

T.C.  
KONYA ÜNİVERSİTESİ  
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK  
ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM DALI  
KİMYA EĞİTİMİ BİLİM DALI

3-DİMETİLAMİNO-1-(2-PRİDİL)-2-PROPEN-1-ON  
TİYOSEMİKARBAZON VE TÜREVLERİNİN AĞIR  
METAL KOMPLEKSLERİNE AİT TERMODİNAMİK  
PARAMETRELERİNİN TAYİNİ

DİDEM YALÇIN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN  
Prof. Dr. Tefik ATALAY

Konya-2012



### BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Didem YALÇIN
	Numarası	095202021006
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	3-Dimetilamino-1-(2-piridil)-2-Propen-1-on Tiyosemikarbazon ve Türevlerinin Ağır Metal Komplekslerine Ait Termodinamik Parametrelerinin Tayini

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Didem YALÇIN



## YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	Didem YALÇIN
	Numarası	095202021006
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tez Danışmanı	Prof. Dr. Tevfik ATALAY
Tezin Adı	3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on Tiyosemikarbazon ve Türevlerinin Ağır Metal Komplekslerine Ait Termodinamik Parametrelerinin Tayini	

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan hazırlanan "3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on Tiyosemikarbazon ve Türevlerinin Ağır Metal Komplekslerine Ait Termodinamik Parametrelerinin Tayini" başlıklı bu çalışma 24/05/2012 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı

Danışman ve Üyeler

İmza

Prof. Dr. Tevfik ATALAY

Danışman

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Üye

Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCI

Üye

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Tevfik ATALAY danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçiminde, tezin hazırlanmasında ve çalışmamın tamamlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tavsiyeleriyle beni yönlendiren ve yetiştiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Tevfik ATALAY'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneyleerin yürütülmesinde ve geliştirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm, tezin yazım aşamasında da tavsiyelerinden faydalandığım değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCI'ye saygılarımı sunarım. Yüksek lisansım boyunca, gerek maddi, gerekse manevi konularda her zaman yanımda olan, bana destek veren, çalışmalarım süresince benden her türlü anlayış ve ilgiyi esirgemeyen, bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatıyla her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e de sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, S.Ü. A.K. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ahmet COŞKUN'a, Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN'a, Dr. Erdal KOCABAŞ'a, Dr. Ahmet Özgür Saf'a ve Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarım ve yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, bana sonuna kadar inanan, teşvik eden, sabırla destekleyen, maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak beni büyütüp yetiştiren ve bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan çok değerli annem ve babama en içten sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca desteğini hep yanımda hissettiğim değerli ağabeyime ve sevgili yeğenlerim Aybüke Rana ve Aybars Tuğrul'a çok teşekkür ederim.

**Didem YALÇIN**

**Konya-2012**



Öğrencinin

Adı Soyadı	Didem YALÇIN
Numarası	095202021006
Ana Bilim / Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
Tez Danışmanı	Prof. Dr. Tevfik ATALAY
Tezin Adı	3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on Tiyosemikarbazon v Türevlerinin Ağır Metal Komplekslerine Ait Termodinami Parametrelerinin Tayini

### ÖZET

Bu çalışmada 3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on Tiyosemikarbazon ve N(4)-substitüe türevlerinin metal komplekslerinin dayanıklılık sabitleri, farklı sıcaklıklar için spektrofotometrik olarak tayin edildi. Bu komplekslere ait termodinamik dayanıklılık sabitleri ve termodinamik parametreler ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$ ) hesaplandı. Ayrıca, ligandlara ait protonasyon sabitleri de tayin edildi. Protonasyon sabiti hesaplamaları pH=1-7, pH=7-14 aralığında yapıldı.

Birinci ligand, 3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on tiyosemikarbazon (DAPPT) ilk kez sentezlendi. 3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on tiyosemikarbazonun, Ni(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin dayanıklılık sabiti, DMF ortamında, sabit iyonik şiddette (0.2 M KNO<sub>3</sub>) ve farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40 °C) spektrofotometrik metotla tayin edildi. Bu liganda ait protonasyon sabitleri de spektrofotometrik olarak bulundu.

İkinci ligand, 3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on-metil tiyosemikarbazon (DAPPMT) ilk kez sentezlendi. Ni(II) iyonunun bu ligandla etkileşmesi DMF ortamında, sabit iyonik şiddette (0.2 M KNO<sub>3</sub>) ve farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40 °C) spektrofotometrik metotla incelendi ve kompleksin dayanıklılık sabiti tayin edildi. Bu liganda ait protonasyon sabitleri de spektrofotometrik olarak bulundu.

Üçüncü ligand, 3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on-etil tiyosemikarbazon (DAPPET) da ilk kez sentezlendi. Bu ligandın Ni(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin dayanıklılık sabiti, DMF ortamında, sabit iyonik şiddette (0.2 M KNO<sub>3</sub>) ve farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40 °C) spektrofotometrik metotla tayin edildi. Bu liganda ait protonasyon sabitleri de spektrofotometrik olarak bulundu.

Her bir metal-ligand sistemi için, stokiyometrik oran 1:2 olarak bulundu. Her bir sıcaklıkta termodinamik dayanıklılık sabiti belirlendi. Termodinamik parametreler, 1/T 'ye karşı  $\ln K^0$  grafiğinden hesaplandı. Bu kompleksler için kararlılık sırası DAPPMT-Ni > DAPPET-Ni > DAPPT-Ni şeklinde bulundu.

**Anahtar kelimeler:** tiyosemikarbazon, spektrofotometre, termodinamik, kararlılık sabiti, protonasyon sabiti.



Öğrencinin

Adı Soyadı	DİDEM YALÇIN		
Numarası	095202021006		
Ana Bilim / Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi		
Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktora	<input type="checkbox"/>
Tez Danışmanı	Prof. Dr. Tevfik ATALAY		
Tezin İngilizce Adı	Determination of Thermodynamic Parameters of Heavy Metal Complexes of 3-Dimethylamino-1-(2-pyridyl)-2-Propen-1-one Thiosemicarbazone and its Derivatives.		

### SUMMARY

In this present study, stability constant of 3-Dimethylamino-1-(2-pyridyl)-2-Propen-1-one Thiosemicarbazone and its N(4)-substitue derivatives complexes were determined at stable ionic strength and at different temperatures using a spectrophotometric method. From these constants, the thermodynamic stability constants and thermodynamic parameters of complexes ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$ ) were calculated. Additionally, protonation constants of the ligands were examined using UV-vis spectrophotometric technique. protonation constant ( $pK^H$ ) calculations were done at pH=1-7, pH=7-14 regions.

First ligand, 3-Dimethylamino-1-(2-pyridyl)-2-Propen-1-one thiosemicarbazone (DAPPT), was synthesized for the first time. The stability of Ni(II) complexes of 3-Dimethylamino-1-(2-pyridyl)-2-Propen-1-one Thiosemicarbazone have been determined using spectrophotometric method in DMF at stable ionic strength (0.2 M  $KNO_3$ ) and at different temperatures (25, 30, 35, 40 °C). Protonation constants of this ligand were examined using UV-vis spectrophotometric technique.

Second ligand, 3-Dimethylamino-1-(2-pyridyl)-2-Propen-1-one-methyl thiosemicarbazone (DAPPMT), was synthesized for the first time. The stability constants of this ligand with Ni(II) have been determined using spectrophotometric method in DMF at stable ionic strength (0.2 M  $KNO_3$ ) and at different temperatures (25, 30, 35, 40 °C). Protonation constants of this ligand were examined using UV-vis spectrophotometric technique.

Third ligand, 3-Dimethylamino-1-(2-pyridyl)-2-Propen-1-one-ethyl thiosemicarbazone (DAPPET), was synthesized for the first time, too. The stability constants of this ligand with Ni(II) have been determined using spectrophotometric method in DMF at stable ionic strength (0.2 M  $KNO_3$ ). and at different temperatures. (25, 30, 35, 40 °C). Protonation constants of this ligand were examined using UV-vis spectrophotometric technique.

For each metal-ligand system at each temperature, thermodynamic stability constants was obtained. Thermodynamic parameters of complexes were evaluated from plots  $\ln K^0$  versus  $1/T$ .

**Keywords:** thiosemicarbazone, spectrophotometry, thermodynamic, stability constant, protonation constant.

## İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK SAYFASI	ii
YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
TABLoların LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tiyosemikarbazon	2
1.1.1. Tiyosemikarbazonların Tanımı	2
1.1.2. Tiyosemikarbazonların Eldesi	3
1.1.3. Tiyosemikarbazonların Kimyasal Özellikleri	4
1.1.4. Tiyosemikarbazonların Stereokimyaları	6
1.1.5. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Önemi	7
1.1.6. Tiyosemikarbazonların Uygulama Alanları	9
1.1.6.1. Spektrofotometrik Uygulamaları	9
1.1.6.2. İndikatör Olarak Kullanılmaları	9
1.1.6.3. Gravimetrik Reaktif Olarak Kullanılmaları	10
1.1.6.4. Potansiyometrik Çalışmaları	10
1.1.6.5. Kinetik Uygulamaları	11
1.2. Kimyasal Denge	12
1.2.1. Kimyasal Denge Türleri	12
1.2.1.1. Kompleks Oluşum Denge Sabitleri	13
1.2.1.2. Protonasyon ve İyonlaşma Denge Sabitleri	24
1.3. Denge Sabitlerinin Belirlenmesi	26
1.3.1. Termodinamik Denge Sabitinin Belirlenmesi	26
1.3.1.1. Spektroskopik Metot	29
1.3.1.2. Voltametrik Metot	37

1.3.2. Protonasyon Sabitinin Belirlenmesi	39
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b>	<b>43</b>
<b>3. MATERYAL ve METOT</b>	<b>49</b>
3.1. Kullanılan Cihazlar	49
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	49
3.3. Ligandların Sentezi	51
3.4. Komplekslerin Stokiyometrilere Belirlenmesi	54
3.5. Komplekslerin Kararlılık Sabitleri, Protonasyon Sabitleri ve Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi	55
3.5.1. DAPPT ile Yapılan Deneyler	55
3.5.2. DAPPMT ile Yapılan Deneyler	56
3.5.3. DAPPET ile Yapılan Deneyler	57
3.6. Araştırma Sonuçları	58
3.6.1. DAPPT ile Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi	58
3.6.2. DAPPMT ile Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi	62
3.6.3. DAPPET ile Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi	66
<b>4. TARTIŞMA</b>	<b>70</b>
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER</b>	<b>75</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b>	<b>77</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>83</b>



## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil-1.1	Tiyosemikarbazonların metal iyonlarıyla koordinasyon türleri	2
Şekil-1.2	Tiyosemikarbazonların genel sentez reaksiyonu	3
Şekil-1.3	Tiyosemikarbazon türevleri	4
Şekil-1.4	N(4)-fenil- 4-benzoilpiridin tiyosemikarbazon	4
Şekil-1.5	Tiyosemikarbazon çözeltilerindeki tautomerik dengesi	5
Şekil-1.6	Tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürdünün alkillenmesi	6
Şekil-1.7	Kimyasal bir reaksiyonun dengeye ulaşması	12
Şekil-1.8	Endotermik bir reaksiyona ait enerji-reaksiyon koordinatı	27
Şekil-1.9	Ekzotermik bir reaksiyona ait enerji-reaksiyon koordinatı	27
Şekil-1.10	Mol oranı metoduna göre kompleks yapısının tayini	30
Şekil-1.11	Bir çözeltide 1:1 ve 2:1 oranında kompleksleşen ligand ve metal	31
Şekil-1.12	Optimum pH'ın belirlenmesi	32
Şekil-1.13	Optimum ligandın belirlenmesi	33
Şekil-1.14	Molar absorplama katsayısının bulunması	34
Şekil-1.15	$\ln K_c^0$ ile $1/T$ grafiği	37
Şekil-1.16	Örnek bir tiyosemikarbazon için iyonik türlerin dağılımı	41
Şekil-3.1	DAPPT ligandının sentezi	52
Şekil-3.2	DAPPMT ligandının sentezi	53
Şekil-3.3	DAPPET ligandının sentezi	54
Şekil-3.4	Ni-DAPPT kompleksinin spektrumu	58
Şekil-3.5	Ni-DAPPT kompleksinin stokiyometri grafiği	58
Şekil-3.6	Ni-DAPPT için metal konsantrasyonuna karşı absorbans grafiği	59
Şekil-3.7	Ni-DAPPT kompleksinin farklı sıcaklıklardaki spektrumu	59

Şekil-3.8	Ni-DAPPT kompleksi için $\ln K^0$ ile $1/T$ grafiği	60
Şekil-3.9	Ni-DAPPT kompleksinin farklı pH 'lardaki spektrumu	61
Şekil-3.10	Ni-DAPPMT kompleksinin spektrumu	62
Şekil-3.11	Ni-DAPPMT kompleksinin stokiyometri grafiği	62
Şekil-3.12	Ni-DAPPMT için metal konsantrasyonuna karşı absorbands grafiği	63
Şekil-3.13	Ni-DAPPMT kompleksinin farklı sıcaklıklardaki spektrumu	63
Şekil-3.14	Ni-DAPPMT kompleksi için $\ln K^0$ ile $1/T$ grafiği	64
Şekil-3.15	Ni-DAPPMT kompleksinin farklı pH 'lardaki spektrumu	65
Şekil-3.16	Ni-DAPPET kompleksinin spektrumu	66
Şekil-3.17	Ni-DAPPET kompleksinin stokiyometri grafiği	66
Şekil-3.18	Ni-DAPPET için metal konsantrasyonuna karşı absorbands grafiği	67
Şekil-3.19	Ni-DAPPET kompleksinin farklı sıcaklıklardaki spektrumu	67
Şekil-3.20	Ni-DAPPET kompleksi için $\ln K^0$ ile $1/T$ grafiği	68
Şekil-3.21	Ni-DAPPET kompleksinin farklı pH 'lardaki spektrumu	69

---

## TABLULARIN LİSTESİ

<b>Tablo-1.1</b>	İstemli değişmenin ölçütü	29
<b>Tablo-3.1</b>	Çalışmada kullanılan metal iyonları	50
<b>Tablo-3.2</b>	Britton Robinson tamponunu hazırlama çizelgesi	51
<b>Tablo-3.3</b>	Ni-DAPPT kompleksinin farklı sıcaklıklardaki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri	60
<b>Tablo-3.4</b>	DAPPT'a ait protonasyon sabitleri	61
<b>Tablo-3.5</b>	Ni-DAPPMT kompleksinin farklı sıcaklıklardaki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri	64
<b>Tablo-3.6</b>	DAPPMT'ye ait protonasyon sabitleri	65
<b>Tablo-3.7</b>	Ni-DAPPET kompleksinin farklı sıcaklıklardaki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri	68
<b>Tablo-3.8</b>	DAPPET'ye ait protonasyon sabitleri	69

## 1. GİRİŞ

Tiyosemikarbazonların geçiş metalleriyle verdikleri komplekslerine ait termodinamik parametreleri (kararlılık sabiti,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ ) tayini, bu komplekslerin kimyada geniş uygulama alanı bulmasına sebep olmuş, dolayısıyla oldukça önem kazanmışlardır. Bunların biyolojik aktiviteleri metal iyonlarıyla yaptıkları kararlı bileşiklerden ileri gelmektedir. Bu parametrelerin doğru olarak belirlenmesiyle kompleks hakkında yapısal ve biyolojik bilgiler sağlanmaktadır.

Tiyosemikarbazon-metal komplekslerinin oldukça sağlam yapılı olmasından dolayı birçok geçiş metali tayininde, tiyosemikarbazon türevleri kullanılmıştır. Özellikle fenil tiyosemikarbazonlar, metal iyonları için diğer tiyosemikarbazonlara göre daha duyarlıdır ve oluşturdukları kompleksler daha kolay ekstrakte edilebilme özelliğine sahiptirler.

Tiyosemikarbazonlar, metal iyonları için oldukça seçicidir. Bu ligandların metal kompleksleri çok sağlam yapıya sahip olduğundan, bu kompleksler analitik ve fizikokimyada geniş kullanım alanı bulmuş, ayrıca geçiş metallere spektrofotometrik tayinlerinde görsel indikatör ve gravimetrik reaktif olarak kullanılmışlardır. Potansiyometrik ve florimetrik uygulamalarda da bu ligandlardan faydalanılmıştır (Singh ve Garg, 1978: 619).

Tiyosemikarbazonlar metal iyonlarına kükürt ve azot üzerinden bağlanarak şelatlaştırıcı ajan olarak davranmaktadırlar (Rodriguez vd., 1981: 131). Koordinasyon bileşiklerinin analitik kimyada tiyosemikarbazon örneğinde olduğu gibi, kalitatif ve kantitatif olarak metal tayinlerinde kullanım alanları gün geçtikçe artmakta, bu konuda çeşitli metotlar geliştirilmektedir.

Koordinasyon bileşiklerinin biyokimyasal, yapısal vb. özelliklerinin yanı sıra bu komplekslerin elde edilmesine ait reaksiyonlar hakkında da bilgi edinmek gerekir. Kimyasal reaksiyonlarla ilgili tahminler daha çok termodinamik parametreler yardımı ile yapılır. Burada bir sistemin ilk ve son halini dikkate alarak, herhangi bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği ve gerçekleşirse değişimin hangi yönde olabileceği tahmin edilebilir.

## 1.1. Tiyosemikarbazon

### 1.1.1. Tiyosemikarbazonların Tanımı

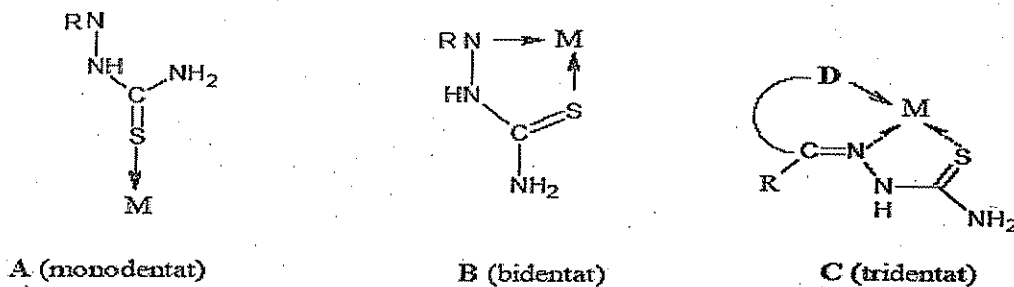
Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazidlerin uygun aldehit veya ketonlar ile kondenzasyonundan elde edilen bileşiklerin sınıfını oluştururlar.

Kondenzasyon için kullanılan aldehit veya ketonun cinsine bağlı olarak tiyosemikarbazonlar metal iyonları ile monodentat (tek dişli), bidentat (iki dişli) ve multidentat (çok dişli) şelatlar oluşturabilirler (Şekil 1.1).

Monodentat olarak: Tiyosemikarbazid molekülü trans yapısında iken komplekse giren ligand monodentat olarak davranır ve S atomu üzerinden koordinasyon gerçekleşir (Şekil-1.1A) (Tian vd., 2002: 1217).

Bidentat olarak: Tiyosemikarbazid molekülü cis yapıda ise koordinasyon kükürt atomu ve hidrazin azot atomu üzerinden gerçekleşir (Şekil-1.1B). Bu durum nötral moleküllerde olduğu gibi protonunu kaybetmiş monobazik özelliği taşıyan tiyosemikarbazonlar için de geçerlidir.

Tridentat olarak: Tiyosemikarbazonlar, karbonil-bileşiği ile gelen bir donör merkeze sahip olması durumunda tridentat ligand olarak (Şekil-1.1C) hareket ederler (West ve Liberta, 1993: 49; Pal ve Bhattacharya, 2002: 255). İlave koordinasyon, donör atomunun C=N atomlarına yakınlığı ile mümkündür.



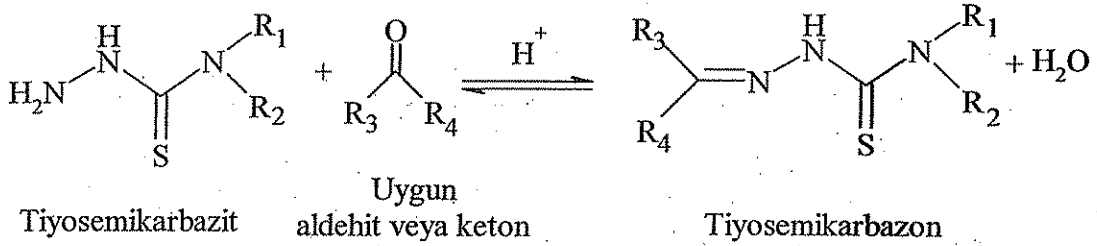
Şekil-1.1: Tiyosemikarbazonların metal iyonlarıyla koordinasyon türleri

Meydana gelen kompleksler renklidir ve bu özelliklerinden dolayı metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde kullanılır.

### 1.1.2. Tiyosemikarbazonların Eldesi

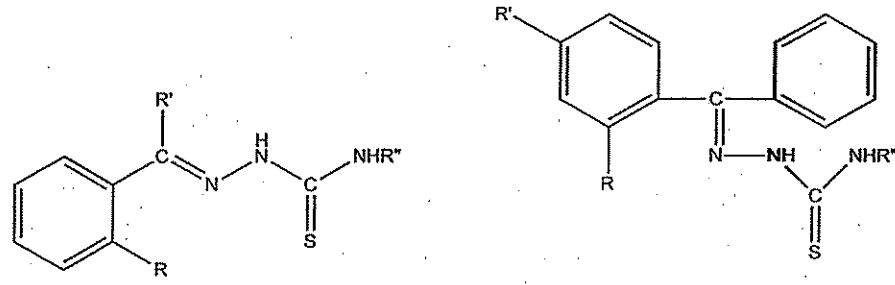
Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazidin alkollü çözeltilsinin, aldehit veya ketonun alkollü çözeltilsi ile, buzlu asetik asitli ortamda geri soğutucu altında karıştırılması ile elde edilir.

Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazitlerden daha zayıf bazdırlar. Bu bileşiklerin hidrolizi ile önce hidrazonlar meydana gelir (Singh ve Garg, 1978: 619). (Şekil-1.2).



Şekil-1.2: Tiyosemikarbazonların genel sentez reaksiyonu

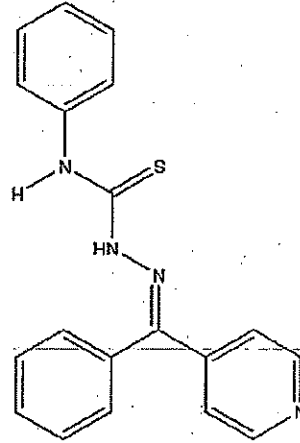
$\text{R}_1$  ve  $\text{R}_2$  ile gösterilen grupların her ikisi de H atomu olduğunda tiyosemikarbazit olup, bir hidrojen ve bir benzen halkası (4-fenil-3-tiyosemikarbazit) olabileceği de literatürdeki çalışmalardan görülmektedir (Şekil-1.3, Şekil-1.4).  $\text{R}_3$  ve  $\text{R}_4$  grupları ise sadece bir tanesi H atomu ve diğeri farklı bir grup olduğunda aldehit, her iki grubunda H atomu dışında gruplar bağlandığında ise ketondur. Görüldüğü gibi,  $\text{R}_3$  ve  $\text{R}_4$  grupları yapının aldehit veya keton olmasına göre değişkenlik gösterir.



R: H veya CH<sub>3</sub>  
 R': H veya OH  
 R'': H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> veya p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

R: H veya OH  
 R': H veya OCH<sub>3</sub>  
 R'': H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> veya p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Şekil-1.3: Tiyosemikarbazon türevleri

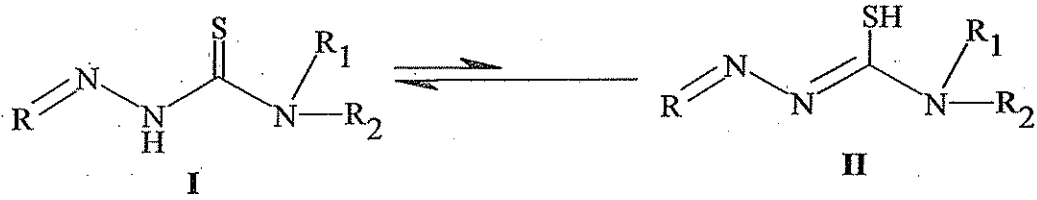


Şekil-1.4: N(4)-fenil- 4-benzoylpiridin tiyosemikarbazon

### 1.1.3. Tiyosemikarbazonların Kimyasal Özellikleri

Hidrazonlar hidrazinlerden daha zayıf baz oldukları gibi, tiyosemikarbazonlar da tiyosemikarbazidlerden daha zayıf bazlardır. Bu bileşiklerin hidrolizi ile hidrazonlar oluşur. Bu nedenle bu bileşiklerin reaksiyonlarının çoğu hidrazonların reaksiyonlarına benzerler. Tiyosemikarbazonların orta derecede indirgenmesi ile tiyosemikarbazitler meydana gelir. Bu bileşiklerin katalitik indirgenmesi ile oluşan hidrazidler, hidroliz olurlarsa hidrazinler meydana gelir.

Çözelti içerisinde tiyosemikarbazon, muhtemelen tion (I) ve tiyol (II) tautomerlerinin bir denge karışımından ibarettir (Şekil-1.5).



