

**SKANDİYUM(III), İTRİYUM(III) VE LANTAN(III)'ÜN
KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SULU
ORTAMDAKİ KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

TÜLAY ÇAM



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SKANDİYUM(III), İTRİYUM(III) VE LANTAN(III)'ÜN KARIŞIK LİGAND
KOMPLEKSLERİNİN SULU ORTAMDAKİ KARARLILIKLARININ
İNCELENMESİ VE YAPLARININ ADINLATILMASI**

TÜLAY ÇAM

Prof. Dr. Gazi İREZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2011

**Her Hakkı Saklıdır
TEZ ONAYI**

Tülay ÇAM tarafından hazırlanan “Skandiyum(III), İtiryum(III) ve Lantan(III)’ün Karışık Ligand Komplekslerinin Sulu Ortamdaki Kararlılıklarının İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Gazi İREZ

Başkan: Prof. Dr. Gazi İREZ İmza
U. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Perihan Gürkan İmza
G. Ü. Fen Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ İmza
U. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN İmza
S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ İmza
U. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Kadri ARSLAN

Enstitü Müdürü

.../.../2011

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/09/2011

Tülay ÇAM

ÖZET**Doktora Tezi****SKANDİYUM(III), İTRİYUM(III) VE LANTAN(III)'ÜN KARIŞIK LİGAND
KOMPLEKSLERİNİN SULU ORTAMDAKİ KARARLILIKLARININ
İNCELENMESİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI****Tülay ÇAM**Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**Danışman:** Prof. Dr. Gazi İREZ

Bu çalışma iki aşamalı olarak gerçekleştirildi. İlk aşamda, Sc(III), Y(III) ve La(III)'ün birincil ligant olarak EDTA (etilendiamintetraasetik asid), HEDTA (N-(2-hidroksietil)etilendiamin-N,N',N'-triasetik asid), NTA (nitriлотriasetik asid)'nın ikincil ligand olarak 2,3-DHBA (2,3-dihidroksi benzoik asit)'nın oluşturduğu komplekslerinin bileşimleri ve oluşum sabitleri 25 °C, 0,1 M KCl ve 0,1 M NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik yöntem ve BEST bilgisayar programı ile belirlendi.

İkinci aşamada kararlılık sabitleri belirlenen kompleksler sentezlendi. Sentezlenen karışık ligant kompleksinin yapısal karakterizasyonu, elementel analiz, AAS, TGA, ICP-OES, IR, ¹H NMR, ve ¹³C NMR spektroskopisi ve iletkenlik teknikleri ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelime: Skandiyum(III), İtriyum(III), Lantan(III), potansiyometri, TGA, IR, ¹H ve ¹³C NMR, kararlılık sabiti, karışık ligand kompleksleri

2011, 190 + sayfa

ABSTRACT**PhD Thesis****INVESTIGATION OF STABILITY OF MIXED LIGAND COMPLEXES OF SCANDIUM(III), YTTRIUM(III) AND LANTHANIUM(III) AND IDENTIFICATION OF THEIR STRUCTURES****TÜLAY ÇAM**

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Gazi İREZ

This study was conducted in two stages. In the first stage, the composition and stability constants of mixed ligand complexes of Sc(III), Y(III) and La(III) by using EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), HEDTA (N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N',N'-triacetic acid), NTA (nitrilotriacetic acid) as a primary ligand and 2,3-DHBA (2,3-dihydroxybenzoic acid) as secondary ligand were determined by using a potentiometric method and the BEST computer programme at 25 °C, in a 0.1M KCl and 0.1M NaCl ionic medium.

In the second stage, the complexes that the stability constant determined, were isolated. Structural characteristics of synthesized mixed ligand complexes was examined using that elemental analysis, AAS, TGA, ICP-OES, IR, ¹H NMR and ¹³C NMR and the conductivity method.

Key words: Scandium(III), Yttrium(III), Lanthanum(III), potentiometry, TGA, IR, ¹H ve ¹³C NMR, stability constant, mixed ligand complexes

2011, 190 + sayfa

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora tez danışmanlığımı üstlenen sayın hocam Prof. Dr. Gazi İREZ'e sonsuz anlayışı ve her konuda bana desteklerinden dolayı çok teşekkür eder, sonsuz saygılarımı sunarım.

Destek ve anlayışından dolayı bölüm başkanımız sayın hocam Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma için gerekli maddi desteği sağlayan 110T535 no'lu TÜBİTAK projesinden dolayı TÜBİTAK'A teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerinden dolayı ve biricik oğlumla yokluğumda ilgilendikleri ve benim yokluğumu hissettirmedikleri için Annem Seniha BEĞENDİ ve Babam Rasim BEĞENDİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecim boyunca her türlü sıkıntıma ortak olan ve hatta bizzat yaşayan, beni her zaman yüreklendiren sevgili eşim Fahir ÇAM'a hayatıma kattıklarından ve sonsuz anlayışında dolayı çok teşekkür ederim. İyi ki varsın.

Ve en büyük teşekkürü annesinden mahrum kalarak en büyük bedeli ödeyen canım yavrum Baturalp ÇAM'a ediyorum. Seni çok seviyorum Oğlum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAY SAYFASI.....	ii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Denge Sabitlerinin Türleri.....	5
1.2. Derişim ve Aktifliği İçeren Denge Sabitleri.....	8
1.3. Karışık Ligant Metal Kompleksleri.....	11
1.4. Karışık Ligant Metal Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	12
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	14
2.1. Sc(III), Y(III) ve La(III) İyonları ile Birincil Ligantın EDTA, HEDTA, NTA'nın Oluşturduğu Karışık Ligant Çalışmaları.....	14
2.2. Lantanit ve Aktanidler İle Birincil Ligantın Aminopolikarboksilatlar Olduğu Karışık Liand Çalışmaları.....	17
2.3. Sc(III), Y(III) ve La(III) İyonlarının Farklı Ligandlar İle Oluşturdukları Karışık Ligand Çalışmaları.....	18
2.4. Sc(III), Y(III) ve La(III) İyonlarının EDTA, NTA ve HEDTA İkili Komplekslerinin Eldesi İle İlgili Çalışmalar.....	19
2.5. Sc(III), Y(III) ve La(III) İyonları ve 2,3-DHBA'nın İkili Kompleksleri İle İlgili Çalışmalar.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal.....	23
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	23
3.1.1.1. Etilendiamintetraasetik asit, (EDTA, [H ₂ L ¹] ²⁻).....	23
3.1.1.2. Dietilentriaminpentaasetik asit, (DTPA, C ₁₄ H ₂₃ O ₁₀ N ₃ , H ₅ L).....	24
3.1.1.3. M(III) Stok çözeltisinin hazırlanması.....	23
3.1.1.4. Baz çözeltisinin hazırlanması.....	23
3.1.1.5. Sabit iyonik ortam için gerekli kimyasallar.....	25
3.1.1.6. Azot gazı.....	25
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	25
3.3. Yöntem.....	26
3.3.1. Potansiyometrik yöntem.....	26
3.3.2. Kombine cam elektrot.....	28
3.3.3. Cam membranın bileşimi ve alkali hatası.....	30
3.3.4. PH metre.....	31

3.3.5. Proton kompleks ve metal kompleks oluşum dengelerinin denge sabitlerini hesaplama yöntemleri.....	32
3.3.6. Best bilgisayar programı.....	32
3.3.7. Spektroskopik yöntem.....	34
3.3.8. Karışık ligant komplekslerinin sentezi.....	36
3.3.8.1 ScL ¹ L ² , YL ¹ L ² , LaL ¹ L ² komplekslerinin sentezi.....	36
3.3.8.2 ScL ³ L ² , YL ³ L ² , LaL ³ L ² komplekslerinin sentezi.....	37
3.3.8.3 ScL ⁴ L ² , YL ⁴ L ² , LaL ⁴ L ² komplekslerinin sentezi.....	38
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA.....	39
4.1 Potansiyometrik Sonuçlar.....	39
4.1.1. 2,3-DHBA, EDTA, HEDTA ve NTA'nın asit ayrışma sabitlerinin belirlenmesi.....	39
4.1.2. Sc(III):EDTA:2,3-DHBA sistemi.....	42
4.1.2.1. 2,3-DHBA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi	43
4.1.2.2. EDTA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	44
4.1.2.3. EDTA ve 2,3-DHBA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	45
4.1.2.4 EDTA ve 2,3-DHBA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	46
4.1.3 Sc(III):HEDTA:2,3-DHBA sistemi.....	46
4.1.3.1 HEDTA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi	47
4.1.3.2 HEDTA ve 2,3-DHBA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	48
4.1.3.3 HEDTA ve 2,3-DHBA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	49
4.1.4. Sc(III):NTA:2,3-DHBA sistemi.....	49
4.1.4.1 NTA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	50
4.1.4.2 NTA ve 2,3-DHBA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	51
4.1.4.3 NTA ve 2,3-DHBA ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	52
4.1.5 Sc(III):NTA:Tiron sistemi.....	53
4.1.5.1 Tiron ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi	53
4.1.5.2 NTA ve Tiron ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	54

4.1.5.3 NTA ve Tiron ile Sc(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	55
4.1.6. Y(III):EDTA:2,3-DHBA sistemi.....	55
4.1.6.1. 2,3-DHBA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi	56
4.1.6.2. EDTA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	57
4.1.6.3. EDTA ve 2,3-DHBA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	58
4.1.6.4 EDTA ve 2,3-DHBA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	59
4.1.7 Y(III):HEDTA:2,3-DHBA sistemi.....	59
4.1.7.1 HEDTA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi	60
4.1.7.2 HEDTA ve 2,3-DHBA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	61
4.1.7.3 HEDTA ve 2,3-DHBA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	62
4.1.8. Y(III):NTA:2,3-DHBA sistemi.....	62
4.1.8.1 NTA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	63
4.1.8.2 NTA ve 2,3-DHBA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	64
4.1.8.3 NTA ve 2,3-DHBA ile Y(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	65
4.1.9 Y(III):NTA:Tiron sistemi.....	66
4.1.9.1 Tiron ile Y(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	66
4.1.9.2 NTA ve Tiron ile Y(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	67
4.1.9.3 NTA ve Tiron ile Y(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	68
4.1.10. La(III):EDTA:2,3-DHBA sistemi.....	68
4.1.10.1. 2,3-DHBA ile La(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi	69
4.1.10.2. EDTA ile La(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	70

4.1.10.3. EDTA ve 2,3-DHBA ile La(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	71
4.1.10.4 EDTA ve 2,3-DHBA ile La(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	72
4.1.11 La(III):HEDTA:2,3-DHBA sistemi.....	73
4.1.11.1 HEDTA ile La(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi	73
4.1.11.2 HEDTA ve 2,3-DHBA ile La(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	74
4.1.11.3 HEDTA ve 2,3-DHBA ile La(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	74
4.1.12. La(III):NTA:2,3-DHBA sistemi.....	75
4.1.12.1 NTA ile La(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi	76
4.1.12.2 NTA ve 2,3-DHBA ile La(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiği ile bu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi.....	77
4.1.12.3 NTA ve 2,3-DHBA ile La(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrisi.....	78
4.2 Spektroskopik Sonuçlar.....	79
4.2.1. 2,3-DHBA'nın spektroskopik çalışması.....	79
4.2.2. Sc(III):2,3-DHBA sisteminin spektroskopik çalışması.....	80
4.2.3. Sc(III):EDTA:2,3-DHBA, Sc(III):HEDTA:2,3-DHBA ve Sc(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin spektroskopik çalışması.....	81
4.2.4. Y(III):2,3-DHBA sisteminin spektroskopik çalışması.....	83
4.2.5. Y(III):EDTA:2,3-DHBA, Y(III):HEDTA:2,3-DHBA ve Y(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin spektroskopik çalışması.....	84
4.2.6. La(III):2,3-DHBA sisteminin spektroskopik çalışması.....	86
4.2.7. La(III):EDTA:2,3-DHBA, La(III):HEDTA:2,3-DHBA ve La(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin spektroskopik çalışması.....	87
4.2.8. M:L:L ² Sulu çözelti çalışmasının değerlendirilmesi	89
4.3 Karışık Ligant Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	93
4.3.1 M:EDTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin sentezi.....	93
4.3.1.1 Sc:EDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	94
4.3.1.2 Y:EDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	99
4.3.1.3 La:EDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	103
4.3.2 M:HEDTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin sentezi.....	107
4.3.2.1 Sc:HEDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	109
4.3.2.2 Y:HEDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	114

4.3.2.3 La:HEDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	118
4.3.3 M:NTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin sentezi.....	122
4.3.3.1 Sc:NTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	124
4.3.3.2 Y:NTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	127
4.3.3.3 La:NTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu.....	132
4.3.4 Sentez çalışmasının değerlendirilmesi.....	136
KAYNAKLAR.....	138
EK 1 Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu.....	146
EK 2 EDTA nın IR Spektrumu.....	148
EK 3 2,3-DHBA nın IR Spektrumu.....	149
EK 4 HEDTA nın IR Spektrumu.....	150
EK 5 NTA nın IR Spektrumu.....	151
EK 6 Na ₂ [Sc(C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄)].3H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	152
EK 7 Na ₂ [Y(C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄)(H ₂ O) ₂].4H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu...	153
EK 8 Na ₄ [La(III)BHAH ₂ O].2H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	154
EK 9 Na ₄ [Sc(C ₁₀ H ₁₄ O ₇ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄) ₂].5H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	155
EK 10 Na ₃ [Y(C ₁₀ H ₁₅ O ₇ N ₂)(C ₇ H ₃ O ₄)(H ₂ O) ₂].4H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu	156
EK 11 Na ₂ [La(C ₁₀ H ₁₅ O ₇ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄)(H ₂ O) ₃].3H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu	157
EK 12 K _{1,5} [Sc ₃ (C ₆ H ₆ O ₆ N)(C ₇ H ₄ O ₄) ₆ (H ₂ O) ₉](Sc ₂ O ₃) _{1,5} Kompleksinin IR Spektrumu.....	158
EK 13 Na ₃ [Y(C ₆ H ₆ O ₆ N ₀) _{1/3} (C ₇ H ₃ O ₄)(C ₇ H ₄ O ₄)].4H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	159
EK 14 [La(C ₆ H ₉ O ₆) ₃ (C ₇ H ₅ O ₄)(H ₂ O) ₂].7H ₂ O La ₂ O ₃ Kompleksinin IR Spektrumu...	160
EK 15 EDTA nın ¹ HNMR Spektrumu.....	161
EK 16 2,3-DHBA nın ¹ HNMR Spektrumu.....	162
EK 17 HEDTA nın ¹ HNMR Spektrumu.....	163
EK 18 NTA nın ¹ HNMR Spektrumu.....	164
EK 19 Na ₂ [Sc(C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄)].3H ₂ O Kompleksinin ¹ HNMR Spektrumu..	165
EK 20 Na ₂ [Sc(C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄)].3H ₂ O Kompleksinin DMSO daki ¹ HNMR Spektrumu.....	166
EK 21 Na ₂ [Y(C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄)(H ₂ O) ₂].4H ₂ O Kompleksinin ¹ HNMR Spektrumu.....	167
EK 22 Na ₂ [Y(C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄)(H ₂ O) ₂].4H ₂ O Kompleksinin DMSO daki ¹ H NMR Spektrumu.....	168
EK 23 Na ₄ [La(III)BHAH ₂ O].2H ₂ O Kompleksinin ¹ HNMR Spektrumu.....	169
EK 24 Na ₄ [Sc(C ₁₀ H ₁₄ O ₇ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄) ₂].5H ₂ O Kompleksinin D ₂ O daki ¹ HNMR Spektrumu.....	169
EK 25 Na ₄ [Sc(C ₁₀ H ₁₄ O ₇ N ₂)(C ₇ H ₄ O ₄) ₂].5H ₂ O Kompleksinin DMSO _{d6} daki ¹ HNMR Spektrumu.....	171
EK 26 Na ₃ [Y(C ₁₀ H ₁₅ O ₇ N ₂)(C ₇ H ₃ O ₄)(H ₂ O) ₂].4H ₂ O Kompleksinin D ₂ O daki ¹ HNMR Spektrumu.....	172

EK 27 $\text{Na}_2[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki $^1\text{HNMR}$ Spektrumu	173
EK 28 $\text{K}_{1,5}[\text{Sc}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_9](\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1,5}$ DMSO_{d_6} daki Kompleksinin $^1\text{HNMR}$ Spektrumu.....	174
EK 29 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_0)_{1/3}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)].4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki $^1\text{HNMR}$ Spektrumu.....	175
EK 30 $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].7\text{H}_2\text{O}$ La_2O_3 Kompleksinin DMSO_{d_6} daki $^1\text{HNMR}$ Spektrumu.....	176
EK 31 EDTA nin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu.....	177
EK 32 2,3-DHBA nin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu.....	178
EK 33 HEDTA nin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu.....	179
EK 34 NTA nin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu.....	180
EK 35 $\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)].3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu...	181
EK 36 $\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)].3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu...	182
EK 37 $\text{Na}_4[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu	183
EK 38 $\text{Na}_4[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)_2].5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu	184
EK 39 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu.....	185
EK 40 $\text{Na}_2[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu.....	186
EK 41 $\text{K}_{1,5}[\text{Sc}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_9](\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1,5}$ DMSO_{d_6} daki Kompleksinin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu.....	187
EK 42 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_0)_{1/3}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)].4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu.....	188
ÖZGEÇMİŞ.....	189

KISALTMALAR DİZİNİ

DMSO	dimetil sülfoksit
NMR	nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
IR	infrared spektroskopisi
HCl	hidrokloik asit
2,3-DHBA	2,3-dihidroksibenzenoik asit, H_3L^3
Tiron	Disodyum 1,2-dihidroksibenzen-3,5-disülfonat, H_2L^5
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit, H_2L^1 , ($C_{10}N_2H_{16}O_8$)
HEDTA	N' -(2-hidroksietil) etilendiamin- N,N,N' -triasetik asit, H_3L^3 , ($C_{10}N_2H_{18}O_7$)
NTA	Nitriлотriasetik asit, H_3L^4 , ($C_6NH_9O_6$)
DTPA	Dietilentriaminpentaasetik asit
CaCl₂	kalسيوم klorür
KCl	potasyum klorür
NaCl	sodyum klorür
Abs	absorbans
DTA	diferansiyel termal analiz
TGA	termogravimetrik analiz
EDDA	etilendaimindiasetik asit
IMDA	iminodiasetik asit
HIMDA	N -hidroksietiliminodiasetik asit
DHN	2,3-dihidroksinaftelen- 6-sülfonik asit
PY	pirokatekol
ATP	adenin trifosfat
TPP	Tetrafenilporfirin
OSA	8-hidroksikinolin 5sülfonik asit
IOSA	8-hidroksi-7-iodokinolin 5sülfonik asit
PGL	pirogallol (benzen-1,2,3-triol)
PCA	prokatekuic asit
DNSA	3,5-dinitrosalisilik asit
PYC	pirokatekol
PYG	pirogallol (benzen-1,2,3-triol)
GA	gallik asit
EGTA	etilenglikol-bis-(β -aminoetileter)- N,N,N',N' -tetraasetik asit
Ox	oksalato
TDA	tiyodiasetat
ODA	oksidiasetat
IDA	iminodiasetik asit
CDTA	trans-1,2-diaminsikloheksan- N,N,N',N' -tetraasetat
MIA	Maleik asit
CCA	sitrakonik asit
3,2-hna	3-hidroksi-2-naftoik asit
1,2-hna	1-hidroksi-2-naftoik asit

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 Skandiyum, İtiryum, Lantan ve Lantanitlerin bazı özellikleri.....	4
Çizelge 1.2.1 Ortalama Aktiflik Sabitlerinin Hesaplanabilmesi İçin Eşitlikler.....	10
Çizelge 3.1.1.1 Ligandlar.....	23
Çizelge 4.1.1.1 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3), NTA (H_3L^4) ve Tiron (H_2L^5) Ligantlarının T = 25°C'de ve I = 0.1 M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Protonlanma Sabitleri.....	42
Çizelge 4.1.2.1.1 Sc^{3+} nın, 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3), NTA (H_3L^4) ve Tiron (H_2L^5) ile Oluşturduğu Komplekslerinin T = 25°C'de ve I = 0,1 M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri.....	44
Çizelge 4.1.4.2.1 Sc^{3+} nın, 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3) ve NTA (H_3L^4) ile Oluşturduğu Karışık Ligand Komplekslerinin T = 25°C'de ve I = 0,1 M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri.....	52
Çizelge 4.1.6.1.1 Y^{3+} nın, 2,3DHBA (H_3A), EDTA (H_2L), HEDTA (H_3L) ve NTA (H_3L) ile Oluşturduğu Komplekslerinin T = 25°C'de ve I = 0,1 M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri.....	57
Çizelge 4.1.8.2.1 Y^{3+} nın, 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3) ve NTA (H_3L^4) ile oluşturduğu Karışık Ligand Komplekslerinin T = 25°C'de ve I = 0,1 M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri.....	65
Çizelge 4.1.10.1.1 La^{3+} nın, 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3) ve NTA (H_3L^4) ile Oluşturduğu Komplekslerinin T = 25°C'de ve I = 0,1 M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri.....	70
Çizelge 4.1.12.2.1 La^{3+} nın, 2,3-DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3) ve NTA (H_3L^4) ile Oluşturduğu Karışık Ligand Komplekslerinin T = 25°C'de ve I = 0,1 M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri.....	78
Çizelge 4.2.8-1 Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının bu araştırmada elde edilen karışık ligand komplekslerinin sabitleri.....	90
Çizelge 4.2.8-2 Sc(III) iyonunun birinci ligand olarak EDTA, HEDTA ve NTA'nın kullanıldığı karışık ligand komplekslerinin sabitleri.....	90
Çizelge 4.2.8-3 Y(III) iyonunun birinci ligand olarak EDTA, HEDTA ve NTA'nın kullanıldığı karışık ligand komplekslerinin sabitleri.....	91
Çizelge 4.2.8-4 La(III) iyonunun birinci ligand olarak EDTA, HEDTA ve NTA'nın kullanıldığı karışık ligand komplekslerinin sabitleri.....	92
Çizelge 4.3.1.1 EDTA (H_2L^1), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^1L^2 Karışık Ligant Kompleksinin IR Verileri.....	93
Çizelge 4.3.1.2 EDTA (H_2L^1), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^1L^2 Karışık Ligant Kompleksinin 1HNMR Spektrum Verileri.....	94
Çizelge 4.3.1.3 EDTA (H_2L^1), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^1L^2 Karışık Ligant Kompleksinin $^{13}CNMR$ Spektrum Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)	94
Çizelge 4.3.1.1.1 Elemental Analiz Verileri.....	96
Çizelge 4.3.1.2.1 Elemental Analiz Verileri.....	100
Çizelge 4.3.1.3.1 Elemental Analiz Verileri.....	104
Çizelge 4.3.2.1 HEDTA (H_3L^3), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^3L^2 Karışık Ligant Kompleksinin IR Verileri.....	108
Çizelge 4.3.2.2 HEDTA (H_3L^3), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^3L^2 Karışık Ligant Kompleksinin 1HNMR Spektrum Verileri.....	108

Çizelge 4.3.2.3 HEDTA (H_3L^3), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^3L^2 Karışık Ligant Kompleksinin ^{13}C NMR Spektrum Verileri	109
Çizelge 4.3.2.1.1 Elemental Analiz Verileri.....	112
Çizelge 4.3.2.2.1 Elemental Analiz Verileri.....	116
Çizelge 4.3.2.3.1 Elemental Analiz Verileri.....	119
Çizelge 4.3.3.1 NTA (H_3L^4), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^4L^2 Karışık Ligant Kompleksinin IR Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)	122
Çizelge 4.3.3.2 NTA (H_3L^4), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^1L^2 Karışık Ligant Kompleksinin 1HNMR Spektrum Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)	123
Çizelge 4.3.3.3 NTA (H_3L^4), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^1L^2 Karışık Ligant Kompleksinin $^{13}CNMR$ Spektrum Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)	123
Çizelge 4.3.3.1.1 Elemental Analiz Verileri.....	125
Çizelge 4.3.3.2.1 Elemental Analiz Verileri.....	129
Çizelge 4.3.3.3.1 Elemental Analiz Verileri.....	133
Çizelge 4.3.3.3.2 Karışık ligand komplekslerinin fiziksel özellikleri.....	136

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.3.4.1 Titrasyon Hücresi.....	31
Şekil 3.3.7.1 Sürekli Değişim Yöntemi İle Elde Edilen Grafik.....	36
Şekil 4.1.1.1 Ligantların Titrasyon Eğrileri I; Tiron, II; EDTA, III; 2,3-DHBA, IV; HEDTA, V;NTA.....	40
Şekil 4.1.2.1 I; EDTA, II; 2,3-DHBA, III; (1:1) Sc:EDTA, IV; (1:1) Sc:2,3-DHBA, V; (1:1:1) Sc:EDTA:2,3-DHBA sistemlerinin Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri.....	43
Şekil 4.1.2.4.1 Sc:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	46
Şekil 4.1.3.1 I;2,3-DHBA, II; HEDTA, III; (1:1) Sc:2,3-DHBA, IV; (1:1) Sc:HEDTA, V; (1:1:1) Sc:HEDTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	47
Şekil 4.1.3.3.1 Sc:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	49
Şekil 4.1.4.1 I; 2,3-DHBA, II;NTA, III; (1:1) Sc:2,3-DHBA, IV; (1:1) Sc:NTA, V; (1:1:1) Sc:NTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri... ..	50
Şekil 4.1.4.3.1 Sc:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	52
Şekil 4.1.5.1 I; Tiron, II; NTA, III; (1:1) Sc:Tiron, IV; (1:1) Sc:NTA, V; (1:1:1) Sc:NTA:Tiron sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	53
Şekil 4.1.5.3.1 Sc:NTA:Tiron sistemine ait dağılım eğrileri.....	55
Şekil 4.1.6.1 I; EDTA, II; 2,3-DHBA, III; (1:1) Y:EDTA, IV; (1:1) Y:2,3-DHBA, V; (1:1:1) Y:EDTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri....	56
Şekil 4.1.6.4.1 Y:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	59
Şekil 4.1.7.1 I; 2,3-DHBA, II; HEDTA, III; (1:1) Y: 2,3-DHBA, IV; (1:1) Y: HEDTA, V; (1:1:1) Y:HEDTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	60
Şekil 4.1.7.3.1 Y:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	62
Şekil 4.1.8.1 I; 2,3-DHBA, II; NTA, III; (1:1) Y:2,3-DHBA, IV;(1:1) Y:NTA, V; (1:1:1) Y:NTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	63
Şekil 4.1.8.3.1 Y:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	65
Şekil 4.1.9.1 Y(III)-NTA-2,3-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyon eğrileri I; Tiron, II; NTA, III. (1:1): Y:Tiron, IV; (1:1) Y:NTA, V; (1:1:1) Y:NTA:Tiron.....	66
Şekil 4.1.9.3.1 Y:NTA:Tiron sistemine ait dağılım eğrileri.....	68
Şekil 4.1.10.1 La(III):EDTA:2,3-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyon eğrileri I; EDTA, II; 2,3-DHBA, III; (1:1) La:2,3-DHBA, IV; (1:1) La:EDTA, V; (1:1:1) La:EDTA:2,3-DHBA.....	69
Şekil 4.1.10.4.1 La:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	72
Şekil 4.1.11.1 La(III)-HEDTA-2,3-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyon eğrileri I; 2,3-DHBA, II; HEDTA, III; (1:1) La:2,3-DHBA, IV; (1:1) La:HEDTA, V; (1:1:1) La:HEDTA:2,3-DHBA.....	73
Şekil 4.1.11.3.1 La:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	75
Şekil 4.1.12.1 La(III)-NTA-2,3-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyon eğrileri I; 2,3-DHBA, II; NTA, III; (1:1) La:2,3-DHBA, IV; (1:1) La:NTA, V; (1:1:1) La:NTA:2,3-DHBA.....	76
Şekil 4.1.12.3.1 La:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri.....	78
Şekil 4.2.1.1 2,3.DHBA nın Spektrumu.....	79
Şekil 4.2.2.1 Sc(III):2,3.DHBA Sisteminin Spektrumu.....	80

Şekil 4.2.3.1 I; Sc(III):EDTA:2,3-DHBA, II; Sc(III):HEDTA:2,3-DHBA, III; Sc(III):NTA:2,3-DHBA Sistemlerinin Spektrumu.....	81
Şekil 4.2.4.1 Y(III):2,3-DHBA Sisteminin Spektrumu.....	83
Şekil 4.2.5.1 I; Y(III):EDTA:2,3-DHBA, II; Y(III):HEDTA:2,3-DHBA, III; Y(III):NTA:2,3-DHBA Sistemlerinin Spektrumu.....	84
Şekil 4.2.6.1 La(III):2,3-DHBA Sisteminin Spektrumu.....	86
Şekil 4.2.7.1 I; La(III):EDTA:2,3-DHBA, II; La (III):HEDTA:2,3-DHBA, III; La(III):NTA:2,3-DHBA Sistemlerinin Spektrumu.....	87
Şekil 4.3.1.1 (a) Disodyum etilendiamintetraasetikasit (L^1) (b) 2,3-dihidroksibenzoik asit (L^2)	93
Şekil 4.3.1.1.1 ScL^1L^2 Kompleksine ait TG/DTA grafiği.....	97
Şekil 4.3.1.1.2 $Na_2[Sc(C_{10}H_{12}O_8N_2)(C_7H_5O_4)].3H_2O$ ($[ScL^1L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	98
Şekil 4.3.1.2.1 YL^1L^2 Kompleksinin DTA and TG eğrileri.....	101
Şekil 4.3.1.2.2 $Na_2[Y(C_{10}H_{12}O_8N_2)(C_7H_5O_4)(H_2O)].5H_2O$ ($[YL^1L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	102
Şekil 4.3.1.3.1 LaL^1L^2 Kompleksine ait TG/DTA grafiği.....	106
Şekil 4.3.1.3.2 $Na_4[La(C_{10}H_{12}O_8N_2)(C_7H_5O_4)(H_2O)].2H_2O$ ($[LaL^1L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	107
Şekil 4.3.2.1 (a) N-(2-hidroksietil)etilendiamin-N,N',N''-triasetik asit (HEDTA) (b) 2,3-dihidroksibenzoik asit (2,3-DHBA).....	107
Şekil 4.3.2.1.1 ScL^3L^2 Kompleksine ait TG/DTA grafiği.....	112
Şekil 4.3.2.1.2 $Na_4[Sc(C_{10}H_{14}O_7N_2)(C_7H_4O_4)_2].5H_2O$ ($[ScL^3L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	113
Şekil 4.3.2.2.1 YL^3L^2 Kompleksinin DTA and TG eğrileri.....	116
Şekil 4.3.2.2.2 $Na_3[Y(C_{10}H_{15}O_7N_2)(C_7H_3O_4)(H_2O)_2].4H_2O$ ($[YL^3L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	117
Şekil 4.3.2.3.1 LaL^3L^2 Kompleksine ait TG/DTA grafiği.....	120
Şekil 4.3.2.3.2 $Na_2[La(C_{10}H_{15}O_7N_2)(C_7H_4O_4)(H_2O)_3].3H_2O$ ($[LaL^3L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	121
Şekil 4.3.3.1 (a) nitrilotriasetik asit (L^4) (b) 2,3-dihidroksibenzoik asit (L^2)	122
Şekil 4.3.3.1.1 ScL^4L^2 Kompleksine ait TG/DTA grafiği.....	126
Şekil 4.3.3.1.2 $K_{1,5}[Sc_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_5O_4)_6(H_2O)_9]$ ($[ScL^4L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	127
Şekil 4.3.3.2.1 YL^4L^2 Kompleksinin DTA and TG eğrileri.....	130
Şekil 4.3.3.3.2 $Na_9[Y_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_3O_4)_3(C_7H_4O_4)_3(H_2O)_3].9H_2O$ ($[YL^4L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	131
Şekil 4.3.3.3.1 LaL^4L^2 Kompleksinin DTA and TG eğrileri.....	134
Şekil 4.3.3.3.2 $[La(C_6H_6O_6)_3(C_7H_5O_4)(H_2O)_2].7H_2O$ ($[LaL^4L^2]$) kompleksinin açık yapısı.....	135

SİMGELER DİZİNİ

M	metal
K	denge sabiti
M	molarite
d	yoğunluk
m	kütle
v	hacim
L	ligant
β	oluşum sabiti
f	aktiflik
N	avogadro sayısı
E_j	Temas potansiyeli
E_{ind}	İndikatör elektrot
E_{ref}	Referans elektrot
E_o	standart elektrot potansiyeli
R	gaz sabiti, 8.314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
T	sıcaklık, kelvin
n	yan pil tepkimesindeki aktarılan elektronların mol sayısı
F	Faraday, 96485 C(kulon)
ln	doğallogaritma, 2.303 log
E_s	sınır potansiyeli
H	proton
A	absorbans
t	sıcaklık (°C)

1. GİRİŞ

Lantanitlerin biyoinorganik kimya ve koordinasyon kimyasındaki önemi günden güne artmaktadır (Gudasi ve ark. 2007). Yapılan çalışmalar lantanit komplekslerinin anti kanser özelliğe sahip olduğunu belirlemiştir (Misra ve ark. 2004). Lantanitlerin poliaminokarboksilat türü ligantlar ile oluşturdukları kompleksleri manyetik rezonans görüntüleme (MRI) tekniği için kontrast arttırıcı ajan olarak kullanılmaktadır (Misra ve ark. 2004). Ayrıca, lantanitlerin NTA, EDTA and DTPA ile oluşturdukları kompleksleri toksikoloji çalışmalarında kullanılmaktadır (Hirano ve ark. 1996). Sc(III) iyonu (81 pm) ile Mg(II) iyonunun (86 pm) ve Ca(II) iyonu (114 pm) ile La(III) iyonunun (117 pm) arasındaki çapraz ilişkiden dolayı benzer koordinasyon özellikleri göstermeleri beklenmektedir. Biyokimyasal çalışmalar, proteinlerdeki Ca(II) ve nükleik asitlerdeki Mg(II) iyonlarının M^{3+} türü lantanit iyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir (Horrocks ve Sudnick 1979, Anwar ve Sung 2005).

III B grubu elementlerinden olan skandiyum, itriyum ve lantan daima (+3) yükseltgenme basamağında bulunur ve M^{3+} iyonları, nd ($n = 3, 4, 5$) orbitalinden bir elektron, s orbitalinden iki elektronun uzaklaşması ile oluşur. Bu yüzden bu metal iyonlarının bileşikleri renksiz ve diamagnetiktir.

Skandiyum, itriyum ve lantan periyodik çizelgede 3. grupta yer alır. 3. grubun bazı özellikleri Çizelge 1.1' de verilmiştir. Her üçünün de bazı kimyasal özellikleri lantanitlere (Ln) benzer ve sulu ortamda aqua iyonu, $[M(OH_2)_n]^{3+}$, şeklinde bulunur. Sc(III) iyonunun en sık rastlanan koordinasyon sayısı altıdır. Ancak, literatürde farklı koordinasyon sayılarının varlığı belirtilmiştir. Sc(III)-oksijen bağı içeren katı fazdaki bileşiklerde koordinasyon sayıları 3-9 aralığında değişebilmektedir. Ayrıca, sulu ortamda koordinasyon sayısı yedi de gözlenmiştir (Richens 1997, Vinogradov ve ark 2003, Rudolph ve Pye 2003). Sc(III) iyonundan daha büyük iyonik yarıçapları olan Y(III) ve La(III) iyonları için altıdan büyük koordinasyon sayıları belirlenmiştir. Y(III) iyonunda koordinasyon sayısı sekiz, La(III) iyonunda ise dokuz olduğunu açıklayan çalışmalar mevcuttur (Richens 1997).

Skandiyum doğada bol bulunan bir element olmasına rağmen, diğer metallere ayırmadaki zorluklar ve kısmen de zenginlik kaynaklarının yokluğundan dolayı kolayca elde edilemez. Skandiyum, oksalik asit kullanılarak, katyon değiştirme yöntemiyle

lantanitlerden ayrılabilir. Sc_2O_3 , lantanitlerin oksitlerinden daha az baziktir ve bu yönü ile Al_2O_3 'e çok benzer.

Skandiyum bir nadir toprak elementi olmadığı halde, nadir toprak elementlerine benzer kimyasal özellikler gösterir. Aynı gruptaki diğer nadir toprak elementlerinin yarıçapları 85 - 106 pm civarında olmasına karşılık, skandiyum(III) iyonunun yarıçapı 89 pm dir. Skandiyum(III) iyonu daha küçük yarıçapa sahip olduğundan, sulu çözeltilerdeki hidroliz tepkimelerine yatkınlığı nadir toprak elementlerinin iyonlarınınkinden daha belirgindir (Akalin ve Özer 1971, Cotton ve Wilkinson 1983).

İtriyum(III)'ün iyonik yarıçapı 104 pm kovalent yarıçapı 160 pm'dir. İtriyum(III)'ün iyonik ve kovalent yarıçapları lantanit serisinde yer alan dispersiyum, Dy (103 pm) ve holmiyum, Ho (102 pm)'un yarıçap değerleri arasındadır. Dolayısıyla, itriyum nadir toprak elementleri serisinin ortasındaki elementler olan Dy ve Ho'a benzer kimyasal özellik gösterir (Karraker 1970).

Lantanitler ve itriyum super iletken, floresan ve yükseltgen seramiklerde, yeni manyetik malzemelerin, aydınlatma gereçlerinin üretiminde kullanıldığı gibi bazı lantanit kompleksleri manyetik rezonans görüntüleme tekniğinde kontrast maddesi olarak kullanılmaktadırlar (Richens 1997). Bu nedenle, La(III) ve Y(III) ün yanı sıra Sc(III) komplekslerinin sulu ortamdaki kararlılık sabitlerinin belirlenmesinin önemi artmaktadır. Çünkü, kompleks kararlılık sabitleri ligantların $M^{3+}_{(aq)}$ dan koordine su moleküllerini uzaklaştırma yeteneğinin ölçüsüdür.

Son yıllarda Ln^{3+} bileşikleri tarımda özellikle tahıl verimini arttırmak için çok yaygın olarak kullanılmıştır (Wu ve ark. 2005). Ayrıca $Ln^{3+}_{(aq)}$ ün bazı enzimlerin etkisini arttırdıkları, bazılarının ise etkilerini azalttığı belirlenmiştir. Bu nedenle bazı özellikleri $Al^{3+}_{(aq)}$ e çok benzeyen $Sc^{3+}_{(aq)}$ ün kompleksleri ile Ln^{3+} iyonlarından özellikle Ho^{3+} ve Dy^{3+} iyon yarıçapları arasında yarıçapa (1,04 Å) sahip Y^{3+} ün komplekslerini içeren teknolojik uygulamalar ve vitro deneyler için yararlı bilgiler üretilebilir. Ayrıca nadir toprak elementleri (lantanitler), itriyum ve skandiyum ile triflorometansülfonatın oluşturduğu bileşiklerin sulu ortamda çok sayıda C-C bağı içeren türleri oluşturacak tepkimelerde (Friedel-Crafts'ın alkilendirme ve arilendirme tepkimeleri gibi) çok etkin homojen katalizörler olduğu belirlenmiştir (Kobayashi 1994). Özellikle skandiyumtriflorometansülfonat'ın katalizörlüğünde ulaşılan verimler çok yüksektir (Kobayashi 1994). Dolayısıyla suda çözünen bu katalizörlerin varlığında çeşitli polar

karbon bileşikleri yüksek verimlerde üretildiği gibi katalizörleri sulu ortamdan geri kazanmak mümkün olduğundan triflorometansülfonatlar çevreyide kirletmemektedir (Kobayashi 1994).

Dolayısıyla yukarıda açıklanan çeşitli koordinasyon sayılarının gözlenmiş olması nedeniyle $Sc^{3+}_{(aq)}$, $Y^{3+}_{(aq)}$ ve $La^{3+}_{(aq)}$ 'ın farklı vericilerin varlığındaki koordinasyon sayılarının saptanmasına yönelik araştırmaların önemi artmıştır (Richens 1997, Vinogradov ve ark 2003, Rudolph ve Pye 2003)..

Bu araştırmanın birinci amacı, karışık ligant çalışması ile son günlerde ilginin giderek arttığı Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının altıdan büyük koordinasyon sayısına sahip olabileceklerini belirlemektir. İkinci amacı ise, bu metal iyonları ile yapılan karışık ligant çalışmalarını çeşitlendirmektir.

Çizelge 1.1 Skandiyum, İtiryum, Lantan ve Lantanitlerin bazı özellikleri

Atom numarası	Elektronik konfigürasyon					Yarı çap ^b
	metal	sembol	atom	M ³⁺	E ^o (V) ^a	M ³⁺ (A ^o)
21	Skandiyum	Sc	3d 4s ²	[Ar]	-1,88	0,89
39	İtiryum	Y	4d 5s ²	[Kr]	-2,37	1,04
57	Lantan	La	5d 6s ²	[Xe]	-2,37	1,16
58	Seryum	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	-2,34	1,14
59	Praseodimiyum	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	-2,35	0,96
60	Neodimiyum	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	-2,32	1,11
61	Samaryum	Sm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	-2,29	1,09
62	Prometyum	Pm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	-2,30	1,08
63	Europyum	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	-1,99	1,07
64	Gadaliniyum	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	-2,29	1,05
65	Terbiyum	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	-2,30	1,04
66	Disprosyum	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	-2,29	1,03
67	Holmiyum	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	-2,33	1,02
68	Erbiyum	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	-2,31	1,00
69	Tulyum	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	-2,31	0,99
70	İterbiyum	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	-2,22	0,99
71	Lutesyum	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	-2,30	0,98

^a: M³⁺ + 3e⁻ → M, D. A. Johnson, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, 1671; L. J. Nugent, J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, 37, 1767

^b: Sc(III) ve Y(III) iyonlarının iyonik yarıçap değerleri K.S = 6 ve Ce(III)-Lu(III) iyonlarının iyonikçap değerleri K.S = 8 için verilmiştir.

1.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Denge Sabitlerinin Türleri

Her tersinir tepkimede, ürünlerin ve tepkimeye girenlerin derişimleri arasındaki ilişkileri kütlelerin tesiri yasası ile belirlenir. Denge sabitlerinin sayısal değerleri, derişim derecelerine bağlıdır. Koordinasyon bileşigi oluşum reaksiyonunun en basit haliyle gösterilimi (1.1-1) deki gibidir.



Bu dengeye kütlelerin tesiri yasası uygulandığında denge sabiti, K (1.1-2) eşitliği ile ifade edilir.

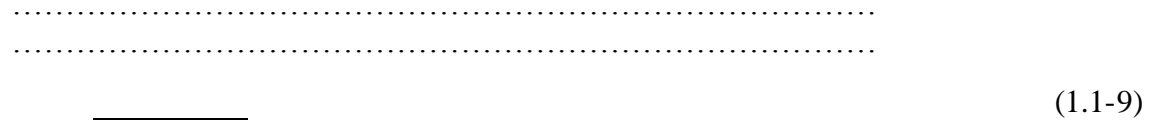
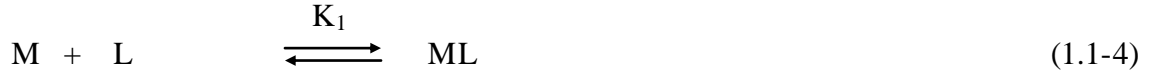
$$\text{—————} \quad (1.1-2)$$

Koordinasyon bileşiklerinin denge çalışmalarında genellikle derişim birimi olarak molarite (M) kullanılır. Bazen molalitede (m) de kullanılmaktadır. Seyreltik çözeltilerde ($< 10^{-1}$ M) molarite ve molalite arasındaki fark önemsenebilmektedir. Derişik çözeltilerde molalite (m) ile molarite (M) arasındaki ilişki (1.1-3) bağıntısıyla verilebilir.

$$\text{—————} \quad (1.1-3)$$

Burada; d: çözeltilinin yoğunluğu ve w: çözünen maddenin moleköl kütleleridir.

Aynı metal iyonu, M ve aynı liganttan, L oluşan koordinasyon bileşiklerinin oluşum tepkimeleri için birbirini izleyen basamaklar(1.1-4, 1.1-5 ve 1.1-6) için denge sabitleri (1.1-7), (1.1-8) ve (1.1-9) eşitlikleri ile verilebilir.



Bu denge sabitlerine, basamak kararlılık sabiti ya da sadece kararlılık sabiti denilmektedir. Bazen de literatürde kararsızlık sabiti olarak ta rastlanabilir.

Koordinasyon bileşiklerinin birden fazla basamakta oluşumunu karakterize eden basamak kararlılık sabitlerinin çarpımına toplam oluşum veya toplam kararlılık sabiti denilir.



genel olarak β_N değeri (1.1-13) eşitliğiyle ifade edilir.

(1.1-13)

Metal iyonuyla protonlu ligantın tepkimeleri ise (1.1-14) ve (1.1-15) tepkimeleri ile ifade edilir.



Bu tepkimelerin denge sabitleri ise (1.1-16) ve (1.1-17) de ki gibi ifade edilmektedir.

(1.1-17)

ML ve ML_2 koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri () denge sabitlerinin, K_1 ve K_2 , ligantın asit ayrışma sabitlerinin çarpımına bölünmesiyle bulunur (1.1-18) ve (1.1-19).

(1.1-18)

(1.1-19)

1.2 Derişim ve Aktifliği İçeren Denge Sabitleri

Kütlenin tesiri yasası derişim yerine aktiflik kullanıldığı zaman geçerlidir. Çünkü, bir iyon ya da molekülün aktifliği onun derişimi ile aktiflik katsayısının çarpımına eşittir. Stokiyometrik denge sabiti ile termodinamik denge sabiti arasındaki bağıntı (1.2-1) de ki gibidir.

(1.2-1)

Bu eşitlikte { } parantez içine aktiflikler ve f ile aktiflik kat sayıları yazılmıştır. K_n^0 aktifliğin fonksiyonu olan denge sabiti, K_n ise derişimin fonksiyonu olan denge sabitidir.

Bir çözücüde çözünen maddenin aktifliği ile derişiminin birbirine eşit olabilmesi için seçilen sistemin limit duruma ulaşması gerekmektedir. Standart aktiflik cetvelinde bu limit durum saf çözücüdür.

Farklı deneysel yöntemler ile derişim ve aktifliği belirlemek mümkündür. Genel olarak elektrokimyasal yöntemler aktifliği, optik yöntemler ise derişimi belirlemede uygulanır. Derişim ve aktiflik arasındaki dönüşüm aktiflik katsayıları yerine yazılarak yapılır. Termodinamik denge sabitlerinin belirlenmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi veya sabit kalması gerekir. Eğer aktiflik katsayılarının sabitliği için koşullar sağlanır ise K_n^0 ile K_n denge sabitleri orantı sabiti (1.2-1) bağıntısıyla korunmuş olur.

Standart aktiflik değerlerine göre termodinamik denge sabitleri belirleyebilmek için uygulanan 3 farklı yöntem vardır. Bunlar;

1. Çok seyreltik çözeltilere (toplam elektrolit konsantrasyonu 10^{-3} M dan daha küçük) uygulanan yöntem.
2. Aktiflik katsayılarının kuramsal yada yarı kuramsal olarak elde edilebileceği oldukça seyreltik çözeltilere uygulanan yöntem.
3. Farklı iyonik şiddeti olan ortamlarda denge sabitlerinin belirlendiği ve sonuçların sonsuz seyreltik konuma ekstrapole edildiği yöntem.

Birinci yöntemin uygulanabilirliği çok kararlı koordinasyon bileşikleriyle sınırlanmıştır. İkinci ve üçüncü yöntem Lewis-Randall prensibine göre herhangi bir

maddenin, aynı iyonik şiddetindeki oldukça seyreltik çözeltilerinde aktiflik katsayıları eşittir. İyonik şiddet (1.2-2) eşitliği ile ifade edilmektedir.

$$I \quad (1.2-2)$$

Burada c_i : derişim ve z_i : iyonun yüküdür.

Lewis-Randall prensibi daha sonra Debye-Hückel teorisi tarafından pekiştirilmiştir.

K_n^0 değeri farklı iyonik şiddetlerde belirlenen K_n değerlerinin bir serisinin ekstrapolasyonu ile elde edilebilir. Ancak, iyonik şiddetin fonksiyonunun ekstrapolasyonda kullanıldığı gibi $\log K_n$ değerlerinin I , $I^{1/2}$ yada $I^{1/3}$ e karşı çiziminde problem meydana gelir. K_n^0 değerlerindeki sapma farklı ekstrapolasyon yöntemleriyle elde edilebilir. Debye-Hückel'in orijinal olan bu eşitliklerinin geçerlilikleri oldukça sınırlıdır. En sık uygulanan formüller (Çizelge 1.2.1) de gösterilmiştir (Beck ve Nagypal 1990).

Yüksek ligant derişimi, zayıf ya da orta kararlı koordinasyon bileşikleri ile çalışıldığında kullanılabilir ve aktiflik katsayıları hesaplanmayabilir. Debye-Hückel eşitliği ile tanımlanan iyonik şiddetin sabit kalabilmesi için asal elektrodun varlığında çok derişik çözeltilerle çalışılmalıdır. İlgilenilen koordinasyon bileşiği veya iyonlarının derişimleri asal elektrolite göre çok seyreltik olacaktır. Brönsted'in sabit iyonik çevre ilkesine göre, sabit derişimli toplam elektrolitin derişimine göre çok düşük derişimi olan maddelerin aktiflik katsayıları sabittir.

Sabit iyonik ortam için gerekli asal elektrolitin özellikleri aşağıdaki gibidir.

1. Asal elektrolit kuvvetli bir elektrolit olmalıdır.
2. Asal elektrolitin katyonu ligant ile ve koordinasyon bileşikleriyle birleşmemelidir.
3. Asal elektrolitin anyonu merkez metal iyonu ile ve koordinasyon bileşikleriyle birleşmemelidir.
4. Asal elektrolit ile merkez metal atomu veya ligant arasında redoks tepkimesi gerçekleşmemelidir.
5. Asal elektrolitin çözünürlüğü yeterli ölçüde olmalıdır.
6. Ölçülen fiziksel veya kimyasal özelliklere asal elektrolitin katkısı ihmal edilebilecek boyutlarda olmalıdır (Beck ve Nagypal 1990).

Asal elektrolitin özelliğine sahip başlıca tuzlar şunlardır; Sodyumperklorat (NaClO_4), potasyum nitrat (KNO_3), potasyum klorür (KCl) ve sodyum klorür (NaCl) dir. Bu araştırmada asal elektrolit olarak potasyum klorür ve sodyum klorür kullanılmıştır.

Çizelge 1.2.1 Ortalama Aktiflik Sabitlerinin Hesaplanabilmesi İçin Eşitlikler

Eşitlikler	Geçerlilik Bölgesi	Kaynak
$-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- \sqrt{I}$	$< 10^{-3} \text{ M}$	Debye ve Hückel Phys.Z.,24:185,305 (1923)*
$-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- (\sqrt{I}/1+B\sqrt{I})$	$< 10^{-3} \text{ M}$	Debye ve Hückel Phys.Z.,24:185,305 (1923)*
$-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- [(\sqrt{I}/1+B\sqrt{I})+B'I]$	$< 1-3 \text{ M}$	Hückel Phys.Z.,26:119 (1925)•
$-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- (\sqrt{I}/1+\sqrt{I})$	$< 0,1 \text{ M}$	Güntelberg Z.Pys.Chem.123, 199,(1926)
$-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- [(\sqrt{I}/1+\sqrt{I}) +B'I]$	$< 0,5 \text{ M}$	Guggenheim Phil.Mag.,19:588 (1935) •
$-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- [(\sqrt{I}/1+\sqrt{I}) +0.2I]$	$< 0,2 \text{ M}$	Davies J.Chem.Soc.,2093 (1938) ve Ion. Assoc. Butterworths, London, p.41 (1962)
$-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- (\sqrt{I}/1+1.5\sqrt{I})$	$< 0,2 \text{ M}$	Scatchard Chem.Rev.19:309 (1936)
$-\log f_{\pm} = A Z_+Z_- [(\sqrt{I}/1+\sqrt{I}) +B'I + C'I^{3/2}]$	$< 0,2 \text{ M}$	Datta ve Grzybowski Trans Faraday Soc.,54:1179 (1958)

: *A=sabit, $A=(2N\pi e^6)^{1/2} / 2,3026(10k \text{ } \epsilon T)^{3/2}$. N: Avagadro sayısı, Sulu çözeltilerde $t = 25^\circ\text{C}$, $A=0,509$

*: $B = \text{Sabit}$ $B = 50,3(eT)^{-1/2}$. Sulu çözeltilerde $t = 25^\circ\text{C}$ 'de $B = 0,328$. \AA : Ayarlanabilir parametre (hidrate olmuş iyonun gerçek yarıçapının \AA biriminde ortalaması).

