

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**1,2,4-TRİAZOL HALKASI İÇEREN İKİ FARKLI LİGANDIN METAL
KATYONLARI İLE KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zekeriya BAHADIR

**HAZİRAN 2011
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**1,2,4-TRİAZOL HALKASI İÇEREN İKİ FARKLI LİGANDIN METAL
KATYONLARI İLE KOMPLEKŞLEŞME ÖZELLİKLERİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Kimyager Zekeriyya BAHADIR

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.05.2011
Tezin Savunma Tarihi : 16.06.2011**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ümmühan OCAK

Trabzon 2011

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Zekeriyya BAHADIR tarafından hazırlanan

**1,2,4-TRİAZOL HALKASI İÇEREN İKİ FARKLI LİGANDIN METAL
KATYONLARIYLA KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 31 / 05 / 2011 gün ve 1407 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16 / 06 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN



Üye : Doç. Dr. Ümmühan OCAK



Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında her konuda desteklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Ümmühan OCAK'a, saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmamda kullandığım triazol bileşiklerini sentezleyip, desteklerini eksik etmeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nurhan GÜMRÜKÇÜOĞLU'na, deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını eksik etmeyen değerli hocam Doç. Dr. Miraç OCAK'a maddi manevi desteklerini eksik etmeyen çok değerli dostlarım Volkan ÇAKIR, Hüseyin ŞAHİN, Duygu ÖZDEŞ'e ve çalışma arkadaşlarıma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya bölümü değerli hocalarına ve tahsilim boyunca bana her türlü desteğini eksik etmeyen çok sevdiğim abim Recep BAHADIR'a, anneme, babama, kardeşlerime ve öğrenmenin güzelliğine inanan herkese teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Zekeriyya BAHADIR
Trabzon 2011

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “1,2,4-Triazol Halkası İçeren İki Farklı Ligandın Metal Katyonları ile Kompleksleşme Özelliklerinin Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Ümmühan Ocak’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 16/06/2011

Zekeriyya BAHADIR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Triazololler.....	1
1.2. Triazol Türevlerinin Sentezi	2
1.2.1 Triazol Türevleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	3
1.3. Koordinasyon Bileşikleri ve Kararlılığı.....	5
1.3.1. Koordinasyon Bileşikleri	5
1.3.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı	6
1.3.3. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi	7
1.3.4. Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metotlar	8
1.3.4.1. I. Grup Metotlar	8
1.3.4.2. Heterojen Denge Çalışmalarına Dayanan Metotlar	8
1.3.4.3. Elektrometrik Metotlar	8
1.3.4.4 II. Grup Metotlar.....	9
1.4. Ultraviyole Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi	9
1.4.1. Absorbsiyon Yapan Türler	10
1.4.2. Ultraviyole Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrofotometreleri	11
1.4.3. Işın Absorbsiyonu ve Lambert-Beer Kanunu	11
1.4.4. Lambert-Beer Kanununun Kabulünden Gelen Sapmalar	13
1.4.5. Konsantrasyon Değişimiyle İlgili Sapmalar	13
1.4.6. Kimyasal Sapmalar	13
1.4.7. Enstrümental Sapmalar	13
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	14

2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	14
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	14
2.3.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	14
2.4.	Kullanılan Ligandlar.....	14
2.5.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	15
2.6.	Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması.....	15
3.	BULGULAR.....	19
3.1.	Spektrofotometrik Ölçüm ve Grafikler.....	19
3.1.1	Ligand (1) ile Metot 1'e Göre Sulu Ortamda Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri.....	19
3.1.2	Ligand (2) ile Metot 1'e Göre Sulu Ortamda Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri.....	22
3.1.3	Ligand (1) ile Metot 2'ye Göre Metanol-Su Ortamında Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri.....	24
3.1.4	Ligand (2) ile Metot 2'ye Göre Metanol-Su Ortamında Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri.....	27
3.1.5	Metot 1'e Göre Sulu Ortamda Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini.....	29
3.1.6	Metot 2'ye Göre Metanol-Su Ortamında Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini.....	34
3.1.7	Metot 2'ye Göre Metanol-Su Ortamında Spektrofotometrik Ölçümler ile Co(II)'nin Ligand (2) Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	39
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	43
5.	ÖNERİLER.....	48
6.	KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

1,2,4-TRIAZOL HALKASI İÇEREN İKİ FARKLI LİGANDIN METAL KATYONLARI İLE KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ

Zekeriyya BAHADIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ümmühan OCAK
2011, 51 Sayfa

Bu tez çalışmasında 1,2,4-triazol halkası içeren ve Ligand 1 olarak kodlanan 4-{{[3,5 difenil-4H-1,2,4-triazol-4-il]amino}metil}fenol ve Ligand 2 olarak kodlanan 1-{{[3-metil-5-(4-metilfenil)-4H-1,2,4-triazol-il]amino}metil-2 naftol bileşiklerinin metal katyonlarıyla olan kompleksleşme özellikleri spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Buna bağlı olarak Ligand 1 ve Ligand 2 bileşiklerinin Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} metalleriyle olan kompleks kararlılık sabitleri spektrofotometrik yöntemle hesaplanmıştır. Kompleks kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında Buschmann ve Valeur metotları kullanılmıştır. Aynı zamanda bu çalışmanın amaçlarından biri de incelenen ligandların metal katyonlarının spektroskopik tayinde kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Bu amaçla Ligand 2 için yapılan çalışmaların sonuçları sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Triazol, Kararlılık Sabiti, Metal Katyonu, Spektrofotometre

Master Thesis

SUMMARY

1,2,4-TRIAZOLES RING CONTAINING OF TWO DIFFERENT LIGAND USING
SPECTROSCOPIC APPROACH INVESTIGATION OF COMPLEXATION
PROPERTIES WITH METAL CATIONS

Zekeriyya BAHADIR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Doç. Dr. Ümmühan OCAK
2011, 51 Pages,

In this study, the complexation properties of 4-[[3,5 di-phenyl-4H-1,2,4-triazole-4yl]amino]methy}phenol (Ligand 1) and 1-[[3-methyl-5-(4-methylphenyl)-4H-1,2,4-triazol-yl]amino)methyl-2 naphthol (Ligand 2) with metal cations were investigated by using spectrophotometric methods. The complex stability constants of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} with both ligands were determined according to Buschmann's and Valeur's methods. At the same time, the usability of the the Ligand 2 to assay metal cations was investigated.

Key Words: Triazoles, Stability Constant, Metal Cation, Spectrophotometer

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Visinal, asim ve sim triazoller.....	1
Şekil 2. İmidazol, pirazol ve 1,2,4-triazollerin pKa değerleri.....	1
Şekil 3. 1,2,4-triazollerin tautomerik yapıları	2
Şekil 4. 3-Aminotriazol'ün sentezi.....	2
Şekil 5. Aminotriazol türevinin sentezi.....	3
Şekil 6. 3-Amino-5etil-triazol bileşiğinin sentezi	3
Şekil 7. 3-Amino-5-ariltriazol bileşiğinin sentezi	3
Şekil 8. Histamin ve triazol türevi bileşik	4
Şekil 9. Flukonazol'ün kimyasal yapısı	4
Şekil 10. 3-(4-Metilfenil)-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-4-amin	5
Şekil 11. Işının çözelti tarafından absorpsiyonu	11
Şekil 12. Ligand(1) 4-{[(3,5 difenil-4H-1,2,4 triazol-4-il)amino]metil}fenol.....	14
Şekil 13. Ligand(2) 1-{[(3-metil-5-(4-metilfenil)-4H-1,2,4-triazol-4-il)amino]metil-2naftol}.....	15
Şekil 14. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cd ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), [Cd ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M.....	19
Şekil 15. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Co ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), [Co ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M.....	20
Şekil 16. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cu ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), [Cu ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M.....	20
Şekil 17. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Ni ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), [Ni ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M.....	21

Şekil 18. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Pb ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), [Pb ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M	21
Şekil 19. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cd ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), [Cd ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M	22
Şekil 20. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Co ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), [Co ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M	22
Şekil 21. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cu ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), [Cu ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M	23
Şekil 22. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Ni ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), [Ni ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M	23
Şekil 23. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Pb ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), [Pb ²⁺]: 1x10 ⁻³ -1x10 ⁻² M	24
Şekil 24. 190-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cd ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5x10 ⁻⁶ M, [Cd ²⁺]: 1x10 ⁻⁶ -3x10 ⁻⁵ M	24
Şekil 25. 192-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Co ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5x10 ⁻⁶ M, [Co ²⁺]: 1x10 ⁻⁶ -3x10 ⁻⁵ M	25
Şekil 26. 194-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cu ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5x10 ⁻⁶ M, [Cu ²⁺]: 1x10 ⁻⁵ -3x10 ⁻⁵ M	25
Şekil 27. 190-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Ni ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5x10 ⁻⁶ M, [Ni ²⁺]: 1x10 ⁻⁶ -3x10 ⁻⁵ M	26
Şekil 28. 194-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Pb ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5x10 ⁻⁶ M, [Pb ²⁺]: 1x10 ⁻⁶ -3x10 ⁻⁵ M	26
Şekil 29. 194-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cd ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5x10 ⁻⁶ M, [Cd ²⁺]: 1x10 ⁻⁶ -3x10 ⁻⁵ M	27

Şekil 30. 192-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, $[\text{Co}^{2+}]$: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M.....	27
Şekil 31. 194-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, $[\text{Cu}^{2+}]$: 1×10^{-5} - 3×10^{-5} M.....	28
Şekil 32. 190-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, $[\text{Ni}^{2+}]$: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M.....	28
Şekil 33. 194-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, $[\text{Pb}^{2+}]$: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M.....	29
Şekil 34. Ligand (1) için 300 nm'de Cd^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	29
Şekil 35. Ligand (1) için 300 nm'de Co^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	30
Şekil 36. Ligand (1) için 300 nm'de Cu^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	30
Şekil 37. Ligand (1) için 300 nm'de Ni^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	31
Şekil 38. Ligand (1) için 300 nm'de Pb^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	31
Şekil 39. Ligand (2) için 302 nm'de Cd^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	32
Şekil 40. Ligand (2) için 302 nm'de Co^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	32
Şekil 41. Ligand (2) için 302 nm'de Cu^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	33
Şekil 42. Ligand (2) için 302 nm'de Ni^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	33
Şekil 43. Ligand (2) için 302 nm'de Pb^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi.....	34
Şekil 44. Ligand (1) için 200 nm'de $[\text{Cd}^{2+}]^{-1}$ ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ 'nın değişimi.....	34

Şekil 45. Ligand (1) için 200 nm’de $[\text{Co}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi.....	35
Şekil 46. Ligand (1) için 200 nm’de $[\text{Cu}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi.....	35
Şekil 47. Ligand (1) için 204 nm’de $[\text{Ni}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi	36
Şekil 48. Ligand (1) için 204 nm’de $[\text{Pb}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi	36
Şekil 49. Ligand (2) için 206 nm’de $[\text{Cd}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi.....	37
Şekil 50. Ligand (2) için 206 nm’de $[\text{Co}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi.....	37
Şekil 51. Ligand (2) için 206 nm’de $[\text{Cu}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi.....	38
Şekil 52. Ligand (2) için 206 nm’de $[\text{Ni}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi	38
Şekil 53. Ligand (2) için 206 nm’de $[\text{Pb}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi	39
Şekil 54. Artan Co^{2+} konsantrasyonu ile Ligand (2)'nin absorbans spektrumundaki değişimi. $[\text{Ligand 2}]=5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Co}^{2+}]=1 \times 10^{-6} \text{ M} - 3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Çözücü: Metanol/su(1/1).....	39
Şekil 55. Ligand (2) ile Co^{2+} için kalibrasyon grafiği. $[\text{Ligand 2}]=5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Co}^{2+}]=1 \times 10^{-6} \text{ M} - 3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Çözücü: Metanol/su(1/1). Dalga boyu=206 nm.....	40
Şekil 56. Co^{2+} yanında yabancı iyonların mevcudiyetinin Ligand (2)'nin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi. $[\text{Ligand 2}]=5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Co}^{2+}]=1 \times 10^{-5} \text{ M}$. $[\text{Yabancı iyon}]=1 \times 10^{-5} \text{ M}$	40

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Ligand (1)'in sulu ortamda belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerinin spektroskopik ölçümlerden yararlanarak hesaplanmış kararlılık sabitleri.....	41
Tablo 2. Ligand (2)'in sulu ortamda belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerinin spektroskopik ölçümlerden yararlanarak hesaplanmış kararlılık sabitleri.....	41
Tablo 3. Ligand (1)'in metanol- su ortamda belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerinin spektroskopik ölçümlerden yararlanarak hesaplanmış kararlılık sabitleri.....	42
Tablo 4. Ligand (2)'in metanol-su ortamda belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerinin spektroskopik ölçümlerden yararlanarak hesaplanmış kararlılık sabitleri.....	42

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
g	: Gram
M	: Molarite
ml	: Mililitre
nm	: Nanometre
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge spektroskopisi
ϵ	: Molar absorbtivite katsayısı
K	: Kararlılık sabiti

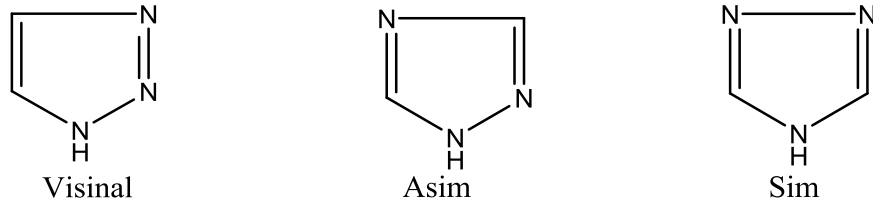
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Triazoller

Triazoller 1880’li yıllarda Bladin [1] ve Andreocci [2] tarafından bilim dünyasına tanıtılmış ve bu konuyla ilgili çalışmalar günümüze kadar yoğun bir şekilde süregelmiştir. Konuyla ilgili olarak, Potts [3] tarafından 1961 yılında “Review” hazırlanmış, aynı zamanda Temple [4] tarafından da 1981 yılında “Triazoles” adlı bir kitap yayınlanmıştır.

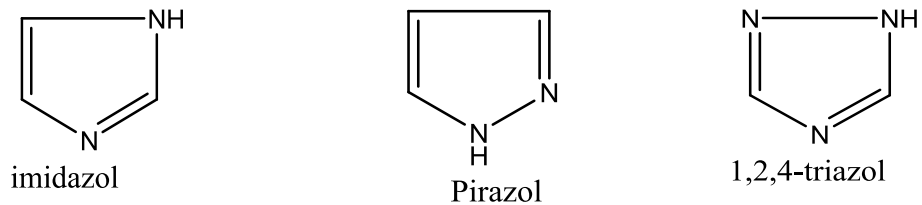
Beş üyeli bir halkada üç azot atomu içeren sistem “triazasiklopentadien” veya kısaca “triazol” olarak bilinir. Hetero atomların halkadaki durumlarına göre 1,2,3-(visinal triazol) 1,2,4-(asimetrik, asim-triazol) ve 1,3,4- (simetrik, sim-triazol) olmak üzere birbirine izomer üç triazol halkası mevcuttur [5].

1,2,4-Triazol renksiz kokusuz ve kristal yapılu bir bileşiktir. 120 °C’de erir ve 260 °C’de kaynar, zayıf bazik karakter gösterir.



Şekil 1. Visinal, asim ve sim triazoller

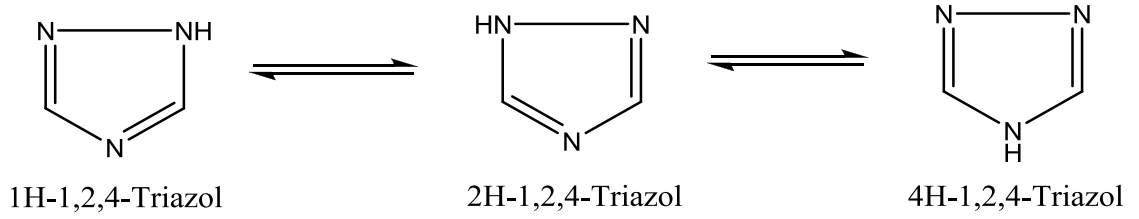
İmidazol ve pirazolle kıyaslandığında, triazol ilave bir azot atomunun etkisiyle daha zayıf bir baz fakat daha asidik bir özellik gösterir [6].



pK_{a1}	6,95	2,5	2,2
pK_{a2}	14,2	14,2	10,3

Şekil 2. İmidazol, pirazol ve 1,2,4-triazollerin pK_a değerleri

Sübstitüe olmamış 1,2,4-triazol halkası imidazol ve pirazol gibi tautomerik bir yapıya sahiptir.

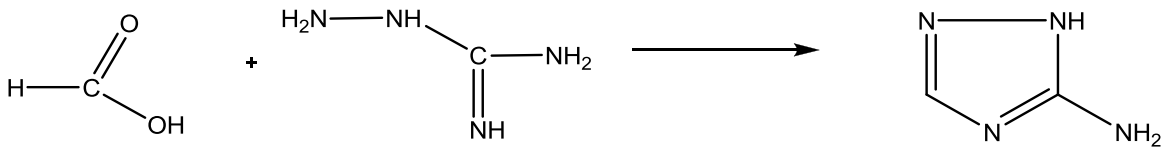


Şekil 3. 1,2,4-triazollerin tautomerik yapıları

Aromatik bir yapı olan 1,2,4-triazolün rezonans enerjisi 205,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 1,2,4-Triazolün üç tautomerik yapı arasındaki enerji farklılığından 1H tautomerik yapının baskın form olduğu ispatlanmıştır [7].

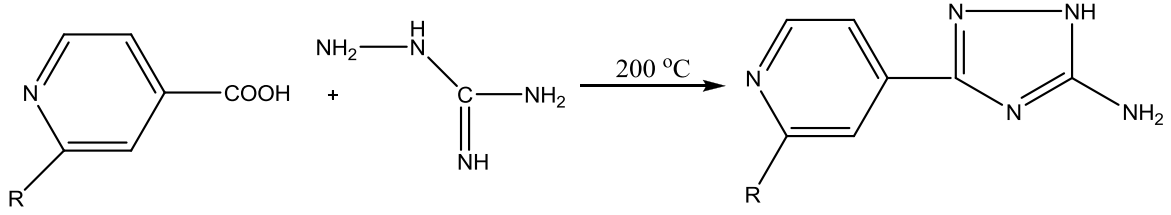
1.2. Triazol Türevlerinin Sentezi

En basit üye 3-aminotriazol, bir aminoguanidin tuzunun formik asit ile toluen içinde ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Ortamda oluşan su Dean-Stark düzeneğiyle uzaklaştırılmıştır [8].



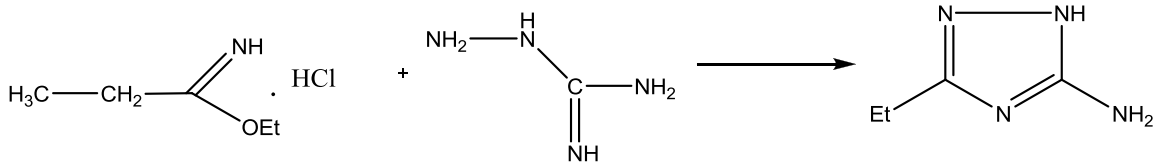
Şekil 4. 3-Aminotriazol'ün sentezi

Karboksilik asitlerle aminoguanidin tuzunun birlikte ve yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla ve oluşan suyun buharlaştırılmasıyla da yüksek verimle aminotriazol türevlerine de ulaşılabilir [9].



