


ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SCHIFF BAZLARI VE BUNLARIN GEÇİŞ ELEMENTLERİYLE
VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN DİSSOSİYASYON SABİTLERİNİN
TAYİNİ



Esin CANEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

1988
ANKARA

5867

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SCHIFF BAZLARI VE BUNLARIN GEÇİŞ ELEMENTLERİYLE
VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN DİSSOSİYASYON SABİTLERİNİN
TAYİNİ

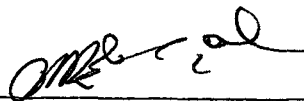
Esin CANEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .14/4/1988. Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından
.90. (...Doksan....) Not Takdir Edilerek Oybirliği/oy-
çokluğu ile Kabul Edilmiştir.



Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ
Danışman



Prof. Dr. Namık Kemal
TUNALI



Doç. Dr. Esmâ KILIÇ

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SCHIFF BAZLARI VE BUNLARIN GEÇİŞ ELEMENTLERİYLE
VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN DISSOSİYASYON SABİTLERİNİN
TAYİNİ

Esin CANEL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim DalıDanışman : Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ
1988, Sayfa 62Jüri : Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ
Prof.Dr.Namık Kemal TUNALI
Doç.Dr.Esma KILIÇ

Bu çalışmada, N-benzil-4-nitrosalisilaldimin (IX), N-benzil-3,5-dinitrosalisilaldimin (X), N-benzilsalisilaldimin (XI) ve N-fenilsalisilaldimin (XII) Schiff bazlarının birinci sıra geçiş elementlerinden Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) katyonlarıyla verdikleri komplekslerin % 75 dioksan-su ortamında basamaklı ve toplam kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Tayinlerde Bjerrum'un potansiyometrik metodu kullanılmış ve \bar{n} ile pL arasındaki bağıntıdan çizilen kompleks teşekkül eğrilerinden yararlanılmıştır. Bu sabitler üzerine katyonların etkisi incelenmiş ve komplekslerin toplam kararlılık sabitleri sırasının katyonlara göre değişimi



şeklinde bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER : Schiff bazı, geçiş elementleri, dioksan-su, potansiyometrik metod, kararlılık sabiti, dissosiyasyon sabiti.

ABSTRACT
Masters Thesis

THE DETERMINATION OF DISSOCIATION CONSTANTS OF
SCHIFF BASES AND THEIR COMPLEXES WITH TRANSITION
ELEMENTS

Esin CANEL

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ

1988, Page : 62

Jury : Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ
Prof.Dr.Namık Kemal TUNALI
Assoc.Prof.Dr.Esma Kılıç

In this work, the stepwise and overall stability constants of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II) complexes with N-benzyl-4-nitrosalicylaldimine (IX), N-benzyl-3,5-dinitrosalicylaldimine (X), N-benzylsalicylaldimine (XI) and N-phenylsalicylaldimine (XII) have been determined in 75 percent dioxane/water solvents system. In the determinations of the constants, the formation curves of the complexes between \bar{n} and pL values have been drawn by using the Bjerrum' potentiometric method. The effects of the cations on the stability constants have been discussed and the order of the overall stability constants of the metal complexes has been found to be as follows:



KEY WORDS : Schiff base, transition elements, dioxane/water, potentiometric method, stability constant, dissociation constant.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olarak seçiminde ve araştırmaların yürütülmesinde değerli bilgi ve önerileriyle bana yön veren Sayın Hocam Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ'e ve çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof.Dr.Neclâ GÜNDÜZ'e şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardım ve ilgilerini gördüğüm Doç.Dr.Esma Kılıç, Y.Doç.Dr.Orhan Atakol ve bütün Analitik Kimya Anabilim Dalı mensuplarına ve eşim Doç.Dr.Muammer Canel'e candan teşekkür ederim.

1988, Esin CANEL

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları ve Önemi	1
1.2. Geçiş Elementleri ve Önemi	7
2. TEORİK KISIM	11
2.1. Kararlılık Sabitleri	11
2.2. Kararlılık Sabitlerinin Önemi	13
2.3. Kararlılık Sabitlerinin Tayini	15
2.3.1. Kinetik metod	15
2.3.2. Denge metodları	15
2.3.2.1. Potansiyometrik metod ...	18
2.3.2.2. Polarografik metod	28
2.3.2.3. Spektroskopik metod	29
2.3.2.4. Yükseltgenme potansiyelle- rinden yararlanarak karar- lılık sabitleri tayini ..	31
3. DENEL KISIM	32
3.1. Kullanılan Aletler	32
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
3.2.1. Kullanılan çözücüler	33
3.2.2. Kullanılan çözeltiler	33
3.3. Schiff Bazlarının Sentezi	34
3.3.1. N-Benzil-4-nitro salisilaldimin (IX)	34
3.3.2. N-Benzil-3,5-dinitro salisilaldi- min (X)	34

3.3.3. N-Benzil salisilaldimin (XI)	34
3.3.4. N-Fenil salisilaldimin (XII)	35
3.4. Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Tayini	35
3.4.1. Schiff bazlarının K_{NH} değerlerinin bulunması	35
3.4.2. Schiff bazlarının K_{OH} değerlerinin bulunması	36
3.5. Schiff Bazları Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Bulunması.	37
3.5.1. Kararlılık sabitlerinin hesaplan- masında kullanılan eşitliklerin çıkarılması	37
3.5.2. Kararlılık sabitlerinin hesaplan- ması için yapılan deneyler	39
3.5.2.1. (IX) numaralı Schiff bazı metal komplekslerinin teşekkül eğrileri ve basa- maklı kararlılık sabitleri.	41
3.5.2.2. (X) numaralı Schiff bazı metal komplekslerinin teşekkül eğrileri ve basa- maklı kararlılık sabitleri.	43
3.5.2.3. (XII) numaralı Schiff bazı metal komplekslerinin teşekkül eğrileri ve basa- maklı kararlılık sabitleri.	46
3.5.2.4. (XII) numaralı Schiff bazı metal komplekslerinin teşekkül eğrileri ve basa- maklı kararlılık sabitleri.	50
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
KAYNAKLAR	59

SİMGELER

C	Molar konsantrasyon
f	Aktiflik katsayısı
G	Serbest enerji
H	Entalpi
k_d	Basamaklı kararsızlık sabiti
K_d	Denge sabiti
K_n	Kararlılık sabiti
L	Ligand
M	Metal katyonu
\bar{n}	Herbir metal atomuna bağlı ligandların ortalama sayısı
N	Konsantrasyon
R	İdeal gaz sabiti
S	Entropi
V_o	Hacim
v	Hacim
α	Metale bağlı olmayan serbest ligand kesri
ϵ	Molar absorblama katsayısı

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. : d Orbitallerinde elektron yoğunlukları dağılımı	8
Şekil 1.2. : Geçiş elementleri d orbitallerinin birarada görünüşü	8
Şekil 1.3. : (A) Altı ligandın meydana getirdiği oktahedral alanın d orbitalleri üzerine etkisi, (B) Dört ligandın meydana getirdiği tetrahedral alanın d orbitalleri üzerine etkisi	10
Şekil 2.1. : Çinko ve nikel etilendiamin komplekslerinin teşekkül eğrileri • Çinko, o Nikel	22
Şekil 2.2. : Tipik titrasyon eğrileri.....	25
Şekil 3.1. : Deney düzeneğinde kullanılan kap...	32
Şekil 3.2. : (IX) Numaralı Schiff bazının Mn(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	41
Şekil 3.2. : (IX) Numaralı Schiff bazının Co(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	42
Şekil 3.4. : (X) Numaralı Schiff bazının Co(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	43
Şekil 3.5. : (X) Numaralı Schiff bazının Mn(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	44
Şekil 3.6. : (X) Numaralı Schiff bazının Cu(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	45
Şekil 3.7. : (XI) Numaralı Schiff bazının Mn(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	46

Şekil 3.8.	: (XI) Numaralı Schiff bazının Co(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	47
Şekil 3.9.	: (XI) Numaralı Schiff bazının Cu(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	48
Şekil 3.10.	: (XI) Numaralı Schiff bazının Ni(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	49
Şekil 3.11.	: (XII) Numaralı Schiff bazının Co(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	50
Şekil 3.12.	: (XII) Numaralı Schiff bazının Mn(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	51
Şekil 3.13.	: (XII) Numaralı Schiff bazının Cu(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	52
Şekil 3.14.	: (XII) Numaralı Schiff bazının Ni(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi	53

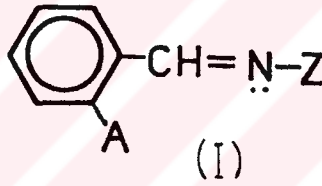
ÇİZELGELERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. : % 75 Dioksan-su ortamında Schiff bazlarının pK_{NH} ve pK_{OH} değerleri..	37
Çizelge 3.2. : (IX) Numaralı Schiff bazının Co(II) metaliyle verdiği kompleksin % 75 dioksan-su karışımında kararlılık sabitin hesaplanması için bulunan veriler	40
Çizelge 3.3. : Çeşitli Schiff bazları komplekslerinin basamaklı ve toplam kararlılık sabitleri	54

1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları ve Önemi

Schiff bazları denince akla azometin veya imin bağı denen $-C=N-$ bağı gelir. Schiff bazlarına bazlık özelliğini ve diğer özellikleri kazandıran bu fonksiyonlu gruptur. Bir karbonil $\begin{matrix} (R)H \\ R \end{matrix} > C=O$ ve bir primer amin komponentinden kondansasyonla meydana gelirler. Azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinden dolayı Schiff bazları donör özellik gösterirler. Tek başına $-C=N-$ grubu koordinasyon kimyacıları açısından çok önemli sayılmaz, kelat etkisi yok gibidir. Schiff bazı molekülü üzerinde özellikle orto pozisyonunda beşli veya altılı halka teşekkülüne yer verecek donör gruplar varsa (A: $-NH_2$, $-OH$, $-NR_2$, $-OR$, $-SH$, $-SR$ gibi) bu türde Schiff bazları koordinasyon kimyası açısından çok önemlidir.

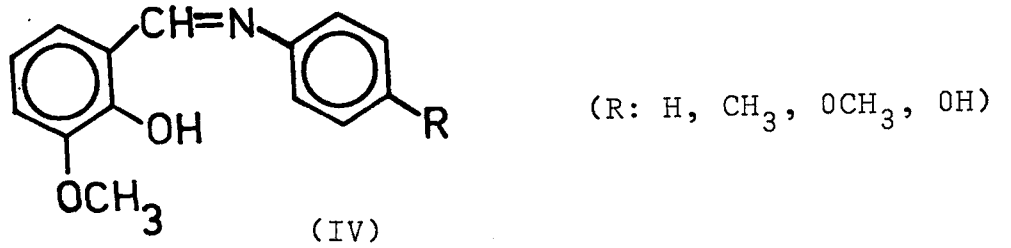
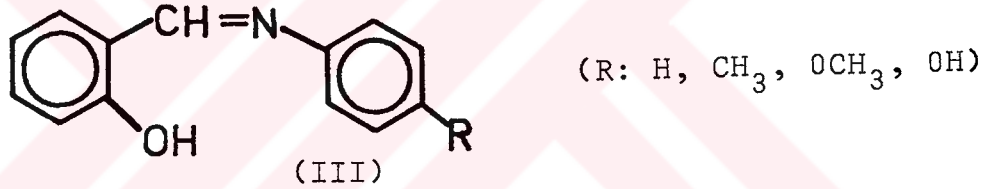
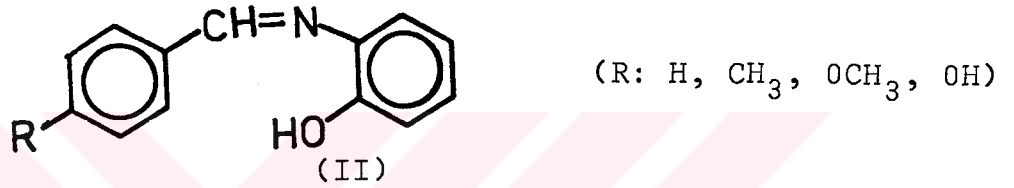


formülünde de görüleceği gibi, A ve N ile bir metal iyonu koordinasyona girdiğinde altılı halka teşekkül eder ve kararlı kompleksler oluşur.

Son yıllarda ligand geometrilerinin de kompleks bileşiklerin yapıları üzerinde etkili olduğu ileri sürülmektedir. Genel formüldeki Z grubu uygun seçilmek şartıyla istenen geometride ligandlar elde edileceği düşünülebilir. Bu bakımdan Schiff bazları koordinasyon kimyasında sık sık başvurulan ligandlardır. Ancak bu ligandların geçiş elementi komplekslerinin pek çoğunun kesin özellikleri bu güne kadar saptanamamıştır. Özellikle kararlılık (teşekkül) sabitleri üzerine çok az denecek sayıda çalışma vardır. Buna neden olarak çözünürlük, hidroliz gibi pratik zorluklar öne sürülebilir. Bu konuda çok az çalışma yapılmasına rağmen, aşağıdaki bilgiler bu hususta bir fikir verecek niteliktedir.

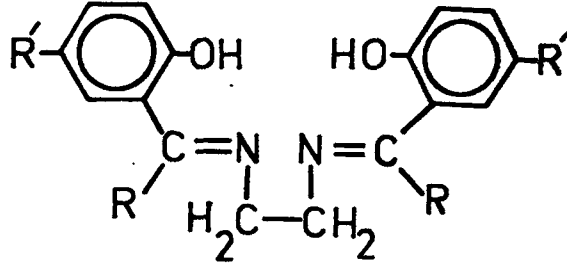
Schiff bazlarının geçiş elementleriyle verdiği komplekslerin (koordinasyon bileşiklerinin) kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında başlıca potansiyometrik ve spektrofotometrik metodlar kullanılmaktadır. Aşağıda verilen kararlılık sabitleri tayininde genel olarak potansiyometrik metod kullanılmıştır.

Jane ve Kandathil (1961) üç tip Schiff bazının asit dissosiyasyon sabitlerini ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) ile verdikleri komplekslerin kararlılık sabitlerini Calvin-Bjerrum potansiyometrik tekniğine göre 25°C de ve % 50 dioksan-su ortamında tayin etmişlerdir. Bu Schiff bazları şunlardır:



Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılık sabitleri, metal kelat halkasının büyüklüğü ve R gruplarının bu değerlere etkisi hariç tutulursa, ligandın bazlığının artmasıyla artmaktadır. Çalışılan deney şartlarında bu Schiff bazları hidroliz olmamaktadır. Bu sabitleri, Freiser ve arkadaşları (1952) tarafından verilen hesaplama metoduyla bulunmuşlardır. Metalin hidroliz olabileceği bölgelerde kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunmuştur.

Joshi (1975), o-hidroksiketoaniller (V) ile Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini 25°C de 0,2 M NaClO₄'lü ortamda % 50 dioksan-su karışımında tayin etmiştir.



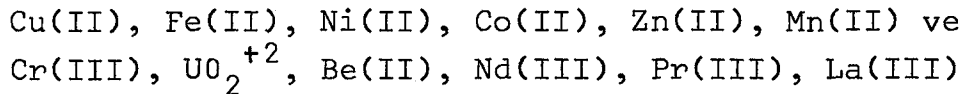
(V)

- R: -C₂H₅; R': -CH₃ olduğunda 2-hidroksi-5-metil propiofenon-etilen-diaminaniil
R: -C₆H₅; R': -CH₃ olduğunda 2-hidroksi-5-metilbenzofenon-etilen-diaminaniil
R: -C₆H₅; R': -Cl olduğunda 2-hidroksi-5-klorobenzofenon-etilen-diaminaniil

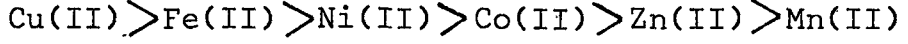
Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında Irving-Rossotti (1954) metodu kullanılmıştır. Sabitlerden kompleks teşekkül serbest enerjisi değişimleri de hesaplanmıştır. Bu çalışmada üzerinde durulan komplekslerin kararlılık sabitlerinin sırası şöyledir.



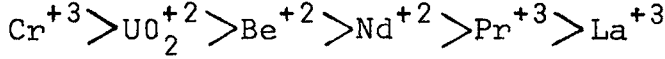
Dubey ve Wazır (1977), salisilaldehit ile m-amino-fenol ve m-anisidin'in oluşturduğu Schiff bazlarının



katyonlarıyla verdikleri komplekslerin kararlılık sabitlerini Irving ve Rossotti'nin modifiye ettiği Calvin-Bjerrum tekniğiyle hesaplamışlardır. Bu sabitler % 50 etanol-su ortamında ve iyon şiddeti 0,05 M olacak şekilde KNO₃ ilavesiyle 25°C de tayin edilmiştir. Birinci grup katyonların komplekslerinin kararlılık sabitleri şu şekilde değişmektedir:

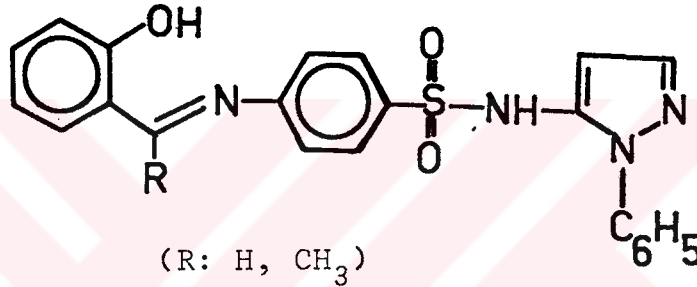


Diğer grup katyonlar ise



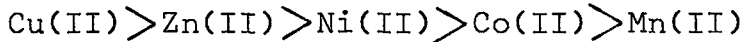
şeklinde değişmektedir.

Lal ve Singh (1981), sülfafenazolden türetilmiş Schiff bazlarının bazı geçiş elementleriyle verdiği kompleksler üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada % 25 dioksan-su ve 0,1 M NaClO_4 ortamında ve 27°C de Calvin-Bjerrum potansiyometrik metoduyla Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) katyonlarının (VI) numaralı Schiff bazıyla verdikleri bileşiklerin basamaklı kararlılık sabitleri tayin edilmiştir.