Şekil-1.5: Tiyosemikarbazon çözeltilerindeki tautomerik dengesi

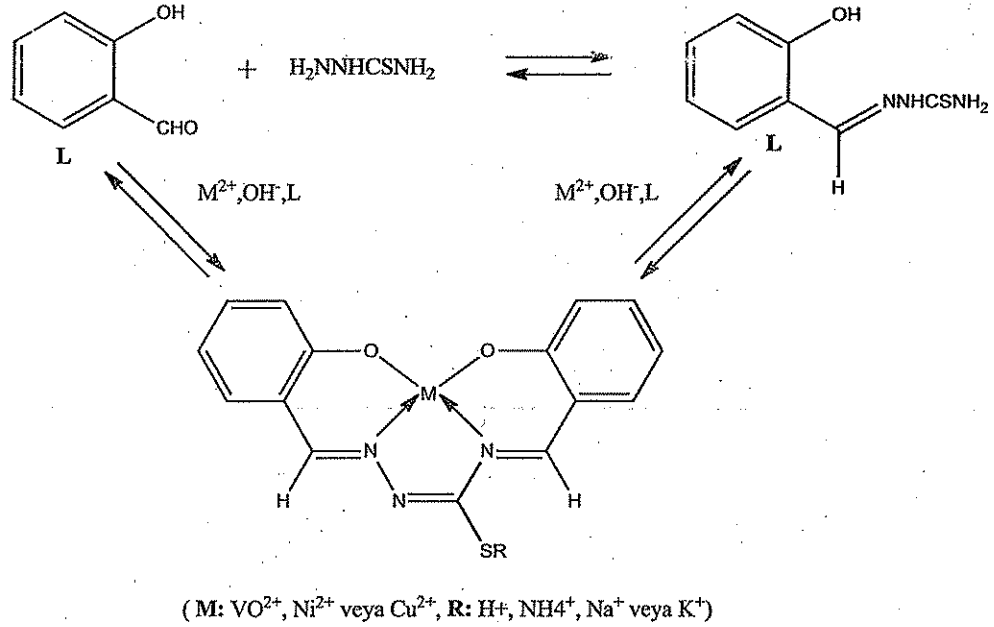
Tiyosemikarbazonlar, geçiş metallerinin iyonları ile yaptıkları komplekslerin pek çoğunda, metale hidrazinik azot atomu ve kükürt atomu üzerinden bağlandığından bidentat, pek azında ise yalnız kükürt veya oksijen atomu üzerinden bağlandığından ünidentat davranış gösterirler. Kodenzasyon için kullanılan aldehit veya ketonun cinsine bağlı olarak metal iyonları monodentat, bidentat veya multidentat kompleksler oluşturabilirler.

(I) Nötral iki dişli ligand olarak davranırken, (II) tiyol protonunun kaybindan dolayı tek yüklü iki dişli ligand olarak tanımlanır. Bundan dolayı hazırlama şartlarına, özellikle de pH'a bağlı olarak kompleks katyonik, nötral veya anyonik olabilir. Ancak metal tiyosemikarbazon komplekslerinin incelenmesi, ligandların büyük bir oranda (I) halinde metal iyonları ile kompleks verdiğini göstermiştir. (II) haliyle bağlandığını gösteren veri çok azdır. Bunlara ilave olarak ligandın her iki tautomerik halini ihtiva eden kompleksleri izole etmek mümkündür. Örneğin; 2-hidroksi-1,4-naftakinon-1-tiyosemikarbazonun  $\text{Co}^{2+}$  ile verdiği  $[\text{Co}(\text{HNQTSC})(\text{NQTSC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , HNQTSC (monoanyonik tion şekli) ve NQTSC (dianyonik tiyol şekli) formülündeki nötral şelat yapı elde edilmiştir. Bu şelatda ligandın her iki tautomerisi de yer almaktadır. Bu tip karışık ligand tautomerik komplekslerin oluşumu merkez metal iyonunun kompleks oluşumuyla birlikte yükseltgenmesiyle oluşmaktadır. Salisilaldehid tiyosemikarbazonun  $\text{Co}^{2+}$  komplekslerinde bu durum gözlenmiştir. Çünkü meydana gelen komplekslerin  $\text{Co}^{3+}$  'den dolayı diamagnetik olduğu bulunmuştur. Hâlbuki kompleksleşme reaksiyonlarına  $\text{Co}^{2+}$  tuzları ile başlanmıştır. SN donör merkezlerinin yakınında, ilave koordine edici fonksiyonel gruplar varsa, ligandların tridentat olarak davrandıkları görülür.

Tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürdünün alkillenmesi, terminal amin grubu üzerinden kompleksleşme meydana getirir Cu(II), Ni(II),



VO(IV) gibi birçok metal tuzunun varlığından bu ligandlar, terminal azot atomları üzerinden diğer bir aldehit veya keton ile koordinasyon yaparak quadrodentat (dört dişli) ligandları meydana getirirler. S, bu tür yapılarda koordinasyona girmemektedir (Şekil-1.6).



Şekil-1.6: Tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürdünün alkillenmesi

#### 1.1.4. Tiyosemikarbazonların Stereokimyası

Tiyosemikarbazon ligandların özellikle geçiş metal iyonları ile etkileşmeleri sonucunda alacakları haller, aslında ligand kısmında ilave bir koordinasyon merkezinin bulunmasına ve bu ligandın yüküne bağlıdır. Bu durum, tion-tiyol dengesi tarafından etkilenir. Örneğin benzaldehid tiyosemikarbazonun genellikle ortamın pH'sına bağlı olarak bidentat ligand şeklinde davrandığı gözlenmiştir [ML<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. (Burada M: Co(II), Ni(II), Cu(II) veya Fe(II)'yi; L: iyon kompleksleri ifade etmektedir. Halbuki Salisilaldehid tiyosemikarbazon, ML<sub>2</sub> tipinde bileşikler vererek tridentat olarak davrandığı gözlenmiştir. Burada kompleks tek spinli veya eşleşmiş spinli olabilir.

Yukarıdaki görüşlerin sonucu olarak tiyosemikarbazon komplekslerinde en çok karşılaşılan geometrik yapılar, oktahedral ve kare düzlemdir. Nadiren beş koordinasyonlu komplekslerle de karşılaşılır. Aseton tiyosemikarbazonun, Co(II), Fe(II) ve Ni(II) kompleksleri ve 2-asetilpridin tiyosemikarbazonun Fe(III) kompleksi, beş koordinasyonludur; bu beş koordinasyonlu komplekslerin bazıları, antimalarial ve antitümör aktifliğe sahip olduklarından bu sınıf komplekslerin sentezleri ve yapılarının incelenmesi için daha çok çaba gereklidir (Britzinger ve Titzmann, 1952: 345).

### 1.1.5. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Önemi

Tiyosemikarbazonlar ilk defa antitüberküloz aktiflikleri ile dikkat çekmişlerdir. 1946 yılında Domangk'ın, tiyosemikarbazonların antitüberküloz etkileri olduğunu bulmasından itibaren, bu bileşiklerle ilgili farmakolojik çalışmalar çok önem kazanmıştır ve bu bileşiklerin farmakolojideki uygulamaları ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle stereokimyaları farklı ligand ile metal iyonları arasında oluşan komplekslerden bahsetmektedir. Tiyosemikarbazonlar, tüberküloz, lepra, grip, çiçek hastalığı, romatizma ve tümörün bazılarına karşı iyi birer pestisitlerdir.

Tiyosemikarbazonların sahip olduğu bu özelliklerin yanı sıra 2002 yılında Du ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, her yıl yaklaşık 50.000 insanın ölümüne neden olan sıtma hastalığına karşı bu bileşiklerin etkili olduklarını göstermiş ve bu hastalığa karşı ilaç aktif maddesi olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Diğer taraftan, protein-DNA sistemlerinde çeşitli düzenleyici aşamalar için tiyosemikarbazonların etkili olabildikleri vurgulanmıştır (Kovala-Demertzi vd., 2001: 555). Bu türlü çalışmalar genellikle tiyosemikarbazonların yanı sıra bunların özellikle ağır metallerle verdikleri komplekslerin stereokimyaları üzerine olmuştur. Çünkü tiyosemikarbazonların aktifliklerinin, biyolojik sistemlerde eser miktarda bulunan metal iyonları ile şelat oluşturmalarından ileri geldiği düşünülmektedir (Singh ve Garg, 1978: 619; Mostafa vd., 2000: 470). Yapılan bazı çalışmalarda, oluşan tiyosemikarbazon kompleksinin, tiyosemikarbazona göre daha fazla biyolojik

aktiviteye sahip olduğu da belirlenmiştir (Chandra ve Kumar, 2004: 2825; Ferrari vd., 2001: 137). Bundan dolayı, tiyosemikarbazonların ağır metallerle verdikleri kompleksler, kimyacılar için de ilgi çekici bir alan olmuştur. Özellikle heterosiklik tiyosemikarbazonlar biyolojik aktivitelerinden dolayı büyük öneme sahiptirler. Bu nedenle, bu ligandların metal kompleksleri geniş bir kullanım alanı bulmuştur (West vd., 1997: 180).

p-Asetamido benzaldehit tiyosemikarbazon, isoniazid'e dayanıklı mikrobakteriyel enfeksiyonların tedavisinde antitüberkuloz ilaç olarak kullanılmıştır. 1954'de Kuhn ve Zilikon aynı tiyosemikarbazonun bakır komplekslerinin tüberkülozun kemoterapisinde kullanılabileceğini rapor etmişlerdir (Kanagaraj ve Rao, 1993: 383). Pandeya ve Dimmock (1993: 659) tiyosemikarbazonların antineoplastik ve antikonvulsant aktivitelerini, Salman vd.'de (1991: 55) 4-Asetil-pridin-4-substitute-3-tiyosemikarbazonun antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Vaccinia virus (v.v)'ye karşı isatin- $\beta$ - tiyosemikarbazonun genetik ve moleküler biyolojisi araştırılmıştır (Meis ve Condit, 1991: 442). Tiyosemikarbazonların Cu(II) komplekslerinin geniş bir biyolojik aktiviteye sahip oldukları ve çok etkili antiviral, antitümör, antiinflamator (iltihap giderici) ajanlar olduğu tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalarda 2-formilpridin tiyosemikarbazonun Cu(II) komplekslerinin RNA bağı DNA polimerazda yavaşlatma meydana getirerek RSV virüsünün yapısını değiştirdiği, Asetilpridin Cu(II)-tiyosemikarbazonun komplekslerinin de aktif antimalariya (sıtmayı önleyici) ajan olduğu ve kendiliğinden yerleştirilebilen tümörlere karşı bir numaralı antineoplastik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir (West vd., 1993: 49). Perin ve Stunzi de bu ligand ve türevlerinin antivirüs ajanı olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir (Reddy vd., 2000: 154). Virüslerin yapısındaki bakırı tutmalarıyla virüslerin çoğalmasını inhibe edebilmesinden dolayı tiyosemikarbazonlar farmakolojik madde olarak önerilmiştir (Labisal vd., 2000: 1255).

## 1.1.6. Tiyosemikarbazonların Uygulama Alanları

### 1.1.6.1. Spektrofotometrik Uygulamaları

Orta derecede asidik ortamdan, orta derecede bazik ortama uzanan aralıkta tiyosemikarbazonlar renkli metal kompleksleri meydana getirir. Bunlardan ancak bir kaç tanesi kuvvetli asidik ortamda metal iyonlarının tayininde kullanılır. 3-hidroksipikolinaldehid tiyosemikarbazon çok kuvvetli asidik ortamda metal tayininde kullanılır. Benzer şekilde pH 1,1 'de glioksal ditiyosemikarbazon Ag(I) ve Hg(III) ile reaksiyon verir. Bu komplekslerin ekstraksiyonu sadece hassaslığı artırmakla kalmaz, aynı zamanda metal iyonlarının tayininde yardımcı olur. Dipiridildiglioksal ditiyosemikarbazon pH = 5,2'de Ni(II) ve Co(II) ile tepkime vermesine karşılık kloroform fazına sadece Ni(II) kompleksi ekstrakte olur. Her iki metalin bir arada olduğu karışımlar bu şekilde analiz edilebilir. Cu(II) yanında bulunan Bi(III) biasetil monoksim tiyosemikarbazon kullanılarak tayin edilmiştir. Bunun için Bi(III)'ün kompleksi izobütil metil keton fazına ekstrakte edilir. Sikloheksan1,2-dion ditiyosemikarbazon bazik ortamda, alkali tartarat ve EDTA ortamında Cu(II) tayini için kullanılmıştır. Aldehit grubuna orta durumunda OH grupları bulunduran tiyosemikarbazonların genellikle renkli reaksiyonlar verdiği gözlenmiştir. Tiyosemikarbazonlar bakır için oldukça seçici ve hassastırlar.

### 1.1.6.2. İndikatör Olarak Kullanılmaları

En çok bilinen uygulaması, metalin EDTA çözeltisine karşı direkt titrasyonunda tiyosemikarbazonların indikatör olarak kullanılmasıdır. Fenantrakinon monotiyosemikarbazon pirinç (bakır-çinko) ve tunç (bakır-kalay) da bulunan bakırı ve monel çeliğindeki nikeli tayin etmekte kullanılır. Titrant olarak Zn çözeltisi ve indikatör olarak 1,2-naftakinon-2-tiyosemikarbazon-4-sülfonik asit kullanılarak Al-EDTA ile geri titrasyon metodu ile tayin edilir. Alüminyum ve bakır bulunan bir numune EDTA ile titre edilir. Sonra ortama NaF ilave edilerek oluşan Al-EDTA

kompleksi parçalanır. Açığa çıkan EDTA, Zn ile geri titre edilir. Böylece Al ve Cu birlikte tayin edilmiş olur.

### 1.1.6.3. Gravimetrik Reaktif Olarak Kullanılmaları

Tiyosemikarbazonların çok az bir kısmı metal iyonlarının gravimetrik tayininde kullanılır, p-etil-sülfonil benzaldehid tiyosemikarbazonun % 0,1'lik etanoldeki çözeltisi, 2.5 M'dan daha az asidik ortamda  $Hg^{2+}$ 'nın gravimetrik tayini için kullanılır. Bu, sarı bir çökelek verir ki bu çökelek 1 M'lık HCl asitte yıkanır ve 110-120 °C 'de kurutulur. Bu reaktif Pd(II)'nin tayini için de kullanılır. 5M'lık HCl asit ortamında turuncu sarı bir çökelek oluşur. %1'lik HCl asit ve su ile yıkanarak 110-120 °C'de kurutulur. Salisilaldehid tiyosemikarbazon, kadmiyum nitrat veya sülfat çözeltisinden sarı Cd ( $C_8H_8ON_3S$ )<sub>2</sub> (% 22.4 Cd ihtiva eder) kristallerini çöktürmekte kullanılmıştır. Bu metod klorür, florür ve okzalat ihtiva eden çözeltilerde uygulanamaz. 2,4-Dihidroksibenzaldehid tiyosemikarbazon kadmiyum ve nikelin tayini için kullanılır. pH 6.5-8.5 arasında ise sadece Cd tayininde kullanılır. Ni tayininde 5 den 6.5 ' e kadar olan pH aralığında yeşil ( $C_8H_8N_3O_2S$ )Ni.6H<sub>2</sub>O kompleksi çöker. Palladyum için 2-furaldehid tiyosemikarbazon pH 2-6 aralığında gravimetrik reaktif olarak kullanılmıştır. Meydana gelen turuncu renkli çökelek %10 luk sulu etanol ile yıkanır ve 60-120 ° C kurutulur. pH 3 ile 5 arasında palladyumun gravimetrik tayini için 2-furaldehid-4-fenil-3-tiyosemikarbazonun % 2'lik etanol çözeltisi de kullanılmıştır.

### 1.1.6.4. Potansiyometrik Çalışmaları

2-hidroksi-1-naftaldehid-4-fenil-3-tiyosemikarbazonun  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $Vo^{2+}$  kompleksleri, pH titrasyonu yönünden incelenmiştir. Proton-ligand kararlılık sabiti  $1.43 \times 10^{10}$  dur. Bu dört metal 1:2 kompleksleri oluşturur, kararlılık sabitleri sırası ( $Vo^{2+} > Cu^{2+}$ ) ( $Co^{2+} > Ni^{2+}$ ) şeklindedir. Salisilaldehid-4-fenil-3-tiyosemikarbazonun % 50 sulu dioxan içinde 0.1 iyonik şiddet ve 25°de

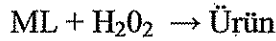
kompleksleşmesi Potansiyometrik olarak incelenmiştir. Proton-ligand kararlılık sabiti  $7.94 \times 10^9$  olduğu gözlenmiştir.

Buna benzer çalışmalar su-dioxan (1:3) içinde  $40^\circ\text{C}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  nın 2-hidroksi-5-metil asetofenon tiyosemikarbazon kompleksleri ile yapıldı. Kararlılık sabitlerinin sırası  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$  olduğu gözlenmiştir.

#### 1.1.6.5. Kinetik Uygulamaları

Tiyosemikarbazonlar, kinetik metotlarla metal tayininde büyük bir kullanım alanına sahiptir. Bu ligandların kinetik metotlarda dört kullanım şekli vardır. Bunlar;

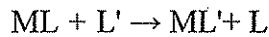
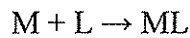
1-Ligandın hidrojen peroksitle yükseltgenmesini metalin katalizlemesinden yararlanarak, metalin tayin edilmesi.



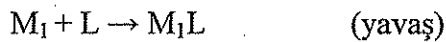
2-Normal bir stokiyometrik reaksiyon ile, metal ve ligandın belirli stokiyometrik oranlarda kompleks oluşturması ile metalin tayin edilmesi.



3-Tiyosemikarbazon ligandlarından farklı iki ligandın metalle kompleksleşmede yer değiştirme reaksiyonundan yararlanarak metalin tayin edilmesi.



4-İki farklı metalin aynı liganda verdiği komplekslerin oluşum hızlarının farklı olmasından yararlanarak, iki metal aynı ortamda bir ayrıma gerek kalmadan metalin tayin edilmesi.

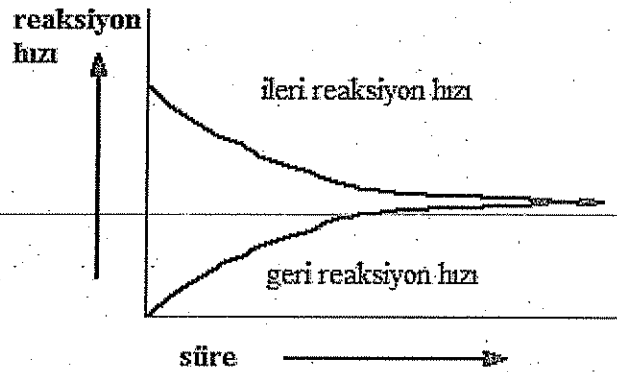


## 1.2. Kimyasal Denge

### 1.2.1. Kimyasal Denge Türleri

Tersinir reaksiyonlarda, ileri ve geri yöndeki reaksiyonların birbirini dengelemesi olarak tanımlanan kimyasal denge, yıllarca bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. İlk defa 1864-1874'te Guldberg-Waage tarafından yayınlanan bir seri makalede *kütlelerin etkisi kanunu* ifadesi ortaya atılarak kimyasal denge kantitatif bir temele dayandırılmıştır (F.S.C. Rosotti ve H. Rosotti, 1961: 295).

Tersinir reaksiyonlarda dengeye ulaşıldığında makroskopik olaylar durduğu halde, mikroskopik olaylar devam etmektedir. Yani denge olayı, gözlenebilir olayların bitmesi, gözlenemeyen olayların devam etmesi durumudur. (Şekil-1.7).



Şekil-1.7: Kimyasal bir reaksiyonun dengeye ulaşması

Bir sistemde dengeye ulaşıldığında, reaksiyona girenler ve ürünlerdeki türlerin oranı sabittir. Aslında ileri ve geriye doğru olan reaksiyonların hızları birbirine eşit olduğu anda denge kurulmuştur. Denge kurulduğu andaki sabite *denge sabiti* denir. Tek basamaklı bu reaksiyonun hızı şu şekilde verilebilir;



$$\text{Hız}_{\text{ileri}} = k a_A^a a_B^b \quad (1.2.2)$$

$$Hız_{geri} = k' a_C^c a_D^d \quad (1.2.3)$$

Denge anında iki hız birbirine eşit olacağı için, denge sabiti;

$$K_d = \frac{k}{k'} = \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \quad (1.2.4)$$

olur.

Denge sabitleri birkaç farklı şekilde ifade edilebilir. Bunlar, karışık metal-iyon kompleks kararlılık sabitleri, protonasyon ve iyonlaşma sabitleri, ayrışma (dissosiasyon) sabitleri, basamaklı ayrışma sabitleri, hidroliz sabitleri, yer değiştirme sabitleri, izomerleşme sabitleri, karışık ligand sabitleri şeklinde sayılabilir. Kullanılan denge sabitlerinin çok sayıda olması, bu konu ile ilgili araştırma sonuçları verilirken denge sabitlerinin hangi dengelere ait olduğunun açıkça belirtilmesi gerektiğini göstermektedir. Günümüz literatüründe sonuçlar verilirken en çok kullanılan ifadeler, zayıf asitler ve zayıf bazlar için iyonlaşma sabitleri ve protonasyon sabitleridir (Martell ve Calvin, 1952; Bates, 1973).

### 1.2.1.1. Kompleks Oluşum Denge Sabitleri

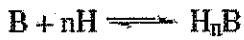
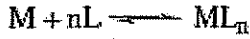
Dengelerin büyük ve çok önemli bir grubunu, bir metal iyonunun çözelti ortamındaki davranışlarını açıklayan kompleks oluşum reaksiyonları oluşturmaktadır.

Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon, *merkez atom* veya *merkez iyon* denir. Bunlar genellikle metal



atomu veya katyonlardır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde elektrostatik çekim kurallarına göre negatif yüklü bir iyon yer almaz. Merkezde daima metal atomu bulunur. Yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden, merkez atomları veya iyonları, Lewis asididirler.

Merkez atomuna bağlı olan nötral molekül veya anyonlara *ligand* denir. Ligandlara örnek olarak  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  gibi nötral moleküller;  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  gibi anyonlar verilebilir. Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü iyon yoktur. Ligand moleküllerinde merkez atoma bağlanan atoma *donör (elektron verici) atom* denir. Bu sözcüğün kullanılmasının nedeni ligandların Lewis bazı olarak elektron çifti verdiklerinin düşünülmesinden kaynaklanır (Skoog vd., 1996). Çok sayıda anyon ve moleküller aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi bir  $\sigma$  bağı oluşturmak üzere bir metal iyonuna elektron çifti vermek suretiyle Lewis bazı gibi davranırlar.



Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi, n tane L ligandının bir M merkez iyonuna katılması, n tane protonun B bazına bağlanmasına benzemektedir. Çeşitli  $\text{ML}_n$  kompleksleri arasında M'nin dağılımı veya  $\text{H}_n\text{B}$  asitleri arasında L'nin dağılımı, L veya H'nin denge konsantrasyonlarına bağlıdır.

Lewis bazı gibi davranıp metal iyonları ile kompleksleşen türler, Bronsted bazı gibi davranarak hidrojen iyonları ile birleştiğinden, metal ve ligand arasındaki kompleks oluşumu metal iyonları ile protonlar arasında bazik L türleri için bir yarışma şeklini alır. L'nin denge konsantrasyonunun ölçümünde bu durum kullanılabilir.

Ligandı merkez katyona bağlayan bağı karakteri kovalenttir. Kovalent bağ, bir elektron çiftinin merkez iyonu ile ligand tarafından ortaklaşa kullanılması sonucu ortaya çıkar. Paylaşılan her iki elektron da ligand tarafından verildiği için, meydana gelen bağ, koordine kovalent bağ, meydana gelen bileşik ise, koordinasyon bileşiği olarak adlandırılır. Maksimum ligand sayısı merkez iyonun koordinasyon sayısıdır. Elektron çifti, ligand tarafından sağlandığından, bir molekülün ligand gibi

davranabilmesi için en az bir çift paylaşılmamış elektron çiftine sahip olması gerekir. Bütün anyonlar bu koşulu sağlarlar ve ligand gibi hareket ederler. Ligand tarafından verilen elektronları kabul etme eğilimi ise katyondan katyona göre değişebilir. Bir katyonun en iyi elektron alıcısı olabilmesi için aşağıdaki özelliklerin tümünü sağlaması gerekir (Sorum ve ark. 1969);

- ✓ +2, +3, +4 gibi yüksek değeriğe sahip olmalıdır.
- ✓ Atom çapı küçük olmalıdır.
- ✓ d orbitalleri tam dolu olmamalıdır.

Katyonun değeriğinin büyük, atom çapının küçük olması, elektronların daha güçlü çekileceği anlamına gelir. d orbitallerinin tam dolu olmaması ise elektronların yerleşebileceği bir boşluğun var olması demektir. Bu durumda en iyi elektron kabul eden katyonlar, periyodik sistemdeki B grubu elementleridir. IA ve IIA grubunda bulunan katyonların atom çaplarının büyük ve yarı dolu orbitallerinin olmaması nedeniyle, bunlar zayıf elektron alıcısıdır. Bu nedenle, bu metallerin kompleks bileşiklerinin sayısı oldukça azdır.

Çözelti ortamında bulunan metal iyonlarının, ortamdaki iyonlar ya da elektron çifti verebilen çözücü molekülleri tarafından sarılması durumunda, metal iyonunun çözücü ya da diğer iyonlarla olan reaksiyonlarına *kompleks oluşum reaksiyonları* adı verilir. Bu metal iyonlarının sadece çözücü molekülleri tarafından sarılması, çözücü ortamında metal tuzlarından başka iyon ya da molekül olmadığı durumlarda gerçekleşir. Koordinasyon sayısına bağlı olarak metalin çözücü molekülleri ile sarılmasıyla oluşan kompleksler *solvo kompleks*, çözücü su olması durumunda oluşanlar ise *aqua kompleks* adını alır.