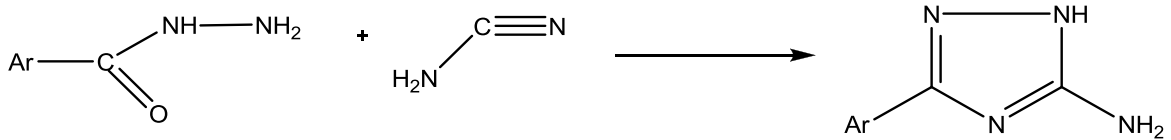
Şekil 5. Aminotriazol türevinin sentezi

Karboksilik asit yerine bir iminoester de kullanılabilir. Aminoguanidin ve propiyonimidat hidroklorür'ün piridin içerisinde iki saat kaynatılmasıyla 3-amino-5etil-triazol elde edilir [10].



Şekil 6. 3-Amino-5etil-triazol bileşiğinin sentezi

Arilhidrazidlerin siyanamid ile asetik asit içerisinde ısıtılmalarıyla 3-amino-5-ariltriazol sentezlenmiştir [11].

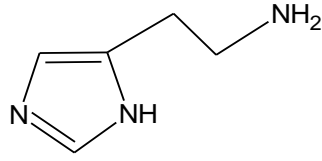


Şekil 7. 3-Amino-5-ariltriazol bileşiğinin sentezi

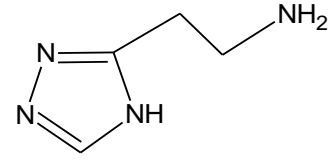
1.2.1. Triazol Türevleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Triazol çekirdeği içeren herhangi bir doğal bileşiğe rastlanmamıştır. Ancak triazol yapısı pek çok doğal bileşiğin yapısında bulunan ve bazı önemli fizyolojik olaylarda rol oynayan (histamin, histidin, B12 vitamini gibi) maddelerin yapısında bulunan imidazol'ün bir izoesteri sayılabilir.

Buna çarpıcı bir örnek vermek gerekirse, histamin'deki imidazol halkası yerine biyoizoster olarak triazol çekirdeğinin getirilmesiyle elde edilen bileşikte de histamine benzer etkiler gözlenmiştir [12].



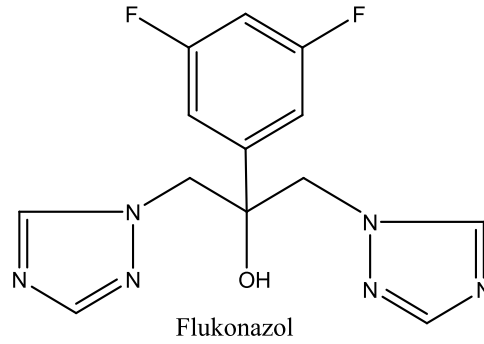
[2-(1H-İmidazol-5-il)etil]amin (histamin)



[2-(1H-1,2,4-Triazol-5-il)etil]amin

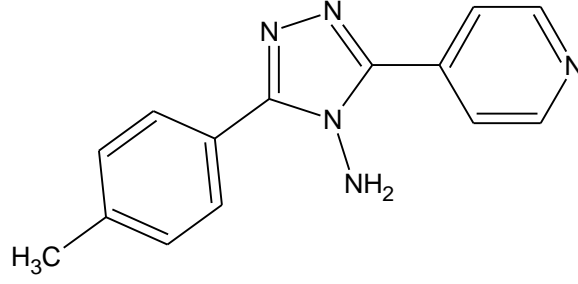
Şekil 8. Histamin ve triazol türevi bileşik

Diğer önemli bir örnek de, önemli antifungal ilaç grubunu oluşturan 1-süstitüe imidazol türevinde imidazol yerine triazol'un getirilmesiyle yine etkili antifungal bileşiklerin elde edilmesidir [13]. Flukonazol tedavide kullanılmakta olan önemli bir anti fungal ilaçtır.



Şekil 9. Flukonazol'un kimyasal yapısı

Literatürde 1,2,4-triazol halka sisteminin biyolojik aktivitesi üzerine çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Yapılan bu çalışmalarda bu halka sisteminin mikroorganizmalara karşı önleyici [14], ateş düşürücü [15], ağrı kesici [16], hiper tansiyon önleyici [17] ve virüs enfeksiyonlarına karşı dirençli [18] olmak üzere bir çok biyolojik aktif özellikleri olduğu gözlenmiştir. 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5 on türevi bileşikler ve 1,2,4-triazol türevi bileşiklerin asidliğinin tayini konusunda pek çok sayıda çalışma yapılmıştır. Triazollerin kimyasal özelliklerinin potansiyometrik olarak incelendiği bu çalışmalarda triazol bileşiklerinin uygun çözücüde çözeltileri hazırlanıp, bu çözeltiler ter-bütillamonyum hidroksit gibi standart bir titrant yardımıyla titre edilip triazol bileşiklerinin yarı nötralizasyon noktaları belirlenmiştir [19-20]. Literatürde triazollerin kompleks kararlılıkları üzerine yapılan çalışmalar da mevcuttur.



Şekil 10. 3-(4-Metilfenil)-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-4-amin

Şekil (10)'da verilen triazol bileşiğinin türevleri ile çeşitli metallerin sulu ortamdaki kompleks kararlılık sabitleri hesaplanmıştır [21]. Yine başka bir çalışmada etanol-su karışımında 4-amino-3-etil-1,2,4-triazol-5-tiyon bileşiğinin bakır metaliyle olan kompleks bileşimi kondüktometrik metotla hesaplanmıştır [22].

1.3. Koordinasyon Bileşikleri ve Kararlılığı

1.3.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri merkezde bir metal atom ile buna bağlı değişik sayıda yüklü ya da yüksüz gruplardan meydana gelen bileşiklerdir. Metal iyonuna bağlanan ve yapısında ortaklanmamış elektron çifti ihtiva eden yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Koordinasyon bileşiklerinde, ligandlar merkez atomuna donör atom denilen atomlarla bağlanırlar. Metal atomuna bağlanacak tek bir donör atom taşıyan ligandlara monodentat (tek dişli), iki donör atom taşıyan ligandlara “bidentat” (iki dişli), üç, dört, beş ve daha fazla donör atom taşıyan ligandlara ise “polidantat” (çok dişli) ligand denir.

Metalin iki ya da daha fazla donör atoma sahip ligandlarla reaksiyonu sonucunda bir ya da birden çok halkalı bileşikler oluşur. Bu reaksiyon sonucunda oluşan bileşiklere ise “şelat” bileşikler denir. Şelat etkisi arttıkça metal liganda daha kuvvetli tutunur ve kompleksin kararlılığı artar. Elektron alan metalin, elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ koordine kovalent bağ olup polar kovalent özellik gösterir.

Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metal katyonları tarafından oluşturulabilirler. Fakat geçiş metallerinin kompleksleri genellikle daha kararlıdır. Geçiş metalleri periyodik tablonun d bloğu olarak adlandırılan bölgelerinde bulunurlar. Bu

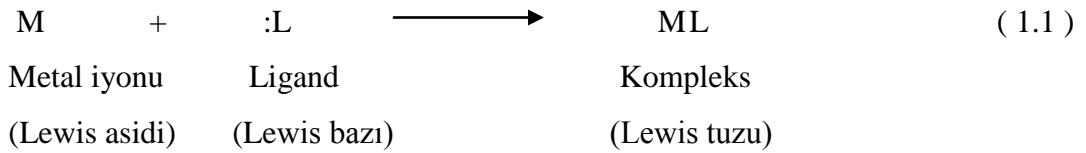
metallerin sık rastlanan yükseltgenme basamakları bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılırlar. Geçiş metalleri birden fazla yükseltgenme basamağında bulunabilirler.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri yükseltgenme basamaklarının çok çeşitli olması, d ve f orbitallerindeki elektronlarını verebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları d orbitallerindeki elektronik geçişlerden dolayı genellikle renklidirler. Elektronik geçişleri ile ilgili enerjinin elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine rastlaması halinde bileşikler renkli görünür. Renksiz görünmesi durumu ise yarı dolu orbital olmadığını gösterir [23].

1.3.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon bileşiklerinin kararlı oluşları, ortamın pH'ına ve metal iyonunun büyüklüğüne bağlıdır. Metal iyonlarının elektrofil (elektron almaya müsait), ligand iyonlarının ise nükleofil (elektron vermeye müsait) olması nedeniyle nükleofil atomlar protona bağlı olunca elektron verebilme kabiliyetleri azalır.

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit - baz reaksiyonları sonucunda oluştuğundan birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşiği verme eğilimi vardır.

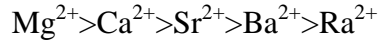
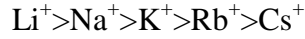


Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir elektron çiftine sahip olduklarından metal iyonlarıyla kompleks oluşturma eğilimindedirler. Genellikle metal komplekslerinin kararlılığı metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Kararlılığı metal iyonu açısından etkileyen etkenler; metal iyonunun çapı, yükü, iyonlaşma enerjisi, kristal alan stabilizasyon enerjisidir.

Çeşitli liganlarla yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının ligandın türüne bağlı olmaksızın $\text{Pd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ sırasını izlediği saptanmıştır [24,25]. Çok sayıda araştırma bu sonucu destekleyen sonuçlar vermiştir. Kararlılığı ligand açısından etkileyen etkenler ise ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal şelat

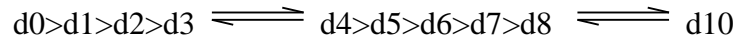
halkasının sayısı, şelat halkalarının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonansdır. Bunlar arasında kararlılık üzerinde en etkili olan ligandın bazlığıdır. Bir protana karşı ilgisi yüksek olan bir ligand metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir.

Çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı iyonlaşma enerjisinin büyümesiyle artar. 1+ ve 2+ yüklü iyonlar için;



sırası geçerlidir. Metal yükünün kompleks bileşiklerinin kararlılığı üzerine olan etkisi, iyon yarıçapının kararlılığa olan etkisinden daha belirgindir [26].

Kompleks bileşiklerinin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. 2+ ve 3+ yüklü metallerin meydana getirdiği kompleks bileşiklerinin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir;



Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon sayısı genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir; metal değerliği ne kadar büyükse koordinasyon sayısı o kadar büyüktür. Dört ve altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikleri en kararlı olanlar ve en çok incelenenlerdir [27].

1.3.3. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmaktadır. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde koordinasyon bileşiklerinden yararlanılır. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati bir önem taşımaktadır. Bu yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir. Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak, kobalt atomu ile dimetilglioksim bileşiği kullanılmıştır [28-29]. Donör atoma sahip moleküllerin geçiş metalleriyle meydana getirdikleri komplekslerin boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini daha da arttırmaktadır [30].

1.3.4. Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metotlar

Kararlılık sabitlerinin hesaplanması konusunda birçok metot geliştirilmiştir. Metot geliştirmedeki temel amaç, denge sabitlerini çabuk, anlaşılır ve kolay bir şekilde tayin etmektir. Geliştirilen bu metotlar denge durumunu bozmaksızın mevcut bütün türlerin serbest konsantrasyonlarının doğru ve kesin değerlerini bulmaya dayanır. Günümüzde denge sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan metotları iki ana grup altında incelenebilir.

1.3.4.1. I. Grup Metotlar

Bu gruptaki metotlar, çözültide söz konusu denge reaksiyonuna iştirak eden türlerden bir veya bir kaçının denge konsantrasyonunun doğrudan tayinine dayanan metotlardır. Bunlar da kendi aralarında iki ana gruba ayrılırlar.

1.3.4.2. Heterojen Denge Çalışmalarına Dayanan Metotlar

Çözünürlük metotları, dağılma metotları ve iyon değiştirme metotları bu grupta yer alırlar. Bu metotla denge sabitlerini tayin etmek için ilgili uygun heterojen denge kantitatif olarak incelenir ve heterojen dengenin denge sabiti tayin edilir. Herhangi bir fazdaki bileşenin denge konsantrasyonu bu sabitin sayısal değerinden kolayca hesaplanır.

1.3.4.3. Elektrometrik Metotlar

Çözültideki serbest bir metal ve onun iyonları arasındaki dengeleri veya aynı elementin farklı yükseltgenme basamağındaki iyonları arasındaki dengeleri inceleyen bu metotlar, potansiyometrik ve polarografik metotlardır. Potansiyometrik metot, merkez iyonu veya ligandın denge konsantrasyonunun uygun bir elektrot ile tayinine, polarografik metot ise, ligand varken veya yokken merkez iyonunun yarı dalga potansiyelindeki farkın bulunması esasına dayanır.

1.3.4.4. II. Grup Metotlar

Bu grupta sistemin fizikokimyasal özelliklerinde kompleks oluşumu veya iyonlaşma sonucunda meydana gelen değişikliklerin ölçülmesi esasına dayanan metotlar yer almaktadır. Bunlar basamaklı kompleks oluşumu veya iyonlaşma esnasında bileşenlerin denge konsantrasyonlarının doğrudan hesaplanması ile ilgili değildir. Spektrofotometrik, kondüktometrik, kriyoskopik, ebülioskopik ve kalorimetrik metodlar bu grup altında incelenebilir [31].

1.4. Ultraviyole Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis), ışının bir bileşik tarafından absorblanması sonucu bileşik moleküllerinin elektronik enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişleri temeline dayanan bir spektroskopi tekniğidir. Ultraviyole spektrometreleri ise, genellikle ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyonlarını (200-1000 nm) kaydeden cihazlardır. Bu bölgedeki ışın infrared ışınlardan daha düşük dalga boyu, dolayısıyla daha yüksek frekanslı ve daha büyük enerjili ışınlardır. Gözle görünür spektrum bölgesi olan 400-800 nm dalga boyundaki ışını absorblayan bileşikler insan gözüne renkli olarak görünürler ki bu renk aslında absorblanan dalga boylarının tamamlayıcı (komplementer) rengi niteliğindedir. Birçok bileşiğin spektrumunda ultraviyole bölgesinde kuvvetli absorpsiyon bandları mevcuttur. Dolayısıyla bazı bileşiklerde bu bantlar gözle görünür bölgenin (beyaz ışık spektrumunun) mor ucuna kadar uzanabilmektedir. Morun beyaz ışıktan çıkarılması, geriye tamamlayıcı renkleri bırakır ve bu nedenle, pek çok organik bileşiğin rengi sarı-turuncu arasındadır.

400 nm'den 800 nm'ye doğru yavaşça ilerleyen absorpsiyon, bileşiğin rengine sarı, turuncu, kırmızı-yeşil, mavi, mor ve siyaha varan bir değişikliğe yol açar [32, 33, 34].

Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrometrisinde sıfırdan başlayarak maksimum 10^5 düzeylerine kadar varan molar absorbtivitelere gözlenir. Belirli bir pik için ϵ 'nin büyüklüğü ilgili türün enerji-absorblayan geçişin gerçekleşme olasılığına bağlıdır. ϵ ile değişkenler arasındaki ilişki;

$$\epsilon = 8.7 \times 10^{19} P.A \quad (1.2)$$

olarak gösterilmiştir. Burada P geçiş olasılığı ve A hedef bölgenin cm^2 olarak kesit alanıdır. Tipik organik moleküllerin elektro-kırınımı ve x-ışını teknikleriyle belirlenen

alanları yaklaşık olarak 10^{-15} cm^2 olup, bunların geçiş olasılığı da sıfırla bir arasında değişir. Kuantum mekaniğine göre olası geçişlerde P değeri 0,1 ile 1 arasında olup, bunlar kuvvetli absorpsiyon bantlarına yol açarlar ($\epsilon_{\text{max}} = 10^4\text{-}10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Molar absorptiviteyi 10^3 'den daha küçük olan pikler, düşük şiddetli olarak nitelendirilirler. Bunlar, genellikle yasaklanmış geçişlerden kaynaklanır ve gerçekleşme olasılığı 0,01'den azdır [32,35].

1.4.1. Absorpsiyon Yapan Türler

Ultraviyole ve görünür bölgelerde $h\nu$ ışınını absorblayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale gelir. Uyarılan tür M^* ile gösterilir. Uyarılma Eşitlik 1.3 ile gösterilebilir.



Bu halde yaklaşık 10^{-8} saniye kadar kalır ve absorbladığı ışın enerjisini ortama vererek temel haline döner. Bir türün absorbladığı enerjiyi ortama vererek temel haline dönmesi olayına durulma (relaksasyon) denir. Durulma olayı absorpsiyon yapan türün parçalanmasıyla da sonuçlanabilir. Buna da “fotokimyasal reaksiyon” denir. Uyarılan tür bunların dışında floresans veya fosforesans ışınlar yayarak da temel haline dönebilir. Uyarılmış taneciklerin (M^*) ömrü çok kısa olduğu için herhangi bir andaki konsantrasyonu ihmal edilebilecek kadar azdır. Bundan başka relaksasyon sırasında açığa çıkan temel enerji, bazen ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle absorpsiyon ölçülmesi (fotokimyasal parçalanma hariç) üzerinde ölçüm yapılan maddeyi çok az etkiler.

Bir maddenin absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağımlı temsil eder. Buna göre moleküler absorpsiyon spektroskopisi, maddede bulunan fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi yardımıyla absorpsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilirler. Böyle kantitatif tayinlerde elektronik geçişlerden yararlanır. Elektronik geçişler üç temel gruba ayrılır;

σ , π ve n elektron geçişleri

d ve f elektronları geçişleri

Yük aktarma kompleksleri elektronları geçişidir.

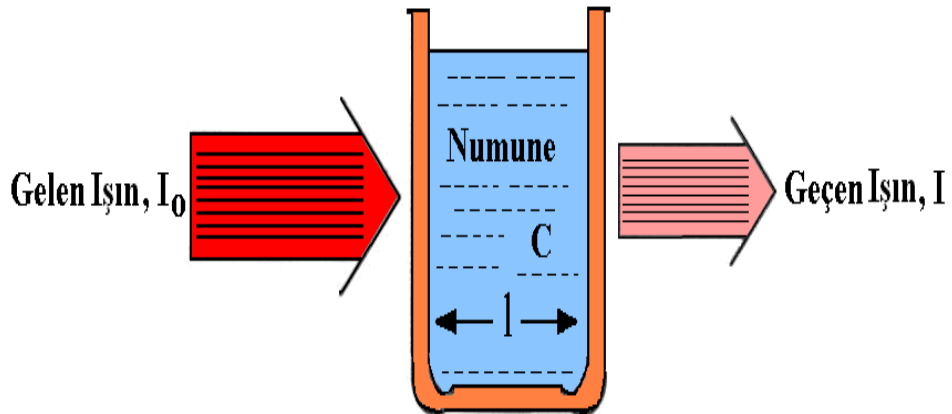
σ , π ve n geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Bir σ orbitelindeki elektron sıkıca tutulmuş bir elektrondur ve uyarılma için daha fazla enerji gerektirir ki bu enerji çok kısa dalga boylu ultraviyole ışın bölgesine (uzak ultraviyole) düşer. Bu bölge birçok spektrofotometrenin inceleme alanı dışında kalır. Bununla birlikte, karşılaşılan bazı uyarılmalar, nispeten daha gevşek olan n ve π elektronlarına ilişkin uyarılmalardır ki bunlar da genellikle yakın ultraviyole bölgesinde gözlenir [33].