(VI)

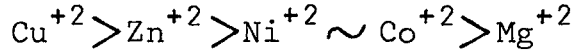
Burada bulunan kararlılık sabitleri sırası, daha önce Irving ve Williams (1953) tarafından verilen sıra ile uyuşum halinde ve şu şekildedir:



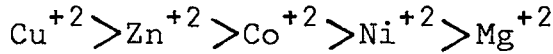
Bu değerlerden yararlanarak serbest enerji değişimleri de hesaplanmıştır.

1983 yılında salisilaldehit ve sübstitüe salisilaldehitlerin aminoasitlerle oluşturdukları Schiff bazlarının iki yüklü metal katyonlarıyla verdikleri komplekslerinin % 50 etanollü ve sadece sulu ortamda 30°C de kararlılık sabitleri Rossotti metoduna göre tayin edilmiştir (Jayadevappa vd 1983). Bu amaçla kullanılan α -amino asitler; glisin, alanin, aspartik asit, glutamik asittir. Schiff bazlarının bazılarının dissosiyasyon sabitleri 20°C , 30°C ve 40°C de tayin edilmiştir. Burada sabitlere çözücünün etkisi gösterilmiştir.

Bu konuda yapılan diğ er bir ç alışmada, N-(2-hidroksi-5-fenilbenziliden)-4-sübstitü e (R) anilin Schiff bazlarınının % 75 dioksan-su ve 0,1 M NaClO₄'lı ortamda 30°C de dissosiyasyon sabitleri, Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Mg(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri Irving-Rossotti metoduna göre potansiyometrik olarak tayin edilmiştir (Mayadeo 1983). Burada R: -CH₃, -Cl, -OCH₃ veya -NHCOCH₃ dür. Bu katyonların R: -OCH₃ olduğu durumdaki Schiff bazı ile verdiğ i komplekslerin kararlılık sabitleri



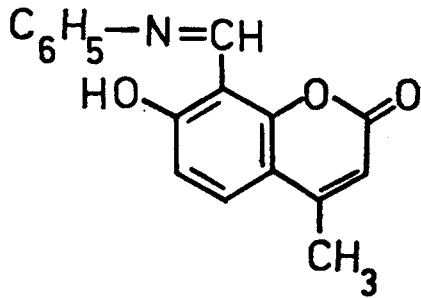
şeklinde değ işirken; diğ er Schiff bazları durumunda



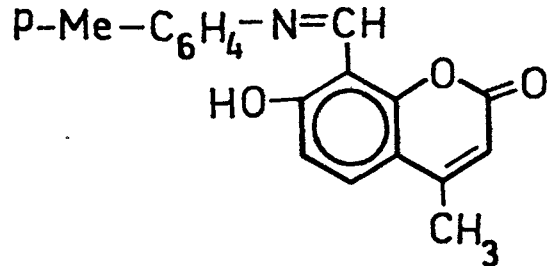
sırasına göre değ işmektedir.

1985 yılında yapılan diğ er bir ç alışmada N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin, N,N'-bis(salisiliden) propilendiamin ve N,N'-bis(salisiliden)-o-fenilendiamin'in Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir (Masoud vd 1985). Tayinler etanollü ortamda yapılmıştır.

1985 yılında yayınlanan diğ er bir ç alışmada ise, Charyulu ve arkadaşları(1985) % 70 metanol-su ortamında Irving-Rossotti metoduyla 35°C de ve 0,1 M NaClO₄ ilavesi ile (VII) ve (VIII) numaralı Schiff bazlarınının Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini hesaplamışlardır.

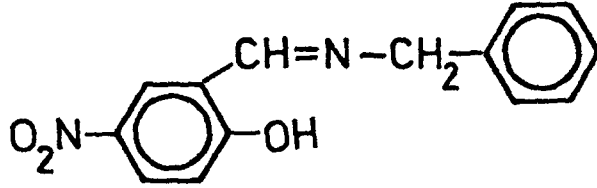


(VII)



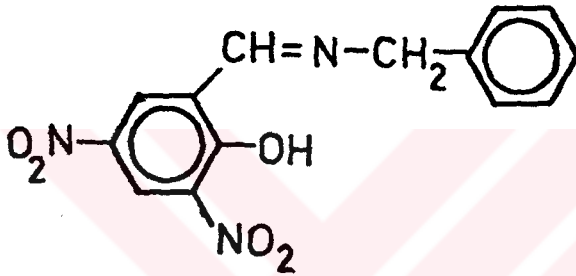
(VIII)

Sunulan bu çalışmada aşağıda adları ve formülleri verilen, şimdiye kadar üzerinde hiç çalışılmamış Schiff bazlarının birinci sıra geçiş elementlerinden Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) ile verdikleri komplekslerin basamaklı kararlılık sabitleri % 75 dioksan-su ortamında Bjerrum-Calvin potansiyometrik metodu kullanılarak tayin edilmiştir.



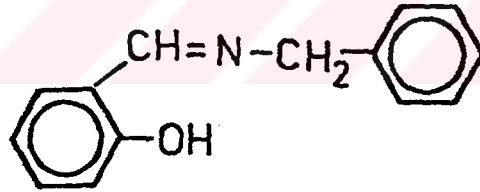
N-Benzil-4-nitrosalisilaldimin

(IX)



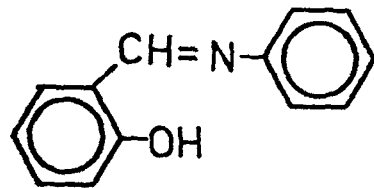
N-Benzil-3,5-dinitrosalisilaldimin

(X)



N-Benzil salisilaldimin

(XI)



N-Fenil salisilaldimin

(XII)

1.2. Geçiş Elementleri ve Önemi

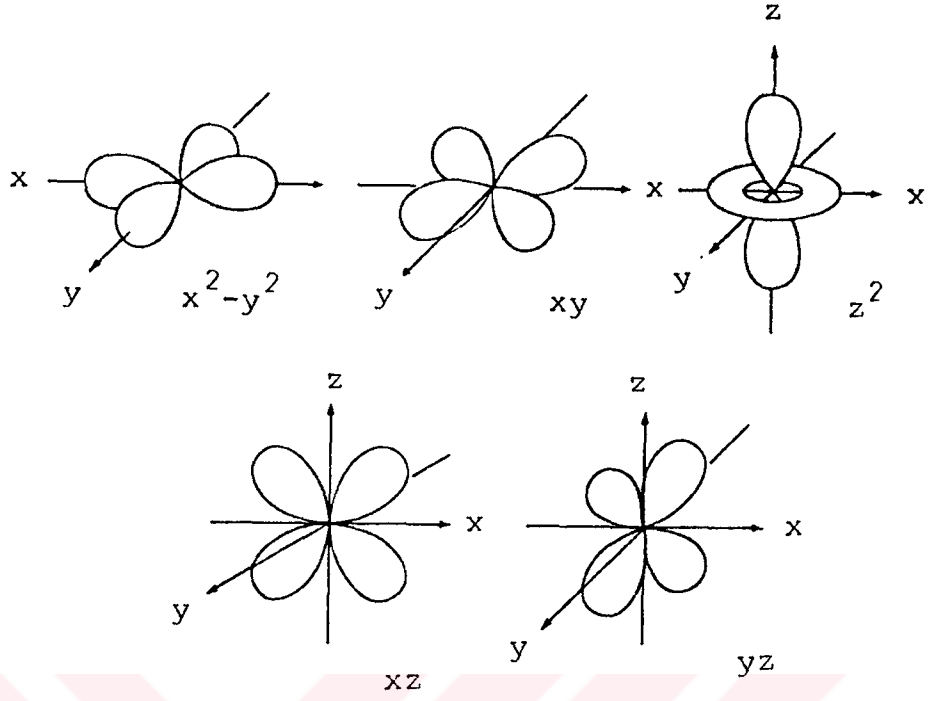
Geçiş elementleri, anorganik kimya ve koordinasyon kimyası alanında birçok elemente göre daha fazla yer almaktadır. Bunun başlıca nedeni bu elementlerin dolmamış d orbitallerinin bulunması, dolmamış d orbitallerinde bulunan elektronların genellikle bağ vermemesi, herbir geçiş elementinin birden fazla yükseltgenme basamağında katyonlar vermesi ve bu katyonlardan biri değilse ötekinin renkli koordinasyon bileşikleri vermeye son derece yatkın olmasıdır (Atakol 1986).

Yukarıda da söylendiği gibi geçiş elementleri katyonları etraflarındaki ligand veya moleküllerle bağ yaparken (etkileşirken) genellikle üzerlerinde bulunan d elektronlarını kullanmazlar. Bağlar ligandlar üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinin katyonla ortaklaşması sonucu meydana gelir.

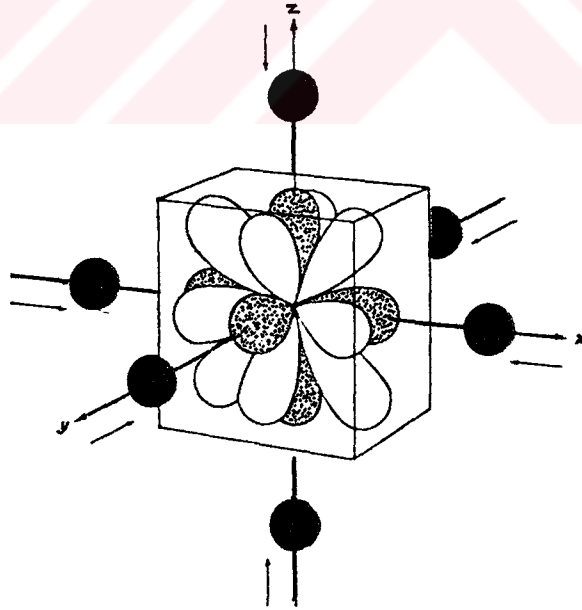
Geçiş elementleri katyonlarının renklerini ve bu renkler üzerine çevresinin etkisini (çözeltideki ligandlar) incelemek üzere iki teori geliştirilmiştir. Bunlar kristal alan teorisi ve moleküler orbital teorisidir. Heriki teori de geçiş elementleri katyonlarının d orbitallerinin çözelti ortamında farklı enerji seviyelerine ayrılması kabulüne dayanır. Absorpsiyonlar, katyonun yapısında bulunan ve düşük enerji seviyesindeki bir d orbitali elektronunun, gene aynı katyonun yapısında bulunan yüksek enerjide boş veya yarı boş bir d orbitaline çıkmasıyla açıklanır. Ancak, anılan özelliklerin kristal alan teorisiyle açıklanmaları daha kolay olduğundan burada bu teoriden kısaca bahsedilecektir.

Bilindiği gibi geçiş elementleri katyonları gaz fazında oldukları, başka bir deyimle d orbitalleri üzerinde elektrikselsel bir etki olmadığı zaman, d orbitallerinin enerji seviyesi aynıdır (dejenerattır).

Ligandların etkisinde kaldığı zaman (kompleks verdiği zaman) bir katyonun d orbitallerinin farklı enerji seviyelerine ayrılması, kendisiyle kompleks vermek üzere ona yaklaşan ligandların elektrik alanlarının etkisiyle olur. Bunun nasıl olduğunu anlamak için d orbitallerinin uzaydaki durumlarını hatırlamakta büyük yarar vardır, Şekil 1.1.



Şekil. 1.1. d Orbitallerinde elektron yoğunlukları dağılımı.



Şekil. 1.2. Geçiş elementleri d orbitallerinin bir arada görünüşü.

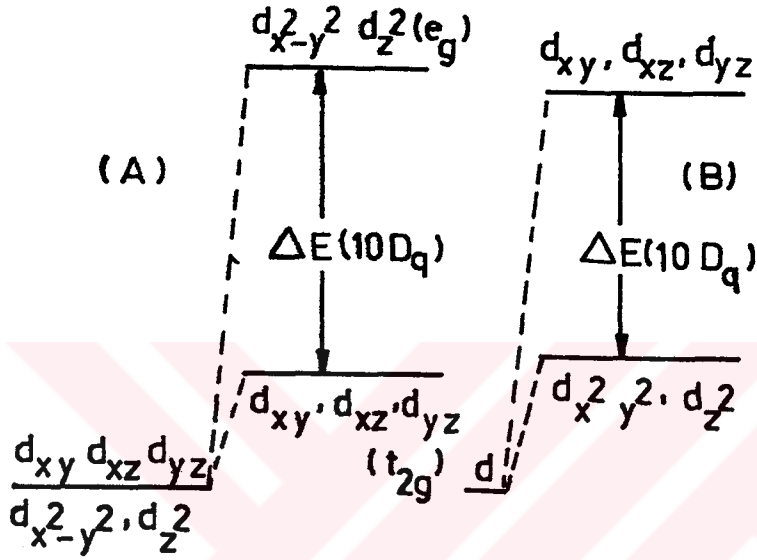
Şekilden de görüldüğü gibi d orbitalleri beş tane-
dir. Bunlardan dxy, dxz ve dyz orbitallerinin uzaydaki yön-
lenmeleri bir tarafa bırakılacak olursa, bunlar her bakımdan
birbirinin aynıdır ve üç eksen arasındaki boşluklara yerleş-
mişlerdir. Elektron yoğunlukları eksenlerin açılı ortayları
üzerinde maksimum, eksenler üzerinde ise minimumdur. Bunların
aksine dx^2-y^2 ve dz^2 orbitallerinin elektron yoğunlukları ek-
senler üzerinde maksimumdur.

Şimdi 6 ligandla koordine olmuş (sarılmış) bir geçiş
elementi katyonunu ele alalım. Ligandlar su molekülleri ola-
bileceği gibi, başka molekül veya iyonlar da olabilirler. Bu
ligandlar (dipol maddeler) katyona bağlanabilmek için ona be-
lirli bir intizamla ve negatif burunları ona dönük olacak şe-
kilde yaklaşır. Bu ise ancak, ligandların birbirlerinden
maksimum uzaklıkta olacak şekilde eksenler üzerinden yaklaşıma-
larıyla mümkün olur. Böyle bir yaklaşma sonucu d orbitalleri-
nin hepsinin enerjisi yükselir (enerjisi yükselen orbitalin
sağlamlığı azalır). Ama iki tanesinininki daha çok yükselir.
Bunlar ligandların yaklaşma eksenleri üzerindeki elektron yo-
ğunlukları maksimum olan dx^2-y^2 ve dz^2 orbitalleridir. Öteki
üç orbitalin etkilenmeleri ikinci derecede kalır. Sonuç ola-
rak d orbitalleri enerjice farklı iki gruba ayrılır. Bunlar
yüksek enerjisi (sağlamlığı az) dx^2-dy^2 ve dz^2 orbitalleri
ve düşük enerjili (sağlamlığı fazla) dxy, dxz ve dyz orbital-
leridir. Birincisine e_g grubu orbitalleri, ikincisine ise
 t_{2g} grubu orbitalleri denir, Şekil 1.3(A).

Koordinasyon sayısı dört olan bileşiklerde ligand-
lar merkez atomuna ya tetrahedral olarak veya bir karenin kö-
şelerinden yaklaşır. Tetrahedral yaklaşımda d orbitalleri-
nin durumu Şekil 1.3(B) de verilmiştir. Görüldüğü gibi bura-
daki orbital gruplaşması bir öncekinin tam tersidir. Düşük
enerjili grup e_g grubu, yüksek enerjili grup ise t_{2g} grubu
olur (Gündüz 1988).

Yukarıda belirtildiği gibi geçiş elementleri, d or-
bitallerinin farklı ligandlardan farklı şekilde etkilenerek
çeşitli geometrik yapıda kompleksler vermesi sebebiyle, koor-
dinasyon kimyası açısından diğer elementlerden daha değişik

Özelliğe sahiptirler. Bu elementlerin kompleks verme yatkınlıkları anlaşıldıkça ligand sistemleri değiştirilerek bu konuda yapılan çalışmaların sayısı arttırılmıştır, yani çeşitli özellikte ligandlar hazırlanmıştır.



Şekil. 1.3. (A) Altı ligandın meydana getirdiği oktahedral alanın d orbitalleri üzerine etkisi, (B) Dört ligandın meydana getirdiği tetrahedral alanın d orbitalleri üzerine etkisi.

Geçmişte yapılmış olan birçok koordinasyon çalışmasından elde edilen kesin sonuçlar gerek teknoloji de ve gerekse analitik kimyada uygulama alanı bulmuşlardır.

Günümüzde de geçiş elementlerinin, oldukça iyi ligand olan Schiff bazları ile verdiği koordinasyon bileşikleri üzerinde pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu cümleden olmak üzere fakültemizde de bu konuda bazı çalışmalar yapılmıştır ve halen de yapılmaktadır (Atakol 1986, Gündüz ve Onbaşıoğlu 1980, Tüzün 1980).

2. TEORİK KISIM

2.1. Kararlılık Sabitleri

Komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini büyük ölçüde kimyasal denge kanununa dayandığından burada kimyasal denge üzerinde de kısaca durulacaktır.

Kimyasal dengelerin incelenmesi ilk defa Guldberg ve Waage tarafından kantitatif bir temele dayandırılmıştır. İlk denge sabitleri proton ihtiva eden çözeltilerde yapılmış, daha sonraları basit inorganik ligandlarla, metal iyonları arasında oluşan komplekslerin incelenmesinde de kullanılmıştır. Bugün çözeltideki kimyasal denge, birçok farklı sistemleri içine almaktadır. Bu sistemleri şöyle sıralayabiliriz:

- a- Polibazik asitlerin metal kompleksleri
- b- İki veya daha fazla dişli metal kompleksleri
- c- İki veya daha fazla ligand ihtiva eden karışık metal kompleksleri
- d- Birden fazla metal iyonu ihtiva eden karışık metal kompleksleri

Bir çözeltideki bir kompleks bileşiğinin en önemli termodinamik özelliği, bu kompleksin merkez iyonu ve ligandlarına ayrılmasının denge sabitidir. Bu amaçla yapılan çalışmalar, elektrolitlerin sulu çözeltilerini ve sabit iyonik kuvvetteki çözeltilerin denge sabitlerinin belirlenmesi üzerinedir.

ML_n şeklindeki bir kompleksin çözeltideki iyonlaşması şöyle yazılabilir.



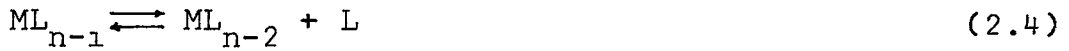
(Basit olsun diye iyonların yükleri yazılmamıştır).

