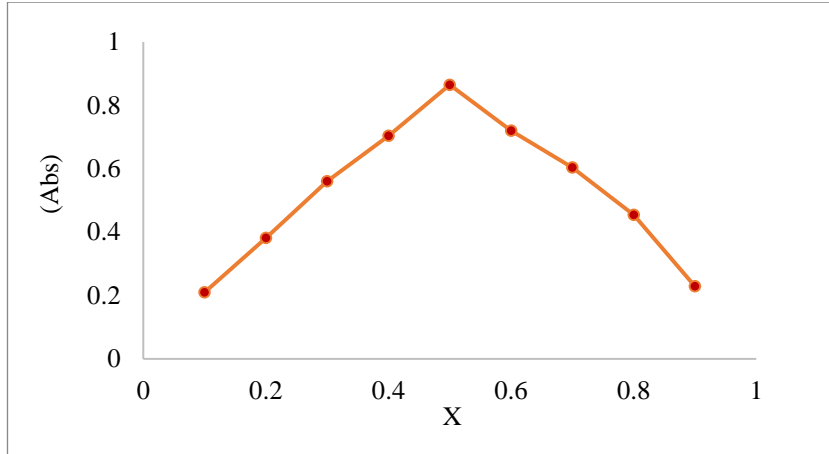
CrL^+ koordinasyon iyonunun $pH=4,5$ ' te oluştuğu Şekil 4.17' de gözlendiğinden; ortamın pH ' ına bağlı olarak 2,5-PDKA' nın $Cr(III)$ iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 2,5-PDKA ve farklı mol oranlarında $Cr(III)$ -2,5-PDKA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbans gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar 400 nm' ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.18' de $T_{Cr} = T_L = 1 \times 10^{-4}$ M olan 1:1 mol oranında $Cr(III)$:2,5-PDKA içeren çözeltinin ve $T_{Cr} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T_L = 2 \times 10^{-4}$ M olan 1:2 mol oranında $Cr(III)$:2,5-PDKA içeren çözeltinin $pH=4,5$ ve 0,1 M KCl iyonik ortamındaki spektrumları görülmektedir. CrL^+ kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiyometrisi spektroskopik olarak incelenmiştir.



Şekil 4.18. 2,5-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında $Cr(III)$:2,5-PDKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu ($pH=4,5$)

- I. 2,5-PDKA ($T_L=10^{-4}$ M)
- II. 1:1 $Cr(III)$:2,5-PDKA ($T_{Cr} = T_L = 10^{-4}$ M)
- III. 1:2 $Cr(III)$:2,5-PDKA ($T_{Cr} = 10^{-4}$ M, $T_L = 2 \cdot 10^{-4}$ M)

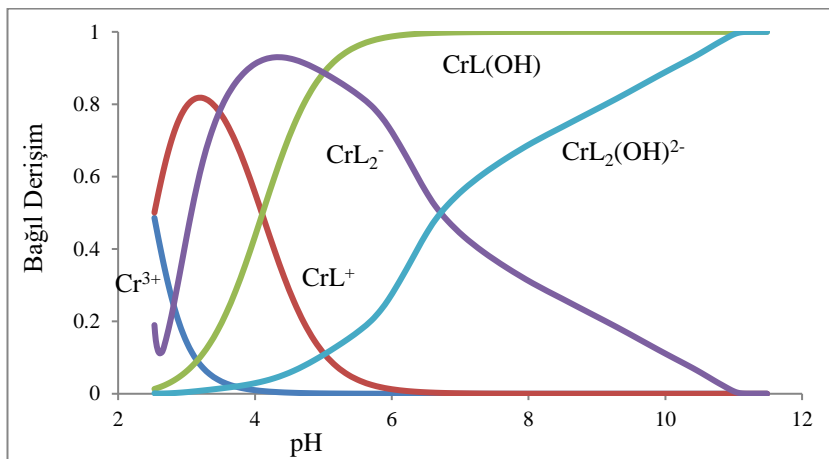
Şekil 4.18' deki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için $\lambda=290$ nm' de absorbans ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve $pH=4,5$ ' te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.19). $X_M = 0,5$ ' te maksimum absorbans gözlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{max}/(1-X_{max})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$ bulundu. $Cr(III)$ ' ün 2,5-PDKA' ya oranı 1 olduğundan $pH=4,5$ ' te oluşan komplekslerin CrL^+ yapısında olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.19. 1:1 mol oranında Cr(III):2,5-PDKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=290$ nm' de Job diyagramı

4.7.3. Cr(III) ile 2,5-Piridindikarboksilik Asit (2,5-PDKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):2,5-PDKA sisteminde bulunan bileşiklerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1 ve 1:2 mol oranındaki Cr(III):2,5-PDKA sisteminde Cr^{3+} , CrL^+ , CrL_2^- , $CrL(OH)$, $[CrL_2(OH)^{2-}]$ 'in bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (şekil 4.20).



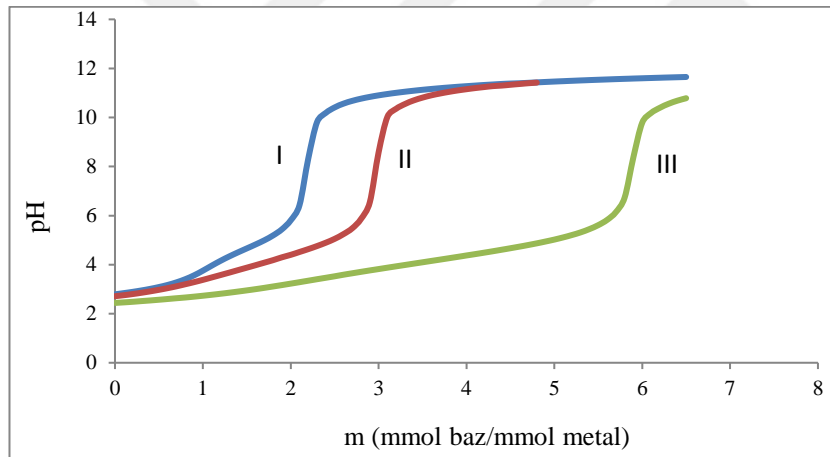
Şekil 4.20. 1:1 ve 1:2 mol oranında Cr(III):2,5-PDKA sisteminin dağılım eğrileri (1:1mol oranı için $9,24 \times 10^{-3}$ M 2,5-PDKA ve $9,24 \times 10^{-3}$ M Cr(III) iyonu)(25 °C ve I = 0,1 M KNO_3).

Cr(III):2,5-PDKA sistemine ait dağılım eğrilerinde belirli kompleks oluşum pH' ında CrL^+ ve CrL_2^- koordinasyon iyonunun oluştuğu görülmektedir. Cr(III)' ün bağıl derişimi belirli pH' dan itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir. $CrL(OH)'$ nin bağıl derişimi ise $pH=6,0'$ da ve $CrL_2(OH)^{2-}$ nin bağıl derişimi ise $pH=11,0'$ de maksimum miktarda görülmektedir.

4.8. Krom(III) 'ün 2,6-Piridindikarboksilik Asit (2,6-PDKA, H_2L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.8.1. Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):2,6-PDKA' nın 1:1 ve 1:2 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem kullanılarak titre edildi (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. 2,6-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında Cr(III):2,6-PDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. 2,6-PDKA ($T_L=9,48 \cdot 10^{-3} M$)

II. 1:1 Cr(III):2,6-PDKA ($T_{Cr} = T_L = 9,48 \cdot 10^{-3} M$)

III. 1:2 Cr(III):2,6-PDKA ($T_{Cr} = 9,48 \cdot 10^{-3} M$, $T_L = 18,96 \cdot 10^{-3} M$)

$9,48 \cdot 10^{-3} - 18,96 \cdot 10^{-3} M$ derişimindeki Cr(III) çözeltilerine $0,09425 M$ $2 mL HNO_3$ ilave edildi ve $25^\circ C'$ de ve $0,1 M KNO_3$ iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.21). 1:1 mol oranındaki Cr(III):2,6-PDKA' nın potansiyometrik titrasyon eğrilerinde m (mmol baz / mmol metal) = $2,0$ ve $m = 3,0'$ de dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.21). $m=2,0'$ den sonra pH değerlerinin okunmasında sürekli düşmelerin gözlenmesi $m=2,0'$ den itibaren

hidrolizin başladığına işaret eder. Bu nedenle $m=0-2,0$ aralığında (4.32) denge tepkimesine göre CrL^+ koordinasyon iyonunun oluşumu, $m=2,0-3,0$ aralığında ise oluşan CrL^+ koordinasyon iyonunun (4.33) denge tepkimesine göre CrL(OH) hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle $m=2,0-3,0$ aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:2 mol oranında Cr(III):2,6-PDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda $m=4,0$ ve $m=6,0$ ' da gözlenmiştir (Şekil 4.21). Çözelti $m=4,0$ ' den sonra 1 dakika bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi $m=4,0$ ' den itibaren hidroliz başlamaktadır. Bu nedenle $m=0-4,0$ aralığında (4.34) denge tepkimesine göre CrL_2^- koordinasyon iyonunun oluşumu, $m=4,0-5,0$ aralığında ise oluşan CrL_2^- koordinasyon iyonunun (4.35) denge tepkimesine göre $[\text{CrL}_2(\text{OH})]^{2-}$ hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle $m=4,0-5,0$ aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:1 mol oranında (4.32) denge tepkimesine göre oluşan CrL^+ koordinasyon iyonunun K_1 , $m=0-2,0$ aralığında ölçülen toplam 100 pH değeri için (Ek 4.5)' de açıklandığı gibi gerekli düzeltmelerden sonra (Ek 4.5)' deki (4.32) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_1 değerleri (Ek 4.5)' deki (4.34) eşitliğinde yerine konularak CrL^+ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Ayrıca 1:1 mol oranında Cr(III):2,6-PDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.33) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}(\text{OH})]$ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_{h1} , $m=2,0-3,0$ aralığında ölçülen toplam 40 pH değeri için ilgili eşitliklere yerleştirilerek (Ek 4.6)' deki (4.39) eşitliğinden hesaplandı ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.6' da verilmiştir.

1:2 mol oranında (4.34) denge tepkimesi ile oluşan CrL_2^- koordinasyon iyonunun denge sabiti K_2 , $m=0-4,0$ aralığında ölçülen toplam 176 pH değeri için (Ek 4.7)' deki (4.45) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_2 değerleri (Ek 4.7)' deki (4.47) eşitliğinde yerine konularak CrL_2^- koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f2} de her pH değeri için hesaplandı. Ayrıca (4.35) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}_2(\text{OH})]^{2-}$ koordinasyon bileşiğinin hidroliz denge sabiti K_{h2} , $m=4,0-5,0$ aralığında ölçülen toplam 97 pH değeri için (Ek 4.8)' deki (4.52) eşitliğinden hesaplandı. Bütün hesaplamalar için ilk önce (Ek 1)' de açıklanan gerekli düzeltmeler yapılmıştır ve BEST bilgisayar programı yardımı ile sonuçlar hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.6' da verilmiştir.

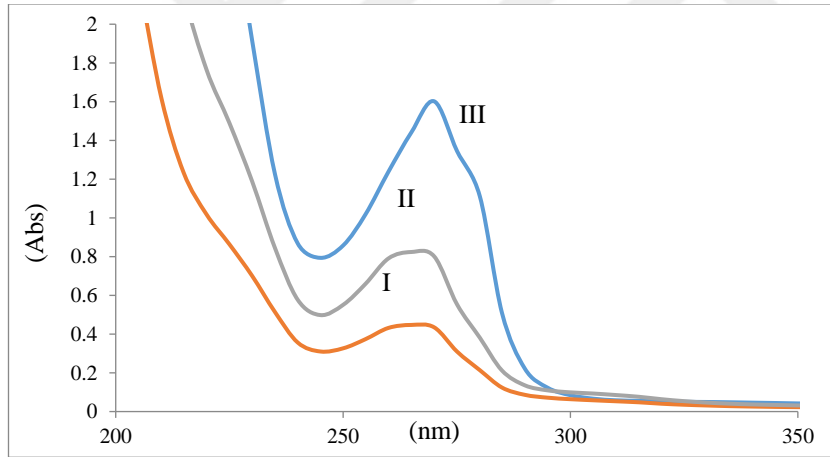
Çizelge 4.6. Cr(III) ve 2,6-PDKA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^\circ\text{C}$, $I=0,1 \text{ M KNO}_3$)

Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [\text{CrL}^+] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]$	$2,70 \pm 0,04$
$\text{Log}K_{f2} = [\text{CrL}_2^-] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]^2$	$6,58 \pm 0,04$
$\text{Log}K_{h1} = [\text{CrL}(\text{OH})][\text{H}^+] / [\text{CrL}^+]$	$4,63 \pm 0,05$
$\text{Log}K_{h2} = [\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}][\text{H}^+] / [\text{CrL}_2^-]$	$4,35 \pm 0,05$
$-\text{Log}K_{\text{L}^{2-}} = \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}$	$2,81 \pm 0,06$
$-\text{Log}K_{\text{HL}^-} = \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}^-$	$3,98 \pm 0,06$

Çizelge 4.6' da BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\text{log}K_{f1}$, $\text{log}K_{f2}$, $\text{log}K_{h1}$, $\text{log}K_{h2}$, $-\text{log}K_{\text{L}^{2-}}$, $-\text{log}K_{\text{HL}^-}$ değerleri yer almaktadır.

4.8.2. Spektroskopik Yöntem

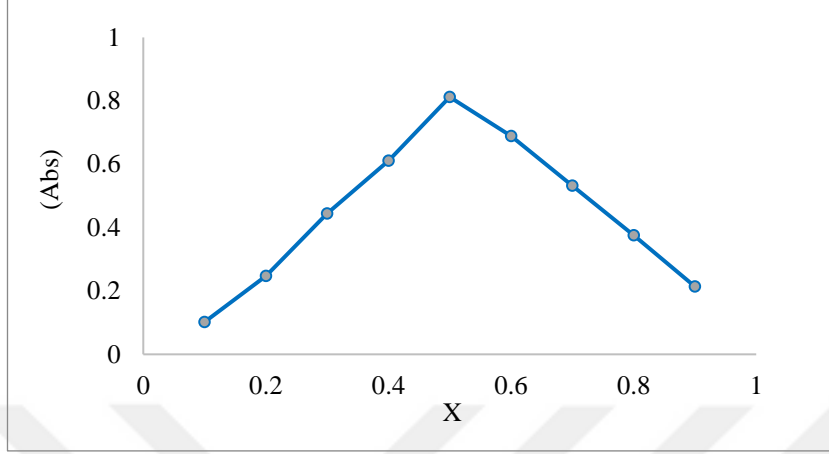
CrL^+ koordinasyon iyonunun $pH=4,5$ ' te olduğu Şekil 4.21' de gözlemlendiğinden; ortamın pH ' ına bağlı olarak 2,6-PDKA' nın $Cr(III)$ iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 2,6-PDKA ve farklı mol oranlarında $Cr(III)$ -2,6-PDKA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbans gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar 400 nm' ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.22' de $T_{Cr} = T_L = 1 \times 10^{-4}$ M olan 1:1 mol oranında $Cr(III)$:2,6-PDKA içeren çözeltinin ve $T_{Cr} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T_L = 2 \times 10^{-4}$ M olan 1:2 mol oranında $Cr(III)$:2,6-PDKA içeren çözeltinin $pH=4,5$ ve 0,1 M KCl iyonik ortamındaki spektrumları görülmektedir. CrL^+ kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiyometrisi spektroskopik olarak incelenmiştir.