1.4.2. Ultraviyole Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometreleri

Ultraviyole spektrofotometreleri genel olarak ışın kaynağı, dalga boyu ayırıcıları (filtre veya monokromatör), numune kabı, dedektör ve okuma düzeneği kısımlarından oluşur. Bu cihazlar 190 nm ve 1000 nm dalga boyu skalasında çalışırlar. Tipik olarak bant genişlikleri 2-8 nm arasındadır. Genel olarak hepsinde değiştirilebilir tungsten (görünür bölge için) ve hidrojen veya döteryum lambalar (UV bölge için) bulunur.

1.4.3. Işın Absorbsiyonu ve Lambert-Beer Kanunu

Bir madde üzerinden tek dalga boylu ışın geçirilirse bu ışının bir kısmı madde tarafından absorblanır ve ışın çözeltiden şiddetinin bir kısmını kaybederek çıkar (Şekil 11). Bunun sonucu çözeltiye I_0 şiddetinde gelen ışın çözeltiyi I şiddetinde terk eder. Başka bir deyişle çözeltiden geçen ışının şiddeti I_0 'dan I 'ya düşmüş olur. Buna göre ışının çözeltiden geçme oranı I/I_0 olur.



Şekil 11. Işının çözelti tarafından absorpsiyonu

Işının moleküller tarafından absorblanmasıyla ilgili iki kural vardır. Bunlar; Lambert ve Beer kanunlarıdır. Bu iki kanunun birleştirilmesiyle ortaya çıkan Lamber-Beer kanunu, ışığın absorpsiyonu ile ilgili şu temel prensibi ortaya koymuştur:

Işın geçiren bir ortam tarafından absorblanan ışın enerjisinin oranı gelen ışının şiddetinden bağımsızdır. Bir çözülden geçen ışın enerjisinin şiddeti, numunenin bulunduğu hücrenin genişliğinin artmasıyla (ışın yolunun artmasıyla) veya numunenin konsantrasyonunun artmasıyla logaritmik veya üstel bir şekilde azalır. Bu ifade;

$$I = I_0 10^{-\epsilon lc} \quad (1.4)$$

eşitliğiyle verilir. Burada;

I_0 = Çözeltiye gelen ışının şiddeti

I = Çözülden geçen ışının şiddeti

ϵ = Molar absorptivite katsayısı ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l = Hücre genişliği veya ışın yolu

c = Çözeltinin konsantrasyonudur.

Yukarıda verilen eşitliğin her iki tarafının eksi logaritması alınırsa aşağıda verilen eşitlik (1.5) elde edilir.

$$\log I_0/I = \epsilon lC \quad (1.5)$$

Eşitlik (1.5) $\log I_0/I$ oranına absorbans denir ve A ile gösterilir. Buna göre eşitlik;

$$A = \epsilon lC \quad (1.6)$$

(1.6)'daki duruma dönüşür. Bu bağıntıdan çıkarılabilecek bazı önemli sonuçlar vardır:

1. Absorbans, çözülden geçen ışın demetinin şiddetinin azalmasıyla artar.
2. Absorbans, ışının çözelti içinde aldığı yolun artmasıyla artar.
3. Absorbans çözelti içinde absorpsiyon yapan taneciklerin konsantrasyonunun artmasıyla artar [33].

1.4.4. Lambert-Beer Kanununun Kabulunden Gelen Sapmalar

Bu kanun üç temel kabul üzerine kurulmuştur.

1. Kullanılan ışın teorik manada tek dalga boyludur.
2. Çözelti saydam ve homojendir.
3. Çözeltide bulunan tanecikler elektiriksel olarak birbirini itmezler.

Elektiriksel etkileşimler net yüklerle olduğu gibi dipoller vasıtasıyla da olur. Bu nedenle çözücü molekülleri hariç öteki molekül ve iyonların çok seyreltik 0,01 M'in altında olması gerekir. Yük dağılımı bozulan taneciğin absorblama kabiliyeti çok değişir.

Birkaç istisna ile bir maddenin absorbansı ışın demetinin geçtiği yolun uzunluğu ile doğru orantılıdır. Buna karşı bu ışın yolu sabit olsa bile konsantrasyon ve absorbans arasındaki doğru orantıdan bir çok hallerde sapmalar gözlenir. Bunlar tayin edilecek numunenin çok derişik olması, numune ile aynı ortamda bulunan diğer unsurların konsantrasyonlarının derişik olması, numune çözeltisinin kırma indisinden kaynaklanan hatalar gibi durumlardır. Bunlara Lambert–Beer kanununun kabulünden gelen “gerçek sapmalar” denir. Diğer sapmalar ise konsantrasyon değişimi ile ilgili olan “kimyasal sapmalar” ve “enstrümantal sapmalar” dır [33].

1.4.5. Konsantrasyon Değişimiyle İlgili Sapmalar

1.4.6. Kimyasal Sapmalar

Analizi yapılan madde asosyasyon, disosyasyon, floresans ve foforesans gibi olaylar meydana geldiği veya analizi yapılan madde, çözücüyle etkileştiği zaman absorbans ölçümlerinde Lambert-Beer kanunundan sapmalar görünür [33].

1.4.7. Enstrümantal Sapmalar

Enstrümantal sapmalar çeşitli kaynaklardan gelebilir. Bunlar başlıca cihaza gelen gerilimin (potansiyelin) düzgün olmaması, ışın kaynağının hatalı olması, dedektör sisteminde bir arıza olması, cihazın içinde kaçak ışınların olması, monokromatörün hatalı olması, slit ayarının iyi ayarlanamamasıdır [33].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

UV-spektrofotometresi	: Thermo Scientific Evo 60
Analitik Terazı	: Sartorius ED224S Hassaa Terazı
Mekanik Çalkalayıcı	: KS-15 Control

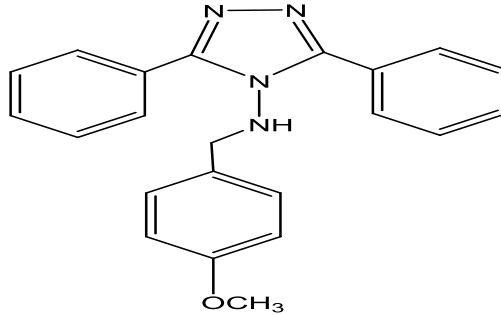
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada saf su, spektroskopik saflıkta metanol, $Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ metal tuzları kullanılmıştır. Kullanılan bu reaktiflerin tümü Merck (Darmstadt, Germany) ve Fluka (Buch, Swetzerland) firmalarından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır.

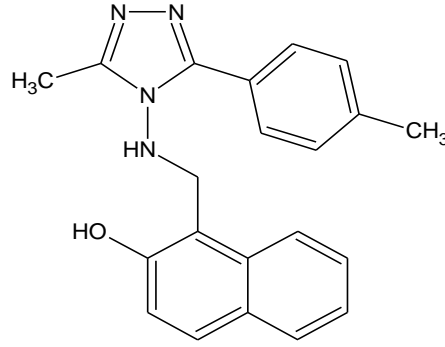
2.3. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Metot 1 için $1 \times 10^{-2} M$ stok metal nitrat çözeltileri ve Metot 2 için $1 \times 10^{-4} M$ stok metal nitrat çözeltileri saf suda hazırlandı. Her iki metot için gereken metal çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltilerden uygun hacimler alınarak seyreltilmek suretiyle uygun konsantrasyonlardaki metal çözeltileri hazırlandı.

2.4. Kullanılan Ligandlar



Şekil 12. Ligand(1) 4-[(3,5 difenil-4H-1,2,4 triazol-4-il) amino]metil}fenol



Şekil 13. Ligand(2) 1-[(3-metil-5-(4-metilfenil)-4H-1,2,4-triazol-4-il]amino)metil-2naftol

2.5. Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

Metot 1 için ligandlar katı olarak kullanıldı. Metot 2 için Ligand (1) ve Ligand (2)'nin metanolde $1 \times 10^{-5} \text{M}$ çözeltileri hazırlandı. Metot 2 için spektrofotometrik titrasyonlarda bu çözeltilerden sabit hacimler (2 mL) kullanıldı.

2.6. Kararlılık Sabiti Tayini

Kararlılık sabiti tayininde iki farklı yöntem kullanıldı. Bunlardan ilki Buschmann'ın yöntemi (Metot 1), diğeri ise Valeur yöntemi (Metot 2)'dir. Bu yöntemlerden Buschmann'nın metodu suda çözünürlüğü çok az olan ligandlar için uygun olup sulu ortamdaki kararlılık sabitlerinin hesaplanmasını sağlar. Valeur'un metodu ise organik çözücülerde çözünen ligandlar için uygun olup bu çözücülerdeki kompleks kararlılık sabitlerinin hesaplanmasına imkan verir.

Buschmann yöntemiyle yapılan kompleks kararlılık sabiti hesaplamalarında, 10^{-2}M sulu metal çözeltisinden uygun hacimler alınır. Üzerlerine ligandın çok az miktarı katı olarak ilave edilir. Son hacimler aynı olacak şekilde 10 mL'ye saf suyla tamamlanır. Böylece 10^{-2} ile 10^{-3}M arasında metal çözeltileri hazırlanmış olur. Daha sonra bu çözeltiler oda sıcaklığında 3 gün boyunca mekanik çalkalayıcıda çalkalanmaya bırakılır. Bu süre içerisinde zaman zaman tüpler kontrol edilir. Herbir tüpte katı ligandın çözeltisi ile dengede kaldığından emin olunur. Eğer tüpte katı ligand mevcut değilse tekrar ligand ilave

edilerek çalkalamaya devam edilir. Çözeltilerin artık katı ligand ile dengede olduğundan emin olunduktan sonra her bir tüpün karışımı 0,45 mikronluk filtrelerden süzülür. Berrak çözeltilerin spektrofotometrede absorpsiyon spektrumları alınır. Maksimum absorbansın olduğu dalga boylarındaki absorbans değişimlerinden kompleks kararlılık sabitleri hesaplanır. Elde edilen verilerle $[(A/A_0)]-1$ oranının metal konsantrasyonlarına karşı grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi kompleks kararlılık sabiti olan K değerini verir. Hesaplamalar 3 tekrar numunesinin ortalaması üzerinden yapılmış olup, ölçümlerin standart sapmaları hesaplanmıştır. Kararlılık sabitleri $\log K$ şeklinde verilmiştir.

Buschmann yöntemi ile ilgili dengeler şöyledir:

Ligandla metal katyonu arasındaki kompleks oluşum dengesi aşağıdaki eşitlikle verilir;



$$K = [ML]/[L][M] \quad (1.8)$$

$$C_M = [M] + [ML] \quad (1.9)$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad (1.10)$$

$$A = \epsilon_1[L] + \epsilon_2[ML] \quad (1.11)$$

$$A_0 = \epsilon_1[L] \quad (1.12)$$

Burada ϵ_1 ve ϵ_2 sırasıyla ligandın ve kompleksin molar absortivite katsayılarıdır. Burada eşitlik 1.7, 1.8, 1.9 1.10, 1.11 ve 1.12 kullanılarak Eşitlik 1.13 ve Eşitlik 1.14 türetilir.

$$A = A_0 + K/[1 + K[L]].\epsilon_2 / \epsilon_1 A_0 C_M \quad (1.13)$$

$$A/A_0 - 1 = \epsilon_2 / \epsilon_1. K.C_M / [1 + K.[L]] \quad (1.14)$$

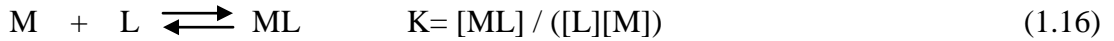
Eşitlik (1.14)'de ϵ_2 ve ϵ_1 birbirine eşit kabul edilirse ve çözelti ligand açısından doymuş olduğundan $[L]$ 'nin ihmal edilmesiyle Eşitlik(1.15) elde edilir.

$$(A/A_0) - 1 = K. C_M \quad (1.15)$$

C_M ' ye karşı $(A/A_0)-1$ grafiği çizilirse $y= mx$ doğrusu elde edilir. Burada $K = m$ olduğundan kararlılık sabiti doğrunun eğimi olur [36,37].

Valeur'un metodunu uygulamak için sabit ligand, değişen metal konsantrasyonlarına sahip bir seri çözelti hazırlanır. Bu çözeltiler 30 dak. çalkalayıcıda oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra absorbanları ölçülür. Metanolde konsantrasyonu 1×10^{-5} M olan ligandan 2 mL ve suda konsantrasyonu 1×10^{-4} M olan metal çözeltilerinden uygun hacimler alınarak son hacim 2 mL'ye tamamlanır. Bu iki çözelti karıştırıldığında son hacim 4 mL olmuştur. Böylece ligandın son konsantrasyonu 5×10^{-6} M'da sabit kalıp metalin konsantrasyonu 1×10^{-6} M'dan 3×10^{-5} M'a kadar değişmiştir. $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0 - A)$ grafiği çizilerek doğru denkleminin kesim noktası eğimine bölünmek suretiyle kararlılık sabiti hesaplanmıştır. Deneyler 3 defa tekrarlanmış ve sonuçlar ortalamalar alınarak verilmiştir. Ölçümlerin standart sapmaları hesaplanmıştır. Kararlılık sabitleri $\log K$ şeklinde verilmiştir.

Valeur yöntemi ile ilgili dengeler şöyledir; serbest ligand (L) ve metal (M) ile kompleks (ML) arasındaki dengeyi kontrol eden kararlılık sabiti (K), gözlemlenen uygun dalga boyundaki absorban değişiminden tayin edilebilir.



Absorbans değişimi incelendiğinde; serbest ligandın absorbanı (A_0) ve metal katyonunu içeren çözeltinin absorbanının (A) yer aldığı aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = \frac{\varepsilon_L c_0}{\varepsilon_L c_0 - (\varepsilon_L [L] + \varepsilon_{ML} [ML])} \quad (1.17)$$

Burada C_0 ligandın başlangıç konsantrasyonudur. ε_L ve ε_{ML} sırasıyla ligandın ve kompleksin molar absorpsivitesidir.

Eşitlik 1.16 ve 1.17'nin yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik 1.18 elde edilir:

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_L - \varepsilon_{ML}} (K^{-1} [M]^{-1} + 1) \quad (1.18)$$

$$\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_L - \varepsilon_{ML}} = n \quad \text{denilirse;}$$

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = nK^{-1}[M]^{-1} + n \quad (1.19)$$

$$nK^{-1} = m \quad \text{denilirse;}$$

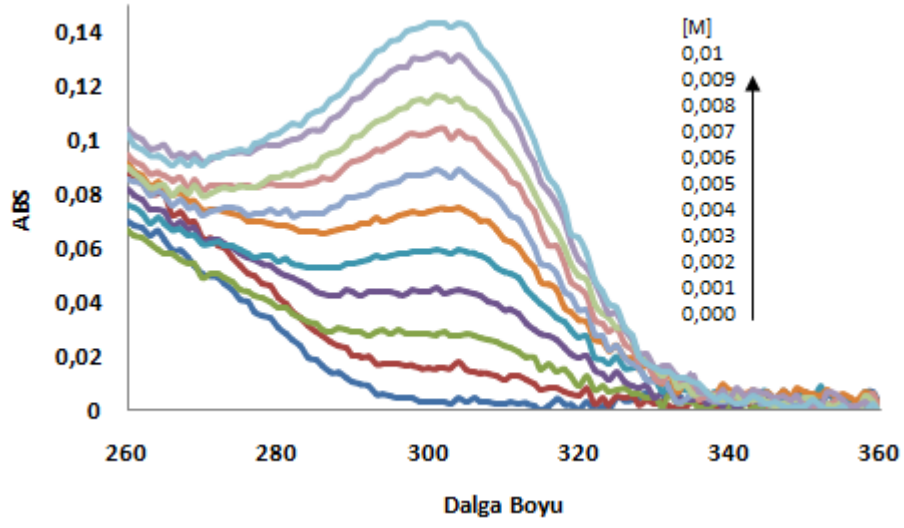
$$\frac{A_0}{A_0 - A} = m[M]^{-1} + n \quad (1.20)$$

Buradan $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği $y=mx+n$ doğru denkleminde ifade edilebilir. Böylece denklemin kesim noktasının (n) eğime (m) oranı karalılık sabitini verir [38].