•B' ve C' farklı eşitliklerde farklı değerleri alan ayarlanabilir parametreler

Kaynak: Beck ve Nagypal, 1990.

1.3 Karışık Ligant Kompleksleri

Karışık ligant çalışmalarına ilginin günden güne artmasının nedenleri şunlardır:

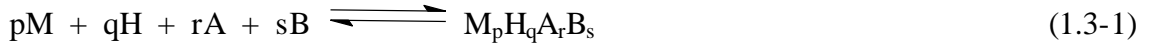
Metal iyonlarının sulu ortamda hidrolizi çoğunlukla istenmediğinden engelleyici önlemler alınır. Bu amaçla elverişli ligantlar ile şelat oluşumları tercih edilir. Koordinasyon sayıları altı ve/veya daha büyük olan hidroliz yatkınlığı fazla metal iyonlarının birinci koordinasyon küresindeki koordine su molekülleri ile yer değiştirebilecek özelliklere ve uçlara sahip ligant veya ligantların ortamda bulunması gerekir. Halbuki verici uçları altı ve daha büyük olan ligantların sayıları çok azdır; çoğunlukla da bu ligantlar çok gergin şelatlar oluşturduklarından metal iyonunun bazı uçları açıkta kalabilir ve hidroliz ürünlerini oluşturur (Richens 1997, Vinogradov 2003, Cotton 1999, Martell 1997). Dolayısıyla, hidrolizi engelleyen ve sudan daha sağlam bağlanabilen uçlara sahip ikincil ligantlar ile karışık ligant kompleksleri oluşumu gerçekleştirilebilir (Carey 1964, Özer 1970).

Canlıda ve ekosistemde, yalnız bir tür metal iyonu ve bir tür ligant ile oluşan ikili sistemler gibi basit koordinasyon türlerinin yanı sıra birden fazla metal iyonu ve/veya birden fazla ligant türünü içeren koordinasyon türlerinin yer aldığı kimyasal dengelerin sayısı oldukça fazladır. Dolayısıyla bu sistemleri açıklamak ve farklı amaçlar için uygulanmasına yönelik araştırmalarda karışık ligant çalışmalarından yararlanılabilir (Burger 1990).

Karışık ligant çalışmalarının önem kazanmasının bir diğer nedeni, metal iyonlarının altıdan büyük koordinasyon sayısına sahip olabileceklerinin kanıtlamada yararlı olmalarıdır (Carey 1964, Özer 1970, 1985, Söylemez 1973).

Karışık ligant kompleksleri bir metal iyonunun birincil ligant ve ikincil ligant olarak isimlendirilen iki farklı ligantı farklı mekanizmalar ile koordinasyonundan elde edilir. Birincil ligantın sahip olması gereken özellik, metal iyonu ile belirli pH bölgesinde çok sağlam 1:1 kompleksi oluşturmasıdır. İkinci ligant ise metal iyonuna bağlı birinci ligant ile belirli pH aralığında yer değiştirme tepkimesine katılmayan ve farklı pH bölgesinde birinci liganta göre metal iyonu ile kararlı kompleks oluşturacak bir ligant olmalıdır.

Bir metal iyonu ile A ve B ligantları arasındaki etkileşim hakkındaki kantitatif bilgi, aşağıdaki reaksiyona göre oluşan $M_pH_qA_rB_s$ türlerinin denge sabiti (veya toplam oluşum sabiti) ile uygun bir şekilde verilebilir.



Bu tepkimenin kararlılık sabiti ise;

$$\frac{[M_pH_qA_rB_s]}{[M]^p[H]^q[A]^r[B]^s} \quad (1.3-2)$$

şeklinde verilebilir. Burada $[M],[H],[A],[B]$ serbest halde bulunan bileşenlerin denge konsantrasyonudur. q parametresi ise A ve B ligantlarından iyonlaşabilen protonların sayısı olup metal iyonu bulunmadığında, iyonlaşabilen protonların maksimum sayısından fazla olduğunda negatif olabilen bir parametredir.

Burada ifade edilen denge sabitinin tayini için diğer fizikokimyasal yöntemlere göre potansiyometrik yöntem daha çok tercih edilmektedir.

1.4 Karışık Ligant Metal Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Genellikle, bir metal iyonu, A ve B ligantlarını içeren bir çözeltide oluşan karışık-ligant komplekslerinin sayısının kuramsal olarak aşırı derecede yüksek olması beklenir. Bu nedenle, bir metal iyonunun bulunduğu çözeltide birkaç ligant bulunuyor ise bu komplekslerin oluşumunun olabirliğinin de daima göz önünde bulundurulması gerekir. Bununla birlikte, bazı deneysel veriler bazı sistemlerde şelatlaşmanın meydana gelmediğini göstermektedir. Dolayısıyla, bu türlerin oluşumunun çeşitli koşullara bağlı olduğu, ilgili ikili komplekslerin stereokimyasal konfigürasyonlarının ve sterik engellenmenin karışık bir kompleksin oluşumunda öneminin büyük olduğu söylenebilir (Sigel 1973).

Kıda, tepkimeye giren türler (ikili kompleksler) farklı geometrik konfigürasyonda olduğunda karışık ligant komplekslerin genellikle oluşmadığını ifade etmiştir (örneğin, bir kompleks planar konfigürasyona sahip iken diğer kompleksin oktahedral konfigürasyona sahip olması gibi) (Sigel 1973). Bazen, karışık ligant komplekslerinin oluşmamasına ikili kompleksin konjugasyon etkileri (Kuhn 1948) veya şelat oluşumu (Sigel ve ark. 1971) nedeni ile kararlılığının yüksek olması gibi bazı nedenler de etkili olabilmektedir.

Bu gibi açık fiziksel faktörlerin etkili olmadığı durumlar için elde edilen deneysel gerçeklerden bazı genel prensipler meydana gelmeye başlamıştır. Bir geçiş metali her iki ligand ile sadece yüksek-spin veya sadece düşük-spin kompleksi oluşturuyor ise karışık ligant kompleksi oluşturabilir (Martell and Hancock 1996). Diğer taraftan, bir metal iyonu bir ligant ile yüksek-spin kompleksi, diğer ligant ile düşük spin kompleksi oluşturduğunda ise karışık ligant kompleksi elde etmek genellikle zordur. Bu durumda, metale koordine olmuş ligantın her biri ayrı ayrı iki kompleks oluşturmaya eğilim gösterir (Sigel 1973).

Başka bir teoriye göre, karışık ligant komplekslerin oluşumu metal ile ligantlar arasında oluşan bağların tipine bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerindeki σ -bağının etkisi iyonik komplekslerdeki elektrostatik etkilerle aynı yönde olduğu kabul edilmiştir. Yani, ligantların birbirlerini itmesinin (elektrostatik) neden olduğu kararsızlık, ikili komplekslerle kıyaslandığında, karışık ligant komplekslerin de daha küçük olduğundan karışık ligant kompleksi oluşumu ihtimali daha yüksektir. Diğer taraftan, histidin, fenilalanin, tirozin gibi π -bağı yapan aromatik amino asitler, merkez iyonundan ligantın boş π -orbitallerine geri bağlanmaya izin verir. Bu bağlanma, merkez iyon etrafındaki elektron yoğunluğunu düşürür ve bu yüzden, σ -bağı yapan ligantlara karşı bir etki gösterir. Eğer ligantların her ikisi σ - ve π -bağı yapıyor ise karışık kompleksler oluşur. Fakat, π -bağı yapan ligantlar π -bağı yapmayan ligantları dışarda bırakma eğilimi gösterir ve bu tür kompleksler kararsızdır (Sigel 1973).

Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının koordinasyon türleri ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, bu sert metal iyonlarının sert bazlar ile güçlü bağlar oluşturduğu gözlenmiştir. Bu nedenle gerçekleştirilen bu çalışmada Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonları ile oldukça kararlı 1:1 koordinasyon bileşiği oluşturan EDTA, HEDTA ve NTA birincil ligant olarak tercih edildi. Bu metal iyonları için uygun ikincil ligant olarak da literatür incelemesi sonucu herhangi bir karışık ligant araştırması gerçekleştirilmeyen ve 1:1 koordinasyon türleri incelenen 2,3-dihidroksibenzoik asit kullanılmıştır (Türkel ve ark. 1999, 2000, 2004, 2005, Aydın ve ark. 2004, 2005, 2007, Aksoy ve ark 2005).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Sc(III), Y(III) ve La(III) İyonları ile Birincil Ligantın EDTA, HEDTA, NTA'nın Oluşturduğu Karışık Ligant Çalışmaları

Literatür incelendiğinde, Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının, birincil ligantın EDTA, HEDTA, NTA'nın olduğu birçok karışık ligant çalışmasına rastlamak mümkündür. Bu çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

1963 yılında Thompson ve Loraas; nadir toprak metal katyonlarının, Ln, (1:1:1) mol oranında (Ln)- HEDTA-glycine, EDDA, IMDA, HIMDA karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1 ve 1M KNO₃ iyonik ortamında kararlılık sabitlerini belirlemişlerdir (Thompson ve Loraas 1963).

1970 yılında yapılan bir çalışmada, (1:1:1) Y(III)-HEDTA-Tiron, (1:1:1) Y(III)-EDTA-Tiron, (1:1:1) Y(III)-HEDTA-DHN, (1:1:1) Y(III)- EDTA-DHN, (1:1:1) Y(III)-HEDTA-PY ve (1:1:1) Y(III)-EDTA-PY Y(III)-HEDTA-IMDA, (1:1:1) Y(III)-EDTA-IMDA, (1:1:1) Y(III)-HEDTA-HIMDA ve (1:1:1) Y(III)-EDTA-HIMDA karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1M KNO₃ iyonik ortamında kararlık sabitleri belirlenmiştir. Kararlılık sabitlerinin birincil liganta göre HEDTA > EDTA sırasında arttığı gözlenmiştir (Özer 1970).

1972 yılında; nadir toprak metal katyonlarının, Ln, Ln-EDTA-ATP, TPP karışık ligant komplekslerinin 35 °C, 0,1M KNO₃ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Khan ve Reddy 1972).

1973 yılında; (1:1:1) Sc(III)-EDTA-TIRON, (1:1:1) Sc(III)-EDTA-DHN ve (1:1:1) Sc(III)-EDTA-PY karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1M KNO₃ iyonik ortamında kararlılık sabitlerini sırasıyla 8,47; 8,33; 8,14 olarak belirlenmiştir (Söylemez ve Özer. 1973).

1976 yılında; La(III), Sc(III), Y(III), Pr(III), Nd(III) ve Ce(III)-EDTA-glisin karışık ligant komplekslerinin 30 °C, 0,2M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Makhijani ve Sangal 1976).

1976 yılında; Y(III)-HEDTA-OSA, (1:1:1) Y(III)-EDTA-OSA, (1:1:1) Y(III)-HEDTA-IOA, (1:1:1) Y(III)-EDTA-IOA, (1:1:1) Y(III)-HEDTA-PGL ve (1:1:1) Y(III)-EDTA-PGL) Y(III)-HEDTA-PCA, (1:1:1) Y(III)-EDTA-PCA, (1:1:1) Y(III)-HEDTA-DNSA ve (1:1:1) Y(III)-EDTA-DNSA karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,2M KNO₃ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Pujari ve Munshi 1976).

1977 yılında; La(III), Sc(III), Y(III), Pr(III), Nd(III) ve Sm(III)-EDTA -Tiron karışık ligant komplekslerinin 30 °C, 0,2M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitlerini belirlemiştir (Makhijani ve Sangal 1977).

1978 yılında; La(III), Sc(III), Y(III), Pr(III), Nd(III)-EDTA-Glutamin karışık ligant komplekslerinin 30 °C, 0,2M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Makhijani ve Sangal 1978).

1978 yılında; La(III), Sc(III), Y(III)-EDTA-PYC, PYG, GA, DHN, Tiron karışık ligant komplekslerinin 30 °C, 0,2M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Makhijani ve Sangal 1978).

1978 yılında; La(III), Sc(III), Y(III), Pr(III), Nd(III) ve Sm(III)-EDTA -DHN karışık ligant komplekslerinin 30 °C, 0,2M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitlerini belirlemiş ve kararlılık sabitlerini Sc(III) için 7.27, Y(III) için 6.83 ve La(III) için 4.68 olarak belirtilmiştir (Makhijani ve Sangal 1978).

1978 yılında; (1:1:1) mol oranında La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Dy(III), Yb(III) ve Y(III)-NTA-Tropolone karışık ligant komplekslerinin 30 °C, 0,1M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Sharma ve ark. 1978).

1980 yılında; La(III), Sc(III) ve Y(III)-NTA, EGTA -o-kresotik, m-kresotik asit, 5-klorosalisilik asit, 3,5-dibromosalisilik asit karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1M KNO₃ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Pandey ve ark. 1980).

1980 yılında; La(III), Sc(III) ve Y(III)-EDTA-kresotik asit karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1M KNO₃ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Pandey ve ark. 1980).

1981 yılında; nadir toprak metal katyonları ile birincil ligantın EDTA, ikincil ligantın florür olduğu karışık ligant komplekslerinin 20 °C, 1M KCl iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Király ve ark. 1981).

1985 yılında; (1:1:1) oranında La(III), Pr(III), Nd(III), Ce(III) ve Sm(III)-EDTA-protoketakuik asit, β-resorsilik asit karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,2M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Limaye ve Saxena 1985).

1986 yılında Bhatt ve ark.; (1:1:1) Sc(III)-HEDTA-1,2-hna, (1:1:1) Sc(III)-EDTA-1,2-hna, (1:1:1) Sc(III)-EGTA-1,2-hna, (1:1:1) Sc(III)-HEDTA-3,2-hna, (1:1:1) Sc(III)-EDTA-3,2-hna ve (1:1:1) Sc(III)-EGTA-3,2-hna karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1M KNO₃ iyonik ortamında kararlılık sabitlerini belirlemiştir (Bhatt ve ark.1986).

1986 yılında Limaye ve Saxena; (1:1:1) oranında La(III), Pr(III), Nd(III), Ce(III) ve Sm(III)-EDTA-O—O/O—N/O—S verici uçlu ligantlardan meydana gelen, karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitlerini belirlemiştir (Limaye ve Saxena 1985).

1987 yılında; La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III) ve Dy(III) metal iyonlarının birinci ligantın EDTA ve NTA ikincil ligantın IMDA olduğu karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,2M NaClO₄ iyonik ortamında kararlık sabitleri belirlenmiştir. La(III) iyonunun oluşturduğu karışık ligant komplekslerinin kararlılık sabitleri NTA > EDTA şeklindedir (Verma ve Saxena 1987).

1990 yılında; (1:1:1) oranında La(III), Sc(III) ve Y(III)-NTA-1,2-hna ve La³⁺, Sc³⁺ ve Y³⁺-NTA-3,2-hna, karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1M KNO₃ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir. Oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri Sc(III) > Y(III) > La(III) şeklinde değişmektedir (Bhatt ve Chandra 1990).

1997 yılında; (1:1:1) mol oranında lantanit(III)-EDTA-sakkarik asit karışık ligant komplekslerinin 25 °C, 0,1M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir. La(III) iyonun oluşturduğu karışık ligant kompleksinin kararlılık sabiti 3,90 olarak belirlenmiştir (Patnaik ve Panda 1997).

1978 yılında Sharma ve ark.; (1:1:1) mol oranında La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Dy(III), Yb(III) ve Y(III)-NTA-Tropolone karışık ligant komplekslerinin 30 °C, 0,1M NaClO₄ iyonik ortamında kararlılık sabitlerini belirlemiştir. (Sharma ve ark. 1978).

2.2 Lantanitler ve Aktinitler ile Birincil Ligantın EDTA ve türevlerinin Karışık Ligant Çalışmaları

Literatür incelendiğinde, lantanitler ve aktinitler ile birincil ligantın EDTA ve türevlerinin olduğu bir çok karışık ligant çalışmasına rastlamak mümkündür. Bu çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

2006 yılında; Am(III), Cm(III) ve Eu(III) iyonlarının birinci ligantın EDTA ikinci ligantın NTA olduğu karışık ligant komplekslerinin 0-60 °C arasındaki oluşumlarını inceledikleri termodinamik bir çalışmayı gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, EDTA'nın dört karboksilat oksijeni ve iki azot olmak üzere altı ucuyla bağlandığı, NTA'nın ise pH'a bağlı olarak farklı bağlanma şekillerini tercih ettiğini belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça, oluşan karışık ligant komplekslerinin oluşum sabitleri arttığı belirtilmiştir (Mathur ve ark. 2006).

2006 yılında; Am(III), Cm(III) ve Eu(III) iyonlarının 6,6 m NaClO₄ iyonik ortamında EDTA ve oksalat ile oluşturdukları karışık ligant komplekslerinin oluşum sabiti belirlenmiştir. EDTA'nın ikili komplekslerinde (M(III)EDTA) 6 ucuyla bağlanırken

oksalat iyonunun varlığında oluşan karışık ligant komplekslerinde $(M(EDTA)(Ox)^{3-}, M(EDTA)(Ox)_2^{5-})$ sırasıyla 5 ve 4 ucuyla bağlandığı belirlenmiştir (Thakur ve ark. 2006).

2009 yılında; La(III) iyonunun EDTA ve dikarboksilat türü ligantlar ile oluşturduğu karışık ligant komplekslerinin yapılarını belirlenmiştir. Bu çalışma grubu $La(EDTA)(L)^{3-}$ (burada L = ODA, IDA ve TDA dır) türü kompleksleri elde etmiştir. La(III), EDTA ile altı, dikarboksilatlar ile iki bağ yapmıştır. Ayrıca La(III)'e bir molde koordinasyon suyu bağlanmıştır. Elde edilen komplekste, La(III) iyonu dokuzlu koordinasyona sahiptir (Thakur ve ark. 2009).

1991 yılında; uranil(II) iyonunun birincil ligantların EDTA, NTA, HEDTA, IMDA, CDTA ve DTPA, ikincil ligantların katekol, metilkatekol, DHN, tiron ve kromotropik asit olan karışık ligant komplekslerinin kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Singh ve Saxena 1991).

2.3 Sc(III), Y(III) ve La(III) İyonlarının Farklı Ligantlar ile Oluşturdukları Karışık Ligant Çalışmaları

Literatür incelendiğinde, Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının farklı ligantlar ile oluşturdukları karışık ligant çalışmalarına rastlamak mümkündür. Bu çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

1993 yılında; Y(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III) ve Tm(III) metal katyonlarının, (M), birincil ligantın adenin (A), ikinci ligantın ksantin (B), olduğu (MAB), (MA_2B) , (MBA_2) ve (MB_2A) türü karışık ligant komplekslerinin 20 °C, 0,1M KNO_3 iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir. (Rastogi ve ark. 1993).

1991 yılında; (1:1:1) mol oranında La(III), Pr(III), Nd(III) ve Sm(III)-EGTA-Alanin, fenilalanin karışık ligant komplekslerinin 30 °C, 0,1M $NaClO_4$ iyonik ortamında kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Ahuja ve Dwived 1991).

1998 yılında Panyushkin ve ark.; (1:1:1) mol oranında lantanit(III) iyonları-L-A (L=akrilik asit, metakrilik asit, maleik asit; A=asetilaseton) karışık ligant komplekslerinin kararlılık sabitlerini belirlemiştir (Panyushkin ve ark. 1998).

1981 yılında Kumar ve ark.; (1:1:1) oranında La(III), Pr(III), Nd(III), Gd(III), Dy(III)-CDTA-CCA (sitrakonik asit), MIA (maleik asit) karışık ligant komplekslerinin 27 °C, 0,1M KNO₃ iyonik ortamında kararlık sabitlerini belirlemiştir (Kumar ve ark. 1981).

2.4 Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının EDTA, NTA ve HEDTA İkili Komplekslerinin Eldesi İle İlgili Çalışmalar

1999 yılında; NH₄[Sc(EDTA)(H₂O)₂].3H₂O bileşiği sentezlenmiş ve X-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapısı tayin edilmiştir. Yapılan çalışmada, EDTA'nın Sc(III)'e altı ucuyla bağlandığı belirlenmiştir. Sc(III)'e EDTA'nın yanında iki mol de koordinasyon suyu bağlıdır. Sc(III)'ün EDTA ile oluşturduğu ikili kompleksinde koordinasyon sayısının sekiz'e kadar çıktığı görülmektedir (Zhang ve ark. 1999).

2002 yılında; NH₄[Y(EDTA)(H₂O)₃].5H₂O bileşiğini sentezlemiştir. X ışını kırınım yöntemi ile kristal yapısı tayin edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, EDTA'nın altı ucuyla ve ilave üç mol da koordinasyon suyunun Y(III) iyonuna bağlanarak, Y(III)'ün EDTA ile oluşturduğu ikili kompleksinde koordinasyon sayısının dokuz olduğu saptanmıştır (Wang ve ark. 2002).

2005 yılında, bu kez; Y(III)'ün EDTA ile oluşturduğu ikili koordinasyon iyonunun sodyum tuzunu, (Na[Y(EDTA)(H₂O)₃].5H₂O), sentezlenmiş ve X-ışını difraksiyon yöntemi ile kristal yapısı tayin edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, NH₄[Y(EDTA)(H₂O)₃].5H₂O bileşiğine benzer bir bağlanma gerçekleştiği gözlenmiştir (Wang ve ark. 2005).

1965' de; La(III) ile EDTA'nın tepkimesi sonucu kapalı formülü HLaA.7H₂O (EDTA, H₄A olarak belirtilmiştir) olan monoklinik kristal yapısına sahip ikili kompleksi elde edilmiş ve X-ışını analiz yöntemi ile yapısal formülünün [La(OH₂)₄AH].3H₂O olduğunu

belirlenmiştir. Bu bileşiminde La(III)'ün onlu koordinasyona sahip oluşu belirlenmiştir (Lind ve ark. 1965).

Hoard ve ark., ise La-EDTA kompleksinin potasyum tuzunu sentezlemiş, kristal ve moleküler yapısını X-ışını yöntemi ile belirlemiştir. Elde edilen kompleksin yapısal formülünü $K[La(OH_2)_3A].5H_2O$ olduğunu ve bu bileşikte $[La(OH_2)_4AH].3H_2O$ dan farklı olarak La(III) dokuzlu koordinasyonu tercih ettiğini belirtmiştir. Bunun nedenini ise şöyle açıklamıştır; $[La(OH_2)_4AH].3H_2O$ bileşiminde H^+ iyonunun ayrılması tüm şelat bağlarının gerginleşmesine neden olmaktadır. Bağlardaki bu gerilme bir mol koordine su molekülü kopmasıyla sonuçlanmaktadır. Elde edilen kompleksin potasyum tuzunun kristal yapısı ortorhombiktir (Hoard ve ark. 1965).

Nakamura ve ark. bu kez La-EDTA kompleksinin sodyum tuzunu elde etmiş ve yapısını X-ışını difraksiyon yöntemi ile belirlemiştir. Elde edilen bileşik $Na[LaEDTA(H_2O)_3].5H_2O$ dur. La(III) iyonu, $K[La(OH_2)_3A].5H_2O$ bileşiminde olduğu gibi dokuzlu koordinasyona sahiptir. Elde edilen bu bileşik de yine ortorhombik kristal yapısına sahiptir. (Nakamura ve ark. 1995).

Fuller ve ark. $[La(HEDTA)(H_2O)_2].3H_2O$ bileşimini sentezleyip molekül ve kristal yapısını X-ışını difraksiyon yöntemi ile belirlemiştir. Ayrıca, La(III)'ün HEDTA kompleksinin dimerik yapıda olduğunu belirlemiştir. Yapıda La(III)'e HEDTA iki farklı şekilde bağlanmıştır. HEDTA'lardan biri, iki La(III) iyonuna bir alkol ve iki tane karboksil oksijeninden bağlanarak köprü oluşturmuş diğeri ise, her La(III) iyonuna beş karboksilat oksijeni ile bağlanmıştır. iki HEDTA La(III) iyonuna bağlanarak, metal iyonunun sekiz koordinasyonunu doldurmuştur. Bu komplekste iki molde koordinasyon suyu mevcuttur. Dolayısıyla, La(III) iyonu HEDTA ile oluşturduğu ikili kompleksinde onlu koordinasyona sahiptir (Fuller ve ark. 1978)

Calogovic 1988 de, Wang ve ark. 2001 yılında Y(III) iyonunun NTA ile ikili kompleksini sentezlemiş ve yapısını tayin etmişlerdir. Her iki çalışmada da, Y(III) iyonunun NTA ile oluşturduğu kompleksinde dokuzlu koordinasyona sahip olduğu

belirtilmiştir. Wang ve ark. bu ikili kompleksin yapısal formülünü $K_3[Y(NTA)_2(H_2O)].6H_2O$ olarak tayin etmiştir (Wang ve ark 2002).

2004 yılında Huang ve ark. yine aynı yıl Zhang ve ark., polimerik $[La(NTA)(H_2O)]_n$ bileşiğini sentezlemiş ve yapısal karakterizasyonunu tek kristal X-ışını difraksiyon yöntemi ile gerçekleştirmiştir. $[La(NTA)(H_2O)]_n$ bileşiğinde, La(III) iyonu dokuzlu koordinasyon sahiptir, Her bir NTA, üç La(III) iyonu tek bir karboksilat oksijeninden başka bir La(III) iyonuna bir azot ve üç karboksilat oksijeninden bağlanarak yedi uçlu (heptadentat) ligant olarak davranmıştır (Huang ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2004).

2.5 Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonları ve 2,3-DHBA'nın İkili Kompleksleri İle İlgili Çalışmalar

2004 yılında; Sc(III) iyonu ile 2,3-DHBA'nın oluşturduğu kompleksler 25 °C de 0,1M KNO_3 iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ile araştırılmıştır. Yapılan çalışma da, Sc(III) iyonunun 2,3-DHBA ile ScL ve $[Sc(L)(H_2L)]^-$ türü komplekslerinin kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Turkel ve Özer 2004).

Aydın ve Özer; Y(III) iyonu ile 2,3-DHBA'nın oluşturduğu komplekslerin kararlılıkları, 25 °C de 0,1M KCl iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ile belirlenmiştir. Y(III) iyonunun 2,3-DHBA ile oluşturduğu belirlenen YL , $[Y(L)(HL)]^{2-}$ ve $[YL_2]^{3-}$ türü komplekslerinin kararlılık sabitleri hesaplanmıştır (Aydın ve Özer 2004).

Sahoo ve ark.; 25 °C de 0,1M KCl iyonik ortamında La(III) iyonunun 2,3-DHBA ile oluşturdukları ikili komplekslerini potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile incelemiştir. Oluşan LaL ve $[La(L)(HL)]^{2-}$ türü komplekslerinin kararlılık sabitlerini belirlemiştir (Sahoo ve ark. 2004).

Kula ve Brzyska; Y(III) ve La(III)'ün 2,3-DHBA ile oluşturduğu ikili komplekslerini sentezlemiştir. Y(III)'ün tetra hidratlı, $Y(2,3-DHBA)_3.4H_2O$, kompleksini elde ederken La(III)'ün anhidrat, $La(2,3-DHBA)_3$, kompleksini elde etmiştir. Bu iki kompleksin

yapısını IR ve X-ışını yöntemleri ile belirlemiştir. Termal bozunmalarını ve sudaki çözünürlüklerini de incelemiştir (Kula ve Brzyska 2000).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasallar

Çizelge 3.1.1.1 Ligandlar

Ligant	Formülü	Kapalı Formülü	M _A (g/mol)	Özellikleri
Disodyum etilendiamintetraasetat (EDTA)		Na ₂ C ₁₀ H ₁₄ O ₈ N ₂	372,24	%99 saflıkta (Merck), en = 252 °C
2,3-Dihidroksi benzoik asit (2,3-DHBA)		C ₇ H ₆ O ₄	154,12	%99 saflıkta (Aldrich), en = 204 °C
N ['] -(2-hidroksietil) etilendiamin-N,N,N ['] -triasetik asit (HEDTA)		C ₁₀ H ₁₈ O ₇ N ₂	278,26	% 99 (Sigma) en = 278,26°C
Nitilotriasetik asit (NTA)		C ₆ H ₉ O ₇ N	191,14	% 98 (Sigma), en = 245 °C
Disodyum 1,2-dihidroksibenzen-3,5-disülfonat (TIRON)		Na ₂ C ₆ H ₄ O ₈ S ₂	314,20	(Merck), en = 300°C

3.1.1.1 Etilendiamintetraasetik asit, (EDTA, [H₂L¹]²⁻)

Formülü ile açık yapısı gösterilen %99 saflıktaki etilendiamintetraasetik asitin disodyum tuzunun dihidratın (Merck) Titriplex (III) ticari ismidir. Etüvde 50°C'de iki saat kurutulduktan sonra kullanıldı. M(III) stok çözeltilerinin ayarlanmasında EDTA kullanıldı. Ayrıca M(III) stok çözeltilerindeki aşırı asitin miktarını belirlemek için de,

(1:1) mol oranında M(III):EDTA'nın potansiyometrik titrasyonu yapıldı. Ayrıca koordinasyon bileşiklerinde birincil ligant olarak kullanıldı.

3.1.1.2 Dietilentriaminpentaasetik asit, (DTPA, $C_{14}H_{23}O_{10}N_3$, H_5L)

Formülü ile açık yapısı gösterilen %99 saflıktaki DTPA (Merck), etüvde 105°C'de kurutulduktan sonra kullanıldı. DTPA, Sc(III), Y(III) ve La(III) stok çözeltilerinde bulunan asitin aşırısının derişimini belirlemek için kullanıldığından, (1:1) mol oranında M(III):DTPA'nın potansiyometrik titrasyonu yapıldı. Titrasyon için harcanan bazın mol sayısından, Sc(III), Y(III) ve La(III) stok çözeltilerindeki serbest asidin miktarı belirlendi

3.1.1.3 M(III) Stok çözeltilisinin hazırlanması

Potansiyometrik ölçümler için analitik saflıktaki metal oksidin, M_2O_3 (M: Sc, Y, La) (%99 Merck), derişik HCl de çözünmesi ile 1×10^{-2} M'lık stok çözeltisi hazırlandı. Hidrolizi önlemek için, stok çözeltiye hidroklorik asidin (%37 saflıkta, $d = 1,19$ g/mL, Merck) aşırısı ilave edildi.

Damıtma yöntemi ile elde edilen saf suyun ultrapure saf su cihazından (Barnstead, 17-18,5 M Ω -cm) geçirilmesi ve su içinde çözülmüş olan gazların uzaklaştırılması amacıyla kaynatılması ile deiyonize su elde edildi.

Stok çözeltilerdeki M(III) iyonu derişimi, volumetrik olarak standart EDTA ile kompleksometrik yöntem ile bulundu (Schwarzenbach ve Hermann 1969).

M(III) stok çözeltilerinde bulunan asidin aşırısı, M(III) ile DTPA'nın (1:1) mol oranındaki çözeltilisinin potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi. (1:1) mol oranındaki M(III):DTPA koordinasyon bileşiğinin oluşumunda beklenen dönüm noktasına kadar harcanması gereken hesaplanan baz derişimi ile deneysel olarak bulunan baz derişiminin farkından M(III) stok çözeltilerindeki aşırı asit miktarı bulundu. Bu titrasyon sonunda stok M(III) çözeltilerinde bulunan aşırı asit miktarı, M(III):EDTA'nın (1:1) mol oranında hazırlanmış çözeltilisinin potansiyometrik titrasyonu ile de kontrol edildi.

3.1.1.4 Baz çözeltisinin hazırlanması

Standart sodyum hidroksit (potasyum hidroksit) çözeltisi (%97, Merck) 0,1 M derişimde hazırlandı. Çözelti hazırlanırken deiyonize su kullanıldı. Standart sodyum hidroksit çözeltisi, etüvde 110 °C'de bir gece bekletilmiş olan potasyum hidrojen flalat'ın (%99,9, Merck) potansiyometrik titrasyonu ile ayarlandı.

3.1.1.5 Sabit iyonik ortam için gerekli kimyasallar

Potansiyometrik titrasyonlarda iyonik ortamı sabit tutabilmek amacı ile potasyum klorür ve sodyum klorür, (%99,9 saflıkta ekstra pure Merck) kullanıldı.

3.1.1.6 Azot gazı

HABAŞ marka %99,99 saflıkta azot gazı, asal gaz ortamında potansiyometrik titrasyonların gerçekleşmesinde kullanıldı.

3.2 Kullanılan Cihazlar

- Schott TA 05 Plus titroline alphaPlus **otomatik titratör** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü)
- EuroEA 3000 CHNS **Elemental analiz cihazı** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü), Costech **Elemental analiz cihazı** (TÜBİTAK, Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı)
- Varian Mercury Plus AS 400 **Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi (NMR) cihazı** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü)
- Thermo Nicolet 6700 **Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü)
- ATI-UNICAM 929 model **atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü),
-

- Varian spectra 220-FS model **atomik absorpsiyon spektrometresi** (TÜBİTAK, Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı)
- Perkin Elmer Optima 2100 DV **indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)** (TÜBİTAK, Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı)
- SII Exstar 6200 model **termogravimetrik/diferansiyel termik analiz (TG/DTA) cihazı** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü)
- GBS Cintra 303 model **UV-Visible spektrofotometre** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü)
- BUCHİ melting point B-540 **Erime Noktası Tayin Cihazı** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü)
- WTW marka inoLab Cond 730 model **kondüktimetre** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü).
- WTW marka inoLab PH Ion Level 2 **pH metre** (Uludağ Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü)

3.3 Yöntem

3.3.1 Potansiyometrik yöntem

Potansiyometri, iyonik denge araştırmaları için en elverişli yöntemlerden biridir. Potansiyometrik yöntem; bir karşılaştırma (referans) elektrodu ve indikatör elektrot olarak da isimlendirilen uygun ikinci elektrodun oluşturduğu bir elektrokimyasal hücrede, potansiyel farkının ölçüldüğü ve çözeltideki iyonların nicel analizinin gerçekleştirildiği yöntem olarak tanımlanır (Yıldız ve ark. 1997).

Potansiyometrik analizler için kullanılacak tipik bir hücre 3.3.1-1 ile gösterilmektedir.

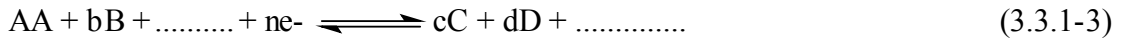
Referans elektrot / tuz köprüsü / örnek çözeltisi / indikatör elektrot (3.3.1-1)

Bu hücrenin potansiyeli eşitlik (3.3.1-2) ile tanımlanır.

$$E_{\text{HÜCRE}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (3.3.1-2)$$

Referans elektrot (E_{ref}) ile elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücre oluşturulur ve bu yarı hücrenin potansiyeli incelenen çözeltide bulunan iyonların derişiminden bağımsızdır. İndikatör elektrot (E_{ind}) ise incelenen çözeltideki iyonların aktivitesine bağı olarak potansiyel farkı oluşturan diğer yarı hücrede bulunur. Temas potansiyeli (E_j) iki yarı hücreden ibaret potansiyometrik hücrenin üçüncü bileşeni olan tuz köprüsünün her iki ucundaki sıvı ile temasından dolayı ortaya çıkan potansiyel olarak tanımlanır (Skoog ve ark. 1992).

Bir elektrodun potansiyeli, ait olduğu yarı hücrede mevcut iyonların derişimleri ile, denge derişimlerinin farkının bir ölçüsüdür. Çözeltideki iyon derişimi ve elektrod potansiyeli arasındaki ilişki eşitlik 3.3.1-3 tersinir yarı tepkimesinde incelenebilir.



Bu tersinir tepkimede büyük harfler yarı tepkimeye katılan türlerin formüllerini, e^- , alınan elektronu ve küçük harfler yarı-tepkimede yer alan her bir türün mol sayısını belirtir. Bu yarı pil tepkimesinde elektrot potansiyeli Nernst eşitliği (3.3.1-4) ile verilir (Harris 1982).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.3.1-4)$$

E^0 = standart elektrot potansiyeli

R = gaz sabiti, 8,314 J/K.mol

T = sıcaklık, kelvin

n = yarı pil tepkimesindeki elektronların mol sayısı

F = Faraday, 96485 C(kulon)

\ln = doğal logaritma, 2,303 log

25 °C için bu sabitlerin sayısal değerleri yerine konulduğunda (3.3.1-5) eşitliği elde edilir.

$$\text{—————} \quad \text{—————} \quad (3.3.1-5)$$

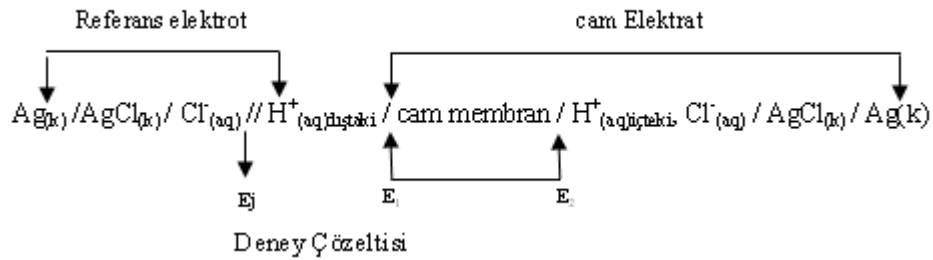
Sabit iyonik ortamda aktiflik katsayıları sabit olacağından (3.3.1-5) eşitliğinde aktiflik yerine derişim değerleri yazılabilir (3.3.1-6).

$$\text{—————} \quad \text{—————} \quad (3.3.1-6)$$

pH ölçümü de potansiyometrik bir ölçümdür.

3.3.2 Kombine cam elektrot

pH ölçümlerinde en yaygın şekilde kullanılan elektrot, cam elektrotur. Hem cam elektrot hem de referans elektrotun bir arada bulunduğu elektrotlara kombine cam elektrot denir. Cam / Ag / AgCl hücrenin şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



Böyle bir hücrenin potansiyeli eşitlik (3.3.2-1) ile verilir.

$$E = E_{\text{cam}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (3.3.2-1)$$

Bu araştırmada kullanılan kombine cam elektrot bir cam indikatör elektrot ve gümüş / gümüş klorür referans elektrottan ibarettir. Gümüş / gümüş klorür referans elektrotlar

hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş telden ibarettir. Bu yarı hücrede gerçekleşen tepkime (3.3.2-2) daki gibidir.



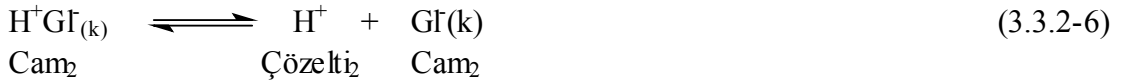
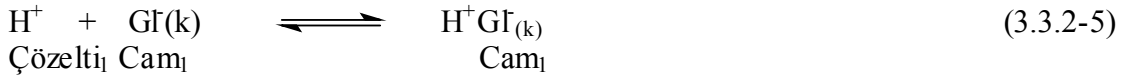
(2.3.3-1) eşitliğinde E_{cam} , cam elektrodunun potansiyelidir. Cam elektrodun potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkıyla (E_s), içteki referans elektrodun potansiyellerinin ($E_{\text{Ag/AgCl}}$) toplamından oluşur (3.3.2-3).

$$E_{\text{cam}} = E_s + E_{\text{Ag/AgCl}} \quad (3.3.2-3)$$

E_s , sınır potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkına eşittir, (3.3.2-4) eşitliği ile gösterilir. Bu potansiyel farkı ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeniyle gözlenir. Bu

$$E_s = E_1 - E_2 \quad (3.3.2-4)$$

Bir cam membranın katyonlara karşı indikatör elektrot olarak işlev görebilmesi için elektriği iletmesi gerekmektedir. Hidratlaşmış jel tabakasındaki iletkenlik hidrojen iyonlarının hareketi ile ilgilidir. Çözelti i jel arayüzeyi boyunca iletkenlik (3.3.2-5), (3.3.2-6) tepkimeleri ile oluşur.



((3.3.2-5 ve 3.3.2-6) denge tepkimelerinde alt indis (1), cam ile örnek çözeltisi arasındaki ara yüzey, alt indis (2) ise iç çözelti ile cam arasındaki ara yüzeydir. Bu iki denge, membranın iki tarafındaki çözeltideki hidrojen iyonu aktiflikleri ile belirlenir (Skoog ve ark. 1992).

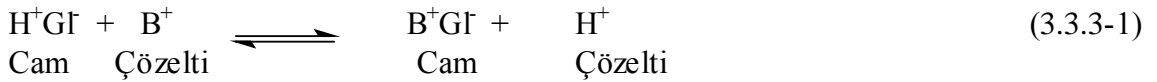
Kombine cam elektrot potansiyeli; aktifliğin fonksiyonu olarak (3.3.2-7) eşitliği ile veya pH'nın fonksiyonu olarak (3.3.2-8) eşitliği ile belirtilir.

$$\text{---} \quad (3.3.2-7)$$

$$\text{---} \quad (3.3.2-8)$$

3.3.3 Cam membranın bileşimi ve alkali hatası

Kombine cam elektrodun yüzeyinde ölçülen potansiyel farkı, ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeniyle gözlenir. Bu elektrot, ince bir cam membrandan ibarettir ve bu cam membran, yapısındaki oksitlerin türüne ve bağlı miktarına göre çeşitli iyonlara karşı seçimlilik gösterir. Membranlarda çok kullanılan Coming 015 camı yaklaşık %22 Na₂O, %6 CaO ve %72 SiO₂'den oluşmaktadır (Harris 1982, Skoog ve ark. 1992). Bu membran, pH 9'a kadar hidrojen iyonuna karşı seçimlilik gösterir, daha yüksek pH değerlerinde diğer tek yüklü katyonlara da seçimlilik gösterir. Kombine cam elektrotların, bazik çözeltilerde hidrojen iyonunun yanında alkali metal katyonlarına da seçimlilik göstermesine alkali hatası denmektedir. Alkali hatası; cam yüzeyindeki hidrojen iyonlarıyla çözeltideki katyonlar arasında eşitlik (3.3.3-1) gibi bir değişim dengesi kurulduğu varsayılarak da uygun bir şekilde açıklanabilir (Skoog ve ark. 1992).



Burada B⁺ sodyum gibi tek yüklü katyonları göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda pH = 10'un üzerindeki ölçümler için standart hidrojen elektrot (SHE) kullanıldığı görülür. Standart hidrojen elektrotu, aktivitesi bire eşit olan hidroklorik aside daldırılan platin kaplanmış elektrodun, basıncı 1 atm olan saf hidrojen

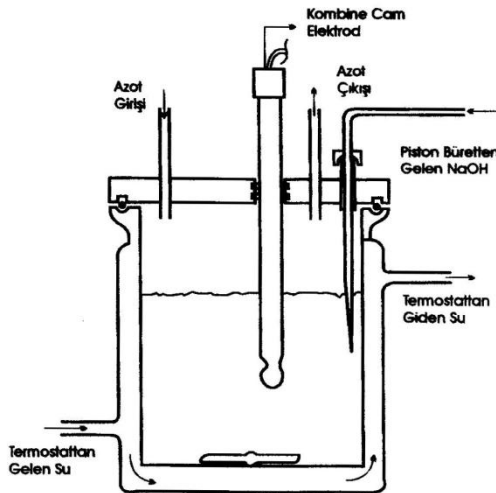
gazı atmosferinde bulundurulması ile hazırlanır. Membran içermediği için standart hidrojen elektrodu ile yapılan ölçümlerde alkali hatası söz konusu değildir.

3.3.4 pH metre

Bu araştırmada $\pm 0,1$ mV ölçümüne elverişli Schott marka pH metre ve bir piston büret ile birleştirilmiş otomatik titratör ve kombine pH cam elektrot kullanıldı. mV ölçümleri, 100 mL hacimli çift cidarlı titrasyon hücresinde sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi. Bunun için titrasyon hücresinin çeperinden termostattan (B.Braun, termomix UB) gelen $25 \pm 0,1$ °C daki su dolaştırıldı. Teflon kapağı olan bu titrasyon hücresi, deneyleri azot atmosferinde gerçekleştirmek amacıyla bir azot tüpüne bağlandı (Şekil 3.3.4.1).

İyonik ortamı sabit tutmak amacıyla potansiyometrik titrasyonlar 0,1 M KCl ve NaCl ortamında gerçekleştirildi. Titrasyon hücresindeki çözeltinin homojenliği manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak sağlandı. Tüm potansiyometrik titrasyonlar ayarlı 0,1 M NaOH (KOH) çözeltisinin otomatik büretten titrasyon hücresine ilavesiyle yapıldı.

pH metrenin ayarlanması her titrasyon serilerinden önce pH = 4,0 (NaOH-KC₈H₄O₄) ve pH = 7,0 (KH₂PO₄-Na₂HPO₄) tamponları ile yapıldı. Elektrod ayarlanması ise seyreltik hidroklorik asitin ayarlı NaOH ile potansiyometrik titrasyonu ile gerçekleştirildi (Çam ve ark. 2007).



Şekil 3.3.4.1 Titrasyon Hücresi

3.3.5 Proton kompleksi ve metal kompleksi oluşum dengelerinin denge sabitlerini hesaplama yöntemleri

Proton ve metal kompleks oluşum dengeleri incelenirken, su molekülleri, ligantlar (OH içeren) ve daha dış tabakadaki kompleksleyici ligantların hepsinin metal iyonu ile kompleks vermek üzere yarıştığı ve ligant üzerindeki donör yerlerin su moleküllerini ve protonları çektiği göz önünde bulundurulmalıdır.

Tahmin edilebileceği gibi, çoklu bir protonasyon dengesinin denge sabitinin ve bu ligantların ikili ve karışık ligant kompleks oluşum sabitlerinin sayısal değeri çok sayıda H_t , L_t , M_t ve $[H]$ değerlerinden elde edilebilir. Çok sayıda H_t , L_t , M_t ve $[H]$ değerleri elde edebilmek için en uygunu potansiyometrik titrasyon metodunu kullanmaktır. Sonra H_t , L_t , M_t ve $[H]$ değerlerinden elde edilen sabitlerin en iyi değerlerini elde etmek ve bu değerlerin kesinliğini belirlemektir. Bu amaçla, günümüzde iki temel yaklaşım kullanılmaktadır. Birincisi, Rossotti-Rossotti tarafından önerilen monogramlara dayanan doğrusal eğriler metodu, eğri çakıştırma metodu, projeksiyon şerit metodu gibi grafiksel tekniklerdir (Speakman 1940, Sillen 1956, Irving ve Rossotti 1953, Dryssen ve Sillen 1953, Rossotti ve Rossotti 1965) ikincisi ise, bilgisayar programlarının kullanıldığı tekniklerdir.

İkili metal kompleks dengeleri grafiksel yöntemlerle analiz edilip kararlılık sabitleri belirlenebilirken, karışık ligant komplekslerde ise bu zorlaşmaktadır (Sillen, 1961), Bu nedenle, karışık-ligant komplekslerinin kararlılık sabitlerinin en güvenilir değerlerinin potansiyometrik titrasyon sonucu elde edilen verilerin bilgisayar programları ile analizi sonucu elde edilebilir (Freeman ve Martin 1969, Perrin ve Sayce 1967).

3.3.6 Best bilgisayar programı

Potansiyometrik titrasyon verilerinden kararlılık sabitlerinin hesaplanmasını sağlayan bu programın temeli kütle denkliklerinin hesabına dayanmaktadır ve kütle denklığı (3.3.6-1) eşitliği ile ifade edilebilir.

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} K_{ij} \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{ik}} \quad (3.3.6-1)$$

Varolan türler içinde i bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade eden bu eşitlikte e_{ij} stokiometrik katsayısı, K_j toplam kararlılık sabitini, $[C_k]$ ise kararlılık sabiti ifadesinde yer alan türlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu eşitlik kullanılarak, ML_3 türünde kompleks oluşturan bir sistem için kütle denklilikleri (3.3.6-2, 3.3.6-3, 3.3.6-4) eşitlikleri ile gösterilebilir.

$$H_t = [H] + K_1^H [H] [L] + 2 K_2^H [H]^2 [L] \quad (3.3.6-2)$$

$$L_t = [L] + K_1^H [H] [L] + K_2^H [H]^2 [L] + K_1 [L] [M] + 2 K_2 [L]^2 [M] + 3 K_3 [L]^3 [M] \quad (3.3.6-3)$$

$$M_t = [M] + K_1 [L] [M] + K_2 [L]^2 [M] + K_3 [L]^3 [M] \quad (3.3.6-4)$$

Bu eşitliklerde H, protonu, L, ligantı, M ise metali ifade etmektedir.

Bu kütle denkliliklerinden faydalanılarak kararlılık sabiti değerlerinin BEST programı ile hesaplanması ise aşağıdaki şekilde olmaktadır.

1. Bilinen ve tahmin edilen toplam kararlılık sabiti ifadeleri (K_j) ve kütle denklilikleri kullanılarak titrasyonun her bir noktası için pH hesaplanır.
2. Hesaplanan pH lar ile gözlenen pH lar arasındaki sapmaların karelerinin ağırlıklı toplamı hesaplanır. Bunun için aşağıdaki (3.3.6-5) eşitliği kullanılır.

$$U = \sum w (pH_{gözlenen} - pH_{hesaplanan})^2 \quad (3.3.6-5)$$

Burada w hesaplamada pH profilinin eğim bölgelerindeki daha az doğru olan pH değerlerinin etkisini azaltmak için kullanılan ağırlık faktörüdür ve (3.3.6-6) eşitliği ile ifade edilebilir.

$$w = 1 / (p[H]_{i+1} - p[H]_{i-1})^2 \quad (3.3.6-6)$$

3. Sigma fit (σ_{fit}) minimize edilinceye kadar bilinmeyen kararlılık sabiti ifadelerinin yerine yeni değerler yazılarak hesaplamalar tekrarlanır. pH' daki standart sapmayı ifade eden sigma fit (2.3.6-7) eşitliği ile ifade edilir.

$$\sigma_{\text{fit}} = (U/N)^{1/2} \quad (3.3.6-7)$$

Burada N ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (3.3.6-8)$$

Bu hesaplamalar sonucunda sigma fit değerinin minimum olduğu kararlılık sabiti değeri sonuç olarak verilir (Martel ve Motekaitis. 1988).

3.3.7 Spektroskopik yöntem

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonlardaki elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan elektromanyetik ışımının şiddetinin ölçülmesine spektroskopi denir (Yıldız ve ark. 1997). Ultraviyole ve görünür bölgedeki ışınlar, düşük enerjili moleküler orbitallerdeki değerlik elektronlarını uyararak yüksek enerjili düzeylere çıkarırlar (Skoog ve ark. 1992).

