

33512



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİAZA TAÇ ETERLİ YENİ LİGANTLARIN ve  
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ ve STABİLİTE  
SABİTLERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

**Kimyager Yusuf MOLHO**

**F.B.E.Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında  
hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ulvi Avcıata**

**İSTANBUL, 1994**

# İÇİNDEKİLER

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TEŞEKKÜR .....                                                                                  | iv |
| ÖZET .....                                                                                      | v  |
| SUMMARY .....                                                                                   | vi |
| BÖLÜM. 1. GİRİŞ .....                                                                           | 1  |
| BÖLÜM. 2. GENEL BİLGİLER .....                                                                  | 3  |
| 2.2. Taç Eterlerin Sınıflandırılması .....                                                      | 4  |
| 2.2.1. Cryptands (Kriptandlar) .....                                                            | 4  |
| 2.2.2. Koronandlar .....                                                                        | 5  |
| 2.2.3. Podandlar .....                                                                          | 9  |
| 2.3. Taç Eterlerin Sentez Yöntemleri .....                                                      | 10 |
| 2.4. Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı .....                                                  | 12 |
| 2.5. Taç Eterli Ligandların Metal İyonuna Olan Bağımlılığı .....                                | 13 |
| 2.6. Komplekslerin Stabilite Sabitleri .....                                                    | 14 |
| 2.7. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....                                                          | 17 |
| BÖLÜM. 3. KULLANILAN MADDE ve ALETLER .....                                                     | 18 |
| 3.1. Maddeler .....                                                                             | 18 |
| 3.2. Aletler .....                                                                              | 18 |
| BÖLÜM. 4. DENEYSEL BÖLÜM .....                                                                  | 19 |
| 4.1. Ligandın Sentezi .....                                                                     | 19 |
| 4.1.1. 2-Amino-4-nitro-1-[2'-(p-toluensülfonamid)etoksi]benzen<br>Sentezi .....                 | 19 |
| 4.1.1.a. Di-(toluen-p-sülfonil)etanolamin Sentezi .....                                         | 22 |
| 4.1.2. 4-Nitro-2-(p-toluensülfonamid)-1-[2'-(p-toluensülfonamid)etoksi]<br>benzen Sentezi ..... | 22 |
| 4.1.3. 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4<br>Sentezi .....            | 24 |
| 4.1.3.a. Dietilenglikol dimesilat Sentezi .....                                                 | 26 |
| 4.1.4. 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4<br>Sentezi .....            | 26 |
| 4.1.5. Schiff Bazı Sentezi .....                                                                | 28 |
| 4.2. Stabilite Sabitleri .....                                                                  | 30 |
| 4.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması .....                                                          | 31 |
| 4.2.2. Ligand-Proton Stabilite Sabitleri .....                                                  | 32 |
| 4.2.3. Metal-Ligand Stabilite Sabitleri .....                                                   | 33 |

|                                             |           |
|---------------------------------------------|-----------|
| <b>BÖLÜM. 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b> | <b>34</b> |
| <b>BÖLÜM. 6. KAYNAKLAR .....</b>            | <b>38</b> |
| <b>BÖLÜM. 7. EKLER .....</b>                | <b>42</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                             |           |



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmama başladığım andan itibaren her türlü yardımlarını benden esirgemeyen ve bana tüm imkanları sağlayan hocam Sayın Doç. Dr. Ulvi Avcıata'ya ;

Çalışmalarım süresince büyük ölçüde yardım ve desteklerini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Murat Teker'e ve Doç. Dr. Abdürrezak Bozdoğan'a, çalışmamın her aşamasında değerli fikir ve tavsiyeleriyle yanımda olan İTÜ'den başta Prof. Dr. Ahmet Gül olmak üzere Prof. Dr. A. İhsan Okur'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmada proje olarak bizi destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.

İstanbul , 1994

Yusuf MOLHO

## ÖZET

Komplekslerin veya diğer bir ifadeyle koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda temel olan prensipler ilk defa Werner tarafından deneylerin verdiği neticelere dayanılarak izah edilmiştir. Koordinasyon bileşikleri basit olarak direkt koordinasyondan karmaşık elektronik değişimlere kadar muhtelif mekanizmalarla meydana gelir. Normal bir koordinasyon bileşiğinde , merkezi metal ve çevredeki ligand atomları farklı rol oynarlar. Alkali metaller ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı konu olmuştur. Halka yapısındaki poliyeter bileşiklerinin alkali metal iyonları ile kompleks oluşturduğu ilk defa Pedersen tarafından tespit edilmiş ve çeşitli büyüklüklerde makrosiklik poliyeter bileşikler ve bunların alkali kompleksleri yayınlanmıştır. Bu bileşikler biyolojik sistemlerde aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada 2-amino-4-nitrofenolden başlanarak 4,10-Bis(p-toluensülfonamid) -5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 literatürde verilen metodlarla elde edilmiştir. Bu diaza taç eterli ligand Pd / C katalizörlüğünde isopropil alkol içinde hidrazin hidrat ile reflüks edilerek 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentezlenmiştir. Bu bileşiği etanoldeki çözeltisine salisil aldehit ile "Schiff Bazı" reaksiyonu uygulanmıştır ve [(4,10-diaza-4,10-ditosil-benzo-12-crown-4)il]salisilaldimin elde edilmiştir. Hem salisilaldimin hem de taç eter grupları ihtiva eden bu ligandın Schiff bazının protonasyon ve stabilite sabitleri ve 1:1 oranında Co (II), Ni (II), Cu (II), UO<sub>2</sub> (VI) ve Cd (II) tuz çözeltileriyle oluşturduğu komplekslerin stabilite sabitleri potansiyometrik titrasyon tekniği ile ölçülmüş ve TITFIT bilgisayar programı yardımıyla hesaplanmıştır. Protonasyon sabitlerine ait titrasyon sabitleri ve protonasyon sabitlerini gösteren tablo ve grafikler bilgisayar çıktısı olarak alındı. Veriler sonucunda stabilite sabitleri açısından Ni<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > UO<sub>2</sub><sup>6+</sup> sırasına göre azaldığı görülmüştür. Ligandın eldesinde her aşamadaki yapıları IR spektrumlarından alınan verilere göre aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## SUMMARY

Synthesis and stabilitions of Diaza crown ether. Substituted salicylaldimine Schiff's Base Ligand and its complexes with the salts of Cobalt (II) , Copper (II) , Nickel (II) , Cadmium (II) and Uranyl (VI).

Coordination compounds or metal complexes are compounds that contain a central atom or ion , usually a metal ion surrounded by a cluster of ions or molecules which is called ligand. The complex tends to retain its identity even in solution , although partial dissociation may occur. Ligands are considered to be Lewis bases which donate electrons ( usually one electron pair per donor group ) to the metal ion acting as a Lewis acid.

The complexes of transition metals with various ligands are known since Werner. The stable complexes of the macrocyclic polyethers with alkali and alkaline - earth metal salts are important subject of intensive investigations since the works of Pedersen in 1967.

Pedersen prepared more than 60 compounds in order to as certain the optimum ring size and preferred co $\ddot{c}$ stitutional arrangement of oxygen atoms in the macrocycles for them to complex with variety of cationic species.

The study of the properties and synthesis of macrocyclic complexes may have important consequences for biochemistry since may important compounds in living systems , such as chlorophyll , hemoglobin etc.

In this study , we described the synthesis and stabilitions of 4,10-Bis(p-toluensulfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4 , the derivation of Schiff 's base from this ligand, and its stabilitions with various transition metal ions. We extracted the formation constants of the complexes by potentiometric method.

We started our experiment from 2-amino-4-nitrophenol, and 4,10-Bis(p-toluensulfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 is synthesised from this ligand as described in the literature.

This diaza-crown ether was reduced with hydrazine hidronium to obtain 4,10-Bis(p-toluensulfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4. This ligand is applied to Schiff base reaction in order to synthesise [(4,10-diaza-4,10-ditosyl-benzo-12-crown-4)]il salicylaldimine.

To examine the formation constants of both Schiff base ligand and its complexes, we used the salts of Cobalt (II) , Copper (II) , Nickel (II) , Cadmium (II) , Uranyl (VI) in potentiometric method. We used TITFIT computer program in our calculations. The order of the formation constants of the complexes are:  $\text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{UO}_2^{6+}$  .

The compounds obtained in every step of Ligand producing process, are clarified by the I.R. Spectrum method.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tarihi gelişim içinde anorganik kimya, genel kimya ile eşanlamlı olmuştur. (2) Fakat son 50 yıl içinde anorganik kimya alanındaki hızlı gelişme sonucu, yeni sentez ve ayırma metodlarının uygulanması ile önemli özelliklere sahip birçok yeni madde hazırlanmıştır. (1) Anorganik kimyaya bu ilginin artışının bir sebebi, endüstri ve yöneticiler tarafından, nükleer enerji, yüksek sıcaklık kimyası, yarı iletkenler ve yüksek enerjili roket yakıtları gibi alanlarda, organik bileşiklerde temin edilemeyen özelliklere sahip yeni malzemelere ihtiyaç duyulmasıdır. (1)

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri üzerinde ilk modern çalışmalar Alfred Werner başlatmıştır. Bu tür bileşikler genel olarak metal olan bir merkez atom veya iyonunun etrafının iyon ve moleküllerle sarılıp bağ teşkiliyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara ligand denir. Ligandlar, metale verebilecek serbest elektron çiftleri içerdiğinden birer Lewis bazı, metaller ise Lewis asididir. Bağ oluşumunda ligandların donör özelliklerinin büyük önemi vardır. Eğer ligand sadece bir donör atom içeriyorsa, bu tür ligandlar tek dişli, iki donör atom içeriyorsa iki dişli, çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlara da çok dişli ligandlar denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül şelat bileşiği olarak adlandırılır. (2)

Günümüzde koordinasyon bileşikleri iki kısımda incelenir.

- 1- Klasik koordinasyon bileşikleri
- 2- Organometalik bileşikler

Klasik koordinasyon bileşikleri genellikle yüksek değerlikli metal iyonları ile donör atomları V., VI., ve VII. grup elementleri olan ligandlar arasında oluşur. Bu tür bileşiklerde ligandın donör özelliği fazla, akseptör özelliği zayıftır. (1)

Organometalik bileşiklerde ise metal nötral veya düşük değerlikli olmalı ve metal ile koordine olan ligandlardan en az bir tanesi karbon donör atomuna sahip olmalıdır. (Ancak bağ tabiatlarının benzerliğinden dolayı metal nitrozilleri ve diazot bileşikleri de bu sınıfta incelenir.)

Koordinasyon bileşiklerine başarı ile uygulanabilen bağ teorilerinden ilki Linus Pauling tarafından geliştirilen Valens Bağ teorisi. Komplekslerin geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori metallerin (d) elektronlarının elektriksel alandaki davranışlarını

gözönüne almaz. Kristal - Alan teori ise metal ile ligand arasındaki bağın iyonik karakter taşıdığını ileri sürmektedir. Valens bağ teorisi ile yapısı açıklanamayan bir çok molekülün yapısı aydınlanabilmiştir. Bu arada ortaya atılan Ligand - Alan teorisi ile de komplekslerin elektronik spektrumlarında yük transfer reaksiyonları açıklanmıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları şöyle sıralanabilir: Polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, tekstil sanayiinde boyar madde, metal iyon ekstraksiyonlarında, ilaç sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidant, dezenfektan, fungusit, insektisit ve stabilizatör olarak kullanılmaktadırlar.

Anorganik kimyada yeni gelişmeler metal-oksijen kompleksleri ve metaloporfirinler üzerinde olmaktadır. Reaksiyon mekanizmaları, metal-karbon bağları, koordinasyon kompleksleri stereokimyası, metal-sülfür kompleksleri ile oksijen ve azot ihtiva eden kompleksler hakkındaki bilgiler, bioanorganik kimya alanında sistematik incelemeleri mümkün hale getirmiştir. Bugün B<sub>12</sub> vitaminindeki Co-C bağının ve oksijen hemoproteinlerinin özelliklerini anlamamızı kolaylaştıracak model bileşikler sentez edilmektedir. (2)



## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Taç Eterler

Geçiş metallerinin çeşitli ligandlarla kompleksleri üzerinde Werner'den beri çalışılmasına karşılık alkali metaller ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı önemli bir konu olmuştur. Halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonları ile kompleks oluşturduğu ilk defa Pedersen tarafından tespit edilmiş ve çeşitli büyüklüklerde makrosiklik polieter bileşikler ve bunların alkali kompleksleri yayınlanmıştır. (3)

Tabii makrosiklik ligandların yaklaşık 50 yıldır bilinmesine karşılık, anyon ve katyonlarla bağ yapabilen sentetik makrosiklik bileşikler son 24 yıldır elde edilebilmiş ve incelenmiştir. Makrosiklik polieterler, poliamin, politioter vb. tipindeki bu bileşikler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özellikleri göstermektedirler.

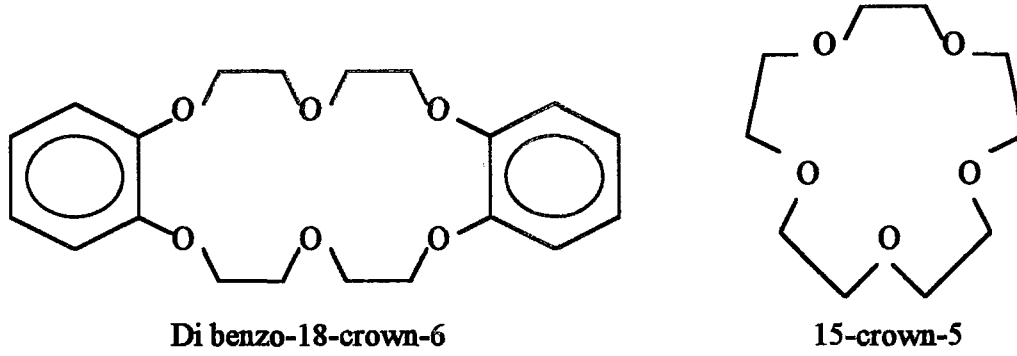
Bu tip bileşikler iç kısmında elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik bir iç oyuk (boşluk-cavity) ve dış kısmında hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadırlar.(13) Çok değişik anyon ve katyonlar ilave ve hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri mevcuttur ve bağ yaparken pek çok defa önemli konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik dış çevreleri, pek çok iyonik maddenin organik solventlerde ve membran ortamların çözümlerini mümkün kılar. Bunların içinde özellikle ilgi çeken polieterlerin bazı alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve seçiciliktir, bu durum bu tür bileşikler biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmalarını sağlamıştır.(4)

Bu bileşikler her ne kadar genel olarak taç eterler (crown ethers) olarak bilinmekte ise de aslında taç eterler bir alt bölümü oluşturmaktadırlar. Taç eterler, heteroatom olarak yalnızca oksijen ihtiva eden koronandlardır.

Taç eterlerin isimlendirilmesinde Pedersen tarafından önerilen isimlendirme şöyledir.(3)

1. Bağlı hidrokarbon halkası varsa sayısı ve türü,
2. Polieter halkasındaki atomların sayısı,
3. Crown ismi,
4. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı.

Bu kurala göre adlandırılmış bazı örnek bileşikler Şekil 2.1. de görülmektedir.



Şekil 2.1 Örnek Taç Eterler

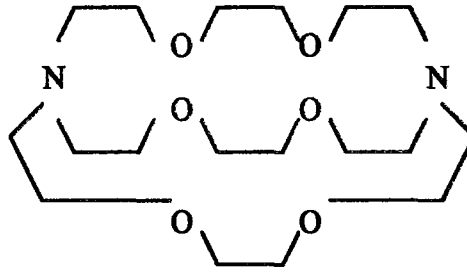
## 2.2. Taç Eterlerin Sınıflandırılması

### 2.2.1. Cryptands (Kriptandlar)

Klasik tek halkalı crown eterin ilave edilmiş oligoeter zinciri ile köprü kurması, çift halkalı bileşiklerin meydana gelmesine yol açar. Bunları keşfeden Lehn, bu tip bileşiklere Kriptand adını vermiştir. Değişik heteroatomlar ihtiva eden iki veya daha çok makrohalkalı bileşiklerdir.(5)

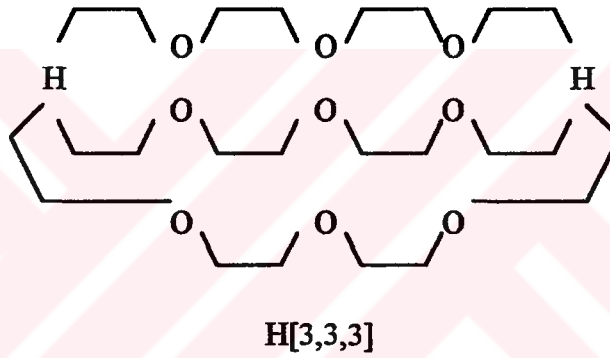
Bilinen kriptandlar, karakteristik bileşikler olarak iki köprü başında azot atomları ihtiva ederler. Bunlar, farklı uzunluk ve farklı sayıda donör atomları ihtiva ederler. Üç oligooksa zinciri ile birleşirler. (Şekil 2.2.)

Bununla beraber azot ihtiva etmeyen kriptandlar da son zamanlarda bulunmuştur. (Şekil 2.3.)



Kriptand(K)[2,2,2]

Şekil 2.2. Kriptandlar



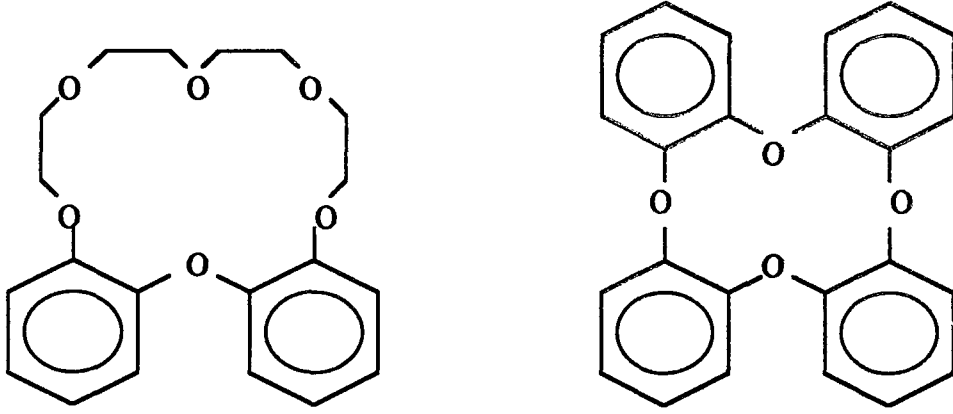
H[3,3,3]

Şekil 2.3 Kriptandlar

### 2.2.2. Koronandlar

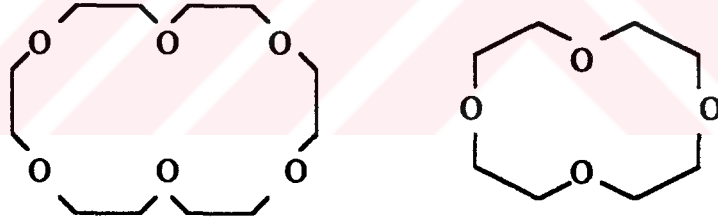
Değişik heteroatomlar taşıyan tek makrohalkalı bileşiklerdir. Taç eterlerin bulunuşundan sonra taç eterleri farklı dağılımlarla, sayılarla, sülfür ve azot gibi farklı donör heteroatom tipleriyle sentez etme gayretleri devam etmektedir.(6,7)

Halkaya bağlı aril - eter ligandları oksijen atomlarının baziklik ve donör kabiliyetini azaltmıştır. (Şekil 2.4.)



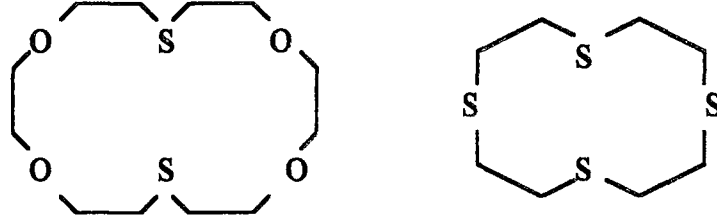
**Şekil 2.4 Halkaya bağlı aril-eter ligandları**

Değişik halka büyüklüğünde, her sayıda halka üyelikleri ve oksijen donörleri mümkündür. (Şekil 2.5.)



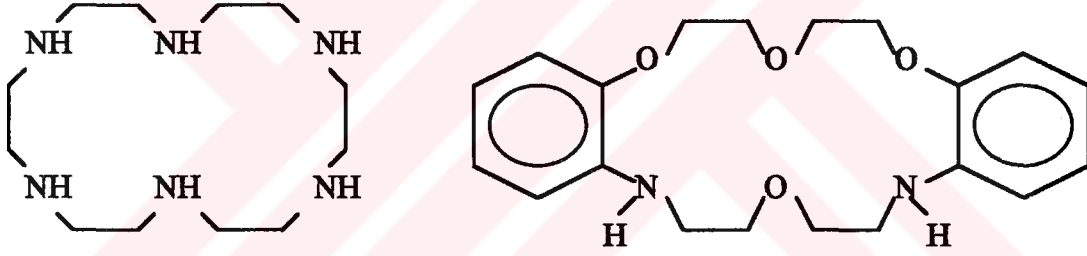
**Şekil 2.5 Değişik halka büyüklüğü**

Koronand sülfürlerde; alternatif donör konumunda kükürt mevcuttur. Bütün O-S' nin değişik kombinasyonları ve hatta saf tiocrownlar mümkündür. (Şekil 2.6.)



