



**4-(2-PYRİDYLAZO)-RESORCİNOL VE 4-(2-THİAZOLYLAZO)-RESORCİNOL
LİGANDLARININ ASİTLİK VE BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE OLUŞTURDUKLARI
KOMPLEKSLERİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK
OLARAK ARAŞTIRILMASI**

Ayşe CİHANBAY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI
Prof. Dr. Hayati SARI
Eylül - 2015
Her hakkı saklıdır**

**T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**4-(2-PYRIDYLAZO)-RESORCİNOL VE 4-(2-THIAZOLYLAZO)-RESORCİNOL
LİGANDLARININ ASİTLİK VE BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE
OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN SABİTLERİNİN
POTANSİYOMETRİK OLARAK ARAŞTIRILMASI**

AYŞE CİHANBAY

**TOKAT
Eylül - 2015**

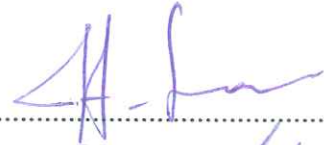
Her hakkı saklıdır

Ayşe CİHANBAY tarafından hazırlanan "4-(2-pyridylazo)-resorcinol ve 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol Ligandlarının Asitlik ve Bazı Geçiş Metalleri İle Oluşturdukları Komplekslerin Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik Olarak Araştırılması" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 16 EYLÜL 2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu İle Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

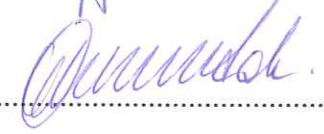
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Hayati SARI



Üye
Prof. Dr. Ömer İŞILDAK
Gaziosmanpaşa Üniversitesi



Üye
Yrd. Doç. Dr. Yahya NURAL
Mersin Üniversitesi



Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY

Prof. Dr. Mehmet Ali SAKİN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

15/09/2015



TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

AYŞE CİHANBAY

16 Eylül 2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-(2-PYRIDYLAZO)-RESORCİNOL VE 4-(2-THIAZOLYLAZO)-RESORCİNOL LİGANDLARININ ASİTLİK VE BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK OLARAK ARAŞTIRILMASI

AYŞE CİHANBAY

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. HAYATİ SARI

Bazı ligandlar değişik pH değerlerinde geçiş metalleri ile kompleksleşme aracı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, 8-hidroksikinolin, 4-(2-piridilazo)-resorsinol ve 4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol ligandlarının asitlik sabitleri ve bazı geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilerek uygun kompleksleşme şartlarının elde edilmesine katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Öncelikle Molspin Titrasyon Sistemi ile 0,1 mol dm⁻³ NaCl iyonik şiddeti ve 25°C'de (±0,1) asitlik sabitleri tayin edilmiştir. Sonra, değişik iyonik şiddetlerde ($I= 0-0,05-0,1-0,15-0,2-0,5$ mol dm⁻³ NaCl), farklı çözücü oranlarında (%5, %10 ve %15 (v/v)) ve farklı sıcaklıklarda (T=293K, 298K, 303K ve 310K) asitlik sabitleri değişimi incelendi. Ayrıca, ligandların kompleks yapma özelliklerinden dolayı; Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Co²⁺ ve Hg²⁺ metal iyonları ile ML / ML₂ olarak formülize edilen komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Molspin Titrasyon Sistemi ile elde edilen titrasyon dataları, bu alanda kullanımı oldukça güçlü olan HYPERQUAD bilgisayar programı ile ligandların pK_a değerleri ve komplekslerinin kararlılık sabitleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, yapılarındaki fonksiyonel gruplara göre pK_a değerleri sırasıyla, 8-hidroksikinolin 5,02 ve 9,72; 4-(2-piridilazo)-resorsinol 2,40 , 3,34 , 5,57 ve 10,84 ; 4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol 3,04 , 6,22 ve 9,67 olarak tayin edilmiştir. Metal iyonlarına göre komplekslerin yapısı; [ML], [MHL], [ML₂], [MHL₂], [MH₂L₂], [MH₃L₂], [MH(OH)L₂], [MH(OH)₂L₂] ve [MH(OH)₃L₂] şeklinde değiştiği belirlenmiştir.

2015, 86 Sayfa

ANAHTAR KELİMELER: 4-(2-piridilazo)-resorsinol, 4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol, 8-hidroksikinolin, Potansiyometri, Molspin Titrasyon Sistemi, HYPERQUAD, Asitlik Sabiti, Kararlılık Sabiti

ABSTRACT

MASTER THESIS

POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF ACIDITY CONSTANTS OF 4-(2-PYRIDYLAZO)-RESORCINOL AND 4-(2-THIAZOLYLAZO)-RESORCINOL AND STABILITY CONSTANTS THEIR TRANSITION METALS COMPLEXES

AYŞE CİHANBAY

GAZIOSMANPASA UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SUPERVISOR: PROF. DR. HAYATİ SARI

Some ligands have been used as chelating agents with the transition metal in various pH ranges. In this study, we aimed to determine acidity constants of 8-hydroxyquinoline, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol and to determine potentiometrically stability constants of their Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} and Hg^{2+} complexes to contribute to the determination of appropriate complexation conditions. In the first step, acidity constants of the ligands were calculated by using HYPERQUAD computer program, widely used in this field, for data which were obtained from Molspin Titration System in the presence of $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl at 25°C . Then, it was investigated of the alteration of the acidity constant values of the ligands by using different ionic strength ($I= 0-0,05-0,1-0,15-0,2-0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl) at different solvent ratios (%5, %10 ve %15 (v/v)) and temperatures ($T=293\text{K}$, 298K , 303K ve 310K). In addition, stability constants of the complexes formed from the ligands and some transition metals such as Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} and Hg^{2+} and formulated as ML / ML_2 were calculated by using HYPERQUAD program for data obtained by Molspin Titration System. Consequently, the pK_a values of the 8-hydroxyquinoline were determined as 5.02 and 9.72; the pK_a values of the 4-(2-pyridylazo)-resorsinol were determined as 2:40, 3.34, 5.57 and 10.84 and the pK_a values of the 4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol were determined as 3.04, 6.22 and 9.72. Formulation of metal-ligands complexes were changed as $[ML]$, $[MHL]$, $[ML_2]$, $[MHL_2]$, $[MH_2L_2]$, $[MH_3L_2]$, $[MH(OH)L_2]$, $[MH(OH)_2L_2]$ and $[MH(OH)_3L_2]$.

2015, 86 Page

KEYWORDS: 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol, 8-hydroxyquinoline, Potentiometry, Molspin Titration System, HYPERQUAD, Acidity constants, Stability constants

ÖNSÖZ

Lisans eğitimim ve yüksek lisans tez çalışmam süresince emeğini, bilgisini, destek ve tecrübelerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olup çalışma titizliği ile bana örnek olan ve ilham veren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Hayati SARI Bey'e sonsuz teşekkür ederim. Kendisine her zaman müteşekkirim.

Saygıdeğer hocalarım Dr. Hasan ATABEY ve Arş. Gör. Recep TAŞ çalışmalarım boyunca bilgi ve desteklerini esirgememişlerdir. Katkılarından dolayı kendilerine ne kadar teşekkür etsem azdır.

Ayrıca benimle aynı dönemde yüksek lisans yapan okul arkadaşlarımdan manevi desteklerini ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim elemanlarının samimi ve sıcak desteklerinin unutmam mümkün değildir.

Şüphesiz ki bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi her şartta yanımda olup maddi ve manevi olarak beni destekleyen annem, babam ve kardeşimdir. Onların destekleri hiçbir şeyle ölçülemez ve tartılamaz. Sonsuz teşekkürlerim her zaman onlar içindir.

AYŞE CİHANBAY

16 Eylül 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Asitlik Sabitleri	3
2.2. Sıvı Temas Potansiyeli	3
2.3. İyonik Şiddet Etkisi	5
2.4. Kararlılık Sabitleri	5
2.5. Potansiyometri	7
2.5.1. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi	7
2.5.2. Referans Elektrotlar	8
2.5.3. İndikatör Elektrotlar	9
2.6. Potansiyometride Kullanılan Ölçme Metotları	11
2.7. Bilgisayar Hesaplama Programları	15
2.8. 8-hydroxyquinoline Ligandı İle ilgili Literatür Çalışmaları	16
2.9. 4-(2-pyridylazo)-resorcinol ve 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol Ligandı İle İlgili Literatür Çalışmaları	17
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. Materyal	19
3.2. Metot	19
3.2.1. Potansiyometrik titrasyon ölçümleri	19
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Ligandların Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi	23
4.1.1 Asitlik sabitleri üzerine iyonik şiddet etkisi	31
4.1.2. Asitlik sabitleri üzerine çözücü etkisi	34

4.1.3. Asitlik sabitleri üzerine sıcaklık etkisi.....	36
4.2. Ligandların Asit/Metal Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	44
4.2.1. 8-hydroxyquinoline'in metal kompleksleri	44
4.2.2. 4-(2-pyridylazo)-resorcinol'un metal kompleksleri	51
4.2.3. 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol'un metal kompleksleri	58
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	65
6. KAYNAKLAR	67
7. ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
pH	Çözeltideki H^+ iyonu aktifliğinin ölçüsü
pK_a	Asitlik Sabiti
NaOH	Sodyum hidroksit
NaCl	Sodyum klorür
E	Elektriksel hücre potansiyeli
E_{ind}	İndikatör elektrotun potansiyeli
E_{ref}	Referans elektrotun potansiyeli
E_j	Temas Yüzeyi potansiyeli
K'	Sabit
a_x	Katyonun aktivitesi
E°	Standart elektrot potansiyeli
KCl	Potasyum klorür
HCl	Hidroklorik asit
C_2H_5OH	Etil alkol

γ_x	X türünün aktivite katsayısı
Z_x	X türünün yükü
μ	Çözeltinin iyonik şiddeti
α_x	Hidratize X iyonunun nanometre (10^{-9} m) cinsinden etkin çapı

Kısaltmalar**Açıklama**

PAR	4-(2-piridilazo)-resorsinol
TAR	4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol
8HQ	8-hidroksikinolin
KHP	Potasyum hidrojen ftalat

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Ligandların kimyasal yapıları	2
Şekil 2.1. Sıvı temas potansiyelinin (E_j) şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. Cam pH elektrotun yapısı	13
Şekil 3.1. Molspin titrasyon sisteminin şematik görünümü	20
Şekil 4.1. 8HQ (a) TAR (b) PAR (c) için asitli ortamda NaOH ile titrasyon eğrisi (25°C, 0,1 mol dm ⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm ⁻³ HCl)	23
Şekil 4.2. 8HQ'in olası iyonlaşma dengeleri	25
Şekil 4.3. PAR'ın iyonlaşabilen protonlarını gösteren kimyasal yapısı	25
Şekil 4.4. PAR'ın olası iyonlaşma dengeleri	26
Şekil 4.5. TAR'ın iyonlaşabilen protonlarını gösteren kimyasal yapısı	27
Şekil 4.6. TAR'ın olası iyonlaşma dengeleri	28
Şekil 4.7. 8HQ (a) PAR (b) TAR (c)'in iyonlaşan türlerin dağılım eğrisi (25°C, 0,1 mol dm ⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm ⁻³ HCl)	29
Şekil 4.8. 8HQ'in iyonlaşma sabitlerinin iyonik şiddet değişimi	32
Şekil 4.9. PAR'ın iyonlaşma sabitlerinin iyonik şiddet değişimi	33
Şekil 4.10. TAR'ın iyonlaşma sabitlerinin iyonik şiddet değişimi	33
Şekil 4.11. 8HQ'in farklı etil alkol oranına iyonlaşma sabitlerinin değişimi	35
Şekil 4.12. PAR'ın farklı etil alkol oranına iyonlaşma sabitlerinin değişimi	35
Şekil 4.13. TAR'ın farklı etil alkol oranına iyonlaşma sabitlerinin değişimi	36
Şekil 4.14. 8HQ'in farklı sıcaklıklardaki iyonlaşma sabitlerinin değişimi	38
Şekil 4.15. 8HQ'in lnK'ya karşı 1/T grafiği	38
Şekil 4.16. PAR'ın farklı sıcaklıklardaki iyonlaşma sabitlerinin değişimi	39
Şekil 4.17. PAR'ın lnK'ya karşı 1/T grafiği	39
Şekil 4.18. TAR'ın farklı sıcaklıklardaki iyonlaşma sabitlerinin değişimi	40
Şekil 4.19. TAR'ın lnK'ya karşı 1/T grafiği	40
Şekil 4.20. Türlerin dağılım eğrileri 8HQ-Zn ²⁺ (a) 8HQ- Cu ²⁺ (b) 8HQ- Ni ²⁺ (c) 8HQ- Co ²⁺ (d) 8HQ- Pb ²⁺ (e) 8HQ - Hg ²⁺ (f) (298 K, I:0,1 mol dm ⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm ⁻³ HCl)	48
Şekil 4.21. 8HQ'in pH'a bağlı olarak Co, Cu ve Ni ile geri kazanım değerleri	49

Şekil 4.22. Türlerin dağılım eğrileri PAR-Zn ²⁺ (a) PAR- Cu ²⁺ (b) PAR- Ni ²⁺ (c) PAR- Co ²⁺ (d) PAR - Pb ²⁺ (e) PAR- Hg ²⁺ (f) (298 K, I:0,1 mol dm ⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm ⁻³ HCl)	55
Şekil 4.23. PAR'ın pH'a bağlı olarak Cu, Ni ve Zn ile geri kazanım değerleri	56
Şekil 4.24. Türlerin dağılım eğrileri TAR-Zn ²⁺ (a) TAR- Cu ²⁺ (b) TAR- Ni ²⁺ (c) TAR- Co ²⁺ (d) TAR - Pb ²⁺ (e) TAR- Hg ²⁺ (f) (298 K, I:0,1 mol dm ⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm ⁻³ HCl)	61
Şekil 4.25. TAR'ın pH'a bağlı olarak bazı metaller ile geri kazanım değerleri	63

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Potansiyometrik ölçümler ile ilgili özet deney parametreleri	20
Çizelge 3.2. Ligandların asitli ortamda NaOH ile titrasyonları	21
Çizelge 3.3. PAR, TAR ve 8HQ'in farklı iyonik şiddetindeki titrasyonları	21
Çizelge 3.4. PAR, TAR ve 8HQ'in farklı sıcaklıklardaki titrasyonları	22
Çizelge 3.5. PAR, TAR ve 8HQ'in farklı çözücü oranlarındaki titrasyonları	22
Çizelge 3.6. PAR, TAR ve 8HQ için kullanılan metal/ligand oranları (L; 10^{-3} mol dm^{-3} , M; 10^{-3} mol dm^{-3} , NaCl; 1 mol dm^{-3} , HCl; 0,1 mol dm^{-3} , (mL)).....	22
Çizelge 4.1. Ligandların asitlik sabitleri (298 K, I:0,1 mol dm^{-3} NaCl, 0,1 mol. dm^{-3} HCl, 8HQ için %5, PAR ve TAR için %10 etanol(v/v))	24
Çizelge 4.2. 8HQ'in farklı iyonik şiddetindeki (NaCl mol. dm^{-3}) asitlik sabitleri (25°C, 0,1 mol. dm^{-3} HCl , %5 v/v etanol)	31
Çizelge 4.3. PAR'ın farklı iyonik şiddetindeki (NaCl mol. dm^{-3}) asitlik sabitleri (25°C, 0,1 mol. dm^{-3} HCl, %10 v/v etanol)	31
Çizelge 4.4. TAR'ın farklı iyonik şiddetindeki (NaCl mol. dm^{-3}) asitlik sabitleri (25°C, 0,1 mol. dm^{-3} HCl, %10 v/v etanol)	32
Çizelge 4.5. 8HQ'in farklı çözücü oranlarındaki asitlik sabitleri (25°C , 0,1 mol. dm^{-3} HCl , 0,1 mol. dm^{-3} NaCl)	34
Çizelge 4.6. PAR'ın farklı çözücü oranlarındaki asitlik sabitleri (25°C , 0,1 mol. dm^{-3} HCl , 0,1 mol. dm^{-3} NaCl)	34
Çizelge 4.7. TAR'ın farklı çözücü oranlarındaki asitlik sabitleri (25°C , 0,1 mol. dm^{-3} HCl, 0,1 mol. dm^{-3} NaCl)	34
Çizelge 4.8. 8HQ'in farklı sıcaklıklardaki asitlik sabitleri (%5 v/v etanol, 0,1 mol. dm^{-3} HCl, 0,1 mol. dm^{-3} NaCl)	36
Çizelge 4.9. PAR'ın farklı sıcaklıklardaki asitlik sabitleri (%10 v/v etanol, 0,1 mol. dm^{-3} HCl , 0,1 mol. dm^{-3} NaCl)	37
Çizelge 4.10. TAR'ın farklı sıcaklıklardaki asitlik sabitleri (%10 v/v etanol, 0,1 mol. dm^{-3} HCl , 0,1 mol. dm^{-3} NaCl)	37
Çizelge 4.11. 8HQ'in hesaplanan termodinamik parametreleri (I = 0,1 mol dm^{-3} NaCl)	41

Çizelge 4.12.	PAR'ın hesaplanan termodinamik parametreleri ($I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$)	42
Çizelge 4.13.	TAR'ın hesaplanan termodinamik parametreleri ($I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$)	43
Çizelge 4.14.	8HQ'nin 1:1 ve 1:2 oranlarında bazı metallerle oluşturduğu kararlılık sabitleri (298 K, $I: 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$, %5 etanol(v/v))	44
Çizelge 4.15.	8HQ'nin kompleks çalışmalarıyla ilgili literatür çalışmaları (298 K).....	50
Çizelge 4.16.	PAR'ın 1:2 oranında bazı metallerle oluşturduğu kararlılık sabitleri (298 K, $I: 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$, % 10 etanol(v/v))	51
Çizelge 4.17.	PAR'ın farklı oranlarda Hg^{2+} metali ile oluşturduğu kararlılık sabitleri (298 K, $I: 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$, % 10 etanol(v/v))	51
Çizelge 4.18.	PAR'ın kompleks çalışmalarıyla ilgili literatür çalışmaları (298 K).....	57
Çizelge 4.19.	TAR'ın 1:1 ve 1:2 oranında bazı metallerle oluşturduğu kararlılık sabitleri (298 K, $I: 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$, % 10 etanol(v/v))	58
Çizelge 4.20.	TAR'ın kompleks çalışmalarıyla ilgili literatür çalışmaları (298 K)	64

1. GİRİŞ

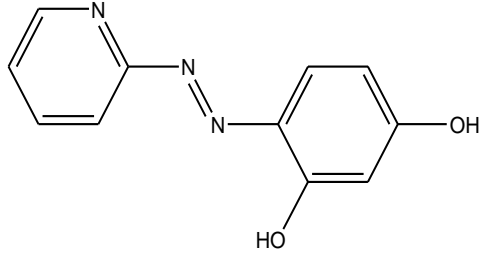
Bu çalışmada, spektroskopide eser analiz tayinlerinde kullanılan 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR) ve 4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol (TAR) ligandlarının potansiyometrik yöntemle asitlik sabitleri belirlenerek, yapısal özellikleri ve bazı geçiş metalleri ile kompleks oluşumları araştırılmıştır. Ayrıca PAR ve TAR ligandları gibi zenginleştirmede yaygın şekilde kullanılan 8-hidroksikinolin (8HQ) ligandı ile ön çalışma yapılarak yöntem belirlenmiştir.

PAR, TAR ve 8HQ'nin çevre açısından önemi büyük olmakla birlikte analitik kimyada da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Literatürde TAR'ın bir asit-baz indikatörü olarak davrandığı çalışmalara rastlanılmıştır (Yamada ve ark., 1974). TAR'ın metal indikatörü olarak kullanılması ve birçok alanda kullanılmasından dolayı, bu tür ligandların iyonlaşabilen fonksiyonel gruplarının pK_a değerlerinin iyi bilinmesi gerekir. Ağır metal analizlerinde ve daha birçok şelatlaştırma çalışmalarında pH değerinin belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu ligandların kompleksleşme özelliklerinden yararlanılarak birçok geçiş metalin varlığını tespit etmek mümkündür.

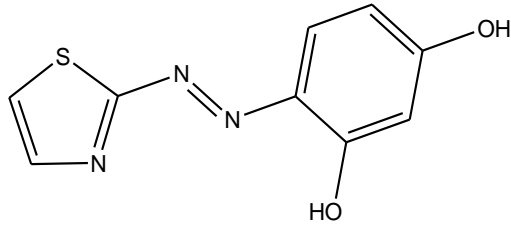
Çevre için özellikle insan sağlığında bazı hastalıkları önlemek için bu ligandlar ve bu ligandların bazı metal iyonlarıyla oluşturdukları kompleksleri ile ilgili yapılan çalışmalar spektroskopik olarak çok yaygın olmasına karşın, yapıların elektroanalitik yöntemlerden birisi olan potansiyometrik yöntemle açıklanması noktasında yeterli çalışma olmadığı literatürde bilinmektedir. Bu tez çalışması çok farklı uygulama alanlarına sahip PAR, TAR ve 8HQ ligandlarının asitlik sabitlerinin farklı ortam koşullarına göre değişiminin öngörülebilmesi bakımından yararlı olacağı düşüncesiyle ele alınmıştır.

Bu üç ligand için potansiyometrik olarak gerçekleştirilen çalışmalarda, önerilen tez çalışmasında bazı geçiş metalleri ile kompleksleri oluşturularak çalışılan metaller için yüksek oranlı pH aralıkları tespit edildi. Böylece oluşturulan ana komplekslerin pH değerleri, metallerin geri kazanım pH aralığı olarak kabul edilerek, eser element analizlerinde farklı bir bakış açısı kazandırması hedeflenmektedir.

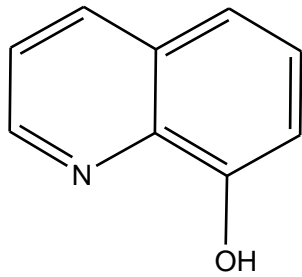
Çalışmada kullanılan ligandlar Şekil 1.1’de verilmiştir.



4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR)



4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol (TAR)



8-hidroksikinolin (8HQ)

Şekil 1.1. Ligandların kimyasal yapıları

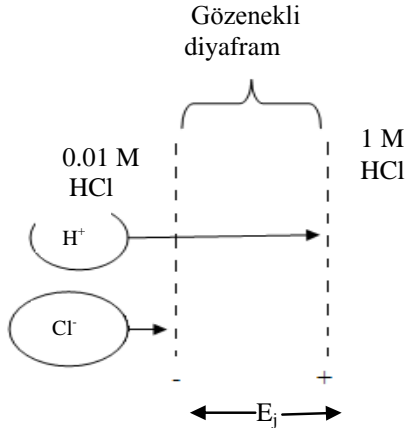
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Asitlik Sabitleri

Asitlik sabitlerinin uygulandığı alanlar oldukça geniştir. Asitlik sabitleri bir molekülde bulunan iyonlaşabilen grupların varlığını ve özelliklerini saptamak için kullanılmış, fakat bu uygulama modern yapı aydınlatma yöntemlerinin yaygınlaşmasından sonra azalmıştır (Cookson, 1974). Asitlik sabitleri bir molekülün stereokimyasal yapısının belirlenmesinde, konformasyonel analizlerinde kullanılmaktadır ayrıca zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, yine ortamın pH'sı ile ilişkilidir (Öğretir ve Demirayak, 1985). Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme durumlarında asitlik sabitlerinden yararlanılmaktadır (Yarlıgan, 2001).