Şekil 4.22. 2,6-PDKA ve 1:1 ve 1:2 mol oranlarında $Cr(III)$:2,6-PDKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu ($pH=4,5$)
I. 2,6-PDKA ($T_L=10^{-4}$ M)
II. 1:1 $Cr(III)$:2,6-PDKA ($T_{Cr}=T_L=10^{-4}$ M)
III. 1:2 $Cr(III)$:2,6-PDKA ($T_{Cr}=10^{-4}$ M, $T_L=2 \cdot 10^{-4}$ M)

Şekil 4.22' deki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için $\lambda=300$ nm' de absorbans ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve $pH=4,5$ ' te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.23). $X_M=0,5$ 'te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{max}/(1-X_{max.})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$

bulundu. Cr(III)' ün 2,6-PDKA' ya oranı 1 olduğundan pH=4,5' te oluşan komplekslerin CrL⁺ yapısında olduğu sonucuna varıldı.

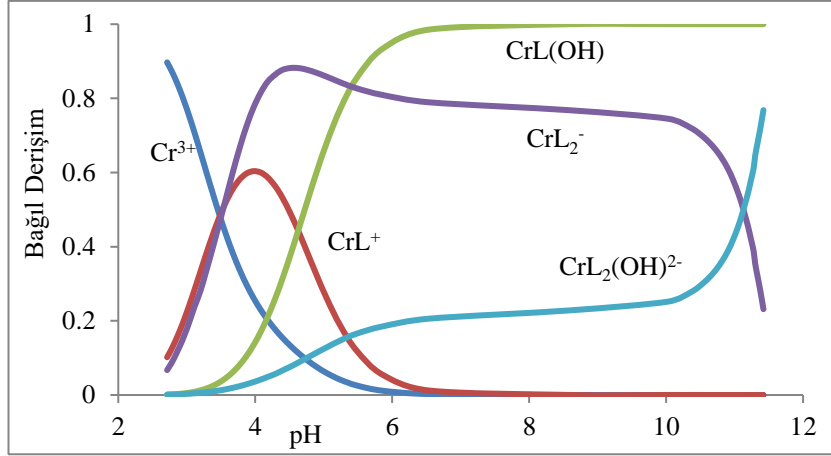


Şekil 4.23. 1:1 mol oranında Cr(III):2,6-PDKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=300$ nm' de Job diyagramı

4.8.3. Cr(III) ile 2,6-Piridindikarboksilik Asit (2,6-PDKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):2,6-PDKA sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1 ve 1:2 mol oranındaki Cr(III):2,6-PDKA sisteminde Cr³⁺, CrL⁺, CrL₂⁻, CrL(OH), [CrL₂(OH)²⁻]' nin bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.24).

Cr(III):2,6-PDKA sistemine ait dağılım eğrilerinde belirli kompleks oluşum pH' ında CrL⁺ ve CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun oluştuğu görülmektedir. Cr(III)' ün bağıl derişimi belirli pH' dan itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir. CrL(OH)' nin bağıl derişimi ise pH=6,0' da ve CrL₂(OH)²⁻' nin bağıl derişimi ise pH=11,5' te maksimum miktarda görülmektedir.

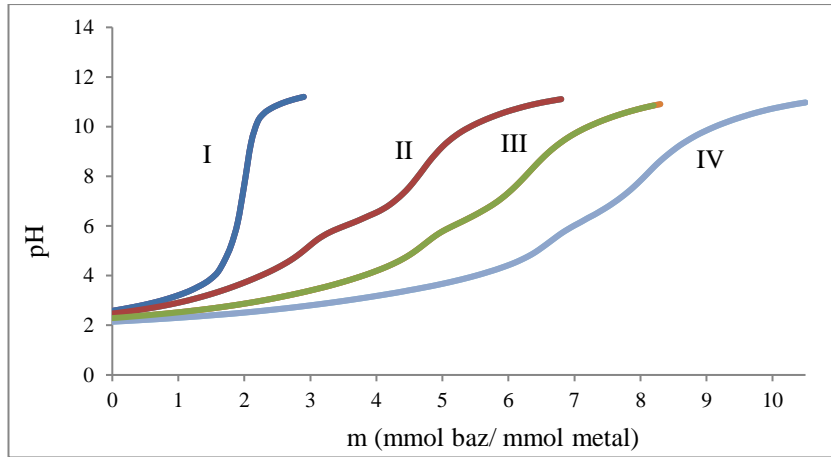


Şekil 4.24. 1:1 ve 1:2 Mol oranında Cr(III):2,6-PDKA sisteminin dağılım eğrileri (1:1 mol oranı için $9,24 \times 10^{-3}$ M 2,6-PDKA ve $9,24 \times 10^{-3}$ M Cr(III) iyonu) (25 °C ve $I = 0,1$ M KNO_3).

4.9. Krom(III)' ün 2,3-Pirazindikarboksilik Asit (2,3-PzDKA, H_2L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.9.1. Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):2,3-PzDKA' nın 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem kullanılarak titre edildi (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. 2,3-PzDKA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

- I. 2,3-PzDKA ($T_L = 9,48 \cdot 10^{-3}$ M)
- II. 1:1 Cr(III):2,3-PzDKA ($T_{Cr} = T_L = 9,48 \cdot 10^{-3}$ M)
- III. 1:2 Cr(III):2,3-PzDKA ($T_{Cr} = 9,48 \cdot 10^{-3}$ M, $T_L = 18,96 \cdot 10^{-3}$ M)
- IV. 1:3 Cr(III):2,3-PzDKA ($T_{Cr} = 9,48 \cdot 10^{-3}$ M, $T_L = 28,44 \cdot 10^{-3}$ M)

9,48.10⁻³ - 18,96.10⁻³- 28,44.10⁻³ M derişimlerdeki Cr(III) çözeltilerine 0,09425 M 2 mL HNO₃ ilave edildi ve 25°C' de ve 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltilisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.25). 1:1 mol oranındaki Cr(III):2,3-PzDKA' nın potansiyometrik titrasyon eğrilerinde m (mmol baz / mmol metal)= 2,0 ve m = 4,0' de dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.25). m=2,0' den sonra pH değerlerinin okunmasında sürekli düşmelerin gözlenmesi m=2,0' den itibaren hidrolizin başladığına işaret eder. Bu nedenle m=0-2,0 aralığında (4.36) denge tepkimesine göre CrL⁺ koordinasyon iyonunun oluşumu, m=2,0-3,0 aralığında ise oluşan CrL⁺ koordinasyon iyonunun (4.37) denge tepkimesine göre CrL(OH) hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle m=2,0-3,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.

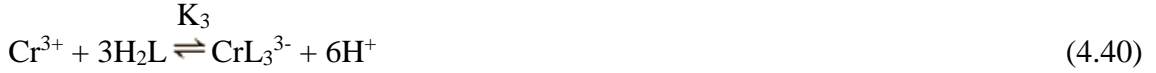


1:2 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda m=4,0 ve m=6,0' da olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir (Şekil 4.25). m=0-4,0 aralığında (4.38) denge tepkimesine göre CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun oluşumu, m=4,0-5,0 aralığında ise oluşan CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun (4.39) denge tepkimesine göre [CrL₂(OH)]²⁻ hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle m=4,0-5,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:3 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda m=6,0 ve m=8,0' de olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir (Şekil 4.25). m=0-6,0 aralığında (4.40) denge tepkimesine göre CrL₃³⁻ koordinasyon iyonunun oluşumu,

m=6,0-7,0 aralığında hidrokso kompleksini oluşturduğu ve m=6,0-7,0 aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:1 mol oranında (4.36) denge tepkimesine göre oluşan CrL^+ koordinasyon iyonunun K_1 değeri, m=0-2,0 aralığında ölçülen toplam 100 pH değeri için (Ek 4.5)' de açıklandığı gibi gerekli düzeltmelerden sonra (Ek 4.5)' deki (4.32) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_1 değerleri (Ek 4.5)' deki (4.34) eşitliğinde yerine konularak CrL^+ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Ayrıca 1:1 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.37) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}(\text{OH})]$ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_{h1} , m=2,0-3,0 aralığında ölçülen toplam 58 pH değeri için ilgili eşitliklere yerleştirilerek (Ek 4.6)' deki (4.39) eşitliğinden hesaplandı ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.

1:2 mol oranında (4.38) denge tepkimesi ile oluşan CrL_2^- koordinasyon iyonunun denge sabiti K_2 , m=0-4,0 aralığında ölçülen toplam 98 pH değeri için (Ek 4.7)' deki (4.45) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_2 değerleri (Ek 4.7)' deki (4.47) eşitliğinde yerine konularak CrL_2^- koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f2} de her pH değeri için hesaplandı. Ayrıca (4.39) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}_2(\text{OH})]^{2-}$ koordinasyon bileşiğinin hidroliz denge sabiti K_{h2} , m=4,0-5,0 aralığında ölçülen toplam 67 pH değeri için (Ek 4.8)' deki (4.52) eşitliğinden hesaplandı. Bütün hesaplamalar için ilk önce (Ek 1)' de açıklanan gerekli düzeltmeler yapılmıştır ve BEST bilgisayar programı yardımı ile sonuçlar hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.

1:3 mol oranında (4.40) denge tepkimesi ile oluşan CrL_3^{3-} koordinasyon iyonunun denge sabiti K_3 , m=0-6,0 aralığında ölçülen toplam 102 pH değeri için (Ek 4.9)' daki (4.58) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_3 değerleri (Ek 4.9)' deki (4.60) eşitliğinde yerine konularak CrL_3^{3-} koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f3} de her pH değeri için

hesaplandı. Bütün hesaplamalar için ilk önce (Ek 1)' de açıklanan gerekli düzeltmeler yapılmıştır ve BEST bilgisayar programı yardımı ile sonuçlar hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.

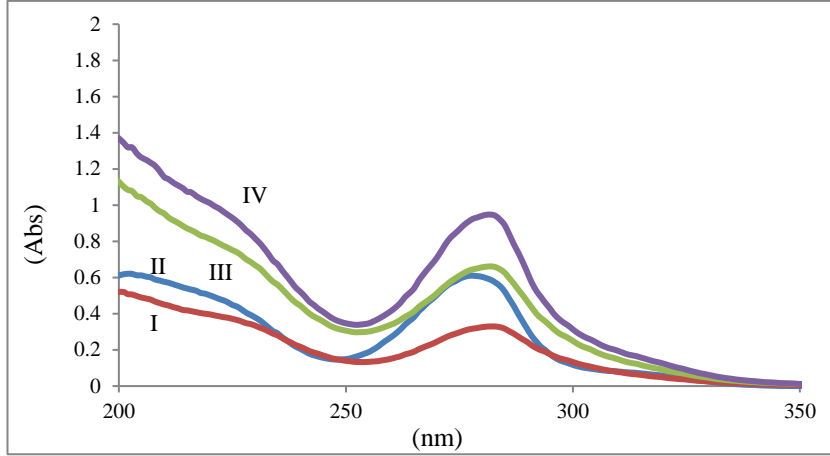
Çizelge 4.7. Cr(III) ve 2,3-PzDKA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (t=25°C, I=0,1 M KNO₃)

Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [\text{CrL}^+] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]$	3,19±0,04
$\text{Log}K_{f2} = [\text{CrL}_2^-] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]^2$	5,51±0,04
$\text{Log}K_{f3} = [\text{CrL}_3^{3-}] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]^3$	11,65±0,04
$\text{Log}K_{h1} = [\text{CrL}(\text{OH})][\text{H}^+] / [\text{CrL}^+]$	3,88±0,05
$\text{Log}K_{h2} = [\text{CrL}_2(\text{OH})_2^-][\text{H}^+] / [\text{CrL}_2^-]$	4,31±0,05
$-\text{Log}K_{L^{2-}} = \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}$	2,47±0,06
$-\text{Log}K_{\text{HL}^-} = \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}^-$	3,37±0,06

Çizelge 4.7' de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\text{log}K_{f1}$, $\text{log}K_{f2}$, $\text{log}K_{h1}$, $\text{log}K_{h2}$, $-\text{log}K_{L^{2-}}$, $-\text{log}K_{\text{HL}^-}$ değerleri yer almaktadır.

4.9.2. Spektroskopik Yöntem

CrL^+ koordinasyon iyonunun pH=4,5' te olduğu Şekil 4.25' de gözlemlendiğinden; ortamın pH' ına bağlı olarak 2,3-PzDKA' nın Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 2,3-PzDKA ve farklı mol oranlarında Cr(III)-2,3-PzDKA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbans gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar 400 nm' ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.26' da $T_{\text{Cr}} = T_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4}$ M olan ve 1:1 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltinin, $T_{\text{Cr}} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T_{\text{L}} = 2 \times 10^{-4}$ M olan ve 1:2 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltinin ve $T_{\text{Cr}} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T_{\text{L}} = 3 \times 10^{-4}$ M olan ve 1:3 mol oranında pH=4,5' teki spektrumunu göstermektedir. CrL^+ kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiyometrisi spektroskopik olarak incelenmiştir.