Aqua kompleks

Eğer çözelti, çözücü moleküllerinden başka, farklı ligandlar içeriyorsa metale bağlanmış olan çözücü molekülleri bu ligandlar ile yer değiştirir. Metale bağlanmış çözücü molekülleriyle, çözeltideki ligandların yer değiştirmesi sonucu oluşan

dengeye *kompleks oluşum dengesi*, bu dengenin denge sabitine ise *kompleks oluşum denge sabiti* ya da *kararlılık sabiti* adı verilir.

Bir asidin asitlik sabiti olan  $pK^H$ 'ın değeri, o asidin gücü hakkında nasıl bir fikir veriyorsa, kompleks kararlılık sabitleri de kompleksler hakkında önemli bilgiler verir. Örneğin dış küre kompleksleri (iyon çiftleri), elektrostatik kuvvetler aracılığıyla oluşurlar. Dış küre komplekslerinin kararlılık sabitleri, ortamın iyonik şiddetine ve iyonların yüküne bağlıdır. Dış küre assosiasyonuna bağlı bu değerler, iç küre assosiasyonlarının kuvvetini ölçmede kolaylık sağlar.

Kararlılık sabiti olan  $K^0$ 'ın;

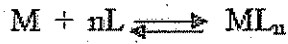
- $K^0 < 10^2$  durumunda zayıf bir assosiasyonun varlığı (büyük olasılıkla dış küre assosiasyonu)
- $K^0 \approx 10^5$  civarında olması, nispeten güçlü bir assosiasyonun varlığı (büyük olasılıkla iç küre assosiasyonu)
- $K^0 > 10^8$  durumunda güçlü bir assosiasyonun varlığı (büyük olasılıkla şelatlaşma) anlaşılır.

Yukarıda görüldüğü gibi şelatların kararlılık sabitleri komplekslerin kararlılık sabitlerinden çok daha büyüktür. Şelatlardaki bağlanma gücünün daha yüksek olmasının nedeni hem termodinamik hem de kinetik açıdan açıklanabilir. Birbirine yakın iki pozisyondan bağlama merkezine sahip iki dişli ligand ile birer bağlama merkezine sahip iki tek dişli ligand arasında termodinamik açıdan farklılıklar vardır. Şelat oluşturacak ligandın metal iyonunu ard arda bağlamasındaki entropi değişimi, tek dişli ligandların her birinin metal iyonunu bağlamasındaki entropi değişiminden daha düşüktür. Bu durum şelatlarda bir düzenin kurulduğuna işaret eder. Ligandın ilk bağlama merkezine iyona bağlanması, ligandın ikinci bağlama merkezini iyona yakınlaştırır. Bunun sonucunda ikinci merkez hızlı bir şekilde metal iyonunu kendisine bağlayabilir. Bu durum ise olayı kinetik açıdan açıklar.

Bir kompleksin kararlılığı, ortamın pH'sine ve metal iyonunun büyüklüğüne bağlıdır. Metal iyonları elektron alıcısı (elektrofil), ligand iyonları ise elektron vericisi (nükleofil) olarak hareket ederler. Nükleofil dişlerin proton bağlamış olması, ligandın elektron verme özelliğini zayıflatır. Bu durumda metal iyonunun ligand ile oluşturacağı bağın kuvveti nükleofil dişinin proton bağlamış veya bağlamamış

olmasına, yani ortamın pH'ına bağlıdır. Ligandın dış atomlarının serbest hale geçebilmesi için ortamın daha bazik karakterde olması gerekir. pH değeri arttıkça ligand dişlerinin elektron verme özelliği de artar. Çünkü ligand dişleri elektrofil olan metali daha çok kavrar ve dolayısıyla oluşan kompleks daha kararlı olur. Her kompleksin en kararlı halde bulunduğu belli bir pH değeri vardır. Metal iyonunun en serbest olduğu ve ligandın en büyük negatif yüke sahip olduğu pH değerinde oluşacak kompleks en kararlı komplekstir. Sıfırdan büyük olan toplam kararlılık sabiti, çözeltide kompleksin varlığının en büyük kanıtıdır (Bekaroğlu ve Tan, 1986: 357).

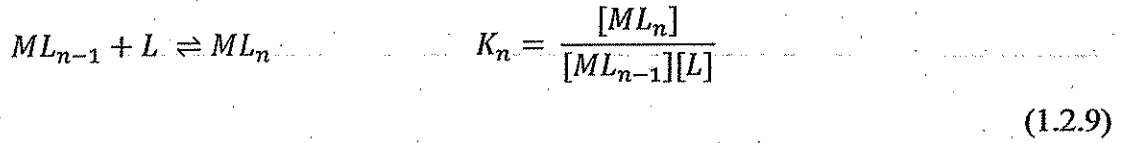
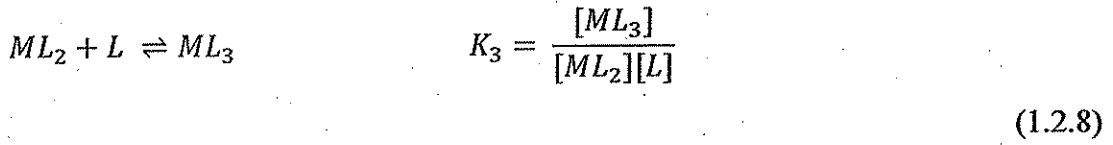
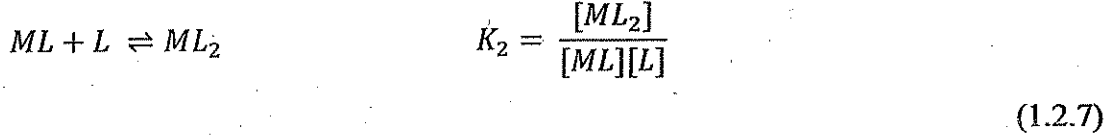
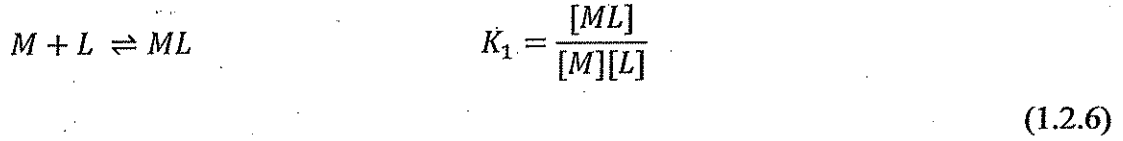
$ML_n$  türündeki bir kompleksin oluşum reaksiyonu;



şeklinde olup, stokiyometrik toplam kararlılık sabiti  $\beta_n$ ;

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (1.2.5)$$

ifadesi ile verilir.  $\beta_n$  dengesi,  $ML_n$  kompleks türünün bir basamakta oluştuğunu gösterir. Bir kompleks türünün basamaklar üzerinden oluştuğu düşünülür ve ara basamak kararlılık sabitleri  $K_n$  ile gösterilirse, her bir basamak için aşağıdaki dengeler yazılabilir (Crow, 1969: 159);

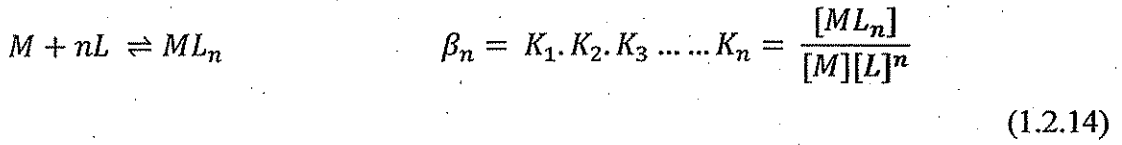
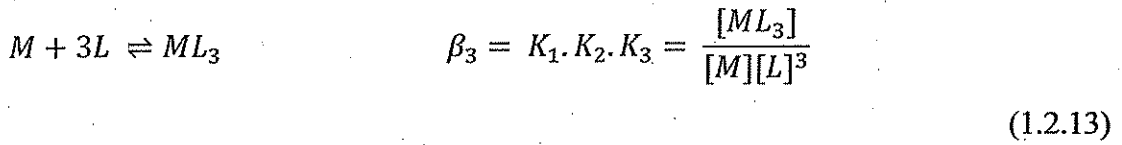
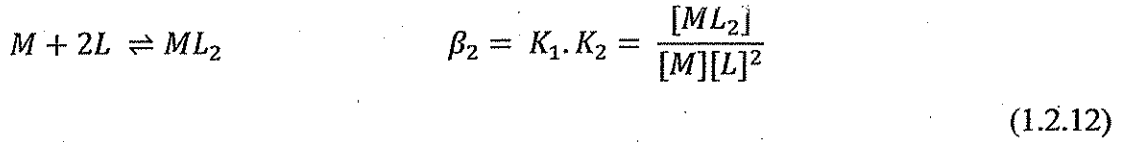
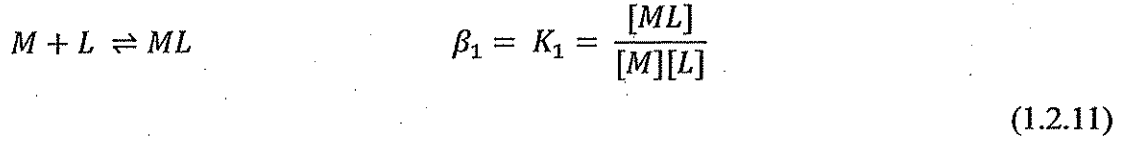


$K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$  değerlerinin her biri stokiyometrik ara basamak kararlılık sabitidir. Metalin koordinasyon sayısına ve ligandın cinsine bağlı olarak yazılan yukarıdaki ifade; metal, önce bir ligand ile koordine kovalent bağ oluşturmakta, daha sonra da ikinci ve üçüncü ligandları bağlamaktadır. İlk defa Niels Bjerrum tarafından önerilen bu şekildeki kompleks oluşum dengelerine *basamaklı kompleks oluşum dengeleri* adı verilir. Bu dengelerin denge sabitlerine ise *basamak kararlılık sabitleri* denir.

Toplam kompleks oluşum denge reaksiyonu, basamak denge reaksiyonlarının taraf tarafa toplanmasıyla elde edilir. Toplam kararlılık sabiti ( $\beta_n$ ) ile ara basamak kararlılık sabitleri arasındaki ilişki;

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \dots \dots K_n \quad (1.2.10)$$

şeklinde verilir.



ifadeleri yazılabilir (Crow, 1969).

$ML_n$  kompleksi için ara basamaklar cinsinden yazılan termodinamik denge sabiti  $K_n$ ;

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \cdot \frac{(f_{ML_n})}{(f_{ML_{n-1}} \cdot f_L)} \quad (1.2.15)$$

Termodinamik toplam kararlılık sabiti,  $\beta_n$ :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \frac{(f_{ML_n})}{(f_M) \cdot (f_L)^n} \quad (1.2.16)$$

eşitlikleriyle ifade edilir (Crow, 1969). Köşeli parantez içindeki terimler, söz konusu türlerin konsantrasyonunu,  $f$  terimleri ise söz konusu türlerin aktivite katsayılarını gösterir.

Denge sabitleri teorik olarak sadece sıcaklıkla değişen büyüklükler olmasına karşın konsantrasyona bağlı olarak da değişmektedir. Bunun nedeni çözültideki elektrostatik ve kimyasal etkileşmelerden dolayı türlerin etkin konsantrasyonlarının (aktivite), bizim hesapladığımız konsantrasyondan (analitik) farklı olmasıdır. İşte bu sebepten dolayı stokiyometrik ve termodinamik denge sabiti ifadeleri kullanılmaktadır.

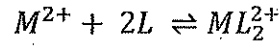
Belli bir sıcaklıkta oluşan dengelerin denge sabitleri, genellikle ya türlerin aktivite oranları ya da konsantrasyon oranları cinsinden verilir. Aktivite oranları cinsinden ifade edilen sabitler, *termodinamik denge sabiti* adını alır ve iyonik ortamdan bağımsızdır.

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.2.17)$$

Konsantrasyon oranları cinsinden ifade edilen sabitlere ise, *stokiyometrik veya konsantrasyon denge sabitleri* denir ve sadece özel bileşimdeki bir çözülti için geçerlidir.

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (1.2.18)$$

Kompleks birer  $ML_2$  stokiyometrisinde ise ,



kompleks dengesi için stokiyometrik denge sabiti; ,

$$K_c = \frac{[ML_2^{2+}]}{[M^{2+}][L]^2} \quad (1.2.19)$$

şeklinde olur. Burada, M metal iyonunu, L ligandı göstermektedir.

Termodinamik denge sabiti ise;

$$K^0 = \frac{a_{ML_2^{2+}}}{a_{M^{2+}} a_L^2} \quad (1.2.20)$$

şeklindedir.

Aktiflik ile konsantrasyon arasında,  $a_i = f_i C_i$  bağıntısı vardır ve bağıntıdaki  $f_i$  aktiflik katsayısını göstermektedir. Bu bağıntı, eşitlik 1.2.20'de yerine konulursa;



$$K^0 = \frac{f_{ML_2^{2+}} [ML_2^{2+}]}{f_{M^{2+}} [M^{2+}] f_L^2 [L]^2} \quad (1.2.21)$$

$$K^0 = \frac{[ML_2^{2+}]}{[M^{2+}][L]^2} \cdot \frac{f_{ML_2^{2+}}}{f_{M^{2+}} f_L^2} \quad (1.2.22)$$

$$K^0 = K_c \frac{f_{ML_2^{2+}}}{f_{M^{2+}} f_L^2} \quad (1.2.23)$$

olur.

Çözeltide bulunan her iyonun etrafında belirli sayıda zıt yükte iyon ve su molekülü bulunur. Bu yüzden her iyonun kendine özgü bir atmosferi vardır. Dolayısıyla çözeltideki iyonların bir kısmı aktif olamazlar. Böylece gerçek konsantrasyon beklenenden küçük olur. Çözelti seyreltikçe iyon atmosferinin etkisi minimum olur.

Aktiflik katsayısının bir olması halinde termodinamik denge sabiti, konsantrasyon denge sabitine eşit olur ( $K^0 = K_c$ ). Aktiflik katsayısının bir olması, ancak iyon gücünün sıfır olmasıyla mümkündür. Aktiflik katsayısı ile iyonik şiddet arasında Debye-Hückel denklemi olarak bilinen bir eşitlik vardır;

$$\log f_i = 1,823 \cdot 10^6 \frac{Z_i^2 \sqrt{I}}{(D.T)^{3/2}} \quad (1.2.24)$$

Burada,  $Z_i$  iyon yükünü,  $I$  iyonik şiddeti,  $D$  çözücünün dielektrik sabitini ve  $T$  mutlak sıcaklığı göstermektedir.  $I=0$  olunca;

$$\log f_i = 0 \Rightarrow f_i = 1 \quad \text{olacağından,} \quad a \cong C \quad \text{olduğu anlaşılabilir.}$$

Çözeltinin iyonik şiddetin sıfır olabilmesi için sonsuz seyreltik olabilmesi gerekir. Çünkü, iyon gücüyle konsantrasyon arasında;

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2 \quad (1.2.25)$$

bağıntısı vardır.

Sonsuz seyreltik çözeltilerde, iyonlar arası kuvvetler yok sayılabilir, konsantrasyon ve iyon gücü sıfıra yaklaşır. Ancak, sonsuz seyreltik çözelti ideal bir hal olduğu için, iyon gücü sıfır olan bir ortamda çalışmak mümkün değildir. Bu sebeple, farklı iyon güçlerinde çalışılarak, iyon gücünün sıfır olduğu durumdaki değer, yani termodinamik denge sabiti,  $\ln K_c$  ile  $I$  (iyonik şiddet) arasında grafik çizilerek, ekstrapolasyonla bulunabilir (Atalay ve Özkan, 1994: 291; Atalay ve Özkan, 1995: 371; Atalay ve Akgemci, 1998: 123). Çalışmamızdaki kompleksleşme reaksiyonuna primer tuz etkisi görülmediğinden,  $K_c$  değerleri ile termodinamik denge sabiti olan  $K^0$  eşit alınmıştır.

Çözeltinin iyon şiddetinin, reaksiyon hızına etkisine *Primer Tuz Etkisi* denir. İyonik bir reaksiyonda reaksiyon hızları dolayısıyla hız sabitleri, çözeltinin iyonik şiddetine bağlıdır. Bu etkiyi açıklamak için ortaya atılan teoriye göre, Bronsted-Bjerrum denklemi olarak adlandırılan;

$$\log k = \log k_0 + Z_A Z_B \sqrt{I} \quad (1.2.26)$$

$k$  : reaksiyonun hız sabiti

$k_0$  : aktiflik katsayısının 1 olduğu andaki hız sabiti

$Z_A$  ve  $Z_B$  : reaktanların yükleri

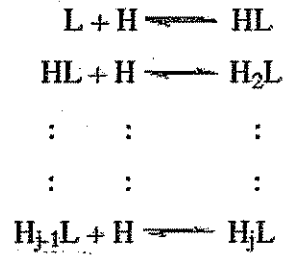
Bağıntıya göre, aynı yüklü iyonlar arasındaki reaksiyonlarda, yüklerin çarpımı iyonik şiddetin artmasını sağladığından, reaksiyon hızlanır. Zıt yüklü iyonlar arasındaki reaksiyonlarda ise, yüklerin çarpımının iyonik şiddetin, dolayısıyla da tuz etkisinin azalmasını sağlaması sebebiyle, reaksiyon hızı azalır. Reaktanların yüklerinin çarpımının sıfır olması durumunda ise,  $k = k_0$  olacağından tuz etkisinin reaksiyon hızına etkisi yoktur. Çalışmada incelenen tiyosemikarbazon – metal kompleksleşme reaksiyonunda yükler çarpımı sıfır olduğu için, iyon gücünün reaksiyon hızını etkilemeyeceği varsayılmıştır. Dolayısıyla, çalışmada hesapladığımız konsantrasyon denge sabiti, termodinamik denge sabitine eşit olur ( $K_c = K^0$ ) (Saçak, 2002: 206).

### 1.2.1.2. Protonasyon ve İyonlaşma Denge Sabitleri

Çözeltideki yüklü veya yüksüz bir baza, bir veya daha fazla proton bağlanması sonucu oluşan dengelerin denge sabitlerine, *protonasyon sabitleri* adı verilir. İyonlaşma dengeleri ise protonlanma dengelerinin tersidir.



şeklindeki bir reaksiyonda, poliprotik bir L bazı için protonlanma dengeleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir (burada kolaylık olması açısından yükler gösterilmemiştir);



Bu dengelere ait basamaklı ve toplam protonasyon sabitleri,

$$\beta_1^H = \frac{[HL]}{[H][L]} = K_1^H \quad (1.2.27)$$

$$\beta_2^H = \frac{[H_2L]}{[H][HL]} = K_2^H \quad (1.2.28)$$

$$\beta_j^H = \frac{[H_jL]}{[H][H_{j-1}L]} = K_1^H \cdot K_2^H \cdot \dots \cdot K_j^H \quad (1.2.29)$$

şeklinde gösterilir. Toplam protonasyon sabiti,

$\beta_j^H$ ;



dengesine aittir. (Köksal, 2006: 25)

### 1.3. Denge Sabitlerinin Belirlenmesi

Denge sabitlerinin hesaplanması için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Metot geliştirmekteki amaç, denge sabitlerini çabuk, kolay ve anlaşılır bir şekilde tayin etmektir. Geliştirilen bu metotlar denge durumunu bozmaksızın mevcut bütün türlerin serbest konsantrasyonlarının doğru ve kesin değerlerini bulmaya dayanır.

*Denge sabitlerinin tayin edilmesinin sebeplerinden bazılarını kısaca şöyle sıralamak mümkündür;*

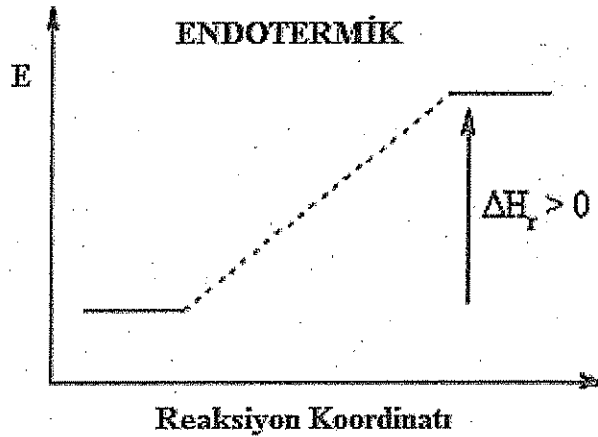
- Bir maddenin denge sabitleri kullanılarak bunların hangi pH'da hangi türünün ne oranda bulunabileceği hesaplanabilir.
- Genellikle, bir maddenin farklı iyonik türleri farklı UV spektrumuna sahip olduğundan uygun bir pH seçilerek bu maddenin spektrofotometrik olarak nicel tayini yapılabilir. Bunun için de denge sabitinin bilinmesi gerekir.
- Bir maddenin iyonlaşma sabitleri yardımıyla, en az iyonlaştığı pH aralığı bulunarak maksimum verimle izole edilebileceği şartlar tayin edilmesi açısından, denge sabitlerinin bilinmesi preparatif kimyada da çok önemlidir.
- Denge sabitleri, yeni sentezlenen bir maddenin yapısının tayin edilmesinde de yardımcı bilgiler verebilir. Teorik olarak hesaplanan denge sabiti, deneyle bulunan değere uyuyorsa teklif edilen yapının olma olasılığı vardır.
- Çeşitli maddelerden değişik pH'larda tampon çözeltiler hazırlamak için de, denge sabitlerinin bilinmesi şarttır.

#### 1.3.1. Termodinamik Denge Sabitinin Belirlenmesi

Komplekslerin oluşmalarını termodinamik yönden ifade edebilmek için termodinamik fonksiyonlardan yararlanır. Termodinamik fonksiyonlardan entalpi, sabit basınçta bir sistemdeki enerji değişimi şeklinde tanımlanır ve entalpi termodinamiğin birinci yasasından tanımlanan bir hal fonksiyonu olduğundan yoldan bağımsızdır, tam diferansiyel bir fonksiyondur. Entalpi fonksiyonu değişkenlerin (T,

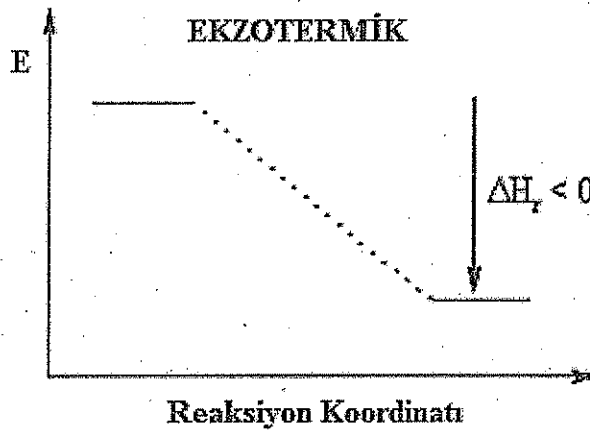
P) değişme sırasına bağlı olmayıp sadece ilk ve son haline bağlıdır. İki hal arasındaki entalpi değişimi  $\Delta H$  ile gösterilir (Erbil, 2004; Dehri, 1997; Sarıkaya, 2004: 70).

Bir kimyasal reaksiyon sırasında çevreden ısı alınıyorsa,  $\Delta H$  pozitifdir ve bu reaksiyon endotermik reaksiyondur (Şekil-1.8). Sabit basınçtaki sisteme verilen ısı, iç enerjinin artması yanında, ortama karşı yapılan işte de harcanır (Erbil, 2004; Dehri, 1997; Sarıkaya, 2004: 70).



Şekil-1.8: Endotermik bir reaksiyona ait enerji-reaksiyon koordinatı

Bir kimyasal reaksiyon sırasında çevreye ısı yayılıyorsa, o sistemdeki enerji değişimi ( $\Delta H$ ) negatifdir ve reaksiyon ise ekzotermik bir reaksiyondur (Şekil-1.9).



Şekil-1.9: Ekzotermik bir reaksiyona ait enerji-reaksiyon koordinatı

Entalpi değişimi, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bir fikir verebilir, ancak tam bir kriter olamaz (Yıldız, 1995).

Entropi bir sistemin düzensizliği olarak ifade edilir ve belirli bir enerjinin bu değişime harcandığı bilinir. Entropi S ile gösterilir ve entalpi gibi bir hal fonksiyonudur. Entropinin bir önemi, entalpi değerlerinin mutlak olarak belirlenemediği halde entropi değerlerinin mutlak olarak belirlenebilmesidir (Petrucci vd., 1995: 789).

Belirli bir basınçta, sıcaklıkta ve bileşimde olan sistemin tek bir entropi değeri vardır. İki hal arasındaki entropi değişimi  $\Delta S$  ile gösterilir. Entropi değişmesi ( $\Delta S^0$ ) bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşümde olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge fonksiyondur. Entropi değişiminin de tek bir değeri vardır (Petrucci vd., 1995 :789).

Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonunun serbest enerji olduğu kabul edilir.