Monokromatik ve I_0 şiddetinde ışıma, b uzunluğunda ve n sayıda absorpsiyon yapabilen tanecik içeren bir ortamdan geçtikten sonra ortamı I şiddetinde terk eder. Kabin çeperinde ortaya çıkan yansımalar ve çözeltide asılı halde bulunabilecek taneciklerin neden olduğu saçılma gibi etkileşimler sonucu ortaya çıkan şiddet azalmaları dikkate alınmazsa, I_0 şiddetindeki ışımının şiddetinin azalmasının nedeni sadece ortamdaki türlerin ışımayı absorplamasıdır. Absorplanan fotonların sayısı, ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile doğru orantılıdır (Yıldız ve ark. 1997). Gelen ışın demetinin şiddetinin çıkan ışın demetine oranının logaritması absorbans olarak ifade edilir. Elektromanyetik ışını absorplayan çözeltinin derişimi ile ölçülen absorbans arasındaki ilişki Lambert-Beer kuramı ile belirtilir (eşitlik 3.3.7-1).

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (3.3.7-1)$$

(3.3.7-1) eşitliğinde a ; absorptivite adı verilen her madde için karakterisitik bir sabittir. Absoptivitenin birimi, ışının katettiği yol (b), absorplayıcı türün derişiminin (c) birimine bağlıdır. Işının kattediği yol (b) cm, absorplayıcı türün derişimi (c) g/L ise absorptivitenin birimi L/gcm olur. Absorplayıcı türün derişimi, c , mol/L, ışının katettiği

yol (b) cm cinsinden verilirse, absorptivite yerine molar absorptivite (ϵ) terimi kullanılır. Birimi ise $L/mol \cdot cm$ dir. Bu durumda absorbans (3.3.7-2) eşitliği ile ifade edilir (Skoog ve ark. 1992).

$$A = \epsilon b c \quad (3.3.7-2)$$

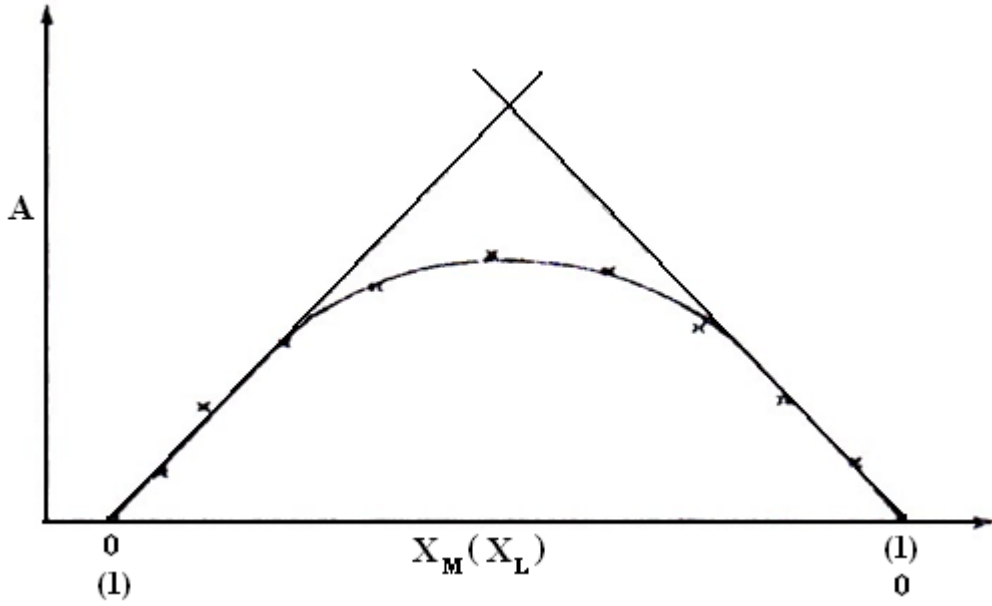
Koordinasyon bileşiğinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu, genellikle bu bileşiği oluşturan iyon veya moleküllerin tek başına, maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyundan farklılık gösterir. Çünkü merkez metal iyonu ile ligant arasında gerçekleşen tepkime sonucu merkez metal iyonu ve/veya ligantın elektronik yapısında değişiklikler meydana gelir. Elektronik yapıdaki değişiklik, farklı dalga boyundaki elektromanyetik ışının absorplanmasına neden olur (Beck ve Napel 1990).

UV-VIS bölgede absorpsiyon yapan koordinasyon iyon/bileşiğinin stokiyometrisi "sürekli değişim" yöntemi ile belirlenebilir. Yöntem Job tarafından geliştirildiğinden çoğu kez Job yöntemi adını alır (Skoog ve ark. 1992). Merkez metal iyonu ve ligant arasında oluşan koordinasyon iyon/bileşiği için iyi bir çözücü ve uygun bir absorpsiyon maksimumu belirlenebilirse; oluşan koordinasyon bileşiğinin stokiyometrisi Job yöntemi ile belirlenebilir (Gündüz 1999). Bunun için koordinasyon bileşiğinin spektrumu alınarak, maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu seçilir ve ölçümler bu dalga boyunda yapılır.

Job yönteminde derişimleri eşit metal iyonu ve ligant çözeltilerinin, toplam hacmi, dolayısı ile toplam mol sayısı sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır ve koordinasyon iyon/bileşiğinin oluştuğu pH'da hazırlanan çözeltilerin her birinin seçilen dalga boyunda absorbansı ölçülür. Bu absorbans (A) değerleri, metal iyonunun veya ligantın mol kesrine (X) karşı grafiğe geçirilir (Şekil 3.3.7.1). Elde edilen eğrilere asimptot doğrular çizilir ve buradan kesim noktası saptanır. Kesim noktasına karşılık gelen mol kesirlerinin oranı (X_M/X_L) koordinasyon iyon/bileşiğindeki metal iyonu/ligant oranını verir. Bu değer 0,5 ise ML , 0,33 ise ML_2 , 0,25 ise ML_3 , 0,2 ise ML_4 koordinasyon

iyon/bileşiği oluyor demektir. Metal iyonu/ligant (m/n) oranı (3.3.7-3) eşitliği ile belirlenebilir.

$$\frac{m}{n} = \frac{X_{\text{maks.}}}{(1 - X_{\text{maks.}})} \quad (3.3.7-3)$$



Şekil 3.3.7.1 Sürekli Değişim Yöntemi İle Elde Edilen Grafik

3.3.8 Karışık Ligant Komplekslerinin Sentezi

3.3.8.1 ScL^1L^2 , YL^1L^2 , LaL^1L^2 komplekslerinin sentezi

1,5 mmol M_2O_3 (M: Sc, Y, La) 1,2 mL der. HCl ile çözerek M(III) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan M(III) çözeltisine M(III)'e 1,5 mmol H_2L^1 (EDTA) ve 1,5 mmol H_3L^2 (2,3-DHBA) ligantları ilave edildi. M:EDTA:2,3-DHBA sistemlerine ait titrasyon eğrisinlerinden karışık ligant komplekslerinin oluştuğu pH bölgesi belirlenmiştir. Çözeltinin pH'ı NaOH ile ScL^1L^2 kompleksinde pH~9,7'a, YL^1L^2 kompleksinde pH~9,8'a ve LaL^1L^2 kompleksinde pH~9,8'a ayarlandı ve ısıtılarak 4-5 saat karıştırıldı.

Elde edilen $[ML^1L^2]$ kompleksleri küçük kristal halde elde edilmiştir ancak oda sıcaklığında zamanla kristal sularını kaybederek beyaz-gri renkte amorf katı hale gelmektedir.

$[LaL^1L^2]$ kompleksi büyük bir kristal olmasına rağmen süzülür süzülmez kristal sularının kısa sürede uzaklaşması nedeniyle oda sıcaklığında o da beyaz-gri renkte amorf hale geçmektedir. Süzülen kompleksleri, tepkimeye girmeden kalan 2,3-DHBA kalıntılarını uzaklaştırmak için 5 mL mutlak alkolle yıkanmıştır. $[ScL^1L^2]$, $[YL^1L^2]$ ve $[LaL^1L^2]$ kompleksleri sadece suda ve D_2O 'da çözünmekte DMSO da az çözünmektedir. $[ScL^1L^2]$ 278,8 °C, $[YL^1L^2]$ 358,3 °C ve $[LaL^1L^2]$ 271,7 °C bozunmaktadırlar. Verimleri; ScL^1L^2 % 53 (0,47g), YL^1L^2 %40 (0,41g) ve LaL^1L^2 %73 (0,81g).

3.3.8.2 ScL^3L^2 , YL^3L^2 , LaL^3L^2 komplekslerinin sentezi

1,5 mmol M_2O_3 (M: Sc, Y, La) 1,2 mL der. HCl ile çözerek M(III) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan M(III) çözeltisine 1,5 mmol H_3L^3 (HEDTA) ve 1,5 mmol H_3L^2 (2,3-DHBA) ligantları ilave edildi. M:HEDTA: 2,3-DHBA sistemlerine ait titrasyon eğrilerinden karışık ligant komplekslerinin oluştuğu pH bölgesi belirlenmişti. Çözeltinin pH'ı NaOH ile $[ScL^3L^2]$ kompleksinde pH~9.6'a, $[YL^3L^2]$ kompleksinde pH~8.2'ye ve $[LaL^3L^2]$ kompleksinde pH~9.4'e ayarlandı, elde edilen karışımlar su banyosunda (80°C) ısıtılarak 4-5 saat karıştırıldı.

Elde edilen çözeltiler kuruluğa kadar (su banyosunda) buharlaştırıldı. Kalan katı madde, 2,3-DHBA kalıntılarını uzaklaştırmak için 10 mL alkol ilave edilerek yıkandı sonra süzüldü. Katı maddeler 15 mL suda çözüldü ve kristallendirilmeye bırakıldı. 5 mL kala amorf madde çöktü. Çökelek süzüldü ve kurutuldu. $[ScL^3L^2]$ kompleksi suda, D_2O ve DMSO çözünmekte, $[YL^3L^2]$ ve $[LaL^3L^2]$ kompleksleri sadece suda ve D_2O çözünmekte DMSO da az çözünmektedir. Kompleksler ScL^3L^2 (283,7 °C) hariç 300 °C'nin üzerinde bozunmaktadır. Verimleri; $[ScL^3L^2]$ %32 (0,40g), $[YL^3L^2]$ %40 (0,41g) ve $[LaL^3L^2]$ %76 (0,82g).

3.3.8.3 ScL⁴L², YL⁴L², LaL⁴L² komplekslerinin sentezi

1,5 mmol M₂O₃ (M: Sc, Y, La) 1,2 mL der. HCl ile çözerek M(III) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan M(III) çözeltisine 1,5 mmol H₃L⁴ (NTA) ve 1,5 mmol H₃L² (2,3-DHBA) ligantları ilave edildi. M:NTA:2,3-DHBA sistemlerine ait titrasyon eğrisinlerinden karışık ligant komplekslerinin oluştuğu pH bölgesi belirlenmişti. Çözeltinin pH'ı KOH ile [ScL⁴L²] kompleksinde pH~8.5'a, ve [LaL⁴L²] kompleksinde pH~9.0'a ayarlandı, [ScL⁴L²] ve [LaL⁴L²] kompleksleri, elde edilen karışımların reaktör içinde 140 °C de 4-5 saat tepkimeye sokmasıyla elde edildi. Elde edilen [ML⁴L²] kompleksleri, DMSO, su ve D₂O da çok az çözünmektedir diğer çözücülerde çözünmemektedir.

Y:NTA:2,3-DHBA karışımı pH~7.5'a NaOH ile ayarlanarak su banyosunda (80°C) ısıtılarak 4-5 saat karıştırıldı Elde edilen çözelti soğumaya bırakıldı. Çözelti soğuduğunda jöle kıvamında jelimsi bir madde oluştu. Vakum etüvünde kurumaya bırakılan jelimsi madde suyunu kaybederek katı hale geldi.[YL⁴L²] karışık ligand kompleksi su ve D₂O çözünürken DMSO da çok az çözünmektedir. Kompleksler [ScL⁴L²] (298,6 °C) hariç 300 °C'nin üzerinde bozunmaktadır. Verimleri; [ScL⁴L²] % 55 (1,38 g), [YL⁴L²] % 45 (0,40 g) ve [LaL⁴L²] % 35 (0,71 g).

Sentezlenen tüm komplekslerin yapıları IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ICP-OES, AAS spektroskopisi, elemental analiz ve termik analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1 Potansiyometrik Sonuçlar

2,3-DHBA, Tiron, EDTA, HEDTA ve NTA protonu ayrışabilen asidik ligantlar olduğundan ayrışma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem uygulanmıştır.

2,3-DHBA tüm tepkime denklemlerinde ve eşitliklerde, üç ayrışabilen protona H_3L^2 , EDTA iki ayrışabilen protona H_2L^1 , HEDTA üç ayrışabilen protona H_3L^3 , NTA üç ayrışabilen protona H_3L^4 ve Tiron iki ayrışabilen protona sahip olduğundan dolayı H_2L^5 olarak gösterilmiştir.

4.1.1 2,3-DHBA, EDTA, HEDTA ve NTA'nın asit ayrışma sabitlerinin belirlenmesi

H_3L ligantlarının kademeli protonlanma tepkimeleri (4.1.1-1), (4.1.1-2) ve (4.1.1-3) denge tepkimeleri ile belirtilmiştir.

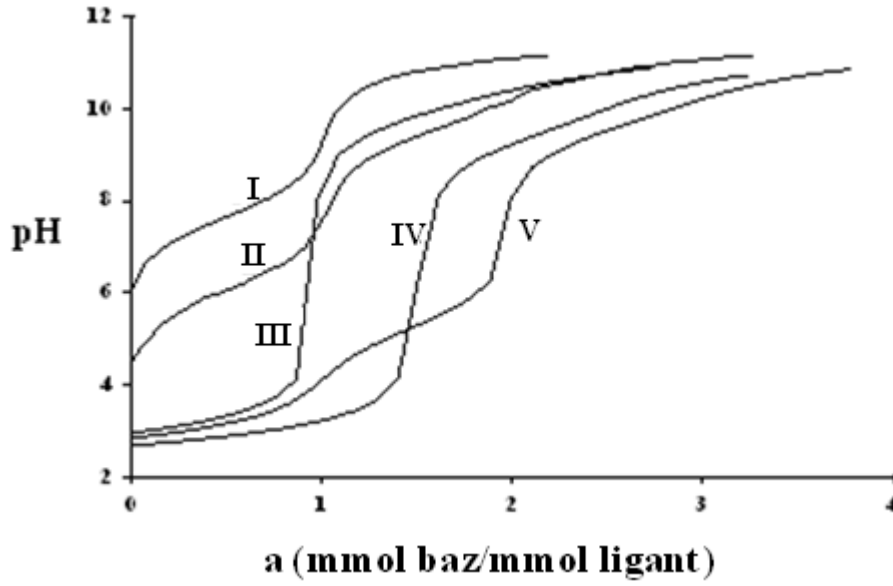


H_3L ligantının protonlanma dengelerinin sabitleri (4.1.1-4), (4.1.1-5) ve (4.1.1-6) eşitliklerinden hesaplanabilir. Dolayısıyla bu eşitliklerdeki tüm denge derişimlerinin ölçülmesi ile K_{H3L} , K_{H2L}^{-} ve K_{HL}^{2-} değerleri belirlenebilir. Bu amaçla her ligantın potansiyometrik titrasyonları üç farklı derişimde $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl iyonik ortamlarında gerçekleştirildi.

(4.1.1-4)

(4.1.1-5)

(4.1.1-6)



Şekil 4.1.1.1 Ligantların Titrasyon Eğrileri

I; Tiron, II; EDTA, III; 2,3-DHBA, IV; HEDTA, V;NTA

2,3-DHBA, H_3L^2 üç tane asidik protona sahiptir. Ligantın potansiyometrik titrasyon eğrilerinde $a = 1$ de (Şekil 4.1.1.1) gözlenen dönüm noktası, 2,3-DHBA da bulunan karboksil protonunun titre edildiğine işaret eder. Ayrışan ikinci ve üçüncü protonlar, $a = 1-2$ ve $a = 2-3$ aralıklarında ölçülen pH değerlerinden hesaplanabilen proton derişimleri yardımı ile (4.1.1-4) ve (4.1.1-5) eşitliklerinden ve değerleri hesaplanabilir. Ancak bu çalışmada benzer amaçlı araştırmalarda olduğu gibi kombine cam elektrot kullanıldığından $pH = 10,00$ ' un üzerindeki pH' larda kombine cam elektrotta alkali hatası söz konusu olduğundan 2,3-DHBA için değerleri için literatür değerlerinden yararlanıldı (Martell, 1977, 1982, 1989). Dolayısıyla, ligantların protonlanma sabitlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda pH ölçümleri $pH = 10,00$

değerine kadar yapıldı. 2,3-DHBA'nın ilk iki protonlanma sabiti ise $a = 0-1$ ve $a = 1-2$ aralıklarında ölçülen pH değerlerinden hesaplanabilen proton derişimleri yardımı ile BEST bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiştir. 2,3-DHBA'nın protonlanma sabitleri Çizelge 4.1.1.1 de verilmiştir.

EDTA, H_2L^1 , iki asidik protona sahiptir dolayısıyla EDTA için iki protonlanma sabiti ligantın potansiyometrik titrasyon eğrilerindeki $a = 0-2$ aralığında ölçülen pH değerlerinden hesaplanabilen proton derişimleri yardımı ile BEST bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiştir. EDTA'nın protonlanma sabitleri Çizelge 4.1.1.1 de verilmiştir.

HEDTA, H_3L^3 , üç asidik protona sahiptir dolayısıyla HEDTA için üç protonlanma sabiti ligantın potansiyometrik titrasyon eğrilerindeki $a = 0-3$ aralığında ölçülen pH değerlerinden hesaplanabilen proton derişimleri yardımı ile BEST bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiştir. HEDTA'nın protonlanma sabitleri Çizelge 4.1.1.1 de verilmiştir.

NTA, H_3L^4 , üç asidik protona sahiptir dolayısıyla NTA için üç protonlanma sabiti ligantın potansiyometrik titrasyon eğrilerindeki $a = 0-3$ aralığında ölçülen pH değerlerinden hesaplanabilen proton derişimleri yardımı ile BEST bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiştir. NTA'nın protonlanma sabitleri Çizelge 4.1.1.1 de verilmiştir.

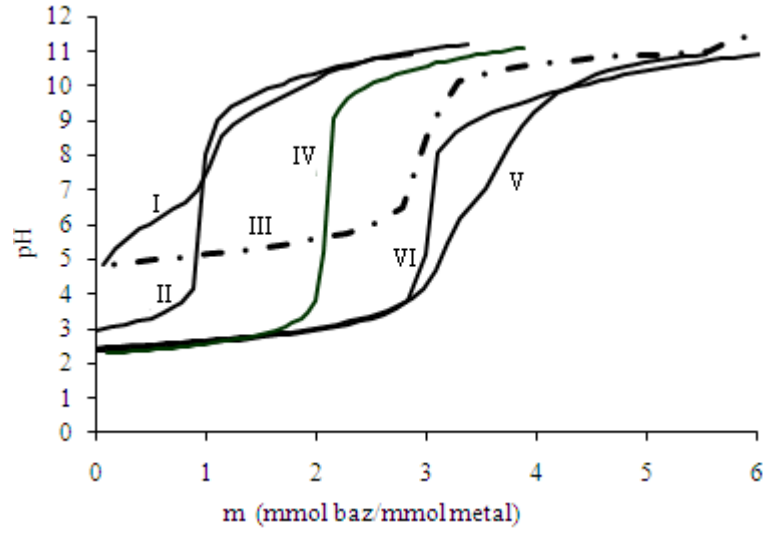
Tiron, H_2L^5 iki asidik protona sahiptir. Tiron için iki protonlanma sabiti ligantın potansiyometrik titrasyon eğrilerindeki $a = 0-2$ aralığında ölçülen pH değerlerinden hesaplanabilen proton derişimleri yardımı ile BEST bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiştir. Tiron'nın protonlanma sabitleri Çizelge 4.1.1.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1.1.1 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3), NTA (H_3L^4) ve Tiron (H_2L^5) Ligantlarının $t = 25^\circ C$ 'de ve $I = 0.1$ M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Protonlanma Sabitleri

Ligant	Log K	Deney Sonuçları		Literatür Değeri	Kaynaklar
		NaCl	KCl		
2,3-DHBA (H_3L^2)	log	-	-	14	T. Kiss ve ark. 1993
	log	10,01±0,03	9,91±0,03	9,91±0,01	R. Aydın ve Ark. 1997
	log	2,72±0,03	2,74±0,03	2,74±0,01 (0,1 M KNO ₃)	R. Aydın ve Ark. 1997
EDTA (H_2L^1)	log	9,44±0,02	10,19±0,02	10,17	Smith M. R. ve Ark. 1989
	lo	6,16±0,02	6,12±0,02	6,11 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989
HEDTA (H_3L^3)	log	9,63±0,02	9,86±0,02	9,81	Smith M. R. ve Ark. 1989
	log	5,33±0,02	5,28±0,02	5,37	Smith M. R. ve Ark. 1989
	log	2,50±0,02	2,52±0,02	2,60 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989
NTA (H_3L^4)	log	9,51±0,01	9,74±0,01	9,65	Smith M. R. ve Ark. 1989
	log	2,68±0,01	2,52±0,01	2,48	Smith M. R. ve Ark. 1989
	log	1,74±0,01	1,72±0,01	1,71 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989
Tiron (H_2L^5)	log	12,14±0,03	12,20±0,04	12,12	R. Nasanen 1959
	log	7,50±0,03	7,59±0,03	7,64±0,01 (0,1 M KNO ₃)	R. Aydın ve Ark. 1997

4.1.2 Sc(III):EDTA:2,3-DHBA sistemi

Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-4}) M aralığında olan Sc(III) iyonunun, (1:1) mol oranında Sc(III):2,3-DHBA, Sc(III):EDTA ve (1:1:1) mol oranında Sc(III):EDTA:2,3-DHBA sistemlerinin $t = 25^\circ C$ ' de ve $I = 0,1$ M KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.2.1).



Şekil 4.1.2.1 I; EDTA, II; 2,3-DHBA, III; Sc(III), IV; (1:1) Sc:EDTA, V; (1:1) Sc:2,3-DHBA, VI; (1:1:1) Sc:EDTA:2,3-DHBA sistemlerinin Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri

4.1.2.1 2,3-DHBA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Şekil 4.1.2.1 deki V. eğrisinde Sc:2,3-DHBA sistemine ait eğrilere bakıldığında $m = 3$ de dönüm noktası vermektedir. $m = 3$ deki dönüm noktası 3 mol hidrojen iyonunun varlığını gösterir. Dolayısıyla denilebilir ki 2,3-DHBA biri karboksilat ikisi fenolat protonu olmak üzere üç protonu da çözeltiliye vererek Sc(III)'e oksijen uçlarından elektron çifti sunarak ML türü koordinasyon bileşiği oluşturmaktadır.



(1:1) mol oranındaki Sc(III):2,3-DHBA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.1.2.1.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.2.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Titrasyon eğrisinde $m = 3,5$ da

bir dönüm noktası daha görülmektedir. $m = 3,5$ daki dönüm noktası oluşan $[\text{ScL}^-]$ kompleksinin hidrolizinden kaynaklanmaktadır (4.1.2.2-3). Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin oluşum sabiti, β_{11} ve hidroliz ürünün K_h değeri (4.1.2.1-2) ve (4.1.2.1-3) eşitlikleri yardımı ile gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 219 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{ScL}^2]$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti ve hidroliz ürünün K_h değeri (Çizelge 4.1.2.1.1)'de verilmiştir.

Çizelge 4.1.2.1.1 Sc^{3+} nm, 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3), NTA (H_3L^4) ve Tiron (H_2L^5) ile Oluşturduğu Komplekslerinin $t = 25^\circ\text{C}$ 'de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri

Ligant	Log K	Dene y Sonuçları		Literatür Değeri	Kaynaklar
		NaCl	KCl		
2,3-DHBA (H_3L^2)	$\text{Log}\beta_{11}$ K_h	20,81 \pm 0,03 12,31 \pm 0,11	21,12 \pm 0,02 11,46 \pm 0,07	21,36 \pm 0,02 (0,1 M KNO_3)	Türkel N. ve ark. 2005
EDTA (H_2L^1)	$\text{Log}\beta_{11}$	-	-	24,1 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989
HEDTA (H_3L^3)	$\text{Log}\beta_{11}$ K_h	17,50 \pm 0,06 11,5 \pm 0,06	17,77 \pm 0,07 11,8 \pm 0,03	17,3 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989
NTA (H_3L^4)	$\text{Log}\beta_{11}$ K_h	11,24 \pm 0,11 4,61 \pm 0,27	11,55 \pm 0,01 4,21 \pm 0,11	12,70 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989
Tiron (H_2L^5)	$\text{Log}\beta_{11}$ K_h	17,90 \pm 0,02 11,65 \pm 0,10	-	18,73 \pm 0,02 (0,1 M KNO_3)	Aydın R. ve ark. 2003

4.1.2.2 EDTA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Şekil 3.2.1.1 de EDTA'ya ait (IV nolu eğri) titrasyon eğrisi incelendiğinde tek başına EDTA'nın $m = 1$ de dönüm noktası verirken (1:1) mol oranındaki Sc:EDTA sistemine ait titrasyon eğrisi incelendiğinde $m = 2$ de dönüm noktası görülmektedir. Dönüm noktasındaki bu kayma Sc(III) ve EDTA arasında koordinasyon bileşiği oluşumunun kalitatif göstergesidir.



(1:1) mol oranındaki Sc(III):EDTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.1.2.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.2.2-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.2.2-2) eşitliğine ait $[\text{ScL}^1]$ 'nin oluşum sabiti, β_{11} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 270 pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{ScL}^1]$ koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti (Çizelge 4.1.2.1.1)'de verilmiştir.

4.1.2.3 EDTA ve 2,3-DHBA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Sc:EDTA sisteminde ait titrasyon eğrisinde $m = 2,0$ de dönüm noktası gözlenirken, Sc:EDTA:2,3-DHBA sisteminin dönüm noktası $m = 3,0$ de gözlenmiştir. Şekil 4.1.2.1 deki Sc:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait titrasyon eğrisi (VI nolu eğri) yalnız 2,3-DHBA'nın titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında pH düşmesi gözlenmektedir. Dönüm noktasındaki bir birimlik artış 2,3-DHBA'nın asidik protonu olan karboksilat protonunda titre edildiğini söyleyebiliriz. Şekil 4.1.2.1 deki III nolu eğri Sc(III)'e ait titrasyon eğrisine aittir. $m = 0-3$ arasında okunan pH değerlerinde sürekli sapma gözlenmiştir. Geniş tampon bölge $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden kaynaklanmaktadır. Sc(III) iyonunun potansiyometrik titrasyon eğrisinden, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ iyonunun $\text{pH} = 4,5$ den sonra hidroliz olduğunu söyleyebiliriz. Komplekslere ait titrasyon eğrileri Sc(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen protonun $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir.

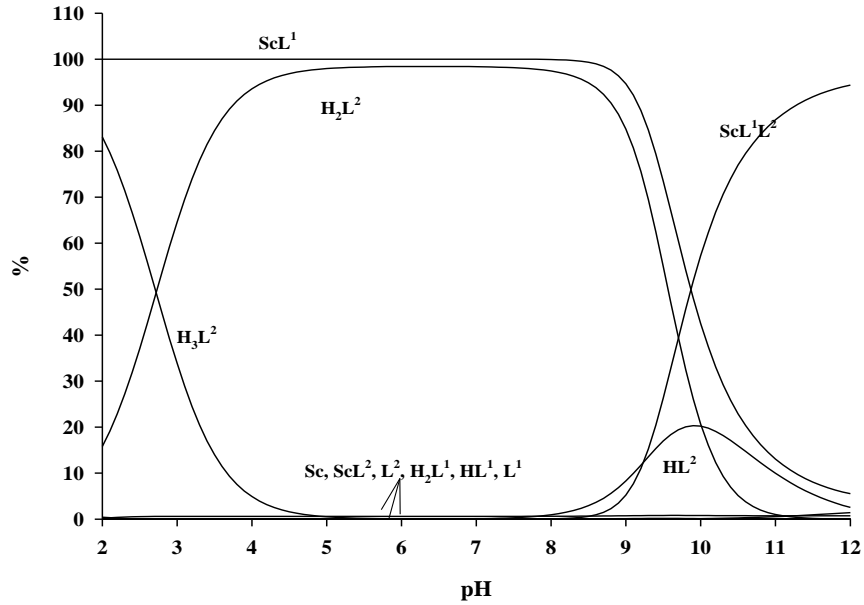


Oluşan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.2.3-1) eşitliğine ait $[\text{ScL}^1\text{L}^2]^{4-}$ 'nin oluşum sabiti, β_{111} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 255 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{ScL}^1\text{L}^2]^{4-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada

değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.4.2.1).

4.1.2.4 EDTA ve 2,3-DHBA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrileri

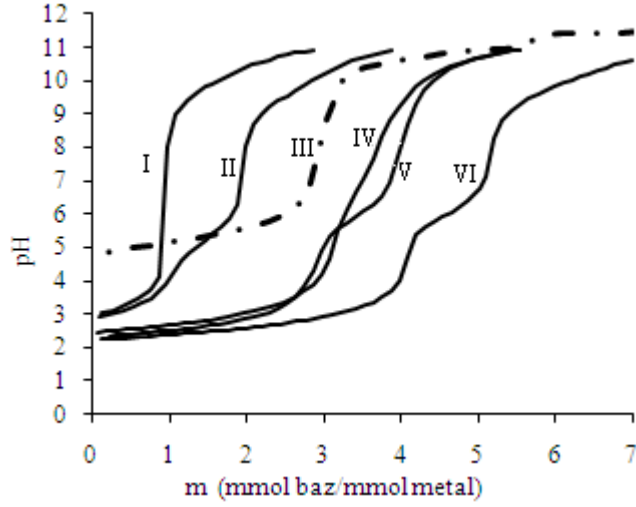
Şekil 4.1.2.4.1 de Sc:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi grafiği görülmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi karışık ligant kompleksinin pH 9,5 dan sonra oluşmaya başlamaktadır. pH = 11 de ortamda ~%50 oranında Sc:EDTA ikili kompleksinin ve $(HL^2)^{2-}$ ligantının hala mevcut olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1.2.4.1 Sc:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.3 Sc(III):HEDTA:2,3-DHBA sistemi

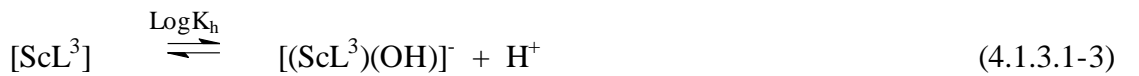
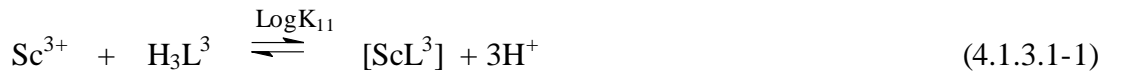
Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-4}) M aralığında olan (1:1) mol oranında Sc(III):2,3-DHBA, Sc(III):HEDTA ve (1:1:1) mol oranında Sc(III):HEDTA:2,3-DHBA sistemlerinin $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.3.1).



Şekil 4.1.3.1 I;2,3-DHBA, II; HEDTA, III; Sc(III), IV; (1:1) Sc:2,3-DHBA, V; (1:1) Sc:HEDTA, VI; (1:1:1) Sc:HEDTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.3.1 HEDTA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Şekil 4.1.3.1 de görüldüğü gibi tek başına HEDTA'nın titrasyon eğrisinin (II nolu eğri) dönüm noktası $m = 1$ ve $m = 2$ dedir. Bu durum HEDTA'nın kademeli olarak iki protonunu verdiğini gösterir. Sc:HEDTA sistemine ait titrasyon eğrisinde (V nolu eğri) dönüm noktası $m = 3$ ve $m = 4$ e kaymıştır. Üç protonlu bir zayıf asit olan HEDTA Sc(III) bağlanarak protonlarını çözelti ortamına vermiştir. Bu nedenle dönüm noktası $m=3$ de gözlenmiştir. $m = 4$ deki dönüm noktasının nedeni ise oluşan Sc:HEDTA hidrokso kompleksinin oluşumunu düşündürmektedir.



(1:1) mol oranındaki Sc(III):HEDTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.1.3.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.3.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin oluşum sabiti, β_{11} ve hidroliz ürünün K_h değeri (4.1.3.1-2) ve (4.1.3.1-3) eşitlikleri yardımı ile gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 345 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{ScL}^3]$ koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti ve hidroliz ürünün K_h değeri (Çizelge 4.1.2.1.1)'de verilmiştir.

4.1.3.2 HEDTA ve 2,3-DHBA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

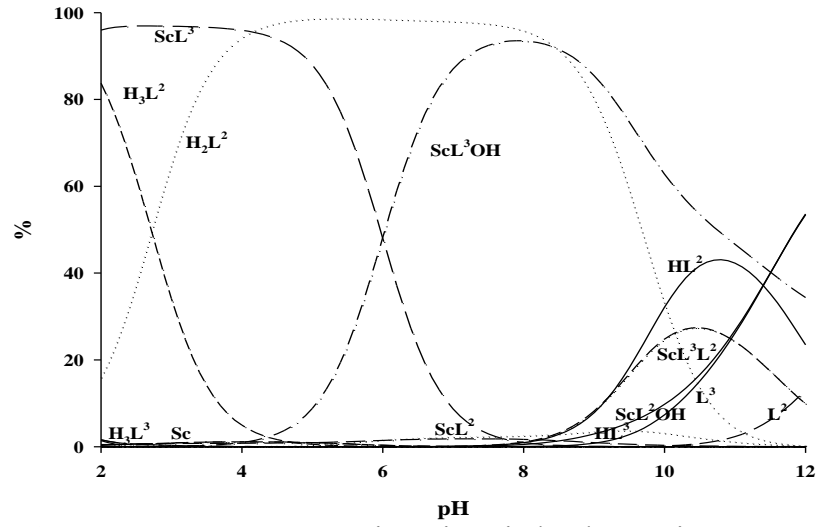
Sc:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait titrasyon eğrisinde ise dönüm noktaları $m = 4$ ve $m = 5$ e kaymıştır. Dönüm noktasındaki bu kayma ve pH da ki düşme Sc:HEDTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin oluştuğunun göstergesidir (Şekil 4.13.1 (V)). Komplekslere ait titrasyon eğrileri Sc(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum da titre edilen proton, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.13.1 (II)).



Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.3-1) eşitliğine ait $(\text{ScL}^3\text{L}^2)^{3-}$ 'nin oluşum sabiti, β_{111} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 300 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{ScL}^3\text{L}^2]^{3-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.4.2.1).

4.1.3.3 HEDTA ve 2,3-DHBA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiminin dağılım eğrileri

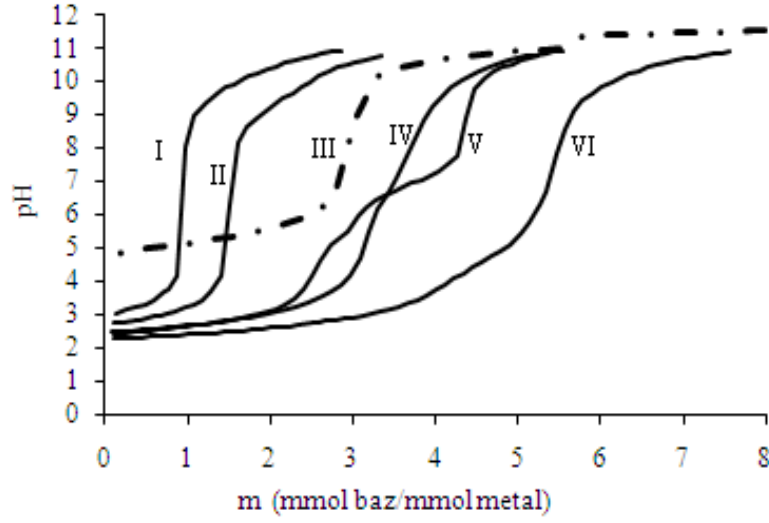
Şekil 4.1.3.3.1 de Sc:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi grafiği verilmiştir. Başlangıç pH ında Sc:HEDTA kompleksi oluşmuş pH 7,0 ye kadar ortamda mevcuttur. pH 4,0 den sonra Sc:HEDTA kompleksinin hidroliz ürünü oluşmaya başlamaktadır. pH 8,0 den sonra Sc:HEDTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksi oluşmaya başlamaktadır. pH 10 civarında maksimum ScL^3L^2 karışık ligant kompleksi oluşmuştur.



Şekil 4.1.3.3.1 Sc:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.4 Sc(III):NTA:2,3-DHBA sistemi

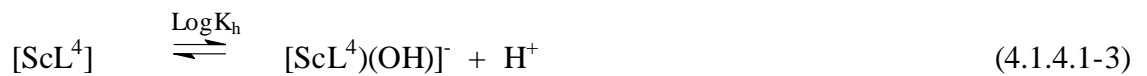
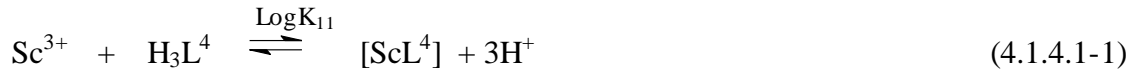
Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-4}$) M aralığında olan (1:1) mol oranında Sc(III):2,3-DHBA, Sc(III):NTA ve (1:1:1) mol oranında Sc(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.4.1).



Şekil 4.1.4.1 I; 2,3-DHBA, II;NTA, III; Sc(III), IV; (1:1) Sc:2,3-DHBA, V; (1:1) Sc:NTA, VI; (1:1:1) Sc:NTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.4.1 NTA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Şekil 4.1.4.1 de görüldüğü gibi tek başına NTA'nın titrasyon eğrisinin (II nolu eğri) dönüm noktası yaklaşık $m = 1$ dedir. Bu durum NTA'nın bir protonunu verdiğini gösterir. Sc:NTA sistemine ait titrasyon eğrisinde (V nolu eğri) dönüm noktası $m = 3$ ve $m = 4$ de dönüm noktaları gözlenmiştir. Üç protonlu bir zayıf asit olan NTA Sc(III)'e bağlanarak protonlarını çözelti ortamına vermiştir. Bu nedenle dönüm noktası $m=3$ de gözlenmiştir. Yüksek pH'larda Sc(III):NTA hidrokso kompleksi oluşmaktadır. Hidrokso kompleksinin oluşumu nedeniyle $m = 4$ de ikinci bir dönüm noktası daha gözlenmiştir.



(1:1) mol oranındaki Sc(III):NTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.1.4.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.4.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin oluşum sabiti, β_{11} ve hidroliz ürünün K_h değeri (4.1.4.1-2) ve (4.1.4.1-3) eşitlikleri yardımı ile gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 345 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{ScL}^4]$ koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti ve hidroliz ürünün K_h değeri (Çizelge 4.1.2.1.1)'de verilmiştir.

4.1.4.2 NTA ve 2,3-DHBA'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Sc:NTA:2,3-DHBA sisteminin dönüm noktası $m = 5$ gözlenmiştir. $m = 3$ de Sc(III) iyonuna NTA'nın bağlandığını söyleyebiliriz. Sc:NTA:2,3-DHBA sisteminin dönüm noktası (Şekil 4.1.4.1 (VI)) $m = 5$ de olması 2,3-DHBA'nın iki proton vererek oksijen uçlarından Sc:NTA koordinasyon bileşiğine bağlanarak karışık ligant kompleksi oluşturduğu düşünülebilir. Şekil 4.1.4.1 deki Sc:NTA ve Sc:2,3-DHBA ikili sistemlerine ait titrasyon eğrileri ile Sc:NTA:2,3-DHBA sistemine ait titrasyon eğrisi incelendiğinde pH da belirgin bir düşme görülmektedir. pH daki bu düşmede yine karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Komplekslere ait titrasyon eğrileri Sc(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.4.1 (III)).



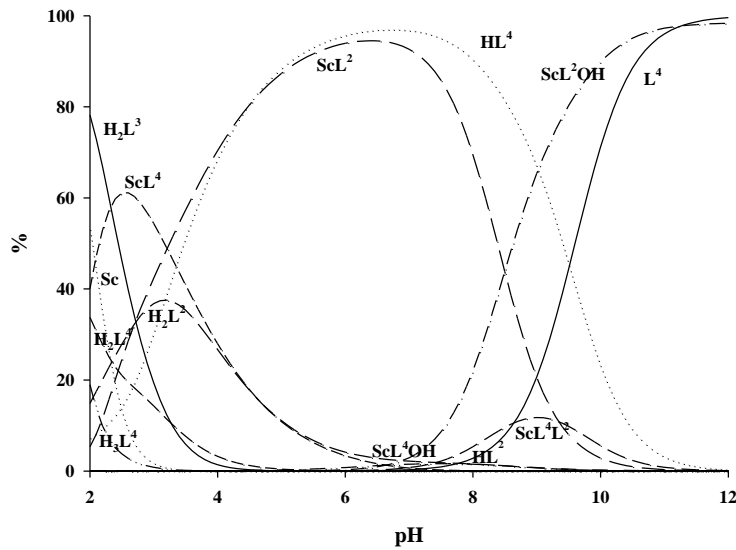
Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.4.2-1) eşitliğine ait $(\text{ScL}^4\text{L}^2)^{3-}$ 'nin oluşum sabiti, β_{111} , gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 273 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{ScL}^4\text{L}^2]^{3-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.4.2.1).

Çizelge 4.1.4.2.1 Sc³⁺ nm, 2,3DHBA (H₃L²⁻), EDTA (H₂L¹⁻), HEDTA (H₃L³⁻) ve NTA (H₃L⁴⁻) ile Oluşturduğu Karışık Ligand Komplekslerinin t = 25°C'de ve I = 0,1 M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri

$Sc^{3+} + L + L^2 \rightleftharpoons ScLL^2$	Deneysel Sonuçlar		$ScL^- + L^2 \rightleftharpoons ScLL^2$	Deneysel Sonuçlar	
	NaCl	KCl		NaCl	KCl
	29,59 ± 0,01	28,84 ± 0,08		5,49 ± 0,01	4,74 ± 0,08
	26,25 ± 0,17	26,74 ± 0,07		8,75 ± 0,04	8,97 ± 0,07
	23,75 ± 0,28	23,69 ± 0,70		12,51 ± 0,08	12,14 ± 0,06
	23,81 ± 0,1	-		12,57 ± 0,1	

4.1.4.3 NTA ve 2,3-DHBA'nın Sc(III) iyonunu ile oluşturduğu karışık ligand koordinasyon bileşiminin dağılım eğrileri

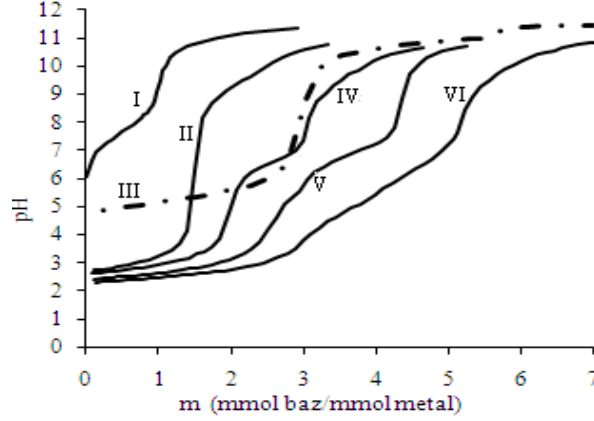
Şekil 4.1.4.3.1 de Sc:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi grafiği incelendiğinde (ScL⁴L²)³⁻ karışık ligand kompleksinin pH 8,5 den sonra oluşmaya başladığı ve ortamda yaklaşık % 10 oranında mevcut olduğu söylenebilir. ScL⁴ kompleksi başlangıçta % 40 civarında mevcuttur, pH 3 ten sonra derişimi azalmaya başlamış ve ScL² kompleksi oluşmaya başlamıştır. ScL² kompleksi pH 8,0 kadar % 90 oranında ortamda mevcutken pH 8,0 den sonra hidrokso kompleksi oluşmaya başlamaktadır.



Şekil 4.1.4.3.1 Sc:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.5 Sc(III):NTA:Tiron sistemi

Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-4}) M aralığında olan (1:1) mol oranında Sc(III):Tiron, Sc(III):NTA ve (1:1:1) mol oranında Sc(III):NTA: Tiron sistemlerinin $t = 25$ °C' de ve $I = 0,1$ M KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.5.1).

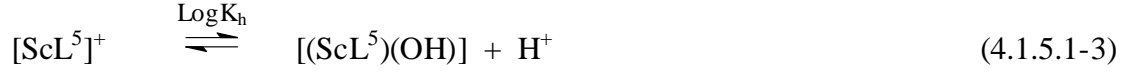


Şekil 4.1.5.1 I; Tiron, II; NTA, III; Sc(III), IV; (1:1) Sc:Tiron, V; (1:1) Sc:NTA, VI; (1:1:1) Sc:NTA:Tiron sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.5.1 Tiron'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiminin oluşum sabitinin belirlenmesi

Şekil 4.1.5.1 de görüldüğü gibi tek başına Tiron'nın titrasyon eğrisinin (I nolu eğri) dönüm noktası $m = 1$ dedir. Bu durum Tironun bir protonunu verdiğini gösterir. Sc:Tiron sistemine ait titrasyon eğrisinde (IV nolu eğri) dönüm noktası $m = 2$ ve $m = 3$ de dönüm noktaları gözlenmiştir. İki protonlu bir zayıf asit olan Tiron Sc(III)'e bağlanarak protonlarını çözelti ortamına vermiştir. Bu nedenle dönüm noktası $m = 2$ de gözlenmiştir. Yüksek pH'larda Sc(III):Tiron bileşiminin hidrokso kompleksleri oluşmaktadır. Hidrokso kompleksinin oluşumu nedeniyle $m = 3$ de ikinci bir dönüm noktası daha gözlenmiştir.





(1:1) mol oranındaki Sc(III):NTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil 4.1.5.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.5.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin oluşum sabiti, β_{11} ve hidroliz ürünün K_h değeri (4.1.5.1-2) ve (4.1.5.1-3) eşitlikleri yardımı ile gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 370 pH değer ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{ScL}^5]^+$ koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti ve hidroliz ürünün K_h değeri (Çizelge 4.1.2.1.1)'de verilmiştir.

4.1.5.2 NTA ve Tiron'nın Sc(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Sc:NTA sistemine ait titrasyon eğrisinde (Şekil 4.1.5.1, IV nolu eğri) dönüm noktası $m = 3$ ve $m = 4$ de Sc:NTA:Tiron sisteminin dönüm noktası ise $m = 5$ 'te gözlenmiştir (Şekil 4.1.5.1). Sc:NTA sistemine ait titrasyon eğrisinde ki $m = 3$ dönüm noktasının nedeni NTA'nın üç proton vererek karboksilat uçarından bağlanmasıdır. Sc:NTA:Tiron sisteminin dönüm noktası $m = 5$ gözlenmesi ise Tiron'nında iki fenolat ucuyla NTA ile birlikte Sc(III) iyonuna bağlanmasıdır. Komplekslere ait titrasyon eğrileri Sc(III) iyonunun titrasyon eğrisiyle karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.5.1 (III)).

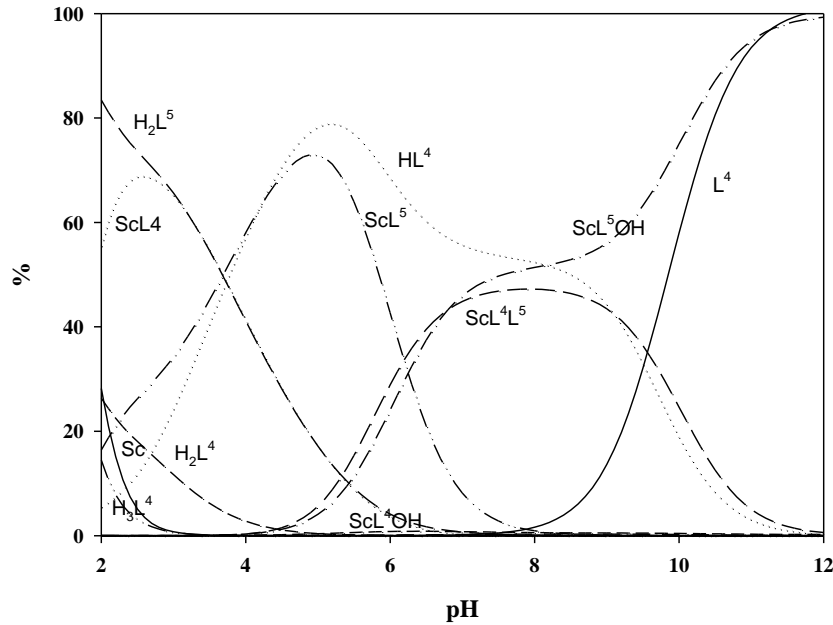


Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.5.1-1) eşitliğine ait $(\text{ScL}^4\text{L}^5)^{2-}$ 'nin oluşum sabiti, β_{111} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 400 tane pH değeri ile best

programı kullanılarak hesaplanmıştır. BEST bilgisayar programı ile yapılan hesaplamalarda $= 12,57 \pm 0,1$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1.4.2.1).

4.1.5.3 NTA ve Tiron'un Sc(III) iyonunu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrileri

Şekil 4.1.5.3.1 de Sc:NTA:Tiron sistemine ait dağılım eğrisi grafiği incelendiğinde $[\text{ScL}^4\text{L}^5]$ karışık ligant kompleksinin pH 4 den sonra oluşmaya başladığı ve pH 8,0 da yaklaşık % 50 civarında mevcut olduğu görülmektedir. $[\text{ScL}^4]$ kompleksi başlangıçta %60 civarında mevcuttur, pH 3,5 de maksimum derişimine ulaşmıştır, daha sonra derişimi azalmaya başlamış ve $[\text{ScL}^5]$ ve $[\text{ScL}^4\text{L}^5]$ kompleksleri oluşmaya başlamıştır. pH 4 den sonra $[\text{ScL}^4\text{L}^5]$ karışık ligant kompleksinin yanı sıra $[\text{ScL}^5\text{OH}]$ hidrokso komplekside oluşmaya başlamaktadır.

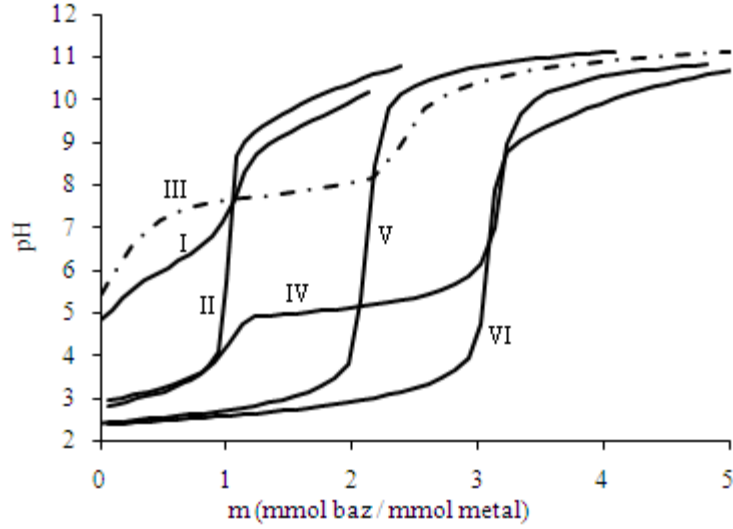


Şekil 4.1.5.3.1 Sc:NTA:Tiron sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.6 Y(III):EDTA:2,3-DHBA sistemi

Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-4}) M aralığında olan (1:1) mol oranında Y(III):2,3-DHBA, Y(III):EDTA ve (1:1:1) mol oranında Y(III):EDTA:2,3-DHBA

sistemlerinin $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.6.1).