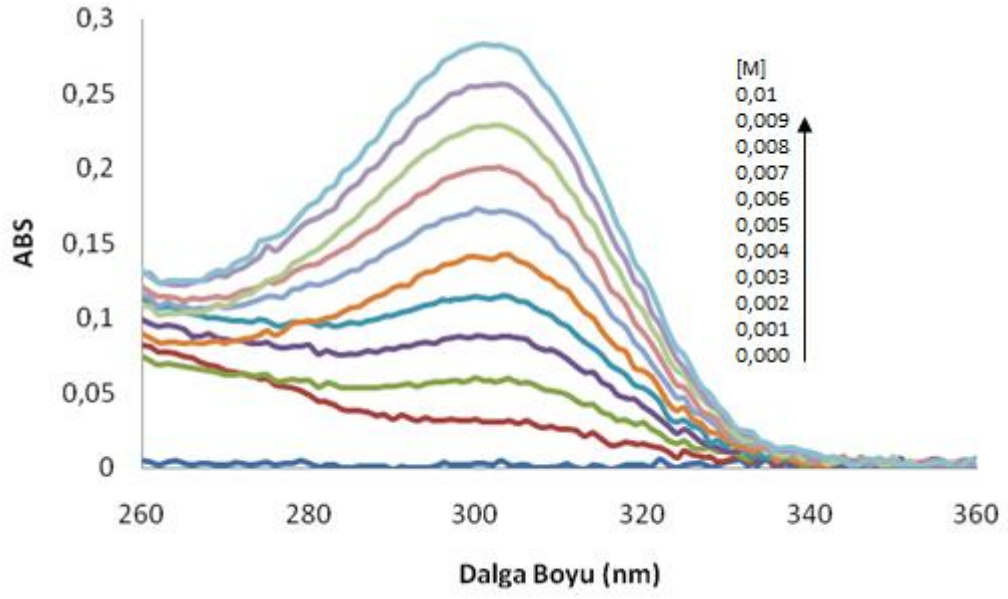
3. BULGULAR

3.1. Spektrofotometrik Ölçüm ve Grafikler

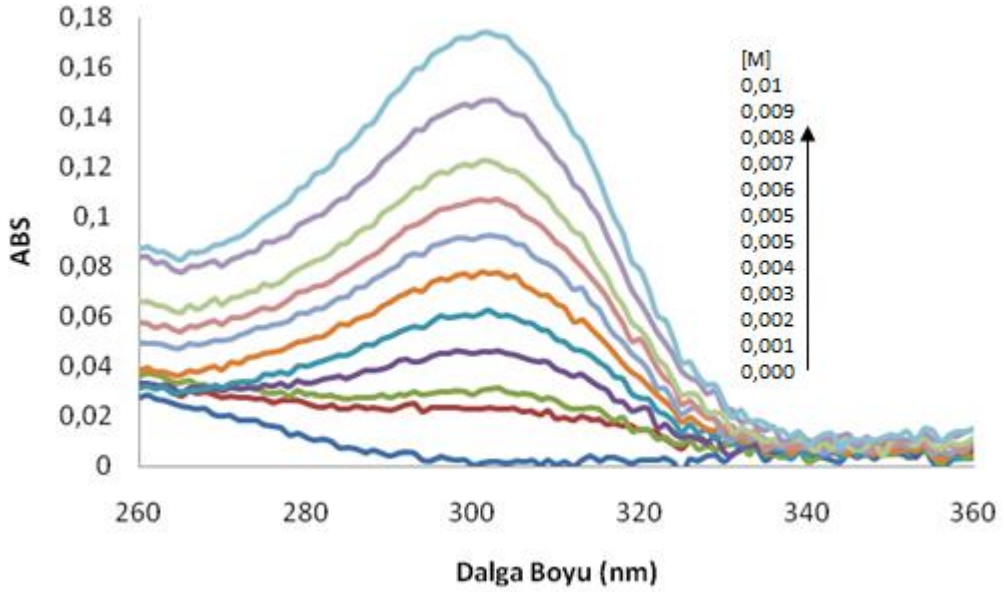
3.1.1. Ligand (1) İçin Metot 1'e Göre Sulu Ortamda Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri



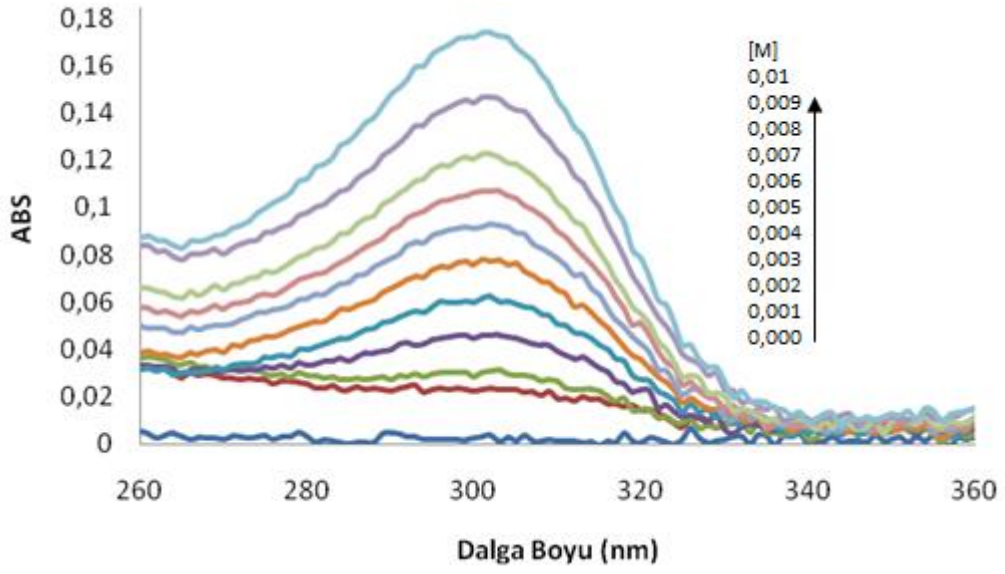
Şekil 14. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cd²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), [Cd²⁺]: 1x10⁻³-1x10⁻² M



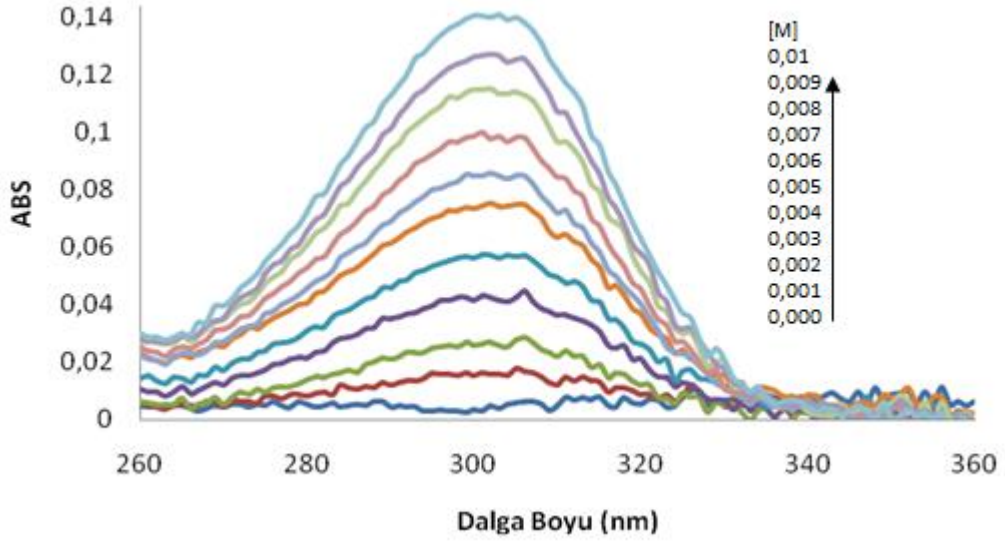
Şekil 15. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), $[\text{Co}^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M



Şekil 16. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), $[\text{Cu}^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M

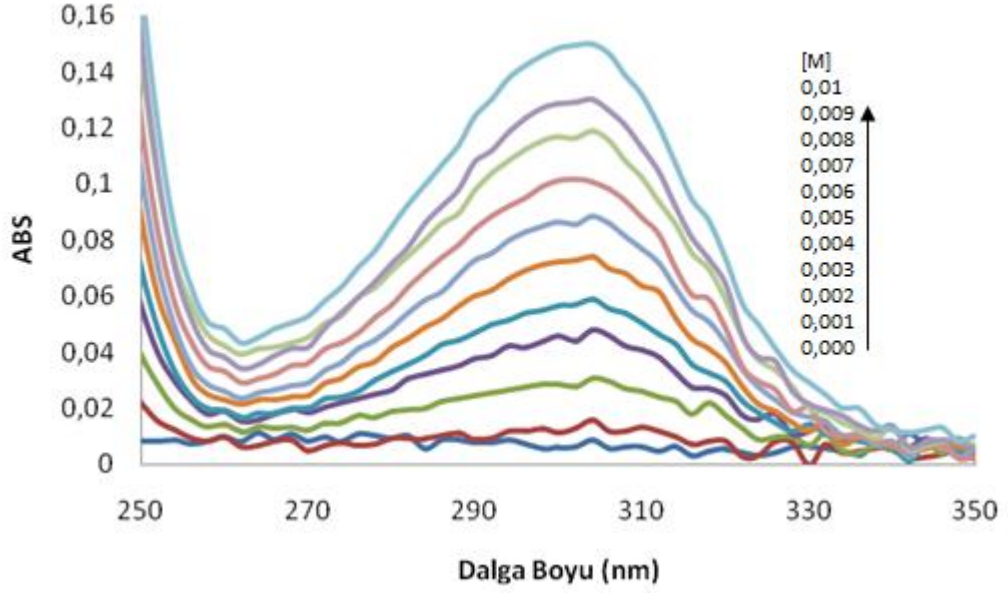


Şekil 17. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), $[\text{Ni}^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M

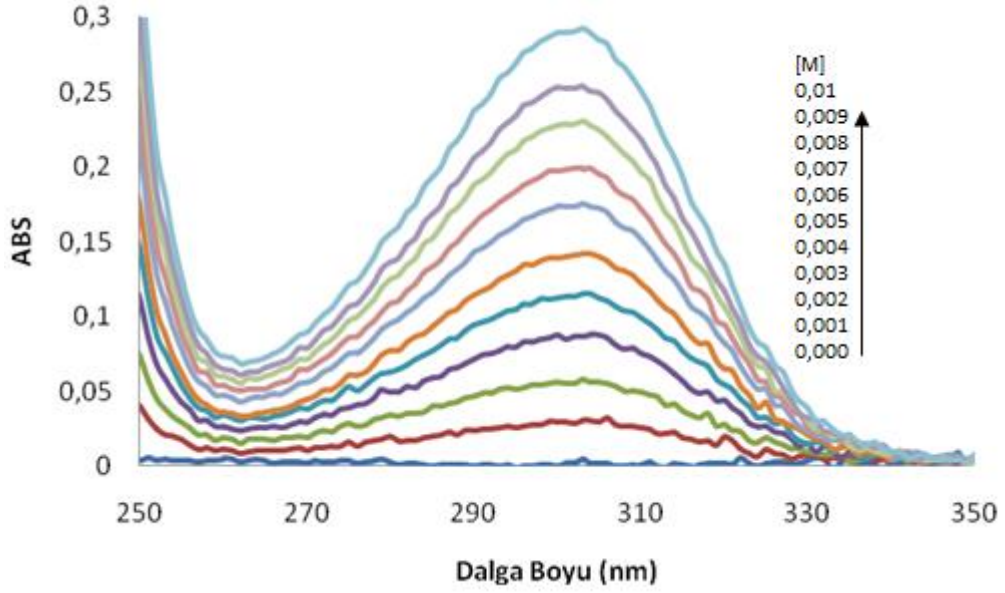


Şekil 18. 260-360 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: Katı (doygun), $[\text{Pb}^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M

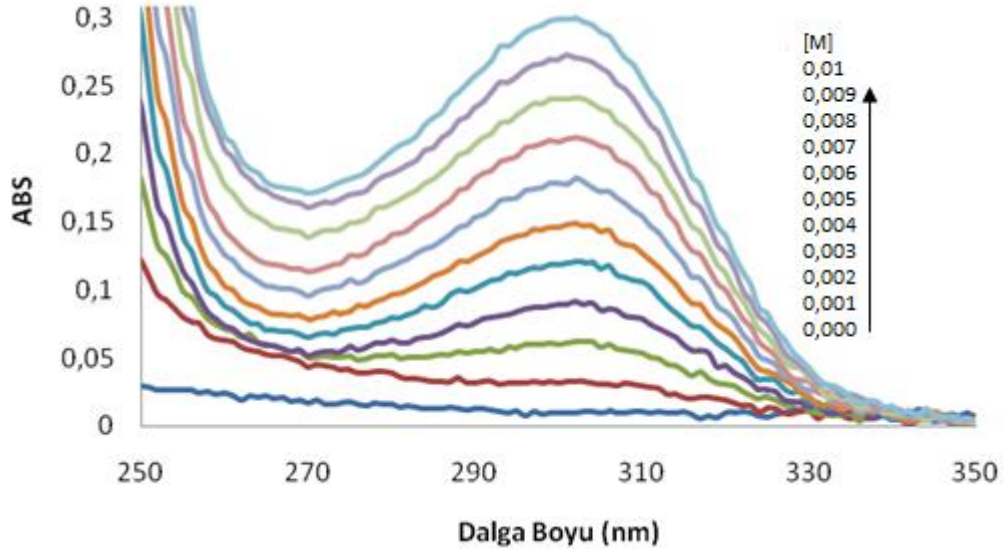
3.1.2. Ligand (2) ile Metot 1'e Göre Sulu Ortamda Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri



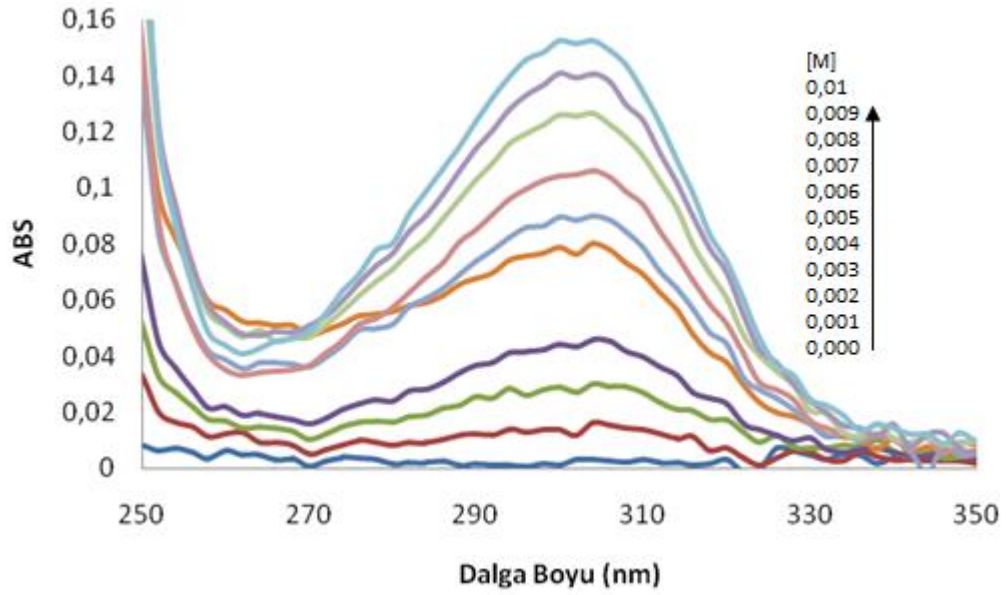
Şekil 19. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cd^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), $[\text{Cd}^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M



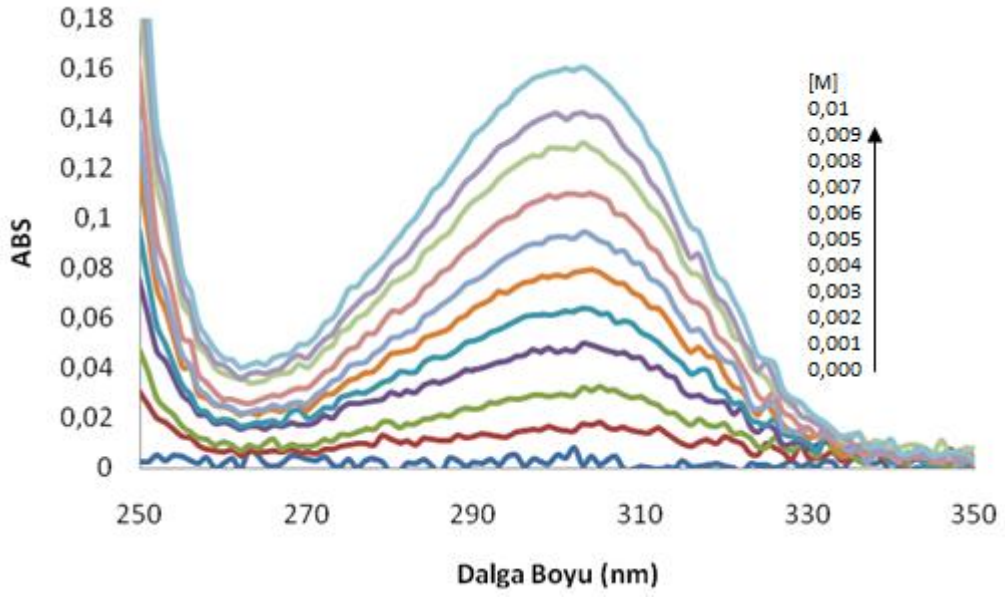
Şekil 20. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), $[\text{Co}^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M



Şekil 21. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), $[\text{Cu}^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M

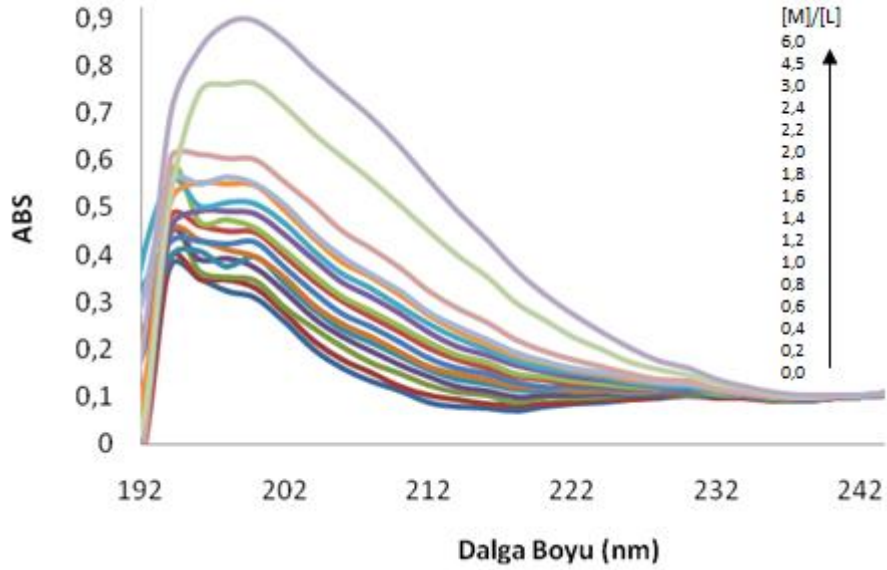


Şekil 22. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doygun), $[\text{Ni}^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M

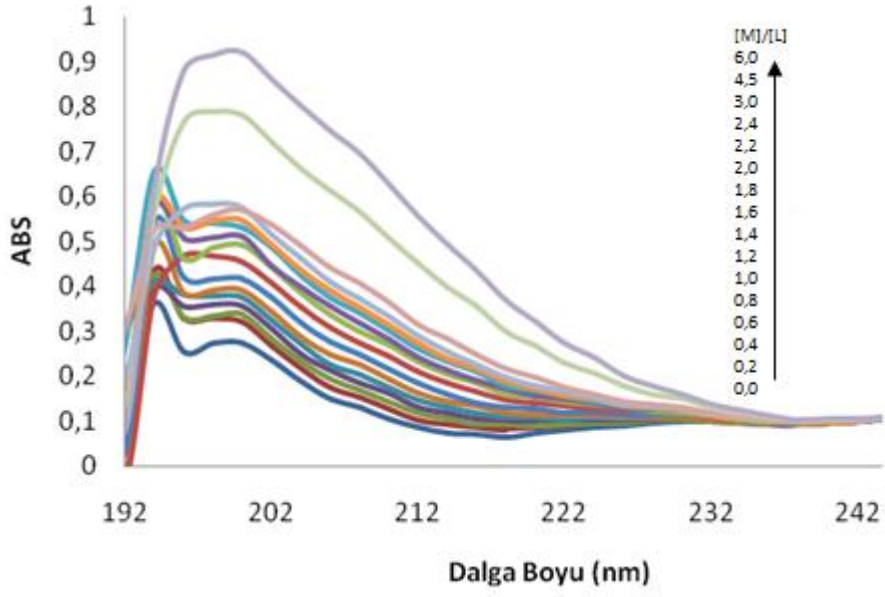


Şekil 23. 250-350 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: Katı (doğun), $[Pb^{2+}]$: 1×10^{-3} - 1×10^{-2} M