Şekil 4.26. 2,3-PzDKA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)

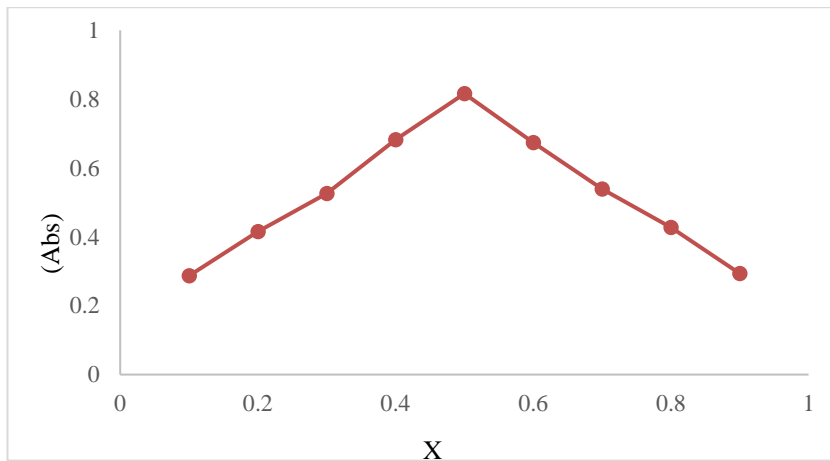
I. 2,3-PzDKA ($T_L=10^{-4}$ M)

II. 1:1 Cr(III):2,3-PzDKA ($T_{Cr}=T_L=10^{-4}$ M)

III. 1:2 Cr(III):2,3-PzDKA ($T_{Cr}=10^{-4}$ M, $T_L=2 \cdot 10^{-4}$ M)

IV. 1:3 Cr(III):2,3-PzDKA ($T_{Cr}=10^{-4}$ M, $T_L=3 \cdot 10^{-4}$ M)

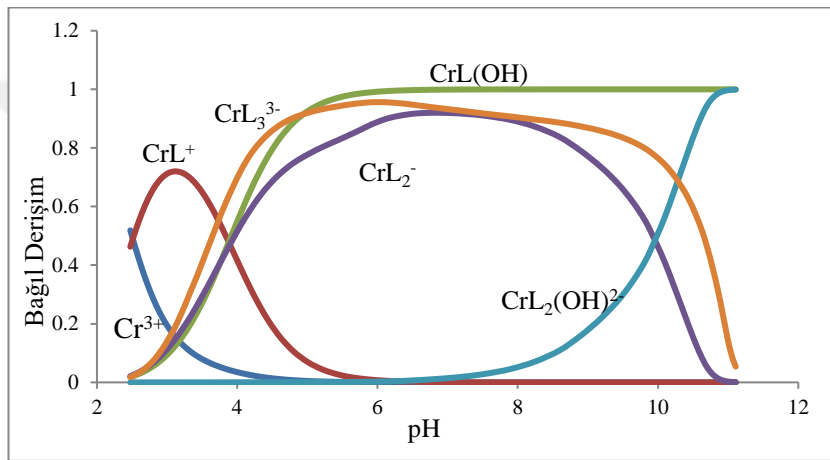
Şekil 4.26' daki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için $\lambda=315$ nm' de absorbans ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve pH=4,5' te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.27). $X_M=0,5$ ' te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimumla karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{max}/(1-X_{max})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$ bulundu. Cr(III)' ün 2,3-PDKA' ya oranı 1 olduğundan pH=4,5' te oluşan komplekslerin CrL^+ yapısında olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.27. 1:1 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=315$ nm' de Job diyagramı

4.9.3. Cr(III) ile 2,3-Pirazindikarboksilik Asit (2,3-PzDKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):2,3-PzDKA sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranındaki Cr(III):2,3-PzDKA sisteminde Cr^{3+} , CrL^+ , CrL_2^- , CrL_3^{3-} , $CrL(OH)$, $[CrL_2(OH)_2]^{2-}$ ' nin bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.28).



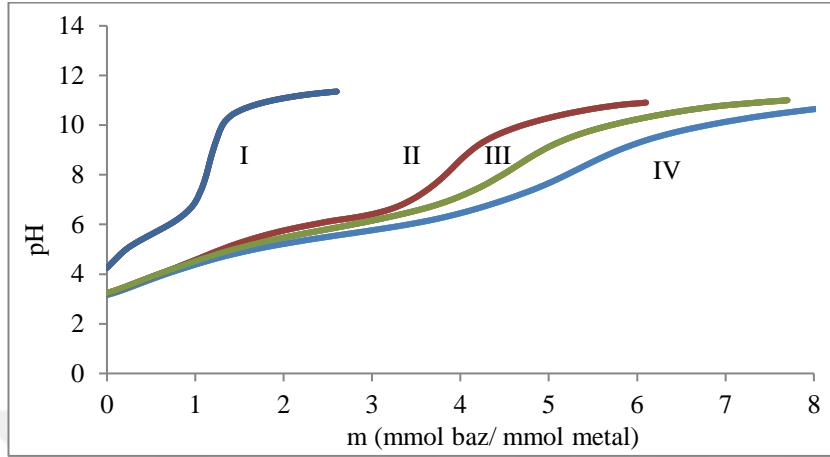
Şekil 4.28. 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranında Cr(III):2,3-PzDKA sisteminin dağılım eğrileri (1:1 mol oranı için $9,24 \times 10^{-3}$ M 2,3-PzDKA ve $9,24 \times 10^{-3}$ M Cr(III) iyonu) (25 °C ve I = 0,1 M KNO_3).

4.10. Krom(III)'ün 2-Hidroksi-6-metilpiridin-3-karboksilik Asit (2-H6-MP3-KA, H₂L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.10.1. Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):2-H6-MP3-KA' nın 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem kullanılarak titre edildi. $9,48 \cdot 10^{-3}$ - $18,96 \cdot 10^{-3}$ - $28,44 \cdot 10^{-3}$ M derişimlerindeki Cr(III) çözeltilerine 0,09425 M 2 mL HNO_3 ilave edildi ve 25°C' de ve 0,1 M KNO_3 iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.29). 1:1 mol oranında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltilerin

potansiyometrik titrasyon eğrilerinde m (mmol baz / mmol metal)= 2,0 ve $m = 3,0$ ' de dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. 2-H6-MP3-KA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. 2-H6-MP3-KA ($T_L=9,48 \cdot 10^{-3}$ M)

II. 1:1 Cr(III):2-H6-MP3-KA ($T_{Cr}=T_L=9,48 \cdot 10^{-3}$ M)

III. 1:2 Cr(III):2-H6-MP3-KA ($T_{Cr}=9,48 \cdot 10^{-3}$ M, $T_L=18,96 \cdot 10^{-3}$ M)

IV. 1:3 Cr(III):2-H6-MP3-KA ($T_{Cr}=9,48 \cdot 10^{-3}$ M, $T_L=28,44 \cdot 10^{-3}$ M)

$m=2,0$ ' den sonra pH değerlerinin okunmasında çözelti bekletildiğinde sürekli düşmelerin gözlenmesi $m=2,0$ ' den itibaren hidrolizin başladığına işaret eder. Bu nedenle $m=0-2,0$ aralığında (4.41) denge tepkimesine göre CrL^+ koordinasyon iyonunun oluşumu, $m=2,0-3,0$ aralığında ise oluşan CrL^+ koordinasyon iyonunun (4.42) denge tepkimesine göre $CrL(OH)$ hidrokso kompleksini oluşturduğu ve $m=2,0-3,0$ aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonundaki titrasyon eğrileri üst üste çakıştığından 1:2 ve 1:3 mol oranlarındaki Cr(III):2-H6-MP3-KA sistemi oluşmamakta yani ikinci protonlar titre edilememektedir

(Şekil 4.29). Sonuç olarak Şekil 4.29' daki potansiyometrik titrasyon eğrilerinden oluşan koordinasyon bileşiğinin 1:1 olduğu söylenebilir.

1:1 mol oranında (4.41) denge tepkimesine göre oluşan CrL^+ koordinasyon iyonunun K_1 , $m=0-2,0$ aralığında ölçülen toplam 90 pH değeri için (Ek 4.5)' de açıklandığı gibi gerekli düzeltmelerden sonra (Ek 4.5)' deki (4.32) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_1 değerleri (Ek 4.5)' deki (4.34) eşitliğinde yerine konularak CrL^+ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Ayrıca 1:1 mol oranında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.42) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}(\text{OH})]$ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_{h1} , $m=2,0-3,0$ aralığında ölçülen toplam 48 pH değeri için ilgili eşitliklere yerleştirilerek (Ek 4.6)' daki (4.39) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Cr(III) ve 2-H6-MP3-KA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^\circ\text{C}$, $I=0,1 \text{ M KNO}_3$)

Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [\text{CrL}^+] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]$	$7,16 \pm 0,04$
$\text{Log}K_{h1} = [\text{CrL}(\text{OH})][\text{H}^+] / [\text{CrL}^+]$	$5,78 \pm 0,05$
$-\text{Log}K_{L^{2-}} = \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}$	$5,58 \pm 0,06$
$-\text{Log}K_{\text{HL}^-} = \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}^-$	$7,80 \pm 0,06$

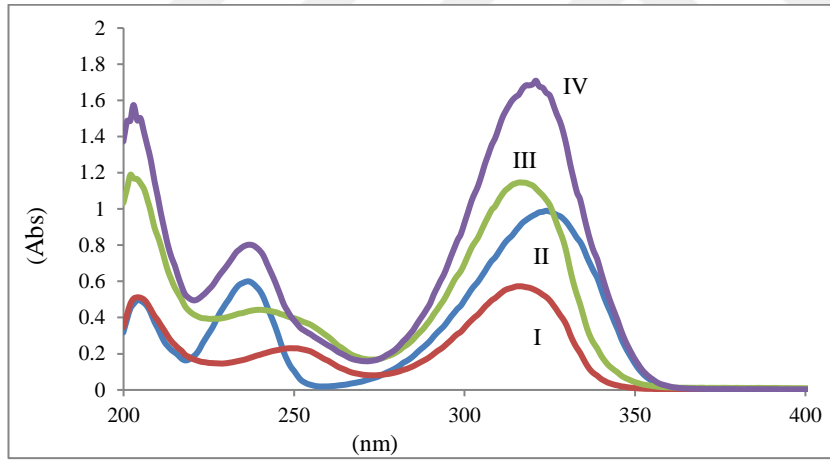
Çizelge 4.8' de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\text{log}K_{f1}$, $\text{log}K_{h1}$, $-\text{log}K_{L^{2-}}$, $-\text{log}K_{\text{HL}^-}$ değerleri yer almaktadır.

4.10.2. Spektroskopik Yöntem

CrL^+ koordinasyon iyonunun $\text{pH} = 4,5'$ te oluştuğu Şekil 4.29' da gözlemlendiğinden; ortamın pH' ına bağlı olarak 2-H6-MP3-KA' nın Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 2-H6-MP3-KA ve farklı mol oranlarında Cr(III)-2-H6-MP3-KA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbans

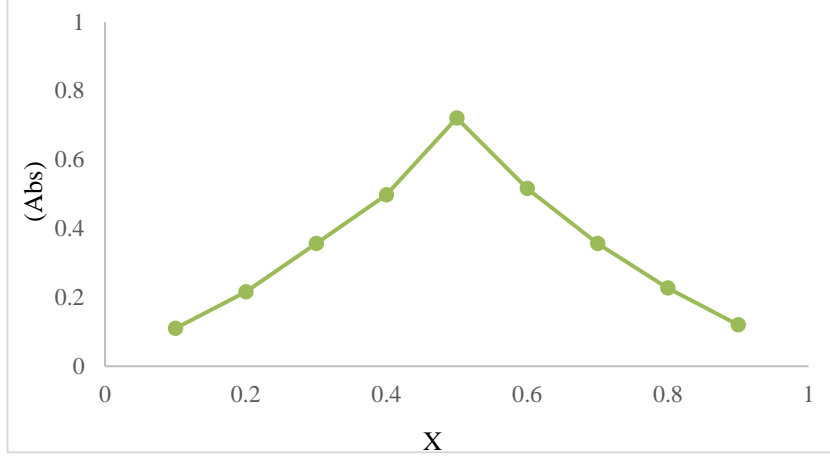
gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar 400 nm' ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.30' da $T_{Cr} = T_L = 1 \times 10^{-4}$ M olan 1:1 mol oranında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltinin ve $T_{Cr} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T_L = 2 \times 10^{-4}$ M olan 1:2 mol oranında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltinin ve $T_{Cr} = 1 \times 10^{-4}$ M, $T_L = 3 \times 10^{-4}$ M olan 1:3 mol oranında içeren çözeltinin pH=4,5 ve 0,1 M KCl iyonik ortamındaki spektrumları görülmektedir. CrL^+ kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiyometrisi spektroskopik olarak incelenmiştir.

Şekil 4.30' daki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için $\lambda=350$ nm' de absorbans ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve pH=4,5' te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.31). $X_M = 0,5$ ' te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{max}/(1-X_{max})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$ bulundu. Cr(III)' ün 2-H6-MP3-KA' ya oranı 1 olduğundan pH=4,5' te oluşan komplekslerin CrL^+ yapısında olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.30. 2-H6-MP3-KA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-H6-MP3-KA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)

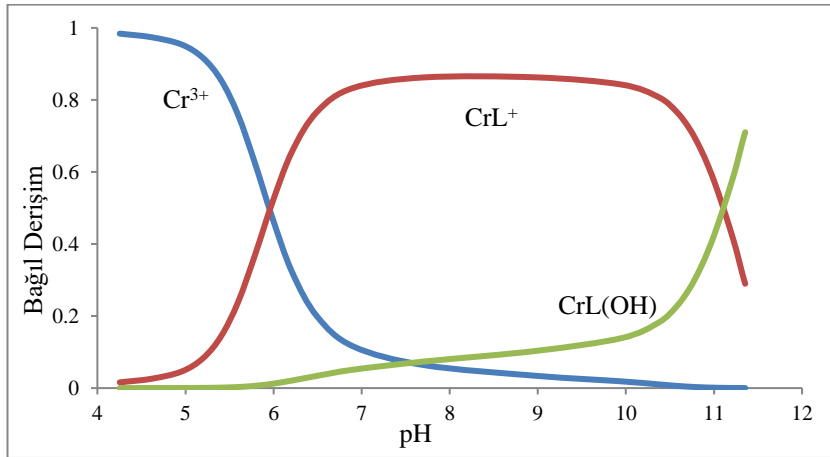
- I. 2-H6-MP3-KA ($T_L=10^{-4}$ M)
- II. 1:1 Cr(III):2-H6-MP3-KA ($T_{Cr}=T_L=10^{-4}$ M)
- III. 1:2 Cr(III):2-H6-MP3-KA ($T_{Cr}=10^{-4}$ M, $T_L=2 \cdot 10^{-4}$ M)
- IV. 1:3 Cr(III):2-H6-MP3-KA ($T_{Cr}=10^{-4}$ M, $T_L=3 \cdot 10^{-4}$ M)



Şekil 4.31. 1:1 mol oranında Cr(III): 2-H6-MP3-KA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=350$ nm' de Job diyagramı

4.10.3. Cr(III) ile 2-Hidroksi-6-metilpiridin-3-karboksilik Asit (2-H6-MP3-KA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):2-H6-MP3-KA sisteminde bulunan bileşiklerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1 mol oranındaki Cr(III):2-H6-MP3-KA sisteminde Cr^{3+} , CrL^+ , $CrL(OH)^-$ in bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.32).



