

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ KARBAZİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE GEÇİŞ METALLERİ İLE
KOMPLEKSLERİNİN TERMODİNAMİK
FONKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Sabri ALPAYDIN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
1999

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANİZASYON VE

84564

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

84564

YENİ KARBAZİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE GEÇİŞ METALLERİ İLE
KOMPLEKSLERİNİN TERMODİNAMİK FONKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

Sabri ALPAYDIN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 21.05.199 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Tevfik ATALAY

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Muammer CANEL

Doç. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

YENİ KARBAZİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE GEÇİŞ METALLERİ İLE KOMPLEKSLERİNİN TERMODİNAMİK FONKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Sabri ALPAYDIN

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tevfik ATALAY

1999, Sayfa: 72

Juri:

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Muammer CANEL

Doç. Dr. Tevfik ATALAY

Doç. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Bu çalışmada 1-(2,4-dinitrofenil)-4-fenil semikarbazit (DSK), 1-(2,4-dinitrofenil)-4-fenil tiyosemikarbazit (DTSK), 4-fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] semi-karbazit (FSK) ve 4-fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] tiyosemikarbazit (FTSK) ilk defa sentezlendi ve metal kompleksleri hazırlandı. DSK'nın Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) metalleri ile, DTSK ve FTSK'nın Cu(II) hariç diğer metaller ile oluşturdukları 1:1 komplekslerinin termodinamik parametreleri 60:40 dioksan-su ortamında Bjerrum-Calvin pH titrasyon tekniği kullanılarak hesaplandı.

Proton-ligand, $\log K_1^H$, ve metal-ligand, $\log K$, kararlılık sabitleri hem Bjerrum'un hem de Irving-Rossotti'nin hesaplama metodlarına göre hesaplandı ve sonuçlar karşılaştırıldı. Her iki metodla bulunan değerlerin birbiriyle uyum içinde olduğu görüldü. Her bir sıcaklık için $\log K$ ile iyon şiddeti arasında çizilen lineer doğruların sıfır iyonik şiddete ekstrapole edilmesiyle termodinamik kararlılık sabitleri, $\log K^\circ$, bulundu.

Her bir metal-ligand sistemi için $\log K^\circ$ ile $1/T$ arasında çizilen lineer doğrunun eğiminden ΔH° ve $\log K^\circ$ eksenini kesim noktasından da ΔS° değerleri hesaplandı. $\Delta G^\circ = -2.303 \log K^\circ$ eşitliğinden de ΔG° değerleri hesaplandı. Ayrıca proton-ligand sistemlerine ait termodinamik parametreler de benzer şekilde hesaplandı.

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre; semikarbazitlerin proton-ligand ve metal-ligand kararlılık sabitlerinin tiyosemikarbazitlerinkinden daha büyük olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Semikarbazit; Tiyosemikarbazit; Potansiyometrik titrasyon, Irving-Rossotti Metodu; Bjerrum Metodu; Kararlılık sabiti; Termodinamik

ABSTRACT

P.h.D. Thesis

THE SYNTHESIS OF NEW CARBAZIDE DERIVATIVES AND THE DETERMINATION OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF THE TRANSITION METAL COMPLEXES WITH THIS DERIVATIVES

Sabri ALPAYDIN

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tevfik ATALAY

1999, Page: 72

Jury:

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Muammer CANEL

Assoc. Prof. Dr. Tevfik ATALAY

Assoc. Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Assoc. Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

In this study, firstly 1-(2,4-dinitrophenyl)-4-phenyl semicarbazide (DSC), 1-(2,4-dinitrophenyl)-4-phenyl thiosemicarbazide (DTSC), 4-phenyl-1-[4-(trifluoromethyl)phenyl] semicarbazide (PSC) and 4-phenyl-1-[4-(trifluoromethyl)phenyl] thiosemicarbazide (PTSC) have been synthesized and their metal complexes were prepared. The thermodynamic parameters for the 1:1 complexes of DSC with Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) and Cd(II), and 1:1 complexes of DTSC and PTSC with all those metals except Cu(II) have been calculated by the Bjerrum-Calwin pH method in the 60:40 dioxane-water medium.

Proton-ligand, $\log K_1^H$, and metal-ligand, $\log K$, stability constants have been calculated by both Irving-Rossotti and Bjerrum methods and the results were compared. The results obtained from both methods are in good agreement with each other. For every temperature, thermodynamic stability constants, $\log K^\circ$, have been determined from the graph of $\log K$ versus ionic strength by extrapolating the lines at zero ionic strength.

The graph of $\log K^\circ$ versus $1/T$ was drawn, ΔH° values from the slope and ΔS° values from the intercept have been calculated for each metal-ligand system. ΔG° values have been calculated from the equation, $\Delta G^\circ = -2.303 \log K^\circ$. Furthermore, thermodynamic parameters that belong to proton-ligand system, have been calculated in the same way.

According to the results obtained from this study, it has been determined that proton-ligand and metal-ligand stability constants of semicarbazides are bigger than the stability constants of thiosemicarbazides.

Key Words: Semicarbazide; Thiosemicarbazide; Potentiometric titration; Irving-Rossotti Method; Bjerrum Method; Stability constant; Thermodynamic

ÖNSÖZ

Bu çalışma, S. Ü. Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Tevfik ATALAY danışmanlığında tamamlanarak, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Doktora çalışmamın danışmanlığını kabul eden ve tezin hazırlanmasında yakın ilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Tevfik ATALAY'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Erdal ÖZKAN'a, Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir SIRIT'a ve kimya bölümünün diğer öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez; lisans ve lisans üstü eğitimlerimde her türlü fedakarlığı gösteren babam Fethi ALPAYDIN'a, çalışmalarım sırasında bana destek olan eşim Nurşen ALPAYDIN'a ve oğlum Alper ALPAYDIN'a ithaf olunur.

Sabri ALPAYDIN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tiyosemi ve Semikarbazitlerin Genel Özellikleri.....	6
1.2. Metal Komplekslerinin Kararlılığına Etki Eden Faktörler.....	9
1.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerini Tayin Etme Metodları.....	11
1.4. Potansiyometrik Metodla Komplekslerin Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması.....	13
1.4.1. Proton-ligand ve metal-ligand komplekslerinin oluşma derecelerinin hesaplanması.....	16
1.4.2. Serbest ligand konsantrasyonunun hesaplanması.....	20
1.5. Deneysel Oluşum Eğrisinden Proton-Ligand ve Metal-Ligand Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması.....	22
1.5.1. Ardarda yaklaşımlar metodu.....	23
1.5.2. Yarı \bar{n} değerine interpolasyon.....	24
1.5.3. Çeşitli \bar{n} değerlerine interpolasyon.....	24
1.5.4. Orta noktanın kullanımı.....	25
1.5.5. Schwarzenbach'ın grafiksel metodu.....	26
1.5.6. Düzeltme terimi metodu.....	27
1.5.7. En küçük kareler metodu.....	29
1.6. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması.....	30
2. MATERYAL VE METOT	31
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
2.2. Kullanılan Aletler.....	32
2.3. Metot.....	32
2.4. Ligandların Sentezi.....	33
2.4.1. 4-Fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] semikarbazitin sentezi.....	33

2.4.2. 4-Fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] tiyosemikarbazitin sentezi.....	34
2.4.3. 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-fenil semikarbazitin sentezi.....	35
2.4.4. 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-fenil tiyosemikarbazitin sentezi.....	36
2.5. Potansiyometrik Titrasyonlar.....	36
2.6. Proton-Ligand Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması.....	38
2.7. Metal-Ligand Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması.....	40
2.8. Metal-Ligand Komplekslerinin Termodinamik Parametrelerinin Hesaplanması.....	43
2.9. Proton-Ligand Sistemlerinin Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması....	45
3. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	46
3.1. Elemental Analiz Ve IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	46
3.2. Optimum Şartlar.....	48
3.3. Proton-Ligand Kararlılık Sabitleri.....	50
3.4. Metal-Ligand Komplekslerinin Kararlılığı.....	51
4. KAYNAKLAR.....	54
EKLER.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	72

1. GİRİŞ

Elektron verici NS ve NSO atomlarını ihtiva eden sülfür bileşiklerinin ve bunların 3-d metal komplekslerinin mantara, bakteriye, virüse ve tüberküloza karşı aktivitelerinin olduğu bilinmektedir. Bu bileşikler üzerinde yapılan küçük yapısal değişiklikler sonucunda komplekslerinin kansere ve virüse karşı aktivitelerinin arttığı tespit edilmiştir. (Williams 1972, Ali ve Livingstone 1974, Cleare 1974)

Campbel'e (1975) göre, karbazitler ile ilgili çalışmalar 1934 yılında Jensen'in tiyosemikarbazitin Ni(II) kompleksini sentezlemesi ile başlamış ve daha sonraki yıllarda karbazitlerin, karbazonların ve bunların geçiş metal komplekslerinin gribe, tek hücrelilere, çiçek hastalığına, tümörün belirli türlerine ve mantarlara karşı aktivitelerinin tespit edilmesiyle hızlı bir şekilde artmıştır. Bu özelliklerinden dolayı karbazitler ve karbazonlar kimyacıların ve eczacıların ilgi odağı haline gelmiş ve bu maddelerle ilgili çalışmalar atmışlı yıllardan sonra büyük bir hız kazanmış, günümüze kadar devam etmiş ve günümüzde de hızlı bir şekilde devam etmektedir. Ayrıca Duus'a (1979) göre, bu bileşikler analitik kimyada da uygulama alanı bulmaktadırlar.

El-Asmy ve ark. (1987) benzensülfonil hidrazin ile fenil izotiyosiyanatın reaksiyonundan 4-fenil-1-benzensülfonil-3-tiyosemikarbaziti (HPBST) ve bunun geçiş metal komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır. Aynı araştırmada bakterilere ve mantarlara karşı aktivite araştırmaları sonucunda HPBTS'nin komplekslerine göre daha fazla etkili olduğu, ayrıca HPBTS'nin triklorasetik asitte alüminyumun korozyonunu da inhibe ettiği tespit edilmiştir.

p-(benzoilamino)benzoil hidrazin ile uygun alkil veya aril izotiyosiyanatların reaksiyonlarından 1-[*p*-(benzoilamino)benzoil]-4-alkil/aril tiyosemikarbazitler sentezlenerek, bu bileşiklerin bazılarının mantarlara karşı aktiviteleri Kalyoncuoğlu ve ark. (1992) tarafından araştırılmıştır. Bhattacharjee ve ark. (1992) N-(2-floro)- ve N-(4-floro)-fenilmalonoik asit hidrazit ile çeşitli sübstitüe izotiyosiyanatlardan

sübstitüe tiyosemikarbazitleri sentezlemişler ve bunların siklizasyonundan da merkpto-1,2,4-tiriazollerini elde etmişlerdir. Aynı araştırmada bu bileşiklerin bir kısmının bakterilere ve mantarlara karşı etkili olduğu bulunmuştur. Benzer araştırmalarda; N¹-(N-morfolino asetil)-N⁴-fenil tiyosemikarbazit ve 3,4-metilendioksibenzaldehit tiyosemikarbazonun bazı geçiş metal kompleksleri (Dhumwad ve ark. 1994); 1-(2-hidroksibenzoil)hidrazin ile karbondisülfidin ve potasyum tiyosiyanatın reaksiyonundan sırası ile 5-(2-hidroksifenil)-2-merkpto-1,2,4-okzadiazol ve 5-(2-hidroksibenzoil)-3-tiyosemikarbazit (Ghani 1997) sentezlenmiş ve bakterilere ve mantarlara karşı aktiviteye sahip oldukları tespit edilmiştir.

Raman ve ark. (1993) 4-bifenoksiasetil hidrazit ile uygun aril izotiyosiyanatın reaksiyonundan 1-(bifenoksimetil)-4-sübstitüe tiyosemikarbazitler ve bunların siklizasyonundan da 2-(4-bifenoksimetil)-5-arilamino-1,3,4-okzadiazollerini sentezlemişler, bu bileşiklerin fare pençesindeki ödeme sebep olan carrageenin'i ve inek serum albümininin hidrolizine sebep olan tripsin'i inhibe ettiklerini ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca N¹-(8-kinolinoksiasetil)-N⁴-fenil tiyosemikarbazitin siklizasyon ürününün fare pençesinde ödeme sebep olan carrageenin'i inhibe ettiği Amid ve Agrawal (1998) tarafından yapılan bir araştırmada da belirlenmiştir.

Fareler üzerinde yapılan araştırmalarda çeşitli 5(3)-imminosemikarbazitlerin, 5(3)-semikarbazitlerin ve 5(3)-tiyosemikarbazitlerin farelerde kan glikozunu düşürdüğü Abd-Elhafez ve ark. (1997) tarafından; semikarbazitin ise yetişkin Sprague Dawley farelerinde kangrenin oluşma mekanizmasını inhibe ettiği Kumar ve ark. (1998) tarafından tespit edilmiştir.

Kimyacıların semikarbazitler ile ilgili araştırmaları ise; semikarbazitlerin ve semikarbazit-metal komplekslerinin sentezi ile komplekslerin katı haldeki yapılarının aydınlatılması üzerinde yoğunlaşmıştır (Campbel 1975, Padhye 1985). Günümüzde de bu tür çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Maller ve ark. (1985) farelerde doğurganlığı önleyici madde olarak tespit edilmiş olan 1-(3,5-

bistriflorometil)fenil-4-metil tiyosemikarbazitin iki farklı radyokimyasal sentezini yapmışlardır. El-Asmy ve araştırma grubu çeşitli süstitüe hidrazinlerin mutlak etanoldeki çözeltilisine fenil izosiyanat veya fenil izotiyosiyanatın damla damla ilavesi ile çeşitli semikarbazitleri, tiyosemikarbazitleri ve bu karbazitlerin geçiş metal komplekslerini sentezleyerek, katı halde yapılarını aydınlatmışlardır (El-Asmy ve ark. 1985, 1986, 1991, Khalifa ve ark. 1986, El-Asmy 1987). Benzer çalışmalar farklı araştırma grupları tarafından da yapılmıştır (Abu El-Reash ve ark. 1991, Bekheit 1991, Bekheit ve ark. 1991, Abu El-Reash 1993, Haque ve Hussain 1994). Otto-Jaworska (1992) araştırmasında metil ftalimidditiyokarbamatın piridindeki çözeltilisine farklı aminler ilave edilmesiyle çeşitli tiyosemikarbazitleri sentezleyerek, tiyosemikarbazitlerin farklı çıkış maddeleri kullanarak da sentezlenebileceğini ileri sürmüştür.

Son yıllarda tiyosemikarbazitlerin sentezleri ve komplekslerinin yapı tayinlerinin yanı sıra, az da olsa tiyosemikarbazit ve türevleri ile ilgili farklı alanlarda araştırmalar da yapılmaya başlanmıştır. Gowda ve ark. (1992, 1993) tiyosemikarbazitin sulu sülfürik asitte, sulu perklorik asitte ve sulu asetik asitte potasyum bromat tarafından oksidasyon kinetiğini inceleyerek, oksidasyona ait aktivasyon parametrelerini tayin etmişlerdir. Benzer araştırmalarda tiyosemikarbazitin, tiyosemikarbazit-Zn(II) kompleksinin ve tiyosemikarbazitin uygun aldehit veya ketonlarla kondensasyon reaksiyonundan elde edilen karbazonların perklorik asitli asetik asitte N-klorobenzamit tarafından oksidasyon kinetiği (Nayak ve Gowda 1992), 4-aril süstitüe tiyosemikarbazitler ve Ru(II) kompleksleri sentezlenerek elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme kinetikleri incelenmiştir (Hossain ve ark. 1997). Chen ve ark. (1998) poliakrilonitril-tiyosemikarbazit reçinesini hazırlayarak, geniş bir pH bölgesinde ve genel metal iyonlarının bulunduğu bir ortamda Rh(III), Ru(IV), Pd(II) ve Ir(IV) iyonlarını sorpsiyonunun mükemmel olduğunu belirlemişlerdir. Ho (1997) plastik için oksitlenmeyi koruyucu madde olarak tiyosemikarbazit ihtiva eden stirene copolimerler hazırlamış ve özelliklerini inceleyerek bu sahadaki yeni çalışmalar için ışık tutmuştur.

Metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin hesaplanması yıllardır kimyacıların ilgilendiği önemli konulardan biri olmuştur. İnorganik kimyacılar sadece kompleks reaksiyonlarının kararlılık sabitlerinin hesaplamasıyla ilgilenirken, fizikokimyacılar kararlılık sabitlerinden termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında çeşitli metodlar olmasına rağmen genellikle potansiyometrik ve spektrofotometrik metodlar tercih edilmiştir.

Calvin ve Wilson (1945) potansiyometrik deneysel verilerden kompleksleşme reaksiyonlarına ait kararlılık sabitlerinin hesaplanması için geliştirilmiş olan Bjerrum metodunda değişiklikler yaparak çeşitli salisil aldehitlerin Cu(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini % 50 dioksan-su ortamında hesaplamışlardır. Aynı metod kullanılarak 5-salisil aldehit sülfonatın ve 1-formil-2-naftolün çeşitli metal komplekslerinin kararlılık sabitleri su ve % 60 etanol-su ortamında Calvin ve Melchior (1948) tarafından hesaplanmıştır.

Irving ve Rossotti (1954a); tarafından Bjerrum'un (1941) pH-titrasyon metodunun hesaplama kısmını geliştirerek titrasyon metodunu hızlı ve güvenilir bir hale getirmişlerdir. Geliştirilmiş olan bu metod kullanılarak 8-hidroksikinolinin farklı türevlerinin dissosiasyon sabitleri ve onların geçiş metal komplekslerinin kararlılık sabitleri tayin edilerek; 8-hidroksikinoline farklı grupların bağlanması kararlılığı nasıl etkilediği araştırılmıştır (Irving ve Rossotti 1954b). Patel ve Patel (1970) o-hidroksifenonların ve onların oksimlerinin proton-ligand kararlılık sabitlerini % 75 dioksan-su ortamında; Hankare ve ark. (1993) (2/3/4-karboksifenil)diasetilfenoksimin asitlik sabitini ve metal komplekslerinin kararlılık sabitlerini aynı metodu kullanarak hesaplamışlardır.

Farklı çözücü ortamlarında, bazı iki değerlikli metal iyonları ile bazı ligandlar arasındaki komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Melchior ve Irving-Rossetti metodları kullanılarak hesaplanmıştır (Reddy ve ark. 1981, Mutluay ve ark. 1990). Bu çalışmalarda gallasetofenoksimin metal komplekslerinin kararlılık sırasının sulu 2-etoksi etanol>sulu aseton>sulu dioksan şeklinde olduğu; 2-(4-dimetilamino-

sinnamalamino)-fenolün Ni(II) kompleksinin kararlılığının ise % 75 aseton-su karışımında % 75 dioksan-su karışımındakine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Manoussakis ve Kouimtzis (1969) benzanilidoksimin dissosiasyon sabitini ve Fe(III) kompleksinin kararlılık sabitini sulu ortamda spektrofotometrik olarak tayin ederken, Cu(II) ve UO₂(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini % 50 dioksan-su ortamında Bjerrum metodu ile hesaplamışlardır.

Shah ve Shah (1981) % 50 etanol-su ortamında çeşitli 4-oksimo-2-pirazolin-5-on'ların proton-ligand kararlılık sabitlerini Bjerrum yarı-integral metodu ile hesaplarken, çeşitli metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tespitinde yarı integral, nokta, orta nokta eğimi, lineer grafik, en küçük kareler ve Olerup'ın metodları kullanılmışlar ve ortalama değerleri alarak termodinamik parametreleri hesaplamışlardır.

Canel (1993) salisil aldehit ile çeşitli süstitüe anilinlerden hazırlanan schiff bazlarının stokiyometrik basamak protonasyon sabitlerini ve bunların Cu(II) komplekslerinin toplam kararlılık sabitlerini % 30, 40, 50 ve 60 dioksan-su ortamlarında potansiyometrik metodla tayin etmiştir. Köseoğlu ve ark. (1994) bazı salisilidenanilinlerin protonasyon sabitlerini % 30, 40, 50, 60, 70 ve 80 etanol-su ortamlarında potansiyometrik metodla tayin etmişlerdir.

Bazı tiyosemikarbazitlerin ve tiyosemikarbazonların geçiş metal komplekslerinin termodinamik parametreleri, farklı sıcaklık ve farklı iyonik şiddetlerinde çalışılarak potansiyometrik metodla tayin edilmiştir (Bhardwaj ve ark. 1985, 1988, 1990, Sawhny ve Chandel 1985, Garg ve Jain 1989, Garg ve ark. 1990, 1992).