2.2. Sıvı Temas Potansiyeli

Bir elektrot ve çözeltisi arasındaki faz sınırı ara yüzey olarak adlandırılır. Farklı bileşime sahip çözeltiler arasındaki ara yüzeyde iyonların hareketliliği bir elektriksel potansiyel eğilimine neden olduğundan iki elektrolit çözelti arasında ortaya çıkan potansiyele sıvı temas potansiyeli denir. Bu etkiyi azaltmak için tuz köprüsündeki elektrolit, hemen hemen aynı hızda göç edebilen anyon ve katyona sahip olan tuz çözeltisi köprüünün iki ucundaki temas potansiyellerini azaltır. Potasyum klorürün (KCl) doymuş çözeltisi en yaygın kullanılan elektrolittir. Potasyum ve klorür iyonlarının hareketlilik değeri birbirine yakındır (Robinson ve Stokes, 1959). Böyle bir tuz köprüsünden kaynaklanan temas potansiyeli birkaç mV'tur. Örneğin; 0.01 mol dm⁻³ hidroklorik asit çözeltisiyle 1.0 mol dm⁻³ hidroklorik asit çözeltisi arasındaki sıvı temas potansiyeli aşağıdaki şekilde basitçe gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Sıvı temas potansiyelinin (E_j) şematik gösterimi

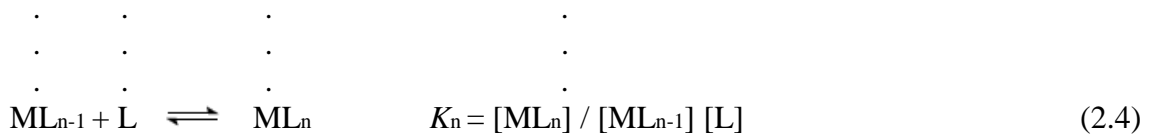
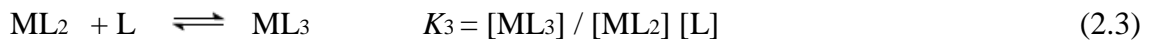
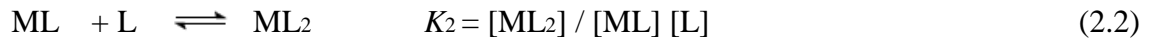
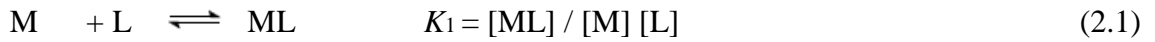
Okların uzunluğu iki iyonun bağıl hareketlilikleri ile orantılıdır. İnert gözenekli bir engel (gözenekli cam gibi), iki çözeltinin karışmasını önler. Hem hidrojen iyonları hemde klorür iyonları derişik çözeltilerden seyreltik çözeltiliye doğru bu sınırdan difüzyon meyli gösterirler. Her bir iyon için yürütücü kuvvet, iki çözeltinin arasındaki aktivite farkı ile orantılıdır. Hidrojen iyonları klorür iyonlarından çok daha hareketlidir. Bu yüzden, bu örnekte hidrojen iyonları, klorür iyonlarından daha hızlı difüzyon ve şekilde görüldüğü gibi bir yük farklanmasına neden olur. Bu yük ayrımından kaynaklanan potansiyel farkı bir voltun binde bir kaçı kadardır (Skoog ve ark., 2003). Temas potansiyeli ayrıca temasın geometrik yapısından da etkilenir. EMF kararlılığını sağlamak için belirli bir geometrik yapı önemlidir (Danish., 1996).

2.3. İyonik Şiddet (I) Etkisi

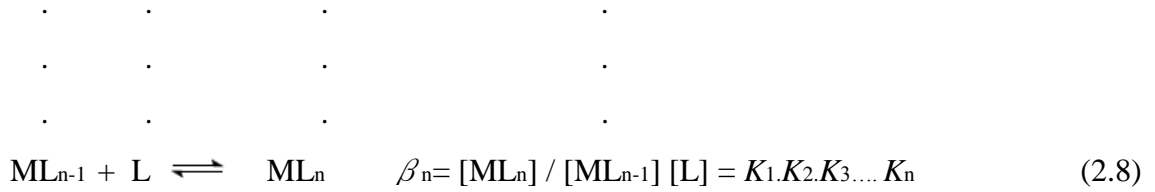
Bir çözeltideki iyonların toplam konsantrasyonlarının ölçüsüdür. $I = \frac{1}{2} ([A] Z_A^2 + [B] Z_B^2 + [C] Z_C^2 \dots)$ [A], [B], [C], ... sembolleri A,B,C türlerinin molar derişimlerini ve Z_A, Z_B, Z_C, \dots ise bu türlerin yüklerini gösterir. Yalnız tek yüklü iyonlardan oluşan kuvvetli bir elektrolit çözeltisinin iyonik şiddeti, bu çözeltideki tuzun toplam molar konsantrasyonları ile orantılıdır. Ancak çözelti çok yüklü iyon içeriyorsa iyonik şiddet molar konsantrasyondan daha büyüktür. İyonik şiddeti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ veya daha az olan çözeltiler için denge, iyonların cinsinden bağımsız, ancak iyonik şiddete bağlıdır (Skoog ve ark., 2003). Göl ve nehir suları gibi düşük iyonik şiddetli numunelerin pH'ları bir cam/kalomel elektrot sistemi ile ölçüldüğünde, önemli ölçüde hataların (1 veya 2 pH birimi kadar) ortaya çıkabileceği bulunmuştur (Davison ve Woof, 1985; Harbinson ve Davinson, 1987; Kopelove ve ark, 1989).

2.4. Kararlılık Sabitleri

Kompleksleşme reaksiyonlarında, M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu; L de ligand olmak üzere, kompleksin oluşumu ile ilgili basamakları ve birbirini takip eden her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki şekilde formülize edebiliriz (Skoog ve ark., 2003).



Herbir basamağı belirleyen $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ denge sabitlerine “ara basamak oluşum sabitleri” veya “kararlılık sabitleri” denir. Bu basamakların toplamı olan reaksiyonlara ait denge ifadesi için sabit, toplu oluşum sabiti (β_n) adını alır (Skoog ve ark., 2003). ;



Yukarıda ilk basamak hariç, her basamak için toplu oluşum sabiti, o basamak dahil, her adıma ait basamak oluşum sabitlerinin çarpımıdır. Bir başka deyişle kararlılık sabitleri metal ile ligand arasındaki etkileşimin bir ölçüsüdür. Birçok biyolojik sistemde kompleks oluşum reaksiyonu pH’ a bağlıdır. Bu tür reaksiyonlarda liganda bağlanmada metal ve proton yarış halindedir ve protonun konsantrasyonunun belirlenmesiyle denge sabiti hesaplanabilir (Serjeant, 1984).

ML gibi belli bir tür için, bu türün metal içeren türler toplamı içindeki kesri anlamına gelen bir alfa değeri hesaplanabilir. Buna göre, α_M , dengede serbest metal iyonu kesri; α_{ML} , ML halindeki türün kesri şeklinde anlaşılmalıdır. Dolayısı ile bu eşitlikler kullanılarak p[L]’ ye karşı α grafiği türlerin dağılım diyagramları olarak bilinir (Skoog ve ark., 2003).

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.9)$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.10)$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.11)$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^{2-n}}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.12)$$

2.5. Potansiyometri

2.5.1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi

Bir çözeltinin elektrokimyasal bir hücre haline getirilerek önemli miktarda akım almadan potansiyelinin ölçülmesi bu potansiyelden faydalanılarak içindeki maddenin konsantrasyonunun tayin edilmesi prensibi üzerine kurulmuş metotlara potansiyometri veya potansiyometrik analiz metotları denir. Bu metot, renkli ve renksiz bütün maddelere uygulanabilmektedir. Potansiyometride kullanılan cihazlara, potansiyometreler denir. Bunlar genelde basit ve ucuz cihazlardır (Skoog ve ark., 2003). Başlıca 3 kısımdan oluşur; 1) Referans elektrot, 2) İndikatör elektrot 3) Potansiyel ölçme cihazı

2.5.2. Referans elektrotlar

Titrant konsantrasyonundan etkilenmeyen elektrota referans elektrot denir. İyi bir referans elektrot, şu şartları yerine getirmelidir:

- 1) Tersinir olmalı ve Nernst denkleminde uymalıdır,
- 2) Zamanla bağımlı olmayan sabit bir potansiyel vermelidir,
- 3) Az miktarda akım alındıktan sonra eski haline kısa zamanda dönmelidir,
- 4) Sıcaklık değişmelerinden çok az etkilenmelidir.

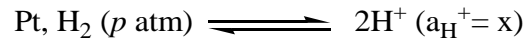
Ancak, yukarıda verilen bu ideal özellikleri aynı anda sağlayan referans elektrot bulunmamakla beraber, her elektrodun kendine has bazı kusurları olabilir.

Referans elektrotlar 3'e ayrılırlar. Bunlar;

- 1) Standart Hidrojen Elektrot (SHE)
- 2) Kalomel Referans Elektrot
- 3) Gümüş/ Gümüş Klorür Referans Elektrot

Standart Hidrojen Elektrot (SHE)

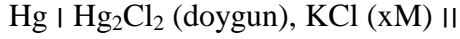
Hidrojen gaz elektrotlar, eskiden beri elektrokimyasal çalışmalarda sadece referans elektrotlar olarak değil, aynı zamanda pH tayinlerinde indikatör elektrotlar olarak da yaygın biçimde kullanılmıştır. Bu tip bir elektrotun yapısı;



Şeklinde gösterilebilir. Hidrojen elektrotun potansiyeli, sıcaklığa, hidrojen iyonu aktivitesine ve elektrot yüzeyindeki hidrojen basıncına bağlıdır. Geleneksel olarak bu elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda tam sıfır volt olarak kabul edilir (Skoog ve ark., 2003).

Kalomel Referans Elektrot

Çok yaygın olarak kullanılan ikinci bir referans elektrot doygun kalomel elektrottur (DKE). Bu elektrot civa (I) klorür ile doyurulmuş bir potasyum klorür çözeltisiyle temasta olan bir civa havuzundan ibarettir. Platin tel diğer iletkenle elektriksel temas sağlamak üzere civaya batırılmıştır.



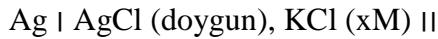
Referans elektrotun potansiyeli 0,24 V pozitifdir. Elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



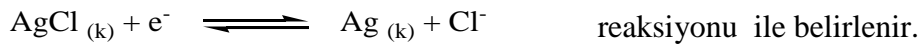
Bu elektrotların dezavantajı, sıcaklık değiştiğinde potansiyelin yeni bir değere, potasyum klorür ile kalomelin çözünürlük dengesinin yeniden kurulmasının gerektirdiği zaman nedeniyle, çok yavaş ulaşmasıdır.

Gümüş/ Gümüş Klorür Referans Elektrot

En yaygın pazarlanan referans elektrot sistemleri, gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine gümüş elektrotun batırılmasıyla elde edilir.



Bu referans elektrodun potansiyeli 0.19 V pozitifdir. Elektrot potansiyeli;



Ag/AgCl elektrotların kalomel elektrotlara göre avantajı, 60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda da kullanılabilirler (Skoog ve ark., 2003).

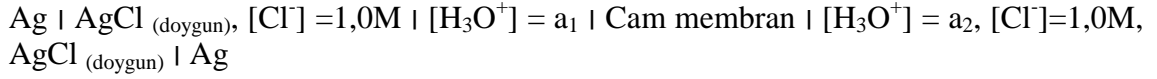
2.5.3. İndikatör elektrotlar

İndikatör elektrot, tayini yapılacak iyonun aktivite değişimine çok kısa zamanda cevap veren ve özelliklerini hiçbir zaman kaybetmeyen elektrotlardır. İndikatör elektrotlar metalik olanlar ve metalik olmayanlar olarak ikiye ayrılır (Skoog ve ark., 2003).

Cam Membran Elektrotlar

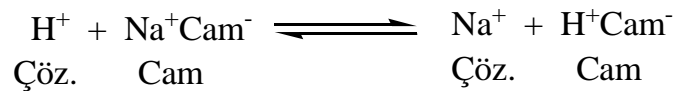
Hücre, pH'sı tayin edilmek istenen çözeltiliye daldırılan bir cam indikatör elektrot ve doymuş kalomel elektrottan oluşur. İndikatör elektrot kalın cidarlı cam veya plastik tüpün bir ucuna yerleştirilmiş ince, pH duyarlı cam membrandan ibarettir. Bu tüpün içinde gümüş klorür ile doymuş seyreltik hidroklorik asit vardır. Bu çözeltilideki gümüş tel, bir gümüş/gümüş klorür referans elektrodu oluşturur.

1930'ların başından beri pH tayini için en uygun yol, sabit asitlikte bir referans çözeltilisinden analit çözeltilisini ayıran bir cam membranın iki yüzü arasındaki potansiyel farkının ölçümüdür. Aşağıda pH ölçüm hücresinin diyagramı verilmiştir.



Bir cam elektrot pH elektrodu olarak kullanılmadan önce membranın iki yüzeyi de hidratlanmış olmalıdır. Su absorplanmış camlara higroskopik cam denir. Higroskopik olmayan camlar pH'a duyarlılık göstermezler.

Bir pH duyarlı cam membranın hidratasyonu, cam kafesteki tek yüklü katyonlar ile çözeltilideki protonlar arasındaki bir iyon değişimi reaksiyonu ile ilgilidir. Bu süreç özellikle tek yüklü katyonları kapsar, çünkü iki ve üç yüklü katyonlar silikat yapıya çok kuvvetle bağlıdır (Skoog ve ark., 2003). Sonuçta genel olarak bir iyon değişim reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılır:



2.6. Potansiyometride Kullanılan Ölçme Metotları

Potansiyometride 2 tane ölçme metodu kullanılır. Bunlar:

- a) Direk potansiyometrik metot
- b) Potansiyometrik ölçme metodudur.

a) Direkt(doğrudan) Potansiyometrik Metot

Bu metodla yapılan ölçümler, çeşitli katyon anyonların aktivitelerinin tayini için hızlı ve uygun metodlar sağlar. Yöntem, analit çözeltisine daldırılmış indikatör elektrodu analit konsantrasyonu bilinen bir veya daha fazla standart çözeltiye daldırıldığı zaman gelişen potansiyellerin karşılaştırılmasına dayanır. Doğrudan potansiyometride artık indikatör elektrot daima katot olarak ve referans elektrotta anot olarak davranır.

O halde direkt potansiyometrik ölçümler için, bir hücrenin potansiyeli (E), indikatör ve referans elektrotta gelişen potansiyeller ve temas potansiyellerini dikkate alarak aşağıdaki gibi yazılabilir (Skoog ve ark., 2003) ;

$$E = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (2.13)$$

Burada E_j temas yüzeyi potansiyelidir. Bir X^{+n} katyonu için 25°C'daki Nernst elektrot potansiyeli,

$$E_{ind} = K' - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_x} \quad (2.14)$$

$$E_{ind} = K' - \frac{0,0592}{n} pX \quad \text{olur.} \quad (2.15)$$

Burada K' bir sabit, a_x de numunedeki katyonun aktivitesidir. Metalik indikatör elektrotlarda K' değeri, standart elektrot potansiyeli (E°), membran elektrotlardaysa, birkaç sabitin toplamıdır. Bunlar içinde zamana bağlı asimetri potansiyeli de vardır.

Asimetri potansiyelinin büyüklüğü belli değildir. İlgili eşitliklerden faydalanarak,

$$pX = -\log a_x = -\frac{E - K}{0,0592/n} \quad \text{elde edilir.} \quad (2.16)$$

$$\text{Anyonlar için de benzer şekilde; } pX = -\frac{E - K}{0,0592/n} \quad \text{elde edilir.} \quad (2.17)$$

Bunlar E' ye göre yeniden düzenlendiğinde,

Katyonlar için;

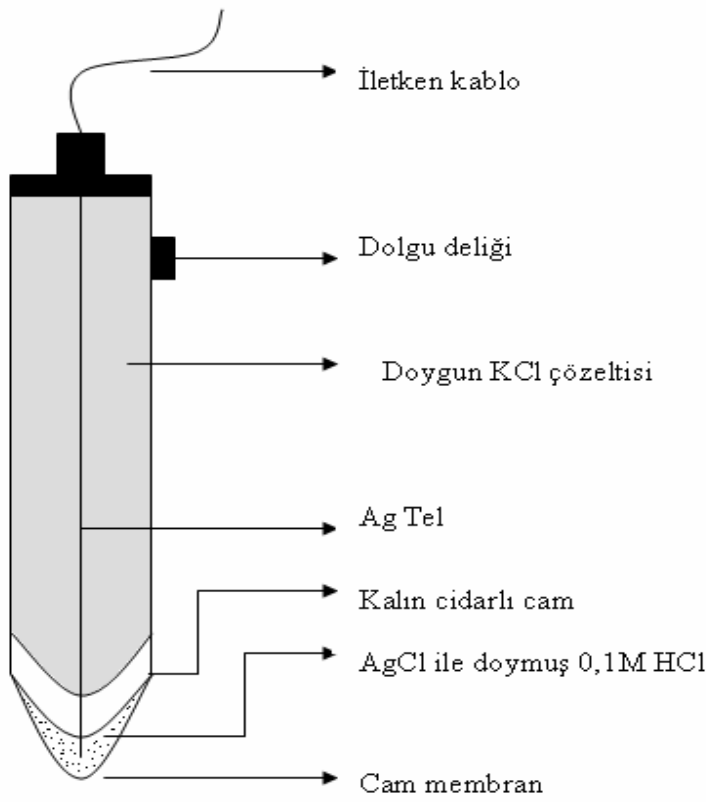
$$E = K - \frac{0,0592}{n} pX \quad (2.18)$$

Anyonlar için;

$$E = K + \frac{0,0592}{n} pA \quad (2.19)$$

Cam Elektrotla Potansiyometrik pH Ölçmeleri

Cam elektrot hidrojen iyonu tayininde bilinen en iyi indikatör elektrottur. Genellikle gümüş/gümüş klorür referans elektrotuyla kullanılır ve ortamda bulunan yükseltgen, indirgen ve gazlardan etkilenmez. Cam elektrotlarla, viskoz ve hatta yarı akıcı numunelerin bir damladan daha az çözeltilerde bile pH tayini yapılabilir (Skoog ve ark., 2003).



Şekil 2.2. Cam pH elektrotun yapısı (Skoog ve ark., 2003)

b) Potansiyometrik Ölçme Metodu

Direk potansiyometrik metot bilinmeyen aktifliğin ölçümüne, bu metot ise, doğrudan konsantrasyon ölçümüne dayanır. Seyreltik çözeltilerde ikisi arasında bir fark yoktur. Yani,

$$a = \gamma c \quad (2.20)$$

bağıntısından aktiflik katsayısı γ bire çok yaklaşır. Ancak derişik çözeltilerde aktiflikten konsantrasyona geçilmelidir. Bunun için de aktiflik katsayısı γ 'nin bilinmesi gerekir bu da çözeltilinin iyon şiddetinin bilinmesine bağlıdır. İyon şiddetinden faydalanarak;

$$-\log \gamma_x = \frac{0,51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \alpha_x \sqrt{\mu}} \quad (2.21)$$

Eşitliği ile Debye-Hückel bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntıyla iyonun aktiflik katsayısı ve buradan da konsantrasyonu bulunur.

Potansiyometrik titrasyonda ayırıcın her ilavesinden sonra potansiyel ölçülür. Mekanik bir karıştırıcı ile iyice karıştırılan çözeltiliye prensip olarak ayıraç başlangıçta kısa aralıklarla ilave edilir ve ilave dönüm noktasına doğru daha da azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı her ilaveden sonra ölçülen potansiyelin değişme miktarından anlaşılır. Dönüm noktasını tam olarak tespit edebilmek için titrasyona dönüm noktasının ötesinde de daha bir süre devam edilir. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa dayansın, ayıraç özellikle dönüm noktası yakınında azar azar ilave edilir ve ölçümler birkaç defa tekrarlanır. Ayırıcın sarf edilen mL sayısına karşı, okunan potansiyel farkları ile S eğrisi (sigmoid) elde edilir (Skoog ve ark., 2003).

2.7. Bilgisayar Hesaplama Programları

Asitlik ve kararlılık sabitlerinin hesaplanması için MINIQAD, SUPERQUAD ve HYPERQUAD gibi birçok bilgisayar programı kullanılmaktadır. Bu programlar birbirleri ile karşılaştırıldığında aslında çok bir fark yoktur sadece yeni modern şartlara göre yeni çıkarılan bir yöntem diğerine göre daha gelişmiştir. Günümüzde denge sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bir takım bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar yayınlanmaktadır (Motekaitis ve Martell, 1982). MINIQAD'ın ilk versiyonu 1974'de yayınlandı (Sabatini ve ark., 1974). Asitlik ve kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan bu yöntem ilerleyen yıllarda, SUPERQUAD bilgisayar programı olarak MS-DOS formatında geliştirilmiştir (Gans ve ark., 1985). Ancak gelişen bilgisayar teknikleri ve MS-DOS kullanımındaki güçlükler Gans ve arkadaşlarını 1996 yılında Windows sistemi ile çalışan, HYSPEC programını içeren HYPERQUAD bilgisayar programını geliştirmişlerdir. SUPERQUAD ve HYPERQUAD programları çalışma prensipleri bakımından benzerdir. Hesaplama sonuçlarına göre χ^2 (chi-square) değerinin 12,50'den daha düşük olması, hesaplanan σ (standart sapma)'nın SUPERQUAD için 2.7'den küçük olması ve HYPERQUAD için 12'den küçük olması % 95 güven aralığını göstermektedir. Bunlara ek olarak her iki sistemde de dönüm noktalarının bulunmasında Gran Metodu'ndan (Gran, 1952) faydalanılmaktadır. Bu yöntemde hem asit iyonlaşma sabitini, hem de dönüm noktasına ulaşmak için gerekli baz hacmini doğrudan veren doğrusal bir grafik elde edilir. Bu çalışmada, HYPERQUAD programında hesaplamalar yapılarak dağılım eğrileri oluşturulmuştur. Aynı zamanda SUPERQUAD programında da yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

2.8. 8-hidroksikinolin Ligandı İle İlgili Literatür Çalışmaları

Piridin ve fenol yapılarının fused olarak bağlanmalarıyla oluşan heterosiklik bir yapı olan 8HQ ve bazı metal kompleksleri antiseptik ve insektisit özellikleri sergiler (Phillips., 1956) bir transkripsiyon inhibitörü olarak işlev görür. Bir zamanlar, biyoaktivlik gösterdikleri literatürde yer almaktadır. Ayrıca 8HQ'in antikanser özellik gösterdiği de bilinmektedir (Shen ve ark., 1999).

Metal iyonları biyolojik işlemlerde ve homeostazda (pıhtılaşma) önemli bir rol oynamaktadır. Metal orantısızlığı Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı ve multi skleroz gibi *nörodejeneratif* hastalıklar için birçok önde gelen nedenlerdendir. 8HQ bir metal şelatlama yeteneğine sahip düzlemsel bir moleküldür. 8HQ ve bunun türevleri, örneğin; anti-nörodejeneratif, antikanser, antioksidan, antimikrobiyal, anti-enflamatuar ve anti-diyabetik aktiviteleri gibi tıbbi özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Prachayasittikul ve ark., 2013).

Sugawara ve ark., (1974)'nin yaptığı çalışmada, 8HQ'nin bazı metallerle şelat olarak hazırlanması tarif edilmektedir. Sugawara ve ark., 8HQ'in çeşitli koşullar altında metallerin ekstrakte edilmesi özelliği açısından çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. pH etkisi, kompleks oluşturma maddeleri, sodyum klorür ve dengeye gelme sürelerinin ekstraksiyon üzerinde etkileri incelenerek, ultra eser kirletici maddeler olarak demir ve bakırın tayin edilmesinde kullanmışlardır.