(2.1.) reaksiyonunun denge sabiti

$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \quad (2.2)$$

ye "kararsızlık sabiti" veya "dissosiyasyon sabiti"; $1/K_d$ ye ise "kararlılık sabiti" denir ve K_n ile gösterilir (Jatsimirskii ve Vasil'ev 1960). Bu sabitler çözeltilerde kompleksin derecede kararlı olduğunu gösterirler.

Gerçekte bir kompleksin ayrışması, polibazik asitlerin dissosiyasyonuna benzer şekilde hatta daha karmaşıktır ve basamaklar halinde yürür.



⋮



Çözelti ligand konsantrasyonuna bağlı olarak ML_n , ML_{n-1} , ML_{n-2} ..., ML gibi çeşitli tanecikler ihtiva eder. Bu ürünler arasındaki denge sabitleri

$$k_{d,n} = \frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]} \quad (2.6)$$

$$k_{d,n-1} = \frac{[ML_{n-2}][L]}{[ML_{n-1}]} \quad (2.7)$$

⋮

$$k_d = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad (2.8)$$

eşitlikleriyle verilir. ve "basamaklı(ardarda) kararsızlık sabitleri" olarak adlandırılır. (2.2) eşitliğindeki K_d sabitine "toplam kararsızlık sabiti" adı verilir ve $k_{d,1}$, $k_{d,2}$, ..., $k_{d,n-1}$, $k_{d,n-2}$ basamaklı kararsızlık sabitleri ile arasında

$$K_d = k_{d,1} \cdot k_{d,2} \cdot \dots \cdot k_{d,n-1} \cdot k_{d,n-2} \quad (2.9)$$

şeklinde bir ilişki vardır.

2.2 Kararlılık Sabitlerinin Önemi

Kararlılık sabitinin sıfırdan büyük olması çözelti ortamında kompleksin var olduğuna en önemli bir delildir. Ayrıca belli bir sistemin her basamağının kararlılık sabitleri tayin edilebiliyorsa, bilinen deney şartlarında tane-ciklerin herbirinin denge konsantrasyonunu ve aktifliğini hesaplamak mümkündür. Bir çözeltinin bileşimi hakkında böylesine tam bir bilgi, çözeltinin optik ve kinetik özelliklerini, dengelerini ve biyolojik davranışlarını tam olarak izah etmek için gereklidir. Kararlılık sabitlerinin değerleri verilen bir kompleksin tam veya maksimum oluşumu için gerekli şartları tahmin etmekte de kullanılır. Bu tip bilgiler analitik ve ayırma işlemleri için büyük bir önem taşır.

Herhangi bir reaksiyon için K denge sabiti ile serbest enerji arasında şu bağıntı vardır.

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.10)$$

Burada ΔG , ΔH ve ΔS sırasıyla serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleridir. Bu yüzden toplam ve basamaklı kararlılık sabitleri (2.3), (2.4), (2.5) reaksiyonlarının ΔG değerlerinin bir ölçüsünü de verirler. Kompleks oluşumuyla ilgili entropi değişimi kompleks oluşumundaki entalpi değişimi ile kararlılık sabitlerini birleştirmek suretiyle elde edilebilir. Entalpi değişiminin ölçülmesi için en iyi yol kalorimetrik yoldur. Ayrıca aşağıdaki eşitliğe göre çeşitli sıcaklıklarda kararlılık sabitleri ölçülerek entalpi değişimi de bulunabilir.

$$\frac{d \ln K_n}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.11)$$

Toplam ve basamaklı kararlılık sabitlerinin kendilerini teşkil eden ısı ve entropi terimlerine analizi; bir kompleksin kararlılığına tesir eden metal atomu ve ligandın büyük-

lüğü, şekli ve elektronik yapısı ile çözücünün bileşimi ve sıcaklığı gibi birçok faktörün tam manasıyla anlaşılmasına esas teşkil eder.

Verilen bir sıcaklıkta çözeltideki komplekslerin teşekkülü için denge sabitleri genel olarak, ya aktifliklerin oranı olan termodinamik veya konsantrasyonlarının oranı olan stokiyometrik kararlılık sabitleri halinde hesaplanır. Termodinamik kararlılık sabitleri iyonik ortama bağlı değildir. Stokiyometrik kararlılık sabitleri ise belli bir bileşime sahip çözeltiler için geçerlidir. Bilhassa çeşitli komplekslerin oluştuğu bir sistemde termodinamik kararlılık sabitlerini tam olarak tayin etmek çok güçtür. Bu yüzden stokiyometrik kararlılık sabitlerinin tayin edilmesi daha uygundur ve pratikte bu tayin edilir. Her iki sabit arasında şu ilişki vardır.

$$K_c = \frac{C_{ML_n}}{C_M \cdot C_L^n} \quad (2.12)$$

$$K_T = K_c \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n} \quad (2.13)$$

Burada;

K_c : stokiyometrik kararlılık sabiti,

K_T : termodinamik kararlılık sabiti,

C : molar konsantrasyon,

f : aktiflik katsayısı

dır. *

Tayinler yapılırken ortamın iyon şiddetinin sabit tutulması uygundur. Çeşitli iyon şiddetlerinde kararlılık sabitleri bulunup sonsuz seyreltikliğe ekstrapole edilirse $f=1$ olacağından $K_c = K_T$ olur.

2.3. Kararlılık Sabitlerinin Tayini

Kararlılık sabitleri başlıca iki metodla tayin edilir. Bunlar kinetik metod ve denge metodlarıdır.

2.3.1. Kinetik metod

Bir kompleksin teşekkül ve dissosiyasyon hızları, deneysel olarak ölçülebilecek bir değere sahipse, bu metod kullanılır. Dikkate alınabilecek bir tek madde ve ölçülebilecek bir tek hız basamağı bulunduğu farzedilen bir çözeltideki reaksiyon şu şekilde yazılabilir:



Burada v , v' sırasıyla teşekkül ve dissosiyasyon hızlarıdır. Bunlar ölçülerek toplam kararlılık sabiti K_n hesaplanabilir. Guldberg ve Waage'ye göre bu reaksiyonun kararlılık sabiti sağa ve sola doğru olan reaksiyonların hızlarının oranına eşittir.

$$K_n = \frac{v}{v'} \quad (2.15)$$

Basamaklı kararlılık sabitleri de bu şekilde bulunabilir.

2.3.2. Denge metodları

Komplekslerin çoğu oda sıcaklıklarında süratle dengeye ulaştığından bu metodla dengedeki sistemler rahatça incelenir.

Kompleks oluşumunda kararlılık sabitleri tayini Bjerrum tarafından ilk defa basit iki molekül ya da metal iyonları ile negatif iyon arasındaki komplekslere uygulandı (Bjerrum 1957). Bjerrum tarafından bulunan teorik ilişki yalnız kompleks teşkiline değil, tabiatı ne olursa olsun birbi-

riyle reaksiyona giren bütün maddelerin dengelerine uygulanabilir. Asitler, bazlar ve redoks dengelerine de başarıyla uygulanabilmektedir. Bu dengelerde denge eşitliğinde yazıldığı gibi basit iyonlar değil, az veya çok hidratize olmuş iyonlar rol oynar. Suyun sonuçlara fazla etkisi yoktur (Calvin ve Martell 1958).

M metal iyonu ile n tane L ligandı arasındaki dengeler dikkate alındığında



yazılabilir. Kompleks oluşum sabitleri de (kararlılık sabitleri) aşağıdaki eşitliklerle verilebilir:

$$k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2.20)$$

$$k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (2.21)$$

$$\vdots$$

$$k_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.22)$$

Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında Bjerrum tarafından \bar{n} terimi tarif edilmiştir. Bu terim herbir metal atomuna bağlı ligandların ortalama sayısı olarak tanımlanır ve

$$\bar{n} = \frac{\text{metale bağlı toplam ligand konsantrasyonu}}{\text{toplam metal konsantrasyonu}}$$

veya

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} \quad (2.23)$$

şeklinde gösterilir.

Bu eşitlikteki $[ML]$, $[ML_2]$... yerine (2.20), (2.21) ve (2.22) eşitliklerindeki değerleri yazılır ve $[M]$ yok edilirse; \bar{n} değeri serbest ligand konsantrasyonu $[L]$ ile k_1 , k_2 , ... k_n kararlılık sabitlerine bağlı olarak yazılabilir.

$$\bar{n} = \frac{k_1[L] + 2k_1k_2[L]^2 + \dots + n k_1k_2\dots k_n [L]^n}{1 + k_1[L] + k_1k_2[L]^2 + \dots + k_1k_2\dots k_n [L]^n} \quad (2.24)$$

(2.24) eşitliği Bjerrum tarafından "kompleks teşekkül fonksiyonu" olarak tanımlanmıştır. Ligand konsantrasyonu $[L]$ doğrudan deneysel olarak belirlenebilir veya kolayca hesaplanabilir. Burada \bar{n} değeri

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (2.25)$$

olur. Burada;

C_M : toplam metal konsantrasyonu,

C_L : toplam ligand konsantrasyonu,

dur. (Kolaylık sağlamak bakımından konsantrasyon aktiflik olarak alınmıştır). \bar{n} değerleri, $\log L$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğriyi "kompleks teşekkül eğrisi" denir.

\bar{n} değerlerinin hesaplanması için aşağıdaki metodlar kullanılır:

1- \bar{n} değeri, prensip olarak (2.25) eşitliğinden hesaplanabilir. Ancak C_M ve C_L 'nin bilinmesi ve $[L]$ 'nin ölçülmesi gerekir. Çok kuvvetli kompleksler teşekkül ettiğinde alınan ligand konsantrasyonu metal iyonunu kompleksleştirdikten sonra ortamda bir miktar kalıyorsa

$$\bar{n} \approx \frac{C_L}{C_M} \quad (2.26)$$

yazılabilir. Burada $[L]$ 'nin bilinmesine gerek yoktur.

Teşekkür eden kompleks çok zayıfsa, $C_L - [L]$ 'nin değeri sıfırdan pek farklı olmadığı için bu metod kullanılmaz.

2-Bilinmeyen aynı \bar{n} ve $[L]$ değerlerine sahip, farklı C_M ve C_L konsantrasyonlarında bir seri uygun çözelti için C_M ve C_L arasında grafik çizilir. Bu grafik eğimi \bar{n} çizgi olan bir doğru olup $[L]$ 'yi kesmektedir. Burada (2.25) eşitliğine göre,

$$C_L = \bar{n} C_M + [L] \quad (2.27)$$

formülünden hesaplanır.

Pratikte kullanılan denge metodlarından bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.3.2.1. Potansiyometrik metod (pH ölçülmesi)

Hidrojen ve metal iyonları aktifliklerinin potansiyometrik ölçülmesine dayanan bu metodla güvenilebilir sonuçlar elde edilir. Su ve benzeri çözücülerde çözünerek hidrojen iyonları konsantrasyonunun potansiyometrik yolla ölçülmesine imkan veren bütün koordinasyon bileşiklerine uygulanabilir. Ligandlar aynı zamanda asit ve baz olduklarından, çözeltinin pH değeri kompleks oluşumu ile değişir. Bu yolla yapılan tayinlerde incelenen sistemin özelliğine göre değişik teknikler kullanılır. Ligandların aşırısını kullanmak suretiyle yapılan titrasyon ve hesaplar olduğu gibi (Calvin ve Wilson 1945), metal iyonlarının aşırısını da kullanarak titrasyonlar yapılabilir (Schwarzenbach ve Ackermann 1947). H^+ iyonunu tayin etmek için cam elektrot ve referans elektrot kullanılır. Referans elektrot olarak kalomel veya $Ag/AgCl$ elektrodu kullanılabilir.

Bjerrum'a göre $[H^+]$ iyonu ölçümüyle \bar{n} ve $[L]$ 'nin hesaplanmasına ait bir örnek şöyledir (Carlson vd 1945, Calvin ve Wilson 1945, Calvin ve Melchior 1948).

$n=3$ olan sistemler için eşitlikler geliştirilmiştir. n 'in daha büyük ve daha küçük değerleri için de eşitlikler türetilebilir. İncelenen teşekkül dengeleri aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyonlara ait basamaklı kararlılık sabitleri şöyledir.

$$k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2.31)$$

$$k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (2.32)$$

$$k_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \quad (2.33)$$

(2.23), (2.24) ve (2.25) eşitlikleri bu sabitlere göre yazılırsa \bar{n} değerleri

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3]} \quad (2.34)$$

$$\bar{n} = \frac{k_1[L] + 2k_1k_2[L]^2 + 3k_1k_2k_3[L]^3}{1 + k_1[L] + k_1k_2[L]^2 + k_1k_2k_3[L]^3} \quad (2.35)$$

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (2.36)$$

şeklını alır.

Ligand bazikse ve mono aminse, ligand metal iyonuyla olduğu kadar hidrojen iyonuyla da reaksiyona girer ve toplam ligand konsantrasyonu

$$C_L = [L] + [HL^+] + \bar{n} C_M \quad (2.37)$$

eşitliğiyle verilir. Bu hesaplamada α ve \bar{n}_A şeklinde iki terim daha tarif edilmekte ve şu şekilde gösterilmektedir.

$$\alpha = \frac{[L]}{[L] + [HL^+]} = \frac{k_{HL^+}}{k_{HL^+} + [H^+]} \quad (2.38)$$

$$\bar{n}_A = \frac{[HL^+]}{[L] + [HL^+]} = \frac{[H^+]}{k_{HL^+} + [H^+]} \quad (2.39)$$

Bu eşitlikte;

α : metale bağlı olmayan serbest ligand kesri,

\bar{n}_A : liganda bağlı hidrojen iyonlarının konsantrasyonunun komplekse bağlı olmayan ligandın toplam konsantrasyonuna oranı,

k_{HL^+} : ligandın asit dissosiyasyon sabiti, dir. (2.37) ve (2.39), (2.38) ve (2.39) eşitliklerinden ($[L] + [H^+]$) değerleri yok edilirse:

$$\bar{n} = \frac{C_L - \frac{[HL^+]}{\bar{n}_A}}{C_M} = \frac{C_L - \frac{C_H - [H^+]}{\bar{n}_A}}{C_M} \quad (2.40)$$

ve

$$[L] = \frac{\alpha [LH^+]}{\bar{n}_A} = \frac{\alpha}{\bar{n}_A} (C_H - [H^+]) \quad (2.41)$$

eşitlikleri elde edilir. Burada C_H : ilave edilen kuvvetli asidin toplam konsantrasyonudur. C_L , C_H , C_M ve k_{HL^+} bilindiğinde sadece $[H^+]$ konsantrasyonu potansiyometrik olarak ölçülerek \bar{n} ve $[L]$ değerleri (2.40) ve (2.41) eşitliklerinden hesaplanır.

Ligand diaminse;

$$C_L = [L] + [HL^+] + [H_2L^{+2}] + \bar{n} C_M \quad (2.42)$$

$$k_{HL^+} = \frac{[L][H^+]}{[HL^+]} \quad (2.43)$$

$$k_{H_2L^{+2}} = \frac{[HL^+][H^+]}{[H_2L^{+2}]} \quad (2.44)$$

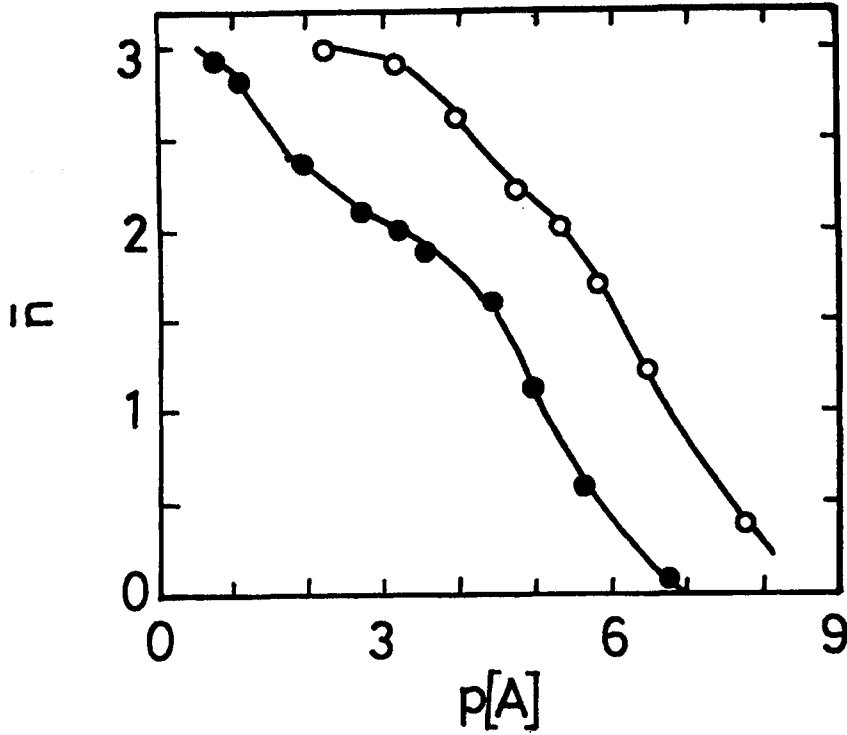
$$\alpha = \frac{k_{HL^+} \cdot k_{H_2L^{+2}}}{k_{HL^+} \cdot k_{H_2L^{+2}} \cdot k_{H_2L^{+2}} [H^+] + [H^+]^2} \quad (2.45)$$

elde edilir. \bar{n}_A ise,

$$\bar{n}_A = \frac{[HL^+] + 2[H_2L^{+2}]}{[L] + [HL^+] + [H_2L^{+2}]} \quad (2.46)$$

$$\bar{n}_A = \frac{k_{H_2L^{+2}} [H^+] + 2[H^+]^2}{k_{HL^+} \cdot k_{H_2L^{+2}} + k_{H_2L^{+2}} [H^+] + [H^+]^2} \quad (2.47)$$

şeklinde yazılabilir. (2.40) ve (2.41) eşitlikleri (2.47) eşitliği kullanılarak yazıldığında \bar{n} ve $[L]$ değerleri aynı şekilde sadece $[H^+]$ 'ın fonksiyonu olarak elde edilir. \bar{n} ve $[L]$ 'ler hesaplandıktan sonra \bar{n} -pL grafiği çizilir ve \bar{n} 'nin 1/2, 3/2 ve 5/2'ye karşılık gelen değerlerinden sırasıyla k_1 , k_2 ve k_3 basamaklı kararlılık sabitleri hesaplanabilir. Bir fikir vermesi bakımından çinko ve nikel iyonlarının etilendiamin komplekslerinin teşekkül eğrileri Şekil 2.1'de verilmiştir (Gordon vd 1945).