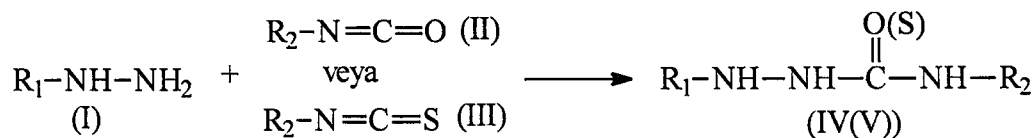
Tiyosemikarbazitlerin ve tiyosemikarbazonların metal komplekslerine ait termodinamik parametrelerinin tayini spektrofotometrik metodla da yapılmıştır. Bu

metod kullanılarak 1-oksalbis(4-feniltiyosemikarbazit)'in (Gowda ve Pardhasaradhi 1992), bazı süstitüe tiyosemikarbazonların (Atalay ve Özkan 1994a, 1994b, 1994c, 1995) ve bazı süstitüe fenilglioksimlerin (Alpaydın ve Atalay 1996, 1998) geçiş metal komplekslerinin termodinamik çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada 4-(triflorometil) fenil hidrazin ile fenil izosiyanatın, metil izosiyanatın, fenil izotiyosiyanatın ve metil izotiyosiyanatın reaksiyonlarından dört farklı semikarbazit sentezlemeyi amaçladık. Fakat 4-(triflorometil) fenil hidrazin ile metil izotiyosiyanatın ve metil izosiyanatın reaksiyonundan elde edilen tiyosemi ve semikarbazitlerin literatür taraması sonucunda önceden sentezlenmiş ve biyolojik aktiviteli patentli maddeler olduğu tespit edildi (Nagarajan ve ark. 1984,1985). Bu nedenle Bölüm 3.1'de sentezleri verilen dört farklı orijinal ligand sentezlenerek, bazı geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin potansiyometrik metodla hesaplanması ve bu sabitlerden de termodinamik parametrelerin bulunması amaçlandı. Ayrıca tiyosemikarbazit ve semikarbazit komplekslerinin kararlılıklarının kıyaslanması da amaçlandı.

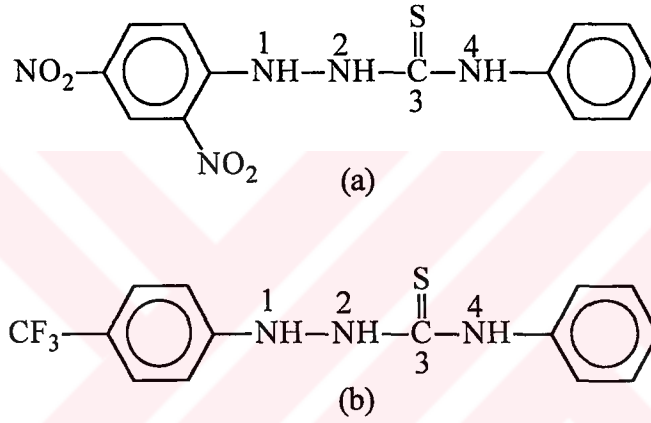
1.1. Tiyosemi ve Semikarbazitlerin Genel Özellikleri

Bir organosülfür bileşiği olan tiyosemikarbazit genel bir ifade olup, tiyosemikarbazitlerin en basit üyesinin adıdır. Tiyosemikarbazit ($H_2NHNCNH_2$) tiyokarbamik asidin basit hidrazin türevidir. Semikarbazitler (IV) ve tiyosemikarbazitler (V) genel olarak, hidrazinlerin (I) sırası ile izosiyanatlar (II) ve izotiyosiyanatlar (III) ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilirler (Şekil 1.1.1).



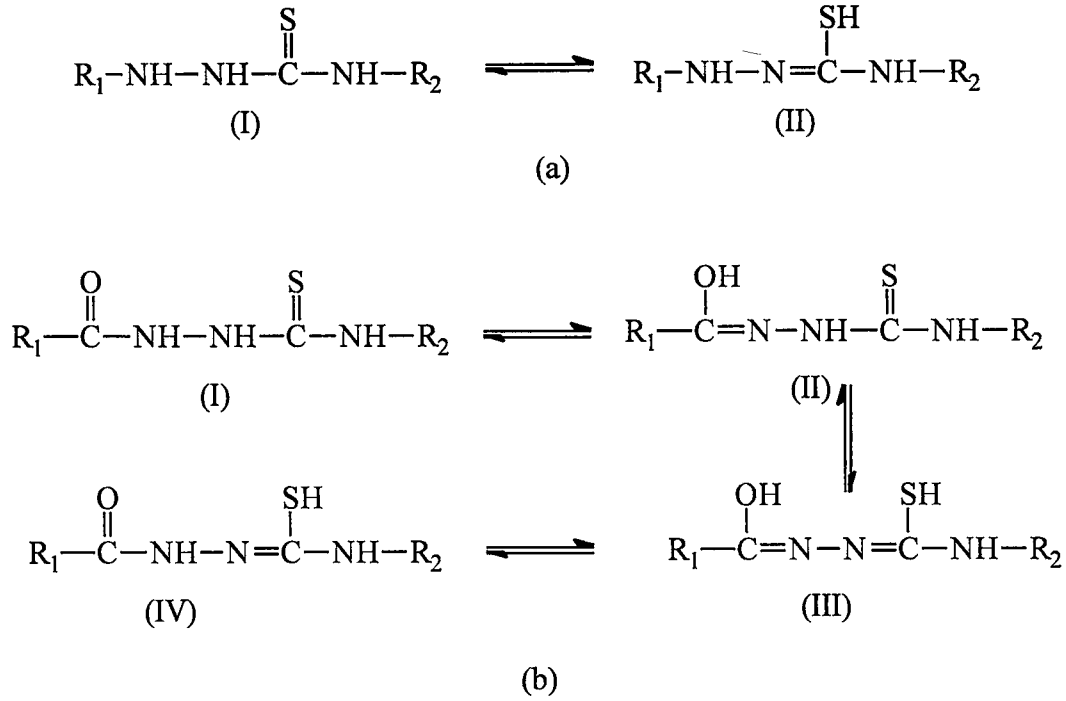
Şekil 1.1.1 Tiyosemi ve Semikarbazitlerin genel sentez reaksiyonu

Semikarbazitlerin adlandırılması karbazit grubu temel alınarak yapılmaktadır. Hidrazinden gelen azot atomundan başlayarak, atomlar numaralandırılır. Adlandırma yapılırken önce bir numaralı azot atomundaki fonksiyonel gruptan başlanmaz. 1 ve 4 nolu azot atomlarında bağlı bulunan gruplar, İngilizce yazılışları dikkate alınarak alfabetik sıraya göre yazıldıktan sonra ya semikarbazit veya tiyosemikarbazit ya da -3-semikarbazit veya -3-tiyosemikarbazit kelimesi getirilerek adlandırılır (Şekil 1.1.2).



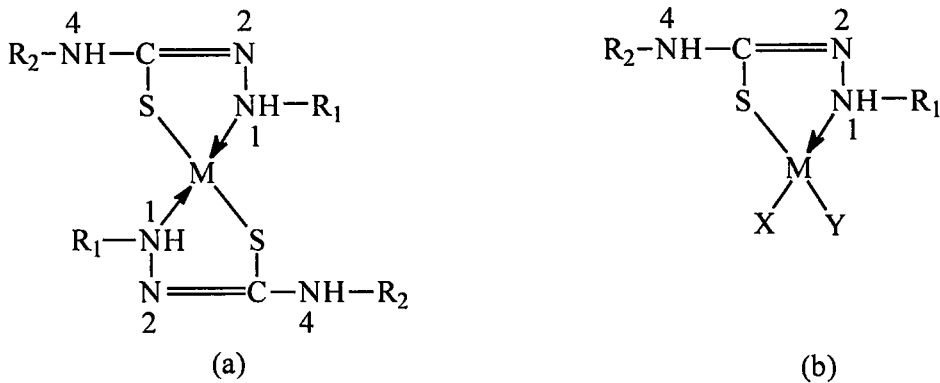
Şekil 1.1.2 a) 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-fenil tiyosemikarbazit; b) 4-Fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] tiyosemikarbazit

Tiyosemikarbazitlerin iki tautomerik gösterim şekli bulunmaktadır. Şekil 1.1.3a'da R_1 grubu ile azot atomu arasına keto grubunun girmesi ile tautomerik gösterim şekli dörde çıkmaktadır (Nayak ve Govda 1992) (Şekil 1.1.3).



Şekil 1.1.3 a) (I) tiyoketo ve (II) tiyoenol; b) (I) tiyoketo-keto, (II) tiyoketo-enol, (III) tiyoenol-enol ve (IV) tiyoenol-keto

Tiyosemikarbazitler komplekslerinde metale genellikle sülfür ve hidrazinik azot atomundan bağlanarak iki dişli ligand veya sadece sülfür atomundan bağlanarak tek dişli ligand olarak davranırlar (Campbel 1975) (Şekil 1.1.4).



Şekil 1.1.4 Tiyosemikarbazitlerin kompleks yapıları (X ve Y metalin koordinasyonunu tamamlamak için bağladığı atom veya atom gruplarıdır.)

1.2. Metal Komplekslerinin Kararlılığına Etki Eden Faktörler (Beck 1970)

Kompleksi meydana getiren atom ve atom gruplarının karakteristik özellikleri ile kararlılık sabiti arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Bu ilişkinin bilinmesi kompleksdeki kimyasal bağların yapısı ile ilgili bilgiler verir ve kararlılığı bilinmeyen komplekslerin kararlılığını tahmin etmemize yardımcı olur. Komplekslerin kararlılığı metal iyonları ve ligandların bazı atomik özellikleri ve dış faktörler tarafından belirlenir. Bu iki etkiyi (iç ve dış) birbirinden ayırmak kolay değildir. Çünkü dış faktörler kompleksi meydana getiren metal ve ligandın atomik özelliklerine etki edebilir.

İç faktörler; metalin yarıçapı, iyonlaşma potansiyeli, elektronegatifliği, elektronik konfigürasyonu, ligandın bazlığı, yapısı ve sterik etkiler olarak sıralanabilir. Dış faktörler ise; basınç, sıcaklık, ortamın dielektrik sabiti ve ortamın iyonik şiddeti olarak sıralanabilir.

Genel olarak kompleksler de dahil olmak üzere basıncın artması zayıf elektrolitlerin dissosiasyonunu artırır. Basıncın 1'den 2000 atm'e çıkmasında FeCl^{2+} 'nin kararlılık sabitinin en az 20 kat azaldığı görülmüştür. Diğer bir durum da basıncın 1'den 3500 atm'e gitmesinde FeNO_3^{2+} kompleksinin kararlılık sabitinin % 20 civarında azaldığı tespit edilmiştir (Horne ve ark. 1964). Denge sabitinin logaritması ile basınç arasındaki ilişki doğrusaldır. Fakat doğrunun eğiminin negatif veya pozitif olması liganda bağlıdır ve bunu önceden tahmin etmek çok zordur.

Sıcaklığın kompleks kararlılığına, daha genel olarak dengeye etkisi

$$\Delta G = -2.303RT \log K \quad (1.2.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2.2)$$

eşitlikleri ile verilebilir. Sıcaklık artışı bazı komplekslerin kararlılığını azaltırken bazılarınınkini de arttırmaktadır. Kararlılık sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki entalpi ve entropiyi hesaplamak mümkündür.

Dielektrik sabiti de kompleks kararlılığına etki eden önemli faktörlerden biridir. Çünkü bileşenlerden en azından birisi yüklüdür, diğerleri de yüklü veya bir dipol momentine sahiptirler. Van Uitert ve ark. (1953) tarafından oksijen donör ligandlar için ortamın dielektrik sabiti ile kararlılık sabiti arasında lineer bir ilişki olduğu gösterilmiştir.

Ortamın iyonik şiddetinin değişmesi kararlılık sabitinin değişmesine neden olur. İyonik şiddeti belirlemek için kullanılan tuzların farklı etkileri olabilir. Çünkü iyonların etkileri birbirinden farklıdır. Fakat genel etki kompleksi meydana getiren bileşenlerin aktivite katsayılarının değişiminden dolayıdır ve farklı iyonların aktivite katsayısı üzerine etkileri farklı olabilir. (1.2.3) denge reaksiyonunun termodinamik kararlılık sabiti



$$K^\circ = \frac{a_{MA}}{a_M a_A} \quad (1.2.4)$$

ifadesi ile verilebilir. Bu eşitlikteki a aktif konsantrasyon olup analitik konsantrasyona $a_i = f_i C_i$ eşitliği ile bağlıdır. Bu eşitlik (1.2.4) ifadesinde yerine yazılırsa; termodinamik kararlılık sabiti, K° , ile konsantrasyona bağlı kararlılık sabiti, K , arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilebilir.

$$K^\circ = K \frac{f_{MA}}{f_M f_A} \quad (1.2.5)$$

Bu eşitlikteki f_i aktiflik katsayısı olup iyon şiddetine Debye-Hückel sınır denklemini ile bağlıdır (Sarıkaya, 1997).

$$\log f_i = -0.510Z^2 \sqrt{I} \quad (1.2.6)$$

Ortamdaki türlerin aktiflik katsayılarının bire eşit olması halinde (1.2.5) eşitliğinde termodinamik kararlılık sabiti konsantrasyona bağlı kararlılık sabitine eşit olur. Bu da ancak (1.2.6) eşitliğinde iyonik şiddetin sıfır olması ile mümkündür. İyon şiddeti sıfır olan bir ortamı hazırlamak mümkün olmadığından farklı iyonik şiddetlerde çalışılarak; iyonik şiddetin sıfıra ekstrapole edilmesinden termodinamik kararlılık sabiti bulunabilir (Bhardwaj ve ark. 1985, 1988, 1990, Sawhny ve Chandel 1985, Garg ve Jain 1989, Garg ve ark. 1990, 1992, Atalay ve Özkan 1994a, 1994b, 1994c, 1995, Alpaydın ve Atalay 1996, 1998).

1.3. Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerini Tayin Etme Metodları

Kompleks oluşumu esnasında değişimi ölçülebilen çok sayıda çözelti özelliği vardır. Bu özelliklerden hangisindeki değişimi inceleyerek kararlılık sabitini hesaplamaya karar vermek çok önemlidir. Uygun bir metoda karar vermek kararlılık sabitinin doğruluk derecesi için gerekli olan bir şarttır. Denge sabitlerinin hesaplanması için çok sayıda metod geliştirilmiştir (Beck 1970). Bunlar aşağıda ana başlıklar halinde verilmiştir.

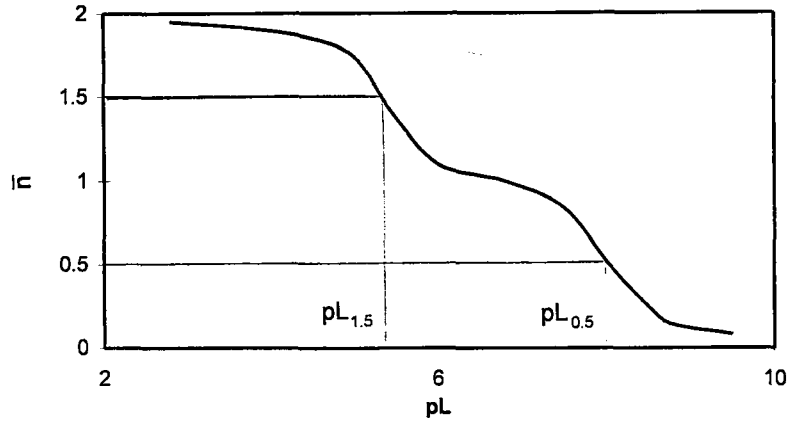
- Kolligatif özelliklerin ölçülmesi
- Optik metodlar
 - Sürekli değişmeler metodu
 - Mol oranı metodları
 - Seyreltme metodu
 - ML kompozisyonundaki komplekslerin kararlılık sabiti tayini

- Ard arda kompleks oluşumu durumundaki kararlılık sabiti tayini
- Benzer çözeltiler metodu
- Yarışan reaksiyonlar metodu
- İnfrared spektrofotometresi
- Raman spektroskopisi
- Optikçe çevirme gücü
- Kalorimetrik metod
- Reaksiyon kinetiği ölçülmesine dayanan metodlar
 - Stokiyometrik reaksiyonlar
 - Yapısal problemlere kinetik yaklaşımlar
 - Katalitik reaksiyonlar
 - Ligandın katalizi
 - Metal iyonu ve metal komplekslerinin katalizi
 - Merkezi iyon değiştirme reaksiyonları
- Sıvı-sıvı arasında dağılması
 - Ligandın dağılması
 - Metal kompleksinin dağılması
 - Yarışan reaksiyonlar
- Çözünürlük ölçümleri
 - Çözünürlük minimumu
 - Çözünürlük eğrisi
- İyon değiştirme ölçmeleri
 - Katyon değiştirici reçinelerinin uygulaması
 - Anyon değiştirici reçinelerinin uygulaması
 - Nötral ligand ile komplekslerin çalışması
 - Sıvı değiştiricilerin uygulaması
 - Donnan membran dengesinin çalışmaları
- Potansiyometrik metodlar
 - Metal iyonu konsantrasyonu tayini
 - Ligand konsantrasyonu tayini
 - Hidrojen iyonu konsantrasyonu tayini

- Polarografik ölçümler
 - Yarı dalga potansiyelinin kaymasının ölçülmesinden
 - Akım ölçümlerinden
 - Kronopotansiyometri
- İletkenlik ölçümleri
- Nükleer magnetik rezonans çalışmaları
- Gaz kromatografisi
- Yoğunluk ölçümleri
- Vizkozite ve yüzey gerilimi ölçümleri

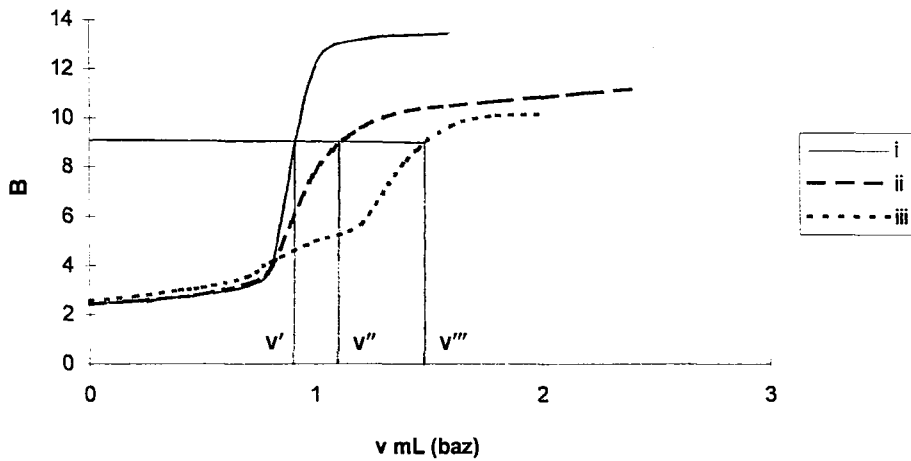
1.4. Potansiyometrik Metotla Komplekslerin Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması

Bjerrum 1941 yılında metal aminlerinin kararlılık sabitlerinin bulunması için potansiyometrik bir titrasyon metodu geliştirmiştir. Bu metoda göre metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi (her bir metal iyonu başına metale bağlanmış ligandın sayısı), \bar{n} , ile serbest ligand konsantrasyonunun eksi logaritması, pL , arasında çizilen grafikten $\bar{n} = 0.5$ 'de $K_1 \cong 1/[L]_{0.5}$, $\bar{n} = 1.5$ 'de $K_2 \cong 1/[L]_{1.5}$ ve $\bar{n} = 1$ 'de $K \cong 1/[L]_1^2$ olduğu gösterilmiştir (K_1 ve K_2 metal ligand komplekslerinin basamak kararlılık sabitleri olup toplam kararlılık sabiti arasındaki ilişki $K=K_1K_2$ şeklindedir). Bu grafik Şekil 1.4.1'deki gibi bir eğri verir ve normal oluşum eğrisi olarak adlandırılır. Sonraki yıllarda Calvin ve Wilson (1945) bu metodu geliştirmişlerdir. Bu nedenle bu metod literatürde Bjerrum-Calvin, Calvin-Bjerrum veya nadiren de Bjerrum pH titrasyon metodu olarak geçmektedir. Bu metodla elde edilen veriden kararlılık sabitlerinin hesaplanması için Irving ve Rossotti (1953) tarafından çeşitli metodlar geliştirmiştir. Daha sonra aynı araştırmacılar (1954a) bu metodun proton-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında da kullanılabileceğini göstermişlerdir.



Şekil 1.4.1 Normal oluşum eğrisi

Kararlılık sabitlerinin gösterilmesinde çeşitli semboller kullanılmıştır. Toplam kararlılık sabiti için; Schwarzenbach $\bar{K}_{ML_n}^L$, Bjerrum K_n , Fronaeus ve diğer İskandinav araştırmacılar β_n sembolünü kullanmışlardır. Ayrıca basamak denge sabitini Bjerrum ve onu takip eden hemen hemen tüm araştırmacılar k_n , Irving ve Rossotti ise K_n sembolünü ile göstermişlerdir (Irving ve Rossotti 1953). Bu tezde toplam kararlılık sabiti için β_n ve basamak kararlılık sabiti için ise K_n sembolünü kullanılmıştır.



Şekil 1.4.2 Titrasyon eğrileri

Bu metodla metal-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında; i) Bir mineral asit (perklorik asit, nitrik asit, vb) tek başına, ii) Mineral asit ile ligand karışımı ve iii) Mineral asit, ligand ve metal karışımı ayrı ayrı bir alkali ile titre edilir. İlave edilen alkalinin hacmine karşı pH-metreden okunan değer (bu değeri B ile göstereceğiz) grafiğe geçirilir (Şekil 1.4.2).

LH_y şeklindeki bir ligandın metalle kompleks oluşturduğunu düşünelim. $y=2$ olan bir sistem için ortamda aşağıdaki dengeler mevcuttur. (karışıklığa meydan vermemek için yükler yazılmayacaktır);



ve



Bjerrum metal-ligand kompleksinin oluşum derecesini aşağıdaki şekilde tanımlamıştır.

$$\bar{n} = \frac{\text{Metale bağlanmış ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Metalin toplam konsantrasyonu}} \quad (1.4.3)$$

Normal oluşum eğrisinde $\bar{n}=0.5$ olduğu zaman ortamda sadece (1.4.2a) dengesi mevcuttur. Dolayısı ile (1.4.3) eşitliğine göre bu dengeden

$$\bar{n} = \frac{[ML]}{[ML] + [M]} = 0.5 \Rightarrow [ML] = [M] \quad (1.4.4)$$

yazılabilir. (1.4.2a) dengesinden yazılan kararlılık sabitinde $\bar{n}=0.5$ için $[ML] = [M]$ alınır; K_1 için (1.4.5) eşitliği yazılabilir.