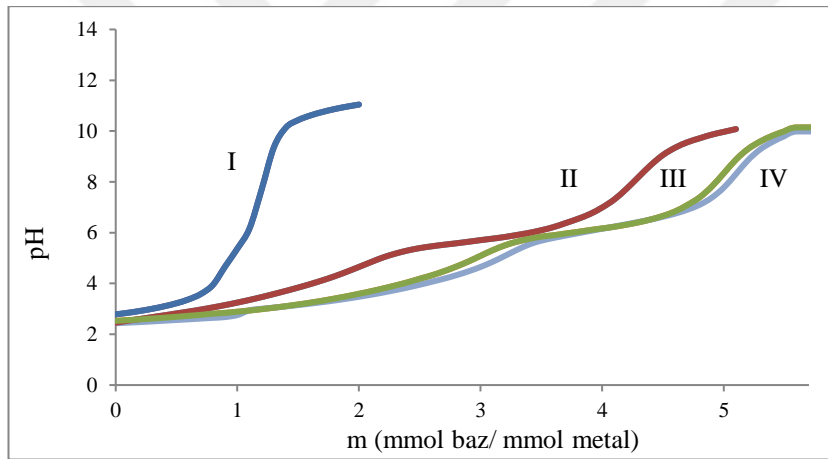
Şekil 4.32. 1:1 mol oranında Cr(III):2-H6-MP3-KA sisteminin dağılım eğrileri (1:1 mol oranı için $9,24 \times 10^{-3}$ M 2-H6-MP3-KA ve $9,24 \times 10^{-3}$ M Cr(III) iyonu) (25 °C ve I = 0,1 M KNO_3).

Cr(III): 2-H6-MP3-KA sistemine ait dağılım eğrilerinde belirli kompleks oluşum pH'ında CrL^+ koordinasyon iyonunun oluştuğu görülmektedir. Cr(III)'ün bağıl derişimi belirli pH' dan itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir. $CrL(OH)$ ' nin bağıl derişimi ise pH=11,0' de maksimum miktarda görülmektedir.

4.11. Krom(III) 'ün 2-Pirazinkarboksilik Asit (2-PzKA, H_2L) ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

4.11.1. Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):2-PzKA' nın 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem kullanılarak titre edildi (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. 2-PzKA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. 2-PzKA ($T_L=9,48 \cdot 10^{-3} M$)

II. 1:1 Cr(III):2-PzKA ($T_{Cr} = T_L = 9,48 \cdot 10^{-3} M$)

III. 1:2 Cr(III):2-PzKA ($T_{Cr} = 9,48 \cdot 10^{-3} M$, $T_L = 18,96 \cdot 10^{-3} M$)

IV. 1:3 Cr(III):2-PzKA ($T_{Cr} = 9,48 \cdot 10^{-3} M$, $T_L = 28,44 \cdot 10^{-3} M$)

$9,48 \cdot 10^{-3}$ - $18,96 \cdot 10^{-3}$ - $28,44 \cdot 10^{-3} M$ derişimindeki Cr(III) çözeltilerine $0,09425 M$ $2 mL$ HNO_3 ilave edildi ve $25^\circ C$ ' de ve $0,1 M$ KNO_3 iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.33). 1:1 mol oranındaki Cr(III):2-PzKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda her $0,1 mL$ NaOH ilavesinden sonra 1 dakika beklendiğinde m (mmol baz / mmol metal) = 1,0 ve $m = 3,0$ ' te dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.33). $m=1,0$ ' den sonra pH değerlerinin

okunmasında çözelti bekletildiğinde sürekli düşmelerin gözlenmesi $m=1,0'$ den itibaren hidrolizin başladığına işaret eder. Bu nedenle $m=0-1,0$ aralığında (4.43) denge tepkimesine göre CrL^{2+} koordinasyon iyonunun oluşumu, $m=1,0-2,0$ aralığında ise oluşan CrL^{2+} koordinasyon iyonunun (4.44) denge tepkimesine göre $[\text{CrL}(\text{OH})]^+$ hidrokso kompleksini oluşturduğu ve $m=1,0-2,0$ aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonundaki titrasyon eğrileri üst üste çakıştığından 1:2 ve 1:3 mol oranlarındaki Cr(III):2-PzKA sistemi oluşmamaktadır (Şekil 4.33). Sonuç olarak Şekil 4.33' deki potansiyometrik titrasyon eğrilerinden oluşan koordinasyon bileşiğinin 1:1 olduğunu söyleyebiliriz.

1:1 mol oranında (4.43) denge tepkimesine göre oluşan CrL^{2+} koordinasyon iyonunun K_1 değeri, $m=0-1,0$ aralığında ölçülen toplam 90 pH değeri için (Ek 4.1)' de açıklandığı gibi gerekli düzeltmelerden sonra (Ek 4.1)' deki (4.6) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan K_1 değerleri (Ek 4.1)' deki (4.8) eşitliğinde yerine konularak CrL^{2+} koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti K_{f1} de her pH değeri için hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.9' da verilmiştir. Ayrıca 1:1 mol oranında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.44) denge tepkimesine göre oluşan $[\text{CrL}(\text{OH})]^+$ koordinasyon iyonunun denge sabiti K_{h1} , $m=1,0-2,0$ aralığında ölçülen toplam 48 pH değeri için (Ek 4.2)' deki (4.13) eşitliğinden hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4.9' da BEST bilgisayar programı ile hesaplanan $\log K_{f1}$, $\log K_{h1}$, $-\log K_L^-$ değerleri yer almaktadır.

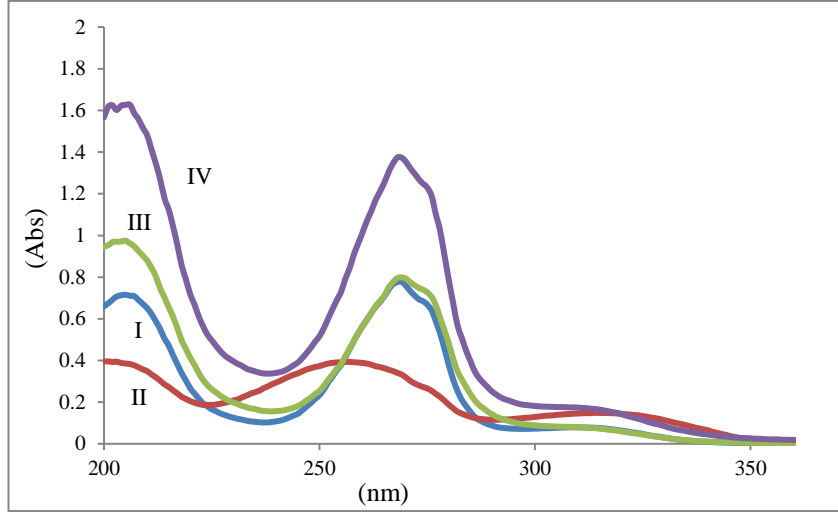
Çizelge 4.9. Cr(III) ve 2-PzKA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^{\circ}\text{C}$, $I=0,1 \text{ M KNO}_3$)

Denge Sabitleri	BEST
$\text{Log}K_{f1} = [\text{CrL}^+] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]$	$6,32 \pm 0,03$
$\text{Log}K_{h1} = [\text{CrL(OH)}][\text{H}^+] / [\text{CrL}^+]$	$2,84 \pm 0,04$
$-\text{Log} K_L = \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}$	$3,21 \pm 0,02$

4.11.2. Spektroskopik Yöntem

CrL^+ koordinasyon iyonunun $\text{pH}=4,5'$ te olduğu Şekil 4.33' de gözlemlendiğinden; ortamın pH' na bağlı olarak 2-PzKA' nın Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 2-PzKA ve farklı mol oranlarında Cr(III)-2-PzKA içeren çözeltilerin spektrumları UV-Görünür bölgede alındı. Görünür bölgede bütün kompleksler için çalışılan derişimlerde herhangi bir absorbans gözlenmemiştir. Bu nedenle bu tezde spektrumlar 400 nm' ye kadar gösterilmiştir. Şekil 4.34' de $T_{\text{Cr}} = T_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ olan ve 1:1 mol oranında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltinin, $T_{\text{Cr}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T_{\text{L}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ olan ve 1:2 mol oranında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltinin ve $T_{\text{Cr}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T_{\text{L}} = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ olan 1:3 mol oranında $\text{pH}=4,5'$ teki spektrumunu göstermektedir. CrL^{2+} kompleks iyonunun varlığını doğrulamak için oluşan kompleksin stokiyometrisi spektroskopik olarak incelenmiştir.

Şekil 4.34' deki bu spektrumlardan sadece 1:1 stokiyometrisi için $\lambda=340 \text{ nm}'$ de absorbans ölçüldüğünden bu dalga boyunda ve $\text{pH}=4,5'$ te Job diyagramı çizimi düşünüldü (Şekil 4.35). $X_M=0,5'$ te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{\text{max}}/(1-X_{\text{max}})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$ bulundu. Cr(III)' ün 2-PzKA' ya oranı 1 olduğundan $\text{pH}=4,5'$ te oluşan komplekslerin CrL^+ yapısında olduğu sonucuna varıldı.



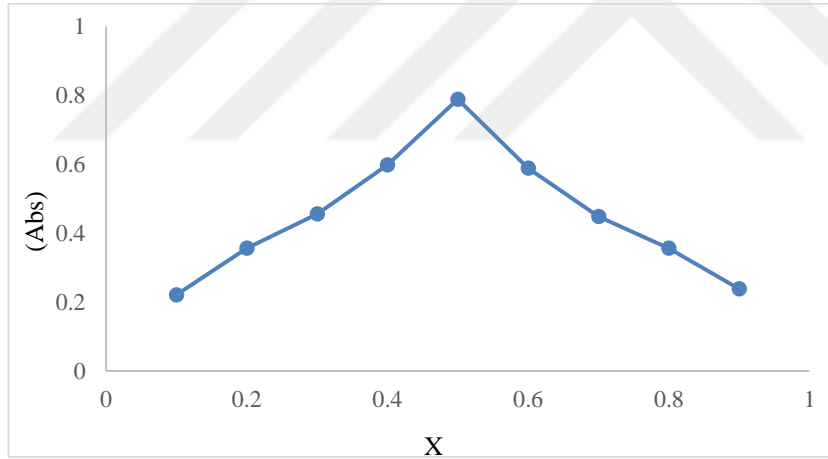
Şekil 4.34. 2-PzKA ve 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında Cr(III):2-PzKA içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)

I. 2-PzKA ($T_L=10^{-4}$ M)

II. 1:1 Cr(III):2-PzKA ($T_{Cr}=T_L=10^{-4}$ M)

III. 1:2 Cr(III):2-PzKA ($T_{Cr}=10^{-4}$ M, $T_L=2.10^{-4}$ M)

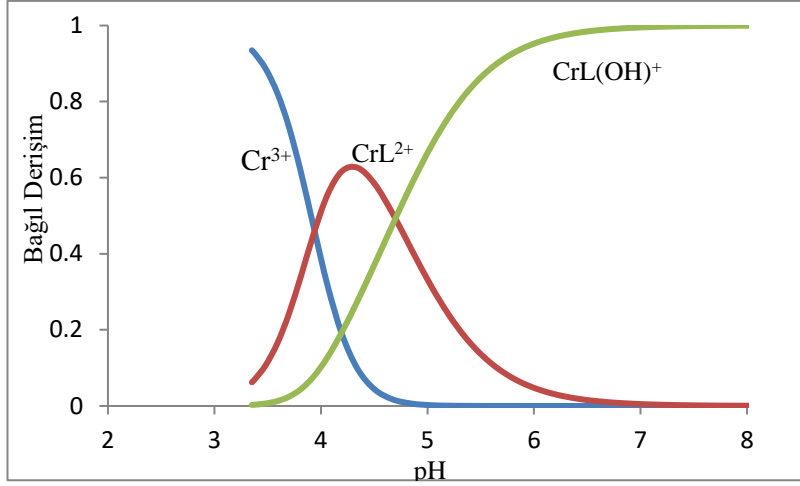
IV. 1:3 Cr(III):2-PzKA ($T_{Cr}=10^{-4}$ M, $T_L=3.10^{-4}$ M)



Şekil 4.35 1:1 mol oranında Cr(III): 2-PzKA içeren çözeltinin pH=4,5 ve $\lambda=340$ nm' de Job diyagramı

4.11.3. Cr(III) ile 2-Pirazinkarboksilik Asit (2-PzKA)' in Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH' ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):2-PzKA sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri (Ek 2)' de verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. 1:1 mol oranındaki Cr(III):2-PzKA sisteminde Cr^{3+} , CrL^{2+} , $[CrL(OH)]^{+}$ ın bağıl derişimleri (α), pH' a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 1:1 mol oranında Cr(III):2-PzKA sisteminin dağılım eğrileri (1:1 mol oranı için $9,24 \times 10^{-3}$ M 2-PzKA ve $9,24 \times 10^{-3}$ M Cr(III) iyonu) (25 °C ve $I = 0,1$ M KNO_3).

Cr(III):2-PzKA sistemine ait dağılım eğrilerinde belirli kompleks oluşum pH' ında CrL^{2+} koordinasyon iyonunun oluştuğu görülmektedir. Cr(III)' ün bağlı derişimi belirli pH' dan itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir. Hidrokso kompleksi ise $[CrL(OH)]^{+}$ nın bağlı derişimi pH=7,0' de maksimum miktarda görülmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada dokuz tane karboksilik asit türevi ligantlar içeren Cr(III) kompleks bileşiklerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik yöntem ile bulundu ve stokiyometrilere hem spektroskopik hem de potansiyometrik yöntem ile incelendi.

NA, 2-ANA, 4-ANA, 2,3-PDKA, 2,5-PDKA, 2,6-PDKA, 2-H6-MP3-KA, 2,3-PzDKA ve 2-PzKA için bulunan protonlanma sabitlerinin, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında birinci protonlanma sabitlerinin, literatür değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Her dokuz ligant da karboksilik asit türevidir ve bir veya iki -COOH grubu piridin veya pirazin halkasına bağlıdır. Bu ligantlar arasında 4-ANA' da para konumunda ve 2-ANA' da ise orto konumunda piridin halkasına bağlı -NH₂ grubu vardır, 2-H6-MP3-KA ligantında ise piridin halkasına -CH₃ ve -OH grubu bağlıdır. Bu üç grupta elektron verici gruplardır. Bağlı bulunan grupların elektron verici olmaları halka üzerinde zaten var olan elektron yoğunluğunu daha da fazla artırarak, daha hızlı reaksiyon vermesini sağlarken, elektronegatif atomların, elektron çekici grupların varlığında halkadaki elektron yoğunluğunu azaltarak, reaksiyon verme yeteneğini düşürürler (deaktive ederler). Elektron çifti verebilme gücü fazla olan ligantlarla Cr(III)' ün oluşturacağı koordinasyon bileşiklerinin daha kararlı olacağını söyleyebiliriz.