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta entalpi ve entropinin birlikte değiştii olaylarda entalpi azalırken entropi artıyorsa olay kendiliğinden olur. Entalpi artarken entropinin azaldığı olayların tersi, kendiliğinden olur. Hem entalpinin hem entropinin birlikte değiştii olaylarda kendiliğinden olma eğilimini entalpi, entropi ve mutlak sıcaklığın büyüklüğü belirler. Buna bağlı olarak entropi artı, eksi ya da sıfır olabilir. Sonuçta entalpisi en aza, entropisi en fazlaya giden olayların (tersinmez) kendiliğinden olma eğiliminin artmasının ölçüsü olarak  $\Delta G$  yi belirler (Sarıkaya, 2004: 110). Amerikalı matematiksel fizik profesörü Josiah Williard Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs enerjisi de denir. Gibbs enerjisindeki değişmenin eksi işaretili olması kendiliğinden olma eğiliminin bir ölçüsüdür (Petrucci vd., 1995: 797).(Tablo-1.1).

Gibbs Serbest Enerjisi bir hal fonksiyonu olup,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3.1)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitliğe göre;

- $\Delta H = 0$  ve  $\Delta S = 0$  ise  $\Delta G = 0$  olur (sistem dengededir) (tr)
- $\Delta H < 0$  ve  $\Delta S > 0$  ise  $\Delta G < 0$  olur (olay istemlidir)(tz)
- $\Delta H > 0$  ve  $\Delta S < 0$  ise  $\Delta G < 0$  olur (olay istemsizdir)
- $\Delta H < 0$  ve  $\Delta S < 0$  ise  $\Delta G < 0$  olur (olay düşük sıcaklıkta kendiliğinden yürür)
- $\Delta H > 0$  ve  $\Delta S > 0$  ise  $\Delta G < 0$  olur (olay yüksek sıcaklıkta kendiliğinden yürür)

**Tablo-1.1:** İstemli değişimin ölçütü

Durum	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Sonuç
1.	-	+	-	Bütün sıcaklıklarda istemli
2.	-	-	- +	Düşük sıcaklıklarda istemli Yüksek sıcaklıklarda istemsiz
3.	+	+	+	Düşük sıcaklıklarda istemsiz Yüksek sıcaklıklarda istemli
4.	+	-	+	Bütün sıcaklıklarda istemsiz

Termodinamik denge sabiti spektrofotometrik, voltametrik ve poligrafik olarak tayin edilebilir. Bu çalışmada termodinamik denge sabiti tayininde spektrofotometrik ve voltametrik metotlar kullanıldı.

### 1.3.1.1. Spektroskopik Metot

Spektrofotometrik metotla denge sabitinin tayini dengedeki kompleksin maksimum absorbanı verdiği dalga boyundaki absorbanın ölçülmesi esasına dayanır. Bu metot uygulanırken sırasıyla kompleksin maksimum absorbanı verdiği dalga boyu, kompleks stokiometri (metal/ligand mol oranı), optimum pH ve molar absorplama katsayısı ( $\epsilon$ ) tayin edilir.

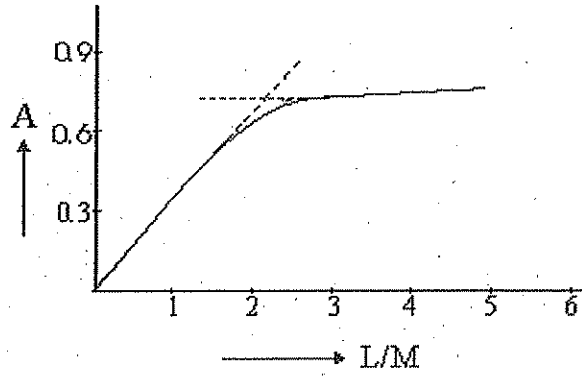
#### ➤ Kompleks Stokiometrisinin Belirlenmesi

Kompleks stokiometrisinin belirlenmesi için başlıca üç temel metot uygulanabilir. Bunlar;



- **Mol oranı metodu**

Mol oranı metodunda, metal ve ligandın  $10^{-3} - 10^{-7}$  M civarında bir seri çözeltileri hazırlanır. Bunlardan bir kısım (örneğin 2'şer ml) alınarak karıştırılır ve kompleksin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu belirlenir. Bundan sonra hacimce ligandın metale oranı (L/M) 1,2,3..... olan bir seri karışımlar hazırlanır. Belirlenen maksimum dalga boyundaki absorpsiyonları ölçülür. Elde edilen absorpsiyon değerleri L/M'ye karşı grafiğe geçirilir. Burada elde edilen eğrilerden faydalanarak stokiyometri belirlenir. (Şekil-1.10).



Şekil-1.10: Mol oranı metoduna göre kompleks yapısının tayini

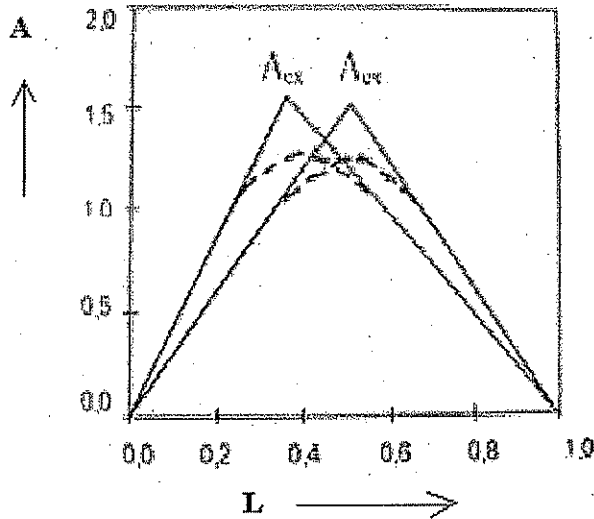
- **Job ve devamlı değişmeler metodu**

Spektrofotometrik veriler, bir kompleksin birleşim oranını ve kararlılığını tayin etmede sık sık kullanılan bir metottür. Bu metot, Job tarafından geliştirildiği için çoğu kez "Job metodu" adını alır ve metal iyonu ile ligand arasında sadece tek bir koordinasyon türü olduğunda uygulanabilir (Skoog vd., 1992). Bu amaçla oluşan koordinasyon türünün spektrumunda, maksimum absorpsiyonun gözlemlendiği dalga boyu belirlenir ve bu dalga boyunda çalışılır. Çünkü Lambert - Beer kuramına göre ölçüm için absorpsiyon ile konsantrasyon arasında doğrusal ilişkinin gözlemlenebileceği dalga boyu belirlenmelidir. Seçilen bu dalga boyunda konsantrasyon değerlerindeki küçük değişmelerden absorpsiyon pek fazla etkilenmemelidir ve sadece oluşan koordinasyon bileşiğinin ışını absorplaması gerekir, yani, kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda ligandın ve metalin absorpsiyon

yapmaması gerekir. Dolayısıyla (UV-Vis.) bölgede alınan absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalga boyu, deneysel olarak belirlenir ve absorbans ölçümleri bu dalga boyunda gerçekleştirilir (Yıldız ve Genç, 1993: 64).

Job tarafından ortaya konulan, izomolar seriler metodu olarak da tanınan bu yol, kation ve anyon çözeltilerinin değişik oranlarda karıştırılması, ancak karışımın toplam hacmi sabit kalması ve absorpsiyon değerleri alınan hacim değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi esasına dayanır.

Job metodu uygulanırken öncelikle, metal kompleksinin maximum absorpsiyon yaptığı dalga boyları tespit edilir. Daha sonra, metalin ve ligandın aynı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanır. 1 ml metal çözeltisi ile 9 ml ligand çözeltisi, daha sonra metal hacmi artarken, ligand hacmi azalacak şekilde toplam hacmi 10 mL olan karışımlar hazırlanır; bu karışımların absorbansları, kompleksin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunda ölçülür. Ölçülen absorpsiyon değerleri alınan hacim değerlerine karşı grafiğe geçirilir ve maksimum noktaya tekabül eden oran, kompleks stokiyometrisine eşit olur (Şekil-1.11). Grafikteki eğrinin tepe noktasının yuvarlaklığı kompleksin dissosiyasyonunu, sivri olması ise kompleksin dayanıklılığını gösterir. İdeal halde eğri, bir üçgendir.



Şekil-1.11: Bir çözeltide 1:1 ve 2:1 oranında kompleksleşen ligand (L) ve metal (M)

İzomolar seri hazırlanırken çözücü seçimine dikkat edilmelidir. Seçilen çözücü, ligandı ve metali çok iyi çözmelidir. Çözücü içinde ligand ile metal arasında

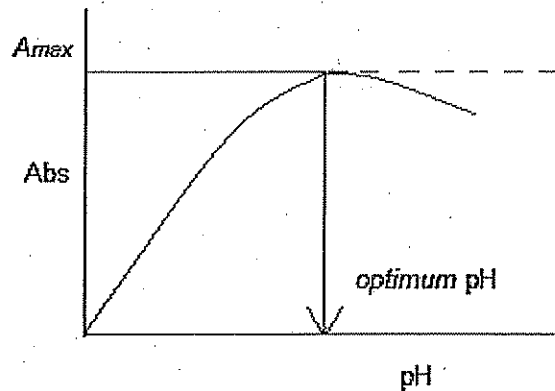
iyi bir etkileşim olmalıdır. Ancak bu etkileşim sonunda bir çökelme meydana gelmemelidir. Bunun için çözücü çiftleri de kullanılabilir. Çözücü çiftleri hazırlanırken, etkileşimin en fazla olduğu fakat çökelmenin meydana gelmediği bir oranda çalışılmalıdır.

- **Eğim oranı metodu**

Eğim oranı metodu ise oluşan kompleksin zayıf olduğu durumlarda kullanılan bir metottür. Bu metodun uygulanabilmesi için, ortamda sadece tek bir kompleksin oluşması gerekir. Bu metod iki temel varsayıma dayanır; 1. Katyonun ve ligandın çok aşırı konsantrasyonları kullanılarak zayıf kompleksin oluşum reaksiyonu tamamlanabilir, 2. Bu şartlarda Beer kanunu geçerlidir (Skoog vd., 1992).

- **Optimum pH Tayini**

Optimum pH 'ı belirlemek için ligand ve metal konsantrasyonu, sıcaklık, çözücü ve iyonik şiddet sabit tutularak kompleksleşme reaksiyonu, değişik pH 'larda gerçekleştirilir. Önceden belirlenen maksimum dalga boyunda absorbans değerleri ölçülür. Maksimum absorpsiyondaki pH, optimum pH olarak seçilir. Absorbans ölçülürken herhangi bir bulanmanın olmamasına özellikle dikkat edilmelidir (Şekil-1.12).



Şekil-1.12: Optimum pH'in belirlenmesi

### ➤ Molar Absorplama Katsayısı ( $\epsilon$ ) Tayini

Molar absorplama katsayısı, Beer kanunundan faydalanılarak hesaplanır. Bu kanuna göre, ölçülen absorbans ile konsantrasyon arasında bir ilişki vardır;

$$\text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon bc = A \quad (1.3.2)$$

1.3.2 eşitliğinde;

$\epsilon$ : molar absorplama katsayısı

b: ışık yolu

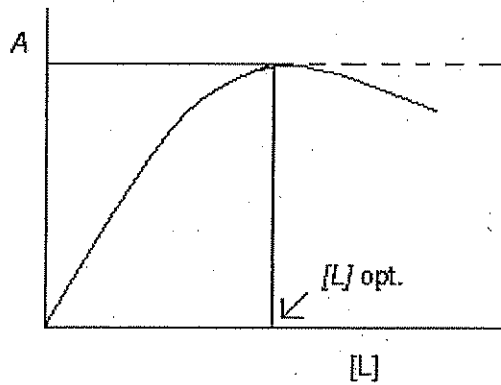
c: konsantrasyon

A: absorbans

$I_0$ : kaba giren ışık şiddeti

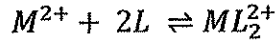
I: kabı terkeden ışık şiddetini temsil etmektedir.

Bu eşitlik kullanılarak  $\epsilon$  değeri deneysel olarak bulunur.  $\epsilon$  tayininde öncelikle optimum ligand konsantrasyonu belirlenir. Bunun için, farklı ligand konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilere belirli bir konsantrasyonda metal ( $[M] \ll [L]$  ve  $[M]=\text{sabit}$ ) eklendikten sonra, önceden tespit edilen dalga boyunda spektrumları alınır. Ligand konsantrasyonlarıyla, okunan absorbans değerleri arasında çizilen grafikten, absorbansın maksimum olduğu konsantrasyon, optimum ligand konsantrasyonu belirlenir (Şekil-1.13).



Şekil-1.13: Optimum ligandın belirlenmesi

Belirlenen optimum ligand konsantrasyonundaki ligand çözeltisine, optimum ligand konsantrasyonu tayininde kullanılan metal konsantrasyonu civarında, farklı metal miktarları eklenerek absorbanslar ölçülür.



$$A = \varepsilon b C_{ML_2} \quad (1.3.3)$$

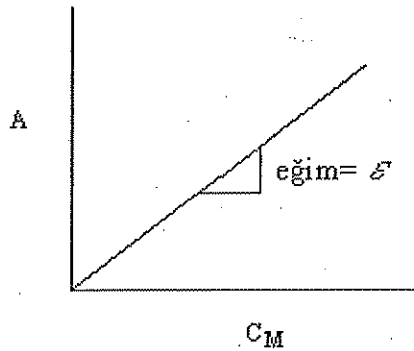
$[M^{2+}] \ll [L^-]$  olduğundan,  $C_{ML_2} = C_M$  alınabilir

$b = 1$  ise, 1.3.3 eşitliği;

$$A = \varepsilon C_M \quad (1.3.4)$$

olarak yazılabilir (Gündüz, 1990: 105).

Son eşitliğe göre, ölçülen absorbans değerleri ile metal konsantrasyonunları arasında çizilen grafiğin eğimi, molar absorplama katsayısını verir (Şekil-1.14).

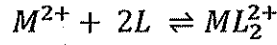


Şekil-1.14: Molar absorplama katsayısının bulunması

Molar absorplama katsayısına etki eden faktörler, sıcaklık ve iyon şiddetidir. Ancak, yapılan çalışmada, molar absorplama katsayısının sıcaklıkla pratikçe değişmediği tespit edilmiştir. Ayrıca, bölüm 1.2.1.2.'de ayrıntılı bir şekilde açıklanmış olan iyonik reaksiyonlardaki primer tuz etkisinden dolayı da, molar

absorplama katsayısının iyonik şiddetle değişmeyeceği öngörülmüş; çalışmada da bunun geçerli olduğu tespit edilmiştir.

$ML_2$  stokiyometrisinde olan bir kompleks için, katyonla ligand arasında aşağıdaki gibi bir denge yazılabilir;



Bu dengeden, kompleksin denge sabiti;

$$K_c = \frac{[ML_2^{2+}]}{[M^{2+}][L]^2} \quad (1.3.5)$$

şekline dönüştür.

Spektrofotometrede, kompleksin absorbansı ölçüldüğünden, denge sabitindeki konsantrasyonlar yerine absorbans cinsinden değerleri yazılırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$K_c = \frac{[ML_2^{2+}]}{[M^{2+}][L]^2} = \frac{[ML_2^{2+}]}{(C_M - [ML_2^{2+}])(C_L - 2[ML_2^{2+}])^2} \quad (1.3.6)$$

Yukarıdaki eşitlikte,  $[ML_2]$ 'nin yerine eşitlik (1.3.4)'teki değeri  $A/\epsilon$  yazılarak

$$K_c = \frac{\frac{A}{\epsilon}}{\left(C_M - \frac{A}{\epsilon}\right) \left(C_L - 2\frac{A}{\epsilon}\right)^2} \quad (1.3.7)$$

eşitliği elde edilir; bu eşitlikten kompleksin denge sabiti ( $K_c$ ) hesaplanır (Atalay ve Özkan, 1994: 369; Atalay ve Özkan, 1995: 371; Banerja ve Tripathi, 1960: 1196). Eşitliklerdeki  $C_M$  ve  $C_L$  sırasıyla metalin ve ligandın analitik konsantrasyonlarını; A ölçülen absorbanı ve  $\epsilon$  molar absorblama katsayısını göstermektedir.

Sabit iyonik şiddet, sabit sıcaklık ve sabit pH 'ta M/L oranı stokiyometrik olacak şekilde, farklı konsantrasyonlarda karışımlar hazırlanır ve kompleksleşme reaksiyonun dengeye gelmesi beklenir. Dengedeki kompleksin absorbanı, referans karışımına karşı maksimum dalga boyunda ölçülür. A,  $C_M$  ve  $C_L$  değerleri bilindiğinden, bu değerler eşitlik (1.3.8)'de yerine yazılarak belirli bir iyonik şiddette ve sıcaklıktaki  $K_c$  hesaplanır. Bu işlemler en az üç farklı iyonik şiddette tekrarlanarak farklı iyonik şiddetlerdeki  $K_c$ 'ler hesaplanır.  $\ln K_c$  ile I (iyon şiddeti) arasında çizilen grafikte iyon şiddetinin sıfır olduğu hal için yapılan ekstrapolasyondan termodinamik denge sabiti ( $K^0$ ) bulunur. Ancak bölüm 1.2.1.2.'de iyonik reaksiyonlardaki primer tuz etkisinde açıklandığı gibi reaktanların yükleri çarpımı sıfır olduğunda iyonik şiddetin reaksiyon hızına, dolayısıyla  $K_c$ 'ye etkisi olmayacaktır. Bu durumda  $K_c$ , termodinamik denge sabitine ( $K^0$ ) eşit olur.

Bu işlemler sonucu sadece bir sıcaklık için termodinamik denge sabiti bulunmuş olur. Aynı işlemler en az dört farklı sıcaklık için tekrarlanarak farklı sıcaklıklardaki termodinamik denge sabitleri belirlenir.

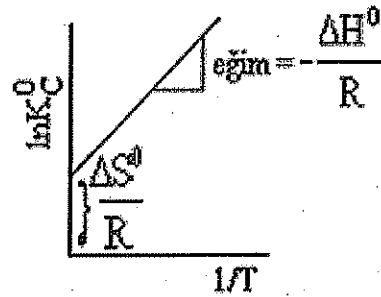
Diğer termodinamik parametreler ise, bilinen termodinamik bağıntılar kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.3.8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (1.3.9)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.3.10)$$

Son eşitliğe göre,  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında grafik çizilir; grafiğin eğiminden  $\Delta H^0$  ve kaymasından da  $\Delta S^0$  hesaplanır. Bu grafiğin lineer olması çalışma sıcaklığı aralığında kompleksleşme reaksiyonuna ait  $\Delta C_p^0$  nin sıfır olduğunu, dolayısıyla  $\Delta S^0$  ve  $\Delta H^0$  'nin sıcaklığa bağlı olmadığını gösterir (Şekil-1.15). Eşitlik (1.3.10) kullanılarak  $\Delta G^0$  değerleri hesaplanır (Bhardwaj, 1988:315; Atalay ve Özkan, 1994: 193).



Şekil-1.15:  $\ln K_c$  ile  $1/T$  grafiği

### 1.3.1.2. Voltametrik Metot

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi esasına (elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine) dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrot veya çalışma elektrodu adını alır. Voltametrik metotlardan dönüşümlü voltametri, moleküler elektrokimya alanında kullanılan en yaygın metot olma özelliğini taşımaktadır (C.M.A. Brett ve A.M.O. Brett, 1993: 153 ).

#### Metot

Voltametrik ölçümler, üç elektrotlu sistemde, dönüşümlü voltametriyle camı karbon çalışma elektrodunda gerçekleştirilir. Karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak  $\text{Ag/AgCl}$  elektrot, destek elektrolit olarak 0,25 M



tetraetilamonyum perklorat (TEAP) kullanılır. Deneylerden önce çözeltilerden 15 dk. saf azot gazı geçirilir. Farklı sıcaklıklarda, metal iyonunun voltamogramı elde edilir. Daha sonra bilinen ve aşırı miktardaki ligand, metal çözeltisine ilave edilir (çözeltinin hacminde önemli bir değişim olmadan) ve kompleksin voltamogramı elde edilir. Ligandın artan miktarının ilavesiyle  $E_{1/2}$ 'deki kaymaların ölçümüyle kompleksin kararlılık sabiti tayin edilir.

Kompleksin nispi kararlılığına ve çalışılan sistemin tersinirliğine bağlı olan voltametrik metot, kararlılık sabitinin tayini için kullanılırken Lingane eşitliğinden yararlanır;

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_M - (E_{1/2})_C = \frac{RT}{nF} (\ln K_f + \rho \ln [L]_t) \quad (1.3.11)$$

Burada  $(E_{1/2})_M$  ve  $(E_{1/2})_C$  serbest ve kompleksleşmiş metal iyonunun yarı dalga potansiyelleri,  $n$  transfer eden elektronların molü,  $K_f$  kompleks kararlılık sabiti,  $[L]_t$  ligandın analitik konsantrasyonu ve  $\rho$  kompleksin stokiyometri katsayısıdır.  $\log [L]_t$  ile  $\frac{\Delta E_{1/2}}{(RT/nF)}$  arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kaymasından sırasıyla  $\rho$  ve  $\ln K_f$  elde edilebilir.

Termodinamik parametreler ise Isochare – Vant Hoff eşitliği kullanılarak elde edilir;

$$d \ln K_f = - \left[ d \left( \frac{1}{T} \right) \right] \frac{\Delta H^0}{R} \quad (1.3.12)$$

$1/T$  'ye karşı  $\ln K^0$  grafiğinin eğimi  $\Delta H^0$  'ı verir. ( $\Delta H^0$  çalışma sıcaklık aralığında sabit olduğu varsayılır).

$\Delta G^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri,

$$\Delta G^0 = RT \ln K_f \quad (1.3.13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.3.14)$$

Eşitliklerinden sırasıyla  $\Delta G^0$  ve  $\Delta S^0$  hesaplanır.

### 1.3.2. Protonasyon Sabitinin Belirlenmesi

Bölüm 1.2.1.1'de de anlatıldığı gibi, çözeltildeki yüklü veya yüksüz bir baza, bir veya daha fazla proton bağlanması sonucu oluşan dengelerin denge sabitlerine, *protonasyon sabitleri* adı verilmektedir.

Protonasyon sabitlerinin tayin edilmesinin sebeplerinden bazılarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür. Bir maddenin protonasyon sabitleri kullanılarak bunların hangi pH'ta hangi türün ne oranda bulunabileceği hesaplanabilir. Genellikle bir maddenin farklı iyonik türleri farklı UV spektrumuna sahip olduğundan, uygun bir pH seçilerek bu maddenin spektrofotometrik olarak kantitatif tayini yapılabilir. Bunun için de protonasyon sabitinin bilinmesi gerekir. Protonasyon sabitleri yeni sentezlenen bir maddenin yapısının tayin edilmesinde yardımcı bilgiler verebilir. Teorik olarak hesaplanan değer, deneyle bulunan değere uyuyorsa önerilen yapının olma ihtimali vardır.

Protonasyon sabitlerinin bilinmesi fizikokimya, analitik kimya ve organik kimya yönünden oldukça önem taşımaktadır. Protonasyon sabitleri bilindiği takdirde, söz konusu maddenin en az iyonlaştığı pH aralığı bulunarak maksimum verimle izole edilebileceği şartlar tayin edilir. Ayrıca çeşitli maddelerden değişik pH'larda tampon çözeltiler hazırlamak için de protonasyon sabitlerinin bilinmesi esastır.

Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin tayininde potansiyometri, kondüktometri, polografi ve spektrofotometri gibi çok çeşitli metotlar kullanılmaktadır.

Bilindiği gibi bir çözelti ortamında açığa çıkan proton en iyi potansiyometrik ve spektrofotometrik metotla izlenebildiğinden ve ayrıca bu amaçla kullanılacak diğer bütün metotlara göre doğruluğu daha yüksek olduğundan protonasyon sabitlerinin tayininde potansiyometrik ve spektrofotometrik metot tercih edilmektedir.

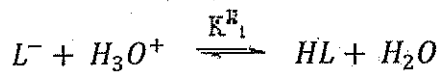
Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin spektrofotometrik metotla tayini, potansiyometrik metottan daha fazla zaman almaktadır. Fakat spektrofotometrik metot potansiyometrik metotla tayin edilemeyecek kadar çözünürlüğü az veya protonasyon sabiti oldukça düşük veya yüksek olan maddeler için ideal bir metottur. Aşağıda, protonasyon sabitinin belirlenmesi, sadece spektrofotometrik olarak açıklanacaktır.

### *Metot;*

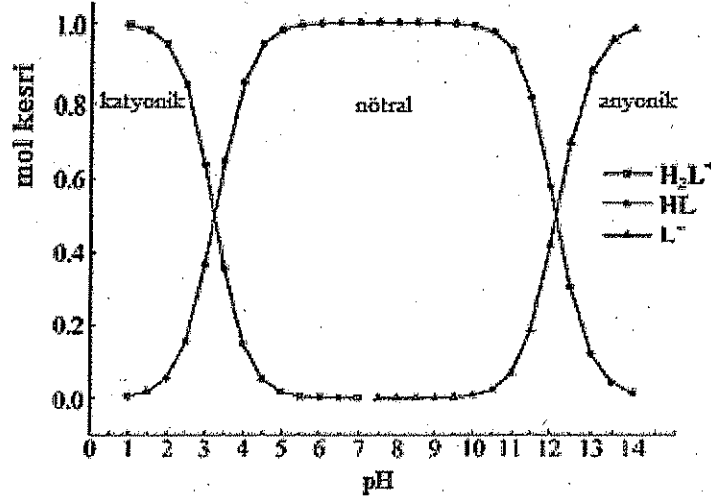
Protonasyon sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan spektrofotometrik metotlar arasında en çok kullanılan ve en duyarlı olanı Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometre metodudur (Albert vd., 1971).

Bir dengede, ışığı absorplayan türlerin ışığı absorplama miktarlarının eşit olduğu bir dalga boyu bulunabilir. Bu dalga boyuna *isosbestik nokta* adı verilir. Farklı pH'larda alınan absorpsiyon spektrumunda, gözlenebilen bir isosbestik noktanın varlığı, asit-baz dengesinin yan etkilerle değişmeyeceğini gösterir. (Akgemci vd., 2008: 619).