8HQ'nin pK_a değerlerinin belirlenmesi için potansiyometrik olarak gerçekleştirilen çalışmalarda, %50 v/v dioksan/su karışımında 25°C'de cam elektrot ile elde edilen sonuçlardan bazıları; $pK_{a1}=4,13$ $pK_{a2}=10,95$ (Gutnikov ve ark., 1968), $pK_{a1}=4,15$ $pK_{a2}=10,87$ (Sawicka ve ark., 1991). Bu çalışmalara göre % 60 v/v dioksan/su karışımında 25°C'de yine cam elektrot ile yapılan bir başka çalışmada $pK_{a1}=3,97$ $pK_{a2}=11,48$ (Steger ve Corsini, 1973). Ramenskaya ve Kraeva, (2005) tarafından, $pK_{a1}=5,07$ (NH^+) ve $pK_{a2}=9,74$ (OH) olarak rapor edilmiştir.

2.9. 4-(2-piridilazo)-resorsinol ve 4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol Ligandı İle İlgili Literatür Çalışmaları

PAR ve TAR yapılarında azo grubu bulunduran (-N=N) bileşikler olduğundan boyar madde olarak kullanılmaktadır (Absalan ve ark., 2011; Visser ve ark., 2000). PAR, piridin yapısındaki azot atomu, azo grubu ve o-hidroksil grubu ile metal iyonlarının koordinasyonunu mümkün kılan reaktif gruplara sahiptir (Ghasemi ve ark., 2007). Benzer gruplardan dolayı TAR’ında metaller ile kompleks yapma eğilimi mevcuttur.

Çevre ve gıda örneklerinde Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Fe ve Ni gibi ağır metallerin birikimi, insan sağlığı için önemli bir sorundur. Soylak ve Yılmaz, (2010)’ın yaptıkları çalışmada TAR’ın şelatlaşma özelliğinden yararlanılarak Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarını içeren sulu örneklerde eser miktarlarının belirlenmesi için hassas ve basit bir ayırma-zenginleştirme tekniği açıklamışlardır.

Kompleks oluşturma ve sıvı-sıvı ekstraksiyonda PAR, 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide (Thiazolyl Blue Tetrazolium, MTT), su ve kloroform Ga^{+3} içeren sıvı örneklerde çalışılmıştır (Stojnova ve Gavazov., 2012).

TAR ile Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal kompleksleri %50 v/v dioksan/su karışımında 0,1 mol dm^{-3} iyonik şiddetli ortamda $25^{\circ}C$ ’de spektroskopik olarak tayin edilmiştir (Ohyoshi, 1986).

Stanley ve Cheney (1966)’in yaptığı bir çalışmada TAR ve PAR’ın asitlik sabitleri ile Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarıyla oluşturulan metal komplekslerinin oluşum sabitlerini %50 v/v dioksan/su karışımında $25^{\circ}C$ ’de potansiyometrik olarak tayin etmişlerdir. TAR ve metal kompleksleri için elde edilen değerler PAR için benzer değerlere karşılaşılmaktadır. Bu iki reaktifin kompleksleşme eğilimleri arasındaki farklar veya benzerlikler protonasyon sabitleri ile metallerin asit ayrışma sabitleri açısından ortaya çıkar. TAR ve PAR’ın bazı iki değerli geçiş metal iyonlarına yönelik iki dişli ligandlar olarak hareket edebildiğini düşündürmektedir.

Yukarıdaki çalışmaya benzer bir çalışma olarak; Corsini ve ark., (1962) 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) ve PAR'ın asitlik sabitleri ile Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarıyla oluşturdukları metal şelatlarının oluşum sabitleri %50 v/v dioksan/su karışımında 25°C 'de potansiyometrik olarak belirlemişlerdir. PAN ve PAR her ikisinin şelatları, metal iyonlarıyla metal ligand oranı 1:2 olduğu ve bu ligandların şelat kararlılıklarının azalan sırası $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$ olarak belirtmişlerdir.

Bir başka çalışmada, PAR'ın asitlik sabitleri %50 v/v dioksan/su karışımında 25°C 'de cam elektrot kullanılmasıyla potansiyometrik olarak tayin edildiği literatürde yer almaktadır (Sarin ve Munshi, 1978).

Ghasemi ve ark., (2007), PAR ile sulu çözeltide Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , ve Cd^{2+} iyonlarının 25°C 'de ve 0.1 mol dm^{-3} iyonik şiddetinde SQUAD ve EQUISPEC programları kullanılarak spektroskopik olarak kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Bu çalışma ışık adsorbe eden türlerin sayısını belirlemek için daha sonraki nicel ve nitel sulu çözelti denge çalışmaları için önemli bir adım olmuştur.

Chalmers, (1967)'in yaptığı çalışma TAR ve PAR'ın hidroksil grupları protonlarının öngörülen ayrışma sabitlerinde karşılaşılan sorunlar verilmiştir ve o-hidroksi grubunun, p-hidroksil grubu yapısındaki gibi asidik olarak kabul edilmesi gerektiği düşünülmektedir. İç hidrojen bağı nedeniyle pK_a da bu değişimin bir birimden daha az olduğu tespit edilmiştir.

TAR, Er^{3+} membran elektrot üretiminde mükemmel bir iyon taşıyıcı olarak rol oynayan yeni bir bileşik olarak kullanıldı. Elektrot, Erbiyum, alkali, toprak alkali, geçiş ve ağır metal iyonları da dahil olmak üzere çok çeşitli katyonlarda iyi bir seçiciliği gözlemlenmiştir (Nekoei ve ark., 2009).

3. MATERYAL VE METOD

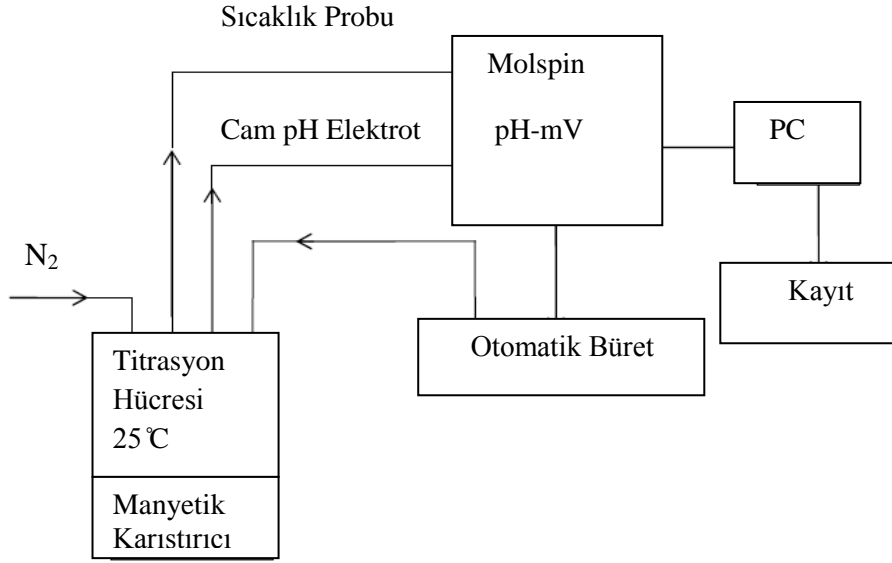
3.1. Materyal

Potansiyometrik titrasyon sisteminde kullanılmak üzere öncelikle 0,05 molal potasyum hidrojen ftalat (KHP) (Fluka), 10^{-3} mol dm^{-3} 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR) (Merck), 10^{-3} mol dm^{-3} 4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol (Sigma-Aldrich), 10^{-3} mol dm^{-3} 8-hidroksikinolin (Merck) çözeltileri, 0,025 mol dm^{-3} NaOH (Merck), 1 mol dm^{-3} NaCl (Sigma-Aldrich), 0,1 mol dm^{-3} HCl (Merck), NiCl₂ (Riedel-de Haën), ZnCl₂ (Riedel-de Haën), CoCl₂ (Merck), HgCl₂ (Merck), PbCl₂ (Merck) ve CuCl₂ (Merck) tuzlarından 10^{-3} mol dm^{-3} 'lük Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ ve Cu²⁺ çözeltileri hazırlandı. Ligandlar suda tam olarak çözünemediğinden dolayı çözücü olarak deiyonize su ve etil alkol (C₂H₅OH) (Merck) kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Potansiyometrik titrasyon ölçümleri

Molspin Titrasyon Sistemi ile (Pettit, 1992) elde edilen datalar, bu alanda oldukça etkili olan HYPERQUAD (Gans ve ark., 1996) bilgisayar programı kullanılarak, araştırması yapılan ligandların pK_a değerleri hesaplandı. Sistemde elektrot olarak, (81102BNUWP) Orion Thermo birleştirilmiş pH elektrodu kullanıldı. Elde edilen asitlik ve kararlılık sabitlerine göre belirtilen programının grafik özelliğinden yararlanılarak potansiyometrik dağılım eğrileri oluşturuldu. Titrasyon sırasındaki sıcaklık değişimi, DIGITERM 100 SELECTA ($\pm 0,1$ °C) termostatu ile kontrol altında tutuldu. Titrasyonlar, bir cam hücresi içinde gerçekleştirildi. Deney süresi boyunca homojen bir çözelti olarak reaksiyonun tam gerçekleşmesi için hücre bir manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Aynı zamanda titrasyon ortamının inert olması amacıyla CO₂ ve O₂'in olumsuz etkilerini ortamdan uzaklaştırmak için titrasyon hücresinden azot gazı tüm deneyler boyunca sabit bir şekilde geçirildi. Ölçümler öncesinde kullanılan pH elektrodu 0,05 molal KHP tampon çözeltisi (pH = 4,005) (Buck ve ark., 2002) ile kalibre edildi. Daha sonra ölçümlere geçildi.



Şekil 3.1. Molspin titrasyon sisteminin şematik görünümü

Çizelge 3.1. Potansiyometrik ölçümler ile ilgili özet deney parametreleri

Sistem	: 8HQ / PAR/ TAR ile H^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} (%5 ve %10 etanol/su (v/v))
Çözelti bileşimleri	: [L] mol dm^{-3} 0,001-0,001 [M] mol dm^{-3} , 0,1 iyonik şiddet (NaCl)
Metal:Ligand oranı	: 1:1, 1:2
NaOH/mol dm^{-3}	: 0,025
Elektrot Kalibrasyonu:	Potasyum Hidrojen Ftalat (KHP)
Hacim artışı/mL	:0,03
Deneysel metot	: Potansiyometrik titrasyon pH 3-11,5 $\log \beta_{00-1}$ -13,98
T/ °C	: 25,0 (± 0.1)
Hesaplama yöntemi	: HYPERQUAD
Titrasyon sistemi	: Molspin

H: hidrojen, M: Metal iyonu, L: ligand, β : toplam kararlılık sabiti

Ayrıca farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30 ve 35°C) gerçekleştirilen iyonlaşma sabitlerine ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. İyonlaşma sabitlerine ait entalpi değişimleri, $\ln K$ 'ya karşı $1/T$ grafiğinin eğimi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G = -2.303RT \log_{10}K \quad (3.1)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (3.2)$$

veya

$$\ln K = (-\Delta H/R)(1/T) + (\Delta S/R) \quad (3.3)$$

ΔG ve ΔS parametreleri 1.2. ve 3. eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

Asitlik sabiti ölçümleri için maddelerden aşağıdaki çizelgelerde belirtilen oranlarda alındı.

Çizelge 3.2. Ligandların asitli ortamda NaOH ile titrasyonları

Ligand	Ligand hacmi (mL)	1 mol dm ⁻³ NaCl (mL)	0,1 mol dm ⁻³ HCl (mL)
PAR	10	5	0,5
TAR	10	5	0,5
8HQ	10	5	0,5

Çizelge 3.3. PAR, TAR ve 8HQ'in farklı iyonik şiddetindeki titrasyonları

Ligand (mL)	0,1 mol dm ⁻³ HCl (mL)	1 mol dm ⁻³ NaCl (mL)
10	0,5	-
10	0,5	2,5
10	0,5	5
10	0,5	7,5
10	0,5	10
10	0,5	25

Çizelge 3.4. PAR, TAR ve 8HQ'in farklı sıcaklıklardaki titrasyonları

Ligand (mL)	1 mol dm ⁻³ NaCl (mL)	0,1 mol dm ⁻³ HCl (mL)	Sıcaklık (°C)
10	5	0,5	20
10	5	0,5	25
10	5	0,5	30
10	5	0,5	37

Çizelge 3.5. PAR, TAR ve 8HQ'in farklı çözücü oranlarındaki titrasyonları

Ligand (mL)	1 mol dm ⁻³ NaCl (mL)	0,1 mol dm ⁻³ HCl (mL)	% Çözücü
10	5	0,5	5
10	5	0,5	10
10	5	0,5	15

Ligandların kompleks oluşturmaya elverişli yapısından dolayı Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ ve Cu²⁺ metal kompleksleri oluşturuldu. Komplekslerin kararlılık sabiti ölçümleri için maddelerden Çizelge 3.6'da belirtilen oranlarda alındı.

Çizelge 3.6. PAR, TAR ve 8HQ için kullanılan metal/ligand oranları

(L; 10⁻³ mol dm⁻³, M; 10⁻³ mol dm⁻³, NaCl; 1 mol dm⁻³, HCl; 0,1 mol dm⁻³ (mL))

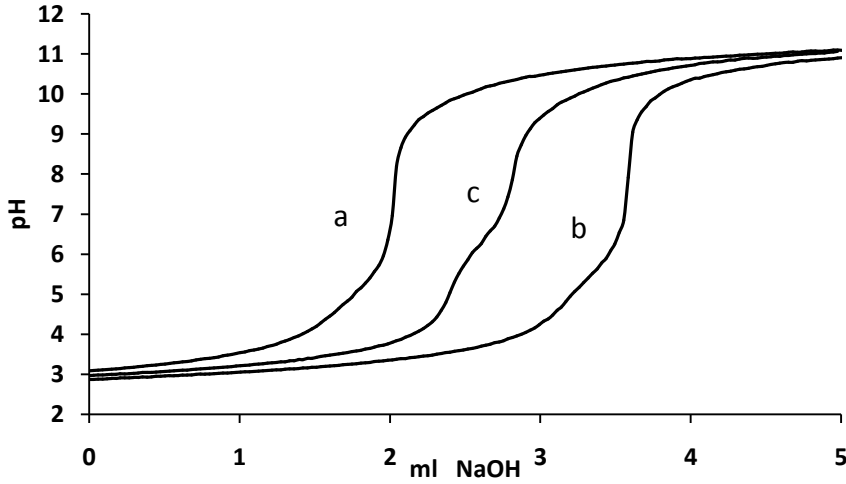
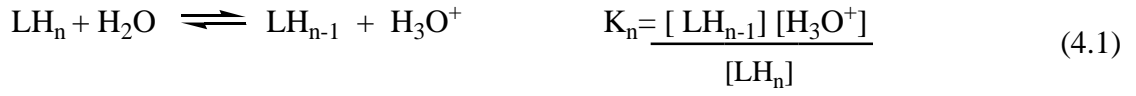
Ligand	Ligand	NaCl	HCl	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺
PAR	8	5	0,5	2	2	2	2	2	2
TAR	8	5	0,5	2	2	2	2	2	2
8HQ	10	5	0,5	5	5	5	5	5	5

Titrasyon hücresine her bir ligand ve metal için ayrı ayrı yukarıda belirtilen oranlarda alınarak, titrasyonlar 0,025 mol dm⁻³ NaOH ile gerçekleştirildi. Ayrıca titrasyon hücresi %10 (v/v)'luk etanol ortamında gerçekleştirilerek 1:1 ve 1:2 oranında kompleksler elde edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ligandların Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

Potansiyometrik titrasyon yöntemiyle elde edilen LH , LH_2 , LH_3 , LH_4 türlerine ait denge reaksiyonu Eşitlik 4.1.'de verilmiştir. Ligandların NaOH ile asidik ortamdaki titrasyon eğrisi Şekil 4.1.'de verildiği gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.1. 8HQ (a) TAR (b) PAR (c) için asitli ortamda NaOH ile titrasyon eğrisi (25°C, 0,1 mol dm⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm⁻³ HCl)

Şekil 4.1.'de verilen a,b ve c titrasyon eğrilerine göre pH 3-11 aralığında; 8HQ için 2 tane pK_{a1} , pK_{a2} (5,02, 9,72), PAR için 4 tane pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} , pK_{a4} (2,40 , 3,34 , 5,57 ,10,87) ve TAR'da 3 tane pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} (3,04 , 6,22 , 9,67) dönüm noktası görülmektedir.

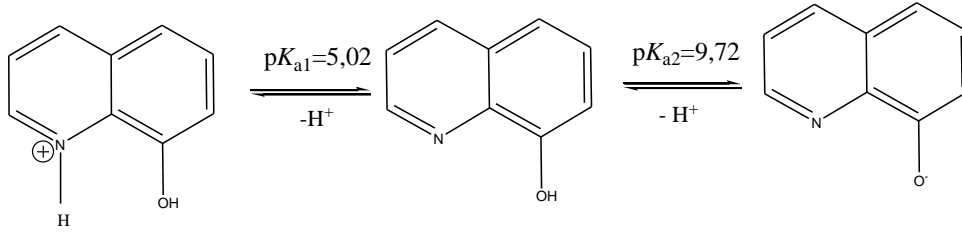
Titrasyon eğrileri HYPERQUAD programıyla hesaplanarak asitlik sabitleri Çizelge 4.1’de gösterildiği gibi elde edildi.

Çizelge 4.1. Ligandların asitlik sabitleri (298 K, I:0,1 mol dm⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm⁻³ HCl, 8HQ için %5, PAR ve TAR için %10 etanol(v/v))

Ligand	Türler	log ₁₀ β	pK _a değerleri
8HQ	LH ₂	14,74±0,01	5,02
	LH	9,72 ±0,01	9,72
	σ	4,87	
PAR	LH ₄	22,15±0,07	2,40
	LH ₃	19,75±0,05	3,34
	LH ₂	16,41±0,03	5,57
	LH	10,84±0,03	10,84
	σ	7,01	
TAR	LH ₃	18,93±0,03	3,04
	LH ₂	15,89±0,03	6,22
	LH	9,67±0,02	9,67
	σ	5,58	

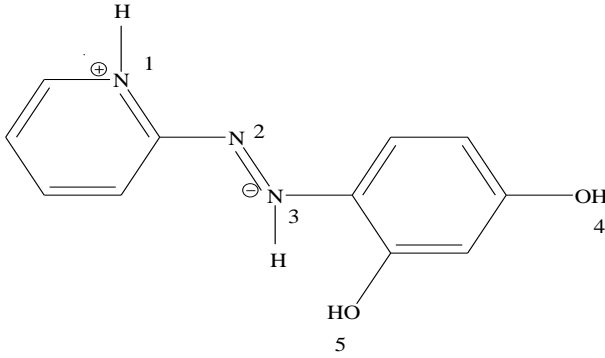
8HQ için 25°C’de 0,15 M NaCl iyonik şiddetinde cam elektrot ile yapılan çalışmada pK_{a1} değeri 5,00 ve pK_{a2} ise 9,60 olarak rapor edilmiştir (Alafandy ve ark., 1997). Aynı şartlarda 0,1 M KCl iyonik şiddetinde, Matrosovich ve ark., (1986)’nın yaptığı çalışmada pK_{a1} değeri 5,02 ve pK_{a2}’nin 9,68 olarak tespit etmiştir. Bu literatür değerlerinin çözücü ortamı tam olarak bilinmese de, deney sonuçlarında tespit edilen 5,02 ve 9,72 değerleri ile uyum göstermektedir.

8HQ yapısında bulunan piridin halkasının pK_a değeri 5,24 civarındadır (Casele ve ark., 1989, Ullah ve Bhattacharya, 1991). Fenolik grubun elektron çekme özelliğinden dolayı 5,24 değerinin 5,02’ye kadar düşmesi tahmin edilmektedir. pK_{a2} değeri olarak tayin edilen 9,72 değerinin ise OH grubuna aittir.



Şekil 4.2. 8HQ'in olası iyonlaşma dengeleri

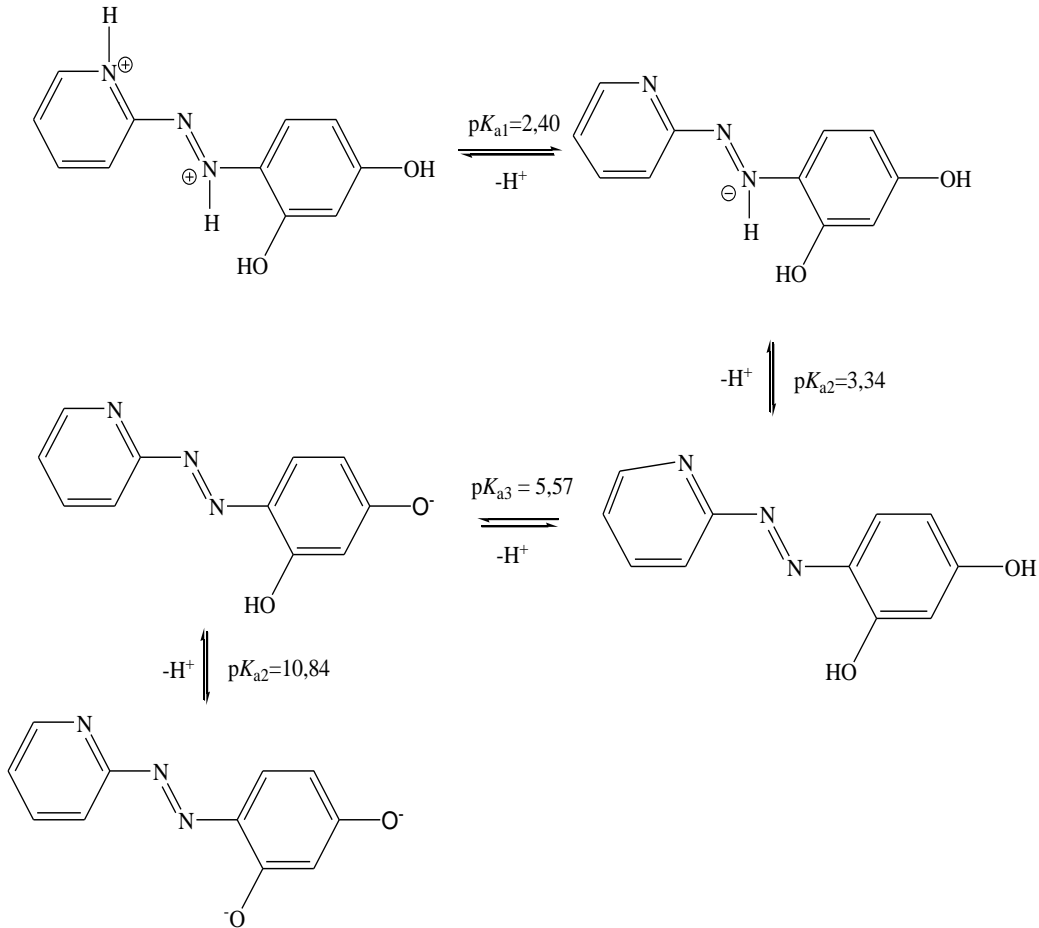
PAR yapısındaki fonksiyonel gruplara göre 4 tane pK_a değeri tayin edildi.



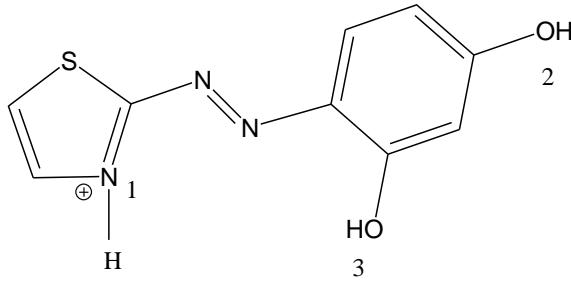
Şekil 4.3. PAR'ın iyonlaşabilen protonlarını gösteren kimyasal yapısı

Literatürde, potansiyometrik olarak %50 v/v dioksan/su karışımında 25°C'de yapılan çalışmada PAR için $pK_{a1}=2,3$, $pK_{a2}=6,9$, $pK_{a3}=12,4$ olarak 3 tane iyonlaşma sabiti rapor edilmiştir. Aynı çalışmada pK_{a1} değerinin piridin halkasındaki azot atomuna, pK_{a2} 'nin para konumundaki OH grubuna ve pK_{a3} 'ün ise orto konumundaki OH grubuna ait olduğunun mekanizmasını önermişlerdir. pK_{a2} değerinin yapıda bulunan resorsinol grubunun pK_a değerinden önemli ölçüde düşük olduğu görülmüştür. Bu durum azo grubunun önemli ölçüde elektron çekici özelliğini ortaya koymaktadır (Corsini ve ark., 1962). Aynı şartlarda, Stanley ve Cheney (1966) tarafından yapılan çalışmada $pK_{a1}=2,31$, $pK_{a2}=6,87$, $pK_{a3}=13,42$ olarak saptanmıştır.