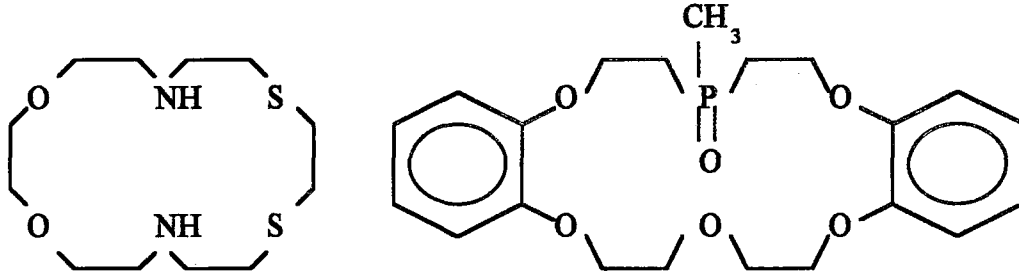
Şekil 2.6 Koronand Sülfürler

Koronand aminlerde; alternatif donör konumunda azot mevcuttur. Herhangi bir sayıdaki azot atomlarının halka içerisine girmesi ve herhangi bir pozisyonu işgal etmesi mümkündür. (Şekil 2.7.)



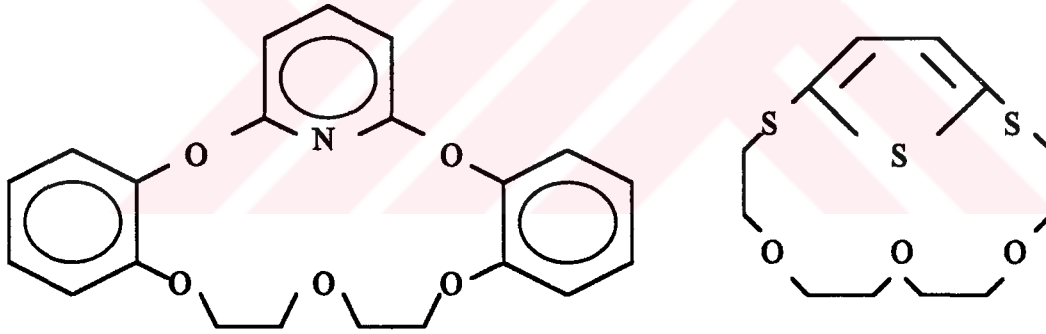
Şekil 2.7 Koronand Aminler

O, N, S, P karışımı koronandlar; ana maddenin içine farklı konumlara kükürt, azot gibi atomları koyarak özel özelliklerde ligandlar elde edilebilir. Fosfor atomları da halka iskeletinin içine bağlanabilir. (Şekil 2.8.)



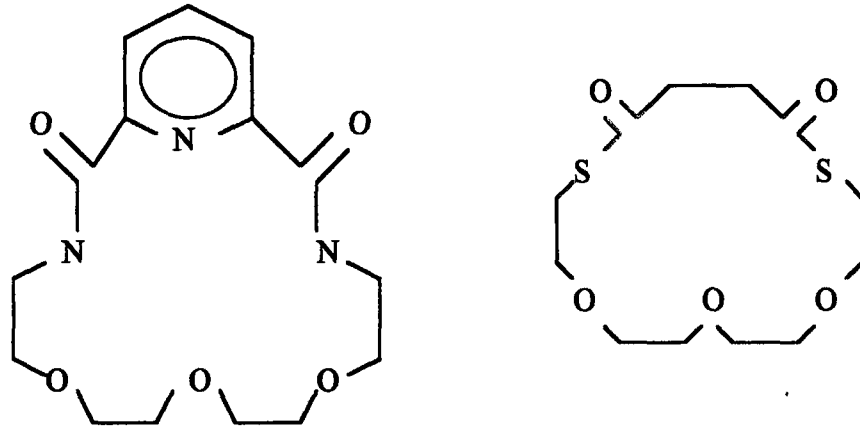
**Şekil 2.8 Karışım Koronandlar**

Heteroatomik koronandlar; Siklofan kimyasıyla birlikte harekete geçen yeni bir crown fikridir. Crown eter halkalarına heteroatomik çekirdeklerin katılmasıdır. (Şekil 2.9.)



**Şekil 2.9 Heteroatomik Koronandlar**

Fonksiyonel gruplarla birleşen donör konumları; bu düşünce, ester, tiyoester, amid, ürean, tiyüre üniteleri olmak üzere yüksek polarize ve koordinasyon alanlarını içeren ligandlarla birleşirler. (Şekil 2.10.)

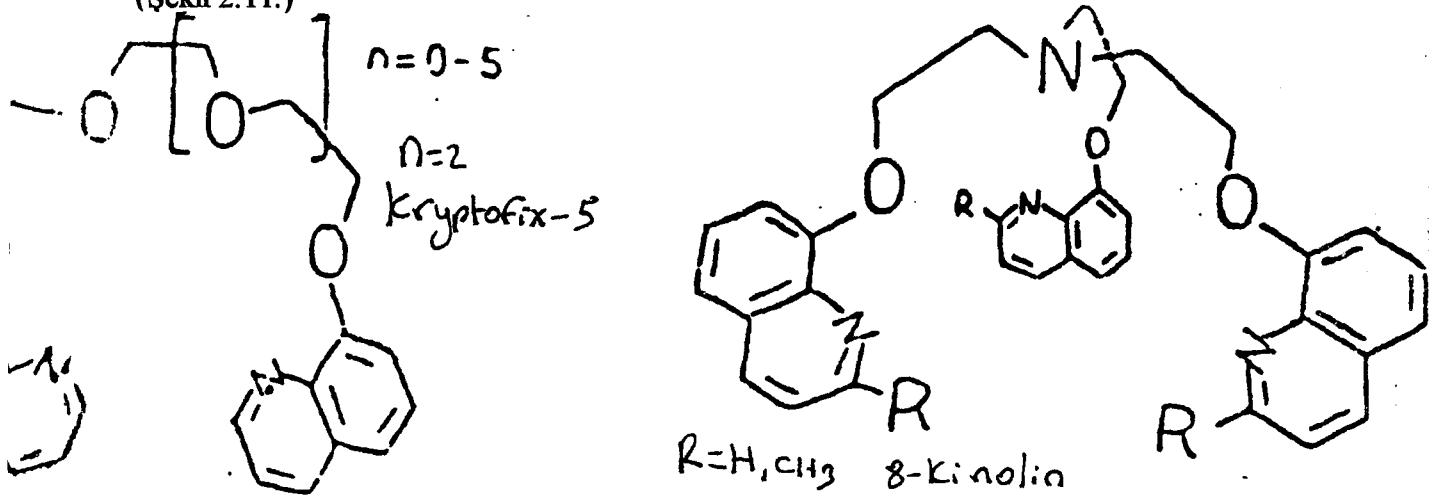


Şekil 2.10 Fonksiyonel gruplarla birleşen donör konumları

### 2.2.3. Podandlar

Makrosiklik yapıdaki taç eter bileşiklerinde olduğu gibi düz zincirli polieterlerde alkali ve toprak alkali metalleriyle kompleks oluşturmaktadırlar. Glimler adı verilen oligoetilenglikol dimetileterlerin çözünürleştirme ve kompleks oluşturma özelliklerini uzun zamandır bilinmesine karşılık kristal yapıdaki bileşikleri ancak son yıllarda izole edilebilmiştir. Bu konuda ilk örnek uçlarda kinolin grupları içeren ve kryptofix-5 adı ile anılan bis(kinolin) oligoeterdir. Büyük hacimli kinolin ve benzeri uç gruplar olarak 8-kinolin, 2-metoksifenol, 2-nitrofenol ve salisilik esterde iyi sonuçlar vermiştir.(36)

(Şekil 2.11.)

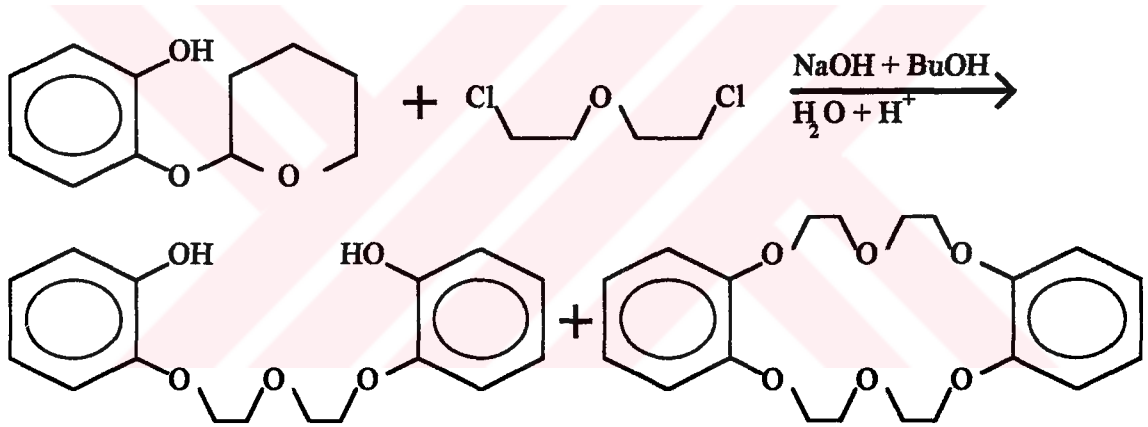


Şekil 2.11 Podandlar

Genel olarak "podandlar" düz zincirli oligoeterlerin karakteristik özelliklerine sahip olan ve belli aralıklarla heteroatom ihtiva eden bütün ligandlara verilen bir addır.

### 2.3. Taç Eterlerin Sentez Yöntemleri

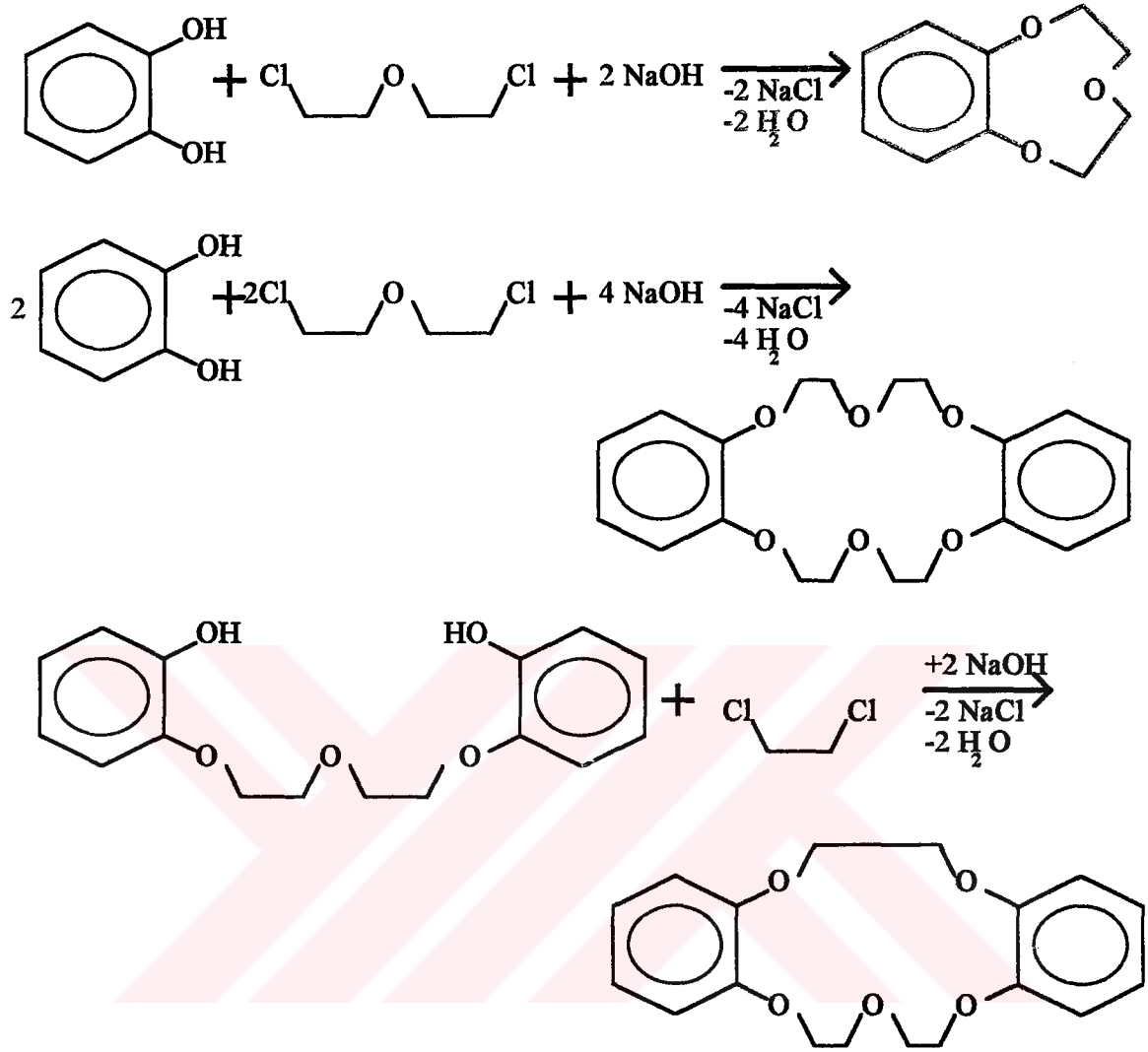
Pedersen tarafından ilk defa sentezi yapılan makrosiklik polieter dibenzo-18-crown-6'dır. 2-(o-hidroksi fenoksi) tetrahidropiran'ın sodyum tuzu ve bis-(2-kloro etil) eterden bis [ 2-(o-hidroksi fenoksi) etil ] eter hazırlarken elde edilen çok az miktardaki yan üründür. (Şekil 2.12.)



Şekil 2.12 Dibenzo-18-crown-6 sentezi

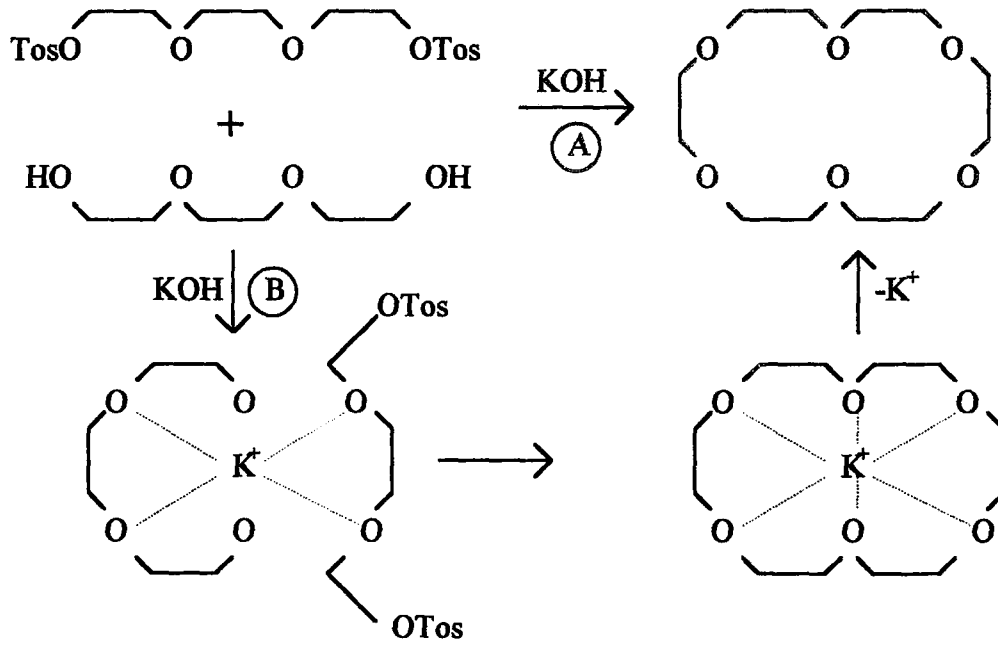
Aromatik taç eterler şu direkt kondenzasyon yöntemiyle hazırlanabilirler. (Şekil 2.13.)





Şekil 2.13 Aromatik taç eterleri sentezi

Dihalojenürlerin yerine di-tosilat bileşikleri de kullanılarak aynı reaksiyon yapılabilir.(11) (Şekil 2.14.)



Şekil 2.14 Ditosilat bileşikleri ile Taç Eter sentezi

## 2.4. Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı

Komplekslerin veya diğer bir ifadeyle koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda temel olan prensipler, ilk defa Werner tarafından deneylerin verdiği neticelere dayanılarak izah edilmiştir. (8) Koordinasyon bileşikleri basit olarak direkt koordinasyondan karmaşık elektronik değişimlere kadar muhtelif mekanizmalarla meydana gelir. Normal bir koordinasyon bileşiminde, merkezi metal ve çevredeki ligand atomları farklı rol oynarlar.  $ML_x$  gibi bir kompleksin sağlamlığında ve diğer özelliklerinde rol oynayan en önemli faktör, M merkez atomunun atom numarası, valensi ve koordinasyon sayısı ile çevredeki ligandın tabiatıdır. Deneyler kompleks oluşturma yatkınlığının 2 ve 3 değerlikli metallerde en fazla olduğunu göstermiştir. Yükler arttıkça ve iyon çapları küçüldükçe bu yatkınlık hızla artar.

Ligandın tipi bağın sağlamlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir; diş sayısı arttıkça sağlamlık artar. Genel olarak bütün şelatlar 5'li veya 6'lı halkalar meydana getirir. Halkalar doymuş ise 5 üyeliler, doymamış ise 6 üyeliler daha sağlamdır. Halka sayısı arttıkça da kompleksin sağlamlığı artar. Rezonans oluşumu, kompleksin sağlamlığını çok önemli derecede artırır. Buna örnek porfirin ve ftalosiyaninlerdir. Ligandlardaki

sübstitüentler, ligandın bazikliğini değiştirmesine, rezonans etkisine veya sterik engel teşkil edip etmemesine bağlı olarak kompleksin sağlamlığına tesir eder. (8)

## 2.5. Taç Eterli Ligandların Metal İyonuna Olan Bağımlılığı

Makrosiklik yapılı ligandlarda metal iyonunu şu iki özelliğe göre seçmek durumundayız.

a) Metal iyonunu makrosiklik halkadaki donör gruplara göre seçmek zorundayız. Örneğin halkada sadece donör grup olarak oksijen varsa bu tür donörle kompleks yapan metaller yani alkali metaller seçilir. N ve S gibi sert donörlere sahip halkalar için ise geçiş metalleri kullanılır.

b) Metal iyonunun çapını ve makrohalkadaki boşluğun büyüklüğünü de dikkate almak durumundayız.

Makrosiklik ligandların alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla yaptıkları bağlar, elektrostatik yapılı kabul edilebilir. Liganddaki bazık gruplar küresel bir pozitiflik olan metal üzerine mümkün olduğu kadar homojen bir şekilde yayılma eğilimindedirler. Bu özellik ligandın geometrisi ve koordinasyon sayısı ile ilgilidir.  $K^+$  iyonunun bis(benzo-15-crown-5) kompleksi, metal-ligand bağına örnek olabilir. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının büyüklüğüyle oluşan metal kompleksinin karakteristik özellikleri arasmda önemli bir ilgi vardır. Kompleks oluşum reaksiyonlarında katyonun boyutunun önemi, entalpi ve entropi terimiyle açıklanmıştır. İyon çapları orta büyüklükte sayılabilen  $K^+$  ve  $Ba^{2+}$  katyonları, diğer büyük ve küçük katyonlara nazaran makrosiklik ligandlar tarafından daha seçimli davranırlar. (9)

Benzo-(18-crown-6) molekülünün  $K^+$  ve  $Ba^{2+}$  ile yaptığı komplekslerin stabiliteleri diğer  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , iyonlarıyla yaptığı kompleksler yanında oldukça yüksektir. Bunun sebebi  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$  iyonlarının ligand boşluğunun büyüklük olarak diğerlerine göre daha iyi uymasındadır. Benzo-(18-crown-6)'dan daha büyük polieter halkalarında 1:1 ve 1:2 komplekslerinin oluşması ihtimalinin artmasma bağlı olarak seçimlilik azalmaktadır. Bir genelleme yapılacak olursa, deneysel veriler küçük makrosikliklerin küçük katyonları büyük makrosikliklerden daha iyi bağlanabileceğini doğrulamaktadır.

Taç eter gruplarındaki süstitüentlerin katyon seçimliliği ve kompleks stabilitesi üzerinde etkileri bilinmektedir. Örneğin, dibenzo-(18-crown-6) molekülünün dinitro türevi DMF içerisinde,  $\text{Na}^+$  katyonuna karşı, dibenzo-(18-crown-6)'ya göre daha az bir afinite gösterir. Bunun sebebi ( $\text{NO}_2$ ) grubunun  $e^-$  çekici özelliğinden ileri gelmektedir. Aynı moleküle ( $\text{NH}_2$ ) grubu bağlandığında bu grubun  $e^-$  verici özelliği dolayısıyla kompleks stabilitesi artacak, yani molekülün  $\text{Na}^+$  katyonuna karşı çekim kuvveti artacaktır. Benzer çalışmalar Benzo-(15-crown-5) molekülü ile de yapılmıştır. Benzo-(15-crown-5)'in aşağıda belirtilen değişik gruplarla türevleri hazırlanmış ve kompleks stabilitesi sıralaması şöyle bulunmuştur.



İyon-Makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumunu ve termodinamik stabiliteelerini etkileyen faktörleri şöyle sıralayabiliriz.

1. Halkadaki bağ yapıcı uçların tipleri,
2. Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
3. Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşim biçimi,
4. İyonun ve makrohalkalı bileşikteki oyuğun bağl büyüklükleri,
5. Halkadaki sterik engeller,
6. Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvatasyon derecesi,
7. İyonun elektriksel yükü.

Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyeti, eterdeki oksijenlerin S ve N ile yer değiştirmesiyle büyük ölçüde azalır. Komplekslerin stabilite sabitlerinde  $\text{O} > \text{NR} > \text{NH} > \text{S}$  sırasına göre bir azalma görülür ki bu donör atomların elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim de azalır.(9)

## 2.6. Komplekslerin Stabilite Sabitleri

$\text{M}^{n+}$  ve  $\text{B}^{m-}$  gibi iki iyon, çözeltide reaksiyona girerek  $\text{M}_m\text{B}_n$  genel formülü ile ifade edilen bir kompleks teşkil eder. Stabilite, iki veya daha fazla maddenin dengede

bulunduğu çözeltilerdeki assosiasyon miktarını ifade eder. Verilen şartlar altında assosiasyon ne kadar büyükse, meydana gelen kompleks o derece sağlamdır. Stabilité sabiti, kompleksin sağlamlığını kantitatif olarak ifade eden bir terimdir. Stabilité sabitlerinin değerleri, bir kompleksin tam veya maksimal oluşumu için gereken şartların önceden tahmininde kullanılır.(8)

Stabilité sabitlerini tayin etmek için kinetik veya dengeye dayanan metodlar vardır. İlk defa Bjerrum tarafından uygulanan denge metodları arasında potansiyometrik, polarografik, optik ve spektroskopik metodlar en çok kullanılanlardır.

