

Bazı Metal-Oksinat Komplekslerinin Ardışık TLC/IR Sistemi ile Ayrılma ve Tanı Olanaklarının Araştırılması

*R.GÜRKAN¹, Ş.SAVAŞCI² ve M.AKÇAY¹

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 58140-SİVAS

²Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 10100-BALIKESİR

Received;18.07.2003, Accepted;04.12.2003

Özet: TLC ve IR ardışık sistemiyle bazı metal-oksinat komplekslerinin ayrılma ve tanı olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır. Bu metal komplekslerinin optimum ayrılma koşulları ve alıkonma faktörlerinin, R_f tekrarlanırlıkları laboratuarda hazırlanan TLC plakaları üzerinde araştırılmıştır. Daha çok adsorpsiyona dayanan kromatografik ayırma için silika jel orijinli dört farklı durgun faz ve orta şiddette polariteye sahip çözücü ve çözücü sistemleri kullanılmıştır. Metal komplekslerinin R_f değerleri, çeşitli adsorban-çözücü kombinasyonları için TLC plakaları üzerinde tek boyutlu yürütmelerle belirlenmiştir. Beş tekrar ölçüm serileri için alıkonma faktörlerinin tekrarlanırlıkları (standart sapmaları) belirlenmiştir. TLC de birbirine yakın alıkonma faktörlerine sahip yeterince ayrılmayan metal kompleksleri, tuz kaması tekniğiyle zenginleştirildikten sonra kesin tanıları için IR-spektrumları alınmıştır.

IR soğurma bantları yardımıyla komplekslerin tanısı yapılabilmektedir. Bu soğurma piklerinin olası kantitatif çalışmalarda referans spektral bantlar olarak kullanılabilceği değerlendirilmiştir. TLC detektörü olarak IR-spektrofotometresini kullanmak suretiyle bazı oksinat kompleksleri için etkin ve başarılı bir kantitatif ve yarı kantitatif analizin yapılabileceği sonucu çıkarılmıştır.

Anahtar kelimeler: TLC, Tuz Kaması, Karakterizasyon, Dedeksiyon, TLC/IR

Investigation of Separation and Identification Possibilities of Some Metal-Oxinate Complexes by Sequential TLC/IR System

Abstract: Investigation of qualitative separation and identification possibilities of some metal-oxinate complexes by combination of TLC and IR-spectroscopy has been aimed. Optimum separation conditions of these metal complexes and the reproducibilities of their retention factors, R_f have been investigated on

homemade TLC plates. Four different stationary phases with a serial of silica gel origin and solvent or solvent systems, which have medium intensity polarity were used for chromatographic separation that substantially are based on adsorption. R_f values of metal complexes were determined by making one-dimensional repetitive developments on TLC plates for each of combinations of adsorbents and solvents. Standard deviations and relative standard deviations for the retention factor values for five repetitive measurement series have been determined. For the metal complexes having the overlapped bands or retention factors which is close to each other, their IR-spectra have been obtained for their precise identifications after they are pre-concentrated at the end of wick stick.

It could qualitatively be identified the complexes by the aid of specific absorbing bands on the IR spectra. It has been evaluated that these specific absorbing bands will be able to use as reference spectral bands in the possible quantitative studies. Additionally, It has been concluded that it will partially be made an effective and successful qualitative and semi-quantitative analysis for some oxinate complexes by using IR-spectrophotometer as a TLC detector.

Keywords: TLC, Wick Stick, Characterization, Detection, TLC/IR

1.Giriş

Şelatların adsorpsiyonu, adsorbanın yüzey hidroksil grupları ile ligand-donor atomları arasındaki hidrojen bağı oluşumu ve metal atomu ile adsorbanın elektron-donor aktif merkezleri arasındaki tepkimelere dayanır.

Bu genel mekanizmalardan hangisinin daha baskın olacağı, şelatın yapısına ve özellikle şelatın koordinasyonca doygunluğuna bağlıdır[1].

Gerçekte, koordinasyonca doymuş şelatlar söz konusu olduğunda, katyon etkileşime doğrudan katılmaz, ancak katyonun adsorpsiyondaki rolü şelat halkasındaki elektron yoğunluğunu değiştirmesi dolayısıyladır. Metalin kromatografik davranışı elektronegativitesi ile belirlenir. Şelatın fonksiyonel grubunun dışında bir yer işgal eden elektronegatif atomlar ya adsorpsiyona doğrudan katılırlar ya da indüktif ve sterik etkilerinin bir sonucu olarak proton-akseptor özelliğini etkilemek suretiyle katılırlar[2].