Spektroskopik olarak ise $pK_{a1}=3,0$, $pK_{a2}=5,5$, $pK_{a3}=12,0$ olarak tayin edilmiştir ve iyonlaşma mekanizmasında yine pK_{a2} 'nin p-hidroksi gurubuna ait olduğu rapor edilmiştir (Saygılı, 2009). Çözücüsü su olan spektroskopik çalışmada ise $pK_{a1}= 3,07$ $pK_{a2}= 5,50$ $pK_{a3}= 12,04$ (Ghasemi ve ark., 2002) olarak saptanmıştır. Bu doğrultuda tayin edilen $pK_{a1}=2,40$ değerinin 1 konumundaki piridin halkasına ait olduğu belirlenmiştir. Diğer iyonlaşma sabitinin -N=N- azo grubundaki 2 veya 3 konumundaki azotlardan birine ait olduğu düşünülmektedir ($pK_{a2}=3,34$). İyonlaşmanın üçüncü adımında resorsinol grubunda 4 konumundaki p-hidroksi gurubunda gözlenmiştir ($pK_{a3}=5,57$). İyonlaşmanın son basamağı ise 5 konumunda bulunan o-hidroksi grubuna aittir ($pK_{a4}= 10,84$).



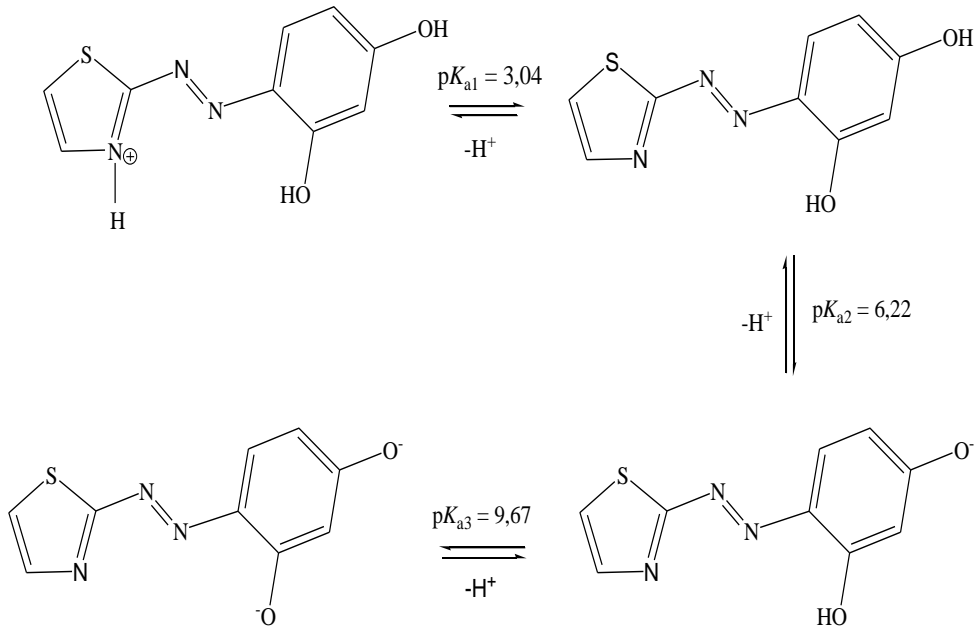
Şekil 4.4. PAR'm olası iyonlaşma dengeleri



Şekil 4.5. TAR'ın iyonlaşabilen protonlarını gösteren kimyasal yapısı

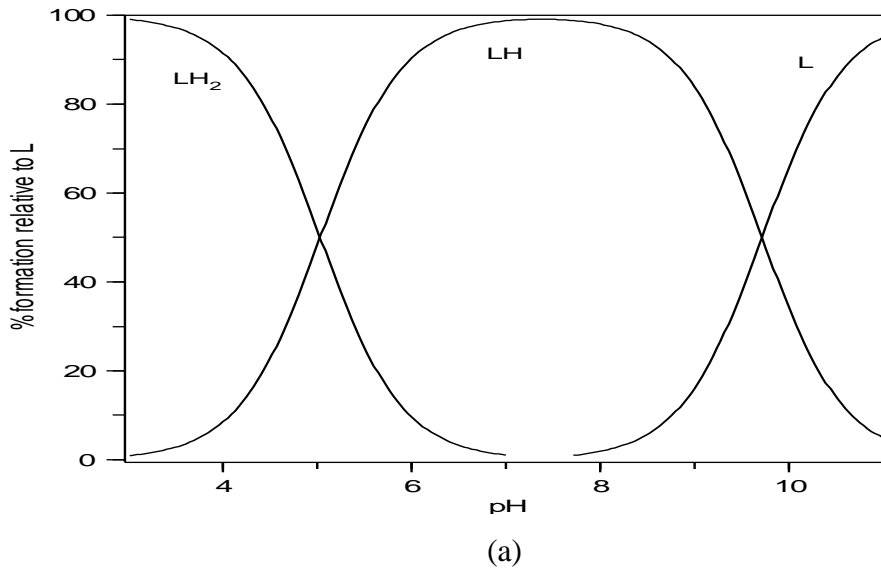
TAR'ın yapısında bulunan tiyazol grubu için pK_a değeri yaklaşık 2,68 olarak bilinmektedir (Barszcz ve ark., 1986). $pK_{a1}=3,04$ olarak tayin edilen bu değer tiyazol grubundaki azot atomuna ait olduğu düşünülmektedir. İyonlaşmanın ikinci basamağında PAR yapısında olduğu gibi -N=N- azo grubunun kuvvetli elektron çekici özelliğinden dolayı, 2 konumunda bulunan p-hidroksi grubu $pK_{a2}=6,22$ olarak tayin edilmiştir. İyonlaşmada son basamak ise 3 konumundaki o-hidroksi grubuna aittir ($pK_{a3} = 9,67$).

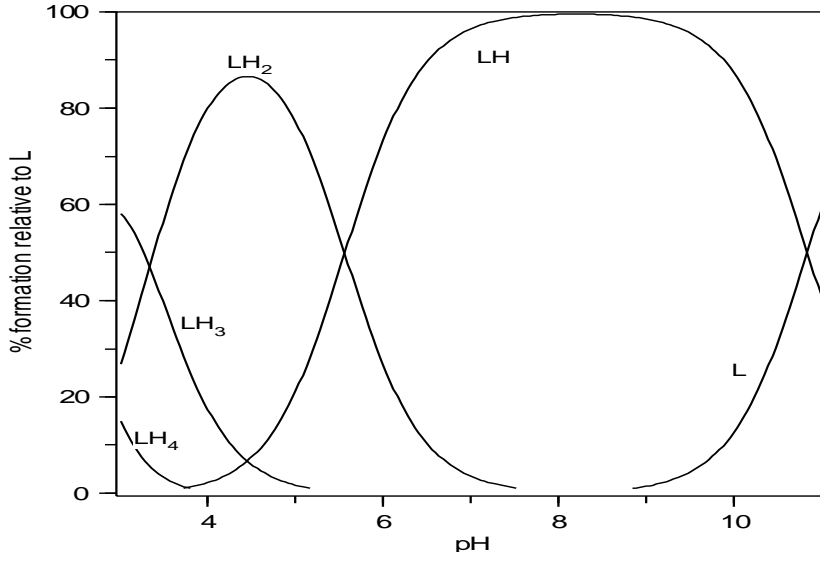
Nickless ve ark. (1967) tarafından %50 metanol/etanol oranında cam elektrot ile pK_a değerleri sırasıyla 6,53 ve 10,76 olarak saptanmıştır. Ayrıca spektroskopik yöntemle; %30 metanol/etanol oranında 6,51 ve 10,67 (Langova ve ark., 1987), organik çözücü kullanılmadan başka bir spektroskopik çalışma da 5,98 ve 9,70 (Bendivi ve ark., 2011) olarak rapor etmişlerdir. Bu çalışmaların iyonik şiddeti tam olarak bilinmese de, elde edilen $pK_{a2}=6,22$ ve $pK_{a3} = 9,67$ değerleri literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bu literatür değerlerine ek olarak, $pK_{a1}=3,04$ değeri tayin edilmiştir.



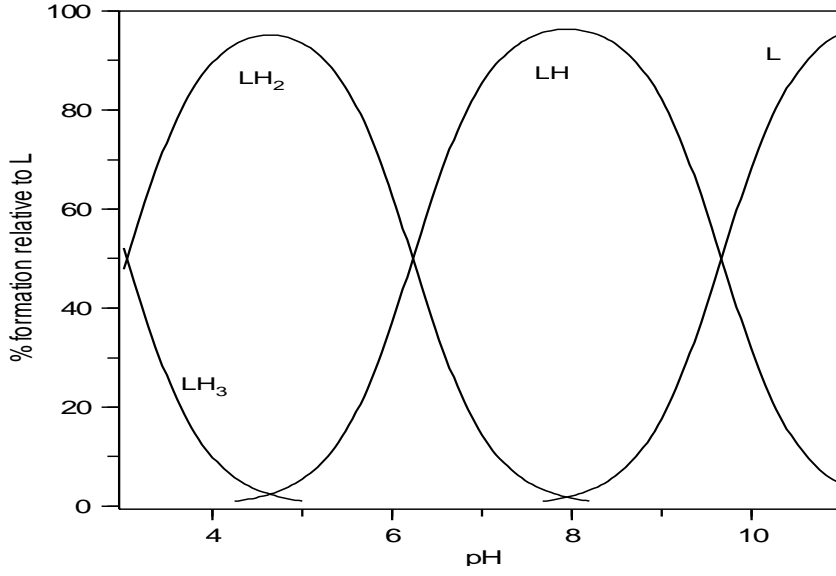
Şekil 4.6. TAR'ın olası iyonlaşma dengeleri

Şekil 4.1.'de verilen titrasyon grafiklerine göre, iyonlaşan türlerin dağılım eğrileri Şekil 4.7'deki gibi elde edilmiştir.





(b)



(c)

Şekil 4.7. 8HQ (a) PAR (b) TAR (c)'in iyonlaşan türlerin dağılım eğrisi (25°C, 0,1 mol dm⁻³ NaCl, 0,1 mol dm⁻³ HCl)

Ligandların asidik ortamdaki NaOH ile yapılan titrasyonunda;

8HQ'in dağılım eğrileri incelendiğinde, LH_2 'nin iyonlaşması yaklaşık pH 3-7 aralığında azalırken LH türü iyonlaşmaya başlamış ve pH 6-8 aralığında maksimuma ulaşmıştır. LH_2 ve LH'in çakıştığı noktada pK_{a1} değeri tespit edilmiştir. Türlerin kesiştiği bu nokta yarı nötralizasyon noktasıdır. Serbest L ligandı ise pH 8'de iyonlaşmaya başlamış ve pH 11'de maksimum L meydana gelmiştir. LH ve L'nin çakıştığı noktada pK_{a2} değeri tespit edilmiştir. Türlerin oluşum yüzdeleri ise %98 civarındadır.

PAR'ın dağılım eğrilerine göre, LH_4 'nin iyonlaşması pH 3'ün aşağısında olduğu ve pH 3-4 civarında azaldığı, aynı zamanda LH_3 türü pH 3'ün aşağısında oluşmaya başlamış ve %55 oranla pH 3'de maksimuma ulaştığı gözlemlenerek pH 3-5 civarında azalmıştır. LH_4 ve LH_3 'ün çakıştığı noktada pK_{a1} değeri tespit edilmiştir. LH_3 'ün azalması ile ortamda LH_2 oluşmaya başlamıştır. LH_3 ve LH_2 'nin çakıştığı noktada ise pK_{a2} değeri tespit edilmiştir. LH_2 , pH 3-7 aralığında %85 oranla yaklaşık pH 5'de maksimuma ulaşırken, ortamda pH 4-11 iyonlaşma aralığında LH türü oluşmaya başlamış ve % 98 oranı ile pH 7-9 aralığında maksimuma ulaşmıştır. LH_2 ile LH türlerinin çakıştığı nokta da ise pK_{a3} değeri tespit edilmiştir. Ayrıca serbest L ligandı ise pH 9'da iyonlaşmaya başlamıştır. LH ve L'nin çakıştığı noktada pK_{a4} değeri tespit edilmiştir.

TAR'da ise, LH_3 ve LH_2 'nin iyonlaşma aralığı düşük pH'larda oluşmaya başlamıştır. LH_3 türü pH 5'de tamamen azalırken; LH_2 , pH 5'de maksimuma ulaşmıştır. LH_3 ve LH_2 'ün çakıştığı noktada pK_{a1} değeri tespit edilmiştir. LH_2 türünde pH 5'den sonra 8'e kadar azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi ortamda iyonlaşma aralığı pH 4-11 civarında olan LH türünün meydana gelmesidir. LH_2 ve LH'in çakıştığı noktada pK_{a2} değeri tespit edilmiştir. LH türü pH 8'de maksimuma ulaşırken, diğer yandan ortamda serbest L'in olduğu ve pH 11'den sonra maksimuma ulaştığı gözlemlenmiştir. LH ve L'in çakıştığı noktada pK_{a3} değeri tespit edilmiştir. LH_3 'ün oluşum yüzdesi %50 iken, diğer türlerin %95'in üzerindedir.

4.1.1. Asitlik sabitleri üzerine iyonik şiddet etkisi

Sulu ortamda iyonlar arasındaki etkileşim ortamın iyonik şiddetiyle değişmektedir. İyonların çözelti ortamında serbestçe hareket edebilmesi için, konsantrasyon yerine iyon aktivitesi tercih edilmelidir. Literatürde bu doğrultuda çalışmalar yapılmıştır (Atabey ve Sarı, 2014). Konsantrasyon ve iyon aktivitesi arasındaki ilişki Debye-Hückel eşitliği (Eşitlik 2.21) ile verilmiştir. Bu çalışmada ise, çeşitli oranlarda NaCl çözeltisi kullanılarak farklı iyonik şiddetlerinde asitlik sabiti değerindeki değişimi incelenmiştir. Titrasyonlar sonucunda Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4'deki değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. 8HQ'nin farklı iyonik şiddetindeki (NaCl mol.dm^{-3}) asitlik sabitleri (25°C , $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ HCl, %5 v/v etanol)

Asitlik Sabitleri	$I: 0$	$I: 0,05$	$I: 0,1^*$	$I: 0,15$	$I: 0,2$	$I: 0,5$
pK_{a1}	$4,93\pm 0,02$	$4,92\pm 0,02$	$5,02\pm 0,01$	$5,02\pm 0,02$	$5,12\pm 0,03$	$5,19\pm 0,02$
pK_{a2}	$9,84\pm 0,01$	$9,76\pm 0,01$	$9,72\pm 0,01$	$9,76\pm 0,01$	$9,66\pm 0,01$	$9,69\pm 0,02$

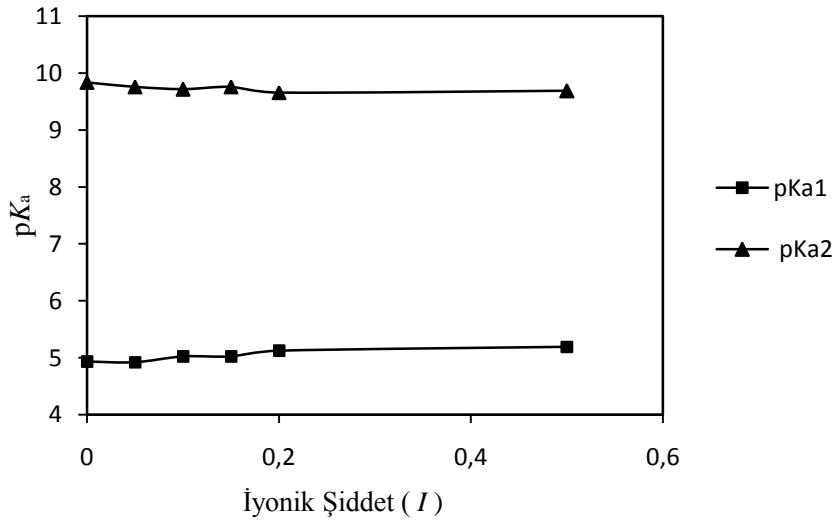
Çizelge 4.3. PAR'nin farklı iyonik şiddetindeki (NaCl mol.dm^{-3}) asitlik sabitleri (25°C , $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ HCl, %10 v/v etanol)

Asitlik Sabitleri	$I: 0$	$I: 0,05$	$I: 0,1^*$	$I: 0,15$	$I: 0,2$	$I: 0,5$
pK_{a1}	-	-	$2,40\pm 0,07$	$2,28\pm 0,09$	$2,44\pm 0,08$	-
pK_{a2}	$2,32\pm 0,08$	$2,90\pm 0,06$	$3,34\pm 0,05$	$3,30\pm 0,05$	$3,36\pm 0,07$	$3,13\pm 0,07$
pK_{a3}	$5,57\pm 0,05$	$5,46\pm 0,04$	$5,57\pm 0,03$	$5,48\pm 0,03$	$5,44\pm 0,04$	$5,42\pm 0,04$
pK_{a4}	$11,20\pm 0,04$	$11,02\pm 0,03$	$10,84 \pm 0,03$	$11,06 \pm 0,03$	$11,02 \pm 0,04$	$10,84 \pm 0,04$

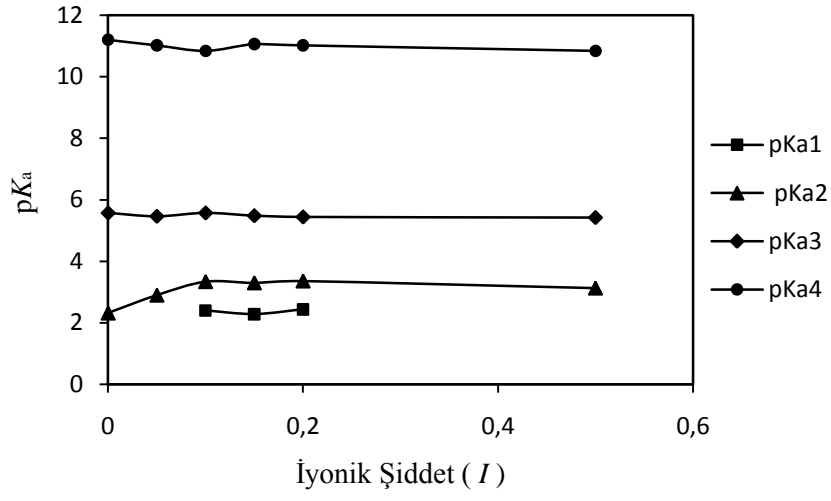
Çizelge 4.4. TAR'ın farklı iyonik şiddetindeki (NaCl mol.dm^{-3}) asitlik sabitleri (25°C , $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$, %10 v/v etanol)

Asitlik	$I: 0$	$I: 0,05$	$I: 0,1^*$	$I: 0,15$	$I: 0,2$	$I: 0,5$
pK_{a1}	-	$2,77 \pm 0,05$	$3,04 \pm 0,03$	$3,05 \pm 0,03$	$3,12 \pm 0,03$	$3,03 \pm 0,09$
pK_{a2}	$6,27 \pm 0,02$	$6,18 \pm 0,04$	$6,22 \pm 0,03$	$6,31 \pm 0,01$	$6,16 \pm 0,03$	$6,26 \pm 0,08$
pK_{a3}	$10,15 \pm 0,02$	$9,86 \pm 0,02$	$9,67 \pm 0,02$	$9,67 \pm 0,01$	$9,69 \pm 0,02$	$9,72 \pm 0,08$

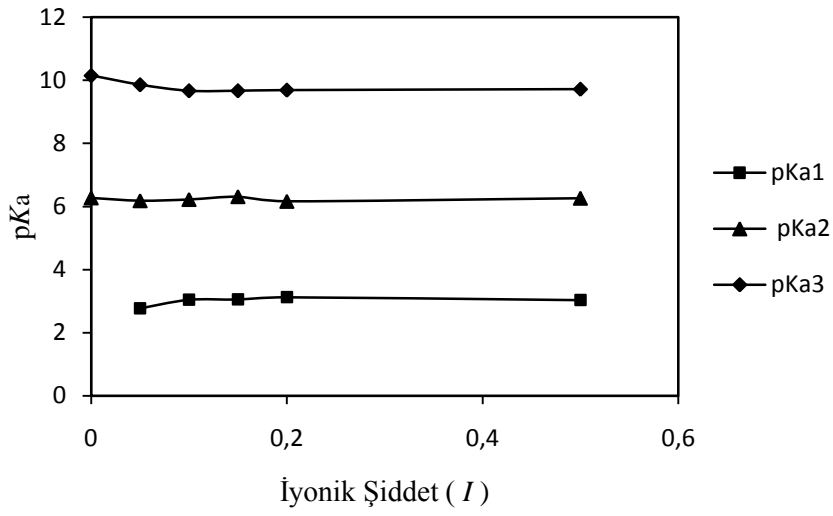
Çizelge 4.2'ye göre, iyonik şiddetin artmasıyla pK_{a1} değerinin de genel olarak arttığı görülmektedir. Bu duruma karşı pK_{a2} değerinde ise düzensiz azalma tespit edilmiştir. Bu duruma iyon-iyon etkileşimleri sebep olabilir. Çizelge 4.3'de pK_{a1} değeri çok asidik bölgede olduğundan bazı durumlarda tayin edilememiştir. Diğer pK_a değerlerinde ise iyonların hareketliliğinden kaynaklanan bir miktar düzensiz değişim tespit edildi. Çizelge 4.4'de ise, iyonik güç olmadığı deney şartlarında pK_a değeri 2'nin altına düşmesinden dolayı cam elektrot ile tayin edilememiştir. pK_{a3} ve pK_{a4} değerlerinde iyonik şiddetin değişmesiyle düzensiz değişimler gözlenmiştir.



Şekil 4.8. 8HQ'nin iyonlaşma sabitlerinin iyonik şiddet değişimi



Şekil 4.9. PAR'ın iyonlaşma sabitlerinin iyonik şiddet değişimi



Şekil 4.10. TAR'ın iyonlaşma sabitlerinin iyonik şiddet değişimi

4.1.2. Asitlik sabitleri üzerine çözücü etkisi

Çözücü etkisi ortamın dielektrik sabitini etkileyen bir durumdur. Düşük dielektrik sabitine sahip organik çözücülerdeki iyonlar arası etkileşimler sulu ortama göre daha fazladır. Bu durum liganda ait iyonlaşma sabitlerinde bir takım değişmelere neden olur (Reichardt,1990; Gharib, 2005). Dielektrik sabiti sudan daha düşük olan etil alkol çözücüsünden farklı oranlarda alındı ve iyonlaşma sabiti değerlerinin değişimi incelendi. Yapılan deneyler sonucunda Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'deki değerler elde edildi.