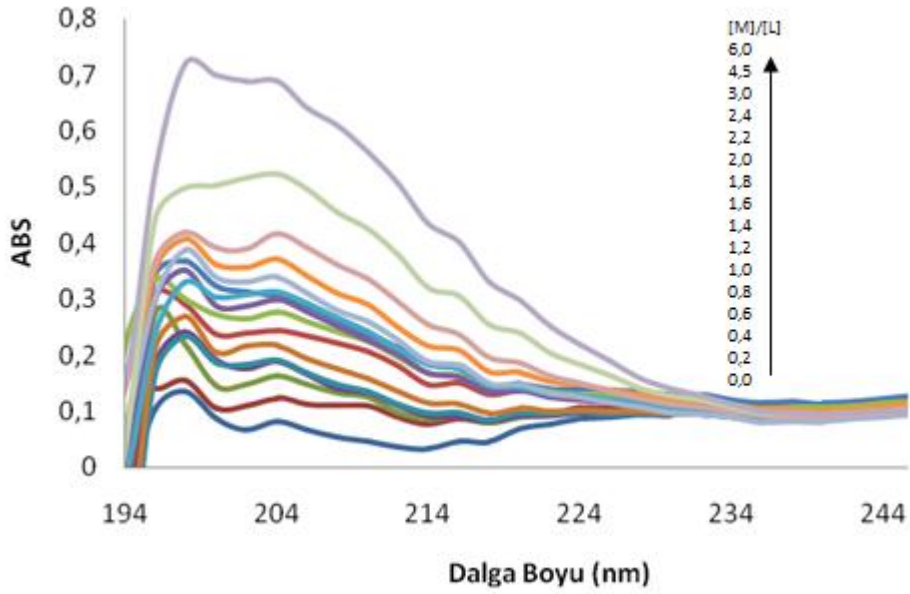
3.1.3. Ligand (1) ile Metot 2'ye Göre Metanol-Su Ortamında Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri



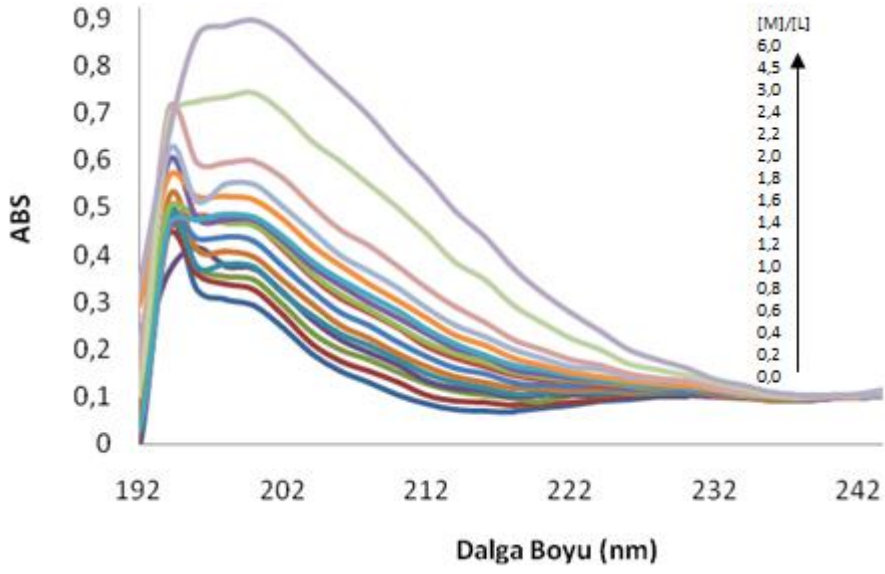
Şekil 24. 190-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cd^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5×10^{-6} M, $[Cd^{2+}]$: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M



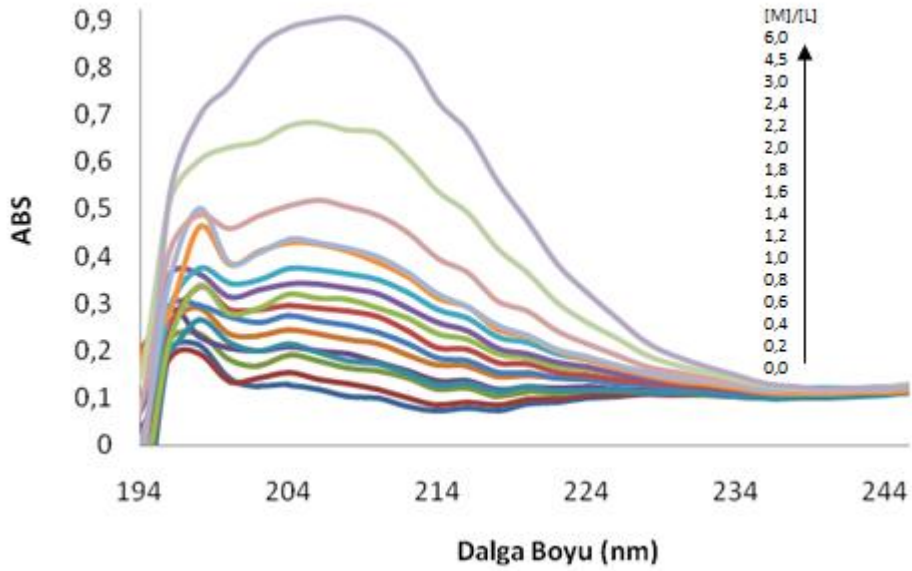
Şekil 25. 192-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5×10^{-6} M, $[\text{Co}^{2+}]$: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M



Şekil 26. 194-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5×10^{-6} M, $[\text{Cu}^{2+}]$: 1×10^{-5} - 3×10^{-5} M

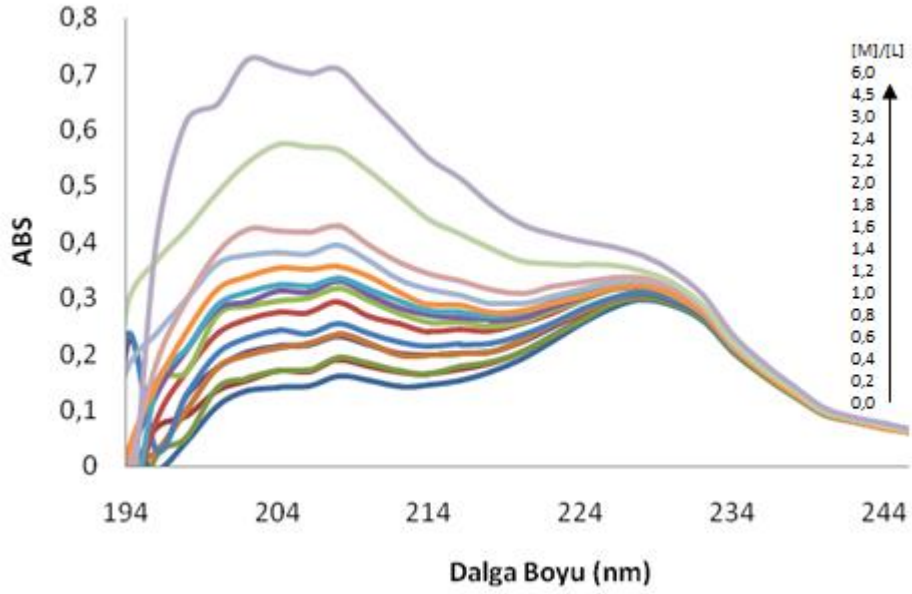


Şekil 27. 190-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5×10^{-6} M, $[\text{Ni}^{2+}]$: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M

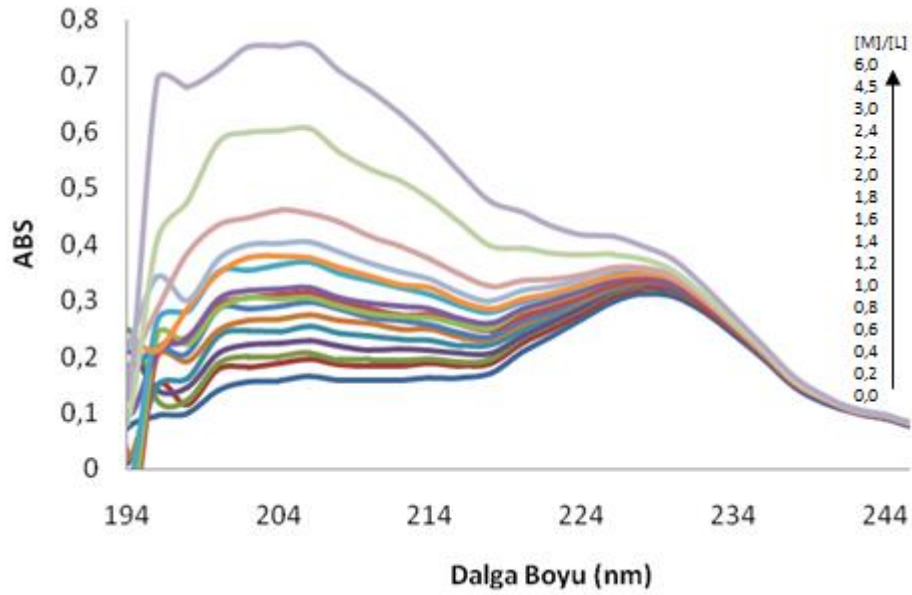


Şekil 28. 194-250 nm arasındaki Ligand (1)'in absorpsiyonu üzerine değişen Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (1)]: 5×10^{-6} M, $[\text{Pb}^{2+}]$: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M

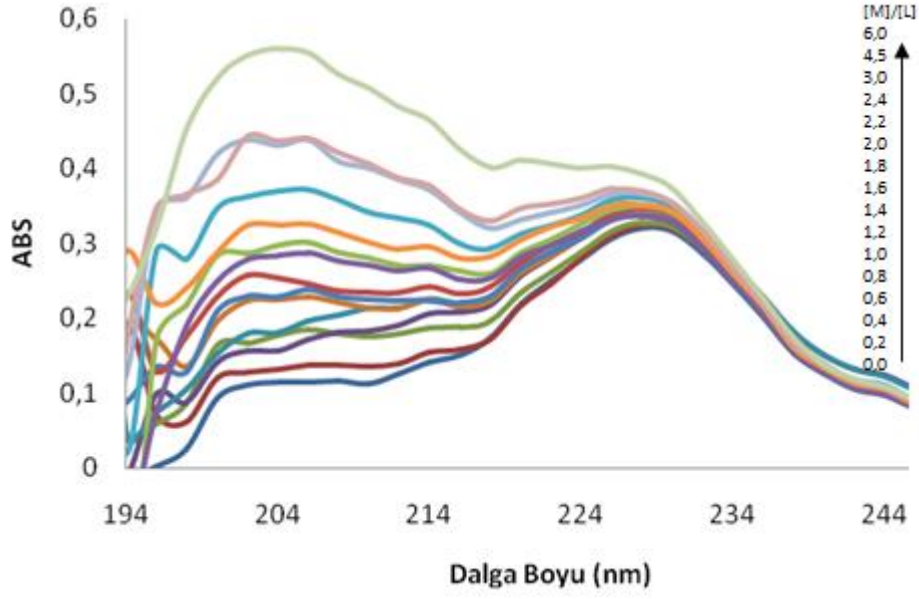
3.1.4. Ligand (2) ile Metot 2'ye göre Metanol-Su Ortamında Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri



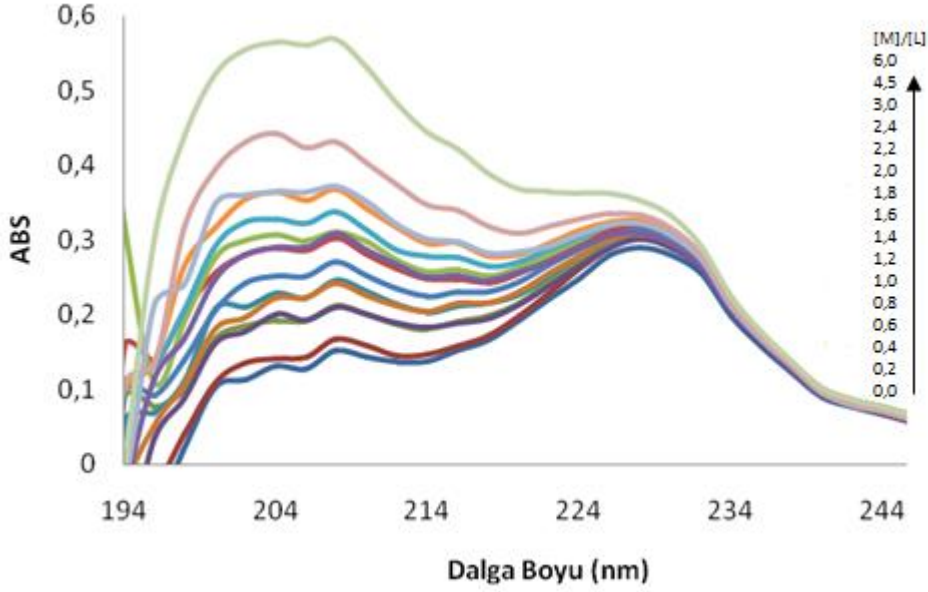
Şekil 29. 194-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cd^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, [Cd^{2+}]: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M



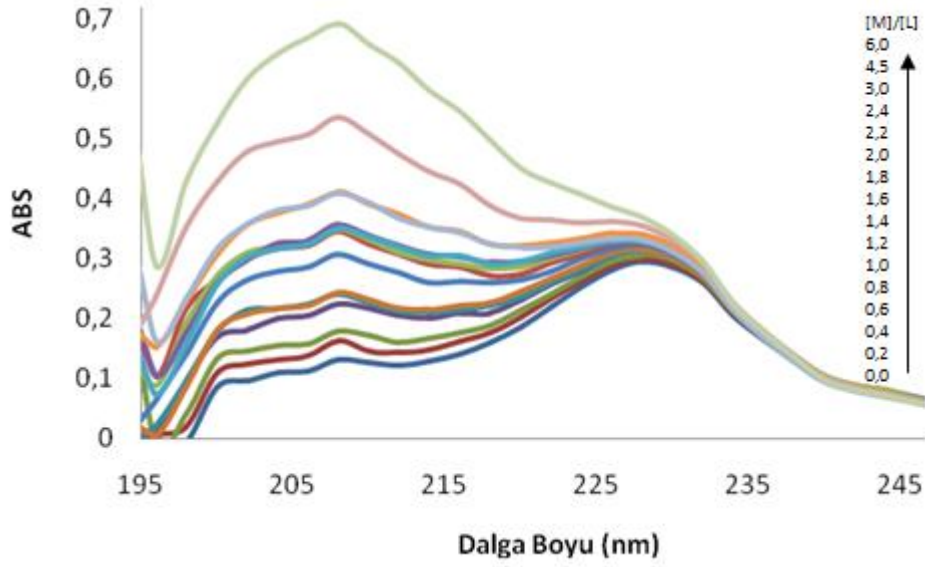
Şekil 30. 192-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, [Co^{2+}]: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M



Şekil 31. 194-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, [Cu^{2+}]: 1×10^{-5} - 3×10^{-5} M

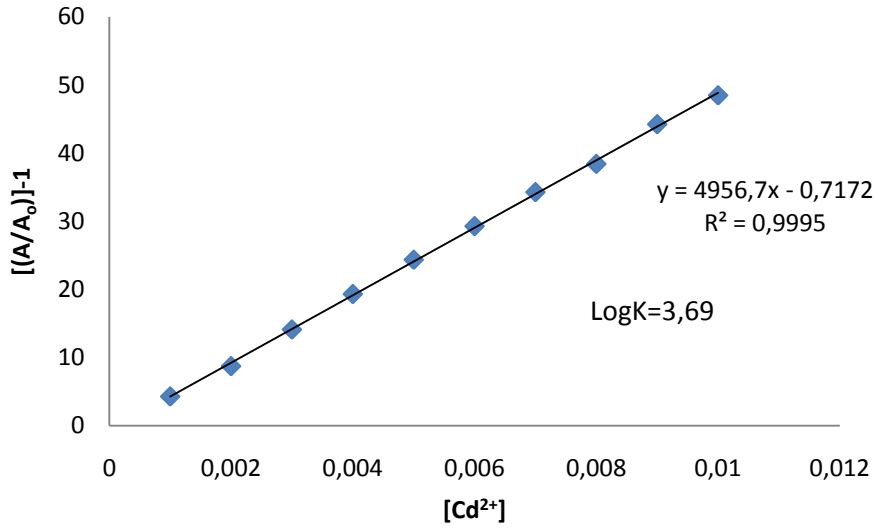


Şekil 32. 190-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, [Ni^{2+}]: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M

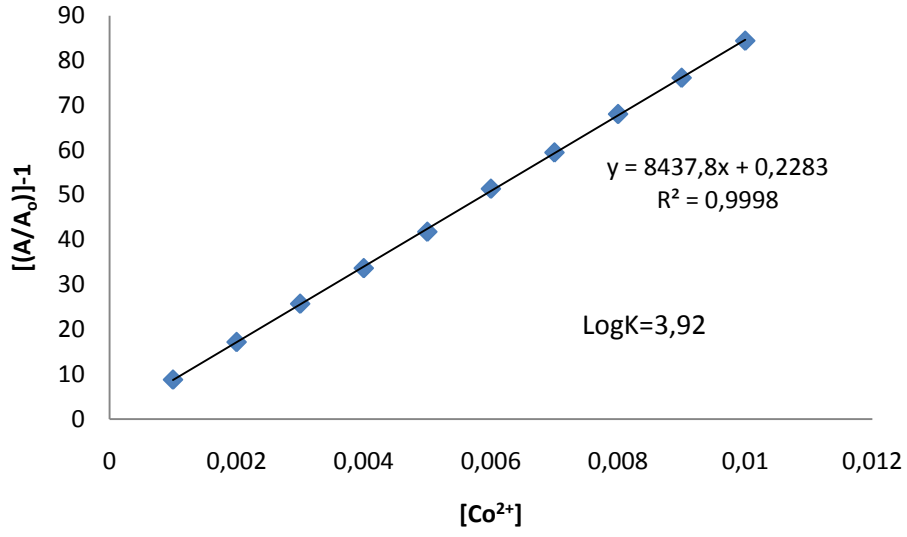


Şekil 33. 194-250 nm arasındaki Ligand (2)'in absorpsiyonu üzerine değişen Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (2)]: 5×10^{-6} M, $[Pb^{2+}]$: 1×10^{-6} - 3×10^{-5} M

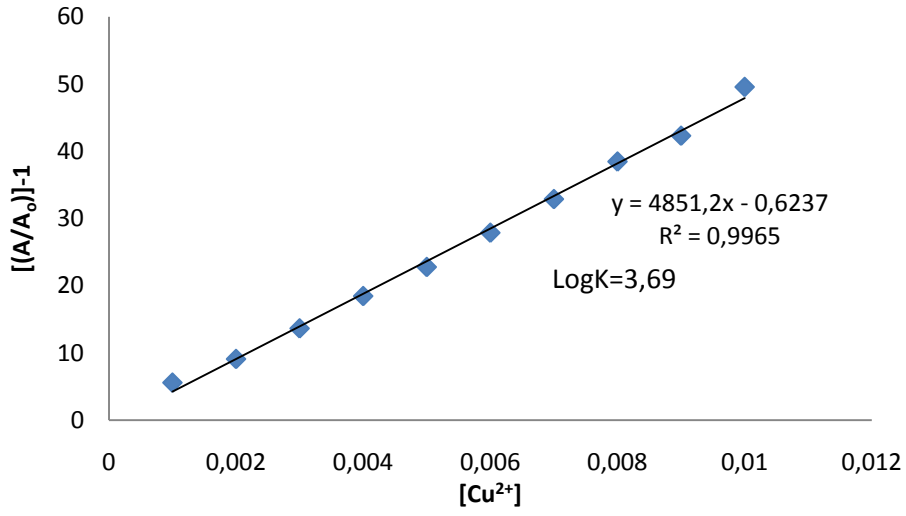
3.1.5. Metot 1'e Göre Sulu Ortamda Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini



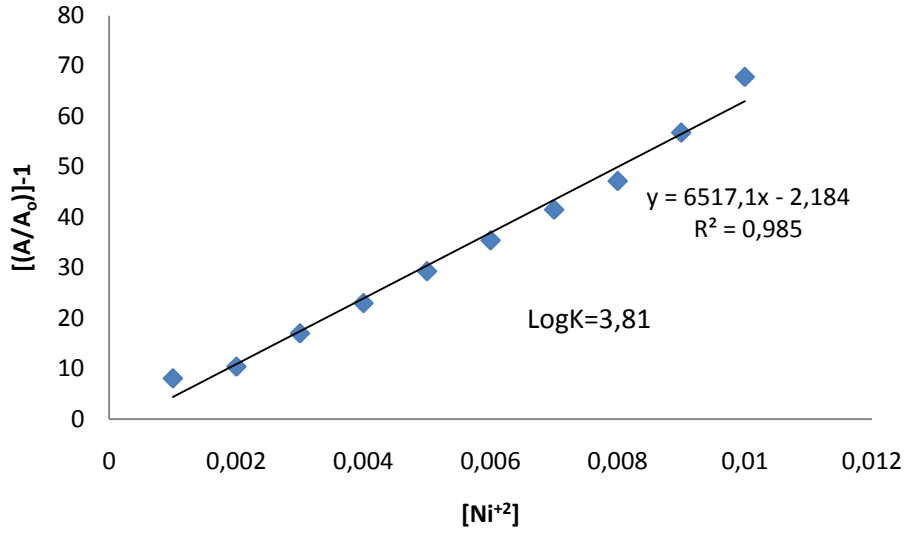
Şekil 34. Ligand (1) için 300 nm'de Cd^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi



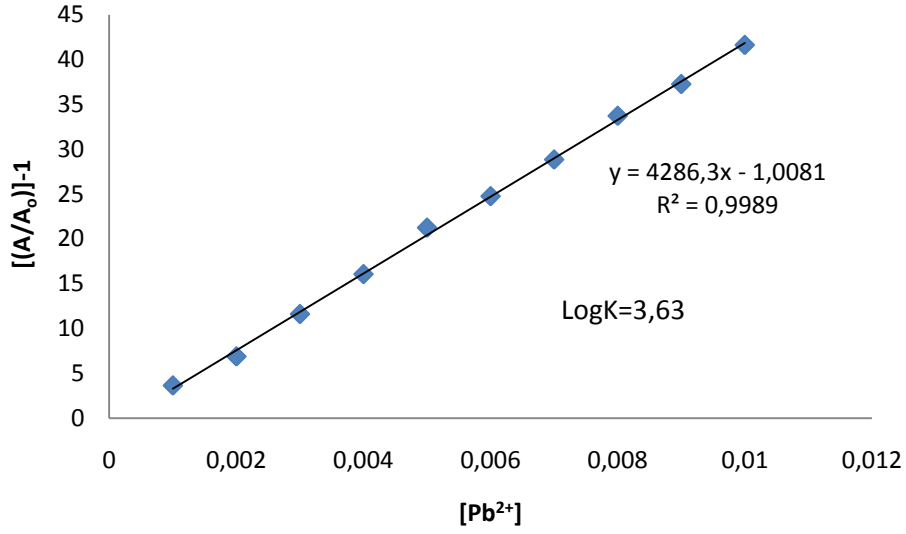
Şekil 35. Ligand (1) için 300 nm'de Co^{2+} konsantrasyonuna karşı $[A/A_0]-1$ 'in değişimi



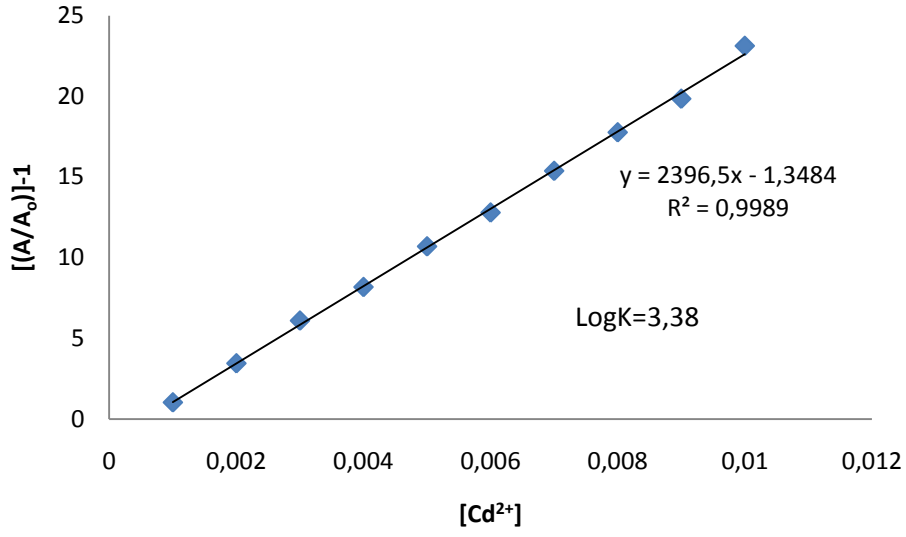
Şekil 36. Ligand (1) için 300 nm'de Cu^{2+} konsantrasyonuna karşı $[A/A_0]-1$ 'in değişimi



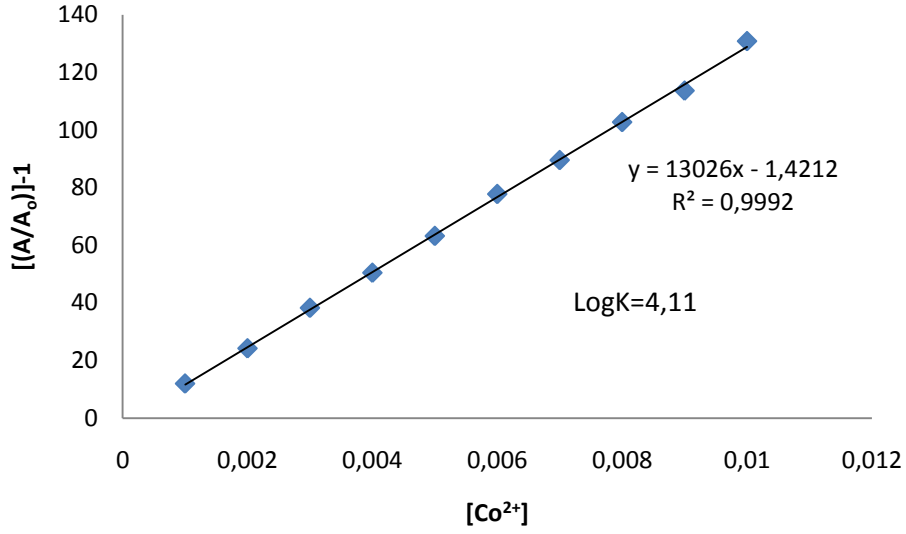
Şekil 37. Ligand (1) için 300 nm'de Ni^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi



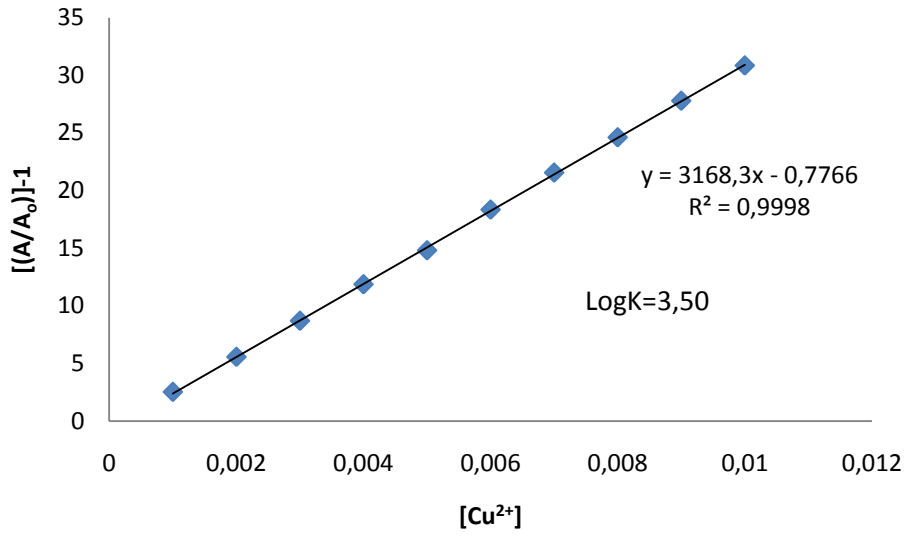
Şekil 38. Ligand (1) için 300 nm'de Pb^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi



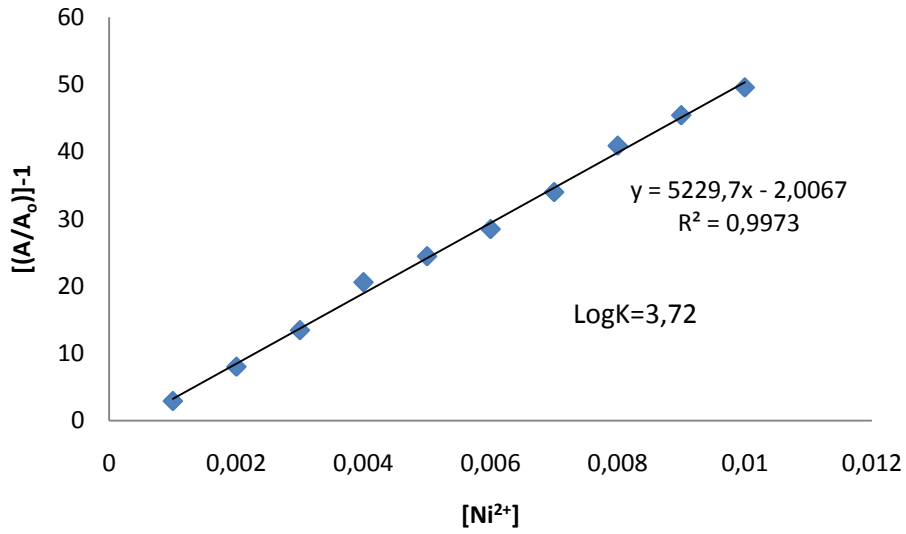
Şekil 39. Ligand (2) için 302 nm'de Cd^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi



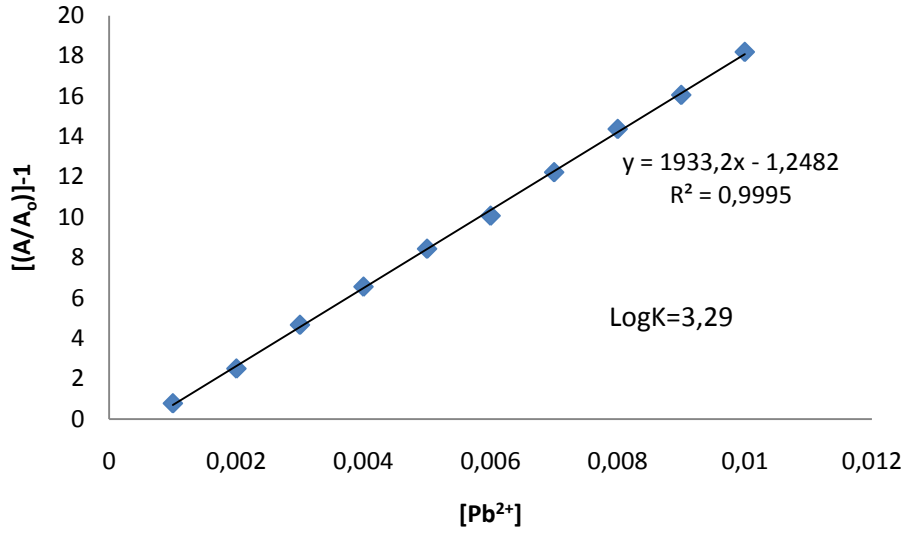
Şekil 40. Ligand (2) için 302 nm'de Co^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi



Şekil 41. Ligand (2) için 302 nm'de Cu^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi

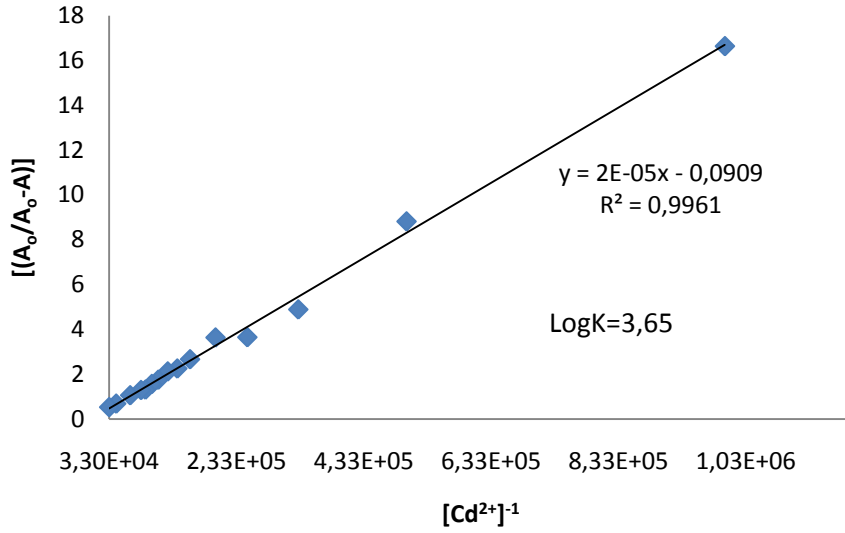


Şekil 42. Ligand (2) için 302 nm'de Ni^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ 'in değişimi

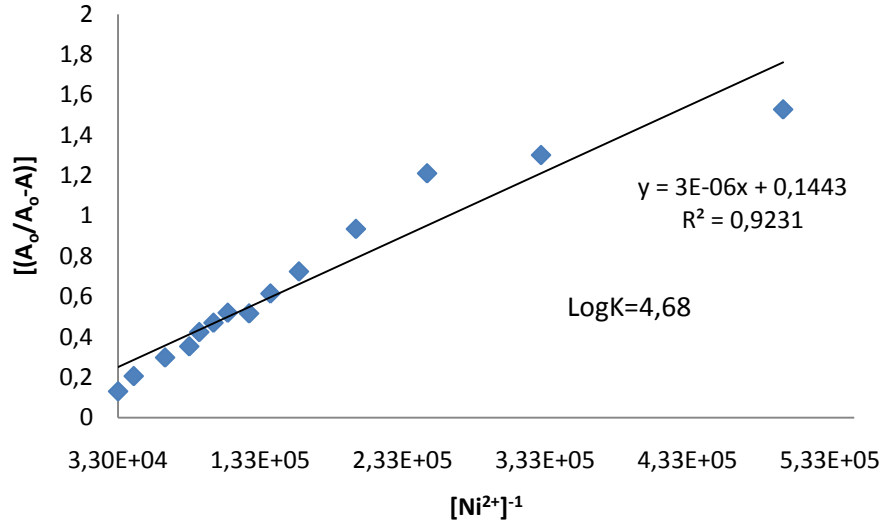


Şekil 43. Ligand (2) için 302 nm’de Pb^{2+} konsantrasyonuna karşı $[(A/A_0)]^{-1}$ ’in değişimi

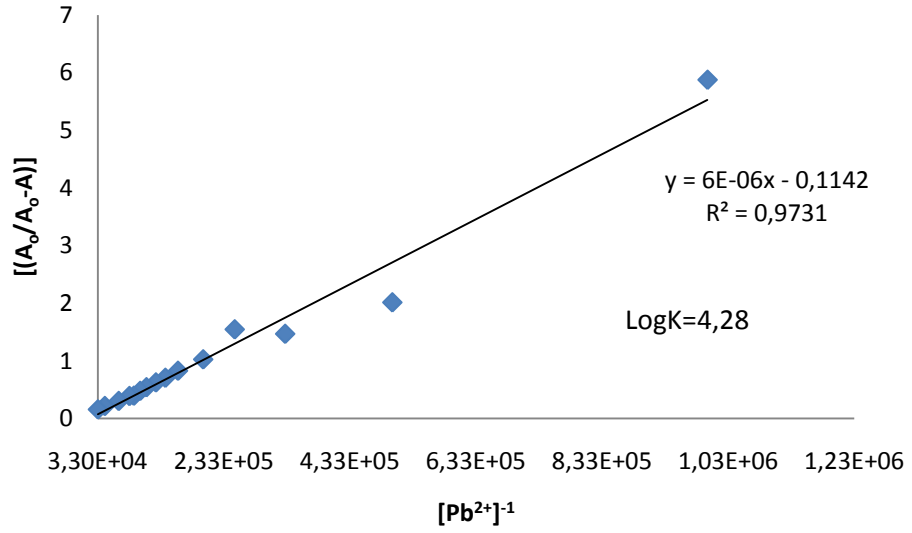
3.1.6. Metot 2’ye Göre Metanol-Su Ortamında Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini



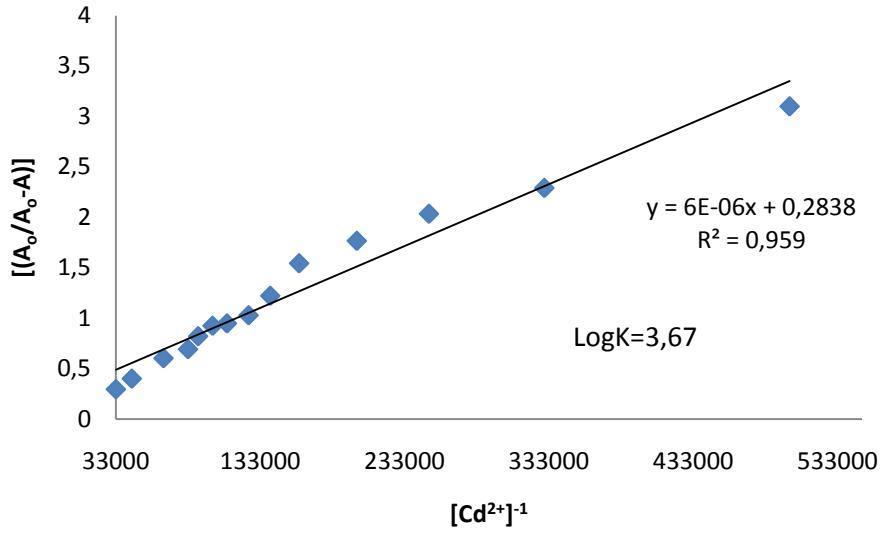
Şekil 44. Ligand (1) için 200 nm’de $[Cd^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ ’nın değişimi