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{1}{[L]_{0.5}} \quad (1.4.5)$$

Şimdi de $\bar{n}=1.5$ olduğunu düşünelim. $\bar{n}=1$ 'de (1.4.2a) dengesi tamamlanmıştır ve ortamda sadece (1.4.2b) dengesi mevcuttur. Bu durumda $\bar{n}=1.5-1=0.5$ 'e düşmüştür. (1.4.2b) dengesi için $\bar{n}=0.5$ 'de

$$\bar{n} = \frac{[ML_2]}{[ML_2] + [ML]} = 0.5 \Rightarrow [ML_2] = [ML] \quad (1.4.6)$$

olur. (1.4.2b) dengesinin kararlılık sabitinde $\bar{n}=1.5$ 'de $[ML_2] = [ML]$ alınır; K_2 için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} = \frac{1}{[L]_{1.5}} \quad (1.4.7)$$

O halde normal oluşum eğrisinde oluşma derecesi 0.5 ve 1.5'e karşılık gelen serbest ligand konsantrasyonundan sırasıyla K_1 ve K_2 kolaylıkla hesaplanabilir. Bu hesabı yapabilmek için oluşma derecelerinin ve buna karşılık gelen serbest ligand konsantrasyonlarının bilinmesi gereklidir.

1.4.1. Proton-ligand ve metal-ligand komplekslerinin oluşma derecelerinin hesaplanması

Eşitlik (1.4.3) yeniden düzenlenecek olursa,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \text{Metale bağlanmamış ligandın toplam konsantrasyonu}}{T_M} \quad (1.4.1.1)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte T_L ve T_M sırasıyla ligandın ve metalin toplam konsantrasyonudur. Ayrıca proton-ligand kompleksi için oluşma derecesi ise;

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı iyonlaşabilir protonların toplam kons.}}{\text{Metale bağlanmamış ligandın toplam konsantrasyonu}} \quad (1.4.1.2a)$$

şeklinde yazılabilir.

(1.4.1a), (1.4.1b), (1.4.2a) ve (1.4.2b) denge reaksiyonlarından,

$$\text{Liganda bağlı iyonlaşabilir protonların toplam kons.} = 2[LH_2] + [LH] = \sum_{n=1}^{n=N} n[LH_n]$$

$$\text{Metale bağlanmamış ligandın konsantrasyonu} = [LH_2] + [LH] + [L] = \sum_{n=0}^{n=N} [LH_n]$$

olarak yazılabilir. Buna göre (1.4.1.2a) eşitliği aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n[LH_n]}{\sum_{n=0}^{n=N} [LH_n]} \quad (1.4.1.2b)$$

Diğer taraftan; toplam hidrojen iyonu konsantrasyonu T_H olmak üzere; Liganda bağlı iyonlaşabilir protonların toplam konsantrasyonu $= (T_H - [H])$ ve Metale bağlanmamış ligandın toplam konsantrasyonu $= (T_L - \bar{n}T_M)$ ise (1.4.1.2a) eşitliği yeniden yazılabilir.

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n}T_M} \quad (1.4.1.3)$$

Eşitlik (1.4.1.1)'de metale bağlanmamış ligandın toplam konsantrasyonu yerine eşitlik (1.4.1.3)'den eşiti yazılır ise; metal-ligand kompleksinin oluşma derecesi için (1.4.1.4) eşitliği elde edilebilir.

$$\bar{n} = \frac{T_L - (T_H - [H]) / \bar{n}_A}{T_M} \quad (1.4.1.4)$$

\bar{n}_A ve \bar{n} 'nin sırası ile eşitlik (1.4.1.3) ve (1.4.1.4)'ten hesaplanmasında ortaya bir problem çıkar: Mineral asit konsantrasyonu, E, ligand konsantrasyonundan çok büyük ise; liganda bağlı protonun toplam konsantrasyonu, $(T_H - [H])$, hidrojen iyonu konsantrasyonundaki küçük değişimlere çok hassas olacaktır. Bu problem nedeni ile \bar{n}_A ve \bar{n} değerlerinin aşağıdaki işlemlere göre hesaplanması tercih edilir.

İyonlaşabilen hidrojen iyonu taşıyan ve toplam konsantrasyonu T_L olan H_yL ligandına konsantrasyonu E olan mineral asit ilave edildiği zaman iyonlaşabilecek toplam proton konsantrasyonu, $T_H = (E + yT_L)$ olacaktır. Burada y liganda bağlı ve iyonlaşabilen hidrojen iyonu sayısıdır (amonyak ve etilendiamin için $y=0$; glisin, oksin, asetil aseton ve salisil aldehit için $y=1$; oksalik asit ve etilendiamin asetik asidin disodyum tuzu için $y=2$). Bu karışıma NaOH gibi bir alkali ilave edildiği zaman toplam asitlik düşecektir.

$$T_H = E + yT_L + [OH] - Na$$

Bu eşitlikte T_H toplam hidrojen iyonu konsantrasyonu, Na sodyum iyonu konsantrasyonu ve $[OH]$ hidrolizden dolayıdır ve genellikle diğerleri yanında önemsiz miktarda olduğundan ihmal edilir.

Şekil 1.4.2'deki i, ii ve iii eğrilerindeki her bir noktanın hidrojen iyonu konsantrasyonu sırası ile,

$$[H]' = E' + [OH]' - Na' \quad (1.4.1.5)$$

$$[H]'' = E'' + [OH]'' + yT_L'' - \bar{n}_A'' T_L'' - Na'' \quad (1.4.1.6)$$

$$[H]''' = E''' + [OH]''' + yT_L''' - \bar{n}_A''' T_L''' + \bar{n}_A''' \bar{n}''' T_M''' - Na''' \quad (1.4.1.7)$$

eşitlikleri ile temsil edilebilir. Her bir titrasyonda cihazdan okunan aynı B değeri için, çözeltiler aynı iyonik kuvvete sahip iseler;

$$[H]' = [H]'' = [H]''' \text{ ve } [OH]' = [OH]'' = [OH]''' \quad (1.4.1.8)$$

alınabilir. Bu düşüncelerin doğrultusunda (1.4.1.5) ve (1.4.1.6) eşitlikleri birleştirilir ise; proton-ligand kompleksinin oluşma derecesi için,

$$E' - Na' = E'' + yT_L'' - \bar{n}_A'' T_L'' - Na''$$

$$\bar{n}_A = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (1.4.1.9)$$

yazılabilir. Eşitlik (1.4.1.8) göz önünde bulundurularak (1.4.1.6) ve (1.4.1.7) eşitlikleri birleştirilir ise; metal-ligand kompleksinin oluşma derecesi için,

$$E'' + yT_L'' - \bar{n}_A'' T_L'' - Na'' = E''' + yT_L''' - \bar{n}_A''' T_L''' + \bar{n}_A''' \bar{n}_M''' T_M''' - Na'''$$

$$\bar{n}_A = \frac{(E'' - E''') + (T_L'' - T_L''') (y - \bar{n}_A) - (Na''' - Na'')}{\bar{n}_A T_M'''} \quad (1.4.1.10)$$

yazılabilir. Aynı B değerini veren her bir çözeltideki proton-ligand kompleksinin oluşma derecesi eşit olduğundan, $\bar{n}_A'' = \bar{n}_A''' = \bar{n}_A$ olarak alındı.

Aynı B değerini veren her bir çözelti için başlangıç hacimleri, V^0 , mineral asit konsantrasyonu, E^0 , toplam ligand konsantrasyonu, T_L^0 , toplam metal konsantrasyonu, T_M^0 , ve aynı B değerine ulaşmak için konsantrasyonu N olan alkalinin ilave edilmiş hacimleri sırasıyla v' , v'' ve v''' olsun. Bu durumda;

$$E' = V^0 E^0 / (V^0 + v') \quad E'' = V^0 E^0 / (V^0 + v'') \quad E''' = V^0 E^0 / (V^0 + v''')$$

$$Na' = v' N / (V^0 + v') \quad Na'' = v'' N / (V^0 + v'') \quad Na''' = v''' N / (V^0 + v''')$$

$$T_L' = 0 \quad T_L'' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v'') \quad T_L''' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v''')$$

$$T_M' = 0 \quad T_M'' = 0 \quad T_M''' = V^0 T_M^0 / (V^0 - v''')$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitlikler (1.4.1.9) ve (1.4.1.10) eşitliklerinde yerlerine yazılarak gerekli düzenlemeler yapılırsa;

$$\bar{n}_A = y + \frac{(v' - v'')(N + E^o)}{(V^o + v')T_L^o} \quad (1.4.1.11a)$$

ve

$$\bar{n} = \frac{(v''' - v'')[N + E^o + T_L^o(y - \bar{n}_A)]}{(V^o - v'')\bar{n}_A T_M^o} \quad (1.4.1.12a)$$

eşitlikleri elde edilir. Eğer çalışmada $N \gg E^o$, $V^o \gg v'$ ve $V^o \gg v''$ ise, son iki eşitlik

$$\bar{n}_A = y + \frac{(v' - v'')N}{V^o T_L^o} \quad (1.4.1.11b)$$

ve

$$\bar{n} = \frac{(v''' - v'')[N + T_L^o(y - \bar{n}_A)]}{V^o \bar{n}_A T_M^o} \quad (1.4.1.12b)$$

şekline indirgenebilir. Proton-ligand ve metal-ligand komplekslerinin oluşma derecelerinin, (1.4.1.11a) ve (1.4.1.12a) eşitliklerinden kesin değerleri; (1.4.1.11b) ve (1.4.1.12b) eşitliklerinden de yaklaşık değerleri hesaplanabilir.

1.4.2. Serbest ligand konsantrasyonunun hesaplanması

Metale bağlanmamış ligand konsantrasyonu için

$$T_L - \bar{n}T_M = \sum_{n=0}^{n=N} [LH_n] \quad (1.4.2.1)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte $[LH_n]$ 'nin yerine proton-ligand kararlılık sabitinden eşiti yazılır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa;

$$T_L - \bar{n}T_M = [L] \sum_{n=0}^{n=N} {}^C\beta_n^H [H]^n \quad (1.4.2.2)$$

şekline dönüşür. Bu son eşitlikte ${}^C\beta_n^H = {}^C K_0^H \cdot {}^C K_1^H \cdot {}^C K_2^H \dots \dots {}^C K_n^H$ ve ${}^C\beta_0^H = 1$ olarak tanımlanmıştır. Bu eşitlik serbest ligand konsantrasyonunun eksi logaritması için düzenlenir ise;

$$pL = \log \frac{\sum_{n=0}^{n=N} {}^C\beta_n^H [H]^n}{(T_L - \bar{n}T_M)} \quad (1.4.2.3)$$

yazılabilir. Bu eşitlikten pL'nin hesaplanabilmesi için proton-ligand kararlılık sabitlerinin bilinmesi gereklidir. Bu sabitler (1.4.1.2b) eşitliğinden benzer şekilde yazılabilen

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n {}^C\beta_n^H [H]^n}{\sum_{n=0}^{n=N} {}^C\beta_n^H [H]^n} \quad (1.4.2.4)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Irving ve Rossotti 1954a). (1.4.2.3) eşitliğinden pL'nin ve (1.4.2.4) eşitliğinden de proton-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanabilmesi için hidrojen iyonunun gerçek konsantrasyonu ve aktiflik katsayısının bilinmesi gereklidir. Bu problem aşağıdaki işlemlerle ortadan kaldırılabilir.

Van Uitert ve Hass (1953) su-dioksan karışımı için cihazdan okunan B değeri ile gerçek hidrojen iyonu konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi aşağıdaki şekilde tanımlamışlardır.

$$-\log[H] = B + \log f + \log U_H^0 \quad \text{veya} \quad 1/\text{anti log } B = [H]fU_H^0 \quad (1.4.2.5)$$

Bu eşitlikte f aktiflik katsayısını ve U_H^0 sıfır iyonik şiddete düzeltme katsayısını göstermektedir. Daha sonra Van Uitert ve Fernelius (1953) (1.4.2.5) eşitliğinin saf

etanolda bile geçerli olduğunu göstermişlerdir. Böylece bu eşitlik hem saf çözücülerde hem de çözücü karışımlarında kullanılabilir.

Eşitlik (1.4.2.3)'ün payı $(fU_H^o)^n$ ile çarpılıp bölünür ve stokiyometrik kararlılık sabiti, $^cK_n^H$, ile pratik kararlılık sabiti, $^pK_n^H$, arasındaki ilişkiler göz önünde tutularak pL için,

$$^pK_n^H = \frac{^cK_n^H}{(fU_H^o)^n} \quad (1.4.2.6)$$

$$^p\beta_n^H = ^c\beta_n^H / (fU_H^o)^n \quad (1.4.2.7)$$

$$pL = \log \frac{\sum_{n=0}^{n=N} ^p\beta_n^H (1/\text{anti log } B)^n}{T_L - \bar{n}T_M} \quad (1.4.2.8)$$

eşitliği yazılabilir. Bu son eşitlik bize hidrojen iyonu konsantrasyonuna ve aktiflik katsayısına gerek kalmadan cihazdan okunan B değerinden hesap yapma imkanı sağlamaktadır. Aynı düşüncelerle (1.4.2.4) eşitliği de düzenlenebilir.

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n ^p\beta_n^H (1/\text{anti log } B)^n}{\sum_{n=0}^{n=N} ^p\beta_n^H (1/\text{anti log } B)^n} \quad (1.4.2.9)$$

1.5. Deneysel Oluşum Eğrisinden Proton-Ligand ve Metal-Ligand Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması

Bjerrum tarafından oluşma derecesi ile serbest ligand konsantrasyonu arasındaki ilişki

$$\sum_{n=0}^{n=N} (\bar{n} - n) \beta_n [L]^n = 0 \quad (1.5.1)$$

eşitliği ile gösterilmiştir. Bu eşitlikte $\beta_n = K_0 K_1 K_2 \dots K_n$ ve $K_0 = 1$ olarak tanımlanır. Bu eşitlik ML_n formülüne sahip yüksek kompleksli sistemlerde N tane kararlılık sabitinin hesaplanması için geçerlidir. Bu eşitlikten faydalanarak kararlılık sabitlerinin hesaplanması için çeşitli metodlar geliştirilmiştir (Irving ve Rossotti 1953, Schwarzenbach ve ark. 1947). Bu metodlar aşağıda kısaca açıklanacaktır. (1.5.1) eşitliğinde \bar{n} , β_n ve L yerine sırası ile \bar{n}_A , β_n^H ve H yazılması protan-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanmasına imkan sağlar.

1.5.1. Ardarda yaklaşımlar metodu

Eşitlik (1.5.1)'den N=2 olan sistemler için

$$K_1 = \frac{1}{[L]} \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) + (2 - \bar{n})K_2 [L]} \quad (1.5.1.1)$$

$$K_2 = \frac{1}{[L]} \frac{\bar{n} + (\bar{n} - 1)K_1 [L]}{(2 - \bar{n})K_1 [L]} \quad (1.5.1.2)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitlikler kullanılarak K_1 'in hesaplanabilmesi için K_2 'nin ve K_2 'nin hesaplanabilmesi için de K_1 'in bilinmesi gerekmektedir. Yani K_1 ve K_2 karşılıklı olarak birbirine bağlıdır. Bu eşitlikleri Bjerrum diğer metodlarla hesaplanmış geçici sabitlerin geliştirilmesinde kullanmıştır.

1.5.2. Yarı \bar{n} değerine interpolasyon

Eşitlik (1.5.1.1)'den $\bar{n}=0.5$ ve (1.5.1.2)'den $\bar{n}=1.5$ için K_1 ve K_2 sırası ile

$$\log K_1 = pL_{0.5} + \log \left[2 / \left(1 + \sqrt{1 + 12K_2 / K_1} \right) \right] \quad (1.5.2.1)$$

$$\log K_2 = pL_{1.5} - \log \left[2 / \left(1 + \sqrt{1 + 12K_2 / K_1} \right) \right] \quad (1.5.2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliklerde $\bar{n}=0.5$ olduğu zaman $pL=pL_{0.5}$ ve $\bar{n}=1.5$ olduğu zaman ise $pL=pL_{1.5}$ olarak alınmıştır. Bu metodta da yine K_1 ve K_2 birbirlerine bağlıdır. Yalnız burada $K_{n-1} \gg K_n$ olmak şartı ile karekök içindeki ifade yaklaşık 1 alınabilir. Bu durumda;

$$\log K_n = pL_{n-0.5} \quad (1.5.2.3)$$

yazılabilir. Bu da bize eşitlik (1.5.2.1) ve (1.5.2.2)'de son terimin ihmal edilerek yaklaşık kararlılık sabitlerinin hesaplanması imkanını sağlar. Yalnız bu ihmalin yapılabilmesi için $K_1/K_2 \geq 10^{2.5}$ olası şartı vardır. Ayrıca oluşum eğrisi üzerinde sadece iki nokta kullanıldığı için, hesaplanan K_n değerleri bütün fonksiyonu temsil etmeyebilir.

1.5.3. Çeşitli \bar{n} değerlerine interpolasyon

(1.5.1.1) ve (1.5.1.2) eşitlikleri, oluşum eğrisinde orta nokta civarında simetrik olan $\bar{n}=1-d$ ve $\bar{n}=1+d$ noktaları için yeniden düzenlenebilir.

$$\log K_1 = pL_{1-d} + \log \left\{ 2(1-d) \left/ \left[d + \sqrt{d^2 + 4(1-d^2) K_2 / K_1} \right] \right. \right\} \quad (1.5.3.1)$$

$$\log K_2 = pL_{1+d} - \log \left\{ 2(1-d) \left/ \left[d + \sqrt{d^2 + 4(1-d^2) K_2 / K_1} \right] \right. \right\} \quad (1.5.3.2)$$

Eğer $K_1 \gg K_2$ ise $4(1-d^2) K_2 / K_1$ 'in değeri d^2 yanında çok küçük olacağı için ihmal edilebilir.

$$\log K_1 = pL_{1-d} + \log [(1-d)/d] \quad (1.5.3.3)$$

$$\log K_2 = pL_{1+d} - \log [(1-d)/d] \quad (1.5.3.4)$$

Oluşum eğrisinin üzerinde $0 < d < 1$ arasında, bu son eşitliklerin kullanılabilmesi için $K_1/K_2 > 10^4$ olması gereklidir. Bu metod oluşum eğrisi üzerinde çeşitli noktalara uygulanarak ortalama değer alındığından yukarıdaki metodlara göre daha güvenilirdir.

1.5.4. Orta noktanın kullanımı

Normal oluşum eğrisinin orta noktasında yani, $\bar{n}=1$ noktasında (1.5.1) eşitliği $N=2$ olan sistemler için,

$$K_1 K_2 [L_1]^2 = 1 \quad \text{veya} \quad \log K_1 K_2 = 2pL_1 \quad (1.5.4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre $\bar{n}=1$ 'e karşılık gelen pL_1 'den $K_1 K_2 = \beta_2$ hesaplanabilir.

$N=2$ olan sistemler için Bjerrum dağılıma faktörü, x , diye bir terim tanımlamıştır.

$$x = \sqrt{K_1 / 4K_2} \quad (1.5.4.2)$$

Ayrıca $\bar{n}=1$ olduğu zaman dağılma faktörü ile orta noktanın eğimi, D, arasında

$$D = -2.303 / (1 + x) \quad (1.5.4.3)$$

şeklinde bir ilişki olduğunu göstermiştir. Buna göre orta noktanın eğiminden K_1/K_2 oranı hesaplanabilir. Bu ve (1.5.4.1) eşitliğinin birlikte kullanılması ile K_1 ve K_2 'nin ferdi değerleri hesaplanabilir.

Bu metod K_1/K_2 oranı 10^3-10^{-2} arasında olduğu zaman ve oluşum eğrisinin sadece orta noktası bölgesinde çok küçük bir kısmına uygulanabildiğinden, oluşum eğrisinin çiziminden gelebilecek hatalardan dolayı orta noktanın eğiminin hesaplanmasında önemli derecede hatalar ortaya çıkabilir.

1.5.5. Schwarzenbach'ın grafiksel metodu

Schwarzenbach ve ark. (1947) potansiyometrik titrasyondan elde edilmiş veriden dibazik asitlerin iyonlaşma sabitlerinin hesaplanması için grafiksel bir metod tanımlamışlardır. Daha sonra da Schwarzenbach ve Ackermann (1948) bu metodun metal-ligand komplekslerinin kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında da kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Bu metoda göre \bar{n} ile pL'nin deneysel değerlerinden apsise $x=(\bar{n}-1)[L]/\bar{n}$ ve ordinata $y=(\bar{n}-1)/(2-\bar{n})[L]$ alınarak grafik çizilir. Bu grafikte (x; y) çiftleri arasından geçen bütün doğrular $(1/K_1; K_2)$ noktasında kesişirler. Yani doğruların kesiştiği noktada $x=1/K_1$ ve $y=K_2$ değerlerini verir. Yalnız doğruluk derecesi çok yüksek olan deneysel veri ile çalışılmalıdır. Yani deneysel noktaların hepsi tam doğru üzerine

düşmelidir. Ayrıca çok uzun ekstrapolasyon gerektiren durumlarda bu metod kullanılamaz.

Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ideal metod deneysel verinin tamamını kullanmalı ve grafiksel işlemlerde hatayı minimuma indirmelidir. Irving ve Rossotti (1953) bu amaca tam ulaşamayan fakat var olan metodlarda gerçek bir düzeltme yapan iki metod geliştirmişlerdir. Bu metodlar aşağıda açıklanmıştır.

1.5.6. Düzeltme terimi metodu

$N=2$ olan sistemlerde teorik oluşum eğrisi orta nokta civarında simetriktir. $(1-d)$ ve $(1+d)$ gibi simetrik iki nokta için yazılan (1.5.3.3) ve (1.5.3.4) eşitlikleri taraf tarafa toplanır ve eşitlik (1.5.4.1) ile birleştirilir ise;

$$pL_{1-d} + pL_{1+d} = \log K_1 K_2 = 2pL_1 \quad (1.5.6.1)$$

eşitliği yazılabilir. Ayrıca eşitlik (1.5.3.1) ve (1.5.3.2)'den

$$\log K_1 = pL_{1-d} + y \quad (1.5.6.2)$$

$$\log K_2 = pL_{1+d} - y \quad (1.5.6.3)$$

$$y = \log \left\{ 2(1-d) / \left[d + \sqrt{d^2 + 4(1-d^2)K_2 / K_1} \right] \right\} \quad (1.5.6.4)$$

yazılabilir. Burada y düzeltme terimidir ve K_2/K_1 oranının ve d 'nin büyüklüğüne bağlıdır. Eğer $K_1/K_2 > 10^4$ ise $4(1-d^2)K_2/K_1$ 'in değeri d^2 yanında önemsiz kalır ve gerekli ihmaller yapılırsa (1.5.6.4) eşitliği

$$y \cong \log [(1-d)/d] \quad (1.5.6.5)$$

haline döner. Bu durumda düzeltme terimi sadece d'nin değerine bağlı olur ki bu da Bölüm 1.5.3'deki metodun aynısıdır. Ayrıca d=1/2 olduğu özel durumda ise y=0 olur ki, bu da Bölüm 1.5.2'deki metodun aynısıdır.

(1.5.6.2) ve (1.5.6.3) eşitlikleri taraf tarafa çıkarılır ise;

$$\log K_1/K_2 - 2y = pL_{1-d} - pL_{1+d} = \Delta pL_d \quad (1.5.6.6)$$

eşitliği elde edilir. (1.5.6.5) ve (1.5.6.6) eşitliklerinin kullanılması ile K_1/K_2 oranının 10^5-10^{-2} arasında değişen değerlerinin her birinde d'nin 0.1-0.9 arasında değişen değerleri için y ve ΔpL 'nin karşılıklı değerleri Irving ve Rossotti (1953) tarafından hesaplanmış ve literatürde çizelge halinde verilmiştir. Aynı literatürde y, ΔpL , d ve K_1/K_2 arasındaki ilişki grafiksel olarak da verilmiştir. Çizelgenin ve grafiğin yokluğunda düzeltme terimi aşağıdaki eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanabilir.

$$y = \log \frac{1-d}{d} + \log \left[1 - \frac{(1+d)[L]_{1-d}}{(1-d)[L]_{1+d}} \right] \quad (1.5.6.7)$$

Bu metod orta nokta civarında simetrik (\bar{n} ; pL) çiftlerinin hepsine uygulanabilir. Örneğin; Oluşum eğrisinde d=0.6 için simetrik iki noktada $\bar{n} = 1-0.6 = 0.4$ 'e karşılık gelen $pL_{0.4} = 9.50$ ve $\bar{n} = 1+0.6 = 1.6$ 'ya karşılık gelen $pL_{1.6} = 8.00$ olduğunu farz edelim. $\Delta pL_{0.6} = 9.50 - 8.00 = 1.50$ olur. d = 0.6 ve $\Delta pL_{0.6}$ 'ya karşılık gelen y = -0.23 olarak Çizelgedan veya grafikten okunabilir. Buna göre; (1.5.6.2) ve (1.5.6.3) eşitliklerinden,

$$\log K_1 = pL_{0.4} + y = 9.50 - 0.23 = 9.27$$

$$\log K_2 = pL_{1.6} - y = 8.00 + 0.23 = 8.23$$

olarak hesaplanabilir. Bu işlem d'nin çeşitli değerleri için tekrarlanarak ortalama değerler alınır.

Bu metod $N > 2$ olan sistemlerde geçerli değildir. Eğer $N = 2$ olan sistem çok dişli ligand veya çok çekirdekli kompleks ihtiva ediyorsa, oluşum eğrisi düz görünür ve simetri olmayacağından, metod bu sistemlerde de kullanılamaz.

1.5.7. En küçük kareler metodu

Eşitlik (1.5.1) $N = 1$ olan sistenler için aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$\log \frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}} = -pL + \log K \quad (1.5.7.1)$$

Bu eşitliğe göre pL ile $\log \frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}}$ arasında çizilen grafik lineerdir. Bu doğrunun pL eksenini kesim noktası kararlılık sabitinin logaritmasını verir.

Eşitlik (1.5.1) $N = 2$ olan sistenler için ise aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir.

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n} - 1)[L]} = \frac{(2 - \bar{n})[L]}{(\bar{n} - 1)} K_1 K_2 - K_1 \quad (1.5.7.2)$$

Bu eşitliğe göre $x = (2 - \bar{n})[L]/(\bar{n} - 1)$ ile $y = \bar{n}/(\bar{n} - 1)[L]$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Bu doğrunun eğiminden $K_1 K_2$ ve kesim noktasından da K_1 hesaplanabilir.

Eşitlik (1.5.7.1) ve (1.5.7.2)'de pL , \bar{n} ve K yerine sırası ile $1/\text{antilog} B$, \bar{n}_A ve K^H yazılması proton-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanmasına imkan sağlar.

Bu metod deneysel verinin tamamını kullandığından kararlılık sabitlerinin en iyi şekilde hesaplanabilmesi imkanını sağlar. Irving ve Rossotti (1953) diğer

metodlarla hesaplanmış kararlılık sabitlerini bu metodla yeniden hesaplamışlar ve bu metodla elde edilen sonuçlarda standart sapmanın diğerlerine göre daha küçük olduğunu gözlemişlerdir. Bu nedenle bu metodun diğerlerine göre daha güvenilir olduğu belirtilmektedir.

1.6. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Termodinamik parametreler bilinen termodinamik bağıntılar kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.6.1)$$

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K^\circ \quad (1.6.2)$$

Bu iki eşitlik birleştirilir ve gerekli düzenlemeler yapılırsa, $\log K^\circ$ 'ın sıcaklığa bağlılığını veren

$$\log K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \quad (1.6.3)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıya göre $\log K^\circ$ ile $1/T$ arasında çizilen eğrinin eğiminden ΔH° ve kaymasından ΔS° hesaplanabilir. Bu grafiğin lineer olması kompleksleşme reaksiyonuna ait ΔH° ve ΔC_p° değerlerinin çalışma sıcaklığı aralığında, sıcaklığa bağlı olmadığını gösterir (Bhardwaj ve ark. 1985, 1988, 1990, Atalay ve Özkan 1994a, 1994b, 1994c, 1995, Alpaydın ve Atalay 1996, 1998).

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiştir.

Ligandların sentezi için, 2,4-dinitrofenil hidrazin, 4-(triflorometil)fenil hidrazin, fenil izosiyanat, fenil izotiyosiyanat, etanol, aseton ve hekzan kullanılmıştır.

Potansiyometrik titrasyonlar için, bakır-II-klorür, nikel-II-klorür, kobalt-II-klorür, çinko-II-klorür, kadmiyum-II-klorür, sodyum perklorat, perklorik asit, sodyum hidroksit ve dioksan kullanılmıştır.

Ligand Çözeltileri: Ligandların 0.02 M'lık çözeltileri taze olarak distile edilmiş dioksanda, titrasyonlardan hemen önce hazırlanmıştır.

Metal Çözeltileri: Yukarıda belirtilen metal tuzlarının yaklaşık 0.1 M çözeltileri distile su ile hazırlanmış ve bilinen metodlar kullanılarak ayarlanmıştır. Bu ayarlı metal iyonu çözeltileri distile su ile seyreltilerek 0.01 M'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır.

NaClO₄ Çözeltisi: Distile su ile 2 M'lık stok çözeltisi hazırlanmış ve iyon şiddetini ayarlamak için kullanılmıştır.

HClO₄ Çözeltisi: Distile su ile 0.20 M'lık stok çözeltisi hazırlanıp, bilinen metodlar kullanılarak ayarlanmıştır.

NaOH Çözeltisi: 0.20 M NaOH çözeltisi % 60 dioksan-su karışımında iyonik şiddeti 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20 M olan ortamlarda ayrı ayrı hazırlanmış ve bu çözeltiler bilinen metodlarla ayarlanmıştır.

2.2. Kullanılan Aletler

- pH-metre (Crison 2002 pH-iyonmetre)
- Sirkülatörlü ve termostatlı su banyosu (Nüve BM 402)
- Erime noktası tayin cihazı (Electrotermal 9100)
- 0-10, 10-100, 50-200, 200-1000 ve 500-5000 μ L'lik mikropipetler (Socorex)
- Isıtıcıli manyetik karıştırıcı (Elektro-Mag)
- Mantolu ısıtıcı (Elektro-Mag)
- IR (Mattson 1000 FTIR Spektrofotometre)

2.3. Metod

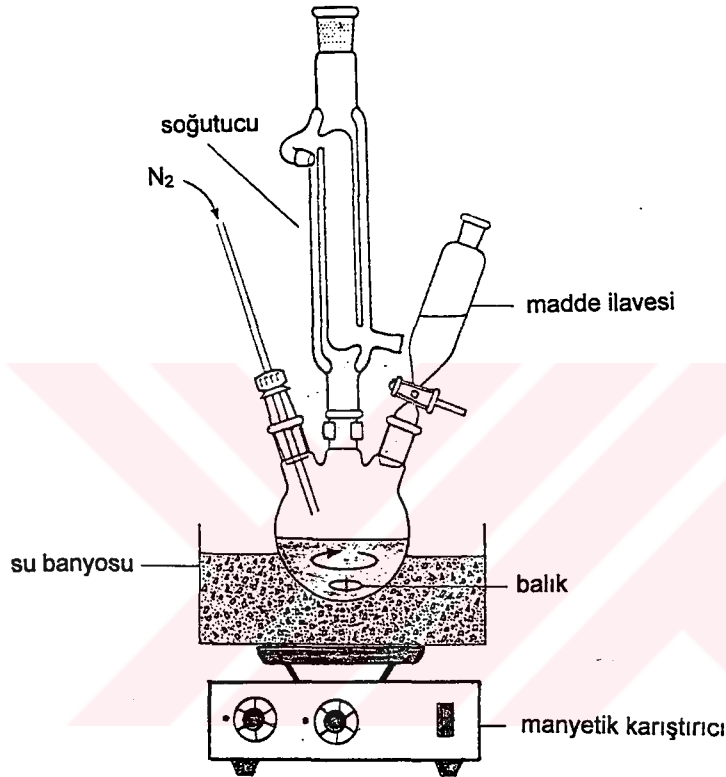
Bölüm 1.4'de açıklanan Bjerrum'un pH-titrasyon metodu kullanıldı. Bu amaçla % 60 dioksan-su ortamında;

- i) $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$
- ii) $\text{HClO}_4 + \text{Ligand} + \text{NaClO}_4$
- iii) $\text{HClO}_4 + \text{Ligand} + \text{Metal} + \text{NaClO}_4$

karışımları NaOH ile titre edildi. Titrasyondan elde edilen verilerden, proton-ligand ve metal-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanması için Bölüm 1.5.7'de verilen en küçük kareler metodu kullanıldı. Ayrıca kararlılık sabitleri Bjerrum'a göre oluşum eğrilerinden de bulundu.

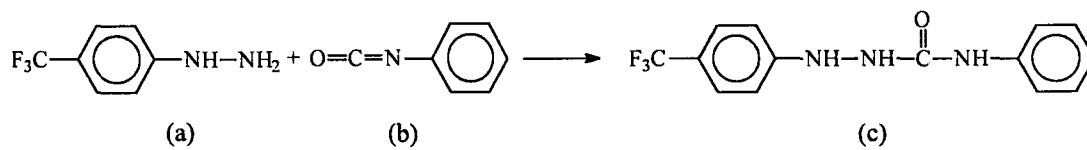
2.4. Ligandların Sentezi

Reaksiyonlar azot atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon takibi ve ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi ile 1:1 hekzan-etil asetat ortamında yürütme ile yapıldı.



Şekil 3.1.1 Ligandların sentezi için kullanılan düzenek.

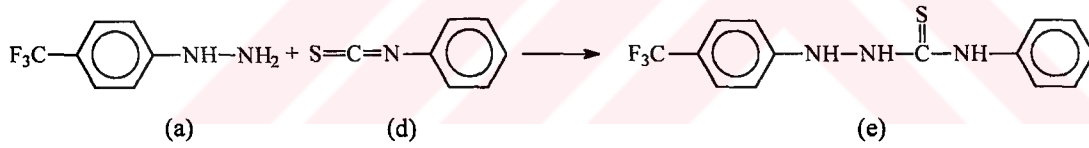
2.4.1. 4-Fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] semikarbazitin sentezi



Şekil 2.4.1.1 (a); 4-(triflorometil)fenil hidrazin, (b); fenil izosiyanat ve (c); 4-Fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] semikarbazit (FSK)

(a)'nın 3 gramı (1.71×10^{-2} mol) Şekil 2.4.1'deki balona konarak, 60 mL mutlak etanolde oda sıcaklığında çözüldü. Sarı renkli çözelti üzerine 3.85 mL (1.09 g/mL, 4.2 g ve 3.53×10^{-2} mol) (b) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Yaklaşık olarak 2 mL (b) ilavesinden sonra kirli beyaz renkteki çökelek oluşmaya başladı. İnce tabaka kromatografisinde reaksiyonun yaklaşık olarak 30 dakikada tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon ortamından süzülerek alınan ham ürün soğuk mutlak etanolle yıkandıktan sonra mutlak etanolden kristallendirildi. Beyaz renkli parlak kristaller vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen ürünün (c) yapısında olduğu IR ve elemental analizlerle doğrulandı (Bölüm 3.1). Ürün 3.92 g, verim %78.8 ve erime noktası 207-207.5°C olarak bulundu.

2.4.2. 4-Fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] tiyosemikarbazitin sentezi

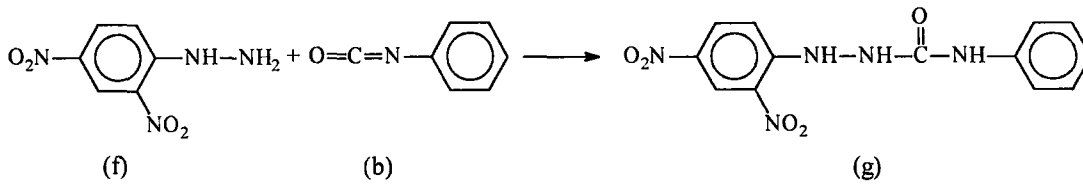


Şekil 2.4.2.1 (a);4-(triflorometil)fenil hidrazin, (d); fenil izotiyosiyanat ve (e); 4-Fenil-1-[4-(triflorometil)fenil] tiyosemikarbazit (FTSK)

(a)'nın 4 gramı (2.27×10^{-2} mol) Şekil 2.4.1'deki balona konarak, 60 mL mutlak etanolde oda sıcaklığında çözüldü. Sarı renkli çözelti üzerine 5.58 mL (1.13 g/mL, 6.3 g ve 4.66×10^{-2} mol) (d) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Yaklaşık 5 dakika sonra kirli beyaz renkteki çökelek oluşmaya başladı. İnce tabaka kromatografisinde reaksiyonun yaklaşık olarak 40 dakikada tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon ortamından süzülerek alınan ham ürün soğuk mutlak etanolle yıkandıktan

sonra mutlak etanolden kristallendirildi. Beyaz renkli parlak kristaller vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen ürünün (e) yapısında olduğu IR ve elemental analizlerle doğrulandı (Bölüm 3.1). Ürün 6 g, verim % 84.8 ve erime noktası 196.8-197.3°C olarak bulundu.

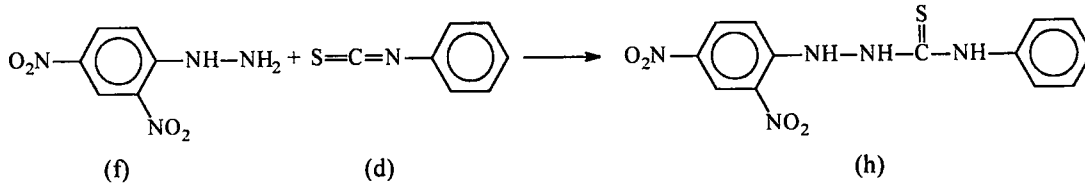
2.4.3. 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-fenil semikarbazitin sentezi



Şekil 2.4.3.1 (b); fenil izosiyanat, (f); 2,4-dinitrofenil hidrazin ve (g); 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-fenil semikarbazit (DSK)

(f)'nin 4 gramı (2.0×10^{-2} mol) Şekil 2.4.1'deki balona konarak, 60 mL mutlak etanolde oda sıcaklığında çözüldü. Kırmızı-kahve renkli çözelti üzerine 4.49 mL (1.09 g/mL, % 98, 4.8 g ve 4.0×10^{-2} mol) (b) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında ısıtıldı. Isıtma esnasında karışımın rengi açılırken sarı renkli çökelek oluşmaya başladı. İnce tabaka kromatografisinde reaksiyonun yaklaşık olarak 30 dakikada tamamlandığı gözlemlendi. Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan süzülerek ayrılan ham ürün soğuk mutlak etanolle yıkandıktan sonra asetondan kristallendirildi. Sarı renkli küçük yapıları kristaller vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen ürünün (g) yapısında olduğu IR ve elemental analizlerle doğrulandı (Bölüm 3.1). Ürün 5.22 g, verim % 82.1 ve erime noktası 212-213°C olarak bulundu.

2.4.4. 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-fenil tiyosemikarbazitin sentezi

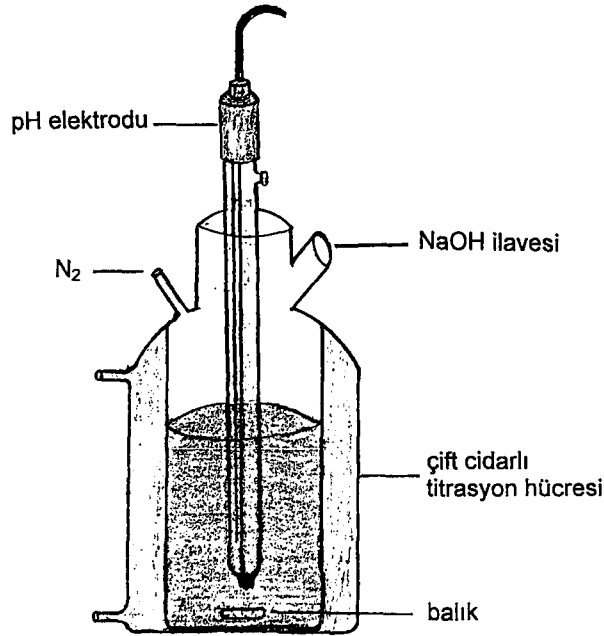


Şekil 2.4.4.1 (d); fenil izotiyosiyanat, (f); 2,4-dinitrofenil hidrazin ve (h); 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-fenil tiyosemikarbazit (DTSK)

(f)'nin 5 gramı (2.52×10^{-2} mol) Şekil 2.4.1'deki balona konarak, 60 mL mutlak etanolde oda sıcaklığında çözüldü. Kırmızı-kahve renkli çözelti üzerine 6 mL (1.13 g/mL, 6.78 g ve 5.01×10^{-2} mol) (d) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında ısıtıldı. Isıtma esnasında karışımın rengi açılırken sarı renkli çökelek oluşmaya başladı. İnce tabaka kromatografisinde reaksiyonun yaklaşık olarak 30 dakikada tamamlandığı gözlemlendi. Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan süzülerek ayrılan ham ürün soğuk mutlak etanolle yıkandıktan sonra asetondan kristallendirildi. Sarı renkli küçük yapıları kristaller vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen ürünün (h) yapısında olduğu IR ve elemental analizlerle doğrulandı (Bölüm 3.1). Ürün 7.09 g, verim % 84.3 ve erime noktası 175-176°C olarak bulundu.

2.5. Potansiyometrik Titrasyonlar

Titrasyonlar Şekil 2.5.1'deki 20 mL hacimli titrasyon hücresinde ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Proton-ligand ve metal-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanması için aşağıdaki karışımlar 0.20 M NaOH ile titere edilerek B değerleri pH-metreden okundu. Her defasında 10 µL baz ilave edildi. Titrasyonlar için çalışma ortamı ile aynı iyonik şiddete sahip NaOH çözeltileri kullanıldı.