Çizelge 4.5. 8HQ'nin farklı çözücü oranlarındaki asitlik sabitleri (25°C ,0,1 mol.dm⁻³ HCl, 0,1 mol.dm⁻³ NaCl)

Asitlik Sabitleri	%5	%10	%15
pK _{a1}	4,91±0,02	4,97±0,01	5,21±0,01
pK _{a2}	9,78±0,01	9,86±0,01	9,88±0,01

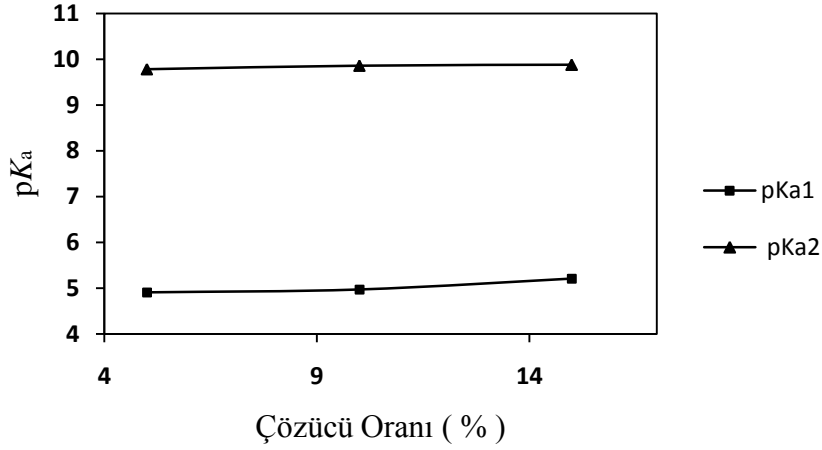
Çizelge 4.6. PAR'nin farklı çözücü oranlarındaki asitlik sabitleri (25°C , 0,1 mol.dm⁻³ HCl, 0,1 mol.dm⁻³ NaCl)

Asitlik Sabitleri	%5	%10	%15
pK _{a1}	-	2,40±0,07	2,31±0,14
pK _{a2}	3,13±0,06	3,34±0,05	3,18±0,10
pK _{a3}	5,43±0,05	5,57±0,03	5,49±0,08
pK _{a4}	11,11±0,05	10,84 ±0,03	11,47 ±0,08

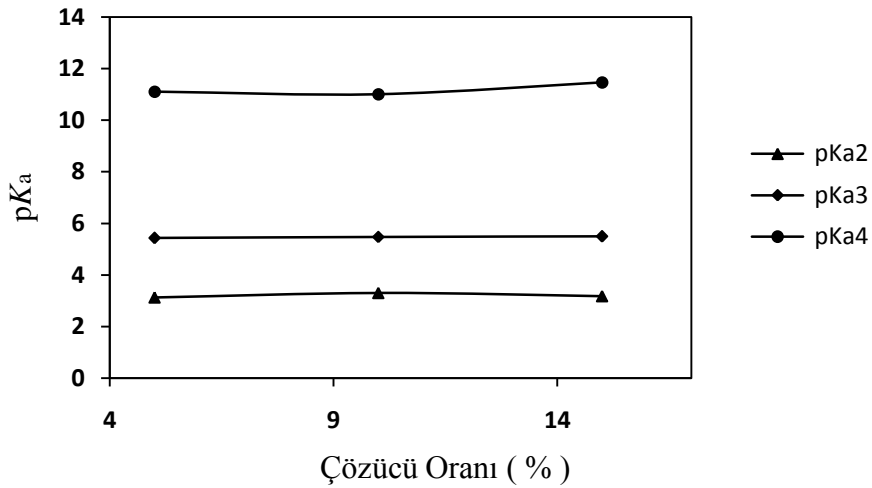
Çizelge 4.7. TAR'nin farklı çözücü oranlarındaki asitlik sabitleri (25°C , 0,1 mol.dm⁻³ HCl, 0,1 mol.dm⁻³ NaCl)

Asitlik Sabitleri	%5	%10	%15
pK _{a1}	3,33±0,03	3,55±0,06	3,83±0,07
pK _{a2}	6,27±0,02	6,33±0,04	6,41±0,05
pK _{a3}	9,38±0,01	9,65±0,04	9,74±0,04

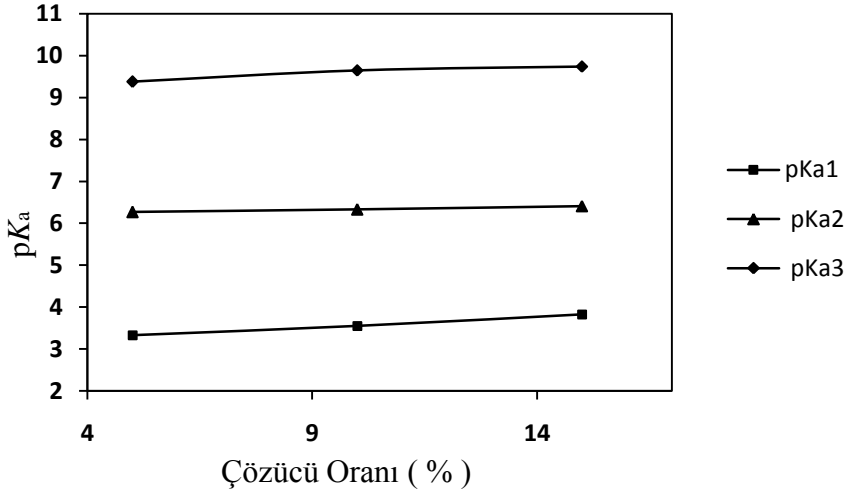
Çözücü yüzdesinin artması ile Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.7'deki pK_a değerleri beklenildiği gibi düzenli olarak artmıştır. Çizelge 4.6'de ise pK_a değerleri arasında bir artma ve azalma söz konusudur. Bu durum N-H ve H-O bağlarının polaritesinin artması veya azalması ile açıklanabilir.



Şekil 4.11. 8HQ'in farklı etil alkol oranına iyonlaşma sabitlerinin değişimi



Şekil 4.12. PAR'ın farklı etil alkol oranına iyonlaşma sabitlerinin değişimi ($pK_{a1}(2.31)$ tek değer olarak tayin edildiğinden grafikte yer verilmemiştir)



Şekil 4.13. TAR'ın farklı etil alkol oranına iyonlaşma sabitlerinin değişimi

4.1.3. Asitlik sabitleri üzerine sıcaklık etkisi

Sıcaklık pK_a değerlerini etkileyen bir parametredir. Ligandların iyonize olma durumları ortam sıcaklığıyla alakalı olduğundan, çalışmada ligandların sıcaklık değişimi ile ilgili asitlik sabiti değerleri değişiminin incelenmesi için titrasyonlar yapıldı. Kullanılan cam elektrot sistemi her sıcaklıkta ayrı olmak üzere KHP çözeltisi ile kalibre edildi. Çizelge 4.8, Çizelge 4.9, Çizelge 4.10'daki sonuçlar elde edildi.

Çizelge 4.8. 8HQ'ın farklı sıcaklıklardaki asitlik sabitleri (%5 v/v etanol, 0,1 mol.dm⁻³ HCl, 0,1 mol.dm⁻³NaCl)

Asitlik Sabitleri	20°C	25°C	30°C	37°C
pK_{a1}	4,89±0,03	4,82±0,03	4,82±0,02	4,91±0,02
pK_{a2}	9,73±0,02	9,78±0,01	9,71±0,01	9,74±0,01

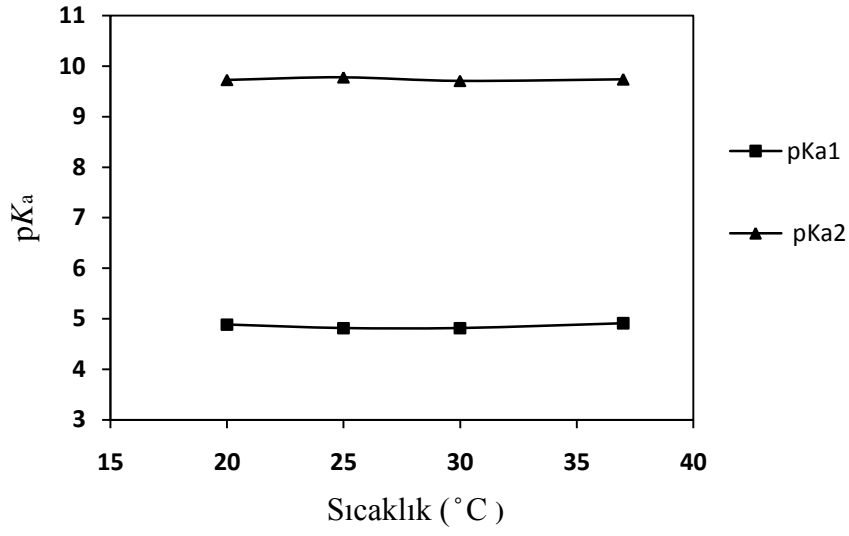
Çizelge 4.9. PAR'ın farklı sıcaklıklardaki asitlik sabitleri (% 10 v/v etanol, 0,1 mol.dm⁻³ HCl, 0,1 mol.dm⁻³ NaCl)

Asitlik Sabitleri	20°C	25°C	30°C	37°C
pK _{a1}	2,59±0,06	2,40±0,07	-	-
pK _{a2}	3,25±0,05	3,34±0,05	2,86±0,06	2,72±0,06
pK _{a3}	5,55±0,02	5,57±0,03	5,39±0,04	5,45±0,04
pK _{a4}	10,85±0,02	10,84±0,03	10,92±0,03	10,94±0,04

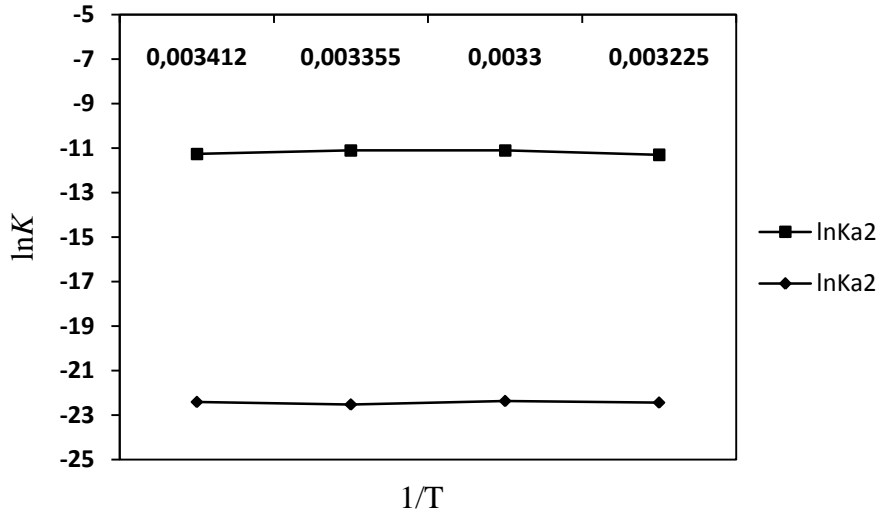
Çizelge 4.10. TAR'ın farklı sıcaklıklardaki asitlik sabitleri (% 10 v/v etanol, 0,1 mol.dm⁻³ HCl, 0,1 mol.dm⁻³ NaCl)

Asitlik Sabitleri	20°C	25°C	30°C	37°C
pK _{a1}	3,40 ±0,13	3,04±0,02	2,18±0,10	-
pK _{a2}	6,30±0,13	6,22±0,03	6,03±0,03	6,00±0,05
pK _{a3}	9,99±0,12	9,67±0,03	9,72±0,02	9,85±0,03

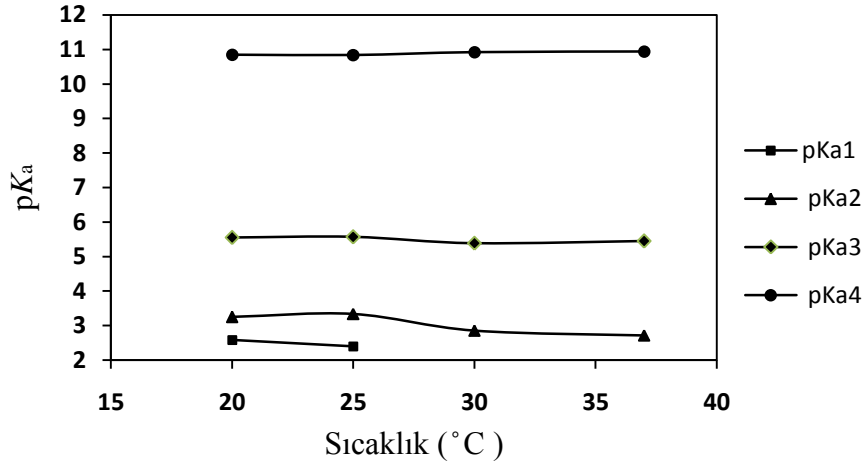
Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'a göre elde edilen pK_a değerlerinde düzensiz değişim göze çarpmaktadır. Sıcaklık aralıkları birbirine yakın olduğu için belirgin değişimler gözlenmemiş olabilir. Sıcaklık farkı daha geniş tutulması durumunda pK_a değişimlerinin daha belirgin olması düşünülmektedir. Crea ve ark. (2008)'nin yaptığı glutatyonun yükseltgenmesi üzerine yaptığı çalışmada sıcaklık artışı ile asitlik sabitinin düzenli olarak azaldığı ortaya konulmuştur. Bu açıdan, Çizelge 4.10'daki sonuçlarda sıcaklığın artmasıyla pK_{a1} ve pK_{a2} değerlerinde düzenli bir azalma gözlenirken, pK_{a3} değerinde ise uyumlu bir değişim gözlenmemiştir.



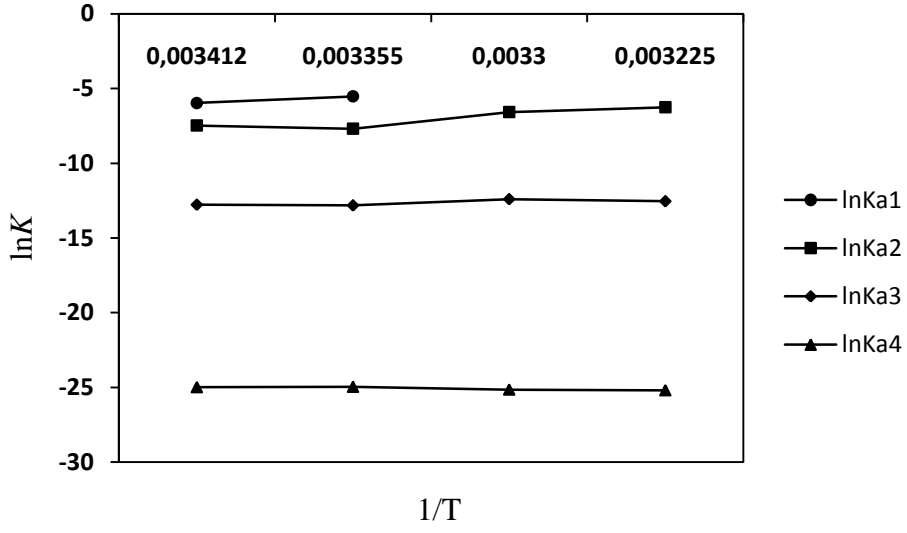
Şekil 4.14. 8HQ'in farklı sıcaklıklardaki iyonlaşma sabitlerinin değişimi



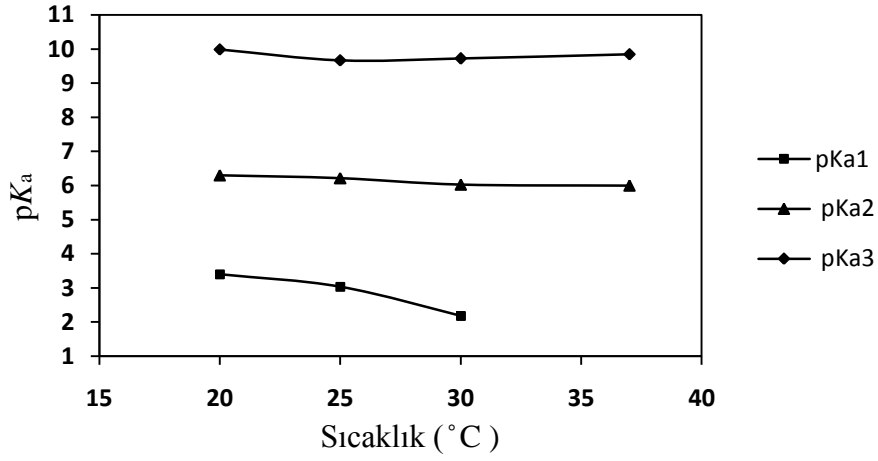
Şekil 4.15. 8HQ'in lnK'ya karşı 1/T grafiği



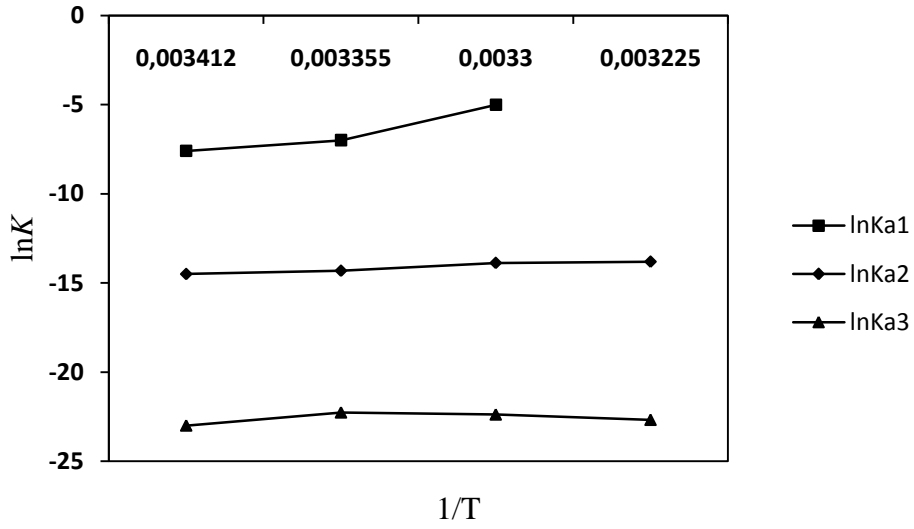
Şekil 4.16. PAR'ın farklı sıcaklıklardaki iyonlaşma sabitlerinin değişimi



Şekil 4.17. PAR'ın lnK'ya karşı 1/T grafiği



Şekil 4.18. TAR'ın farklı sıcaklıklardaki iyonlaşma sabitlerinin değişimi



Şekil 4.19. TAR'ın lnK'ya karşı 1/T grafiği

Ligandların farklı sıcaklıklardaki asitlik sabitlerindeki değişimden yola çıkarak hesaplanan termodinamik parametreleri sırasıyla aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.11. 8HQ'in hesaplanan termodinamik parametreleri
($I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$)

		Gibbs Serbest Enerji Değişimi	Entalpi Değişimi	Entropi Değişimi
İyonlaşma Sabitleri		kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T/K	pK_{a1} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	4,89	27,43		-84,77
298	4,82	27,50	2,59	-83,59
303	4,82	27,96		-83,72
310	4,91	29,14		-85,64
T/K	pK_{a2} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	9,73	54,58		-196,79
298	9,78	55,80	-1,08	-190,87
303	9,71	56,33		-189,47
310	9,74	57,81		-189,96

İyonlaşma reaksiyonlarındaki pK_a değeri reaksiyonun standart Gibbs enerji değişimi ile doğrudan orantılıdır. Bundan dolayı Le Chatelier prensibine göre sıcaklık değişiminde pK_a değerlerindeki azalma endotermik bir reaksiyon olarak tanımlanır iken, bunun tersi ise ekzotermik bir reaksiyon olarak tanımlanır. Ayrıca sıcaklığın yanında ligandın yapısına göre indüktif etkilere, mezomerik etkilere ve hidrojen bağlarına da bağlıdır. (Atabey, 2012). Pozitif ΔH değerleri endotermik reaksiyonları, negatif ΔH değerleri ise ekzotermik reaksiyonları gösterir. ΔG değerlerinin pozitif ve büyük olması, iyonlaşma reaksiyonlarının istemli olmadığını gösterir (El-Gogary ve ark., 2002). Çizelge 4.11'de 8HQ'in pK_a değerleri sıcaklık artışı karşısında düzensiz değişim göstermiştir. Fakat hesaplanan ΔH değerlerinin pK_{a1} 'de endotermik; pK_{a2} 'de ise ekzotermik olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.12. PAR'ın hesaplanan termodinamik parametreleri
($I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$)

		Gibbs Serbest Enerji Değişimi	Entalpi Değişimi	Entropi Değişimi
İyonlaşma Sabitleri		kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T/K	pK_{a1} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	2,59	14,53		-267,09
298	2,40	13,69	-63,73	-259,79
303	-	-		-
310	-	-		-
T/K	pK_{a2} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	3,25	18,23		-280,58
298	3,34	19,05	-63,98	-278,62
303	2,86	16,59		-265,90
310	2,72	16,14		-258,45
T/K	pK_{a3} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	5,55	31,13		-154,53
298	5,57	31,78	-14,15	-154,12
303	5,39	31,27		-149,90
310	5,45	32,34		-149,96
T/K	pK_{a4} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	10,85	60,86		-170,95
298	10,84	61,85	10,77	-171,40
303	10,92	63,35		-173,53
310	10,94	64,93		-174,70

Çizelge 4.12'ye göre PAR'ın pK_{a1} değeri düzenli azalma eğilimindedir ve ΔH değeri beklenildiği gibi ekzotermiktir. pK_{a2} ve pK_{a3} değerlerinde bir düzensizlik göze çarpmasına rağmen ΔH değerleri ekzotermik olarak tespit edilmiştir. pK_{a4} değerinde ise sıcaklık artışı ile genel anlamda bir artma olduğu söylenebilir. Bu durumda hesaplanan ΔH değerinin endotermik olması bu sonucu desteklemektedir.

Çizelge 4.13. TAR'ın hesaplanan termodinamik parametreleri
($I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$)

		Gibbs Serbest Enerji Değişimi	Entalpi Değişimi	Entropi Değişimi
İyonlaşma Sabitleri		kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T/K	pK_{a1} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	3.30	18,51		-714,40
298	3.04	17,34	-190,81	-698,48
303	2.18	12,64		-671,45
310	-	-		-
T/K	pK_{a2} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	6,30	35,34		-233,82
298	6,22	35,49	-33,17	-230,40
303	6,03	34,98		-224,91
310	6,00	35,61		-221,87
T/K	pK_{a3} değerleri	ΔG	ΔH	ΔS
293	9.99	56,04		-224,33
298	9.67	55,17	-9,69	-217,65
303	9.72	56,39		-218,08
310	9.85	58,46		-219,83

Çizelge 4.13'e göre ise TAR'ın pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri sıcaklık artışı karşısında azalma eğilimi gösterirken, pK_{a3} değerinde düzensiz bir değişim görülmüştür. Bu durumda pK_{a1} ve pK_{a2} sabitlerinin yanında pK_{a3} sabitinin de ait olduğu iyonlaşma reaksiyonu ekzotermik olarak tespit edilmiştir.

4.2. Ligandların Asit/Metal Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Ligandların kompleks yapmaya elverişli merkezi grupları bulundurmasından dolayı bazı metallerle oluşum sabitleri araştırılmıştır. Ligandların metallerle yapmış olduğu komplekslere ait kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında kullanılacak deneylerde, asitlik sabitlerinin tayin edildiği aynı şartlar korunmuştur. Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} metal iyonlarını içeren çözeltiler ile potansiyometrik titrasyonları yapıldı. Titrasyon eğrilerinden yola çıkarak metal kompleks formları tayin edildi ve bu türlerin dağılım eğrileri HYPERQUAD bilgisayar programı ile oluşturulmuştur. Bu ligandlar spektroskopide yaygın bir şekilde şelatlaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Sugawara ve ark., 1974; Chakrapani ve ark., 1998; Soylak ve Yılmaz, 2010). Elde edilen dağılım eğrilerinden yola çıkarak ana komplekslerin pH değerleri, metallerin geri kazanım pH aralığı olarak kabul edilerek, eser element analizlerinde farklı bir bakış açısı kazandırması düşünülmektedir.