Koordinasyonca doymamış şelatlarda adsorpsiyon etkileşimleri ya iyon-değiştirme tepkimesine (ligand-yerdeğiştirme tepkimesi) ya da donör-akseptör mekanizmasına (adsorpsiyon merkezinin, koordinasyon bağlarında kırılma olmaksızın kompleksin koordinasyon küresine katılmasıyla) dayanır. Genelde şelatların adsorpsiyon kapasitesi doğrudan ligand üzerindeki elektron-donor atomların (N, O ve S gibi) proton-akseptör kapasitesi ile ilişkilidir[3].

TLC beneklerinin belirlenmesi ve tanısı konusundaki bilgiler başka yerde bulunabilir[4-5]. Bir TLC beneğinin spektral tanısı genellikle zaman alıcı ve

problemlidir. TLC benekleri için spektral veriler ya yerinde (plaka üzerinde) ya da sonradan elde edilebilir. İkinci yöntem, ayrılan maddenin kromatografik destekten uzaklaştırılmasını ve spektroskopik ölçüm öncesi yeniden analize hazırlanmasını gerektirir. Bu işlemler analitin kirlenmesine, parçalanmasına veya kaybına yol açabilir.

TLC beneklerinin yerinde kantitatif ölçümü ya yansıma ya da floresans esaslı densitometri ile yapılabilir[4]. Genellikle, UV bölgede önceden belirlenmiş bir optimal dalgaboyu kullanılır ve böylece kantitatif ölçüm süresince dedektörden örnek hakkında sınırlı bilgi türetilir[5].

Fourier Dönüşümlü IR Spektroskopisi (FTIR) ile yerinde izleme (“*In situ Diffuse Reflectance Fourier Transform Spectroscopy, DRIFT*”), bir TLC beneğinin hem kantitatif hem de kalitatif karakterizasyonuna imkan sağlar. Bu yaklaşım, özellikle TLC/DRIFT arayüz sistemi diazonaftakinonlar gibi kararsız bileşikler için kullanıldığında yararlıdır[6].

Yerinde TLC benek ölçümü, boş (kör) değerleriyle karşılaştırılarak değerlendirilir. TLC beneğinin analizde kullanılan IR spektrumu ya örnek ve zemin ölçümleri karşılaştırılarak ya da zemin spektrumunu örnek spektrumundan çıkarılarak elde edilir[7-10].

Bununla birlikte kromatografik zeminin kuvvetli IR-soğurumu, örnek hakkında doğru spektral bilgileri bulanıklaştırır. TLC desteği üzerindeki olası zemin girişimi problemlerini en az düzeye düşürmek için farklı yaklaşımlar yapılmaktadır.

TLC beneklerinin ardışık IR (daha çok kalitatif)analizi, tuz kaması gibi tekniklerle IR geçirgen bir madde üzerinde toplandıktan yapılabilir [9-10].

Bu çalışma, tuz kaması ucunda zenginleştirilmiş TLC beneklerinin IR spektrumlarının analitik olanakları üzerinde yoğunlaşmıştır. Metal-oksinatların kromatografik davranışları ve bunların ayrılma ve tanı olanakları araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Şelatlandırma Yöntemi

Koordinasyonca doymamış kompleksler veren Oksin (8-Hidroksi kinolin) ligand olarak kullanılmıştır. As(III), Sb(III) Bi(III) ve Al(III) iyonlarıyla birlikte birçok geçiş elementi sulu çözeltide bu ligand ile doymamış ama kararlı kompleksler oluşturur. Bu kompleksler nötral ve bağıl olarak da non-polardırlar. Bu özellikler solvent

ekstraksiyonu gibi analitik uygulamalar ve özellikle de kromatografik uygulamalarda önemlidir[13].

TLC için oksinin doğrudan kloroformda hazırlanan, oksinatların ise sulu çözeltide hazırlanıp daha sonra organik faza ekstrakte edilen %0.1(w/v)'lik çözeltileri kullanılmıştır. IR-spektrumları için komplekslerin %1.0(w/v)'lik çözeltileri kullanılmıştır. Standart katyon çözeltileri; Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Al, Zn, Pb, Cd, Bi, As metallerinin nitrat ya da klorür tuzlarından hazırlanmıştır (Merck, Darmstadt, Germany).

2.2 Kompleksler ve pH

Metal-oksinat komplekslerinin hazırlanması için, Cr(III), Cu(II), Fe(III), Al(III), As(III), Bi(III) ve Zn(II) katyon çözeltilerinin pH'sı $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponuyla pH: 4-6 aralığına; Pb(II) ve Cd(II) katyon çözeltilerinin pH'sı 0.067M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tamponuyla pH:6-7 aralığına; Co(II) ve Ni(II) katyon çözeltilerinin pH'sı ise 0.05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/1\text{M HCl}$ tamponuyla pH:8.0-8.5 aralığına ayarlanmıştır. Katyonların sulu çözeltileri ligandın kloroformdaki çözeltisinin aşırıyla ayrı ayrı etkileştirilmiştir. Bu yolla oluşturulan kompleksler eşanlı olarak kloroform fazına ekstrakte olmaktadır. Daha sonra organik faz sulu fazdan ayrılmış ve susuz katı Na_2SO_4 ile kurutularak enjeksiyona hazırlanmıştır[11].