Şekil. 2.1. Çinko ve Nikel etilendiamin komplekslerinin teşekkül eğrileri ● Zn, ○ Ni

k_1 , k_2 ve k_3 basamaklı kararlılık sabitleri (2.35) eşitliği kullanılarak aşağıdaki eşitliklerden de hesaplanabilir:

$$k_1 = \frac{1}{[L]} \cdot \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) + (2-\bar{n})[L]k_2 + (3-\bar{n})[L]^2 k_2 k_3} \quad (2.48)$$

$$k_2 = \frac{1}{[L]} \cdot \frac{(\bar{n}-1) + \frac{\bar{n}}{[L]k_1}}{(2-\bar{n}) + (3-\bar{n})[L]k_3} \quad (2.49)$$

$$k_3 = \frac{1}{[L]} \cdot \frac{(\bar{n}-2) + \frac{\bar{n}-1}{[L]k_2} + \frac{\bar{n}}{[L]^2 k_1 k_2}}{(3-\bar{n})} \quad (2.50)$$

Rossotti ve arkadaşları potansiyometrik metodla kararlılık sabiti tayini için daha değişik bir hesaplama tarzı ileri sürmüşlerdir (Rossotti ve Rossotti 1961, Irving ve Rossotti 1954).

ML_n şeklindeki bir kompleksin stokiyometrik basamaklı kararlılık sabiti,

$$k_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.51)$$

H_iL ligand proton kompleksininki ise Bjerrum'da olduğu gibi,

$$k_i = \frac{[H_iL]}{[H_{i-1}L][H]} \quad (2.52)$$

şeklinde gösterilir. Toplam kararlılık sabitleri ise,

$$K_n = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_n \quad (2.53)$$

$$K_i = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_i \quad (2.54)$$

dir. \bar{n} , \bar{n}_A ve pL değerleri de yine Bjerrum'da gösterildiği gibi aşağıdaki şekilde tanımlanır ve verilir:

$$\bar{n} = (C_L - [L]) / C_M \quad (2.55)$$

$$\bar{n}_A = (C_H - [H]) / (C_L - \bar{n}C_M) = \frac{\sum_{i=0}^i iK_i [H]^i}{\sum_{i=0}^i K_i [H]^i} \quad (2.56)$$

$$\bar{n} = \frac{C_L - \frac{(C_H - [H])}{\bar{n}_A}}{C_M} \quad (2.57)$$

(2.55) eşitliğinden $[L]$ çözülür ve $-\log$ 'sı alınır

$$pL = \log \left[\sum k_i [H]^i / (C_L - \bar{n} C_M) \right] \quad (2.58)$$

elde edilir. Burada C_L , C_M ve C_H sırasıyla sistemdeki toplam ligand, metal ve dissosiyeye olabilen hidrojen iyonunun toplam konsantrasyonudur. C_H değeri şöyle bulunur. H_yL şeklindeki dissosiyeye olabilen ligand üzerine toplam ligand konsantrasyonu C_L olacak şekilde E konsantrasyonunda asit ilave edildiğinde toplam dissosiyeye olabilen proton $E + yC_L$ olur. Bu bağıntıda y 'nin değeri ligandan liganda değişir. Örneğin amonyak ve etilendiaminde $y=0$; glisin, salisilaldehit, oksin, asetilasetonda $y=1$; oksalik asit, edta'nın disodyum tuzunda $y=2$ dir. Ortama NaOH gibi bir baz ilave edildiğinde, dissosiyeye olabilen toplam asit konsantrasyonu azalır ve şu şekilde verilir.

$$C_H = E + yC_L - Na + [OH] \quad (2.59)$$

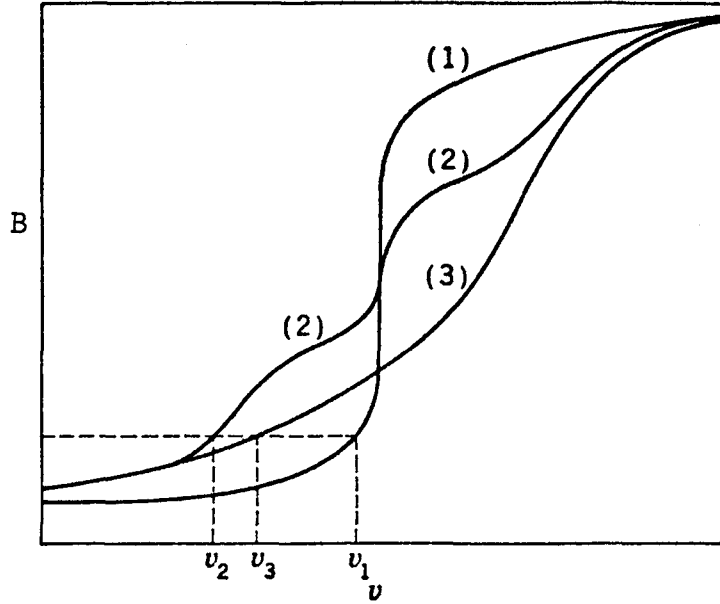
$[OH]$ genellikle ihmal edilebilecek büyüklüktedir.

(2.56), (2.57) ve (2.58) eşitliklerinden \bar{n}_A , \bar{n} ve pL 'nin hesaplanmasında $[H]$ 'in doğru olarak bilinmesi gerekir. Burada iki güçlük ortaya çıkar. Bunlar şöyledir:

Veriler metalli ve metallsiz mineral asit ve liganda ait pH titrasyon eğrisinden ve çözeltinin asidik (burada Na ve $[OH]$ ihmal edilebilir) ve $E \gg C_L$ olduğunda $[H] \sim E$ olur. Bu durumda $C_H - [H]$ için hesaplanan değer H'da yapılan çok küçük bir hatadan büyük ölçüde etkilenir. Bu zorluk aşağıdaki şekilde giderilebilir. Deneylerde herbir durum için üç titrasyon yapılır:

- 1- Yalnız mineral asit
- 2- Mineral asit + ligand
- 3- Mineral asit + ligand + metal.

Bunlara ait bir örnek Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil. 2.2. Tipik titrasyon eğrileri. 1.eğri: yalnız mineral asit 2.eğri: mineral asit+ligand 3.eğri: mineral asit+ligand+metal.

1. eğrideki v_1 'e karşı gelen $[H]_1$ değeri

$$[H]_1 = E_1 + [OH]_1 - [Na]_1 \quad (2.60)$$

olur. 2.eğride v_2 'ye karşı gelen $[H]_2$ değeri ise

$$[H]_2 = E_2 + [OH]_2 - [Na]_2 + yC_{L,2} - \bar{n}_{A,2}C_{L,2} \quad (2.61)$$

şeklini alır. Her iki çözeltinin pH-metre okumaları aynı olduğundan $[H]_1 = [H]_2$ ve $[OH]_1 = [OH]_2$ olur. (2.60) ve (2.61) birbirine eşit yazılarak $\bar{n}_{A,2}$ için

$$\bar{n}_{A,2} = \frac{(E_2 - E_1) - (Na_2 - Na_1) + y C_{L,2}}{C_{L,2}} \quad (2.62)$$

bulunur. Başlangıçta çözeltinin hacmi V_0 , mineral asit

konsantrasyonu E_o ve toplam ligand konsantrasyonu $C_{L,o}$ 'dir. Konsantrasyonu N olan NaOH v_1 ve v_2 ml ilave edildiğinde

$$E_2 = V_o \cdot E_o / (V_o + v_2) \quad (2.63)$$

$$Na_2^- = v_2 N / (V_o + v_2) \quad (2.64)$$

$$C_{L,2} = V_o \cdot C_{L,o} / (V_o + v_2) \quad (2.65)$$

olur. E_1 ve Na_1 de yukarıdaki gibi hesaplanır ve (2.62) eşitliğinde yerine konursa \bar{n}_A için

$$\bar{n}_A = \left[y C_{L,o} + \frac{(v_1 - v_2)(N + E_o)}{(V_o + v_1)} \right] / C_{L,o} \quad (2.66)$$

bulunur. $N \gg E_o$ ve $V_o \gg v_1$ ise \bar{n}_A için

$$\bar{n}_A = \left[y C_{L,o} + \frac{(v_1 - v_2)N}{V_o} \right] / C_{L,o} \quad (2.67)$$

yazılır. Böylece \bar{n}_A değerleri (2.66) veya (2.67)'den kolayca hesaplanabilir. \bar{n}_A değeri \bar{n} 'nin hesaplanmasında doğrudan doğruya kullanılabilir.

Bu hesaplamalardaki ikinci güçlük de ligand-proton kararlılık sabitinin (k_i) hesaplanmasında ortaya çıkar.

Sulu çözeltilerde, cihazda okunan değerler (alet bilinen pH değerlerindeki tampon çözeltilerle ayarlandığından) düzeltilirse pH okumaları için şu eşitlik yazılabilir:

$$-\log[H^+] = \text{pH} = B \quad (2.68)$$

Van Uitert ve Haas (1953) daha genel olmak üzere pH-metre okumaları (B) ve hidrojen iyonu konsantrasyonu arasında şu ilişkiyi göstermiştir.

$$-\log[H] = B + \log f + \log U_H^o \quad (2.69)$$

Bu eşitlik su, su-dioksan karışımları için geçerlidir ve hatta etanol için de kullanılabilir (Van Uitert ve Fernelius 1953). Burada, f : aynı sıcaklık ve aynı iyonik şiddette çözücü karışımlarında hidrojen iyonlarının aktiflik katsayısı, U_H^O : sıfır iyonik kuvvetteki düzeltmeye karşı gelen değerdir. Su için $U_H^O=1$ ve birim aktiflik katsayısı için

$$[H] = 1/\text{antilog } B$$

olur. Deneylerde bulunan (k_i) değerleri f ve U_H^O ile çarpılarak stokiyometrik sabitler bulunur. $\log f \cdot U_H^O$ değeri pH değerine karşı pH-metre okuması olan B 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun kesim noktasından hesaplanır.

$$k_i = f \cdot U_H^O (k_i)_d \quad (2.70)$$

$$K_i = (f U_H^O)^i (K_i)_d \quad (2.71)$$

Burada;

$(k_i)_d$: deney sonucu bulunan ligand-proton kararlılık sabiti,

k_i : stokiyometrik ligand-proton kararlılık sabitidir.

Şekil 2.2'deki 3. eğri mineral asit, ligand ve metal iyonu karışımının titrasyon eğrisini gösterir. v_3 ml baz ilavesinde

$$[H]_3 = E_3 + yC_{L,3} + [OH]_3 - Na_3 - \bar{n}_{A,3}C_{L,3} + \bar{n}_{A,3} \cdot \bar{n}_3 C_{M,3} \quad (2.72)$$

elde edilir. Eğer pH-metre okuması B ve iyonik kuvvet aynı ise 2. eğrideki v_2 noktasında $[H]_2 = [H]_3$, $[OH]_2 = [OH]_3$ ve $\bar{n}_{A,2} = \bar{n}_{A,3}$ olur. Buradan

$$\bar{n} = \frac{(E_2 - E_3) + (C_{L,2} - C_{L,3})(y - \bar{n}_A) - (Na_2 - Na_3)}{\bar{n}_{A,3} \cdot C_{M,3}} \quad (2.73)$$

yazılabilir. Başlangıçta çözeltinin hacmi V_0 , mineral asit konsantrasyonu E_0 ve ligandın konsantrasyonu $C_{L,0}$ aynı ise ve konsantrasyonu N olan NaOH'den her bir çözeltiliye v_2 ve v_3 hacimlerinde ilave edildiğinde (2.73) eşitliği

$$\bar{n}_3 = (v_3 - v_2) [N + E_0 + C_{L,0}(y - \bar{n}_A)] / (V_0 + v_2) \bar{n}_{A,3} T_M \quad (2.74)$$

şekline dönüşür. $N \gg E_0$ ve $V_0 \gg v_2$ ise

$$\bar{n}_3 = (v_3 - v_2) N / V_0 \bar{n}_{A,3} T_M \quad (2.75)$$

yazılabilir. Eşitlik (2.74) veya (2.75) 'e göre hesaplanan \bar{n} ler kullanılarak eşitlik (2.58) den pL'ler hesaplanıp kompleks teşekkül eğrileri çizilir ve buradan basamaklı kararlılık sabitleri bulunur.

2.3.2.2. Polarografik metod

Bu metod az polarize olabilen bir elektrodta indirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelerin 10^{-6} ile $10^{-2}M$ gibi seyreltik çözeltilerinden elde edilen karakteristik akım-potansiyel eğrilerine dayanır. Bu eğrilere "polarogram" adı verilir. Kullanılan elektrotlar genellikle kalomel ve civa-damla elektrodudur.

Genellikle civa-damla elektrodunda bir metalin indirgenme potansiyeli kompleks oluşumu ile negatif değerleri alır. Belli şartlar altında potansiyel ve konsantrasyon ölçülmesiyle komplekslerin formül ve kararlılık sabitleri hesaplanabilir. Bu metodla kararlılık sabitinin tayinine basit bir örnek olarak Cu(II) iyonlarının glisin ile verdiği reaksiyon gösterilebilir (Keefer 1946).



reaksiyonu ele alındığında bu reaksiyonun kararlılık sabiti şöyledir:

$$K = \frac{[ML_x]}{[M][L]^x} \quad (2.77)$$

Bu metotta ortamda ligand yokken iyonun yarı dalga potansiyeli $E_{1/2(i)}$ ve daha sonra çeşitli ligand konsantrasyonlarında oluşan komplekse ait $E_{1/2(k)}$ değerleri ölçülür.

$$E_{1/2(k)} - E_{1/2(i)} = \frac{0,059}{n} \log K - \frac{0,059}{n} \log [L]^x \quad (2.78)$$

eşitliğinden yararlanarak çizilen $\log L - (E_{1/2(k)} - E_{1/2(i)})$ grafiğinin kesim noktasından K kararlılık sabiti bulunur. Burada n katyonun yükseltgenme basamağını göstermektedir (Gündüz 1988).

2.3.2.3. Spektroskopik metod

Görünür ve ultraviyole alandaki absorpsiyonlar, çözeltideki dengelerin incelenmesinde kullanılmaktadır. Bir çözeltinin absorpsiyonunda etkin olan faktörler, molar absorplama katsayısı ve absorpsiyon yapan taneciklerin her birinin konsantrasyonudur. Çözeltide çok çeşitli kompleksler varsa ölçümlerin değerlendirilmesi çok güçtür. Bu metod basitçe ML_2 kompleksi üzerinde incelendiğinde



reaksiyonunun kararlılık sabiti

$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad (2.80)$$

şeklinde yazılır (Gündüz 1988). Bu eşitlikteki $[ML_2]$, $[M]$ ve $[L]$ bilinirse K hesaplanabilir. M'in başlangıç konsantrasyonu C_M , L'ninki C_L ise denge kurulduğunda ve çözeltinin absorpsiyonu ölçüldüğünde aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.

$$C_M = [M] + [ML_2] \quad (2.81)$$

$$C_L = [L] + 2[ML_2] \quad (2.82)$$

$$A_1 = \epsilon_1 [M] + \epsilon_2 [ML_2] + \epsilon_3 [L] \quad (2.83)$$

çalışılan dalga boyunda ligand absorpsiyon yapmıyorsa $\epsilon_3 [L]$ terimi ihmal edilebilir. K'yı bulabilmek için ϵ_1 , ϵ_2 , $[M]$ ve $[ML_2]$ yi bulmak gerekir. ϵ_1 'in bulunabilmesi için M katyonunun saf bir tuzunun belirli konsantrasyonda çözeltisi hazırlanır ve aynı dalga boyunda absorpsiyonu ölçülerek ϵ_1 hesaplanır. ϵ_2 için ise L/M oranı çok büyük olan bir takım çözeltiler hazırlanır ve böylece çözeltideki bütün metal iyonu kompleks haline dönüşmüş kabul edilir. Bu durumda

$$C_M = [ML_2] \quad (2.84)$$

yazılır. Bu çözeltinin absorpsiyonu ölçülerek

$$A_2 = \epsilon_2 C_M \quad (2.85)$$

bağıntısından ϵ_2 hesaplanır. Bundan sonra üç konsantrasyon için şunlar yazılır:

$$[ML_2] = \frac{A_1 - \epsilon_1 C_M}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (2.86)$$

$$[M] = \frac{\epsilon_2 C_M - A_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (2.87)$$

$$[L] = C_L - \frac{2A_1 - 2\varepsilon_1 C_M}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2.88)$$

bunlar (2.80) eşitliğinde yerine konarak K hesaplanabilir.

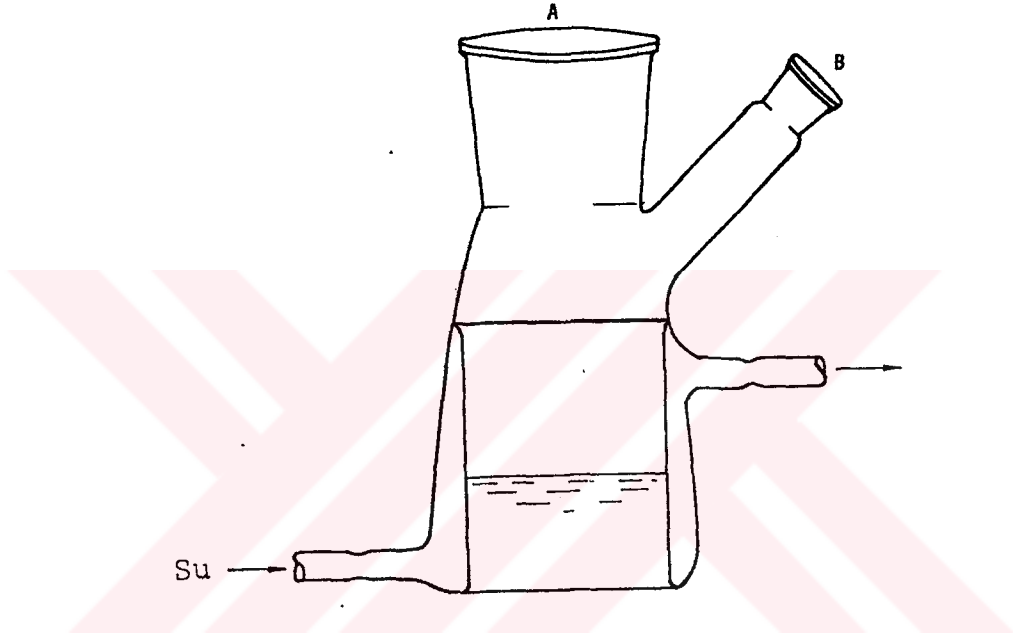
2.3.2.4. Yükseltgenme potansiyellerinden yararlanarak kararlılık sabitleri tayini

Bu metotta, kompleksle dengede bulunan bir metal elektrodunun teşkil ettiği pilin elektromotor kuvveti ölçülerek kararlılık sabitleri bulunur. Potansiyelden serbest haldeki metal iyonu konsantrasyonu tayin edilerek kararlılık sabiti hesaplanır. Ancak burada çözeltideki iyonların aktiflik katsayıları, sıcaklık ve çözeltinin pH değeri sabit tutulmalı ve ligandın hidrolizi dikkate alınmalıdır.