4.2.1. 8-hidroksikinolin'in metal kompleksleri

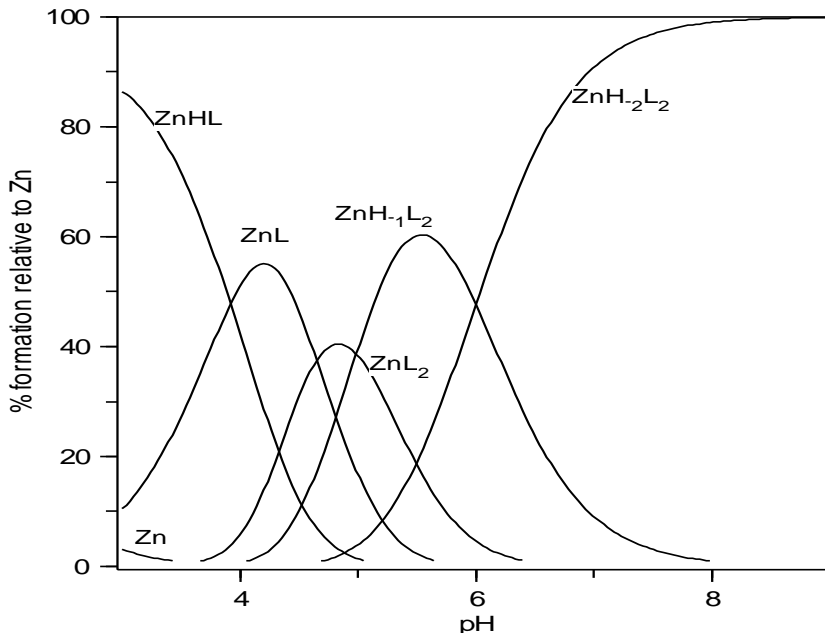
Kompleks türleri M^+ : 8HQ ve M^{2+} : 8HQ şeklinde elde edilen türlerin kararlılık sabitleri HYPERQUAD'daki istatistiksel değerleri (σ) ile birlikte Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. 8HQ'nin 1:1 ve 1:2 oranlarında bazı metallerle oluşturduğu kararlılık sabitleri (298 K, I: 0,1 mol dm^{-3} NaCl, 0,1 mol. dm^{-3} HCl, %5 etanol(v/v))

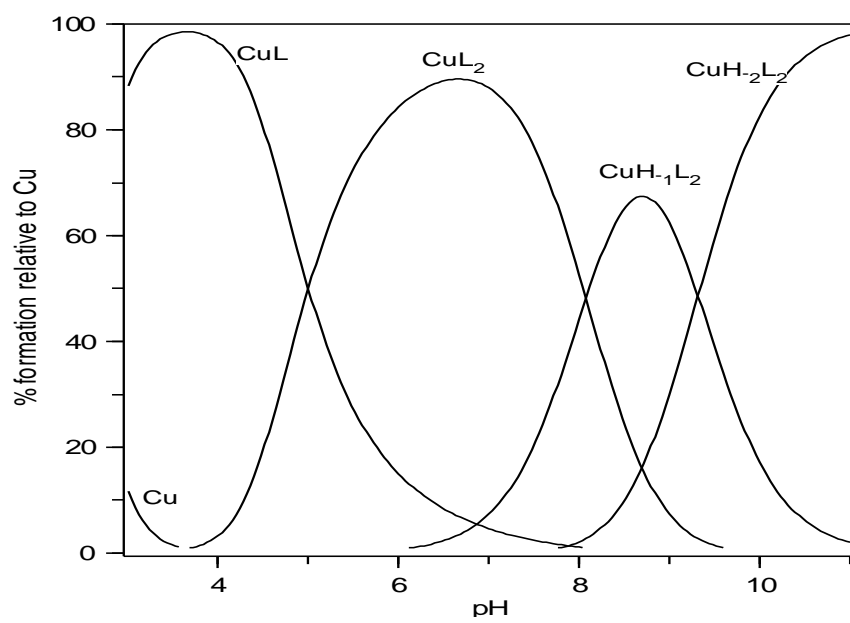
Türler	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Hg^{2+}
	$\log_{10}\beta$					
ML	11,57±0,04	11,88±0,06	10,01±0,06	12,63±0,06	9,89±0,07	9,20±0,05
MHL	15,48±0,05	-	-	-	14,69±0,07	14,20±0,04
ML ₂	19,71±0,07	19,51±0,06	19,11±0,07	21,92±0,09	18,03±0,09	15,96±0,07
MH ₁ L ₂	14,73±0,04	11,44±0,03	14,11±0,07	16,12±0,08	10,16±0,11	7,81±0,07
MH ₂ L ₂	8,73±0,04	2,12±0,03	8,54±0,06	11,06±0,08	-	-1,79±0,09
MH ₃ L ₂	-	-	2,07±0,07	4,92±0,08	-	-
σ	4,10	5,94	7,68	4,69	5,89	3,55

Kompleks oluşumları için verilen çizelgelerde, H: hidrojen, M: Metal iyonu, L: ligand, $\sigma < 12$ ve -1, -2 ve -3 değerleri ortamdaki OH gruplarını ifade etmektedir.

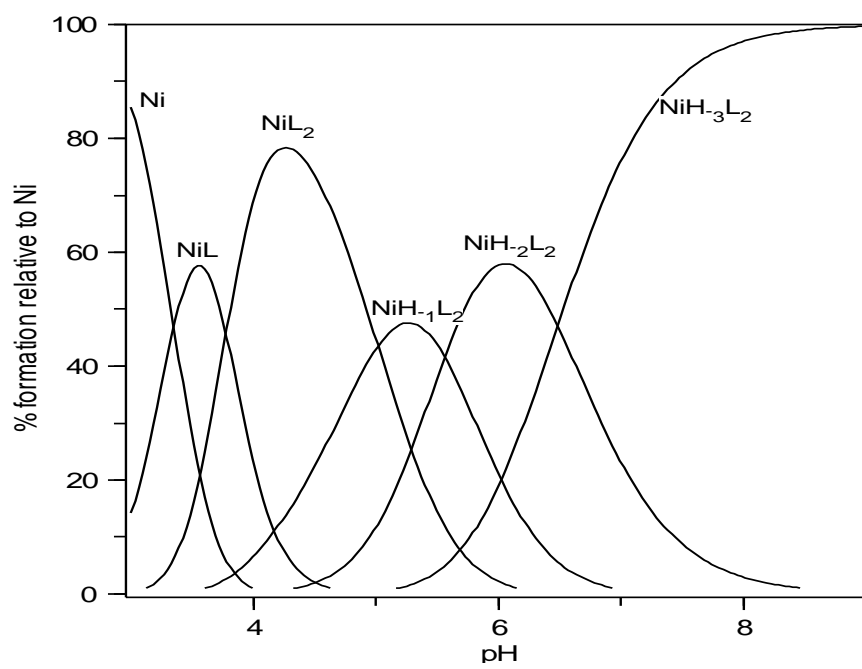
Çizelge 4.14'e göre; ML, MHL, ML_2 , $MH(OH)L_2$, $MH(OH)_2L_2$ ve $MH(OH)_3L_2$ kompleks türleri elde edilmiştir. ML komplekslerinde kararlılık sabitleri sıralaması $Co > Cu > Zn > Ni > Pb > Hg$ şeklinde iken, ML_2 için ise bu sıralama $Co > Zn > Cu > Ni > Pb > Hg$ olarak saptanmıştır. Komplekslere ait dağılım eğrileri Şekil 4.20'de gösterilmektedir.



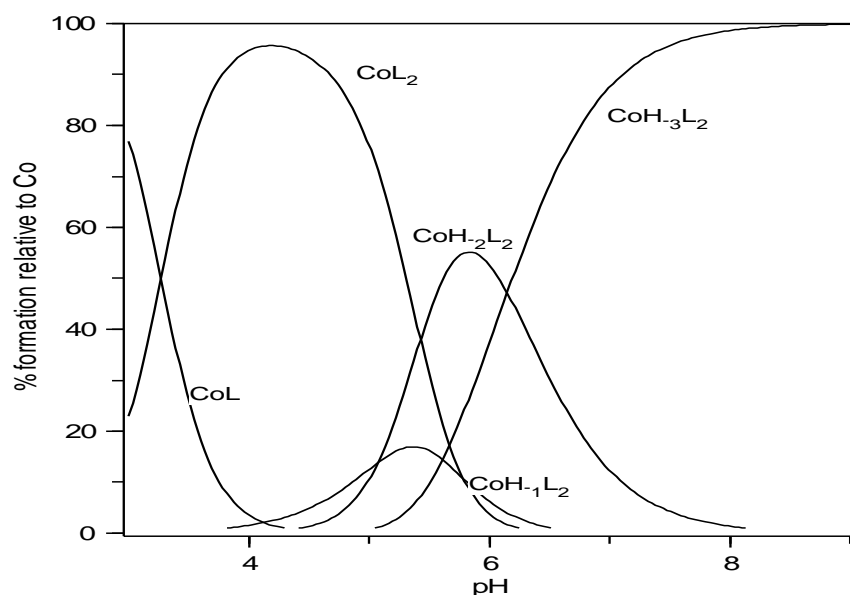
(a)



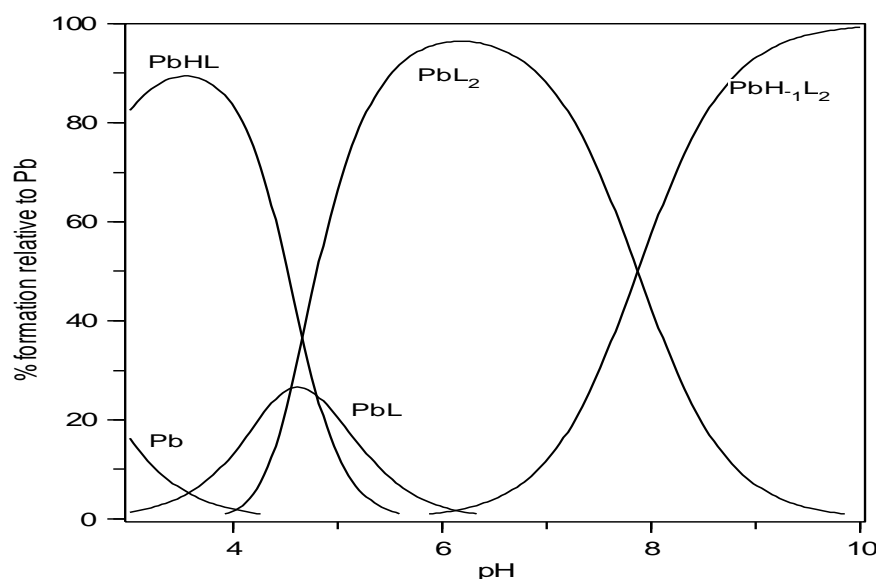
(b)



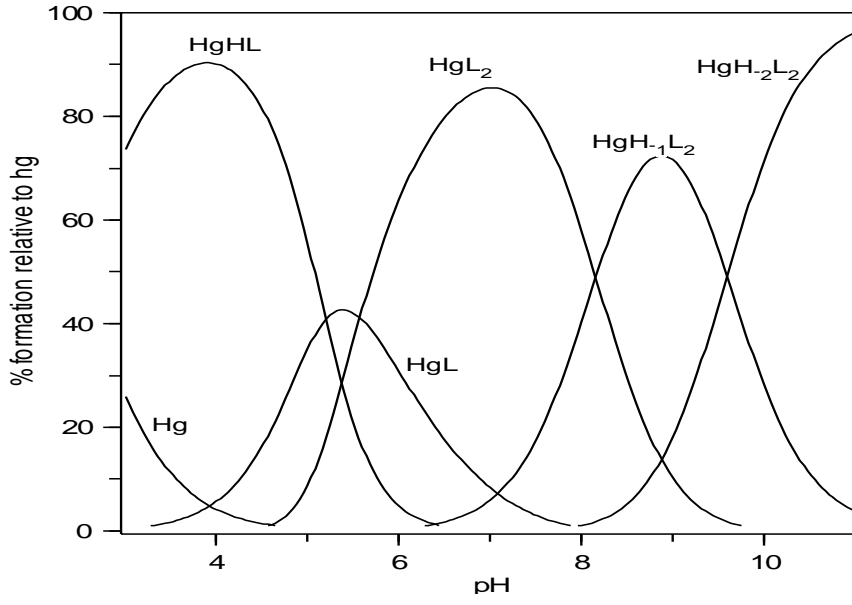
(c)



(d)



(e)

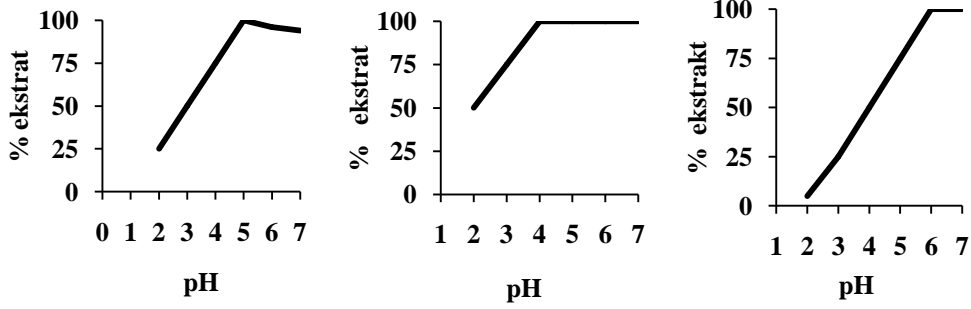


(f)

Şekil 4.20. Türlerin dağılım eğrileri 8HQ-Zn²⁺(a) 8HQ- Cu²⁺(b) 8HQ- Ni²⁺(c) 8HQ- Co²⁺(d) 8HQ- Pb²⁺ (e) 8HQ - Hg²⁺(f) (298 K, I:0,1 mol dm⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm⁻³ HCl)

Şekil 4.20'ye göre; 1:1 kompleks türleri CuL, NiL, CoL, ZnHL, PbHL, HgHL pH 3'ün aşağısında oluşmaya başlamışlardır. Bu türlerin maksimum oluşum pH'sı 3 ve 4 civarındadır. pH 3'de oluşmaya başlayan PbL, pH 6'ya ve HgL'nin ise 8'e kadar azaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeni geniş bir pH aralığında oluşan PbL₂ ve HgL₂ komplekslerinin meydana gelmesidir. Diğer türler içinde ZnL₂, CuL₂, NiL₂, CoL₂ kompleksleri tespit edilmiştir. Oluşum yüzdeleri %80'den fazla olan ML₂ kompleksleri genelde ana kompleks türlerini içerir. ZnL₂'nin oluşum yüzdesi diğer ML₂ türlerine göre düşüktür. Genel anlamda hidroliz olan türlerin, pH'nın artmasıyla yüzdelerinin arttığı saptanmıştır. Bu durum metalin koordinasyonu OH iyonu ile tamamlamasından kaynaklanır. Pb metali hidrolizin en az meydana geldiği metaldir.

Spektroskopide metallerin geri kazanımı ile yapılan bazı çalışmalar ile bu sonuçlar ilişkilendirilebilir.



Kobalt ekstraksiyonu (248µg)

Bakır ekstraksiyonu (391µg)

Nikel ekstraksiyonu (248µg)

Şekil 4.21. 8HQ'in pH'a bağlı olarak Co, Cu ve Ni ile geri kazanım değerleri (Sugawara ve ark., 1974)

Şekil 4.21'de, 8HQ'in şelatlaşması ile yapılan çalışmada Co için pH 5 ve Cu için pH 4'den sonra ve Ni için ise pH 6'dan sonra geri kazanım değerleri olduğunu rapor edilmiştir. Elde edilen dağılım eğrilerine bakıldığında, Co için CoL_2 kompleksi, Cu için CuL ve CuL_2 kompleksleri, Ni için ise hidroliz kompleksleri ile çalışıldığı düşünülebilir. Co ve Cu için tespit edilen değerler ana kompleks değerleridir.

Çizelge 4.15. 8HQ’ın kompleks çalışmalarıyla ilgili literatür çalışmaları (298 K)

Literatür Çalışmaları	Yöntem	Ortam Şartları	Kararlılık Sabitleri				
			Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺
Steger ve Corsini, 1973	Cam Elektrot	% 60 dioksan /su	K ₁ =11,08 β ₂ =21,76	K ₁ =9,96 β ₂ =18,98	-	-	K ₁ =10,82 β ₂ =18,41
Yoneda ve Azumi,1984	Cam Elektrot	% 50 dioksan /su	K ₁ =10,63 β ₂ =19,68	-	-	K ₁ =9,68 β ₂ =18,53	-
Matrosovich ve ark., 1986	Cam Elektrot	0,1M KCl	K ₁ =9,49 β ₂ =18,59	K ₁ =9,20 β ₂ =17,08	K ₁ =12,50 β ₂ =24,65	K ₁ =9,15 β ₂ =17,23	-
Nagar,1990	Cam Elektrot	0,1 M KNO ₃	K ₁ =11,67 β ₂ =25,05	K ₁ =11,34 β ₂ =22,44	K ₁ =11,86 β ₂ =23,54	K ₁ =11,52 β ₂ =22,82	-
Bu Çalışma	Cam Elektrot	% 5 etanol/ su 0,1 M NaCl 0,1 M HCl	K ₁ =10,01 β ₂ =19,11	K ₁ =11,57 β ₂ =19,71	K ₁ =11,88 β ₂ =19,51	K ₁ =12,63 β ₂ =21,92	K ₁ =9,89 β ₂ =18,03

Çizelge 4.15’de, elde edilen komplekslerin kararlılık sabitlerinin genel olarak uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Kararlılık sabitlerinin önerilen literatür değerleri arasındaki bazı farklılıklar ise, ortamın iyonik şiddeti ve çözücü farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2.2. 4-(2-piridilazo)-resorsinol'un metal kompleksleri

Kullanılan metal iyonları ile elde edilen M^+ : PAR ve M^{2+} : PAR sistemleri için türlere ait kararlılık sabitleri Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. PAR'ın 1:2 oranında bazı metallerle oluşturduğu kararlılık sabitleri (298 K, I: 0,1 mol dm^{-3} NaCl, 0,1 mol. dm^{-3} HCl, % 10 etanol(v/v))

Türler	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺
$\log_{10}\beta$					
ML ₂	21,11±0,07	15,96±0,11	18,24±0,13	17,18±0,10	16,42±0,06
MHL ₂	28,79±0,07	24,51±0,10	26,77±0,09	26,50±0,11	26,06±0,05
MH ₂ L ₂	33,14±0,04	31,90±0,10	33,58±0,06	32,52±0,09	32,83±0,04
MH ₃ L ₂	-	36,11±0,12	37,25±0,10	36,58±0,17	36,86±0,05
MH ₁ L ₂	13,25±0,07	-	10,96±0,11	-	-
MH ₂ L ₂	2,75±0,16	-	2,44 ±0,11	-	-
σ	7,93	8,86	6,86	9,23	5,68

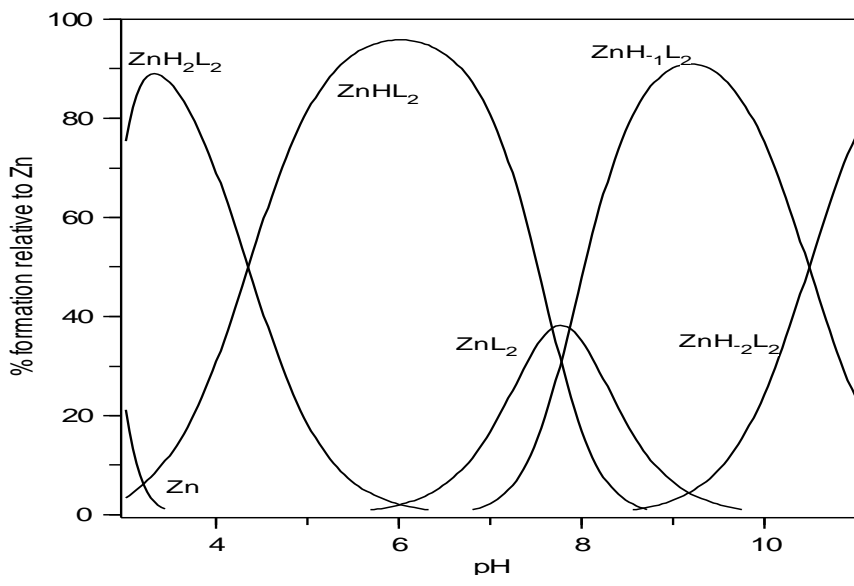
Çizelge 4.17. PAR'ın farklı oranlarda Hg²⁺ metali ile oluşturduğu kararlılık sabitleri (298 K, I: 0,1 mol dm^{-3} NaCl, 0,1 mol. dm^{-3} HCl , % 10 etanol(v/v))

Türler	Hg ²⁺
$\log_{10}\beta$	
ML	8,89±0,08
MHL	16,32±0,09
ML ₂	14,50±0,10
σ	8,61

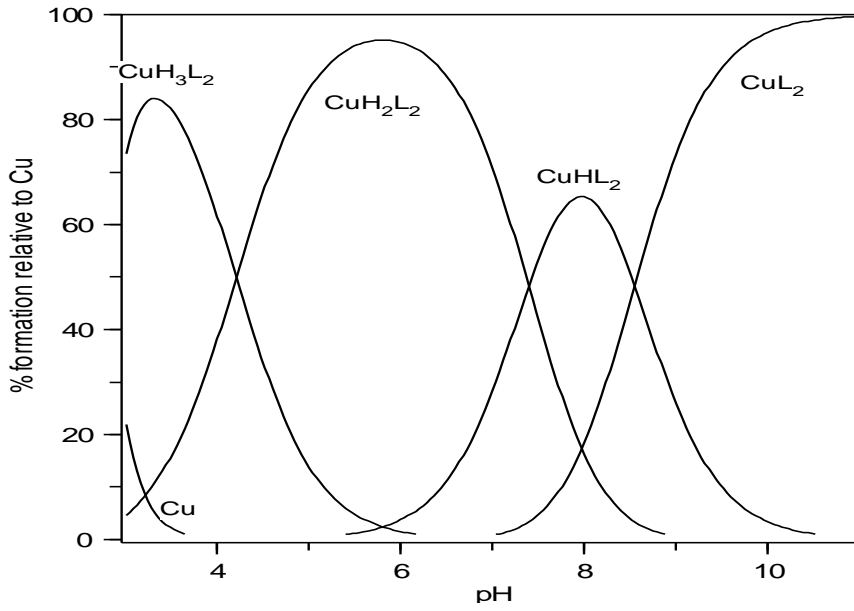
Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17'ye göre; ML, MHL, ML₂, MHL₂, MH₂L₂, MH₃L₂, MH(OH)L₂ ve MH(OH)₂L₂ kompleks türleri elde edilmiştir. Tüm metaller için tespit edilen ML₂ kompleksinin kararlılık sabitleri Zn>Ni>Co>Pb>Cu>Hg şeklinde değişmiştir.

Metallerin bağlanması koordinasyon sayıları ile alakalı bir durumdur. Koordinasyon sayısı, metallerin elektron sunabilen ligandlarla oluşturduğu kovalent bağların sayısıdır. Hg metalinin PAR ile genel anlamda 1:1 kompleksleri tercih edilmiştir. Çünkü PAR yapısındaki fonksiyonel gruplardan dolayı sterik etki yaratabilir. Hg için ML_2 kompleksi kabul edilebilir aralıkta olduğundan Çizelge 4.17’de verilmiştir. Sulu çözelti içinde tüm kompleks türleri bulunsa da, kararlılığı diğer formlarına göre daha yüksek olan türler kabul edilmiştir.