2.3 Kromatografik Ayırmalar

Bu çalışmada, 0,02x10x10 cm boyutlarında hazır Silika Jel-60HF₂₅₄ ile 0.050x20x20 ve 0.075x20x20 cm boyutlarında, dört farklı adsorbanla hazırlanan plakalar (Silika jel-60H, 60HF₂₅₄, 60GF₂₅₄ ve 60PF₂₅₄) kullanılmıştır. Kalitatif (0.50 mm) ve preparatif (0.75 mm) amaçlı plakalar için sırasıyla tabaka başına 10-15 g adsorban ile 25-37,5 mL damıtık su ile hazırlanan harçlar kullanılmıştır. Enjeksiyon işlemi ayarlanabilir mikropipetlerle 5-15 µL'lik uçlarla yapılmıştır. Yürütme, metal-oksinat komplekslerinin TLC ile ayrılmasında en etkin elüent sistemi olan benzen ve diklormetan gibi orta şiddette polariteye sahip çözücülerle yapılmıştır.

2.4 Alıkonma Faktörlerinin (R_f) Belirlenmesi

Sırasıyla açık havada ve etüvde kurutulmuş plakalar üzerinde ayrılan bileşenler, ya kendi renkleri, flouresansları ve flouresans sönümleriyle ya da uygun bir reaktifte tepkime sonucu oluşan renk, UV-soğurumu veya flouresansları sayesinde gözlemlenir. Doğal flouresans özellik gösteren metal-oksinat kompleksleri, karanlık plaka zemininde UV (254 ve 366 nm) ışığı altında parlak koyu mavi renkli zonlar olarak gözlenmiştir. Kısa dalgaboylu (254 nm, λ) UV-soğurucu bileşikler (özellikle aromatik halkalara ve konjüge çift bağlara sahip olan) sodium-flourescein gibi flouresans indikatör içeren F-plakalar üzerinde gözlemlenir.

Her beneğin aldığı yolun çözücü veya çözücü sisteminin aldığı yola oranları saptanmıştır. Bulunan değerler her bir kompleksin alıkonma faktörleridir, R_f .

2.5 Tuz Kaması Yöntemi

Kompleksleri içeren benekler tuz kaması yöntemi kullanılarak adsorbandan ayrılmış, zenginleştirilmiş ve IR analizi için hazırlanmıştır. Benek tabakadan sıyırılarak ayrılır ve 1/8-3/8'lik yüksekliğine kadar kloroform eklenmiş 1.2x5 cm cam tüplere alınır. Keskin ucu yukarıya gelecek biçimde çözücüye daldırılarak tuz kaması tüpün alt kısmına sabitlenir. Cam tüp, üzerinde küçük bir delik olan çelik kapakla kapatılır[12,14].

Kompleks, buharlaşan çözücü ile tuz kamasının ucuna doğru sürüklenir ve orada zenginleşir. tuz kaması çözeltiden çıkarılır, kurutulur ve uç kısmı alınarak IR spektrumu için peleti (KBr diski) hazırlanır. Komplekslerin kesin tanısı için her bir peletin IR-spektrumu taranır ve yorumlanır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Farklı adsorbanlarla kaplanmış TLC plakaları üzerinde farklı çözücülerle yürütülen metal komplekslerinin R_f değerleri Çizelge 1-3'de sunulmaktadır.

Çizelge 1. 0,02x10x10 cm boyutlarında Silika Jel-60HF₂₅₄ hazır TLC plakaları üzerinde farklı polaritelerde çözücülerle yürütülmüş metal-oksinat komplekslerinin R_f değerleri

Kompleks/ Çözücü	Metanol ($P_i=6.6$)	Aseton ($P_i=5.4$)	Etil-asetat ($P_i=4.3$)	Diklormetan ($P_i=3.4$)	Benzen ($P_i=3.0$)	Toluen ($P_i=2.3$)
Ligand	0.77	0.81	0.87	0.56	0.42	0.30
CdL ₂	0.71	0.79	0.87	0.21	0.16	0.12
NiL ₂	0.75	0.87	0.84	0.39	0.33	0.25
AlL ₃	0.76	0.88	0.84	0.42	0.35	0.26
CoL ₂	0.74	0.87	0.84	0.42	0.35	0.26
FeL ₃	0.74	0.84	0.82	0.33	0.27	0.19
BiL ₃	0.71	0.74	0.82	0.17	0.12	0.09
PbL ₂	0.69	0.70	0.86	0.25	0.13	0.11
ZnL ₂	0.75	0.79	0.85	0.41	0.25	0.19
AsL ₃	0.77	0.85	0.88	0.57	0.36	0.28
CuL ₂	0.78	0.67	0.88	0.14	0.08	0.07
CrL ₃	0.77	0.82	0.85	0.56	0.35	0.27

* Sonuçlar üç tekrar ölçümün ortalamasıdır.