3. DENEL KISIM

3.1. Kullanılan Aletler

Potansiyometrik metodla kararlılık sabiti tayininde "Chemtrix Type 60A" potansiyometresi kullanılmıştır. Cihaz 25°C 'de pH 4 ve pH 7 tamponlarıyla ayarlanmıştır. Ölçümler Şekil 3.1'de gösterilen düzende yapılmıştır.



Şekil. 3.1. Deney düzeneğinde kullanılan kap

A: Elektrod ve azot gazı girişi

B: Azot gazı çıkışı

Elektrod olarak; referans elektrod kısmı Ag/AgCl olan "Ingold X4662" marka kombine pH elektrodu kullanılmıştır. Elektrod kullanılmadığı zaman su içinde saklanmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.2.1. Çözücüler

Dioksan: Merck firmasından temin edilen analitik saflıktaki dioksan KOH üzerinden destillendikten sonra kullanıldı (Perrin vd 1966).

Su: Titrasyonlarda ve çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan su " Rodwell Scientific Instruments Ltd." şirketinden temin edilen cihaz kullanılarak destillenen çift destile sudur.

3.2.2. Kullanılan çözeltiler

Perklorik asit çözeltisi: Merck firmasından temin edilen %70'lik perklorik asit çözeltisi istenilen konsantrasyonda hazırlanıp primer standart Na_2CO_3 'a karşı ayarlandı (Gündüz 1983).

Sodyum hidroksit çözeltisi: Deneylerde titre edici olarak kullanılan karbon dioksitsiz NaOH çözeltisi, Merck firmasından temin edilen NaOH'den hazırlanmış ve standart HClO_4 ile potansiyometrik olarak ayarlanmıştır (Gündüz 1983).

Nikel asetat çözeltisi: Merck firmasından temin edilen $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dah hazırlanıp dimetilglioksimle ayarlanmıştır.

Kobalt asetat çözeltisi: Fluka firmasından temin edilen $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan hazırlanıp gambin'le çöktürülerek ayarı yapılmıştır (Gündüz 1983).

Mangan asetat çözeltisi: Riedel Höen firmasından temin edilen $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 'dan yaklaşık tartım alınıp tiyoasetamitle MnS halinde çöktürülüp ayarlanmıştır.

Bakır asetat çözeltisi: Fluka firmasından alınan $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan yaklaşık konsantrasyonda çözelti hazırlanmış ve CuS halinde çöktürülüp ayarlanmıştır (Gündüz 1983).

Schiff bazı çözeltisi: Sentezlenerek elde edilen Schiff bazı, uygun konsantrasyonda dioksanda çözülerek hazırlanmıştır.

3.3. Schiff Bazlarının Sentezi

3.3.1. N-Benzil-4-nitro salisilaldimin (IX)

250 ml'lik bir behere 1,67 g (0,01 mol) 5-nitro salisil aldehit konup 25 ml etanolde çözülür (Miller 1883). Bir su banyosunda 60°C'ye kadar ısıtılıp üzerine 1,07 g (0,01 mol) benzil aminin 25 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilir. 10 dakika bu sıcaklıkta karıştırılır. Soğutulan çözeltiden ayrılan kristaller Buchner hunisinden süzülerek ayrılır. Etanolden tekrar kristallendirilir verim % 90'dan büyüktür e.n.:147°C

3.3.2. N-Benzil-3,5-dinitro salisilaldimin (X)

250 ml'lik bir behere 2,12 g (0,01 mol) 3,5-dinitro salisilaldehit konup üzerine 50 ml etanol ilave edilerek bir su banyosunda 50-55°C'ye kadar karıştırılarak ısıtılır (Lovett ve Roberts 1928) bu çözeltiye 1,07 g (0,01 mol) benzil aminin 25 ml etanoldeki çözeltisi damla damla karıştırılarak ilave edilir. Çözelti 10 dakika bu sıcaklıkta tutulur. Soğutulan çözeltiden ayrılan kristaller Buchner hunisinden süzülür, çözücüyle iyice yıkanır ve kurutulur (Atakol 1986). Verim % 90'dan büyüktür,e.n.:212°C

3.3.3. N-Benzil salisilaldimin (XI)

2,44 g (0,02 mol) salisilaldehit 250 ml'lik bir beherde 25 ml etanolde çözülüp su banyosunda 40°C'ye kadar ısıtılır ve üzerine 2,14 g (0,02 mol) benzil aminin 25 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Çözelti 1-2 gün kendi haline bırakılır. Ayrılan kristaller Buchner hunisinden süzülüp % 70 etanol-su karışımından tekrar kristallendirilir ve vakum etüvünde kurutulur. Verim % 90' dan büyüktür, e.n.: 36°C.

3.3.4. N-Fenil salisilaldimin (XII)

2,44 g (0,02 mol) salisilaldehit 25 ml etanolde çözümlü 250 ml'lik behere konur ve su banyosunda 45-50 dereceye kadar ısıtılır. Bu çözeltiye 1,86 g (0,02 mol) anilinin 25 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir ve bir gün süreyle kendi haline bırakılır. Ayrılan kristaller Buchner hunisinden süzülüp % 70 etanol-su karışımından tekrar kristallendirilip vakum etüvünde kurutulur. Verim % 90 dan büyüktür, e.n.:56°C.

3.4. Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Tayini

Üzerinde çalıştığımız Schiff bazlarının (IX, X, XI, XII) metal komplekslerinin kararlılık sabitlerini bulabilmek için söz konusu ligandların asitlik sabitlerinin tayin edilmesi gerekmektedir. Amfoter karakterli olan bu maddeler % 75 dioksan-su ortamında perklorik asitle titre edilerek K_{NH} , sodyum hidroksitle titre edilerek de K_{OH} değerleri bulunur.

3.4.1. Schiff bazlarının K_{NH} değerinin bulunması

%75 dioksan-su ortamında 3.10^{-3} M'lık Schiff bazı çözeltilerinden 20 ml'lik kısımlar 25°C'de 3.10^{-2} M'lık perklorik asit çözeltisiyle titre edildi. Yarı nötralize olduğu yerdeki pH değeri pK_{NH} değerini vermektedir. Bunun böyle olduğu şu şekilde gösterilebilir. Genel olarak bi Schiff bazı HL şeklinde gösterilirse (burada H fenolün H'ını göstermektedir) bunun proton bağlamış hali H_2L^+ olarak yazılabilir. H_2L^+ nın iyonlaşma dengesi



olur. Buna ait asitlik sabiti K_{NH}

$$K_{NH} = \frac{[H^+] [HL]}{[H_2L^+]} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Yarı nötralizasyon bölgesinde $[HL] = [H_2L^+]$ olacağından

$$K_{NH} = [H^+] \quad (3.3)$$

elde edilir.

3.4.2. Schiff bazlarının K_{OH} değerlerinin bulunması

% 75 dioksan-su ortamında 3.10^{-3} M'lık Schiff bazı çözeltilerinden 20 ml'lik kısımlar $25^{\circ}C$ de 3.10^{-2} M'lık sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edildiğinde, yarı nötralizasyon değerindeki pH değeri pK_{OH} 'ı vermektedir. HL şeklindeki Schiff bazının dissosiyasyon dengesi



şeklinde gösterilirse, K_{OH} dissosiyasyon dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

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

Yarı nötralizasyon noktasında $[L^-] = [HL]$ olacağından

$$K_{OH} = [H^+] \quad (3.6)$$

olur.

Bölüm 3.4.1 ve Bölüm 3.4.2 de anlatıldığı şekilde üzerinde çalıştığımız Schiff bazları için bulunan pK_{NH} ve pK_{OH} değerleri Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. % 75 Dioksan-su ortamında Schiff bazlarının pK_{NH} ve pK_{OH} değerleri

Schiff bazı	pK_{NH}	pK_{OH}
(IX)	5,19	10,15
(X)	2,86	8,63
(XI)	5,60	12,99
(XII)	2,67	13,48

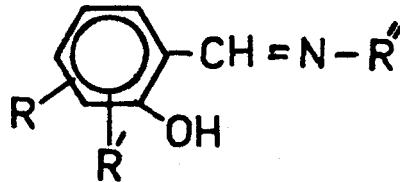
3.5. Schiff Bazları Metal Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Bulunması

Çalışmalarda Bjerrum metodu kullanılarak (IX), (X), (XI) ve (XII) numaralı Schiff bazlarının çalışılan ortamda Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) ile kompleks verip vermedikleri denenmiş ve kompleks verenlerin kararlılık sabitleri % 75 dioksan-su ortamında tayin edilmiştir.

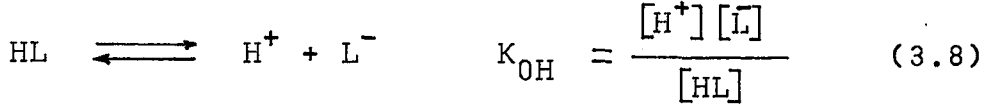
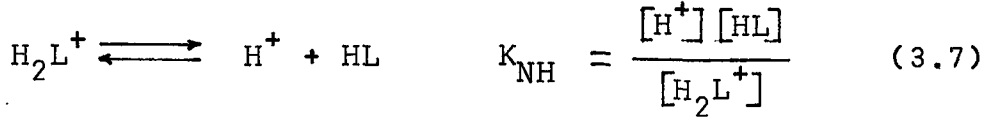
3.5.1. Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan eşitliklerin çıkarılması

Bjerrum'un potansiyometrik metoduyla kararlılık sabitlerini tayin edebilmek için \bar{n} teşekkül fonksiyonunun ve [L] serbest ligand konsantrasyonunun $[H^+]$ 'a bağlı olarak hesaplanması gerekir. Bu çalışmada kullanılan ligandlara uygun eşitlikler türetilmiş ve hesaplamalarda bu eşitlikler kullanılmıştır. Eşitliklerin çıkarılması için aşağıdaki işlemler takip edilmiştir.

Genel halde



şeklinde yazılabilen Schiff bazları kolaylık olması için HL şeklinde yazılırsa, K_{NH} ve K_{OH} dengeleri aşağıdaki gibi yazılabilir:



Toplam metal konsantrasyonu (C_M) ve toplam ligand konsantrasyonu (C_L) için aşağıdaki eşitlikler verilebilir :

$$C_M = [M^{+2}] + [ML^+] + [ML_2] \quad (3.9)$$

$$C_L = [L^-] + [HL] + [H_2L^+] + [ML^+] + 2[ML_2] \quad (3.10)$$

Elektronötrallik için ise

$$2[M^{+2}] + [ML^+] + [H_2L^+] + [H^+] + [Na^+] = [L^-] + [ClO_4^-] + [CH_3COO^-] + [OH^-] \quad (3.11)$$

yazılır. \bar{n} teşekkül fonksiyonu metale bağlı ligand konsantrasyonunun toplam metal konsantrasyonuna oranı olduğundan

$$\bar{n} = \frac{[ML^+] + 2[ML_2]}{C_M} \quad (3.12)$$

elde edilir.

Yukarıdaki altı eşitliği çözümünden $[L^-]$ serbest ligand konsantrasyonu için

$$[L^-] = [C_L - (2C_M + [H^+] + [Na^+] - [ClO_4^-] - [CH_3COO^-] - [OH^-])] \frac{K_{NH} \cdot K_{OH}}{[H^+] K_{NH} + 2[H^+]^2} \quad (3.13.)$$

bulunur. Kolaylık olması bakımından köşeli parantez içinde yazılı terimlerin hepsi S ile gösterilirse,

$$S = C_L - (2C_M + [H^+] + [Na^+] - [ClO_4^-] - [CH_3COO^-] - [OH^-]) \quad (3.14)$$

eşitliği yazılıp buradan $[L^-]$ değeri

$$[L^-] = S \frac{K_{NH} \cdot K_{OH}}{[H^+] K_{NH} + 2[H^+]^2} \quad (3.15)$$

olarak bulunur. Aynı şekilde \bar{n} değeri için

$$\bar{n} = \frac{1}{C_M} \left[C_L - S \left(\frac{K_{NH} \cdot K_{OH} + [H^+] K_{NH} + [H^+]^2}{[H^+] K_{NH} + 2[H^+]^2} \right) \right] \quad (3.16)$$

yazılır.

3.5.2. Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için yapılan deneyler

Hazırlanan Schiff bazı, metal asetat ve perklorik asit stok çözeltilerinden uygun miktarlarda karıştırılarak bir seri çözelti hazırlandı. Bunların üzerine sırasıyla 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 ve 1,1 ml $6 \cdot 10^{-2}$ molar NaOH çözeltisi ilave edildi. % 75 dioksan-su oranını sağlayacak şekilde dioksan veya su ilave edilerek hacimleri 20 ml'ye tamamlandı. Böylece çözeltilerdeki

- toplam ligand konsantrasyonu, $C_L \sim 3 \cdot 10^{-3}$ M
- toplam metal konsantrasyonu, $C_M \sim 5 \cdot 10^{-4}$ M
- toplam asit konsantrasyonu, $C_H \sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ M

oldu. Herbir çözeltinin pH'ı pH-metreden okundu. (3.15) ve (3.16) eşitlikleri kullanılarak $[L^-]$ ve \bar{n} değerleri hesaplandı. Bunlara ait bir örnek Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. (IX) numaralı Schiff bazının Co(II) meta-
liyle verdiği kompleksin % 75 dioksan-su
karışımında kararlılık sabitinin hesaplan-
ması için bulunan veriler

ml (NaOH)	pH	[H ⁺]	[L ⁻]	pL	\bar{n}
0,4	5,79	1,6218.10 ⁻⁶	9,1949.10 ⁻⁸	7,04	0,58
0,6	6,10	7,9433.10 ⁻⁷	1,8507.10 ⁻⁷	6,73	0,98
0,8	6,68	2,0893.10 ⁻⁷	6,4900.10 ⁻⁷	6,19	1,45
0,9	6,91	1,2303.10 ⁻⁷	9,8643.10 ⁻⁷	6,01	1,76
1,0	7,18	6,6069.10 ⁻⁸	1,6286.10 ⁻⁶	5,79	2,04
1,2	7,83	1,4791.10 ⁻⁸	6,2327.10 ⁻⁶	5,21	2,34
1,4	8,32	4,7863.10 ⁻⁹	1,6769.10 ⁻⁵	4,78	2,55

$$T_{HL} = 3.10^{-3} \text{ M}$$

$$T_m = 7,3504.10^{-4} \text{ M}$$

$$[ClO_4^-] = 2,7009.10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{NH} = 6,4565.10^{-6}$$

$$K_{OH} = 7,24435.10^{-11}$$

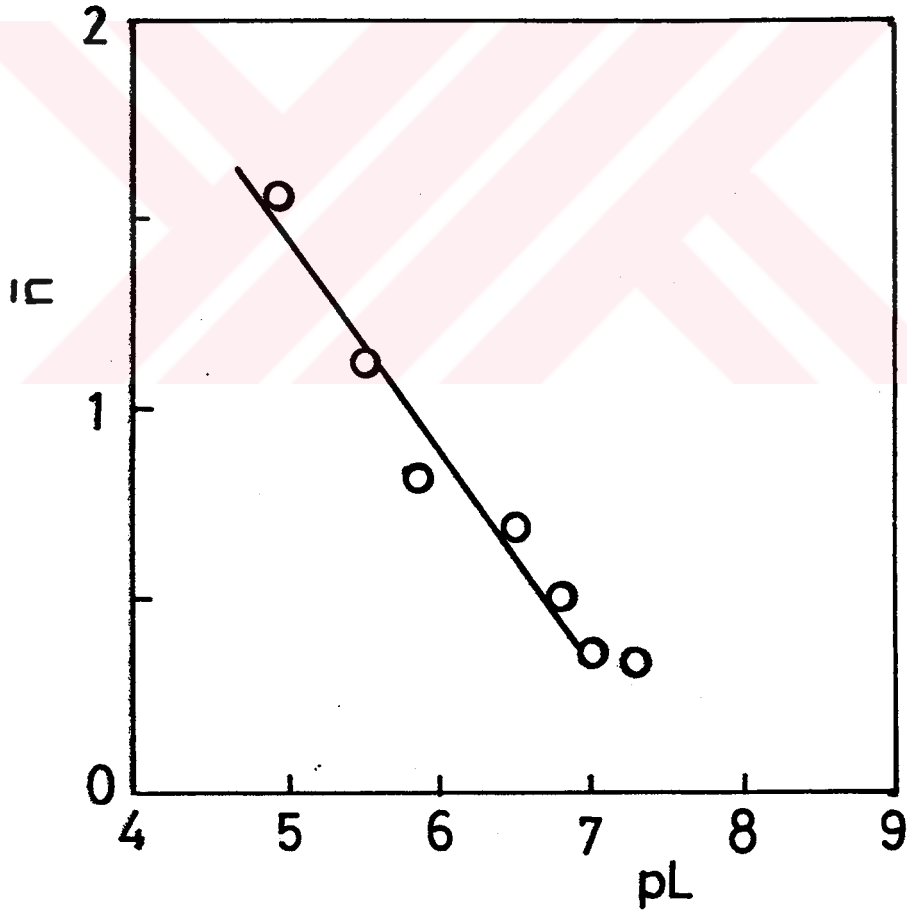
$$[NaOH] = 0,05715 \text{ M}$$

Herbir Schiff bazının Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) ile verdikleri komplekslerin \bar{n} ve L^- değerlerinden \bar{n} -pL teşekkül eğrileri çizildi. Bu oluşum eğrilerinden \bar{n} 'in 0,5; 1,5 ve 2,5 daki pL değerlerinden $\log k_1$, $\log k_2$ ve $\log k_3$ basamaklı kararlılık sabitleri bulundu. Her bir Schiff bazı metal komplekslerine ait bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