Şekil 4.1.6.1 I; EDTA, II; 2,3-DHBA, III; Y(III), IV; (1:1) Y:2,3-DHBA, IV; (1:1) Y:EDTA, V; (1:1:1) Y:EDTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.6.1 2,3-DHBA'nın Y(III) ile iyonu oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Şekil 4.1.6.1 deki Y:2,3-DHBA'a ait eğriye (V nolu eğri) bakıldığında $m = 1$ ve $m = 3$ de olmak üzere iki dönüm noktası vermektedir. Denilebilir ki 2,3-DHBA kademeli olarak üç protonunu vererek Y(III) bağlanmıştır. $m = 0-1$ aralığında (4.1.6.1-1) denge tepkimesine göre koordinasyon iyonunun oluşumu ve $m = 1-3$ aralığında (4.1.6.1-2) denge tepkimesine göre YL^2 koordinasyon bileşiğinin oluşumu düşünülebilir.





(1:1) mol oranındaki Y(III):2,3-DHBA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.1.6.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimeleri (4.1.6.1-1) ve (4.1.6.1-3) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.6.1-2) eşitliğine ait $[YH_2L^2]$ 'nin (4.1.6.1-4) eşitliğine ait $[YL^2]$ 'nin oluşum sabiti, β_{112} ve β_{11} , gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 336 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[YH_2L^2]$ ve $[YL^2]$ koordinasyon bileşiklerinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabitleri (Çizelge 4.1.6.1.1)'de verilmiştir.

Çizelge 4.1.6.1.1 Y^{3+} nın, 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3) ve NTA (H_3L) ile Oluşturduğu Komplekslerinin $t = 25^\circ\text{C}$ 'de ve $I = 0,1$ M KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri

Ligant	Log K	Deney Sonuçları		Literatür Değeri	Kaynaklar
		NaCl	KCl		
2,3-DHBA (H_3L^2)	$\text{Log}\beta_{11}$ $\text{Log}\beta_{112}$	15,43±0,27 25,22±0,06	15,05±0,04 24,56±0,33	16,09±0,04 (0,1 M NaClO ₄)	R. Aydın ve Ark. 2004
EDTA (H_2L^1)	$\text{Log}\beta_{11}$	18,01±0,02	18,08±0,02	18,08 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989 Smith M. R. ve Ark. 1989
HEDTA (H_3L^3)	$\text{Log}\beta_{11}$ K_h	14,34±0,13 5,47±0,15	14,37±0,09 5,49±0,10	14,75 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989 Smith M. R. ve Ark. 1989 Smith M. R. ve Ark. 1989
NTA (H_3L^4)	$\text{Log}\beta_{11}$ K_h	11,94±0,07 4,25±0,08	11,60±0,03 3,67±0,05	11,42 (0,1 M)	Smith M. R. ve Ark. 1989
Tiron (H_2L^5)	$\text{Log}\beta_{11}$	13,39±0,19 6,50±0,21	-	14,16±0,02 (0,1 M NaClO ₄)	Aydın R. ve ark 2003

4.1.6.2 EDTA'nın Y(III) iyonu ile oluşturduğu bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Y:EDTA sistemine ait titrasyon eğrisi incelendiğinde $m = 2$ de dönüm noktası görülmektedir (Şekil 4.1.6.1 IV nolu eğri). Dönüm noktasının $m = 2$ de olması EDTA'nın Y(III)'e bağlanmasından dolayı iki protonunu çözeltiliye verdiğini dolayısıyla Y(III) ve EDTA arasında ML türü koordinasyon bileşiği oluştuğunu düşündürür.



(1:1) mol oranındaki Y(III):EDTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.1.6.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.6.2-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.6.2-2) eşitliğine ait $[YL^1]^-$ 'nin oluşum sabiti, β_{11} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 264 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[YL^1]^-$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti (Çizelge 4.1.6.1.1)'de verilmiştir.

4.1.6.3 EDTA ve 2,3-DHBA'nın Y(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

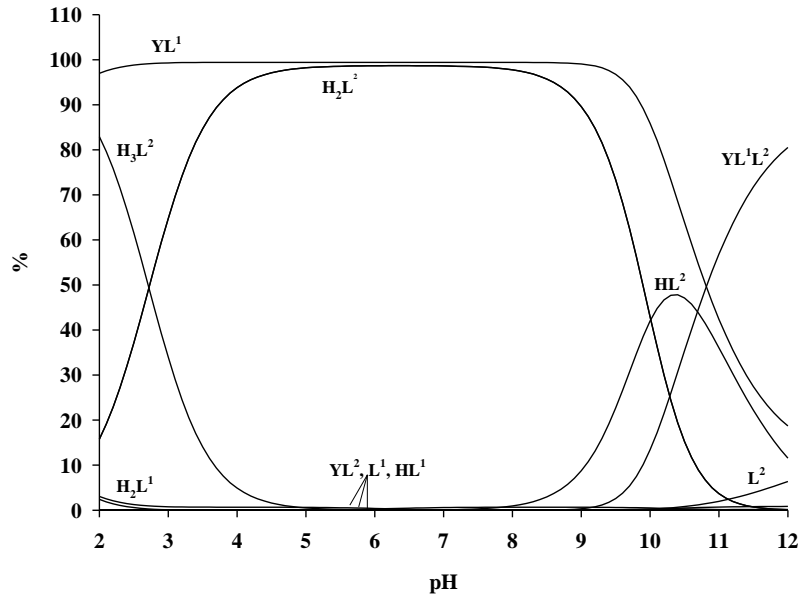
Y:EDTA sisteminde ait titrasyon eğrisinde $m = 2$ (IV nolu eğri) de dönüm noktası gözlenirken, Y:EDTA:2,3-DHBA sisteminin dönüm noktası $m = 3$ de gözlenmiştir. Şekil 4.1.6.1 deki Y:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait titrasyon eğrisi (VI nolu eğri) yalnız 2,3-DHBA'nın titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında pH düşmesi gözlenmektedir. Dönüm noktasındaki bir birimlik artış 2,3-DHBA'nın asidik protonu olan karboksilat protonun titre edildiğini söylenebilir. Şekil 4.1.6.1 III nolu eğri ile Y(III)' e ait titrasyon eğrisi verilmiştir. $m = 0,5-2,5$ arasında okunan pH değerlerinde sürekli sapma gözlenmiştir. Geniş tampon bölge $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden kaynaklanmaktadır. Y(III) iyonunun potansiyometrik titrasyon eğrisinden, $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun $pH = 7$ dan sonra hidroliz olduğunu söyleyebiliriz. Komplekslere ait titrasyon eğrileri Y(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.6.1 III nolu eğri).



Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiminin, (4.1.6.3-1) eşitliğine ait $[YL^1L^2]^{4-}$ nm, oluşum sabiti, β_{111} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 369 pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[YL^1L^2]^{4-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.8.2.1).

4.1.6.4 EDTA ve 2,3-DHBA'nın Y(III) iyonunun ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiminin dağılım eğrileri

Şekil 4.1.6.4.1 de Y:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisleri incelendiğinde karışık ligant kompleksinin pH 9,5 dan sonra oluşmaya başlamaktadır. pH=11,0 de ortamda ~%50 oranında $[YL^1]$ ikili kompleksinin ve $(HL^2)^{2-}$ ligantının hala mevcut olduğu görülmektedir.

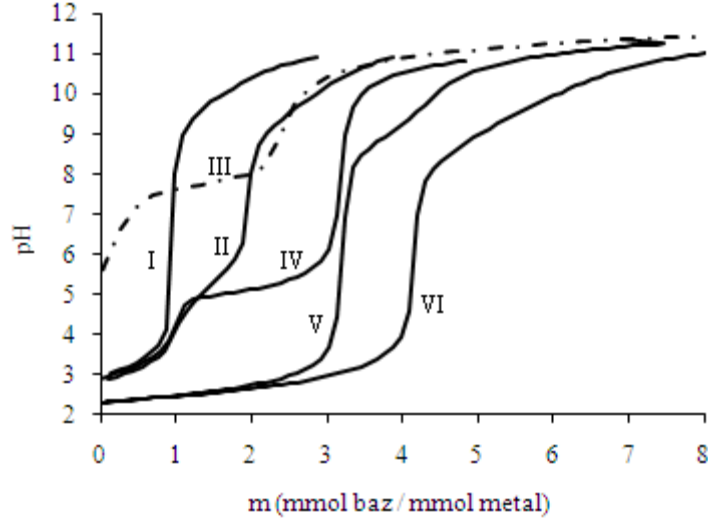


Şekil 4.1.6.4.1 Y:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.7 Y(III):HEDTA:2,3-DHBA sistemi

Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-4}) M aralığında olan (1:1) mol oranında Y(III):2,3-DHBA, Y(III):HEDTA ve (1:1:1) mol oranında Y(III):HEDTA:2,3-DHBA

sistemlerinin $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.7.1).



Şekil 4.1.7.1 I; 2,3-DHBA, II; HEDTA, III; (III), IV; (1:1) Y: 2,3-DHBA, V; (1:1) Y: HEDTA, VI; (1:1:1) Y:HEDTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.7.1 HEDTA'nın Y(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Y:HEDTA sistemine ait titrasyon eğrisinde $m = 3$ de keskin bir dönüm noktası ve $m = 4$ ise zayıf bir dönüm noktası gözlenmektedir (Şekil 4.1.7.1 (V)). Üç protonlu bir zayıf asit olan HEDTA, Y(III)'e bağlanarak protonlarını çözelti ortamına vermiştir. Bu nedenle dönüm noktası $m = 3$ de gözlenmiştir. $m = 4$ deki dönüm noktasının nedeni ise oluşan Y:HEDTA hidrokso kompleksinin oluşumundan kaynaklandığı düşünülebilir.



(1:1) mol oranındaki Y(III):HEDTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil 4.1.7.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.7.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin oluşum sabiti, β_{11} ve hidroliz ürünün K_h değeri (4.1.7.1-2) ve (4.1.7.1-3) eşitlikleri yardımı ile gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 276 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[YL^3]$ koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti ve hidroliz ürünün K_h değeri (Çizelge 4.1.6.1.1)'de verilmiştir.

4.1.7.2 HEDTA ve 2,3-DHBA'nın Y(III) iyonunun ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Y:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait titrasyon eğrisinde (Şekil 4.1.7.1 VI nolu eğri) ise dönüm noktaları $m = 4$ e kaymıştır. Dönüm noktasındaki bu kayma ve pH da ki düşme Y:HEDTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin oluştuğunun göstergesidir. Komplekslere ait titrasyon eğrileri Y(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.7.1 III nolu eğri). pH 10dan sonra (4.1.7.2-2) tepkimesi sonucu karışık ligand kompleksinin hidrolizi gerçekleşmektedir.



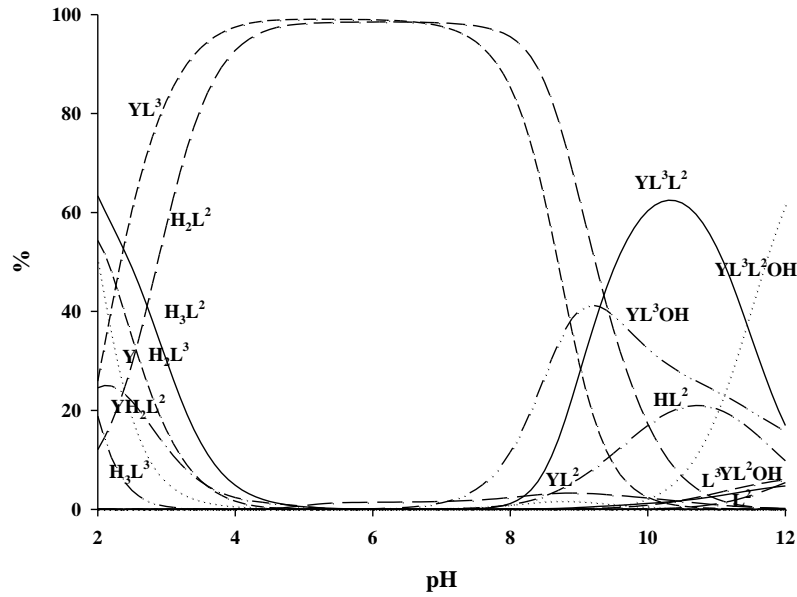
(4.1.7.2-1) eşitliğine ait $[YL^3L^2]^{3-}$, oluşum sabiti, β_{111} , ve (4.1.7.2-2) eşitliğine ait $[YL^3L^2OH]^{4-}$ ait K_h sabiti gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 474 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1.8.2.1). $[YL^3L^2]^{3-}$ koordinasyon

iyonunun bu çalışmada değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.8.2.1).

değeri iki farklı iyonik ortam için

4.1.7.3 HEDTA ve 2,3-DHBA'nin Y(III) iyonunun ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrileri

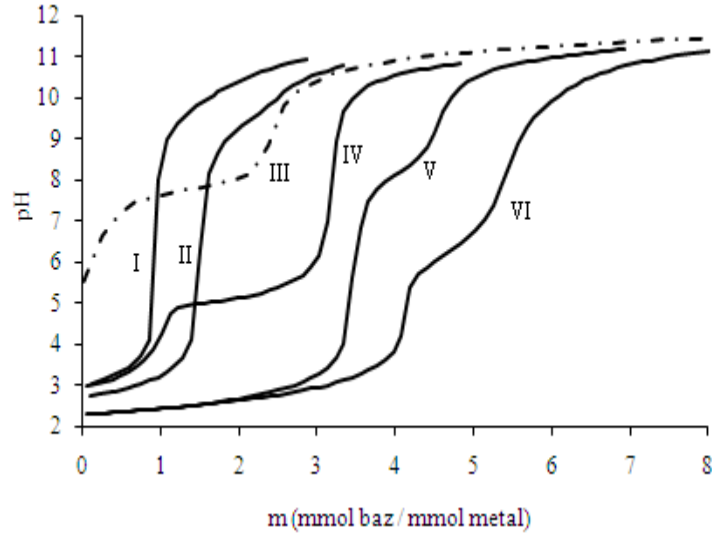
Şekil 4.1.7.3.1 de Y:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi grafiği verilmiştir. Başlangıç % 30 oranında YL^3 türü kompleks mevcuttur. pH 8,0 den sonra YL^3L^2 karışık ligant kompleksi oluşmaya başlamaktadır. pH 10,0 civarında maksimum YL^3L^2 karışık ligant kompleksi oluşmuştur. pH 10 dan sonra $[YL^3L^2]$ kompleksinin hidrokso kompleksi oluşmaya başlamaktadır.



Şekil 4.1.7.3.1 Y:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.8 Y(III):NTA:2,3-DHBA Sistemi

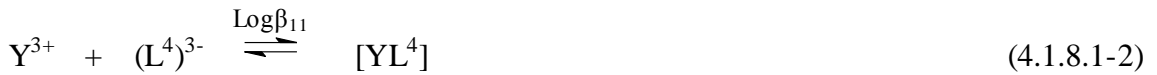
Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-4}) M aralığında olan (1:1) mol oranında Y(III):2,3-DHBA, Y(III):NTA ve (1:1:1) mol oranında Y(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin $t = 25$ °C' de ve $I = 0,1$ M KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.8.1).



Şekil 4.1.8.1 I; 2,3-DHBA, II; NTA, III; Y(III), IV; (1:1) Y:2,3-DHBA, IV;(1:1) Y:NTA, V; (1:1:1) Y:NTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.8.1 NTA'nın Y(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Y:NTA sistemine ait titrasyon eğrisinde Y:NTA da olduğu gibi $m = 3$ keskin ve $m = 4$ zayıf olmak üzere iki dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.1.8.1, V nolu eğri). Üç protonlu bir zayıf asit olan NTA Y(III)'e bağlanarak protonlarını çözeltili ortamına vermiştir. Bu nedenle dönüm noktası $m = 3$ de gözlenmiştir. Yüksek pH'larda NTA'nın Y(III) kompleksi Y:NTA kompleksinde olduğu gibi hidroliz olmaktadır (4.1.8.1-3). Bu nedenle hidrolizden kaynaklanan $m = 4$ de ikinci bir dönüm noktası daha gözlenmiştir.



(1:1) mol oranındaki Y(III):NTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil 4.1.8.1 (V)) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek

olası denge tepkimesi (4.1.8.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin oluşum sabiti, β_{11} ve hidroliz ürünün K_h değeri (4.1.8.1-2) ve (4.1.8.1-3) eşitlikleri yardımı ile gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 225 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[YL^4]$ koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti ve hidroliz ürünün K_h değeri (Çizelge 4.1.6.1.1)'de verilmiştir.

4.1.8.2 NTA ve 2,3-DHBA'nın Y(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Y:NTA:2,3-DHBA sisteminin dönüm noktası $m = 5$ de olması 2,3-DHBA'nın iki proton vererek oksijen uçlarından Y:NTA koordinasyon bileşiğine bağlanarak karışık ligant kompleksi oluşturduğu düşünülebilir. Şekil 4.1.8.1 deki Y:NTA ve Y:2,3-DHBA ikili sistemlerine ait titrasyon eğrileri (IV ve V nolu eğriler) ile Y:NTA:2,3-DHBA sistemine ait titrasyon eğrisi (Şekil 4.1.8.1 (VI)) incelendiğinde pH da belirgin bir düşme görülmektedir. pH daki bu düşme yine karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Komplekslere ait titrasyon eğrileri Y(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.8.1 (III nolu eğri)).



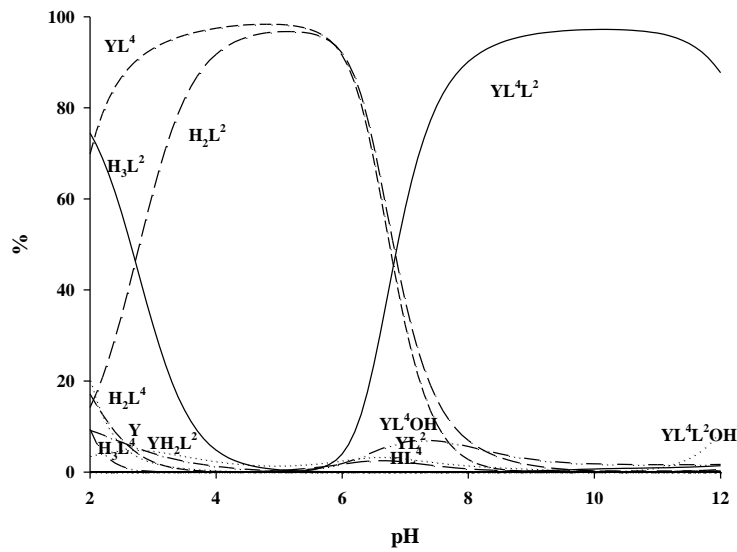
(4.1.8.2-1) eşitliğine ait $(YL^4L^2)^{3-}$, oluşum sabiti, β_{111} , ve (4.1.8.2-2) eşitliğine ait $(YL^4L^2OH)^{4-}$ ait K_h sabiti gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 420 pH değer ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1.8.2.1). $[YL^4L^2]^{3-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.8.2.1).

Çizelge 4.1.8.2.1 Y^{3+} nin, 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3) ve NTA (H_3L^4) ile oluşturduğu Karışık Ligand Komplekslerinin $t = 25^\circ C$ 'de ve $I = 0,1 M$ KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri

$Y^{3+} + L + L^2 \rightleftharpoons YLL^2$	Deney Sonuçları		$YL + L^2 \rightleftharpoons YLL^2$	Deney Sonuçları	
	NaCl	KCl		NaCl	KCl
	$22,72 \pm 0,03$	$23,32 \pm 0,33$		$4,95 \pm 0,03$	$5,24 \pm 0,09$
	$21,34 \pm 0,03$	$21,78 \pm 0,03$		$7,00 \pm 0,03$	$6,68 \pm 0,03$
	$9,74 \pm 0,21$	$9,11 \pm 0,02$			
	$23,33 \pm 0,31$	$22,18 \pm 0,13$		$11,39 \pm 0,06$	$10,58 \pm 0,06$
	$6,65 \pm 0,54$	$6,42 \pm 0,27$			
	$23,93 \pm 0,05$	-		$11,99 \pm 0,05$	
	$11,41 \pm 0,45$				

4.1.8.3 NTA ve 2,3-DHBA'nın Y(III) İyonunun İle Oluşturduğu Karışık Ligand Koordinasyon Bileşiğinin Dağılım Eğrileri

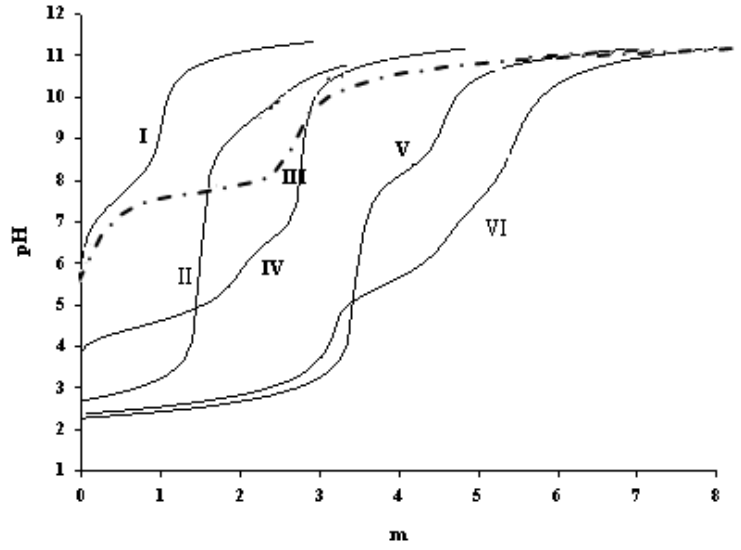
Şekil 4.1.10.3.1 de Y:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi verilmiştir. Başlangıç %60 oranında $[YL^4]$ türü kompleks mevcuttur. pH 6,0 ya kadar % 90 üzerinde baskın tür $[YL^4]$ kompleksidir. pH 6,5 den sonra $[YL^4L^2]^{3-}$ karışık ligand kompleksi oluşmaya başlamaktadır. pH 8,0 civarında maksimum $[YL^4L^2]^{3-}$ karışık ligand kompleksi oluşmuştur. pH 11 den sonra $[YL^4L^2OH]^{4-}$ hidrokso kompleksi oluşmaya başlamıştır.



Şekil 4.1.8.3.1 Y:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.9 Y(III):NTA:Tiron sistemi

Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-4}) M aralığında olan (1:1) mol oranında Y(III):Tiron, Y (III):NTA ve (1:1:1) mol oranında Y(III):NTA:Tiron sistemlerinin $t = 25$ °C' de ve $I = 0,1$ M KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.9.1).



Şekil 4.1.9.1 I; Tiron, II; NTA, III. Y(III), IV; (1:1): Y:Tiron, V; (1:1) Y:NTA, VI; (1:1:1) Y:NTA:Tiron sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.9.1 Tiron'nun Y(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

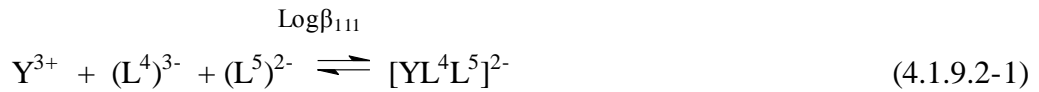
Y:Tiron'a sistemine ait titrasyon eğrisinde $m = 2$ dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.1.9.1, IV nolu eğri). İki protonlu bir zayıf asit olan Tiron Y(III)'e bağlanarak protonlarını çözelti ortamına vermiştir. Bu nedenle dönüm noktası $m = 2$ de gözlenmiştir.



(1:1) mol oranındaki Y(III):Tiron içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil 4.1.9.1 (V)) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.9.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.9.1-2) eşitliğine ait $[YL^2]^+$ 'nin oluşum sabiti, β_{11} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 306 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[YL^2]^+$ koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti (Çizelge 4.1.6.1.1)'de verilmiştir.

4.1.9.2 NTA ve Tiron'un Y(III) İyonunun ile Oluşturduğu Karışık Ligant Koordinasyon Bileşiğinin Oluşum Sabitinin Belirlenmesi

Y:NTA:Tiron sisteminin dönüm noktasının $m = 3$ ve $m = 5$ (VI nolu eğrisi) gözlenen dönüm noktaları göstermektedir ki $m = 3$ 'de NTA üç ucuyla Y(III)'a bağlanırken $m = 5$ 'de (Tiron, Y:EDTA:Tiron ve Y:HEDTA:Tiron sistemlerinde olduğu gibi) Y(III):NTA'ya fenolat uçlarından bağlandığı düşünülebilir. Şekil 4.1.9.1 deki Y:NTA ve Y:Tiron ikili sistemlerine ait titrasyon eğrileri (IV ve V nolu eğriler) ile Y:NTA:Tiron sistemine ait titrasyon eğrisi (Şekil 4.1.9.1, VI nolu eğri) incelendiğinde pH da düşme görülmektedir. pH daki bu düşme yine karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Komplekslere ait titrasyon eğrileri Y(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.9.1 III nolu eğri).

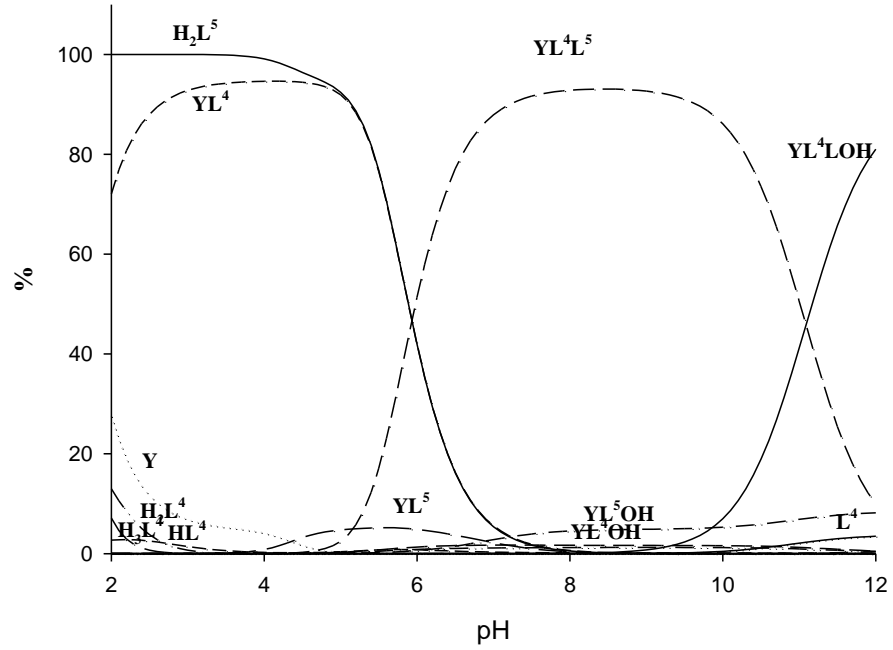


Titrasyon eğrisinde $m = 5,5$ da bir dönüm noktası daha görülmektedir. $m = 5,5$ daki dönüm noktası oluşan $[YL^4L^5]^{2-}$ kompleksinin hidrolizinden kaynaklanmaktadır (4.1.9.2-2). Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin oluşum sabiti, β_{11} ve hidroliz ürünün K_h değeri (4.1.9.2-1) ve (4.1.9.2-2) eşitlikleri yardımı ile gerekli

düzeltilmelerden sonra ölçülen 360 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[YL^4L^5]^{2-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti ve hidroliz ürünün K_h değeri (Çizelge 4.1.8.2.1)'de verilmiştir.

4.1.9.3 NTA ve Tiron'ın Y(III) İyonu İle Oluşturduğu Karışık Ligant Koordinasyon Bileşiğinin Dağılım Eğrileri

Y:NTA:Tiron sistemine ait dağılım eğrisi grafiği (Şekil 4.1.9.3.1) incelendiğinde $(YL^4L^5)^{2-}$ karışık ligant kompleksinin pH 5,5 den sonra oluşmaya başladığı ve pH 8,0 de yaklaşık % 90 civarında mevcut olduğu görülmektedir. YL^4 kompleksi başlangıçta % 60 civarında mevcuttur, pH 3,0 de maksimum derişimine ulaşmıştır, pH 6,0 dan sonra derişimi azalmaya başlamış ve $[YL^4L^5]^{2-}$ kompleksleri oluşmaya başlamıştır.

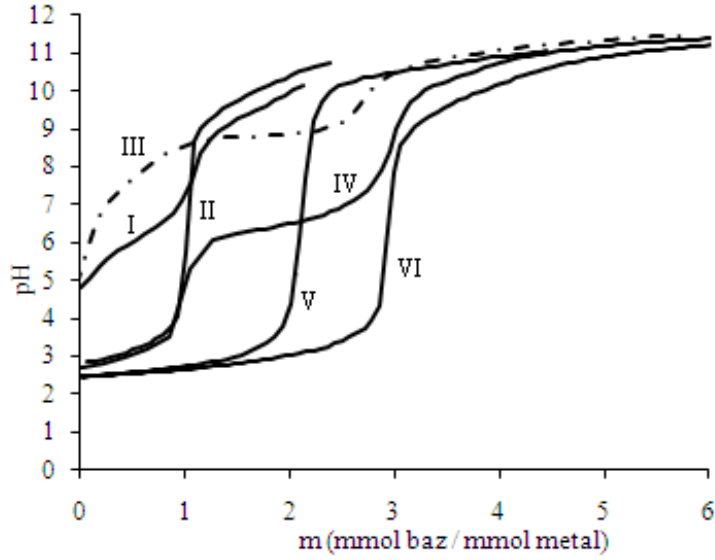


Şekil 4.1.9.3.1 Y:NTA:Tiron sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.10 La(III):EDTA:2,3-DHBA sistemi

Metal ve ligand derişimleri $(1,2 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-4})$ M aralığında olan (1:1) mol oranında La(III):2,3-DHBA, La(III):EDTA ve (1:1:1) mol oranında La(III):EDTA:2,3-DHBA

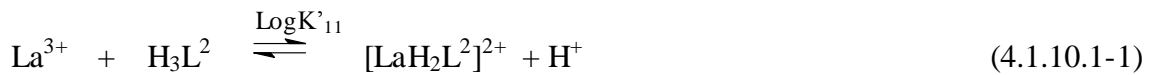
sistemlerinin $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.10.1).

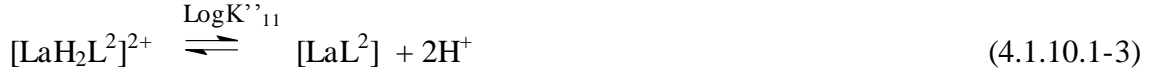


Şekil 4.1.10.1 I; EDTA, II; 2,3-DHBA, III; La(III), IV; (1:1) La:2,3-DHBA, V; (1:1) La:EDTA, VI; (1:1:1) La:EDTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.10.1 2,3-DHBA'nın La(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

Şekil 4.1.10.1 de La:2,3-DHBA sistemine ait eğrilere (IV nolu eğri) bakıldığında $m=1$ ve $m = 3$ de olmak üzere iki dönüm noktası vermektedir. 2,3-DHBA kademeli olarak üç protonunu vererek La(III) bağlanmıştır. $m = 0-1$ aralığında (4.1.10.1-1) denge tepkimesine göre $[\text{LaH}_2\text{L}^{2+}]^{2+}$ koordinasyon iyonunun oluşumu ve $m = 1-3$ aralığında (4.1.10.1-2) denge tepkimesine göre $[\text{LaL}^2]$ koordinasyon bileşiğinin oluşumu düşünülebilir.





(1:1) mol oranındaki La(III):2,3-DHBA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.1.10.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi tepkimeleri (4.1.10.1-1) ve (4.1.10.1-3) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluşturduğu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.10.1-2) eşitliğine ait $[\text{LaH}_2\text{L}^2]$ 'nin (4.1.10.1-4) eşitliğine ait $[\text{LaL}^2]$ 'nin oluşum sabiti, β_{112} ve β_{11} , gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 219 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[\text{LaH}_2\text{L}^2]$ ve $[\text{LaL}^2]$ koordinasyon bileşiklerinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabitleri (Çizelge 4.1.10.1.1)'de verilmiştir.

Çizelge 4.1.10.1.1 La^{3+} nin, 2,3DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3) ve NTA (H_3L^4) ile Oluşturduğu Komplekslerinin $t = 25^\circ\text{C}$ 'de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri

Ligant	LogK	Deney Sonuçları		Literatür Değeri	Kaynaklar
		NaCl	KCl		
2,3-DHBA (H_3A)	$\text{Log}\beta_{11}$	12,0±0,18	12,25±0,1	10,54±0,07 (0,1 M KCl)	Sahoo S. Ve ark. 2008
	$\text{Log}\beta_{11}$	24,65 ±0,80	24,67 ±0,30		
EDTA (H_2L)	$\text{Log}\beta_{11}$	14,60±0,28	15,35±0,03	14,48	Smith M. R. ve Ark. 1989
				15,46 (0,1 M)	
HEDTA (H_3L)	$\text{Log}\beta_{11}$	13,53±0,01	13,47±0,01	13,48	Smith M. R. ve Ark. 1989
				(0,1 M)	
NTA (H_3L)	$\text{Log}\beta_{11}$	10,55±0,02	10,38±0,02	10,47	Smith M. R. ve Ark. 1989
				(0,1 M)	

4.1.10.2 EDTA'nın La(III) İyonu ile Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiğinin Oluşum Sabitinin Belirlenmesi

(1:1) mol oranındaki La:EDTA sistemine ait titrasyon eğrisi incelendiğinde $m = 2$ de dönüm noktası görülmektedir (Şekil 4.1.10.1 (V)). Dönüm noktasının $m = 2$ de olması EDTA'nın La(III)'e bağlanmasından dolayı iki protonunu çözeltiliye verdiğini

dolayısıyla La(III) ve EDTA arasında $(LaL^1)^-$ türü koordinasyon bileşiği oluştuğunu düşündürür.



(1:1) mol oranındaki La(III):EDTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil 4.1.10.1, IV nolu eğri) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.10.2-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.10.2-2) eşitliğine ait $(LaL^1)^-$ 'nin oluşum sabiti, β_{11} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 279 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $(LaL^1)^-$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti (Çizelge 4.1.10.1.1)'de verilmiştir.

4.1.10.3 EDTA ve 2,3-DHBA'nın La(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

La:EDTA sisteminde ait titrasyon eğrisinde (Şekil 4.1.10.1 (V)) $m = 2$ de dönüm noktası gözlenirken, La:EDTA:2,3-DHBA sisteminin (Şekil 4.1.10.1 VI nolu eğri) dönüm noktası $m = 3$ de gözlenmiştir. La:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait titrasyon eğrisi (Şekil 4.1.10.1, V nolu eğri) yalnız 2,3-DHBA'nın titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında pH düşmesi gözlenmektedir. Dönüm noktasındaki bu kayma ve pH da ki düşme La:EDTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin oluştuğunun göstergesidir. Şekil 4.1.10.1 III nolu eğri ile La(III)' e ait titrasyon eğrisinde görüldüğü gibi $m = 0,0-3,0$ arasında okunan pH değerlerinde sürekli sapma gözlenmiştir. Titrasyon eğrisindeki geniş tampon bölge $[La(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden kaynaklanmaktadır. La(III) iyonunun potansiyometrik titrasyon eğrisi incelendiğinde denilebilirki, $[La(H_2O)_n]^{3+}$ iyonu $pH = 5,5-9,0$ arasında hidroliz olmaktadır. Komplekslere ait titrasyon eğrileri La(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton

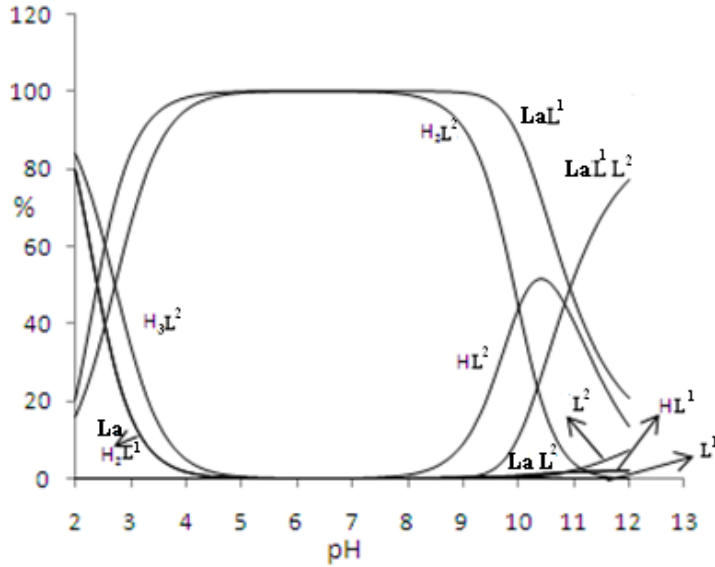
$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.10.1 (III)).



Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.10.3-1) eşitliğine ait $(\text{LaL}^1\text{L}^2)^{4-}$ 'nin oluşum sabiti, β_{111} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 402 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $(\text{LaL}^1\text{L}^2)^{4-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.10.2.1).

4.1.10.4 EDTA ve 2,3-DHBA'nın La(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrileri

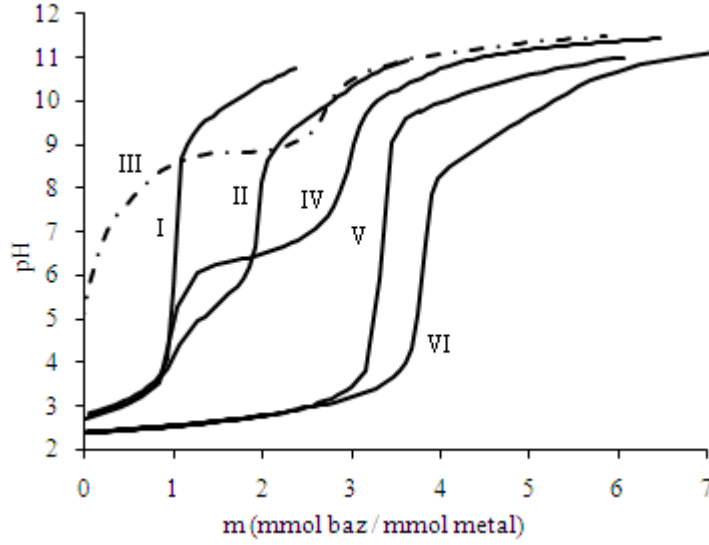
Şekil 4.1.10.4.1 de La:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi grafiği incelendiğinde LaL^1L^2 karışık ligant kompleksinin pH~10 civarında oluşmaya başladığı görülmektedir. pH = 11 de ortamda ~%50 oranında LaL^1 ikili kompleksinin hala mevcut olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1.10.4.1 La:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.11 La(III):HEDTA:2,3-DHBA sistemi

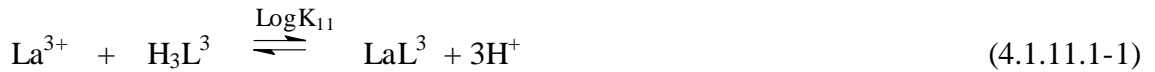
Metal ve ligand derişimleri ($1,2 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-4}) M aralığında olan (1:1) mol oranında La(III):2,3-DHBA, Sc(III):HEDTA ve (1:1:1) mol oranında La(III):HEDTA:2,3-DHBA sistemlerinin $t = 25$ °C' de ve $I = 0,1$ M KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.11.1).



Şekil 4.1.11.1 I; 2,3-DHBA, II; HEDTA, III; La, IV; (1:1) La:2,3-DHBA, V; (1:1) La:HEDTA, VI; (1:1:1) La:HEDTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.11.1 HEDTA'nın La(III) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

La:HEDTA sistemine ait titrasyon eğrisinde $m = 3$ de keskin bir dönüm noktası gözlenmektedir (Şekil 4.1.11.1 (V)). Üç protonlu bir zayıf asit olan HEDTA, La(III)'e bağlanarak protonlarını çözelti ortamına vermiştir.



(1:1) mol oranındaki La(III):HEDTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.1.11.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.11.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, (4.1.11.1-2) eşitliğine ait LaL^3 'ün oluşum sabiti, β_{111} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 375 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. LaL^3 koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti (Çizelge 4.1.10.1.1)'de verilmiştir.

4.1.11.2 HEDTA ve 2,3-DHBA'nın La(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin oluşum sabitinin belirlenmesi

La:HEDTA sistemine ait potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası $m = 3$ iken La:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait titrasyon eğrisinde ise dönüm noktaları $m = 4$ e kaymıştır. Dönüm noktasındaki bu kayma ve pH da ki düşme La:HEDTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin oluştuğunun göstergesidir. Komplekslere ait titrasyon eğrileri La(III) iyonunun titrasyon eğrisiyle karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.11.1 (III)).

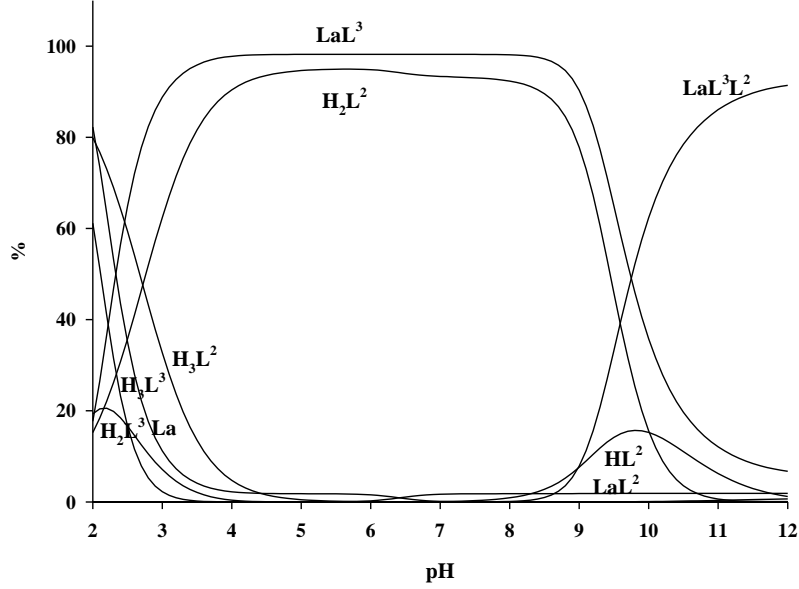


(4.1.11.2-1) eşitliğine ait $(LaL^3L^2)^{3-}$ 'nin **oluşum sabiti**, β_{111} gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 357 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $(LaL^3L^2)^{3-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.10.2).

4.1.11.3 HEDTA ve 2,3-DHBA'nın La(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğri ri

Şekil 4.1.11.3.1 de La:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi grafiği incelendiğinde $(LaL^3L^2)^{3-}$ karışık ligant kompleksinin pH 8.5 civarında oluşmaya

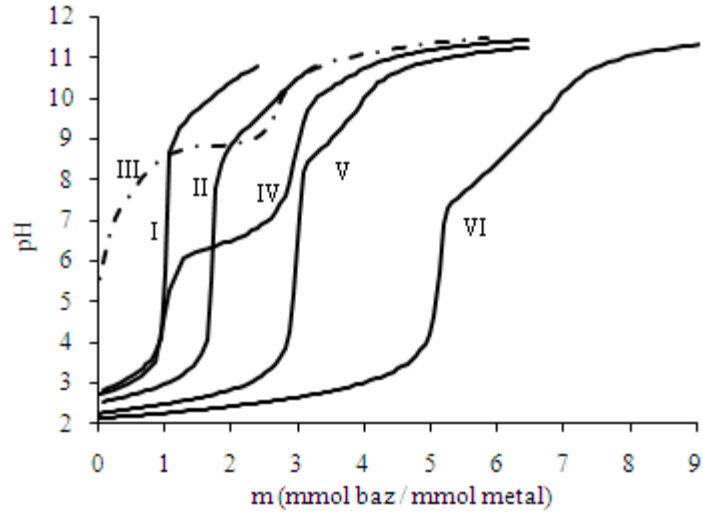
başladığı görülmektedir. pH=11 de ortamda ~%90 oranında $(LaL^3L^2)^{3-}$ karışık ligant kompleksinin mevcut olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1.11.3.1 La:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.1.12 La(III):NTA:2,3-DHBA sistemi

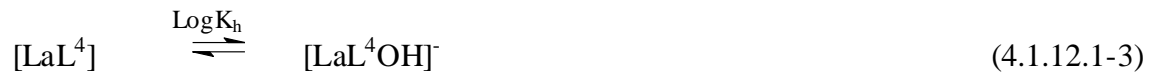
Metal ve ligand derişimleri $(1,2 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-4})$ M aralığında olan (1:1) mol oranında La(III):2,3-DHBA, Sc(III):NTA ve (1:1:1) mol oranında La(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin $t = 25$ °C' de ve $I = 0,1$ M KCl ve NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.1.12.1).



Şekil 4.1.12.1 I; 2,3-DHBA, II; NTA, III; La, IV; (1:1) La:2,3-DHBA, V; (1:1) La:NTA, VI; (1:1:1) La:NTA:2,3-DHBA sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri

4.1.12.1 NTA'nın La(III) İyonu İle Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiğinin Oluşum Sabitinin Belirlenmesi

La:NTA sistemine ait titrasyon eğrisinde $m = 3$ keskin ve $m = 4$ zayıf olmak üzere iki dönüm noktaları gözlenmiştir (Şekil 4.1.12.1 (V)). Üç protonlu bir zayıf asit olan NTA La(III)'e bağlanarak protonlarını çözeltili ortamına vermiştir. Bu nedenle dönüm noktası $m = 3$ de gözlenmiştir. Yüksek pH'larda NTA'nın La(III) kompleksi hidroliz olmaktadır. Bu nedenle hidrolizden kaynaklanan $m = 4$ de ikinci bir dönüm noktası daha gözlenmiştir.



(1:1) mol oranındaki La(III):NTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyon eğrisinden (Şekil.4.12.1.1) dönüm noktasına karşılık gelen m değeri belirlenerek olası denge tepkimesi (4.1.12.1-1) gerçekleştiği varsayılmıştır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin oluşum sabiti, β_{111} ve hidroliz ürünün K_h değeri (4.1.12.1-2) ve (4.1.12.1-3) eşitlikleri yardımı ile gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 3455 tane pH değeri ile best programı kullanılarak hesaplanmıştır. $[LaL^4]$ koordinasyon bileşiğinin bu çalışmada belirlenen oluşum sabiti ve hidroliz ürünün K_h değeri (Çizelge 4.1.12.1.1)'de verilmiştir.

4.1.12.2 NTA ve 2,3-DHBA'nın (LaIII) İyonu İle Oluşturduğu Karışık Ligant Koordinasyon Bileşiğinin Oluşum Sabitinin Belirlenmesi

La:NTA:2,3-DHBA sisteminin dönüm noktası $m = 5$ de olması 2,3-DHBA'nın bir proton vererek La:NTA koordinasyon bileşiğine bağlandığı düşünülebilir Şekil 4.1.12.1 deki La:NTA (V nolu eğri) ve La:2,3-DHBA (IV nolu eğri) ikili sistemlerine ait titrasyon eğrileri ile La:NTA:2,3-DHBA sistemine ait (VI nolu eğri) titrasyon eğrisi incelendiğinde pH da belirgin bir düşme görülmektedir. pH daki bu düşme yine karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Komplekslere ait titrasyon eğrileri La(III) iyonunun titrasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, titre edilen proton $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ iyonunun hidrolizinden değil kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.12.1 (III)).



Şekil 4.1.12.1 (IV) nolu egride $m = 6$ bir dönüm noktası daha görülmektedir. bu dönüm noktasına karışık ligand kompleksinin hidroliz olduğunun ispatıdır. Oluştugu varsayılan koordinasyon bileşiğinin, $[LaL^4L^2]^{3-}$ ve hidrokso kompleksinin, $[LaL^4L^2OH]^{4-}$, (4.1.12.2-1) ve (4.1.12.2-2) eşitliklerine ait, oluşum sabiti, β_{111} ve K_h sabiti gerekli düzeltmelerden sonra ölçülen 369 tane pH değeri ile best programı kullanılarak

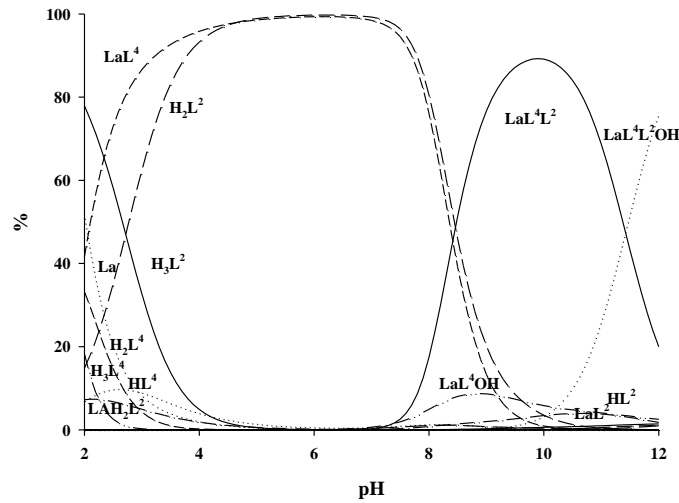
hesaplanmıştır. $[\text{LaL}^4\text{L}^2]^{3-}$ koordinasyon iyonunun bu çalışmada değeri iki farklı iyonik ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.1.12.2.1).

Çizelge 4.1.12.2.1 La^{3+} nin, 2,3-DHBA (H_3L^2), EDTA (H_2L^1), HEDTA (H_3L^3) ve NTA (H_3L^4) İle Oluşturduğu Karışık Ligant Komplekslerinin $t = 25^\circ\text{C}$ 'de ve $I = 0,1 \text{ M}$ KCl ve NaCl İyonik Ortamlardaki Oluşum Sabitleri

$\text{La}^{3+} + \text{L} + \text{L}^2 \rightleftharpoons \text{LaLL}^2$	Deneysel Sonuçlar		$\text{LaL} + \text{L}^2 \rightleftharpoons \text{LaLL}^2$	Deneysel Sonuçlar	
	NaCl	KCl		NaCl	KCl
	$19,82 \pm 0,48$	$19,45 \pm 0,27$		$5,22 \pm 0,14$	$4,10 \pm 0,06$
	$19,43 \pm 0,42$	$18,77 \pm 0,52$		$5,90 \pm 0,85$	$5,30 \pm 0,18$
	$19,13 \pm 0,04$ $7,50 \pm 0,26$	$18,89 \pm 0,25$		$8,58 \pm 0,05$	$8,51 \pm 0,05$

4.1.12.3 NTA ve 2,3-DHBA'nın La(III) iyonu ile oluşturduğu karışık ligant koordinasyon bileşiğinin dağılım eğrileri

Şekil 4.1.12.3.1 de La:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi grafiği incelendiğinde karışık ligant kompleksinin $\text{pH} = 7,0$ civarında oluşmaya başladığı ve $\text{pH} = 10$ da % 90 oranında çözelti ortamında mevcut olduğu görülmektedir. $\text{pH} 10$ dan sonra karışık ligant kompleksinin hidroliz olarak $[\text{LaL}^4\text{L}^2\text{OH}]^{4-}$ hidrokso kompleksinin oluşmaya başladığı gözlenmiştir.

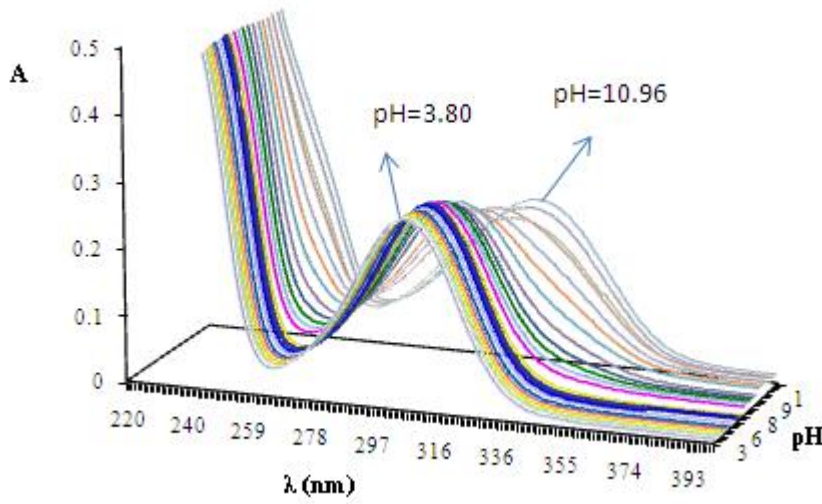


Şekil 4.1.12.3.1 La:NTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrileri

4.2 Spektroskopik Sonuçlar

Spektroskopik çalışma GBS Cintra 303 model UV-Visible spektrofotometre ile gerçekleştirildi. $1,0 \times 10^{-4}$ M H_3L^2 , $1,0 \times 10^{-4}$ M (1:1) M(III): L^2 ve $1,0 \times 10^{-4}$ M (1:1:1) M(III): $L:L^2$ çözeltilerinin ayrı ayrı 190-400 nm dalgaboyu aralığında spektrumları alındı. Çözeltilerin önce baz ilave edilmeden önce sonra NaOH ilavesi ile pH 3,5-10,5 arasında pH yükseltilerek spektrumları alındı.