Çizelge 2. 0,05x20x20 cm boyutlarında dört farklı adsorbanla laboratuarda hazırlanmış TLC plakaları üzerinde benzen^a ve diklormetan^b ile yürütülmüş metal-oksinatların R_f değerleri

Kompleks/ Adsorban	Silika jel-60H	Silika jel-60HF ₂₅₄	Silika jel-60PF ₂₅₄	Silika jel-60GF ₂₅₄
Ligand	0.36 ^a -0.44 ^b	0.37-0.49	0.38-0.51	0.31-0.40
CdL ₂	0.22-0.28	0.18-0.25	0.14-0.23	0.13-0.17
NiL ₂	0.32-0.40	0.34-0.44	0.33-0.45	0.25-0.37
AlL ₃	0.32-0.40	0.36-0.46	0.35-0.48	0.25-0.40
CoL ₂	0.34-0.41	0.35-0.45	0.34-0.48	0.27-0.40
FeL ₃	0.28-0.35	0.29-0.35	0.27-0.36	0.19-0.32
BiL ₃	0.20-0.21	0.14-0.21	0.13-0.23	0.08-0.13
PbL ₂	0.25-0.28	0.21-0.17	0.12-0.27	0.12-0.18
ZnL ₂	0.31-0.37	0.28-0.38	0.28-0.42	0.21-0.32
AsL ₃	0.36-0.43	0.29-0.46	0.39-0.50	0.29-0.39
CuL ₂	0.06-0.08	0.08-0.07	0.08-0.11	0.06-0.07
CrL ₃	0.37-0.42	0.37-0.44	0.36-0.47	0.28-0.37

* Sonuçlar üç tekrar ölçümün ortalamasıdır.

Çizelge 3. 0.05x10x10 cm boyutlarında Silika Jel-60HF₂₅₄ ile laboratuarda hazırlanmış TLC plakaları üzerinde benzen^a ve diklormetan^b ile yürütülmüş metal-oksinatlarının (beş tekrar ölçüm için) R_f değerleri

R _f	Ligand	CdL ₂	NiL ₂	AlL ₃	CoL ₂	FeL ₃	BiL ₃	PbL ₂	ZnL ₂	AsL ₃	CuL ₂	CrL ₃
1	0.38 ^a	0.18	0.33	0.35	0.34	0.30	0.13	0.20	0.26	0.30	0.10	0.38
	0.50 ^b	0.24	0.41	0.46	0.43	0.33	0.19	0.19	0.37	0.45	0.08	0.43
2	0.37	0.19	0.34	0.36	0.35	0.28	0.15	0.21	0.27	0.31	0.09	0.39
	0.48	0.25	0.45	0.43	0.42	0.35	0.18	0.17	0.38	0.47	0.10	0.45
3	0.36	0.20	0.35	0.38	0.36	0.27	0.14	0.23	0.25	0.28	0.11	0.36
	0.47	0.23	0.47	0.48	0.47	0.34	0.23	0.16	0.36	0.44	0.09	0.46
4	0.37	0.20	0.33	0.36	0.37	0.31	0.17	0.22	0.25	0.28	0.12	0.36
	0.49	0.27	0.46	0.48	0.46	0.37	0.22	0.15	0.40	0.46	0.07	0.42
5	0.37	0.17	0.36	0.34	0.35	0.29	0.16	0.20	0.28	0.27	0.08	0.37
	0.49	0.25	0.43	0.45	0.47	0.35	0.21	0.16	0.40	0.47	0.06	0.44
Ort.R _f	0.37	0.19	0.34	0.36	0.35	0.29	0.15	0.21	0.26	0.29	0.10	0.37
	0.49	0.25	0.44	0.46	0.45	0.35	0.21	0.17	0.38	0.46	0.08	0.44
SS	0.007	0.013	0.013	0.015	0.012	0.016	0.016	0.013	0.013	0.018	0.016	0.013
	0.012	0.015	0.024	0.021	0.023	0.015	0.021	0.018	0.018	0.013	0.016	0.016
% BSS	1.92	6.84	3.82	4.17	3.43	5.52	10.67	6.19	5.00	5.86	16.00	3.51
	2.45	6.00	5.45	4.57	5.11	4.29	10.00	10.59	4.74	2.83	20.00	3.64
%95GA	±0.009	±0.016	±0.016	±0.019	±0.015	±0.020	±0.020	±0.016	±0.016	±0.021	±0.020	±0.016
	±0.015	±0.019	±0.030	±0.026	±0.026	±0.017	±0.026	±0.022	±0.022	±0.016	±0.020	±0.020

*SS-standart sapma, BSS-bağıl standart sapma ve GA-güven aralığı

Komplekslerin karakteristik IR-soğurma frekansları Çizelge 4'de ayrı ayrı sunulmaktadır.