Şekil 2.5.1 Titrasyon düzeneği

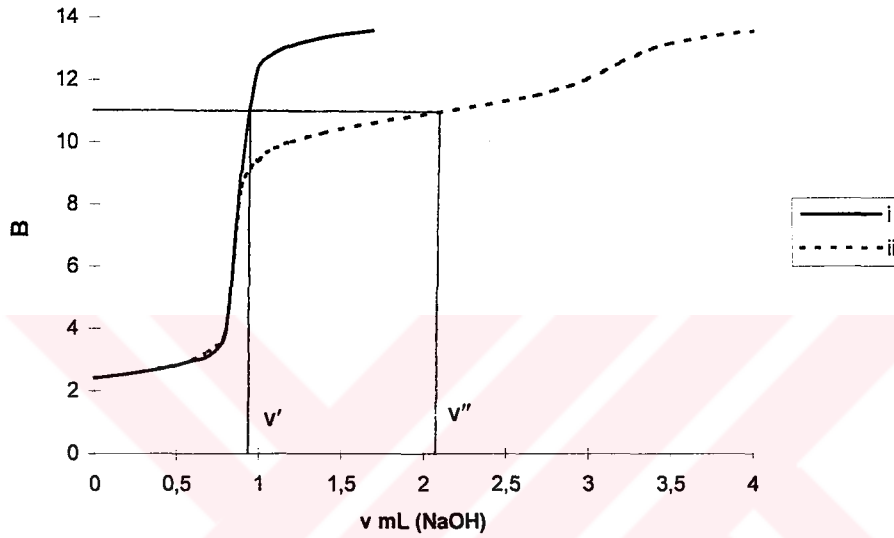
- i) 6 mL dioksan, X mL su, 0.10 mL HClO_4 ve Y mL NaClO_4
- ii) 6 mL dioksan, 2.5 mL ligand, X mL su, 0.10 mL HClO_4 ve Y mL NaClO_4
- iii) 6 mL dioksan, 2.5 mL ligand, X mL su, 1 mL metal çözeltisi, 0.10 mL HClO_4 ve Y mL NaClO_4

Burada Y ortamın iyonik şiddetini ayarlamak için ilave edilmesi gereken NaClO_4 çözeltisi hacmi olup, iyonik şiddet 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20 M için sırası ile 0.25, 0.50, 0.75 ve 1 mL olarak alınmıştır. X ise, karışımların hacmini 10 mL'ye tamamlamak için ilave edilmesi gereken distile su miktarlarıdır.

Bu titrasyonlar (i, ii ve iii) her bir metal-ligand sistemi için 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20 M iyonik şiddetlerin her birinde 25, 30, 35 ve 40°C'lar için en az üç defa tekrarlandı. Titrasyonlardan elde edilen B'lerin ortalama değerleri alınarak

hesaplamalar yapılmıştır. DSK için 25°C'daki titrasyon verileri EK Çizelge 1-4'de verilmiştir.

2.6. Proton-Ligand Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması

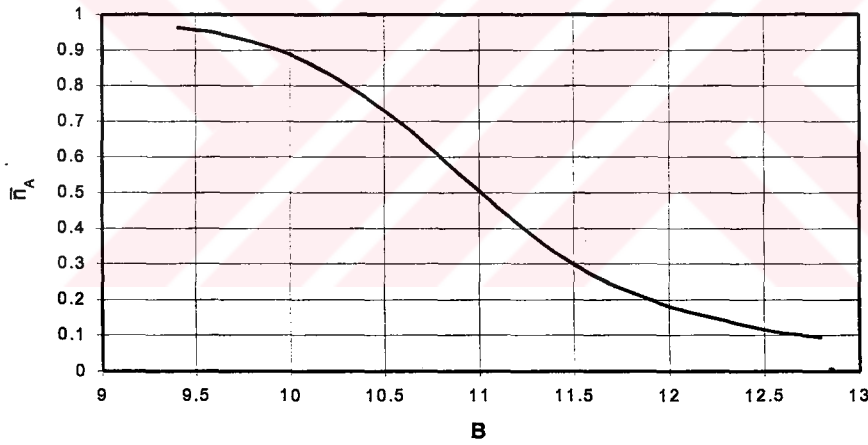


Şekil 2.6.1 DSK için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddette (i) ve (ii) titrasyon eğrileri

Proton-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanabilmesi için; öncelikle (i) ve (ii) titrasyon eğrilerinden çeşitli B değerlerine ulaşmak için ilave edilmesi gereken baz miktarları (v' ve v'') bulundu (Şekil 2.6.1). Bu değerler (1.4.1.11a) eşitliğinde yerlerine yazılarak proton-ligand oluşma dereceleri, \bar{n}_A , hesaplandı. Bu eşitlikte $N = 0.20 \text{ M}$, $E^\circ = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T_L^\circ = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $V^\circ = 10 \text{ mL}$ ve $y = 1$ olarak alındı. DSK için elde edilen değerler Çizelge 2.6.1'de verilmiştir. Hesaplanan \bar{n}_A ile B değerleri arasında çizilen normal oluşum eğrisinde Bjerrum'a göre $\bar{n}_A = 0.5$ 'e karşılık gelen hidrojen iyonu konsantrasyonu K_a 'ya eşittir (Şekil 2.6.2). K_a ile proton-ligand kararlılık sabiti, K_1^H , arasındaki ilişkiden de K_1^H değeri hesaplandı.

Çizelge 2.6.1 DSK için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddette titrasyon eğrilerinden okunan v' ve v'' değerleri ve proton-ligand oluşma dereceleri

B	v' (mL)	v'' (mL)	\bar{n}_A	B	v' (mL)	v'' (mL)	\bar{n}_A
9.0	0.0897	0.0922	0.9899	11.00	0.0949	0.2171	0.5039
9.2	0.0901	0.0940	0.9942	11.2	0.0956	0.2401	0.4135
9.4	0.0906	0.0996	0.9635	11.4	0.0962	0.2606	0.3327
9.6	0.0911	0.1036	0.9492	11.6	0.0969	0.2772	0.2682
9.8	0.0916	0.1105	0.9233	11.8	0.0977	0.2900	0.2196
10.0	0.0921	0.1198	0.8875	12.0	0.0985	0.3004	0.1807
10.2	0.0927	0.1329	0.8368	12.2	0.0995	0.3084	0.1524
10.4	0.0923	0.1498	0.7702	12.4	0.1005	0.3154	0.1281
10.6	0.0936	0.1700	0.6906	12.6	0.1021	0.3224	0.1063
10.8	0.0943	0.1932	0.5985	12.8	0.1072	0.3304	0.0950

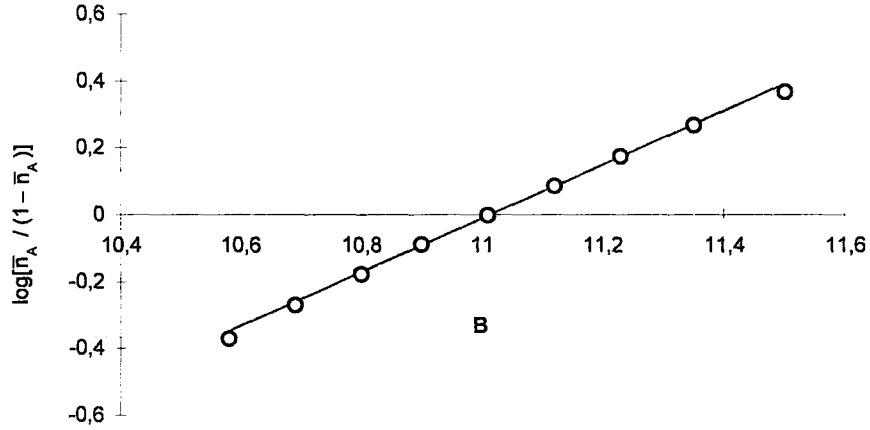


Şekil 2.6.2 DSK için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddette normal oluşum eğrisi

$$K_1^H = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{[H]_{0.5}} = \frac{1}{9.77 \times 10^{-12}} = 1.02 \times 10^{11}$$

Proton-ligand kararlılık sabiti ayrıca, Irving-Rossetti'nin grafiksel metodu ile de bulundu. Bu amaç için (1.5.7.1) eşitliğine göre B ile $\log \frac{\bar{n}_A}{1 - \bar{n}_A}$ arasında çizilen

doğrunun B eksenini kesim noktası $\log K_1^H$ değerini verir (Şekil 2.6.3). Bu değer grafikten $\log K_1^H = 11.01$ ($K_1^H = 1.02 \times 10^{11}$) olarak okundu.



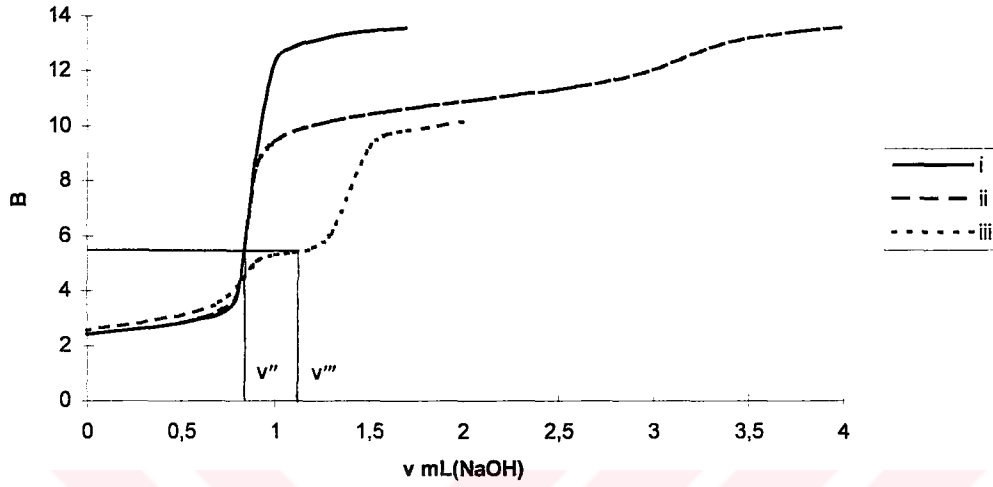
Şekil 2.6.3 DSK için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddette pH ile $\log[\bar{n}_A / (1 - \bar{n}_A)]$ arasında çizilen grafik

Bu iki metodla bulunan K_1^H değerlerinin birbiri ile uyum içinde oldukları görüldü. $\log K_1^H$ değerleri, iki metodla hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak EK Çizelge 5'de verilmiştir.

2.7. Metal-Ligand Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması

Metal-ligand kararlılık sabitlerinin hesaplanabilmesi için; öncelikle (ii) ve (iii) titrasyon eğrilerinden çeşitli B değerlerine ulaşmak için ilave edilmesi gereken baz miktarları (v'' ve v''') bulundu (Şekil 2.7.1). Bu değerler (1.4.1.12a) eşitliğinde yerlerine yazılarak metal-ligand oluşma dereceleri, \bar{n} , hesaplandı. Bu eşitlikte $N = 0.20$ M, $E^o = 2.0 \times 10^{-3}$ M, $T_L^o = 5.0 \times 10^{-3}$ M, $T_M^o = 1.0 \times 10^{-3}$, $V^o = 10$ mL ve

$y=1$ olarak alındı. \bar{n}_A değerleri ise, Bölüm 2.6'daki gibi hesaplandı. Cu-DSK kompleksi için elde edilen değerler Çizelge 2.7.1'de verilmiştir.



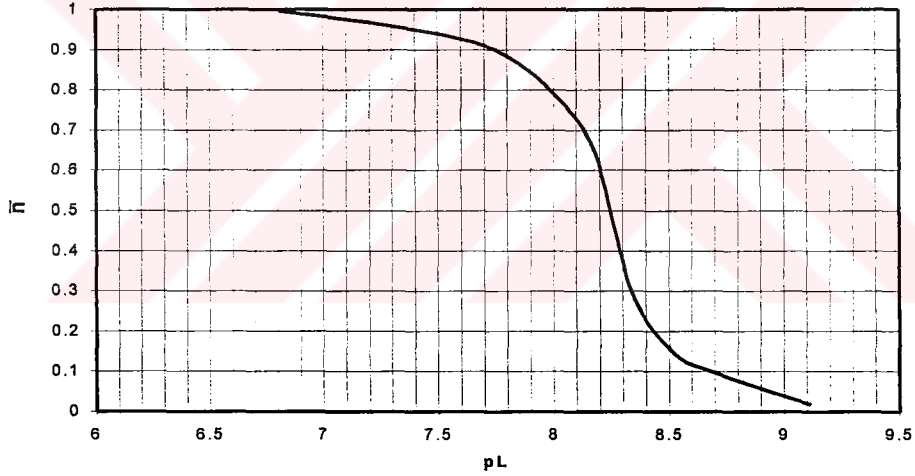
Şekil 2.7.1 Cu-DSK sistemi için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddette (i), (ii) ve (iii) titrasyon eğrileri

Çizelge 2.7.1'den de görüldüğü gibi kompleks oluşum B aralığında, yani kompleks oluşma derecesinin 0 ile 1 arasında olduğu bölgede, $\bar{n}_A \cong 1$ alınabilir ve (1.4.1.12a) eşitliğinde $(y - \bar{n}_A) = 0$ olur. Fakat biz hesaplamalarımızda $\bar{n}_A \cong 1$ alınması yerine gerçek değerlerini almayı tercih ettik. Serbest ligand konsantrasyonunun eksi logaritması ise, (1.4.2.8) eşitliğinden hesaplandı. Hesaplanan \bar{n} ile pL değerleri arasında çizilen normal oluşum eğrisinde Bjerrum'a göre $\bar{n} = 0.5$ 'e karşılık gelen $pL_{0.5}$, 1:1 metal-ligand kompleksinin kararlılık sabitinin logaritmasına eşittir (Şekil 2.7.2).

$$\log K_1 = pL_{0.5} = 8.25$$

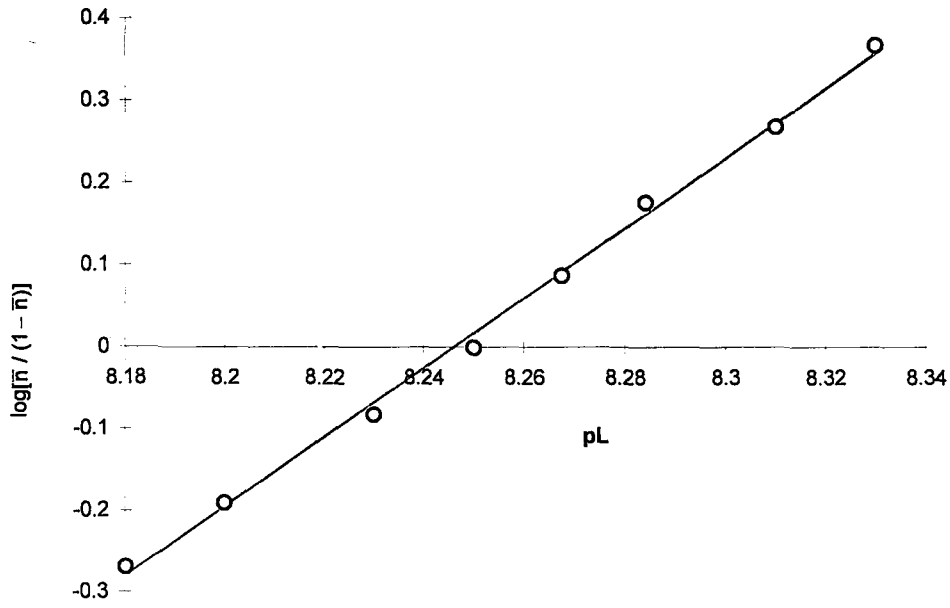
Çizelge 2.7.1 Cu-DSK kompleksi için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddette titrasyon eğrilerinden okunan ve hesaplanan değerler

B	v' (mL)	v'' (mL)	v''' (mL)	\bar{n}_A	\bar{n}	pL
4.8	0.0823	0.0824	0.0895	0.9996	0.1444	8.5236
5.0	0.0827	0.0828	0.0974	0.9996	0.2968	8.3375
5.2	0.0831	0.0832	0.1154	0.9996	0.6546	8.1719
5.4	0.0835	0.0836	0.1254	0.9996	0.7989	7.9865
5.6	0.0838	0.0840	0.1274	0.9992	0.8867	7.7957
5.8	0.0841	0.0843	0.1299	0.9992	0.9273	7.6000
6.0	0.0845	0.0847	0.1314	0.9992	0.9446	7.4024
6.2	0.0848	0.0850	0.1326	0.9992	0.9675	7.2043
6.4	0.0851	0.0854	0.1337	0.9988	0.9825	7.0059
6.6	0.0855	0.0858	0.1347	0.9988	0.9963	6.8074



Şekil 2.7.2 Cu-DSK kompleksi için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddetteki normal oluşum eğrisi

Metal-ligand kararlılık sabiti ayrıca, Irving-Rossetti'nin grafiksel metodu ile de bulundu. Bunun için (1.5.7.1) eşitliği kullanılarak pL ile $\log \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$ arasında çizilen lineer doğrunun pL eksenini kesim noktasından $\log K_1$ değeri bulunur (Şekil 2.7.3). Bu değer grafikten $\log K_1 = 8.25$ olarak okundu.



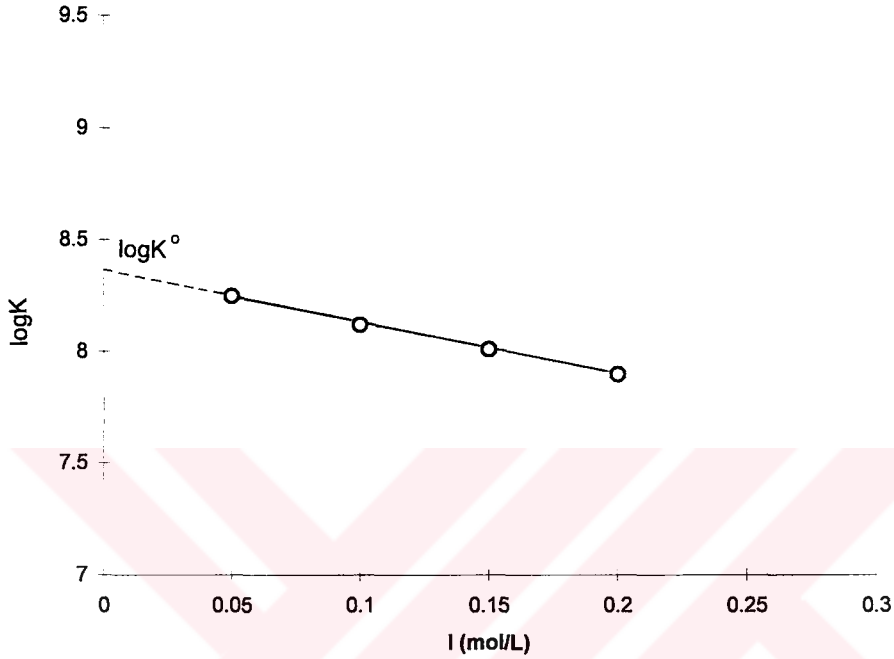
Şekil 2.7.3 Cu-DSK kompleksi için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddette pL ile $\log \frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}}$ arasında çizilen grafik

Bu iki metodla bulunan K_1 değerlerinin birbiri ile uyum içinde oldukları görüldü. $\log K_1$ değerleri, iki metodla hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak EK Çizelge 6-8'de verilmiştir.

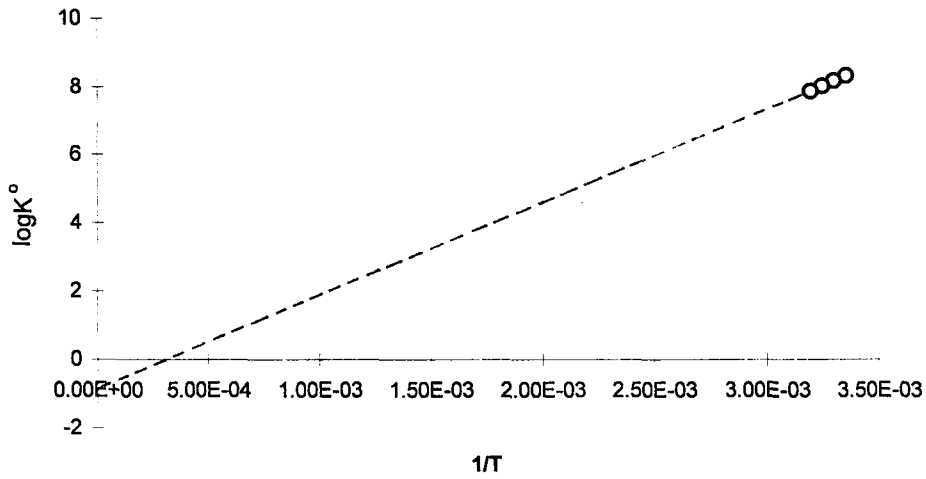
2.8. Metal-Ligand Komplekslerinin Termodinamik Parametrelerinin Hesaplanması

Her bir sıcaklık için farklı iyonik şiddetlerde hesaplanmış metal-ligand kararlılık sabitlerinin logaritması iyonik şiddete karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun sıfır iyonik şiddete ekstrapole edilmesi ile termodinamik kararlılık sabitleri, $\log K^\circ$, bulundu (Şekil 2.8.1). $\log K^\circ$ değerleri EK Çizelge 6-8'de verilmiştir.

(1.6.3) eşitliğine göre $1/T$ ile $\log K^\circ$ arasında çizilen doğrunun eğiminden ΔS° ve $\log K^\circ$ eksenini kesim noktasından da ΔH° değerleri hesaplandı. ΔG° değerleri ise (1.6.2) eşitliğinden her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplandı (Şekil 2.8.2). Bu değerler EK Çizelge 6-8'de verilmiştir.



Şekil 2.8.1 Cu-DSK kompleksi için 25°C'daki I ile $\log K$ arasındaki grafik



Şekil 2.8.2. Cu-DSK kompleksi için $1/T$ ile $\log K^\circ$ arasındaki grafik

2.9. Proton-Ligand Sistemlerinin Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Proton-ligand kararlılık sabitlerinin iyonik şiddet değişimi ile hissedilebilir şekilde değişmediği tespit edildi. Bölüm 2.8'deki gibi $1/T$ ile $\log K_1^H$ arasında çizilen grafikten proton-ligand sistemi için ΔS° ve ΔH° değerleri, (1.6.2) eşitliğinden de ΔG° değerleri hesaplandı. Bu değerler EK Çizelge 5'de verilmiştir.