Kompleks oluşum kademelerini,



şeklinde yazarak aktivite oranları olan denge sabitlerini de şu şekilde ifade edebiliriz :

$$K_1 = \frac{a_{MB}}{a_M \cdot a_B} \quad (2.4)$$

$$K_2 = \frac{a_{MB_2}}{a_{MB} \cdot a_B} \quad (2.5)$$

$$K_n = \frac{a_{MB_n}}{a_{MB_{n-1}} \cdot a_B} \quad (2.6)$$

Burada  $K_i$  basamak stabilité sabitidir. Toplam stabilité sabiti ise  $\beta_n$  ile gösterilir.  $\beta_0=1$  olmak üzere

$$\beta_n = \prod_{i=0}^n K_i \quad (2.7)$$

olarak tanımlanır.(10)

Hangi şekilde olursa olsun, her metal iyonuna bağlanmış olan donatör gruplarının ortalama sayısı  $\eta$ ,

$$\tilde{\eta} = \frac{B_T - b}{M_T} \quad (2.8)$$

ifadesine göre bulunur.(8)

$B_T$ =Ligandın toplam konsantrasyonu

$b$  = Bağlanmamış serbest ligandın konsantrasyonu

$M_T$ = Metalin toplam konsantrasyonudur.

Bütün metodlar, deneysel olarak bu miktarların tayinine ve buna göre aktivite oranlarının hesaplanmasına dayanır.

Stabilite sabitlerinin değerinin bilinmesi dengedeki kompleks türlerinin konsantrasyonlarının bilinmesinden daha yararlıdır. Stabilite sabitleri metal komplekslerinin dengedeki davranışlarını göstermek için kullanılır. Stabilite sabiti asosiasyon derecesinin bir ölçümüdür. Stabilite sabitinin sayısal değeri dengedeki türlerin relatif konsantrasyonunu gösterir. Büyük stabilite sabitleri , kompleks konsantrasyonunun onu meydana getiren bileşenlerin konsantrasyonlarına oranla daha büyük olduğunu belirtir. (24)

Genellikle metal komplekslerinin stabilitesi , metal iyonunun yükü , merkez iyonunun çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu , alkali metal iyonları kompleks teşkiline çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık eğilimi en fazla olanlar geçiş metallerinin iyonlarıdır. (24)

Ligandın tabiatının kompleksin stabilitesi üzerine olan etkisi ligandın bazikliği , ligand başına düşen metal şelat halkası sayısı , şelat halkalarının büyüklüğü , sterik etki , rezonans etkileri ve donör atomun cinsi gibi faktörlere bağlıdır. Bunların arasında en etkili olan ligandın bazikliğidir. (24)

## 2.7. Çalışmanın amacı ve Kapsamı

Geçiş metalleri ile verdiği komplekslerin oksijen taşıyıcı özellikleri sebebiyle biyolojik oksidaz reaksiyonlarında ve endüstride otoksidasyon reaksiyonlarında model bileşik oluşturdıkları için diaza taç eterler ve alkali metallerle verdikleri komplekslerin biyolojik sistemlerle aktif iyon taşınımı ve selektif membranlarda model bileşik oluşturdıkları için taç eterler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, diaza taç eterli bir ligandın sentezlenmesi ve geçiş metalleriyle verdiği komplekslerinin stabilite sabitlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2-amino-4-nitrofenolden çıkılarak 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 literatürde verilen metodlarla elde edilmiştir. Bu diaza taç eterli ligand Pd/C katalizörlüğünde hidrazin hidrat ile reflüks edilerek 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentezine ve oradan salisil aldehyd ile "Schiff Bazı" reaksiyonu uygulamasına geçilmiştir. Bu ligandın Co (II), Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve UO<sub>2</sub> (VI) ile 1:1 komplekslerinin potansiyometrik olarak stabilite sabitleri ölçülmüştür.

Ligandın eldesinde her basamaktaki yapısı İnfrared Spektrumu ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ligandın çözünürlüğü iyi olduğundan stabilite sabitlerinin hesaplanmasında potansiyometrik titrasyon tekniği kullanılmıştır.

## **BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER**

### **3.1. Maddeler**

2-amino-4-nitrofenol (Aldrich), etanolamin, piridin, metanol, toluen-p-sülfonil klorür, asetik asit, sülfürik asit, kloroform, DMF, etilasetat,  $K_2CO_3$ , dietileter, silikajel,  $MgSO_4$ , dietilenglikol,  $Al_2O_3$ , hidrazin hidrat, KOH, etanol,  $CH_2Cl_2$ , %10 palladyum aktif kömür, HCl, iso-propil alkol,  $Na_2SO_4$ , salisil aldehit,  $CaH_2$ , 2,4,6-trimetil benzen sülfonil klorür,  $CCl_4$  Merck firmasının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

### **3.2. Aletler**

İnfrared spektrofotometrisi: Philips PU9700 Series

pH-metre: 654 Metrohm

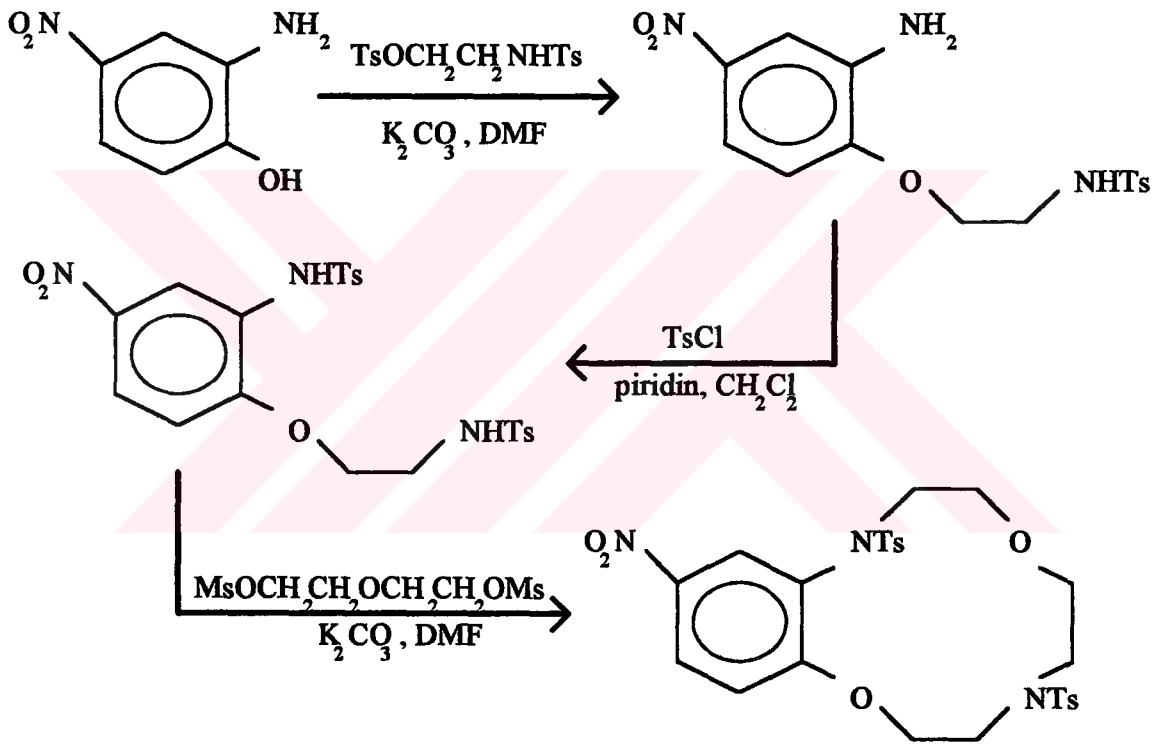
Multi Dosimat: E 415 Metrohm



## BÖLÜM 4. DENEYSEL BÖLÜM

### 4.1. Ligandın Sentezi

Bu çalışmada kullanılan ligandın toplam sentez şeması Şekil 4.1. de gösterilmiştir.(14)



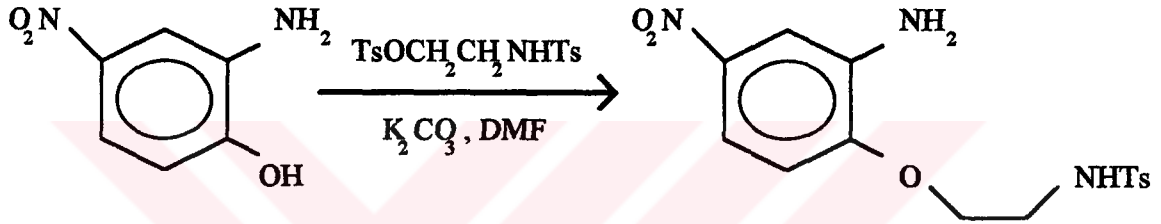
Şekil 4.1 4,10-bis(p-toluensülfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentezi

#### 4.1.1. 2-Amino-4-nitro-1-[2'-(p-toluensülfonamid)etoksi] benzen sentezi (14)

Susuz  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (13.90 g, 99.9 mmol), 2-amino-4-nitrofenol (7.00 g, 45.4 mmol) ve DMF (30 ml) 100 °C da geri soğutucu altında 0,5 saat karıştırılır.  $\text{TsOCH}_2\text{CH}_2\text{NHTs}$ 'nin

(4.1.1.a.) (16.78 g, 45.4 mmol) DMF'deki çözeltisi 10 saatlik bir süre içinde damlatma hunisiyle çözeltiliye damlatılır. Reaksiyon karışımına aynı sıcaklıkta 2 saat daha devam edilir ve çözücü vakumla uzaklaştırılır. Kalıntıya su ve etilasetat ilave edilir. Organik faz ayrıldıktan sonra  $MgSO_4$  üzerinden kurutulur. Çözücü vakumla alınır. Kalan yağimsı kısım dietileter ile daha önceden hazırlanmış ve nötr alüminyumoksit ile doldurulmuş kısa bir kolondan elüe edilir. Çözücü buharlaştırılır. Kalıntı soğuk  $CH_2Cl_2$  (100 ml) ile yıkanır ve kristallendirilir. Verim; 5.75 g (%36), E.n. 181-182 °C.

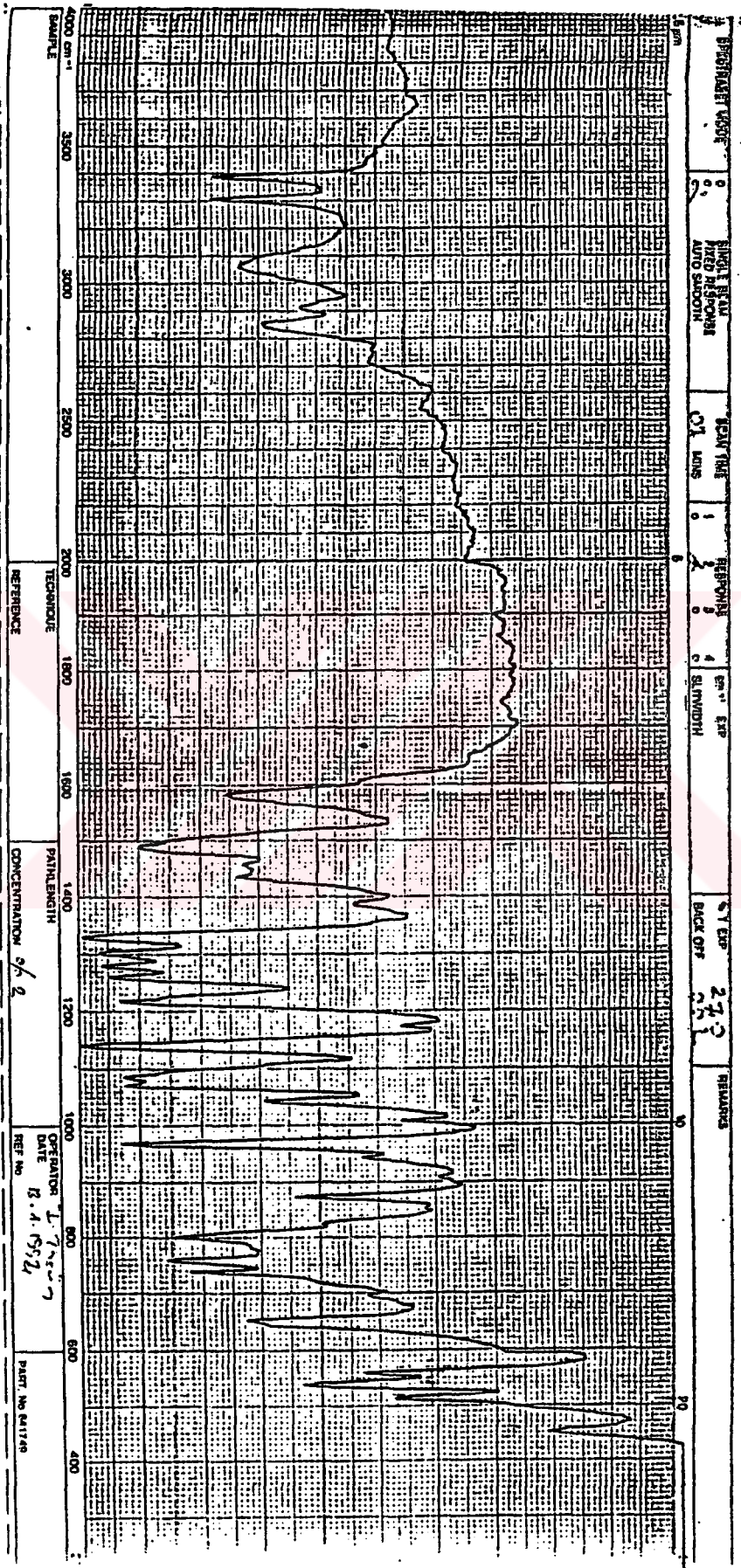
IR(KBr): 3398, 3303 (NH), 1521 ( $NO_2$ ), 1342, 1150 ( $SO_2$ )  $cm^{-1}$



Şekil 4.2 2-Amino-4-Nitro-1-[2'-(p-toluensülfonamid)etoksi]benzen sentezi

Transmittance (%)

Sekil 4.3 2-Amino-4-nitro-1-[2'-(p-toluensulfonamid)etoksil]benzene ait I.R. Spektrogramu



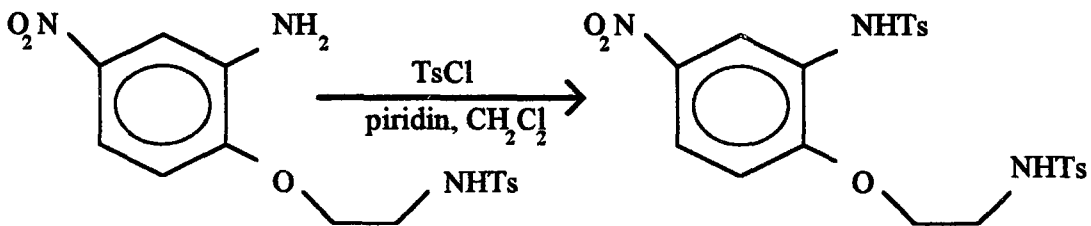
#### 4.1.1.a. Di-(toluen-p-sülfonil)etanolamin sentezi (15)

Etanolamin (12.0 g) susuz piridinde (15 ml) çözülür ve tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur. Toluen-p-sülfoniklorür (80.0 g) piridinde (50 ml) süspanse edilir ve -50 °C'ye soğutulur. Etanolamin çözeltisi 30 dakika içinde 10 °C'de 5 kısımda ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 6 saat ve +4 °C'de bir gece bekletilir. Yarı katı haldeki kütleye 2 ml su ilave edilerek sülfoniklorür fazlası uzaklaştırılır. Karışım buz parçaları (500 g) üzerine dökülür ve asetik asit (20 ml) ile asitlendirilir. Süzülen karışım (67.4 g) su ile yıkanır ve konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur. Oluşan ürün kristalleri (67 g) sıcak kloroform (50 ml) ve soğuk karbon tetraklorürde (200 ml) kristallendirilir. (50 g) E.n. 84-86 °C. Son kristallendirme (17.5 g) metanol (35 ml) üzerinden 0 °C'de yapılır. (13.5 g) E.n. 86-87 °C.

#### 4.1.2. 4-Nitro-2-(p-toluensülfonamid)-1-[2'(p-toluensülfonamid)etoksi]benzen sentezi (14)

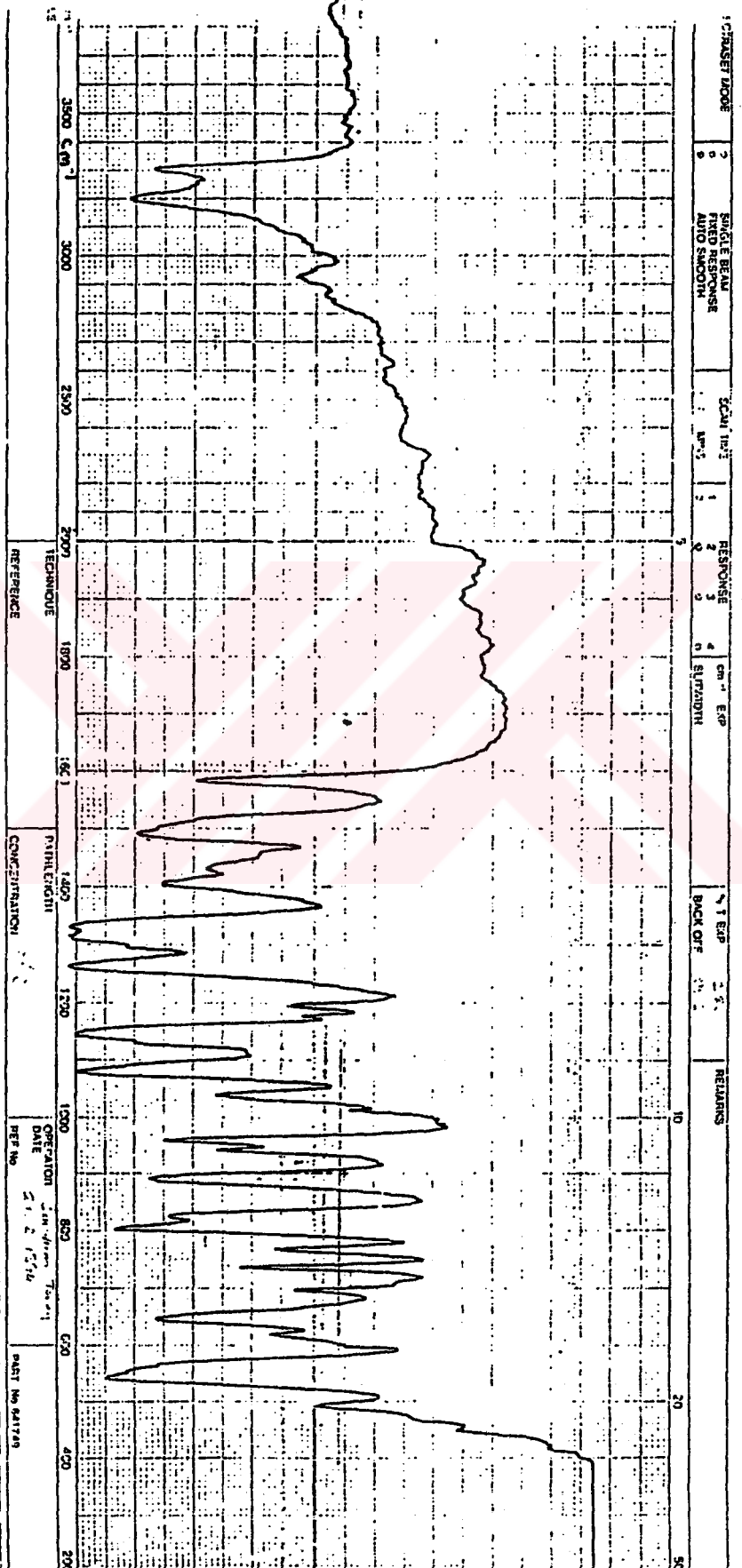
Sülfonamid (4.1.1.) (5.15 g, 14.7 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 ml)'de süspanse edilir. P-toluen-sülfoniklorür (4.19 g, 22.0 mmol) piridinde (14 ml) çözülür ve bir defada sülfonamid çözeltisine ilave edilir. Karışım 2 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı önce %5 HCl ve sonra su ile yıkanır. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisi MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur ve çözücü uzaklaştırılır. Kalıntı soğuk CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile yıkanır ve beyaz kristaller süzülür. Verim; 5.14 g (%69), E.n. 188.5-189.5 °C.