Çizelge 4. Tuz kaması ile zenginleştirme sonrası katı fazda ve çözelti fazında metal-oksinatlarının karakteristik IR-soğurma frekansları

Ligand	Tuz kaması ile zenginleştirme sonrası		Çözelti fazında	
	ν_{C-O} gerilmesi, cm^{-1}	$\nu_{C=N}$ gerilmesi, cm^{-1}	ν_{C-O} gerilmesi, cm^{-1}	$\nu_{C=N}$ gerilmesi, cm^{-1}
Ligand	1046	1523	1046, 1217	1511, 1477, 1420, 1375
ZnL ₂	1024	1580	1046, 1216	1522, 1477, 1386
CuL ₂	1035	1580	1046, 1217	1523, 1477, 1421
CrL ₃	1023	1580	1035, 1092, 1217	1511, 1477, 1421
FeL ₃	1035	1569	1047, 1104, 1217, 1278	1523, 1512, 1467, 1421
BiL ₃	1012	1545	1035, 1217	1523, 1477, 1421
NiL ₂	1013	1580	1024, 1092, 1217	1512, 1477, 1421
AlL ₃	1024	1580, 1557	1047, 1115, 1217	1501, 1478, 1421, 1387
PbL ₂	1024	1580, 1557	1024	1523, 1478, 1421, 1331
CdL ₂	1012	1557	1024, 1104, 1217	1523, 1478, 1421, 1375
CoL ₂	1035	1580	1035, 1092, 1217	1512, 1478, 1421, 1375
AsL ₃	1024	1578	1035, 1092, 1217	1511, 1477, 1421, 1375

Spektrumlar $R=4 \text{ cm}^{-1}$ koşullarında $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında Unicam Mattson 1000 Model FTIR-spektrometresi ile alınmıştır.

3.1 Kromatografik İrdeleme

Birden fazla elektronegatif atom (N, O ve S gibi) adsorpsiyon olgusuna eşanlı katkıda bulunduğundan, komplekslerin kromatografik davranışları karmaşıktır. Örtüşen R_f değerleri sergileyen komplekslerin, tanı ve tayin olanakları IR-soğurma bantlarındaki farklar kullanılarak araştırılmıştır. Hidroksil grupları içeren silika jel üzerinde, düşük elektronegativiteli donör metallerin oksinat komplekslerinin adsorpsiyonu için mobil fazlar orta şiddette elüsyon kapasitesine sahip olmalıdır (diklormetan, benzen ve toluen gibi). $R_{f,2} - R_{f,1} \geq 0.1$ koşulunu sağlayan beneklerin kromatografik olarak ayrıldığı, $R_{f,2} - R_{f,1} \leq 0.05$ olan beneklerinse ayrılmadığı kabul edilir. Bir TLC plakasının etkinliği, sadece bir özgül göç uzaklığı için sabittir.

Geleneksel olarak TLC plakasının etkinliği, 0.5-1.0 aralığında değişen bir R_f değerine sahip madde için hesaplanır. En etkin ayrılma bölgesinin TLC'de 0.3-0.7'lik bir alıkonma aralığında olduğu belirtilmektedir.

Kromatografik koşulların dikkatli biçimde seçimi şelat sisteminin doğasına ve ayrılan komplekslerin sayısına bağlıdır. Birçok durumlarda, ayrılma problemi kromatografik sistemden ziyade kullanılan ligandı değiştirmekle kolayca çözülebilir.

Koordinasyonca doymamış oksinat komplekslerinin kromatografisi mobil fazda polar bileşenlerin varlığını gerektirir. Bu yüzden, komplekslerin adsorpsiyon yeteneği azalır ve oldukça mobil ve simetrik bantlar halinde alıkonma davranışları sergiler. Mobilite artışının en büyük dezavantajı adsorban aktif merkezlerinin (-OH, -O- ve -O-) polar çözücü molekülleriyle etkileşimi sonucunda ayırma seçiciliğinin düşmesidir. Solvasyon da kromatografik davranışları birbirine yaklaştırır. Bu yüzden kompleksler benzer R_f değerlerine sahip olurlar. Farklı polariteye sahip çözücülerle yapılan yürütmelerde, polarite azaldıkça seçiciliğin arttığı gözlenmiştir. İyonik karakterli komplekslerin solvasyonu da azaldığı için kromatografik davranışlarındaki farklar artmaktadır. Ancak düşük polariteli çözücüler durumunda kompleksler enjeksiyon noktası civarında kaldığı için yakın R_f değerleri sergilemiştir. Koordinasyonca doymamış metal-oksinat komplekslerinin adsorbana güçlü ilgisinden dolayı, bunların kalitatif TLC olanaklarının sınırlı olduğu sonucu çıkarılmıştır. İyonik karakterli metal-