Genel olarak HL şeklinde gösterilen bir tiyosemikarbazonun sulu çözeltideki denge eşitlikleri aşağıdaki gibi yazılabilir;



Sulu çözeltildeki iyonik türlerin, 1-14 pH aralığındaki dağılımı Şekil-1.16'da gösterilmiştir.



Şekil-1.16: Örnek bir tiyosemikarbazon için iyonik türlerin dağılımı

Protonasyon sabitlerinin belirlenmesi, pH değerleri bilinen ve ölçülmüş bir seri tampon çözeltide, moleküler türlerin (nötral molekülün) iyonlaşmış türlere oranının direkt tayinine bağlıdır. Çalışmada kullanılan madde, protonlanmış ve protonlanmamış halde iken aynı dalga boylarında aynı şiddette absorbands verirse, bu metot uygulanamaz.

Ligandların protonasyon sabitlerini belirlemek için önce, ligandın moleküler halinin seçilen tampon çözeltinin farklı pH'larındaki spektrumları elde edilmelidir. Bu spektrum, bir diğer uygun pH'da aynı şekilde izole edilmiş saf iyonlaşmış türlerinkiyle karşılaştırılır. Bu spektrumlardan, türlerin absorbandsları arasında en büyük farkın gözlemlendiği (türlerden birinin minimum, diğerinin ise maksimum absorbands verdiği) dalga boyu seçilir. Bu dalga boyu, analitik dalga boyu olarak adlandırılır. Analitik dalga boyunda, moleküler hale ve iyonlaşmış hale eşit uzaklıktaki spektrumu veren pH, türlerin absorbandsları ( $A_L$ ,  $A_M$  ve  $A$ ) tespit edilir; bu değerler aşağıdaki bağıntılarda kullanılarak  $pK^H$  değerleri hesaplanır. (Akgemci vd., 2008: 619).

a) Tayin edilecek fonksiyonel grup asit ise;

$$pK^H = pH + \log \frac{A_I - A}{A - A_M} \quad (A_I > A_M \text{ ise}) \quad (1.3.15)$$

$$pK^H = pH + \log \frac{A - A_I}{A_M - A} \quad (A_I < A_M \text{ ise}) \quad (1.3.16)$$

b) Tayin edilecek fonksiyonel grup baz ise;

$$pK^H = pH + \log \frac{A - A_M}{A_I - A} \quad (A_I > A_M \text{ ise}) \quad (1.3.17)$$

$$pK^H = pH + \log \frac{A_M - A}{A - A_I} \quad (A_I < A_M \text{ ise}) \quad (1.3.18)$$

Yukarıda verilen eşitliklerdeki;  $A$  iyonik halin absorbandsını,  $A_M$  moleküler halin absorbandsını ve  $A$  ise her iki türün karışımının absorbandsını göstermektedir (Akgemci vd., 2007: 673; Pisuwan vd., 1999: 535).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tiyosemikarbazon ve türevlerinin, metal iyonlarına karşı seçici olmaları ve oluşturdukları komplekslerin oldukça sağlam yapılı olması, bu ligandlara fizikokimya ve analitik kimyada oldukça geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır.

Atalay ve arkadaşları (1994: 369), 4'-morfolinasetofenon tiyosemikarbazonun Ni(II), Cu(II), Ag(I) ve Hg(II) ile oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonlarını spektroskopik olarak incelemişler; Job metoduyla bu komplekslerin metal-ligand mol oranlarını 1:2 olarak bulmuşlardır. Ayrıca, bu reaksiyonlara ait termodinamik denge sabitlerini ve termodinamik parametrelerini ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ ), farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35 ve 40 °C) ve farklı iyonik şiddetlerde (0,07, 0,13 and 0,20 M) hesaplamışlardır.

Atalay ve arkadaşları (1998: 123), 2-benzoilpridin 4-fenil-3-tiyosemikarbazonun (BPPT), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin stokiyoimetrisini ve termodinamik denge sabitlerini spektroskopik metodu kullanarak bulmuşlardır. Farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35 ve 40 °C) ve farklı iyonik şiddetlerde (0,05, 0,01 ve 0,2 M KNO<sub>3</sub>) yapılan çalışmada,  $\ln K_c$  ile I (iyonik şiddet) arasında grafik çizerek, iyonik şiddetin sıfır olduğu hal için ekstrapolasyonla termodinamik denge sabiti;  $\ln K^0$  ile 1/T arasında çizilen grafiğin eğiminden  $\Delta H^0$  ve kaymasından da  $\Delta S^0$  değerleri ve  $\Delta G^0$  değerleri hesaplanmıştır.

Atalay ve arkadaşları (1994: 291), Cu(II), Ag(I) ve Hg(II) metal iyonlarının, 2-metilindol-3-karboksaldehit tiyosemikarbazon ile oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonlarını spektroskopik olarak incelemişlerdir. Job metodunu kullanarak bu komplekslerin metal-ligand mol oranlarını bulmuşlardır. Farklı sıcaklıklardaki (25, 30, 35 ve 40 °C) her metal-ligand sistemi için termodinamik denge sabitini,  $\ln K_c$  ile I (iyonik şiddet) arasında çizilen grafikten, iyonik şiddetin sıfır olduğu hal için ekstrapolasyonla bulmuşlardır. Daha sonra kompleksleşme reaksiyonlarına ait termodinamik parametreleri ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ ), bilinen termodinamik bağıntıları kullanarak hesaplamışlardır.

Atalay ve arkadaşları (1994: 193), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Cd(II) ve Hg(II) iyonlarının, 4'-morfolinasetofenon-4-fenil-3-tiyosemikarbazon ile oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonlarının termodinamik denge sabitlerini, spektrofotometrik

metodu kullanarak, farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35 ve 40 °C) ve farklı iyonik şiddetlerde (0,05, 0,10 and 0,20 mol dm<sup>-3</sup>) hesaplamışlardır.  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin eğiminden  $\Delta H^0$ , kaymasından da  $\Delta S^0$  değerini hesaplamışlardır. Bilinen termodinamik bağıntıları da kullanarak  $\Delta G^0$ 'yi hesaplamışlardır.

Atalay ve arkadaşları (1995: 371), 2-metilindol-3-karboksaldehit-4-fenil-3-tiyosemikarbazonun, Co (II), Ni(II), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarıyla oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonlarını spektroskopik olarak incelemiştir. Bu komplekslerin metal-ligand mol oranlarını Job metodunu kullanarak 1:2 olarak tayin etmişlerdir. Farklı sıcaklıklardaki (25, 30, 35 ve 40 °C) her metal-ligand sistemi için termodinamik denge sabitini,  $\ln K_c$  ile I (iyonik şiddet) (0,10, 0,20 ve 0,40 M KNO<sub>3</sub>) arasında çizilen grafikten, iyonik şiddetin sıfır olduğu hal için ekstrapolasyonla bulmuşlardır. Daha sonra kompleksleşme reaksiyonlarına ait termodinamik parametreler ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ ),  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafikten faydalanarak, bilinen termodinamik bağıntıları da kullanarak hesaplamışlardır.

Akgemci ve arkadaşları (2000: 89), 9-etil-3-karbazolkarboksaldehit-4-fenil-3-tiyosemikarbazonun (ECCAPT), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) metal iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin termodinamik denge sabitlerini ve termodinamik parametrelerini ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ ), spektroskopik metotla, farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35 ve 40 °C) ve farklı iyonik şiddetlerde (0,05, 0,01 ve 0,2 M KNO<sub>3</sub>) hesaplamışlardır.

Akgemci ve arkadaşları (2008: 619), antimikrobiyal ve antikanser aktivitesine sahip olan 2-benzoilpridin tiyosemikarbazonun sıvı-sıvı arayüzdeki iyon transfer reaksiyonunu, dönüşümlü voltametri ile incelemişler, standart Gibbs enerjisini bulmuşlardır. Aynı zamanda, ligandın protonasyon sabitlerini ( $pK^H_1$  ve  $pK^H_2$ ) spektroskopik metotla, sırasıyla 12,14 ve 3,24 olarak tayin etmişlerdir.

Akgemci ve arkadaşları (2007: 673), mikrop kırıcı, mantar önleyici ve kanser önleyici etkiye sahip, 2-benzoilpridin N(4)-fenil tiyosemikarbazonun (BPPT), 2-benzoilpridin N(4)-etil tiyosemikarbazonun (BPET), su-1,2-dichloroethane arayüzündeki transfer reaksiyonlarını dönüşümlü voltametri ile incelemiştir. Ligandın iyonik (katyonik) türlerinin standart Gibbs enerjisini, standart transfer potansiyelinden bulmuşlardır. Ayrıca ligandların protonasyon sabitlerini ( $pK^H_1$  ve  $pK^H_2$ ) spektroskopik metotla hesaplamışlardır.

Castro ve arkadaşları (1998: 356), çeşitli tiyosemikarbazonların asit-baz karakterlerini ve  $pK^H$  değerlerini 0.1 iyonik şiddette spektroskopik ve potansiyometrik olarak hesaplamışlardır.

Pinsuwan ve arkadaşları (1999: 535), yeni bir antitümör ilacı olan 4-dedimetilamino sansilinin (Col-3) protonasyon sabitlerini ( $pK^H_1$  ve  $pK^H_2$ ),  $25^{\circ}C$ 'de %5'lik metanolde ve sabit bir iyonik şiddette ( $I=0,2$ ), spektroskopik metotla sırasıyla, 5,64 ve 8,35 olarak hesaplamışlardır. Ayrıca,  $pK^H_1$  ve  $pK^H_2$  değerlerini, bilgisayar programıyla (SQUAD) da bularak kıyaslamışlardır. Bu sonuçların birbiriyle uyum içinde olduğunu göstermişlerdir.

Kovala-Demertzi ve arkadaşları (1999: 1005), piridin-2-karbaldehitin, Paladyum (II) ve Platin (II) metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir. Ligandın muhtemel biyolojik aktivitesini, yapısal ve spektral özelliklerini araştırmışlardır. Ayrıca ligandın  $pK^H_1$  ve  $pK^H_2$  değerlerini spektroskopik metotla sırasıyla, 11,58 ve 3,94 olarak hesaplamışlardır.

Corona-Avendano ve arkadaşları (2005: 621), seratoninin protonasyon sabitlerini spektrofotometrik titrasyon metoduyla bulmuşlardır. Molekülü oluşturan üç farklı fonksiyonel grubun protonasyon sabitlerini hesaplamışlardır.

Kovala-Demertzi ve arkadaşları (1997: 147), 2-asetilpridin N(4)-metil-tiyosemikarbazon (Hac4Me), 2-asetilpridin N(4)-etil-tiyosemikarbazon (Hac4Et) ve 2-asetilpridin N(4)-fenil tiyosemikarbazonun (Hac4Ph) Paladyum (II) iyonuyla oluşturdukları kompleksleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir. Hac4Me ve Hac4Et ligandlarının  $pK^H_1$  ve  $pK^H_2$  değerlerini spektroskopik metotla hesaplamışlardır.

Papathanasis ve arkadaşları (2004: 4113), 2-hidroksi asetefenon N(4)-etil-tiyosemikarbazonun Paladyum (II) ve Platin (II) metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir. Ligandın  $pK^H_1$ ,  $pK^H_2$  ve  $pK^H_3$  değerlerini, spektroskopik metotla sırasıyla, 1,75, 8,82 ve 12,96 olarak bulmuşlardır.

Kovala-Demertzi ve arkadaşları (1998: 3739), 2-asetil 3-hekzametil tiyosemikarbazon ve 2-formilpridin 3-hekzametil tiyosemikarbazonun Paladyum (II) iyonuyla oluşturdukları kompleksleşme reaksiyonlarının yapısal ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Bu ligandlara ait protonasyon sabitlerini spektroskopik metotla, 11,83 ve 3,70 olarak bulmuşlardır.



Crouch ve arkadaşları (2001: 231), etilendiamin (ED), etilendiamin-N,N,N',N'-tetra-asetik asit (H<sub>4</sub>EDTA) ve dietilentridiamin-N,N,N',N'',N''-penta-asetik asit (H<sub>5</sub>DTPA)'in, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ile oluşturdukları kompleksleşme reaksiyonlarının kararlılık sabitlerini ve ligandların protonasyon sabitlerini, dönüşümlü voltametri ve potansiyometrik metotla bulmuşlardır.

Wang ve arkadaşları (2001: 2849), Cu(II) ile N,N-dialkil-1,10-fenantrolin-2, 9-dimethanamin kompleksinin oluşum reaksiyonuna ait kinetik ve termodinamik parametreleri belirlemişlerdir. Biyolojik aktivitesinin de incelendiği çalışmada kompleksleşme reaksiyonuna etki eden faktörler de araştırılmıştır.

Giovanetti ve Bartocci (1998: 977), 3,8,13,18-tetrametil-21H,23H-porfin-2,7,12,17-tetrapropiyonik asit veya koproporfin-I ile Hg(II) arasındaki reaksiyonlara ait kinetik ve termodinamik parametreleri spektrofotometrik metotla hesaplamışlar ve Hg(II) tayini yapmışlardır. Aynı zamanda bu çalışmada reaksiyon hızına sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır.

Schroeder ve arkadaşları (2001: 93), Cu(II) ile benzer yapıdaki beş farklı ligandın verdikleri kompleksleşme reaksiyonlarına ait kinetik parametreleri ve oluşan komplekslerin denge sabitlerini potansiyometrik olarak tespit etmişlerdir.

Suzuki ve arkadaşları (1997: 421) farklı kaliks[4]aren türevlerinin sodyum(I) ile verdikleri kompleksleşme reaksiyonlarının termodinamik parametrelerini, aktivasyon parametrelerinden yola çıkarak tespit etmişlerdir.

Garg ve arkadaşları (1992: 169), Glutamik asit, Leusine ve Kongo kırmızısının Ag(I), Ni(II), Co(II) ve Y(III) metal iyonlarıyla yaptığı komplekslerin kararlılık sabitleri, ligandların protonasyon sabitleri, sabit iyonik şiddette ve farklı sıcaklıklarda çalışılmış ve termodinamik parametreler kompleks oluşum reaksiyonları için potansiyometrik olarak tayin edilmiştir.

Dahot ve arkadaşları (2004: 157), oligonucleotidlerin ve antisense ilaçların katyonik sürfaktanlarla ve setilpiridinyum klorür ile kompleksleşmesi mikrometre boyutlu sıvı/sıvı arayüzde elektrokimyasal olarak çalıştı. Etkileşmenin entropi ve entalpi değişimi tayin edildi.

Duah-Williams ve arkadaşları (1999: 177), benziltrimetilamonyum klorür, benziltriethyl amonyum klorür ve benziltribütil amonyum klorür katyonik

sümfaktanlarla etkileşmesinin farklı sıcaklıklarda denge sabitleri kondüktometrik metotla tayin edildi ve termodinamik parametreler hesaplandı.

Parham ve arkadaşları (2002: 484), poliamino karboksilat-metal iyon komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik olarak dönüşümlü voltametri ile çalışılarak mukayese edilmiştir. Sulu ortamda ligand protonasyon/deprotonasyon sabitlerinin de tayini için de dönüşümlü voltametri kullanılmıştır.

El-Shazly ve arkadaşları (2005: 243), tridentat N-donar ligand ADPTZ ile trivalent aktinit ve lantanit katyonlarının kompleksleşme reaksiyonlarını termodinamik olarak incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklardaki (25, 30, 35 ve 40 °C) her metal-ligand sistemi için termodinamik denge sabitini,  $\ln K_c$  ile I (iyonik şiddet) (0,10, 0,20 ve 0,40 M  $KNO_3$ ) arasında çizilen grafikten, iyonik şiddetin sıfır olduğu hal için ekstrapolasyonla bulmuşlardır. Daha sonra kompleksleşme reaksiyonlarına ait termodinamik parametreleri ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ ),  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafikten faydalanarak, bilinen termodinamik bağıntıları da kullanarak hesaplamışlardır.

Lisi ve arkadaşları (2006: 8056), bazı Nikel(II) tiyosemikarbazan komplekslerinin spektroskopik, termal ve elektrokimyasal çalışmalarını yaparak, izole kompleksler için farklı stokiyometrilere önerdiler ve dönüşümlü voltametri ile yükseltgenme dalgalarına karşı komplekslerin kararlılığını, tiyosemikarbazan süstitüentinin elektron çekiciliği ile ilişkilendirdiler.

Miguirditchain ve arkadaşları (2005: 1404), yeni makrosiklik tiyosemikarbazonlar sentezlediler ve bu bileşiklerin Bakır(II) kompleksleriyle spektroskopik ve voltametrik çalışmalar yaptılar. İndirgenme/yükseltgenme potansiyellerini, komplekslerdeki merkezi atomun konformasyonu ve yapısıyla ilişkilendirdiler.

Feinberg ve arkadaşları (1999: 115), protein kararlılığındaki değişimleri tahmin etmek için reaksiyon entalpilerini kullanmışlardır. Kare dalga voltametriyle reaksiyon entalpisi ve entropisini tayin etmişlerdir.

**Çalışmanın Amacı;**

Tiyosemikarbazon ve türevlerinin tıp ve kimyada uygulama alanları ve önemi her geçen gün artmaktadır. Özellikle metal kompleksleri, önemli derecede biyolojik aktiviteye sahip olduğu için, farmakolojide ve biyokimyada geniş çalışma alanına sahiptirler.

Tiyosemikarbazonların bazı türevlerinin metallere karşı oldukça seçici ve oluşturdukları komplekslerin sağlam yapılı olması, bunların analitik, anorganik ve fizikokimyada kullanılmalarını sağlamıştır. Bundan dolayı bu çalışmada yeni tiyosemikarbazonların sentezlenmesi ve bunların geçiş metalleriyle verecekleri kompleksleşme reaksiyonlarının spektrofotometrik metotla incelenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra, sentezlenecek ligandların protonasyon sabitleri ve değişik şartlarda geçiş metalleriyle verdikleri kompleksleşme reaksiyonları incelenerek, bu komplekslere ait termodinamik parametreler belirlenecektir. Bu verilerden faydalanarak da o reaksiyonun kendiliğinden olma eğilimi belirlenebilecektir.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

- ✓ Shimadzu UV – 1800 ultraviyole – görünür alan spektrofotometresi,
- ✓ BAS C3 hücre ile kombine edilmiş PAR 263/A2 potansiyostat,
- ✓ Nüve BM 402 su banyosu
- ✓ Orion 5 Star pH metre
- ✓ Mikropipetler (10 – 100 µl, 50 – 200 µl, 200 – 1000 µl)
- ✓ Stoperli birbirine karşı meçli, ışık yolu 10 mm olan kuvarz küvetler.
- ✓ Erime noktası tayin cihazı
- ✓ Isıticılı manyetik karıştırıcı

#### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

*a) Ligand çözeltileri:* Çalışmada kullanılan ligandların sentezi için, 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on ketonu, tiyosemikarbazitler (tiyosemikarbazit, 4-metil-3-tiyosemikarbazitin ve 4-etil-3-tiyosemikarbazit), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %5'lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ve DMF kullanıldı.

Sentezlenen 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on tiyosemikarbazon'un (DAPPT), 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-one etiltiyosemikarbazon'un (DAPPET) ve 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-one metiltiyosemikarbazon'un (DAPPMT) dimetilformamiddeki (DMF) %1'lik (w/v) stok çözeltileri hazırlandı.

*b) Metal çözeltileri:* Çalışmada kullanılan metal çözeltileri destile su ile tuzlarından hazırlandı (Tablo-3.1) ve bilinen metotlar kullanılarak ayarlandı (10<sup>-3</sup>

M'lık stok çözeltiler hazırlandı). Bu çözeltilerden gerekli konsantrasyonlarda seyreltik çözeltiler hazırlandı.

**Tablo-3.1:** Çalışmada kullanılan metal iyonları

Metal İyonu	Hazırlandığı Tuz
$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}^{+2}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Hg}^{+2}$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cd}^{+2}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}^{+2}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}^{+2}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}^{+3}$	$\text{FeCl}_3$
$\text{Ag}^{+1}$	$\text{AgNO}_3$

*c) Tampon çözeltisi:* Bu çalışmada Britton Robinson (pH 1,81-11,92) tamponu kullanıldı. Söz konusu tampon, 8 ml 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 8 ml 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 8 ml 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  karıştırılarak, 0,2 M NaOH ile Tablo-3.2'ye göre hazırlandı.

Tablo-3.2: Britton Robinson tamponunu hazırlama çizelgesi

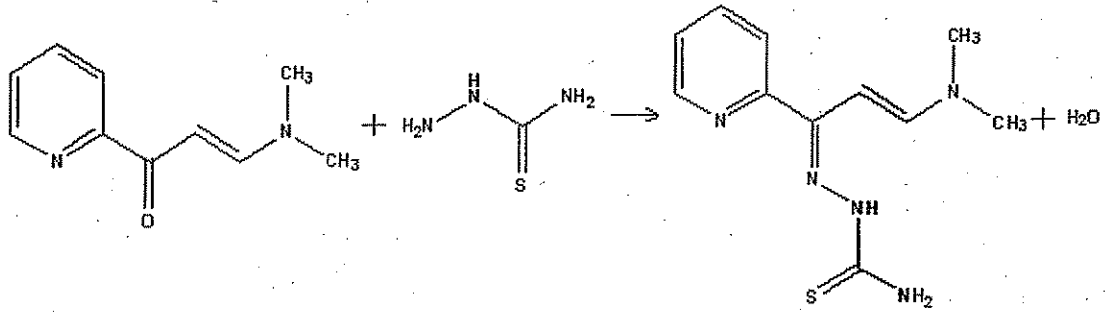
pH	NaOH, ml	pH	NaOH, ml	pH	NaOH, ml	pH	NaOH, ml
1,81	0,0	4,10	25,0	6,80	50,0	9,62	75,0
1,89	2,5	4,35	27,5	7,00	52,5	9,91	77,5
1,98	5,0	4,56	30,0	7,24	55,0	10,38	80,0
2,09	7,5	4,78	32,5	7,54	57,5	10,88	82,5
2,21	10,0	5,02	35,0	7,96	60,0	11,20	85,0
2,36	12,5	5,33	37,5	8,36	62,5	11,40	87,5
2,56	15,0	5,72	40,0	8,69	65,0	11,58	90,0
2,87	17,5	6,09	42,5	8,95	67,5	11,70	92,5
3,29	20,0	6,37	45,0	9,15	70,0	11,82	95,0
3,78	22,5	6,59	47,5	9,37	72,5	11,92	97,5

d) *Potasyum nitrat çözeltisi*: Destile su ile 1 M  $KNO_3$  çözeltisi hazırlandı ve çalışma şartlarında iyon şiddetini sabit tutmak için kullanıldı.

### 3.3. Ligandların Sentezi

Tiyosemikarbazonlar, genel olarak uygun aldehit veya ketonların tiyosemikarbazitlerle kondanzasyonundan elde edilir. Çalışmamızda kullanılan üç ligand da aşağıdaki işlemlere göre ilk kez sentezlendi.

Çalışmamızda kullanılan birinci ligand, 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on tiyosemikarbazonun (DAPPT) sentezi Şekil-3.1'de verilmiştir.



Şekil-3.1: DAPPT ligandının sentezi

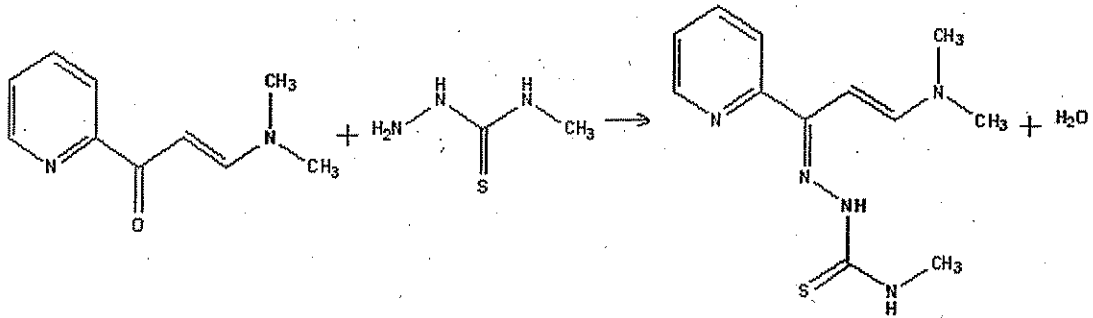
250 mL'lik bir balona, 0,6 g 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on'un 30 mL mutlak alkoldeki çözeltisi ve 0,5 g tiyosemikarbazitin 20 mL mutlak alkoldeki çözeltisi konuldu. Kondanzasyon reaksiyonuna kataliz etkisi yapması için ortama birkaç damla  $H_2SO_4$  ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Soğutucuda bir gün bekletildi. Oluşan sarı-kahverengi renkli kristaller süzüldü. %5'lik  $Na_2CO_3$  çözeltisi ile nötralize edildi ve birkaç defa destile suyla yıkandı. Elde edilen kristaller alkol su karışımında tekrar kristallendirildi ve kurutuldu. Muhtemel mol ağırlığı 249,34 g/mol'dür. Erime noktası  $205^\circ C$  ve verim %31 olarak tespit edildi. DMF'de çok iyi çözündü. Ligandın  $^1H$ -NMR analiz sonuçları aşağıda verilmiştir;

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ C$ ), ( $\delta$ : ppm);

8,72 (s, 1H), 8,56 (s, 2H), 8,17-7,96 (m, 4H, Ar- H),

7,89 (d,  $J=7,76$ , 1H), 5,66 (d,  $J=7,75$ , 1H), 3,30 (s, 6H)

İkinci ligand [3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on metil tiyosemikarbazon (DAPPMT)], Şekil-3.2'ye göre sentezlendi.