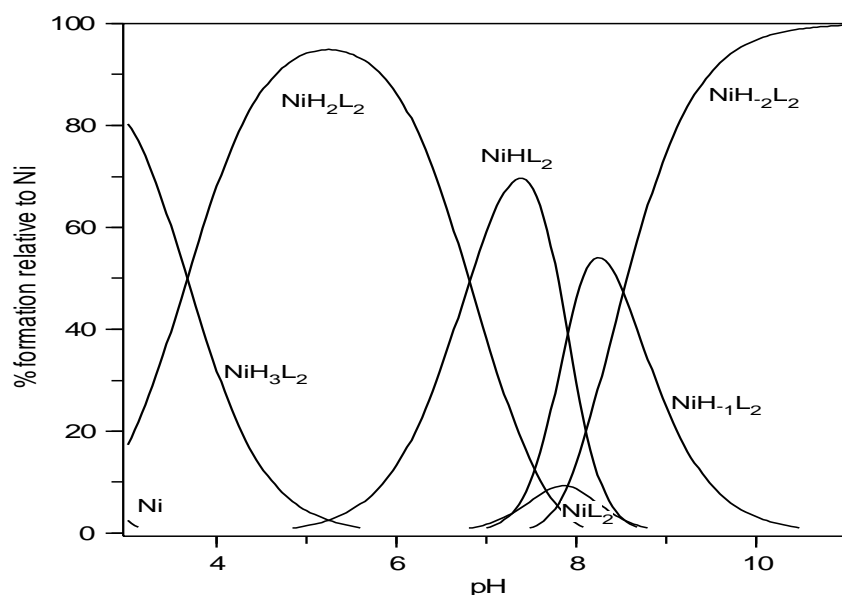
Karipcin ve Kabalcılar, (2007) tarafından spektroskopik olarak yapılan çalışmada Co, Cu, Ni, Zn metallerinin PAR ile 1:2 olarak şelat oluşturduğu ve IR spektrumlarında piridin halkasındaki azot, azo grubundaki azot ve resorsinol halkasındaki OH üzerinden metallere koordine olduğunu rapor etmişlerdir. Potansiyometrik olarak yapılan başka bir çalışmada ise PAR şelatlarının kararlılık sıralamasının $Ni > Co > Zn$ şeklinde olduğu ve azo grubu ile o-hidroksi grubu arasında hidrojen bağı oluşması nedeniyle, kompleks oluşumuna p-hidroksi grubu tarafından koordine olduğu belirtilmiştir (Corsini, ve ark.,1962). Komplekslere ait dağılım eğrileri Şekil 4.22’de gösterilmektedir.



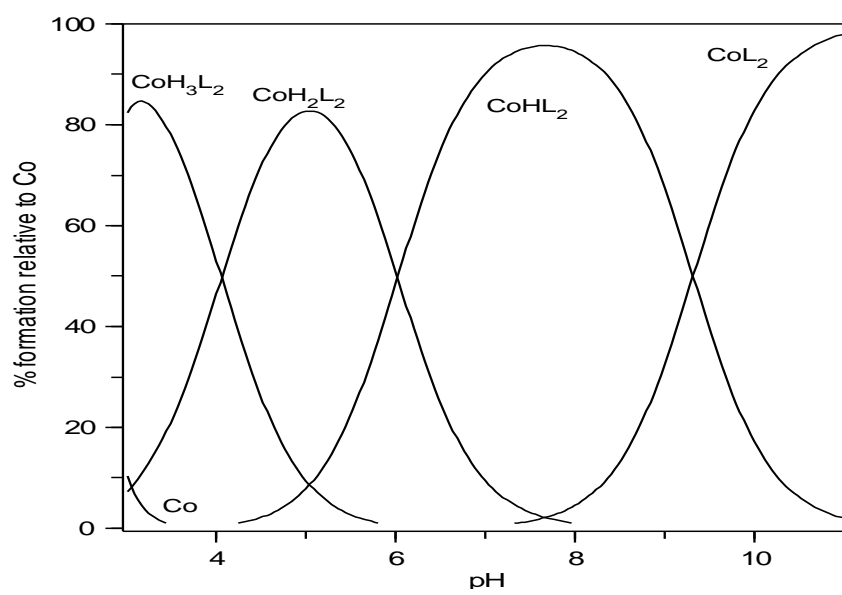
(a)



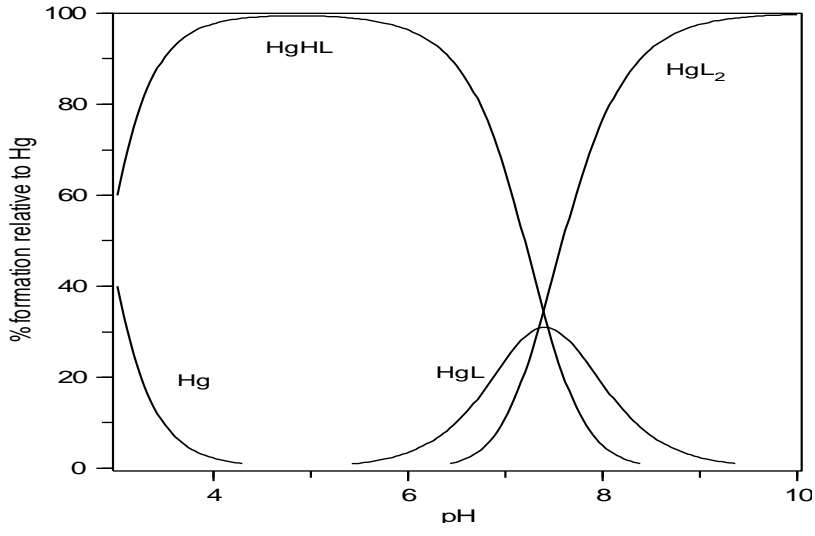
(b)



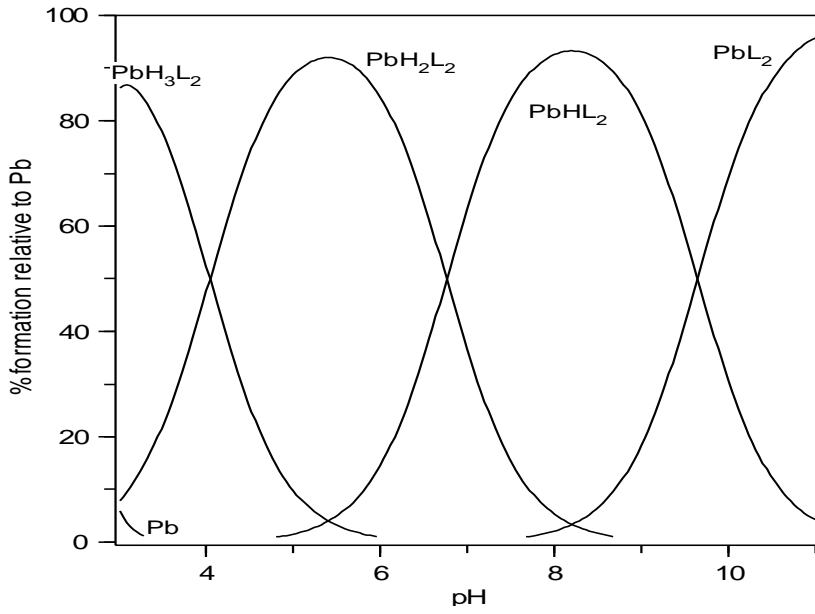
(c)



(d)



(e)

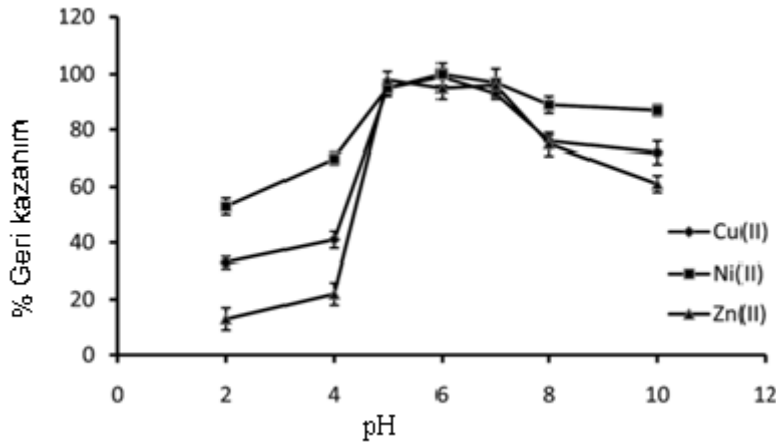


(f)

Şekil 4.22. Türlerin dağılım eğrileri PAR-Zn²⁺(a) PAR- Cu²⁺(b) PAR- Ni²⁺(c) PAR- Co²⁺(d) PAR - Pb²⁺(e) PAR- Hg²⁺(f) (298 K, I:0,1 mol dm⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm⁻³ HCl)

Şekil 4.22'deki dağılım eğrilerine göre, düşük pH'larda oluşmaya başlayan ZnH_2L_2 , CuH_3L_2 , NiH_3L_2 , CoH_3L_2 , PbH_3L_2 türlerinin yaklaşık pH 6'ya kadar, $HgHL$ 'nin ise pH 8,5'a kadar devam ettiği görülmektedir. Bu türlerin azalması ile pH 3-9 aralığında $ZnHL_2$, CuH_2L_2 , NiH_2L_2 , PbH_2L_2 türleri ve pH 3-8 aralığında ise CoH_2L_2 türü meydana gelmiştir. Oluşum yüzdeleri yüksek olduğundan bu türler ana kompleks olarak belirlenmiştir. Devamında ise pH 5.5-10 aralığında ZnL_2 , CuL_2 türleri, yaklaşık pH 7'den sonra CoL_2 , PbL_2 , HgL_2 , türleri oluşmaktadır. Elde edilen bu ML_2 kompleksleri arasında CuL_2 , CoL_2 , PbL_2 , HgL_2 'nin oluşum yüzdeleri %95'in üzerindeyken, NiL_2 'nin oluşum yüzdesi diğerlerine göre düşüktür. Bunun nedeni Ni metalinin diğerlerine göre daha fazla hidroliz olmasından kaynaklanmaktadır. Cu, Co, Pb ve Hg metallerinde hidroliz ürünlerinin olmadığı tespit edilmiştir. Zn ve Ni dağılımlarında pH 7'den sonra oluşmaya başlayan hidroliz türlerinden dolayı bazı türlerin oluşum yüzdesi düşüktür.

Spektroskopik olarak PAR'ın bazı metallerle yapılan zenginleştirme sonuçlarında;



Şekil 4.23. PAR'ın pH'a bağlı olarak Cu, Ni ve Zn ile geri kazanım değerleri (Sert ve ark.,2013)

Şekil 4.23'e göre; Cu, Ni, Zn metallerin geri kazanım değerleri pH 5-7 aralığında olduğunu saptanmıştır (Sert ve ark., 2013). Dağılım eğrilerinde 5-6 aralığına bakılacak olursa Cu'da CuH_2L_2 , Ni'de NiH_2L_2 ve Zn için ise $ZnHL_2$ kompleks formlarını kullandıkları, deneysel sonuçlar ile tespit edilmiştir.

Çizelge 4.18. PAR'ın kompleks çalışmalarıyla ilgili literatür çalışmaları (298 K)

Literatür Çalışmaları	Yöntem	Ortam Şartları	Kararlılık Sabitleri			
			Zn ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺
Geary ve ark., 1962	Cam Elektrot	% 50 dioksan/su	K ₁ =11,2 β ₂ =19,00	K ₁ =16,4 β ₂ =25,30	K ₁ =14,8 β ₂ =23,00	K ₁ =8,6 β ₂ =15,70
Tanaka ve ark., 1968	Spektroskopik	0,1 M NaClO ₄ veya LiClO ₄	K ₁ =11,9 β ₂ =22,20	-	-	-
Funahashi ve ark., 1971	Spektroskopik	0,1 M NaClO ₄ veya LiClO ₄	-	K ₁ =17,22 β ₂ =26,32	-	-
Bu Çalışma	Cam Elektrot	% 10 etanol/su 0,1 M NaCl 0,1 M HCl	β ₂ =21,11	β ₂ =15,96	β ₂ =17,18	β ₂ =16,42

Çizelge 4.18'e göre, % 50 dioksan/su karışımında yapılan Zn²⁺, Pb²⁺ kompleksleri (Geary ve ark., 1962) ve çözücü ortamı bilinmemesine karşı 0,1 M NaClO₄ veya LiClO₄ ortamında gerçekleştirilen Zn²⁺ kompleksi kararlılık sabiti (Tanaka ve ark., 1968) değerleri bu çalışmadaki Zn²⁺, Pb²⁺ kararlılık sabitleri ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

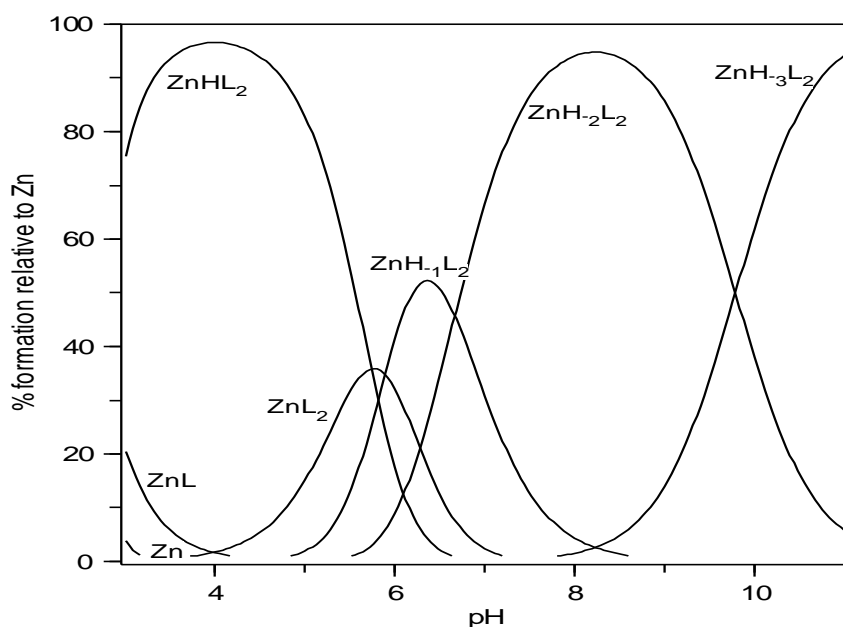
4.2.3. 4-(2-tiyazolilazo)-resorsinol'un metal kompleksleri

TAR'ın metallerle oluşturduğu M^+ : TAR ve M^{2+} : TAR sistemleri için hesaplanan kararlılık sabitleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.

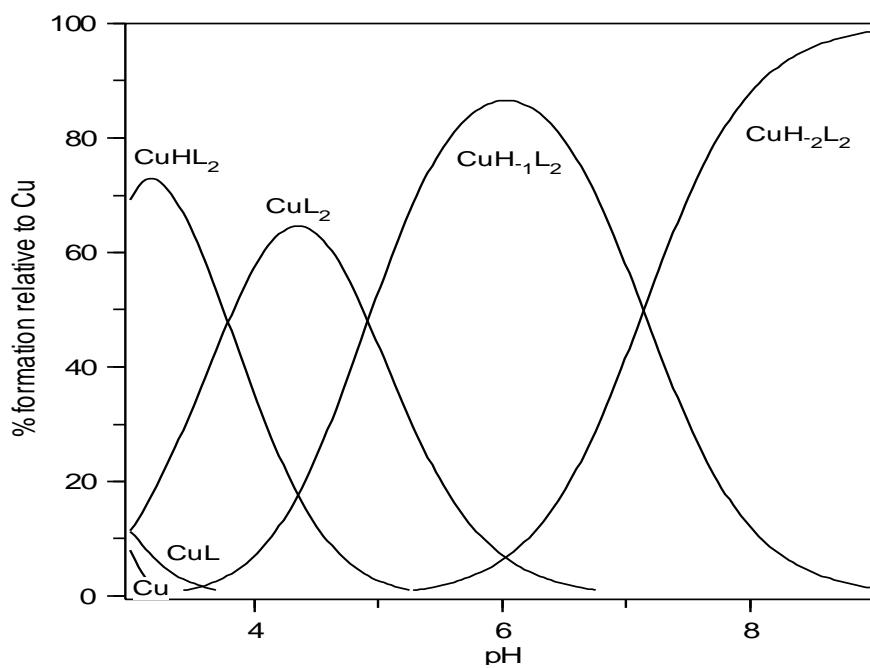
Çizelge 4.19. TAR'ın 1:1 ve 1:2 oranında bazı metallerle oluşturduğu kararlılık sabitleri (298 K, I : 0,1 mol dm^{-3} NaCl, 0,1 mol. dm^{-3} HCl, % 10 etanol(v/v))

Türler	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺
	$\log_{10}\beta$					
ML	13,27±0,08	12,70±0,07	16,82±0,04	12,38±0,05	12,83±0,08	12,59±0,05
ML ₂	23,66±0,10	25,26±0,08	24,43±0,05	22,84±0,05	21,92±0,11	19,56±0,11
MHL ₂	29,39±0,07	29,05±0,09	32,61±0,06	-	27,57±0,13	26,33±0,10
MH ₁ L ₂	1,77±0,09	20,35±0,13	17,58±0,06	17,49 ±0,09	11,84±0,13	11,29±0,11
MH ₂ L ₂	11,10±0,10	13,21±0,16	7,59 ±0,11	9,69 ±0,17	-	-
MH ₃ L ₂	1,31±0,13	-	-	2,90±0,10	-	-
σ	4,87	7,96	7,54	10,58	5,23	6,99

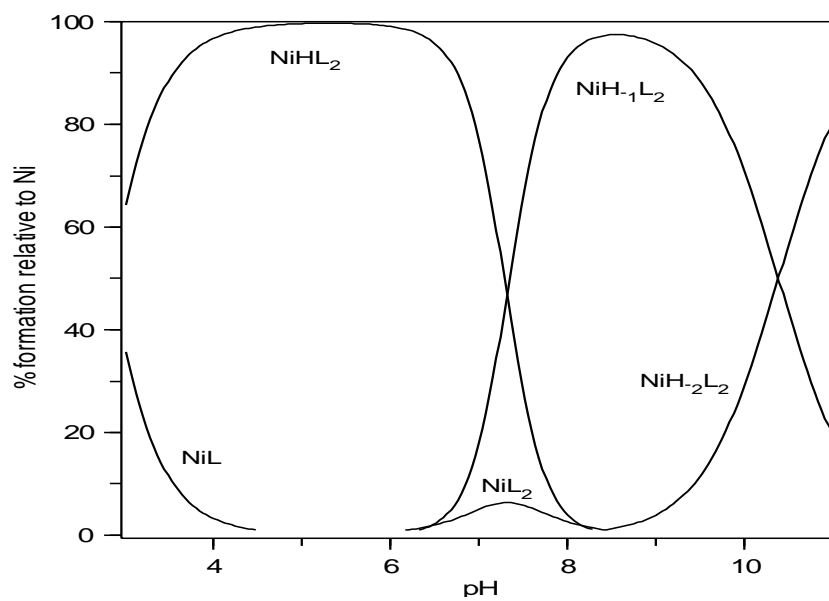
Çizelge 4.19 incelendiğinde, ML, ML₂, MHL₂, MH(OH)L₂, MH(OH)₂L₂, MH(OH)₃L₂ türlerinde kompleks türleri elde edilmiştir. ML kompleksinin Ni>Zn>Pb>Cu>Hg >Co kararlılık sırasına sahip olduğu görülmektedir. ML₂ türünün kararlılık sırası Cu>Ni>Zn>Co>Pb>Hg şeklindedir. Karipcin ve ark., (2010) tarafından yapılan TAR'ın Co ve Ni ile kompleks ML₂ formunda kompleks oluşturduğu rapor edilmiştir. Komplekslere ait dağılım eğrileri Şekil 4.24'de verilmiştir.



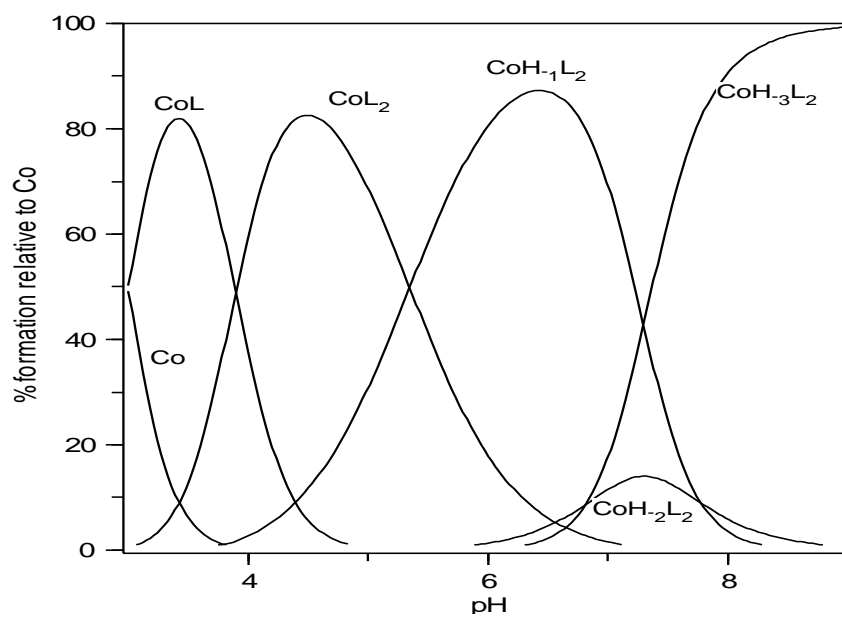
(a)



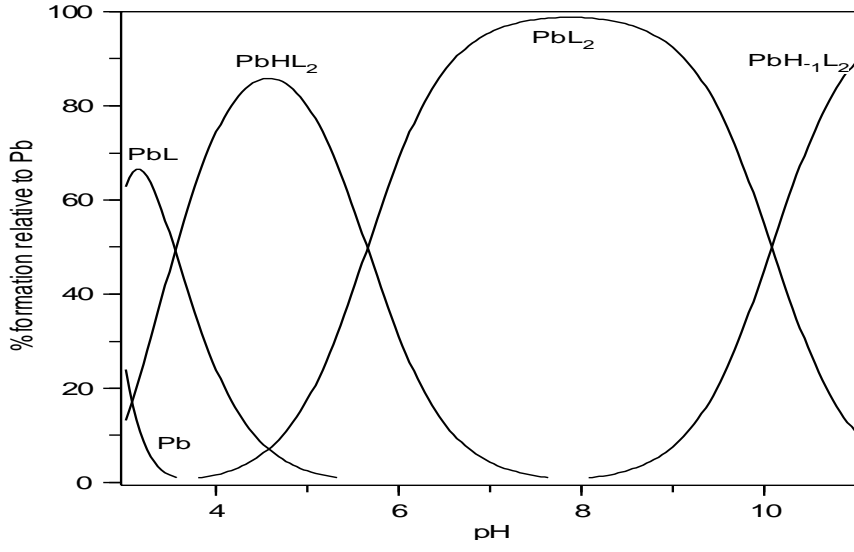
(b)



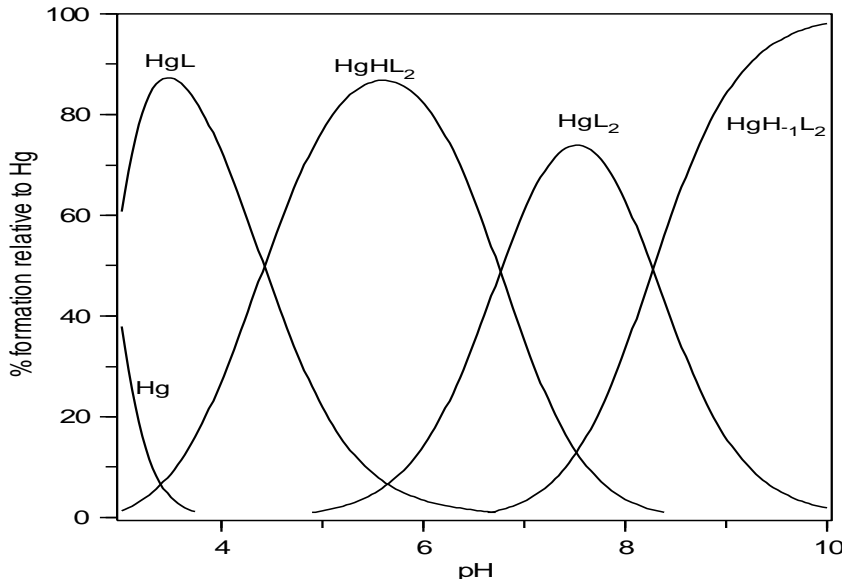
(c)