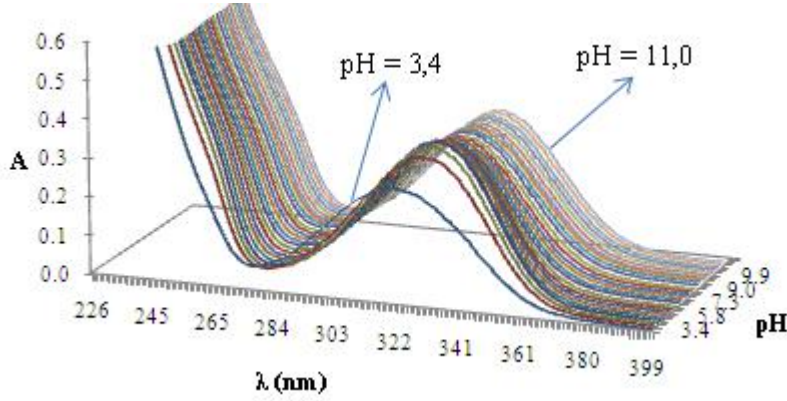
4.2.1 2,3-DHBA'nın spektroskopik çalışması



Şekil 4.2.1.1 2,3-DHBA'nın Spektrumu

Şekil 4.2.1.1 deki spektrumlara bakıldığında, ortamın pH'ına bağlı olarak 2,3-DHBA'nın asidik protonları ayrışarak sulu ortama geçtikçe spektrumda maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boylarının daha büyük dalga boyuna kaydığı gözlenmektedir.

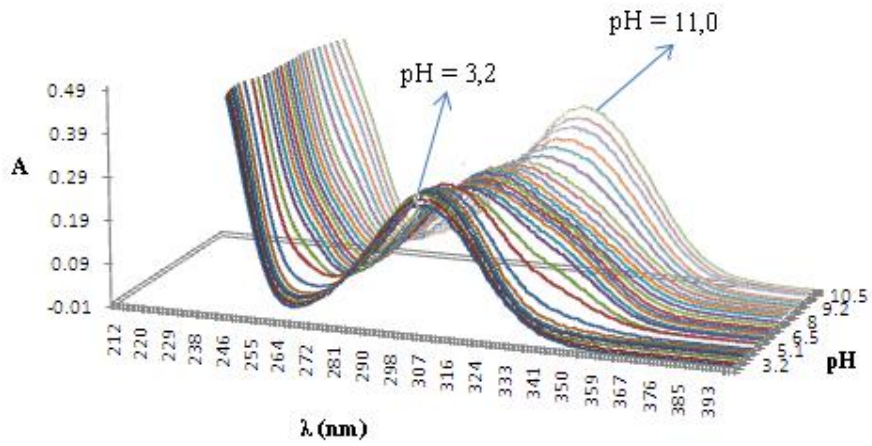
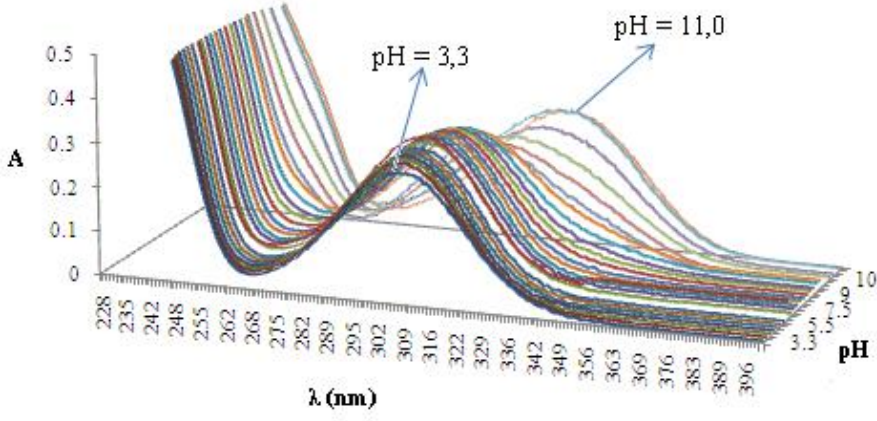
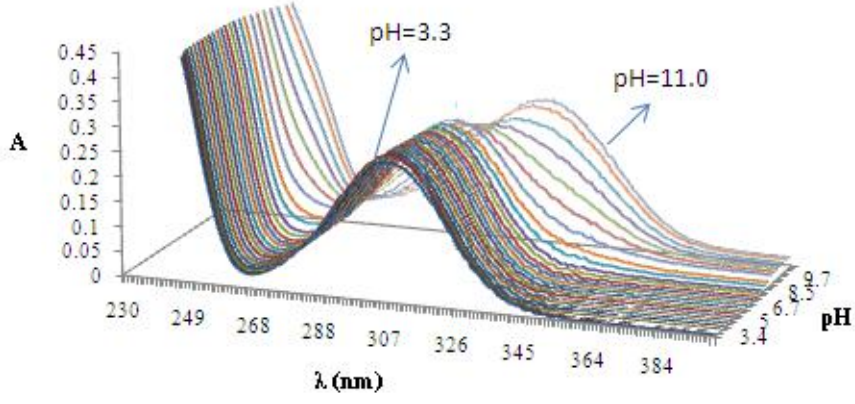
4.2.2 Sc(III):2,3-DHBA sisteminin spektroskopik çalışması



Şekil 4.2.2.1 Sc(III):2,3-DHBA Sisteminin Spektrumu

Şekil 4.1.2.1 V nolu titrasyon eğrisiden de görüldüğü gibi Sc(III) ile 2,3-DHBA arasındaki koordinasyon bileşiği pH 4,0 civarında oluşmaya başlamaktadır. Şekil 4.2.2.1 de Sc ile 2,3-DHBA sisteminin pH 3,39 ile 11,06 arasındaki spektrumları verilmiştir. İkinci spektrumdan itibaren maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyunda ciddi bir kayma gözlenmektedir. Bu kaymanın sebebi Sc(III) ile 2,3-DHBA arasında gerçekleşen tepkime sonucu koordinasyon bileşiğinin oluşmasıdır. Şekil 4.2.2.1 deki ilk spektrum pH 3,39 ikinci spektrum ise pH 4,32 de alınmıştır. Bu sonuç potansiyometrik çalışmadaki sonucuda desteklemektedir.

4.2.3 Sc(III):EDTA:2,3-DHBA, Sc(III):HEDTA:2,3-DHBA ve Sc(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin spektroskopik çalışması



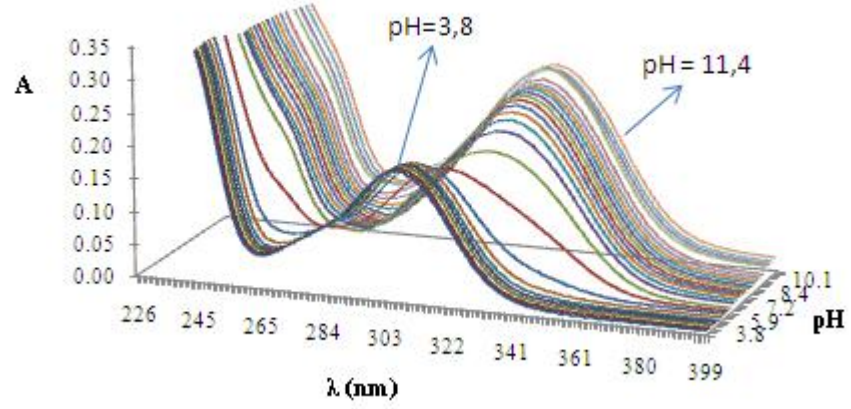
Şekil 4.2.3.1 I; Sc(III):EDTA:2,3-DHBA, II; Sc(III):HEDTA:2,3-DHBA, III; Sc(III):NTA:2,3-DHBA Sistemlerinin Spektrumları

Şekil 4.2.1.1 deki 2,3-DHBA'nın elde edilen spektrumundan maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyunda ilk kaymanın pH 10,05 alınan spektrumda gerçekleştiği söylenebilir. Şekil 4.2.3.1 de Sc(III) ün karışık ligant sistemlerinin spektrumları verilmektedir. Şekil 4.2.3.1 (I nolu) Sc:EDTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlar incelendiğinde ise maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 9,45 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında Sc:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma daha düşük pH larda gerçekleşmesi, Sc(III), EDTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Ayrıca Şekil 4.1.2.4.1deki Sc:EDTA:2,3-DHBA ait dağılım eğrisinden de ScL^1L^2 türü karışık ligant kompleksinin pH 9,5 dan sonra oluştuğu görülmektedir. Elde edilen spektroskopik sonuçlarda potansiyometrik sonuçları desteklemektedir.

Şekil 4.2.3.1 (II nolu) Sc:HEDTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlarında maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 9,64 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında Sc:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma daha düşük pH larda gerçekleşmemektedir. Bu sonuç Sc(III), HEDTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır.

Şekil 4.2.3.1 III nolu Sc:NTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlar incelendiğinde ise maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 8,71 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında Sc:NTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma daha düşük pH larda gerçekleşmesi, diğer karışık ligant sistemlerinde olduğu gibi Sc(III), NTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Ayrıca, Şekil 4.1.4.3.1deki Sc:NTA:2,3-DHBA ait dağılım eğrisinden de ScL^4L^2 türü karışık ligant kompleksinin pH 8,5 da oluştuğu görülmektedir. Elde edilen spektroskopik sonuçlarda potansiyometrik sonuçları desteklemektedir.

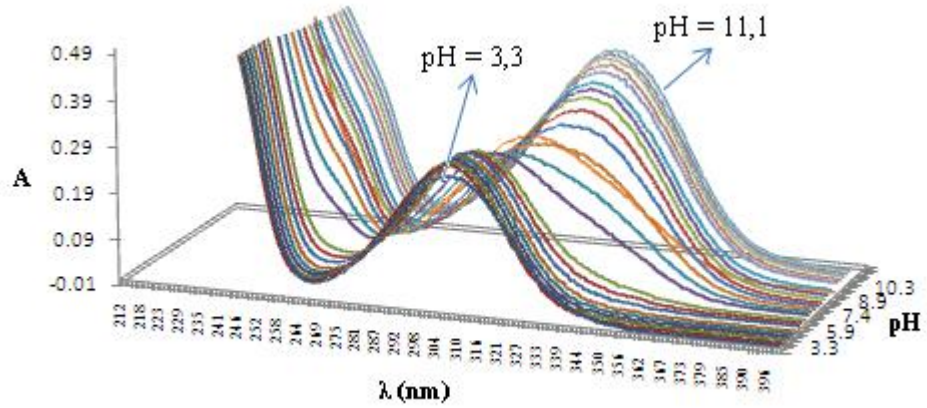
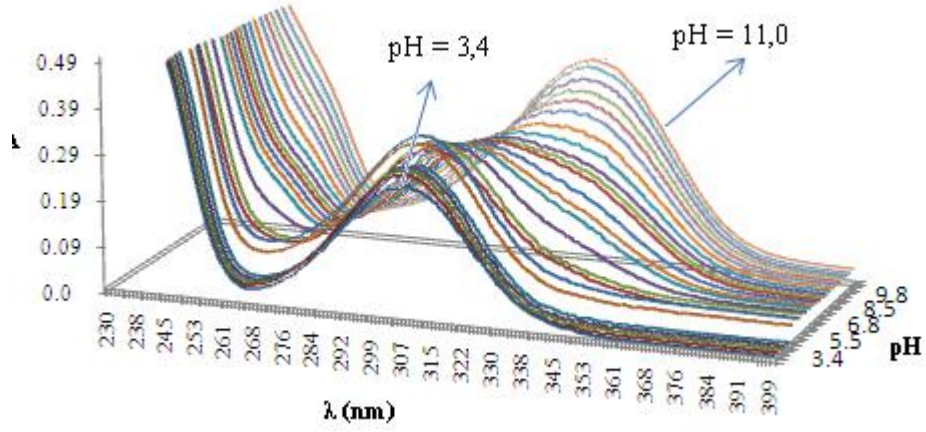
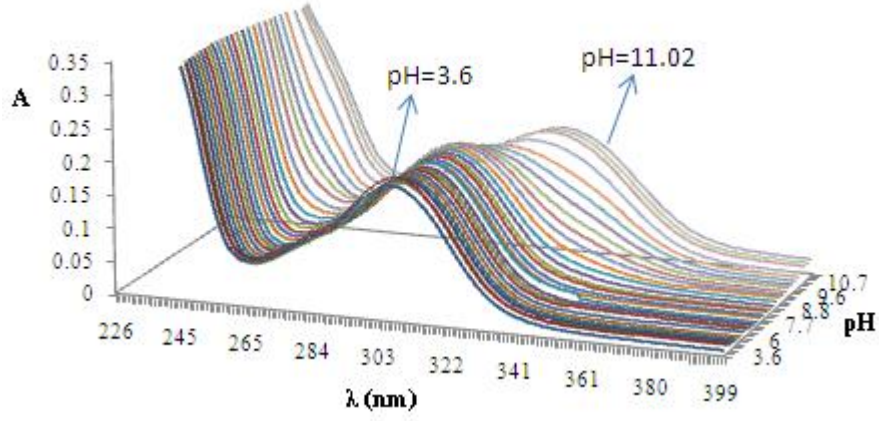
4.2.4 Y(III):2,3-DHBA sisteminin spektroskopik çalışması



Şekil 4.2.4.1 Y(III):2,3-DHBA Sisteminin Spektrumu

Şekil 4.2.4.1 de Y ile 2,3-DHBA sisteminin pH 3,82 ile 11,44 arasındaki spektrumları verilmiştir. Maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyunda ilk kayma pH 5,07 de gözlenmektedir. Bu kaymanın sebebi Y ile 2,3-DHBA arasında gerçekleşen tepkime sonucu koordinasyon bileşiğinin oluşmasıdır. Şekil 4.1.5.1 deki V nolu titrasyon eğrisinde de görüldüğü gibi Y:2,3-DHBA kompleksi pH 5,0 civarında oluşmaya başlamaktadır. Spektroskopik olarak elde edilen bu sonuç potansiyometrik çalışmadaki sonucuda desteklemektedir.

4.2.5 Y(III):EDTA:2,3-DHBA, Y(III):HEDTA:2,3-DHBA ve Y(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin spektroskopik çalışması



Şekil 4.2.5.1 I; Y(III):EDTA:2,3-DHBA, II; Y(III):HEDTA:2,3-DHBA, III; Y(III):NTA:2,3-DHBA Sistemlerinin Spektrumları

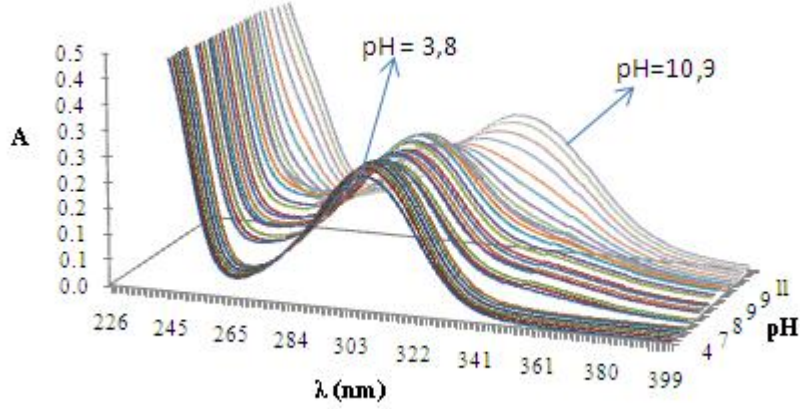
Şekil 4.2.1.1 deki 2,3-DHBA'nın elde edilen spektrumundan maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyunda ilk kaymanın pH 10,05 meydana geldiği belirlenmiştir. Şekil 4.2.5.1 de Y(III) ün karışık ligant sistemlerinin spektrumları verilmektedir. Şekil 4.2.5.1 (I nolu) Y:EDTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlar incelendiğinde maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 9,80 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında Y:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma daha düşük pH larda gerçekleşmiştir. Denilebilir ki spektroskopik olarak elde edilen bu sonuç, Y(III), EDTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Ayrıca, Şekil 4.1.6.4.1 deki Y:EDTA:2,3-DHBA ait dağılım eğrisinden de YL^1L^2 türü karışık ligant kompleksinin pH 9,5 dan sonra oluştuğu görülmektedir. Elde edilen spektroskopik sonuçlarda potansiyometrik sonuçları desteklemektedir.

Şekil 4.2.5.1 II nolu Y:HEDTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlarda maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 8,19 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında Y:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma daha düşük pH larda gerçekleşmemektedir. Bu sonuç Y(III), HEDTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Ayrıca potansiyometrik olarak yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler ile çizilen Şekil 4.1.7.3.1 deki dağılım eğrisine görüldüğü gibi YL^3L^2 türü kompleksi pH 8,0 den sonra oluşmaya başlamaktadır. Elde edilen spektroskopik sonuçlar ile potansiyometrik sonuçların bir birini desteklediği söylenebilir.

Şekil 4.2.5.1 III nolu Y:NTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlar incelendiğinde ise maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 7,03 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında Y:NTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma çok daha düşük pH larda meydana gelmiştir. Maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyunun daha düşük pH larda gerçekleşmesi diğer karışık ligant sistemlerinde olduğu gibi Y(III), NTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Şekil 4.1.8.3.1 de verilen Y:NTA:2,3-DHBA ait dağılım eğrisinden de YL^4L^2 türü karışık ligant kompleksinin pH 6,5 dan sonra oluştuğu

görülmektedir. Elde edilen spektroskopik sonuçlar potansiyometrik sonuçları desteklemektedir.

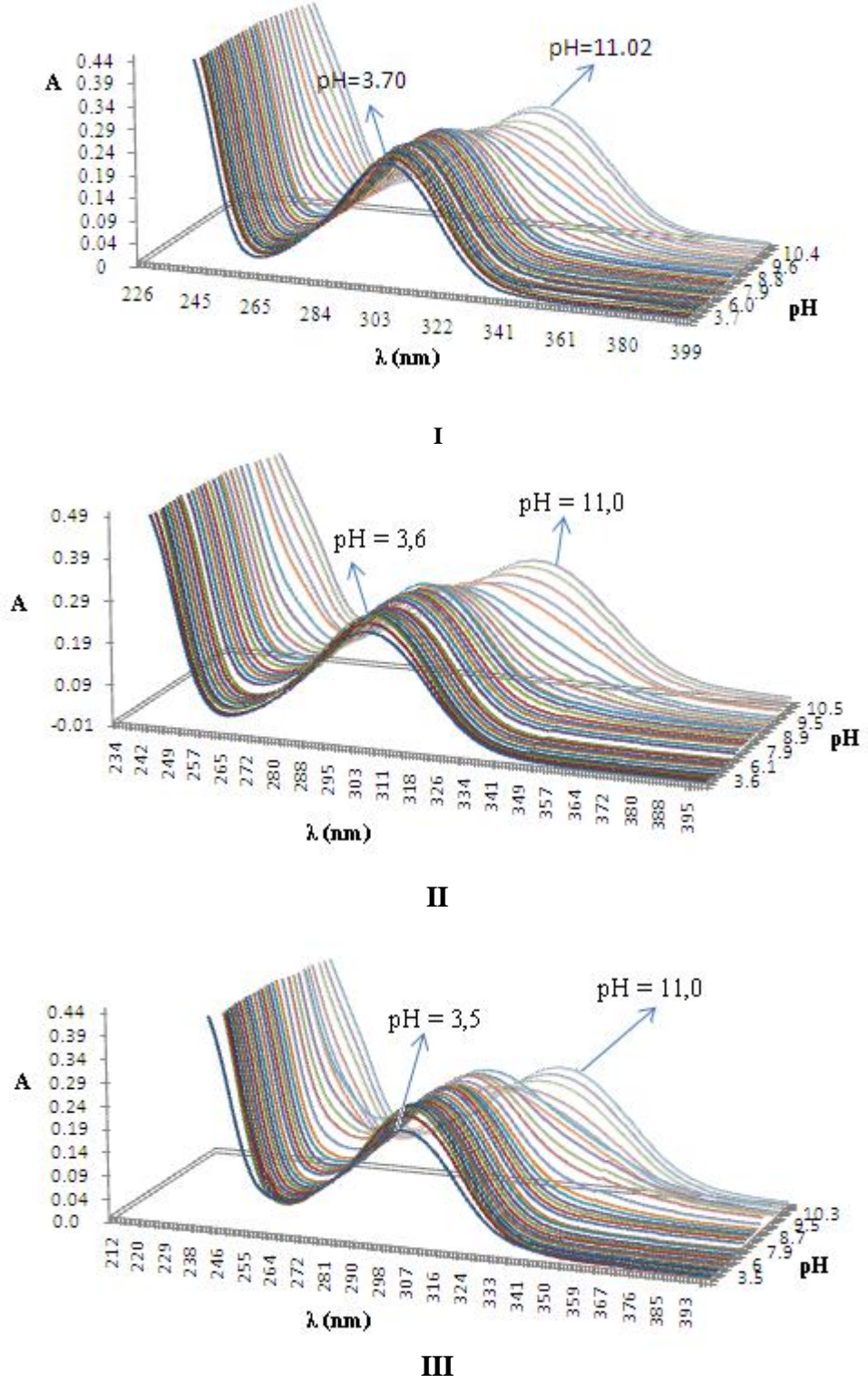
4.2.6 La(III):2,3-DHBA sisteminin spektroskopik çalışması



Şekil 4.2.6.1 La(III):2,3-DHBA Sisteminin Spektrumu

Şekil 4.2.6.1 de La ile 2,3-DHBA sisteminin pH 3,75 ile 10,93 arasındaki spektrumları verilmiştir. Maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyunda ilk kayma pH 9,50 de gözlenmektedir. Bu kaymanın sebebi La ile 2,3-DHBA arasında gerçekleşen tepkime sonucu koordinasyon bileşiğinin oluşmasıdır.

4.2.7 La(III):EDTA:2,3-DHBA, La(III):HEDTA:2,3-DHBA ve La(III):NTA:2,3-DHBA sistemlerinin spektroskopik çalışması



Şekil 4.2.7.1 I; La(III):EDTA:2,3-DHBA, II; La (III):HEDTA:2,3-DHBA, III; La(III):NTA:2,3-DHBA Sistemlerinin Spektrumları

Şekil 4.2.1.1 deki 2,3-DHBA'nın elde edilen spektrumundan maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyunda ilk kaymanın pH 10,05 meydana geldiği belirlenmiştir. Şekil 4.2.7.1 de La(III) ün karışık ligant sistemlerinin spektrumları verilmektedir. Şekil 4.2.7.1 (I nolu) La:EDTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlar incelendiğinde maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 9,79 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında La:EDTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma daha düşük pH larda gerçekleşmiştir. Denilebilir ki spektroskopik olarak elde edilen bu sonuç, La(III), EDTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Ayrıca, Şekil 4.1.10.4.1 deki La:EDTA:2,3-DHBA ait dağılım eğrisinden de LaL^1L^2 türü karışık ligant kompleksinin pH 9,5 dan sonra oluştuğu görülmektedir. Elde edilen spektroskopik sonuçlarda potansiyometrik sonuçları desteklemektedir.

Şekil 4.2.7.1 (II nolu) La:HEDTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlarında maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 9,38 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında La:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma daha düşük pH larda gerçekleşmemektedir. Bu sonuç La(III), EDTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Ayrıca potansiyometrik olarak yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler ile çizilen Şekil 4.1.11.3.1 deki dağılım eğrisine görüldüğü gibi LaL^3L^2 türü kompleksi pH 9,0 civarında oluşmaya başlamaktadır. Elde edilen spektroskopik sonuçlar ile potansiyometrik sonuçların bir birini desteklediği söylenebilir.

Şekil 4.2.7.1 (III nolu) La:NTA:2,3-DHBA ya ait spektrumlar incelendiğinde ise maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki ilk kayma pH 9,12 deki spektrumda meydana gelmiştir. Tek başına 2,3-DHBA spektruma göre kıyaslandığında La:NTA:2,3-DHBA sistemine ait maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyundaki kayma daha düşük pH larda meydana gelmiştir. Maksimum absorpsiyon gözlemlendiği dalga boyunun daha düşük pH larda gerçekleşmesi La(III), NTA ve 2,3-DHBA arasında bir karışık ligant kompleksinin oluştuğunun kalitatif ispatıdır. Ayrıca, Şekil 4.1.12.3.1 deki La:NTA:2,3-DHBA ait dağılım eğrisinden de LaL^1L^4 türü karışık ligant kompleksinin pH 9,0 civarında maksimum miktarda olduğu görülmektedir. Elde edilen spektroskopik sonuçlarda potansiyometrik sonuçları desteklemektedir.

4.2.8 M:L:L² Sulu çözelti çalışmasının değerlendirilmesi

Sc(III), Y(III) ve La(III) nın karışık ligant komplekslerinin oluşumunda iki olası söz konusudur. 1) Sc(III), Y(III) ve La(III) nın koordinasyon sayısı altı ise, seçilen ikinci ligant bu metal iyonlarına bağlı birincil ligant (EDTA, HEDTA, NTA gibi) ile yerdediştir 2) Eğer Sc(III), Y(III) ve La(III) nın koordinasyon sayısı altıdan büyük ise seçilen ikinci ligant bu metal iyonlarına bağlı birincil ligant ayrılmadan metal iyonuna bağlanır. Tabii ki, kesin yapı çalışmaları olmaksızın , bu iki alternatif arasında mutlak bir seçim yapmak mümkün değildir. Karışık ligant komplekslerinin oluşup oluşmadığını belirlemede potansiyometrik titrasyon çalışmaları da yardımcı olabilir.

Bu tez çalışmasının I. Kısmında yapılan potansiyometrik titrasyonlar ve UV-Vis spektroskopik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler yardımıyla Sc(III), Y(III) ve La(III) nın karışık ligant komplekslerinin oluştuğu belirlenmiştir. Sc(III), Y(III) ve La(III) nın Karışık ligant komplekslerinin oluşum sabitleri birincil ligantlara NTA>HEDTA>EDTA sırasında değişmektedir. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir. Sc(III), Y(III) ve La(III) EDTA (H₂L²⁻) ile oluşturdukları kompleksler (ML⁻) eksi iki yüklüdür. Sc(III), Y(III) ve La(III) HEDTA ve NTA (H₃L) ile oluşturdukları kompleksler (ML) yüksüzdür. Oluşan MEDTA ikili kompleksine bağlanacak ikincil ligant ise 2,3-DHBA (A³⁻) eksi üç yüklüdür. Eksi yükler arasındaki elektrostatik itimden dolayı üç birincil ligant arasından en az kararlı kompleksi EDTA nın oluşturması beklinir. Nitekim elde edilen deneysel sonuçlarda da en az kararlı karışık ligant kompleksini EDTA nın oluşturduğunu göstermiştir.

En kararlı karışık ligant kompleksini NTA nın oluşturmasının nedeni ise; HEDTA ile kıyaslandığında oldukça küçük bir moleküldür, bu nedenle ikincil ligant olan 2,3-DHBA ile arasında HEDTA ya kıyasla daha az sterik etki meydana gelmesidir.

Metal iyonlarına göre ise oluştuğu düşünölen karışık ligant komplekslerinin oluşum sabitleri Sc(III) > Y(III) > La(III) sırasında değişmektedir. Bu sıra beklenildiği gibi metal iyonlarının İyonik potansiyeli ile orantılı olarak değişmektedir. Bu araştırmada belirlenen tüm karışık ligand komplekslerinin sabitleri Çizelge 4.2.8-1 özetlenmiştir.

Çizelge 4.2.8-1 Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının bu araştırmada elde edilen karışık ligand komplekslerinin sabitleri

	2,3-DHBA		Tiron
	0,1M NaCl	0,1M KCl	0,1M NaCl
	Sc(EDTA)	5,49 ± 0,01	4,74 ± 0,08
Sc(HEDTA)	8,75 ± 0,04	8,97 ± 0,07	
Sc(NTA)	12,51 ± 0,08	12,14 ± 0,06	12,57 ± 0,1
Y(EDTA)	4,95 ± 0,03	5,24 ± 0,09	
Y(HEDTA)	7,00 ± 0,03	6,68 ± 0,03	
Y(NTA)	11,39 ± 0,06	10,58 ± 0,06	11,99 ± 0,05
La(EDTA)	5,22 ± 0,14	4,10 ± 0,06	
La (HEDTA)	5,90 ± 0,85	5,30 ± 0,18	
La (NTA)	8,58 ± 0,05	8,51 ± 0,05	

Çizelge 4.2.8-2, Çizelge 4.2.8-3 ve Çizelge 4.2.8-4 de Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının birinci ligandın EDTA, HEDTA, NTA olduğu karışık ligand kompleksleri ile ilgili sonuçların bazıları tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 4.2.8-2 Sc(III) iyonunun birinci ligand olarak EDTA, HEDTA ve NTA'nın kullandığı karışık ligand komplekslerinin sabitleri

İkinci ligand	Sc(EDTA)	Sc(HEDTA)	Sc(NTA)	İyonik ortam	Kaynak
2,3-DHBA	5,49 4,74	8,75 8,97	12,51 12,14	0,1M NaCl 0,1M KCl	Bu Çalışma
Tiron	8,47 ^b		12,57 ^a	^a 0,1M NaCl ^b 0,1M KNO ₃	^a Bu Çalışma ^b Söylemez ve Özer 1973
katekol			10,69	0,2M NaClO ₄	Makhijani ve Sangal 1978
pirogallol			10,56		
Gallik asit			10,68		
Glisin	7,75			0,1M KNO ₃	Makhijani ve Sangal 1976
o-kresotik asit	5,95		8,64		Pandey ve ark. 1980
m-kresotik asit	6,10		8,98		
5-klorosalisilik asit			8,20		
3,dibromosalisilik asit			8,52		

Çizelge 4.2.8-3 Y(III) iyonunun birinci ligand olarak EDTA, HEDTA ve NTA'nın kullandığı karışık ligand komplekslerinin sabitleri

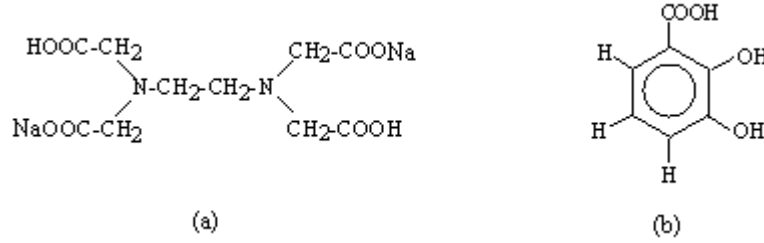
İkinci ligand	Y(EDTA)	Y (HEDTA)	Y(NTA)	İyonik ortam	Kaynak
2,3-DHBA	4,95 5,24	7,00 6,68	11,39 10,58	0,1M NaCl 0,1M KCl	Bu Çalış ma
Tiron	7,63 ^b	8,70 ^b	11,99 ^a	^a 0,1M NaCl ^b 0,1M KNO ₃	^a Bu Çalış ma ^b Özer 1970
katekol	7,32	8,20	7,74	0,1M KNO ₃	Özer 1970
pirogallol		5,57	7,32	0,2M NaClO ₄	Makhijani ve Sangal 1978
Gallik asit			768		
Glisin	5,06			0,2M NaClO ₄	Makhijani ve Sangal 1976
Asetilaseton		3,75	4,41	0,2M KNO ₃	Pujari ve Munshi 1977
benzolaseton		3,85	4,68		
3,5-dinitrosalisilik asit		3,47 ^c	4,35 ^d	0,2M KNO ₃	^c Pujari ve Munshi 1977 ^d Pujari ve Munshi 1975
2,3-dihidroksinaftalen-6-sülfonik asit	7,05	8,45		0,1M KNO ₃	Özer 1970
Sülfosalisilik asit			6,61	0,2M KNO ₃	Pujari ve Munshi 1975
Protokatekuik aist		3,77		0,2M KNO ₃	Pujari ve Munshi 1977
Protokatekuualdehid		6,49	7,95		
8-hidroksikinolin		5,22			
8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit		3,82 ^e	5,62 ^f	0,2M KNO ₃	^e Pujari ve Munshi 1977 ^f Pujari ve Munshi 1975
IOSA		4,48 ^e	4,68 ^f		
Nitroso -R-tuzu			3,37		Pujari ve Munshi 1975
IMDA	3,15	4,85		0,1M KNO ₃	Özer 1970
HIMDA	2,95	4,48			
Pikolinik asit		3,41	3,42	0,2M KNO ₃	Pujari ve Munshi 1976
Pirokatekol violet		4,47	5,65		
o-kresotik asit	5,73		8,17	0,1M KNO ₃	Pandey ve ark. 1980
m-kresotik asit	5,82		8,38		
5-klorosalisilik asit			7,49		
3,dibromosalisilik asit			7,96		
tropolen			5,43	0,1M NaClO ₄	Sharma ve ark. 1978

Çizelge 4.2.8-4 La(III) iyonunun birinci ligand olarak EDTA, HEDTA ve NTA'nın kullandığı karışık ligand komplekslerinin sabitleri

İkinci ligand	La(EDTA)	La(HEDTA)	La(NTA)	İyonik ortam	Kaynak
2,3-DHBA	5,22 4,10	5,90 5,30	8,58 8,51	0,1M NaCl 0,1M KCl	Bu Çalışma
tropolen			4,46	0,1M NaClO ₄	Sharma ve ark. 1978
Glisin	3,85			0,2M NaClO ₄	Makhijani ve Sangal 1976
o-kresotik asit	5,50		7,44	0,1M KNO ₃	Pandey ve ark. 1980
m-kresotik asit	5,60		7,68		
5-klorosalisilik asit			6,84		
3,dibromosalisilik asit			7,37		
IMDA	3,97		5,37	0,2M NaClO ₄	Verma ve Saxena 1987
HIMDA		4,04		0,1M KNO ₃	Thompson ve Loraas 1963
EDDA		3,90			
Protokatekuik asit	7,95			0,2M NaClO ₄	Limaye Saxena 1985
β-resorsiklik asit	6,09				
Malik asit	3,38			0,2M NaClO ₄	Limaye Saxena 1986
Laktik asit	3,35				
Glikolik asit	3,28				
Glu konik asit	2,13				
Malonik asit	2,96				
Suksinik asit	3,50				
Glutarik asit	2,86				
Maleik asit	3,80				
Sitrakonik asit	3,81			0,2M NaClO ₄	Limaye Saxena 1986
İtakonik asit	3,56				
Krotonik asit	2,92				
Salisilik asit	7,09				
Ftalik asit	3,08				
katekol	6,20				
resorsinol	2,10				
floroglusinol	2,20				
Protokatekuik asit	4,22				

4.3 Karışık Ligant Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

4.3.1 M:EDTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin sentezi



Şekil 4.3.1.1 (a) Disodyum etilendiamintetraasetik asit (L^1) (b) 2,3-dihidroksibenzoik asit (L^2)

Şekil 4.3.1.1 de disodyum etilendiamintetraasetik asit ve 2,3-DHBA'nın açık yapıları verilmiştir. ML^1L^2 komplekslerinin IR spektrumları KBr diskiyle alındı. Ligantların ve komplekslerin IR spektrum (EK 2,3,6-8) verileri Çizelge 4.3.1.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.3.1.1 EDTA (H_2L^1), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^1L^2 Karışık Ligant Komplekslerinin IR Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)

	Dalga sayısı cm^{-1}				
	ν_{H_2O}	ν_{O-H}	$\nu_{C-H(arom)}$	$\nu_{C-H(aliph)}$	$\nu_{C=O}$
EDTA	-	3381,50	-	3027,00	1674,00
2,3-DHBA	-	3368,40	3047,30	-	1678,20
ScL^1L^2	3000 - 3500	-	3043,80	2962,10	1638,10-1613,60
YL^1L^2	3000 - 3500	-	3043,80	2933,50	1601,40
LaL^1L^2	3000 - 3500	-	3015,80	2909,00	1658,60

Diyamanyetik ML^1L^2 karışık ligant kompleksinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları alınabilmiştir. 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları EDTA'nın (disodyum tuzu ile çalışılmıştır) ve karışık ligant komplekslerinin D_2O ve DMSO, 2,3-DHBA'nın DMSO- d_6 da alınmıştır. 1H NMR verileri Çizelge 4.3.1.2 ve ^{13}C NMR verileri ise 4.3.1.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3.1.2 EDTA (H_2L^1), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^1L^2 Karışık Ligant Komplekslerinin 1H NMR Spektrum Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)

L	H	Shifts (ppm)			
		Ligant	ScL ¹ L ²	YL ¹ L ²	LaL ¹ L ²
EDTA	(A)	3,70	3,34-3,26	3,35-3,31	3,22
	(B)	3,48	3,12-3,08	3,15-3,11	
2,3-DHBA	(A)	7,27	7,18	7,19	7,20
	(B)	7,03	6,86	6,85	6,88
	(C)	6,75	6,66	6,63	
	(D)	9,34	8,36	8,33	-
	(E)	11,31	-	-	-

Çizelge 4.3.1.3 EDTA (H_2L^1), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^1L^2 Karışık Ligant Kompleksinin ^{13}C NMR Spektrum Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)

L	C	Shifts (ppm)			
		Ligant	ScL ¹ L ²	YL ¹ L ²	LaL ¹ L ²
EDTA L ¹	1	170,53	180,10	179,95	180,10
	2	57,84	62,62	62,75	61,70
	3	51,42	57,56	57,52	54,47
2,3-DHBA L ²	1	172,93	175,61	175,62	175,51
	2	150,03	151,72	151,57	148,89
	3	146,33	144,00	144,23	143,85
	4	121,14	121,02	121,41	121,60
	5	120,39	119,25	119,23	119,13
	6	119,02	118,66	118,54	118,62
	7	113,53	118,43	118,38	118,40

4.3.1.1 Sc:EDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında kristal suları vardır. Kompleksin IR spektrumunun (EK 6) 3000-3500 cm^{-1} bölgesi (Çizelge 4.3.1.1) su piki tarafından kapatıldığından bu

bölgede ligantlara ait –OH gözlenememiştir. EDTA'nın ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda (EK 2,3) sırasıyla $1674,00\text{ cm}^{-1}$ ve $1678,00\text{ cm}^{-1}$ deki karbonillere ait pikler $1638,10$ ve $1613,60\text{ cm}^{-1}$ ye kaymıştır. Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir. $3043,8$ deki pik ise yapıdaki aromatik C-H bağlarının varlığına işaretler.

^1H NMR sonuçları

EDTA'nın ^1H NMR spektrumu (EK 15) incelendiğinde $3,70$ ppm de karboksilik asitlere bağlı CH_2 protonları ve $3,48$ ppm de ise azota bağlı CH_2 protonlarının pikleri gözlenmektedir. Oluştugu düşünülen ScL^1L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumundaki (EK 19 ve 20) $3,34$ - $3,26$ ppm ve $4,12$ - $3,08$ ppm iki duplet pik EDTA'nın karboksilik asitlere bağlı CH_2 ve $2,64$ ppm deki pik ise azota bağlı CH_2 protonlarına aittir; pik değerlerindeki kayma kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır. ScL^1L^2 karışık ligant kompleksinin DMSO_{d6} da alınan ^1H NMR spektrumundaki (EK 20) $7,18$ ppm, $6,86$ ppm ve $6,64$ ppm lerdeki üç pik; 2,3-DHBA'nın aromatik CH protonlarını göstermektedir. $8,34$ ppm de 2,3-DHBA'nın meta konumundaki OH protonuna ait singlet pik, $16,60$ ppm de karboksilat oksijeni ile orto konumundaki OH protonu arasındaki hidrojen bağına ait pik görülmektedir. ScL^1L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumuna göre 2,3-DHBA'nın Sc(III) iyonuna karboksilat ucundan tek uçlu olarak bağlandığını söyleyebiliriz. ^1H NMR spektrumunun pikleriyle karşılaştırıldığında, pik değerlerinde kaymalar meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen komplekste hem 2,3-DHBA hem de EDTA'nın bağlı olduğunu yani ScL^1L^2 kompleksi oluştuğu söylenebilir.

^{13}C NMR sonuçları

EDTA'nın D_2O da alınan ^{13}C NMR spektrumunda (EK 31) karboksilat karbonları $170,50$ ppm de, karboksilat karbonuna bağlı $-\text{CH}_2$ karbonları $57,84$ ppm de ve etilendiamine ait $-\text{CH}_2-$ karbonları $51,42$ ppm de gözlenmiştir. Sc(III) karışık ligant kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda bu pikler sırasıyla $180,10$ ppm, $62,62$ ppm ve $57,56$ ppm de gözlenmiştir.

ScL¹L² karışık ligant kompleksinin ¹³C NMR spektrumunda (EK 35) 2,3-DHBA'nın DMSO'da alınan ¹³C NMR spektrumunda karbonlarına ait pik değerleri sırasıyla 175,61 ppm (karboksilat karbonu), 151,72 ppm, 144,00 ppm (aromatik C-OH karbonları), 121,02 ppm, 119,25 ppm, 118,66 ppm ve 118,43 ppm (aromatik CH karbonları) değerlerinde gözlenmiştir. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumunda her iki liganta ait karakteristik pikler gözlemlendiğinden dolayı Sc(III) iyonunun 2,3-DHBA ve EDTA ile karışık ligant kompleksinin oluşturduğu söylenebilir.

Elementel analiz sonuçları

Sc(III) karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları (Çizelge 4.3.1.1.1)'de verilmektedir. Deneysel değerler ile hesaplanan değerler birbirleri ile oldukça uyumlu oldukları gözlenmektedir.

Sc miktarı ICP-OES tekniği ile tayin edildi. Deneysel olarak 7,15 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken Sc miktarı % 7,68 dir (Çizelge 4.3.1.1.1). Sc(III) karışık ligant kompleksindeki sodyum miktarı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Yapılan analiz sonunda sodyum miktarı %8.28 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken sodyum miktarı % 7,85 dir (Çizelge 4.3.1.1.1).

Elde edilen verilere göre tahmini yapının Na₂[Sc(C₁₀H₁₂O₈N₂)(C₇H₅O₄)].3H₂O (MA=586g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.3.1.1.1 Elemental Analiz Verileri

ScL ¹ L ²	%C	%N	%H	%Sc	%Na
Deneysel	34,11	4,95	3,82	7,15	8,28
Hesaplanan	34,81	4,78	3,92	7,68	7,85

İletkenlik sonuçları

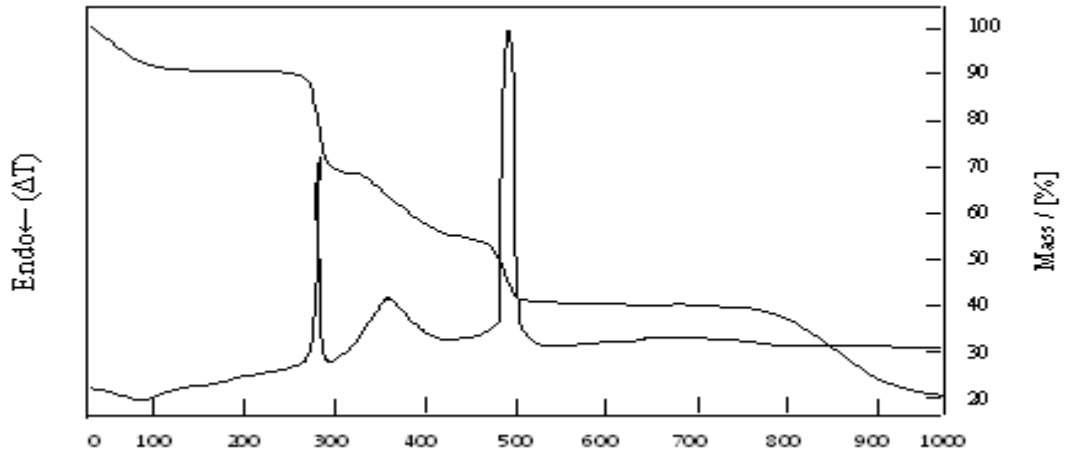
Elde edilen kompleksin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve molar iletkenliği 186,95 ohm⁻¹cm⁻¹mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ~3 iyonun varlığına karşılık

gelmektedir (Huhey ve ark. 1993). Sulu ortamdaki iletkenlik ölçümü tahmin edilen yapı ile tutarlı bir sonuç vermektedir.

TGA sonuçları

Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve 25-1000 °C de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.1.1.1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı dört basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki 69,6°C deki bozunma ikincisi 278,8 °C deki bozunma üçüncüsü 358,4 °C deki ve dördüncüsü ise 487,7 °C deki bozunmadır. 69,6 °C deki kütle kaybı yapıdaki sulara aittir ve % 8,6 (hesaplanan % 9,2) olarak belirlenmiştir. Souçlar birbirleri ile uyumludur ve bu değer 3 mol suya karşılık gelmektedir.

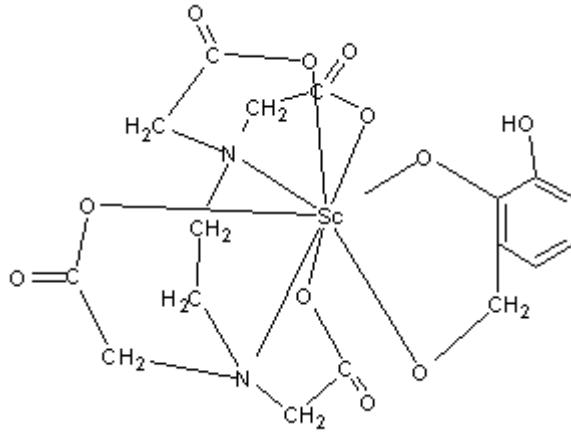
1000 °C de bozunma sonucu kalan madde miktarı %21,20 dur. Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin $Sc_2O_3 + Na_2O$ olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla tahmin edilen (Tahmin edilen yapı $Na_2[Sc(C_{10}H_{12}O_8N_2)(C_7H_5O_4)].3H_2O$) yapının bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı %22.35'dir. Bu değerde deneysel değerle oldukça uyumludur (Sc_2O_3 : e.n: 2485 °C Na_2O : e.n:1132 °C (boz.)) (Lide 2003-2004).



Şekil 4.3.1.1.1 ScL^1L^2 Kompleksine ait TG/DTA grafiği

Sonuç

Çeşitli analiz teknikleri ile yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Sc(III), EDTA ve 2,3-DHBA arasında (1:1:1) oranında karışık ligand kompleksinin oluştuğunu doğrulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda tahmini yapı $\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)].3\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlenmiştir. Zhang ve ark. yaptığı çalışmada (Zhang ve ark 1999), Sc(III)'ün, EDTA kompleksinde koordinasyon sayısının sekiz olduğunu belirlenmiştir. Sc(III)'e, EDTA altı ucuyla bağlanırken, ayrıca iki mol de su bağlanmıştır. Zhang ve ark.'nın yaptığı çalışma göz önünde bulundurularak ScL^1L^2 karışık ligand kompleksinde EDTA'nın Sc(III) iyonuna altı ucuyla 2,3-DHBA'nın da iki ucuyla bağlandığını söyleyebiliriz. Sekizli koordinasyona sahip Sc(III) iyonunun oluşturduğu ScL^1L^2 karışık ligand kompleksinin geometrisinin iki tepeli üçgen pirizma olduğu düşünülmektedir. ScL^1L^2 karışık ligand kompleksinin DMSO da alınan ^1H NMR spektrumunda (EK 20) 8,36 ppm de gözlenen pik Çizelge 4.3.1.2 de (D) ile gösterilen -OH protonudur. Katekolata ait proton piklerinden bir tanesinin gözlenmesi kompleksleşmenin karboksilat tipinde bağlandığını gösterir. (Şekil 4.3.1.1.2).



Şekil 4.3.1.1.2 $\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)].3\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{ScL}^1\text{L}^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.1.2 Y:EDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında koordinasyon ve/veya kristal sularından dolayı kompleksin IR spektrumunun (EK 7) 3000-3500 cm^{-1} bölgesi (Çizelge 4.3.1.1) su piki tarafından kapatılmıştır. Bu nedenle, bu bölgede ligantlara ait -OH piki gözlenmemiştir. EDTA'nın ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda (EK 2, 3) sırasıyla 1674,00 cm^{-1} ve 1678,20 cm^{-1} deki karbonillere ait pikler 1601,40 cm^{-1} ye kaymıştır. Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir. 3043,8 deki pik ise yapıdaki aromatik C-H bağlarının varlığına işaretir.

^1H NMR sonuçları

Oluştığı düşünülen YL^1L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumundaki (EK 21 ve 22) 3,35 ppm ve 2,64 ppm de ki iki pik sırasıyla EDTA'nın karboksilik asitlere bağlı CH_2 ve azota bağlı CH_2 protonlarına aittir; pik değerlerindeki kayma kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır. YL^1L^2 karışık ligant kompleksinin DMSO-d_6 da alınan ^1H NMR spektrumundaki (EK 21) 7,19 ppm, 6,85 ppm ve 6,63 ppm lerde ki üç pik 2,3-DHBA'nın aromatik CH protonlarını göstermektedir. 8,33 ppm de 2,3-DHBA'nın meta konumundaki OH protonuna ait singlet pik, 16,70 ppm de karboksilat oksijeni ile orto konumundaki OH protonu arasındaki hidrojen bağına ait pik görülmektedir. YL^1L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumuna göre 2,3-DHBA'nın Y(III) iyonuna karboksilat ucundan tek uçlu olarak bağlandığını söyleyebiliriz. 2,3-DHBA'nın ^1H NMR spektrumunun pikleriyle YL^1L^2 karşılaştırıldığında, pik değerlerinde kaymalar meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen komplekste hem 2,3-DHBA hem de EDTA'nın bağlı olduğunu yani YL^1L^2 kompleksi oluştuğu söylenebilir.

^{13}C NMR sonuçları

EDTA'nın D_2O da alınan ^{13}C NMR spektrumunda 170,50 ppm de gözlenen karboksilat karbonuna ait pik, YL^1L^2 kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda (EK 36) 179,95 ppm de, karboksilat karbonuna bağlı - CH_2 karbonları 57,84 ppm de ve etilendiamine ait - CH_2 -

karbonları 51,42 ppm de gözlenmesi zayıf alana doğru kaydığı gözlenmektedir. Bu bir bakıma karboksilatları ve azotların koordinasyona girdiğini düşündürür.

YL¹L² karışık ligant kompleksinin ¹³C NMR spektrumunda 2,3-DHBA'nın karbonlarına ait pik değerleri sırasıyla 175,62 ppm (karboksilat karbonu), 151,57 ppm 144,23 ppm (fenol karbonları), 121,41 ppm, 119,23 ppm, 118,54 ppm, 118,38 ppm (aromatik CH karbonları) değerlerinde gözlenmiştir. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumunda her iki liganta ait pikler gözlemlendiğinden dolayı Y(III) iyonunun 2,3-DHBA ve EDTA ile YL¹L² karışık ligant kompleksinin oluştuğu söylenebilir.

Elemental analiz sonuçları

YL¹L² karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları Çizelge 4.3.1.2.1'de verilmektedir. Deneysel değerler ile hesaplanan değerler birbirleri ile oldukça uyumludurlar.