Şekil-3.2: DAPPMT ligandının sentezi

250 mL'lik bir balona, 0,6 g 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on'un 30 mL mutlak alkoldeki çözeltisi ve 0,5 g 4-metil-3-tiyosemikarbazitin 20 mL mutlak alkoldeki çözeltisi konuldu. Kondanzasyon reaksiyonuna kataliz etkisi yapması için ortama birkaç damla  $H_2SO_4$  ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Soğutucuda bir gün bekletildi. Oluşan sarı-kahverengi renkli kristaller süzüldü. %5'lik  $Na_2CO_3$  çözeltisi ile nötralize edildi ve birkaç defa destile suyla yıkandı. Elde edilen kristaller alkol su karışımında tekrar kristallendirildi ve kurutuldu. Muhtemel mol ağırlığı 277,39 g/mol'dür. Erime noktası  $250^\circ C$  ve verim %28 olarak tespit edildi. DMF'de çok iyi çözündü. Ligandın  $^1H$ -NMR analiz sonuçları aşağıda verilmiştir;

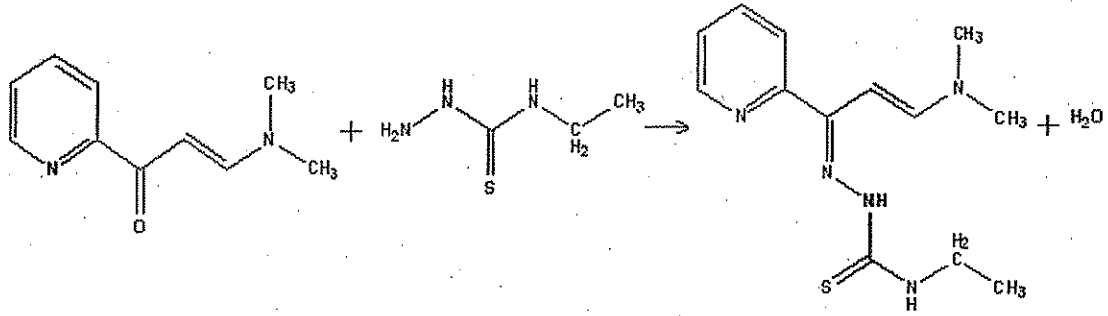
$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ C$ ), ( $\delta$ : ppm);

8,74 (s, 1H), 8,12 (s, 1H), 8,19-7,99 (m, 4H), 7,84 (d,  $J=7,82$ , 1H),

5,64 (d,  $J=7,81$ , 1H), 3,30 (s, 6H), 2,99 (s, 3H)

Çalışmamızda kullanılan üçüncü ligand olan 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on etil tiyosemikarbazon (DAPPET), aşağıdaki işlemlere göre sentezlendi (Şekil-3.3).





Şekil-3.3: DAPPET ligandının sentezi

250 mL'lik bir balona, 0,6 g 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on'un 30 mL mutlak alkoldeki çözeltisi ve 0,5 g 4-etil-3-tiyosemikarbazitin 20 mL mutlak alkoldeki çözeltisi konuldu. Kondanzasyon reaksiyonuna kataliz etkisi yapması için ortama birkaç damla  $H_2SO_4$  ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Soğutucuda bir gün bekletildi. Oluşan sarı-kahverengi renkli kristaller süzüldü. %5'lik  $Na_2CO_3$  çözeltisi ile nötrale edildi ve birkaç defa destile suyla yıkandı. Elde edilen kristaller alkol su karışımında tekrar kristallendirildi ve kurutuldu. Muhtemel mol ağırlığı 277,39 g/mol'dür. Erime noktası  $280^\circ C$  ve verim %25 olarak tespit edildi. DMF'de çok iyi çözündü. Ligandın  $^1H$ -NMR analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ C$ ), ( $\delta$ : ppm);

8,73 (s, 1H), 8,59 (s, 1H), 8,14-7,97 (m, 4H), 7,82 (d,  $J=7,75$ , 1H),

5,62 (d,  $J=7,74$ , 1H), 3,52 (q, 2H), 3,30 (s, 6H), 1,02 (t, 3H)

### 3.4. Komplekslerin Stokiyometrilerinin Belirlenmesi

Ni(II) iyonunun, DAPPT, DAPPMT ve DAPPET ligandlarıyla verdiği komplekslerin stokiyometrilerinin belirlenmesinde Job metodu kullanıldı. Her üç kompleks için de metal/ligand mol oranları 1:2 olarak tespit edildi.

### 3.5. Komplekslerin Kararlılık Sabitleri, Protonasyon Sabitleri ve Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi

Çalışmamızda gerçekleştirilen kararlılık sabiti tayini deneyleri, spektroskopik ve voltametrik, protonasyon sabiti tayini deneyleri ise, sadece spektroskopik olarak çalışıldı.

Voltametrik olarak kararlılık sabiti tayini, bölüm 1.3.1.2’de anlatıldığı üzere, metal çözeltisine, ligandın artan miktarının ilavesiyle, kompleks voltamogramında,  $E_{1/2}$ ’deki kaymaların ölçülmesi esasına dayanmaktaydı. Fakat, bizim kullandığımız ligandlarla elde edilen komplekslerin  $E_{1/2}$ ’lerinde herhangi bir kayma gözlenemediği için, komplekslerimizin kararlılık sabitleri voltametrik olarak bulunamadı. Bu sebeple, çalışmamızda, komplekslerin kararlılık sabitleri, protonasyon sabitleri ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi, sadece spektroskopik olarak yapılmıştır.

#### 3.5.1. DAPPT ile Yapılan Deneyler

##### *Molar Absorplama Katsayısı Tayini*

25 mL’lik balon jojeye 7,5 mL DMF, 5 mL tampon çözeltisi (pH=5,0), 5 mL 1 M potasyum nitrat çözeltisi ve 5 mL DAPPT çözeltisi (optimum ligand) ilave edildi. Toplam hacim destile su ile 25 mL’ye tamamlandı. Bu karışımdan bir stoperli kuartz küvete 3 mL alındı. Küvet 15 dk  $25 \pm 0.1$  °C’ de bekletildi. Üzerine mikropipetle 50-90 µl stok metal çözeltisi ilave edildi ve küvet çalkalandı. Daha sonra spektrofotometrede, absorbans değişimleri, kompleksin maksimum absorbans verdiği dalga boyunda ( $\lambda=393\text{nm}$ ), referanslarına karşı (metal iyonu içermeyen benzer çözeltileri) reaksiyon tamamlanıncaya kadar ölçüldü.

### ***Kararlılık Sabiti Tayini***

10 mL'lik balon jöjelere 4,75 – 4,68 mL DMF, 0,25 – 0,320 mL ligand çözeltisi, 2 mL KNO<sub>3</sub> çözeltisi, 2 mL tampon çözeltisi (pH=5.0) konuldu ve toplam hacim 10 mL olacak şekilde destile su ilave edilerek beş farklı karışım hazırlandı (I=0.2). Karışımlar 15 dakika 25 °C'deki su banyosunda bekletildi. Her bir karışıma, ligand/metal oranı 2 olacak şekilde, aynı şartlarda bekletilmiş stok metal çözeltisinden ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Absorbans ölçümleri molar absorplama katsayısı tayinindeki gibi yapıldı.

Kompleks kararlılık sabiti tayini deneyleri sabit iyonik şiddette (I=0,2), 25, 30, 35 ve 40 °C' de tekrarlandı.

### ***Protonasyon Sabiti Tayini***

Protonasyon sabitinin tayininde, öncelikle iki farklı karışım hazırlanır. Referans çözeltisi için, 10 mL'lik bir balon jöjeye, 5 mL DMF, 2 mL KNO<sub>3</sub> çözeltisi, ana çözelti için ise, bir başka balon jöjeye, referans çözeltisinden farklı olarak 50 µl ligand çözeltisi ilave edilerek, destile su ile 10 ml'ye tamamlanır. Hazırlanan her iki karışımın da pH' ları aynı olacak şekilde ayarlanır ve 3 ml'lik kuvars küvetlere konularak spektrumları alınır. Daha sonra aynı işlemler, pH 1-14 arasında, farklı pH' larda tekrarlanır.

### **3.5.2. DAPPMT ile Yapılan Deneyler**

DAPPT için yapılan, Molar Absorplama Katsayısı tayini, Kararlılık Sabiti tayini ve Protonasyon Sabiti tayini deneyleri, DAPPMT için de tekrarlandı.

### 3.5.3. DAPPET ile Yapılan Deneyler

#### *Molar Absorplama Katsayısı Tayini*

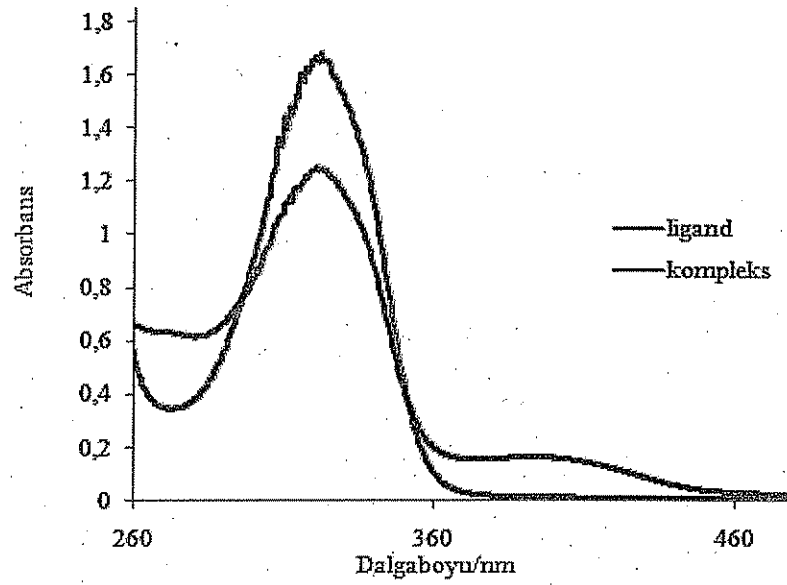
25 mL'lik balon jöjeye 8,75 mL DMF, 5 mL tampon çözeltisi (pH=5,0), 5 mL 1 M potasyum nitrat çözeltisi ve 3,25 mL DAPPET çözeltisi (optimum ligand) ilave edildi. Toplam hacim destile su ile 25 mL'ye tamamlandı. Bu karışımdan bir stoperli kuartz küvete 3 mL alındı. Küvet 15 dk  $25\pm 0.1$  °C' de bekletildi. Üzerine mikropipetle 50-90 µl stok metal çözeltisi ilave edildi ve küvet çalkalandı. Daha sonra spektrofotometrede, absorbans değişimleri, kompleksin maksimum absorbans verdiği dalga boyunda ( $\lambda=404\text{nm}$ ) referanslarına karşı (metal iyonu içermeyen benzer çözeltileri) reaksiyon tamamlanınca ölçüldü.

DAPPT için yapılan, Kararlılık Sabiti ve Protonasyon Sabiti tayini deneyleri, DAPPET için de tekrarlandı.

### 3.6. Araştırma Sonuçları

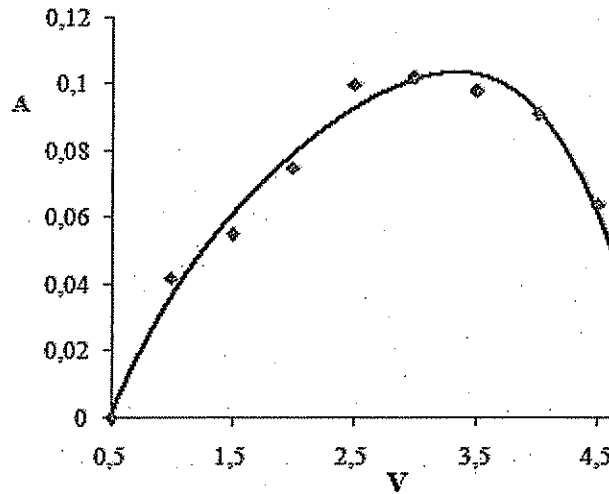
#### 3.6.1. DAPPT ile Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi

Ni-DAPPT kompleksinin maksimum absorbanans verdiği dalga boyunda ( $\lambda=393\text{nm}$ ), 0,2 iyonik şiddette, optimum pH ( $\text{pH}=5,0$ )'ta, denge anındaki spektrumu aşağıda görülmektedir (Şekil-3.4).



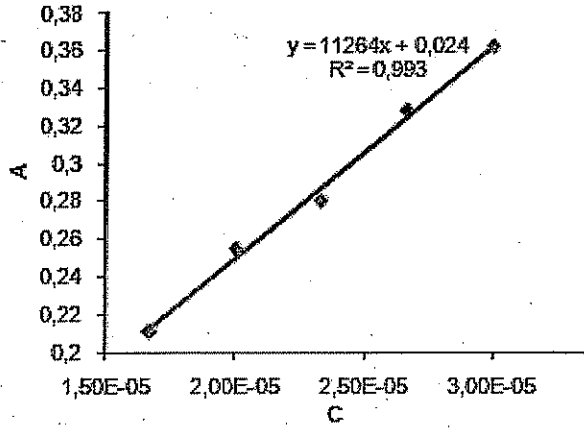
Şekil-3.4: Ni-DAPPT kompleksinin spektrumu

DAPPT ile Ni(II) metal iyonunun verdiği kompleksin stokiyometrik oranı 1:2 olarak bulunmuştur (Şekil-3.5).



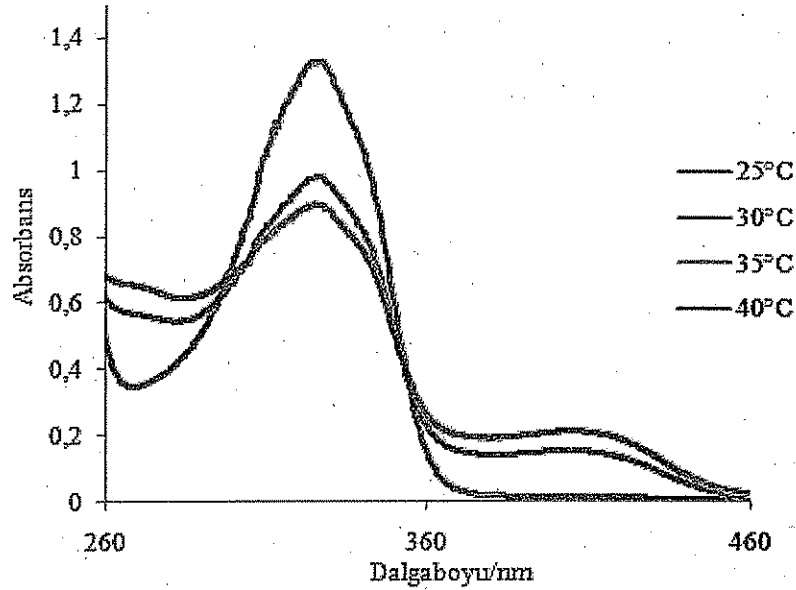
Şekil-3.5: Ni-DAPPT kompleksinin stokiyometri grafiği

DAPPT ile Ni(II) metal iyonunun verdiği kompleksin molar absorplama katsayısı, bölüm 1.4.2.1.'de anlatıldığı şekilde, absorbans ile metal konsantrasyonu arasında çizilen grafikten hesaplandı (Şekil-3.6). Buradan, Ni-DAPPT kompleksinin molar absorplama katsayısı ( $\epsilon$ ) 11264 L/mol.cm ( $I=0,2$  ve  $pH=5,0$ ) olarak bulundu.



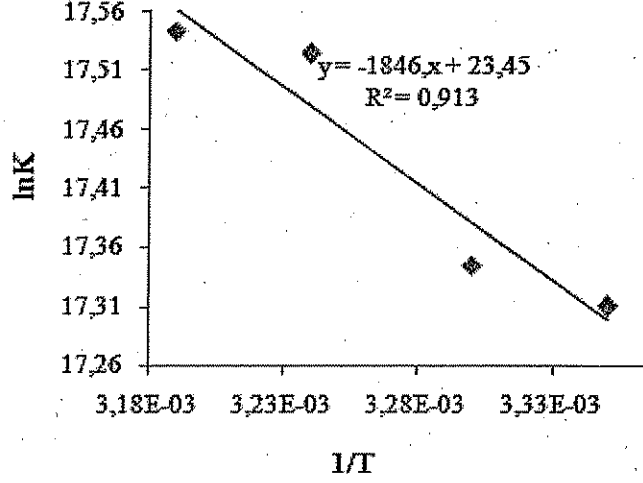
Şekil-3.6: Ni-DAPPT için metal konsantrasyonuna karşı absorbans grafiği

Bölüm 1.4.2'de verilen 1.3.14 eşitliğinden  $\ln K_c$  değerleri hesaplandı. Her bir sıcaklık için beş farklı konsantrasyonda hesaplanan  $\ln K_c$  değerlerinin ortalaması alındı. Hesaplanan bu ortalama  $\ln K_c$  değeri, bu çalışma için Primer Tuz Etkisinden dolayı  $\ln K^0$  değerine eşit kabul edildi. Aşağıda farklı sıcaklıklarda kompleksin spektrumları görülmektedir (Şekil-3.7).



Şekil-3.7: Ni-DAPPT kompleksinin farklı sıcaklıklardaki spektrumu

Bir metal ligand sistemi için  $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$  eşitliği kullanılarak  $\Delta G^0$  değeri,  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafikteki doğrunun eğiminden  $\Delta H^0$  ve kaymasından da  $\Delta S^0$  hesaplandı (Şekil-3.8). Bulunan değerler Tablo-3.3'te verildi.

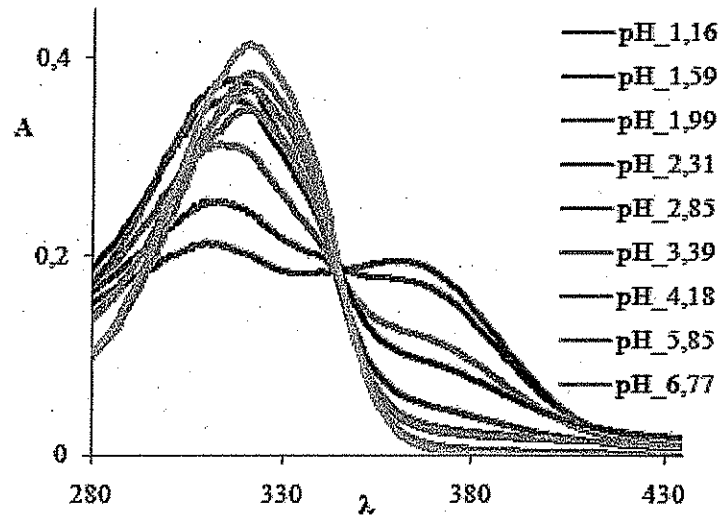


Şekil-3.8: Ni-DAPPT kompleksi için  $\ln K^0$  ile  $1/T$  grafiği

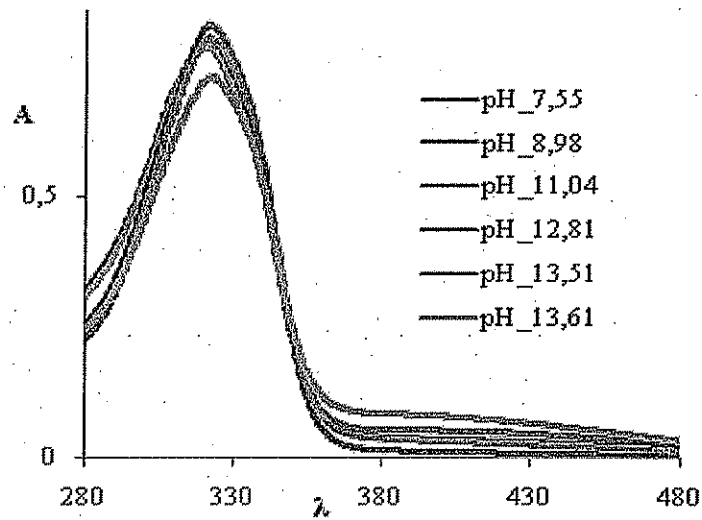
Tablo-3.3: Ni-DAPPT kompleksinin farklı sıcaklıklardaki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	$\ln K^0$	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/molK)
25	17,31	-43,47	15,35	195
30	17,34	-43,68		
35	17,52	-44,86		
40	17,54	-45,64		

DAPPT ligandının protonasyon sabitleri ( $pK^H$ ) ise, ligandların protonasyon sabitleri sudaki düşük çözünürlükleri ve ilk protonasyon sabitlerinin yüksek  $pK^H$  değerleri yüzünden spektrofotometrik metotla tayin edildi (Şekil-3.9).



Şekil-3.9.A: Ni-DAPPT kompleksinin pH (1-7) aralığındaki spektrumu



Şekil-3.9.B: Ni-DAPPT kompleksinin pH (7-14) aralığındaki spektrumu

Protonasyon sabitleri deneysel bölümde anlatıldığı şekilde ve bölüm 1.3.2.2'de verilen eşitlikten hesaplandı; bulunan değerler Tablo-3.4'te verildi.

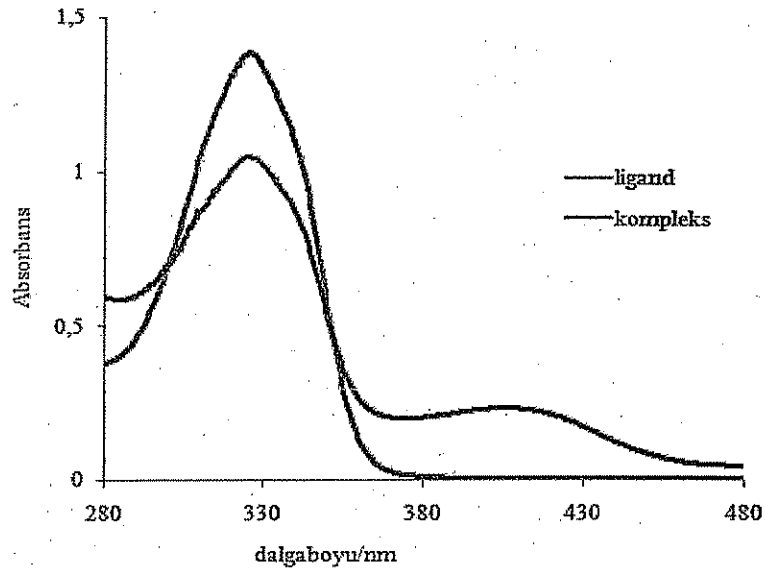
Tablo-3.4: DAPPT'a ait protonasyon sabitleri

ligand	$pK^H_1$	$pK^H_2$
DAPPT	12,92	2,29



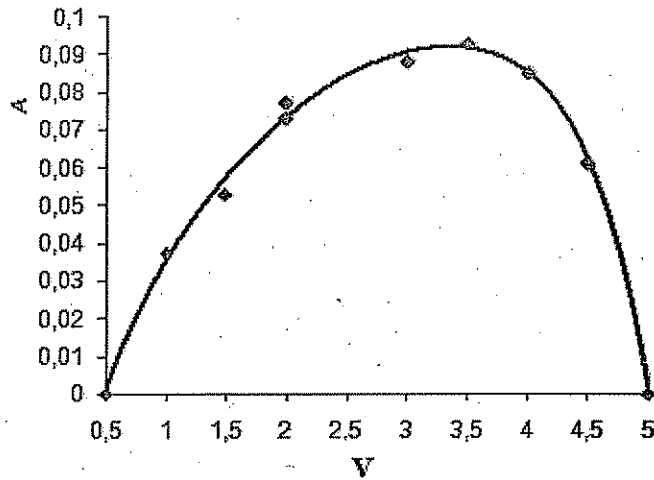
### 3.6.2. DAPPMT ile Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi

Ni-DAPPMT kompleksinin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunda ( $\lambda=410\text{nm}$ ), 0,2 iyonik şiddette, optimum pH (pH=5,0)'ta, denge anındaki spektrumu aşağıda görülmektedir (Şekil-3.10).



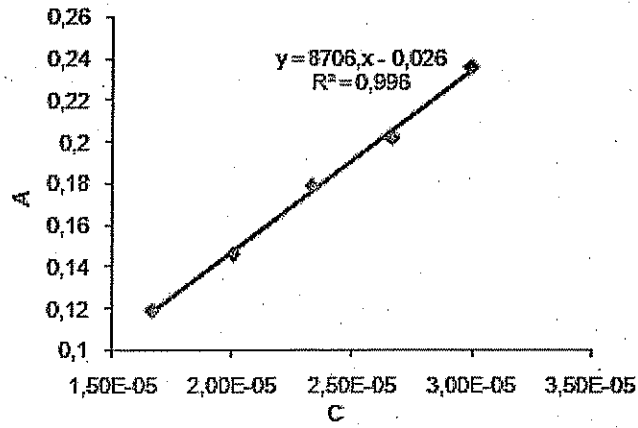
Şekil-3.10: Ni-DAPPMT kompleksinin spektrumu

DAPPMT ile Ni(II) metal iyonunun verdiği kompleksin stokiyometrik oranı 1:2 olarak bulunmuştur (Şekil-3.11).