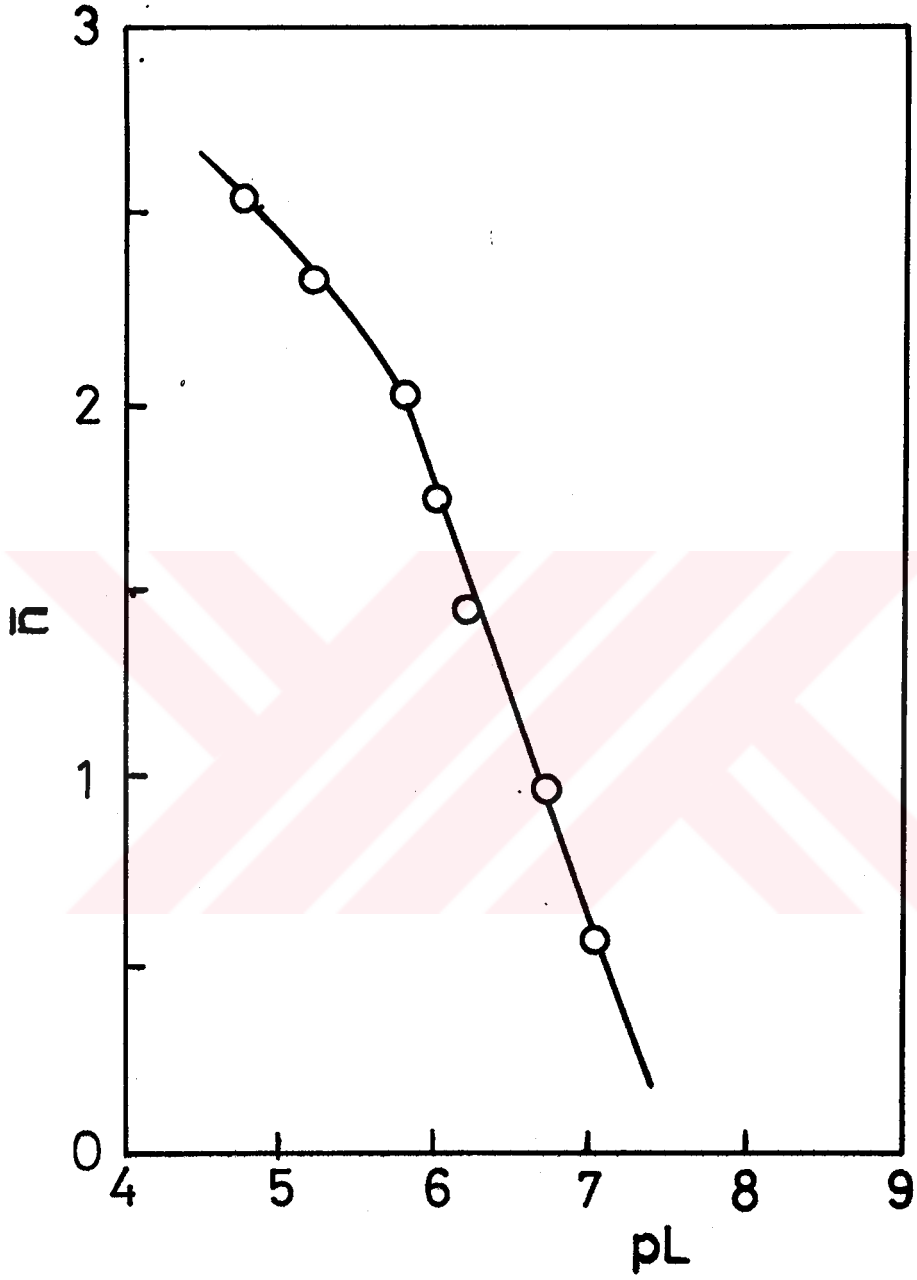
3.5.2.1. (IX) numaralı Schiff bazı metal komplekslerinin teşekkül eğrileri ve basamaklı kararlılık sabitleri

(IX) numaralı Schiff bazı, üzerinde çalışılan katyonlardan sadece Mn(II) ve Co(II) ile bu şartlarda kompleks vermiş ve bunların kararlılık sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).

(IX) numaralı Schiff bazı	$\log k_1$	$\log k_2$
Co(II) kompleksi	7,10	6,48
Mn(II) kompleksi	6,72	4,94



Şekil. 3.2. (IX) numaralı Schiff bazının Mn(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.

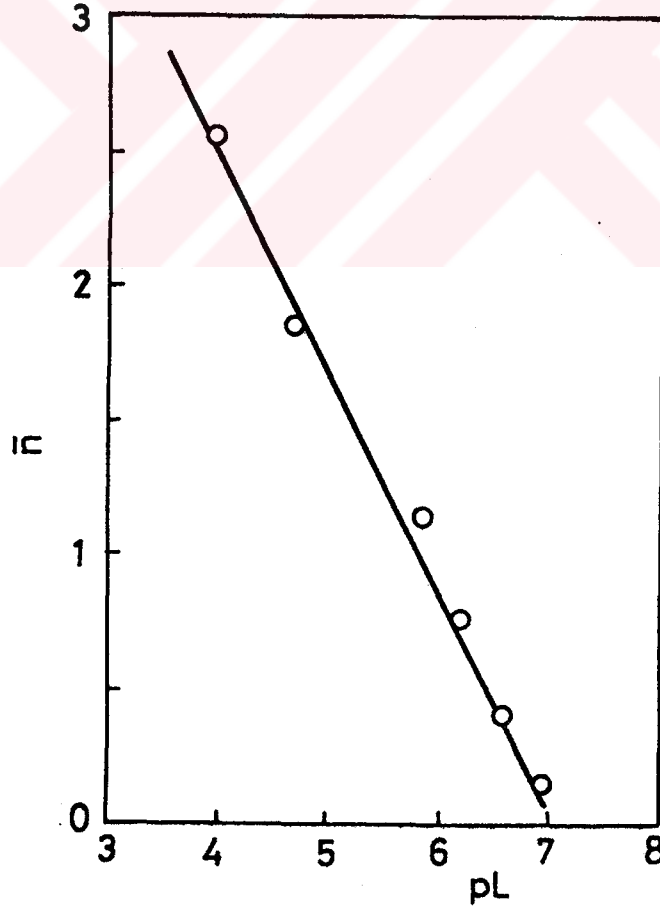


Şekil 3.3. (IX) numaralı Schiff bazının Co(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.

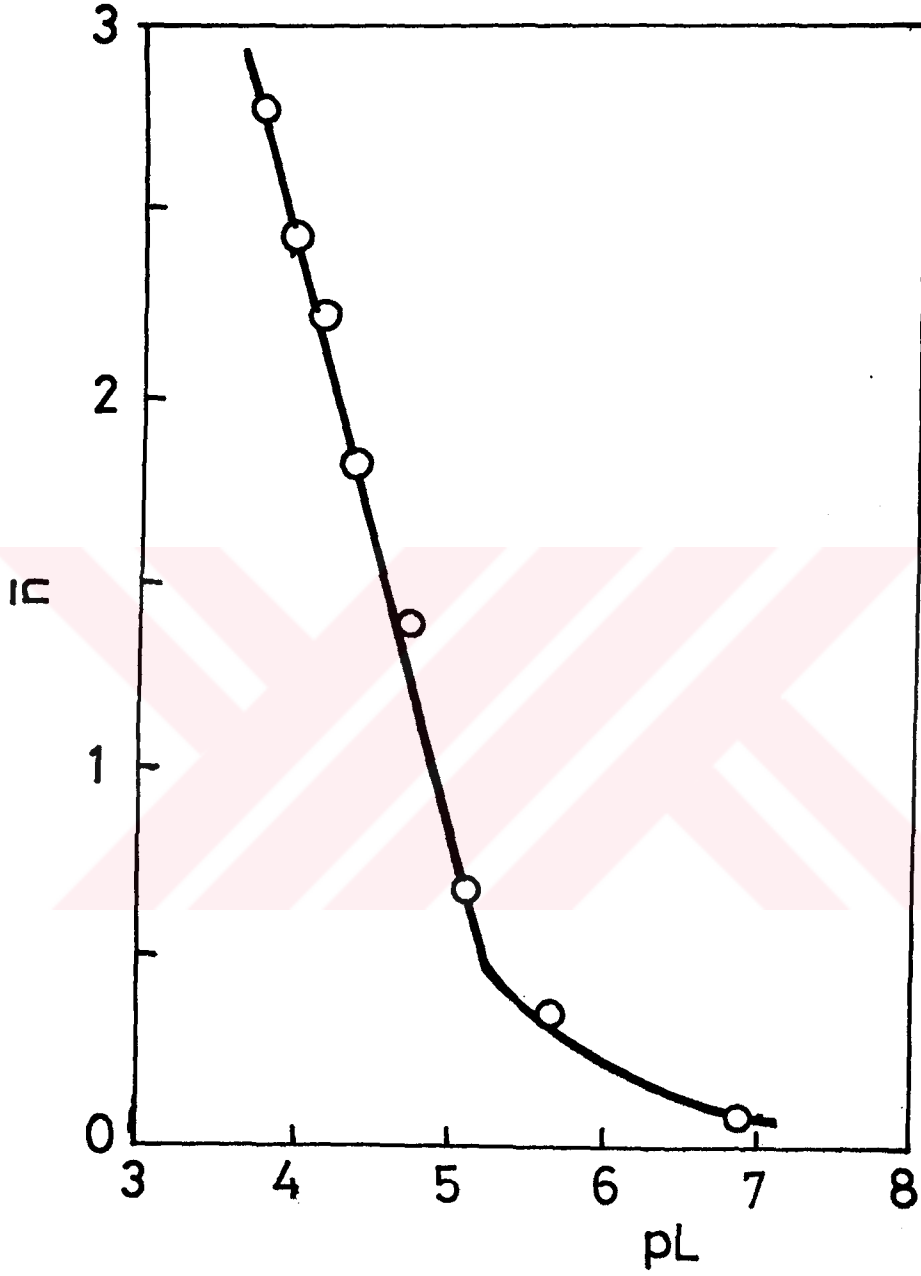
3.5.2.2. (X) numaralı Schiff bazı metal komplekslerinin teşekkül eğrileri ve basamaklı kararlılık sabitleri

(X) numaralı Schiff bazının Co(II), Mn(II) ve Cu(II) katyonlarıyla verdiği komplekslerin teşekkül eğrileri Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 da verilmiştir. Bu eğrilerden çalışılan şartlarda her üç katyonun da üçer ligand bağladığı anlaşılmıştır. \bar{n} 'nin 0,5, 1,5 ve 2,5 olduğu yerlerdeki pL değerlerinden $\log k_1$, $\log k_2$ ve $\log k_3$ değerleri hesaplanmıştır.

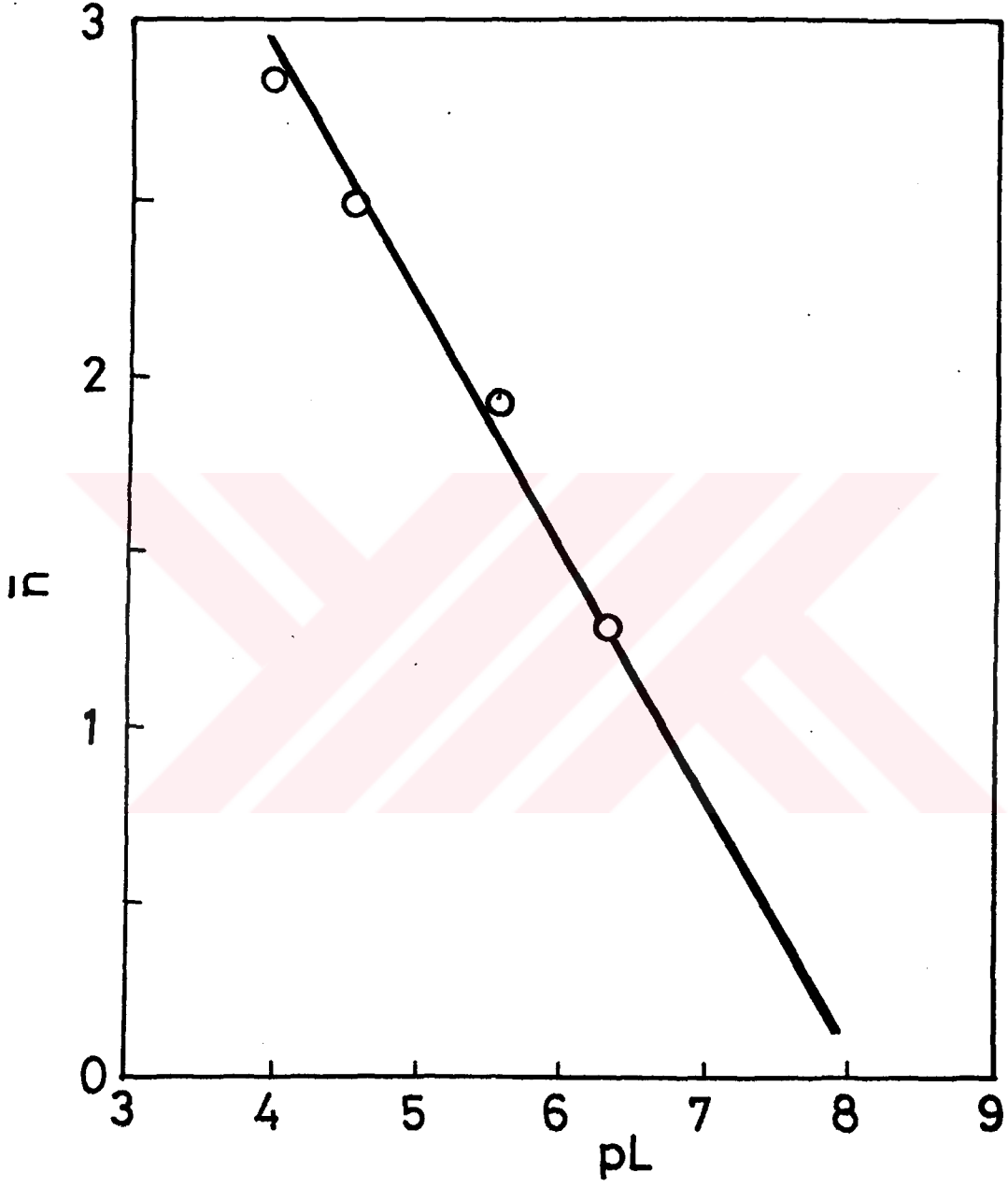
(X) numaralı Schiff bazı	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$
Co(II) kompleksi	6,46	5,22	3,97
Mn(II) kompleksi	5,32	4,65	3,97
Cu(II) kompleksi	7,43	6,04	4,63



Şekil. 3.4. (X) numaralı Schiff bazının Co(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi



Şekil. 3.5. (X) numaralı Schiff bazınının Mn(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.

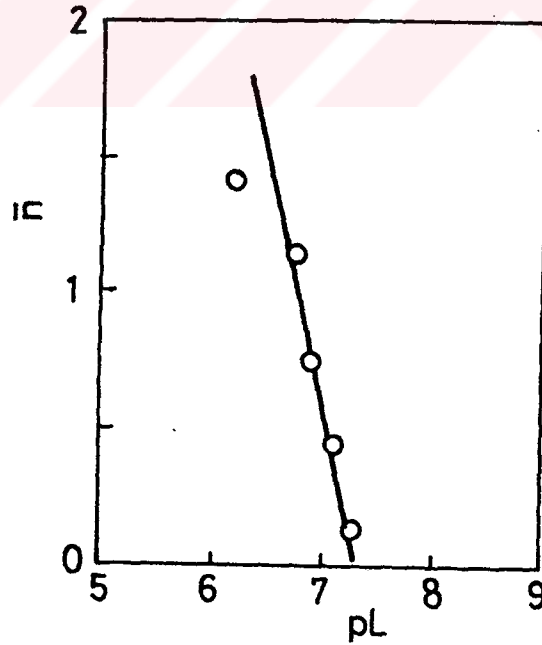


Şekil. 3.6. (X) numaralı Schiff bazının Cu(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.