Bu araştırmada kullanılan dokuz karboksilik asit türevi ligantın protonlanma sabitleri toplamları (Çizelge 5.1) karşılaştırıldığında protonlanma sabitleri toplamı en büyük olan 2-H6-MP3-KA' nın L²⁻ iyonunun Cr(III)' ün en kararlı koordinasyon iyonunu oluşturması beklenir.

Bir ligantın protonlanma sabiti ne kadar büyük pozitif bir sayı ise bazlığı o kadar kuvvetli, asitliği ise o kadar zayıftır. H₂L türü ligantlar için birinci ve ikinci protonlanma sabitleri en büyük olanın bazlığı en büyük, konjuge asidinin asitliği ise en düşüktür. Dolayısıyla asitlik sabiti en küçük, bunun tersi olan protonlanma sabiti ise en büyük olan ligantın 2-H6-MP3-KA ve 4-ANA olması beklenir. Protonlanma sabitleri beklendiği gibi bulundu.

Çizelge 5.1. Karboksilik asit türevi dokuz ligantın toplam protonlanma sabitleri

Ligant	$\Sigma \log K$
NA	4,99
2-ANA	7,02
4-ANA	8,42
2,3-PDKA	7,28
2,5-PDKA	7,02
2,6-PDKA	6,79
2-PzKA	3,21
2,3-PzDKA	5,84
2-H6-MP3-KA	13,38

Cr(III) ile oluşturdukları koordinasyon türleri için hesaplanan kararlılık sabiti değerlerinin HL türünde olan ligantlar arasında 4-ANA > 2-ANA > NA > 2-PzKA ve H₂L türünde olan ligantlar arasında ise 2-H6-MP3-KA > 2,3-PDKA > 2,5-PDKA > 2,6-PDKA > 2,3-PzDKA sırasında azalması beklenir. Bu çalışmada kararlılık sabitleri (log K_f) sonuçlarına bakıldığında ligantlar bakımından, komplekslerin kararlılıkları;

1:1 mol oranı için HL türünde olan ligantlar arasında 4-ANA > 2-ANA > 2-PzKA > NA ve H₂L türünde olan ligantlar arasında ise 2-H6-MP3-KA > 2,3-PDKA > 2,5-PDKA > 2,6-PDKA > 2,3-PzDKA sırasında 1:2 mol oranı için HL türünde olan ligantlar arasında 4-ANA > 2-ANA > NA > 2-PzKA ve H₂L türünde olan ligantlar arasında ise 2-H6-MP3-KA > 2,3-PDKA > 2,5-PDKA > 2,6-PDKA > 2,3-PzDKA sırasında azaldığı gözlenmiştir.

Job yöntemi ile de X_M=0,5' te maksimum absorpsiyon gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı 1 olduğundan pH=4,5' te HL tipi ligant ile Cr(III) iyonu arasında oluşan koordinasyon iyonunun CrL²⁺ yapısında, H₂L tipi ligant ile Cr(III) iyonu arasında oluşan koordinasyon iyonunun CrL⁺ yapısında olduğu sonucuna varıldı. Böylece öngördüğümüz koordinasyon bileşiklerinin oluştuğu doğrulanmıştır.

Spektroskopik çalışma sonuçları değerlendirildiğinde piridin ve pirazin halkasına bağlı bir sübstitüentin proton kaybetmesi sonucu halkadaki elektron yoğunluğu artacağından maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Böylece maksimum absorpsiyonun daha uzun dalga boyuna kayması koordinasyon bileşiklerinin oluştuğunu gösterir. Bu kayma miktarı ne kadar fazla ise oluşan koordinasyon türü o kadar kararlıdır.

Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalarla ilgili olarak Őunlar önerilebilir:

Biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahip bu ligantlarla Cr(III)' ün komplekslerini sentezleyerek karakterizasyonu, katı hal özellikleri incelenebilir ve sentezlenen kompleksler hem metalin hem de ligantların biyoyararlı olmaları nedeni ile özellikle farmakoloji alanında uygulama alanı bulabileceklerdir.



KAYNAKLAR

- Aghabozorg, H., Manteghi, F., Sheshmani S. 2008.** A brief review on structural concepts of novel supramolecular proton transfer compounds and their metal complexes. *Journal of the Iranian Chemical*, 5(2): 184-227.
- Agren, A. 1995.** The Complex Formation between Iron(III) Ion and Some Phenols IV. The Acidity Constant of the Phenolic Group. *Acta Chem. Scand.*, 9: 45.
- Aisha, Y.R., Yi-Hsu, J., Artık, E.A., Fazary, A.E. 2013.** Complex Formation Equilibria and Molecular Structure of Divalent Metal Ions–Vitamin B3–Glycine Oligo peptides Systems. *J. Solution Chem.*, 42: 2409-2442.
- Aksoy, M.S. 2000.** Nilüfer Çayında Kromun Kimyasal Dengelerinin Araştırılması. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Bursa.
- Aksoy, M.S. ve Özer U. 2003.** Potentiometric and Spectroscopic Studies With Chromium(III) Complexes of Hydroxysalicylic Acid Derivatives in Aqueous Solution. *Turk. J. Chem.* 27: 667-673.
- Aksoy, M.S. ve Özer U. 2004.** Equilibrium Studies on Chromium(III) Complexes of Salicylic Acid and Salicylic Acid Derivatives Aqueous Solution. *Pharm. Chem. Bull.*, 52: 1280-1284.
- Aksoy, M.S., Aydın R., Türkel N., Özer U. 2005.** Formation Constants of Chromium(III), Scandium(III), Yttrium(III) Complexes of Some Hydroxy Naphthoic Acids. *Pharm. Chem. Bull.*, 53:471-475.
- Aksoy, M.S. 2008.** Complexes of Chromium(III) with 2,3-Dihydroxynaphthalene-6-sulfonic Acid and 4,5-Dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic Acid in Aqueous Solution. *Chem. Pharm. Bull.* 56(6) 771-774.
- Aksoy, M.S. 2010.** Study of the Interaction between Chromium(III) and Hydroxamic Acids. *J. Chem. Eng.*, 55, 2252-2256.
- Anamika, D.A., Pilet, G., Luneau, D., El Fallah, M.S., Mitra, J.R.S. 2005.** Porous coordination polymer of copper(II) assembled from mixed organic ligands pyridine-2,4-dicarboxylic acid and trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene: Synthesis, crystal structure and magnetic study. *Inorganica Chimica Acta*, 358(15): 4581-4587.
- Arslan, A. 2005.** Geçiş Metallerinin Kompleksleri Halinde Analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Atabey, E. 2015.** Elementler ve Sağlığa Etkileri. Seçkin Yayıncılık, Ankara, s.150-157
- Bailey, G.F., Karp, S., Sacks, T.E. 1965.** Ultraviolet-absorption spectra of dry bacterial spores. *J. Bacteriol.*, 89: 984-987.

- Barrett, J., Kormoh, M.K., Brien, P.O. 1985.** Preparation and characterization of some Cr(III) chloro-complexes with nicotinic acid esters. *Inorg. Chim. Acta*, 107: 269-274.
- Beck, M.T. ve Nagypal, I. 1990.** Chemistry of Complex Equilibria. Halsted Press. Enl. and rev. ed., New York, USA, pp: 298-311.
- Bruckert, E., Labreuche, J., Amarenco, P., 2010.** Metaanalysis of the effect of nicotinic acid alone or in combination on cardiovascular events and atherosclerosis. *Atherosclerosis*, 210 (2), 353-361.
- Carlson, L.A. 2005.** Nicotinic Acid: the Broad-spectrum Lipid Drug. A 50th Anniversary Review. *J. Intern. Med.*, 258, 94-114.
- Cotton, F.A., and Wilkinson, G. 1980.** Advanced Inorganic Chemistry: a comprehensive text, 4th Edition, John Wiley and Sons, New York, USA, pp: 698.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., and Gaus, P.L. 1983.** Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, USA, pp: 745.
- Cotton, F.A., and Wilkinson, G. 1985.** Advanced Inorganic Chemistry, 5th Edition, John Wiley and Sons, New York, USA, pp: 849.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., and Gaus, P.L. 1987.** Basic Inorganic Chemistry, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, USA, pp: 475-476.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochmann, M. 1999.** Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition, John Wiley Interscience, New York, USA, pp: 948-949.
- Cox, M., Lehninger, A.L., Nelson, D.R. 2000.** Lehninger Principles of Biochemistry. 3rd Edition, New York Worth Publishers, USA, pp: 380-381.
- Demir, M., Demirci, Ş., Usanmaz, A. 2002.** Anorganik Kimya ve Uygulaması, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, s. 341-345.
- Edgecombe, K.E., Weaver, D.F., Smith V.H., Can, Jr. 1994.** Electronic structure analysis of compounds of interest in drugdesing : mono-and dicarboxylatedpyridines. *Canadian Journal of Chemistry*, 72(5): 1388-1403.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. 1990.** Organic Chemistry, 4th Edition, Brooks/Cole, California, USA, pp: 1015-1019.
- Gass, J.D. 1973.** Nicotininc Acid Maculopathy. *American Journal of Ophthalmology*, 76(4): 500-510.

Gerald, F.C.Jr. 2005. Geological Impacts on nutrition. *Medical Geology* (Eds. O. Selinus, B. Alloway, J.A. Centone, R.B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh and P. Smedley), Chapter 7, 161-177.

Gille, A., Bodor, E.T., Ahmed, K., Offermanns, S. 2008. Nicotinic Acid: Pharmacological Effects and Mechanisms of Action. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 48, 79-106.

Gündüz, T. 1993. Instrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, s. 495-497.

Haitao, X., Nengwu, Z., Hanhui, X., Yonggang, W., Rui, Y., Enyi, Y., Xianglin, J. 2001. The study on single crystal structure of $[Zn(Hpdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($Hpdc^- = 2,5$ -pyridinedicarboxylic acid group). *J. Mol. Struct.*, 597: 1-5.

Haris, D.C. 1982. Analitik Kimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, s. 403-415.

Incedy, J. 1976. Analytical Applications of Complex Equilibria. E. Horwood, Halsted Press, New York, USA, pp: 216-218.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. 2007. Metallerin çevresel etkileri. İstanbul, I. www.metalurji.org.tr7source/dergi (Erişim tarihi: 18.05.2018)

Kanai, Y. 1990. Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) oxides in geological materials by ion chromatography. *Analyst*, 115: 809-812.

Katzung, B.G. 2006. Basic and clinical pharmacology. McGraw-Hill Medical Publishing Division, New York, USA, pp: 428.

Kuranova, N.N., Dushina, S.V., and Sharnin, V.A. 2008. Solvent effect of aqueous ethanol on complex formation and protolytic equilibria in nicotinic acid solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 23(12): 1943-1947.

Lajunen, L.H.J. 1976. Formation of Metal Chelates with Sulpho-substituted Aromatic Hydroxycarboxylic Acids. *Finn. Chem. Lett.*, 1-5.

Martell, A.E., and R.J. Motekaitis, R.J. 1988. The Determination and Use of Stability Constants. VCH Publishers Inc., New York, USA, pp: 208-209.

Mehler, A.H., Yano, K., and May, E.L. 1964. Nicotinic acid biosynthesis: Control by an enzyme that competes with a spontaneous reaction. *Science*, 145: 817-819.

Mertz, W., and Schwarz, K. 1959. Relation of glucose tolerance factor to impaired intravenous glucose tolerance of rats on stock diets. *Am. J. Physiol.*, 196: 614-618.

Mertz, W. 1987. Trace Elements in Human and Animal Nutrition. 5th Edition, Volume 2, Academic Press, USA, pp: 408-410.

Merritt, W., and Settle, D. 1981. Instrumental Methods of Analysis. 6th Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, USA, pp. 500-5035.

Miessler, G.L. and Tarr, D.A. 2002. İnorganik Kimya, Editörler: Karacan, N. ve Gürkan, P., Palme Yayıncılık, Ankara, s. 649-651.

Morsy A. M., Abu-Youssef, Raja Dey, Yousry Gohar, Alshima'a A. Massoud, Lars Öhrström, and Vratislav Langer, 2007. Synthesis and Structure of Silver Complexes with Nicotinate-Type Ligands Having Antibacterial Activities against Clinically Isolated Antibiotic Resistant Pathogens, *Inorg. Chem.*, 46 (15), pp: 5893-5903.

Murrell, W.G., Warth, A.D., 1965. Composition and heat resistance of bacterial spores. In: Campbell, L.L., Halvorson, H.O. (Eds.), Spores III, American Society for Microbiology. *Ann Arbor*, Michigan, pp. 1-24.

Murrell, W.G., 1969. Chemical composition of spores and spore structures. In: Gould, G.W., Hurst, A. (Eds.), The Bacterial Spore, vol. 1. Academic Press, London, pp. 215-274.

Offen Bacher, E.G., Pi-Sunyer, F.X. ve Stoeker, B.J. 1997. Chromium In Handbook of Nutritionally Essential Mineral Elements, (B.L. Dell and R.A.Sunde,Eds.). Marcel Dekker, New York, Chapter 12, pp: 87-89

Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T. 2008. Anorganik Kimya. MKM Yayıncılık, 5'inci Baskı, Bursa, s. 292-294.

Pérez-De La Cruz, V., Königsberg, M, Santamaría, A. 2007. Kynurenine pathway and disease: an overview. *CNS Neurol Disord Drug Targets.* 6(6): 398-410.

Pitsavaş, S., Andreov, C., Bascialla, F., Bozikas, P., Karavatas,A., 2004. Pellegra encephdopathy following B-complex vitamin tereatment without niacin. *International Journal of Psychiatry in Medicine*, 34(1): 91-95.

Prescott, F. 1957. Intermediate Chemistry Inorganic and Physical, 7th Edition, London, pp:123.

Robert, M.S and Martell, A.E. 1989. Critical Stability Constants. Plenum Press, New York, USA, pp: 7, 307.

Schwarcz, R. 2004. The kynurenine pathway of tryptophan degradation as a drug target. *Curr.Opin. Pharmacol.*,4(1): 12-17.

Schwarzenbach, G., and Flaschka, H. 1969. Complexometric Titrations. Chausser Pres, New York, USA, pp: 150.

Schwarzenbach, G., Gut, R. and Anderegg, G. 1954. Komplexe XXV. Die polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der

Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Athylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure. *Helv. Chim. Acta*, 37:937.

Shabnam, S., Mohammad, G., Elham M., Shokrollahi, A.S., Ardeshir, S., Zahra, M., Marzieh Arab, F. 2013. Potentiometric and structural studies of M^{IIA} (Ca, Sr, Ba)-pyridine-2,6-dicarboxylic acid-2-aminopyridine adduct. *Journal of Coordination Chemistry*, 66: 3949-3969.