IR (KBr): 3310, 3200 (NH), 1528 (NO<sub>2</sub>), 1343, 1162 (SO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>



Şekil 4.4 4-Nitro-2-(p-toluensülfonamid)-1-[2'-(p-toluensülfonamid)etoksi]benzen

Transmittance (%)

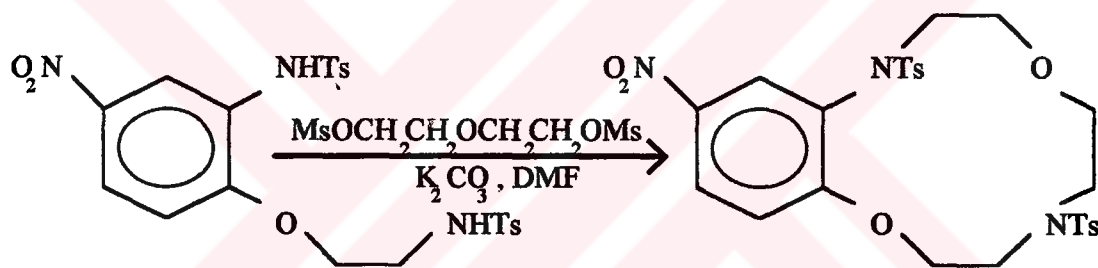


Sekil 4.5 4-Nitro-2-(p-toluensulfonamid)-1-[2'-(p-toluensulfonamid)etoksi]benzene ait  
I.R. Spektrumu

#### 4.1.3. 4,10-Bis (p-toluensülfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentezi (14)

Disülfonamid (4.1.2.) (3.15 g, 6.23 mmol) ve dimesilatın dietilen glikoldeki çözeltisi (4.1.3.a) (1.63 g, 6.23 mmol) DMF (30 ml) içinde çözülür.  $K_2CO_3$  (4.31 g, 31.2 mmol) DMF (20 ml) içinde oluşturduğu süspansiyon çözeltisi 7 saat periyodunda disülfonamid çözeltisine damlatma hunisiyle damlatılır. Karışım 17 saat daha karıştırılır ve daha sonra çözücü vakumla buharlaştırılır. Kalıntı silikajel üzerinden kolondan  $CH_2Cl_2$ -Et<sub>2</sub>O (30:1) ile elüe edilir. Oluşan kristaller  $CH_2Cl_2$  ile yıkanır. Verim; 2.40 g (%67) E.n. 92-93 °C.

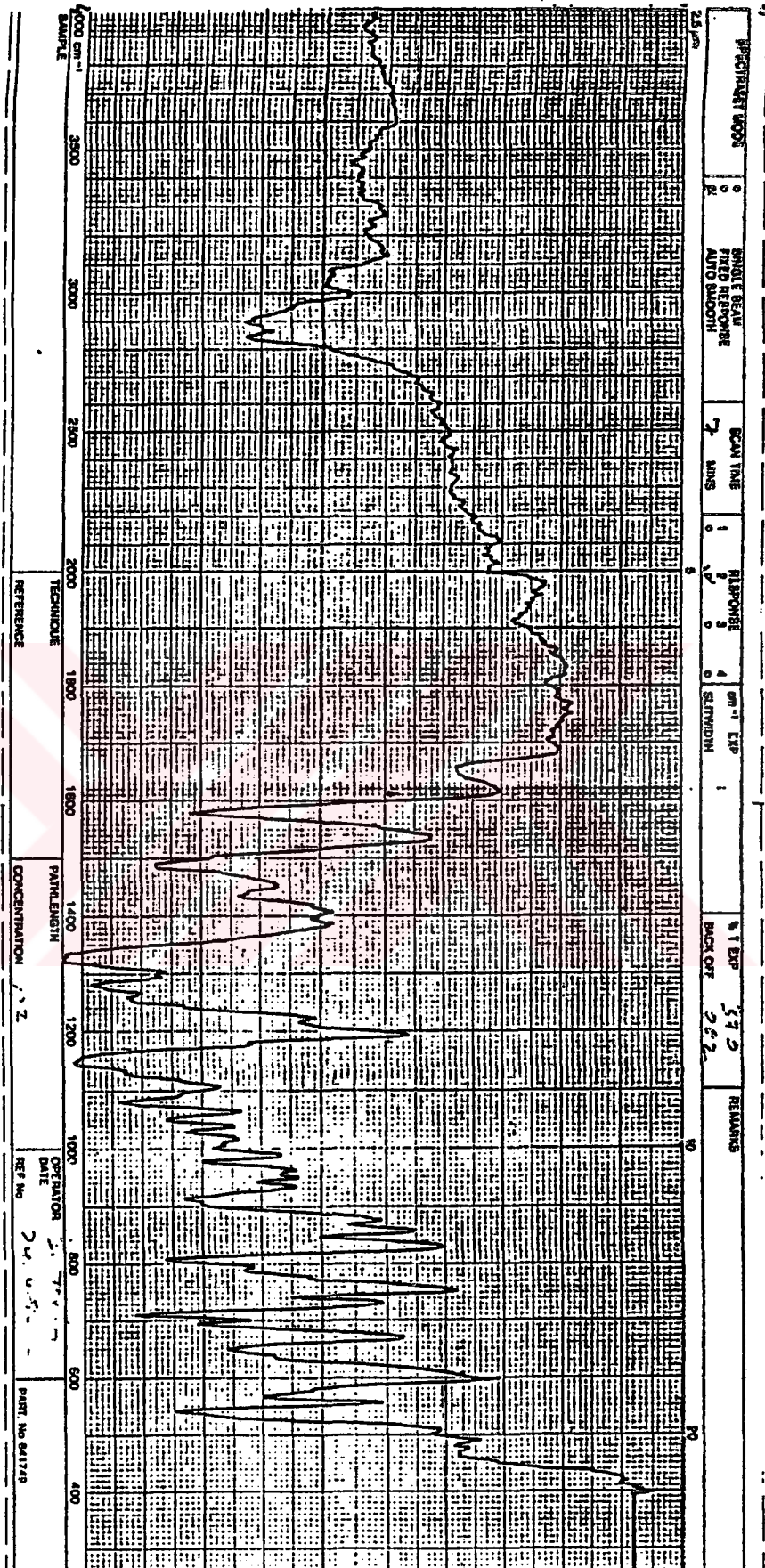
IR (KBr): 1518 (NO<sub>2</sub>), 1343, 1162 (SO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>



Şekil 4.6 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentezi



Transmittance (%)



Sekil 4.7 4,10-Bis(p-toluenesulfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4'e ait  
 I.R. Spektrogramu

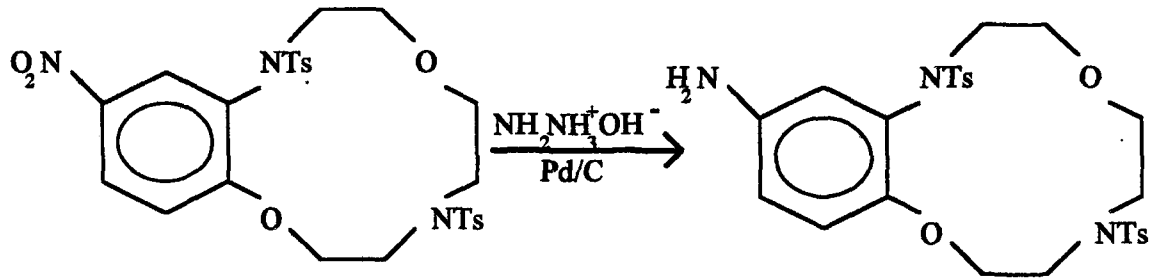
#### 4.1.3.a. Dietilenglikol dimesilat sentezi (23)

Dietilenglikol (0.1 mol) pirinde (80 ml) çözülür ve çözeltiye bir defada p-toluensülfonil klorür (38.5 g = 0.2 mol) ilave edilir. Karışım 2 saat tuz-buz banyosunda karıştırılır. Karıştırmaya aynı sıcaklıkta 4 saat daha devam edilir. Karışım bir gece bekletildikten sonra buz (100 g) üzerine dökülür ve su (150 ml) ile seyreltilir. Karışım süzülür. Kalıntı su (160 ml) yıkanır. Kalıntı etanol (200 ml) üzerinden kristallendirilir. Verim; 26,95 g (%70) E.n. 98°C

#### 4.1.4. 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentezi

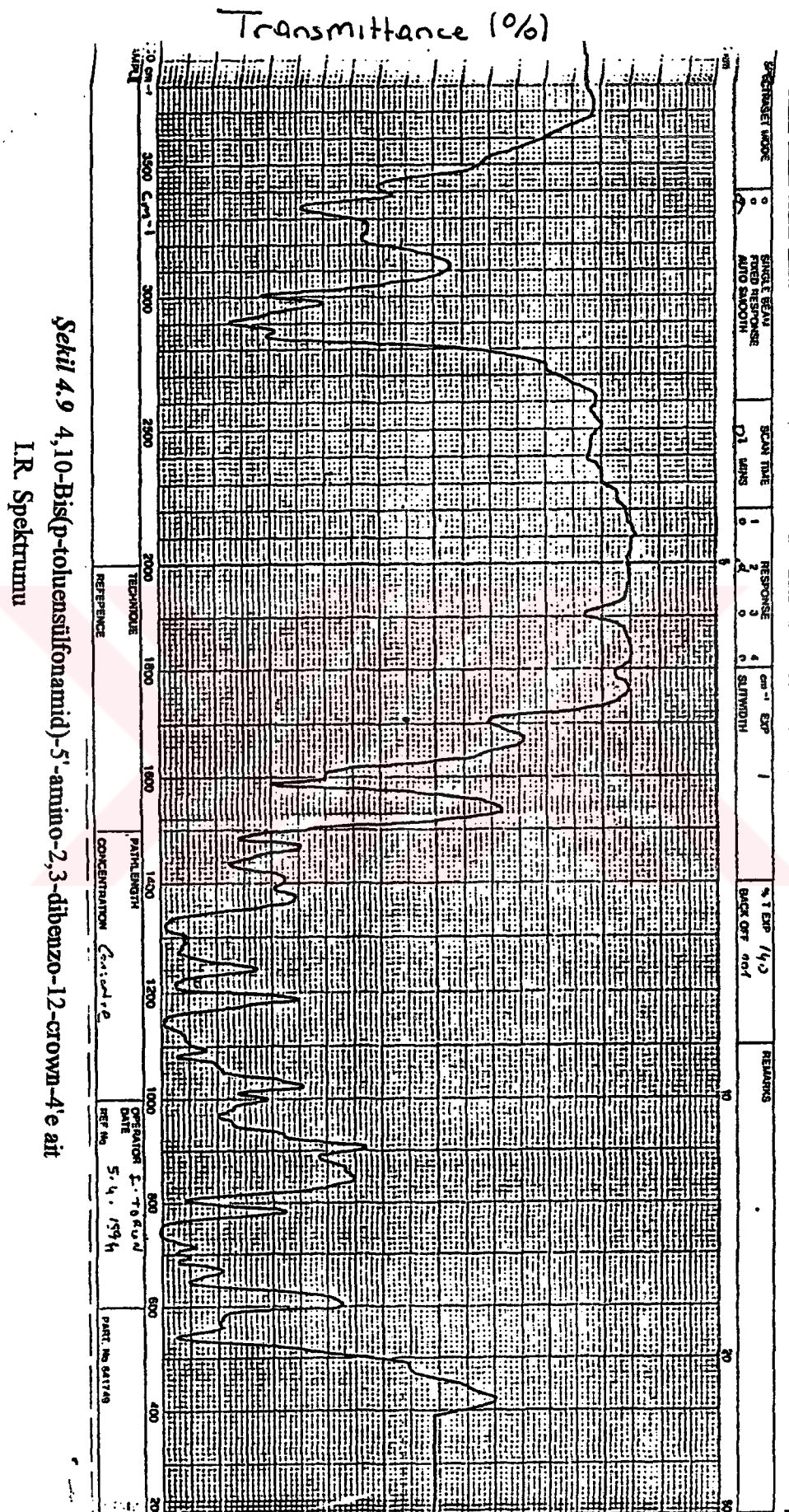
4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 (1.5 g, 2.6 mmol) isopropil alkolde (100 ml) çözülür. 0.5 g Pd/C (%10) katalizörü ve müteakiben 10 ml %100 hidrazin hidrat ilavesi ile azot gazı altında indirgeme başlar. 1 saat reflüksten sonra çözelti köpükleri beyazlaşınca karışım süzülür ve buharlaştırılır. Kalıntı  $\text{CHCl}_3$  fazına çekilip hidrazin bakiyesi su ile yıkanır.  $\text{CHCl}_3$  fazı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur.  $\text{CHCl}_3$  uçurulur. Yağimsı kalıntı olduğu gibi kullanılır. Verim; 1.0 g (%70)

IR(KBr): 3320 (NH), 1343, 1162 ( $\text{SO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$



Şekil 4.8 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentezi





Sekil 4.9 4,10-Bis(p-toluensulfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4'e ait

I.R. Spektrumu

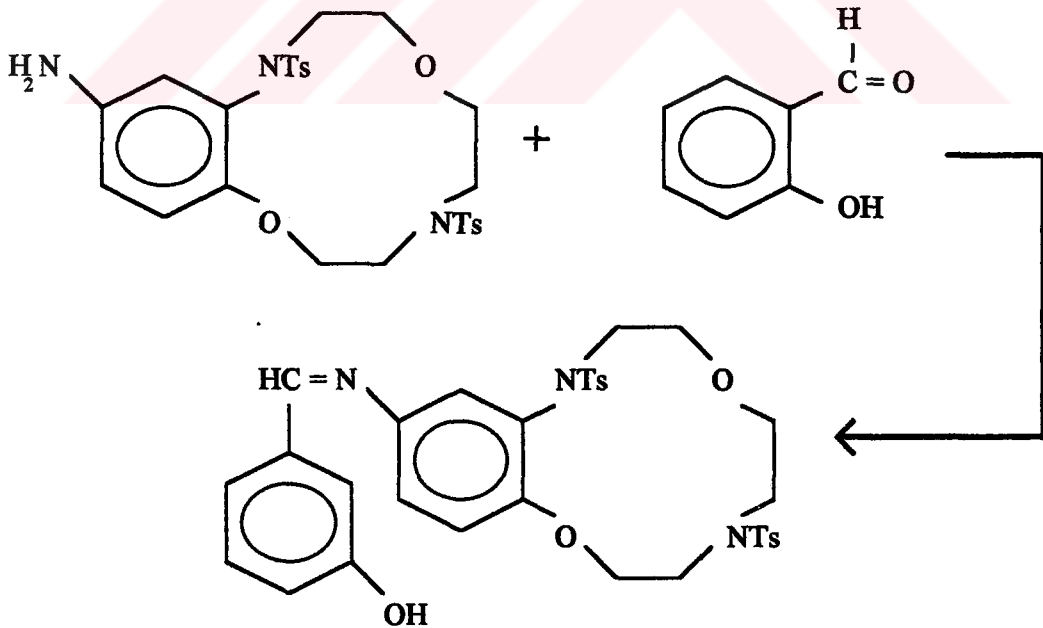
#### 4.1.5. SCHIFF Bazı Sentezi (22)

Primer aminlerin karbonil bileşikleriyle kondensasyonu ilk defa Schiff tarafından gerçekleştirildiğinden, kondensasyon ürünleri genellikle Schiff bazı olarak anılır. Kondensasyon sırasında oluşan  $H_2O$ 'nun destilasyon veya azeotrop oluşturan bir solventle ortamdan uzaklaştırılması genellikle tavsiye edilirse de aldehytler suyun uzaklaştırılmasına gerek kalmaksızın yüksek verimle kondensasyona girerler. Aromatik aldehytler aminlerle oldukça stabil azometinler verir. O-Hidroksi benzaldehyt türevlerinde molekül - içi hidrojen köprüsü oluşumu stab' ilizasyonu daha da artırır.

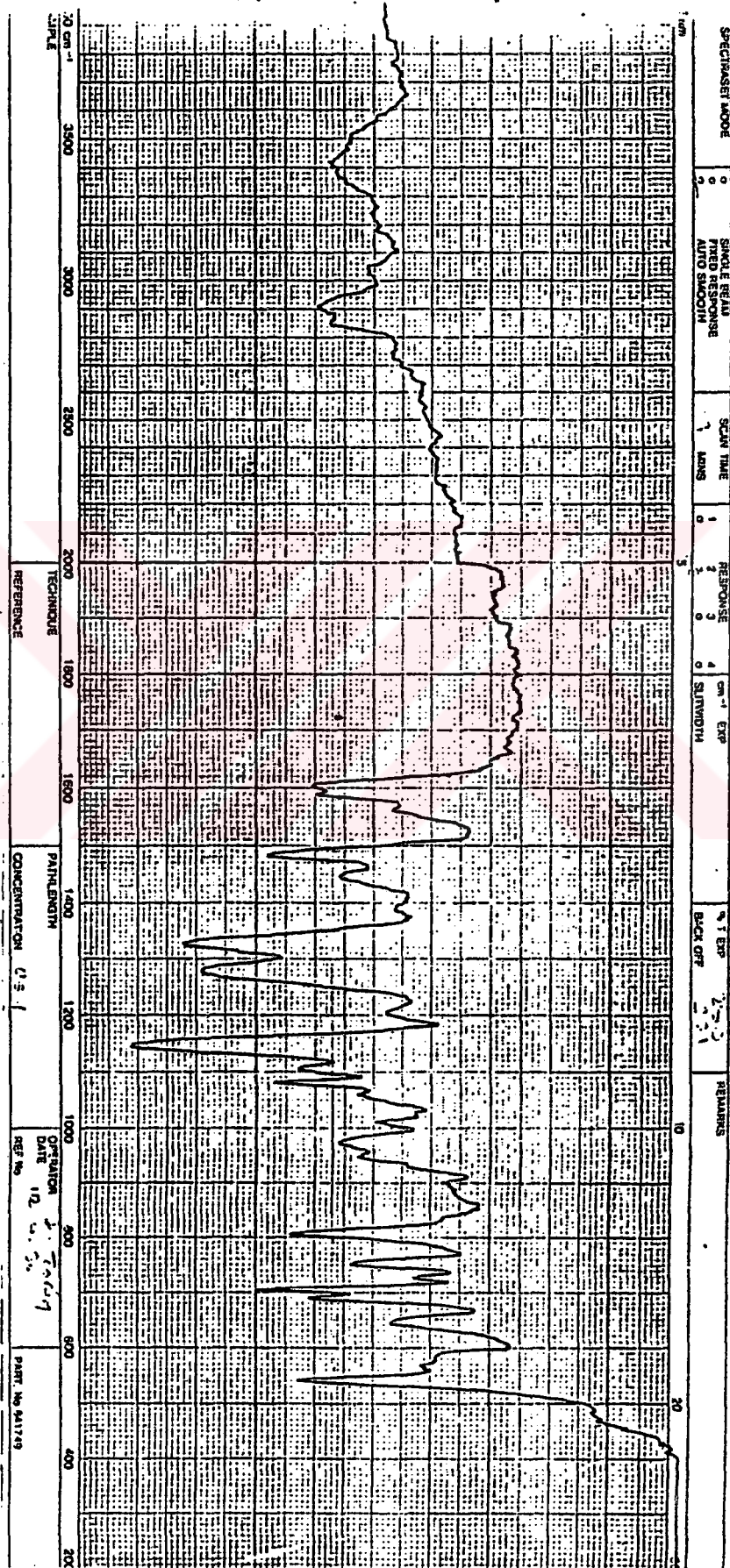
4.1.4'de elde edilen liganda Schiff bazı sentezi deneysel olarak aşağıdaki gibi uygulanmıştır:

4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-amino-2,3dibenzo-12-crown-4 (2.0 g, 3.7 mmol) etil alkolde çözülür ve salisilaldehit ile (0.45 g, 3.7 mmol) muamele edilir. Karışım su banyosunda tutulur. Oluşan sarı kristaller süzülür ve toplanır. Verim; 1.2 g(%50) *E. n.* 192-194 °C

IR(KBr):3420 (OH), 1343, 1162 ( $SO_2$ )  $cm^{-1}$



Şekil 4.10 [(4,10-diaza-4,10-ditosil-benzo-12-crown-4)il]salisilaldimin sentezi



**Sekil 4.1**  $IK_4$ , 10-diaza-4, 10-ditosil-benzo-12-crown-4)salsilaidimine at I.R. Spektturnu

## 4.2. Stabilité Sabitleri

Ligandın, Schiff bazı asitli ortamda proton bağlamaktadır. Ligandın , metal iyonlarıyla vermiş olduğu komplekslerin stabilitelerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon metodu uygulanmıştır. Böylece ligandın 1:1 oranında Co (II), Ni (II), Cu (II), UO<sub>2</sub> (VI), Cd (II) tuzları ile vermiş olduğu komplekslerin stabilité sabitleri potansiyometrik olarak "TITFIT" bilgisayar programı yardımıyla hesaplanmıştır.

Stabilité sabitlerinin tayin edilmesi için Metrohm 654 pH - metre ve Metrohm E415 Dosimat cihazları kullanıldı. pH ölçümleri kombine cam elektrod kullanılarak yapıldı. Titrasyonlar otomatik titratör ile yapılmış olup cam elektrodun kalibrasyonu pH 4 ve 7 olan çözeltilerle yapılmıştır. Titrasyonlar 25 + 0.1 C'de sirkülasyonlu bir termostat kullanılarak yapıldı. Çözeltilerin iyonik kuvveti 0.1 M NaNO<sub>3</sub> ile sabit tutuldu.

Kompleksleşme reaksiyonları hızlı bir şekilde meydana geldi.

Deneysel titrasyon değerlerinden yararlanılarak ligandın Schiff bazının protonasyon ve stabilité sabitleri "TITFIT" bilgisayar programı yardımıyla elde edildi.

$C_M : C_L$  oranları 1:1 alınarak titrasyon değerleri bulundu. Standart hatalar programda doğrudan verilmektedir. Protonasyon sabitlerine ait titrasyon değerleri ve buradan elde edilen protonasyon sabitleri "Tablo E. 1" ve "Tablo E. 1a" da , protonasyon sabitlerini ve buna ait uygunluk grafiğini gösteren şekiller "Grafik E. 1" ve "Grafik E. 1a" da gösterilmektedir.

Schiff bazının Cu<sup>2+</sup> iyonu ile vermiş olduğu komplekslere ilgili olarak stabilité sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 2" ve "Tablo E.2a" da gösterilmiştir. Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 2" de , deneysel değerlere ait uygunluk grafiği ise "Grafik E. 2a" da verilmiştir.

Schiff bazının Ni<sup>2+</sup> iyonu ile vermiş olduğu komplekslere ilişkin stabilité sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 3" ve "Tablo E. 3a" da gösterilmiştir. Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 3" de , deneysel değerlere ait uygunluk grafiği ise "Grafik E. 3a" da verilmiştir.