Y miktarı ICP-OES tekniği ile tayin edildi. Deneysel olarak % 13,80 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken Y miktarı % 14,18 dir (Çizelge 4.3.1.2.1). Sodyum miktarı ise Atomik Emisyon Spektrofotometresi ile tayin edildi. Yapılan analiz sonunda sodyum miktarı %7,06 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken sodyum miktarı % 6,73 tür (Çizelge 4.3.1.2.1).

Elde edilen verilere göre tahmini yapının Na₂[Y(C₁₀H₁₂O₈N₂)(C₇H₅O₄)(H₂O)].5H₂O [MA=684g/mol] şeklinde olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.3.1.2.1 Elemental Analiz Verileri

YL ¹ L ²	%C	%N	%H	%Y	%Na
Deneysel	29,70	4,50	3,95	13,80	7,06
Hesaplanan	29,82	4,09	4,09	14,18	6,73

İletkenlik sonuçları

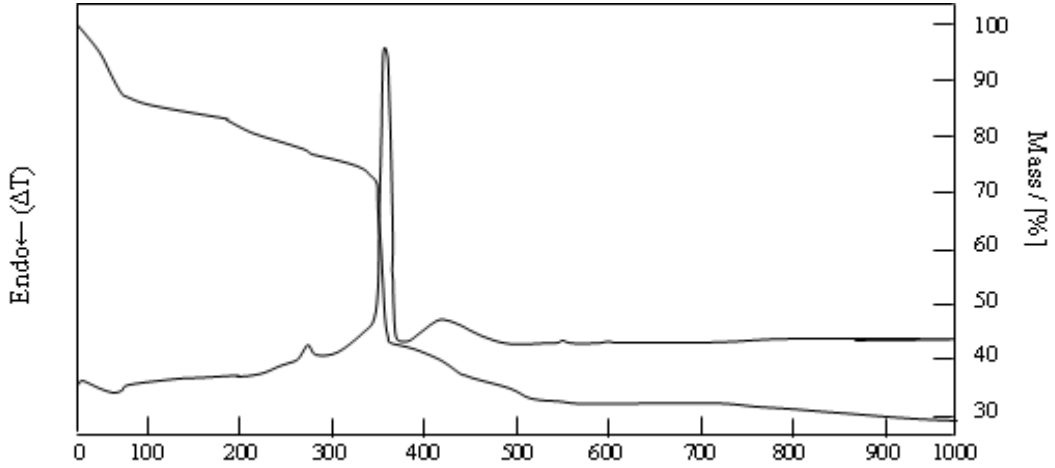
Elde edilen kompleksin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve molar iletkenliği 263,68 ohm⁻¹cm²mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ~3 iyonun varlığına karşılık

gelmektedir (Huhey ve ark. 1993). Sulu ortamdaki iletkenlik ölçümü tahmin edilen yapı ile tutarlı bir sonuç vermektedir.

TGA sonuçları

Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve 25-1000 °C de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.1.2.1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı iki basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki 63,3 °C deki bozunma ikincisi 358,3 °C deki bozunma ve üçüncüsü ise 422,6 °C bozunmadır. 63,3 °C deki kütle kaybı yapıdaki sulara aittir ve % 15,5 (hesaplanan %15,81) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar birbirleri ile uyumludur ve bu değer 6 mol suya karşılık gelmektedir.

1000 °C de bozunma sonucu kalan madde miktarı %27,0 dur. Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin $Y_2O_3 + Na_2O$ olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla tahmin edilen $Na_2[Y(C_{10}H_{12}O_8N_2)(C_7H_4O_4)(H_2O)].5H_2O$ yapının bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı %25,77'dir. Bu değerde deneysel değerle oldukça uyumludur (Y_2O_3 : e.n: 2438 °C Na_2O : e.n:1132 °C (boz.)) (Lide 2003-2004).

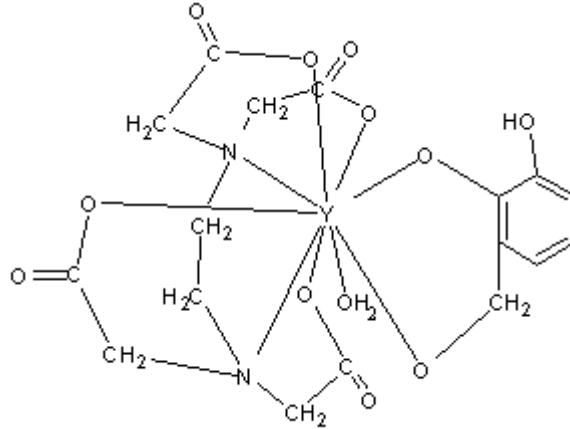


Şekil 4.3.1.2.1 YL^1L^2 Kompleksinin DTA and TG eğrileri

Sonuç

Çeşitli analiz teknikleri ile yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Y(III), EDTA ve 2,3-DHBA arasında (1:1:1) oranında karışık ligand kompleksinin oluştuğu doğrulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda tahmini yapı $\text{Na}_2[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})].5\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlenmiştir. Wang ve ark. yaptığı çalışmada (Wang ve ark 1999), Y(III)'ün, EDTA kompleksinde koordinasyon sayısının dokuz olduğunu belirlemiştir. Y(III)'e, EDTA altı ucuyla bağlanırken üç molde su bağlanmıştır. Yapıda beş mol hidrat suyu da mevcuttur. Wang ve ark. yaptığı çalışma göz önünde bulundurularak YL^1L^2 karışık ligand kompleksinde EDTA'nın Y(III) iyonuna altı ucuyla 2,3-DHBA'nın da iki ucuyla bağlandığını söyleyebiliriz.

YL^3L^2 karışık ligand kompleksinin DMSO da alınan ^1H NMR spektrumunda (EK 22) 8,33 ppm de gözlenen pik Çizelge 4.3.1.2 de (D) ile gösterilen $-\text{OH}$ protonudur. Katekolata ait proton piklerinden bir tanesinin gözlenmesi kompleksleşmenin karboksilat tipinde bağlandığını gösterir. YL^1L^2 karışık kompleksi için önerdiğimiz yapıdaki altı mol sudan bir tanesinin Y(III)'a bağlandığı, beş molünün ise hidrat suyu olarak bulunduğu söylenebilir. Dokuzlu koordinasyona sahip Y(III) iyonunun oluşturduğu YL^1L^2 karışık ligand kompleksinin geometrisinin üç tepeli üçgen pirizma olduğu söylenebilir (şekil 4.3.1.2.2).



Şekil 4.3.1.2.2 $\text{Na}_2[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})].5\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{YL}^1\text{L}^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.1.3 La:EDTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında koordinasyon ve/veya kristal suları vardır. Kompleksin IR spektrumunun (EK 8) 3000-3500 cm^{-1} bölgesi (Çizelge 4.3.1.1) su piki tarafından kapatıldığından bu bölgede ligantlara ait –OH gözlenememiştir. EDTA'nın ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda (EK 2, 3) sırasıyla 1674,00 cm^{-1} ve 1678,20 cm^{-1} deki karbonillere ait pikler 1658,60 cm^{-1} ye kaymıştır. Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir.

^1H NMR sonuçları

EDTA'nın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 3,70 ppm de karboksilatlarla bağlı CH_2 protonları ve 3,48 ppm de ise azota bağlı CH_2 protonlarının pikleri gözlenmektedir. Oluştugu düşünülen $\text{La:L}^1:\text{L}^2$ (EK 23) karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 3,22 ppm ve 2,50 ppm de iki pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla karboksilik asitlere bağlı CH_2 ve azota bağlı CH_2 protonlarına aittir (Şekil 4.3.1.1); pik değerlerindeki kuvvetli alana kayma kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır. $\text{La:L}^1:\text{L}^2$ karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumunda ayrıca 7,20 ppm, 6,88 ppm ve 6,63 ppm lerde üç tane daha pikler gözlenmiştir. Bu pikler de 2,3-DHBA'nın aromatik CH protonlarını göstermektedir. Katekole ait proton piklerinin gözlenmemesi kompleksleşmenin katekolat tipinde bağlandığını gösterir. 2,3-DHBA'nın ^1H NMR spektrumunun pikleriyle karşılaştırıldığında, pik değerlerinde kuvvetli alana kaymalar meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen komplekste hem 2,3-DHBA hem de EDTA'nın bağlı olduğunu yani LaL^1L^2 kompleksi olduğu söylenebilir.

^{13}C NMR sonuçları

EDTA'nın D_2O da alınan ^{13}C NMR spektrumunda (EK 31) karboksilat karbonları 170,53 ppm de, karboksilat karbonuna bağlı $-\text{CH}_2$ karbonları 57,84 ppm de ve etilendiamine ait $-\text{CH}_2-$ karbonları 51,42 ppm de gözlenmiştir. La(III) karışık ligant

kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda bu pikler sırasıyla 180,10 ppm, 61,70 ppm ve 54,47 ppm de gözlenmiştir.

2,3-DHBA'nın $\text{DMSO-}d_6$ 'da alınan ^{13}C NMR spektrumunda (EK 32) 172,93 ppm, 150,03 ppm, 146,33 ppm, 121,14 ppm, 120,39 ppm, 119,02 ppm ve 113,53 ppm bu pikler sırasıyla karboksilat karbonuna, ve benzen halkasındaki 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 nolu karbonlara aittir

LaL^1L^2 kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda (EK 37) 2,3-DHBA'nın karbonlarına ait pik değerleri (Çizelge 3.4.1-3) sırasıyla 175,51 ppm (karboksilat karbonu), 148,89 ppm, 143,85 ppm (aromatik C-OH karbonları), 121,60 ppm, 119,13 ppm, 118,40 ppm (aromatik CH karbonları) değerlerinde gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda her iki liganta ait karakteristik karbon pikleri gözlemlendiğinden ve pik değerlerindeki zayıf alana kaymalardan dolayı La(III) iyonunun 2,3-DHBA ve EDTA ile karışık ligant kompleksinin oluşturduğu söylenebilir.

Elemental analiz sonuçları

La(III) karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları Çizelge 4.3.1.3.1 verilmektedir. Elde edilen verilere göre, tahmini yapının $\text{Na}_4[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ (MA= 724g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir (Çizelge 4.3.1.3.1).

La(III) karışık ligant kompleksindeki sodyum miktarı Atomik Emisyon Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Yapılan analiz sonunda sodyum miktarı %12,25 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken sodyum miktarı % 12,72 tir (Çizelge 4.3.1.3.1).

Çizelge 4.3.1.3.1 Elemental Analiz Verileri

LaL^1L^2	%C	%N	%H	%La	%Na
DeneySEL	28,09	3,84	2,84	20,69	12,20
Hesaplanan	28,18	3,87	2,90	19,21	12,70

İletkenlik sonuçları

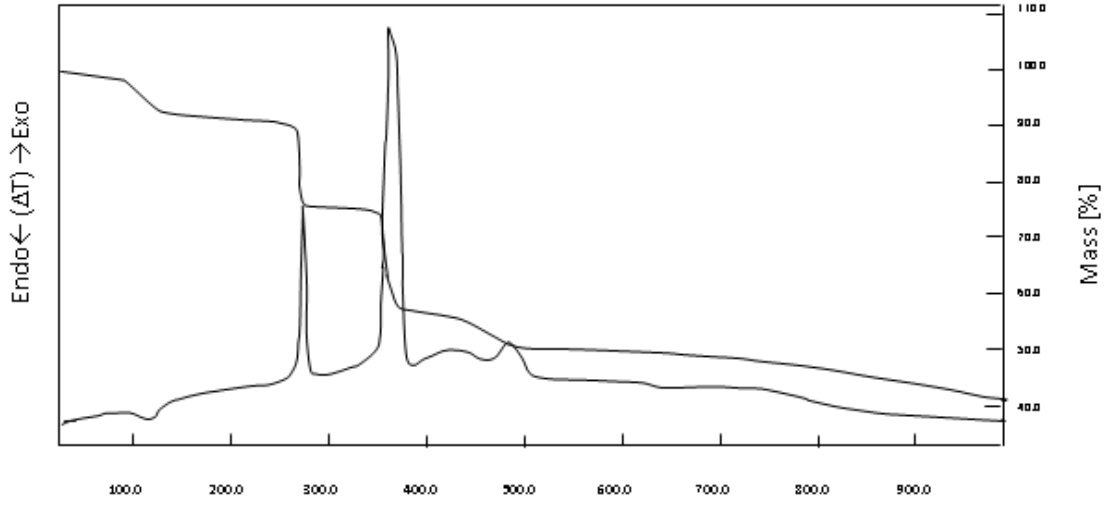
Elde edilen kompleksin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve molar iletkenliği $474,67 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç kompleks yapıda ~ 5 iyonun varlığına işaret etmektedir (Huhey ve ark. 1993). Sulu ortamdaki iletkenlik ölçümü tahmin edilen yapı ile tutarlı bir sonuç vermektedir.

TGA sonuçları

Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve $25-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.1.3.1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı dört basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki $110,1 \text{ }^\circ\text{C}$ deki bozunma ikincisi $271,7 \text{ }^\circ\text{C}$ deki bozunma üçüncüsü $360,5 \text{ }^\circ\text{C}$ deki bozunma dördüncüsü ise $432,5 \text{ }^\circ\text{C}$ deki bozunmadır. $95,8-120 \text{ }^\circ\text{C}$ ye kadarki kütle kaybı yapıdaki koordinasyon ve hidrat sularına aittir ve % 7,80 (hesaplanan %7,46) olarak belirlenmiştir. Bir birleri ile uyumlu ve bu değer 3 mol suya karşılık gelmektedir. LaL^1L^2 karışık ligant kompleksinin bozunma noktası $271 \text{ }^\circ\text{C}$ dir.

$1000 \text{ }^\circ\text{C}$ de bozunma sonucu kalan madde miktarı % 42,0'dir. Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla tahmin edilen yapının bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı % 39,6'dır. Bu değerde deneysel değerle oldukça uyumludur (La_2O_3 : e.n: $2304 \text{ }^\circ\text{C}$, k.n: $3620 \text{ }^\circ\text{C}$; Na_2O : e.n: $1132 \text{ }^\circ\text{C}$ (boz.)) (Lide 2003-2004).

$1150 \text{ }^\circ\text{C}$ de gravimetrik analiz yöntemi ile % La_2O_3 miktarı belirlenmiştir. $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ de, tahmin edilen yapının bozunması sonucu ortamda La_2O_3 ve eser miktarda Na_2O vardır. (yani Na_2O nin çoğu $1132 \text{ }^\circ\text{C}$ de uzaklaşmaktadır) (Lide 2003-2004). Analiz sonucu kalan kütle nin yüzdesi % 24,27'si La_2O_3 olarak belirlenmiştir. Tahmin edilen yapının bozunması sonucu kalacak olan La_2O_3 'ün hesaplanan değeri ise % 22,51 dir. İki değer bir birine yakın olduğu görülmektedir. Gravimetrik analizi sonucu belirlenen %La miktarı ise % 20,69 dir (Çizelge 4.3.1.3.1). Bu değer hesaplanan değer (% 19,21) ile uyumludur. Elde edilen bu sonuçlar tahmin edilen La(III) karışık ligant kompleksinin oluştuğunun göstergeleridir. Bu sonuç karışık ligant kompleksinin $\text{Na}_4[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ yapısında olduğunu desteklemektedir.

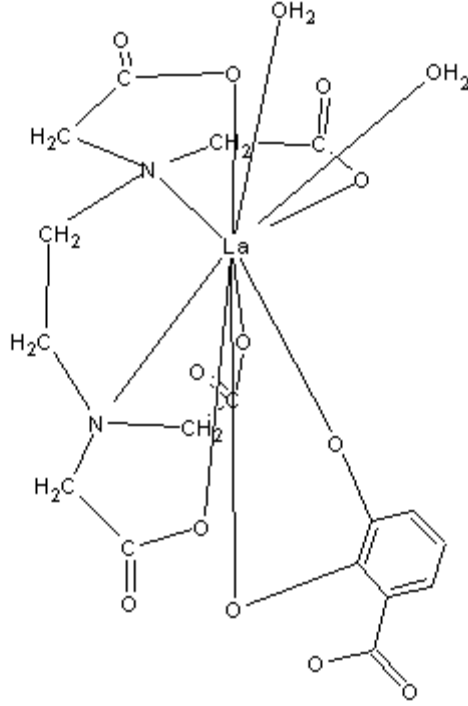


Şekil 4.3.1.3.1 LaL¹L² Kompleksine ait TG/DTA grafiği

Sonuç

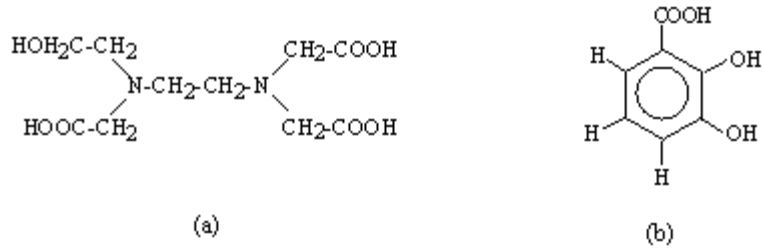
Çeşitli analiz teknikleri ile yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar La, EDTA ve 2,3-DHBA arasında (1:1:1) oranında karışık ligant kompleksinin oluştuğu doğrulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda tahmini yapı $\text{Na}_4[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak belirlenmiştir. Lind ve ark. yaptığı çalışmada (Lind ve ark 1965), La(III)'ün, EDTA kompleksinde onlu koordinasyona sahip olduğunu belirlemişlerdir. Hoard ve ark., ise La-EDTA kompleksinin potasyum tuzunu sentezlemiş, kristal ve moleküler yapısını X-ışını difraksiyonu yöntemi ile belirlemiştir. Elde edilen kompleksin yapısal formülünü $\text{K}[\text{La}(\text{OH}_2)_3\text{A}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olduğunu ve bu bileşikte $[\text{La}(\text{OH}_2)_4\text{AH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan farklı olarak La(III) dokuzlu koordinasyonu tercih ettiğini belirtmiştir. Sentezlediğimiz LaL¹L² bileşiğinde, La(III)'e, EDTA altı ucuyla bağanırken La(III) iyonuna ayrıca dört molde su bağlanmıştır. La(III) ün karışık ligand kompleksini kristal halde muhafaza edemediğimizden X-ışını difraksiyonu alınmamıştır. Bu nedenle, elde edilen veriler sonucunda tahmini bir yapı belirlenmiştir. Lind ve ark. yaptığı çalışma göz önünde bulundurularak $[\text{LaL}^1\text{L}^2]$ karışık ligand kompleksinde EDTA nın La(III) iyonuna altı ucuyla 2,3-DHBA'nın da iki ucuyla bağlandığını söyleyebiliriz. Kompleks için önerdiğimiz yapıdaki üç mol sudan iki tanesinin La(III)'e bağlandığı, bir molünün ise hidrat suyu olarak bulunduğu söylenebilir (Şekil 4.3.1.3.2). Onlu koordinasyona sahip La(III) iyonunun oluşturduğu

LaL^1L^2 karışık ligand kompleksinin geometrisinin iki tepeli kare buruk pirizma olduğunu düşünebiliriz.



Şekil 4.3.1.2.2 $\text{Na}_4[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{LaL}^1\text{L}^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.2 M:HEDTA:2,3-DHBA (ML^3L^2) karışık ligand komplekslerinin karakterizasyonu, M: Sc, Y, La



Şekil 4.3.2.1 (a) N-(2-hidroksietil)etilendiamin-N,N',N''-triasetik asit (HEDTA) (b) 2,3-dihidroksibenzoik asit (2,3-DHBA)

Şekil 4.3.2.1 de HEDTA ve 2,3-DHBA'nın açık yapıları verilmiştir.

ML^3L^2 komplekslerinin IR spektrumları KBr diskiyle alındı. Ligantların ve komplekslerin IR spektrum (EK 3,4,9-11) verileri Çizelge 4.3.2.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.3.2.1 HEDTA (H_3L^3), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^3L^2 Karışık Ligant Komplekslerinin IR Verileri

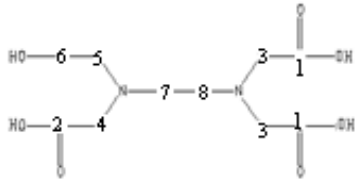
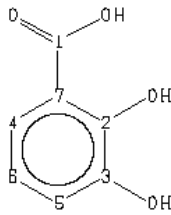
	Dalga sayısı cm^{-1}				
	ν_{H_2O}	ν_{O-H}	$\nu_{C-H(arom)}$	$\nu_{C-H(aliph)}$	$\nu_{C=O}$
HEDTA	-	3295,6	-	2937,6	1684,1-1626,4
2,3-DHBA	-	3368,4	3047,3	-	1678,2
ScL^3L^2	3000 - 3500	-	3064,0	2949,8	1606,1-1544,2
YL^3L^2	3000 - 3500	-	3195,0	2931,0	1599,3-1536,4
LaL^3L^2	3200 - 3500	-	3215,4	2963,0	1605,7-1570,4

Diyamanyetik ML^3L^2 kompleksinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları alınabilmiştir. 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları, karışık ligant komplekslerinin D_2O 'da, HEDTA ve 2,3-DHBA'nın DMSO- d_6 da alınmıştır. 1H NMR verileri Çizelge 4.3.2. 2 ve ^{13}C NMR verileri ise Çizelge 4.3.2.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3.2.2 HEDTA (H_3L^3), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^3L^2 Karışık Ligant Komplekslerinin 1HNMR Spektrum Verileri

L	H	Shifts / (ppm)				
		Ligant	ScL^3L^2	YL^3L^2	LaL^3L^2	
HEDTA L^3	(F) (E) HOH ₂ C-CH ₂	A	3,45	2,75	3,28	3,57
	(A) CH ₂ -COOH	B	4,17	3,03	4,14	3,38
	(C) (B) N-CH ₂ -CH ₂ -N	C	4,16	3,01	4,12	3,34
	(A) CH ₂ -COOH	D	3,60	3,45	3,62	3,61
	(D) HOOC-CH ₂	E	2,98	2,60	2,86	3,09
		F	3,65	3,51	3,70	3,67
2,3-DHBA L^2	(A) H	A	7,266	7,12	7,01	7,16
	(E) OH	B	7,033	6,68	6,51	6,83
	(C) H	C	6,752	6,36	6,40	6,61
	(D) OH	D	9,342	8,39	-	-
	(B) H	E	11,31	-	-	-

Çizelge 4.3.2.3 HEDTA (H_3L^3), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^3L^2 Karışık Ligant Komplekslerinin ^{13}C NMR Spektrum Verileri

L	C	Shifts / (ppm)			
		Ligand	ScL^3L^2	YL^3L^2	LaL^3L^2
HEDTA L^3 	1	173,03	176,26	181,81	182,00
	2	169,85	172,80	180,42	180,00
	3	56,23	61,00	57,10	56,00
	4	55,91	60,50	56,20	55,91
	5	55,62	58,30	53,00	55,11
	6	57,72	61,70	63,00	58,52
	7	50,61	55,60	50,80	52,00
	8	52,56	56,20	52,10	52,51
2,3-DHBA L^2 	1	172,90	175,67	174,81	175,56
	2	150,03	152,62	152,12	148,00
	3	146,32	145,98	144,23	142,20
	4	121,12	120,19	119,21	121,37
	5	120,39	116,93	118,34	119,07
	6	119,02	115,39	116,01	118,57
	7	113,53	114,10	110,25	118,27

4.3.2.1 Sc:HEDTA:DHBA karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında kristal suları vardır. Kompleksin IR spektrumunun (EK 9) 3000-3500 cm^{-1} bölgesi (Çizelge 4.3.2.1) su piki tarafından kapatıldığından bu bölgede ligantlara ait $-OH$ gözlenememiştir. HEDTA'nın ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda (EK 4, 3) sırasıyla 1684,10, 1626,40 cm^{-1} ve 1678,20 cm^{-1} deki karbonillere ait pikler 1606,10, 1544,20 cm^{-1} ye kaymıştır. Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir.

1H NMR sonuçları

HEDTA'nın D_2O da alınan 1H NMR spektrumu (EK 17) incelendiğinde 3,45 ppm de (A) ile gösterilen karboksilik asitlere bağlı CH_2 protonlarının ve 3,60 ppm de ise (D) ile gösterilen asitlere bağlı CH_2 protonlarının pikleri gözlenmektedir. Azota bağlı CH_2 protonları 4,17 ve 4,16 ppm de gözlenmektedir. 3,65 ppm de $-OH$ a bağlı CH_2 protonu,

2,98 ppm de tabloda (E) ile gösterilen $-\text{CH}_2$ protonunun pikleri gözlenmektedir. Oluştugu düşünölen ScL^3L^2 karışık ligant kompleksinin DMSO VE D_2O da alınan ^1H NMR spektrumu (EK 24, 25) incelendiğinde HEDTA protonlarının pik değeri sırası ile 2,75 ppm, 3,45 ppm, 3,03 ppm, 3,01 ppm, 3,51 ppm ve 2,60 ppm de 6 pik gözlenmiştir. ScL^3L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumunda ayrıca 7,12 ppm, 6,68 ppm ve 6,36 ppm ve 8,39 ppm lere dört tane daha pikler gözlenmiştir. Bu pikler den ilk üçü 2,3-DHBA'nın aromatik CH protonlarını göstermektedir. 8,39 ppm de gözlenen pik ise Çizelge 4.3.2-2 de (D) ile gösterilen $-\text{OH}$ protonudur. Katekole ait proton piklerinden bir tanesinin gözlenmesi kompleksleşmenin karboksilat tipinde bağlandığını gösterir. 2,3-DHBA'nın ^1H NMR spektrumunun pikleriyle karşılaştırıldığında, pik değeri kaymalar meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen komplekste hem 2,3-DHBA hem de EDTA'nın bağlı olduğunu yani ScL^3L^2 kompleksinin oluştuğu söylenebilir.

^{13}C NMR sonuçları

HEDTA'nın DMSO da alınan ^{13}C NMR spektrumunda (EK 33) karboksilat karbonları 173,03 ve 169,85 ppm de, karboksilat karbonuna bağlı $-\text{CH}_2$ karbonları 56,23, 55,91, 55,62 ppm de ve etilendiamine ait $-\text{CH}_2-$ karbonları 52,56 ve 50,61 ppm alkol karbonu ise 57,72 ppm de gözlenmiştir. Sc(III) karışık ligant kompleksinin (EK 38) ^{13}C NMR spektrumunda bu pikler sırasıyla 176,26 ppm, 172,80 ppm, 61,00 ppm, 60,50 ppm, 58,30 ppm, 56,20 ppm, 55,60 ppm, 61,70 ppm de gözlenmiştir.

2,3-DHBA'nın $\text{DMSO-}d_6$ 'da alınan ^{13}C NMR spektrumunda 172,90 ppm, 150,03 ppm, 146,32 ppm, 121,12 ppm, 120,43 ppm, 119,05 ppm ve 113,50 ppm bu pikler sırasıyla karboksilat karbonuna ve benzen halkasındaki 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 nolu karbonlara aittir.

Sc(III) karışık ligant kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda bu karbonlar yine sırasıyla 175,67 ppm, 152,62 ppm, 145,98 ppm, 120,19 ppm, 116,93 ppm, 115,39 ppm ve 114,10 ppm değeri gözlenmiştir. Komplekse ait ^{13}C NMR spektrumunda her iki liganta ait karbon atomları da gözlendiğinden ve pik değeri kaymalardan dolayı ScL^3L^2 karışık ligant kompleksinin oluştuğu desteklenmektedir. H_3L^2 ve H_3L^3 ligandındaki tüm H'lerin ^1H NMR değeri kuvvetli alana kaymaktadır. H_3L^3 ün ^{13}C NMR de tüm C ların etilendiğini ve zayıf alana kayması bağlanmanın COO^- lar ve N lardan olduğunu

söylenbilir. H_3L^2 de ise tüm C ların bazıları kuvvetli alana kayarken COO^- , C'u ve orto $-OH$ 'ı kuvvetli alana kaymaktadır. Öyle ise, Sc(III)'ün H_3L^3 5 uçtan DHBA'da 2 ucundan ağlanarak KS: 7'ye ulaşmıştır.

Elemental analiz sonuçları

Sc(III) karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları Çizelge 3.3.2.1'de verilmektedir. Elde edilen verilere göre tahmini yapının $Na_4[ScC_{24}H_{22}N_2O_{15}].5H_2O$ (MA = 845g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir. Sc miktarı ICP-OES tekniği ile tayin edildi. Deneysel olarak 5.71 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken Y miktarı % 5,32 dir (Çizelge 4.3.2.1). Sodyum miktarı ise Atomik Emisyon Spektrofotometresi ile tayin edildi. Yapılan analiz sonunda sodyum miktarı %11,30 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken sodyum miktarı % 10,89 dur (Çizelge 4.3.2.1). Elde edilen verilere göre tahmini yapının $Na_4[Sc(C_{10}H_{14}O_7N_2)(C_7H_4O_4)_2].5H_2O$ [MA=845g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.3.2.1.1 Elemental Analiz Verileri

ScL ³ L ²	%C	%N	%H	%Sc	%Na
Deneysel	33,99	3,02	3,86	5,71	11,30
Hesaplanan	34,08	3,31	3,78	5,32	10,89

İletkenlik sonuçları

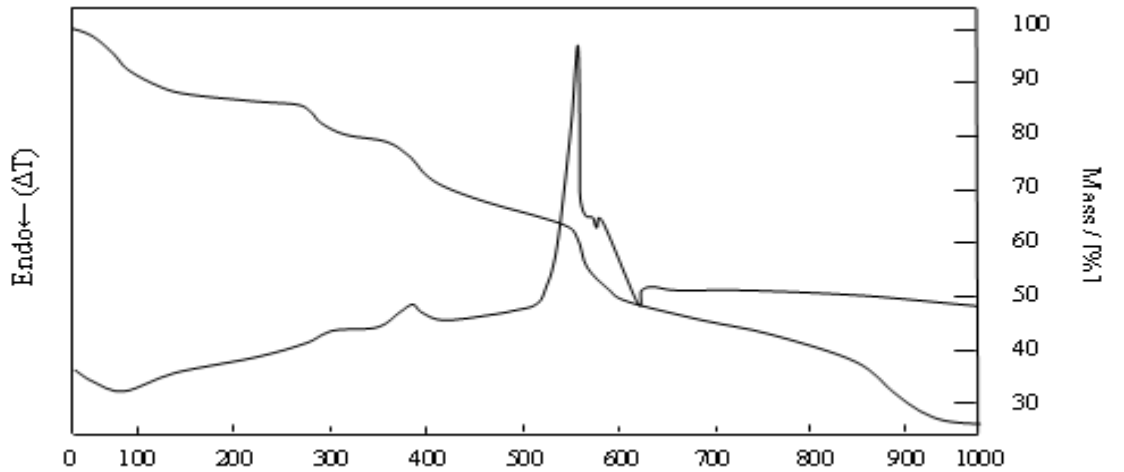
Elde edilen kompleksin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve molar iletkenliği 420,24 $ohm^{-1}cm^{-1}mol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ~5 iyonun varlığına karşılık gelmektedir (Huhey ve ark. 1993). Sulu ortamdaki iletkenlik ölçümü tahmin edilen yapı ile tutarlı bir sonuç vermektedir.

TGA sonuçları

Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve 25-1000 °C de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.2.1.1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı beş basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki 73,5 °C deki bozunma, ikincisi 283 °C deki bozunma üçüncüsü 389 °C, dördüncüsü 557 °C deki bozunma, beşincisi ise 910 °C deki bozunmadır. 73,5 °C deki kütle kaybı yapıdaki sulara aittir ve % 11,20 (hesaplanan %10,70) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar birbirleri ile uyumludur ve bu değer 5 mol suya karşılık gelmektedir.

1000 °C de bozunma sonucu kalan madde miktarı %24,50 dur. Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin $Sc_2O_3 + Na_2O$ olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla tahmin edilen yapının bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı %22,80'dır. Bu değerde deneysel değerle oldukça uyumludur (Sc_2O_3 : e.n: 2485 °C, k.n: 3620 °C; Na_2O : e.n:1132 °C (boz.)) (Lide 2003-2004).

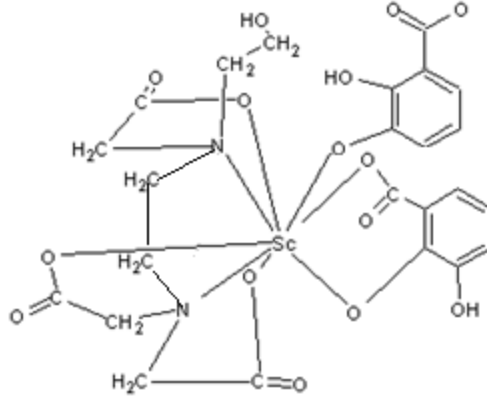
Sonuçta ScL^3L^2 kompleksinde Sc(III)'ün KS:7 olduğunu; 5 tanesinin L^3 ten 2 tanesinin L^2 den meydana geldiğini söyleyebiliriz. Bu durumda karışık ligand kompleksinin yapısının $Na_4[Sc(C_{10}H_{14}O_7N_2)(C_7H_4O_4)_2].5H_2O$ olduğunu düşünebiliriz.



Şekil 4.3.2.1.1 ScL³L² Kompleksine ait TG/DTA grafiği

Sonuç

Çeşitli analiz teknikleri ile yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar ile Sc(III), HEDTA ve 2,3-DHBA arasında (1:1:2) oranında karışık ligand kompleksinin oluştuğu doğrulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda tahmini yapı $\text{Na}_4[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)_2].5\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlenmiştir. Zhang ve ark. yaptığı çalışmada Sc(III)'ün, sekizli koordinasyona sahip olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen veriler sonucunda tahmini bir yapı belirlenmiştir. Zhang ve ark. yaptığı çalışma göz önünde bulundurularak ScL^3L^2 karışık ligand kompleksinde HEDTA'nın Sc(III) iyonuna beş ucuyla 2,3-DHBA'nın da iki ucuyla bağlandığını söyleyebiliriz. ScL^3L^2 karışık ligand kompleksinin DMSO da alınan ^1H NMR spektrumunda (EK 25) 8,39 ppm de gözlenen pik Çizelge 4.3.2-2 de (D) ile gösterilen $-\text{OH}$ protonudur. Katekolata ait proton piklerinden bir tanesinin gözlenmesi kompleksleşmenin karboksilat tipinde bağlandığını gösterir. Kompleks için önerdiğimiz yapıdaki beş mol suyun hidrat suyu olarak bulunduğu söylenebilir (Şekil 4.3.2.1.1). Sekizli koordinasyona sahip Sc(III) iyonunun oluşturduğu ScL^3L^2 karışık ligand kompleksinin geometrisinin iki tepeli üçgen pirizma olduğu önerilebilir.



Şekil 4.3.2.1.2 $\text{Na}_4[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)_2].5\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{ScL}^3\text{L}^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.2.2 Y:HEDTA:DHBA sentezi ve karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında kristal suları vardır. Kompleksin IR spektrumunun (EK 10) 3000-3500 cm^{-1} bölgesi (Çizelge 4.3.2.1) su piki tarafından kapatıldığından bu bölgede ligantlara ait $-\text{OH}$ gözlenmemiştir. HEDTA'nın ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda (EK 4, 3) sırasıyla 1684,10-1626,40 cm^{-1} ve 1678,20 cm^{-1} deki karbonillere ait pikler 1599,30 ve 1536,40 cm^{-1} ye kaymıştır. Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir.

^1H NMR sonuçları

HEDTA'nın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 3,45 ppm de (A) ile gösterilen karboksilik asitlere bağlı CH_2 protonlarının ve 3,60 ppm de ise (D) ile gösterilen asitlere bağlı CH_2 protonlarının pikleri gözlenmektedir. Azota bağlı (B ve C) CH_2 protonları 4,17 ve 4,16 ppm de, 3,65 ppm de $-\text{OH}$ a bağlı CH_2 protonu, 2,98 ppm de tabloda (E) ile gösterilen $-\text{CH}_2$ protonunun pikleri gözlenmektedir. Oluştugu düşünülen YL^3L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumu (EK 26) incelendiğinde HEDTA protonlarının pik değerleri sırası ile 3,28 ppm, 3,62 ppm, 4,14 ppm, 4,12 ppm, 3,70 ppm ve 2,86 ppm de 6 pik gözlenmiştir. YL^3L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumunda ayrıca 7,01 ppm, 6,51 ppm ve 6,40 ppm lere üç tane daha pik gözlenmiştir. Bu pikler 2,3-DHBA'nın aromatik CH protonlarını göstermektedir (Çizelge 4.3.2.2). 2,3-DHBA'nın ^1H NMR spektrumunun pikleriyle karşılaştırıldığında, pik değerlerinde kaymalar meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen komplekste hem 2,3-DHBA hem de EDTA'nın bağlı olduğunu yani YL^3L^2 karışık ligand kompleksi oluştuğu söylenebilir.

^{13}C NMR sonuçları

HEDTA'nın DMSO da alınan ^{13}C NMR spektrumunda (EK 33) karboksilat karbonları 173,0 ve 169,9 ppm de, karboksilat karbonuna bağlı $-\text{CH}_2$ karbonları 56,23, 55,91, 55,62 ppm de ve etilendiamine ait $-\text{CH}_2-$ karbonları 52,56 ve 50,61 ppm alkol karbonu

ise 58,50 ppm de gözlenmiştir, YL^3L^2 karışık ligant kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda bu pikler sırasıyla 181,81 ve 180,42 ppm, 57,10, 56,20, 53,00 63,00 ppm, 52,10, 50,80 ppm de gözlenmiştir,

2,3-DHBA'nın $DMSO-d_6$ 'da alınan ^{13}C NMR spektrumunda 172,90 ppm, 150,03 ppm, 146,32 ppm, 121,12 ppm, 120,39 ppm, 119,02 ppm ve 113,53 ppm bu pikler sırasıyla karboksilat karbonuna, ve benzen halkasındaki 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 nolu karbonlara aittir (Çizelge 4.3.2.3).

YL^3L^2 karışık ligant kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda (EK 39) bu karbonlar yine sırasıyla 174,81 ppm, 152,12 ppm, 144,23 ppm, 119,21 ppm, 118,34 ppm, 116,01 ppm, ve 110,25 ppm değerlerinde gözlenmiştir, Komplekse ait ^{13}C NMR spektrumunda her iki liganta ait karbon atomları da gözleendiğinden ve pik değerlerindeki kaymalardan dolayı YL^3L^2 karışık ligant kompleksinin oluştuğu desteklenmektedir,

Elemental analiz sonuçları

Y(III) karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları Çizelge 4.3.2.2.1 de verilmektedir. Y miktarı ICP-OES tekniği ile tayin edildi, Deneysel olarak 13,33 olarak belirlenmiştir, Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken Y miktarı % 12,98 dir (Çizelge 4.3.2.2.1). Sodyum miktarı ise Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edildi. Yapılan analiz sonunda sodyum miktarı %9,57 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken sodyum miktarı % 9,95 tir (Çizelge 4.3.2.2.1). Elde edilen verilere göre tahmini yapının $Na_3[Y(C_{10}H_{15}O_7N_2)(C_7H_3O_4)(H_2O)_2].4H_2O$ [MA = 693 g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.3.2.2.1 Elemental Analiz Verileri

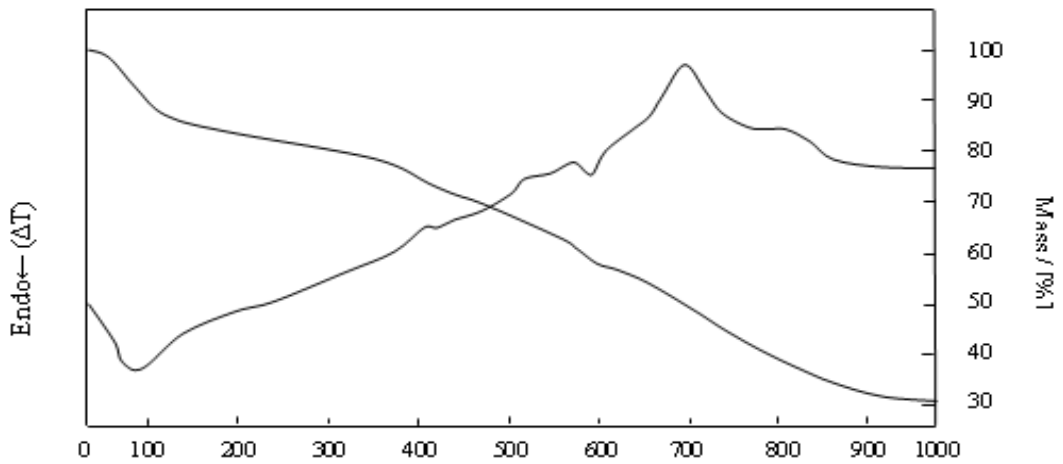
YL^3L^2	%C	%N	%H	%Y	%Na
Deneysel	29,22	4,10	4,20	13,33	9,57
Hesaplanan	29,43	4,04	4,32	12,98	9,95

İletkenlik sonuçları

Elde edilen kompleksin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve molar iletkenliği 297,70 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ~4 iyonun varlığına karşılık gelmektedir (Huhey ve ark. 1993). Sulu ortamdaki iletkenlik ölçümü tahmin edilen yapı ile tutarlı bir sonuç vermektedir.

TGA sonuçları

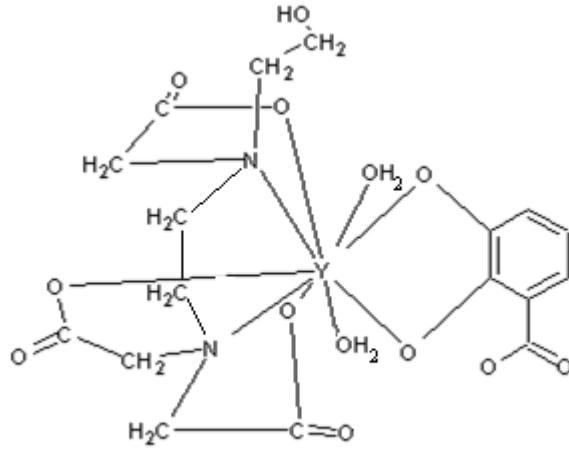
Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve 25-1000 °C de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.2.2.1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı iki basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki 403,50 °C deki bozunma diğeri ise 578,90 °C deki bozunmadır, 83,60 °C deki kütle kaybı yapıdaki kristal sulara aittir ve % 16,0 (hesaplanan %15,60) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar birbirleri ile uyumludur ve bu değer 6 mol suya karşılık gelmektedir, 1000 °C de bozunma sonucu kalan madde miktarı %30,65 dur, Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ olduğu düşünülmektedir, Dolayısıyla tahmin edilen yapının ($\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$) bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı %29,87'dir. Bu değerde deneysel değerle oldukça uyumludur (Y_2O_3 : e.n: 2438 °C, k.n: 3620 °C; Na_2O : e.n:1132 °C (boz)) (Lide 2003-2004).



Şekil 4.3.2.2.1 YL^3L^2 Kompleksinin DTA and TG eğrileri

Sonuç

Çeşitli analiz teknikleri ile yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Y(III), HEDTA ve 2,3-DHBA arasında (1:1:1) oranında karışık ligand kompleksinin oluştuğu doğrulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda tahmini yapı $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlenmiştir. Wang ve ark. yaptığı çalışmada Y(III)'ün, dokuzlu koordinasyona sahip olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen veriler sonucunda tahmini bir yapı belirlenmiştir. Zhang ve ark. yaptığı çalışma göz önünde bulundurularak YL^3L^2 karışık ligand kompleksinde HEDTA'nın Y(III) iyonuna beş ucuyla 2,3-DHBA'nın da iki ucuyla bağlandığını söyleyebiliriz. DMSO da ^1H NMR alamadığımızdan dolayı 2,3-DHBA'nın katekolat tipi bağlandığını düşünüyoruz. YL^3L^2 karışık ligand kompleksi için önerdiğimiz yapıdaki altı mol sudan iki tanesinin Y(III)'e bağlandığı, dört molünün ise hidrat suyu olarak bulunduğu söylenebilir (Şekil 4.3.2.2.2). Dokuzlu koordinasyona sahip Y(III) iyonunun oluşturduğu YL^3L^2 karışık ligand kompleksinin geometrisinin üç tepeli üçgen pirizma olduğu önerilebilir.



Şekil 4.3.2.2.2 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{YL}^3\text{L}^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.2.3 La:HEDTA:DHBA karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında koordinasyon suları vardır. Kompleksin IR spektrumunun (EK 11) 3200-3500 cm^{-1} bölgesi (Çizelge 4.3.2.1) su piki tarafından kapatıldığından bu bölgede ligantlara ait –OH gözlenememiştir. HEDTA'nın ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda (EK 4, 3) sırasıyla 1684,10 ve 1626,40 cm^{-1} ve 1678,20 cm^{-1} deki karbonillere ait pikler 1605,70 ve 1570,40 cm^{-1} ye kaymıştır, Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir.

^1H NMR sonuçları

HEDTA'nın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 3,45 ppm de (A) ile gösterilen karboksilik asitlere bağlı CH_2 protonlarının ve 3,60 ppm de ise (D) ile gösterilen asitlere bağlı CH_2 protonlarının pikleri gözlenmektedir, azota bağlı CH_2 protonları 4,17 ve 4,16 ppm de gözlenmektedir, 3,65 ppm de –OH a bağlı CH_2 protonu, 298 ppm de tabloda (E) ile gösterilen – CH_2 protonunun pikleri gözlenmektedir, Oluştugu düşünülen LaL^3L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumu (EK 27) incelendiğinde HEDTA protonlarının pik değerleri sırası ile 3,57 ppm, 3,38 ppm, 3,34 ppm, 3,61 ppm, 3,09 ppm ve 3,67 ppm de 6 pik gözlenmiştir,

LaL^3L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumunda ayrıca 7,16 ppm, 6,83 ppm ve 6,61 ppm lere üç tane daha pikler gözlenmiştir (Çizelge 4.3.2.2). Bu pikler de 2,3-DHBA'nın aromatik CH protonlarını göstermektedir. 2,3-DHBA'nın ^1H NMR spektrumunun pikleriyle karşılaştırıldığında, pik değerlerinde kaymalar meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen kompleks te hem 2,3-DHBA hem de EDTA'nın bağlı olduğunu yani LaL^3L^2 kompleksi oluştuğu söylenebilir.

^{13}C NMR sonuçları

HEDTA'nın DMSO da alınan ^{13}C NMR spektrumunda (EK 33) karboksilat karbonları 173,03-169,85 ppm de, karboksilat karbonuna bağlı – CH_2 karbonları 56,23, 55,91,

55,62 ppm de ve etilendiamine ait $-\text{CH}_2-$ karbonları 52,56 ve 50,61 ppm alkol karbonu ise 57,72 ppm de gözlenmiştir, La(III) karışık ligant kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda (EK 40) bu pikler sırasıyla 182,0-180,0 ppm, 56,00, 55,91, 55,11 ppm, 52,51, 52,00 ve 58,52 ppm de gözlenmiştir, 2,3-DHBA'nın $\text{DMSO-}d_6$ 'da alınan ^{13}C NMR spektrumunda 172,90 ppm, 150,03 ppm, 146,32 ppm, 121,12 ppm, 120,39 ppm, 119,02 ppm ve 113,53 ppm bu pikler sırasıyla karboksilat karbonuna, ve benzen halkasındaki 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 nolu karbonlara aittir, La(III) karışık ligant kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda bu karbonlar yine sırasıyla 175,56 ppm, 148,06 ppm, 142,20 ppm, 121,37 ppm, 119,07 ppm, 118,57 ppm ve 118,27 ppm değerlerinde gözlenmiştir (Çizelge 4.3.2.3). Komplekse ait ^{13}C NMR spektrumunda her iki liganta ait karbon atomları da gözlemlendiğinden ve pik değerlerindeki kaymalardan dolayı LaL^3L^2 karışık ligant kompleksinin oluştuğu desteklenmektedir.

Elemental analiz sonuçları

La(III) karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları Çizelge 4.3.2.3.1'de verilmektedir. La miktarı ICP-OES tekniği ile tayin edildi. Deneysel olarak 19.76 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken La miktarı % 19,30 dir (Çizelge 4.3.2.3.1). Sodyum miktarı ise Atomik Emisyon Spektrofotometresi ile tayin edildi. Yapılan analiz sonunda sodyum miktarı %6.54 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken sodyum miktarı % 6,38 tür (Çizelge 4.3.2.3.1). Elde edilen verilere göre tahmini yapının $\text{Na}_2[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ [MA = 720g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.3.2.3.1 Elemental Analiz Verileri

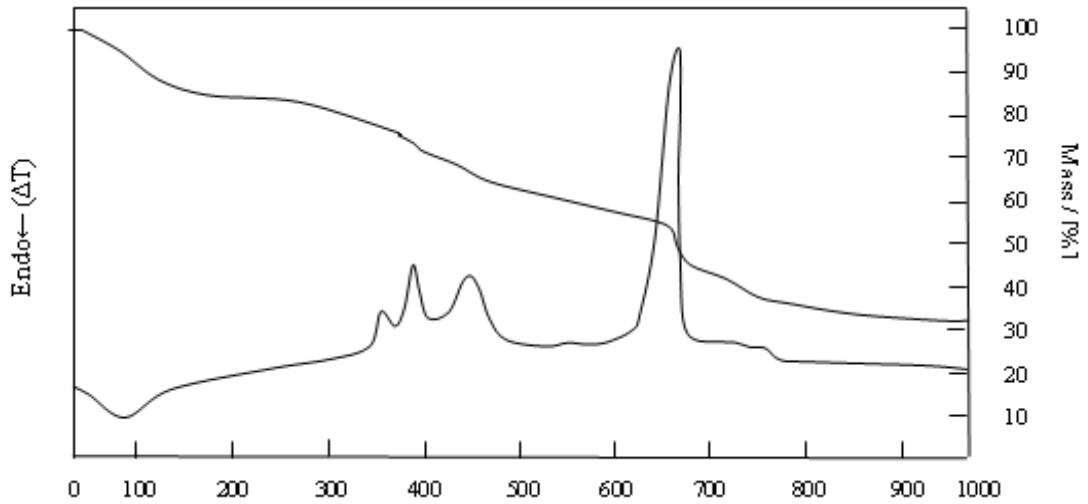
LaL^3L^2	%C	%N	%H	%La	%Na
Deneysel	27,97	3,41	4,10	19,76	6,54
Hesaplanan	28,33	3,89	4,30	19,30	6,38

İletkenlik sonuçları

Elde edilen kompleksin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve molar iletkenliği $153 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ~ 3 iyonun varlığına karşılık gelmektedir (Huhey ve ark. 1993). Sulu ortamdaki iletkenlik ölçümü tahmin edilen yapı ile tutarlı bir sonuç vermektedir.

TGA sonuçları

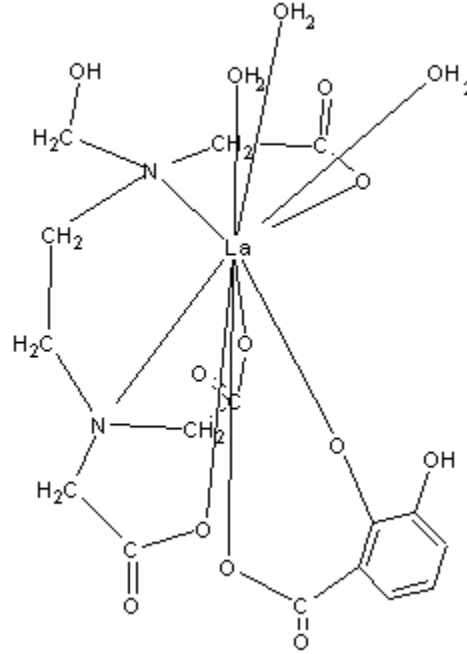
Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve 25-1000 °C de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.2.3-1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı beş basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki 84 °C deki bozunma, ikincisi 359 °C deki bozunma, üçüncüsü 391,5 °C deki bozunma, dördüncüsü 448 °C deki bozunma beşincisi ise 684,30 °C deki bozunmadır. 83,60 °C deki kütle kaybı yapıdaki sulara aittir ve % 14,70 (hesaplanan %15,00) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar birbirleri ile uyumludur ve bu değer 6 mol suya karşılık gelmektedir, 1000 °C de bozunma sonucu kalan madde miktarı %32,20 dur, Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ olduğu düşünülmektedir, Dolayısıyla tahmin edilen yapının ($\text{Na}_2[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$) bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı %31,25'dir, Bu değerde deneysel değerle oldukça uyumludur (La_2O_3 : e.n: 2304 °C, k.n: 3620 °C; Na_2O : e.n:1132 °C (boz.)) (Lide 2003-2004).