Setlow, B., and Setlow, P. 1993. Dipicolinic Acid Greatly Enhances Production of Spore Photoproduct in Bacterial Spores upon UV Irradiation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59(2): 640-643.

Silva, M.R., Silva, P.S.P., Beja, A.M., Paixao, J.A., Justine, L.L.G., Sobral, A.J.F.N. 2007. Density functional and X-ray diffraction studies of bis(isocinchomeric acid) trihydrated. *Journal of Molecular Structure*, 837(1-3): 58-62.

Shriver, D.F, Atkins, P.W. 1999. Inorganic Chemistry. 3rd Edition, Oxford University Press, USA, pp:149-150.

Stone, T.W., Darlington, L.G. 2002. Endogenous kynurenines as targets for drug discovery and development. *Nature Reviews Drug Discovery*, 1: 609-620.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing, USA, pp: 325-329.

Tunalı, N.T. ve Özkar, S. 2011. Anorganik Kimya. Gazi Kitabevi, 8'inci Baskı, Ankara, s. 437-438.

Udo, S. 1936. "Natto", Fermented Soya Beans. (1) Dipicolinic acid in "Natto" and its Behaviour. *J. Agric. Chem. Soc Jpn.*, 12: 386.

Yıldız, A. ve Genç, Ö. 1993. Enstrümental Analiz. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, s. 214-220.

Yıldız, A., Genç, Ö., ve Bektaş, S. 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, s. 350-352.

Wang, X.L., Qin, C., Wang, E., Changwen, H., Xu, L. 2004. A novel three-dimensional supramolecular network containing one-dimensional trapezoid channels based on nickel and mixed organic ligands assembly. *J. Mol. Struct.*, 692: 187-193.

EKLER

- EK 1** Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması (HCl, NaOH ve CH₃COOH İle Ayarlama)
- EK 2** Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler
- EK 3** Nikotinic Asit ve Türevi HL Türündeki Ligantların Asit Ayrışma Sabitlerinin Belirlenmesi
- EK 4** Cr(III) İyonu İle Asidik Ligantların Katıldığı Çeşitli Tepkimelerin Denge Sabitlerinin Hesaplanması
- Ek 4.1** 1:1 Mol Oranında Cr(III) ve HL Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri
- Ek 4.2** CrL²⁺ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi
- Ek 4.3** 1:2 Mol Oranında Cr(III) ve HL Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri
- Ek 4.4** CrL₂⁺ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi
- Ek 4.5** 1:1 Mol Oranında Cr(III) ve H₂L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri
- Ek 4.6** CrL⁺ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi
- Ek 4.7** 1:2 Mol Oranında Cr(III) ve H₂L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri
- Ek 4.8** CrL₂⁻ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi
- Ek 4.9** 1:3 Mol Oranında Cr(III) ve H₂L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri
- Ek 5** BEST Bilgisayar Programı

Ek 1 Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması:

pH = 3,5' e kadar HCl ile pH= 3,5-10,5 arası asetik asit ile ayarlandı.

Hidroklorik Asit ile Ayarlama:

1 mL derişik HCl (%37' lik, d=1,18 g/mL), 0,1M KNO₃ ile 1 litreye tamamlandı. Bu çözülden 50 mL alınarak standart NaOH ile titre edildi. Ortamdaki [H⁺] derişimi (1.1) eşitliği ile hesaplandı.

$$[H^+] = \frac{C_B \cdot (V_e - V_B)}{50 + V_B} \quad (1.1)$$

V_e = eşdeğerlik noktasında ilave edilen baz hacmi, (mL)

V_B = ilave edilen baz hacmi, (mL)

C_B = bazın molar derişimi

Hesaplanan pH değeri ile okunan pH değerleri arasındaki fark bulundu. Farkların ortalaması alınarak, pH = 3,5' e kadar olan pH değerlerinde bu ortalama fark değerleri yardımı ile pH değerleri düzeltilti.

Asetik Asit ile Ayarlama:

1 mL derişik CH₃COOH (%100' lük, d=1,05 g/mL) 0,1 M KNO₃ ile 1 litreye tamamlandı. Bu çözülden 50 mL alınarak standart NaOH ile titre edildi. Ortamın pH değerleri (1.2) ve (1.3) eşitliklerinden hesaplandı.

$$pH = -\log K_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (1.2)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{V_B}{V_e - V_B} \quad (1.3)$$

V_e = eşdeğerlik noktasında ilave edilen baz hacmi, (mL)

V_B = ilave edilen baz hacmi, (mL)

K_a = asetik asidin asitlik sabiti 1,85.10⁻⁵

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki farklar bulundu ve bulunan bu farkların ortalaması alınarak pH= 3,5- 10,5 aralığındaki pH değerleri düzeltildi.

NaOH ile Ayarlama :

50 mL 0,1 M KNO₃ çözeltisi standart NaOH ile titre edildi. Ortamın pH' ı (1.4) ve (1.5) eşitlikleri, yardımcı ile hesaplandı.

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_B \cdot C_B}{50 + V_B} \quad (1.4)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{su}} - \text{pOH} \quad (1.5)$$

V_B = ilave edilen baz hacmi, (mL)

C_B = bazın molar derişimi

$\text{pK}_{\text{su}} = -\log K_{\text{su}}$, her kalibrasyonda K_{su} değerleri hesaplandı.

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki farklar bulundu. Bulunan bu farkların ortalaması alınarak, pH =10,5' ten sonraki pH değerleri düzeltildi.

Ek 2 Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler

Zayıf bir asit veya zayıf bir baz çözeltisinin titrasyonu esnasında, bileşimde meydana gelen değişimler, zayıf asit ve konjuge bazının bağıl derişimleri çözeltinin pH' na bağılı olarak grafiğe geçirilmesi ile izlenir. Bu bağılı derişimler (α) olarak adlandırılır (Skoog ve ark. 1992).

NA, 2-ANA ve 4-ANA, 2-PzKA (HL) tipi ligantlar ile Cr(III) arasında oluştuğu varsayılan denge tepkimeleri (2.1) ve (2.3) ile verilebilir.

1:1 mol oranı için;



$$K_1 = \frac{[\text{CrL}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{HL}]} \quad (2.2)$$



$$K_{h1} = \frac{[\text{CrL}(\text{OH})^+][\text{H}^+]}{[\text{CrL}^{2+}]} \quad (2.4)$$

(2.1) ve (2.3) denge tepkimelerindeki Cr(III) içeren türlerin derişimlerinin toplamı T_{Cr} ile gösterilmiştir (2.5).

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}^{2+}] + [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrL}(\text{OH})^+] \quad (2.5)$$

$\alpha_{\text{Cr}^{3+}}$, $\alpha_{\text{CrL}^{2+}}$, $\alpha_{\text{CrL}(\text{OH})^+}$ değerleri (2.6, 2.7, 2.8) eşitlikleri ile gösterilmiştir.

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{T_{\text{M}}} \quad (2.6)$$

$$\alpha_{\text{CrL}^{2+}} = \frac{[\text{CrL}^{2+}]}{T_{\text{M}}} \quad (2.7)$$

$$\alpha_{\text{CrL(OH)}^+} = \frac{[\text{CrL(OH)}^+]}{T_M} \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.5)' de, eşitlik (2.2)' den $[\text{CrL}^{2+}]$ ve eşitlik (2.4)' den $[\text{CrL(OH)}^+]$ yerine konursa $\alpha_{\text{Cr}^{3+}}$ ile ilgili eşitlik (2.9) elde edilebilir.

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{T_M} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{HL}] \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [\text{HL}]} \quad (2.9)$$

Benzer şekilde $\alpha_{\text{CrL}^{2+}}$, $\alpha_{\text{CrL(OH)}^+}$ değerleri için (2.10) ve (2.11) eşitlikleri elde edilir.

$$\alpha_{\text{CrL}^{2+}} = \frac{[\text{CrL}^{2+}]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot [\text{HL}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{HL}] \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [\text{HL}]} \quad (2.10)$$

$$\alpha_{\text{CrL(OH)}^+} = \frac{[\text{CrL(OH)}^+]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot K_{h1} \cdot [\text{HL}]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{HL}] \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [\text{HL}]} \quad (2.11)$$



$$K_{\text{HL}} = \frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}]} \quad (2.13)$$

$$T_L = [\text{HL}] + [\text{L}^-] \quad (2.14)$$

$$[\text{HL}] = \frac{T_L \cdot [\text{H}^+]}{K_{\text{HL}} + [\text{H}^+]} \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.9), (2.10) ve (2.11)' de $[\text{HL}]$ (eşitlik (2.15)) yerine konularak belirlenen α değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek dağılım eğrileri elde edildi.

1:2 mol oranı için;



$$K_2 = \frac{[\text{CrL}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}^{3+}][\text{HL}]^2} \quad (2.17)$$



$$K_{h2} = \frac{[\text{CrL}_2(\text{OH})][\text{H}^+]}{[\text{CrL}_2^+]} \quad (2.19)$$

(2.16) ve (2.18) denge tepkimelerindeki Cr(III) içeren türlerin derişimlerinin toplamı T_{Cr} ile gösterilmiştir (2.20).

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}^{2+}] + [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrL}(\text{OH})^+] \quad (2.20)$$

$\alpha_{\text{Cr}^{3+}}$, $\alpha_{\text{CrL}^{2+}}$, $\alpha_{\text{CrL}(\text{OH})^+}$ değerleri (2.21, 2.22, 2.23) eşitlikleri ile gösterilmiştir.

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{T_M} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{HL}]^2 \cdot [\text{H}^+] + K_2 \cdot K_{h2} \cdot [\text{HL}]^2} \quad (2.21)$$

$$\alpha_{\text{CrL}^{2+}} = \frac{[\text{CrL}^{2+}]}{T_M} = \frac{K_2 \cdot [\text{HL}]^2 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{HL}]^2 \cdot [\text{H}^+] + K_2 \cdot K_{h2} \cdot [\text{HL}]^2} \quad (2.22)$$

$$\alpha_{\text{CrL}(\text{OH})^+} = \frac{[\text{CrL}(\text{OH})^+]}{T_M} = \frac{K_2 \cdot K_{h2} \cdot [\text{HL}]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{HL}]^2 \cdot [\text{H}^+] + K_2 \cdot K_{h2} \cdot [\text{HL}]^2} \quad (2.23)$$

Eşitlik (2.21), (2.22) ve (2.23)' de $[\text{HL}]$ (eşitlik (2.15)) yerine konularak belirlenen α değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek dağılım eğrileri elde edildi.

2,3-PDKA, 2,5-PDKA, 2,6-PDKA, 2,3-PzDKA ve 2-H6-MP-3KA (H_2L) tipi ligantlar ile Cr(III) arasında oluştuğu varsayılan denge tepkimeleri (2.24) ve (2.26) ile verilebilir.

1:1 mol oranı için;



$$K_1 = \frac{[\text{CrL}^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{L}]} \quad (2.25)$$



$$K_{h1} = \frac{[\text{CrL(OH)}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CrL}^+]} \quad (2.27)$$

(2.24) ve (2.26) denge tepkimelerindeki Cr(III) içeren türlerin derişimlerinin toplamı T_{Cr} ile gösterilmiştir (2.28).

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}^+] + [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrL(OH)}] \quad (2.28)$$

$\alpha_{\text{Cr}^{3+}}$, α_{CrL^+} , $\alpha_{\text{CrL(OH)}}$ değerleri (2.29, 2.30, 2.31) eşitlikleri ile gösterilmiştir.

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{T_{\text{M}}} \quad (2.29)$$

$$\alpha_{\text{CrL}^+} = \frac{[\text{CrL}^+]}{T_{\text{M}}} \quad (2.30)$$

$$\alpha_{\text{CrL(OH)}} = \frac{[\text{CrL(OH)}]}{T_{\text{M}}} \quad (2.31)$$

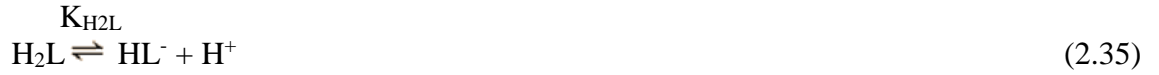
Eşitlik (2.28)' de, eşitlik (2.25)' den $[\text{CrL}^+]$ ve eşitlik (2.4)' den $[\text{CrL(OH)}]$ yerine konursa $\alpha_{\text{Cr}^{3+}}$ ile ilgili eşitlik (2.32) elde edilebilir.

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{T_{\text{M}}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1 \cdot [\text{H}_2\text{L}] \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [\text{H}_2\text{L}]} \quad (2.32)$$

Benzer şekilde α_{CrL^+} , $\alpha_{\text{CrL(OH)}}$ değerleri için (2.33) ve (2.34) eşitlikleri elde edilir.

$$\alpha_{CrL^+} = \frac{[CrL^+]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot [H_2L] \cdot [H^+]}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H_2L] \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [H_2L]} \quad (2.33)$$

$$\alpha_{CrL(OH)} = \frac{[CrL(OH)]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot K_{h1} \cdot [H_2L]}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H_2L] \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [H_2L]} \quad (2.34)$$



$$K_{H2L} = \frac{[HL^-][H^+]}{[H_2L]} \quad (2.36)$$



$$K_{HL^-} = \frac{[L^{2-}][H^+]}{[HL^-]} \quad (2.38)$$

(2.35) ve (2.37) denge tepkimelerinin içerdiği ligant türlerinin toplam derişimi T_L ile verilebilir(2.39).

$$T_L = [L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L] \quad (2.39)$$

Eşitlik (2.36) ve (2.37)' den $[L^{2-}]$ ve $[HL^-]$, eşitlik (2.39)' da yerine konursa $[H_2L]$ ifadesi türetilebilir.

$$[H_2L] = \frac{T_L \cdot [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{H2L} \cdot [H^+] + K_{H2L} \cdot K_{HL^-}} \quad (2.40)$$

Eşitlik (2.32), (2.33) ve (2.34)' de $[H_2L]$ (eşitlik (2.40)) yerine konularak belirlenen α değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek dağılım eğrileri elde edildi.

1:2 mol oranı için;



$$K_2 = \frac{[\text{CrL}_2^-][\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{L}]^2} \quad (2.42)$$



$$K_{h2} = \frac{[\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{CrL}_2^-]} \quad (2.44)$$

(2.41) ve (2.43) denge tepkimelerindeki Cr(III) içeren türlerin derişimlerinin toplamı T_{Cr} ile gösterilmiştir (2.45).

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}_2^-] + [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}] \quad (2.45)$$

$\alpha_{\text{Cr}^{3+}}$, $\alpha_{\text{CrL}_2^-}$, $\alpha_{\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}}$ değerleri (2.46, 2.47, 2.48) eşitlikleri ile gösterilmiştir.