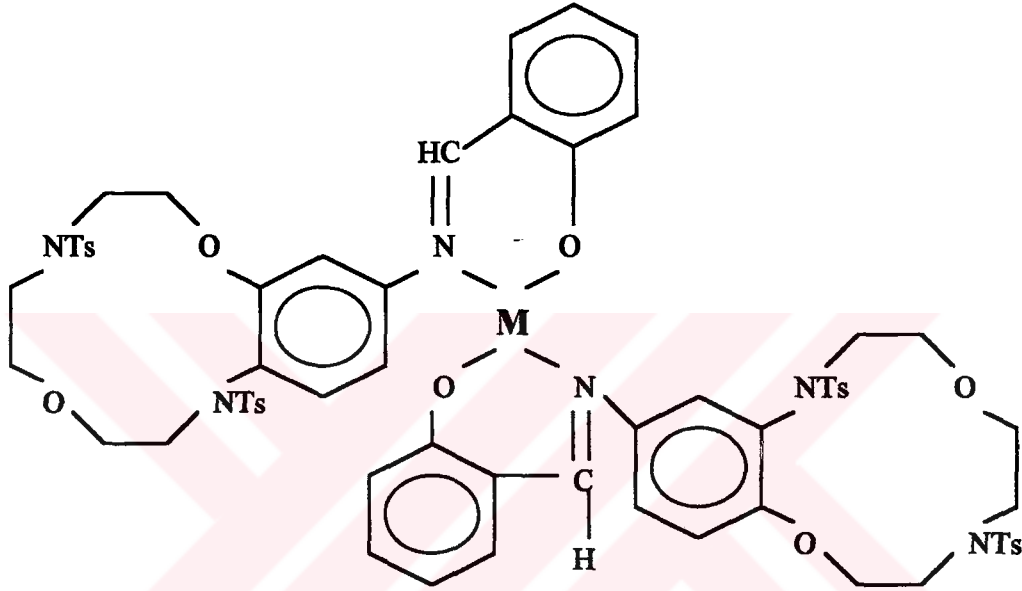
Schiff bazının Co<sup>2+</sup> iyonu ile vermiş olduğu komplekslere ilişkin stabilité sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 4" ve "Tablo E. 4a" da gösterilmiştir. Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 4" , deneysel değerlere ait uygunluk grafiği ise "Grafik E. 4a" da verilmiştir.

Schiff bazının Cd<sup>2+</sup> iyonu ile vermiş olduğu komplekslere ilişkin stabilité sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 5" ve "Tablo E. 5a" da gösterilmiştir. Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 5" , deneysel değerlere ait uygunluk



grafiği ise "Grafik E. 5a" da verilmiştir.

Schiff bazının  $\text{UO}_2^{6+}$  iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin stabilite sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 6" ve "Tablo E. 6a" da gösterilmiştir. Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 6" , deneysel değerlere ait uygunluk grafiği ise "Grafik E. 6a" da verilmiştir.



Şekil 4.12 [(4,10-diaza-4,10-ditosil-benzo-12-crown-4)il]salisilaldimin-metal kompleksleri

METAL KOMPLEKSLERİ  $M=\text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cd(II)}, \text{UO}_2(\text{VI})$

#### 4.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Destile su kullanılarak aşağıdaki çözeltiler hazırlanmıştır.

A) 0.10 M NaOH

B) 0.01 M Ligand (0.163 g ligand / 250 ml aseton)

C) 0.01 M  $\text{Co}^{++}$  (0.238 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml su)

D) 0.01 M  $\text{Cu}^{++}$  (0.1705 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml su)

E) 0.01 M  $\text{Ni}^{++}$  (0.238 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml su)

F) 0.01 M  $\text{UO}_2^{+6}$  (0.502 g  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml su)

G) 0.10 M  $\text{NaNO}_3$

H) 0.10 M  $\text{HClO}_4$

#### 4.2.2. Ligand - Proton Stabilite Sabitleri

Asitli ortamda ligand, azot atomları üzerinde proton bağlamaktadır. Bu durumda ligand ile proton arasındaki ilişkiyi şu denklemlerle ifade edebiliriz.



Bunlara ait denge sabitlerini de şu ifadelerle verebiliriz:

$$K_{A_1} = \frac{[\text{LH}^-]}{[\text{L}^{2-}][\text{H}^+]} \quad (4.5)$$

$$K_{A_2} = \frac{[\text{LH}_2]}{[\text{LH}^-][\text{H}^+]} \quad (4.6)$$

$$K_{A_3} = \frac{[\text{LH}_3^+]}{[\text{LH}_2][\text{H}^+]} \quad (4.7)$$

$$K_{A_4} = \frac{[\text{LH}_4^{2+}]}{[\text{LH}_3^+][\text{H}^+]} \quad (4.8)$$

### 4.2.3. Metal- Ligand Stabilite Sabitleri

Metalin ligandla kademeli olarak kompleks oluşturdugunu kabul ederek yeni denklemleri şöyle yazabiliriz :



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (4.12)$$

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1) Bu çalışmada kullanılan ligandın toplam sentez şeması Şekil 4.1'de gösterilmiştir. 2-Amino-4-nitrofenolden başlanarak literatürde mevcut olan 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentez edilmiştir. Bu maddenin sentezi sırasında ara kademelerde elde edilen maddeler I.R. Spektrumları ve erime noktaları incelenerek yapılmıştır. Bulunan değerler literatür değerleriyle uyum halindedir. Bunun için NMR ve elementel analizleri yapılmamıştır.

Ara kademelerde sentezleri yapılan maddelerin elde edilişleri ve ilgili I.R. Spektrumları deneysel bölümde geniş bir şekilde verilmiştir.

2) Elde edilen 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-4 %10 Palladyum - aktif kömür katalizörü kullanarak hidrazin hidratla yapıdaki nitro grubu amin grubuna indirgenerek yeni bir madde olarak 4,10-Bis(p-toluensülfonamid)-5'-amino-2,3-dibenzo-12-crown-4 sentez edilmiştir. Bununla ilgili sentez şeması Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Bununla ilgili I.R. Spektrumları Şekil 4.9' da verilmiştir. ( $\text{NO}_2$ ) grubuna ait  $1518 \text{ cm}^{-1}$  'deki band kaybolup yerine  $3320 \text{ cm}^{-1}$  'de ( $\text{NH}$ ) grubuna ait bant ortaya çıkmıştır.  $1343$  ve  $1162 \text{ cm}^{-1}$  'de azot atomları üzerindeki ( $\text{SO}_2$ ) grubuna ait bantlar yerlerini korumuşlardır.

3) Aromatik aldehytlerin aminlerle oldukça stabil azometin bileşikleri vermelerinden yararlanarak elde edilen amin yapılı bileşiği salisil aldehit ile reaksiyona sokarak yeni bir madde olarak [( 4,10-diaza-4,10-ditosil-benzo-12-crown-4)il]salisilaldimin türevi sentez edilmiştir. Bununla I.R. Spektrumunda  $3420 \text{ cm}^{-1}$  'de karakteristik ( $\text{OH}$ ) bandının çıkmasından tesbit ettik:

4) Bu son elde edilen ligandın Schiff bazının protonasyon ve stabilite sabitleri potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

[( 4,10-diaza-4,10-ditosil-benzo-12-crown-4)il]salisilaldimin ligandının asidik ortamda bağlamış olduğu protonların protonasyon sabitleri ve Co (II) , Ni (II) , Cu (II) , Cd (II) ,  $\text{UO}_2$  (VI) tuzları ile vermiş olduğu komplekslerin stabilite sabitleri potansiyometrik olarak "TITFIT" bilgisayar programı yardımıyla hesaplanmıştır. Bu titrasyonlarda ortamın iyonik şiddetini sabit tutmak için 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  çözeltisi kullanılmıştır. Titrasyonlarda pH ölçümlerinde kombine cam elektrod kullanılmıştır ve kalibrasyonu pH 4 ve 7 olan



tampon çözeltilerle yapılmıştır.

5) Schiff bazının protonasyon sabitlerine ait titrasyon değerleri ve protonasyon sabitleri "Tablo E.1" ve "Tablo E.1a" da , protonasyon sabitlerini ve buna ait uygunluk grafiğini gösteren şekiller "Grafik E.1" ve "Grafik E. 1a" da gösterilmiştir.

"Grafik E.1" den de görüldüğü gibi Schiff bazı iki proton bağlamaktadır. Bunlardan birinci protonu pH 2' de vermeye başlamakta ve pH 5' de bitmektedir. İkinci protonu ise pH 2' den itibaren vermekte pH 5' te bir maksimuma ulaşmakta , pH 8'de bu protonun tamamını vererek ligand serbest hale geçmektedir.

"Grafik E.1a" danda görüldüğü gibi yaklaşımda çok iyi olmaktadır.

6) Hesaplamlarda  $\beta_{xyz}$  sembolü kullanılmış olup  $x = \text{Metal}$  ,  $y = \text{Ligand}$  ,  $z = \text{Hidrojen veya hidroksil atom sayısını ifade etmektedir. } C_M = C_L$  oranları 1:1 alarak Schiff bazının metal iyonlarıyla meydana getirmiş olduğu komplekslerin stabilite sabitleri "TITFIT" Bilgisayar Programı yardımıyla hesaplanmıştır.

7) Schiff bazının Cu (II) iyonu ile vermiş olduğu komplekslerle ilgili olarak stabilite sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 2" ve "Tablo E. 2a" da gösterilmiştir. Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 2" de deneysel değerlere ait uygunluk grafiğinde "Grafik E. 2a" da gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi :

$\beta_{110}$  olarak ifade edilen CuL kompleksi pH 5 - 8 arasında mevcuttur.En iyi oluştuğu pH ise 6' dır.

$\beta_{111}$  olarak ifade edilen CuLH kompleksi pH 3 - 7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH ise 5' dir.

$\beta_{112}$  olarak ifade edilen CuLH<sub>2</sub> kompleksi pH 2'de en yüksek değerdedir , pH arttıkça ortadan kaybolmaktadır ve nihayet pH 6' da tamamen yok olmaktadır.

$\beta_{11-1}$  olarak ifade edilen CuLOH kompleksi pH 5'te oluşmaya başlamakta , en iyi bir şekilde pH 8'de meydana gelmektedir. Bu değerden sonra azalmaktadır.

$\beta_{11-2}$  olarak ifade edilen CuL(OH)<sub>2</sub> kompleksi pH 7.5'ta oluşmaya başlamakta , artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

"Grafik E.2a" danda görüldüğü gibi yaklaşım da çok iyi olmaktadır.

8) Schiff bazının Ni (II) iyonu ile vermiş olduğu komplekslerle ilgili olarak stabilite sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 3" ve "Tablo E. 3a" da gösterilmiştir. Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 3" de deneysel değerlere ait uygunluk

grafikde "Grafik E.3a" da gösterilmiştir.Şekillerden de görüldüğü gibi :

$\beta_{110}$  olarak ifade edilen NiL kompleksi pH 6 - 10 arasında mevcuttur. NiL kompleksinin en iyi bir şekilde oluştuğu pH ise 8'dir.

$\beta_{111}$  olarak ifade edilen NiLH kompleksi pH 4 - 9 arasında oluşmaktadır.NiLH kompleksinin en iyi bir şekilde oluştuğu pH ise 7'dir.

$\beta_{112}$  olarak ifade edilen NiLH<sub>2</sub> kompleksi pH 2'de en yüksek değerdedir ve pH arttıkça ortadan kaybolmaktadır.En sonunda pH 8'de tamamen yok olmaktadır.

$\beta_{11-1}$  olarak ifade edilen NiL(OH) kompleksi pH 7'de oluşmaya başlamakta ve en iyi bir şekilde pH 9'da meydana gelmektedir. Bu değerden sonra azalmaktadır.

$\beta_{11-2}$  olarak ifade edilen NiL(OH)<sub>2</sub> kompleksi pH 8'de oluşmaya başlamakta artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir

"Grafik E. 3a" danda görüldüğü gibi yaklaşım da çok iyi olmaktadır.

9) Schiff bazının Co (II) iyonu ile vermiş olduğu komplekslerle ilgili olarak stabilite sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 4" ve "Tablo E.4a" da gösterilmiştir.Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 4" de , deneysel değerlere ait uygunluk grafikde "Grafik E. 4a" da gösterilmiştir.Şekillerden de görüldüğü gibi :

$\beta_{110}$  olarak ifade edilen CoL kompleksi pH 2 - 9 arasında mevcuttur. En çok oluştuğu pH ise 6'dır.

$\beta_{111}$  olarak ifade edilen CoLH kompleksi pH 2 - 5 arasında oluşmaktadır.En iyi oluştuğu pH ise 3 olarak tesbit edilmiştir ve pH 5' den sonra tamamen kaybolmaktadır.

$\beta_{11-1}$  olarak ifade edilen CoL(OH) kompleksi pH 6 -10 arasında oluşmaktadır.En iyi oluştuğu pH ise 8'dir ve pH 10' dan sonra tamamen yok olmaktadır.

$\beta_{11-2}$  olarak ifade edilen CoL(OH)<sub>2</sub> kompleksi pH 8 - 10 arasında oluşurken , en iyi pH 9'da oluşmaktadır.

$\beta_{11-3}$  olarak ifade edilen CoL(OH)<sub>3</sub> kompleksi pH 8' de oluşmaya başlamakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonda büyümektedir.

"Grafik E. 4a" danda görüldüğü gibi yaklaşım da çok iyi olmaktadır.

10) Schiff bazının Cd (II) iyonu ile vermiş olduğu komplekslerle ilgili olarak stabilite sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 5" ve "Tablo E. 5a" da , bunlara ilişkin şekiller "Grafik E. 5" ve deneysel değerlere ait uygunluk grafikde "Grafik E. 5a" da gösterilmiştir. Şekillerdende görüldüğü gibi :

$\beta_{110}$  olarak ifade edilen CdL kompleksi pH 6 - 10 arasında oluşmaktadır ve en iyi oluştuğu pH ise 8'dir.

$\beta_{111}$  olarak ifade edilen  $\text{CdLH}$  kompleksi pH 2 - 9 aralığında mevcuttur. En iyi oluştuğu pH ise 6.5'dir.

$\beta_{112}$  olarak ifade edilen  $\text{CdLH}_2$  kompleksi pH 2' de en yüksek değerdedir ve pH arttıkça ortadan kaybolmaktadır ve nihayet pH 7'de kaybolmaktadır.

$\beta_{11-1}$  olarak ifade edilen  $\text{CdL(OH)}$  kompleksi pH 7 - 11 arasında oluşmakta , en iyi bir şekilde pH 9'da meydana gelmektedir ve pH 12'de kaybolmaktadır.

$\beta_{11-2}$  olarak ifade edilen  $\text{CdL(OH)}_2$  kompleksi pH 8'de oluşmaya başlamakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonda büyümektedir.

"Grafik E. 5a" danda görüldüğü gibi yaklaşım çok iyi olmaktadır.

11) Schiff bazının  $\text{UO}_2$  (VI) iyonu ile vermiş olduğu komplekslerle ilgili olarak stabilite sabitlerinin değerleri ve bunlara ilişkin deneysel değerler "Tablo E. 6" ve "Tablo E. 6a" da gösterilmiştir. Bunlarla ilgili şekiller "Grafik E. 6" ve deneysel değerlere ait uygunluk grafiğinde "Grafik E. 6a" da gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi :

$\beta_{110}$  olarak ifade edilen  $\text{UO}_2\text{L}$  kompleksi pH 3 - 6 arasında mevcuttur , en iyi oluştuğu pH ise 4.5 olarak görülmüştür.

$\beta_{111}$  olarak ifade edilen  $\text{UO}_2\text{LH}$  kompleksi pH 2 - 5 arasında mevcuttur. En iyi oluştuğu pH ise 3.5 olarak bulunmuştur.

$\beta_{11-1}$  olarak ifade edilen  $\text{UO}_2\text{L(OH)}$  kompleksi pH 3 - 7 arasında oluşmakta ve pH 5'de en iyi bir şekilde oluşmaktadır.

$\beta_{11-2}$  olarak ifade edilen  $\text{UO}_2\text{L(OH)}_2$  kompleksi pH 4 - 8 arasında oluşmakta ve en iyi bir şekilde pH 6'da oluşmaktadır.

$\beta_{11-3}$  olarak ifade edilen  $\text{UO}_2(\text{OH})_3$  kompleksi pH 5 - 11 arasında oluşmakta pH 7.5'de ise en bol bulunduğu değerine ulaşmaktadır.

$\beta_{11-4}$  olarak ifade edilen  $\text{UO}_2(\text{OH})_4$  kompleksi pH 7' den sonra oluşmaya başlamakta ve artan konsantrasyonla birlikte pH artmaktadır

"Grafik E. 6a" danda görüldüğü gibi yaklaşım çok iyi olmaktadır.

12) Veriler sonucunda stabilite sabitleri açısından  $\text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{UO}_2^{6+}$  sırasına göre azaldığı görülmüştür.

## BÖLÜM 6. KAYNAKLAR

- 1 ) Basolo, F. , Pearson, R. G. , 1960. Mechanisms of Inorganic Reactions. John Wiley, New York.
- 2 ) Purcell, K. F. , Kotz, J. C. , 1977. Inorganic Chemistry, W. B. Saunders Co. , Philadelphia.
- 3 ) Pedersen, C. S. , 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. J. Am. Chem. Soc. , 89: 7017-7036.
- 4 ) Vögtle, F. , Weber, E. , Elben, U. , 1978. Neutrale Organische Komplexligenanden und ihre Alkalikomplexe. III-Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophore, (Teil A), Kontakte, 78 : 32-42.
- 5 ) Wester, N. , Vögtle, F. , 1979. Macrocyclische Cryptandsysteme mit Grossen, Flexiblen und Partiell Endolipophilen Hohlraumen. Chemische Bericht, 112 : 3723-3727.
- 6 ) Pedersen, C. J. , 1967. Macrocyclic Polyether Sulfides. J. Org. Chem., 36 :254-257
- 7 ) Lockart, J. C. , Thompson, M. E. , 1977. Ligands For the Alkali Metals. Part 3, Further Examples of Nitrogen-containing "Crown" Compounds. J. Chem. Soc. , Perkin Trans. I, 202-204.
- 8 ) Bekaroğlu, Özer. , 1972. Koordinasyon Kimyası. İ.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.
- 9 ) Frensdorff, H. K. , 1971. Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent, Cations. J. Am. Chem. Soc. , 93 : 600-606.
- 10 ) Cotton, F. A. , Wilkinson, G. , 1972. Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed. , Intersciences Publ. , New York.
- 11 ) Luis, S. V. Burguete, M. T. , Sakvador, R. V. Synthetic Methods for Benzo-Crown Ethers. J. Chem. Research (s). , 62-63
- 12 ) Banerjee, A. , Dey, A. K. , 1968. Metal Chelats of Uranium(VI) and Thorium(IV) with Disodium 1;8-dihydroxy- naphthalene-3,6-disulphonate. Potantiometric Study. J. Inorg. Nucl. Chem. , 30 : 995-1003.
- 13 ) Christensen, J. J. , Eatough, D. J. , Izatt, R. M. , 1974. The Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds. Chem. Revs. , 74 : 351-384.
- 14 ) Bartsch, R. A. , Robison, T. W. , Desai, H. D. , Krzykawaki, J. , Dalley, K. N. , Jiang, W. , 1992. Synthesis and structure of 4,10-Diaza-5'-nitro-2,3-dibenzo-12-crown-

4. Am. Chem. Soc. , 57 : 1625-1627.
- 15 ) Hope, D. B. , Horncastle, K. C. , 1966. Synthesis of Some Dibasic Sulphur-containing Amino-acids related to L-Lysine. J. Chem. Soc. C., 1098-1101.
- 16 ) Gündüz, T. , 1976. Koordinasyon Kimyası. A.Ü, Ankara.
- 17 ) Pedersen, C. J. , 1967. Macrocyclic Polyethers. J. Am. Chem Soc. , 89 : 2495-2500.
- 18 ) Pedersen, C. S. , 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. J. Am. Chem Soc. , 89 : 7017-7036.
- 19 ) Chavez, F. , Shery, A. D. , 1989. A Simplified Synthetic Route to Polyaza Macrocycles. Org. Chem. , 54 : 2990-2992 , no. 12.
- 20 ) Patai, S. , 1968. The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of The Amino Group , 675-676.
- 21 ) Amorim, M.T.S. , Chaves, S. , Delgado, R. , J.R, J. , Silva, F. , 1991. Oxatriaza Macrocyclic Ligands: Studies of Protonation and Metal Complexation. J. Chem. Soc. Dalton. Trans. , 3065-3072.
- 22 ) Patai, S. , (Ed.). 1966. The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond. John Wiley , New York , 14 - 15.
- 23 ) Dale, K. , Kristiansen, D. , 1972. General preparative for oligoethyleneglycol ditosylates. Acta Chem. Scand. 26 No.4. , 1474 - 1476.
- 24 ) Thöm, V. J. , Hancock, T.R. , 1985. The stability of Nickel (II) complexes of Tetra-aza Macrocycles. J. Chem. Soc. Dalton trans. 1877.
- 25 ) Luckay, R.C. , Hancock, T.R. , 1991. Stability of Complexes of the Macrocycles 1,5,9,13 - Tetraaza-cyclohexadecane and 1,4,7,11 - Tetraazacyclotetradecane Chelate Ring Sequence. J. Chem. Soc. Dalton trans. 1492- 1494.
- 26 ) Vidali, M. , Vigato, P.A. , 1975. Mixed Uranyl Complexes Containing Multidentate Schiff Bases. J. Inorg. Nucl. Chem. 37 : 955- 961
- 27 ) Gül, A. , Bekaroğlu, Ö. , 1983. Syntheses of N, N'-bis(4'-Benzo[15-crown-5]) diaminoglyoxime and its Complexes with Copper (II) , Cobalt (II) , Cobalt (III) , Palladium (II) , Platinum (II) and Uranyl (VI). J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2573-2541.
- 28 ) Gül, A. , Bekaroğlu, Ö. , 1983. Synthesis of N, N'-bis[4'-benzo(15-crown-5) diaminoglyoxime and Its Complexes with Copper (II) , Nickel (II) , Cobalt (II) , Palladium (II) , Platinum (II) and Uranyl (VI). J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 2537.
- 29 ) Bank, C. , Trefzer, K. , Gül, A. , Bekaroğlu, Ö. , 1984. Synthesis of Dibenzo [b,h] [1,4,7,10] tetraazacyclododecine. J. Chem. Research. 168.