3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bölüm 2.4'de orijinal olarak sentezlenen ligandlardan FTSK, DSK ve DTSK'nın metal komplekslerinin termodinamik parametreleri hesaplanabilmiştir. FSK'nın proton-ligand kararlılık sabiti hesaplanamadığı için Irving-Rossotti metodu kullanılarak metal-ligand kararlılık sabitleri hesaplanamamıştır. EK Çizelge 5'deki proton-ligand kararlılık sabitlerine baktığımızda, 25°C'da DTSK'daki S atomu yerine O atomunun geçmesiyle 6.22 olan proton-ligand kararlılık sabiti 11.01'e yükselmektedir. FTSK'daki S atomu yerine O atomunun geçmesiyle 10.71 olan proton-ligand kararlılık sabitinin daha da büyük çıkması gerektiği açıkça görülmektedir. Bu kadar yüksek bir değer bu metodla hesaplanamadığı için bu ligandın termodinamik çalışması yapılamamıştır.

3.1. Elemental Analiz Ve IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elemental analiz sonuçları Çizelge 3.1.1'den de görüldüğü gibi teorik değerlere çok iyi uymaktadır.

Çizelge 3.1.1 Ligandların elemental analiz sonuçları

	FSK		FTSK		DSK		DTSK	
	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan
% C	56.89	57.16	53.96	54.12	49.13	49.20	46.77	46.90
% H	4.10	4.33	3.89	3.92	3.50	3.53	3.33	3.28
% N	14.31	14.36	13.57	13.59	22.19	22.44	21.12	20.93

Ligandların IR spektrumları KBr disklerinde alındı. Spektrumlar Bölüm 1'de verilen tiyosemi ve semikarbazitlerle ilgili literatürler göz önünde bulundurularak değerlendirildi. Ligandların IR spektrumları EK Şekil 1-4'de verilmiştir.

FSK'nın IR spektrumunda 3315, 3415 ve 3480 cm^{-1} 'de gözlenen pikler $\nu(\text{N}^1\text{H})$, $\nu(\text{N}^2\text{H})$ ve $\nu(\text{N}^4\text{H})$ titreşimlerine atfedilebilir. Ayrıca 1640, 1100 ve 950 cm^{-1} 'de gözlenen pikler de sırası ile $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{F})$ ve $\nu(\text{N}-\text{N})$ titreşimlerine atfedilebilir. 3350 cm^{-1} civarında geniş OH pikinin ve 1800-1900 cm^{-1} civarında bir pikinin olmaması molekül içi N-H---O bağının yokluğunu ve molekülün keto şeklinde olduğunu göstermektedir.

FTSK'nın IR spektrumunda 3150, 3290 ve 3400 cm^{-1} 'de gözlenen pikler $\nu(\text{N}^1\text{H})$, $\nu(\text{N}^2\text{H})$ ve $\nu(\text{N}^4\text{H})$ titreşimlerine atfedilebilir. 1115, 930 ve 815 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırası ile $\nu(\text{C}-\text{F})$, $\nu(\text{N}-\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ titreşimlerine atfedilebilir. 1250 cm^{-1} 'deki pik $\nu(\text{C}=\text{S})$ ile $\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$ bileşimine atfedilebilir. Ayrıca 1515, 1450 ve 1330 cm^{-1} 'deki pikler $\nu(\text{N}-\text{C}=\text{S})$ 'den dolayıdır. 2500 ve 2600 cm^{-1} 'de SH pikinin yokluğu ise molekülün tiyoketo şeklinde olduğunu göstermektedir.

DSK'nın IR spektrumunda 3100, 3315 ve 3400 cm^{-1} 'de gözlenen pikler $\nu(\text{N}^1\text{H})$, $\nu(\text{N}^2\text{H})$ ve $\nu(\text{N}^4\text{H})$ titreşimlerine atfedilebilir. Ayrıca 1670 ve 935 cm^{-1} 'de gözlenen pikler de sırası ile $\nu(\text{C}=\text{O})$ ve $\nu(\text{N}-\text{N})$ titreşimlerine atfedilebilir. 3350 cm^{-1} civarında geniş OH pikinin ve 1800-1900 cm^{-1} civarında bir pikinin olmaması molekül içi N-H---O bağının yokluğunu ve molekülün keto şeklinde olduğunu göstermektedir.

DTSK'nın IR spektrumunda 3230, 3315 ve 3400 cm^{-1} 'de gözlenen pikler $\nu(\text{N}^1\text{H})$, $\nu(\text{N}^2\text{H})$ ve $\nu(\text{N}^4\text{H})$ titreşimlerine atfedilebilir. 935 ve 755 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırası ile $\nu(\text{N}-\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ titreşimlerine atfedilebilir. 1255 cm^{-1} 'deki pik $\nu(\text{C}=\text{S})$ ile $\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$ bileşimine atfedilebilir. Ayrıca 1530, 1400 ve 1350

cm^{-1} 'deki pikler $\nu(\text{N-C=S})$ 'den dolayıdır. 3350 cm^{-1} civarında geniş OH pikinin ve $1800\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$ civarında bir pikinin olmaması molekül içi N-H...O bağının yokluğunu göstermektedir. 2500 ve 2600 cm^{-1} 'de SH pikinin yokluğu ise molekülün tiyoketo şeklinde olduğunu göstermektedir.

3.2. Optimum Şartlar

Optimum çalışma ortamının belirlenmesi amacı ile farklı dioksan-su ortamları denendi. % 40 dioksan ortamında ligandın ve % 50 dioksan ortamında ise titrasyon esnasında oluşan kompleksin çöktüğü tespit edilmiştir. Dioksan konsantrasyonu % 60'dan büyük olan ortamlarda ise iyon şiddetini ayarlamak için kullanılan NaClO_4 'ün çökmesi nedeni ile çalışma % 60 dioksan ortamında gerçekleştirilmiştir.

Ortamı asitlendirmek için kullanılan HClO_4 'ün optimum konsantrasyonunun belirlenmesi için değişik HClO_4 konsantrasyonlarında (2.0×10^{-3} - 0.50 M) yapılan ön denemelerde HClO_4 konsantrasyonunun proton-ligand ve metal-ligand kararlılık sabitlerini etkilemediği tespit edilmiştir. Konsantrasyon artması sadece titrasyonlarda dönüm noktasına ulaşmak için ilave edilmesi gereken baz miktarının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ HClO_4 konsantrasyonunda çalışılmıştır.

HClO_4 konsantrasyonunun kararlılık sabitlerine etkisinin olmaması ve Bhardwaj ve ark.'nın (1985, 1988) mineral asit kullanmadan tiyosemikarbazitlerin kararlılık sabitlerini hesaplamış olmalarından dolayı asitsiz ortamda çalışılması düşünülmüştür. Bu amaçla Bölüm 2.5'deki titrasyonlar (i, ii, iii) asitsiz olarak gerçekleştirildiğinde, (iii) karışımı hazırlanırken ortama metal ilave edildiği anda komplekslerin anında oluştuğu görülmüştür. Oysa Irving-Rossotti metodu ile kararlılık sabitlerinin hesaplanabilmesi için kompleks oluşumunun baz ilavesi ile yavaş yavaş olması gerekmektedir. Yani, kompleks oluşum dengesinin pH'a bağlı olması gereklidir. Çalışmada kullanılan ligandların kompleksleri pH 7'den önce

oluşmaya başladığı için asitsiz ortamda çalışılmamıştır. Eğer kompleks oluşumları pH 7'den sonra başlamış olsaydı asitsiz ortamda çalışılabilirdi.

Optimum ligand konsantrasyonunun belirlenmesi için değişik ligand konsantrasyonlarında (5.0×10^{-3} - 4.0×10^{-2} M) yapılan ön denemelerde, ligand konsantrasyonunun kararlılık sabitlerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle 5.0×10^{-3} M ligand konsantrasyonunda çalışılmıştır.

Optimum metal konsantrasyonunun belirlenmesi için değişik metal konsantrasyonlarında (1.0×10^{-4} - 5.0×10^{-2} M) ön denemeler yapılmıştır. Metal konsantrasyonunun 1.0×10^{-3} M'dan daha küçük olması kompleks oluşma aralığının çok küçük olmasına, daha büyük olması ise oluşan kompleks konsantrasyonunu arttırdığından kompleksin çökmesine neden olmaktadır. Bundan dolayı optimum metal konsantrasyonu 1.0×10^{-3} M olarak seçilmiştir.

Çalışmada baz olarak KOH kullanıldığı zaman titrasyonlar esnasında ortamda kristallenmelerin olduğu gözlenmiştir. Bu kristallenmenin NaClO_4 'den gelen perklorat iyonu ile KOH'den gelen potasyum iyonun KClO_4 şeklinde çökmesinden olduğu düşünülmüştür. Çünkü KClO_4 'ün sudaki çözünürlüğü 1.68×10^{-2} g/mL'dir. Ortam dioksan-su ortamı olduğu için bu çözünürlük daha da küçülmekte ve KClO_4 bu ortamda çökmektedir. Bu nedenle titrasyonlarda baz olarak NaOH kullanılmıştır.

NaOH'ın optimum konsantrasyonunun belirlenmesi için değişik konsantrasyonlarında (0.10-1.0 M) ön denemeler yapılmıştır. Yüksek konsantrasyonlarda Şekil 2.6.1'deki (ii) eğrisinin (i) eğrisi ile aynı olduğu, yani iki eğri arasında bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Bu olay düşük konsantrasyonlarda her defasında ilave edilen hacmin büyük olması durumunda da gözlenmiştir. Baz konsantrasyonunun ve hacminin küçültülmesi ile iki eğri bir birinden belirgin bir şekilde ayrıldığı tespit edilmiştir. NaOH için optimum konsantrasyon 0.20 M ve her defasında ilave edilmesi gereken optimum hacim 10 μL olarak belirlenmiştir.

3.3. Proton-Ligand Kararlılık Sabitleri

Şekil 1.1.4'deki genel kompleks yapılarından da anlaşıldığı gibi kullandığımız ligandlarda 2 nolu azot atomuna bağlı hidrojen atomu iyonlaşmaktadır. 1 ve 4 nolu azot atomlarına benzen halkası bağlı olduğundan, bu azotlara bağlı hidrojen atomlarının iyonlaşma ihtimalleri yok denecek kadar azdır (Şekil 1.1.2). Bilindiği gibi benzen halkasındaki π elektronları nedeni ile elektron yoğunluğu fazladır. 1 ve 4 nolu azot atomları elektron ihtiyacını benzen halkasından karşılayacağından hidrojen atomunun elektronunu çekmeyecektir. Bunun sonucu olarak da bu azot atomlarına bağlı hidrojen atomlarının H^+ şeklinde iyonlaşmaları mümkün değildir. 2 nolu azot atomuna ise tiyosemikarbazitte tiyokarbonil ve semikarbazitte ise karbonil grubu bağlıdır. Bu gruplar elektron çekici gruplar olduklarından 2 ve 4 nolu azot atomlarının elektronlarını kendilerine doğru çekecektirler. 4 nolu azot atomuna benzen halkası bağlı olduğundan elektron yoğunluğunda pek fazla bir değişiklik olmayacaktır. Fakat 2 nolu azot atomu ile benzen halkası arasında 1 nolu azot atomu olduğundan benzenin elektronlarını çekemeyeceği için, elektron ihtiyacını kendine bağlı hidrojen atomunun elektronlarını kullanarak karşılayacaktır. Bunun sonucu olarak da bu azot atomuna bağlı olan hidrojen atomu gevşek olacak ve herhangi bir etki ile serbest kalarak iyonlaşabilecektir.

Bhardwaj ve ark. (1985, 1988, 1990) çalışmalarında Şekil 1.1.3b'deki (I) yapısındaki tiyosemikarbazitleri kullanmışlar ve her bir ligand için birbirine yakın iki proton-ligand kararlılık sabitleri bulmuşlardır. Bu ligandlarda çalışmamızda kullandığımız ligandlardan farklı olarak, 1 nolu azot atomu ile benzen arasına bir karbonil grubu girmiştir. Bunun sonucunda 2 nolu azottaki hidrojen atomu ile birlikte 1 nolu azottaki hidrojen de gevşek hale gelecek ve herhangi bir etki ile bu iki hidrojen atomu iyonlaşabilecektir. Bu ligandların yapısına göre her iki hidrojene ait proton-ligand kararlılık sabitinin birbirine yakın olması beklenen bir sonuçtur.

Çalışmada proton-ligand kararlılık sabitine sıcaklığın etkisi araştırılmış ve proton-ligand kararlılık sabitlerinin sıcaklık artışı ile küçüldükleri tespit edilmiştir. Diğer bir ifade ile sıcaklık artışı ile iyonlaşma artmaktadır. Ayrıca iyon şiddeti değişiminin bu sabitleri hissedilir bir şekilde değiştirmedeği gözlenmiştir (EK Çizelge 5). Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla uyum içindedir (Bhardwaj 1988, 1990). Bu nedenle, herhangi bir iyonik şiddette hesaplanan değer termodinamik kararlılık sabiti olarak alınabilir.

FTSK ile yapılan denemelerde pH 13.5'e çıkmasına rağmen (i) ve (ii) titrasyon eğrilerinde bir farklılık gözlenememiştir. Bunun sonucunda da ligandın protonunu kuvvetli bir şekilde tuttuğu ve bırakmadığı kanaati ortaya çıkmaktadır. Bu sebeplere dayanılarak çok büyük olduğu tahmin edilen K_1^H değeri, çalışma şartlarında hesaplanamamıştır.

Çalışmamızda semikarbazitlerin proton-ligand kararlılık sabitlerinin tiyosemikarbazitlerinkine göre daha büyük olduğu tespit edilmiştir (EK Çizelge 5). Hesaplanan bu değerler, bu tür bileşiklerin en basit üyeleri olan tiyosemikarbazit ve semikarbazit için kimya el kitaplarında verilen değerlerle uyum içindedir (Tiyosemikarbazit ve semikarbazit için $\log K_1^H$ değerleri sırası ile 1.5 ve 3.53'dür (Dean 1985)).

Proton-ligand denge reaksiyonlarına ait ΔG° ve ΔH° değerlerinin negatif ve ΔS° değerlerinin pozitif çıkması, protonun liganda bağlanmasının ekzotermik ve istemli olduğunu göstermektedir.

3.4. Metal-Ligand Komplekslerinin Kararlılığı

FTSK ve DTSK'nın Cu(II) ile verdikleri kompleksleşme reaksiyonları, ortama metal ilave edildiği anda gerçekleşmektedir. Kompleks kararlılık sabitlerinin Irving-

Rossotti metodu ile hesaplanabilmesi için, Bölüm 3'de de belirtildiği gibi kompleks oluşumunun pH'a bağlı olarak izlenebilecek bir hızla gerçekleşmesi gerekmektedir. Halbuki bu ligandlar pH 1'de dahi Cu(II) ile anında kompleks vermektedirler. Bu nedenle bu ligandların Cu(II) ile verdikleri komplekslerin termodinamik verileri tespit edilememiştir. FTSK, DTSK ve DSK'nın çalışılan metaller ile verdikleri kompleksleşme reaksiyonlarının sırası ile pH 4.5-8.0, 3.5-4.5 ve 4.0-9.0 aralığında ve pH'a bağlı olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

(iii) titrasyon eğrilerinde maksimum sıçramanın oluşma derecesinin 1 olduğu bölgede olması ve eğrilerde bundan başka bir sıçramanın olmaması; her bir metal-ligand sistemi için kompleksleşme reaksiyonlarının bir metal ile bir ligand arasında gerçekleştiğini göstermektedir. Bu da kompleks sitokiyometrilerinin 1:1 olduğu anlamına gelmektedir.

Ligandların metal komplekslerinin kararlılığı metale bağlı değildir. Yani herhangi bir metal için, bu metalin tüm kompleksleri diğer metallerin komplekslerinden daha karardır veya kararsızdır gibi bir genel ifade kullanılamamaktadır. Bu durum bizim çalışmamızda da ortaya çıkmaktadır. Örneğin; çalışmamızda, DTSK-Cd kompleksinin diğer metallerle verdiği komplekslere göre daha karardır olduğu, FTSK-Cd ve DSK-Cd komplekslerinin diğer metal komplekslerine göre kararlılığı en az olan kompleksler olduğu tespit edilmiştir (EK Çizelge 6-8). Bölüm 1'de verilen literatürlerde de benzer sonuçlar görülmektedir. Çalışmamızda kararlılık sırası; FTSK'nın komplekslerinde Co(II)>Zn(II)>Ni(II)>Cd(II), DTSK'nın komplekslerinde Cd(II)>Co(II)>Ni(II)>Zn(II) ve DSK'nın komplekslerinde ise Cu(II)>Zn(II)> Ni(II)>Co(II)>Cd(II) şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

DSK ve DTSK'nın her bir metalle vermiş oldukları komplekslerin kararlılıkları karşılaştırıldığında, semikarbazit komplekslerinin tiyosemikarbazit komplekslerine göre daha karardır olduğu görülmektedir.

Her üç ligandın da ekzotermik olan kompleksleşme reaksiyonlarına ait ΔH° değerlerinin negatif olması nedeni ile kararlılık sabitleri sıcaklık artışı ile küçülmektedir. Yani sıcaklık artışı ile komplekslerin kararlılıkları azalmaktadır. Aynı durum iyon şiddetinin artması ile de görülmektedir. (EK Çizelge 6-8)

Her bir metal-ligand sistemi için $\log K^\circ$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiklerin lineer olması, kompleksleşme reaksiyonlarına ait ΔH° ve ΔC_p° değerlerinin çalışma sıcaklığı aralığında sıcaklığa bağlı olmadığını göstermektedir. Ayrıca komplekslerin hepsinde de ΔH° ve ΔG° değerlerinin negatif çıkması kompleksleşme reaksiyonlarının ekzotermik ve istemli oluşunu göstermektedir. DTSK'nın kompleksleşme reaksiyonlarına ait ΔS° değerlerinin pozitif olması bu reaksiyonlarda entropinin etkili olduğunu; FTSK ve DSK'nın kompleksleşme reaksiyonlarına ait ΔS° değerlerinin negatif olması ise bu kompleksleşme reaksiyonlarında entalpinin etkili olduğunu göstermektedir.

Sabit basınç ve sıcaklıkta entalpi ve entropinin birlikte değiştiği olaylar için evrendeki entropi değişiminin işareti, $dS_{\text{evren}} = dS - dH/T$ bağıntısına göre sistemdeki entalpi ve entropi değişimlerinin cebrik değerleri yanında sabit kalan sıcaklığın mutlak değerine de bağlıdır. dH , dS ve T 'nin değerlerine göre evrendeki entropi değişimi, dS_{evren} , artı işaretli, eksi işaretli veya sıfır olabilir. Sonuç olarak, entalpisi minimuma entropisi ise maksimuma giden olaylar kendiliğinden yani, tersinmez olarak yürümektedirler. Çalışılan ligandların kompleksleşme reaksiyonlarına ait evrendeki entropi değişimleri hesaplandığında hepsinde de pozitif değerler elde edilir. Bunun sonucu olarak da bu kompleksleşme reaksiyonlarının çalışma şartlarında istemli olduğunu söyleyebiliriz.

FTSK ve DTSK'nın Cu(II) ile kompleksleşme reaksiyonları diğer metallerin kompleks vermediği bir pH bölgesinde gerçekleştiğinden, bu ligandların bakır için seçici olduğu, dolayısıyla analitik tayininde kullanılabileceği önerilebilir. Ayrıca daha sonraki çalışmalarda bu çalışmada kullanılan komplekslere ait kinetik parametrelerin spektrofotometrik olarak tayin edilmesi düşünülmektedir.

4. KAYNAKLAR

- Abd-Elhafez, A.A., Mohammed, H.M., Hassan, H.Y., El-Karamany, G.S., El-Koussi, N.A., Youssef, A.F. 1997. Synthesis and investigation of certain 3(5)-substituted-1.2.4-triazole-5(3)-carboxylic acid derivatives. *Bulletin Pharmaceuticals Sciences* 20(1) : 47-61.
- Abu El-Reash, G.M. 1993. synthesis and characterization of some transition metal complexes derived from 1-nicotinoyl-4-phenyl-3-semicarbazide. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* 23(5) : 825-839.
- Abu El-Reash, G.M., İbrahim, K.M., Bekheit, M.M. 1991. Transition metal complexes of 1-(3-hydroxy-2-naphthoyl)-4-phenyl-3-thiosemicarbazide. *Bulletin De La Societe Chimique De France* 128 : 149-154.
- Ali, M.A., Livingstone, S.E. 1974. Metal complexes of sulphur-nitrogen chelating agents. *Coordination Chemistry Reviews* 13 : 101-132.
- Alpaydın, S., Atalay, T. 1998. Physicochemical Studies on Transition Metal Complexes of *o*-Toluidinophenylglyoxime and *p*-Toluidinophenylglyoxime. *Chimica Acta Turcica Basýmnda*.
- Atalay, T., Alpaydın, S. 1996. Some thermodynamic parameters of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of benzylaminophenylglyoxime. *Chimica Acta Turcica* 24 : 55-59.
- Atalay, T., Özkan, E. 1994a. Thermodynamic studies of some complexes of 4-morpholinoacetophenone thiosemicarbazone. *Thermochimica Acta* 237 : 369-374.
- Atalay, T., Özkan, E. 1994b. Evaluation of thermodynamic parameters and stability constants of Cu(II), Ag(I) and Hg(II) complexes of 2-methylindole-3-carboxaldehyde thiosemicarbazone. *Thermochimica Acta* 244 : 291-295.
- Atalay, T., Özkan, E. 1994c. Thermodynamic stabilities. Thermodynamic parameters of some complexes of 4-morpholinoacetophenone 4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Thermochimica Acta* 246 : 193-197.
- Atalay, T., Özkan, E. 1995. Determination of thermodynamic parameters of some complexes of 2-methylindole-3-carboxaldehyde 4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Thermochimica Acta* 254 : 731-375.
- Amir, M., Agrawal, R. 1998. Synthesis and antiinflammatory activity of 5-(8-quinolinoxymethyl)-1,3,4-oxadiazole/1,3,4-triazole and 1,2,4(H)-triazole. *Indian Journal Heterocyclic Chemistry* 7(3) : 225-228.