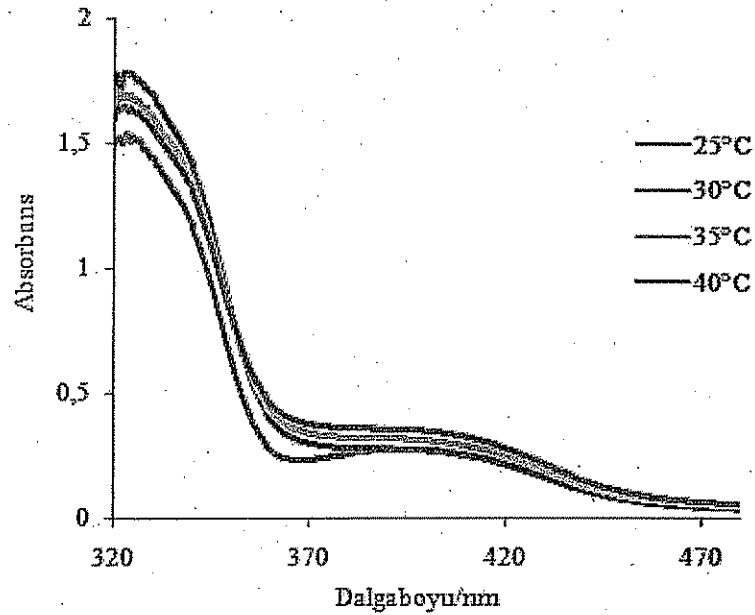
Şekil-3.11: Ni-DAPPMT kompleksinin stokiyometri grafiği

DAPPMT ile Ni(II) metal iyonunun verdiği kompleksin molar absorplama katsayısı, Ni-DAPPMT kompleksinde olduğu gibi, absorbans ile metal konsantrasyonu arasında çizilen grafikten hesaplandı (Şekil-3.12). Buradan, Ni-DAPPMT kompleksinin molar absorplama katsayısı ( $\epsilon$ )  $I=0,2$  ve optimum pH'da ( $pH=5,0$ )  $8706 \text{ L/mol.cm}$  olarak bulundu.



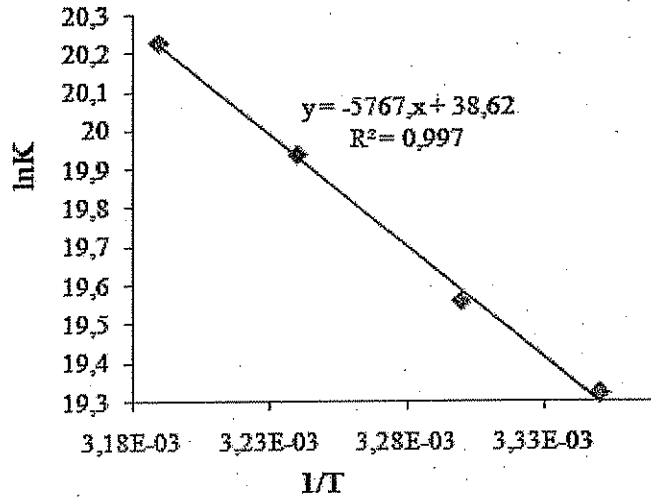
Şekil-3.12: Ni-DAPPMT için metal konsantrasyonuna karşı absorbans grafiği

Aşağıda farklı sıcaklıklardaki Ni-DAPPMT kompleksinin spektrumları görülmektedir (Şekil-3.13).



Şekil-3.13: Ni-DAPPMT kompleksinin farklı sıcaklıklardaki spektrumu

Bir metal ligand sistemi için  $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$  eşitliği kullanılarak  $\Delta G^0$  değeri,  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafikteki doğrunun eğiminden  $\Delta H^0$  ve kaymasından da  $\Delta S^0$  hesaplandı (Şekil-3.14). Ni-DAPPMT kompleksine ait  $\ln K^0$  değerleri ve termodinamik parametreler Tablo-3.5'te verildi.

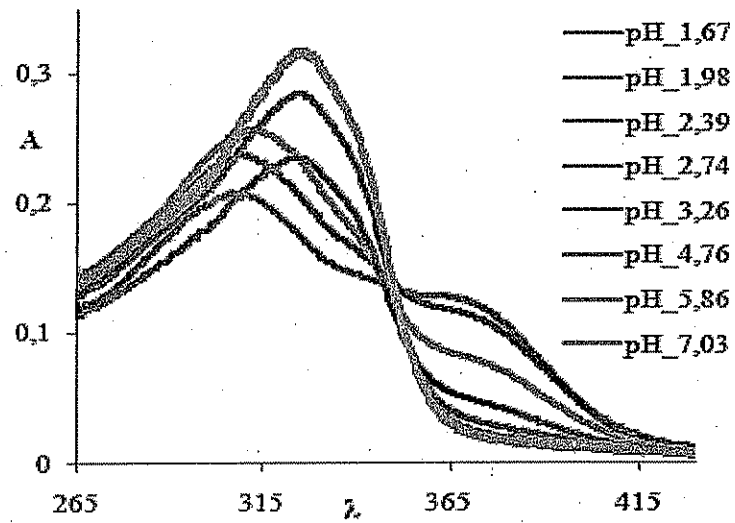


Şekil-3.14: Ni-DAPPMT kompleksi için  $\ln K^0$  ile  $1/T$  grafiği

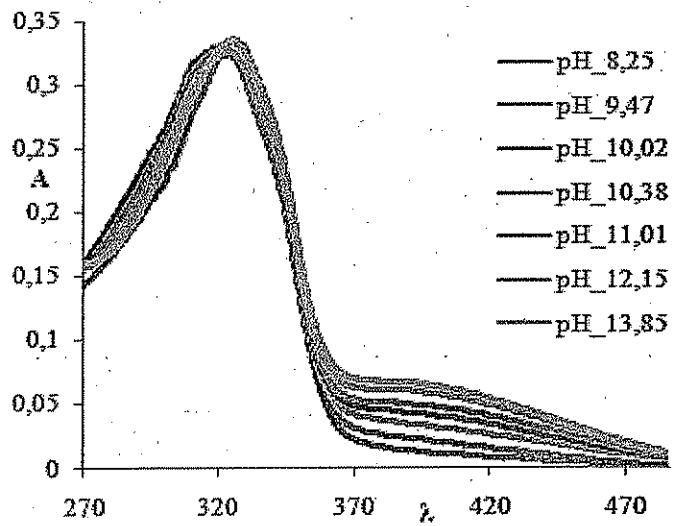
Tablo-3.5: Ni-DAPPMT kompleksinin farklı sıcaklıklardaki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	$\ln K^0$	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/molK)
25	19,32	-47,87	45,98	314,8
30	19,56	-49,27		
35	19,94	-51,06		
40	20,23	-52,64		

DAPPMT ligandının protonasyon sabitleri ( $pK^H$ ) spektrofotometrik metotla tayin edildi (Şekil-3.15). Sonuçlar Tablo-3.6'te verildi.



Şekil-3.15.A: Ni-DAPPMT kompleksinin pH (1-7) aralığındaki spektrumu



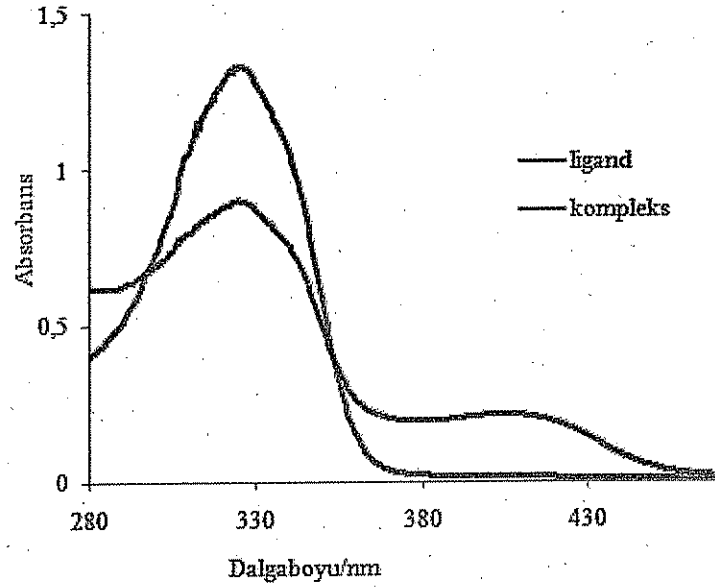
Şekil-3.15.B: Ni-DAPPMT kompleksinin pH (7-14) aralığındaki spektrumu

Tablo-3.6: DAPPMT'ye ait protonasyon sabitleri

ligand	$pK^H_1$	$pK^H_2$
DAPPMT	10,49	2,53

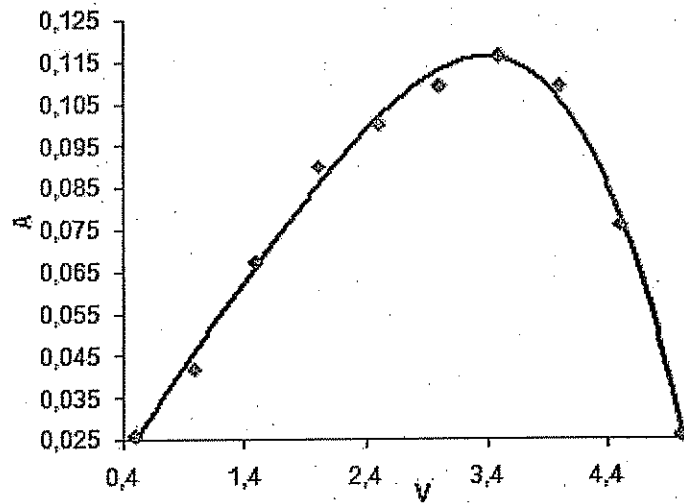
### 3.6.3. DAPPET ile Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi

Ni-DAPPET kompleksinin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunda ( $\lambda=404\text{nm}$ ), 0,2 iyonik şiddette, optimum pH ( $\text{pH}=5,0$ )'ta, denge anındaki spektrumu aşağıda görülmektedir (Şekil-3.16).



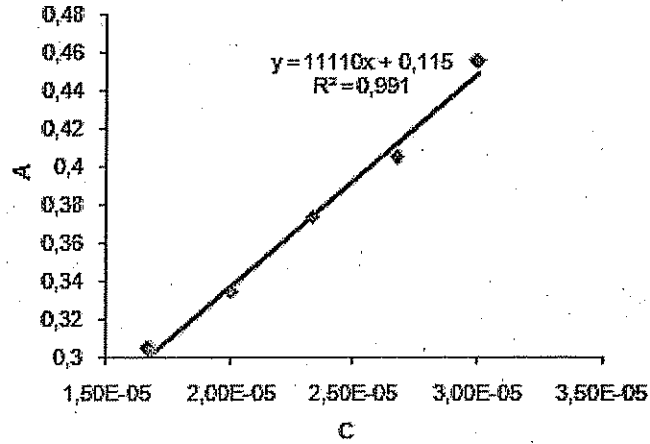
Şekil-3.16: Ni-DAPPET kompleksinin spektrumu

DAPPET ile Ni(II) metal iyonunun verdiği kompleksin stokiyometrik oranı 1:2 olarak bulunmuştur (Şekil-3.17).



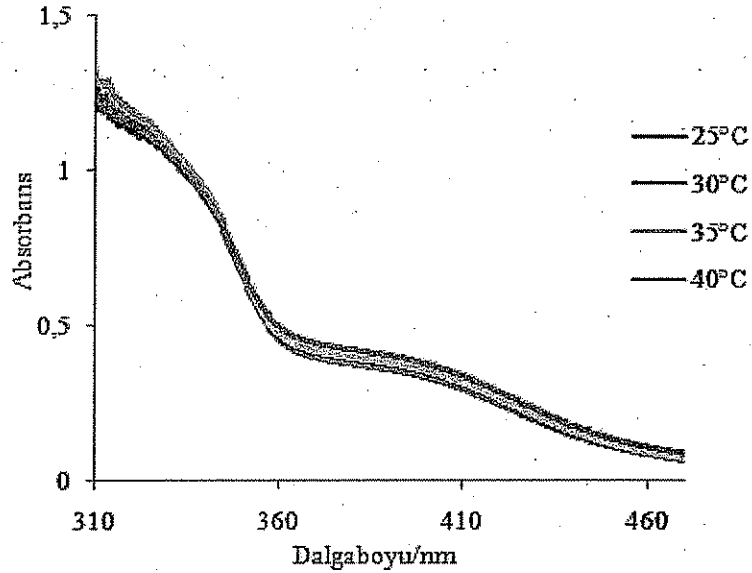
Şekil-3.17: Ni-DAPPET kompleksinin stokiyometri grafiği

Ni-DAPPET kompleksinin molar absorplama katsayısı, benzer şekilde, absorbans ile metal konsantrasyonu arasında çizilen grafikten hesaplandı (Şekil-3.18). Buradan, Ni-DAPPET kompleksinin molar absorplama katsayısı  $I=0,2$  ve optimum pH'da ( $pH=5,0$ )  $11110 \text{ L/mol.cm}$  olarak bulundu.



Şekil-3.18: Ni-DAPPET için metal konsantrasyonuna karşı absorbans grafiği

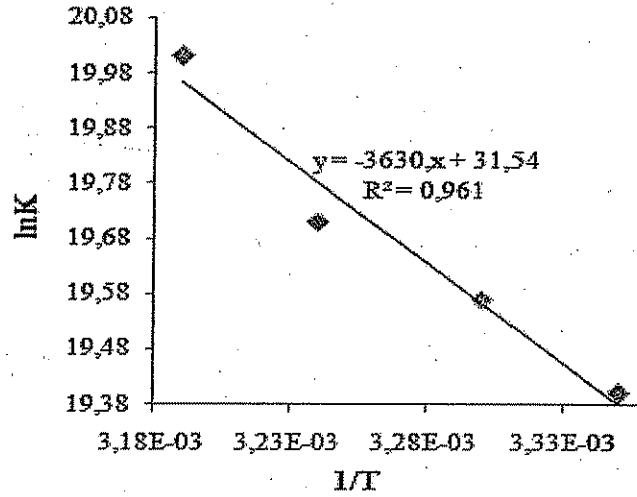
Aşağıda farklı sıcaklıklardaki Ni-DAPPET kompleksinin spektrumları görülmektedir (Şekil-3.19).



Şekil-3.19: Ni-DAPPET kompleksinin farklı sıcaklıklardaki spektrumu

Bir metal ligand sistemi için  $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$  eşitliği kullanılarak  $\Delta G^0$  değeri,  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafikteki doğrunun eğiminden  $\Delta H^0$  ve

kaymasından da  $\Delta S^0$  hesaplandı (Şekil-3.20). Bulunan değerler Tablo-3.3'te verildi. Ni-DAPPET kompleksine ait  $\ln K^0$  değerleri ve termodinamik parametreler Tablo-3.7'de verildi.

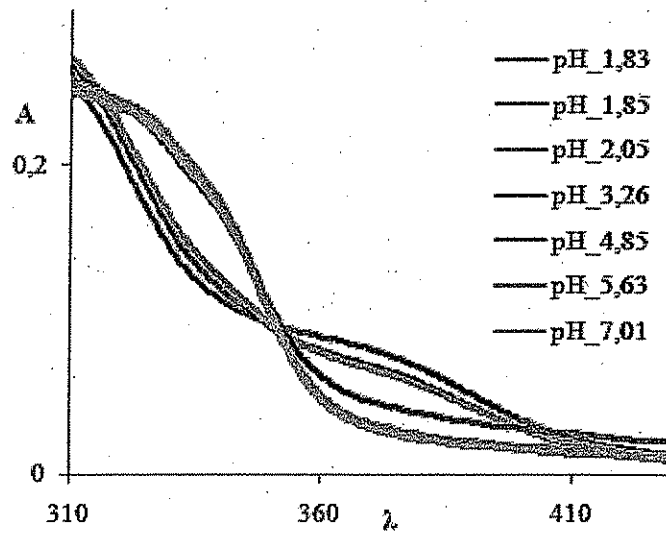


Şekil-3.20: Ni-DAPPET kompleksi için  $\ln K^0$  ile  $1/T$  grafiği

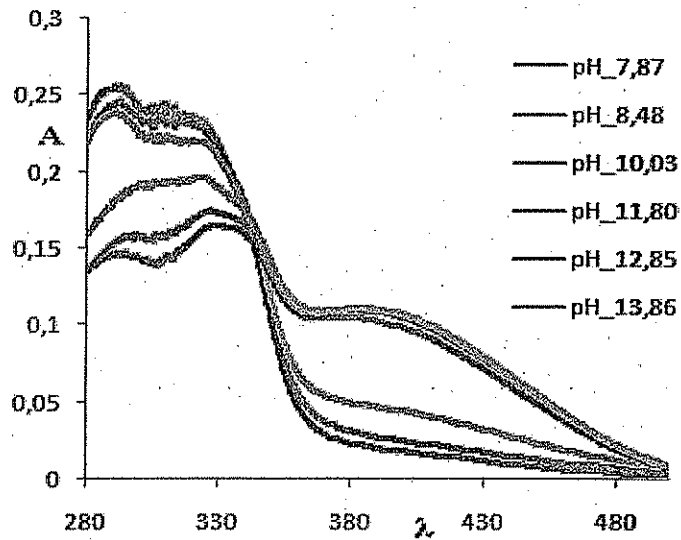
Tablo-3.7: Ni-DAPPET kompleksinin farklı sıcaklıklardaki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	$\ln K^0$	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/molK)
25	19,40	-48,06	29,12	258,9
30	19,57	-49,29		
35	19,71	-50,45		
40	20,01	-52,05		

DAPPET ligandının protonasyon sabitleri ( $pK^H$ ) spektrofotometrik metotla tayin edildi (Şekil-3.21). Sonuçlar Tablo-3.8'te verildi.



Şekil-3.21.A: Ni-DAPPET kompleksinin pH (1-7) aralığındaki spektrumu



Şekil-3.21.B: Ni-DAPPET kompleksinin pH (7-14) aralığındaki spektrumu

Tablo-3.8: DAPPET'ye ait protonasyon sabitleri

ligand	$pK^H_1$	$pK^H_2$
DAPPET	11,45	2,46



#### 4. TARTIŞMA

Çalışmalarımızın başında 3-Dimetilamino-1-(2-pridil)-2-Propen-1-on Tiyosemikarbazon ve N(4)-substitüe türevlerinden 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on metil tiyosemikarbazon (DAPPMT) ve 3-dimetilamino-1-(2-pridil)-2-propen-1-on etil tiyosemikarbazon (DAPPET) sentezlendi. Bu ligandların geçiş metalleri ile etkileşimleri incelendi. Ancak bu ligandların Ni(II) ile verdiği kompleksleşme reaksiyonlarının termodinamiği çalışılabildi. Tablo-3.1'de verilen geçiş metalleriyle yapılan çalışmalarda, kompleks oluşumlarının çok uzun sürmesi ve piklerin net bir şekilde gözlenememesi sebebiyle, ön denemeler yapılmasına rağmen, termodinamik çalışmaları yapılamadı.

Çalışmada kullanılan şelatlaştırıcı ligandın tiyosemikarbazon türevi olarak seçilmesinin en büyük nedeni, ligand-geçiş metal komplekslerinin çok büyük biyolojik aktiviteye sahip olmalarının yanı sıra oluşturdukları komplekslerin renkli ve oldukça sağlam yapılı olmasıdır. Ayrıca, metal iyonları için seçici ve duyarlıdır (Singh ve Garg, 1978: 619). Tiyosemikarbazonun yanı sıra, oksim, ditiyokarbamet ve fenontrolin türevlerinde kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır (Dalman vd., 2002: 183). Ancak, bunların sentezlerinin oldukça zor ve zaman alıcı olması dezavantajdır. Bundan dolayı tiyosemikarbazon-metal kompleksleri ile yapılan çalışmalar son zamanlarda oldukça artmıştır (West vd., 1995: 2189).

Çalışmamızda kullanılan ligandların sentezinde tek bir metot izlenmiştir. Ancak, bu metotla sentezlenen üç ligandın da verimi düşük çıkmıştır.

Ligandlardan DAPPT, Ni(II) ile pH 4,0-9,0 aralığında kompleks verdi. Bu komplekslerin oluşum hızı pH 5,0' da daha fazla olduğu için, bu ligandla yapılan tüm deneyler bu pH değerinde ve 393 nm'de gerçekleşti; kompleksleşme reaksiyonu 20 dakika sonra dengeye geldi.

DAPPMT ve DAPPET ligandları da aynı şekilde sadece Ni(II) ile termodinamik olarak çalışılabildi. Bu iki ligand da pH 4,0-9,0 aralığında kompleks verdi. Bu komplekslerin de oluşum hızları pH 5,0' da en fazla olduğu için, bu ligandlarla yapılan tüm deneyler bu pH değerinde gerçekleştirildi. Bu komplekslerden ilkinin kompleks oluşumu 405 nm'de izlendi ve 30 dakikada, ikincisi ise 405 nm'de gerçekleşti ve 20 dakikada dengeye geldi.

Optimum metal konsantrasyonlarının belirlenmesinde, çalışma aralığının en iyi olduğu bölgedeki bir değerin seçilmesine dikkat edildi (Özkan ve Atalay, 1994: 120). Destile su ile çalışmada kullanılan metal tuzlarından 0.001 M'lık metal çözeltileri hazırlandı(stok metal çözeltileri). Kullanılan metal çözeltileri Tablo 3.1'de verildi.

Tiyosemikarbazon-metal kompleksleşme reaksiyonları pH'a bağlı olduğu için ortamın pH'ının sabit tutulması gerektiği düşünüldü. Bunun için, Britton Robinson tamponu kullanıldı ve optimum pH 5,0 olarak tespit edildi.

Kompleksleşme reaksiyonuna tuz etkisi incelendi ve iyonik şiddetin, reaksiyon hızına etki etmediği tespit edildi. Bu nedenle 1 M'lık KNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanıldı (I=0,2).

Bu çalışmaların tümünde çözücü olarak, çalışılan ligandlar için iyi bir çözücü olması sebebiyle DMF (N,N-dimetilformamid) kullanıldı.

Yapılan çalışmalarda kompleks stokiyometrisi bulunurken Job metodunun yanı sıra mol oranları metodu da kullanıldı. Ni(II) iyonuyla oluşan komplekslerin stokiyometrisi Job metoduyla bulundu. Fakat, çalışılan Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ag<sup>1+</sup> metal iyonlarının kompleks stokiyometrisi ise mol oranları metoduyla bulundu. Ancak kompleksleşme reaksiyonları çok yavaş olduğundan (dengeye gelme süreleri üç saatten fazla olarak tespit edilmiştir), termodinamik çalışmaları yapılamadı. Ni kompleksleri için metal/ligand mol oranı Job metoduyla 1:2 olarak tespit edildi. Bu sonuç, her üç tiyosemikarbazonun da bidentant olarak davrandığını göstermektedir. Bu durum, tiyosemikarbazonların genel özelliği ve literatürdeki bu alanda yapılan diğer çalışmalarla uyum içindedir (Atalay ve Özkan, 1994a: 369; Atalay ve Özkan, 1994b: 291; Atalay ve Özkan, 1994c: 193; Atalay ve Akgemci, 1998: 123; Singh ve Garg, 1978: 619).

Sentezlenen ligandların kompleks oluşum reaksiyonları değişik pH'larda ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi.

Reaksiyon hızına sıcaklığın etkisi araştırılırken, daha önce belirlenen optimum metal konsantrasyonunda, kompleksleşme reaksiyonlarının izlenebildiği sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirildi. Bu sıcaklıklar, 25, 30, 35, 40 °C olarak seçildi. Komplekslerin kararlılık sabitleri, protonasyon sabitleri ve termodinamik parametreleri belirlenmesi, bu sıcaklıklarda yapıldı.

Bölüm 1.1.2.2' de anlatılan Primer Tuz Etkisinden dolayı, incelenen komplekslerin denge sabitlerinin, termodinamik denge sabitine eşit olacağı öngörülmüş, çalışılan her bir sıcaklık için, 0,2 iyonik şiddette hesaplanan  $K_c$  değerleri,  $K^0$  değerine eşit kabul edilmiştir. Dolayısıyla da farklı iyonik şiddetlerde aynı çalışmalar tekrarlanmamıştır.

Ni-DAPPT kompleksi için  $\ln K^0$  değerleri 25, 30, 35, 40 °C'de sırasıyla, 17,31, 17,34, 17,52, 17,54; Ni-DAPPMT kompleksi için 25, 30, 35, 40 °C'de sırasıyla, 19,32, 19,56, 19,94, 20,23 ve Ni-DAPPET kompleksi için aynı sıcaklıklarda 19,40, 19,57, 19,71, 20,01 olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerlerden  $\ln K^0$  değerlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir.

Her bir metal-ligand sistemi için  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin eğiminden  $\Delta H^0$  değeri, kaymasından da  $\Delta S^0$  değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler, Ni-DAPPT kompleksi için sırasıyla, 15,35 kJ/mol ve 195 J/molK, Ni-DAPPMT kompleksi için 45,98 kJ/mol ve 314,8 J/molK ve Ni-DAPPET kompleksi için 29,12 kJ/mol ve 258,9 J/molK olarak bulunmuştur. Ni-DAPPT kompleksi için bulunan  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri, Atalay ve arkadaşlarının (1994: 369) yaptığı termodinamik çalışmada Ni-MAPT kompleksine ait hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Her bir metal-ligand sistemi için  $\ln K^0$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin lineer olması, kompleksleşme reaksiyonlarına ait  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerlerinin, seçilen çalışma sıcaklığı aralığında, sıcaklığa bağlı olmadığını, dolayısıyla da  $\Delta C_p^0$  değerinin sıfır olduğunu gösterir.  $\Delta H^0$ 'ın pozitif değerleri, metal/ligand etkileşiminin endotermik olduğunu;  $\Delta S^0$  değerlerinin pozitif olması, kompleksleşme reaksiyonunun istemli olduğunu göstermektedir.