- 30 ) Gül, A. , Okur, A. İ. , Cihan, A. , Tan, N. , Bekaroğlu, Ö. , 1986. Synthesis of 2,3-Bis(hydroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro[15-crown-5] quinoxaline and Its Complexes With Sodium (I) , Uranyl (VI) , Nickel (II) , and Palladium (II). J. Chem. Research. , (s) 90 - (M) 881.
- 31 ) Bandoli, G. , Clemente, D. A. , Croatto, U. , Vidali, M. , Vigato, P. A. , 1973. Crystal and Molecular Structure of [NN'- Ethylenbis(salicylideneiminato) (methanol) dioxouranium. J. Chem. Soc. , Dalton Trans. 2331-2335.
- 32 ) Thanabal, V. , Krishnan, V. , 1981. Synthesis of Azo Coupled Crown Ethers Containing Transition Metal and Other Chromophoric Environments and Their Ion Complexation Properties. Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. , 11 :659.
- 33 ) Vidali, M. , Vigato, P. A. , Casellato, U. , 1975. Mixed Uranyl Complexes Containing Multidentate Schiff Bases. J. Inorg. Nucl. Chem. , 37 : 955 - 961.
- 34 ) Gül, A. , Okur, A. İ. , Cihan, A. , Tan, N. , Bekaroğlu, Ö. , 1986. Synthesis of 4'-5'-Bis(salicylideneimino)benzo[15-crown-5] and Its Complexes With Uranyl (VI) , Copper (II) , Nickel (II) , and Cobalt (II). Synth. React. Inorg. Metal. Org. Chem. , 16:871
- 35 ) Baer, P. D. , 1986. The Synthesis of a Novel Schiff Base bis(Crown Ether) Ligand Containing Recognition Sites for Alkali and Reansition Metal Guest Cations. J. Chem. Soc. Chem. Commun. , 1678-1680.
- 36 ) Patai, J. (Ed.). , 1980. The Chemistry of Ethers , Crown Ethers , Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues Part 1. John Wiley.
- 37 ) Ahsen, V. , Gökçeli, F. , 1987. Synthesis of S, S' -bis(4'-Benzo[15-crown-5])-dithioglixime and its Complexes with Cu (II) , Co (II) , Pd (II) , Pt (II) and Pt (IV). J. Chem. Soc. , Dalton Trans. , 1827-1831.
- 38 ) Koçak, M. , Cihan, A. , Okur, A. İ. , Bekaroglu, Ö. , 1991. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substitued with Four Tetraaza Macrocycles. J. Chem. Soc. , Chem. Commun. , 577-578.
- 39 ) Thöm, V. J. , Hosken, G. D. , Hancock, R. D. , 1985. Anomalous Metal Ion Size Selectivity Of Tetraaza Macrocycles. Inorg. Chem. , 24 : 3378 - 3381.
- 40 ) Kodama, M. , Kimura, E. , 1977. Kinetic and Equilibrium Studies on Copper (II) Complexes of a 9-Membered macrocyclic Triamine, 1,4,7-Trizazcyclononane, and a 14-Membered Macrocyclic Tetra-amine , 1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecane. J. Chem. Soc. 1473 - 1478.
- 41 ) Kodama, M. , Kimura, E. , 1980. Reaction of Cobalt (II) Macrocyclic Tetra-amine Complexes with Dioxygen. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 327 - 333.

42 ) Micheloni, M. , Sabatini, A. , Paoletti, P. , 1978. Solution Chemistry of Macrocycles. Part 1. Basicity Constants of 1,4,8,11- Tetra-azacyclotetradecane, 1,4,8,12-Tetra-azacyclopentadecane, and 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane.

J.Chem. Trans. Perkin Trans. 828- 830.

43 ) Pettit, D. L. , Steel, I. , Bataille, M. , 1985. Specific Binding of the Tyrosine Residue in Copper (II) Complexes of Tyr-Pro-Gly-Tyr and Tyr-Gly-Pro-Tyr. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1201- 1205.

44 ) Kasprzyk, P. S. , Wilkins, R. G. , 1982. Kinetics of Interaction of Metal Ions with Tetraacetata macrocycles. Inorg. Chem. , 21 : 3349- 3352.





## **BÖLÜM 7. EKLER**

**7.1. EK A.** Ligand ve komplekslerin protonasyon değerleri ve buradan elde edilen protonasyon sabitlerine ait titrasyon değerleri tabloları

**7.2. EK B.** Protonasyon sabitlerini gösteren grafikler ve "Uygunluk" grafikleri





"Tablo E. 1" Schiff bazının Protonasyon sabitleri.

UAVC.1r 05-30-1994

Analytical Concentrations CL ,CM = 7.1226496E-004 0

| stoich.comp. | fix/var | log Bxyz | $\sigma(\log B)$ |
|--------------|---------|----------|------------------|
| MxLyHz       | B(f/v)  |          |                  |
| 1/alpha      | f       | 1.063    | 0                |
| Exac         | v       | 2.333322 | 1.81E-003        |
| Eq           | v       | .5184229 | 1.93E-003        |
| log Kw       | f       | -14.68   | 0                |
| 100          | f       | 0        | 0                |
| 010          | f       | 0        | 0                |
| 011          | v       | 6.94488  | 8.60E-004        |
| 012          | v       | 10.5277  | 8.60E-004        |

"Tablo E. 1a" Schiff bazının protonasyon sabitlerine ait titrasyon değerleri.

Ligand conc. 7.143E-04  
Metal conc. 0.000E+00  
Volume 35.19

| N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     |
|----|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|--------|
| 1  | 0.100 | 2.252  | 2  | 0.200 | 2.272  | 3  | 0.300 | 2.287  |
| 4  | 0.400 | 2.307  | 5  | 0.500 | 2.328  | 6  | 0.600 | 2.351  |
| 7  | 0.700 | 2.375  | 8  | 0.800 | 2.402  | 9  | 0.900 | 2.428  |
| 10 | 1.000 | 2.458  | 11 | 1.100 | 2.494  | 12 | 1.200 | 2.531  |
| 13 | 1.300 | 2.574  | 14 | 1.400 | 2.615  | 15 | 1.500 | 2.662  |
| 16 | 1.600 | 2.712  | 17 | 1.700 | 2.771  | 18 | 1.800 | 2.840  |
| 19 | 1.900 | 2.918  | 20 | 2.000 | 3.012  | 21 | 2.100 | 3.117  |
| 22 | 2.200 | 3.273  | 23 | 2.300 | 3.481  | 24 | 2.400 | 3.776  |
| 25 | 2.500 | 4.204  | 26 | 2.600 | 4.969  | 27 | 2.700 | 6.484  |
| 28 | 2.800 | 8.777  | 29 | 2.900 | 9.616  | 30 | 3.000 | 10.655 |
| 31 | 3.100 | 11.278 | 32 | 3.200 | 11.581 | 33 | 3.300 | 11.730 |
| 34 | 3.400 | 11.872 | 35 | 3.500 | 11.945 | 36 | 3.600 | 12.014 |

"Tablo E. 2" Schiff bazının Cu (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait stabilite sabitlerinin değerleri.

UACU.lf 05-30-1994

Analytical Concentrations CL ,CM = 7.1222089E-004 7.122319E-004

| stoich.comp. | fix/var | log Bxyz | $\sigma(\log B)$ |
|--------------|---------|----------|------------------|
| MxLyHz       | B(f/v)  |          |                  |
| 1/alpha      | f       | 1.063    | 0                |
| Exac         | v       | 2.490694 | 1.00E-003        |
| Eq           | v       | .4824714 | 1.07E-003        |
| log Kw       | f       | -14.68   | 0                |
| 100          | f       | 0        | 0                |
| 010          | f       | 0        | 0                |
| 011          | f       | 6.94488  | 0                |
| 012          | f       | 10.5277  | 0                |
| 110          | v       | 9.39534  | 4.77E-004        |
| 111          | v       | 15.1239  | 4.77E-004        |
| 112          | v       | 20.1255  | 4.77E-004        |
| 11-1         | v       | 2.78841  | 4.77E-004        |
| 11-2         | v       | -6.60378 | 4.77E-004        |

"Tablo E. 2a" Schiff bazının Cu (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait deneysel titrasyon değerleri.

| N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     |
|----|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|--------|
| 1  | 0.100 | 2.200  | 2  | 0.200 | 2.212  | 3  | 0.300 | 2.224  |
| 4  | 0.400 | 2.240  | 5  | 0.500 | 2.260  | 6  | 0.600 | 2.282  |
| 7  | 0.700 | 2.306  | 8  | 0.800 | 2.322  | 9  | 0.900 | 2.360  |
| 10 | 1.000 | 2.394  | 11 | 1.100 | 2.425  | 12 | 1.200 | 2.458  |
| 13 | 1.300 | 2.495  | 14 | 1.400 | 2.531  | 15 | 1.500 | 2.572  |
| 16 | 1.600 | 2.621  | 17 | 1.700 | 2.673  | 18 | 1.800 | 2.734  |
| 19 | 1.900 | 2.799  | 20 | 2.000 | 2.879  | 21 | 2.100 | 2.971  |
| 22 | 2.200 | 3.083  | 23 | 2.300 | 3.221  | 24 | 2.400 | 3.410  |
| 25 | 2.500 | 3.790  | 26 | 2.600 | 4.769  | 27 | 2.700 | 5.387  |
| 28 | 2.800 | 5.633  | 29 | 2.900 | 5.834  | 30 | 3.000 | 6.173  |
| 31 | 3.100 | 6.958  | 32 | 3.200 | 7.888  | 33 | 3.300 | 8.978  |
| 34 | 3.400 | 10.121 | 35 | 3.500 | 10.803 | 36 | 3.600 | 11.216 |
| 37 | 3.700 | 11.436 | 38 | 3.800 | 11.640 | 39 | 3.900 | 11.769 |
| 40 | 4.000 | 11.866 | 41 | 4.100 | 11.952 | 42 | 4.200 | 12.000 |

"Tablo E. 3" Schiff bazının Ni (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait stabilite sabitlerinin değerleri.

UANI.lr 05-30-1994

Analytical Concentrations CL ,CM = 7.1225395E-004 7.1226496E-004

| stoich.comp. | fix/var      | log $\beta_{xyz}$ | $\sigma(\log \beta)$ |
|--------------|--------------|-------------------|----------------------|
| MxLyHz       | $\beta(f/v)$ |                   |                      |
| 1/alpha      | f            | 1.063             | 0                    |
| Exac         | v            | 2.592056          | 1.59E-003            |
| Eq           | v            | .5618197          | 1.70E-003            |
| log Kw       | f            | -14.68            | 0                    |
| 100          | f            | 0                 | 0                    |
| 010          | f            | 0                 | 0                    |
| 011          | f            | 6.94488           | 0                    |
| 012          | f            | 10.5277           | 0                    |
| 110          | v            | 10.7326           | 7.59E-004            |
| 111          | v            | 18.8951           | 7.59E-004            |
| 112          | v            | 24.8431           | 7.59E-004            |
| 11-1         | v            | 2.26121           | 7.59E-004            |
| 11-2         | v            | -7.09065          | 7.59E-004            |

"Tablo E. 3a" Schiff bazının Ni (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait deneysel titrasyon değerleri.

Ligand conc. 7.143E-04  
Metal conc. 7.143E-04  
Volume 35.19

| N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     |
|----|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|--------|
| 1  | 0.100 | 2.217  | 2  | 0.200 | 2.234  | 3  | 0.300 | 2.253  |
| 4  | 0.400 | 2.274  | 5  | 0.500 | 2.296  | 6  | 0.600 | 2.318  |
| 7  | 0.700 | 2.343  | 8  | 0.800 | 2.368  | 9  | 0.900 | 2.398  |
| 10 | 1.000 | 2.424  | 11 | 1.100 | 2.458  | 12 | 1.200 | 2.494  |
| 13 | 1.300 | 2.532  | 14 | 1.400 | 2.573  | 15 | 1.500 | 2.620  |
| 16 | 1.600 | 2.670  | 17 | 1.700 | 2.727  | 18 | 1.800 | 2.791  |
| 19 | 1.900 | 2.866  | 20 | 2.000 | 2.947  | 21 | 2.100 | 3.054  |
| 22 | 2.200 | 3.190  | 23 | 2.300 | 3.382  | 24 | 2.400 | 3.637  |
| 25 | 2.500 | 3.991  | 26 | 2.600 | 4.469  | 27 | 2.700 | 5.468  |
| 28 | 2.800 | 6.712  | 29 | 2.900 | 7.426  | 30 | 3.000 | 7.850  |
| 31 | 3.100 | 8.144  | 32 | 3.200 | 8.378  | 33 | 3.300 | 8.605  |
| 34 | 3.400 | 8.885  | 35 | 3.500 | 9.240  | 36 | 3.600 | 9.650  |
| 37 | 3.700 | 10.172 | 38 | 3.800 | 10.657 | 39 | 3.900 | 11.062 |
| 40 | 4.000 | 11.232 | 41 | 4.100 | 11.400 | 42 | 4.200 | 11.596 |
| 43 | 4.300 | 11.756 | 44 | 4.400 | 11.890 | 45 | 4.500 | 11.960 |
| 46 | 4.600 | 11.995 |    |       |        |    |       |        |

"Tablo E. 4" Schiff bazının Co (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait stabilite sabitlerinin değerleri.

UACO.1r 05-30-1994

Analytical Concentrations CL ,CM = 7.1223198E-004 7.1224299E-004

| stoich.comp. | fix/var | log Bxyz | $\sigma(\log B)$ |
|--------------|---------|----------|------------------|
| HxLyHz       | B(f/v)  |          |                  |
| 1/alpha      | f       | 1.063    | 0                |
| Exac         | v       | 1.126200 | 3.86E-003        |
| Eq           | v       | .4841856 | 3.95E-003        |
| log Kw       | f       | -14.68   | 0                |
| 100          | f       | 0        | 0                |
| 010          | f       | 0        | 0                |
| 011          | f       | 6.94488  | 0                |
| 012          | f       | 10.5277  | 0                |
| 110          | v       | 7.11107  | 1.82E-003        |
| 111          | v       | 10.8829  | 1.82E-003        |
| 11-1         | v       | -.318824 | 1.82E-003        |
| 11-2         | v       | -9.67610 | 1.82E-003        |
| 11-3         | v       | -17.9959 | 1.82E-003        |

"Tablo E. 4a" Schiff bazının Co (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait deneysel titrasyon değerleri.

Ligand conc. 7.143E-04  
Metal conc. 7.143E-04  
Volume 35.19

| N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     |
|----|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|--------|
| 1  | 0.100 | 2.573  | 2  | 0.200 | 2.576  | 3  | 0.300 | 2.586  |
| 4  | 0.400 | 2.640  | 5  | 0.500 | 2.690  | 6  | 0.600 | 2.738  |
| 7  | 0.700 | 2.805  | 8  | 0.800 | 2.878  | 9  | 0.900 | 2.963  |
| 10 | 1.000 | 3.070  | 11 | 1.100 | 3.205  | 12 | 1.200 | 3.366  |
| 13 | 1.300 | 3.627  | 14 | 1.400 | 3.955  | 15 | 1.500 | 4.513  |
| 16 | 1.600 | 5.385  | 17 | 1.700 | 7.109  | 18 | 1.800 | 8.092  |
| 19 | 1.900 | 8.582  | 20 | 2.000 | 8.670  | 21 | 2.100 | 8.840  |
| 22 | 2.200 | 9.027  | 23 | 2.300 | 9.474  | 24 | 2.400 | 10.041 |
| 25 | 2.500 | 10.898 | 26 | 2.600 | 11.404 | 27 | 2.700 | 11.643 |
| 28 | 2.800 | 11.790 | 29 | 2.900 | 11.913 | 30 | 3.000 | 12.011 |

"Tablo E. 5" Schiff bazının Cd (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait stabilite sabitlerinin değerleri.

UACD.1r 05-30-1994

Analytical Concentrations CL ,CM = 7.1220997E-004 7.1222098E-004

| stoich.comp. | fix/var | log Bxyz | $\sigma(\log B)$ |
|--------------|---------|----------|------------------|
| MxLyHz       | B(f/v)  |          |                  |
| 1/alpha      | f       | 1.063    | 0                |
| Exac         | v       | 2.227017 | 9.94E-004        |
| Eq           | v       | .5742854 | 1.05E-003        |
| log Kw       | f       | -14.68   | 0                |
| 100          | f       | 0        | 0                |
| 010          | f       | 0        | 0                |
| 011          | f       | 6.94488  | 0                |
| 012          | f       | 10.5277  | 0                |
| 110          | v       | 9.89571  | 4.73E-004        |
| 111          | v       | 17.9646  | 4.73E-004        |
| 112          | v       | 22.8971  | 4.73E-004        |
| 11-1         | v       | 2.37645  | 4.73E-004        |
| 11-2         | v       | -7.30311 | 4.73E-004        |

"Tablo E. 5a" Schiff bazının Cd (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait deneysel titrasyon değerleri.

Ligand conc. 7.142E-04  
Metal conc. 7.142E-04  
Volume 35.19

| N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     |
|----|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|--------|
| 1  | 0.100 | 2.374  | 2  | 0.200 | 2.396  | 3  | 0.300 | 2.422  |
| 4  | 0.400 | 2.450  | 5  | 0.500 | 2.480  | 6  | 0.600 | 2.511  |
| 7  | 0.700 | 2.547  | 8  | 0.800 | 2.584  | 9  | 0.900 | 2.625  |
| 10 | 1.000 | 2.667  | 11 | 1.100 | 2.673  | 12 | 1.200 | 2.675  |
| 13 | 1.300 | 2.698  | 14 | 1.400 | 2.753  | 15 | 1.500 | 2.808  |
| 16 | 1.600 | 2.880  | 17 | 1.700 | 2.964  | 18 | 1.800 | 3.054  |
| 19 | 1.900 | 3.186  | 20 | 2.000 | 3.345  | 21 | 2.100 | 3.547  |
| 22 | 2.200 | 3.784  | 23 | 2.300 | 4.034  | 24 | 2.400 | 4.271  |
| 25 | 2.500 | 4.501  | 26 | 2.600 | 4.703  | 27 | 2.700 | 4.933  |
| 28 | 2.800 | 5.138  | 29 | 2.900 | 5.335  | 30 | 3.000 | 5.514  |
| 31 | 3.100 | 5.694  | 32 | 3.200 | 5.880  | 33 | 3.300 | 6.120  |
| 34 | 3.400 | 6.401  | 35 | 3.500 | 7.258  | 36 | 3.600 | 8.540  |
| 37 | 3.700 | 8.644  | 38 | 3.800 | 9.169  | 39 | 3.900 | 9.720  |
| 40 | 4.000 | 10.527 | 41 | 4.100 | 11.120 | 42 | 4.200 | 11.310 |
| 43 | 4.300 | 11.568 | 44 | 4.400 | 11.743 | 45 | 4.500 | 11.860 |
| 46 | 4.600 | 11.944 | 47 | 4.700 | 12.013 |    |       |        |

"Tablo E. 6" Schiff bazının  $UO_2$  (VI) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait stabilite sabitlerinin değerleri.

UAUO.1r 05-30-1994

Analytical Concentrations CL ,CH = 7.1220997E-004 7.1222098E-004

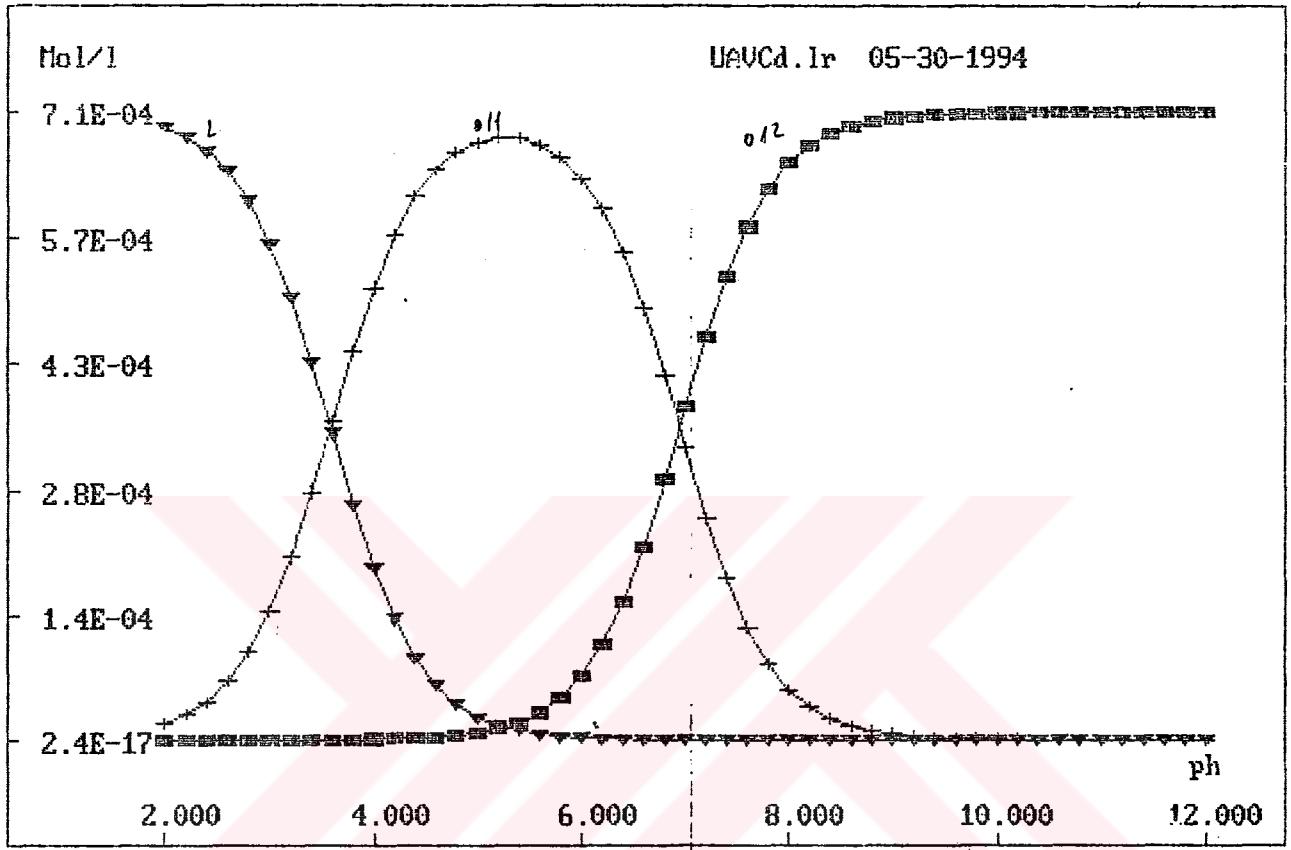
| stoich.comp. | fix/var | log Bxyz | $\sigma(\log B)$ |
|--------------|---------|----------|------------------|
| MxLyHz       | B(f/v)  |          |                  |
| 1/alpha      | f       | 1.063    | 0                |
| Exac         | v       | 1.989641 | 2.31E-003        |
| Eq           | v       | .6201200 | 2.42E-003        |
| log Kw       | f       | -14.68   | 0                |
| 100          | f       | 0        | 0                |
| 010          | f       | 0        | 0                |
| 011          | f       | 6.94488  | 0                |
| 012          | f       | 10.5277  | 0                |
| 110          | v       | 6.63506  | 1.10E-003        |
| 111          | v       | 11.0314  | 1.10E-003        |
| 11-1         | v       | 1.75853  | 1.10E-003        |
| 11-2         | v       | -3.94119 | 1.10E-003        |
| 11-3         | v       | -10.0544 | 1.10E-003        |
| 11-4         | v       | -18.8447 | 1.10E-003        |

"Tablo E. 6a" Schiff bazının  $UO_2$  (VI) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ait deneysel titrasyon değerleri.