oksinat komplekslerinin adsorbanın aktif polar uçlarıyla etkileşimi çok şiddetli olduğu için, düşük ya da yüksek polariteli çözücüler mobil faz olarak etkin bir ayırma sağlayamayacaktır. Apolar çözücülerle kompleksler hiç yürümezken, çok polar çözücüler durumunda toptan çözücü önünde hareket edeceklerdir. Cu(II)-oksinat kompleksi enjeksiyon noktası civarında adsorban tarafından alıkonulmuştur.

3.2 IR Spektroskopik İrdeleme

Çizelge 3’de benzenle örtüşen R_f değerlerine sahip Ni(II)-, Co(II)- ve Al(III)-oksinat komplekslerinin farklı IR ($\nu_{C=O}$) titreşim frekansları vermesiyle kesin olarak tanı yapılabileceği görülmektedir. Örtüşen R_f değerlerine sahip Fe(III)-, As(III)- ve Zn(II)-oksinat komplekslerinin ise farklı $\nu_{C=N}$ ve $\nu_{C=O}$ titreşim frekanslarıyla kısmen tanınabileceği görülebilir. Ayrıca örtüşen R_f değerlerine sahip Pb(II)-, Cd(II)- ve Bi(III)-oksinat komplekslerinin farklı $\nu_{C=N}$ titreşim frekanslarıyla tanınabileceği anlaşılmaktadır. Cu(II)-oksinat kompleksi enjeksiyon noktası civarında adsorban tarafından alıkonulmuş; buna karşın Cr(III)-oksinat kompleksi yaklaşık olarak çözücü önü ile hareket etmiştir.

Çizelge 3’de diklormetan varlığında örtüşen R_f değerlerine sahip Ni(II)-, Co(II)-, Al(III)-, As(III)- ve Cr(III)-oksinat komplekslerinin farklı $\nu_{C=N}$ ve $\nu_{C=O}$ titreşim frekansları vermesiyle kısmen tanı koyulabileceği görülmektedir. Örtüşen R_f değerlerine sahip Zn(II)- ve Fe(III)-oksinat komplekslerinin farklı $\nu_{C=N}$ ve $\nu_{C=O}$ titreşim frekansları vermesiyle kesin olarak tanınabileceği görülebilir. Ayrıca örtüşen R_f değerlerine sahip Pb(II)-, Cd(II)- ve Bi(III)-oksinat komplekslerinin özellikle farklı titreşim frekansları vermesiyle kesin olarak tanınabileceği ileri sürülebilir. R_f ve IR spektrofotometrik titreşim frekansı verileri, metale bağlı olarak N atomunun proton-akseptor yeteneğindeki azalma ve bağın çift bağ karakterindeki değişikliklerle, C-N ve C-O IR soğurma bantlarının bağdaştığını göstermektedir; yani kromatografik olarak örtüşen kompleksler için bu IR bantları tanı aracı olabilir. Yüksek R_f değerleri, C-N titreşim frekansının daha yüksek ve C-O titreşim frekansının daha düşük değerlerine karşılık gelmektedir. Ek olarak moleküller arası etkileşimden doğan frekans farkı da ($\Delta\nu_{C=N}$) moleküllerin bağlı polariteleri hakkında fikir vermektedir.

Çözelti fazında metal-oksinat komplekslerinin IR spektrumlarında moleküller arası etkileşimden doğan iki ayrı ν_{NH^+} titreşim bandı gözlenmiştir.

İlki 2391 cm^{-1} 'de keskin bir band; diğeri ise 2417 cm^{-1} 'de zayıf bir banttır. Bu etkileşimin şiddeti, 500-10,000 mg/L'lik bir derişim aralığında ligandın kloroformdaki bir dizi çözeltisi hazırlanarak belirlenmiş ve 12 cm^{-1} 'lik bir frekans farkı olarak bulunmuştur (Çizelge 5).

Çizelge 5. Çözelti fazında karakteristik IR-soğurma frekanslarının seyrelme ile değişimine ligand ve çözücü arasındaki moleküller arası hidrojen bağı oluşumunun etkisi

<u>Der., mg Oksin/L</u>	<u>Aromatik $\nu_{\text{C=N}}$ gerilmesi, cm^{-1}</u>	<u>Aromatik $\nu_{\text{C-O}}$ gerilmesi, cm^{-1}</u>
10,000	1511, 1477, 1421 ve 1375	1092 ve 1046
5000	1512, 1478, 1421 ve 1387	1088 ve 1047
2500	1512, 1478, 1421 ve 1387	1085 ve 1047
1000	1523, 1478, 1421 ve 1399	1047
500	1523, 1478, 1421 ve 1410	1047

3004 ve 3030 cm^{-1} 'de gözlenen soğurma bantları konjüge C=C çift bağı halkadaki bağı hidrojenlerin varlığını (yani, aromatik C-H gerilme) gösterir. Bu bölgede soğurumun olmaması aromatik halkaya bağı hidrojenin olmadığını gösterir.