Bölüm 1.3.1.1'de verilen eşitlik 1.3.11' den bulunan  $\Delta G^0$  değerleri ise sıcaklıkla değişen bir parametredir.  $\Delta G^0$ 'nin negatif değerleri, komplekslerin kendiliğinden oluştuğunu gösterir; sıcaklığın artışıyla da kendiliğinden artar. Çalışılan kompleksleşme reaksiyonlarına ait  $\Delta G^0$  değerleri, Ni-DAPPT kompleksi için çalışma sıcaklıklarında sırasıyla, -43,47, -43,68, -44,86, -45,64 kJ/mol, Ni-DAPPMT kompleksi için, -47,87, -49,27, -51,06, -52,64 kJ/mol ve Ni-DAPPET kompleksi için -48,06, -49,29, -50,45, -52,05 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan  $\Delta G^0$  değerlerinden kompleks kararlılık sırası;

### DAPPMT-Ni > DAPPET-Ni > DAPPT-Ni

şeklinde yazılabilir.

Çalışmada incelenen kompleksleşme reaksiyonlarına ait  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerlerinin pozitif,  $\Delta G^0$  değerinin negatif çıkması, bu kompleksleşme reaksiyonlarının ancak yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden yürüyebileceğini gösterir (Sarıkaya, 2004: 114).

Ayrıca deneysel kısımda da anlatıldığı gibi, incelenen komplekslerin kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri, voltametrik olarak da tayin edilmeye çalışılmış; kompleks oluşumunda, ligandın artan miktarının ilavesi sonucu, kompleks voltamogramındaki  $E_{1/2}$ 'lerindeki kaymaların düzenli olmaması sebebiyle, söz konusu parametreler voltametrik olarak tayin edilememiştir.

Bu çalışmada hesaplanan diğer bir parametre ise protonasyon sabitidir. Kullandığımız ligandların protonasyon sabitlerinin tayininde spektroskopik metot kullanıldı. Spektrofotometrik metot, zaman alıcı olması ve pH ayarlamasının zor olmasına rağmen, maddenin çözünürlüğünün küçük olması ve  $pK^H$  değerinin özellikle çok düşük ve çok yüksek (2'den az ve 11'den daha büyük) olması sebebiyle tercih edilmiştir. Ayrıca bu metodun kullanılmasındaki bir başka sebep, duyarlılığının iyi olmasıdır.

Protonasyon sabitlerinin tayininde öncelikle, her ligand için çalışılacak dalga boyları belirlendi. Bunun için sadece moleküler ve iyonlaşmış hali ihtiva eden iki spektrumun üst üste çakıştırılmasıyla moleküler halin minimum, iyonlaşmış halin maksimum absorbans verdiği analitik dalga boyu seçildi. Bu dalga boyları, DAPPT için 365, DAPPMT için 370, DAPPET için ise 374 nm olarak belirlendi. Belirlenen bu dalga boyları, literatürdeki bu alanda yapılan diğer çalışmalarla da uyum içindedir (Akgemci vd., 2007: 673; Akgemci vd., 2008: 619; Kovala-Demertzi vd., 1998: 3739; Kovala-Demertzi vd., 1999: 1005).

Bu dalga boylarında, farklı pH'lardaki (1-14) absorbanslar okundu. Bölüm 1.3.2'de verilen 1.3.18 eşitliği kullanılarak,  $pK^H_1$  değeri, DAPPT, DAPPMT ve DAPPET ligandları için sırasıyla, 12,92, 10,49 ve 11,45;  $pK^H_2$  değeri ise 2,29, 2,53 ve 2,46 olarak hesaplandı. Bu ligandların sahip oldukları NH ve piridil gruplarından

dolayı, zayıf asit ve zayıf baz özellikte ve sulu çözeletide birbirinden bağımsız üç farklı türe sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca yapıyı metil ( $\text{CH}_3$ ) ve etil ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) ile türevlendirmenin yapıyı etkilediği kısım asidik olan NH grubudur. Dolayısıyla  $\text{pK}^{\text{H}}_1$  değerlerindeki bariz farklılık bu grubu işaret etmektedir. Aynı şekilde yapıyı türevlendirmenin bazik karakterde olan piridil grubuna çok az etki etmesi, hesaplanan  $\text{pK}^{\text{H}}_2$  değerlerinin birbirine çok yakın çıkmasıyla açıklanabilir.

Çalışmada kullanılan ve ilk defa sentezlenen DAPPT, DAPPMT ve DAPPET ligandları için tespit edilen özellikler, Akgemci ve arkadaşlarının (2008: 619) yaptığı çalışmada tespit edilen özelliklerle uyum içindedir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Komplekslerin oluşmalarını termodinamik yönden ifade edebilmek ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında yorum yapabilmek için, termodinamik fonksiyonlardan yararlanır.

Sabit basınç ve sıcaklıktaki entalpi ve entropinin birlikte değiştiği olaylar için, evrendeki değişimin işareti,  $dS_{evr} = dS - dH/T$  bağıntısına göre sistemdeki entalpi ve entropi değişimlerinin cebirsel değerlerinin yanında, sabit kalan sıcaklığın mutlak değerine de bağlıdır. Sistemdeki entalpi ve entropi değişimlerinin cebirsel değerleri kullanılarak hesaplanan evrendeki entropi değişimi, artı işaretli ise olay kendiliğinden yürür. Entropi ile entalpi değerleri arasında  $dS = dH/T$  şartının sağlandığı olaylarda, evrendeki entropi değişimi ( $dS_{evr}$ ) sıfır olacağından, sürekli denge konumunda kalarak olayın tersinir olarak yürütülmesi gerekmektedir. Bir başka deyişle, entalpisi azalırken, entropisi artan olaylar daima kendiliğinden olmaktadır (Sarıkaya, 2004: 113).

Entalpi değişimi, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bir fikir verebilir, ancak tam bir kriter olamaz (Yıldız, 1995). Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonunun serbest enerji olduğu kabul edilir.

Sistemdeki entalpi ve entropi değişimleri hesaplanıp,

$$dS_{evr} = dS - dH/T \quad (6.1)$$

bağıntısında yerine konularak, evrendeki entropi değişiminin hesaplanması ve bu değişimin işaretine göre, düşünülen olayın kendiliğinden olma eğiliminin belirlenmesi işleminin daha basitleştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar, serbest entalpi fonksiyonunun ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Sistemin entalpisi, sıcaklığı ve entropisine bağlı olan ve  $G = H - TS$  ile tanımlanan bu niceliğe serbest enerji fonksiyonu veya Gibbs enerjisi denilmektedir.

$$-T dS_{evr} = dG \quad (p, T \text{ sabit}) \quad (6.2)$$

Buna göre, serbest enerji fonksiyonunun işareti ile evrendeki entropi değişiminin işareti birbirine terstir. Kendiliğinden yürüyen olaylar için, evrendeki entropi değişimi artı işaretli olduğu halde, serbest enerji fonksiyonundaki değişim eksi işaretli olur. Çalıştığımız kompleksleşme reaksiyonlarına ait  $\Delta G^0$  değerleri hepsinde negatif,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri ise hepsinde pozitiftir. Bulunan değerlere göre, kompleksleşme reaksiyonlarımızın kendiliğinden olabileceğini söyleyebiliriz.

Ayrıca bu çalışmada ligandların protonasyon sabitleri de bulundu. Bunun için spektroskopik metot kullanıldı. Protonasyon sabitlerinin bilinmesi fizikokimya, analitik kimya ve organik kimya açısından oldukça önem taşımaktadır. Protonasyon sabitlerini tayin edilerek, bir maddenin hangi pH'ta hangi türünün ne oranda bulunabileceği hesaplanabilir. Genellikle bir maddenin farklı iyonik türleri farklı UV spektrumuna sahip olduğundan, uygun bir pH seçilerek bu maddenin spektrofotometrik olarak kantitatif tayini yapılabilir. Bunun için de protonasyon sabitinin bilinmesi gerekir. Protonasyon sabitleri yeni sentezlenen bir maddenin yapısının tayin edilmesinde yardımcı bilgiler verebilir. Teorik olarak hesaplanan değer, deneyle bulunan değere uyuyorsa önerilen yapının olma ihtimali vardır. Protonasyon sabitleri bilindiği takdirde, söz konusu maddenin en az iyonlaştığı pH aralığı bulunarak maksimum verimle izole edilebileceği şartlar tayin edilir. Ayrıca çeşitli maddelerden değişik pH'larda tampon çözeltiler hazırlamak için de protonasyon sabitlerinin bilinmesi esastır.

Sonuç olarak, çalışmada amaçlanan bazı metal-tiyosemikarbazon komplekslerine ait termodinamik parametreler ile bazı tiyosemikarbazonlara ait protonasyon sabitleri tayin edildi. Bu verilerin, bu alanda çalışacak araştırmacılara ve literatüre katkıda bulunacağı inancındayız. İleriki çalışmalarımız, metal-tiyosemikarbazon kompleksleşme reaksiyonlarının voltametrik metotla incelenmesinde karşılaşılan problemlerin çözümü ile ilgili olacaktır.

## 6. KAYNAKLAR

- Akgemci, E.G., Atalay, T. (2000). Determination of thermodynamic parameters of some complexes of 9-ethyl-3-carbazolecarbosaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (ECCAPT). *Turkish Journal of Chemistry*, 24, 89-94.
- Akgemci, E.G., Bingöl, H., Atalay, T. ve Ersoz, M. (2007). Effect of *N*(4)-substituent groups on transfer of 2-benzoylpyridine thiosemicarbazone derivatives at the water/1,2-dichloroethane interface. *Electrochimica Acta*, 53, 673-679.
- Akgemci, E.G., Bingöl, H., Özçelik, M., ve Ersoz, M. (2008). Investigation of the Lipophilicity of 2-Benzoylpyridine-Thiosemicarbazone Based on the Ion Transfer across the Liquid/Liquid Interface. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24, 619-624.
- Atalay, T. ve Özkan, E. (1994). Thermodynamic studies of some complexes of 4'-morpholinoacetophenone thiosemicarbazone. *Thermochim. Acta*, 237, 369-374.
- Atalay, T. ve Özkan, E. (1994). Evaluation of thermodynamic parameters and stability constants of Cu(II), Ag(I) and Hg(II) complexes of 2-methylindole-3-carboxaldehyde thiosemicarbazone. *Thermochim. Acta*, 244, 291-295.
- Atalay, T. ve Özkan, E. (1994). Thermodynamic stabilities. Thermodynamic parameters of some complexes of 4' -morpholinoacetophenone 4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Thermochim. Acta*, 246, 193-197.
- Atalay, T. ve Özkan, E. (1995). Determination of thermodynamic parameters of some complexes of 2-methylindole-3-carboxaldehyde 4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Thermochim. Acta*, 254, 371-375.
- Atalay, T. ve Akgemci, E.G. (1998). Thermodynamic studies of some complexes of 2-benzoylpyridine 4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 123-127.
- Banerjea, D.K. ve Tripathi, K.K. (1960). *Analitic Chem.*, 32, 1196.
- Bates, R.G. (1973). *Determination of pH theory and practice*. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N. (1986). *Genel Kimya*. İstanbul, Türkiye: Doğan Matbaası.
- Brett, C.M.A. and Brett, A.M.O. (1993). *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. USA: Oxford University Press.
- Britzinger, H. and Titzmann, R. (1952). Notiz über einige halogenierte aliphatische Oxime, *Ber.*, 85, 345.



- Castro, B., Gameriö, P., Guimaraes, C., Lima, J.L.F.C. and Reis, S. (1998). Acid/Base Properties of  $\beta$ -Blockers and Benziazepines in Sodium Dodecyl Sulfate Micelles. A Spectrophometric and Potentiometric Study. *Journal of Pharmaceutical Science*, 87, 356-359.
- Chandra S., and Kumar U. (2004). Spectroscopic characterization of copper(II) complexes of indoxyl N(4)-methyl thiosemicarbazone. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2825-2829.
- Corona-Avendano, S., Romero-Romo, M.A., Rojas-Hernandez, A., Ramirez-Silva, M.T. (2005). Study on the stability of the serotonin and on the determination of its acidity constants. *Spectrochimica Acta*, 61, 621-627.
- Crouch, A.M., Khotseng, L.E., Polhuis, M., Williams, D.R. (2001). Comparative study of cyclic voltammetry with potentiometric analysis for determining formation constant for polyaminocarboxylate-metal ion complexes. *Analytica Chimica Acta*, 448, 321-237.
- Crow, D.R. (1969). *Polarography of Metal Complexes*. London and New York: Academic Press.
- Dalman, Ö., Tüfekçi, Nohut, M., S. Güner, S. ve Karaböcek, S. (2002). Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-[2-[(2-Hydroxyimino-1-Methyl-Propyllideneamino)-Ethylamino]-Ethylimino]-Butan-2-one-Oxime. *J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 27, 183-189.
- Dahot M.U, Saboury A.A., Moosavi-mavahedi. (2004). Inhibition of  $\beta$ -amylase activity by calcium magnesium and zinc ions determined by spectrophotometry and isothermal titration calorimetry. *J.Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 19, 157-160.
- Dehri, İ. (1997). *Genel Kimya. Ders Notu*. ÇÜ, Balcalı-Adana, (Yayınlanmamış).
- Duah-Williams L., Hawkrige, F.M. (1999). The temperature dependence of the kinetics of cyanide dissociation from the cyanide complex of myoglobin studied by cyclic voltammetry. *J.Electroanal. Chem.*, 466, 177-186.
- El-Shazly R.M., El-Hazmi G.A.A., Ghazy S.E, El-Shahawi M.S., El-Asmy A.A. (2005). Spectroscopic, thermal and electrochemical studies on some nickel(II) thiosemicarbazone complexes. *Spectro chimica Acta*, 61, 243-252.
- Erbil, M. (2004). *Fizikokimya ve Elektrokimya. Ders Notu*. ÇÜ, Balcalı-Adana (Yayınlanmamış).
- Feinberg B.A, Petro L., Hock G., Gin W., Margoliash E. (1999). Using entropies of reaction to predict changes in protein stability: tyrosine-67-phenylalanine variants of rat cytochrome c and yeast Iso-1 cytochromes c. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 19, 115-125.
- Ferrari, Belicchi, Bisceglie F., Pelosi G., Tarasconi P., Albertini R. and Pinelli S. (2001). New methyl pyruvate thiosemicarbazones and their copper and zinc complexes:

- synthesis, characterization, X-ray structures and biological activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 87, 137-147.
- Garg, B. S., Saxena, V., & Dixit, R. (1992). Evaluation of thermodynamic functions and stability constants of lanthanon(III) complexes with 1,2-naphthoquinone-2-thiosemicarbazone-4-sulphonic acid (sodium salt) (NQTS.4S) from potentiometric data. *Thermochimica Acta*, 195 (1), 169-175.
- Giovannetti, R and Bartocci, V. (1998). Kinetic and equilibrium studies on mercury(II)-coproporphyrin-I. Metal ion exchange reaction with cobalt(II) and application to determination of trace mercury(II). *Talanta*, 46, 977-984.
- Gündüz, T. (1990). *İnstrumental Analiz*. Ankara: Bilge Yayıncılık.
- Kanagaraj, G. and Rao, G.N. (1993). Synthesis and characterization of complexes cobalt(II), nickel(II), zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) with p-Asetamido Benzaldehyde Thiosemicarbazones. *Polyhedron*, 12/4, 383-387.
- Kovala-Demertzi, D., Domopoulou, A., Demertzis M.A., Valle, G. and Papageorgiou, A. (1997). Palladium (II) Complexes of 2-Acetylpyridine N(4)-Methyl, N(4)-Ethyl and N(4)-Phenyl- Thiosemicarbazones. Crystal Structure of Chloro (2-Acetylpyridine N(4)-Methylthiosemicarbazonato) Palladium (II). Synthesis, Spectral Studies, in vitro and in vivo Antitumour Activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 68, 147-155.
- Kovala-Demertzi, D., Demertzis, M.A., Castineiras, A. and West, D.X. (1998). Palladium (II) Complexes of 2-acetyl- and 2-formylpyridine 3-hexamethyleneiminyl-thiosemicarbazones; a synthetic, spectral and structural study. *Polyhedron*, 21, 3739-3745.
- Kovala-Demertzi, D., Miller, J.R., Kourkoumelis, N., Hadjikakou, S.K., Demertzis, M.A. (1999). Palladium (II) and Platinum(II) complexes of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone with potential biological activity. Synthetic, structural and spectral properties. Extended network via hydrogen bond linkages of [Pd(PyTsc)Cl]. *Polyhedron*, 18, 1005-1013.
- Kovala-Demertzi, D., Demertzis, M.A., Miller J.R., Papadopoulou, C., Dodorou, C. And Filousis, G. (2001). Platinum(II) complexes with 2-acetyl pyridine thiosemicarbazone. Synthesis, crystal structure, spectral properties, antimicrobial and antitumour activity. *J. of Inorg. Biochem.*, 86. 555-563.
- Köksal, Nurettin Aykut (2006). *Bazı triazolitiyon ve oksadiazolitiyon türevlerinin protonasyon ve kompleks kararlılık sabitlerinin potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Labisbal, E., Sousa, A., Castineiras, A., Garcia-Vazquez, A.J., Romero, J. and West, D.X. (2000). Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3-Hexamethyleneiminyl Thiosemicarbazone prepared electrochemically. *Polyhedron*, 19, 1255-1262.

- Lisi R.D., Lazzara G., Milioto S., Muratore N. (2006). Aqueous Nonionic Copolymer-Functionalized Laponite Clay. A Thermodynamic and Spectrophotometric Study To Characterize Its Behavior toward an Organic Material. *Langmuir*, 22, 8056-8062.
- Martell, A.E. and Calvin, M. (1952). *Chemistry of the metal chelate compounds*. New York: Prentice- Hall Inc.
- Meis, R.S. and Condit, R.C. (1991). Genetic and molecular biological characterization of a Vaccinia Virus Gene which renders the virus dependent on Isatin- $\beta$ -Thiosemicarbazone (IBT). *Virology*, 182, 442-454.
- Miguirditchain M., Guillauneux D., Guillaumant D., Moisy P., Madic C., Jensen M.P. and Nash K.L. (2005). Thermodynamic study of the complexation of trivalent actinide and lanthanide cations by ADPTZ, a tridentate N-donor ligand. *Inorg. Chem.*, 44, 1404-1412.
- Mostafa, S.H., El-Amsy, A.A. and El-Shahawi, M.S. (2000). Ruthenium(II) 2-Hydroxybenzophenone N(4)-substituted Thiosemicarbazone complexes. *Transition Metal Chemistry*, 25, 470-473.
- Özkan, Erdal ve Atalay, Tevfik (1994). Kinetic study of the 2-Methylindole-3-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone/Copper(II) system. *Tr. J. of Chemistry*, 18, 120-125.
- Pal, I., Basuli, F. and Bhattacharya, S. (2002). Thiosemicarbazone Complexes of the Platinum Metals. A Story of Variable Coordination Modes. *Proc. Indian Acad. Sci.(Chem Sci.)*, 114, 255-268.
- Pandeya, S.N. and Dimmorck, J.R. (1993). Recent evaluation of Thiosemicarbazones and Semicarbazones and related compounds for antineoplastic and anticonvulsant activities. *Pharmazie*, 48/H, 659-666.
- Papathanasis, L., Demertzis, M.A., Yadav, P.N., Kovala-Demertzi, D., Prentjas, C., Castineiras, A., Skoulika, S., West, D.X. (2004). Palladium (II) and platinum(II) complexes of 2-hydroxy acetophenone N(4)-ethyl- thiosemicarbazone – crystal structure and description of bonding properties. *Inorganica Chimica Acta*, 357, 4113-4120.
- Parham H., Zargar B. (2002). Square Wave Voltammetric-Thermodynamic Study of the Interaction Between Heavy Metal Ions and Some Macrocyclic Ligands in Water. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38, 484-487.
- Petrucci, R., Harwood, W. and Hering, G. (1995). *Genel Kimya 2*. Ankara: Palme Yayıncılık.
- Pinsuwan, S., Alvarez-Nunez, F.A., Tabibi, S.E., Yalkowsky, S.H. (1999). Spectrophotometric determination of acidity constants of 4-dimethylamino Sancycline (Col-3), A New Antitumor Drug. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 88 (5), 535-537.
- Reddy, K.H., Reddy, P.S. and Babu, P.R. (2000). Nuclease activity of 2-substituted heteroaromatic thiosemicarbazone and semicarbazone copper(II) complexes. *Transition Metal Chemistry*, 25, 154-160.

- Richardson, D.R. (2002). Iron chelators as therapeutic agents for the treatment of cancer. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, (In press).
- Rodriguez, J., Torres A.G. and Cano-Pavon, J.M. (1981). "Analytical properties of the bis(4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone) of 1,3-Cyclohexanedione and its 2-Methyl and 5,5'-Dimethyl derivatives" *Talanta* 28, 131-133.
- Rosotti, F.S.C., and Rosotti, H. (1961). *Determination of Stability Constants*, New York: McGraw Hill Book Company Inc.
- Saçak, M. (2002). *Kimyasal Kinetik*, Ankara: Gazi Kitabevi.
- Salman, A., Ateş, Ö., Cesur, N. ve Ötük, G. (1991). Synthesis and in vitro antibacterial activities of some 4-Acetylantipyrine-4-substitued-3-Thiosemicarbazone derivaties. *Arch. Pharm.*, 324, 55-56.
- Sarıkaya, Y. (2004). *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Schroeder, G., Boczon, W. Leska, B.B., Eitner, K. Koziol, B. Brzezinski, B. (2001). Studies of the complex formation between some proton sponges and Cu(II) cations. *J. of Molecular Structure*, 597, 93-100.
- Singh, R.B. and Garg B.S. (1978). Analytical applications of thiosemicarbazones and semicarbazones: A review. *Talanta* 25, 619-632.
- Skoog, D.A., D.M. West and F.J. Holler. (1992). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. USA: Saunders College Publishing.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and West, D.M. (1996). *Analitik Kimya Temelleri I-II* (7.Baskı). (Çevirenler: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu). Ankara, Türkiye: Bilim Yayıncılık.
- Sorum, C.H. (1969). *Introduction to Semimic Qualitative Analysis* (3. Baskı). USA: Prentice Hall Chemistry Series.
- Suzuki, Y., Otsuka, H. Okeda, A., Shinkai, S. (1997). Thermodynamic studies of slow metal exchange processes in ionophoric calix[n]arenes with a capsule-like closed cavity. *Tetrahedron Letters*, 38, 421-424.
- Tian, Y., Yu, W.T., Zhao, C.Y., Jiang, M.H., Cai, Z.G. and Fun, H.K. (2002). Structural Characterization and Second-Order Optical Properties of Zinc Halide. *Polyhedron*, 21, 1217-1222.
- Yıldız, A., ve Genç, Ö. (1993). *UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri, Enstrümantal Analiz*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- Yıldız, Salih (1995). *Fizikokimya II* (1. Baskı). Ankara: Bizim Büro Basımevi.
- Wang, Z.M., Lin, H.K., Zhou, Z.F., Xu, M., Liu, T.F., Zhu, S.R., Chen, Y.T. 2001 Copper(II) with N, N,-Dialkyl-1,10-Phenatrolin-2,9-Dimethanmine: synthesis,

characterization, DNA-binding thermodynamical and kinetic studies. *Biorganic & Medicinal Chem*, 9, 2849-2855.

West, D.X. and Liberta, A.E. (1993). Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies. *Coordination Chemistry Reviews* 123, 49-53.

West, D.X., Liberta, A.E., Padhye, S.B., Chikate, R.C., Sonawane, P.B., Kumbhar, A.S. and Yerande, R.G. (1993). Thiosemicarbazone Complexes of Copper(II): Structural and Biological Studies. *Coordination Chemistry Reviews*, 123, 49-71.

West, D.X., Ives, J.S., Krejci, J., Salberg, M.M., Zumbahlen, T.L., Bain, G.A. and Liberta, A.E. (1995). Copper(II) complexes of 2-Benzoylpyridine <sup>4</sup>N-substituted Thiosemicarbazones. *Polyhedron*, 14/15, 2189-2200.

West, D.X., Salberg, M.M., Bain, G.A. and Liberta, A.E. (1997). Nickel(II) and copper(II) complexes of 5-Substitued-Salicylaldehyde Thiosemicarbazones. *Transition Metal Chemistry*, 22, 180-184.



T.C.  
KONYA ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



**Özgeçmiş**

Adı Soyadı:	Didem YALÇIN	İmza:	
Doğum Yeri:	Kahramanmaraş		
Doğum Tarihi:	01.03.1986		
Medeni Durumu:	Bekar		

**Öğrenim Durumu**

Derece	Okulun Adı	Program	Yer	Yıl
İlköğretim	Emirbeyazıt İlköğretim Okulu		MUĞLA	1997
Ortaöğretim	Emirbeyazıt İlköğretim Okulu		MUĞLA	2000
Lise	Sema Yazar Anadolu Lisesi		KAYSERİ	2004
Lisans	Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi	Kimya Öğretmenliği	KONYA	2009

Becerileri: Microsoft Office Word, Excel, Powerpoint, CorelDraw Çizim Programı

İlgi Alanları: Kimya Eğitimi, Fizikokimya, Elektrokimya, Spektrofotometri, Voltametri

Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:  
Prof. Dr. Tefvik ATALAY; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi  
Doç. Dr. Ahmet COŞKUN; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi  
Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi  
Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi  
Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi

Tel: 0542 466 18 89

Adres: Selçuk Üniversitesi A.K. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı  
Meram/KONYA 42099