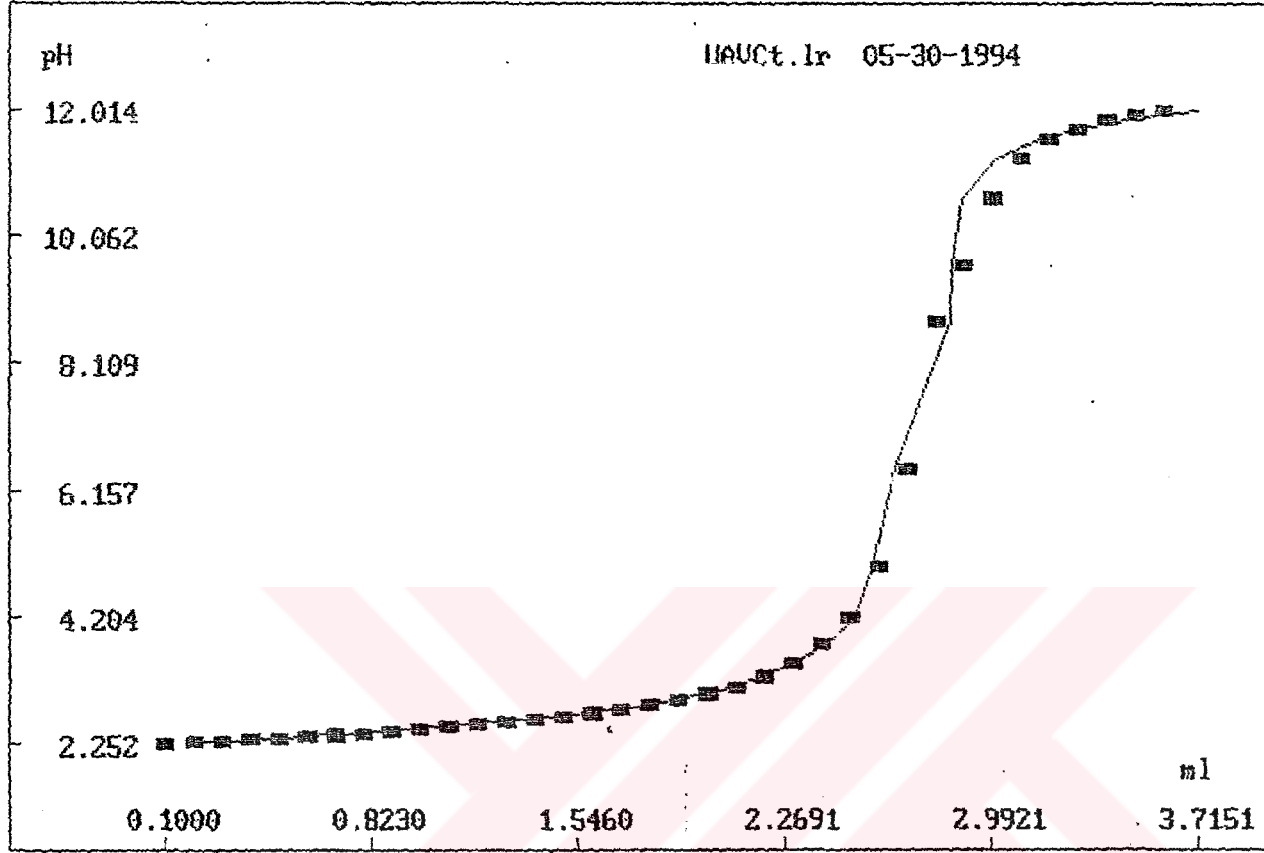
Ligand conc. 7.142E-04  
Metal conc. 7.142E-04  
Volume 35.75

| N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     | N. | ml    | pH     |
|----|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|--------|
| 1  | 0.100 | 2.374  | 2  | 0.200 | 2.396  | 3  | 0.300 | 2.422  |
| 4  | 0.400 | 2.450  | 5  | 0.500 | 2.480  | 6  | 0.600 | 2.511  |
| 7  | 0.700 | 2.547  | 8  | 0.800 | 2.584  | 9  | 0.900 | 2.625  |
| 10 | 1.000 | 2.642  | 11 | 1.100 | 2.660  | 12 | 1.200 | 2.675  |
| 13 | 1.300 | 2.698  | 14 | 1.400 | 2.753  | 15 | 1.500 | 2.808  |
| 16 | 1.600 | 2.880  | 17 | 1.700 | 2.964  | 18 | 1.800 | 3.054  |
| 19 | 1.900 | 3.186  | 20 | 2.000 | 3.345  | 21 | 2.100 | 3.547  |
| 22 | 2.200 | 3.784  | 23 | 2.300 | 4.034  | 24 | 2.400 | 4.271  |
| 25 | 2.500 | 4.501  | 26 | 2.600 | 4.703  | 27 | 2.700 | 4.933  |
| 28 | 2.800 | 5.138  | 29 | 2.900 | 5.335  | 30 | 3.000 | 5.514  |
| 31 | 3.100 | 5.694  | 32 | 3.200 | 5.880  | 33 | 3.300 | 6.120  |
| 34 | 3.400 | 6.401  | 35 | 3.500 | 7.258  | 36 | 3.600 | 8.540  |
| 37 | 3.700 | 8.954  | 38 | 3.800 | 9.169  | 39 | 3.900 | 9.720  |
| 40 | 4.000 | 10.527 | 41 | 4.100 | 11.120 | 42 | 4.200 | 11.310 |
| 43 | 4.300 | 11.568 | 44 | 4.400 | 11.743 | 45 | 4.500 | 11.860 |
| 46 | 4.600 | 11.944 | 47 | 4.700 | 12.013 |    |       |        |

"Grafik E. 1" Schiff bazının protonasyon değerlerine ait grafik.

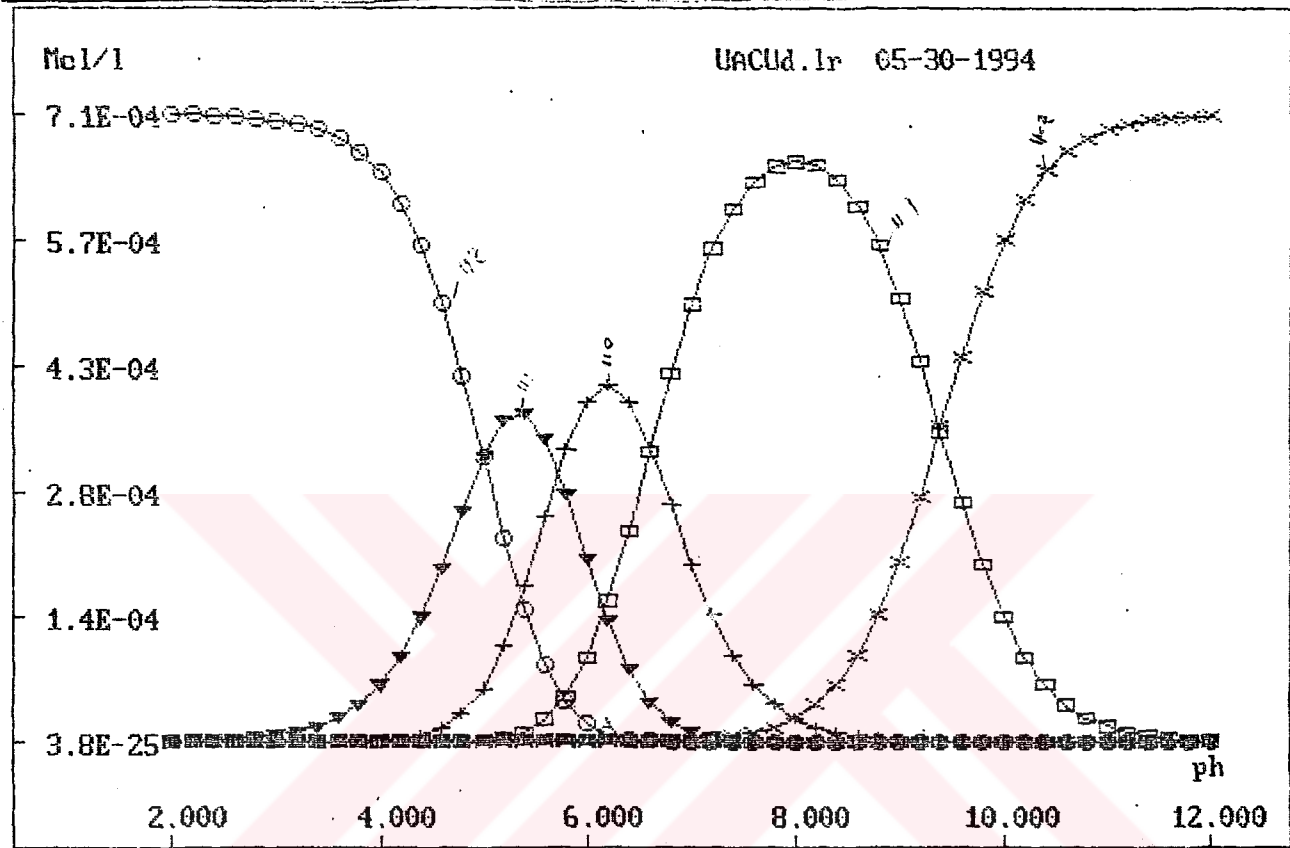


"Grafik E. 1a" Schiff bazının protonasyon değerlerine ait uygunluk grafiği.

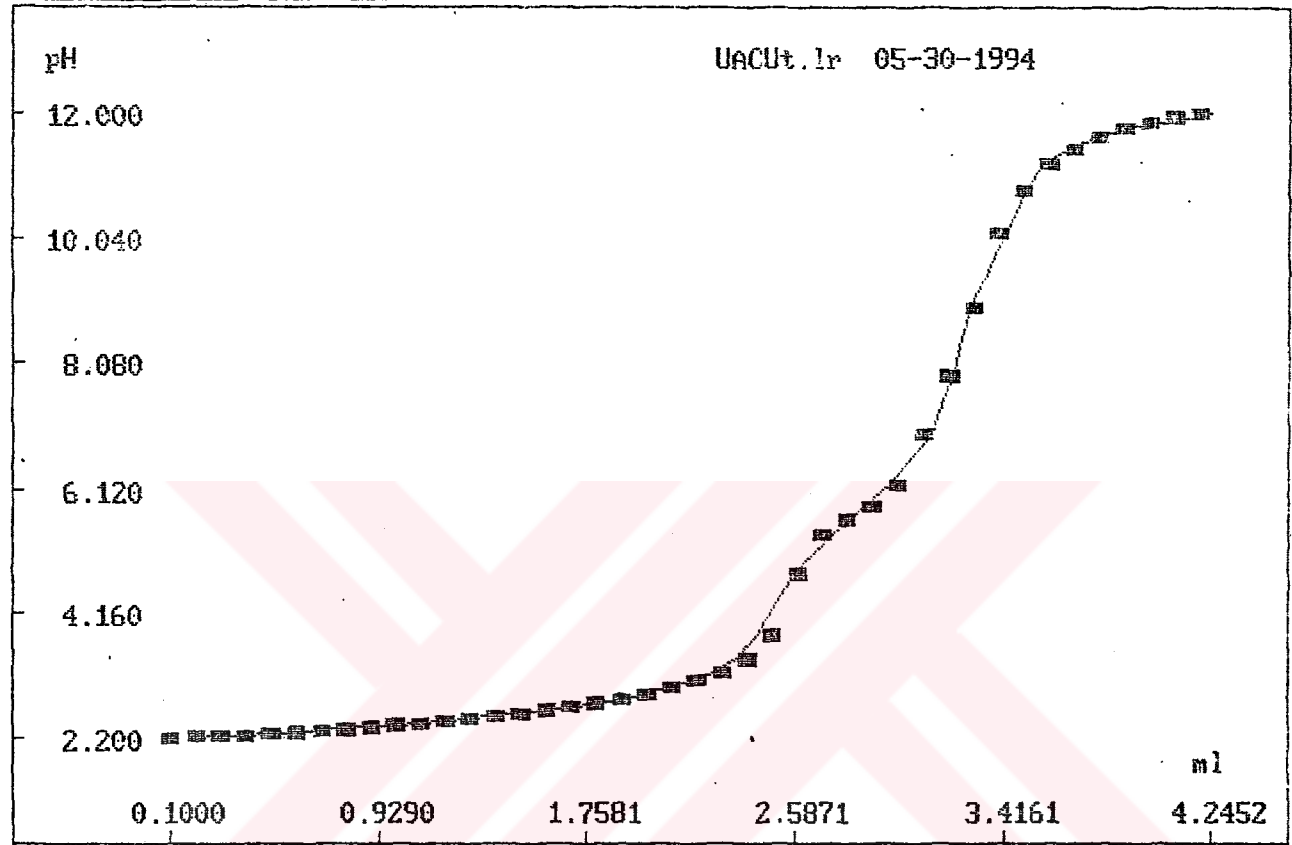




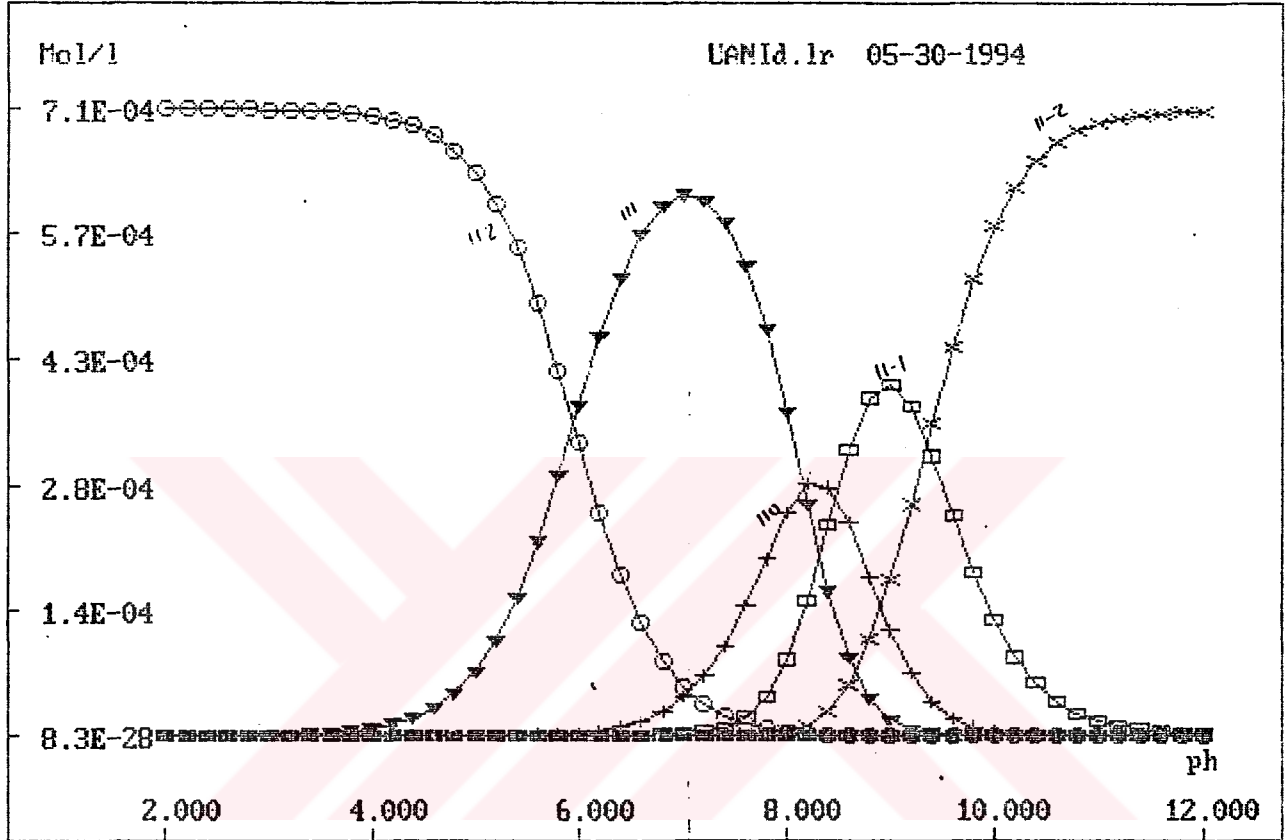
"Grafik E. 2" Schiff bazının Cu (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin grafik.



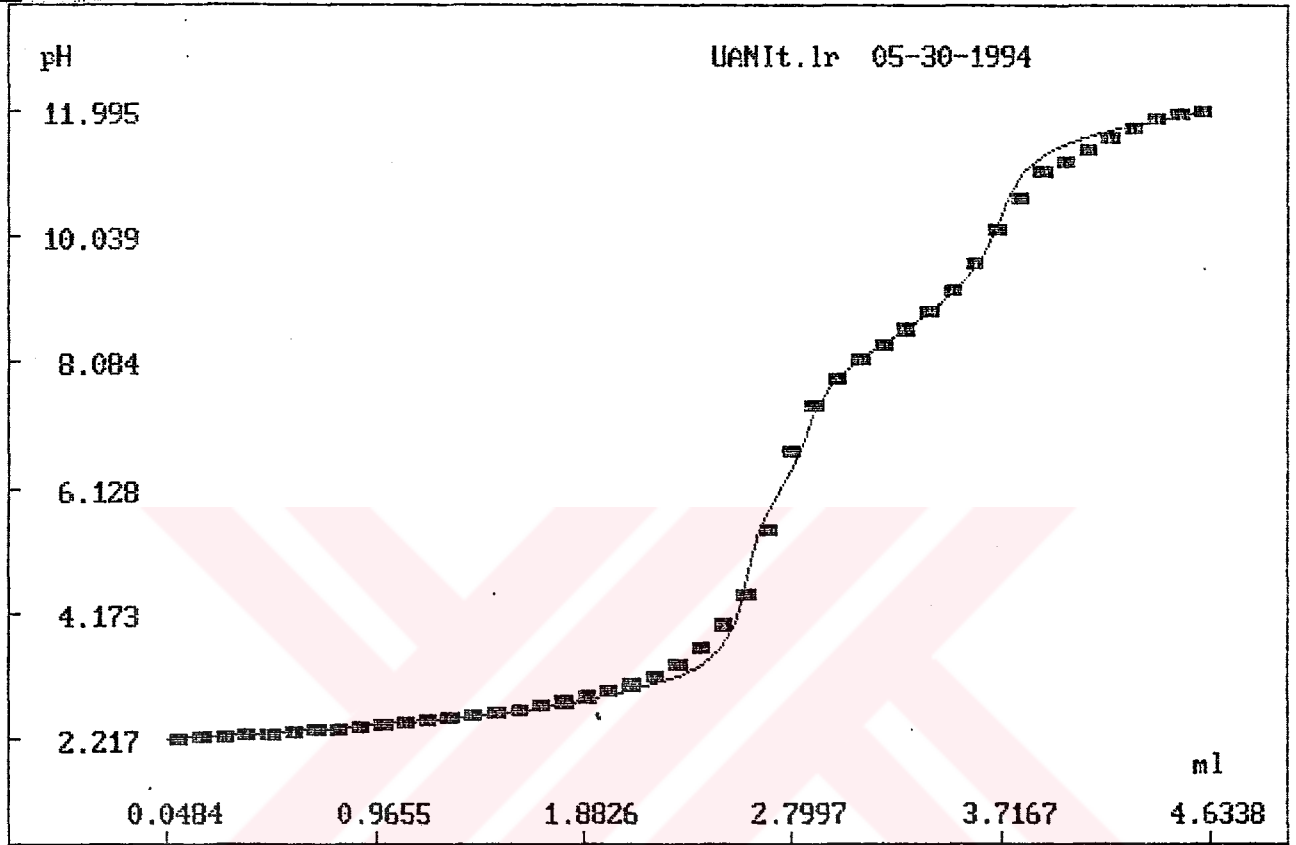
"Grafik E. 2a" Schiff bazının Cu (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin uygunluk grafiği.