- Beck, M.T. 1970. Experimental methods for the Determination of stability constants and Factors influencing and determining the stability constants of metal complexes. *Chemistry of Complex Equilibria*. Chalmers, R.A. (de.), 83-144 and 240-267, Van Nostrand Reinhold Company, London.
- Bekheit, M.M. 1991. Synthesis, spectral and magnetic investigation on 1-butyroyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazide complexes. *Bulletin De La Societe Chimique De France* 128 : 661-664.
- Bekheit, M.M., Elewady, Y.A., Taha, F.I., Mostafa, S.I. 1991. Synthesis and characterization of palladium(II) complexes derived from aromatic thiosemicarbazide derivatives. *Bulletin De La Societe Chimique De France* 128 : 178-183.
- Bhardwaj, S., Ansari, M.N., Jain, M.C. 1985. Thermodynamic stabilities & Thermodynamic parameters of some complexes benzamidothiosemicarbazide with divalent metal ions. *Indian Journal of Chemistry* 24A : 535-536.
- Bhardwaj, S., Ansari, M.N., Jain, M.C. 1988. Thermodynamic studies of some complexes of 2-mercaptophenyl-4-benzamidothiosemicarbazide. *Thermochimica Acta* 136 : 315-318.
- Bhardwaj, S., Ansari, M.N., Jain, M.C. 1990. Thermodynamic stabilities of Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of 2-hydroxyphenyl-4-benzamidothiosemicarbazide. *Chimica Acta Turcica* 18 : 443-445.
- Bhattacharjee, M., Asthana, B.P., Kumar, A., Seth, D.S. 1992. Synthesis and antimicrobial activities of some thiosemicarbazides and mercapto-1,2,4-triazoles. *Journal Indian Chemical Society* 69 : 210-211.
- Bjerrum, J. 1941. *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Soons, Copenhagen.
- Calvin, M., Melchior, N.C., 1948. Stability of chelate compounds. IV. Effect of metal ion. *Journal of American Chemical Society* 70 : 3270-3273.
- Calvin, M., Melchior, N.C., 1948. Stability of chelate compounds. V. The *o*-formyl-naphthoxide chelates. *Journal of American Chemical Society* 70 : 3273-3275.
- Calvin, M., Wilson, K.W. 1945. Stability of chelate compounds. *Journal of American Chemical Society* 67 : 2003-2007.
- Campbel, M.J.M. 1975. Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazone. *Coordination Chemistry Reviews* 15 : 279-319.
- Canel, E. 1993. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerine çözücünün etkisinin potansiyometrik metodla incelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Chen, Y.Y., Liang, C., Chao, Y. 1998. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-thiosemicarbazide resin and its sorption behavior for Rh(III), Ru(IV), Pd(II) and Ir(IV) ions. *React. Funct. Polym.* 36(1) : 51:58.
- Cleare, M.J. 1974. Transition metal complexes in cancer chemotherapy. *Coordination Chemistry Reviews* 12 : 349-405.
- Dean, J.A. 1985. pK_a values of organic materials in water at 25°C. *Lange's Handbook of Chemistry* 4th ed., 5,56-5,58, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Dhumwad, S.D., Gudasi, K.B., Goudar, T.R. 1994. Synthesis and structural characterization of biologically active metal complexes of N¹-(N-morpholinoacetyl)-N⁴-phenyl thiosemicarbazide and 3,4-methylenedioxybenzaldehyde thiosemicarbazone with oxovanadium(IV) chromium(III), manganese(II), iron(III), Cobalt(II), nickel(II), copper(II), cadmium(II), uranium(VI), Thorium(IV) and silicon(IV). *Indian Journal Chemistry* 33A : 320-324.
- Duus, D. 1979. Thioureas and thiosemicarbazides. *Comprehensive Organic Chem.* Barton, S.D., Ollis, W.D. (ed), Vol. 3 : pp 452486, Pergamon, Oxford.
- El-Asmy, A.A. 1987. Synthesis and spectroscopic studies of bivalent metal chelates of 4-phenyl-1-(*p*-nitrobenzoyl)-3-thiosemicarbazide. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* 17 : 399-407.
- El-Asmy, A.A., Al-Ansi, T.Y., Amin, R.R. 1991. Physicochemical studies on transition metal complexes of 1-oxalylbis(4-phenyl-thiosemicarbazide) (H₂OPTS). *Bulletin De La Societe Chimique De France* 127 : 39-43.
- El-Asmy, A.A., Babaqi, A.S., Al-Hubaishi, A.A. 1987. Ligational, corrosion inhibition and antimicrobial properties of 4-phenyl-1-benzenesulphonyl-3-thiosemicarbazide. *Transition Metal Chemistry* 12 : 428-431.
- El-Asmy, A.A., Ibrahim, K.M., Bekheit, M.M., Mostafa, M.M. 1985. Synthesis and structural studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) chelates derived from semicarbazide and thiosemicarbazide derivatives. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* 15(3) : 287-300.
- El-Asmy, A.A., Bekheit, M.M., Ibrahim, K.M., Mostafa, M.M. 1986. Synthesis and structural studies on 4-phenyl-1-hippuroyl-3-thiosemicarbazide (PHT) complexes with some divalent metal ions. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* 16(10) : 1453-1462.
- Garg, B.S., Ghosh, S., Jain, V.K., Singh, P.K. 1990. Evaluation of thermodynamic parameters of bivalent metal complexes of 2-hydroxyacetophenonethiosemicarbazone (2-HATS). *Thermochimica Acta* 157 : 365-368.
- Garg, B.S., Jain, V.K. 1989. Evaluation of thermodynamic parameters and stability

constants of bivalent metal complexes of biological active *o*-vanillinsemicarbazone. *Thermochimica Acta* 138 : 21-25.

Garg, B.S., Saxena, V., Dixit, R. 1992. Evaluation of thermodynamic function and stability constants of lanthan(III) complexes with 4-sulphonic acid sodium salt) (NQTS.4S) from potentiometric data. *Thermochimica Acta* 195 : 169-175.

Ghani, E.A. 1997. Synthesis of some aroylhydrazine derivatives and evaluation of their antimicrobial properties. *Indian Journal Heterocyclic Chemistry* 7(2) : 123-128.

Gowda, B.T., Pardhasaradhi, V. 1992. Kinetics and mechanism of oxidation of thiosemicarbazide by potassium bromate in aqueous sulphuric acid and water-acetic acid media. *Journal Indian Chemical Society* 69 : 75-79.

Gowda, B.T., Pardhasaradhi, V., Hegde, A.C. 1993. Mechanism of oxidation of thiosemicarbazide by acid bromate in aqueous and partial aqueous media: A kinetic study. *Journal Indian Chemical Society* 70 : 112-115.

Hankare, P.P., Chavan, M.B., Manicshete, A.H., Rampure, R.S., Deshmukh, L.P. 1993. Stability constant and thermodynamic parameters of some bivalent metal ions with (2/3/4/-carboxyphenyl) diacetyl manoxime in water-ethanol medium. *Journal of Indian Chemical Society* 70 : 70-71.

Ho, C.X. 1997. Antioxidation properties of polymers containing thiosemicarbazide group. *Hoa Hoc Cong Nghiep Hoa Chat* 3 : 28-31.

Horne, R.A., Myers, B.R., Frysinger, G.R. 1964. The effect of pressure on the dissociation of iron(III) monochloride complexes in aqueous solution. *Inorganic chemistry* 3(3) : 452-454

Hossain, M., Chattopadhyay, S.K., Ghosh, S. 1997. Synthesis and characterization of bis(2,2-bipyridine) ruthenium complexes containing thiosemicarbazide ligands: unique redox series. *Polyhedron* 16(24): 4313-4321.

Irving, H.M., Rossotti, H.S. 1953. Methods for computing successive stability constants from experimental formation curves. *Journal of Chemical Society, London* 3397-3405.

Irving, H.M., Rossotti, H.S. 1954a. The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents. *Journal of Chemical Society, London* 2904-2910.

Irving, H.M., Rossotti, H.S. 1954b. The stabilities of some metal complexes of 8-hydroxyquinoline and related substances. *Journal of Chemical Society, London* 2910-2918.

- Kalyoncuoğlu, N., Rollas, S., Sür-Altın, D., Yeğenoğlu, Y., Ang, Ö. 1992. 1-[p-(Benzoylamino)benzoyl]-substituted thiosemicarbazides: Synthesis and antibacterial and antifungal activities. *Pharmazie* 47 : 796-797.
- Khalifa, M.E., El-Asmy, A.A., Ibrahim, K.M., Mostafa, M.M. 1986. Synthesis and spectroscopic studies of some metal complexes derived from 4-phenyl-1-pyridine-3-thiosemicarbazide (PPTS). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* 16(9) : 1305-1317.
- Kumar, D., Trent, M.B., Boor, P.J. 1998. Allylamine and *beta*-aminopropionitrile induced aortic medial necrosis: mechanism of synergism. *Toxicology* 125(2,3): 107-115.
- Köseoğlu, F., Kılıç, E., Canel, E., Yılmaz, N. 1994. Protonation constants of some substituted salicylideneanilines in ethanol-water mixtures. *Anal. Chim. Acta* 293 : 87-94
- Maller, R.K., Nagarajan, K., Zoebeli, H. 1985. Synthesis of ¹⁴C-labelled 1-(3,5-bis-trifluoromethyl)-phenyl-4-methyl thiosemicarbazide, C 2696-GO. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* 22(3) : 217-227.
- Haque, M., Hussain, M.S. 1994. Cobalt(III) and chromium(III) complexes of thiosemicarbazide: the crystal structure of Λ -*cis*-tris(thiosemicarbazide)cobalt(III) chloride trihydrate. *Transition Metal chemistry* 19 : 95-98.
- Manoussakis, G., Kouimtzis, T.H. 1969. Study on complexes of Fe³⁺, Cu²⁺ and UO²⁺ with benzanilidoxime. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 31 : 3851-3854.
- Mutluay, H., Yalçın, M., Bayat, C., Özcan, E. 1990. The calculation of stability constants of Ni²⁺ complexes of 2-[4-dimethylamino-cinnamalamino]-phenol from pH titration curves in different solvents. *Chimica Turcica Acta* 18 : 433-441.
- Nagarajan, K., David, J., Talwalker, S. 1985. Synthesis and antimicrobial properties of 4-methyl-1-[4-(trifluoromethyl)phenyl semicarbazide. *Indian J. Chem. Sect. B* 24 : 934-939.
- Nagarajan, K., Talwalker, P.K., Kulkarni, C.L., Venkateswar, A., Prabhu, S.S., Nayak, G.V. 1984. Synthesis and antimicrobial properties of 4-methyl-1-[4-(trifluoromethyl)phenyl thiosemicarbazide. *Indian J. Chem. Sect. B* 23(12) : 1243-1257.
- Nayak, S.P., Gowda, B.T. 1992. Oxidation of thiosemicarbazide, its metal complexes and hydrazones by N-chlorobenzamide in aquo-acetic acid medium-kinetic and mechanism study. *Journal Indian Chemical Society* 69 : 637-641.
- Otto-Jaworska, T. 1992. Synthesis of new derivatives of thiosemicarbazide. *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research* 49(4) : 77-80.

- Padhye, S. 1985. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. *Coordination Chemistry Reviews* 63 : 127-160.
- Patel, R.P., Patel, R.D. 1970. Proton-ligand stability constants of some *ortho*-hydroxy phenones and their oximes. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 32 : 2591-2600.
- Raman, K., Sing, N.K., Sazman, S.K., Parmar, S.S. 1993. Substituted thiosemicarbazides and corresponding cyclized 1,3,4-oxadiazoles and their anti-inflammatory activity. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 82(2) : 167-169.
- Reddy, K.A., Reddy, Y.K., Rao, S.B. 1981. pH metric and thermal study of gallacetophenoximate complexes of some bivalent metal ions. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 43 : 1933-1935.
- Sarikaya, Y. 1997. *Fizikokimya*, 2. Baskı, 519, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Sawhney, S.S., Chandel, S.K. 1985. Stability and thermodynamics of Cu(II)-, Ni(II)-Co(II)-, Zn(II)- and Mn(II)-*p*-chlorobenzaldehydethiosemicarbazone systems. *Thermochimica Acta* 86 : 379-381.
- Schwarzenbach, G., Ackermann, H. 1948. Komplexe XII. Die homologen der athylenediamin-tetraessigsäure und ihre erdalkalikomplexe. *Helvetica Chimica Acta* 31 : 1029-1049.
- Schwarzenbach, G., Will, A., Bach, R.O. 1947. Komplexe IV. die acidiat und die erdalkalikomplexe der anilin-dieessigsäure und ihrer substituitionsprodukte. *Helvetica Chimica Acta* 30 : 1303-1321.
- Shah, N.R., Shah, J.R. 1981. The effect of ligand field splitting on thermodynamic properties of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) and Mn(II) chelates of some 4-oxsimino-2-pyrazolin-5-ones. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 43 : 1583-1590.
- Van Uitert, L.G., Haas, C.G. 1953. . Studies on coördination compounds. I A method for determining thermodynamic equilibrium constants i mixed solvents. *Journal of American Chemical Society* 75 :451-455.
- Van Uitert, L.G., Fernellius, W.C. 1953. Studies on coördination compounds. VIII Some factors concerning the effect of the groups on the chelating abilities of β -diketones. *Journal of American Chemical Society* 75 : 3862-3864.
- Van Uitert, L.G., Haas, C.G., Fernellius, W.C., Douglas, B.E. 1953. Studies on coördination compounds. II The dissociation constants of β -diketones in water-dioxane solutions. *Journal of American Chemical Society* 75 : 455-457.
- Williams, D.R. 1972. Metals, ligands, and cancer. *Chemical Reviews* 72(3) : 203-213.

EKLER**EK-A****Çizelge 1** DSK için 25°C ve 0.05 M iyonik şiddetteki (i), (ii) ve (iii) titrasyon verileri

v (µL)	B						
	(i)	(ii)	(iii) Cu	(iii) Ni	(iii) Co	(iii) Zn	(iii) Cd
0	2.42	2.422	2.558	2.672	2.614	2.77	2.594
10	2.478	2.481	2.66	2.705	2.665	2.8	2.648
20	2.541	2.548	2.743	2.795	2.762	2.92	2.712
30	2.617	2.624	2.84	2.899	2.797	2.99	2.79
40	2.708	2.716	2.995	3.027	2.884	3.1	2.882
50	2.82	2.833	3.097	3.186	2.993	3.25	3.001
60	2.976	2.991	3.281	3.33	3.138	3.44	3.158
70	3.14	3.265	3.557	3.63	3.35	3.7	3.418
80	3.822	3.854	4.13	4.27	4	4.33	4
90	9.131	8.552	5.05	6.44	6.68	5.57	7.11
100	12.31	9.426	5.3	7.16	7.44	5.93	7.79
110	12.851	9.786	5.373	7.32	7.6	6.07	7.96
120	13.063	10.004	5.544	7.45	7.76	6.25	8.08
130	13.22	10.161	6.09	7.71	8.03	6.8	8.28
140	13.338	10.292	7.71	8.27	8.544	7.94	8.81
150	13.417	10.404	9.22	9.32	9.35	9.28	9.4
160	13.483	10.506	9.69	9.67	9.66	9.68	9.7
170	13.541	10.6	9.8	9.8	9.768	9.772	9.8
180		10.688	9.894	9.89	9.86	9.86	9.885
190		10.775	10.015	10.015	9.979	9.964	9.993
200		10.856	10.127	10.092	10.06	10.096	10.08
210		10.94					
220		11.025					
230		11.11					
240		11.198					
250		11.292					
260		11.394					
270		11.506					
280		11.641					
290		11.8					
300		11.992					
310		12.243					
320		12.534					
330		12.79					
340		12.985					
360		13.237					
370		13.325					
380		13.399					

EK-B

Çizelge 2 DSK için 25°C ve 0.10 M iyonik şiddetteki (i), (ii) ve (iii) titrasyon verileri

v (µL)	B						
	(i)	(ii)	(iii) Cu	(iii) Ni	(iii) Co	(iii) Zn	(iii) Cd
0	2.48	2.482	2.624	2.691	2.687	2.835	2.622
10	2.538	2.54	2.695	2.725	2.733	2.865	2.684
20	2.601	2.607	2.787	2.807	2.796	2.975	2.731
30	2.68	2.683	2.891	2.906	2.849	3.06	2.82
40	2.774	2.779	3.028	3.043	2.942	3.185	2.916
50	2.891	2.899	3.129	3.206	3.047	3.32	3.041
60	3.053	3.057	3.301	3.371	3.169	3.505	3.169
70	3.272	3.329	3.559	3.665	3.36	3.765	3.424
80	3.986	3.982	4.093	4.225	4.03	4.315	4.03
90	9.306	8.644	4.94	6.32	6.575	5.485	7.041
100	12.242	9.469	5.165	7.07	7.33	5.845	7.715
110	12.781	9.807	5.242	7.26	7.515	5.98	7.875
120	13.001	10.013	5.432	7.38	7.655	6.17	8.005
130	13.151	10.168	5.935	7.645	7.925	6.72	8.215
140	13.266	10.309	7.68	8.29	8.507	7.96	8.79
150	13.349	10.425	9.265	9.37	9.39	9.275	9.425
160	13.241	10.52	9.75	9.7	9.72	9.725	9.74
170	13.482	10.611	9.865	9.84	9.819	9.836	9.85
180		10.691	9.947	9.945	9.905	9.915	9.933
190		10.777	10.058	10.053	10.015	10.017	10.037
200		10.858	10.182	10.151	10.095	10.123	10.105
210		10.939					
220		11.024					
230		11.11					
240		11.179					
250		11.275					
260		11.388					
270		11.497					
280		11.628					
290		11.779					
300		11.961					
310		12.186					
320		12.465					
330		12.708					
340		12.896					
360		13.145					
380		13.31					
400		13.429					

EK-C

Çizelge 3 DSK için 25°C ve 0.15 M iyonik şiddetteki (i), (ii) ve (iii) titrasyon verileri

v (µL)	B						
	(i)	(ii)	(iii) Cu	(iii) Ni	(iii) Co	(iii) Zn	(iii) Cd
0	2.54	2.541	2.69	2.71	2.76	2.9	2.65
10	2.597	2.598	2.73	2.745	2.8	2.93	2.72
20	2.661	2.665	2.83	2.819	2.83	3.03	2.75
30	2.743	2.742	2.941	2.912	2.9	3.13	2.85
40	2.84	2.841	3.06	3.058	3	3.27	2.95
50	2.962	2.965	3.16	3.225	3.1	3.39	3.08
60	3.13	3.122	3.32	3.412	3.2	3.57	3.18
70	3.404	3.393	3.56	3.7	3.37	3.83	3.43
80	4.15	4.11	4.056	4.18	4.06	4.3	4.06
90	9.48	8.735	4.83	6.2	6.47	5.4	6.97
100	12.154	9.511	5.03	6.98	7.22	5.76	7.64
110	12.71	9.827	5.12	7.2	7.43	5.89	7.79
120	12.938	10.021	5.32	7.31	7.55	6.09	7.93
130	13.082	10.175	5.82	7.58	7.82	6.64	8.15
140	13.193	10.325	7.65	8.31	8.47	7.98	8.77
150	13.281	10.446	9.31	9.42	9.43	9.27	9.45
160	13.358	10.534	9.81	9.73	9.78	9.77	9.78
170	13.422	10.621	9.93	9.88	9.87	9.9	9.9
180	13.474	10.694	10	10	9.95	9.97	9.98
190	13.528	10.778	10.1	10.09	10.05	10.07	10.08
200	13.562	10.859	10.236	10.21	10.13	10.15	10.13
210		10.938					
220		11.022					
230		11.109					
240		11.16					
250		11.258					
260		11.382					
270		11.488					
280		11.615					
290		11.757					
300		11.93					
310		12.128					
320		12.395					
330		12.625					
340		12.807					
360		13.053					
380		13.22					
400		13.34					
420		13.426					