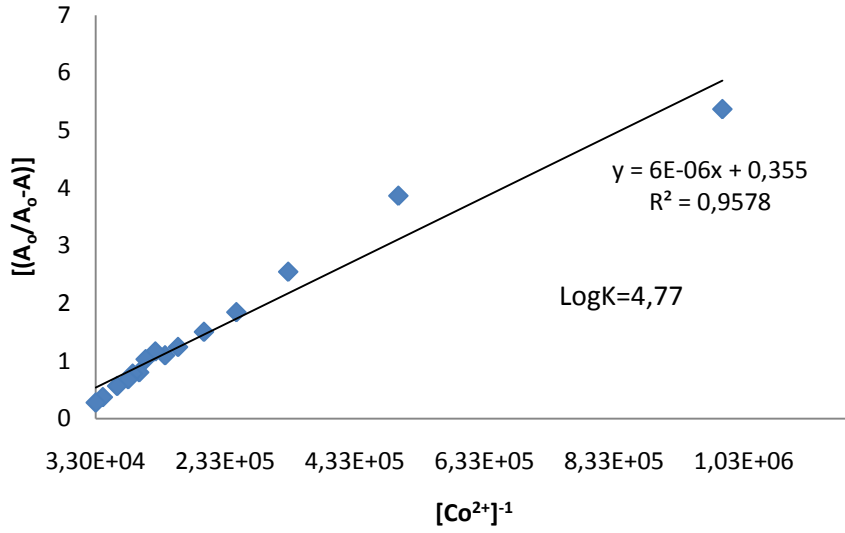
Şekil 47. Ligand (1) için 204 nm'de $[\text{Ni}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ 'nın değişimi



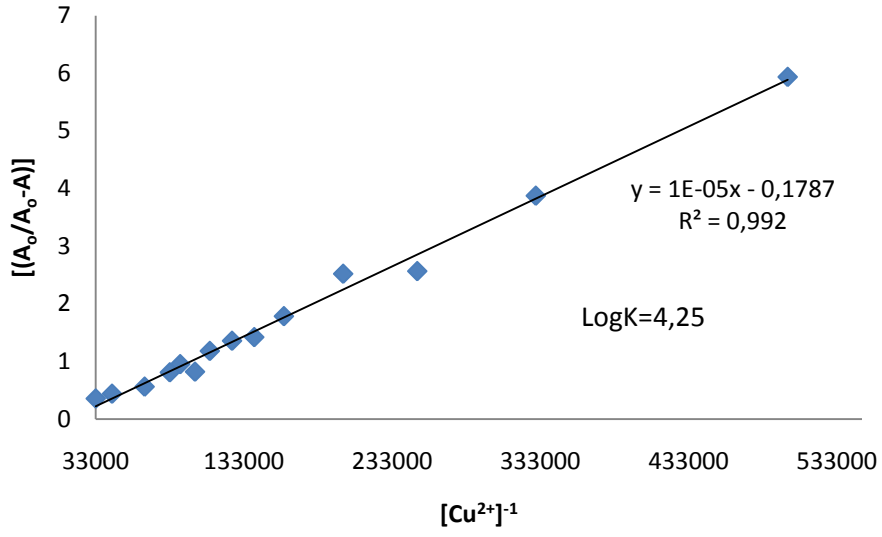
Şekil 48. Ligand (1) için 204 nm'de $[\text{Pb}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ 'nın değişimi



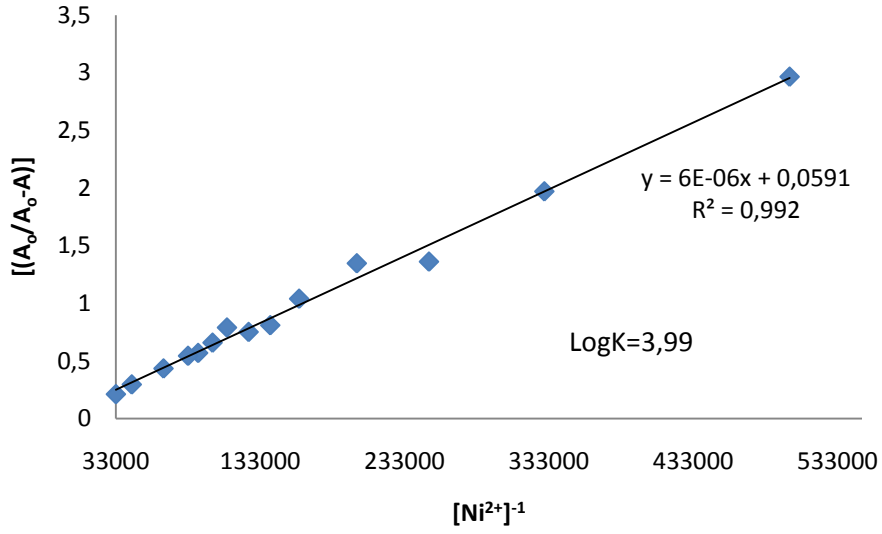
Şekil 49. Ligand (2) için 206 nm'de $[Cd^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ 'nın değişimi



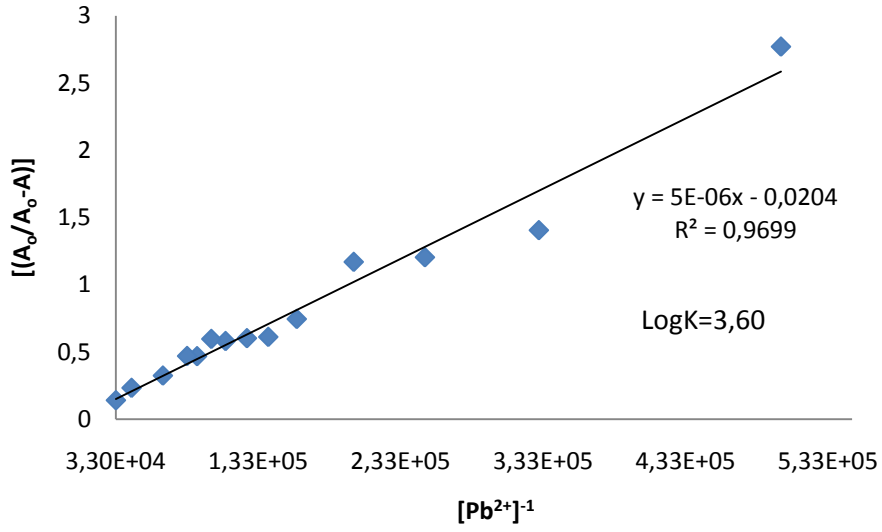
Şekil 50. Ligand (2) için 206 nm'de $[Co^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ 'nın değişimi



Şekil 51. Ligand (2) için 206 nm'de $[\text{Cu}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ 'nın değişimi

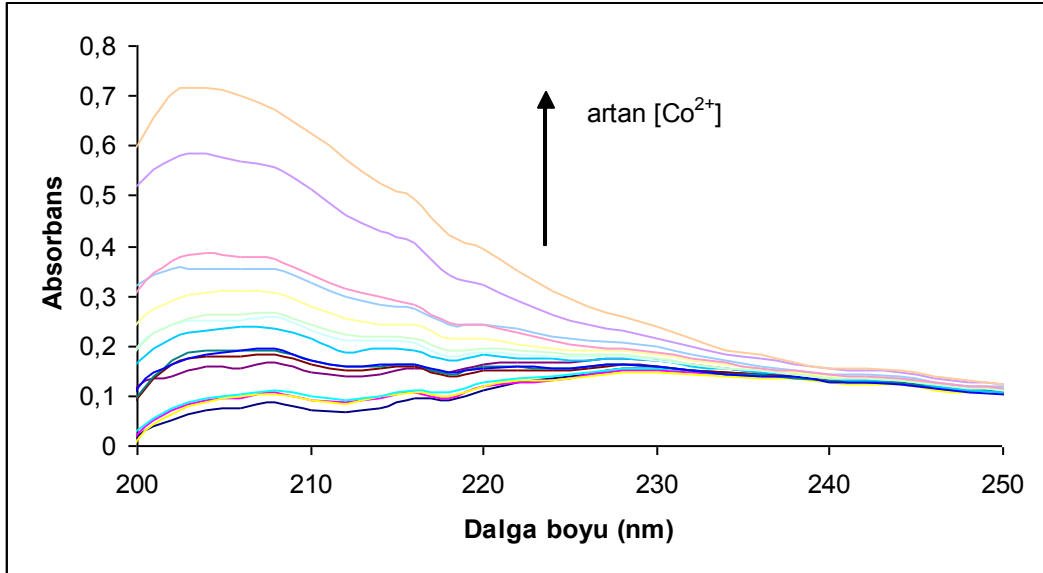


Şekil 52. Ligand (2) için 206 nm'de $[\text{Ni}^{2+}]^{-1}$, ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ 'nın değişimi

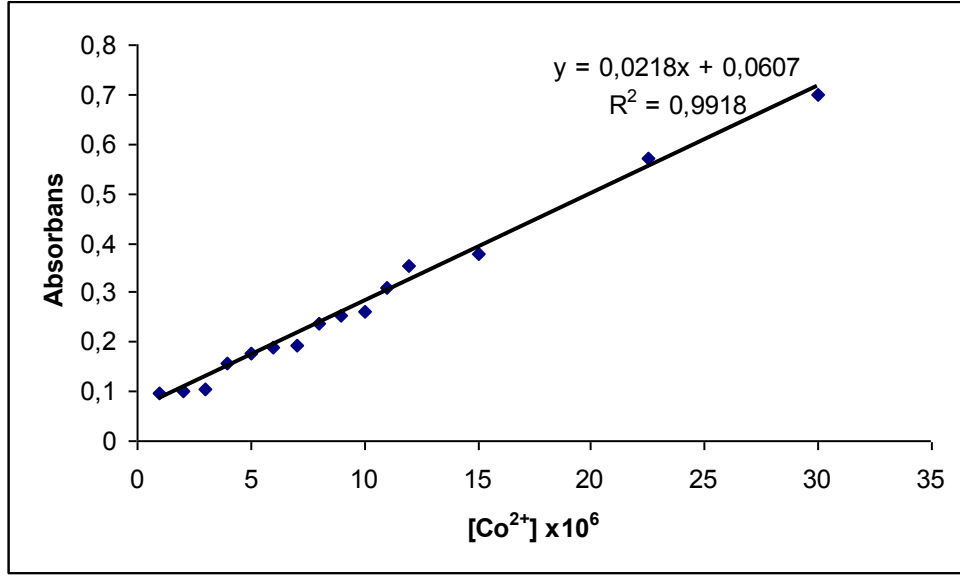


Şekil 53. Ligand (2) için 206 nm'de $[Pb^{2+}]^{-1}$ ye karşı $[(A_0/A_0-A)]$ 'nın değişimi

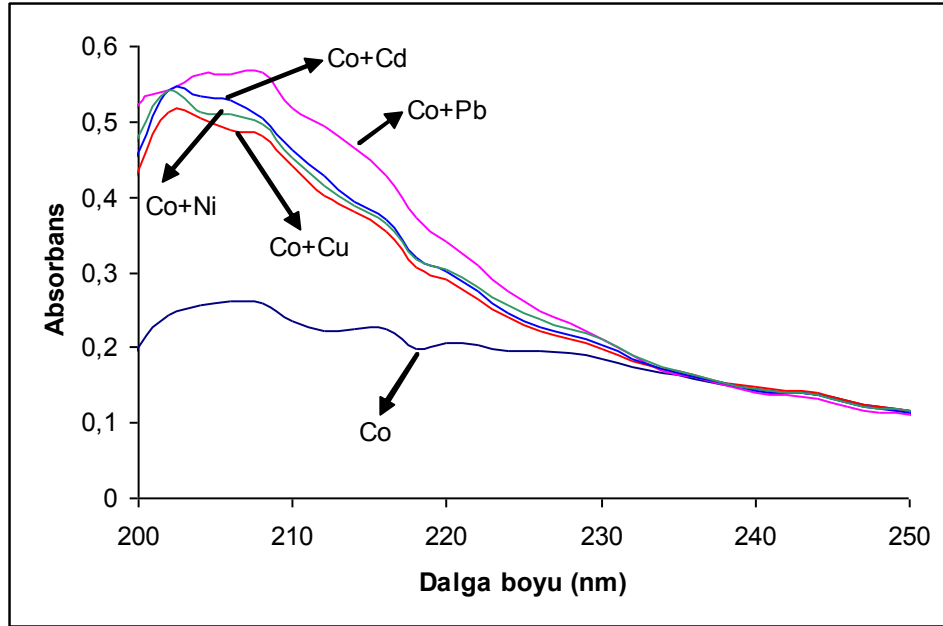
3.1.7. Metot 2'ye Göre Metanol-Su Ortamında Spektrofotometrik Ölçümler İle Co(II)'ın Ligand (2) Üzerine Etkisinin İncelenmesi



Şekil 54. Artan Co^{2+} konsantrasyonu ile Ligand (2)'nin absorpsiyon spektrumundaki değişimi. $[Ligand\ 2]=5 \times 10^{-6}\ M$, $[Co^{2+}]=1 \times 10^{-6}\ M - 3 \times 10^{-5}\ M$. Çözücü: Metanol/su(1/1).



Şekil 55. Ligand (2) ile Co^{2+} için kalibrasyon grafiği. $[\text{Ligand } 2]=5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Co}^{2+}]=1 \times 10^{-6} \text{ M} - 3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Çözücü: Metanol/su(1/1). Dalga boyu=206 nm.



Şekil 56. Co^{2+} yanında yabancı iyonların mevcudiyetinin Ligand (2)'nin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi. $[\text{Ligand } 2]=5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Co}^{2+}]=1 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{Yabancı iyon}]=1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Tablo 1. Ligand (1)'in sulu ortamda belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kararlılık sabitleri

Katyon	Kararlılık sabiti
	(Log K)
Cd^{2+}	$3,69 \pm 0,06$
Co^{2+}	$3,92 \pm 0,08$
Cu^{2+}	$3,69 \pm 0,11$
Ni^{2+}	$3,81 \pm 0,07$
Pb^{2+}	$3,63 \pm 0,09$

Tablo 2. Ligand (2)'in sulu ortamda belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kararlılık sabitleri

Katyon	Kararlılık sabiti
	(Log K)
Cd^{2+}	$3,38 \pm 0,09$
Co^{2+}	$4,11 \pm 0,10$
Cu^{2+}	$3,50 \pm 0,04$
Ni^{2+}	$3,72 \pm 0,05$
Pb^{2+}	$3,29 \pm 0,04$

Tablo 3. Ligand (1)'in metanol-su ortamında belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kararlılık sabitleri

Kasyon	Kararlılık sabiti
	(Log K)
Cd^{2+}	$3,65 \pm 0,05$
Co^{2+}	$4,50 \pm 0,07$
Cu^{2+}	$4,06 \pm 0,06$
Ni^{2+}	$4,68 \pm 0,05$
Pb^{2+}	$4,28 \pm 0,1$

Tablo 4. Ligand (2)'in metanol-su ortamında belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kararlılık sabitleri

Kasyon	Kararlılık sabiti
	(Log K)
Cd^{2+}	$3,67 \pm 0,09$
Co^{2+}	$4,77 \pm 0,05$
Cu^{2+}	$4,25 \pm 0,08$
Ni^{2+}	$3,99 \pm 0,05$
Pb^{2+}	$3,60 \pm 0,06$

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, triazol halkası içeren Ligand (1) olarak kodlanan 4-[[3,5 difenil-4H-1,2,4-triazol-4-il)amino]metil}fenol ve Ligand (2) olarak kodlanan 1-[[3-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-4-il)amino]metil}-2-naftol bileşiklerinin bazı geçiş metalleriyle elde edilen komplekslerinin kompleks kararlılık sabitleri spektrofotometrik yöntemle hesaplanmıştır. Kompleks kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında iki farklı metot kullanılmıştır. Bunlar Buschmann yöntemi (Metot 1) ve Valeur yöntemi (Metot 2)' dir. Ligand (1) ve Ligand (2)'nin Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} metalleriyle olan komplekslerinin kararlılık sabitleri nötr ortamda hesaplanmıştır.

Buschman yöntemi (Metot 1) çözünürlüğü az olan ligandlar için uygundur. Triazol bileşiklerininin suda çok az çözünmelerinden yola çıkarak çalışmanın ilk bölümünde Ligand (1) ve Ligand (2) bileşiklerinin metal katyonlarıyla olan kompleks kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında Metot (1) kullanılmıştır. Bu metodun esası ligandların çözelti ortamına direk eklenmesine dayanır. İlk olarak 10^{-2} M konsantrasyonda hazırlanan metal katyon çözeltilerinden alınan belli kısımlara ligandtan çok az miktarda eklenip ve son hacimler 10 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiler üç gün boyunca mekanik çalkalayıcıda çalkalanmaya bırakıldı. Bu esnada eklenen ligandların ortamda çözülüp çözülmediği kontrol edilip, eğer bir çözünme olmuşsa çözeltilere tekrar ligandlardan ekleme yapıldı. Üç gün bekleme süresi sonrasında çözeltilerin her biri 0,45 mikronluk filtrelerden geçirilerek spektrofotometre cihazında absorbanları ölçüldü. Elde edilen verilerle $[(A/A_0)]-1$ oranının metal konsantrasyonlarına karşı grafiği çizilerek denklemi $y=mx+n$ olan doğrusal bir grafik elde edildi. Hesaplamalar sonucunda doğrunun eğimi olan "m" kompleksin kararlılık sabiti olan K değerini vermiştir.

Sulu ortamda Metot (1)' e göre yapılan spektrofotometrik ölçümlerde Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} katyonlarınınin ligand (1)' in absorpsiyon grafiği üzerindeki etkileri Şekil 14-18' de gösterilmiştir. Ligand (1) için maksimum absorbanın olduğu dalga boyu 300 nm'dir. Bu dalga boyundaki absorban değişimlerinden faydalanılarak kompleks kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

Tablo 1’den görüldüğü gibi Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonları Ligand (1) ile aynı kararlılıkta kompleksler oluşturmuştur. Log K değeri bu katyonlar için 3.69’dur. Pb^{2+} iyonu da bu komplekslerin kararlılığına yakın kararlılığa sahip kompleks oluşturmaktadır. Pb^{2+} için log K değeri 3.63’tür. Bu sonuçlar ’ın bahsedilen üç metal katyonuna karşı hemen hemen aynı afiniteyi gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ni^{2+} ise log K=3.81 ile daha kararlı kompleks oluşturmaktadır. İncelenen metal katyonları arasında en kararlı kompleksi Tablo 1’ den de görüldüğü gibi Co^{2+} iyonu oluşturmuştur. Bu durumda kararlılık sabiti log K=3,92’dir. Sonuç olarak Ligand (1) ile sulu ortamda hesaplanan kompleks kararlılık sırası $Co^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} = Cu^{2+} > Pb^{2+}$ şeklindedir.

Sulu ortamda Ligand (2) bileşiğinin absorpsiyon spektrumu üzerine metal katyonlarının etkileri şekil 19-23’de gösterilmiştir. Ligand (2) için maksimum absorbans 302 nm’de olup ilgili metaller ile olan kompleks kararlılık sabitleri bu dalga boyunda hesaplanmıştır. Sonuçlar log K değerleri olarak Tablo 2’ de gösterilmiştir. En kararlı kompleksin log K= 4,11 değeriyle Co^{2+} metaline ait olduğu gözlenmiştir. Ligand (2) ile sulu ortamda hesaplanan kompleks kararlılık sırası $Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ şeklindedir. Ligand (2) için Cu^{2+} ve Cd^{2+} hariç diğer katyonlara ait kararlılık sıralamasının Ligand (1)’inkilerle aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuç triazol bileşiği üzerindeki substitusyonun kompleks kararlılık sabitleri üzerinde Cu^{2+} ve Cd^{2+} hariç diğer metal katyonları için etkili olmadığını gösterir.