1650-1575 cm^{-1} frekans aralığında gözlenen soğurma bantları konjüge C=C çift bağlarının titreşiminden ileri gelir.

2000-1600 cm^{-1} frekans aralığında gözlenen zayıf soğurma bantları düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerinin birleşik üst tonlarıdır. 1450-1575 cm^{-1} frekans aralığında $\nu_{\text{C=N}}$ gerilme titreşim frekansının daha yüksek frekansa kayması ve 1300-1020 cm^{-1} frekans aralığında $\nu_{\text{C-O}}$ gerilme titreşim frekansının daha düşük frekansa kayması liganda göre komplekslerin iyonik ve kovalent karakteri hakkında bilgiler verir.

Çizelge 4'de ligand ve komplekslerin katı ve çözelti fazlarında IR soğurma spektrumları, komplekslerin bağıl olarak iyonik karaktere sahip olduklarını göstermektedir.

Kompleks çözeltilerinin spektrumlarından, aromatik halkadaki hetero-N atomu bulunduğu anlaşılabilir. Her bir kompleksin katı ve çözelti fazındaki IR-spektrumlarındaki $\nu_{\text{C-O}}$ ve $\nu_{\text{C=N}}$ titreşim frekanslarının karşılaştırılmasıyla, liganda göre komplekslerin bağıl polaritesi ve karalılığı hakkında bilgiler elde edilebilir. Bu varsayımdan yola çıkarak $\nu_{\text{C-O}}$ ve $\nu_{\text{C=N}}$ titreşim frekanslarının daha yüksek ve düşük frekanslara kaymasının sırasıyla meta-ligand bağının kovalent ve iyonik karakterini

yansıtacağı ifade edilebilir. Komplekslerin kovalent karakteri, artan kararlılık ölçüsü olarak belirtilebilir (Çizelge 6).

Çizelge 6. Katı ve çözelti fazında metal-oksinat komplekslerinin IR-soğurma frekanslarının karşılaştırılması

Frekans, cm^{-1}	Katı fazda $\nu_{\text{C-O}}$ gerilmesi, cm^{-1}	Çözelti fazında $\nu_{\text{C-O}}$ gerilmesi, cm^{-1}	Frekans farkı, $\Delta\nu_{\text{C-O}}$, cm^{-1}	Katı fazda $\nu_{\text{C=N}}$ gerilmesi, cm^{-1}	Çözelti fazında $\nu_{\text{C=N}}$ gerilmesi, cm^{-1}	Frekans farkı, $\Delta\nu_{\text{C=N}}$, cm^{-1}
Ligand	1046	1046	0.00	1523	1511	12
ZnL₂	1024	1046	22	1580	1522	58
CdL₂	1012	1024	12	1557	1523	34
PbL₂	1024	1024	0.00	1557	1523	34
BiL₃	1012	1035	23	1545	1523	23
AlL₃	1024	1047	23	1557	1501	57
CrL₃	1023	1036	13	1580	1511	69
FeL₃	1035	1047	11	1568	1523	45
CoL₂	1035	1035	0.00	1580	1512	68
NiL₂	1012	1024	12	1580	1511	69
CuL₂	1035	1046	11	1580	1523	57
AsL₃	1024	1035	11	1578	1511	67

Hem benzen hem de diklormetanla yürütme yapıldığında, Fe(III) iyonlarının Cr(III), Ni(II) ve Co(II) iyonları varlığında bu TLC/IR ardışık sistemiyle belirlenebileceği ifade edilebilir. Ayrıca As(III) iyonu varlığında Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının veya Bi(III) iyonundan herhangi birinin belirleneceği de önerilebilir. Benzenle yürütme yapıldığında Cu(II)-oksinat kompleksi TLC desteği üzerinde kuvvetle adsorplandığı ve Cr(III)-oksinat kompleksi de çözücü önünde mobilize olduğu için bu komplekslerin ayrılması kromatografik olarak başarısızdır.

Son olarak metallerle koordinasyonca doymamış kompleksler veren Oksinin Cu(II) ve Cr(III) iyonları dışında, bu çalışmada ele alınan katyonların ayrılmasında kullanılabileceği sonucu çıkarılmıştır.