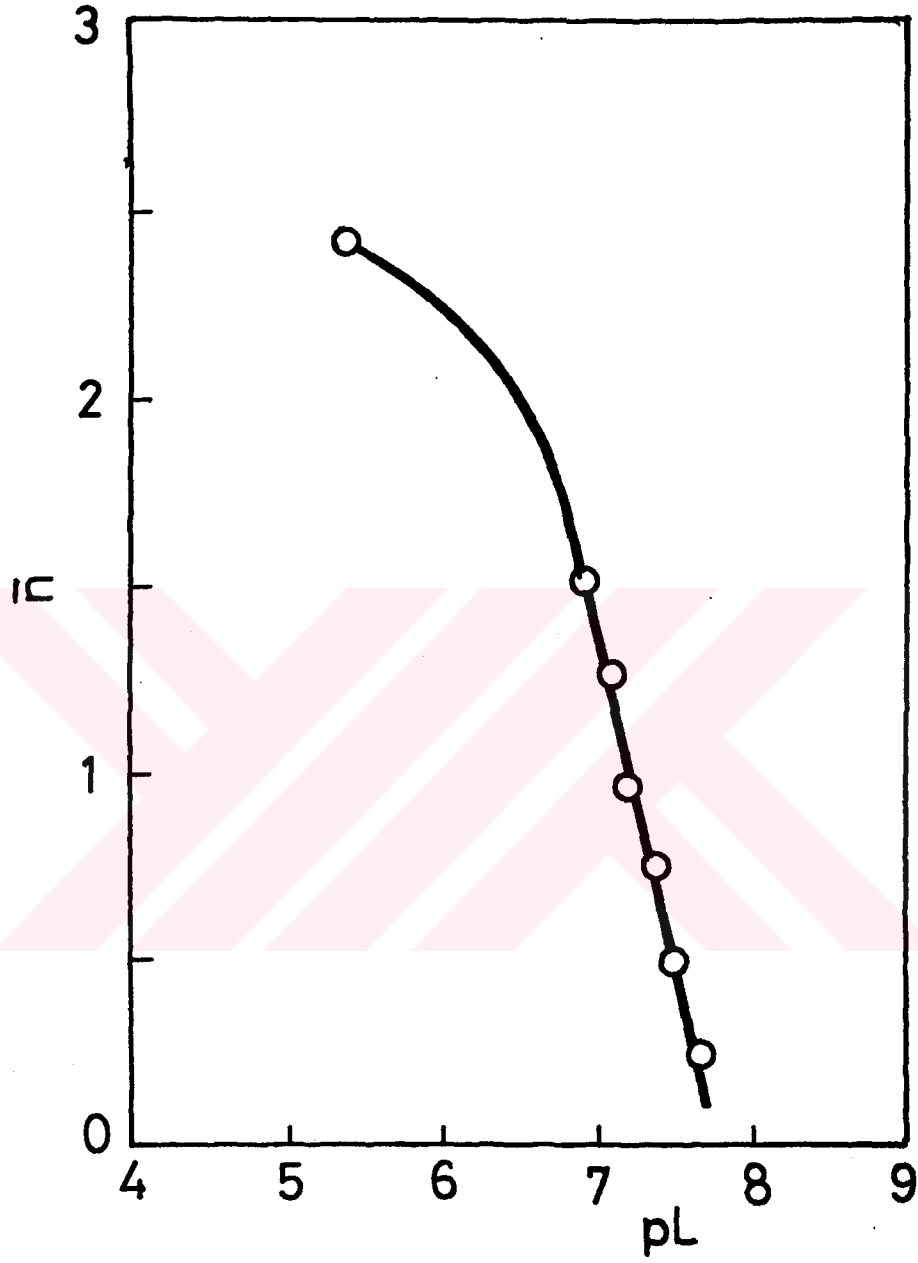
3.5.2.3. (XI) numaralı Schiff bazı metal komplekslerinin teşekkül eğrileri ve basamaklı kararlılık sabitleri

(XI) numaralı Schiff bazı Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) kasyonlarının hepsinde kompleks verdiğiinden, her birinin teşekkül eğrisi çizilmiş ve buradan basamaklı kararlılık sabitleri tayin edilmiştir (Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10). Teşekkül eğrilerine bakıldığında bu dört kationun da iki Schiff bazı bağladığı anlaşılmıştır. \bar{n} 'nin 0,5 ve 1,5 daki pL değerlerinden $\log k_1$ ve $\log k_2$ hesaplanmıştır.

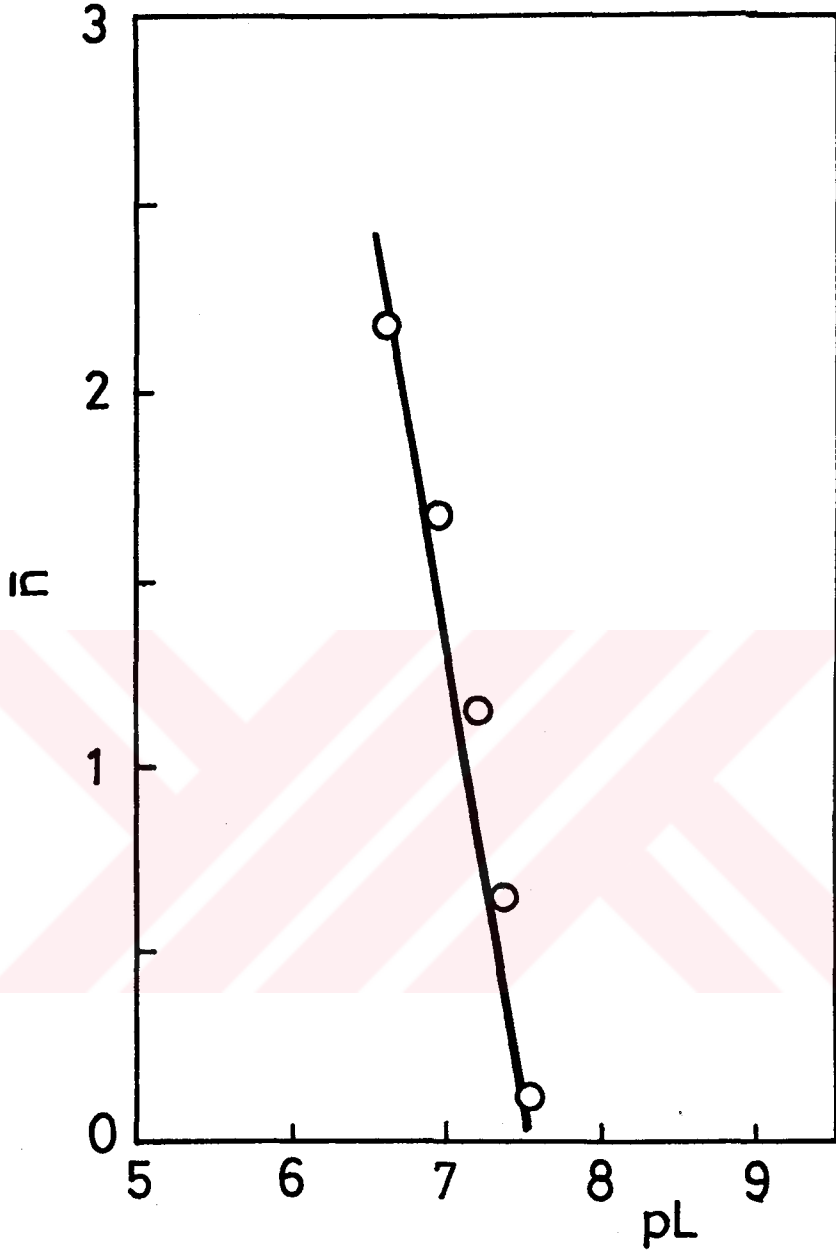
(XI) numaralı Schiff bazı	$\log k_1$	$\log k_2$
Co(II) kompleksi	7,47	6,93
Mn(II) kompleksi	7,06	6,53
Cu(II) kompleksi	7,35	6,95
Ni(II) kompleksi	7,20	6,70



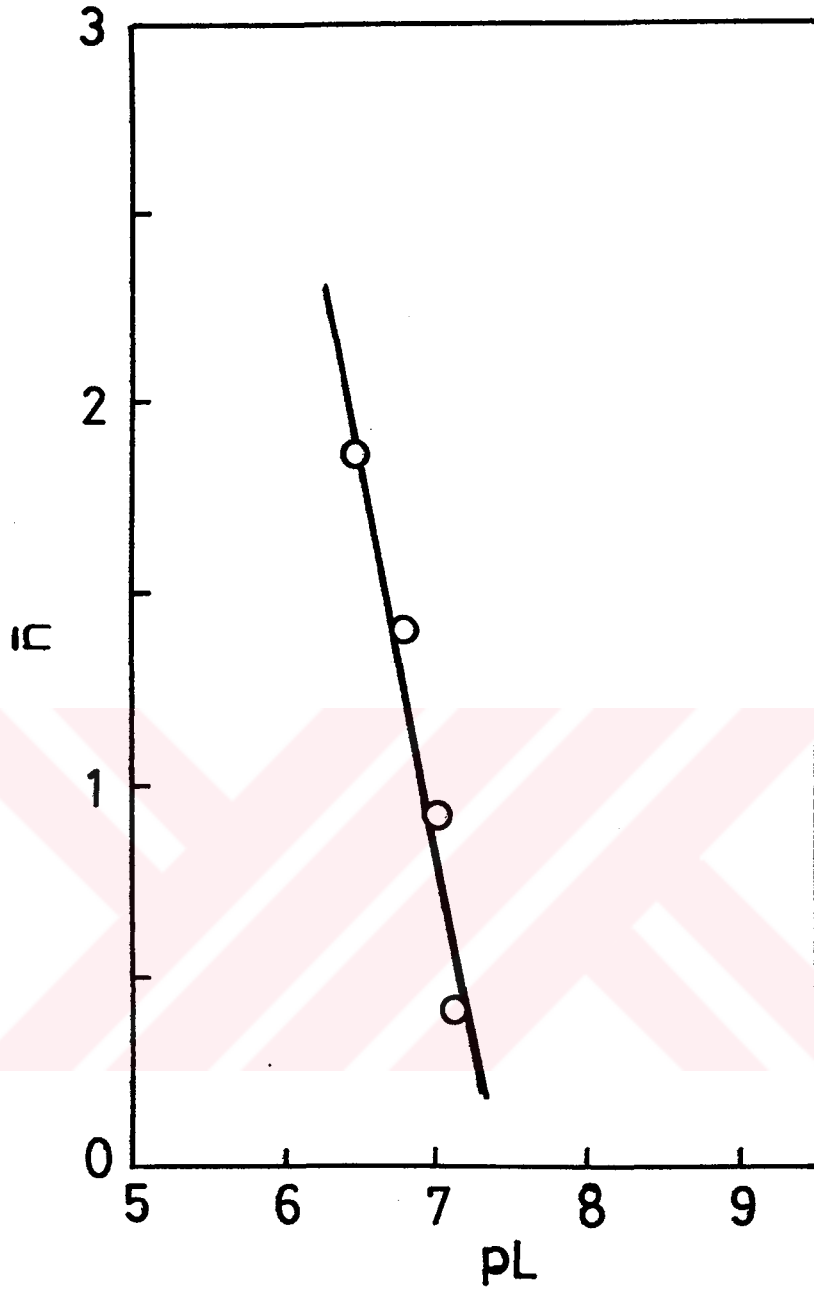
Şekil. 3.7. (XI) numaralı Schiff bazının Mn(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.



Sekil. 3.8. (XI) numaralı Schiff bazının Co(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.



Şekil. 3.9. (XI) numaralı Schiff bazının Cu(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.



Şekil. 3.10. (XI) numaralı Schiff bazının Ni(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.

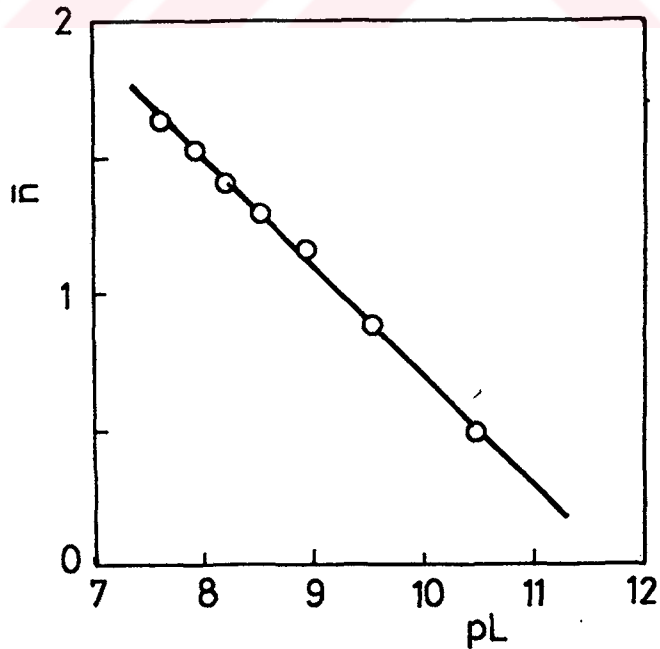
3.5.2.4. (XII) numaralı Schiff bazı metal komplekslerinin teşekkül eğrileri ve basamaklı kararlılık sabitleri

(XII) numaralı Schiff bazının Co(II), Mn(II), Cu(II) ve Ni(II) katyonlarının hepsiyle kompleks oluşturduğu tesbit edilmiş ve bunların \bar{n} -pL oluşum eğrileri çizilerek basamaklı kararlılık sabitleri tayin edilmiştir (Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14).

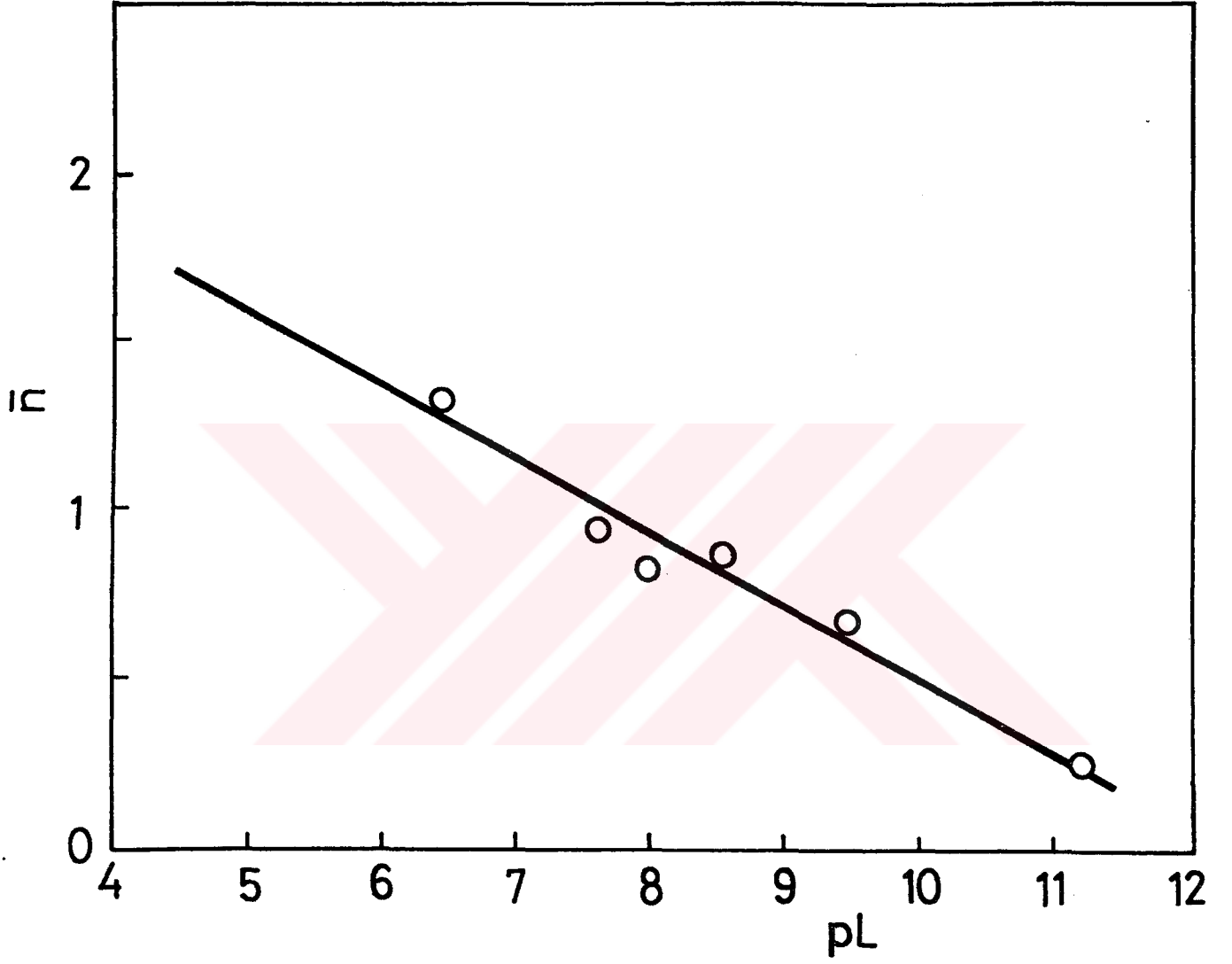
(XII) numaralı Schiff bazı	$\log k_1$	$\log k_2$
Co(II) kompleksi	10,45	7,95
Mn(II) kompleksi	10,02	5,45
Cu(II) kompleksi	11,60	10,44
Ni(II) kompleksi	9,37	7,88

Teşekkül eğrilerine bakıldığında bu dört katyonun da iki Schiff bazı bağladığı görülmüştür.

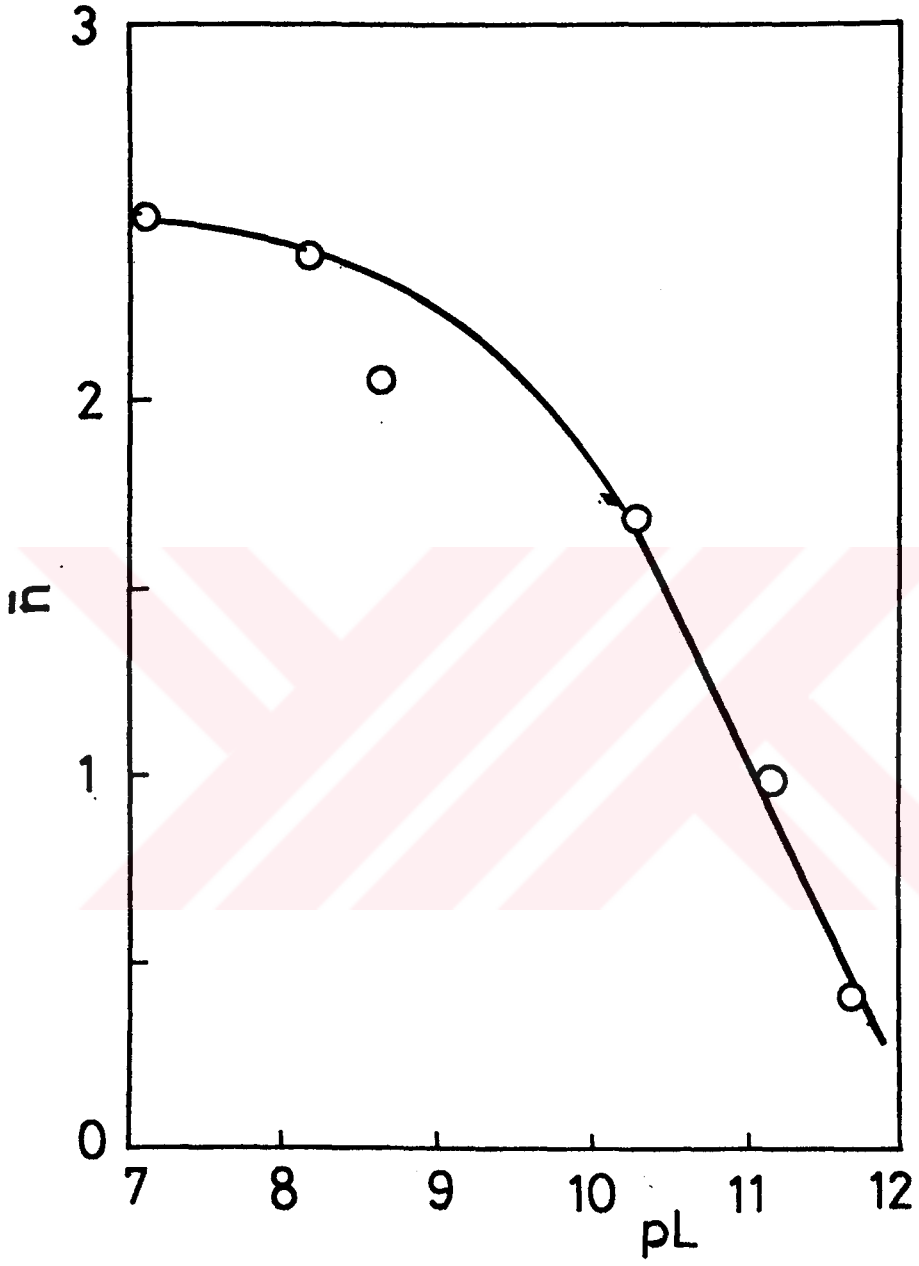
Bütün komplekslere ait sonuçlar Çizel 3.3 de bir araya toplanmıştır.