(d)



(e)



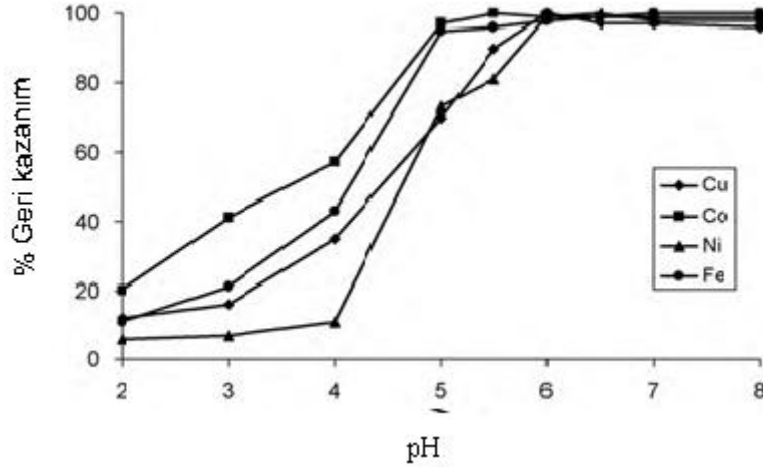
(f)

Şekil 4.24. Türlerin dağılım eğrileri TAR-Zn²⁺(a) TAR- Cu²⁺(b) TAR- Ni²⁺(c) TAR- Co²⁺(d) TAR - Pb²⁺(e) TAR- Hg²⁺ (f) (298 K, I:0,1 mol dm⁻³ NaCl, 0,1 mol.dm⁻³ HCl)

Şekil 4.24’de TAR-M kompleksleri incelendiğinde, ZnL , CuL , NiL , CoL , PbL , HgL türlerinin oluşumu pH 3’ün aşağısındadır. Düşük pH’larda meydana gelen bu ML kompleksleri arasından HgL , CoL ve PbL türlerinin diğer metal komplekslerine göre oluşum yüzdeleri daha yüksektir. Bunlar arasından %90 oranla en yüksek oluşum yüzdesi HgL türünde gözlenmiştir. Bunları takiben ML_2 komplekslerinin oluştuğu göze çarpmaktadır. İlk 1:2 kompleks türü olarak meydana gelen MHL_2 kompleksi Co için tayin edilememiştir. Düşük pH’lardan oluşmaya başlayan bu türlerin pH aralıkları sırasıyla, $ZnHL_2$ ’de pH 6,5 ; $CuHL_2$ için pH 5,5 ; $NiHL_2$, $PbHL_2$ ve $HgHL_2$ türlerinde ise pH 8’e kadar tamamen azalmıştır. MHL_2 komplekslerinin maksimum oluşum pH’ları genel olarak 3,5-6 arasındadır. MHL_2 türleri arasından en yüksek oluşum yüzdesi ile geniş bir pH aralığında meydana gelen en kararlı kompleks $NiHL_2$ olduğu tespit edilmiştir. Bu türlerin ortamda azalmasıyla pH 4-7 arasında ZnL_2 , yaklaşık pH 3-7 arasında CuL_2 ve CoL_2 , pH 6-8,5 civarında NiL_2 , pH 4-11,5 aralığında PbL_2 , pH 5-10 arasında ise HgL_2 türü meydana gelmiştir. Bu türler arasından en yüksek oluşum yüzdesi PbL_2 türünde gözlenmiştir.

pH’nın artması ile bazik ortamda türlerin hidroliz olduğu saptanmıştır. Diğer ligandlarda olduğu gibi burada da metal yüksek pH larda koordinasyonunu OH iyonu ile tamamlamıştır. Hidroliz formları Zn, Cu, Ni, Co metallerinde çok fazla, Pb ve Hg’de daha az olduğu tespit edilmiştir.

TAR'ın spektroskopik olarak yapılan şelatlaştırma çalışmalarında metallerin geri kazanım değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. TAR'ın pH'a bağlı olarak bazı metaller ile geri kazanım değerleri (Soylak ve Yılmaz,2010)

Şekil 4.25'e göre; Co'nun pH 5-8 , Ni ve Cu'nun pH 6-8 arasında geri kazanımları grafiksel olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Elde edilen dağılım eğrilerindeki pH aralıkları ile ilişkilendirildiğinde, Co için öncelikle CoL_2 kompleks formu önerilebilir. Ni'de ana kompleks olarak tayin edilen $NiHL_2$, Cu'da $Cu(OH)L_2$ kompleksi ile çalışıldığı söylenebilir.

Çizelge 4.20. TAR'ın kompleks çalışmalarıyla ilgili literatür çalışmaları (298 K)

Literatür Çalışmaları	Yöntem	Ortam Şartları	Kararlılık Sabitleri		
			Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
Langova ve ark., 1987	Spektroskopik	% 30 metanol/etanol	K ₁ =11,08	-	-
Ohyoshi, 1986	Spektroskopik	0,1 M NaNO ₃	K ₁ =10,21	K ₁ =7,80	K ₁ =13,59
Bu Çalışma	Cam Elektrot	% 10 etanol/su 0,1 M NaCl 0,1 M HCl	K ₁ =16,82 β ₂ =24,43	K ₁ =13,27 β ₂ =23,66	K ₁ =12,70 β ₂ =25,26

Yukarıda çizelgede TAR için verilen kararlılık sabitlerinde, Ohyoshi (1986) tarafından yapılan spektroskopik çalışmada 1:1 kompleks formlarında Cu²⁺ kompleksi bu çalışmayla uyum göstermektedir. Diğer metallerde ise, ortam şartları ve yöntem farklılığı nedeniyle düzenli bir artma gözlenmiştir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada spektroskopide eser analiz tayinlerinde şelatlaştırıcı olarak kullanılan 8HQ, TAR ve PAR ligandlarının sulu çözeltilerdeki iyonlaşma dengeleri 25°C, I = 0,1 iyonik şiddette potansiyometrik titrasyon yöntemi ile incelendi. Yapılan deneyler sonucunda asitlik sabitleri; 8HQ için $pK_{a1}=5,02$, $pK_{a2}= 9,72$, PAR yapısında $pK_{a1}= 2,40$, $pK_{a2}= 3,34$, $pK_{a3}=5,57$, $pK_{a4}=10,84$ ve TAR'da $pK_{a1}=3,04$, $pK_{a2}= 6,22$, $pK_{a3}=9,67$ olarak tayin edilmiştir. Elde edilen pK_a değerleri, literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmış ve birbirleri ile uyumlu oldukları görülmüştür. TAR yapısındaki tiyazol grubu, PAR yapısındaki piridin grubuna göre daha asidiktir. Bundan dolayı PAR'da –N=N- azo grubunda tayin edilen azotun pK_a değeri TAR yapısında tayin edilememiştir. Çalışmanın devamında farklı iyonik şiddetlerde, sıcaklıklarda ve çözücü oranlarında ölçümler yapılarak, değişen şartlarının pK_a değerlerine etkisi araştırılmıştır.

İyonik şiddetin artmasıyla 8HQ'de pK_{a1} değeri düzenli olarak artarken pK_{a2} değerinde düzensiz değişim söz konusudur. İyonların etkileşiminden kaynaklanan bu düzensiz değişimler PAR ve TAR ligandlarının pK_a değerlerinde de gözlenmiştir. Sıcaklık etkisinde her üç ligand da düzensizlik göze çarpmaktadır. Bunun nedeni sıcaklık aralıklarının yakın olmasıdır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça farklılıkların daha belirgin olması beklenebilir. Çözücü yüzdesinin artması ile 8HQ ve TAR'da pK_a değerleri beklenildiği gibi düzenli olarak artmıştır. PAR'ın pK_a değerlerinde ise düzensiz artma ve azalma tespit edilmiştir.

Çalışmada kullanılan ligandların kompleks oluşturmaya elverişli yapılarından yararlanılarak, zenginleştirmede çok kullanılan Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 mol oranında oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Bu türlerin kompleks formları $[ML]$, $[MHL]$ ve $[ML_2]$, $[MHL_2]$, $[MH_2L_2]$, $[MH_3L_2]$, $[MH(OH)L_2]$, $[MH(OH)_2L_2]$, $[MH(OH)_3L_2]$ şeklinde her metal ve ligand için değişmektedir.

8HQ-M sisteminde $[ML]$ / $[ML_2]$ komplekslerinde Co metali ile kararlı kompleksler oluşturduğu tespit edilmiştir. PAR-M sisteminde, $[ML_2]$ türlerinde en kararlı kompleksin Zn metali ile oluşturduğu belirlenmiştir. TAR-M komplekslerinde ise $[ML]$ türünün Ni metali, $[ML_2]$ 'nin ise Cu ile kararlı kompleksler oluşturduğu saptanmıştır. Kompleks oluşumu sırasında metalin koordinasyonunu OH iyonu ile tamamlamasından kaynaklanan hidroksi kompleksler de tayin edilmiştir. 8HQ-M dağılımında Zn, Ni, Co komplekslerinde pH 4'den sonra, Cu, Pb, Hg'da ise pH 6'dan sonra hidroliz kompleksleri oluşmaya başlamıştır. PAR-M türlerinde Zn ve Ni pH 7'den sonra hidroliz olurken, diğer metallerde bu durum gözlenmemiştir. TAR-M komplekslerinde Zn pH5, Cu ve Co pH 4, Ni pH 6, Pb pH 8, Hg pH 7'den sonra hidroliz olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre pH arttıkça hidroliz ürünlerinin arttığı tespit edildi. Potansiyometrik olarak istenmeyen bu durum, ligandlar için çalışma aralığının genel olarak pH 3-6 arası olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma doğrultusunda, potansiyometrik titrasyon sistemiyle elde edilen dataların eser analiz tayinlerinde kullanılacak metal ve ligandla çalışılabilir pH ortamları tayin edildi. Ayrıca çalışılan kompleks formu önerildi.

Zenginleştirme çalışmalarında hız ve pratiklik kazandırması açısından yararlı olacağı düşüncesi ile, bazı literatür çalışmalarıyla karşılaştırılarak sonuçların uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Absalan, G., Asadi, M., Kamran, S., Sheikhan, L., Goltz, D. M., 2011. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *Journal of Hazardous Materials*, 08-30.
- Alafandy, M., Willem, R., Mahien, B. and et al., 1997. Preparation and characterization of bis(8-quinolino)tin(II). *Inorg. Chim. Acta*, 255,175.
- Atabey, H., 2012. Viral Hastalıkların Tedavisinde Kullanılan Bazı Antiviral Bileşiklerin Sulu Çözeltilerdeki Protonasyon Dengelerinin Ve Metal İyonları İle Kompleksleşme Eğilimlerinin Araştırılması, Gaziosmanpaşa Üni. Fen Bil. Ens., Doktora Tezi
- Atabey, H., Sarı, H., 2014. The effects of ionic strength and temperature on the dissociation constants of adefovir and cidofovir used as antiviral Drugs. *Turk. J. Chem*, 38, 806-814.
- Barszcz, B., Garbryszewski, M, et al., 1986. Potentiometric studies on complexes of silver(I) in solutions. Part 2. Correlation between the stability of the silver(I)-azole complexes and the ligand basicity. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 2025.
- Benvidi, A., Heidaria, F.,Tabarakib, R., Mazloun-Ardakani, M., 2011. Application of principal component-wavelet neural network in spectrophotometric determination of acidity constants of 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol. *Spectrochimica Acta Part A* 78,1380-1385.
- Buck R.P., Rondinini, S., Covington, A.K., Baucke, F.G.K., Brett,C.M.A., Camões, M.F., Milton, M.J.T., Mussini, T., Naumann, R., Pratt, K.W., Spitzer, P., Wilson, G.S., 2002. Measurements of pH. Definition, Standards, and Procedures. *Pure Appl. Chem.*, 74, 11, 2179.
- Casale, A., Robertis A. D., Licastro, F., 1989. The effect of background on the protonation of pyridine: a complex formation model. *Thermochim. Acta*,143,289.
- Chakrapani, G., Murty, D.S.R., Mohanta, P.L., Rangaswamy, R., 1998. Sorption of PAR-metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water. *Journal of Geochemical Exploration*, 63, 145–152.
- Chalmers, R.A., 1967. The stability constants of TAR and PAR complexes. *Talanta*, 14(4), 527–528.
- Cookson, R.F., 1974. The determination of acidity constants, *Chem. Rev.*,74, 5-28,
- Corsini, A., Yih, I. M., Fernando, Q. and Freiser, H., 1962. Potentiometric Investigation of the Metal Complexes of 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol and 4-(2-Pyridylazo)resorcinol. *Anal. Chem*, 34(9), 1090–1093.
- Crea, P., De Stefano, C., Kambarami, M., Millero, F. J., Sharma, V. K., 2008. Effect of Ionic Strength and Temperature on the Protonation of Oxidized Glutathione. *J Solution Chem*. 37: 1245–1259.
- Danish, E.Y., 1996. Determination Of Ionized Magnesium With Ion-selective Electrodes, Newcastle University. Ph. D. Thesis
- Davinson, W. and Woof, C., 1985. Performance tests for the measurement of pH with glass electrodes in low ionic strength solutions including natural waters. *Anal. Chem*. 57, 2567-2570.

- El-Gogary, T.M., El-Bindary, A. A. and Hilali, A.S., 2002. Temperature and substituent effects on the dissociation constants of 5-azorhodanine derivatives. Semi-empirical quantum mechanical calculation. *Spectrochim. Acta, Part A.* 58, 447-455.
- Funahashi, S., Yamada, S., Tanaka, M., 1971. Kinetics and mechanism of the ligand-substitution reaction of the copper(II)-(ethylene glycol)bis(2-aminoethyl ether)-N,N,N',N'-tetraacetate complex with 4-(2-pyridylazo)resorcinol with special reference to the effect of alkaline earth metal ions. *Inorg.Chem.*, 10 (2), 257–263.
- Gans, P., Sabatini, A, Vacca, A., 1985. SUPERQUAD: an improved general program for computation of formation constants from potentiometric data. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 6, 1195- 1200.
- Gans, P., Sabatini, A., Vacca, A., 1996. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs, *Talanta*, 43, 1739- 1753.
- Geary, W. J., Nickless, G., Pollard, F. H., 1962. The metal complexes of some azo and azomethine dyestuffs: Part I. Spectra in water, and in dioxan/water in the wavelength range 320-600 m μ . *Anal.Chim.Acta.*, 26,575-582.
- Gharib, F., 2005. Solvent Effects on Complexation of Dioxovanadium(V) with Penicillamine in Methanol-Water Mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 50, 196-200.
- Ghasemi, J., Peyman, H. and Meloun, M., 2007. Study of Complex Formation between 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol and Al³⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ Ions in an Aqueous Solution at 0.1 M Ionic Strength. *J. Chem. Eng. Data*, 52(4), 1171-1178.
- Ghasemi, J., Niazi, A., Kubista, M., Elbergali, A., 2002. Spectrophotometric determination of acidity constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol in binary methanol–water mixtures. *Analytica Chimica Acta*, 455, 335–342.
- Gran, G., 1952. Determination of the Equivalent Point in Potentiometric Titrations. Part II. *Analyst*, 77, 661-671.
- Gutnikov, G., Freiser, H., 1968. Heats and entropies of formation of metal chelates of certain 8-quinolonols, quinoline-8-thiols and 2,4-pentanedione. *Anal. Chem*, 40(1), 39–44.
- Harbinson, T.R. and Davinson, W., 1987. Performance Of Flowing And Quiescent free-diffusion junctions in potentiometric measurements at low ionic strengths. *Anal. Chem.* 59(20), 2450-2456.
- Karipcin, F. and Kabalcilar, E.,2007. Spectroscopic and Thermal Studies on Solid Complexes of 4-(2-pyridylazo)resorcinol with Some Transition Metals. *Acta Chim.Slov.*, 54(2), 242–247.
- Karipcin, F., Dede, B., Percin-Ozkorucuklu, S., Kabalcilar, E.,2010. Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of 4-(2-thiazolylazo)resorcinol: Syntheses, characterization, catalase-like activity, thermal and electrochemical behaviour. *Dyes and Pigments* .,84 . (14–18).
- Kopelove, A., Franklin, S. and Miller, G.M., 1989 Low ionic strength pH measurement. *Amer. Lab.*, 21(6),40.
- Langova, M., Simek, Z., Chroma, J., Sommer, L.,1987. A spectrophotometric study of the complexation equilibria and the determination of nickel(II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol, 4-(2-thiazolylazo)resorcinol, and 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol. *Coll.Czech.Chem.Comm.*, 52,878.

- Matrosovich, T., Lobanov, F., Makarov, N., 1986. Potentiometric Determination Of Formation-Constants Of Transition-Metal Hydroxyquinolines. *Zh. Neorg. Khim.*, 31, 1441.
- Motekaitis, R.J. and Martell, A.E., 1982. Program PKAS: a novel algorithm for the computation of successive protonation constants. *Can. J. Chem.*, 60, 168-173.
- Nagar, R., 1990. Syntheses, characterization, and microbial activity of some transition metal complexes involving potentially active O and N donor heterocyclic ligands. *J. Inorg. Biochem.*, 40, 349-356.
- Nekoei, M., Zamani, H.A. and Mohammadhossieni, M., 2009. Erbium(III) PVC Membrane Ion-Selective Sensor based on 4-(2-Thiazolylazo)resorcinol. *Anal. Lett.*, 42(2), 284-297.
- Nickless, G., Pollard, F., Samuelson, T., 1967. Thiazolylazo dyestuffs as coordinating ligands : Part I. the stability constants for 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol and related compounds. *Analytica Chimica Acta*, 39 37-46.
- Ohyoshi, E., 1986. Relative stabilities of metal Complexes of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and 4-(2-Thiazolylazo)-resorcinol. *Polyhedron*, 5, (6), 1165-1170.
- Öğretir, C., ve Demirayak, S., 1985. "Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", TBAG., Proje Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Eskisehir
- Pettit, L. D., 1992. Molspin Software for Molspin pH Meter. Sourby Farm, Timble, Otley, U.K.
- Philips, J.P., 1956. The Reactions of 8-Quinolinol, *Chemical Reviews*, 56(2): 271 - 297,
- Prachayasittikul, V., Prachayasittikul, S., Ruchirawat S. and Prachayasittikul, V., 2013. 8-hydroxyquinoline s: a review of their metal chelating properties and medicinal applications. *Drug Des Devel Ther*, 7, 1157-1178.
- Ramenskaya, L. M. and Kraeva, O. V., 2005. Dissociation Constants for the Zinc(II)-8-hydroxyquinoline Complexes in Aqueous and Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Solutions. *Russian Journal Of Physical Chemistry*, 80(1),
- Reichardt, C., 1990. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed.; VCH: New York.
- Robinson, R. A. and Stokes, R. H., 1959. *Electrolyte Solutions*, 2nd edition. Butterworths, London, p. 463.
- Sabatini, A., Vacca, A. and Gans, P., 1974. MINQUAD A General Computer Programme for the Computation of Formation Constants from Potentiometric Data, *Talanta* 21, 53-77 (1974).
- Sarin, R., Munshi, K., 1978. Potentiometric study of the complexes of indium(III) with some azodyes. *J. Indian Chem. Soc.*, 55(5), 512-513.
- Sawicka, J., Swiatek, J., Youyou, N., Decock, P. and Kozlowski, H., 1991. Synthesis and coordination ability of substituted imidazo-pyridines, structural analogues of oxine. Influence of copper(II) and nickel(II) ions on toxicity of the organic ligand. *J. Inorg. Biochem.*, 44(2), 117-125.
- Saygılı, R., 2009. Bazı Metal Katyonlarının Spektrofotometrik Tayinlerinde Çok Bileşenli Kalibrasyon Tekniklerinin Uygulanması, Ankara Üni. Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi
- Serjeant, E.P., 1984. *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, John Wiley and Sons, New York.

- Sert, R., Höl, A., Kartal, A.A., Akdoğan, A., Elçi, A., Baig, J. A., Divrikli, Ü. and Elçi, L., 2013. Simultaneous Solid Phase Chelate Extraction for Ultratrace Determination of Copper, Nickel, and Zinc by Microsample Injection System Coupled Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 46: 2570–2582.
- Shen, A.Y., Wu, S.N., Chiu, C.T., 1999. Synthesis and Cytotoxicity Evaluation of some 8-hydroxyquinoline Derivatives, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 51(5): 543 - 548,
- Skoog, West, Holler, Crouch, 2003. *Fundamentals of Analytical Chemistry 8th Edition*, Brooks Cole, 1168,
- Soylak, M. ve Yılmaz, E., 2010. Sorbent extraction of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR)–metal chelates on Diaion SP-850 adsorption resin in order to preconcentration/separation. *J. Hazard. Mater*, 182(1-3), 704–709.
- Stanley, R.W. and Cheney, G.E., 1966. Metal complexes of 4-(2'-thiazolylazo)-resorcinol: A comparative study with 4-(2'-pyridylazo)-resorcinol. *Talanta*, 13(12), 1619–1629.
- Steger, H.F., Corsini, A., 1973. Stability of metal oxinates- I Effect of ligand basicity. *J. Inorg. Nucl. Chem*, 35(5), 1621–1636.
- Stojnova, K. and Gavazov, K.B., 2012. Complex Formation in a Liquid-Liquid Extraction Containing Gallium(III), 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol and Thiazolyl Blue Tetrazolium. *J. Mater. Sci. Lett. Eng*, 2(5), 423-429.
- Sugawara, K. F., Weetall, H. H. and Schucker, G. D., 1974. Preparation, Properties, and Applications of 8-hidroksikinolin Immobilized Chelate. *Anal. Chem*, 46(4), 489–492.
- Tanaka, M., Funahashi, S., Shirai, K., 1968. Kinetics of the ligand substitution reaction of the zinc(II)-4-(2-pyridylazo)resorcinol complex with (ethylene glycol)bis(2-aminoethyl ether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid. *Inorg.Chem.*, 7 (3), 573–578.
- Ullah MR and Bhattacharya PK., 1991. Studies of some Ternary Complexes of Copper(II) Involving Tridentate and Monodentate ligands. *Indian J. Chem*. 30(A): 976-978.
- Visser, A. E., Griffin, S.T., Hartman, D.H., Rogers, R.D., 2000. Naphthol- and resorcinol-based azo dyes as metal ion complexants in aqueous biphasic systems. *Journal of Chromatography B*, 743, 107–114.
- Yamada, H., Maeda, T. and Kojima, I., 1974. Compleximetric titration of metals with copper(II)-EDTA-TAR as indicator. *Anal. Chim. Acta*, 72(2), 426–429.
- Yarlıgan, S., 2001. Bazı Piridazinon Türevleri Üzerinde Sentetik Deneysel Ve Teorik Çalışmalar, Osmangazi Üni. Fen Bil. Ens., Doktora Tezi
- Yoneda, A., Azumi, T., 1984. Synthesis of 2-vinyl-8-quinolinol And Measurement Of Stability Of Its Metal Complexes. *Chem.Lett.*, 1191.

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ayşe CİHANBAY
Doğum Tarihi ve Yer : 29.01.1990 / Gebze
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 5350275731
e-mail : ayse.cihanbay18@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Başlama / Mezuniyet
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Tokat	2013 / 2015
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / Tokat	2009 / 2013
Lise	Cumhuriyet Lisesi / Gebze	2004 / 2007

Katılım Belgeleri ve Sertifikalar :

ISO 9001:2008 Kalite Yönetim Sistemi Temel Eğitim ve İç Tetkikçi

Mikrodalga Yöntemiyle Katı Örneklerin Çözülmesi