Sonuç

Karmaşık bir matriksdeki bir bileşiğin tanısı her zaman zordur. Çağımızda analizi istenen örnekler her geçen yıl daha da karmaşıklaşırken analizin doğruluğu ve hızıyla ilgili talepler de artmaktadır. Buna piyasanın yanıtı, sınırlı sayıdaki özel analizler için tasarlanmış çok pahalı analiz sistemlerini pazara sürmek biçiminde olmaktadır. Oysa basit ve ucuz yöntemlerle yaratıcı analitik çözümler üretilebilir. Analizin

performans, geçerlik ve güvenilirliğini arttırmak için, birbirini tamamlayan yöntemlerden elde edilen veriler, çok gösterişli arayüz tasarımları (hyphenated systems) olmaksızın da birleştirilebilir.

Büyük bir analitik potansiyele sahip olan birleşik tekniklerden biri kromatografi/FT-IR sistemidir. Bu sistemlerin iyileştirilmesindeki önemli problemlerden biri, IR spektrumunda analite ait “*analitik pencereler*” in saptanmasıdır. Analitik pencere bir türün kantitatif değerlendirilmesine yardımcı olan özgül spektral aralık olarak tanımlanabilir; yani spektrumda sadece analitik türe özgü olan bir pik o tür için bir analitik penceredir. Karmaşık matrisli örneklerde bu analitik pencerenin teorik olarak önerilmesi çok uygulanabilir bir teknik değildir. Diğer taraftan benzer davranışlara sahip analitik türler söz konusu olduğunda böyle uygun pencerelerin varlığı da nadirdir. İşte kromatografinin IR-spektrofotometresini tamamlayıcılığı tam burada ortaya çıkmaktadır. Yani kromatografik ön ayırma, özgül pencereler elde etme şansını artırır.

Metal kompleksleriyle ilgili IR titreşim bantları (aromatik C=N ve C-O bağlarına karşılık gelen) katyon için nitel ve yarı nicel analitik sinyaller sağlamaktadır. Özellikle farklı R_f değerlerine sahip analitik türler TLC ile ayrıldığında bu piklerin her bir katyonun kantitatif belirlenmesi için iyi bir ölçü olacağı ifade edilebilir. Bu durumda, metal katyonlarını içeren bir karışımdan bu kompleksleri tayin etmek için uygun veriler, karışımın doğrudan FT-IR spektrumlarından elde edilemezken, böyle bir analizin TLC/IR ardışık sistemiyle başarıyla yapılabileceği ortaya çıkmaktadır.

Bu bağlamda, TLC/FT-IR ardışık sistemi küçük bütçeli laboratuvarlar için, seçici ve yarı-kantitatif alternatif bir analiz yöntemi olarak öngörülebilir.

Teşekkür

Bu araştırmayı destekleyen Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığına (F-32 kodlu Yüksek Lisans Tez Projesi) teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] A.R. Timerbaev, and O.M. Petrukhin,, Anal. Chim. Acta, 1984, 159229-44.
- [2] A.R. Timerbaev, O.M. Petrukhin and Y.A. Zolotov, Zh. Anal. Khim., 1986, V.41, No.2242-50

- [3] A.R. Timerbaev, O.M. Petrukhin and Y.A. Zolotov, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1987, V.32787-101.
- [4] J.C. Touchstone, *Quantitative Thin Layer Chromatography*, 1973, Wiley-Interscience, New York, p.1-22.
- [5] C.F. Poole and Khatip, *Quantitative Thin Layer Chromatography in Quantitative Analysis using Chromatographic Techniques.*, 1987, E. Katz, ed., Wiley, New York, p.233.
- [6] B.T. Beauchemin, *Study of Diazonaphtoquinones by TLC/DR-FTIR Spectrometry*, Dec., 1986, Msc. Thesis, University of Rhode Island at Kingstone.
- [7] P.R. Griffiths, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, *Chemical Analysis*, 1975, vol.43, Wiley-Interscience, New York, p.256.
- [8] J. Touchstine and J. Sherma, *Techniques and Application of Thin Layer Chromatography*, Philadelphia, 1985.
- [9] M.P. Fuller and P.R. Griffiths, *Applied Spectroscopy*, 1980 , V.34, No.5.
- [10] K.H. Shafer and P.R. Griffiths, *Analytical Chemistry*, Vol.58, No.13, November 1986.
- [11] S. Inchinsky and M. Yamazaki, *Anal. Chem.* , 1985 ,V.57 2219-22.
- [12] M. Akçay and Ş. Savaşcı, *Doğa Bilim dergisi*, 1993.
- [13]. H. Irth, G.J. Jons, U.A. Brinkman and R.W. Frei, *Anal. Chem.*, 1987 , V.5989-1015.
- [14] T. Gündüz, *Instrümental Analiz*, 1988 , A.Ü Fen fakültesi Yayınları, Ankara.