EK-Ç

Çizelge 4 DSK için 25°C ve 0.20 M iyonik şiddeteki (i), (ii) ve (iii) titrasyon verileri

v (µL)	B						
	(i)	(ii)	(iii) Cu	(iii) Ni	(iii) Co	(iii) Zn	(iii) Cd
0	2.6	2.601	2.756	2.729	2.833	2.965	2.678
10	2.657	2.657	2.765	2.765	2.868	2.995	2.756
20	2.721	2.724	2.874	2.831	2.864	3.085	2.769
30	2.806	2.801	2.992	2.919	2.952	3.2	2.88
40	2.906	2.904	3.093	3.074	3.058	3.355	2.984
50	3.033	3.031	3.192	3.245	3.154	3.46	3.12
60	3.207	3.188	3.339	3.453	3.231	3.635	3.191
70	3.536	3.457	3.562	3.735	3.38	3.895	3.436
80	4.314	4.238	4.019	4.135	4.09	4.285	4.09
90	9.655	8.827	4.72	6.08	6.365	5.315	6.9
100	12.079	9.554	4.895	6.89	7.11	5.675	7.565
110	12.64	9.848	4.992	7.14	7.345	5.8	7.705
120	12.876	10.03	5.208	7.24	7.445	6.01	7.855
130	13.013	10.182	5.678	7.515	7.715	6.56	8.085
140	13.121	10.342	7.62	8.33	8.433	8	8.75
150	13.213	10.467	9.355	9.47	9.47	9.265	9.475
160	13.236	10.548	9.87	9.76	9.84	9.815	9.82
170	13.363	10.632	9.995	9.92	9.921	9.964	9.95
180	13.421	10.697	10.053	10.055	9.995	10.025	10.028
190	13.496	10.78	10.1427	10.128	10.086	10.123	10.124
200	13.571	10.861	10.29	10.269	10.165	10.177	10.155
210		10.937					
220		11.021					
230		11.109					
240		11.141					
250		11.241					
260		11.376					
270		11.479					
280		11.602					
290		11.736					
300		11.899					
320		12.326					
340		12.718					
360		12.961					
380		13.131					
400		13.251					
420		13.386					

EK-D

Çizelge 5 Proton-ligand sistemi için kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Ligand	Sıcaklık(°C)	$\log K_1^H$	$-\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$	$-\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ(\text{J/mol K})$
FTSK					
	25	10.71	61.14	38.18	76.91
	30	10.59	61.47		
	35	10.48	61.83		
	40	10.39	62.30		
DSK					
	25	11.01	62.85	52.78	33.68
	30	10.84	62.92		
	35	10.71	63.19		
	40	10.56	63.32		
DTSK					
	25	6.22	35.51	15.34	67.61
	30	6.17	35.81		
	35	6.13	36.17		
	40	6.09	37.10		

EK-E

Çizelge 6 FTSK'nın metal komplekslerine ait kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

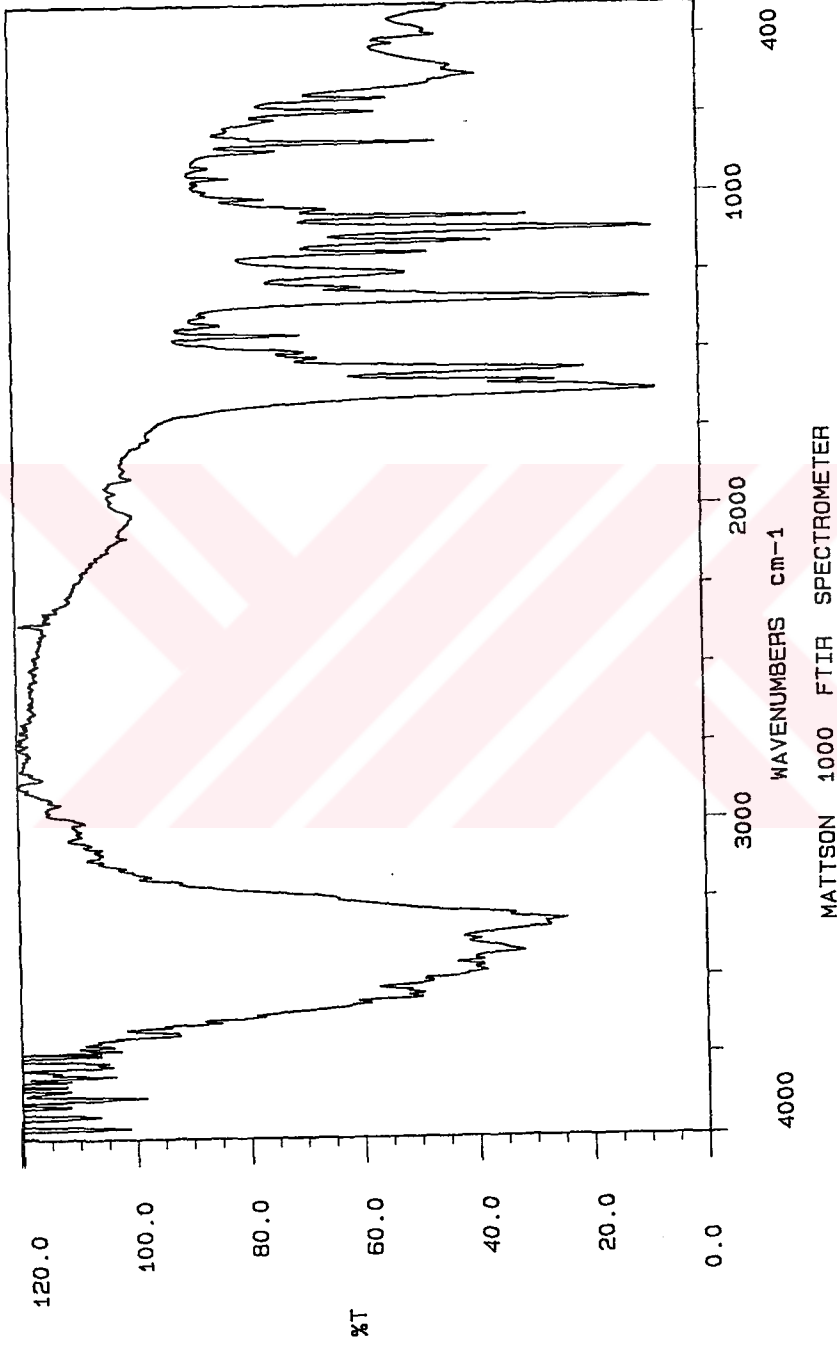
Metal	Sıcaklık(°C)	logK				logK°	-ΔG° (kJ/mol)	-ΔH° (kJ/mol)	-ΔS° (J/mol K)
		0.05	0.10	0.15	0.20				
Co	25	7.47	7.39	7.31	7.25	7.54	43.04	51.71	29.01
	30	7.33	7.27	7.22	7.13	7.40	42.95		
	35	7.18	7.13	7.07	7.02	7.24	42.72		
	40	7.06	7.00	6.95	6.91	7.11	42.63		
Zn	25	6.77	6.71	6.65	6.56	9.85	39.12	44.90	19.32
	30	6.67	6.60	6.53	6.48	6.73	39.06		
	35	6.56	6.49	6.43	6.39	6.61	39.00		
	40	6.42	6.38	6.32	6.29	6.47	38.79		
Ni	25	6.39	6.35	6.32	6.28	6.43	36.71	41.37	15.75
	30	6.26	6.23	6.18	6.15	6.30	36.57		
	35	6.14	6.10	6.06	6.01	6.19	36.52		
	40	6.02	5.96	5.90	5.85	6.08	36.46		
Cd	25	5.69	5.60	5.51	5.41	5.79	33.05	52.49	65.66
	30	5.53	5.48	5.43	5.39	5.58	32.39		
	35	5.41	5.37	5.32	5.27	5.46	32.22		
	40	5.28	5.22	5.15	5.10	5.34	32.02		

Çizelge 7 DSK'nın metal komplekslerine ait kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Metal	Sıcaklık(°C)	LogK				logK°	-ΔG° (kJ/mol)	-ΔH° (kJ/mol)	-ΔS° (J/mol K)
		0.05	0.10	0.15	0.20				
Cu	25	8.25	8.12	8.01	7.90	8.36	47.73	54.90	24.02
	30	8.06	7.94	7.78	7.64	8.21	47.66		
	35	7.90	7.74	7.60	7.45	8.05	47.50		
	40	7.73	7.53	7.42	7.19	7.90	47.37		
Zn	25	7.46	7.37	7.29	7.20	7.55	43.10	74.83	106.09
	30	7.28	7.19	7.07	6.99	7.38	42.84		
	35	7.06	6.98	6.89	6.82	7.14	42.13		
	40	6.85	6.77	6.70	6.61	6.93	41.55		
Ni	25	6.14	6.09	6.03	5.97	6.20	35.39	54.55	64.28
	30	5.95	5.89	5.81	5.72	6.04	35.06		
	35	5.78	5.69	5.58	5.47	5.89	34.75		
	40	5.59	5.50	5.39	5.21	5.74	34.42		
Co	25	5.90	5.82	5.73	5.65	5.99	34.20	59.92	86.20
	30	5.74	5.63	5.55	5.43	5.84	33.90		
	35	5.53	5.43	5.31	5.23	5.63	33.22		
	40	5.38	5.26	5.13	5.05	5.50	32.98		
Cd	25	5.53	5.44	5.37	5.30	5.60	31.97	63.13	104.61
	30	5.33	5.25	5.16	5.09	5.41	31.40		
	35	5.14	5.04	4.96	4.87	5.23	30.86		
	40	4.96	4.86	4.78	4.65	5.07	30.40		

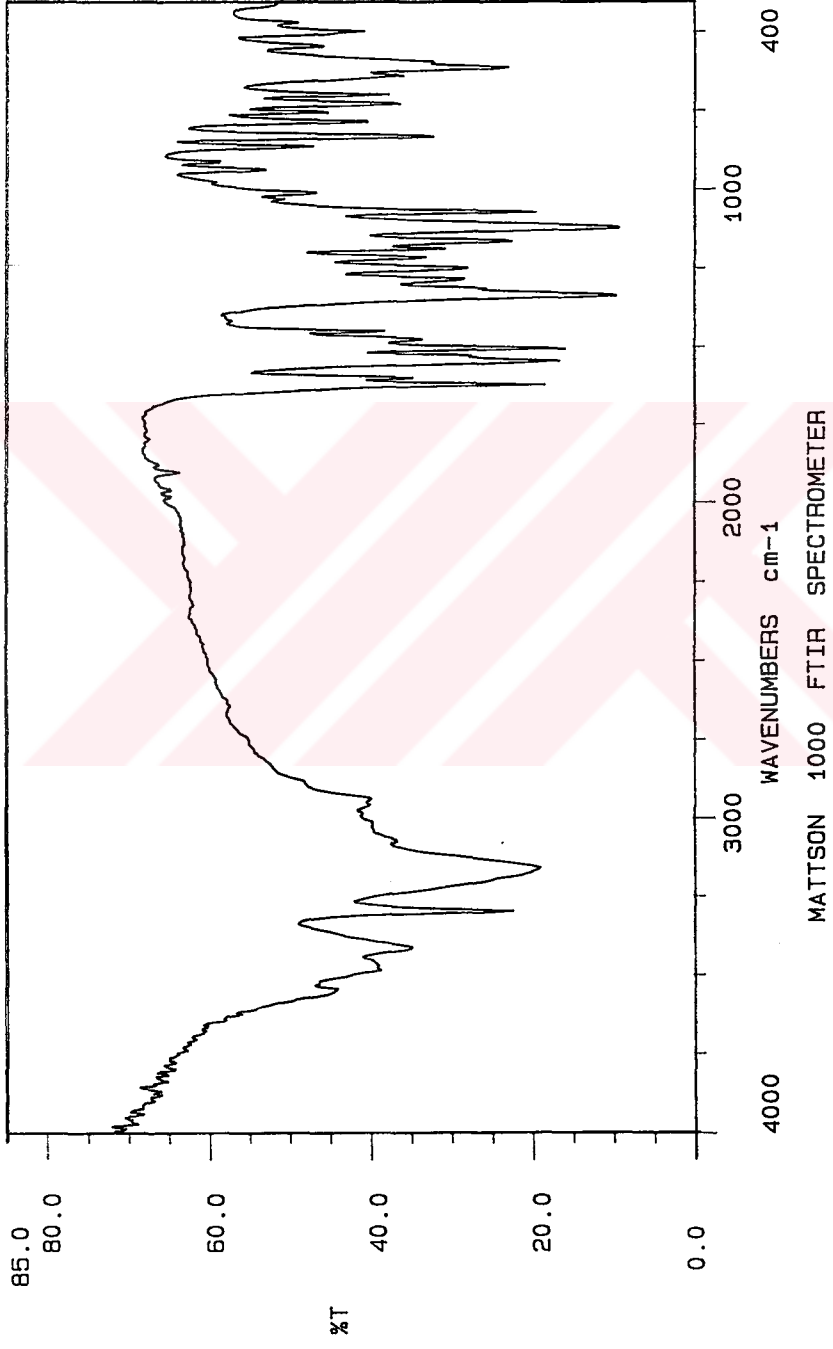
Çizelge 8 DTSK'nın metal komplekslerine ait kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Metal	Sıcaklık(°C)	LogK				logK°	-ΔG° (kJ/mol)	-ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
		0.05	0.10	0.15	0.20				
Cd	25	4.65	4.62	4.60	4.57	4.68	26.72	14.63	40.54
	30	4.61	4.58	4.55	4.52	4.64	26.93		
	35	4.56	4.53	4.51	4.47	4.59	27.08		
	40	4.52	4.49	4.45	4.42	4.56	27.34		
Co	25	4.61	4.58	4.56	4.52	4.64	26.49	19.64	22.88
	30	4.55	4.53	4.52	4.48	4.58	26.58		
	35	4.49	4.47	4.45	4.44	4.51	26.61		
	40	4.46	4.43	4.41	4.39	4.48	26.80		
Ni	25	4.53	4.51	4.49	4.47	4.55	25.98	11.93	47.06
	30	4.48	4.46	4.44	4.42	4.50	26.12		
	35	4.45	4.42	4.40	4.37	4.48	26.43		
	40	4.41	4.38	4.34	4.31	4.45	26.68		
Zn	25	4.44	4.41	4.37	4.32	4.49	25.63	19.27	21.27
	30	4.39	4.35	4.31	4.28	4.43	25.71		
	35	4.34	4.30	4.28	4.25	4.37	25.78		
	40	4.30	4.26	4.23	4.20	4.33	25.96		

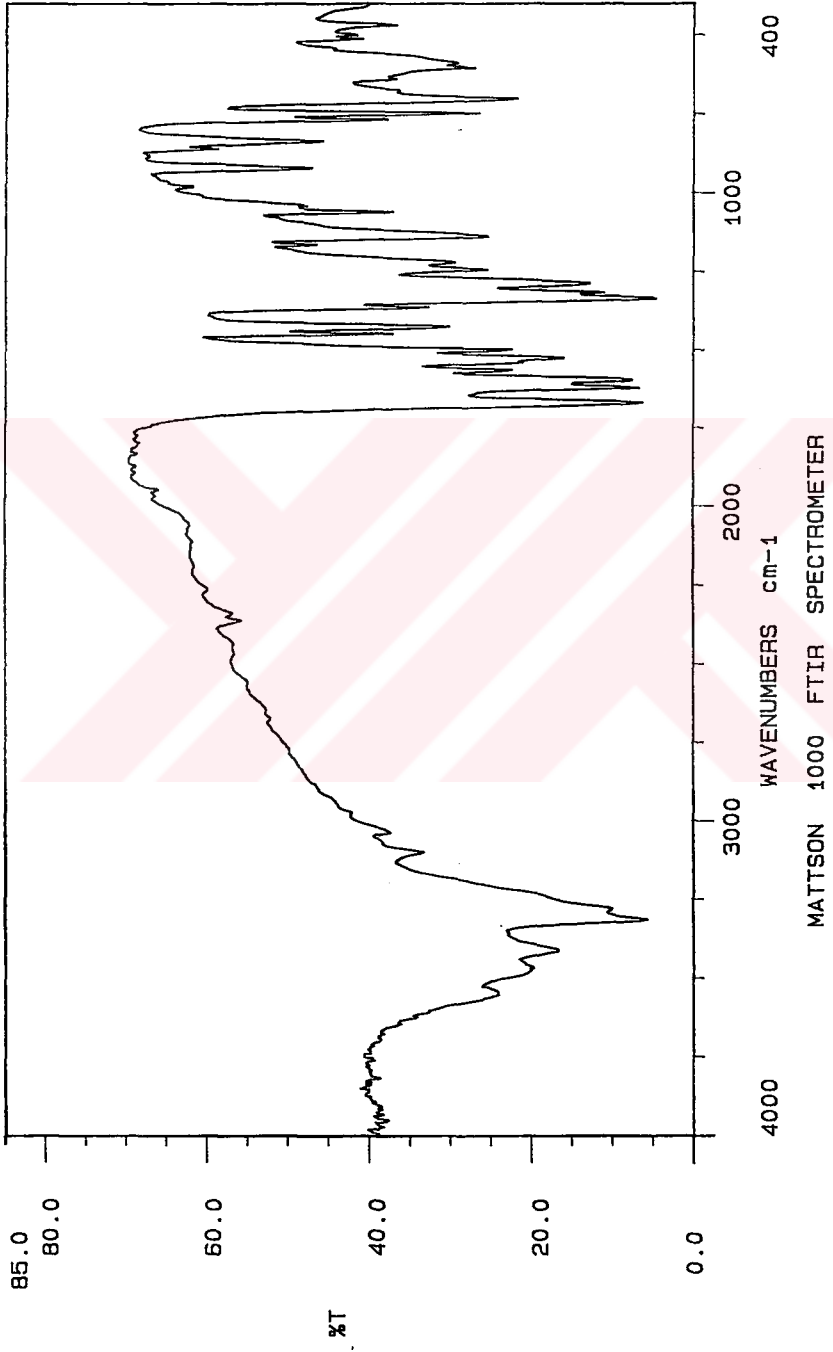


Şekil 1 FSK'nın KBr'de alınmış IR spektrumu

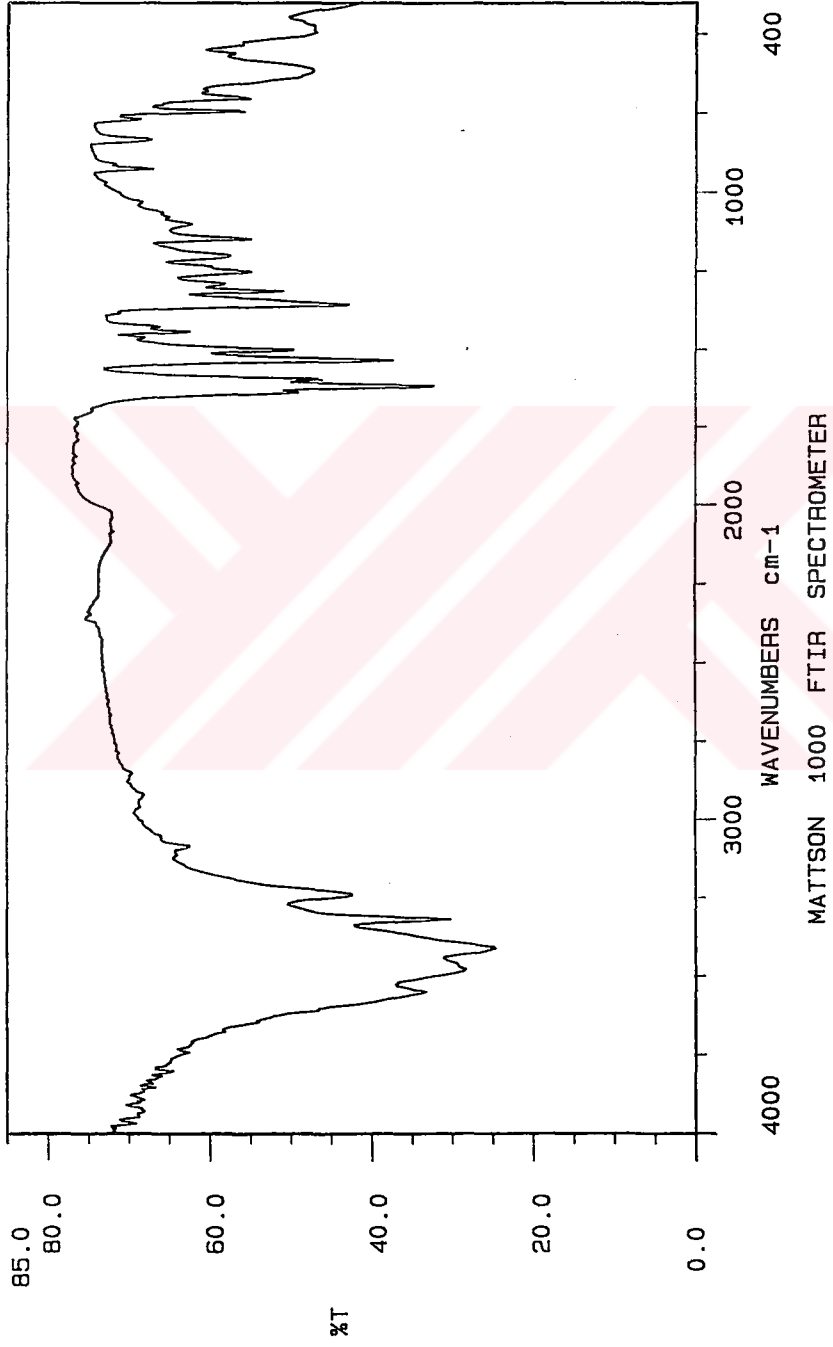
EK-H



Şekil 2 FTSK'nın KBr'de alınmış IR spektrumu



Şekil 3 DSK'nın KBr'de alınmış IR spektrumu



Şekil 4 DTSK'nın KBr'de alınmış IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Kilis'te doğan Sabri ALPAYDIN ilk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 1986 yılında S. Ü. Eğitim Fakültesi, Fen Bilimleri Eğitimi Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalına kaydoldu. Haziran 1990 tarihinde bu fakülteden mezun oldu. Şubat 1991'de aynı fakültede Uzman olarak göreve başladı ve halen devam etmektedir. Eylül 1991'de S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisansa başladı ve Haziran 1994 tarihinde mezun oldu. Eylül 1994'de aynı enstitüde doktora programına başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.