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{T_{\text{M}}} = \frac{[\text{H}^+]^5}{[\text{H}^+]^5 + K_2.[\text{H}_2\text{L}]^2.[\text{H}^+] + K_2.K_{h2}.[\text{H}_2\text{L}]^2} \quad (2.46)$$

$$\alpha_{\text{CrL}_2^-} = \frac{[\text{CrL}_2^-]}{T_{\text{M}}} = \frac{K_2.[\text{H}_2\text{L}]^2.[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^5 + K_2.[\text{H}_2\text{L}]^2.[\text{H}^+] + K_2.K_{h2}.[\text{H}_2\text{L}]^2} \quad (2.47)$$

$$\alpha_{\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}} = \frac{[\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}]}{T_{\text{M}}} = \frac{K_2.K_{h2}.[\text{H}_2\text{L}]^2}{[\text{H}^+]^5 + K_2.[\text{H}_2\text{L}]^2.[\text{H}^+] + K_2.K_{h2}.[\text{H}_2\text{L}]^2} \quad (2.48)$$

Eşitlik (2.46), (2.47) ve (2.48)' de $[\text{H}_2\text{L}]$ (eşitlik (2.40)) yerine konularak belirlenen α değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek dağılım eğrileri elde edildi.

Ek 3 Nikotinik Asit ve Türevi HL Türündeki Ligantların Asit Ayırışma Sabitlerinin Belirlenmesi

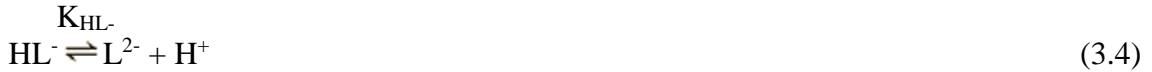
HL türündeki (NA, 2-ANA, 4-ANA, 2-PzKA) asitlerin proton ayırışma tepkimesi (3.1) denge tepkimesi ile belirtilmiştir.



HL asidik ligantların ayırışma dengesinin sabiti ise (3.2) eşitliğinden hesaplanabilir. Eşitlikteki tüm denge derişimlerinin ölçülmesi ile K_{HL} değeri saptanabilir. Bu amaçla proton ayırışma sabitlerini belirlemek için, HL türündeki ligantların 25°C' de ve 0,1 M KNO_3 iyonik ortamında farklı derişimlerdeki ($9,48 \cdot 10^{-3}$ - $18,96 \cdot 10^{-3}$ M) çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi.

$$K_{\text{HL}} = \frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}]} \quad (3.2)$$

H_2L türündeki (2,3-PDKA, 2,5-PDKA, 2,6-PDKA, 2,3-PzDKA, 2-H6M-P3-KA) asitlerin proton ayırışma tepkimeleri (3.3) ve (3.4) denge tepkimeleri ile belirtilmiştir.



H_2L asidik ligantların ayırışma dengelerinin sabitleri ise (3.5) ve (3.6) eşitliklerinden hesaplanabilir. O halde bu eşitliklerdeki tüm denge derişimlerinin ölçülmesi ile $K_{\text{H}_2\text{L}}$, K_{HL^-} ve değerleri saptanabilir. Bu amaçla proton ayırışma sabitlerini belirlemek için, HL türündeki ligantların 25°C' de ve 0,1 M KNO_3 iyonik ortamında farklı derişimlerdeki ($9,48 \cdot 10^{-3}$ - $18,96 \cdot 10^{-3}$ M) çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi.

$$K_{\text{H}_2\text{L}} = \frac{[\text{HL}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{L}]} \quad (3.5)$$

$$K_{HL^-} = \frac{[L^{2-}][H^+]}{[HL^-]} \quad (3.6)$$

Asidik ligantların potansiyometrik titrasyon eğrilerinde $a=1,0$ ($a=\text{mmol baz/ mmol ligant}$ olarak tanımlanmıştır) gözlenen dönüm noktaları HL türündeki ligantlarda bulunan karboksil protonunun titre edildiğine işaret eder. $a=0-1,0$ aralıklarında ölçülen pH değerlerinden hesaplanan proton derişimleri yardımı ile (3.2) eşitliğinden K_{HL} değeri hesaplanabilir.

Asidik H_2L türü ligantlarda potansiyometrik titrasyon eğrilerinde $a=2,0$ ' de dönüm noktası gözlenir. Çünkü $a=0-2$ aralığında (3.3) ve (3.4) denge tepkimeleri ile ayrışan H^+ nın NaOH ile nötralleşmesi gerçekleşir. $a=0-2,0$ aralıklarında ölçülen pH değerlerinden hesaplanan proton derişimleri yardımı ile (3.5) ve (3.6) eşitliklerinden K_{H_2L} , K_{HL^-} ve değerleri hesaplanabilir.

Bu çalışmada benzer amaçlı araştırmalarda olduğu gibi kombine cam elektrot kullanıldığından $pH=10.000$ ' dan büyük olan ortamlarda gerçekleştirilen pH ölçümlerinde pH hatası söz konusudur. Bu nedenle K_{HL} , K_{H_2L} , K_{HL^-} değerlerinin potansiyometrik yöntem yerine spektroskopik yöntem ile saptanması tercih edilmektedir (Agren 1955). Dolayısıyla asidik ligantların asit ayrışma sabitlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda tüm pH ölçümleri $pH=10.000$ değerine kadar yapıldı.

Asidik Ligantların Ayrışma Sabitlerinin Belirlenmesi İçin İlgili Eşitliklerin Türetilmesi :

Tüm asidik ligantların (HL ve H_2L türündeki) ayrışma sabitleri birbirlerinden çok farklı olduğundan tek basamaklı (3-1) ve kademeli birbirini izleyen ayrışma dengelerine işaret eden (3.3) ve (3.4) türü denge tepkimelerinin gerçekleştiği "a" aralıkları diğer bir ifadeyle pH bölgeleri deneysel olarak saptanmalıdır (Lajunen 1976). Dolayısıyla K_{HL} , K_{H_2L} , K_{HL^-} sabitlerinin ilgili "a" aralıklarında uygulanan hesaplama yöntemi aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

K_{HL} Değerlerinin Belirlenmesi :

HL türündeki ligantlarda K_{HL} sabitinin potansiyometrik yöntem ile saptanmasında farklı ligant derişimlerinde gerçekleştirilen potansiyometrik titrasyonlarda a=0-1,0 aralığında pH değerleri ölçülmüştür. Farklı ligant derişimindeki potansiyometrik titrasyonlarda (3.1) denge tepkimesine göre; ilgili kütle (3.7), proton (3.8) eşitlikleri ve HL'nin toplam derişimi T_L olmak üzere eşitlikler yazılmıştır. Daha sonra (3.7) ve (3.8) eşitlikleri (3.2) eşitliğinde yerine konulduğunda (3.9) eşitliği elde edilir.

$$T_L = [L^-] + [HL] \quad (3.7)$$

$$a.T_L + [H^+] = [L^-] \quad (3.8)$$

$$K_{HL} = \frac{(a.T_L + [H^+]).[H^+]}{(T_L(1-a) - [H^+])} \quad (3.9)$$

K_{H2L} Değerlerinin Belirlenmesi:

H₂L türündeki ligantlarda K_{H2L} sabitinin potansiyometrik yöntem ile saptanmasında farklı ligant derişimlerinde gerçekleştirilen potansiyometrik titrasyonlarda a=0-1,0 aralığında pH değerleri ölçülmüştür. Farklı ligant derişimindeki potansiyometrik titrasyonlarda (3.3) denge tepkimesine göre; ilgili kütle (3.10), proton (3.11) eşitlikleri ve H₂L'nin toplam derişimi T_L olmak üzere eşitlikler yazılmıştır. Daha sonra (3.10) ve (3.11) eşitlikleri (3.5) eşitliğinde yerine konulduğunda (3.12) eşitliği elde edilir.

$$T_L = [H_2L] + [HL^-] \quad (3.10)$$

$$a.T_L + [H^+] = [HL^-] \quad (3.11)$$

$$K_{H2L} = \frac{(a.T_L + [H^+]).[H^+]}{(T_L(1-m) - [H^+])} \quad (3.12)$$

K_{HL⁻} Değerlerinin Belirlenmesi :

H₂L türü ligantların birinci kademe ayrışması ile HL⁻ anyonu olduğundan her iki ligant türü için K_{HL⁻}' nin değerinin deneysel olarak saptanması gerekmektedir. Farklı

ligant derişimlerinde gerçekleştirilen potansiyometrik titrasyonla K_{HL^-} ' nin saptanması için ($a=1,0-2,0$) aralığında ölçülen pH değerlerinden gerekli düzeltmeler ile belirlenen proton derişimleri aşağıda geliştirilen eşitliklere yerleştirilmiştir. Gerek toplam ligant derişimi T_L ile ilgili (3.13) eşitliği, gerekse (3.14) proton eşitliği düzenlenirken ($a=1,0-2,0$) aralığında pH değerlerine göre K_{HL^-} 'nin (3.6) ile tanımlanan eşitliğine (3.13) ve (3.14) eşitliklerinden hesaplanan ilgili terimler yerleştirildiğinde (3.15)eşitliği elde edilir.

$$T_L = [HL^-] + [L^{2-}] \quad (3.13)$$

$$a.T_L + [H^+] = [L^{2-}] \quad (3.14)$$

$$K_{HL^-} = \frac{(a.T_L + [H^+]).[H^+]}{(T_L.(2-a) - [H^+])} \quad (3.15)$$

Ek 4 Cr(III) İyonu İle Asidik Ligantların Katıldığı Çeşitli Tepkimelerin Denge Sabitlerinin Hesaplanması

Ek 4.1. 1:1 Mol Oranında Cr(III) ve HL Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri:

HL türündeki ligantlar; NA, 2-ANA, 4-ANA ve 2-PzKA'dır. 1:1 mol oranında Cr(III) iyonu ile HL ligantı arasındaki denge tepkimesi (4.1) ile gösterildiğinde;



$$K_1 = \frac{[\text{CrL}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{HL}]} \quad (4.2)$$

Cr(III) ve HL ligantı için kütle (4.3), (4.4) ve proton (4.5) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}^{2+}] + [\text{Cr}^{3+}] \quad (4.3)$$

$$T_{\text{L}} = [\text{CrL}^{2+}] + [\text{HL}] \quad (4.4)$$

$$m \cdot T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+] = [\text{CrL}^{2+}] \quad (4.5)$$

(4.2) denge sabiti eşitliğindeki terimler (4.3)-(4.5) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlenerek K_1 denge sabiti (4.6) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_1 = \frac{(m \cdot T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+]) \cdot [\text{H}^+]}{(T_{\text{Cr}}(1-m) - [\text{H}^+])^2} \quad (4.6)$$

CrL^{2+} koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ise (4.7) tepkimesinin göz önüne alınmasıyla düzenlenen (4.8) eşitliğinde, (4.6) eşitliğinden bulunan K_1 ile daha önce (Ek 3)' de açıklanan yöntemler ile saptanan asidik ligant ayrışma sabiti olan K_{HL} değerinin yerine konulmasıyla hesaplanır.



$$K_{f1} = \frac{[\text{CrL}^{2+}]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{L}^-]} = \frac{K_1}{K_{\text{HL}}} \quad (4.8)$$

Böylece HL türündeki tüm ligantlarda, belli ligant ve Cr(III) derişimi için her "m" ve pH değeri için K_{f1} değerleri hesaplanır. Aynı işlem diğer derişimler için de tekrar edildiğinde, K_{f1} için bulunan sonuçların istatistiksel ortalaması alınır.

Ek 4.2. CrL^{2+} Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi :

1:1 mol oranı için CrL^{2+} koordinasyon iyonunun katıldığı hidroliz denge tepkimesi (4.9) ile gösterildiğinde;



$$K_{h1} = \frac{[\text{CrL}(\text{OH})^+][\text{H}^+]}{[\text{CrL}^{2+}]} \quad (4.10)$$

(4.9) tepkimesi için kütle (4.11) ve proton (4.12) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}^{2+}] + [\text{CrL}(\text{OH})^+] = T_L \quad (4.11)$$

$$m.T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+] = [\text{CrL}(\text{OH})^+] \quad (4.12)$$

(4.10) hidroliz denge sabiti eşitliğindeki terimler (4.11), (4.12) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlendiğinde, K_{h1} denge sabiti (4.13) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_{h1} = \frac{(m.T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+]).[\text{H}^+]}{(T_{\text{Cr}}(1-m) - [\text{H}^+])} \quad (4.13)$$

Ek 4.3. 1:2 Mol Oranında Cr(III) ve HL Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri:

1:2 mol oranında Cr(III) iyonu ile HL ligantı arasındaki denge tepkimesi (4.14) ile gösterildiğinde;



$$K_2 = \frac{[\text{CrL}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}^{3+}][\text{HL}]^2} \quad (4.15)$$

Cr(III) ve HL ligantı için kütle (4.16), (4.17) ve proton (4.18) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{\text{Cr}} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrL}_2^+] \quad (4.16)$$

$$T_{\text{L}} = [\text{HL}] + [\text{CrL}_2^+] \quad (4.17)$$

$$m \cdot T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+] = 2[\text{CrL}_2^+] \quad (4.18)$$

(4.15) denge sabiti eşitliğindeki terimler (4.16)-(4.18) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlenerek K_2 denge sabiti (4.19) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_2 = \frac{4 \cdot (m \cdot T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+]) \cdot [\text{H}^+]^2}{(T_{\text{Cr}}(2-m) - [\text{H}^+]) \cdot (T_{\text{Cr}}(4-m) - [\text{H}^+])^2} \quad (4.19)$$

CrL_2^+ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ise (4.20) denge tepkimesinin göz önüne alınmasıyla düzenlenen (4.21) eşitliğinde, (4.19) eşitliğinden bulunan K_2 ile daha önce (Ek 3)' de açıklanan yöntemler ile saptanan asidik ligant ayrışma sabiti olan K_{HL} değerinin yerine konulmasıyla hesaplanır.



$$K_{f2} = \frac{[\text{CrL}_2^+]}{[\text{Cr}^{3+}] [\text{L}^-]^2} = \frac{K_2}{(K_{\text{HL}})^2} \quad (4.21)$$

Böylece HL türündeki tüm ligantlarda, belli ligant ve Cr(III) derişimi için her "m" ve pH değeri için K_{f2} değerleri hesaplanır. Aynı işlem diğer derişimler için de tekrar edildiğinde, K_{f2} için bulunan sonuçların istatistiksel ortalaması alınır.