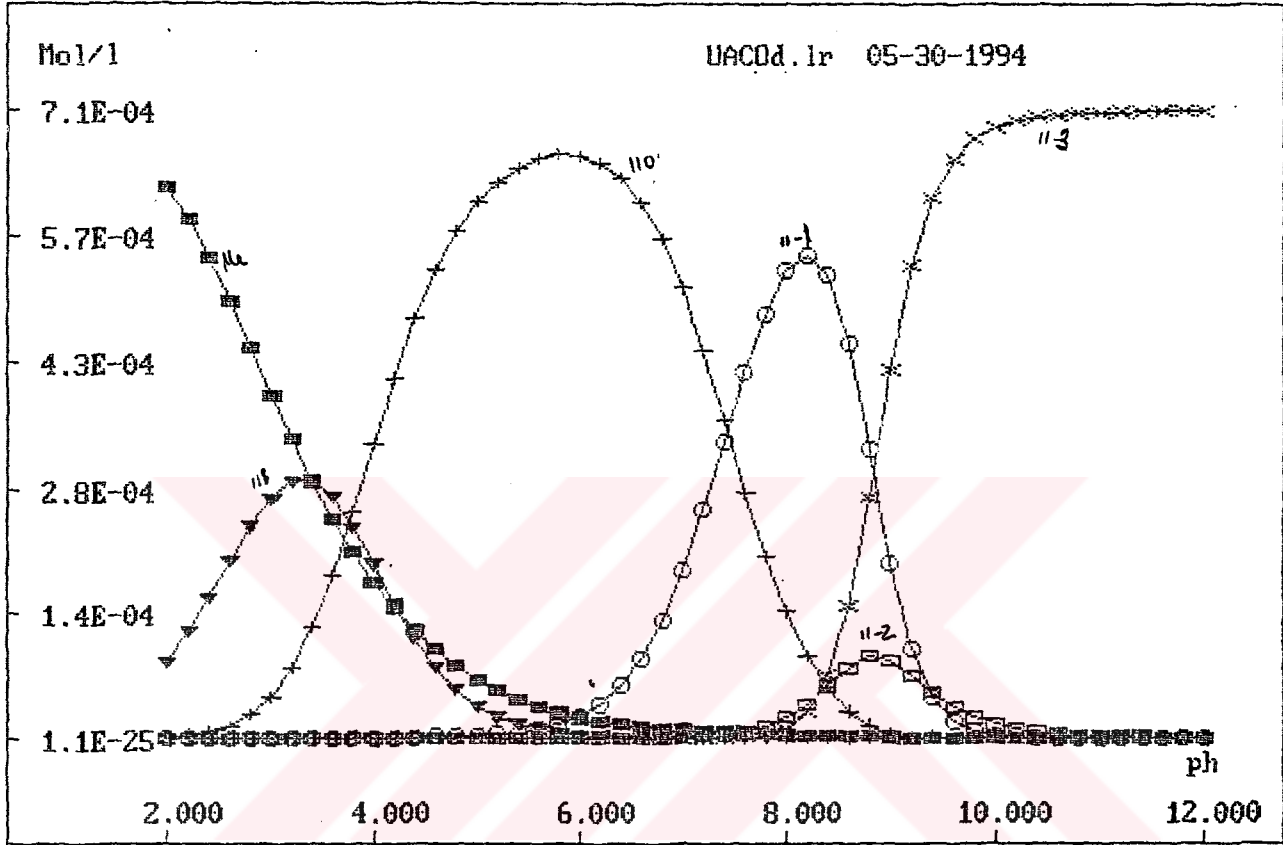
"Grafik E. 3" Schiff bazının Ni (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin grafik.



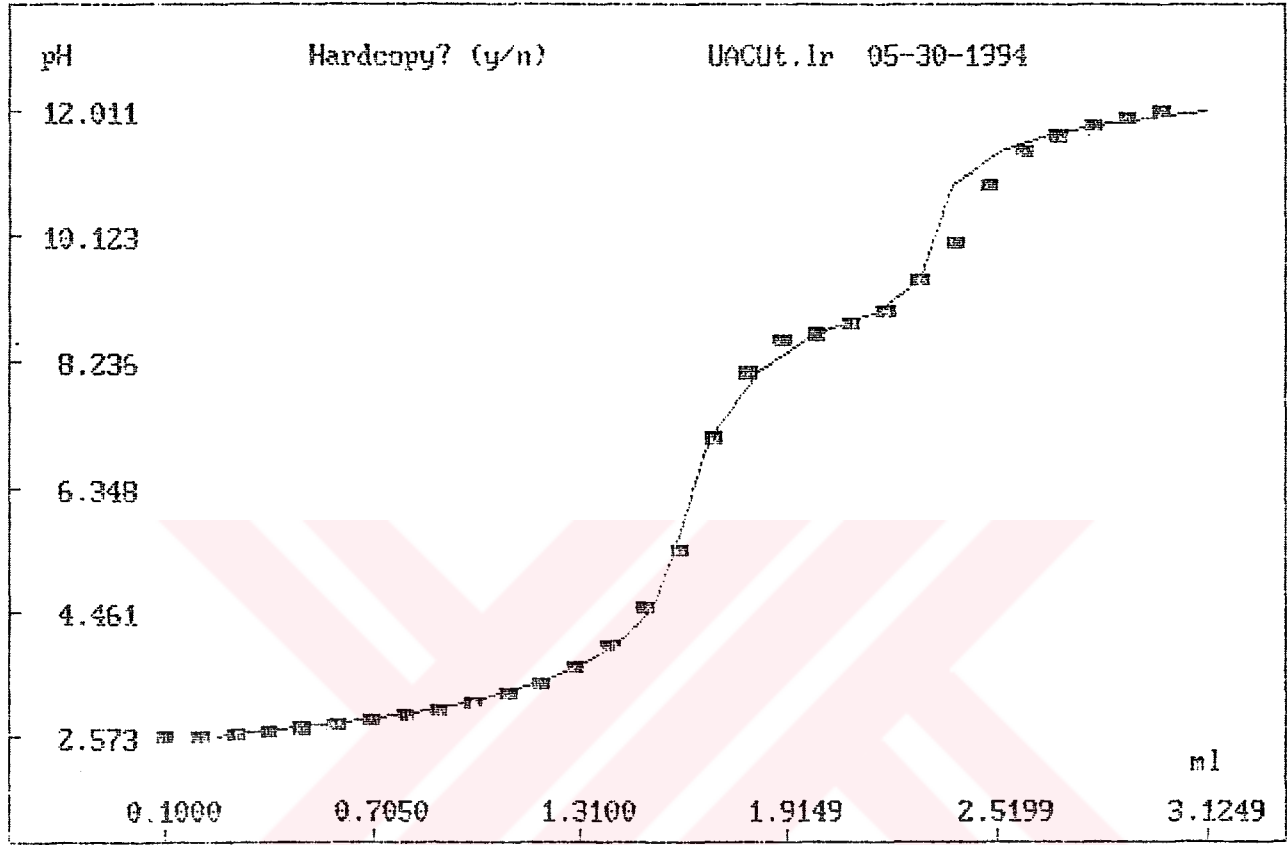
"Grafik E. 3a" Schiff bazının Ni (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin uygunluk grafiği.



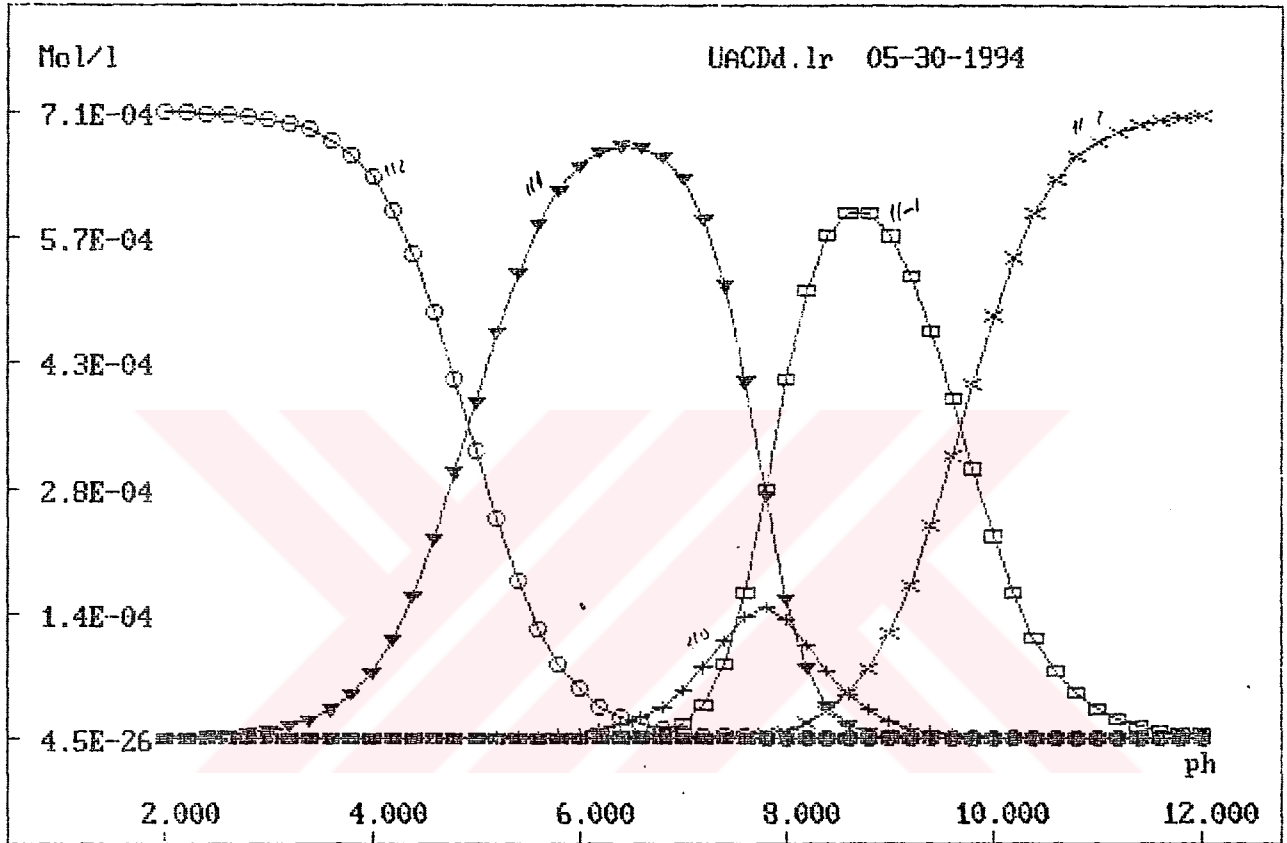
"Grafik E. 4" Schiff bazının Co (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin grafik.



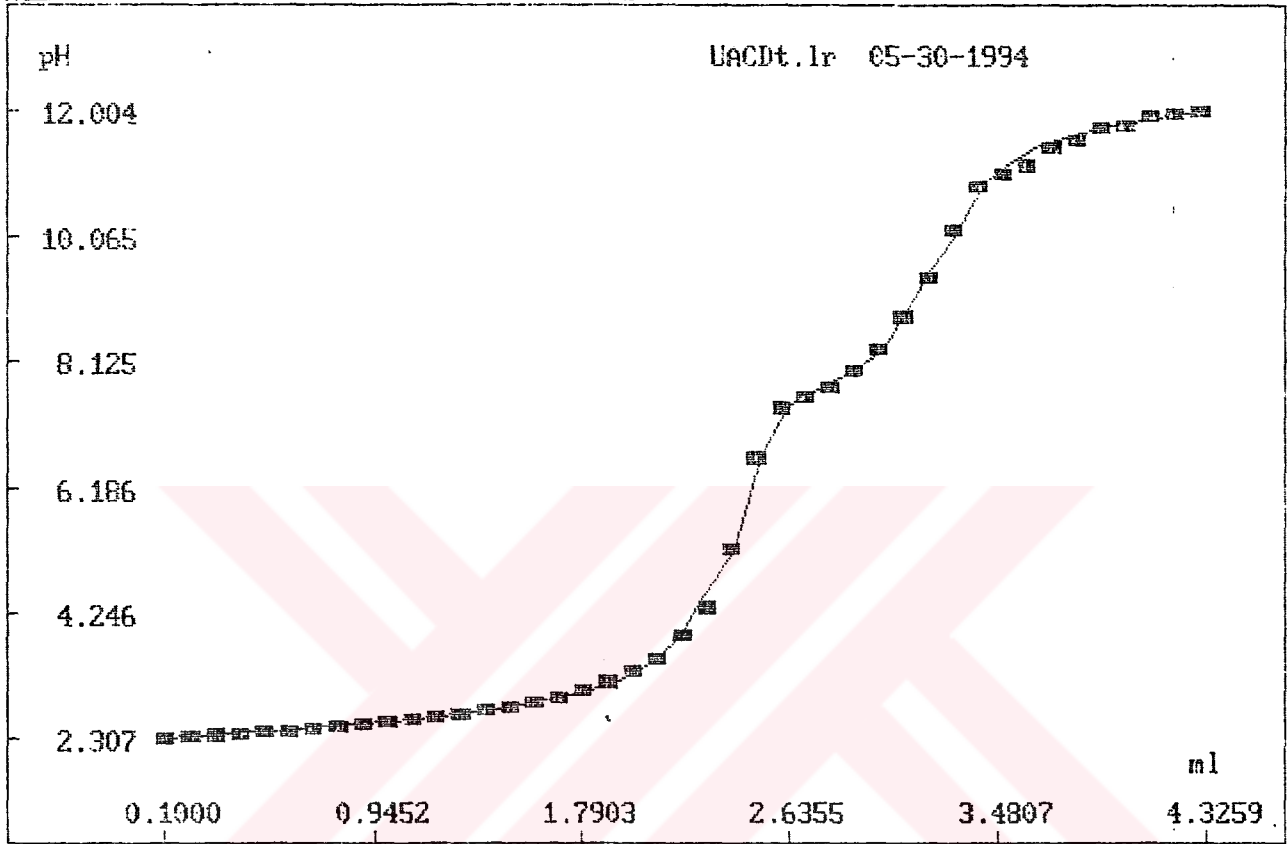
"Grafik E. 4a" Schiff bazının Co (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin uygunluk grafiği.



"Grafik E. 5" Schiff bazının Cd (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin grafik.

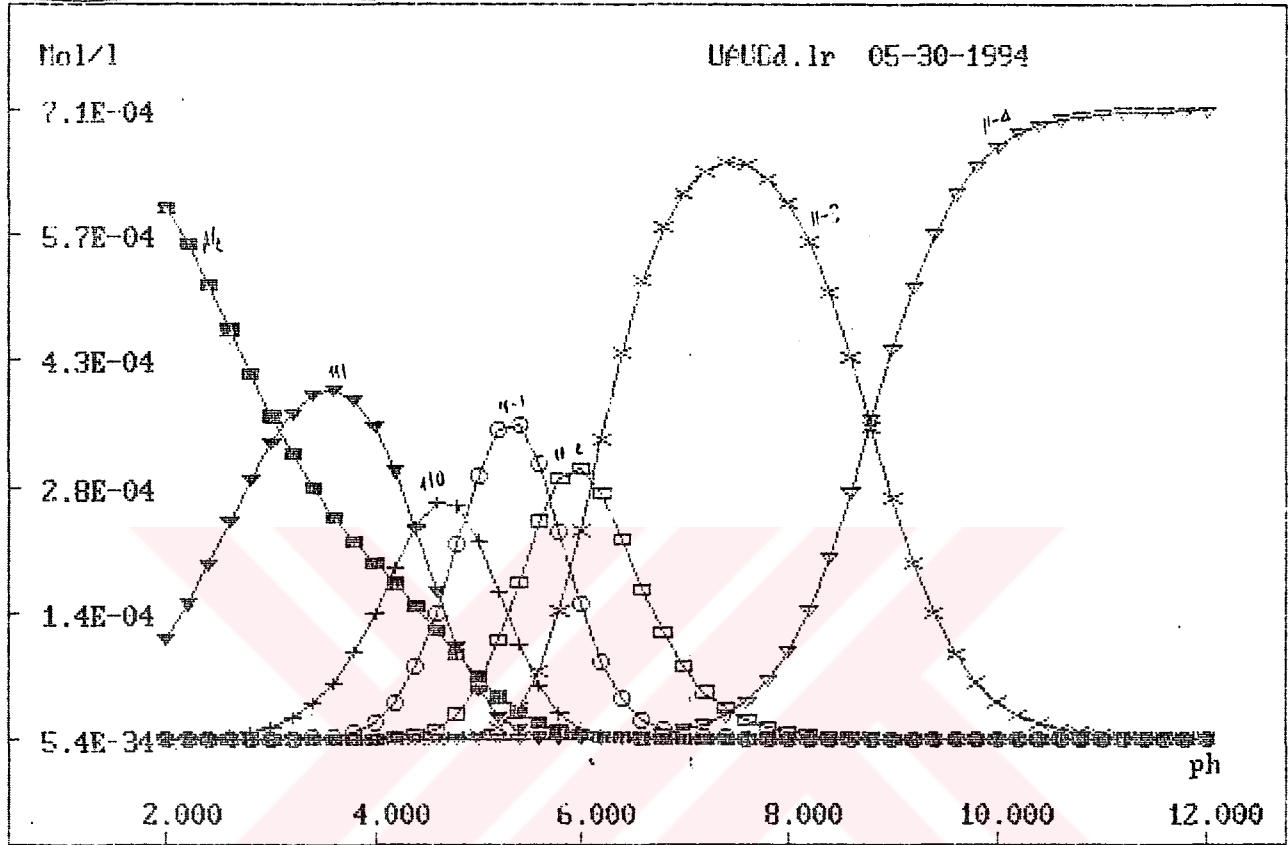


"Grafik E. 5a" Schiff bazının Cd (II) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin uygunluk grafiği.

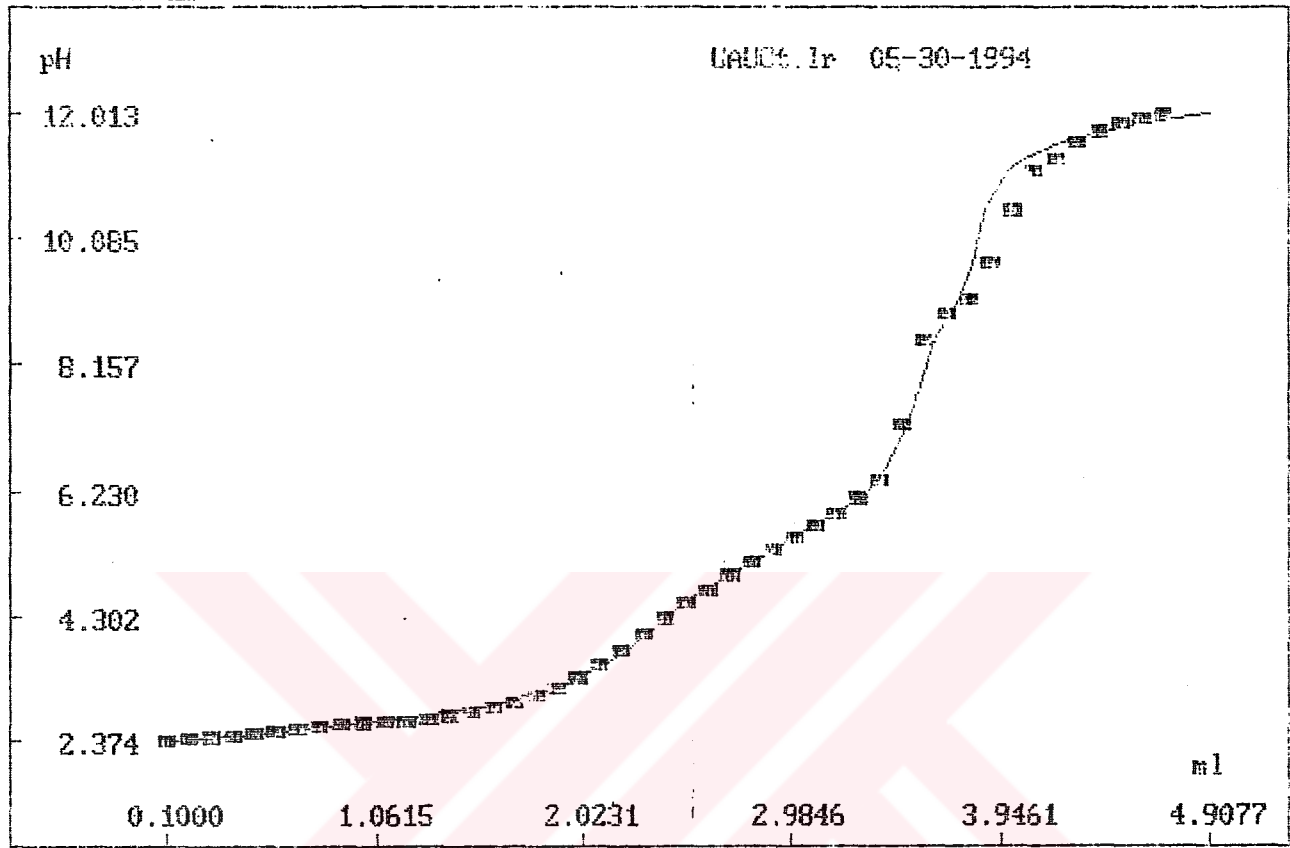




"Grafik E. 6" Schiff bazının  $UO_2$  (VI) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin grafik.



"Grakfik E. 6a" Schiff bazının  $\text{UO}_2$  (VI) iyonuyla vermiş olduğu komplekslere ilişkin uygunluk grafiği.



## ÖZGEÇMİŞ

Dogum tarihi 12 Mayıs 1971

Dogum yeri İstanbul

1988 yılında B.Ö.M.L'den mezun oldu.

1988 yılında Y.T.Ü. FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ "Kimya Bölümüne" başladı.

1992 yılında aynı üniversiteden mezun oldu.

1992 yılında Y.T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ "Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya " programında "Yüksek Lisans" programına kayıt oldu.

Halen özel bir boya firmasında Kimyager olarak görevini sürdürmektedir.