Çalışmanın ikinci bölümünde bileşiklerinin Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonlarıyla olan kompleks kararlılık sabitleri metanol-su karışımında Valeur’un yöntemi (Metot 2)’ ne göre spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu yöntemde sabit ligand konsantrasyonu ve artan metal konsantrasyonuna sahip metal-ligand çözeltilerinin absorbansları ölçülmüştür. Bu absorbans değerleri kullanılarak $[(A_o/A_o-A)]$ oranının $[M]^{-1}$ ’e karşı grafiğe geçirilmiş ve denklemi $y = mx+n$ olan doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun kesim noktası olan “n” değerinin doğrunun eğimi olan “m” değerine oranı komplekslerin kararlılık sabitlerini vermiştir. Ligand (1) ve ligand (2) bileşiklerinin metanolde $1,00 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda çözeltileri hazırlanmıştır. Elde edilen bu çözeltiler $1,00 \times 10^{-4}$ M metal katyonlarının uygun miktarlarıyla titre edilmiştir. Bu deneylerle ilgili grafikler Şekil 44-53 arasında verilmiştir.

Ligand (1) bileşiğinin absorpsiyon spektrumu üzerine artan metal konsantrasyonun etkisi Şekil 24-28’ de verilmiştir. 200 ile 230 nm arasında bütün metal katyonlarının artan konsantrasyonları ile Ligand (1)’in absorbanslarında düzenli artmalar görülmüştür. Tablo

3'den görüldüğü gibi kararlılık sabiti en yüksek olan kompleks Ni^{2+} olup kompleks kararlılık sabiti 4,68'dir. Kararlılığı en düşük olan kompleks ise $\log K=3,65$ ile Cd^{2+} iyonuna aittir. Ligand (1) ile metanol-su ortamında hesaplanan kompleks kararlılık sırası $Ni^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. Bu sıralama aynı ligandın sulu ortamda elde edilen kararlılık sabitleri sıralamasından tamamen farklıdır. Bu da metanolün kompleks kararlılığı üzerinde farklandırıcı etkisi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte Tablo 1 ve Tablo 3 karşılaştırıldığında Cd^{2+} hariç diğer metal katyonlarının kompleks kararlılıklarında önemli değişimler görülür. Cd^{2+} 'nin sulu ortamdaki kararlılık sabiti 3,69 iken metanol-su ortamında 3,65'tir. Bu sonuç çözücünün bu iyonun kompleksleşmesi üzerinde önemli bir etkisi olmadığını gösterir. Bununla birlikte diğer katyonlar için sulu ortamsa 3,63-3,92 arasında değişen $\log K$ değerlerinin hepsi metanol-su ortamında 4,06'nın üzerindedir. Çözücü sudan metanol-su karışımına geçtiği zaman kararlılık sabitleri Cu^{2+} için %10, Co^{2+} için %14, Pb^{2+} için %18 ve Ni^{2+} için %23 artmıştır. Bu sonuçlar metanolün Ligand (1) için kompleks kararlılığını artırıcı yönde etkisi olduğunu göstermektedir.

Ligand (2) bileşiğinin metanol-su ortamında absorpsiyon spektrumu üzerine metal katyonlarının etkisi Şekil 29-33' de verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi Ligand (2)'nin de Ligand (1)'deki gibi artan metal konsantrasyonlarına karşı 200-235 nm arasında absorpsiyonda düzenli artmalar göstermiştir. Metal katyonlarıyla olan kompleks kararlılık sabitleri 206 nm' de hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Tablo 4'ten görüldüğü gibi Ligand (2) ile metanol-su ortamında hesaplanan kompleks kararlılık sırası $Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ şeklindedir. Tablo 2 ile Tablo 4 karşılaştırıldığında Ligand (2) için sulu ortamda elde edilen kompleks kararlılıklarının sıralamasının da Cu^{2+} ve Ni^{2+} hariç bu sıralama ile aynı olduğu görülür. Bu sonuç Ligand (1)'in aksine Ligand (2) için çözücünün kompleks kararlılık sıralaması üzerinde Cu^{2+} ve Ni^{2+} hariç etkili olmadığını gösterir. Bununla birlikte $\log K$ değerleri üzerinde çözücünün önemli etkisi olduğu yine Tablo 2 ve Tablo 4 karşılaştırıldığında görülebilir. Çözücü sudan metanol-su karışımına değiştirildiğinde bütün katyonların kararlılık sabitlerinde önemli artışlar olmuştur. Co^{2+} için hesaplanan kompleks kararlılık sabiti 4,77 olup bu değer Ligand (2) bileşiği için en yüksek değerdir.

Literatürde azot donör atomlu ve triazol halkası içeren bileşiklerin metal katyonlarıyla olan kompleks kararlılık sabitleri üzerinde yapılmış pek çok çalışma vardır. Antrasen kollu aminometil oksadiazol bileşiklerinin bazı metallerle olan kompleks

kararlılıkları çalışılmış Cu^{2+} için kompleks kararlılık sabiti 4,36 olarak bulunmuştur [39]. Bu çalışmada Ligand (2)'nin Valeur yöntemine göre hesaplanmış kompleks kararlılık sabiti ise 4,25 olarak bulunmuştur. Piridin halkalı kriptandlarla yapılan çalışmalarda Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} metallerinin kompleks kararlılık sabitleri sırasıyla 3,22, 3,51 ve 4,99 olarak bulunmuştur [40]. Yine bir diğer çalışmada 1,2,4-triazol halkalı bileşiklerin Al^{3+} metaliyle olan kompleks kararlılık sabiti 8,44 olarak bulunmuştur [41]. Bununla beraber literatürde çözünürlüğü az olan ligandların kompleks kararlılık sabitlerinin hesaplanmasıyla ilgili çalışmalar da mevcuttur. Donör atom olarak yapısında üçten fazla azot atomu barındıran ve sulu ortamda çözünürlüğü oldukça düşük olan bu bileşiklerle kompleks kararlılık sabitleri Cd^{2+} için $K=3,01$, Co^{2+} için $K=1,98$, Cu^{2+} için $K=1,75$, Ni^{2+} için $K=1,58$ ve Pb^{2+} için $K=2,19$ olarak hesaplanmıştır [42]. Diğer bir çalışmada da 1,2,4-triazol halkası içeren bileşikler için Cu^{2+} durumunda $K=3,42$, Co^{2+} için $K=3,17$, Ni^{2+} için $K=3,18$, Cd^{2+} için $K=2,87$ ve Pb^{2+} için $K=2,95$ olarak spektrofotometrik metotla tayin edilmiştir[21].

Bu çalışma sudaki çözünürlüğü çok az olan triazol ligandlarının sulu ortamdaki kompleks kararlılıklarını hesaplamaya imkan sağlamıştır. Bu metot birçok makrosiklik liganda uygulanmakla birlikte triazol ligandlarına uygulanması ilk defa 2008 yılında gerçekleştirilmiştir [21]. Bu tez çalışmasında metoksi benzen ve naftalen türevi bileşik taşıyan triazol ligandlarının sulu ortamdaki metal komplekslerinin kararlılık sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçlar ile ilgili grafikler şekil 34-43 arasında verilmiştir. Kullanılan bu metodun avantajı çok az ligand gerektirmesi ve metal-ligand etkileşiminin ayrıntılarının bilinmesine gerek duyulmamasıdır. Bununla birlikte metot, ligandın ve kompleksin molar absorptivite katsayılarının hemen hemen aynı olması kabulüne dayanır. Ligandın veya kompleksin molar absorptivite katsayılarının hesaplanmasına gerek kalmadan ligandın kompleksleşmesi ile çözünürlüğündeki artıştan faydalanılarak kararlılık sabitleri hesaplanır. Ligandın süzülerek tekrar geri kazanılabilmesi de metodun diğer bir avantajıdır.

Bu çalışmanın amaçlarından biri de incelenen ligandların metal katyonlarının spektrofotometrik tayininde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla Ligand 2 için yapılan çalışmaların sonuçları sunulmaktadır.

Artan Co^{2+} konsantrasyonu ile Ligand (2)'nin absorbans spektrumundaki değişim Şekil 54'te verilmiştir. Şekil 54'ten görüldüğü gibi artan Co^{2+} konsantrasyonu ile Ligand (2)'nin absorbansı 200 ile 250 nm arasında düzenli olarak artmaktadır. Absorbansta düzenli değişimin olduğu bu spektrofotometrik titrasyon eğrisinden faydalanılarak kobalt (II) iyonunun tayini için önerilebilecek bir kalibrasyon grafiği için çalışma şartları araştırıldı.

Şekil 55 bu amaçla Co^{2+} için çizilen kalibrasyon grafiğini göstermektedir. Ligandın metanoldeki çözeltisi ve kobalt (II) nitratın sudaki çözeltileri kullanılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmada ligandın konsantrasyonu 5×10^{-6} M olarak tespit edilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi Co^{2+} iyonunun tayin edilebileceği doğrusal aralık 1×10^{-6} M ve 3×10^{-5} M arasındadır. Ölçümler 206 nm'de gerçekleştirilmiştir.

Kobalt (II) iyonunun yukarıdaki şartlar altında tayinine yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Tayine etkisi incelenen metal katyonları Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} katyonlarıdır. Çalışmalarda bu katyonların sudaki nitrat çözeltileri kullanılmıştır. Deney sonuçları ekivalent miktarlardaki yabancı iyonların kobalt (II)'nin 206 nm'de tayini üzerinde bozucu etkisi olduğunu göstermiştir. Şekil 56 bu sonucu göstermektedir. Şekil 56'dan görüldüğü gibi 234 nm'nin altındaki dalga boylarında yabancı iyonların varlığında kobalt(II) iyonu için okunan absorbans değerleri yalnızca kobalt (II) bulunan durumda okunan absorbans değerlerinden giderek farklıdır. Bu nedenle kobalt (II) iyonunun spektrofotometrik tayini yalnızca kobalt (II) iyonunun bulunduğu ortamlarda mümkündür. Şekil 56'da verilen sonuçlar için Ligand (2) konsantrasyonu 5×10^{-6} M, Co^{2+} konsantrasyonu 1×10^{-5} M ve yabancı iyon konsantrasyonu da 1×10^{-5} M'dir. Yapılan deneylerle yabancı iyonların Co^{2+} iyonuna olan oranının yüzbinde bir olduğu durumda dahi Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının bozucu etkileri tespit edilmiştir. Bu nedenle önerilen metodun yalnızca Co^{2+} içeren numunelere uygulanması mümkündür.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada iki farklı triazol ligandının kompleks kararlılık sabitleri iki ayrı metotla tespit edilmiştir. Bu metotlar literatürde bilinen Valeur'un ve Buschmann'ın metotlarıdır. Valeur'un metoduna göre bulunan kararlılık sabitleri metanol/su(1/1) karışımında hesaplanmıştır. Buschmann metoduna göre bulunan kararlılık sabitleri ise sulu ortamda hesaplanan kararlılık sabitleridir. Yapılan çalışmada her iki çözücü ortamında da ligandların Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} katyonları ile kararlı kompleksler oluşturduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte metanolün genellikle kompleks kararlılığı üzerinde artırıcı etkisi olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca incelenen ligandların metal katyonlarının tayininde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Ligand (2)'nin kobalt(II) iyonunun spektrofotometrik tayininde kullanılabileceğini göstermektedir. Bu tayine Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının ekivalent miktarlarının bozucu etkisi olduğundan kobalt (II) iyonunun literatürde bilinen yöntemlerle yabancı iyonlardan ayrıldıktan sonra spektrofotometrik tayini mümkündür.

6. KAYNAKLAR

1. Bladin, J. A., Ber., 18 (1885) 1544.
2. Andreocci, A., Ber., 22 (1889) 737.
3. Potts, K. T., The Chemistry of 1,2,4-Triazoles., Chem. Rev., 60 (1960) 87-127.
4. Temple, C., and Montgomery, J. A., "The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Triazoles-1,2,4", John Wiley and Sons, New York (1981).
5. Shawmi, A. S., and Parhangi, C., J. Heterocyclic Chem., (1980) 17833.
6. Catalan, J., Abbound, J. L. M., and Elguero, A., Adx.Heterocyclic Chem., 41 (1987) 187.
7. Dewar, M. J. S., and Morta, T., Ground States of Conjugated Mole Kules. XII. Improved Calculations For Compounds Containing Nitrogen Oxygen. J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 796-800.
8. Oshima, T., Hata, S., Takamatsu, H., Okuda, M., and Yokota, M., Japan (1972) 820.
9. Benkli, K., Bazı 3-Arilamino-5-Ariloksimetil[1,2,4 Triazol] Türevlerinin Sentezi Ve Antimikrobiyal Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1996.
10. Weidinger, H., and Kranz, J., Ber., 96 (1963) 1064.
11. Grinstein, V., and Chippen, G.I., Zh. Obshch. Khim., 31 (1961) 886.
12. Kuzmeierkiewioz, W., Foks, H., and Baranowski, M., Sci. Pharm. 53 (1985) 133.
13. Shah, M. H., Mhasalkar., M. Y., Patki, V. M., Deliwala, C. V., and Sheth, U. K., J. Pharm. Sci., 58 (1969) 1398.
14. Holla, B. S., Gonsalves, R., and Shenoy, S., II Farmaco 53 (1998) 574-578.
15. Tozkoparan, B., Gökhan, N., Aktay, G., Yeşilada, E., and Ertan, M., Eur. J. Med. Chem. 34 (2000) 743-750.
16. Turan-Zitouni, G., Kaplancikli, Z. A., Erol, K., and Kiliç, F. S., II Farmaco 54 (1999) 218-223.
17. Emilson, H., Salender, H., and Guarder, S., Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther. 21 (1985) 333-338.
18. Kristanida, M., Mouroutsou, A., Marakos, D., Pouli, N., and Papakonstantinou, S., Panneogue, C., and De Clerea, E., II Farmaco 57 (2002) 2533-257.

19. İslamoğlu, F., Bazı Yeni 1,2,4-Triazolollerin Kimyasal Özelliklerinin Potansiyometrik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon 2006.
20. Yüksek, H., Gökçe G., Zeybek, B., Bahçeci, S., and Kılıç, E., Electrochemical Behavior of Some 3,4, Disubstitue -4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, 3rd Black Sea Conference on Analytical Chemistry, Constanla, Romania, Book of Abstracts, (2005) 121-122
21. Ocak, M., Gümrükçüoğlu, N., Ocak, Ü., Buschmann, H-J., and Schollmeyer, F., The Synthesis of New Triazole Ligands and Determination of Complex Stability Constant With Transition Metal Cation in Aqueas Media J. Solution Chem 37 (2008) 1489-1497.
22. Hakimi, M., Nezhadali, A., and Naemi, A., Conductometric Study of Complex Formation Between Cu(II) Ion and 4-amino-3ethyl-1,2,4-triazol-5 thione in Binary Ethanol/water Mixtures, E-Journal of Chemistry 5 (2008) 551-556.
23. Köksal, N.A., Bazı Triazolitiyon ve Oksadiazolitiyon Türevlerinin Protonasyon ve Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik ve Spektrofotometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniveristesesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ 2006.
24. Mellor, D. P., and Maley, L. E., Stability Constants of Internal Complex Nature, Chem. Abst., 41 (1947) 4393.
25. Mellor, D. P., and Maley, L. E., Order to Stability of Metal Complex Nature Chem. Abst., 42 (1942) 4809.
26. Basalo, F., and Johnson, R., The Metal Complex Coordination Chemistry, W. A. Benjamin, New York-Amsterdam 1964.
27. Köksal, H., Geçiş Metallerinin Naftilsalsialdiminlerle Kompleks Bileşiklerin Sentezi Yapı ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş 1996.
28. Schrauzer, G. N., and Windgassen, R. J., J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 143-147.
29. Tan, N., and Bekaroğlu. Ö., Synth. React. İn Inorg. Met. -Org. Chem., 13 (1983) 66-682.
30. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ. Ü. Kimya Fak. İstanbul 1972.
31. Yatmirski, K. B., and Vasil'ev, V. P., Stability Constant of Complex Compound Consultanst, Bureau, New York (1960).
32. Skoog, D. A., Holler, F. J., and Niema, T. A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edication, Harcourt Braca College Publishing, Orlanda, Florida, USA, 1998.
33. Gündüz, T., İnrümental Analiz, 7. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2004.

34. Moleküler Spektroskopi, Spektroskopi'88 Yaz Okulu Seminer, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Trabzon 1998.
35. Braude, E. A., The Relation Between Absorbption Intensities and Molecular Dimensions , and its Application to The Electronic Spectra of Polyenes and Polycyclic Benzenoid Hydrocarbons, J. Chem. Soc., (1950) 379-384.
36. Buschmann, H. -J., Cleve, E., Torkler, S., and Schollmeyer, E., The Determination of Complex Stabilities With Nearly Insoluble Host Molecules. Complexation of barium(II) With Substituted Diaza-18-Crown-6 Ligands in Aqueous and Methanolic Solutions, Talanta 51 (2000) 145-149.
37. Buschmann, H. -J., Cleve, E., and Schollmeyer, E., The Determination of Complex Stabilities With Nearly Insoluble Host Molecules. Complexation of Some Transition and Heavy Metal Cations With Dibenzo-18-Crown-6 in Aqueous Solution, Inorganic Chemistry Communications 1 (1998) 292-294.
38. Jean, B., ve Bernard, V., Ion-responsive fluorescent Compound. 2. Cation-steered Intramolecular Charge Transfer in a Crowned Merocyanine, J. Phys. Chem., 93 (1989) 3871-3876.
39. Mashraqui, S., Khan, T., Chandiramani, M., Betkar, R., and Poonia, K., Anthrance-Tethered Aminomethyl Oxadiazole Chemosensor A Probe Offering Selective Chromo-and Fluorogenic Signalings For Targeting Cu(II), J. Incl Phenom Macrocycl Chem 67 (2010) 361-367.
40. Tümmler, B., Maass, G., Weber, E., Wehner, W., and Vögtle, F., Noncyclic Crown-Type Polyethers, Pyridinophane Cryptands, and Their Alkali Metal Ion Complexes: Synthesis, Complex Stability, and Kinetics, Journal of American Chemical Society (1997) 99:14.
41. Zareba, S., and Melke, J., Spectrophotometric Determination of Aluminium in Pharmaceutical Preparations by Azo Dyes of 1,2,4-triazole Series, Pharmaceutica Acta Helvetiae 74 (2000) 361-364.
42. Buschmann, H.-J., Cleve, E., Jansen, K., and Schollmeyer, E., Determination of Complex Stabilities With Nearly Insoluble Host Molecules Cucurbit[5]uril, Decamethylcucurbit[5]uril and Cucurbit[6]uril as Ligands for The Complexation of Some Multicharged Cation in Aqueous Solution, Analytica Chimica Acta 437 (2001) 157-163.

ÖZGEÇMİŞ

22.10.1985 yılında Trabzon'un Çaykara ilçesinde doğdu. İlköğrenimini, İsmet Paşa İlk Öğretim Okulu'nda, orta öğrenimini Affan Kitapçıoğlu Lisesinde tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Giresun Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü kazandı ve 2007'nin Haziran ayında aynı bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Tezli Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2011 yılı Ekim ayında Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve hala bu görevi sürdürmektedir. İyi derecede İngilizce bilmektedir.