Ek 4.4. CrL_2^+ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi :

1:2 mol oranı için CrL_2^+ koordinasyon iyonunun katıldığı hidroliz denge tepkimesi (4.22) ile gösterildiğinde;



$$K_{h2} = \frac{[\text{CrL}_2(\text{OH})][\text{H}^+]}{[\text{CrL}_2^+]} \quad (4.23)$$

(4.22) tepkimesi için kütle (4.24) ve proton (4.25) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}_2^+] + [\text{CrL}_2(\text{OH})] = T_L / 2 \quad (4.24)$$

$$m \cdot T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+] = [\text{CrL}_2(\text{OH})] \quad (4.25)$$

(4.23) hidroliz denge sabiti eşitliğindeki terimler (4.24), (4.25) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlendiğinde, K_{h2} denge sabiti (4.26) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_{h2} = \frac{(m \cdot T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+]) \cdot [\text{H}^+]}{(T_{\text{Cr}} (2-m) - [\text{H}^+])} \quad (4.26)$$

Ek 4.5. 1:1 Mol Oranında Cr(III) ve H₂L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri:

H₂L türündeki ligantlar; 2,3-PDKA, 2,5-PDKA, 2,6-PDKA, 2,3-PzDKA, 2-H6-MP3-KA' dır. 1:1 mol oranında Cr(III) iyonu ile H₂L ligantı arasındaki denge tepkimesi (4.27) ile gösterildiğinde;



$$K_1 = \frac{[\text{CrL}^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{L}]} \quad (4.28)$$

Cr(III) ve H₂L ligantı için kütle (4.29), (4.30) ve proton (4.31) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}^+] + [\text{Cr}^{3+}] \quad (4.29)$$

$$T_{\text{L}} = [\text{CrL}^+] + [\text{H}_2\text{L}] \quad (4.30)$$

$$m.T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+] = 2[\text{CrL}^+] \quad (4.31)$$

(4.28) denge sabiti eşitliğindeki terimler (4.29)-(4.31) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlenerek K₁ denge sabiti (4.32) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_1 = \frac{2.(m.T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+]).[\text{H}^+]^2}{(T_{\text{Cr}}(2-m) - [\text{H}^+])^2} \quad (4.32)$$

CrL⁺ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ise (4.33) tepkimesinin göz önüne alınmasıyla düzenlenen (4.34) eşitliğinde, (4.32) eşitliğinden bulunan K₁ ile daha önce (Ek 3)' de açıklanan yöntemler ile saptanan asidik ligant ayrışma sabitleri olan K_{H₂L} ve K_{HL}⁻ değerlerinin yerine konulmasıyla hesaplanır.



$$K_{f1} = \frac{[CrL^+]}{[Cr^{3+}][L^{2-}]} = \frac{K_1}{K_{H2L} \cdot K_{HL}} \quad (4.34)$$

Böylece H₂L türündeki tüm ligantlarda, belli ligant ve Cr(III) derişimi için her "m" ve pH değeri için K_{f1} değerleri hesaplanır. Aynı işlem diğer derişimler için de tekrar edildiğinde, K_{f1} için bulunan sonuçların istatistiksel ortalaması alınır.

Ek 4.6. CrL⁺ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi :

1:1 mol oranı için CrL⁺ koordinasyon iyonunun katıldığı hidroliz denge tepkimesi (4.35) ile gösterildiğinde;



$$K_{h1} = \frac{[CrL(OH)] \cdot [H^+]}{[CrL^+]} \quad (4.36)$$

(5.36) tepkimesi için kütle (5.37) ve proton (5.38) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{Cr} = [CrL^+] + [CrL(OH)] = T_L \quad (4.37)$$

$$m \cdot T_{Cr} + [H^+] = [CrL(OH)] \quad (4.38)$$

(5.36) hidroliz denge sabiti eşitliğindeki terimler (5.37), (5.38) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlendiğinde, K_{h1} denge sabiti (5.39) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_{h1} = \frac{(m \cdot T_{Cr} + [H^+]) \cdot [H^+]}{(T_{Cr} (1-m) - [H^+])} \quad (4.39)$$

Ek 4.7. 1:2 Mol Oranında Cr(III) ve H₂L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri:

1:2 mol oranında Cr(III) iyonu ile H₂L ligantı arasındaki denge tepkimesi (4.40) ile gösterildiğinde;



$$K_2 = \frac{[\text{CrL}_2^-][\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{L}]^2} \quad (4.41)$$

Cr(III) ve H₂L ligantı için kütle (4.42), (4.43) ve proton (4.44) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}_2^-] + [\text{Cr}^{3+}] \quad (4.42)$$

$$T_{\text{L}} = 2.[\text{CrL}_2^-] + [\text{H}_2\text{L}] \quad (4.43)$$

$$m.T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+] = 3.[\text{CrL}_2^-] \quad (4.44)$$

(4.41) denge sabiti eşitliğindeki terimler (4.42)-(4.44) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlenerek K₂ denge sabiti (4.45) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_2 = \frac{9.(m.T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+]).[\text{H}^+]^4}{4.(T_{\text{Cr}}(3-m) - [\text{H}^+])^3} \quad (4.45)$$

CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ise (4.46) denge tepkimesinin göz önüne alınmasıyla düzenlenen (4.47) eşitliğinde, (4.45) eşitliğinden bulunan K₂ ile daha önce (Ek 3)' de açıklanan yöntemler ile saptanan asidik ligant ayrışma sabitleri olan K_{H₂L} ve K_{H_L⁻} değerlerinin yerine konulmasıyla hesaplanır.



$$K_{f2} = \frac{[\text{CrL}_2^-]}{[\text{Cr}^{3+}] [\text{L}^{2-}]^2} = \frac{K_2}{K_{\text{H}_2\text{L}}^2 \cdot K_{\text{HL}}^2} \quad (4.47)$$

Böylece H₂L türündeki tüm ligantlarda, belli ligant ve Cr(III) derişimi için her "m" ve pH değeri için K_{f2} değerleri hesaplanır. Aynı işlem diğer derişimler için de tekrar edildiğinde, K_{f2} için bulunan sonuçların istatistiksel ortalaması alınır.

Ek 4.8. CrL₂⁻ Koordinasyon İyonunun Yer Aldığı Hidroliz Denge Sabitinin Belirlenmesi :

1:2 mol oranı için CrL₂⁻ koordinasyon iyonunun katıldığı hidroliz denge tepkimesi (4.48) ile gösterildiğinde;



$$K_{h2} = \frac{[\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CrL}_2^-]} \quad (4.49)$$

(4.49) tepkimesi için kütle (4.50) ve proton (4.51) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}_2^-] + [\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}] = T_L/2 \quad (4.50)$$

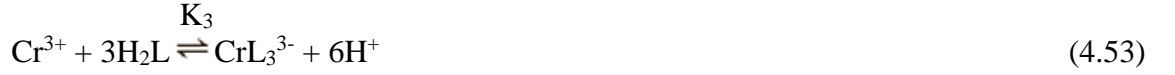
$$m \cdot T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+] = [\text{CrL}_2(\text{OH})^{2-}] \quad (4.51)$$

$$K_{h2} = \frac{(m \cdot T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+]) \cdot [\text{H}^+]}{(T_{\text{Cr}} (2-m) - [\text{H}^+])} \quad (4.52)$$

(4.49) hidroliz denge sabiti eşitliğindeki terimler (4.50), (4.51) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlendiğinde, K_{h2} denge sabiti (4.52) eşitliğinden hesaplanır.

Ek 4.9. 1:3 Mol Oranında Cr(III) ve H₂L Türündeki Ligantların Katıldığı Denge Tepkimelerinin Denge Sabitleri:

1:3 mol oranında Cr(III) iyonu ile H₂L ligantı arasındaki denge tepkimesi (4.53) ile gösterildiğinde;



$$K_3 = \frac{[\text{CrL}_3^{3-}][\text{H}^+]^6}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{L}]^3} \quad (4.54)$$

Cr(III) ve H₂L ligantı için kütle (4.55), (4.56) ve proton (4.57) eşitlikleri yazıldığında;

$$T_{\text{Cr}} = [\text{CrL}_3^{3-}] + [\text{Cr}^{3+}] \quad (4.55)$$

$$T_{\text{L}} = 3.[\text{CrL}_3^{3-}] + [\text{H}_2\text{L}] \quad (4.56)$$

$$m.T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+] = 4.[\text{CrL}_3^{3-}] \quad (4.57)$$

(4.54) denge sabiti eşitliğindeki terimler (4.55)-(4.57) eşitlikleri yardımıyla ölçülebilen büyüklükler cinsinden düzenlenerek K₃ denge sabiti (4.58) eşitliğinden hesaplanır.

$$K_3 = \frac{64.(m.T_{\text{Cr}} + [\text{H}^+]).[\text{H}^+]^6}{27.(T_{\text{Cr}}(4-m) - [\text{H}^+])^4} \quad (4.58)$$

CrL₃³⁻ koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti ise (4.59) denge tepkimesinin göz önüne alınmasıyla düzenlenen (4.60) eşitliğinde, (4.58) eşitliğinden bulunan K₃ ile daha önce (Ek 3)' de açıklanan yöntemler ile saptanan asidik ligant ayrışma sabitleri olan K_{H₂L} ve K_{HL⁻} değerlerinin yerine konulmasıyla hesaplanır.



$$K_{f3} = \frac{[CrL_3^{3-}]}{[Cr^{3+}][L^{2-}]^3} = \frac{K_3}{K_{H2L}^3 \cdot K_{HL}^3} \quad (4.60)$$

Böylece H₂L türündeki tüm ligantlarda, belli ligant ve Cr(III) derişimi için her "m" ve pH değeri için K_{f3} değerleri hesaplanır. Aynı işlem diğer derişimler için de tekrar edildiğinde, K_{f3} için bulunan sonuçların istatistiksel ortalaması alınır.

Ek 5 BEST Bilgisayar Programı

Potansiyometrik titrasyonların sonuçları; bu ligantların H⁺ ve Cr(III) komplekslerinin denge sabitlerini hesaplayan ve iyileştiren, gözlemlenen ve hesaplanan arasındaki fit (fit)'in standart sapmasını sağlayan bilgisayar programı BEST kullanılarak değerlendirilmiştir. Potansiyometrik titrasyonlarla elde edilen pH değerleri en az dört titrasyon içeren verilerin matematiksel analizi yapılmış ve BEST programından elde edilen protonasyon ve oluşum sabitlerinin ortalamaları tablolar halinde gösterilmiştir.

Kararlılık sabitlerin hesaplanmasında bilgisayar programlarının kullanılmaya başlanması 1960' lı yıllara rastlamaktadır. Kararlılık sabitlerinin tayininde ilk kullanılan bilgisayar programı McMasters ve Schaap tarafından geliştirilmiştir (1958). Polagrafik verilerin değerlendirilmesinde kullanılan bu programın temeli küçük kareler metoduna dayanmaktadır. Bu metot Rydberg ve Sullivan tarafından geliştirilmiş ve potansiyometrik titrasyon verilerinden kararlılık sabitlerinin hesaplanması için kullanılmıştır.

Günümüzde kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar geliştirilmektedir. Programlar ancak bazı detaylar yönünden farklıdır. Bu programlar arasında potansiyometrik verilerden kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında en fazla kullanılan Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programıdır (1988).

Potansiyometrik titrasyon verilerinden denge sabitlerinin hesaplanmasını sağlayan bu programın algoritması kütle denkliklerinin hesabına dayanmaktadır ve kütle denkliği (5.1) eşitliği ile edilebilir.

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{kj}} \quad (5.1)$$

Varolan türler içinde i bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade eden bu eşitlikte e_{ij} stokiyometri katsayısını, β_j toplam denge sabitini, $[C_k]$ ise denge sabiti ifadesinde yer alan türlerin derişimini ifade etmektedir. Bu eşitlik kullanılarak, ML_3 türünde kompleks oluşturan bir sistem için kütle denklikleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$H_t = [H] + \beta_1^H[H][L] + 2 \beta_2^H[H]^2[L] \quad (5.2)$$

$$L_t = [L] + \beta_1^H[H][L] + \beta_2^H[H]^2[L] + \beta_1[L][M] + 2\beta_2[L]^2[M] + 3\beta_3[L]^3[M] \quad (5.3)$$

$$L_t = [L] + \beta_1[L][M] + \beta_2[L]^2[M] + \beta_3[L]^3[M] \quad (5.4)$$

Bu eşitliklerde H protonu, L ligantı, M ise metali ifade etmektedir.

Bu kütle denkliklerinden faydalanılarak denge sabiti değerlerinin BEST' te hesaplanması aşağıdaki şekilde olmaktadır.

- I. Bilinen ve tahmin edilen toplam denge sabiti ifadeleri (β_1) ve kütle denklikleri kullanılarak titrasyonunun her bir noktası için pH hesaplanır.
- II. Hesaplanan pH' lar ile gözlenen pH'lar arasındaki sapmaların ağırlıklı karelerinin toplamı hesaplanır. Bunun için (5.5) eşitliği kullanılır.

$$U = \sum w(p[H]_{gözlenen} - p[H]_{hesaplanan})^2 \quad (5.5)$$

Burada w hesaplamada pH profilinin eğim bölgelerindeki daha az doğru olan pH değerlerinin etkisini azaltmak için kullanılan ağırlık faktörüdür ve (5.6) eşitliği ile ifade edilebilir.

$$w = 1 / (p[H]_{i+1} - p[H]_{i-1})^2 \quad (5.6)$$

Sigma fit minimize edilinceye kadar bilinmeyen denge sabiti ifadelerinin yerine yeni değerler yazılarak hesaplamalar tekrarlanır. pH'daki standart sapmayı ifade eden sigma fit (5.7) eşitliği ile ifade edilir.

$$\sigma_{fit} = (U / N)^{1/2} \quad (5.7)$$

Burada N ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (5.8)$$

Bu hesaplamalar sonucunda sigma fit'in minimum olduğu kararlılık sabiti değeri sonuç olarak verilir.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğçe Özkan
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 15.05.1992
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Orhaneli Türkan-Sait Yılmaz Anadolu Lisesi, Bursa, 2010

Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Bursa, 2014

Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2015-

İletişim (e-posta) : tugcee.eroll@gmail.com

Yayınları :

Özkan T., Aksoy M.S. 2017. Nikotinik asit ve Türevlerinin Krom(III) İyonu İle Oluşturduğu Kompleksler. VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, 18-21 Mayıs 2017, P58, Burdur.

Özkan T., Aksoy M.S. 2017. Karışık Liganlı Ni(II)-5,5-Dietilbarbiturat komplekslerinin sentezi. VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, 18-21 Mayıs 2017, P57, Burdur.

Aksoy M. S., Özkan T. 2015. Krom(III)'ün 2-aminobenzotiazol, 6-aminobenzotiazolve 2-hidrazinobenzotiazol ile Oluşturduğu Kompleksler. V.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin Üniversitesi, 22-25 Nisan 2015, P063, Mersin.