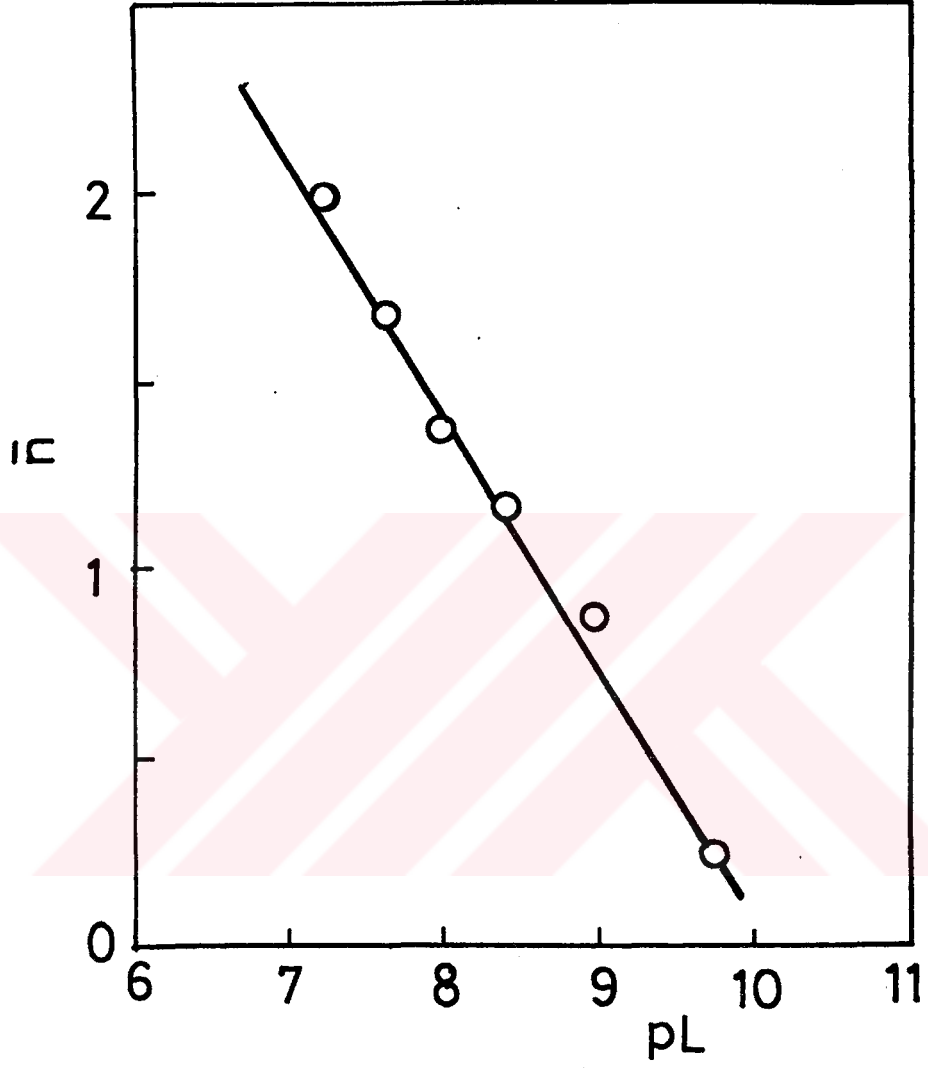
Şekil. 3.11. (XII) numaralı Schiff bazının Co(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.



Şekil. 3.12. (XII) numaralı Schiff bazının Mn(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.



Şekil. 3.13. (XII) numaralı Schiff bazının Cu(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.



Şekil. 3.14. (XII) numaralı Schiff bazının Ni(II) ile verdiği kompleksin teşekkül eğrisi.

Çizelge. 3.3. Çeşitli Schiff bazları komplekslerinin basamaklı ve toplam kararlılık sabitleri.

Schiff Bazı	Co(II)			Mn(II)			Ni(II)			Cu(II)					
	log k_1	log k_2	log k_3	logK	log k_1	log k_2	log k_3	logK	log k_1	log k_2	log k_3	logK			
(IX)	7,10	6,48	-	13,58	6,72	4,94	-	11,66	-	-	-	-	-		
(X)	6,46	5,22	3,97	15,65	5,32	4,65	3,97	13,94	-	-	-	7,43	6,04	4,63	18,10
(XI)	7,67	6,53	-	14,2	7,06	6,53	-	13,59	7,20	6,70	-	13,90	7,35	6,95	14,30
(XII)	10,45	7,95	-	18,40	10,02	5,45	-	15,47	9,37	7,88	-	17,25	11,60	10,44	22,04

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

(IX), (X), (XI) ve (XII) numaralı Schiff bazlarının Cu(II), Co(II), Mn(II) ve Ni(II) ile verdiği komplekslerin % 75 dioksan-su ortamında bulunan basamaklı kararlılık sabitleri ve toplam kararlılık sabitleri tayin edilmiş ve Çizelge 3.3 de toplanmıştır. Bunlardan çıkarılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. (IX) numaralı Schiff bazı, söz konusu geçiş elementlerinden sadece Co(II) ve Mn(II) ile çalışılan ortamda kompleks vermiştir ve bir katyon iki Schiff bazı bağlamaktadır. Muhtemel yapınının şu şekilde olabileceği düşünülmüştür.



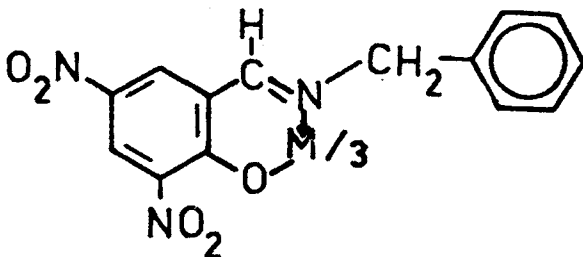
M: Co(II), Mn(II)

(XIII)

Bu ligand Cu(II) ile % 75 dioksan-su ortamında çözünmeyen bir kompleks oluşturmaktadır. Dolayısıyla kararlılık sabitlerini tayin etmek mümkün olamamıştır.

Çizelge 3.3 deki kararlılık sabitleri incelenecek olursa, (IX) numaralı Schiff bazının Co(II) kompleksinin Mn(II) kompleksinden daha kararlı olduğu görülmektedir.

2. (X) numaralı Schiff bazı ise % 75 dioksan-su ortamında Co(II), Mn(II) ve Cu(II) katyonlarıyla kompleks vermiş ve hepsinin üçer tane ligand bağladığı tesbit edilmiştir. Oluşan kompleksin yapısının aşağıdaki gibi olduğu zannedilmektedir.

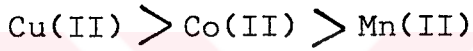


M: Co(II), Mn(II), Cu(II)

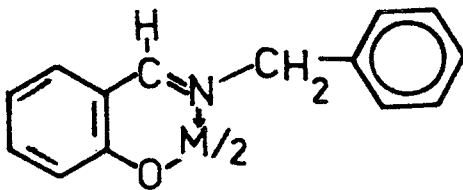
(XIV)

(IX) numaralı Schiff bazına ilave bir nitro grubunun girmesi, oluşan (X) numaralı Schiff bazının ligand özelliğini oldukça fazla değiştirmektedir. (IX) numaralı ligand Cu(II) ile çalışılan ortamda çözünür bir kompleks vermediği halde, (X) numaralı ligand vermektedir. Ni(II)'nin (IX) ve (X) numaralı Schiff bazları ile kompleks vermediği görülmüştür. Daha önceleri yapılan çalışmalarda da Ni(II)'nin asidik özellik gösteren ligandlarla kompleks oluşturmasının güç olduğu söylenmektedir. Bunun, ligandlarda bulunan nitro grubunun asitleştirici etkisinden ileri geldiği düşünülmektedir (Atakol 1986).

Çizelge 3.3 deki kararlılık sabitleri incelendiğinde, komplekslerin kararlılıklarının şu şekilde değiştiği görülmüştür.



3. (XI) numaralı Schiff bazı da % 75 dioksan-su ortamında üzerinde çalışılan dört geçiş elementi katyonunun hepsi ile kompleks vermiş ve bu katyonların ikişer tane Schiff bazı bağladıkları saptanmıştır. Bunların yapılarının da (XV) ile gösterilen şekilde olduğu tahmin edilmektedir.



(XV)

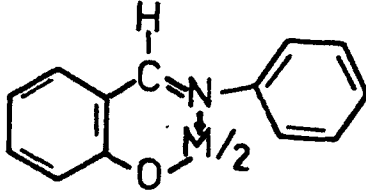
M: Co(II), Mn(II)
Ni(II), Cu(II)

Çizelge 3.3 de bu komplekslere ait kararlılık sabitleri incelendiğinde komplekslerin kararlılığı



şeklinde değişmektedir.

4. Schiff bazlarından (XII) numaralı olan ise, % 75 dioksan-su ortamında Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) ile iki ligand bağliayacak şekilde kompleks vermiştir. Bunların muhtemel yapıları şu şekilde olabilir.



M: Co(II), Mn(II), Cu(II), Ni(II)

(XVI)

Çizelge 3.3 deki kararlılık sabitleri incelendiğinde, bu komplekslerin kararlılıklarının katyonlara göre değişiminin şu şekilde olduğu görülmektedir.



Dört Schiff bazının geçiş elementleriyle verdiği komplekslerin toplam kararlılık sabitlerinin değişim sırası katyonlara göre aynıdır ve şu şekildedir.



5. Yapılan deneyler göstermiştir ki çözeltilerin asidik olduğu bölgelerde kompleks oluşmamaktadır, yani ligand çok asidik bölgelerde metal katyonunu bağlamak yerine protonu bağlamayı tercih etmektedir. Bu bakımdan bu bölgelerde \bar{n} ve pL değerleri hesaplanamamıştır. Buna karşılık çözeltilerin bazik olduğu bölgelerde ise ortamda bulunan katyonlar hidroliz olduğundan, ortamda önceden oluşan kompleks parçalanmaktadır. Yine bu bölgeden sonra da \bar{n} ve pL değerleri söz konusu eşitliklerden hesaplanamamıştır.

6. Metallerin klorürlerinden çıkılarak yapılan çalışmalarda, % 75 dioksan-su ortamında söz konusu katyonlar Schiff bazlarıyla kompleks oluşturmamışlardır. Bu yüzden çalışmamızda metal asetatlar kullanılmıştır. Bunun nedeni

asetat iyonlarının ortamı tamponlamaları ve kompleks oluşumunu kolaylaştırmalarıdır.

7. Daha başka Schiff bazlarıyla da çalışılmak istenmiş fakat çözünme güçlüğünden dolayı başarılı olunamamıştır.

8. Diğer bir deneme % 50 dioksan-su ortamında yapılmış ve bu ortamda kararlı pH okumaları elde edilememiştir. Bu durum muhtemelen su oranının artmasıyla, Schiff bazının hidroliz olduğunu düşündürmektedir.

KAYNAKLAR

- ATAKOL, O., 1986. o,-o'-Dihidroksi Schiff Bazlarınının Geçiş Elementleri Katyonlarıyla Verdiği Komplekslerin İncelenmesi. Doktora Tezi. Ank.Üniv.Fen.Fak. Ankara.
- CALVIN, M. ve MARTEL, A.E., 1958. Die Chemie der Metall-chelatverbindungen. Verlag Chemie. GmbH. Weinheim/Bergstr. Deutschland, 69-123.
- CALVIN, M. ve MELCHIOR, N.C., 1948. Stability of Chelate Compounds. IV. Effect of the Metal Ion. J.Am.Chem. Soc. 70: 3270-3273.
- CALVIN, M. ve MELCHIOR, N.C., 1948. Stability of Chelate Compounds. The o-Formylnaphthoxide Chelates. J.Am. Chem.Soc. 70: 3273-3275.
- CALVIN, M. ve WILSON, K.W., 1945. Stability of Chelate Compounds. J.Am.Chem.Soc. 67: 2003-2007.
- CARLSON, G.A., McREYNOLDS, J.P. ve VERHOEK, F.H., 1945. Equilibrium Constants for the Formation of Ammine Complexes with Certain Metallic Ions. J.Am.Chem. Soc. 67: 1334-1339.
- CHARYULU, K.J., OMPRAKASH, K.L., CHANDRA, A.V. ve REDDY, M.L.N., 1985. Stability Constants of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes with some Hydroxycoumarins. J.Indian Chem.Soc. LXII: 121-123.
- DUBEY, P.K. ve WAZIR, B.L., 1977. Stability Constants of Some Transition Metal Complexes with Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde and m-Aminophenol or m-Anisidine. Indian J.Chem. 15A: 58-60.

- FREISER, H., CHARLES R.G. ve JOHNSTON, D.W., 1952. Structure and Behavior of Organic Analytical Reagents. I. The Calvin-Bjerrum Method for Determination of Chelate Stability. J.Amer.Chem. Soc. 74: 1383-1385.
- GÜNDÜZ, T., 1988, Enstrümental Analiz Ders Kitabı, Ank. Üniv. Fen Fak. Yayınları, Ankara.
- GÜNDÜZ, T., 1986. Kalitatif Analiz Ders Kitabı. İkinci Baskı. Ank. Üniv. Fen Fak. Yayınları, Ankara.
- GÜNDÜZ, T., 1983. Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı. Birinci Baskı. Ank. Üniv. Fen Fak. Yayınları. Ankara.
- GÜNDÜZ, T. ve ONBAŞIOĞLU, İ., 1980. o-o'-Dihidroksi Schiff Bazları Bakır (II) Komplekslerinin Spektrofotometrik İncelenmesi. TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi, Aydın.
- IRWING, H.M. ve ROSSOTTI, H.S., 1954. The Calculation of Formation Curves of Metal Complexes from pH Titration Curves in Mixed Solvents. J. Chem. Soc. 2904-2910.
- IRWING, H.M. ve ROSSOTTI, H.S., 1954. The Stabilities of Some Metal Complexes of 8-Hydroxyquinoline and Related Substances. J. Chem. Soc. 2910-2918.
- IRWING, H.M. ve WILLIAMS, R.J.P., 1953. The Stability of Transition Metal Complexes. J.Chem. Soc. 3192-3210.
- JAYADEVAPPA, E.S. ve GALGALI, S.C., 1983. Stabilities of Salicylaldehyde and Substituted Salicylaldehyde-Aminoacid Schiff Bases. J.Indian Chem. Soc. LX : 1098-1099.
- JOSHI, G.B., 1975. Potantiometric Studies of Complex Formation of Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(II) with o-Hydroxyketoanils. J.Indian Chem. Soc. LII : 695-696.

- KEEFER, R.M., 1946. Polarographic Determination of Cupric Glycinate and Cupric Alaninate Complex Ions. J. Am. Chem. Soc. 68: 2329-2331.
- LAL, K. ve SING, R.P., 1981. Studies on Some Transition Metal Complexes of Schiff Bases Derived from Sulphaphenazole. Indian J. Chem. 20A: 853-855.
- LANE, T.J. ve KANDATHIL, A.J., 1961. Chelate Stabilities of Certain Oxine-type Compounds. III. Schiff Bases. J. Am. Chem. Soc. 83: 3782-3785.
- LOVETT, A.B.E. ve ROBERTS, E., 1928. Reactivity of Methylene Groups in 1:3-Diketones. J. Chem. Soc. 1975-1979.
- MASOUD, S.M., AKELAH, A. ve KANDIL, S.S., 1985. Spektrophotometric and Potentiometric Studies of Some Multidentate Schiff Bases and Their Complexes. Indian J. Chem. 24A: 855-859.
- MAYADEO, M.S ve PATEL, D.N., 1983. Stability Constants of Complexes of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Zinc(II) and 3-Formyl-4-Hydroxybiphenyl in Water-Dioxana Medium. Indian J. Chem. 20A: 542-543.
- MILLER, W., 1987. Über die Nitrosalicylaldehyde. Berichte der Deut. Chem. Gesellschaft, 1927-1931.
- PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F. ve PERRIN, D.R., 1966. Purification of Laboratory Chemicals. Birinci baskı. Pergamon Press, Oxford, 148-149.
- ROSSOTTI, F.J.C. ve ROSSOTTI, H., 1961. The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York.

- SCHWARZENBACH, G. ve ACKERMANN, H., 1947. Komplexe V. Die Athylendiamin-tetraessigsäure. Helv. Chim. Acta. 30: 1798-1804.
- TÜZÜN, M., 1980. Tren ve Trensalligandlarının Bazı Geçiş Elementleri Komplekslerinin Elde Edilmesi ve Yapılarının Açıklanması. Doçentlik Tezi. Ank. Üniv. Fen. Fak. Ankara.
- VAN UITERT, L.G. ve FERNELIUS, W.C., 1953. Studies on Coordination Compounds. X. Correlation of the Solution Stabilities of the Chelate Compounds of Ligands Coordinating through Nitrogen and Oxygen. J.Am.Chem. Soc. 76: 379-383.
- VAN UITERT, L.G. ve HAAS, C.G., 1954. Studies on Coordination Compounds. I. A Method for Determining Thermodynamic Equilibrium Constants in Mixed Solvents. J.Am.Chem. Soc. 75: 451-455.
- YATSIMIRSKII, K.B. ve VASIL'EV, V.P., 1960. Instability Constants of Complex Compounds. Consultants Bureau, New York.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi