

119 239

**2,2',3,4-TETRAHİDROKSİ-3'-NİTRO-5'-  
SÜLFOAZOBENZEN  
REAKTİFİNİN SULARDA BAKIRIN  
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİNDEKİ  
ETKİNLİĞİNİN SAPTANMASI**

Ayça Atıf

119739

**Yüksek Lisans Tezi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Eylül-2002**

119739

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen "00 10 63" nolu proje kapsamında desteklenmiştir.**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayça Atılır'ın '2,2',3,4-Tetrahidroksi-3'-Nitro-5'-Sülfoazobenzen Reaktifinin Sularda Bakırın Spektrofotometrik Tayinindeki Etkinliğinin Saptanması' başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 04-11-2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof.Dr. D. Lale ZOR	..... <i>Lale ZOR</i> .....
Üye	: Prof.Dr. Tefvik GEDİKBEY	..... <i>T. Gedikbey</i> .....
Üye	: Yard.Doç.Dr. Ülkü Dilek UYSAL	..... <i>Ü. Dilek</i> .....

**T.C. YÖKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
11.09.2002. tarih ve 31/11... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

*Orhan ÖZER*  
Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Orhan ÖZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Müdürü

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

**2,2',3,4-TETRAHİDROKSİ-3'-NİTRO-5'-SÜLFOAZOBENZEN  
REAKTİFİNİN SULARDA BAKIRIN SPEKTROFOTOMETRİK  
TAYİNİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN SAPTANMASI**

**Ayça Atılır**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. D. Lale Zor  
2002, 72 sayfa**

Bu çalışmada 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-nitro-5'-sülfoazobenzen (tetrahidroksiazon NS) ligandı kullanılarak, bakırın içilebilir su örneğinde spektrofotometrik tayini yapılmış ve bu metodun etkinliği araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında tetrahidroksiazon NS ligandı ile bakır(II) iyonunun sulu ortamda renkli kompleksi oluşturularak, kompleksin maksimum absorbans veren dalga boyu ve ligandın farklı metal iyonlarına seçiciliği saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, bakır(II) iyonunun kadmiyum(II)-çinko(II) ve mangan(II)-çinko(II) katyonları varlığında ayrı ayrı kalibrasyon eğrileri çizilmiş ve suda bakır(II) iyonunun spektrofotometrik olarak tayini gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise, sonuçlar literatürde daha önce bakır(II) tayini için bildirilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve metodun etkinliği incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler : Tetrahidroksiazon NS, bakır(II), spektrofotometrik tayin, koordinasyon kimyası**

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF ACTIVITY OF 2,2',3,4-TETRAHYDROXY-3'-NITRO-5'-SULPHOAZOBENZENE IN SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER IN WATER****Ayça Atlır****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Program****Supervisor: Prof. Dr. D. Lale Zor  
2002, 72 pages**

**In this study, spectrophotometric determination of copper was done in drinking water sample by using 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-nitro-5'-sülphoazobenzene (tetrahydroxyazon NS) ligand and activity of method was investigated.**

**In the first stage of the study, the coloured complex of copper(II) ion and tetrahydroxyazone NS ligand was formed in aqueous media and then the wavelenght which gives maximum absorbance of complex and the selectivity of ligand to different metal ion were established.**

**In the second stage of the study, calibration curves of copper(II) ion in the presence of cadmium(II)-zinc(II) and manganese(II)-zinc(II) ions were drawn respectively and copper(II) ion was determined by spectrophotometre in water.**

**At the last stage, the results were compared with informed results in the literature and activity of method was investigated.**

**Keyword :Tetrahydroxyazone NS, copper(II), spectrophotometric determination, chemistry of coordination**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu tez çalışması sırasında bilgileriyle beni yönlendiren , sabrını ve desteğini esirgemeyen, aynı zamanda Bölümün tüm olanaklarını kullanmamı sağlayan sayın danışman hocam ve Bölüm Başkanımız Prof. Dr. D. Lale Zor'a sonsuz teşekkürler ederim.

Tez çalışmam süresince deneysel aşamada bana yol gösteren sayın Doç. Dr. Ali Hüseyinli'ye ve çalışmalarım boyunca bana emeği geçen tüm Bölüm hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasının yürütülebilmesi için maddi kaynak sağlayan Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na çok teşekkür ederim.

Yine bu tezin oluşturulması sırasında bana her konuda yardımcı ve destek olan Araştırma Görevlisi arkadaşlarım Sibel Emir Diltemiz, Yasemin Çimen ve Filiz Yılmaz'a, özellikle de aileme teşekkürler ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	4
1.2. Bakırın Günlük Hayatta Kullanımı ve Önemi .....	5
1.3. Literatürden Seçilen Bazı Spektrofotometrik Bakır Tayini Yöntemlerinin Özetlenmesi .....	6
2. KOORDİNASYON KİMYASI .....	27
2.1. GEÇİŞ METALLERİNİN BAZI TİPİK ÖZELLİKLERİ .....	27
2.2. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ .....	29
2.2.1. Koordinasyon Bileşiklerine İlişkin Temel Kavramlar .....	30
2.2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Geometrisi .....	31
2.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNDE KİMYASAL BAĞLANMA .....	35
2.3.1. Etkin Atom Numarası(EAN) ve 18 Elektron Kuralı .....	35
2.3.2. Değerlik Bağı (VB) Kuramı .....	37
2.3.3. Kristal Alan Kuramı(KAK) .....	39
2.3.3.1. Oktahedral Alanda Yarıлма .....	39
2.3.3.2. Kristal Alan Yarıлма Enerjisinin Büyüklüğü .....	41
2.3.3.3. Kristal Alan Kararlılık Enerjisi .....	41
2.3.3.4. Tetrahedral Alanda Yarıлма .....	42
2.3.3.5. Kare Düzlem Yapı .....	43
2.3.3.6. Kristal Alan Yarıлма Enerjisini Etkileyen Faktörler .....	44

2.3.3.7. Kompleks Geometrisi ve John-Teller Teoremi .....	45
2.3.4. Molekül Orbitali Kuramı .....	47
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>50</b>
3.1. Materyal .....	50
3.2. Yöntem.....	50
3.2.1. pH Etkisinin İncelenmesi ve Optimum Dalga Boyunun Saptanması .....	50
3.2.2. Asitlerin Etkisi .....	51
3.2.3. Kompleks Oluşumunun Zamana Bağlılığı .....	52
3.2.4. Kompleks Oluşumunun Sıcaklığa Bağlılığı .....	52
3.2.5. Kompleks Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi .....	53
3.2.6. Engel Türeten İyonların İncelenmesi .....	54
3.2.7. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi .....	56
3.2.8. Kompleks Stokiyometrisinin Tayini .....	57
3.2.9. İçilebilir Sularda Bakır Tayini .....	60
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>61</b>
4.1. Sonuçlar .....	61
4.2. Tartışma ve Yorum .....	62
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>65</b>
EK1 .....	71
EK2 .....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Tetrahidroksiazon NS ligandının yapısı .....	3
2.1. $(n-1)d_{z^2}$ , ns ve $np_z$ orbitallerinin hibritleşmesi .....	32
2.2. $[Mn_2(CO)_{10}]$ dimerinin yapısı ve EAN kuralının uygulanışı .....	37
2.3. Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi; a)Yalıtılmış , b) Küresel alanda, c) Oktahedral alanda .....	40
2.4 Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi; a)Yalıtılmış , b) Küresel alanda, c) Tetrahedral alanda.....	42
2.5. Oktahedral yapıdan tetragonal bozulma ile kare düzlem yapının oluşması.....	43
2.6. Oktahedral geometriden tetragonal bozulma; a)Uzama, b)Yassılaştırma .....	45
2.7. Oktahedral geometrinin tetragonal bozulmasında enerji düzeylerindeki yarılmalar:a)Uzama, b) Yassılaştırma .....	46
2.8. Basit bir koordinasyon bileşiğinde metal-ligand etkileşim: a) Kristal alan, b) Molekül orbital kuramında .....	47
2.9. Metal-karbonil bağı oluşumunun MO gösterimi: a) $\sigma$ , b) $\pi$ etkileşimi.....	49
3.1. Tetrahidroksiazon NS ligandının ve bakır(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin absorpsiyon spektrumları .....	51
3.2. Kompleksin zamana bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim grafiği .....	52
3.3. Kompleksin sıcaklığa bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim grafiği .....	53
3.4. Kompleksin ligand miktarına bağlı olarak absorbans değişim grafiği.....	54
3.5. Mol oranı yöntemi ile tetrahidroksiazon NS-bakır kompleks stokiyometrisinin tayini .....	58
3.6. Job metodu ile tetrahidroksiazon NS-bakır kompleks stokiyometrisinin tayini .....	59
4.1. Bakır(II) ile tetrahidroksiazon NS benzeri ligandların oluşturduğu kompleksler.....	62



**ÇİZELGELER DİZİNİ**

1.1. Son yıllarda bakır(II) tayininde kullanılan popüler ligandlardan başlıcalarına ilişkin veriler .....	12
3.1. Kompleks bileşiğin farklı pH lardaki absorbands değerleri .....	51
3.2. Farklı asidik ortamlarda kompleks oluşumu.....	52
3.3. Bazı katyonların kompleks oluşumuna etkileri .....	55
3.4. Bazı anyon ve moleküllerin kompleks oluşumuna etkileri .....	55
3.5. Birinci numunenin kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar .....	56
3.6. İkinci numunenin kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar .....	57
3.7. Mol oranı yöntemi için elde edilen absorbands verileri .....	58
3.8. Job metodu ile tetrahidroksiazon NS-bakır kompleks stokiyometrisinin tayini(HCl) .....	59
3.4. Job metodu ile tetrahidroksiazon NS-bakır kompleks stokiyometrisinin tayini(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	59
3.10. Musluk suyunda bakır(II)'nin spektrofotometrik tayin değerleri .....	60

## 1.GİRİŞ

Koordinasyon olgusunun başta fizikokimya, anorganik, organik, analitik kimya olmak üzere kimyanın tüm ana disiplinleri yanı sıra endüstriyel ve biyokimyasal süreçlerin bir kısmında, önemli görevler üstlendiği ve yararlı sonuçlara yol açtığı bilinmektedir. Örneğin, boyar maddelerin birçoğunu koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Ayrıca bazı metallerin saf olarak elde edilmelerinde, bitkilere ilişkin metal eksikliklerinin giderilmesinde ve benzeri bir çok durumda koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır[1].

Ancak koordinasyon olgusunun özellikle analiz amaçlı kullanımı ve analitik kimyadaki önemi yadsınamayacak boyutlara ulaşmıştır. Zira kompleksleşme aracılığıyla, hem nitel hem de nicel analizler başarıyla sürdürülebilmektedir. Örneğin organik ve inorganik bir çok ligandın metallerle verdikleri komplekslerin, söz konusu metallerin nicel ve nitel analizleri için kullanımı eskilerden beri araştırılan bir konudur. Bu yaklaşımda temel amaç metallerin uygun ligandlarla kompleksleştirilmesi ve oluşan kompleksin daha sonra spektrofotometrik, titrimetrik, kolorimetrik vb. yöntemlerle tayinidir. Örneğin etilendiamintetraasetikasit (EDTA) kalsiyum tayininde, dimetilglioksimin(DMG) ise nikelin nicel ve nitel tayininde kullanımı eskiden beri süregelen uygulamalardandır[2].

Benzer şekilde bakırın kompleksleştirilmesi ve spektrofotometrik yöntemle tayini uzun yıllardan beri üzerinde çalışmalar yürütülen bir konudur. Ancak diğer tüm metallerde olduğu gibi çalışmaların özünde ve amacında tayini istenen metal ile seçici ve çok küçük miktarlarda bile hassas bir şekilde kompleks yapabilen ligand arayışı yatmaktadır. Temeli çok eskilere dayanan bu çalışmalarda son yıllar içerisinde önemli gelişmeler olmuştur. Bu çalışmada anılan gelişmeleri ve farklı yöntemlerdeki değişiklikleri incelemek amacıyla, son yirmi yıl içerisinde bakırın spektrofotometrik tayin yöntemleri ile ilgili literatüre geçmiş olan çalışmalar [3-54] araştırılmış ve sonuçlar kıyaslamalı bir özet çizelge haline getirilmiştir (Çizelge1.1). Bu çizelge bakırın kompleksleştirilerek spektrofotometrik tayini için kullanılan ligandların yapıları, duyarlılıkları ve seçicilikleri gibi özelliklerinin karşılaştırılmaları imkanını sağlayan bir döküm niteliğindedir. Çizelge 1.1'de verilen döküm aşağıdaki açıklamalarla özetlenebilir.

Çizelge 1.1'den görüldüğü gibi bakır tayininde başarıyla kullanılan ligandların hepsi çok dişli yapıdadır. Bunlardan önemli bir kısmı makrosiklik çok dişli ligandlardır[14,23,31 vb.]. Diğerleri ise bakır etrafında çevrelenebilen podant veya alışılmış EDTA türü ligand yapısındadır.

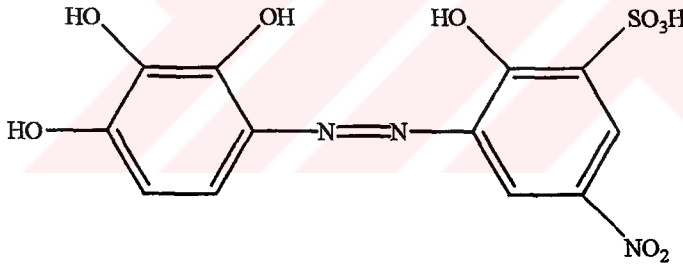
Bakır için diğer heteroatomlara kıyasla en uygun donör atomun azot olması nedeniyle Çizelge 1.1'den görüldüğü gibi kullanılan ligandların büyük kısmını azo boyar maddeler oluşturmaktadır [3,8,15,18,19,20,21,26,29,30,32,37,40,43,48,49,53,54]. Bakırın azotlu ligandlarla kompleksleşme yatkınlığının en önemli nedeni bakır(II) iyonunun bir ara asit olması azotun da bir ara baz olmasıdır. Bu durum bakırın azotla kompleksleşme eğiliminin yüksek olmasına yol açmaktadır. Bilindiği gibi yumuşak asitler yumuşak bazlarla, sert asitler de sert bazlarla reaksiyon vermeye yatkın olurlar[55].

Çizelge 1.1'de verilen ligandların özellikleri incelendiğinde; her bir ligandın avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajlarının da olduğu ortaya çıkmaktadır. Örneğin bazı ligandlar geniş pH aralıklarında kompleks oluşturabilme avantajına sahip olmalarına karşın; tayin aralıklarının küçük olması dezavantajını gösterebilmektedirler[3,10,13,24,32,43]. Geniş tayin aralığı özelliğine sahip bazı ligandlar ise, oluşturdukları komplekslerin dalga boylarının görünür bölgede olmaması dezavantajını gösterebilirler[4,12,25,38,45]. Öte yandan görünür bölgede kompleks oluşturabilen ligandlardan bazıları da, mikro miktarlarda hassas olmamak gibi bir dezavantaja sahip olabilmektedirler [5,7,9,15,20,22,37,38,46,50,52,53]. Mikro miktarlarda hassas olmak açısından avantajlı olan bazı ligandlar ise, ancak bazik bölgede yararlı olabilmektedirler. Bu da, beraberinde bakırın hidroksitleri halinde çökmesi dezavantajını getirmektedir[3,8, 17,23,27,35,36,39,43,48]. Bazı ligandlar ise, bahsi geçen bir çok avantaja sahip olmalarına karşın, seçiciliklerinin düşük olması dezavantajını taşırlar[7,52]. Çizelge 1.1'de özel olarak belirtilmeyen fakat bir çok ligandda ortaya çıkan önemli bir problem de, ligandların sudaki çözünürlüklerinin düşük olmasından kaynaklanan dezavantajdır. Tayinlerin önemli bir kısmının sulu ortamda gerçekleştirilmesinden dolayı, bu durum ciddi bir sorun olabilmektedir.

Anılan sorunlar ve benzeri gibi tüm olası sorunların giderilmesi amacıyla genellikle, ligandların ana yapılarını bozmadan küçük değişikliklerle

iyileştirilmesi yolu tercih edilir. Bu amaçla suda yüksek çözünürlüğün yanı sıra; sorun yaratıcı durumların optimize edilebilmesi için belli başlı ligandlar üzerinde bazı grupların değiştirilerek yeni ligandlar elde edilmesi günümüzde yaygın bir uygulamadır. Bu nedenlerden dolayı da bakır tayini için ideal bir ligand arayışı sürmeye devam edecektir.

Bu çalışmada bakırın spektrofotometrik tayini için 2,2',3,4- tetrahidroksi -3'-nitro -5'-sülfoazo benzen veya kısaca tetrahidroksiazon NS adıyla bilinen ve yapısı aşağıda verilen ligand kullanılmıştır. Bu ligandın seçilmesinde iki etken rol almıştır. Bunlardan ilki anılan ligand benzeri çeşitli monoazo sistemlerinin , bir çok öncül çalışmada [26,29,43,48,52,53,54] bakır metalinin tayininde yararlı sonuçlar vermesidir. İkinci bir neden ise bölümümüzde yürütülen bir doktora çalışması çerçevesinde söz konusu ligandın bazı alaşımlarda Zr elementinin spektrofotometrik tayininde denenmiş ve başarılı sonuçlar vermiş olmasıdır[56]. Bu iki gerekçe tetrahidroksiazon NS ligandının bakır tayini için incelemeye değer bir ligand olduğu fikrini beslemiş ve çalışma bu çerçevede yürütülmüştür.



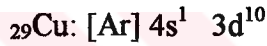
Şekil 1.1. Tetrahidroksiazon NS ligandının yapısı

Bu çalışma kapsamında bakır- tetrahidroksiazon NS kompleksinin özellikleri incelenmiş ve farklı iyonlar (Cd, Zn, Mn) varlığında kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Hazırlanan yöntemin içilebilir sularda bakır tayini için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları değerlendirilerek, sınınan yöntemin Çizelge 1.1'de sunulan sonuçlarla kıyaslanması hedeflenmiştir. Elde edilen sonuçların kayda değer bir etkinlik göstermesi halinde, bu çalışmanın içilebilir sulardan başka atık sular ve çeşitli vücut sıvılarında bakır tayini için kullanılabilirliğinin araştırılması planlanmaktadır.

### 1.1.Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

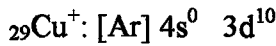
Bakırın kaynama noktası 1083°C ve yoğunluğu 8,94 g/mL dir. Bakır yegane kırmızı renkli metaldir ve gümüş hariç en yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bakır metali ısıyı da çok iyi iletir. Metal nemli havayla yavaşça reaksiyona girer ve yüzeyi giderek bazik bakır karbonatın yeşil tabakası ile kaplanır. Yaklaşık 300 °C'da hava veya oksijenle yüzeyinde siyah bakır(II) oksit tabakası oluşur, 1000°C civarında yerini bakır(I) oksit alır. Ayrıca bakır, sülfür buharıyla bakır(I) sülfür ve halojenlerle de bakır(II) halojenürleri oluşturur. Bakır metali su veya buhar ile bozunmaz, dolayısıyla korozyona karşı oldukça dayanıklıdır[57].

Yirmi dokuz protonu olan bakır periyodik cetvelin IB grubunda yer alır ve temel haldeki elektron dizilişi aşağıda verildiği gibidir:



Görüldüğü gibi bakır dolu 3d kabukları dışında tek s elektronuna sahiptir ve bu haliyle oldukça kararlıdır. Dolu d kabukları soy gaz kabuklarından farklı etkinliktedir. Bu nedenle bakırın 1. iyonlaşma enerjisi(745kJ/mol) alkalilerin tümünden daha yüksektir. d elektronlarının metalik bağlanmada yer almasından dolayı da bakırın süblimleşme ve erime ısıları da tüm alkalilerden yüksektir[58].

Bakırın bir çok bileşiği mevcuttur. Bakırın +1 ve +2 olmak üzere iki temel yükseltgenme basamağı olmakla birlikte +3 kompleksleri de bilinmektedir. Bakır(I), bileşiklerinde aşağıdaki gibi bir elektronik konfigürasyona sahiptir:



Katı bakır(I) bileşiklerindeki dolu d kabukları nedeniyle oldukça kararlı diyamagnetik yapılarıdır. d-d geçişleri olmaması nedeniyle de genellikle renksizdirler. Ancak anyonlarla olan yük transferlerinden kaynaklanan renkli bileşiklerine rastlanabilmektedir.

Bakır(II) ise bileşiklerinde aşağıdaki gibi bir elektronik konfigürasyon gösterir:



Sulu çözeltilerde bakır(I) ve bakır(II)'nin bağlı kararlılıkları ortamda bulunan anyonların ve diğer ligandların varlığına ve de kristaldeki komşu atomların doğasına bağlıdır. Sulu ortamda Cu(I) iyonunun sadece çözünürlüğü çok düşük

olan  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCN}$  gibi basit bileşikleri karardır.  $\text{Cu(II)}$  iyonlarının karardlılıkları ise kompleks oluşum sabitlerinin daha yksek olması ve solvatasyon enerjileri gibi nedenlerden dolayı bakır(I) iyonlarından daha fazladır. Ancak tabi ki bakır(I)'inde bir ok karardlı anyonik ve katyonik kompleksleri bilinmektedir[59].

## 1.2.Bakırın Gnlk Hayatta Kullanımı ve nemi

Bakır, dnyada oelikten sonra en ok kullanılan mhendislik malzemesidir; kunku yksek elektrik ve ısı iletkenliği gstermesinin yanısıra kolayca dögulebilir ve ekilebilir ozelliktir. Ayrıca bakır korozyona karşı da oldukoa dayanıklı bir metaldir. Bakır elektriksel kuvvetin taşınmasında, dinamolarda, araba radyatörlerinde, çatı kaplama malzemelerinde, boru tesisatçılığında ve soğutma sistemlerinin yapısında kullanılış bir metaldir. Bakır ve oınko alaşımı olan prinç bazı saat parçalarında, fotoğraf plağı kabı yapımında ve lamba duylarında kullanılır. Bakır ve kalay alaşımı olan bronz ise gemi tesisatlarında ve bazı fabrika malzemelerinde döküm için kullanılmaktadır[59].

Tüm bunların yanı sıra ok az miktarda bakır yaşam varlığı için gerekli bir elementtir. Bakır bir ok enzimin aktivasyonunda önem taşır. Örneğin gıdaların yakılması ve enerjiye dönüştürülmesi için kullanılan bir enzim için gereklidir. Yine canlılarda zararlı UV ışınlarına karşı korunmayı sağlayan bir enzimin yapısında gereklidir. Bu enzim vücutta melanin adı verilen koyu renkli maddenin oluşumuna yardımcı olur. Bakır ozellikle kemiklerin, kan damarlarının ve bağlayıcı dokuların oluşumunda yer alan enzimlerin aktivasyonu için gereklidir. Sinir hücrelerinin etrafında koruyucu bir tabaka oluşmasına yardım eder. Bu nedenle bakır azlığı sinir sisteminde dejenerasyona ve sinir impulslarının düzgün iletilmemesine neden olur. Tüm bu nedenlerden dolayı vücutta bakır eksikliği bir ok hastalıklara neden olur. Öte yandan bakır fazlalığı da zehirlenmelere ve oesitli akut veya kronik sağlık sorunlarına yol aabilmektedir. Örneğin siroz hastalığı ve Wilson hastalığı bu sorunların en başta gelenleri arasındadır. Genel olarak içilen sular ve tüketilen gıdalar aracılığıyla canlılarda bulunması gerekenden biraz fazla miktarda bakır vücuda girmektedir. Ancak vücut bakır fazlasını soğurulmadan elimine edici bir yöntemle bu sorunu optimize edebilmektedir. Wilson hastalığı



denilen, çoğu kez ölümcül nitelikteki, genetik hastalıkta vücudun bakır eliminasyon süreci işlemez. Bu tür hastaların tüm organlarında (beyin, böbrek, karaciğer vs) aşırı bakır birikimi olur ve hasta genellikle akıl hastası gibi davranmaya başlar. Siroz hastalığı ise bir çok başka etken yanı sıra bakır fazlalığından da ortaya çıkabilmektedir. Sirozun bakır nedeniyle oluşması, vücuda ağız yoluyla giren ve yüksek dozda bakır içeren gıdalar aracılığıyla olabilmektedir. Tüm bu etkenler; yani bakırın toksik ve insan sağlığına zarar verici etkenlere sahip olması, içilen sıvılardaki, yenilebilir gıdalardaki ve topraktaki bakır miktarının tayinine ilişkin ciddi bir araştırma duyarlılığının artmasına neden olmuştur.

### **1.3.Literatürden Seçilen Bazı Spektrofotometrik Bakır Tayini Yöntemlerinin Özetlenmesi**

Kuşkusuz bakırın duyarlı ve seçici tayin yöntemlerinin arasında yegane yöntemin UV-görünür spektrofotometri olduğu söylenemez. Bakır tayini için atomik absorpsiyon spektrofotometrisi(AAS), indükleyici çift plazma-atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), voltametri yöntemleri başta olmak üzere bir çok duyarlı ve seçici tekniğin kullanıldığı bilinmektedir. Ancak bunların bir kısmı pahalı olmalarının yanı sıra, zaman ve ustalık gerektiren nispeten daha zor yöntemlerdir. Örneğin voltametri oldukça hassas bir yöntem olmasına karşın matriks engeli sorunu bulunmaktadır [3].

Önceden de belirtildiği gibi bu tez kapsamında yürütülen çalışmalara ışık tutmak üzere yaklaşık son yirmi yıla ilişkin dönem taranmış ve bakır(II) tayininde kullanılan popüler ligandların etkinlikleri Çizelge 1.1’de kıyaslamalı olarak sunulmuştur. Aşağıda bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalardan dokuz tanesine yönelik sonuçlar özetlenmektedir. Diğerleri için çizelgenin incelenmesi hedeflenmiştir.

Manisha Thakur ve grubu bakırın basit ve hassas tayini için pH 7,8-9,4 aralığında 1-[pridil-(2)-azo]-naftol-(2) (PAN) ile bakırın kırmızı renkli türlerinin oluşturulmasına dayalı spektrofotometrik bir metot tanımlamışlardır[3]. Bu metotda, kloroform içinde kırmızı renkli Cu(II)-PAN kompleksinin 520 nm’de

maksimum absorbans gösterdiğini bulmuşlardır. Molar absorbtivite değeri  $1,14 \cdot 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir. Sistemin organik çözeltide Beer kanuna  $0,6 \mu\text{g Cu(II) mL}^{-1}$ 'e kadar uyduğunu gözlemlemişlerdir. Çeşitli metal iyonlarının  $2\mu\text{g Cu(II)}$  tayinine etkisini çalışmışlar, sadece  $\text{Zn(II)}$  ve  $\text{Cd(II)}$  iyonlarının bakır tayinini engellediğini bulmuşlardır. Bu iyonların engellerini pH 3 de kloroform çözeltisi ile ekstraksiyon yaparak gidermişlerdir. Metodun bağıl standart sapma değerini on deneme için % 1,5 olarak elde etmişlerdir. Thakur metodun toprak ve tozlu partikül örneklerinde bakır tayini için kullanımını önermektedir.

R. Chaisuksant ve arkadaşları naftazarini ( 5,8-dihidroksi-1,4-naftakinon) bakırın spektrofotometrik tayini için kromojenik reaktif olarak önermişlerdir[4]. Polinükleer kompleks, 0,1 M amonyum asetat ve sodyum dodesil surfaktan içeren % 50 (V/V) etanol-su ortamında  $\text{Cu:Naftazarin}=4:6$  mol oranına sahiptir. Böyle bir ortamda seçicilik daha fazladır ve naftazarinin suda çözünürlük ve kompleksin çöktürülmesi problemleri en aza indirgenmiştir. R. Chaisuksant ve arkadaşları bakır-naftazarin kompleksinin pH 5,5-8 aralığında 330 nm'de maksimum absorpsiyon gösterdiğini ve molar absorbtivitesinin  $1,84 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  olduğunu bulmuşlardır. Optimum şartlar kullanıldığında Beer kanuna 4,5 ppm ( $7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )  $\text{Cu(II)}$ 'ye kadar uyulmaktadır. R. Chaisuksant ve arkadaşları metodu alaşım örneklerinde bakır tayini için uygulamışlardır.  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  bakır tayinine çeşitli anyon ve katyonların etkisini çalışmışlar ve naftazarinle çalışılan katyonların çoğunun 610 nm civarında maksimum absorpsiyon verdiğini bulmuşlardır. Sadece demir ve alüminyum komplekslerinin Cu-naftazarin ile aynı yerde maksimum absorpsiyon verdiğini görmüşler ve bu etkiyi NaF ekleyerek gidermişlerdir. Bununla birlikte krom iyonunun da ciddi bir engel olduğunu bulmuşlar ve bu nedenle yöntemin krom alaşımlarındaki bakır tayini için uygun olmadığına karar vermişlerdir

Serdar Karaböcek ve arkadaşları ise yine bakırın spektrofotometrik tayini için yeni bir reaktif olan 3,3'-(1,3 propanedildiimin) bis [3 metil-2-bütanon] dioksimi (PnAO) hazırlamışlardır[5]. Bahsi geçen ligandın, 2 değerlikli bakır ile reaksiyona girerek suda iyi çözünen kararlı, kırmızı bir kompleks oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Sulu çözeltideki bakır(II)- PnAO kompleksinin 525 nm'de maksimum absorpsiyon gösterdiğini bulmuşlardır. Absorbans verilerinden



hesaplanan molar absorbtivite  $2,95 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  dir. d-d geçişlerine ait olan ve 525 nm civarında gözlenen enerji, hazırladıkları kompleks geometrisinin düzgün dört yüzlü olduğunu göstermektedir. Sulu ortamda bakır tayinine pH etkisini spektrofotometrik olarak incelemişler ve bakır miktarının pH 4-10 aralığında nicel olarak ölçülebileceğini bulmuşlardır. Bakır(II) ile reaktifin 1:1 kompleksi oldukça kararlıdır. Hazırlanan metodu çeşitli çevresel ve biyolojik örneklerde 0,5-350 mg/mL bakır tayininde kullanmışlardır.

Son günlerde çözücü –çözünen membran filtreleri eser elementlerin biriktirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Masatoshi Endo ve arkadaşları buradan yola çıkarak bakır(II) - N-N dietilditiyokarbamat (DDTC) kompleks bileşimini çözücü-çözünen film üzerinde toplamışlardır[6]. Bakır(II) tayini için atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile direk metodlar ileri sürülse de membran filtrenin bir kısmı ile toplanan Cu(II) kompleksinin bir kısmı grafit fırına geçeceğinden bu yöntemde spektrofotometre kullanmışlardır. Bu teknikte 20 mL çözelti için kalibrasyon eğrisi  $8 \cdot 10^{-8}$ 'den  $4 \cdot 10^{-6}$  M Cu(II)'ye kadar doğrusal çıkmıştır. 5 deneme için bağıl standart sapmayı %3,1 olarak bulmuşlardır. pH etkisi incelendiğinde pH arttıkça süzme süresinin arttığını bulmuşlar, bu nedenle Cu(II)-DDTC kompleksini pH 1,8'de biriktirmişlerdir. Yabancı iyonların da etkilerini de incelenmişler, Mn(II) ve Zn(II)'nin 300 kat fazlasının bile engel türetmediği, Co(II), Ni(II) ve Fe(II)'nin ise bakırın eşdeğer molar seviyesinde engel türettiği bulmuşlardır. Bu iyonların etkisini pH'ın düşürerek gidermişler, bununla birlikte DDTC, asit saldırısı ile gözle görülür oranda bozulmuştur. Metodu nehir sularında bulunan bakır(II)'nin tayininde kullanmışlardır.

Bakırın spektrofotometrik tayini için bir başka yöntem iyon değişimi ile akış enjeksiyon yöntemidir. Jeokimyasal çalışmalarda gittikçe akış temelli metotlar önem kazanmaya başlamıştır, çünkü bu çalışmalar yüksek miktarda örnek gerektirir ve genellikle analit içeriği çok çeşitlidir. Eluzir Moraez Pedrazzi ve grubu bu yöntemi kullanarak kayalarda bakırın spektrofotometrik tayinini yapmışlardır[7]. Bakır akış sistemi içinde yerleştirilen CHELEX-100 reçine içinde önderiştirmişler ve bazik ortamda dietanolditiyokarbamat ile karıştırmışlardır. Oluşan renkli kompleksi 410 nm'de izlemişler. pH 8'de bakırı dietanolditiyokarbamat ile 1-20 $\mu\text{g/mL}$  aralığında tayin etmişlerdir. Bununla

birlikte Cr(VI), Fe(II), Fe(III), Co(III), Ni(II) ve Mn(II) potansiyel engel türetici türler olarak bulmuşlardır.

Hui-Min Ma ve arkadaşları yeni bir polimerik kromojenik reaktif olan poli [allilamin-co-N-4-(8-aminokinolil-5-azo)benzilidenallilamin] (PA-FPQ)'yu sentezlemişler ve özelliklerini çalışmışlardır[8]. Poli (vinil alkol) gibi suda çözünen polimerler reaksiyon sistemlerinin çözünürlüğünü, hassaslığını ve kararlılığını arttırmak için spektroskopik analizlerde sıkça kullanılır. Heterosiklik azo-kromojenik reaktifler (kinolilazo ve pridinilazo türevleri gibi ) eser miktar metallerin spektroskopik tayinleri için mükemmel bulunmaktadır. Yüksek hassaslık ( $\epsilon > 10^4$ ) ve renkli reaksiyonun geniş renk kontrastı ( $\lambda > 80$  nm) bu reaktiflerin yüksek meziyetleridir. Maalesef bunların çoğu ve metal iyonları ile olan kompleksleri suda az çözünür ve bu nedenle bu reaksiyon sistemlerinde organik çözücü veya yüzey aktif maddeler kullanmak zorunludur ki bu da ölçüm işlemlerini karışıklaştırır. Bazı polar gruplar (-SO<sub>3</sub>H, -COOH, -OH vb.) sayesinde reaktiflerin sudaki çözünürlükleri arttırılır. Hui-Min Ma ve arkadaşları, düşük moleküler ağırlıklı FPQ ve benzer heterosiklik azokromojenik reaktiflere kıyasla PA-FPQ'nun suda çözünürlüğünün göz önünde bulundurulabilecek yükseklikte olduğunu öne sürmektedirler. Bazı ortamda PA-FPQ'yu bakır ile reaksiyona sokmuşlar ve suda çözünen kahverengi kompleks elde etmişlerdir. Bu kompleksin maksimum absorpsiyonu 590 nm'dir. Molar absorbtivitesi  $4,1 \times 10^4$  l/molcm'dir ve Beer kanununa 0-1,0 µg/mL aralığında uyar. Hui-Min Ma ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu spektrofotometrik yöntem alüminyum alaşımları ve hayvan akciğerlerinde bakır tayini için kullanılmıştır.

Rita Giovannetti ve arkadaşları 3,8,13,18-tetrametil-21H,23H-porfirin-2,7,12,17-tetrapropiyonik asit veya kısaca koproporfirin-I (CPI) olarak bilinen reaktifi pridin ve imidazol katalizörleri varlığında bakır(II) ve kobalt(II)'nin spektrofotometrik olarak belirlenmesinde kullanmışlardır[60]. Porfirinler biyolojik önemleri ve analitik uygulamaları nedeniyle son zamanlarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Porfirinler metallerle molar absorpsiyonu çok yüksek kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Bununla birlikte metal iyonlarının porfirin halkasına katılmasının yavaş olması ve bazı katalizör maddelerin veya metal değiştirme reaksiyonlarının kullanılması porfirinlerin dezavantajlarındandır. Bu

çalışmada Rita Giovannetti ve arkadaşları metodu, bakır(II) ve kobalt(II)'nin milyarda bir düzeylerini belirlemek amacı ile kullanmışlardır. Bağlı standart sapmayı bakır için %2 ve kobalt için %1 olarak bulmuşlardır. CPI komplekslerinin metal iyonları ile oluşum oranı genel olarak çok düşüktür. Rita Giovannetti ve arkadaşları reaksiyon hızını arttırmak için ölçümleri, oda sıcaklığında katalizör varlığında yada daha yüksek sıcaklıklarda katalizörsüz gerçekleştirmişler böylece reaksiyon hızında 10 katlık bir artış sağlamışlardır. Ayrıca reaksiyon hızı pH'a da bağlıdır ve bahsi geçen bu metotta hız, pH 8'de maksimuma ulaşmaktadır. Bu nedenle ölçümleri pH 8'de, oda sıcaklığında katalizör ve aşırı metal iyonu varlığında yapmışlardır. Ölçümlere yabancı iyonların etkilerini de incelemişler, Pd(II), Fe(II) ve Hg(II) elementlerinin sonuçları etkilediğini görmüşlerdir. Pd(II)'nin etkisini potasyum iyodür çözeltisi ekleyerek, Fe(II)'nin etkisini ise Fe(III)'e yükseltgeyerek bertaraf etmişlerdir. Hg(II) CPI ile çok hızlı tepkime vermektedir ve etkisinden hidroksil amin ekleyerek kurtulmuşlardır.

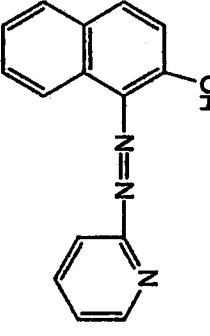
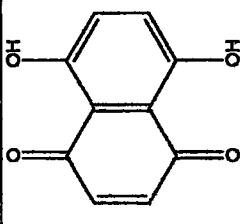
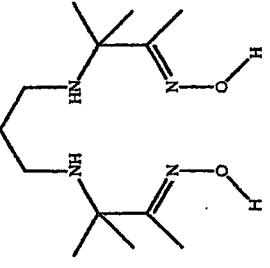
Başka bir çalışmada Chimpalee ve arkadaşları bis(asetilaseton)etilendiimin kullanarak 370 nm'de akış enjeksiyon spektrofotometri yöntemi ile bakır tayinini gerçekleştirmişlerdir[61]. Ölçümleri asetat tamponu kullanarak pH 5,0 ortamında yapmışlardır. Kalibrasyon grafiklerini 0-100µg/mL Cu(II) için doğrusal bulmuşlardır. 20 µg/mL bakırın belirlenmesinde 10 denemeden sonra oluşan standart sapma %1,95 dir. Yöntemde diğer iyonların etkisini incelemişler ve engel türetme sınırlarını mol oranı cinsinden verilen şekilde bulmuşlardır: Ni(II), Cr(III) 10:1; Al(III), Fe(III) 5:1; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 20000:1; ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 8000:1 ve F<sup>-</sup> 20:1. Bu sistemi bakır içerikli alaşımlarda ve yemlerdeki bakırın belirlenmesi amacıyla uygulamışlardır.

Diğer bir çalışmada ise Jadhav ve grubu bakır tayini için suda çözünen 2,7-dikloroquinolin-3-karbaldehit tiyo semikarbazon ligandını kullanmışlardır[62]. Reaksiyonlar oldukça hızlıdır ve ısıtma gerekli olmamıştır. Jadhav'ın metodu, 406 nm'de 6 ppm bakır(II)'ye kadar Beer kanuna uymaktadır. Bakır için molar absorbtivite  $1,8435 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Kompleksin ayrışma sabitini ise  $3,66 \times 10^{-10}$  olarak bulmuşlardır. Ölçümleri pH 6 tampon ortamında gerçekleştirmişlerdir. Jadhav ve grubu metodu çeşitli sentetik örneklerde bakır

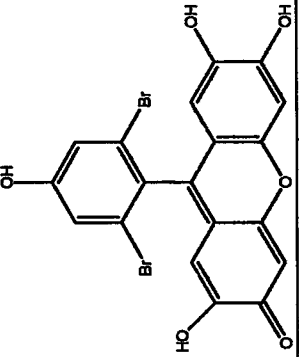
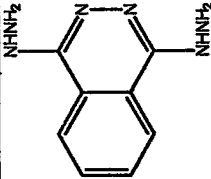
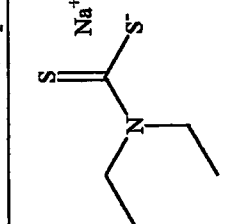
tayini için kullanmışlardır, ancak bir çok iyonun engel türetici etkisi olduğunu da saptamışlardır.

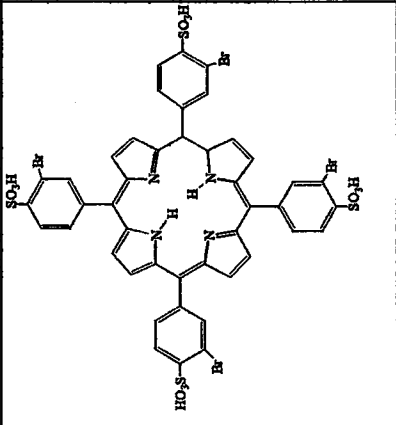
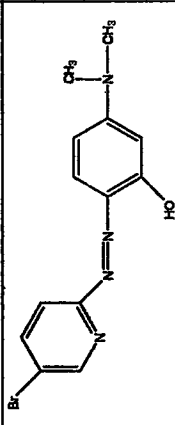
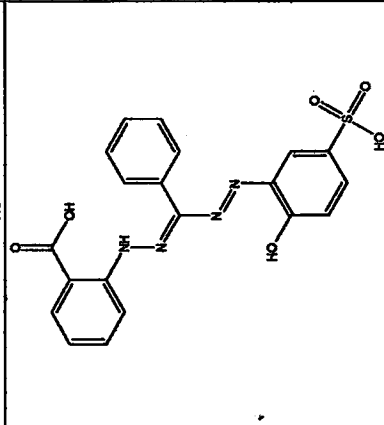


Çizelge 1.1. Son yıllarda bakır(II) tayininde kullanılan popüler ligandlardan başlıcalarına ilişkin veriler


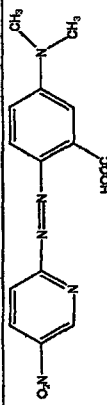
Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ ( nm)	$\epsilon \times 10^4$ ( <i>M</i> mol <sup>-1</sup> cm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Engel Türeten İyonlar	Referans
1-[pidil-(2)-azo]-naftol-(2) (PAN)		7,8-9,4	520	11,4	0-0,6	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	3
5,8-dihidroksi-1,4-nafakinon (Naftazarin)		5,5-8	330	1,84	0-4,5	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup>	4
3,3'-(1,3 propanediilimin) bis [3 metil-2-bütanon] dioksim (PnAO)		4-10	525	2,95	0,5.10 <sup>-3</sup> -3,5.10 <sup>3</sup>		5

Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ ( nm)	$\epsilon \times 10^4$ (U molem)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g/ mL}$ )	Engel Türeten İyonlar	Referans
N-N dietilditiyokarbamat (DDTC)		1,8	436		$5,08 \cdot 10^{-3} - 0,25$	Co(II), Ni(II) ve Fe(II)	6
Dietanolditiyokarbamat		8	410		1-20	Cr(VI), Fe(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), Mn(II)	7
poli [alililamin-co-N-4-(8-aminokinolil-5-azo)benziledenilililamin](PA-FPQ)		11	590	4,1	0-1,0		8
DDTC (kupral)		4-10	447	1,38	$0,636 - 5,084$		9
2-(5-nitro-2-pridilazo)-5-(N-propil-N-sülfopropil amino)fenol (nitro-PAPS)		2,5-4,5	565	16,5	$0,02 - 0,5$		10

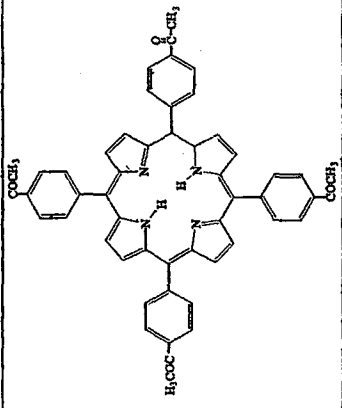
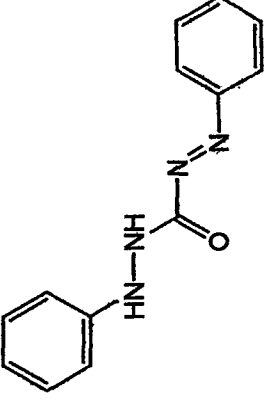
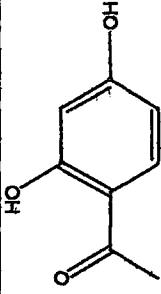
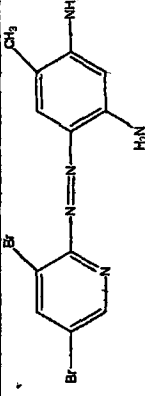
Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ ( nm)	$\epsilon \times 10^4$ ( $l$ /mole $\cdot$ cm)	Tayin Aralığı ( $\mu$ g/ mL)	Engel Türeten iyonlar	Referans
2,3,7-trihidroksi-9-dibromhidroksifenil fluorone		5,4	538	6,0	0-0,36		11
1,4-dihidrazinofitalazin (DHPH)		0,1-1M HCl	380	2,2	0-2,16		12
DDTC (cupral)		3,6-9,0	450	0,905	0-0,03		13

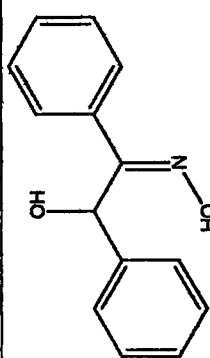
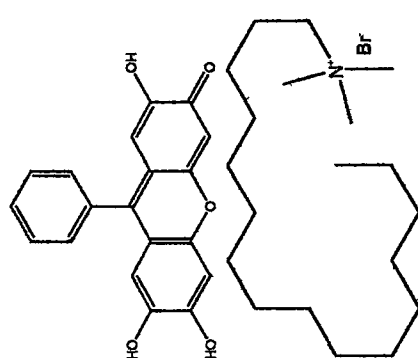
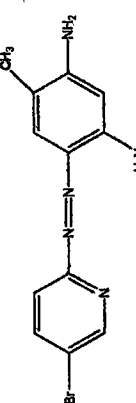
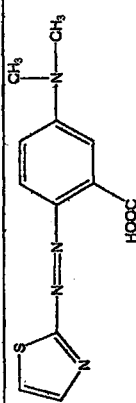
Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/molecm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Engel Türeten iyonlar	Referans
5,10,15-20-tetrakis(3-bromo-4-sülfonil) porfin		3,0	412,8- 435,2	26	0-0,12		14
2-(5-bromo-2-pridilazo)-5-dimetilaminofenol		9,2	520	12,2	0,02-0,83		15
2-[[[(2-hidroksi-5-sülfonil]azo]fenilmetilen]hi drazino benzoik asit (Zincon)		5,5-8,5	610	4	0-1,5		16

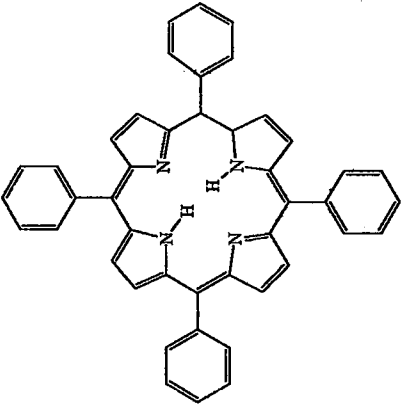
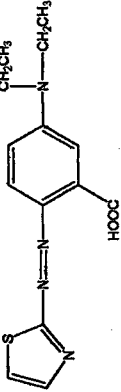
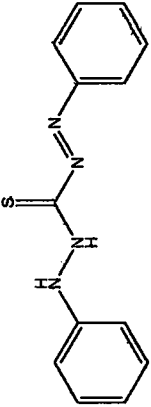


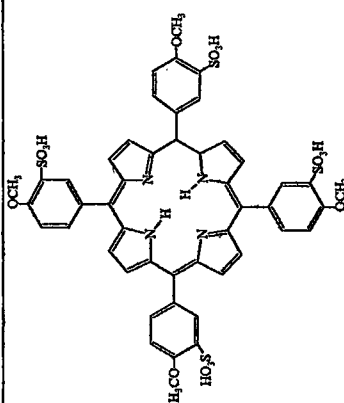
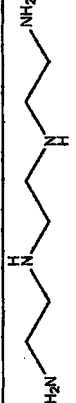
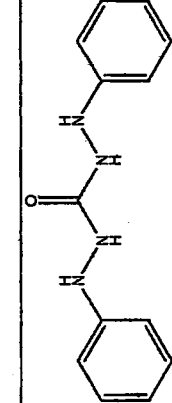
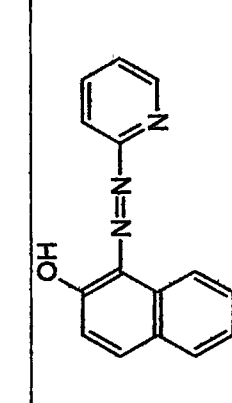
Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/molecm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g/ml}$ )	Engel Türten İyonlar	Referans
Kselenol oranj		9,9	580	4,9	0-0,4		17
2-(2-pirrolilazo)benzoik asit		5,6		2,61	0-1,2		18
2-(5-nitro-2-pridilazo)-5-dimetil amino benzoik asit		5,5	640	8,01	0-1,0		19

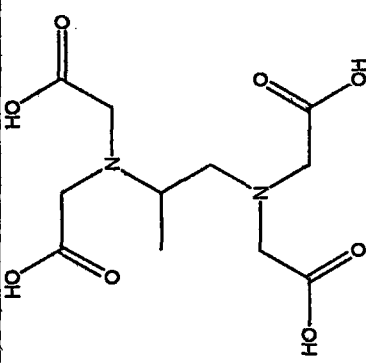
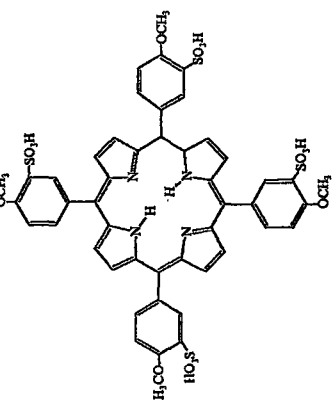
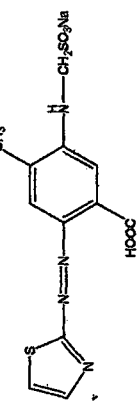
Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/molcm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Engel Türeten iyonlar	Referans
2-(4-sülfenilazo)-1,8-dihidroksi-3,6-naftalendisülfonik (Spadns) asit		7	580		0,08-0,23		20
2-(3,5-dikloro-2-pridilazo)-5-dimetil aminoanilin		3,5-4,5	580	5,45	0-0,96		21
Difenilkarbazid (1,5-difenilkarbonohidrazid)		9	540	8,0	0,15-0,90		22

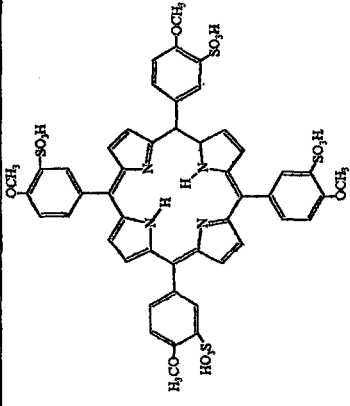
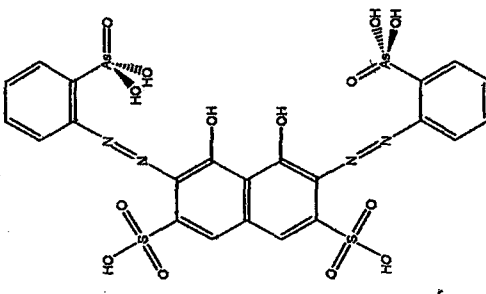
Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/molecm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Engel Türeten İyonlar	Referans
Meso-tetrakis(4-asetoksifenil)porfin		6,5	417	176	0-0,10		23
Difenil karbazon		9,5-11,0	510	165	0,002-0,04		24
2,4-dihidroksiasetofenon		4,7-5,4	370		0-19		25
5-[3,5-dibromo-2-pridil)azo]-2,4-diamino toluen		3,6	560	5,29	0-1,0		26

Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ ( nm )	$\epsilon \times 10^4$ ( l / molcm )	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g/ mL}$ )	Engel Türeten iyonlar	Referans
Kupron		8	445	6,6	0-7		27
Fenilflorein ve setiltrimetilamonyum bromür		5,30- 5,60	560	11,0	0-0,12		28
5-[(5-bromo-2-pridil)azo]- 2,4-diamino toluen (5-Br- PADAT)		3,8-4,6	546	5,6	0-1,2		29
2-(2-tiyazolilazo)-5-dimetil aminobenzoik asit (TAMB)		3,0	635	5,0	0-1,0		30

Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/molecm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Engel Türeten İyonlar	Referans
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrafenilporfin		4,66	414	42	0-0,132		31
2-(2-tiyazolilazo)5-dietilaminobenzoik asit		0,5-3,5	630	5,6	0-0,5		32
Ditizon		1,4		3,06	0,064-0,57		33

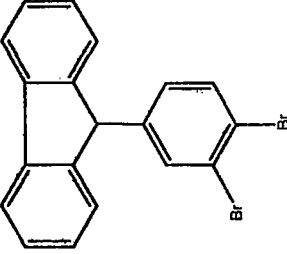
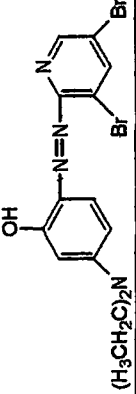
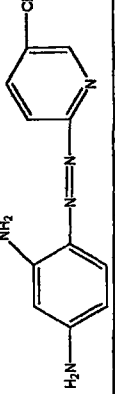
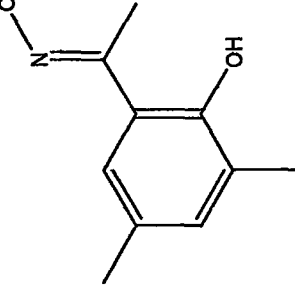
Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ ( nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/ molcm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g/ mL}$ )	Engel Türeten iyonlar	Referans
meso-tetra(4-metoksifenil-3-sülfonat)porfin		5,2	410	3,72	0-0,14		34
Tricüen tetraamin		9,5	590	175	0-0,36		35
Difenil karbazit		8,4	540	15	0-9,0		36
1-(2-pridilazo)-2-naftol		2,5	554		0-12-6,3		37

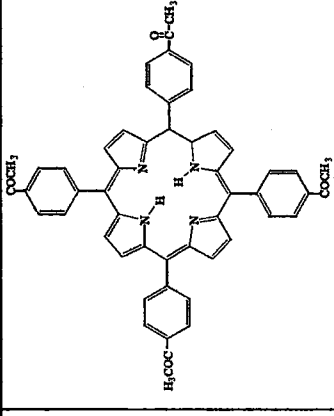
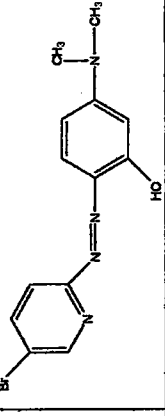
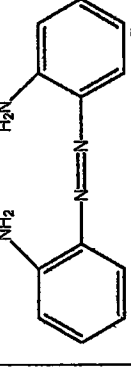
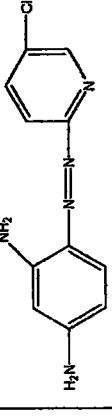
Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ ( nm)	$\epsilon \times 10^4$ (L/ molcm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g/ mL}$ )	Engel Türetken İyonlar	Referans
Metilendiamintetraasetik asit (MEDTA)		8	265	0,33	0,51-35,30		38
meso-tetrakis(4-metoksi-3-sulfonil)porfirin		7,2	417	25,0	0-0,19		39
2-(2-iyazolilazo)-4-metil-5-(sulfometilamino)benzolkasit		5,5	655	5,0	0-1,2		40

Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ ( nm )	$\epsilon \times 10^4$ (l/molecm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g/ mL}$ )	Engel Türeten İyonlar	Referans
5,10,15,20-tetrakis metoksi-3-sülfonil)porfin		3,2	416,3	31,8	0-0,14		41
Arsenazo III		6,3	610	2,0			42



Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ ( nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/ molcm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g/ mL}$ )	Engel Türeten İyonlar	Referans
4-(3,5-bromo-2-pridil)azo]- 1,3-diaminobenzen (3,5-diBr- PADAP)		7-10	575	12,7	0-0,36		43
Difeniltiyokarbazid		6	540	5,04	0,2-4		44
O-Hidroksiasetofenon tiyosemikarbazon		5,5	360	0,95	0,42-6,6		45
N-fenilglisin		7,2	445		0,5-2,5		46

Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/molecm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Engel Türeten İyonlar	Referans
4,5-dibromofenilfloreol		5	590	15	0-0,28		47
2-(3,5-dibromo-2-pridilazo)- 5-dietilaminofenol		7-10	572	10,0	0-0,48		48
4-[(5-kloro-2-pridilazo)-1,3- diaminobenzen(5-Cl- PADAP)]		4,7	522	4,91	0-1,32		49
2-hidroksi-3,5- dimetilasetofenon oksim		3,0-5,6	640		4,0-80,0		50

Reaktifler	Moleküler Formül	pH	$\lambda$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (l/molecm)	Tayin Aralığı ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Engel Türeten İyonlar	Referans
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-asetoksifenil) porfin [T(4-AOP)P]		4,3-5,7	416	77,0	0-0,11		51
2-[2-(5-bromopridil)azo]-5-dimetilaminofenol [5-Br-DMPAP]		8-11	550	8,7	0,1-6,0	Mn, Fe, Zn, Ni, Cr, Sn, Co, Zr	52
O,O'-diaminoazobenzen (DAAB)		4-6	530	10	0,20-5,6		53
4-(5-kloro-2-pridilazo)-1,3-diaminobenzen		Asidik ortam	527	4,30	0-1,2		54

## 2. KOORDİNASYON KİMYASI

### 2.1. GEÇİŞ METALLERİNİN BAZI TİPİK ÖZELLİKLERİ

Bilindiği gibi periyodik cetvelin d bloku olarak adlandırılan bölgesinde yer alan geçiş metallere “d bloku geçiş metalleri” denilmektedir. Birinci sıra geçiş elementleri için  $[Ar] 3d^n 4s^2$ , ikinci sıra geçiş elementleri için  $[Kr] 4d^n 5s^2$ , üçüncü sıra geçiş elementleri için ise  $[Xe] 4f^{14} 5d^n 6s^2$  genel elektron dizilişleri yazılabilir. d Bloku elementlerinin bazı ortak özellikleri aşağıda verilmiştir[55,58,63]:

-Hepsi yüksek sıcaklıkta ergiyen, ısı ve elektriği iyi ileten metallerdir. Kolayca alaşım oluşturabilirler.

-Çoğunlukla birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptirler.

-Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşik veya iyon oluşturabilirler.

-Oluşturdukları kompleksler genellikle paramanyetik ve renklidir.

Geçiş metallerin genel özellikleri ile bakırın çeşitli çerçevelerdeki farklılıkları ise şöyle özetlenebilir:

#### i) Yükseltgenme Basamakları

Geçiş metalleri bilindiği gibi ns orbitallerindeki elektronlarının yanı sıra (n-1)d orbitallerindeki elektronları da verebilirler. Çünkü ns ve (n-1)d orbitallerinin enerjileri arasında çok büyük bir fark yoktur. Bu nedenle de bir çok yükseltgenme basamağında olabilirler.

Birinci sıra geçiş metallerin çoğu  $ns^2$  yapısında oldukları için +2 yükseltgenme basamakları oldukça kararlıdır. Ancak bakır,  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  şeklinde özel bir elektron dizilişi gösterdiğinden dolayı, +1 değerliği de oldukça kararlıdır. Birinci sırada yer alan ilk yedi element +3 değerlikli iyonlar da oluşturabilmektedir. Bu nedenle bakırın +3 yükseltgenme basamağına da sahip olması beklenebilir. Ancak bakır(III) için hesaplanan yükseltgenme potansiyeli suyun yükseltgenme potansiyelinden daha yüksektir, bu nedenle bakır(III) iyonu sulu ortamda oldukça kararsızdır

## ii) Renk

Bilindiği gibi geçiş metallerinin d orbitallerindeki elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülebilir. Elektron geçişleri başlıca iki gruba ayrılmaktadır: Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerindeki elektronlardan biri yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. d-d Geçişleri denen bu olayda atomdan atoma elektron göçü yoktur. İkinci tür geçişlere yük transferi geçişleri denir. Bu geçişler de iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale elektron geçişi olurken; ikincisinde ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale geçiş olur. Bu geçişler izinli geçişler olduğundan ışık soğurması oldukça şiddetlidir. d-d Geçişleri ise genelde yasaktır ve ışık soğurması da bu nedenle zayıftır.

Geçiş metallerinin genellikle hidratlaşmış iyonları renkli halde bulunurlar. Örneğin  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  gök mavisi,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ise pembe renklidir. d Orbitalleri tamamen dolu olan  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  iyonu ise renksizdir.

Cu(II) iyonunun d orbitalleri tamamen dolu olmadığı için d-d geçişlerine müsaittir, dolayısıyla kompleks bileşikler de renklidir. Örneğin hidratlaşmış  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  iyonu soluk mavi renktedir. Doğada bulunan diğer bakır kompleks ve bileşikler de mavi veya yeşil renktedir. İstisnalar genellikle kuvvetli UV bandlarının (yük-transfer bandları) görünür bölgenin mavi ucuna doğru azalarak kaybolması nedeniyle oluşur, böylece kırmızı veya kahverengi maddeler açığa çıkar. Mavi veya yeşil renkler spektrumun 600 ile 900 nm arasındaki bölgede yer alan absorpsiyon bandları nedeniyle dir.

## iii) Manyetik Özellikler

Bilindiği üzere elektronun sahip olduğu spin deviniminden ileri gelen manyetik moment, herhangi bir dış manyetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirlemektedir. Bir orbitalde bulunan çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentleri karşıt yönlüdür ve birbirinin etkisini yok ederler. Bu nedenle tüm elektronları çiftlenmiş maddeler “diyamanyetik özellik” gösterirler ve manyetik kuvvet çizgilerini zayıfça iterler. Bazı maddeler ise manyetik alan tarafından çekilir. Bu maddelere de “paramanyetik maddeler” denir. Paramanyetizm, eşleşmemiş elektronlardan

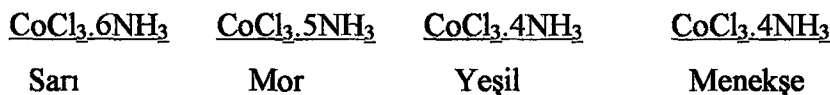
kaynaklanmaktadır. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönlendirse, birbirlerinin manyetik momentlerini kuvvetlendirecek bir etki oluşur. Böyle maddelere “ferromanyetik maddeler” denir. Kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronlarının spin manyetik momentleri, birbirlerinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişse, böyle maddelere de “antiferromanyetik maddeler” denir.

Geçiş elementleri çeşitli manyetik özellikleri açısından ilginç durumlar sergileyen maddelerdir ve bu durum geçiş metallere var olan d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi normalde dejenere (eşenerjili) olan d orbitalleri ligandların etkisiyle yarıma gösterirler. Yarımanın ortaya çıkaracağı enerji farkı çok büyükse; d orbitalleri arasındaki bu fark nedeniyle, alt enerji düzeyindeki orbitallerde spin çiftlenmesi gerçekleşir. Bu durumun en belirgin örneği  $d^6$  komplekslerinde karşımıza çıkar. Örneğin  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  kompleksinin paramanyetik olmasına karşın,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleksi diyamanyetik özellikler gösterir. Bunlardan ilkinde ligandın zayıf bir yarılmaya neden olmasına karşın, ikincisinde ligandın kuvvetli bir yarılmaya neden olduğu açıktır.

$\text{Cu}(\text{II})$  iyonu bir  $d^9$  iyonu olması nedeniyle, d orbitalinde eşleşmemiş tek bir elektron vardır. Bu elektron, bakır(II) iyonunun komplekslerinde paramanyetik özellikler göstermesine neden olmaktadır.

## 2.2. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Geçiş metali içeren bileşiklerin karmaşık yapıları 1800’lü yıllardan beri bilim adamlarının dikkatini çeken bir konu olmuştur. A.Werner’in, elektronun keşfinden bile önce, söz konusu bileşiklerin yapıları konusunda bulunduğu öneri, bugün de kabul görmektedir[55,63]. Werner, kobalt (III) klorürün amonyakla oluşturduğu dört farklı bileşiği incelemiştir:



Son iki bileşiğin formüllerinin aynı olmasına karşın farklı özellik göstermelerini oldukça ilgi çekici bulmuş ve çalışmalarına başlamıştır. Werner, bu bileşiklerin birer molünün gümüş nitrat çözeltisi ile sırasıyla 3,2,1 ve 1 mol  $\text{AgCl}$

çökeleği verdiğini gözlemlemiştir. O halde bileşiklerin her birinde çözeltiye geçebilen serbest klor iyonu sayısı farklı olmalıdır. Werner'e göre bileşiklerin bu davranışlarını açıklayabilen formülleri olmalıdır. Buradan yola çıkarak Werner "koordinasyon sayısı" ve "birincil koordinasyon küresi" kavramlarını önermiştir. Birincil koordinasyon küresinde altı molekül ve iyonun bulunması geometrinin düzlem altıgen, üçgen prizma veya oktahedron olduğunu düşündürmüştür. Yapılan deneyler sonucu yapının düzgün sekizyüzlü (oktahedral) olduğu bulunmuştur.

<u>Werner'in önerdiği formül</u>	<u>İzomer sayısı</u>
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3} \cdot 3\text{Cl}^-$	1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$	1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ \cdot \text{Cl}^-$	2

### 2.2.1. Koordinasyon Bileşiklerine İlişkin Temel Kavramlar

Merkez Atomu ve İyonu: Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan metal atomu veya katyonudur. Yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden merkez atomları veya iyonları Lewis asitidir.

Ligand: Merkez atomuna bağlı nötr molekül veya anyonlara denir. Ligand moleküllerde, merkez atoma bağlanan atoma donör atom denir. Ligandlarında elektron çifti verdiği düşünülürse birer Lewis bazıdırlar.

Birincil Koordinasyon Küresi: Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligandların oluşturduğu bölgeye denir. Bileşik formülleri yazılırken birincil koordinasyon küresini oluşturan atom veya moleküller köşeli parantez içine alınır.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  ve  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  örneklerinden görüldüğü gibi birincil koordinasyon küresi nötr, artı veya eksi yüklü olabilir. Birincil koordinasyon küresinden başka çözücü moleküllerinin oluşturduğu 2° ve 3° koordinasyon küreleri olabilir.

Koordinasyon Sayısı: Merkez atomuna bağlı donör atomların sayısına denir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ , ve  $\text{F}^-$  gibi ligandlara "tek dişli" (monodentat)

ligand denir. İki veya daha çok donör atoma sahip ligandlara “şelat” ve oluşturdıkları halkalı komplekslere de “şelat kompleksi” denir. Örneğin  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{+2}$  kompleksi iki dişli bir şelat olan etilendiaminin Cu(II) iyonu ile oluşturduğu bir komplekstir. Görüldüğü gibi bakırın çevresinde iki ligand molekülü olduğu halde koordinasyon sayısı dördtür. Şelat kompleksleri daha kararlıdır. Çünkü tek dişli ligandları uzaklaştırmak için sadece bir bağın kırılması gerekirken, çok dişli ligandları uzaklaştırmak için birden çok bağın kırılması gerekir.

Koordinasyon sayısı genellikle dört olan bakır(II) iyonu, amonyak ile katyonik  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleksini, glisin ile nötr  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$  kompleksini ve klorür ile de anyonik  $[\text{CuCl}_4]^{-2}$  kompleksini verir. Örneğin  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{k})$  yapısında, bakır(II) iyonu merkez atom olarak yer alırken, amonyak molekülü tek dişli bir ligand olarak metale bağlanmıştır. Bu kompleks bileşikte yer alan birincil koordinasyon küresi,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  katyonudur. Sülfat anyonu ve su molekülü ise ikincil ve üçüncül koordinasyon kürelerini oluşturmaktadır. Bakır(II) iyonunun dört koordinasyonlu komplekslerinin yanı sıra altı koordinasyonlu bileşikleri de bulunmaktadır. Örneğin koyu mavi renkli  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleks iyonunda merkez atoma iki farklı ligand bağlanmıştır. Birincil koordinasyon küresi içinde yer alan her iki molekül de birer donör atoma sahiptir.

### 2.2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Geometrisi

d Orbitallerinde farklı sayıda elektron içeren,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}(\text{d}^2)$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}(\text{d}^4)$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}(\text{d}^8)$  kompleks iyonlarının hepsinin aynı oktahedral yapıyı göstermesi, metalin sahip olduğu elektron dizilişinin yanı sıra, kompleks yapıyı etkileyen başka faktörlerin de olduğunu göstermektedir. Bu faktörler metalin değerliği, enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı, elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları, ligandların özellikleri, büyüklükleri ve sterik etkileridir.

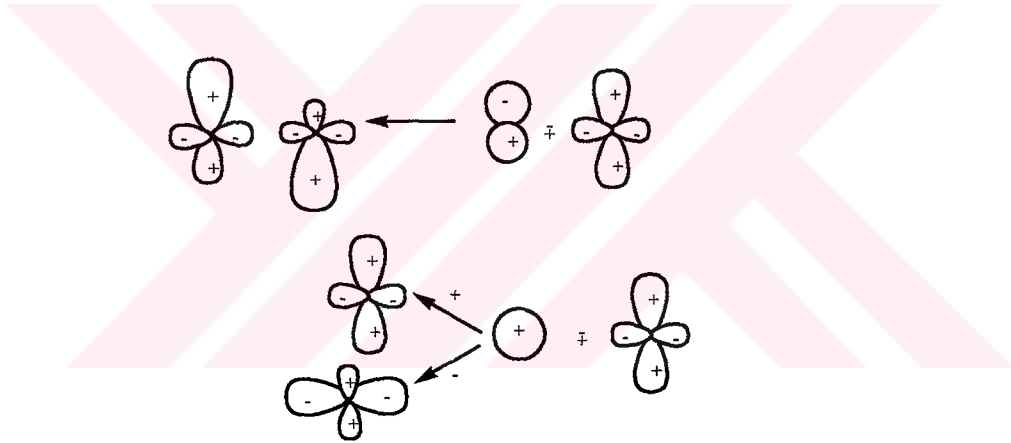


Bilindiği gibi kompleks bileşiklerin geometrisi, merkez atomunun koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir. Aşağıda koordinasyon sayılarına göre bileşiklerin geometrileri hakkında özet bir bilgi sunulmaktadır:

### i) Koordinasyon Sayısı 2

Periyotlar çizelgesinde Grup I B elementlerinin +1 değerlikli iyonları ve  $\text{Hg}^{+2}$  bileşiklerinin koordinasyon sayısı 2'dir.  $[\text{AgCl}_2]^{-2}$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$  ve  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$  kompleksleri bu yapıya örnek gösterilebilir. Doğrusal olan bu bileşiklerde  $sp$  hibritleşmesi vardır. Bu hibritleşme direkt olmaz. Önce  $d^{10} \rightarrow d^9s^1$  geçişi olur ve  $sd$  hibritleşmesi olur. Daha sonra  $p_z$  orbitali hibritleşmeye katılır.

Bakır metali de +1 yükseltgenme basamağında, koordinasyon sayısı iki olan kompleksler verebilir.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ , bakır(I) iyonunun oluşturduğu düzlemsel komplekslere verilebilecek en basit örnektir.



Şekil 2.1.  $(n-1)d_z2$ ,  $ns$  ve  $np_z$  orbitallerinin hibritleşmesi

### ii) Koordinasyon sayısı 3

Koordinasyon sayısı üç, metal komplekslerinde çok az rastlanan bir koordinasyon sayısıdır.  $[\text{Cr}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_3]$  ve  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_3]$  komplekslerinde görüldüğü gibi genellikle geniş hacimli ligandlar bu tür kompleksler oluştururlar. Koordinasyon sayısı üç olan bileşiklerde merkez atomunun  $sp^2$  hibritleşmesi yapıldığı düşünülmektedir.

Bakır metalinin yine +1 değerlikli halde bu tür kompleksler oluşturabildiği görülmektedir.  $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]\text{Cl}$  kompleksinde merkez atom ve geniş hacimli ligandlar bir düzlem üçgen yapı oluşturmuştur.

### iii) Koordinasyon Sayısı 4

Bilindiği gibi altılı koordinasyondan sonra en çok rastlanan koordinasyon sayısı dördttür. Bu tip bileşiklerde iki tür geometri vardır. Bunlardan biri düzgün dörtyüzlü(tetrahedron) diğeri kare düzlemdir. Merkez atomun  $sp^3$  hibritleşmesi yaptığı tetrahedron yapı, kare düzleme göre daha simetrik ve bağ açılarının daha büyük olduğu bir yapıdır. Bu nedenle  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  gibi büyük ligandlar düzgün dört yüzlü yapıyı tercih eder.  $dsp^2$  Hibritleşmesi olan kare düzlem yapıda, hibritleşmeye  $d_{x^2-y^2}$  orbitali katılır. Kare düzlem yapı sterik yönden hacmi büyük olan ligandların bağlanmasına pek elverişli değildir, küçük ligandların olması halinde büyük bir enerji gerektirmeden oktahedral geometriye dönüşebilir.

$d^{10}$  Yapısındaki  $Zn^{2+}$  ve  $Ga^{2+}$  gibi iyonlar düşük kristal alan kararlılık enerjisi nedeniyle tetrahedron yapıyı tercih ederken;  $Ni^{2+}$ ,  $Au^{+3}$  gibi  $d^8$  iyonları ve  $Ca^{2+}$  gibi  $d^7$  yapısındaki bazı merkez iyonlar kare düzlem kompleks verirler. Ancak bunlar çoğunlukla iki dişli şelatların zorlaması ile olan komplekslerdir[55].

Bir  $d^9$  iyonu olan bakır(II) iyonu da kompleks yapılarında en çok dörtlü koordinasyona girmektedir. Ancak bakır(II) iyonunun kare düzlem ve tetrahedron yapılardan hangisini tercih edeceği ligandın türüne bağlı olarak değişmektedir. Bu konu üzerinde ileride daha ayrıntılı olarak durulacaktır(Bkz. Böl.2.3.2).

### iv) Koordinasyon Sayısı 5

Dörtlü ve altılı koordinasyon arasında geçiş olması ve katalitik reaksiyonlarda ara bileşikler olarak gözlenmeleri nedeniyle önemli olan beşli koordinasyon bileşikleri iki farklı geometride karşımıza çıkarlar: Üçgen çift piramit ve kare piramit. Üçgen çift piramit yapısında eksen doğrultusunda  $d_{z^2}$  ve  $p_z$  orbitallerinden oluşan iki dp hibrit orbitali ile s,  $p_x$  ve  $p_y$  den oluşmuş ekvator düzlemi üzerindeki üç  $sp^2$  hibrit orbitalinden meydana gelen  $dsp^3$  hibritleşmesi vardır. Kare piramit yapıda ise  $d_{x^2-y^2}$  ile  $p_x-p_y$ 'den oluşan  $dsp^2$  ile  $p_z$  orbitalinden meydana gelen  $dsp^3$  hibritleşmesi vardır.

Bahsedilen bu iki geometri arasındaki enerji farkı çok azdır ve birbirine dönüşüm enerji eşiği oldukça küçüktür. Bu nedenle bileşik koşullara bağlı olarak iki yapıdan birini tercih edebilir. Hatta aynı koşullarda iki geometrik yapıyıda gösteren bileşikler mevcuttur. Örneğin  $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$  kristali yapısında, her iki geometride  $[Ni(CN)_5]^{3-}$  iyonu içerir.

Cu(II) iyonunun, az da olsa bu tür kompleks bileşiklerine rastlanmaktadır.  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  koordinasyon bileşiği,  $dsp^3$  hibritleşmiş üçgen çift piramit geometrisindeki yapılara verilebilecek klasik bir örnektir.

#### v) Koordinasyon Sayısı 6

Altı koordinasyonlu bileşikler için üçgen prizma ve düzgün sekizyüzlü(oktahedral) geometriler akla gelir. Ancak ligandlar arası itmeler büyük olduğundan üçgen prizma yapısına çok az rastlanır. Üçgen prizma yapısındaki bileşiklere bir örnek tris(cis-1,2-difeniletan-1,2-ditiyolato)renyum kompleksidir. Bu örnekte iki dişli şelatlardaki C=C çift bağlarından ileri gelen gerginlik, kompleksi üçgenprizma yapısını benimsemeye zorlamaktadır. Üçgen prizma ve oktahedral yapılar da birbirine kolaylıkla dönüşebilmektedir. Oktahedral geometride bütün kenarlar birbirine eşittir ve bütün yüzler de eşkenar üçgendir. Düzgün sekizyüzlüde bütün ligandlar birbirinin aynı ise ve elektron dizilişinden kaynaklanan bir zorlama yoksa düzgün yapı bozulmaz. Ancak aksi durumda bağ açıları ve uzunlukları farklı olur ve yapıda bozulma olur.

Bir çok metal kompleksi altılı koordinasyona girer ve oktahedral geometride bulunur.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ve  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleks iyonları bu tür komplekslere verilebilecek basit örneklerdir. Bakır(II) iyonunun sulu ortamda oluşturduğu soluk mavi renkli  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  kompleks iyonu ve sulu amonyak çözeltisi ile yer değiştirme reaksiyonu sonucu açığa çıkan koyu mavi renkli  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleks iyonu da oktahedral geometri göstermektedir.

#### vi) Yüksek Koordinasyon Sayıları

Ligandlar arası sterik itmeden dolayı, ancak hacmi büyük ve değerliği yüksek olan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri, yüksek koordinasyonlu kompleksler oluşturabilir. Yedili koordinasyon için üç geometri düşünülebilir.  $\text{ReF}_4$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{3-}$  pentagonal çift piramit,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$  tek şapkalı oktahedron yapıya,  $[\text{NbF}_7]^{2-}$  tek şapkalı üçgen prizma yapılarına örnek verilebilir.

Koordinasyon sayısı 8 olan örneklerin sayısı hızla artmaktadır. Özellikle lantanid ve aktinid elementlerinin bileşikleri arasında görülmektedir. Sekizli koordinasyon için ilk akla gelen kübik yapıya, bilinen bir örnek yoktur. Geçiş

metallerinin sekiz koordinasyonlu bileşikleri için iki uygun geometri vardır:  $[\text{TaF}_8]^{-3}$ ,  $[\text{ReF}_8]^{-3}$  iyonları kare antiprizma,  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{-4}$  ve  $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{-4}$  iyonları ise dodekahedron yapısındadırlar.

## 2.3 KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNDE KİMYASAL BAĞLANMA

Bilindiği gibi kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla öne sürülen üç büyük kuram vardır. Bunlar; “değerlik bağ”, “kristal alan” ve “moleküler orbital” kuramlarıdır. Her kuram kendinden bir öncekinde bulunan eksiklikleri gidermek amacıyla öne sürülmüştür[1,55,63].

### 2.3.1. Etkin Atom Numarası(EAN) ve 18 Elektron Kuralı

Sidgwick koordinasyon bileşiklerinin de kararlı bir yapı kazanabilmeleri için soygaz yapısına ulaşmaları gerektiğini öne sürmüştür ve kompleks bileşiklerde kararlılığın ölçütü olarak merkez atomun dizilişini almıştır. Etkin atom numarası olarak adlandırılan kurala göre merkez atomundaki elektronlar ve birer Lewis bazı olan ligandlardan gelen elektron sayısının toplamı, en yakın soygazın elektron sayısına eşit olmalıdır. Kurala göre bu elektronların sayısı 36 (Kr), 54 (Xe) veya 86(Rn)'ya eşit olmalıdır. Lewis oktet kuralını önerirken atomun  $ns^2 np^6$  elektron dizilişine vararak kararlılık kazanacağını düşünmüştür. Ancak bu kural sadece ikinci periyot elementleri için geçerli olabilir. Daha büyük atomlu elementlerde ise d orbitallerinin de tamamen doldurulması gereklidir. Böylece oktet kuralı 18 elektron kuralına genişletilmiş olmaktadır.

EAN veya 18 elektron kuralına uymaları yönünden geçiş metalleri üç grupta toplanabilir:

**Birinci grup:** Bu gruptaki koordinasyon bileşiklerinde merkez atom düşük veya orta değerliktedir. Bu bileşikler 18 elektron kuralına pek uymazlar. Ligandların d orbitalleri ile etkileşimleri azdır ve bu etkileşim esas itibariyle  $\sigma$  etkileşimidir. Örnek:

<u>Kompleks</u>	<u>d elektron sayısı</u>	<u>Değerlik elektron sayısı</u>	<u>EAN</u>
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	6	18	$(26-2)+(6 \times 2)=36$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9	21	$(29-2)+(6 \times 2)=39$

İkinci grup: Bu gruptaki koordinasyon bileşiklerinde metalin d orbitalleri ile ligandlar arasında kuvvetli  $\sigma$  etkileşimleri vardır. Genelde beşinci ve altıncı periyottaki metaller bu grupta yer alır ve bu metallerin değerlikleri yüksektir.

Örnek:

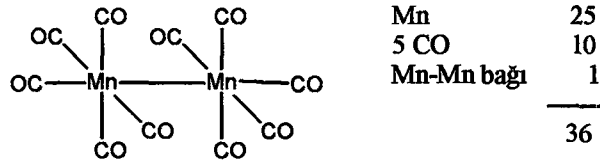
<u>Kompleks</u>	<u>d elektron sayısı</u>	<u>Değerlik elektron sayısı</u>	<u>EAN</u>
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	4	16	$(76-4)+(6 \times 2)=84$
$[\text{PtF}_6]^{2-}$	6	18	$(78-4)+(6 \times 2)=86$

Üçüncü grup: Bu gruptaki koordinasyon bileşiklerinde yer alan merkez atomun değerliği düşüktür ve merkez atomun d orbitalleri arasında  $\sigma$  etkileşimlerinden başka kuvvetli  $\pi$  etkileşimleri de vardır. Çoğu EAN kuralına uymakta olan bu kompleks bileşiklerde yer alan en popüler ligandların başında “CO” ve “CN” gelmektedir

Örnek:

<u>Kompleks</u>	<u>d elektron sayısı</u>	<u>Değerlik elektron sayısı</u>	<u>EAN</u>
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{5-}$	8	18	$(28-2)+(5 \times 2)=36$
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	8	18	$26+(5 \times 2)=36$

Bu bileşiklerde görülen  $\pi$  etkileşimleri CO ve CN<sup>-</sup> ligandlarının bağa karşı boş “ $\pi^*$  orbitalleri” içermesi nedeniyle meydana gelirler. Bilinen kararlı metal karbonillerin çoğu EAN kuralına uymaktadır. Ancak bazı istisnalar vardır. Örneğin kararsız olan  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (EAN:25+10=35) bileşiğinin kararlı hale gelebilmesi için bir elektrona ihtiyacı vardır. Bu elektronu sağlamak için kompleks çeşitli reaksiyonlara girer ve hidrojen gibi tek elektron veren bir atomla birleşerek kararlı  $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$  kompleksine dönüşür. Diğer bir yol da iki  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  biriminin birleşerek yine kararlı olan  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  dimerinin oluşmasıdır. Dimerleşme ile metaller arası oluşan Mn-Mn bağıyla her metal atomu değerlik kabuğuna diğer metal atomundan ortaklaşa kullanılmak üzere bir elektron almış olur. Böylece EAN hesaplanırken bir elektron da Mn-Mn bağından eklenir.

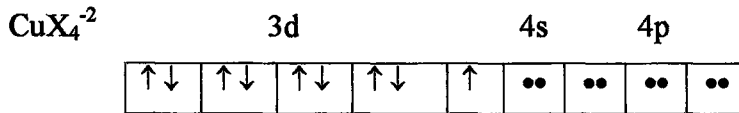


Şekil 2.2  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  dimerinin yapısı ve EAN kuralının uygulanışı.

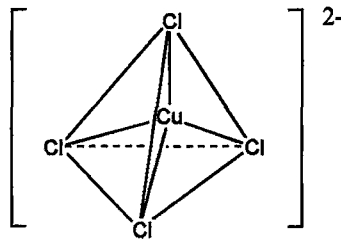
### 2.3.2. Değerlik Bağı Kuramı

Değerlik bağı (DB) veya valans bağı (VB) olarak anılan bu kurama göre, ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar olduğu varsayılmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftlerinin ligandlardan geldiği varsayıldığından bu bağlara “koordine kovalent bağlar” da denilmektedir. Bu kurama göre ligandlar Lewis bazı, merkez atom da Lewis asitidir ve değişik sayıda ligandlarla belirli yönlerde bağ oluşması için merkez atomda hibritleşmenin olduğu varsayılmaktadır.

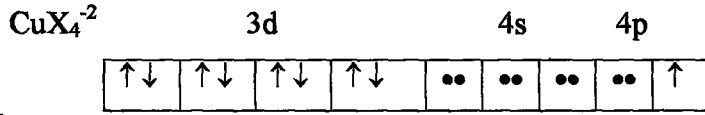
Bazı geçiş metalleri (özellikle  $d^8$  ve  $d^9$  iyonları) dört koordinasyonlu bileşikler oluşturur. Ancak oluşan bu dört koordinasyonlu bileşiklerin geometrik yapıları farklıdır. Örneğin  $d^9$  iyonlarından bakır(II)'nin  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  kompleksi paramanyetik tetrahedral yapıdayken,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleksi paramanyetik kare düzlem yapı göstermektedir. Bu iki kompleksin farklı yapı ve özellikte olması değerlik bağ kuramına göre şöyle açıklanır: Tetrahedral yapıda bakır(II) iyonu  $sp^3$  hibritleşmesi yapmıştır.



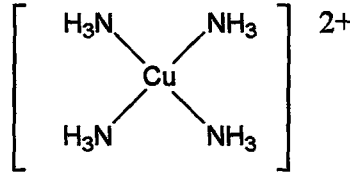
Örnek:



Kare düzlem paramanyetik bakır komplekslerinde ise bakır(II) iyonu  $dsp^2$  hibritleşmiş şekildedir.

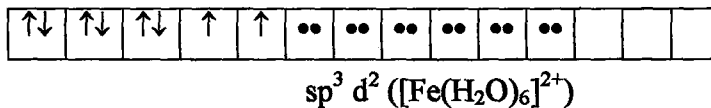
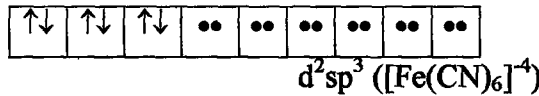


Örnek:



Bu yapılardan kare düzlem olanının enerjice tercih edilmeyeceği düşünülebilir. Ama yapılan çalışmalar, bir elektronun 3d orbitalinden 4p orbitaline atlaması için gereken enerjinin mol başına 340 kalori gibi çok küçük bir değer olduğunu göstermiştir. Kompleksin hangi yapıyı tercih edeceği ligandın elektron düzenine, yükseltgenme basamağına ve yarıçapına bağlıdır.

Oktahedral kompleksler için  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ve  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  iyonları örnek verilebilir. Birinci iyon diyamanyetik iken ikinci iyon paramanyetikdir. Her iki kompleks iyonda da aynı sayıda hibrit orbitali vardır, ancak bu sefer hibritleşmeye katılan orbitaller farklıdır. Birinci komplekste s ve p orbitallerinden daha içerideki d orbitalleri hibritleşmeye katıldığı halde ikincisinde dış kabuktaki d orbitalleri hibritleşmeye katılmıştır.



Bu yapılardan çiftlenmemiş elektron sayısı az (düşük spinli) olan komplekse “iç orbital kompleksi”, çiftlenmemiş tek elektron sayısı fazla (yüksek spinli) olan komplekse ise “dış orbital kompleksi” denilmektedir. Değerlik bağ kuramının aşağıda özetlenen bazı yetersizlikleri de bilinmektedir:

- Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.



- Geometrilerin belirlenmesinde manyetik özellikler hakkındaki verilere gereğinden fazla ağırlık vermektedir.

- Enerji düzeyleri ve elektronik uyarımlar hakkında bir açıklama getirmemektedir; dolayısıyla spektral özelliklerin açıklanmasına yardımcı olamamaktadır.

### 2.3.3. Kristal Alan Kuramı(KAK)

Bethe'nin kristal alan kuramına göre ligandlar eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atom arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Dayandığı fiziksel temeller pek güvenilir olmadığı halde, kristal alan kuramı birçok deneysel veriyi açıklayabilmiştir. Ancak daha ayrıntılı açıklamalar için molekül orbitali kuramına gerek duyulmaktadır.

Kristal alan kuramında ligandların iç yapıları dikkate alınmaz. Eksi yüklerin oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomun d orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme, d orbitallerinin bağli enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir. Kristal alandan yararlanarak, elektrostatik etkileşim yanında kovalent etkileşime de yer verilerek geliştirilen kurama ise "ligand alan kuramı" denilmektedir.

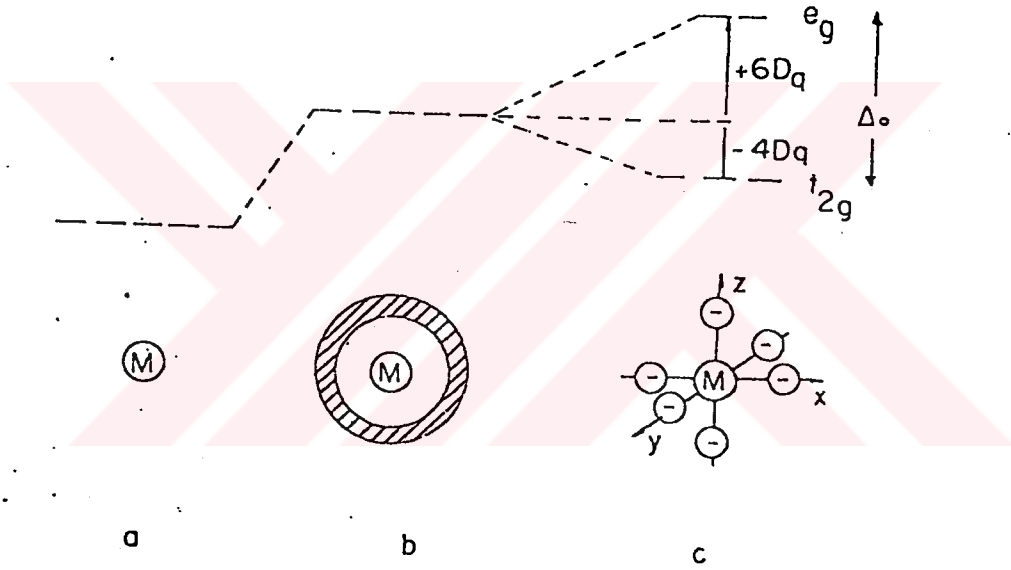
#### 2.3.3.1. Oktahedral Alanda Yarıma

Bilindiği gibi yalıtılmış bir geçiş metal atomunda boş d orbitalleri eş enerjilidirler. Bu metal atomu merkezinden eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda, d orbitalleri elektrik alanın itmesinden etkilenir. Ancak hepsi aynı şekilde etkileneceğinden bu beş orbitalin eş enerjili olma özelliği bozulmaz.

Küreselden daha düşük simetrik bir elektrik alanında ise d orbitalleri farklı etkilenir ve enerjileri farklılaşır. Örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oluşturduğu oktahedral alan, d orbitallerini farklı etkiler. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğundan eksenler doğrultusundaki  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitalleri elektrik



alandan fazla etkilenir ve bu orbitallerin enerjileri ortalamaya oranla yükselir. Dilimleri koordinat eksenleri arasında yönelmiş olan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitalleri ise oktahedral alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi ortalama enerjiden daha düşük olur. Böylece iki yüksek enerjili üç tane de düşük enerjili orbital oluşur. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına “kristal alan yarılmaya enerjisi” ( $\Delta_o$ ) denir. Beş d orbitalinde en çok 10 elektron olabileceğinden yarılmaya enerjisi  $\Delta_o=10Dq$  ile gösterilir. d orbitallerinin toplam enerjisi değişmediğinden  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitallerinin enerji artışının,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitallerinin enerjisindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji düşmesi  $-4Dq$ , enerji yükselmesi  $+6Dq$  kadar olur.



Şekil 2.3. Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi; a) Yalıtılmış b) Küresel alanda c) Oktahedral alanda

Oktahedral alanda ikiye yarılmış d orbitallerinden yüksek enerjili olanların “ $e_g$ ” (ikili eş enerjili) ve düşük enerjili olanlarında “ $t_{2g}$ ” (üçlü eşenerjili) simetrisinde oldukları görülür.

### 2.3.3.2. Kristal Alan Yarıma Enerjisinin Büyüklüğü

Kristal alan yarıma enerjisinin (KAYE) büyüklüğünü ölçmek için spektroskopik yöntemlerden yararlanılır. Örneğin  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iyonundaki  $\text{Ti}^{3+}$  bir  $d^1$  iyonudur. Oktahedral düzende altı su molekülünün etkisi altında  $\text{Ti}^{3+}$  iyonun  $d$  orbitalleri ikiye yarılar. İyonun tek elektronu  $t_{2g}$  orbitallerinden birine girer. Kompleks iyon uygun enerjili fotonla uyarıldığında, elektron enerji soğurarak  $e_g$  düzeyine çıkar ve bu sırada soğurulan enerji UV-görünür bölgede bir soğurma bandının oluşmasına neden olur. Kristal alan yarıma enerjisi, spektrumdaki bu soğurma bandının enerjisine eşittir. Spektrumda çizgi yerine oldukça yayvan bir band oluşur. Bunun nedeni titreşim enerjisi nedeniyle su moleküllerinin merkez iyonuna yaklaşıp uzaklaşmasıdır. Böylece yarıma enerjisi  $2030 \text{ cm}^{-1}$  çevresinde çeşitli değerler almaktadır. Maksimum soğurmanın gözlemlendiği enerjinin yarıma enerjisine eşit olduğunu kabul edersek :

$$10 Dq = 2030 \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ kJm}^{-1} / 83.6 \text{ cm}^{-1} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$$

olarak bulunur. Bu enerji spektrumun yeşil bölgesine düşmektedir. Elektromanyetik ışımının yeşil rengini soğuran kompleks, yeşilin tamamlayıcısı menekşe renginde görülür.

### 2.3.3.3. Kristal Alan Kararlılık Enerjisi

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iyonunun merkez atomundaki bir değerlik elektronu  $t_{2g}$  orbitallerinden birine girer. Elektron ortalama enerjiden  $4Dq$  kadar düşük enerjili bir orbitale yerleştiğinden, iyon kararlılık kazanır. Bu nedenle  $-4Dq$ 'ya "kristal alan kararlılık enerjisi" (KAKE) denir.

$d^2$  iyonu için elektron dizilişi  $t_{2g}^2$ , KAKE  $2X(-4Dq) = -8Dq$

$d^3$  iyonu için elektron dizilişi  $t_{2g}^3$ , KAKE  $3X(-4Dq) = -12Dq$

olacaktır. Ancak oktahedral  $d^4$  iyonunda dördüncü elektron için iki olasılık vardır. Bu elektron Hund kuralına göre  $e_g$  düzeyindeki boş bir orbitale girebilir veya  $t_{2g}$  orbitallerinden birine karşıt spinli ikinci elektron olarak girebilir. Bu ikinci durum enerji gerektiren bir durumdur. Bu enerjiye elektronların "çiftlenme enerjisi" denir ve "P" ile gösterilir. Oktahedral iyonunda bir elektron  $e_g$  yerine  $t_{2g}$  orbitallerinden

birine yerleşirse iyonu  $10 Dq$  kadar bir kararlılık kazandırır. Eğer kazanılan bu enerji, elektron çiftlenmesi için gerekli olan  $P$  enerjisinden büyük ise elektron  $e_g$  yerine  $t_{2g}$  orbitaline yerleşir.  $10 Dq$  enerjisinin  $P$ 'den büyük olması haline kuvvetli alan denir. Eğer  $10 Dq < P$  ise elektron yüksek enerjili  $e_g$  orbitallerinden birine yerleşir ki bu duruma da zayıf alan denir. Örneğin bir  $d^4$  iyonu için zayıf alanda elektron dizilişi;

$$t_{2g}^3 e_g^1, \text{ KAKE} = 3X(-4Dq) + 6 Dq = - 6 Dq$$

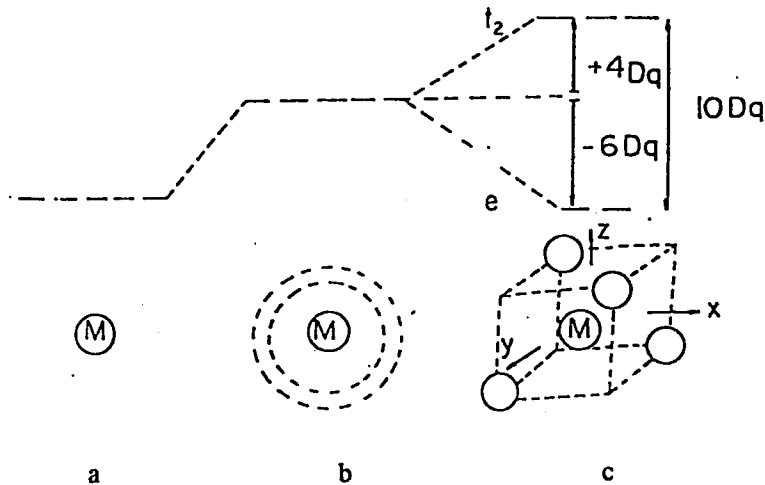
şeklindedir. Kuvvetli alanda ise elektron dizilişi;

$$t_{2g}^4, \text{ KAKE} = 4X(-4Dq) + P = - 16 Dq + P$$

şeklinde olacaktır.  $d^5$ ,  $d^6$  ve  $d^7$  İyonları içinde zayıf alan ve kuvvetli alan KAKE hesaplamaları farklıdır. Ancak  $d^8$ 'den sonra elektron dizilişi yönünden kuvvetli alan ve zayıf alan farkı ortadan kalkmaktadır.

#### 2.3.3.4. Tetrahedral Alanda Yarıлма

Bilindiği gibi tetrahedral komplekslerde koordinasyon sayısı dördtür. Bu nedenle geometri  $d$  orbitallerinin ligandlardan fazla etkilenmesine olanak vermez. Ancak koordinat eksenlerinin açılı ortayları doğrultusunda yerleşmiş olan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitalleri ligandlara, dilimleri koordinat eksenlerinde bulunan  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitallerinden daha yakındır. Bu nedenle  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitalleri ligandlardan daha fazla etkilenir ve enerjileri yükselir, diğerlerinin enerjisi düşer.



Şekil 2.4 Merkez atomun  $d$  orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi; a) Yalıtılmış b) Küresel alanda c) Tetrahedral alanda

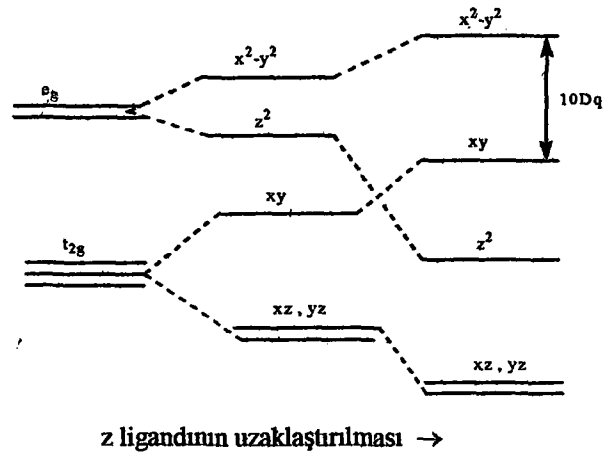
Altı yerine dört ligandın varlığı tetrahedral kristal alan yarılmasının oktahedralinkinden daha küçük olmasına neden olur. Tetrahedral yarıma enerjisi, genellikle elektronların çiftlenme enerjisinden de düşük olduğundan, tetrahedral komplekslerde yalnızca zayıf alan hali görülür.

$$(10 Dq)_t \sim 4/9 (10 Dq)_o$$

### 2.3.3.5.Kare Düzlem Yapı

Oldukça yüksek simetriden olmasına karşın, oktahedral yapılarda bazı durumlarda “tetragonal bozulma” denilen bir olay meydana gelir. John-Teller etkisinden kaynaklanan bu olayın ayrıntıları ileriki konularda verilecektir (Bkz. Bölüm 2.3.3.7). Bahsedilen bu tetragonal bozulmanın uzama yönünde aşırı büyük olması, z doğrultusundaki ligandların sonsuz uzağa gitmesi veya merkez atomundan kopması anlamındadır. Bu olaydan geri kalan yapı kare düzlemdir.

Şekil 2.5’den görüldüğü gibi, oktahedral yapıdan tetragonal bozulma sırasında  $d_{xy}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitalleri arasındaki enerji sabit kalmaktadır. Deneysel bulgular kare düzlem yapıdaki tüm komplekslerde  $10Dq > P$  olduğunu göstermektedir.  $10Dq$  altındaki dört d orbitalinin enerjisi oldukça düşüktür ve bu orbitaller 8 elektron ile tam doldurulduğunda kompleksin kazanacağı kararlılık oldukça fazla olur. Bu nedenle Ni(II), Pd(II) gibi  $d^8$  iyonları kararlı kare düzlem kompleksler oluştururlar.



Şekil 2.5. Oktahedral yapıdan tetragonal bozulma ile kare düzlem yapının oluşması

John-Teller teoremi kapsamında ayrıntılı olarak açıklanacak olan nedenlerden dolayı, bakır(II) kompleksleri genellikle kare düzlem yapı gösterirler.

### 2.3.3.6. Kristal Alan Yarıлма Enerjisini Etkileyen Faktörler

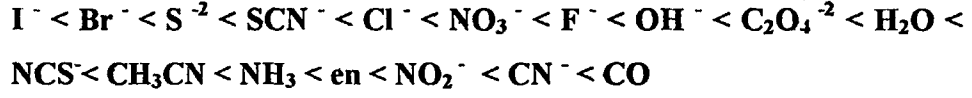
Bu faktörler koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu ve ligandlar olmak üzere dört grupta toplanabilir. Merkez atomu çevresindeki ligand sayısı arttıkça kristal alan enerjisi artar ve dolayısıyla d orbitallerinin alandan etkilenmesi de artar. Koordinasyon sayısı aynı olduğu halde ligandların merkez atom çevresinde farklı şekilde düzenlenmeleri de yarıлма enerjisinde farklılıklara neden olur. Örneğin koordinasyon sayısı 4 olan tetrahedral kompleksler “yüksek spinli”, kare düzlem kompleksler ise “düşük spinli”dir.

Geometrinin etkisine tetrahedral ve oktahedral yapılar örnek verilebilir. Oktahedral yapıda ligandlar koordinat eksenleri doğrultusunda bulunan  $e_g$  orbitallerini çok etkilediği halde tetrahedral yapıda ligandlar ne  $e_g$  ne de  $t_{2g}$  orbitallerini doğrudan etkiler. Kısmi bir etki söz konusudur. Bu nedenle tetrahedral kristal alan yarıлма enerjisi oktahedral alanın  $4/9$ 'u kadardır.

Merkez atomunun kristal alan yarıлма enerjisine etkisi değerlik ve periyotlar çizelgesindeki konumu bakımından incelenebilir. Merkez atomunun yükü arttıkça ligandlar merkez atomuna daha çok yaklaşır ve ligandlar ile d orbitalleri arasındaki itme büyür. Yine bir grupta yukarıdan aşağıya inildikçe kristal alan yarıлма enerjisinin değeri büyür.

Kristal alan kuramına göre kristal alan yarıłmasının nedeni, ligandlar ile merkez atomunun d orbitalleri arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Bu varsayıma göre elektro yoğunluğu çok yüksek olan  $F^-$  iyonunun oluşturduğu kristal alan yarıłması en büyük olmalıdır. Gerçekte ise  $F^-$  iyonunun oluşturduğu KAYE,  $H_2O$  molekülünün oluşturduğundan bile küçüktür. Bu çelişki ligandlar ile merkez atom arasındaki kimyasal bağların sadece elektrostatik etkileşimlerle açıklanamayacağını, kovalent etkileşimin de dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Kristal alan yarıлма enerjisi komplekslerin soğurma spektrumlarından ölçülebildiği için ligandların kristal alan yarıлма enerjisine olan katkıları spektroskopik veriler yardımıyla incelenebilir. Bu şekilde elde edilen

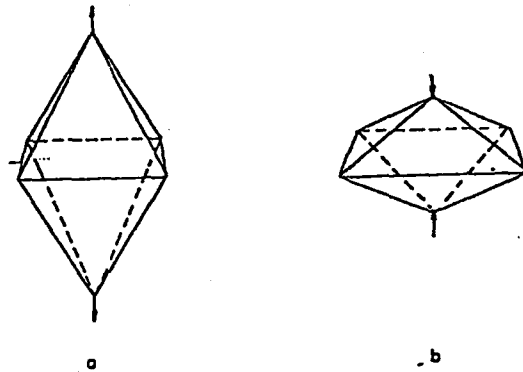
seriye "spektrokimyasal seri" denir. Sık rastlanan ligandlar için spektrokimyasal seri aşağıda verildiği gibidir:



### 2.3.3.7. Kompleks Geometrisi ve John-Teller Teoremi

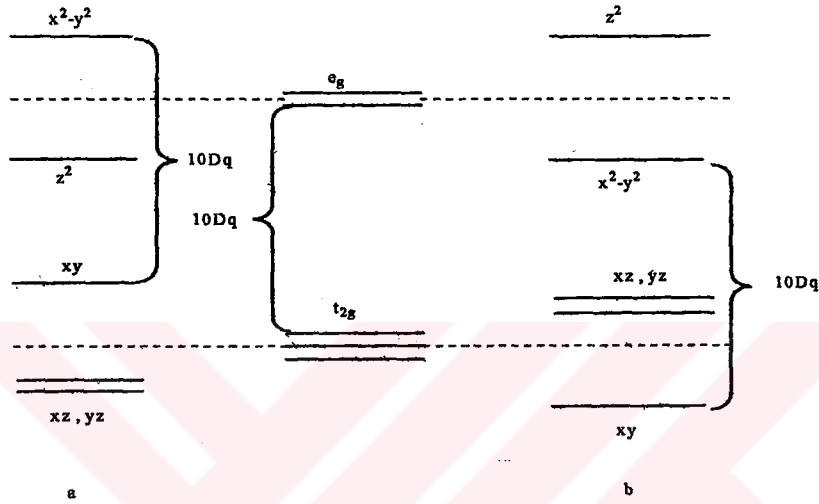
H.A. John ve E. Teller 1937 yılında, eş enerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerji düzeyine varabilmek için düzenli yapılarının bozulacağını, simetrilerinin düşeceğini ve eş enerjiliğinin kalkacağını bildiren bir teorem ileri sürmüşlerdir.

Altılı koordinasyon için oktahedral yapı en yüksek simetridir. Düşük spinli oktahedral  $d^7$  iyonunda  $e_g$  düzeyinde bir elektron vardır. Bu tek elektron eş enerjili iki orbitalden birinde bulunabilir. Her orbitalinde enerjileri aynı olduğundan iki halde eş enerjilidir. Şimdi  $e_g$  düzeyindeki tek elektronun  $d_{z^2}$  orbitalinde olduğunu, diğer  $d_{x^2-y^2}$  orbitalinde boş olduğunu düşünelim.  $d_{z^2}$  orbitalindeki elektronun itmesi nedeniyle, z doğrultusundaki iki ligand merkez atoma güçlükle yaklaşacak, x ve y doğrultularındaki dört ligand ise herhangi bir itme olmadığından kolaylıkla yaklaşacaktır. Sonuçta x,y doğrultusundaki dört metal-ligand bağı kısalırken, z doğrultusundaki 2 bağ uzayacağından oktahedral simetri bozulacaktır. Bu bozulma ile oktahedron yapı  $C_4$  eksenini boyunca uzar. Elektronun  $d_{x^2-y^2}$  orbitalinde bulunması halinde ise z doğrultusundaki iki ligand merkez atomuna daha kolay yaklaşır ve yassılaştırma olur.



Şekil 2.6. Oktahedral geometriden tetragonal bozulma a)Uzama b)Yassılaştırma

Elektron  $d_{z^2}$  de yer aldığında, z eksenini doğrultusunda ligandlar metalden uzaklaştığı için,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitalleri bu ligandlardan daha az etkilenecek ve enerjileri düşecektir, ortalama enerjinin korunması için  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{xy}$  orbitallerinin enerjileri artacaktır. Böylece düzenli oktahedral geometrideki eş enerjili  $e_g$  ve  $t_{2g}$  düzeyleri ikiye yarılr. Bu olaya "John-Teller enerji yarılmaları" denir.



Şekil 2.7. Oktahedral geometrinin tetragonal bozulmasında enerji düzeylerindeki yarılmalar:a)Uzama b) Yassılaşıma

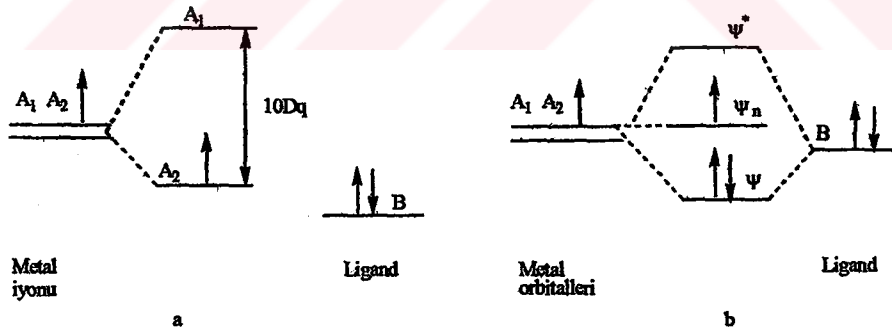
$t_{2g}$  Orbitallerine kıyasla  $e_g$  orbitallerinde John-Teller etkisi daha büyüktür. Çünkü  $e_g$  orbitalleri doğrudan ligandlara yönelmiştir. Buna göre  $t_{2g}^3 e_g^1$  [Cr(II),Mn(III)],  $t_{2g}^6 e_g^1$  [CO(II),Ni(III)] ve  $t_{2g}^6 e_g^3$  [Cu(II)] dağılımlarındaki bozulmalar önemlidir. Örneğin Cu(II)'deki elektronlar  $t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$  ya da  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^2$  şeklinde iki eşenerjili halde yer alabilir. Bu durumda da yine az önceki örnekte olduğu gibi kompleksin geometrisi ve son iki orbitalin eşenerjililiği yoktur. Bu durumda düzgün oktahedrona göre kazanılan enerji örneğin [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] için  $\delta=33,4$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. z Eksenini doğrultusundaki trans-ligandlar tümüyle uzaklaştırılmışsa, kare düzlem yapı ele geçer. Demek ki tetragonal bozulmaya uğramış kompleksler kare düzlem ya da oktahedral yapıların arasında yer alırlar. Bozulma sonucu enerji rahatlaması olacağından Cu(II) kompleksleri oktahedralden ziyade kare düzlem veya tetrahedral yapıdır.



### 2.3.4. Molekül Orbitali Kuramı

Kristal alan teorisi koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma ve diğer özellikleri tam olarak açıklayamamaktadır. Teorinin eksikliğini ortaya koyan pek çok yarı teorik ve deneysel veriler vardır. Bilindiği gibi KAT, metal ile ligand arasındaki etkileşmeyi sadece elektrostatik yönden ele almıştır. Bu modelin yetersizliği, spektrokimyasal serinin incelenmesiyle de görülebilir. Yalnızca elektrostatik etkileşimin olduğu varsayımına dayanan kristal alan kuramına göre eksi yüklü iyonların kristal alan güçleri büyük olmalıdır. Oysa bu seride, kuvvetli bir baz olan OH<sup>-</sup> iyonunun, sudan bile daha zayıf bir ligand olduğunu görülmektedir. Dipol momenti çok küçük olan(0,112D) CO molekülü ise beklenenin tersine oldukça kuvvetli bir liganddır. Deneysel veriler koordinasyon bağının kovalent karakterinin varlığını gösterdiğinden, metal ile ligand atomlarının orbitalleri arasında örtüşme olması gerekmektedir.

Moleküler orbital kuramında bu eksiklik giderilmiştir. Örneğin eş enerjili iki orbitalin birinde bir elektronu olan A merkez atomuna iki elektronla dolu tek bir orbitali olan B ligandının yaklaştığını düşünelim.



Şekil 2.8. Basit bir koordinasyon bileşiminde metal-ligand etkileşim:a) Kristal alan b) Molekül orbital kuramında

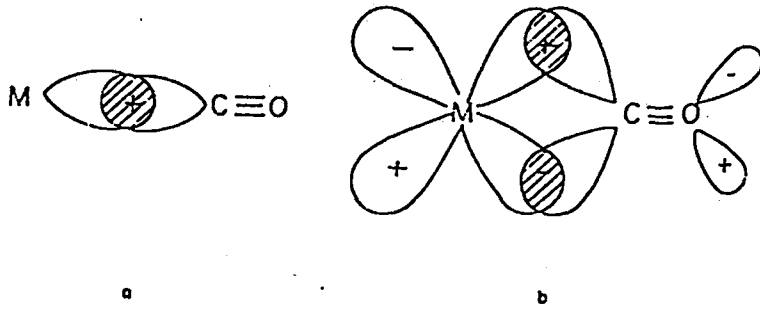
Şekil 2.8'den de görüldüğü gibi kristal alan yarılması sonucu elektron düşük enerjili orbitale girmiştir. Molekül orbitali kuramında ise A atomunun ligand yönündeki orbitali ile B atomunun orbitali örtüşerek bir bağ yapan bir de bağa karşı molekül orbitali oluşmuştur. Liganda ters yöndeki A orbitali ise bağ



yapmayan molekül orbitali olarak kalmıştır. Bağ yapan molekül orbitaline ligandan gelen elektron çifti, bağ yapmayan molekül orbitaline ise A atomunun tek elektronu girer. Her iki kuramda da etkileşim sonucu üç orbital görülmektedir. Ancak kristal alan kuramında ligandın elektronları ligand orbitalinde, metalin elektronları ise metal orbitalinde kalmaktadır. Molekül orbitali kuramında ise, etkileşimden sonra elektronlar atom orbitalleri yerine molekül orbitallerinde yer alır.

Geçiş metal komplekslerindeki bağlanma, bu örnekte görüldüğü kadar basit değildir, çünkü etkileşime giren bir çok atom orbitali bulunmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligand grup orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitalleri oluşturduğu düşünülür. Merkez atom orbitali ve ligand grup orbitallerinden uygun karşıtı olmadığı için etkileşime katılmayan orbitaller ise bağ yapmayan molekül orbitalleri olarak kalır.

Kristal alan kuramı CO molekülünün kuvvetli bir ligand oluşunu açıklayamamıştır. Molekül orbitali kuramı ise bu olayı metal ile karbonil ligandı arasında gözlenen ve "geri bağlanma" da denilen " $\pi$  bağlanması" ile açıklamaktadır.  $\text{CN}^-$ , CO ve  $\text{PR}_3$  gibi ligandlar varlığında metalin bağlanmaya katılmayan  $t_{2g}$  orbitalleri ile uygun simetrideki ligand orbitalleri (p, d veya  $\pi^*$ )  $\pi$  bağı oluşturabilir. Örneğin Şekil 2.9'da görüldüğü gibi CO ligandının karbon üzerindeki dolu sp hibrit orbitali ile metalin uygun simetrideki boş orbitali arasında  $\sigma$  etkileşimi oluşmaktadır. Bu etkileşim yoluyla ligandan metale elektron yoğunluğu akmaktadır. Metal ise bu elektron yoğunluğunu dolu d orbitali ile karbonilin boş  $\pi^*$  orbitali arasındaki etkileşimle geri aktarmaktadır.  $\sigma$  ve  $\pi$  etkileşimleri birbirlerini bir dereceye kadar kuvvetlendirir. "Sinerjik etki" denen bu olaydan dolayı da metal-karbonil bağı beklenenden daha kuvvetlidir.



Şekil 2.9. Metal-karbonil bağı oluşumunun MO gösterimi: a)  $\sigma$  b)  $\pi$  etkileşimi

### 3.MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1.Materyal

Bu çalışmada kullanılan  $H_2SO_4$ ,  $NH_4OH$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  kimyasalları J.T. Baker firmasından temin edilmiş olup, sodyum hidroksit, askorbik asit, bakır sülfat gibi katı maddeler Merck firmasından sağlanmıştır. Deneylerde kullanılan tetrahidroksiazon NS ligandı Doç. Dr. Ali Hüseyinli tarafından Rusya Voykov fabrikasından temin edilmiştir. pH ölçümleri için Corning pH/ion analyzer 350 cihazı kullanılmıştır. Ultraviyole-Görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu UV2101 PC UV-Vis spektrofotometre ile alınmıştır.

#### 3.2. Yöntem

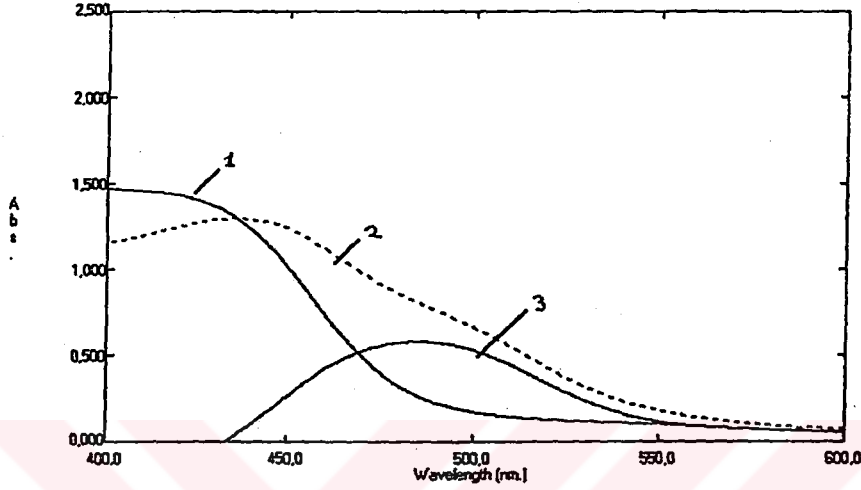
##### 3.2.1. pH Etkisinin İncelenmesi ve Optimum Dalga Boyunun Saptanması

DeneySEL çalışmaların başında öncelikli olarak, pH 1'den pH 8'e tampon çözeltiler hazırlandı. 1 mL  $50\mu g$   $Cu^{2+}$  çözeltisi 25 mL'lik balon jöjeye kondu. Üzerine 2 mL  $1.10^{-3}$  M ligand eklendi ve pH 1 çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandı. Aynı şekilde içinde metal içermeyen karşılaştırma standardı hazırlandı. Numunenin suya karşı, karşılaştırma standardının suya karşı ve numunenin standarda karşı ölçümleri UV-Vis spektrofotometresinde 486 nm civarında maksimum absorbanlar ölçülerek yapıldı. Aynı işlemler diğer pH tamponları kullanılarak da yapıldı. Sonuçlar Çizelge 3.1 de verildi.

Çizelge 3.1. Kompleks bileşiğin farklı pH'lardaki absorban değerleri (Karşılaştırma standardı:Ligand)

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
Maksimum Absorbans	0,653	0,651	0,625	0,600	0,386	0,175	0,048	0,032

Maksimum absorbansın elde edildiği pH 1 ortamında kompleksin, ligand ve pH 1 çözeltisinden oluşan karşılaştırma standardına karşı yapılan dalga boyu taramasında maksimum absorbansın 486 nm de geldiği bulunmuştur.



Şekil 3.1. (1) Tetrahidroksiazon NS ligandının (karşılaştırma standardı su),  $C_L=1.10^{-3}$  M  
 (2) Bakır(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su),  
 $C_{Cu}=3,15.10^{-5}$  M,  $C_L=1.10^{-3}$  M  
 (3) Bakır(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand),  
 $C_{Cu}=3,15.10^{-5}$  M,  $C_L=1.10^{-3}$  M absorpsiyon spektrumu,  $l=1$ ,  $pH=1$

### 3.2.2. Asitlerin Etkisi

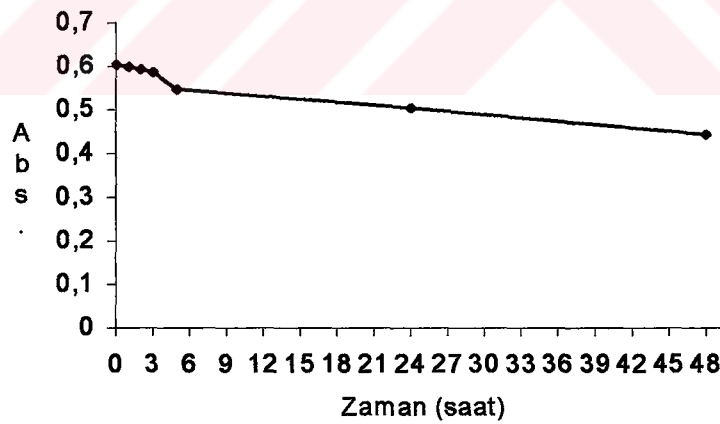
1 mL  $50\mu\text{g Cu}^{2+}$  çözeltisi 25 mL'lik balon jöjeye kondu. Üzerine 3 mL  $1.10^{-3}$  M ligand eklendi. Çözelti 0,8 M HCl çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandı. İçinde metal içermeyen karşılaştırma standardına karşı maksimum absorbans bulundu. Aynı işlemler 0,6 M, 0,4 M, 0,2 M ve 0,1 M HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{HNO}_3$  asitleri kullanılarak yapıldı. Elde edilen veriler Çizelge 3.2'de verilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek absorbansın 0,1 M HCl kullanıldığında elde edildiği bulunmuştur.

Çizelge 3.2. Farklı asidik ortamlarda kompleks oluşumu

M <sub>asit</sub>	A (HCl)	A (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	A (HNO <sub>3</sub> )
0,1	0,579	0,532	0,571
0,2	0,469	0,411	0,511
0,4	0,286	0,261	0,340
0,6	0,167	0,163	0,222
0,8	0,120	0,119	0,149

### 3.2.3. Kompleks Oluşumunun Zamana Bağlılığı

Önce 3 mL  $1.10^{-3}$  M ligand ve 0,1 M HCl içeren karşılaştırma standardı hazırlandı. 1 mL  $50\mu\text{g}$   $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi 25 mL'lik ölçü balonuna kondu. Üzerine 3 mL  $1.10^{-3}$  M ligand eklendi. Çözelti 0,1 M HCl çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandı. Kompleksin başlangıç absorbansı oda sıcaklığında ölçüldü ve belli zaman aralıklarında yapılan ölçümler sonucu kompleksin hemen oluştuğu ve 3 saate kadar dayanıklı olduğu bulundu. Sonuçlar Şekil 3.2'de grafik halinde verildi.

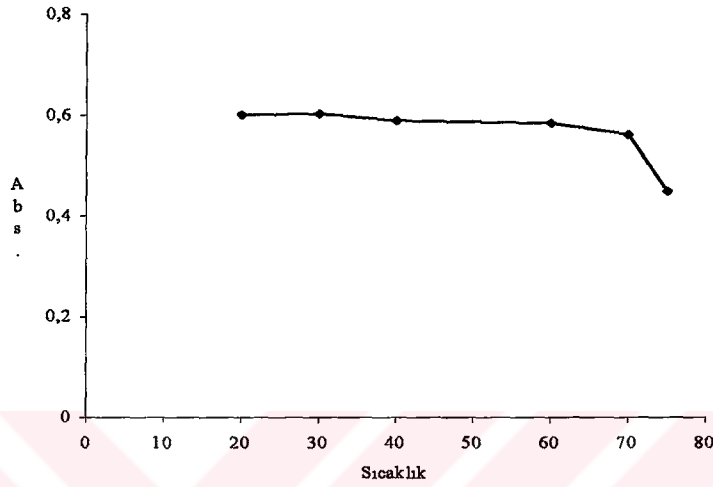


Şekil 3.2. Kompleksin zamana bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim grafiği

### 3.2.4. Kompleks Oluşumunun Sıcaklığa Bağlılığı

Bir önceki deneyde olduğu gibi 1 mL  $50\mu\text{g}$   $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisi 25 mL lik balon jeyeye konularak, üzerine 3 mL  $1.10^{-3}$  M Tetrahidroksiazon NS ligandı eklendi. Çözelti 0,1M HCl çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandı. Ligand ve pH 1 çözeltisi

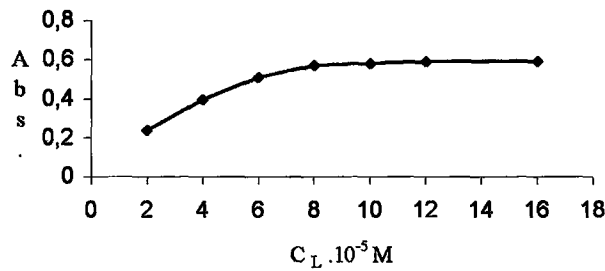
içeren karşılaştırma standardına karşı 20, 30, 40, 50, 60, 70,75°C sıcaklıkları için maksimum absorbans değerleri ölçüldü. Şekil 3.3'de gösterilen sonuçlara göre kompleksin yaklaşık 60°C'ye kadar kararlı olduğu bulundu.



Şekil 3.3. Kompleksin sıcaklığa bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim grafiği

### 3.2.5. Kompleks Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi

1 mL 50µg Cu<sup>2+</sup> çözeltisi 25 mL'lik ölçü balonuna kondu. Üzerine ilk deneme için 0,5 mL 1.10<sup>-3</sup> M tetrahidroksiazon NS ligandı eklenerek pH 1 çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandı. Karşılaştırma standardına karşı maksimum absorbans ölçüldü. Aynı işlemler ligand miktarı sırasıyla 1-1,5-2-2,5-3 ve 4 mL şeklinde değiştirilerek tekrarlandı. Ortama eklenen ligand miktarlarından ligand derişimleri hesaplandı ve değişen ligand derişimlerine karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirildi. Şekil 3.4'deki grafikten görüldüğü gibi ligand ve metal tam kompleks oluşturduktan sonra ligandın fazlasının kompleks oluşumuna etkisi olmamış ve absorbans belli bir derişimden sonra sabit kalmıştır. Bu nokta grafikten 9.10<sup>-5</sup> M olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4. Kompleksin ligand miktarına bağlı olarak absorbands değişim grafiği

### 3.2.6.Engel Türeten İyonların İncelenmesi (Metodun Seçiciliği)

1 mL  $25\mu g$   $Cu^{2+}$  çözeltisi 25 mL'lik balon jöjeye koyuldu. Üzerine 2 mL  $1.10^{-3}$  M tetrahidroksiazon NS ligandı eklenerek pH 1 çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandı. Karşılaştırma standardına karşı maksimum absorbands ölçüldü. Daha sonra, önceden hazırlanmış olan değişik iyon çözeltilerinden, değişik derişimlerde ortama eklendi ve tayin yapılacak dalga boyunda engel türetip türetmediğine bakıldı. Bu işlemler yapılırken ortama ilave edilen maddelerin, bakır(II)-engel türeten iyon-ligand-pH 1 çözeltisi sıralamasında olmasına dikkat edildi. Absorbsiyon ölçümleri sonucu, anyonik, katyonik ve moleküler türlerin başlangıç absorbandsından  $\pm 0,04$  daha fazla sapmaya neden olduğu derişim aralıkları belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre ortamda kalsiyum, magnezyum gibi iyonların metale göre 1:20000 oranında bulunması bile kompleks absorbsiyonunu etkilememektedir.  $Sn^{2+}$  ise, 1:2 oranında engel türetirken askorbik asitle maskelenmiş ve bu sınır 1:5000 oranına çekilmiştir. Aynı şekilde  $Fe^{+3}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonları da askorbik asitle maskelenmiştir. İncelenen tüm türlerin engel türetme sınırları Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bazı katyonların kompleks oluşumuna etkileri

Engel Türeten Katyonlar	Engel Türetme Sınırı (Metal:Katyon Mol Oranları)
Ag <sup>+</sup>	1:4000
Al <sup>3+</sup>	1:1000
Mn <sup>2+</sup>	1:20 000
Ni <sup>2+</sup>	1:3000
Zn <sup>2+</sup>	1:20 000
Cr <sup>3+</sup>	1:1000
Pb <sup>2+</sup>	1:6500
Ca <sup>2+</sup>	1:20 000
Ba <sup>2+</sup>	1:10 000
Ce <sup>2+</sup>	1:100
Sn <sup>2+</sup> + askorbik asit	1:5000
Fe <sup>3+</sup> + askorbik asit	1:500
La <sup>3+</sup>	1:13 000
Mg <sup>2+</sup>	1:20 000
Sr <sup>2+</sup>	1:20 000
Hg <sup>2+</sup> + askorbik asit	1:4000
Na <sup>+</sup>	1:20 000
K <sup>+</sup>	1:20 000
NH <sub>4</sub> Cl	1:20 000
Cd <sup>2+</sup>	1:20 000
W <sup>16</sup>	1:2
Zr <sup>4+</sup>	1:2

Çizelge 3.4. Bazı anyon ve moleküllerin kompleks oluşumuna etkileri

Engel Türeten Anyon ve Moleküller	Engel Türetme Sınırı (Metal:Anyon Mol Oranları)
Dietanol amin	1:2000
Üre	1:20 000
L-alanin	1:18 000
Tartarik asit	1:20 000
Trietanol amin	1:10 000
Etanol amin	1:5000
Sodyumsitratdihidrat	1:7000
Bromoform	1:2000
Askorbik asit	1:20 000
Hidroksil amin	1:20 000
Trietil amin	1:100
Hidrojen peroksit	1:20 000
EDTA	1:100
HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1:12 000
F <sup>-</sup>	1:9000
Br <sup>-</sup>	1:20 000
Cl <sup>-</sup>	1:20 000
I <sup>-</sup>	1:20 000
AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1:200
SCN <sup>-</sup>	1:20 000
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	1:7
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1:11 000
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1:4000
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1:20 000
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1:20 000



### 3.2.7. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi

Öncelikle ilki 1:1000:1000 (2,5mg:2500mg:2500mg) oranlarında  $\text{Cu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ , ikincisi yine 1:1000:1000 (2,5mg:2500mg:2500mg) oranlarında  $\text{Cu}^{2+}:\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$  içeren 50mL'lik iki adet numune hazırlandı. Birinci numuneden sırasıyla 0,05, 0,1, 0,2, .....,1mL alınıp üzerlerine 2 mL  $1.10^{-3}$  M tetrahidroksiazon NS ligandı eklendi. Standart çözeltiler pH 1 çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandılar. 486 nm'de kalibrasyon eğrisi çizildi. Aynı işlemler her iki numune için de 6 kez tekrarlandı. Ölçümler için yapılan istatistiksel hesaplamaların sonuçları Çizelge 3.5. ve Çizelge 3.6.'da verildi.

Çizelge 3.5. Birinci numunenin kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar

Alınan numune $\mu\text{g/mL}$	$X_i$	$\bar{X}$	s	BSS ( $s/\bar{X}$ )	$\bar{X} \pm t.s/\sqrt{n}$ (Güven aralığı)
0,1	0,068-0,066-0,066- 0,064-0,068-0,066	0,066	0,0015	0,023	0,066 $\pm$ 0,002
0,2	0,097-0,101-0,100- 0,096-0,090-0,097	0,097	0,004	0,039	0,097 $\pm$ 0,004
0,4	0,151-0,154-0,155- 0,147-0,144-0,150	0,150	0,004	0,028	0,150 $\pm$ 0,004
0,8	0,257-0,260-0,261- 0,243-0,246-0,249	0,253	0,0077	0,030	0,253 $\pm$ 0,008
1,2	0,355-0,349-0,351- 0,336-0,334-0,341	0,344	0,0086	0,025	0,344 $\pm$ 0,009
1,6	0,438-0,438-0,439- 0,408-0,413-0,413	0,426	0,014	0,033	0,426 $\pm$ 0,015
1,8	0,495-0,494-0,460- 0,454-0,497-0,468	0,478	0,019	0,041	0,478 $\pm$ 0,019

NOT: Bu veriler için serbestlik derecesi  $n-1=6-1=5$  ve %95 güven sınırı için tablodan  $t=2,57$  olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.6. İkinci numunenin kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar

Alınan numune µg /mL	$X_i$	$\bar{X}$	s	BSS ( $s/\bar{X}$ )	$\bar{X} \pm t.s/\sqrt{n}$ (Güven aralığı)
0,1	0,059-0,052-0,057- 0,062-0,060-0,059	0,058	0,0034	0,059	0,058±0,036
0,2	0,087-0,089-0,087- 0,090-0,086-0,087	0,088	0,0015	0,018	0,088±0,002
0,4	0,140-0,145-0,142- 0,140-0,141-0,141	0,142	0,002	0,014	0,142±0,002
0,8	0,243-0,247-0,246- 0,239-0,240-0,243	0,243	0,003	0,013	0,243±0,003
1,2	0,333-0,329-0,332- 0,327-0,326-0,331	0,329	0,0029	0,0088	0,330±0,003
1,6	0,439-0,420-0,425- 0,412-0,409-0,413	0,419	0,011	0,027	0,420±0,012
1,8	0,450-0,457-0,474- 0,472-0,468-0,472	0,466	0,0098	0,021	0,466±0,010

NOT: Bu veriler için serbestlik derecesi  $n-1=6-1=5$  ve %95 güven sınırı için tablodan  $t=2,57$  olarak bulunmuştur.  $\bar{X}$  ve s ise aşağıdaki formüllerden bulunmuştur.

$$\bar{X} = \frac{X_{i1} + X_{i2} + X_{i3} + \dots + X_{in}}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{(X_{i1} - \bar{X})^2 + (X_{i2} - \bar{X})^2 + \dots + (X_{in} - \bar{X})^2}{n-1}}$$

### 3.2.8. Kompleks Stokiyometrisinin Tayini

Kompleks stokiyometrisinin tayini için bilinen iki yöntem kullanılmıştır. Bunlardan ilki “mol-oranı yöntemi” diğeri ise “Job metodu” olarak da bilinen “sürekli değiştirme metodu”dur.

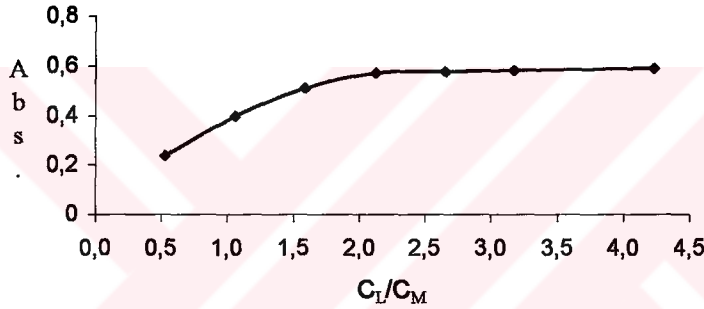
#### i) Mol oranı yöntemi

Mol-oranı yönteminde metal derişimi  $3,78 \times 10^{-5}$  M’da sabit tutularak, farklı hacimlerde ligand ortama eklenmiştir ve her bir örnek için 486 nm’de karşılaştırma standartına karşı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler

Çizelge 3,7’de verilmiştir. Bu verilere göre çizilen “ $C_L/C_M$ -absorbsiyon” grafiğinden (Şekil 3.5), metal-ligand oranı 1:2 olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.7. Mol oranı yöntemi için elde edilen absorbands verileri,  $l=1\text{cm}(\lambda=486\text{ nm})$

$C_L \cdot 10^{-5}$	$C_L/C_M$	Absorbans
2	0,53	0,237
4	1,06	0,396
6	1,59	0,510
8	2,12	0,570
10	2,65	0,575
12	3,17	0,581
16	4,23	0,590



Şekil 3.5. Mol oranı yöntemi ile tetrahidroksiazon NS-bakır kompleks stokiyometrisinin tayini,  $\text{pH}=1(\text{HCl})$

#### ii) Job(sürekli değiştirme) metodu

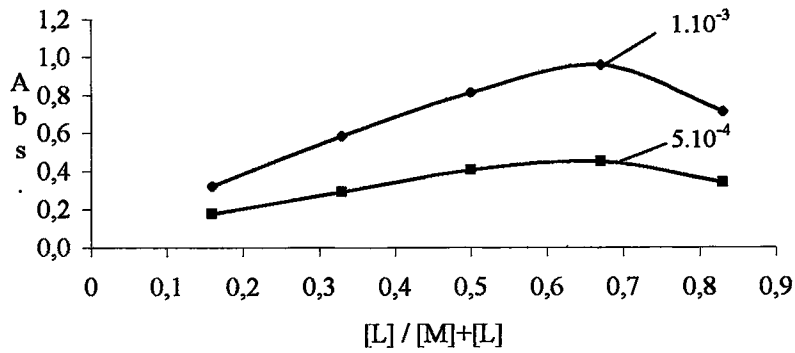
Bu metotta ligand ve metal derişimleri eşit alınmış, fakat alınan miktarları metal ve ligand hacimleri toplamı sabit kalacak şekilde değiştirilmiştir. İlk deneme için derişimler  $1 \cdot 10^{-3}$  M alınmış ve pH çözeltisi olarak HCl kullanılmıştır. İkinci deneme için derişimler  $5 \cdot 10^{-4}$  M alınmış ve yine HCl kullanılmıştır. 3. ve 4. denemeler için derişimler yine sırasıyla  $1 \cdot 10^{-3}$  M ve  $5 \cdot 10^{-4}$  M alınmış fakat bu sefer pH çözeltisi olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. Job metodu ile tetrahidroksiazon NS-bakır kompleks stokiyometrisinin tayini  
pH=1(HCl), l=1 cm, 486 nm

Metal Hacmi, mL	Ligand Hacmi, mL	$X_L$	Absorbans $C_{Cu}=C_L=1.10^{-3}$ M	Absorbans $C_{Cu}=C_L=5.10^{-4}$ M
1	5	0,83	0,682	0,389
2	4	0,67	1,174	0,491
3	3	0,5	1,027	0,418
4	2	0,33	0,969	0,312
5	1	0,16	0,529	0,234

Çizelge 3.9. Job metodu ile tetrahidroksiazon NS-bakır kompleks stokiyometrisinin tayini  
pH=1(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), l=1 cm, 486 nm

Metal Hacmi, mL	Ligand Hacmi, mL	$X_L$	Absorbans $C_{Cu}=C_L=1.10^{-3}$ M	Absorbans $C_{Cu}=C_L=5.10^{-4}$ M
1	5	0,83	0,713	0,338
2	4	0,67	0,958	0,452
3	3	0,5	0,812	0,406
4	2	0,33	0,586	0,292
5	1	0,16	0,324	0,178



Şekil 3.6. Job metodu ile tetrahidroksiazon NS-bakır kompleks stokiyometrisinin tayini,  
pH=1(HCl)

Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi çizilen eğrilerin maksimumları x eksenini yaklaşık 0,67 noktasında kesmektedir. Bu mol kesri, 2/3 oranına denk düşmektedir. Yani kompleks oluşumuna 1 mol metale karşılık 2 mol ligand

katılmıştır. Dolayısıyla bu metottan da metal-ligand oranı, 1:2 olarak bulunmuştur.

### 3.2.9.İçilebilir Sularda Bakır Tayini

250 mL musluk suyu alındı ve 10 mL'ye buharlaştırıldı. 2M HCl çözeltisi suya eklendi. Su örneğinden 3mL ve 6 mL alınarak, 25 mL lik balon jöje içine eklendi. Öncelikle Fe(III)'ü maskeleyerek için 2 mL askorbik asit çözeltisi ve sonra 2 mL  $1 \times 10^{-3}$  M tetrahidroksiazon NS ligandı örneklere eklenerek saf su ile 25 mL'ye tamamlandılar. Ölçümler 1 cm lik hücrelerde kör numuneye karşı gerçekleştirildi. Analiz sonuçlarının doğruluğu standart ilave etme metodu ile kontrol edildi. Kalibrasyon eğrisine göre bakır miktarı aşağıdaki formülden bulunmuştur:

$$C_{Cu} = \left( \frac{A - 0,0428}{0,245} - C'_{Cu} \right) \times \frac{25}{V_{su}}$$

$C_{Cu}$  = Analizi yapılan suda Cu(II)'in miktarı,  $\mu\text{g/mL}$

$C'_{Cu}$  = Analizi yapılan suya eklenen Cu(II) miktarı,  $\mu\text{g/mL}$

$V_{su}$  = Analiz için alınan su miktarı, mL

Sonuçlar Çizelge 3.10. da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Musluk suyunda bakır(II)'nin spektrofotometrik tayin değerleri

Örnek Miktarı mL	Eklenen Bakır Miktarı $\mu\text{g/mL}$	Bulunan Miktar $\mu\text{g}$	Sudaki Bakır Konsantrasyonu, $\mu\text{g/mL}$
3		0,6950± 0,0050	0,232
3	0,4	1,0925± 0,0030	
6		1,3980± 0,0030	0,233
6	0,4	1,7960± 0,0040	

## 4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1.Sonuçlar

Bu çalışmada bakır(II) iyonunun içilebilir bir su örneğinde tayini amaçlanmıştır, bu amaçla bakır(II)'nin yeni sayılabilecek bir ligand olan tetrahidroksiazon NS reaktifi ile sulu ortamda renkli kompleksi oluşturulmuş ve spektrofotometrik yöntemle tayini gerçekleştirilmiştir. Bakır(II) iyonunun, çeşitli örneklerde tayini için literatürde bildirilen bir çok spektrofotometrik tayin metodu vardır ve bu yöntemler oldukça eskilere dayanmaktadır[64]. Bu tür metotlarda amaç, daha seçici ve daha yüksek duyarlılıkta bir ligand ile metalin kompleksini elde edebilmek ve hızlı bir şekilde tayini gerçekleştirebilmektir. Ancak istenilen bu türdeki özelliklerin hepsinin tek bir ligandda toplanması oldukça güçtür. Bakır(II) ve diğer metallerin tayini için bir çok ligandın denenmiş olmasının ana sebebi de budur.

Yapılan bu çalışmada da bakır(II) tayini için daha önce denenmemiş bir ligand kullanılmış ve literatürde bakır(II) tayini için bildirilen diğer ligandlarla bir kıyaslama yapılmıştır. Böylelikle tetrahidroksiazon NS reaktifinin, başka iyonlar varlığında, suda bakır tayini için ne derece etkin ve faydalı olduğu saptanmaya çalışılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

(i) Çalışmada bakır(II) iyonu ile ligand arasındaki kompleks oluşumu için optimum şartların neler olduğu ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Bu amaçla kompleksin absorbansının pH'ya ve asitliğe, dalga boyuna, ligand konsantrasyonuna, sıcaklığa ve zamana bağlılığı incelenmiştir. Elde edilen kompleksin optimum dalga boyunun pH 1'de, 486 nm olduğu bulunmuştur (Bölüm 3.2.1).

(ii) Kompleks oluşumuna asitlerin etkisi incelenmiş, bu amaçla değişik derişimlerde hazırlanan 3 tür asit denenmiştir. Hidroklorik asit, sülfirik asit ve nitrik asit çözeltileri içinde 0,1 M hidroklorik asitli ortamın en uygun olduğu bulunmuştur (Bölüm 3.2.2).

(iii) Kompleks oluşumuna sıcaklığın ve zamanın etkisi incelenmiş; kompleksin yaklaşık 60°C'a kadar dayanıklı olduğu, kompleksin hemen oluştuğu ve 3 saatten sonra bozunmaya başladığı bulunmuştur (Bölüm 3.2.3 ve 3.2.4).

(iv) Kompleks oluşumuna ligand miktarının etkisi incelendiğinde elde edilen grafikten (Şekil3.4) görüldüğü gibi optimum ligand konsantrasyonu  $9.10^{-5}$  M olarak bulunmuştur (Bölüm 3.2.5).

(v) Çalışmanın diğer bir aşamasında değişik iyonlar varlığında bakır(II) iyonu için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve grafikler 0-1,8  $\mu\text{g/mL}$  aralığında doğrusal çıkmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin istatistiksel hesaplamaları yapılmıştır ve 6 deneme sonrası 1. kalibrasyon eğrisi için bağıl standart sapma %2,8 , 2. kalibrasyon eğrisi için %1,4 olarak bulunmuştur (Bölüm 3.2.7). EK 1'de gösterilen birinci kalibrasyon grafiği için doğru denklemi aşağıda verilmiştir.

$$y=0,245x+0,0428$$

Bu denklemden yararlanarak, kalibrasyon duyarlılığı 0,245 olarak bulunmuştur. Analitik duyarlık ise bu değer kalibrasyon grafiğinin ortalarından seçilen bir noktanın standart sapmasına bölünerek bulunabilir. Birinci kalibrasyon eğrisi için analitik duyarlık bu şekilde (0,245/0,004) 61,25 olarak bulunmuştur. EK 2'de gösterilen kalibrasyon grafiği için ise doğru denklemi yine aşağıda verildiği gibidir.

$$y=0,2411x+0,0374$$

Bu denklemden yararlanarak kalibrasyon duyarlılığı 0,2411, analitik duyarlık ise (0,2411/0,002) 120,5 olarak bulunmuştur. Değerlerden görüldüğü gibi çizilen kalibrasyon grafiklerinin duyarlılıkları oldukça yüksektir. Bu durum metodun, çok küçük miktarların tayininde bile başarıyla kullanılabileceğini ve duyarlık açısından avantajlı olduğunu göstermektedir.

#### 4.2.Tartışma ve Yorum

Bu çalışmada bir musluk suyu örneğindeki bakır(II) miktarı, çizilen 1. kalibrasyon eğrisi yardımıyla tayin edilmiş ve sonuçların doğruluğu standart ilave etme metodu ile kontrol edilmiştir (Bölüm 3.2.9). Yöntemle ilgili sonuçların yorumu aşağıda verilmiştir.

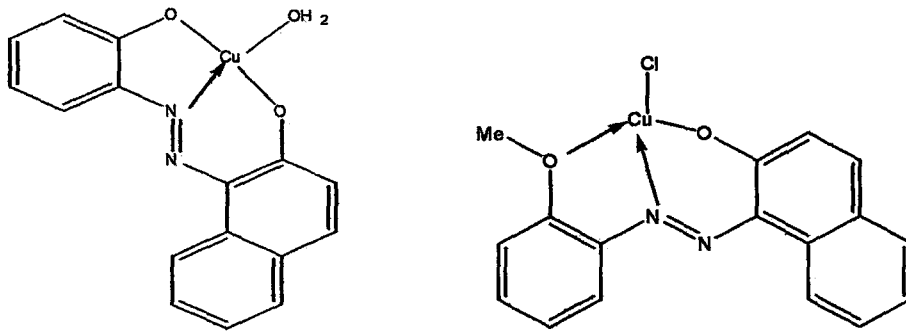
(i) Bakır(II) ile tetrahidroksiazon NS ligandının oluşturduğu kompleks bileşik için  $\text{pH}=1$ ,  $\lambda=486$  nm, molar absorptivite ( $\epsilon$ )=  $1,79 \times 10^4$  l/molcm ve tayin

aralığı 0-1,8 µg/mL olarak bulunmuştur. Bu değerler bakır(II) iyonunun spektrofotometrik tayini için hazırlanan ve Çizelge 1.1’de verilen diğer ligandlara ait verilerle karşılaştırıldığında oldukça makul gözükmektedir.

(ii) Metot, bakır tayininde ortamda Mn(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II), Ba(II), La(III), Sr(II), Cd(II) elementleri ve çeşitli anyonlar bulunduğu dahi seçicidir. Metoda engel üreten iyonlar sadece W(VI), Zr(IV) ve  $Cr_2O_7^{2-}$  dir. Tayinin musluk suyu için yapılmasında bu bulgular büyük önem taşımaktadır. Çünkü musluk suyunda en çok bulunabilecek olan Ca(II), Ba(II) ve Mg(II) gibi iyonlar, tayin için her hangi bir engel türetmemektedir. Engel türeten iyonlar ise zaten musluk suyunda bulunması ihtimali en düşük olan iyonlardır. Bu bakımdan da metot oldukça seçicidir (Bölüm 3.2.6).

(iii) Metodun diğer bir özelliği kullanılan tetrahidroksiazon NS ligandının, sahip olduğu polar gruplar nedeniyle, suda çözünürlüğünün iyi olmasıdır. Ligandın bu özelliği, çoğunlukla sulu ortamda gerçekleştirilen tayinler için iyi bir avantaj oluşturmaktadır.

(iv) Tetrahidroksiazon NS ligandı ile bakır(II) iyonunun oluşturduğu kompleks bileşiğin stokiyometrisinin “mol oranı” ve “Job (sürekli değiştirme)” metodları ile incelenmesi sonucu metal:ligand oranı 1:2 olarak bulunmuştur (Bölüm 3.2.8). Ancak aşağıda verilen örneklerde de görüldüğü gibi, literatürde tetrahidroksiazon NS ligandı benzeri bir çok ligandın bakır(II) iyonu ile oluşturduğu komplekslerin çoğu kez 1:1 metal-ligand oranında ve kare düzlem geometride olmaları; elde edilen sonuçlar açısından yorum gerektiren bir durumu ortaya koymuştur.



Şekil 4.1. Bakır(II) ile tetrahidroksiazon NS ligandı benzeri ligandların oluşturduğu kompleksler[65]



Zaman kısıtlılığı nedeniyle bu çalışma kapsamında, kompleks stokiyometrisinin metal-ligand oranının 1:2 olarak ortaya çıktığı saptanabilmiş, ancak bu ilginç durumun geometrisinin belirlenmesine yönelik çalışmalar ileriki dönemlere bırakılmıştır.

(v) Elde edilen tüm verilerin birlikte değerlendirilmeleri durumunda ortaya şöyle bir tablo çıkmaktadır. Hazırlanan bu yeni metodun, daha ileriki çalışmalarda, çeşitli atık sularda veya bazı vücut sıvılarında bakır(II) iyonunun spektrofotometrik tayininde kullanılabileceği düşüncesi oluşmuştur. Ancak hazırlanan kompleksin uzun süre dayanıklı olmaması, her analiz için kalibrasyon eğrisinin tekrar çizilmesini gerektirmektedir. Bu işlem de metodun hızını yavaşlatmaktadır. Dolayısıyla metot, özellikle rutin olarak yapılan analizlerde yeterince hızlı ve de kullanışlı değildir.

## KAYNAKLAR

1. BEKAROĞLU,Ö., *Koordinasyon Kimyası*, İ.Ü.Kimya Fak.Yayını (1972).
2. MORTIMER, C.E., *Modern Üniversite Kimyası*, Çağlayan Kitapevi, İstanbul (1988).
3. THAKUR, M. ve KANTI DEB, M., *The Use of 1-[pyridyl-(2)-azo]-naphthol-(2) in the presence of TX-100 and N,N'-diphenylbenzamidine for the spectrophotometric determination of copper in real samples*, Talanta, **49**,561-569 (1999).
4. CHAISUKSANT, R. ve GRUDPAN, K., *Spectrophotometric determination of copper in alloys using naphthazarin*, Talanta, **53**, 579-585 (2000).
5. KARABÖCEK, S., NOHUT, S. ve GÜNER, S., *A new spectrophotometric reagent for copper: 3,3'-(1,3-propenyldiimine)bis-[3-methyl-2-butanone]dioxime*, Analytica Chimica Acta, **408**, 163-168 (2000).
6. ENDO, M., SUZUKI, K. ve ABE, S., *Novel preconcentration technique for trace metal ions by aggregate film formation. Spectrophotometric determination of copper(II)*, Analytica Chimica Acta, **364**, 13-17 (1998).
7. MORAEZ, P.E.ve ERTHAR S.R., *A flow injection system with ion-exchange for spectrophotometric determination of copper in rocks*, Talanta, **40(4)**, 551-555 (1993).
8. MA, H-M., HUANG, Y-X. ve LIANG, S-C., *A new polymeric chromogenic reagent for the determination of copper(II)*, Analytica Chimica Acta, **334(1-2)**, 213-219 (1996).
9. YAO, J., *Spectrophotometric determination of micro copper in anionic micellar medium*, Yejin Fenxi, **18(4)**, 40-41 (1998).
10. OHNO, N. ve SAKAI, T., *Spectrophotometric determination of copper , iron and zinc in sera using 2-(5-nitro-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)phenol*, Bunseki Kagaku, **46(12)**, 937-942 (1997).
11. HU, H., *Study on color reaction of copper(II) with 2,3,7-trihydroxy-9-dibromohydrokxyphenylfluorone and its application*, Guangdong Gongye Daxue Xuebao, **14**, 42-44 (1997).
12. XU, D., GONG, M. ve SUN, C., *Spectrophotometric study on color reaction of copper(II) with 1,4-dihydrazinophthalazine*, Yejin Fenxi, **17(3)**, 25-26 (1997).
13. ZHANG, Z., DENG, F. ve SHI, Y., *Spectrophotometric determination of copper using DDTC as extranct with phase-separation*, Guangpu Shiyanshi, **14(3)**, 49-51 (1997).

14. CHEN, J., SHOU, K. ve DONG, X., *Study on c for spectrophotometric determination of trace amount of copper*, Fenxi Shiyanshi, **15(3)**, 32-34 (1996).
15. GE, X., JIAN, P. ve BO, W., *Spectrophotometric determination of microamount of copper by exchange-extraction of chromogenic reagents*, Lihua Jianyan, Huaxue Fence, **32(5)**, 286-287 (1996).
16. HAO, A., ZHANG, Y. ve ZHANG, G., *Determination of Cu, Fe and Zn in blood plasma and red blood cell by flame atomic absorption spectrophotometry with micro-sampling*, Guangpu Shiyanshi, **14(3)**, 41-44 (1997).
17. HUANG, D. ve HUANG, J., *Spectrophotometric determination of microamounts of copper by masking color of the excessive xylenol orange*, Guangdong Gongxueyuan Xuebao, **12(2)**, 56-61 (1995).
18. ZHENG, E. ve SUN, W., *Study on the color reaction of 2-(2-pyrollylazo)-benzoic acid with copper*, Yejin Fenxi, **15(4)**, 37-39 (1995).
19. LIU, Q., TONG, Y. ve LIU, J., *Spectrophotometric determination of microamount copper by using a new chromogenic reagent 2-(5-nitro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminobenzoic acid*, Yejin Fenxi, **15(2)**, 8-11 (1995).
20. RIZK, M. ZAKHARI, N.A. ve TOUBAR, S.S., *Spectrophotometric determination of aluminium and copper ions using spadns*, Microchim. Acta, **118(3-4)**, 239-247 (1995).
21. HAN, Q., YANG, X. ve WU, Q., *Spectrophotometric study of the reaction between copper and 2-(3,5-dicholoro-2-pyridilazo)-5-dimethylaminoaniline.*, Yejin Fenxi, **14(1)**, 26-28 (1994).
22. XU, R., *Extractive spectrophotometric determination of microamounts of copper in steel with diphenylcarbazide.*, Yejin Fenxi, **14(1)**, 47-48 (1994).
23. WANG, D. ZHANG, H. ve ZHANG, L., *Simultaneous determination of copper(II) and zinc(II) with meso-tetrakis(4-acetoxyphenyl)porphine by derivative spectrophotometry*, Fuzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, **22(1)**, 111-115 (1994).
24. GE, X., XU, A. ve LIU, Y., *Study of an ultra-high sensitive color reaction for the determination of microamounts of copper*, Lihua Jianyan, Huaxue Fence, **29(1)**, 4-5 (1993).
25. RANGAVYA, V., REDDY, P. U. ve BALAKRISHNA, V.V., *Spectrophotometric determination of microamounts of copper(II) using resacetophenone*, Asian J. Chem., **6(2)**, 367-369 (1994).
26. WEN, X. ve LIU, J., *Spectrophotometric determination of microamount of copper in ores using 3,5-diBr-PADAT*, Yankuang Ceshi, **12(4)**, 313-314 (1993).

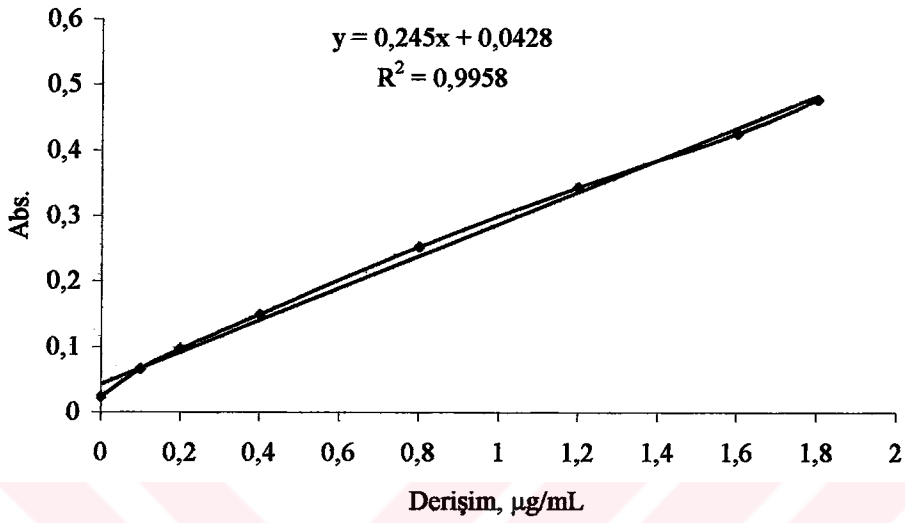
27. RAJPUT, N., KADAM, V. ve DEVI, S., *Spectrophotometric determination of copper(II) using cupron in the presence of Brij 35*, Indian J. Chem., Sect. A, **33A(1)**, 88-89 (1994).
28. SUN, J., CAO, Z. ve QIAN, M., *Study on the reaction of copper(II) with phenylfluorone and cetyltrimethylammoniumbromide*, Yejin Fenxi, **12(3)**, 52-53 (1992).
29. ZHOU, H. ve JIN, S., *Spectrophotometric determination of microamounts of copper with 5-Br-PADAT*, Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, **27(3)**, 64-68 (1991).
30. SONG, L., LI, X. ve WEI, S., *Photometric determination of microamounts of copper in aluminium alloys with a new reagent TAMB*, Lihua Jianyan, Huaxue Fence, **28(3)**, 166-169 (1992).
31. ZHU, Y., WANG, X. ve ZHANG, B., *Color reaction of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraphenylporphine as a color reagent for copper*, Fenxi Huaxue, **20(2)**, 241 (1992).
32. SONG, L., XIONG, W. ve LI, X., *Study on the color reaction of TAEB with copper and its application in spectrophotometric determination*, Huaxue Shiji, **14(3)**, 184-185 (1992).
33. KUMAR, B., SINGH, H.B. ve KATYAL, M., *Spectrophotometric and derivative spectrophotometric determination of copper(II) with dithizone in aqueous phase*, Microchim. Acta, **3(1-3)**, 79-87 (1991).
34. CHEN, Y., YU, H. ve WANG, X., *Synthesis of meso-tetra(4-methoxyphenyl-3-sulfonate)porphine and spectrophotometric study of color reaction with copper*, Chin. Chem. Lett., **2(11)**, 855-858 (1991).
35. SONG, G., *Photometric determination of copper in ores with triethylenetetraamine*, Yejin Fenxi, **11(1)**, 53-54 (1991).
36. HUANG, X., *Extractative- photometric determination of microamounts of copper with diphenylcarbazide*, Lihua Jianyan, Huaxue Fence, **27(1)**, 51-53 (1991).
37. DE LAISACA, N.P., PUGLIESE, M.A. ve CASAL, A.A., *Spectrophotometric study of the color reaction between copper(II) and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in aqueous solutions of N,N'-dimethylformamide*, Bol. Soc. Quim. Peru, **56(4)**, 204-213 (1990).

38. SECO-LAGO, H.M., CASTRO-ROMERO, J.M. ve FERNANDEZ-SOLIS, J.M., *Determination of copper(II) with MEDTA (methylethylenediaminetetraacetic acid) using ultraviolet spectrophotometry*, Bull. Soc. Chim. Belg., **100(3)**, 191-192 (1991).
39. TAO, Z. JI, T. ve LIU, S., *Sensitizing effect of  $\alpha$ -cyclodextrin on the reaction of meso-tetrakis(4-methoxy-3-sulfophenyl)porphyrin with copper*, Fenxi Huaxue, **18(5)**, 465-467 (1990).
40. FENG, J., *Simultaneous spectrophotometric determination of copper, cobalt and nickel by using TAMSABA*, Lihua Jianyan, Huaxue Fence, **26(2)**, 92-93 (1990).
41. TANG, F., CHEN, X. ve ZHANG, Z., *Study on 5,10,15,20-tetrakis (4-methoxy-3-sulfophenyl)porphine for spectrophotometric determination of trace amounts of copper*, Hongzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, **17(2)**, 184-188 (1990).
42. ZHANG, Y., *Color reaction of copper(II) and Arsenazo III and its analytical application*, Lihua Jianyan, **25(5)**, 302-304 (1989).
43. ZHOU, F. ve ZHOU, H., *Sequential determination of copper and zinc with 3,5-diBr-PADAP and Peregol O*, Yankuang Ceshi, **8(3)**, 191-194 (1989).
44. PARIA, P.K. ve MAJUMDAR, S.K., *Diphenylthiocarbazide as analytical reagent for spectrophotometric determination of copper*, J. Indian Chem. Soc., **67(3)**, 263-264 (1990).
45. MURTHY, G.V.R. ve REDDY, T.S., *O-Hydroxyacetophenone thiosemicarbazone as a new analytical reagent for the spectrophotometric determination of copper*, Curr. Sci., **58(18)**, 1024-1026 (1989).
46. DE ARAUJO, N., *Spectrophotometric method for the determination of copper using N-phenylglycine reagent*, Eclética Quim., **13**, 101-110 (1988).
47. YANG, S., TAN, D., *Sensitive spectrophotometric determination of microamounts of copper with 4,5-dibromophenylfluorone in the presence of cetyltrimethylammonium bromide*, Lihua Jianyan, Huaxue Fence, **25(5)**, 311-312 (1989).
48. SA, Y. ve QING, G., *Spectrophotometric determination of copper with 2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in the presence of OP*, Fenxi Shiyanshi, **7(4)**, 34-36 (1988).
49. YANG, K., *Spectrophotometric determination of microamounts of copper with 4-[(5-chloro-2-pyridyl)azo]-1,3-diaminobenzene(5-Cl-PADAP)*, Yejin Fenxi, **7(4)**, 28-30 (1987).

50. JETLY, U.K., SHUKLA, M. ve REHMAN, F., *Spectrophotometric and potentiometric studies of copper(II) and nickel(II) complexes of 2-hydroxy-3,5-dimethylacetophenone oxime*, Himalayan Chem. Pharm. Bull., **4**, 23-26 (1987).
51. WANG, D., CHEN, T. ve JIN, C., *Synthesis of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrakis(4-acetoxyphenyl)porphine [T(4-AOP)P] and spectrophotometric study of its color reaction with copper(II)*, Fenxi Huaxue, **14(12)**, 881-886 (1986).
52. ZHU, X., WU, C. ve LIU, H., *Color reaction of microamounts of copper with 2-[2-(5-bromopyrdyl)azo]-5-dimethylaminophenol [5-Br-DMPAP] in the presence of nonionic surfactants*, Lihua Jianyan, Huaxue Fence, **22(2)**, 86-87 (1986).
53. LI, Y, XIONG, M. ve CHEN, M., *Synthesis of O,O'-diaminoazobenzene and study of the new color-forming system copper(II)-DAAB [O,O'-diaminoazobenzene]-SDBS [sodium dodecylbenzenesulfonate]-Triton X-100*, Fenxi Huaxue, **13(10)**, 741-745 (1985).
54. ZHOU, Z., TANG, L. ve SHI, Y., *Direct spectrophotometric determination of copper in aluminium-base alloy with 5-Cl-PADAP*, Zhejiang Gongxueyuan Xuebao, **26**, 12-18 (1985).
55. ÖZKAR, S., TUNALI, N.K., *Anorganik Kimya*, (1993).
56. UYSAL, Ü.D., *Pirogalloldan Yola Çıkararak Sentezlenen Monoazo Bileşiklerinin Zr(IV) ile Verdiği Komplekslerin Kararlılıklarının İncelenmesi ve Zr Tayini*, Doktora tezi (2001).
57. LIPROT, G.F, *Modern Inorganic Chemistry*, ELBS (1983).
58. COTTON, A.; WILKONSON, G.; BOCHMANN, M., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc, 1999.
59. ERDİK, E., *Temel Üniversite Kimyası 2. Cilt*, Gazi Büro Kitabevi, 1993.
60. GIOVANNETTI, R., BARTOCCI, V. ve FERRARO, S., *Spectrophotometric study of coproporphyrin-I complexes of copper(II) and cobalt(II)*, Talanta, **42**, 1913-1918 (1995).
61. CHIMPALEE, N., CHIMPALEE, D. ve LOHWITHEE, S., *Flow injection extraction spectrophotometric determination of copper using bis(acetylacetone) ethylenediimine*, Analytica Chimica Acta, **331(3)**, 253-256 (1996).
62. JADHAV, V.A. ve VANDRE, *2,7-Dichloroquinoline-3-carbaldehyde Thiosemicarbazone as an analytical reagent for cobalt(II) and copper(II)*, Journal Indian Chemistry Society, **69**, 792 (1992).

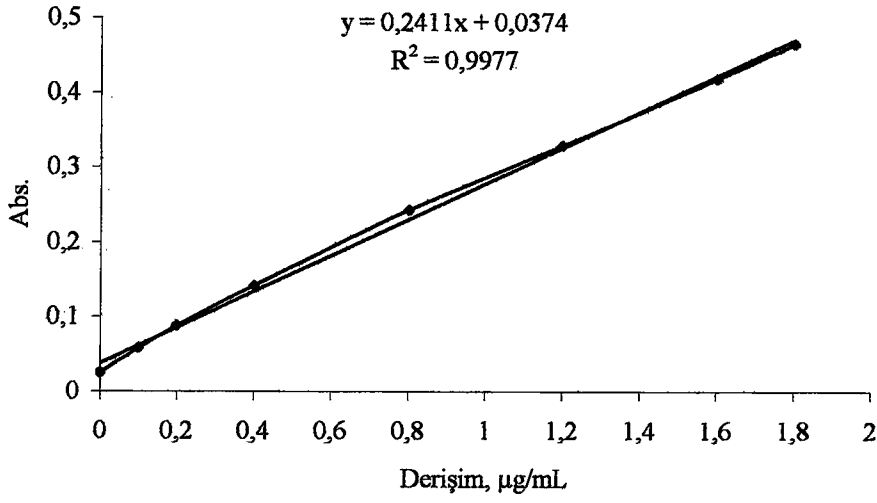
63. ÇETİNKAYA, B., *Kavramlarla Anorganik Kimya*, İnönü Üniversitesi Basımevi, Malatya (1993).
64. CORBETT, J.A., *Study of 3-methyl-5-hydroxy-5-(D-carbinotetrahydroxybutyl)-thiazolidine-2-thione as a reagent for the spectrophotometric determination of copper*, *Talanta*, **13(8)**, 1089-1096 (1966).
65. CONSTABLE, E.C., *Metals and Ligand Reactivity*, VCH (1995).





EK 1. Magnezyum(II) ve çinko(II) iyonları varlığında bakır(II) iyonunun spektrofotometrik tayini için kalibrasyon eğrisi





EK 2. Kadmiyum(II) ve çinko(II) iyonları varlığında bakır(II) iyonunun spektrofotometrik tayini için kalibrasyon eğrisi