Şekil 4.3.2.3.1 LaL^3L^2 Kompleksine ait TG/DTA grafiği

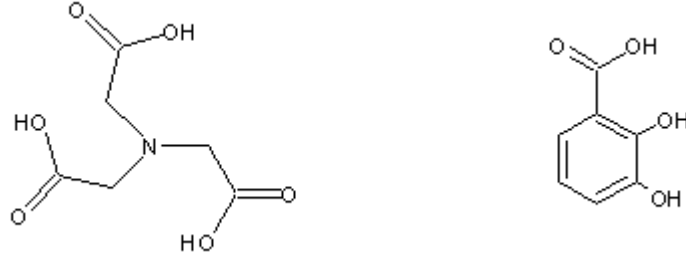
Sonuç

Çeşitli analiz teknikleri ile yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar La(III), HEDTA ve 2,3-DHBA arasında (1:1:1) oranında karışık ligand kompleksinin olduğu doğrulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda tahmini yapı $\text{Na}_2[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlenmiştir. Fuller ve ark. yaptığı çalışmada La(III)'ün, HEDTA ile koordinasyon bileşimini sentzlemişlerdir, bu bileşikte La(III)'e HEDTA beş ucuyla bağlanmıştır. Elde ettikleri yapıda La(III)'ün onlu koordinasyona sahip olduğunu belirlemişlerdir (Fuller ve ark. 1978). Elde edilen veriler sonucunda tahmini bir yapı belirlenmiştir. Fuller ve ark yaptığı çalışma göz önünde bulundurularak LaL^3L^2 karışık ligand kompleksinde HEDTA' nın La(III) iyonuna beş ucuyla 2,3-DHBA'nın da iki ucuyla bağlandığını söyleyebiliriz. DMSO da ^1H NMR alamadığımızdan dolayı 2,3-DHBA'nın karboksilat tipi bağlandığını düşünüyoruz. LaL^3L^2 karışık ligand kompleksi için önerdiğimiz yapıdaki altı mol sudan üç tanesinin La(III)'e bağlandığı, üç molünün ise hidrat suyu olarak bulunduğu söylenebilir (Şekil 4.3.2.3.2). Bu bileşiminde onlu koordinasyona sahip La(III) iyonunun oluşturduğu LaL^3L^2 karışık ligand kompleksinin geometrisinin iki tepeli kare buruk pirizma olduğu önerilebilir.



Şekil 4.3.2.3.2 $\text{Na}_2[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{LaL}^3\text{L}^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.3 M:NTA:2,3-DHBA karışık ligant kompleksinin sentezi



Şekil 4.3.3.1 (a) nitrilotriasetik asit (L⁴) (b) 2,3-dihidroksibenzoik asit (L²)

Şekil 4.3.3.1 de nitrilotriasetik asit ve 2,3-DHBA'nın açık yapıları verilmiştir. ML⁴L² komplekslerinin IR spektrumları KBr diskiyle alındı. Ligantların ve komplekslerin IR spektrum (EK 3,5,12-14) verileri Çizelge 4.3.3.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.3.3.1 NTA (H₃L⁴), 2,3-DHBA (H₃L²) ve ML⁴L² Karışık Ligant Komplekslerinin IR Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)

	Dalga sayısı cm ⁻¹				
	V _{H2O}	V _{O-H}	V _{C-H(arom)}	V _{C-H(aliph)}	V _{C=O}
NTA	-	3041,20	-	2990,60	1731,10
2,3-DHBA	-	3368,40	3047,30	-	1678,20
ScL ⁴ L ²	3000 - 3500	-	3047,90	2917,10	1594,00 1540,40
YL ⁴ L ²	3500-3300	-	2962,10	2825,40	1721,70- 1601,80
LaL ⁴ L ²	3000 - 3500	-	3046,10	2913,10	1617,70 1585,00

Diyamanyetik ML⁴L² karışık ligant kompleksinin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları alınabilmiştir. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları NTA'nın ve YL⁴L² karışık ligant kompleksinin D₂O, 2,3-DHBA ve ScL⁴L², LaL⁴L² karışık ligant kompleksinin DMSO-d₆ da alınmıştır. ¹H NMR verileri Çizelge 4.3.3.2 ve ¹³C NMR verileri ise 4.3.3.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3.3.2 NTA (H_3L^4), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^4L^2 Karışık Ligant Komplekslerinin 1H NMR Spektrum Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)

L	H	Shifts (ppm)				
		Ligant	ScL ⁴ L ²	YL ⁴ L ²	LaL ⁴ L ²	
NTA		A	3,45	3,35	3,28	3,27
		B				
2,3-DHBA		A	7,27	7,19 7,17	7,16 7,14	7,22 7,21
		B	7,03	6,87 6,84	6,84 6,82	6,90 6,88
		C	6,75	6,65 6,62 6,60	6,65 6,63 6,61	6,68 6,66 6,64
		D	9,34	-	-	-
		E	11,31	-	-	-

Çizelge 4.3.3.3 NTA (H_3L^4), 2,3-DHBA (H_3L^2) ve ML^4L^2 Karışık Ligant Kompleksinin ^{13}C NMR Spektrum Verileri, M: Sc(III), Y(III) ve La(III)

L	C	Shifts (ppm)				
		Ligant	ScL ⁴ L ²	YL ⁴ L ²	LaL ⁴ L ²	
NTA L ⁴		1	172,90	179,52	179,83	-
		2	55,12	64,35	64,44	-
2,3-DHBA L ²		1	172,93	174,10	175,77	-
		2	150,03	154,30	161,07	-
		3	146,33	145,80	149,65	-
		4	121,14	122,10	120,66	-
		5	120,39	119,30	119,47	-
		6	119,02	119,05	118,44	-
		7	113,53	113,80	116,64	-

4.3.3.1 Sc:NTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında kristal suları vardır. Kompleksin IR spektrumunun (EK 12) 3000-3500 cm^{-1} bölgesi (Çizelge 4.3.3.1) su piki tarafından kapatıldığından bu bölgede ligantlara ait $-\text{OH}$ gözlenmemiştir. NTA'nın ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda (EK 5,3) sırasıyla 1734,00 cm^{-1} ve 1678,00 cm^{-1} deki karbonillere ait pikler 1594,00 ve 1540,40 cm^{-1} ye kaymıştır. Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir. 3047,90 deki pik ise yapıdaki aromatik C-H bağlarının varlığına işaret eder.

^1H NMR sonuçları

NTA'nın ^1H NMR spektrumu (EK 18) incelendiğinde 3,45 ppm de karboksilik asitlere bağlı CH_2 pikleri gözlenmektedir. Oluştığı düşünülen ScL^4L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumundaki (EK 28) 3,35 ppm deki pik NTA'nın karboksilik asitlere bağlı CH_2 protonlarına aittir; pik değerlerindeki kayma kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır. ScL^4L^2 karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumundaki 7,19-7,18 ppm, 6,87-6,84 ppm lerde iki adet dubet pik ve 6,65-6,62-6,60 ppm lerdeki triplet pik; 2,3-DHBA'nın aromatik CH protonlarını göstermektedir. ScL^4L^2 karışık ligand kompleksinin ^1H NMR spektrumu NTA ve 2,3-DHBA ^1H NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında kimyasal kayma değerlerinin, kuvvetli alana doğru kaydığı gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen komplekste hem 2,3-DHBA hem de NTA'nın bağlı olduğunu yani ScL^4L^2 kompleksi oluştuğu söylenebilir.

^{13}C NMR sonuçları

NTA'nın DMSO-d_6 da alınan ^{13}C NMR spektrumunda (EK 34) karboksilat karbonlarının kimyasal kayma değeri 172,90 ppm de, karboksilat karbonuna bağlı $-\text{CH}_2$ karbonlarının kimyasal kayma değerleri 55,12 ppm de gözlenmiştir. ScL^4L^2 karışık ligant kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda bu pikler sırasıyla 179,20 ppm, 64,35 ppm de gözlenmiştir.

ScL⁴L² karışık ligant kompleksinin D₂O da alınan ¹³C NMR spektrumunda (EK 41) 2,3-DHBA'nın karbonlarına ait pik değerleri sırasıyla 174,10 ppm (karboksilat karbonu), 154,30 ppm, 145,80 ppm (aromatik C-OH karbonları), 122,1 ppm, 119,30 ppm, 119,05 ppm, ve 113,80 ppm (aromatik CH karbonları) değerlerinde gözlenmiştir. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumunda her iki liganta ait karakteristik pikler gözlemlendiğinden dolayı Sc(III) iyonunun 2,3-DHBA ve NTA ile karışık ligant kompleksinin oluşturduğu söylenebilir.

Elemental analiz sonuçları

Sc(III) karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları (Çizelge 4.3.3.1.1)'de verilmektedir. Deneysel değerler ile hesaplanan değerler birbirleri ile oldukça uyumlu oldukları gözlenmektedir.

Sc miktarı ICP-OES tekniği ile tayin edildi. Deneysel olarak 15,47 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken Sc miktarı % 16,24 dür (Çizelge 4.3.3.1.1). Sc(III) karışık ligant kompleksindeki potasyum miktarı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Yapılan analiz sonunda potasyum miktarı % 3,39 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken potasyum miktarı % 3,52 dir (Çizelge 4.3.3.1.1).

Elde edilen verilere göre tahmini yapının K_{1,5}[Sc₃(C₆H₆O₆N)(C₇H₅O₄)₆(H₂O)₃].6(H₂O) + 1,5 (Sc₂O₃)_{1,5} (MA=1662,5 g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.3.3.1.1 Elemental Analiz Verileri

ScL ⁴ L ²	%C	%N	%H	%Sc	%K
Deneysel	32,98	0,85	2,85	15,47	3,39
Hesaplanan	34,65	0,84	2,87	16,24	3,52

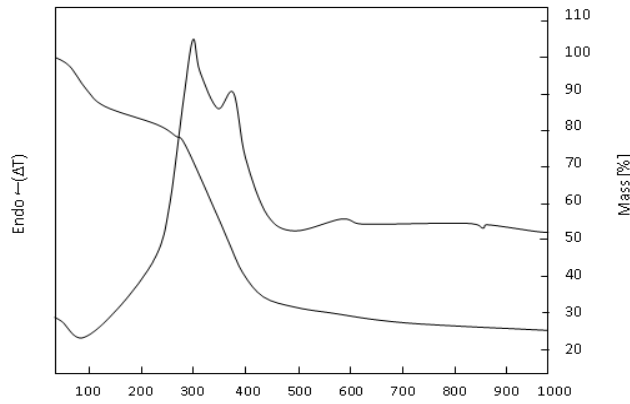
İletkenlik sonuçları

Elde edilen kompleksin suda çözünürlüğü çok çok az olduğu için iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilememiştir.

TGA sonuçları

Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve 0-1000 °C de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.3.1.1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı üç basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki 296,1 °C deki bozunma ikincisi 370,5 °C deki üçüncüsü ise 583,0 °C deki bozunmadır. 76,3-130 °C arasında ki kütle kaybı yapıdaki koordinasyon ve kristal sularına aittir, miktarı % 10,3 (hesaplanan % 9,7) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar birbirleri ile uyumludur ve bu değer 9 mol suya karşılık gelmektedir.

1000 °C de bozunma sonucu kalan madde miktarı % 25,7 dur. Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin Sc₂O₃ olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla tahmin edilen (Tahmin edilen yapı K_{1,5}[Sc₃(C₆H₆O₆N)(C₇H₅O₄)₆(H₂O)₉] + 1,5 Sc₂O₃) yapının bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı % 24,9'dir. Bunun içinde kompleks maddeden ayıramadığımız için safsızlık olarak 1,5 Sc₂O₃ mol de bulunmaktadır. (Sc₂O₃: mp: 2485°C, K₂O: mp:350°C (dec), KO₂: mp:380°C) (Lide 2003-2004).

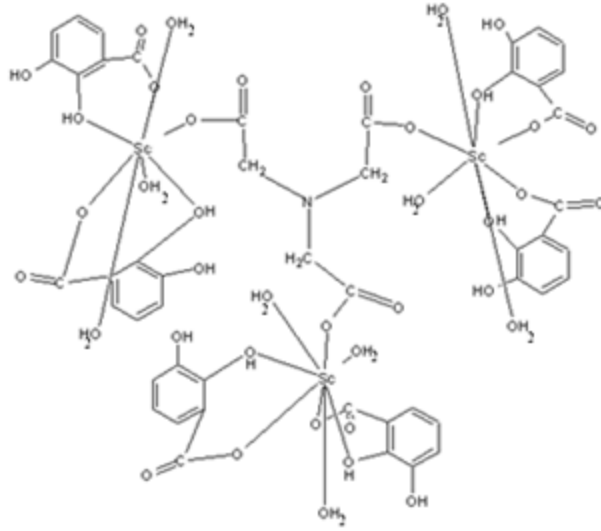


Şekil 4.3.3.1.1 ScL⁴L² Kompleksine ait TG/DTA grafiği

Sonuç

Çeşitli analiz teknikleri (IR; EK 12, ¹H NMR; EK 28, ¹³C NMR; EK 41 , elemental analiz, AAS, ICP-OES) ile yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Sc(III), NTA ve 2,3-DHBA arasında (3:1:6) oranında karışık ligand kompleksinin oluşturduğunu düşünmekteyiz. Deneysel çalışmalar sonucunda tahmini yapı K_{1,5}[Sc₃(C₆H₆O₆N)(C₇H₅O₄)₆(H₂O)₉] + 1,5 Sc₂O₃ olarak önerilmiştir. 1,5 mol

Sc_2O_3 formül ağırlığı 1662,5 g/mol den çıkartıldığında kompleksin MA' sı 1455,5 g/mol dür. Deneysel ve hesaplanan sonuçların birbiriyle uyumlu olmasından dolayı kompleksin oluştuğunu düşünmekteyiz. ScL^4L^2 karışık ligand kompleksi için önerilen tahmini yapı Şekil 4.3.3.1.2 verilmiştir. Her bir Sc(III)'ün koordinasyon sayısının sekiz, geometrik yapısının da iki tepeli üçgen pirizma olduğunu düşünmekteyiz. Molekülün bütünü için geometrik yapı teklifimiz yoktur. NTA üç geometri arasında bağlantıyı sağlaya eleman olarak görülmektedir



Şekil 4.3.3.1.2 $\text{K}_{1,5}[\text{Sc}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_9]$ ($[\text{ScL}^4\text{L}^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.3.2 Y:NTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında kristal suları vardır. Kompleksin IR spektrumunun (EK 13) $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ bölgesi (Çizelge 4.3.3.1) su piki tarafından kapatıldığından bu bölgede ligandlara ait $-\text{OH}$ gözlenememiştir. Ayrıca NTA, Y(III) iyonuna karboksilat oksijeninden bağlandığı için NTA'nın $-\text{OH}$ pikide gözlenememiştir. NTA'nın $1731,1\text{ cm}^{-1}$ de karbonil piki komplekste (EK 5) $1721,7\text{ cm}^{-1}$ de gözlenirken ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda $1678,2$ de gözlenen (EK 3) karbonil piki $1601,8$ e

kaymıştır. Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir. 2962,10 deki pik ise yapıdaki aromatik C-H bağlarının varlığına işaretir.

¹H NMR sonuçları

NTA'nın ¹H NMR spektrumunda (EK 18) gözlenen 3,45 ppm de CH₂ piki YL⁴L² karışık ligand kompleksinin D₂O da alınan ¹H NMR spektrumunda (EK 29) 3,28 ppm gözlenmiştir. YL⁴L² karışık ligand kompleksinin ¹H NMR spektrumunda ayrıca 7,16-7,14 ppm, 6,84-6,82 ppm ve 6,65-6,63-6,61 ppm lerde iki dublet bir triplet pik gözlenmiştir. Bu pikler de 2,3-DHBA'nın aromatik -CH protonlarını göstermektedir. 2,3-DHBA'nın ¹H NMR spektrumunun pikleriyle karşılaştırıldığında, pik değerlerinde kaymalar meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen komplekste hem 2,3-DHBA hem de NTA'nın bağlı olduğunu dolayısıyla YL⁴L² kompleksi olduğu ifade edilebilir.

¹³C NMR sonuçları

Elde edilen kompleksin ¹³C NMR spektrumunda (EK 42) NTA'ya ait 2 ve 2,3-DHBA'ya ait 7 karbon piki gözlenmiştir. Hem NTA'nın hem 2,3-DHBA'nın hem de kompleksin ¹³C NMR spektrumlarından elde edilen veriler Çizelge 4.3.3.3 de verilmiştir.

NTA'nın DMSO-d₆ da alınan (EK 34) ¹³C NMR spektrumunda karboksilat karbonları 172,90 ppm de, -CH₂ karbonları 55,12 ppm de gözlenmiştir, YL⁴L² karışık ligand kompleksin ¹³C NMR spektrumunda NTA'ya ait 2 ve 2,3-DHBA'ya ait 7 karbon piki gözlenmiştir. Hem NTA'nın hem 2,3-DHBA'nın hem de kompleksin ¹³C NMR spektrumlarından elde edilen veriler Çizelge 4.3.1-3 de verilmiştir.

NTA'nın DMSO-d₆ da alınan ¹³C NMR spektrumunda karboksilat karbonları 172.90 ppm de, bağlı -CH₂ karbonları 55,12 ppm de gözlenirken, YL⁴L² karışık ligand kompleksinin ¹³C NMR spektrumunda bu pikler sırasıyla 179,83 ppm, ve 64,44 ppm de gözlenmiştir.

YL⁴L² kompleksinin ¹³C NMR spektrumunda 2,3-DHBA'nın karbonlarına ait pikler sırasıyla 175,77 ppm, 161,07 ppm, 149,65 ppm 120,66 ppm, 119,47 ppm, 118,44 ppm ve 116,64 ppm değerlerinde gözlenmiştir. YL⁴L² kompleksinin ¹H NMR ve ¹³C NMR

spektrumlarında her iki liganda ait pikler gözlemlendiğinden dolayı Y(III) iyonunun 2,3-DHBA ve NTA ile karışık ligand kompleksinin oluştuğu söylenebilir.

Elemental analiz sonuçları

YL^4L^2 karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları Çizelge 4.3.3.2.1'de verilmektedir. Deneysel değerler ile hesaplanan değerler birbirleri ile oldukça uyumludurlar.

Y miktarı ICP-OES tekniği ile tayin edildi. Deneysel olarak 15,01 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken Y miktarı % 15,08 dir (Çizelge 4.3.3.2.1). Sodyum miktarı ise Atomik Emisyon Spektrofotometresi ile tayin edildi. Yapılan analiz sonunda sodyum miktarı % 12,23 olarak belirlenmiştir. Aynı miktar örnek için tahmin edilen yapıda hesaplanan olarak bulunması gereken sodyum miktarı % 11,56 dır (Çizelge 4.3.3.2.1).

Elde edilen verilere göre tahmini yapının $Na_9[Y_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_3O_4)_3(C_7H_4O_4)_3(H_2O)_{12}]$ (MA=1789,8 g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.3.3.2.1 Elemental Analiz Verileri

YL^4L^2	%C	%N	%H	%Y	%Na
Deneysel	32,08	0,74	2,96	15,01	12,23
Hesaplanan	32,18	0,78	2,85	15,07	11,57

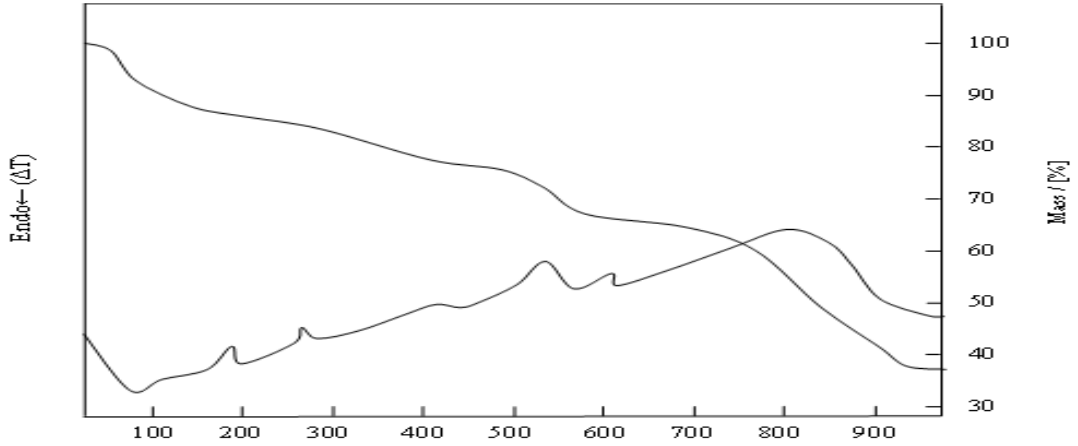
İletkenlik sonuçları

Elde edilen kompleksin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve molar iletkenliği 301,48 $ohm^{-1}cm^{-1}mol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ~4 iyonun varlığına karşılık gelmektedir (Huhey ve ark. 1993). Sulu ortamdaki iletkenlik ölçümü tahmin edilen yapı ile tutarlı bir sonuç vermektedir.

TGA sonuçları

Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve 0-1000 °C de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.3.2.1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı üç basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki 79-105 °C deki bozunma ikincisi 538 °C deki bozunma üçüncüsü ise 808 °C deki bozunmadır. 79-105 °C deki kütle kaybı yapıdaki sulara aittir ve % 12.65 (hesaplanan %12.50) olarak belirlenmiştir. Bir birleri ile uyumlu ve bu değer 4 mol suya karşılık gelmektedir.

1000 °C de bozunma sonucu kalan madde miktarı % 36.4 dur. Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin $Y_2O_3 + Na_2O$ olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla tahmin edilen (Tahmin edilen yapı $Na_9[Y_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_3O_4)_3(C_7H_4O_4)_3(H_2O)_{12}]$ yapının bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı % 34.69'dır. Bu değerde deneysel değerle oldukça uyumludur (Y_2O_3 : mp: 2438°C Na_2O : mp:1132°C (dec)) (Lide 2003-2004).

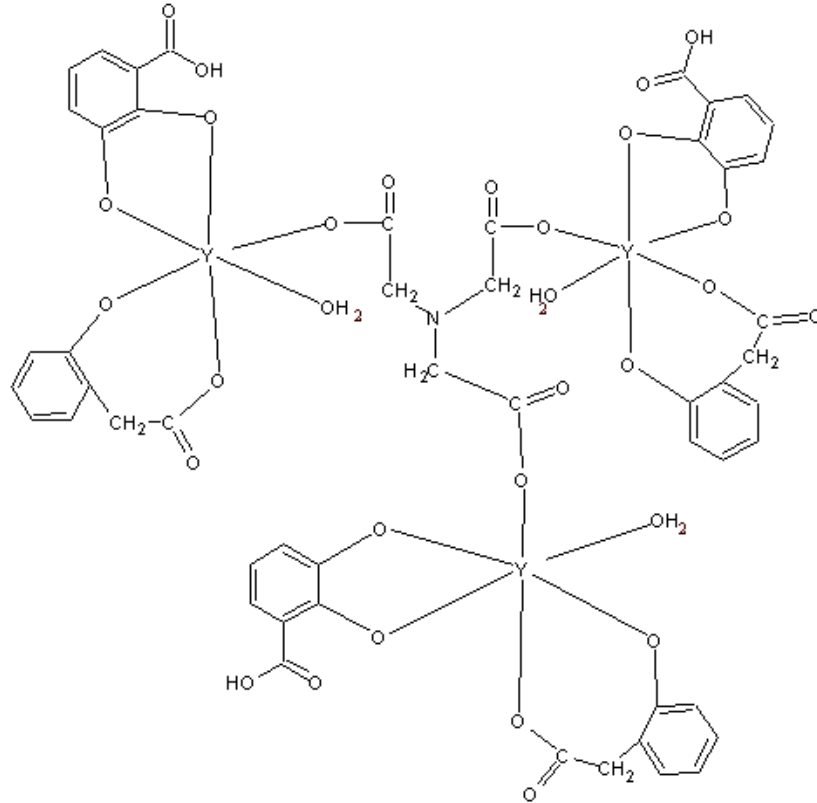


Şekil 4.3.3.2.1 YL^4L^2 Kompleksinin DTA and TG eğrileri

Sonuç

Çeşitli analiz teknikleri (IR; EK 13, 1H NMR; EK 29, ^{13}C NMR; EK 42 , elemental analiz, AAS, ICP-OES) ile yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Y(III), NTA ve 2,3-DHBA arasında (3:1:6) oranında karışık ligand kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalar sonucunda tahmini yapı $Na_9[Y_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_3O_4)_3(C_7H_4O_4)_3(H_2O)_3].9H_2O$ olarak belirlenmiştir. Wang ve

ark. yaptığı çalışmada (Wang ve ark 2002), Y(III)'ün, NTA kompleksinde koordinasyon sayısının dokuz olduğunu belirlemiştir. Fakat literatür incelendiğinde Y(III)'ün koordinasyon sayısı altı ile dokuz arasında değiştiği görülmektedir. TG/DTA grafiğinde su kaybı 79-105 °C de gözlenmekte olup bu sonuç bize yapıda koordinasyon sularından çok hidrat sularının bulunduğunu düşündürmüştür. Bu nedenle YL^4L^2 karışık ligand kompleksinde Y(III)'ün koordinasyon sayısının altı olduğunu düşünmekteyiz. YL^4L^2 karışık ligand kompleksinde NTA'nın Y(III) iyonuna tek karboksilat oksijeni ucuyla 2,3-DHBA'nın da iki ucuyla (karboksilat ve fenolat dan) bağlandığını söyleyebiliriz. YL^4L^2 karışık kompleksi için önerdiğimiz yapıda birer mol suyun koordinasyon ve 3 mol suyun ise hidrat suyu olarak bulunduğu söylenebilir. YL^4L^2 karışık ligand kompleksi için önerilen tahmini yapı Şekil 4.3.3.1.2 verilmiştir. Her bir Y(III)'ün koordinasyon sayısı altı, geometrik yapısının da oktahedral olduğunu düşünmekteyiz. Molekülün bütünü için geometrik yapı teklifimiz yoktur. ScL^4L^2 karışık ligand kompleksinde olduğu gibi NTA üç geometri arasında bağlantıyı sağlayan eleman olarak görülmektedir



Şekil 4.3.3.2 $Na_9[Y_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_3O_4)_3(C_7H_4O_4)_3(H_2O)_3].9H_2O$ ($[YL^4L^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.3.3 La:NTA:DHBA kompleksinin karakterizasyonu

IR sonuçları

Elde edilen kompleksin yapısında koordinasyon ve/veya kristal suları vardır. Kompleksin IR spektrumunun (EK 14) 3000-3500 cm^{-1} bölgesi (Çizelge 4.3.1.1) su piki tarafından kapatıldığından bu bölgede ligantlara ait -OH gözlenememiştir. EDTA'nın ve 2,3-DHBA'nın IR spektrumunda (EK 2, 3) sırasıyla 1617,70 cm^{-1} ve 1585,00 cm^{-1} deki karbonillere ait pikler 1658,60 cm^{-1} ye kaymıştır. Bu kayma kompleks oluşumunun meydana geldiğini desteklemektedir.

^1H NMR sonuçları

NTA'nın D_2O da alınan ^1H NMR spektrumunda gözlenen 3,45 ppm de CH_2 piki olduğu düşünülen $\text{La:L}^4:\text{L}^2$ karışık ligant kompleksinin ^1H NMR spektrumu (EK 30) incelendiğinde 3,27 ppm de gözlenmiştir. Bu pik NTA'nın karboksilik asitlere bağlı CH_2 protonlarına aittir. Pik değerlerindeki kuvvetli alana kayma kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır. LaL^4L^2 karışık ligand kompleksinin ^1H NMR spektrumunda ayrıca 7,22-7,21 ppm, 6,90-6,88 ppm ve 6,68-6,66-6,64 ppm lerde iki dublet bir triplet pik gözlenmiştir. Bu pikler de 2,3-DHBA'nın aromatik -CH protonlarını göstermektedir. 2,3-DHBA'nın ^1H NMR spektrumunun pikleriyle karşılaştırıldığında, pik değerlerinde kaymalar meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen komplekste hem 2,3-DHBA hem de NTA'nın bağlı olduğunu dolayısıyla LaL^4L^2 kompleksi olduğu ifade edilebilir.

^{13}C NMR sonuçları

$\text{La:L}^4:\text{L}^2$ karışık ligant kompleksinin DMSO ve D_2O daki çözünürlüğünün çok çok düşüktür. Bu nedenle ^{13}C NMR spektrumundan sonuç alınamıştır.

Elemental analiz sonuçları

LaL^4L^2 karışık ligant kompleksinin C, N ve H analiz sonuçları ve Çizelge 4.3.3.3.1 verilmektedir. Elde edilen verilere göre tahmini yapının $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].7\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3$ (MA= 1344 g/mol) şeklinde olduğunu desteklemektedir (Çizelge 4.3.3.3.1).

Çizelge 4.3.3.3.1 Elemental Analiz Verileri

LaL^4L^2	%C	%N	%H	% La
Deneysel	22,07	3,22	2,94	31,40
Hesaplanan	22,32	3,12	3,05	31,03

İletkenlik sonuçları

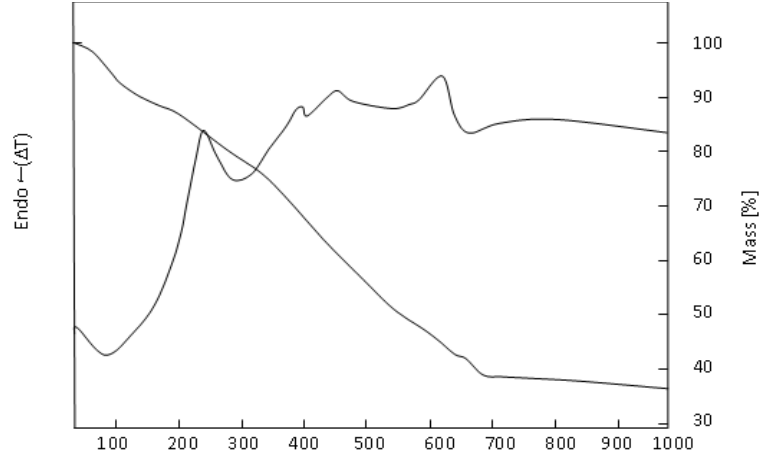
Elde edilen kompleksin suda çözünürlüğü çok çok az olduğu için iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilememiştir.

TGA sonuçları

Kompleksin termal kararlılığı ve bozunması diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kuru hava akışı altında ve 0-1000 °C de çalışılmıştır. Elde edilen DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.3.3.3.1 de verilmiştir. Genel olarak kütle kaybı beş basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki 80 ile 150 °C aralığında yapıdaki sulara ait iki kütle kaybıdır. İkincisi 237,1 °C deki bozunma üçüncüsü 390,1 °C dördüncüsü 4490,1 °C ve beşincisi ise 614,5 °C deki bozunmadır 80 ile 150 °C aralığında yapıdaki sulara ait iki kütle kaybı gerçekleşmektedir. Sulara ait kütle kaybını % 11,7 (hesaplanan %12,05) olarak belirlenmiştir. Bir birleri ile uyumludur. Bu değer 9 mol suya karşılık gelmektedir. LaL^4L^2 karışık ligant kompleksinin bozunma noktası 392,9 °C dir.

1000 °C de bozunma sonucu kalan madde miktarı % 36,70'dir. Bozunma sonucu kalacak madde türlerinin La_2O_3 olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla tahmin edilen yapının bozunması sonucu kalacak hesaplanan madde miktarı % 36,4'dir. Bu değerde

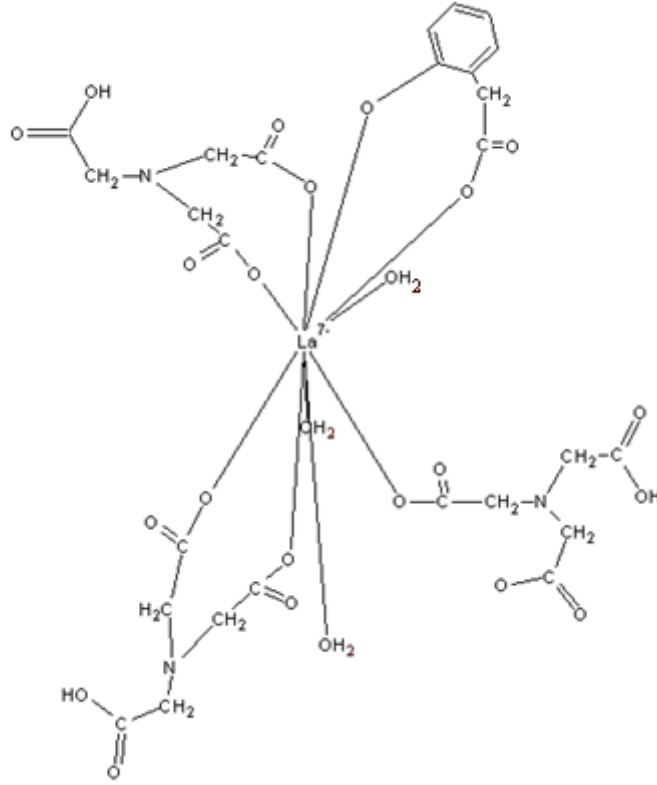
deneysel değerle oldukça uyumludur (La_2O_3 : e.n: 2304°C , e.n: 3620°C ;) (Lide 2003-2004).



Şekil 4.3.3.3.1 LaL^4L^2 Kompleksine ait TG/DTA grafiği

Sonuç

Çeşitli analiz teknikleri ile (IR; EK 14, ^1H NMR; EK 30, elemental analiz, AAS, ICP-OES) yapılan karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar La, NTA ve 2,3-DHBA arasında (1:3:1) oranında karışık ligand kompleksinin oluştuğu doğrulanmıştır. LaL^4L^2 karışık ligand kompleksinin elemental analiz, AAS, ICP-OES ve TGA sonuçlarının deneysel ve hesaplanan sonuçlarının birbiriyle uyumlu olmasından dolayı $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].7\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3$ kompleksin oluştuğu söylenebilir. 1 mol La_2O_3 formül ağırlığı, 1344 g/mol den çıkartıldığında kompleksin MA' sı 1018 g/mol dır. Kompleks için önerdiğimiz yapıdaki dokuz mol sudan iki tanesinin La(III)'e bağlandığı, kalan yedi molünün ise hidrat suyu olarak bulunduğu söylenebilir (Şekil 4.3.3.3.1). Onlu koordinasyona sahip La(III) iyonunun oluşturduğu LaL^4L^2 karışık ligand kompleksinin geometrisinin iki tepeli kare buruk prizma olduğu düşünmekteyiz.



Şekil 4.3.3.3.2 $[La(C_6H_6O_6)_3(C_7H_5O_4)(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ ($[LaL^4L^2]$) kompleksinin açık yapısı

4.3.4 Sentez çalışmasının değerlendirilmesi

Elde edilen tüm komplekslerin bazı özellikleri Çizelge 4.3.4.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3.3.3.2 Karışık ligand komplekslerinin bazı özellikleri

Kompleks	Molekül Ağırlığı	Bozunma Noktası	% Verim	Koordinasyon sayısı	Kompleksin Geometri
ScL ¹ L ²	586 g/mol	278,8 °C	% 53	8	İki tepeli üçgen pirizma
YL ¹ L ²	684 g/mol	358,3 °C	%40	9	üç tepeli üçgen pirizma
LaL ¹ L ²	724 g/mol	271,7 °C	%73	10	İki tepeli kare buruk pirizma
ScL ³ L ²	845 g/mol	283,70 °C	%32	8	İki tepeli üçgen pirizma
YL ³ L ²	693 g/mol	403,50 °C	%40	9	üç tepeli üçgen pirizma
LaL ³ L ²	720 g/mol	391,5 °C	%76	10	İki tepeli kare buruk pirizma
ScL ⁴ L ²	1662,5 g/mol (1455,5 g/mol)	298,6 °C	% 55	8	İki tepeli üçgen pirizma
YL ⁴ L ²	596,6 g/mol	537,8°C	% 45	6	oktahedral
LaL ⁴ L ²	1344 g/mol (1018 g7mol)	392,9 °C	% 35	10	İki tepeli kare buruk pirizma

Sulu çözeltilerde yapılan çalışmada Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının EDTA ve 2,3-DHBA ile (1:1:1) mol oranında karışık ligand kompleksi oluşturduğu belirlenmiştir. Yapılan sentez çalışması bu sonuçları desteklemiştir. Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının katı halde EDTA ve 2,3-DHBA ile oluşturdukları karışık ligand kompleksleri (1:1:1) mol oranında sentezlenebilmiştir.

Sc(III)'ün HEDTA ve 2,3-DHBA ile sulu çözeltilerde yapılan çalışmasında (1:1:1) mol oranında karışık ligand kompleksinin oluştuğu belirlenmiş ve oluşum sabiti hesaplanabilmiştir.

Şekil 4.1.3.3.1 Sc:HEDTA:2,3-DHBA sistemine ait dağılım eğrisi incelendiğinde karışık ligand kompleksinin sadece %30 oranında oluştuğu görülmektedir. Kompleksin oluştuğu pH da çözelti ortamında ScL³L² karışık ligand kompleksinin yanında hidrokso kompleksleride yüksek oranlarda mevcuttur. Bu nedenle katı halde yapılan çalışmada

(1:1:1) mol oranında ScL^3L^2 karışık ligand kompleksi sentezlenememiştir. Hidrokso komplekslerinin oluşumunu engellemek için iki mol 2,3-DHBA ilave edilerek (1:1:2) oranında karışık ligand kompleksi sentezlenmiştir.

Y(III) ve La(III) iyonlarının HEDTA ve 2,3-DHBA ile sulu çözeltide yapılan çalışmasında (1:1:1) mol oranında karışık ligand kompleksi oluşturduğu belirlenmiştir. Yapılan sentez çalışması bu sonuçları desteklemiştir. Y(III) ve La(III) iyonlarının katı halde HEDTA ve 2,3-DHBA ile oluşturdukları karışık ligand kompleksleri (1:1:1) mol oranında sentezlenebilmiştir.

Sulu çözeltide oluşum sabitleri belirlenen (1:1:1) mol oranında Sc(III), Y(III) ve La(III) iyonlarının NTA ve 2,3-DHBA ile oluşturdukları karışık ligand kompleksleri katı halde sentezlenememiştir. NTA ve 2,3-DHBA'nın farklı mol oranlarında ilave edildiği deneyler tekrar edilmiştir. Sc(III) ve Y(III)'ün NTA'nın köprü ligandı gibi davrandığı poli nükleer karışık ligand kompleksleri sentezlenirken La(III) iyonunun (1:3:1) mol oranında mononükleer karışık ligand kompleksi sentezlenmiştir.

KAYNAKLAR

Akalin, S., Özer, Y. 1971. Hydrolysis of Sc^{3+} and the stabilities of scandium(III)-TIRON Chelates in Aqueous Solution, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33: 4171-4180.

Aksoy, M. S., Aydın, R., Türkel, N., Özer, U. 2005. Formation Constants Of Chromium(III), Scandium(III) And Yttrium(III) Complexes Of Some Hydroxy Naphthoic Acids, *Chem. Pharm. Bull.* 53 (5): 471-475.

Ahuja, R., Dwivedi, K. 1991. Potentiometric Studies on Lanthanide(III) Mixed-Ligand Complexes In Aqueous-Solution, *J. Indian Chem. Soc.* 68(12), 643-645.

Anwar, Z. M. Sung, Y. K. 2005. Synthesis and solution properties of La(III)-N-ethylmorpholine complex, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26(4): 614-618.

Aydın, R. Özer, U. 2004. Potentiometric And Spectroscopic Studies On Yttrium(III) Complexes Of Dihydroxybenzoic Acids, *Chem. Pharm. Bull.* 52 (1): 33-37.

Aydın, R., Türkel, N., Özer, U. 2005. Stabilities Of Scandium(III)- And Yttrium(III)-Tiron Chelates And Their Hydrolytic Behavior, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31(1): 62-68.

Aydın, R., Türkel, N., Özer, U. 2005. 2005. Stabilities Of Scandium(III)- And Yttrium(III)-Tiron Chelates And Their Hydrolytic Behavior, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31 (1): 58-64.

Aydın, R., Serbest, Z. Özer, U. 2005. Formation Of The Complexes Between Lanthanum(III) İon And 5-Sulfosalicylate, 5-Nitrosalicylate, *Reviews Inorganic Chemistry*, 25(4): 271-283.

Aydın, R., Türkel, N. 2007. Investigations on Lanthanum(III) Complexes of Some Catecholates, *Reviews Inorganic Chemistry*, 27 (1): 1-12.

Bhatt, D. P., Pant, P. C., Chandra, M. 1986. Binary Complexes of Scandium(III) With 1-Hydroxy-2-Naphthoic And 3-Hydroxy-2-Naphthoic Acids and Their Corresponding Ternary Complexes Involving Polyaminocarboxylic Acids In Aqueous-Ethanol Medium, *Chimica Acta Turcica*, 14: 23-27.

Bhatt, D. P. Chandra, M. 1990. Equilibrium Studies on The Ternary Complexation Reactions Of Scandium(III), Yttrium(III) and Lanthanum(III) Involving Nitrotriactic and Hydroxy Naphthoic Acids In Aqueous Ethanol Medium, *Transactions of the SAEST*, 25(3): 87-89.

Beck, M. T. Nagypál, I. 1990. Chemistry of Complex Equilibria, Ellis Horwood Limited, 394p.

- Burakevich, J. V., Lore, A. M., Volpp, G. P. 1971.** *J. Org. Chem.*, 36, 1.
- Burger, K., 1990.** Biocoordination Chemistry, Ellis Horwood Limited, p: 110-113.
- Calogovic, D. M. 1988.** *Acta Crystallogr. Sect. C44*, 435.
- Carey, G. H., Bogucki, R. F. Martell, A. E. 1964.** Mixed Ligand Chelates of Thorium(IV), *Inorg. Chem.*, 3: 1288-1295.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G. 1983.** Advanced Inorganic Chemistry, (sixth edition), John Wiley and Sons., New York.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochman, D M. 1999.** Advanced Inorganic Chemistry, (sixth edition), John Wiley and Sons., New York, 973p.
- Çam, T., Turkel, N., Özer, U. 2007.** Studies on the Coordination of Catechol-3,5-disulphonate (Tiron) to Magnesium(II) and Calcium(II) in Aqueous Solution, *Main Group Metal Chemistry*, 30(4): 203-212.
- Dryssen, D., Sillen, L. G. 1953.** Studies on Extraction of Metal Complex, *Acta Chem. Scand.*, 663.
- Freeman, H. C., Martin, R. P. 1969.** Potentiometric Study of Equilibria in Aqueous Solution Between Copper(II) Ions, L(Or D)-Histidine and L-Threonine And Their Mixtures, *J. Biol. Chem.*, 244: 4823-4830
- Fuller, C. C., Molzahn, D. K., Jacobson R. A. 1978.** Crystal and molecular structure of the decacoordinate compound ((hydroxyethyl)ethylenediaminetriacetato)diaquolanthanum(III) trihydrate, *Inorg. Chem.* 17(8), 2138-2143.
- Gudasi, K. B., Havanur, V. C., Patil, S. A., Patil, B. R. 2007.** Antimicrobial Study of Newly Synthesized Lanthanide(III) Complexes of 2-[2-hydroxy-3-methoxyphenyl]-3-[2-hydroxy-3-methoxybenzylamino]-1,2-dihydroquinazolin-4(3H)-one, *Hindawi Publishing Corporation Metal-Based Drugs*, 2007: 1-7.
- Gündüz, T. 1999.** İnrümentel Analiz, Gazi kitabevi, ANKARA, s:100
- Harris, D. C., 1982.** Analitik Kimya, G. Somer ve ark. (editörler). Gazi Büro Kitabevi, ANKARA, s: 24-246, 297-319, 333-345.
- Hoard, J. L., Lee, B., Lind, M. D. 1965.** On the Structure-dependent Behavior of Ethylenediaminetetraacetato Complexes of the Rare Earth Ln^{3+} Ions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87(7): 1612–1613.
- Horrocks, W. D., Sudnick, D. R. 1979.** Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology, *J. Am. Chem. Soc.*, 1501, 334-340.

Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L. 1993. Inorganic Chemistry, 4th edition, HarperCollins College Publishers, Newyork, p:389.

Irving, H., Rossotti, H. S., 1953. Methods for Computing Successive Constants From Experimental Formation Curves, *J. chem. Soc.*, 3397.

Jórgensen, C. K., 1956. Comparative Crystal Field Studies, *Acta Chem. Scand.*, 10: 887-910.

Karrekar, D. G., 1970. Coordination of Trivalent Lanthanide Ions., *J. Chem. Education.* 47: 424-434.

Khan, M. M. T., Reddy, P. R. 1972. Mixed Ligant Rare Earth Chelates of EDTA with TPP and ATP, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34: 967-972.

Kiraly, R., Toth, I., Brücher, E. 1981. Aminopolycarboxylates Of Rare Earths-VI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43: 345-349.

Kiss, T., Atkari, K., Bojczuk, M. J., Decock, P. 1993. Complexes of Al(III) with Hydroxyaromatic Ligants, *J. Coord. Chem.*, 29: 81-96.

Kobayashi, S. 1994. Rare-Earth-Metal Trifluoromethanesulfonates As Water-Tolerant Lewis-Acid Catalysts In Organic-Synthesis, *Synlett*, 689.

Kuhn, H. 1948. Elektronengasmodell Zur Quantitativen Deutung Der Lichtabsorbstion Von Organishen Farbstiffen I, *Helv. Chim. Acta*, 31: 1441-1455.

Kula, A., Brzyska W. 2000. Preparation and Properties of Rare Earth Element 2,3-Dihydroxybenzoates, *Polish J. Chem.* 74, 45-50.

Kumar, R., Sharma, R. C., Chaturvedi, G. K. 1981. Heteroligant Complexes of Some Rare-Earth-Metals With CDTA and Unsaturated Dicarboxylic-Acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43(10), 2503-2506.

Lide, D. R. 2003-2004. Handbook Of Chemistry And Physics, 84th Edition, CRC Press.

Lind, M. D., Lee, B., Hoard, J. L. 1965. Structure and Bonding in a Ten-Coordinate Lanthanum(III) Chelate of Ethylenediaminetetraacetic Acid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87(7): 1611-1612.

Limaye, S. N., Saxena, M. C. 1985. Evidence Of Entropy Stabilisation In Ternary Lanthanide Complexes. Lanthanide - EDTA - (O-O) Donor Ternary Complexes, *J. Indian Chem. Soc.*, 62: 576-580.

Limaye, S. N., Saxena, M. C. 1985. Relative Complexing Of O-O, O-N, and O-S Donor (Secondary) Ligants In Some Lanthanide-Edta Mixed-Ligant Complexes, *Can. J. Chem.*, 64: 865-870.

Makhijani, S. D., SANGAL, S. P., 1976. Mixed ligand complexes of trivalent Scandium, Yttrium, Lanthanum, Cerium, Praseodymium and Neodymium, *Chemical Era*, June: 184-187.

Makhijani, S. D., SANGAL, S. P., 1977. Mixed Ligand Complexes of Sc(III), (III), La(III), Nd(III) & Sm(III) With EDTA as Primary Ligant & Catechol-3,5-Disulphonic Acid (Tiron) as Secondary Ligant, *J. Indian Chem.*, 15A: 841-842.

Makhijani, S. D., SANGAL, S. P., 1978. Mixed Ligand Complexes Of Some Rare Earths With EDTA As Primary Ligant And Glutamine As Secondary Ligant, *Chemical Era*, July: 202-206.

Makhijani, S. D., SANGAL, S. P., 1978. Mixed Ligand Complexes Of Scandium, Yttrium, Lanthanum With EDTA As Primary Ligant And Polyhydroxy Phenols As Secondary Ligant, *Nat. Acad. Sci. Letters*, 1(8): 293-295.

Makhijani, S. D., Sangal, S. P., 1978. Mixed Ligand Complexes Of Some Rare Earths With EDTA As Primary Ligant And 2,3-Dihydroxynaphthalene-6-Sulphonic Acid As Secondary Ligant, *J. Indian Chem.*, LV: 840-841.

Martell, A. E., Motekaitis, R. J. 1988. The Determination and Use of Stability Constants, VCH, USA.

Martell, A. E., Smith, R. M., Motekaitis, R. J. 1997. Critically Selected Stability Constants Of Metal Complexes Database Version 4.0, NIST Standart Reference Data Gaithersburg, USA.

Martell, A. E., Hancock, R. D., 1996. Metal Complexes In Aqueous Solution, Plenum Press, New York and London.

Mathur, J. N., Thakur, P., Dodge, C. J., Francis, A. J., Choppin G. R. 2006. Coordination Modes in the Ternary Am(III), Cm(III) and Eu(III) Complexes with EDTA and NTA: TRLFS, ¹³C NMR, EXAFS and Thermodynamics of the Complexation, *Inorg. Chem.*, 45, 8026-8035.

Misra, S. N., Gagnani, M. A., Devi, M. I., Shukla, R. R. S. 2004. Biological And Clinical Aspects Of Lanthanide Coordination Compounds, *Biological and Clinical Aspects of Lanthanide Coordination Compounds*, 2(3-4): 155-163.

Nakamura, K., Kurisaki, T., Wakita, H., Yamaguchi, T. 1995. Sodium Triqua(Ethylenediammetetra-Acetato)Lanthanate(III) Pentahydrate and the Isomorphous Neodymium(III) and Europium(III) Salts, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 51, 1559-1563.

Özer, U., 1970. Mixed Ligant Chelates of Yttrium (III) In Aqueous Solution, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32(4): 1279-1285.

Özer, U., 1985. Mixed Ligand Chelates of Scandium (III) and Yttrium (III) In Aqueous Solution, *Chimica Acta Turcica*, 13(2): 253-270.

Pandey, A. K., Chandra, M., Agarwala, B. V., Dey, A. K. 1980. Binary and Ternary Chelates Of Scandium(III), Yttrium(III) and Lanthanum (III) with Ethyleneglycol-Bis (B-Aminoethylether)-Tetraacetic Acid as Primary and Substituted Salicylic Acids as Secondary Ligands, *J. Indian Chem.*, LVII: 32-34.

Pandey, A. K., Chandra, M., Agarwala, B. V., Dey, A. K. 1980. Mixed Ligand Complexes of Scandium(III), Yttrium(III) and Lanthanum(III) with Nitrilotriacetic Acid And Substituted Salicylic Acids, *Revue de Chimie Minérale*, 17: 204-218.

Panyushkin, V. T. Achrimenko, N. V., Khachatryan, A. S. 1998. Mixed-ligand complexes of three valent lanthanide ions with acetylacetonone and some organic unsaturated acids, *Polyhedron*, 17(18), 3053-3058.

Patnaik, S., Panda, C. 1997. pH-metric Study on Lanthanide(III)-Edta-D(+)-Saccharic Acid Equilibria, *J. Indian Chem. Soc.*, 74: 494-495.

Perrin, D. D., Sayce, I. G. 1967. Computer Calculation Of Equilibrium Concentrations In Mixtures Of Metal Ions and Complexing Species, *Talanta*, 14: 833-842.

Ponzio, G., Baldrocco, F. 1930. Ricerche Sulle Diossime. *Gazz. Chim. Ital.*, 60: 415-419.

Pujari, M., Munshi, K. N. 1976. Study of Some Mixed Complexes of Yttrium(III), *J. Indian Chem. Soc.*, 14A: 681-684.

Rastogi, P.R., Singh, M., Nayan, R. 1993. Studies On Mixed-Ligand Complexes of Adenine And Xanthine With Some Rare-Earth Ions, *Indian Chem. Soc.*, 70(10), 795-798.

Richens, D. T. 1997. The Chemistry of Aqua Ions, John Wiley & Sons, p:173-187.

Rossatti, F. J. C., Rossotti, H. 1965. Potentiometric Titrations Using Gran Plots, *J. Chem. Edu.*, 42(7): 375-378.

Rudolph, W. W., Pye, C. C. 2000. Aqueous Solution Chemistry of Scandium(III) Studied by Raman Spectroscopy and ab initio Molecular Orbital Calculations, *Journal of Solution Chemistry*, 29(10): 955-986.

Sahoo, S. K., Bera, R. K., Baral, M., Kanungo, B. K. 2008. Spectroscopic and Potentiometric Study of 2,3-Dihydroxybenzoic Acid and Its Complexation with La(III) Ion, *Acta Chim. Slov.* 55: 243-247.

Schwarzenbach, G., Hermann, F. 1969. Complexometric Titrations, Methven & Co LTD, p: 174-175.

Sharma, J. L., Garg, B. S., Singh, R. P. 1978. La(III) Pr(III), Nd(III), Sm(II), Gd(III), Dy(III), Yb(III), Y(III)-Nitrilotriacetic acid-Tropolone, *Monatshefte für Chemie*, 109: 847-852.

Sahoo, S. K., Bera, R. K., Baral, M., Kanungo, B. K. 2008. Spectroscopic and Potentiometric Study of 2,3-Dihydroxybenzoic Acid and its Complexation with La(III) Ion, *Acta Chim. Slov.*, 55, 243-247.

Sigel, H. 1973. Metal Ions in Biological Systems, vol:2, Mixed Ligand Complexes, Marcel Dekker, Inc., New York.

Sigel, H., Huber, P. R., Pasternack, R. F. 1971. Ternary Complexes In Solution, *Inorg. Chem.*, 10(10): 2226-2228.

Sillen, L. G., 1956. Some Graphical Methods For Determining Equilibrium Constants II. On Curve Fitting Methods For Two-Variable Data, *Acta. Chem. Scand.*, 10, 186.

Sillen, L. G., 1961. On Equilibria in Systems with Polynuclear Complex Formation, V. Some Useful Differential Expressions, *Acta. Chem. Scand.*, 15, 1981-1992.

Singh, R.K., Saxena, M.C. 1991. Complexing Tendencies of Uo-2(2+) and Th-4+ In Their Mixed-Ligand Complexes with Aminopolycarboxylates and Resorcinol Or Its Derivatives, *Proceedings of The Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences*, 103(2), 199-122.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. 1992. Fundamentals Of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, United states of america, 892p.

Smith, M. R., Martell, A. E. 1989. Critical Stability Constants, Plenum Press, New York.

Speakman, J. C. 1940. The Determination Of Thermodynamic Dissociation Constants Of Dibasic Acids, *J. Chem. Soc.*, 855.

Söylemez, Z., Özer, U. 1973. Mixed Ligand Chelates of Scandium (III) in Aqueous Solution, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35: 545-553.

Thakur, P., Mathur, J. N., Dodge, C. J., Francis, A J., Choppin, G. R., 2006. Thermodynamics and the structural aspects of the ternary complexes of Am(III), Cm(III) and Eu(III) with Ox, and EDTA+Ox, *J. Chem. Soc., Data, Trans*, 4829-4837.

Thakur, P., Pathak, P. N., Gedris, T., Choppin, G. R., 2009. Complexation of Eu(III), Am(III) and Cm(III) with Dicarboxylates: Thermodynamics and structural Aspects of the binary and ternary complexes, *J. Solution Chem.*, 38, 265-287.

Thompson, L. C., Loraas, J. A. 1963. Complexes of the Rare Earths. III. Mixed Complexes with N-Hydroxyethylethylenediaminetriacetic Acid, *Inorg. Chem.*, 2(1): 89-93.

Türkel, N., Aydın, R. Özer, U. 1999. Stabilities Of Complexes Of Scandium(III) And Yttrium(III) With Salicylic Acid, *Turk. J. Chem.*, 23: 249-256.

Türkel, N., Aydın, R. Özer, U. 1999. Stabilities Of Complexes Of Scandium(III) And Yttrium(III) With Catechol Derivatives, *Turk. J. Chem.*, 23: 139-152.

Türkel, N., Özer, U. 2000. Salicylic Acid Derivatives Form Stable Complexes With Scandium(III) İon İn Aqueous Solution, *Chem. Pharm. Bull.* 48 (6): 870-872.

Türkel, N., Özer, U. 2004. Potentiometric Investigations of Some Catechol Derivatives of Scandium, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31(3), 213-217.

Türkel, N., Aydın, R., Özer, U. 2004. Scandium(III) And Yttrium(III) Complexes Of Hydroxysalicylic Acid Ligands, *Asian Journal of Chemistry*, 16 (2): 1044-1050.

Türkel, N., Özer, U. 2005. Potentiometric Investigations Of Some Catechol Derivatives Of Scandium, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31(3): 213-217.

Türkel, N., Güney, E., Özer, U. 2006. On The Complex Forming Tendencies Of Phenolic Hydroxyls With Scandium(III), *Reviews Inorganic Chemistry*, 26(5): 493-506.

Verma, S., Saxena, M. C. 1987. Tetrad Effects İn Mixed Ligand Lanthanide Chelates, *Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 99(4): 217-222.

Vinogradov, E.V., Smirnov, P.R., Trostin, V. N. 2003. Structure of hydrated complexes formed by metal ions of Groups I—III of the Periodic Table in aqueous electrolyte solutions under ambient conditions, *Russian Chemical Bulletin, international Edition*, 52(6): 1253-1271.

Wang, J., Zhang, X. D., Fan, D. M. 2001. Synthesis and molecular structure of nine-coordinate complex $K_3[Y(NTA)_2(H_2O)] \cdot 6H_2O$, *Chin. J. Inor. Chem.*, 17(1), 119-123.

Wang, J., Zhang, X. D., Ling, X., Jia, W. G., Fan, D. M. 2005. Investigation on the syntheses and structures of Y-III complexes with aminopolycarboxylic acids (IV), *Rare Metals*, 21(2), 106-112.

Wang, J., Wang, Y., Zhang, Zh. H., Zhang, X. D., Tong, J., Liu, X. Zh., Liu, X. Y., Zhang, Y., Pan, Zh. J. 2005. Syntheses, characterization, and structure determination of nine-coordinate $Na[Y-III(edta)(H_2O)(3)] \cdot 5H_2O$ and

eight-coordinate Na[Y-III(cyda)(H₂O)(2)]center dot 5H(2)O complexes, *Journal of Structural Chemistry*, 46(5), 895-905.

Wu, Z. J., Gao, F., Wang, J. P., Niu, C. J., Niu, Y. J. 2005. Study On The Interaction Of Lanthanum(III) With Adrenal, *J. Coord. Chemistry*, 58 (6):473-478.

Yıldız A., Genç, Ö., Bektaş, S. 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi, ANKARA, s: 1, 63, 309-312.

Zhang, Q. Z., Lu, C. Z., Yang, W. B., Yu, Y. Q. 2004. A novel three-dimensional framework formed by polymeric aqua (nitilotriacetato)-lanthanum: La(C₆H₆NO₆)H₂O](n), *Inorganic Chemistry Communications*, 7(2), 277-279.

EKLER

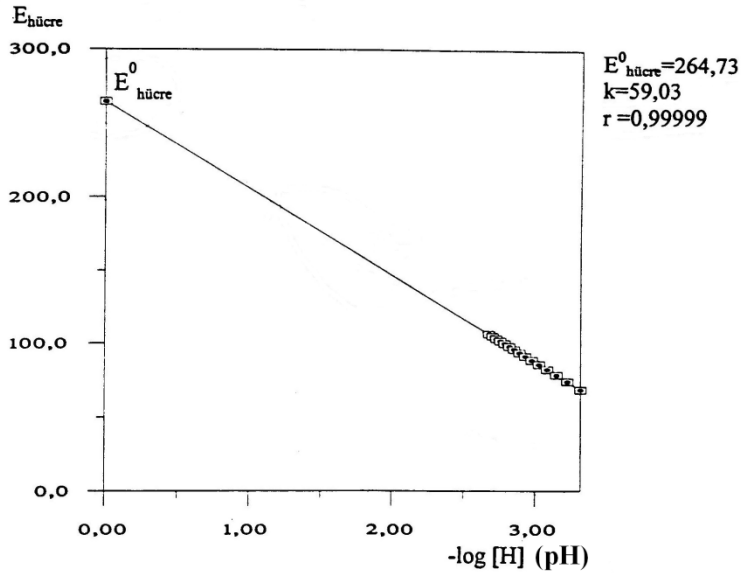
EK 1 Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu

Stokiyometrik protonasyon sabitlerinin tayininde kullanılan potansiyometrik titrasyon hücresi, kombine pH elektrodu hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu konsantrasyonunu ölçecek şekilde kalibre edildi. Çalışmada kullanılan deney çözeltisinin iyonik şiddeti sabit tutulduğundan, hücre potansiyeli ($E_{\text{hücre}}$) şu şekilde yazılabilir.

$$E_{\text{hücre}} = E^{\circ}_{\text{hücre}} + E_j + k \log [H] \quad (\text{Ek-1-1})$$

Burada $E^{\circ}_{\text{hücre}}$ hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olmayan fakat elektrodun dolgu çözeltisindeki klorür iyonu aktivitesini ve deney çözeltisindeki hidrojen iyonlarının aktivite katsayısına bağlı bir büyüklüğü gösterir. Deney çözeltisinin iyonik şiddeti sodyum klorür veya potasyum klorür ile hemen hemen sabit tutulduğundan, hidrojen iyonu aktivite katsayısı sabit kabul edilebilir. E_j , deney çözeltisiyle elektrodun dolgu çözeltisinin temas ettiği yerde ortaya çıkan sıvı-temas potansiyelidir. Elektrodun kalibrasyon eğimi olarak adlandırılan k sabiti, Nemst faktörüdür. $[H]$ ise çözeltideki serbest hidrojen iyonu konsantrasyonunu gösterir.

Kalibrasyon sabitleri $E^{\circ}_{\text{hücre}}$ ve k , çalışılan her bir ortam için $2,0 \times 10^{-3}$ M hidroklorik asit çözeltisinin $0,1000$ M sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonu sonucunda tayin edildi. Titrasyonlarda $2,6 < p[H] < 3,3$ aralığında elde edilen potansiyel değerleri ($E_{\text{hücre}}$), kalibrasyon için kullanıldı. Burada $pH = -\log[H]$ ve bu $p[H]$ bölgesinde E_j değeri sabit kabul edildi. $\log [H]$ değerlerine karşı $E_{\text{hücre}}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun $E_{\text{hücre}}$ eksenini kestiği yerden $E^{\circ}_{\text{hücre}}$ ($=E^{\circ}_{\text{hücre}} + E_j$), eğiminden ise k değerleri bulundu (Şekil Ek-1-1)



Şekil EK 1-1 Su Ortamında Kalibrasyon Sabitleri $E^{\circ}_{\text{hücre}}$ ve k 'nın Bulunması

En küçük kareler metodu ile tayin edilen $E^{\circ}_{\text{hücre}}$ ve k 'dan yararlanılarak stokiyometrik

protonasyon sabitlerinin tayininde yapılan titrasyonlarda ölçülen $E_{\text{hücre}}$ lere karşı gelen hidrojen iyonu konsantrasyonu Eşitlik EK 1-2 den hesaplandı.

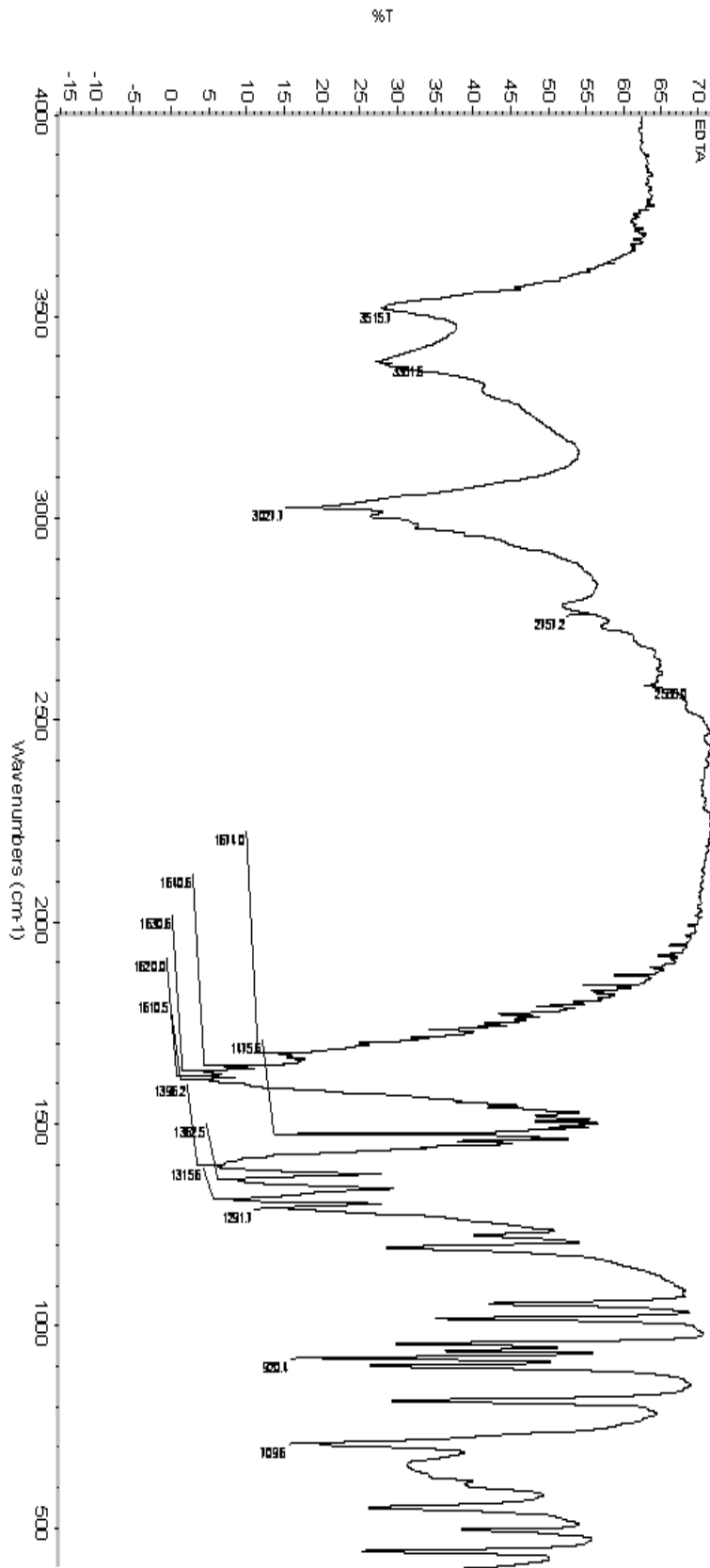
$$\text{Log}[\text{H}] = (E_{\text{hücre}} - E_{\text{hücre}}^0)/k \quad (\text{EK 1-2})$$

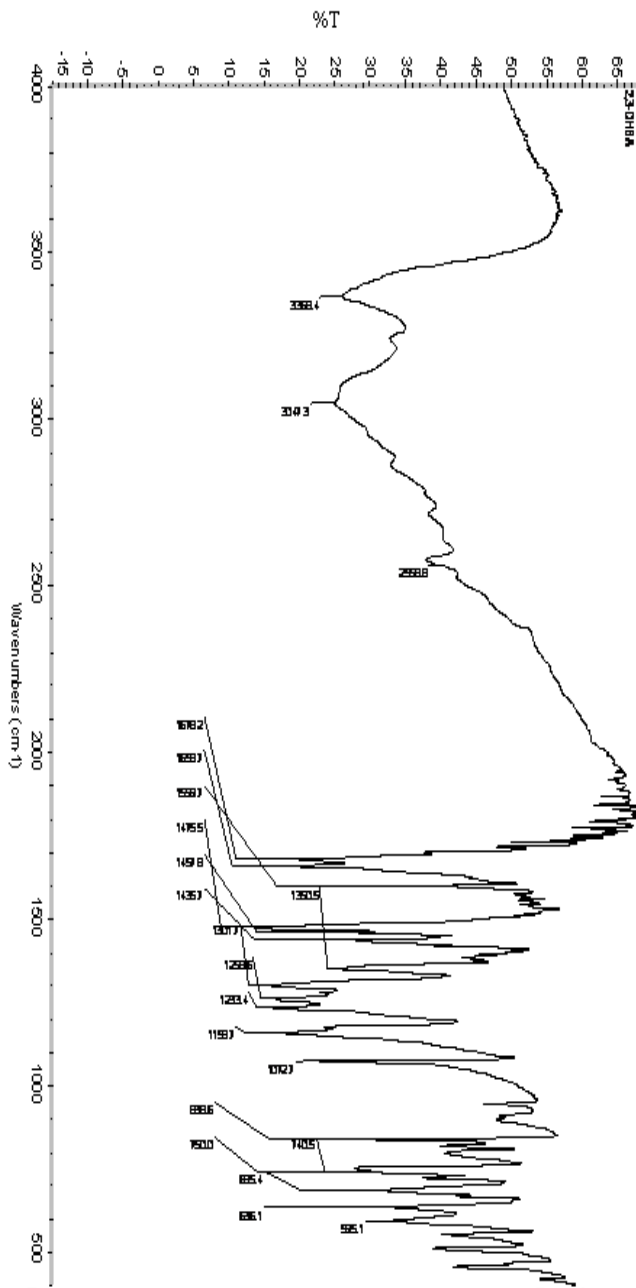
K_{su} Tayini

Çalışılan her bir ortamda stokiyometrik K_{su} sabitlerini tayin etmek için hücre kalibrasyonu amacıyla yapılan titrasyon verileri kullanıldı. Bunun için ayarlı hidroklorik asit çözeltisinin ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonunda bazik bölgede elde edilen verilerden ve kalibrasyon sabitlerinden serbest [H], çözelti stokiyometrisinden ise [OH] hesaplandı.

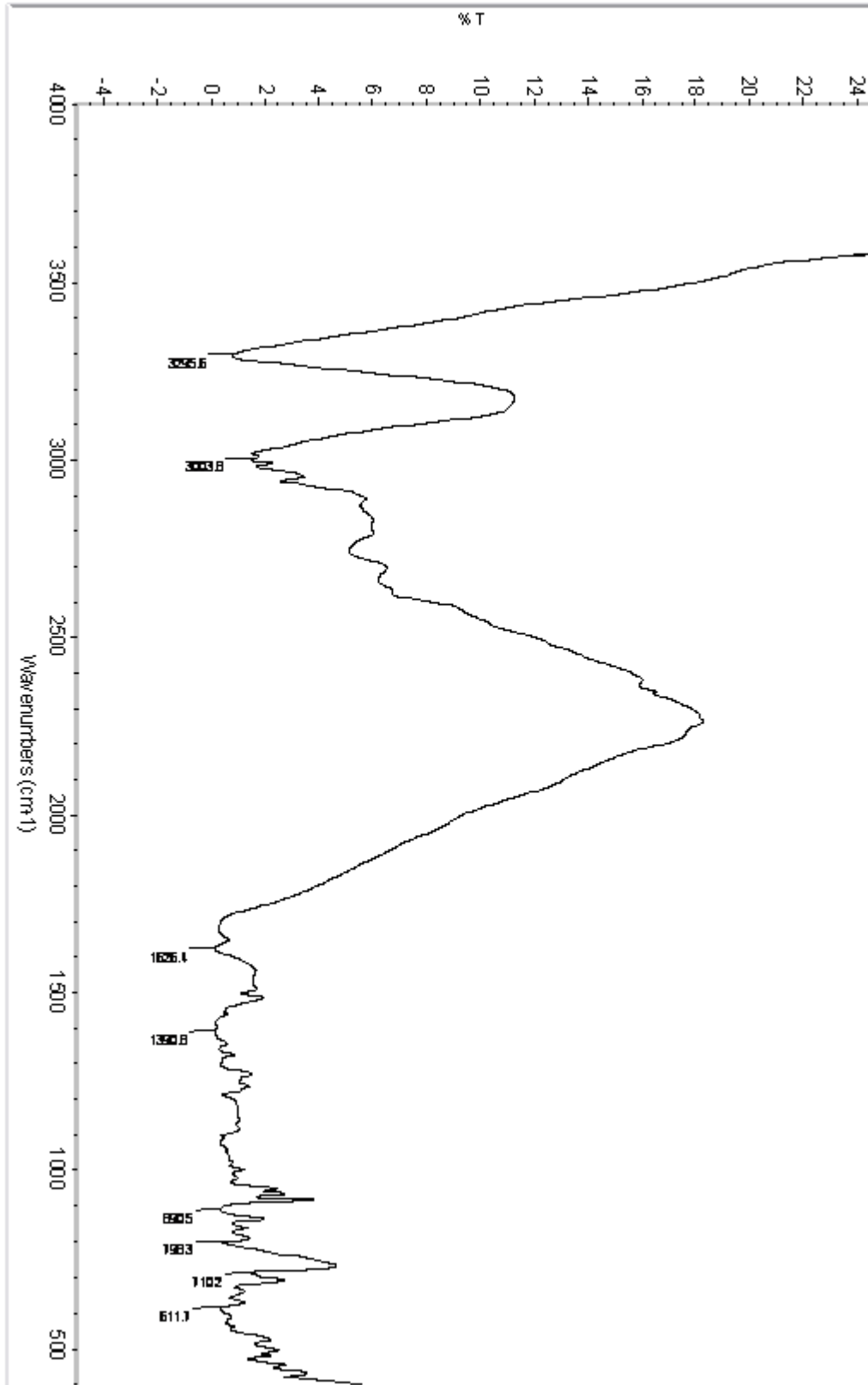
$$K_{\text{su}} = [\text{H}][\text{OH}] \quad (\text{EK 1-3})$$

(EK 1-3)Bağıntısından stokiyometrik K_{su} değerleri her bir ortam için ayrı ayrı bulundu.

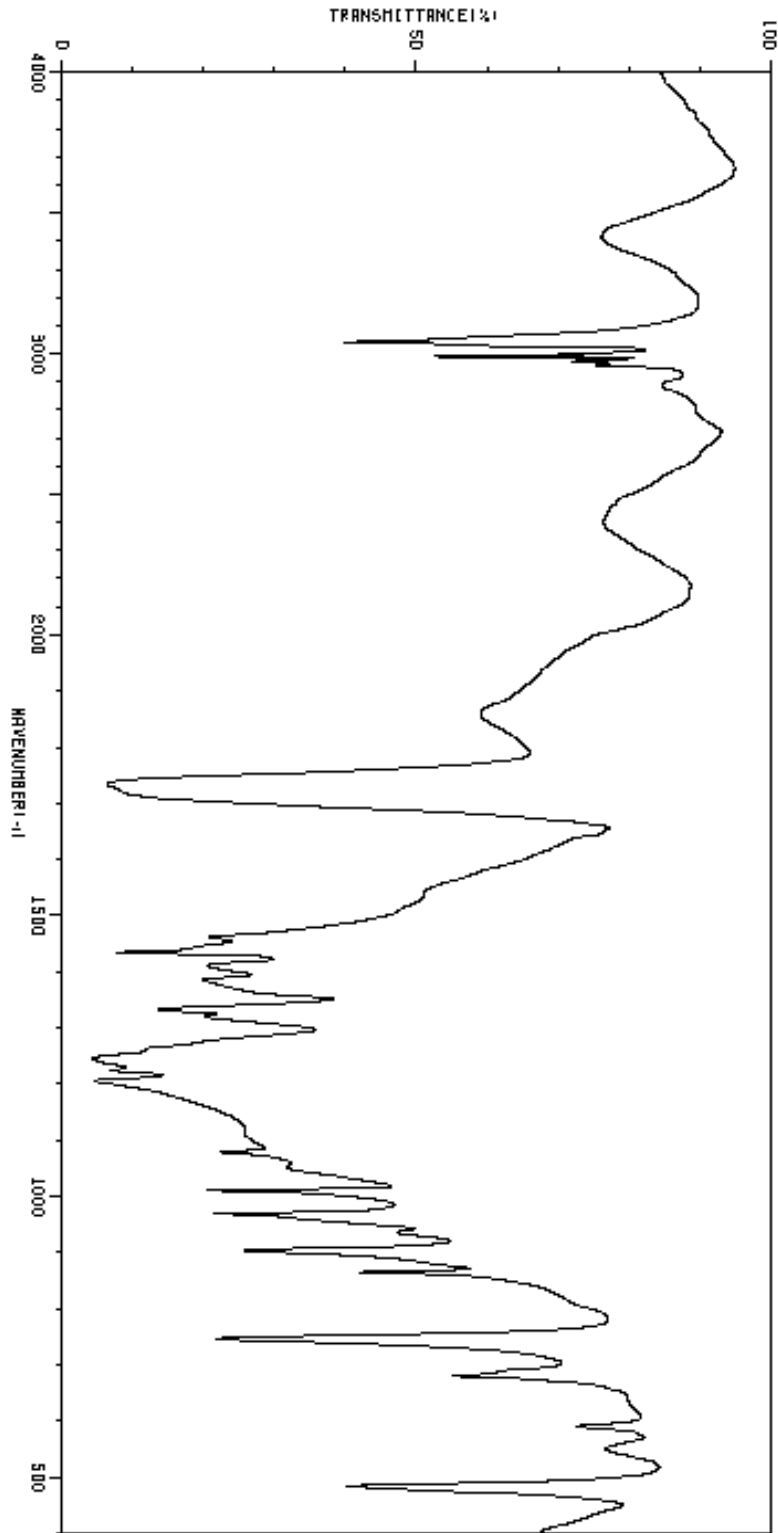
EK 2 EDTA nin IR Spektrumu

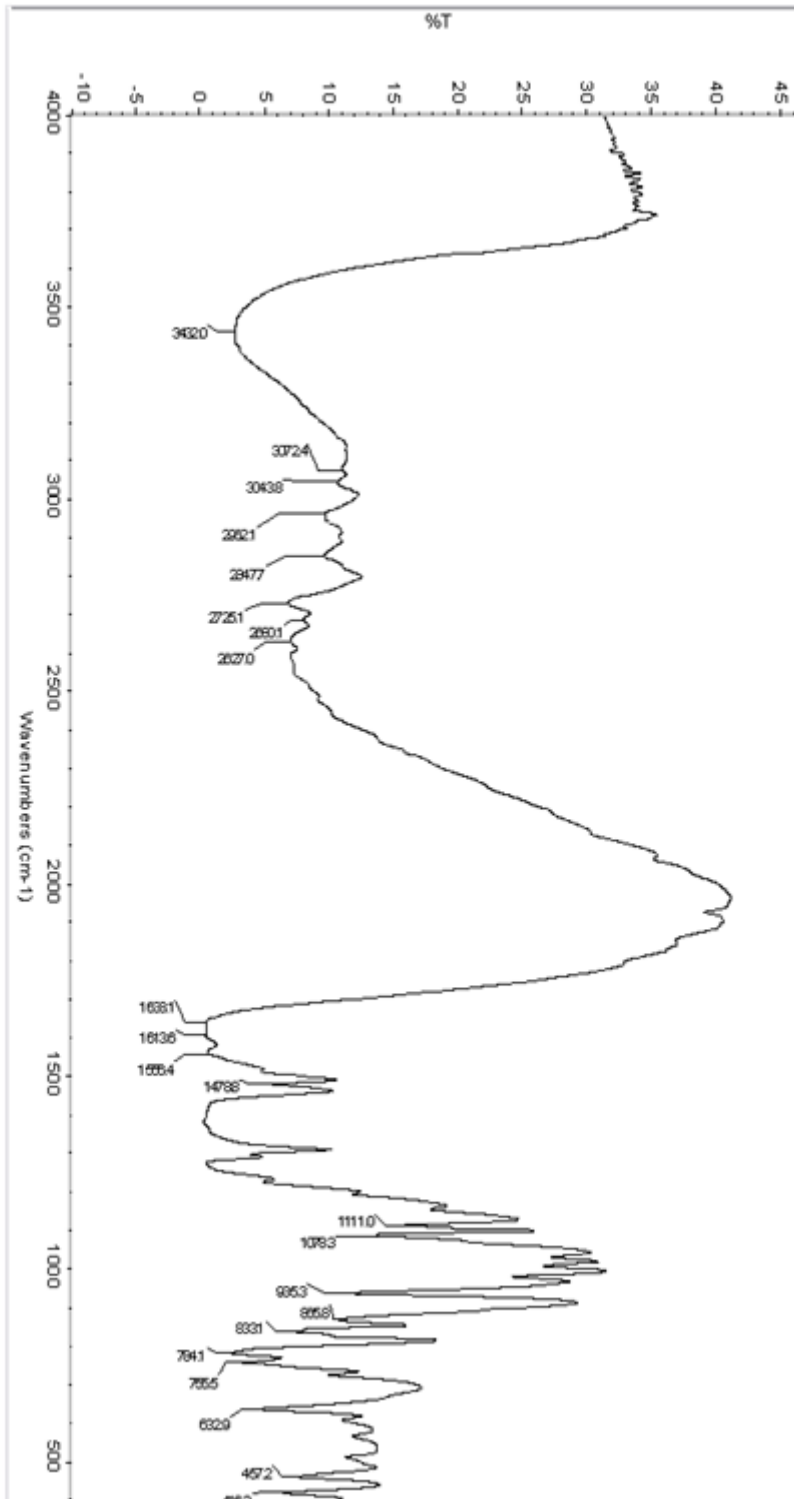
EK 3 2,3-DHBA nin IR Spektrumu

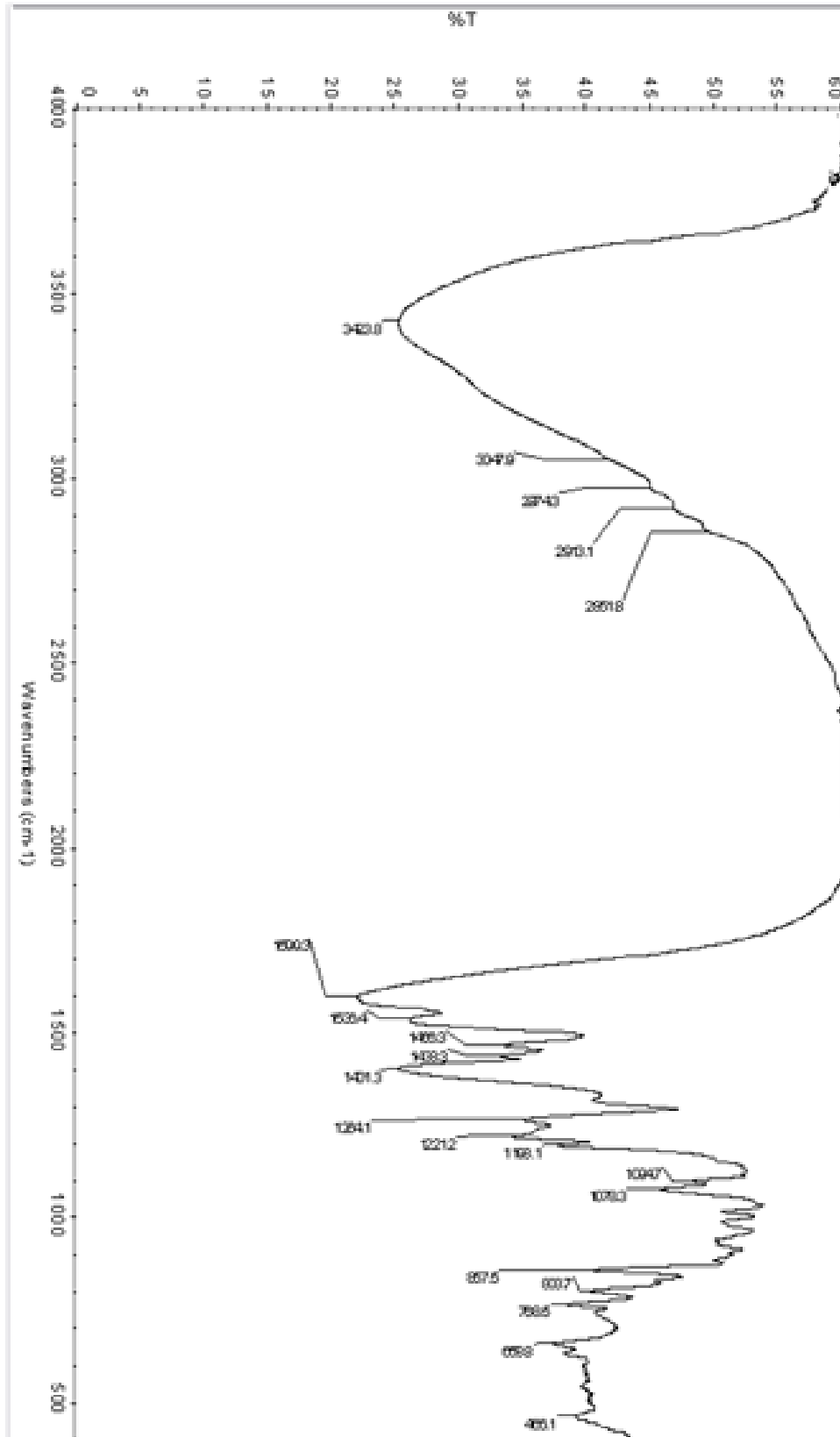
EK 4 HEDTA nin IR Spektrumu



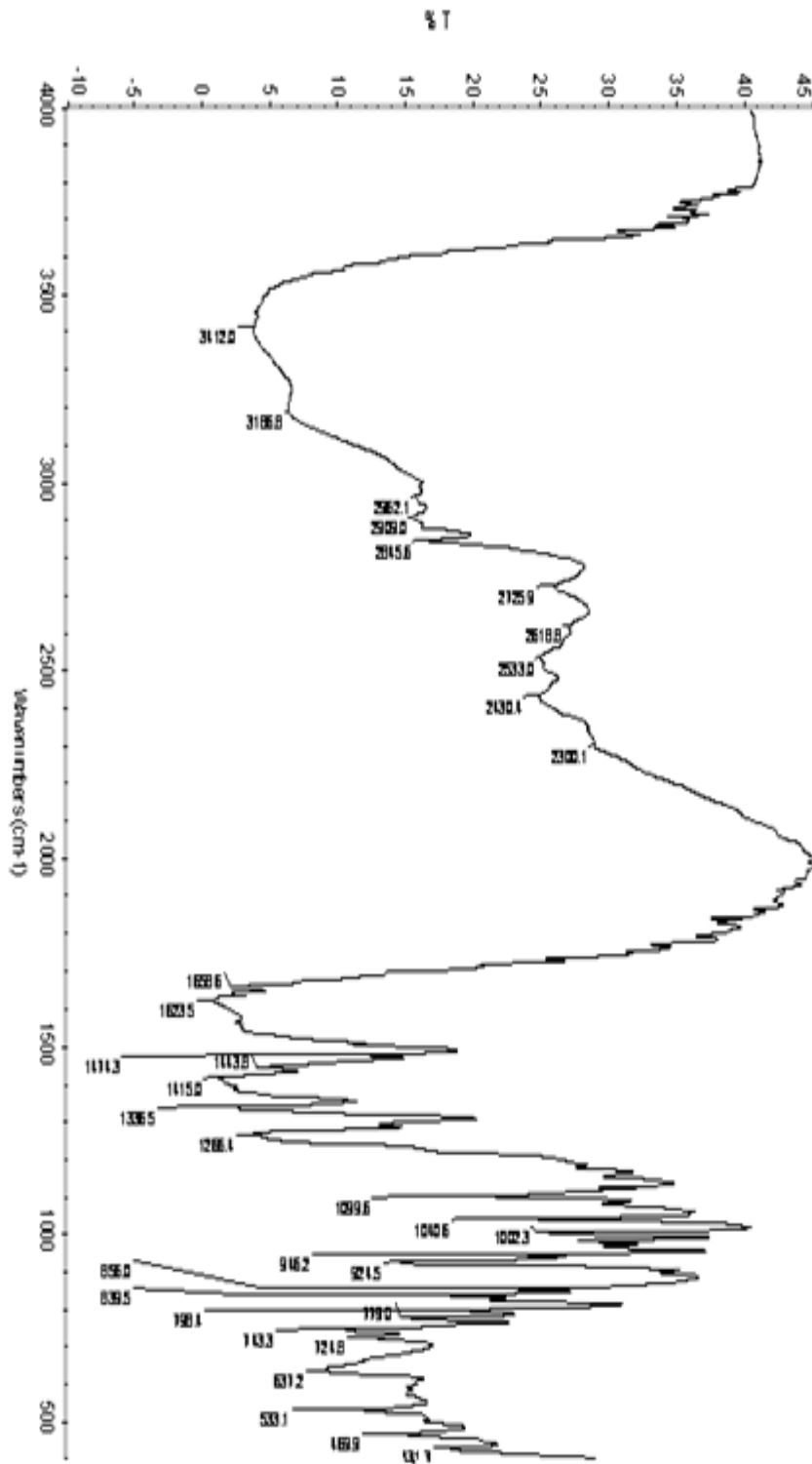
EK 5 NTA mn IR Spektrumu

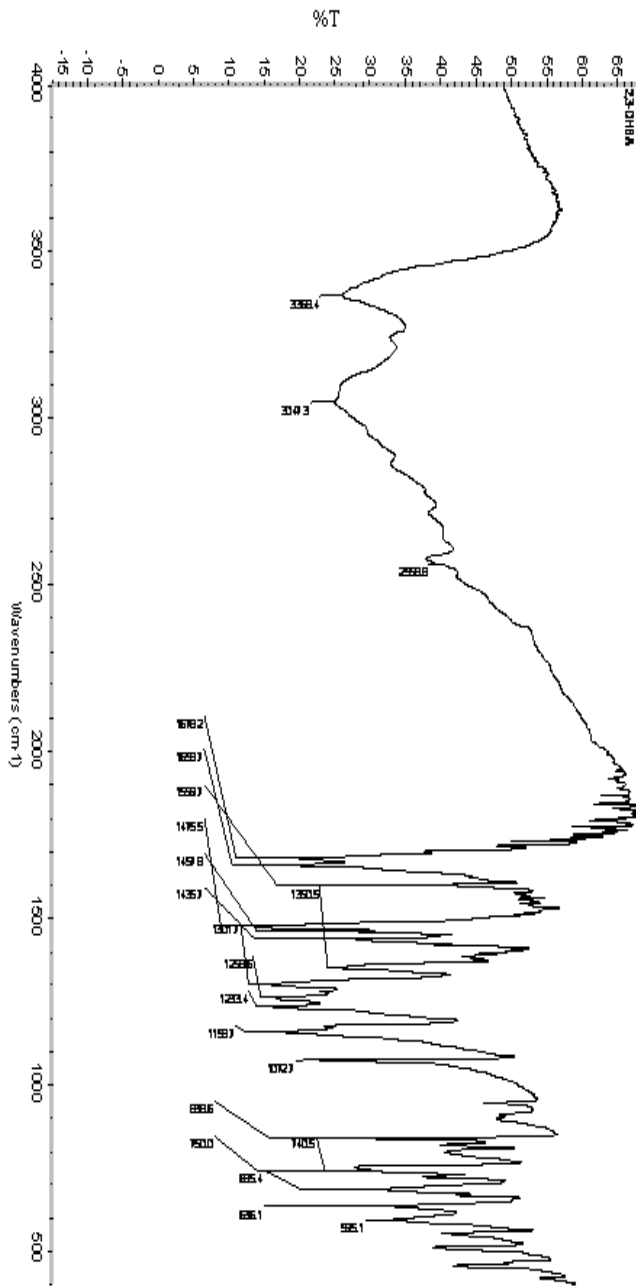


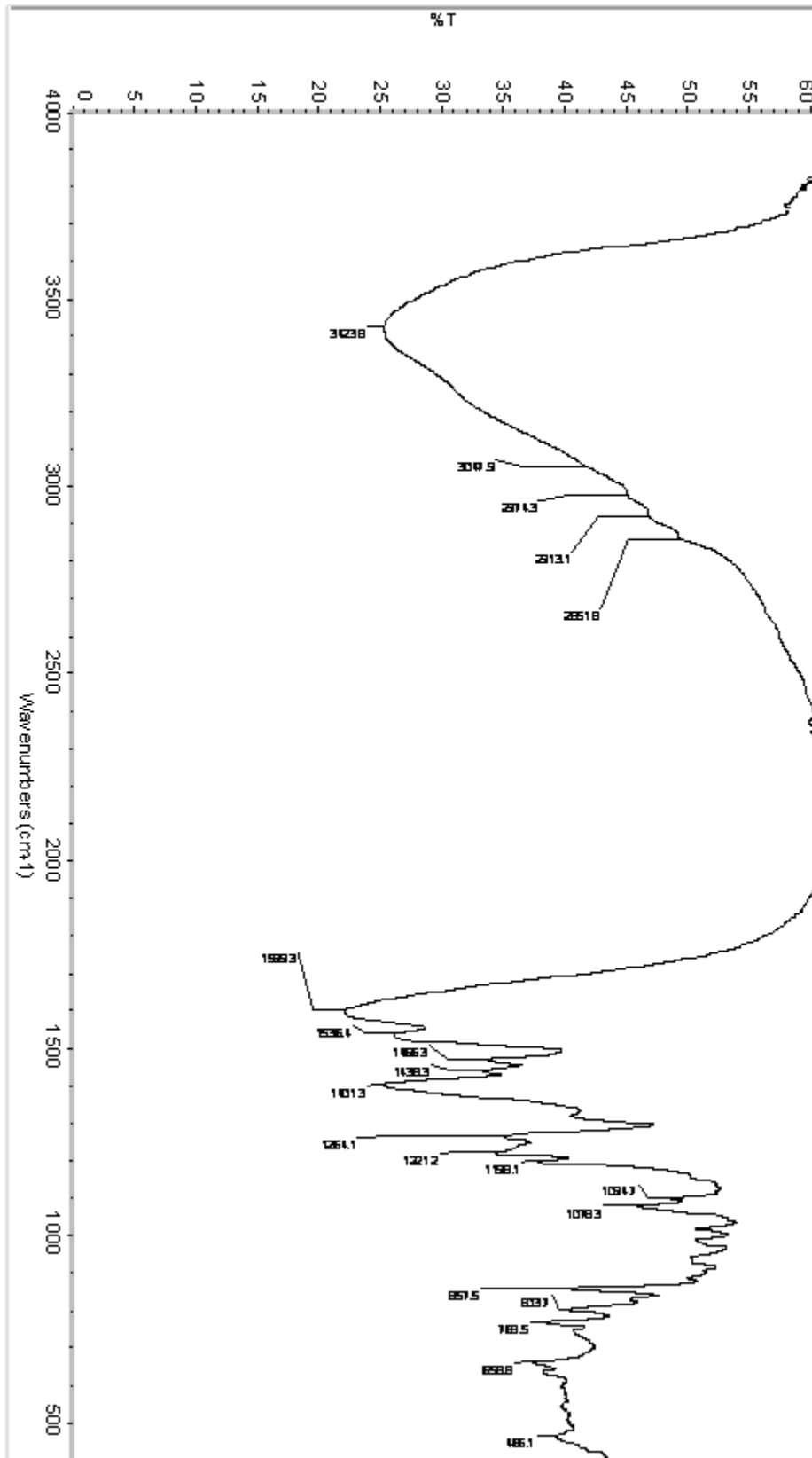
EK 6 Na₂[Sc(C₁₀H₁₂O₈N₂)(C₇H₄O₄)].3H₂O Kompleksinin IR Spektrumu

EK 7 $\text{Na}_2[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR Spektrumu

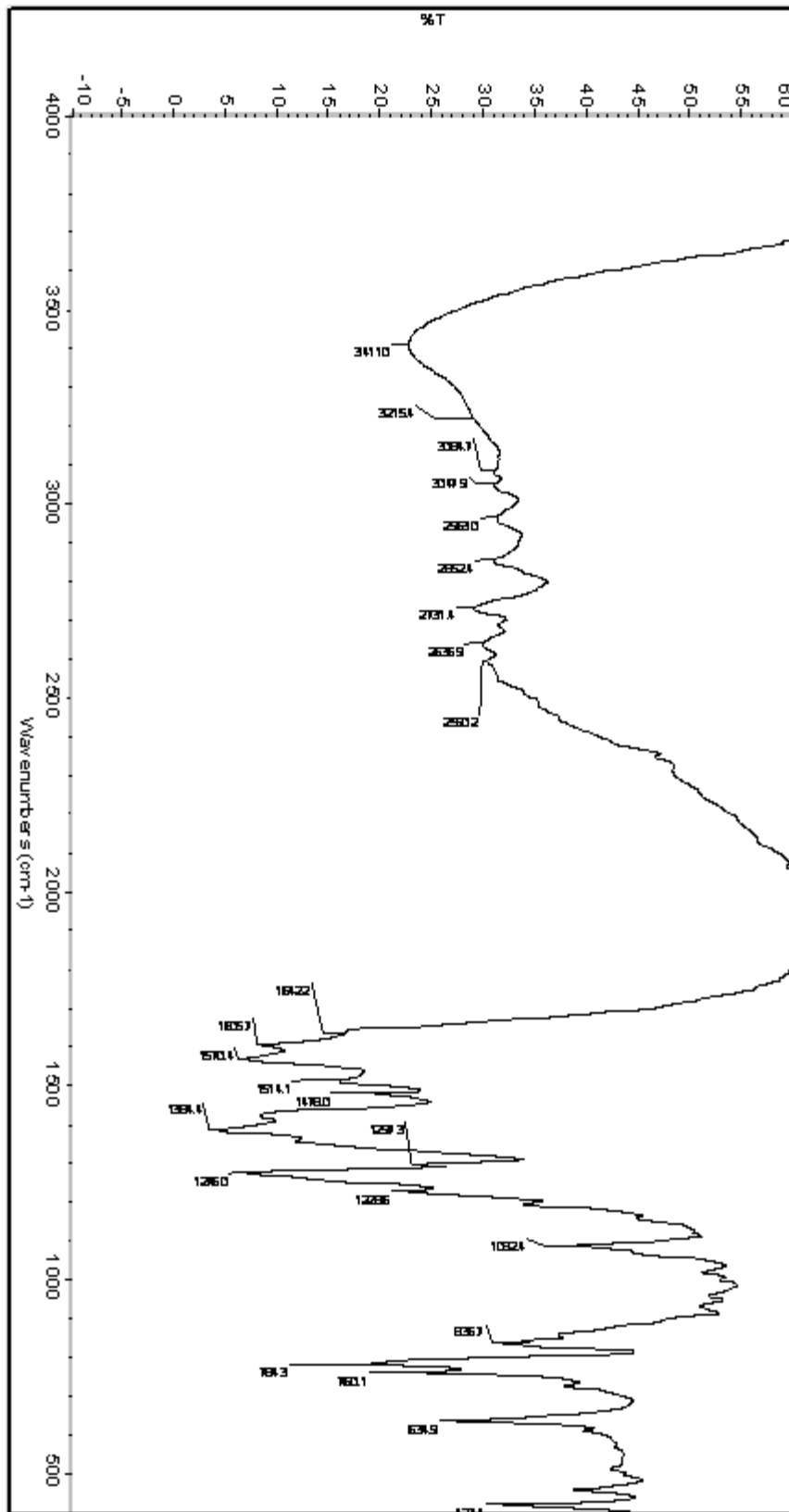
EK 8 $\text{Na}_4[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR Spektrumu

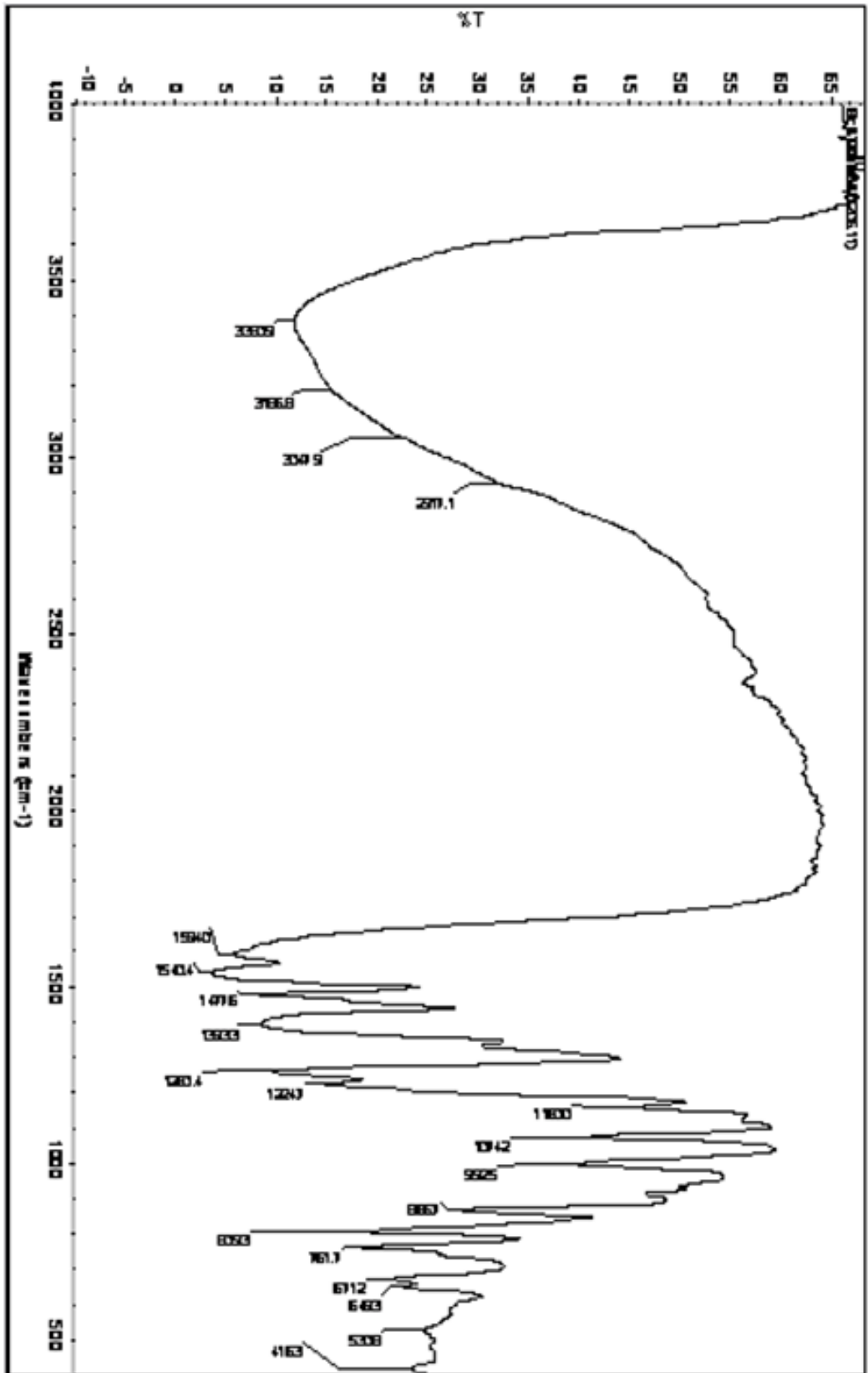


EK 9 Na₄[Sc(C₁₀H₁₄O₇N₂)(C₇H₄O₄)₂].5H₂O Kompleksinin IR Spektrumu

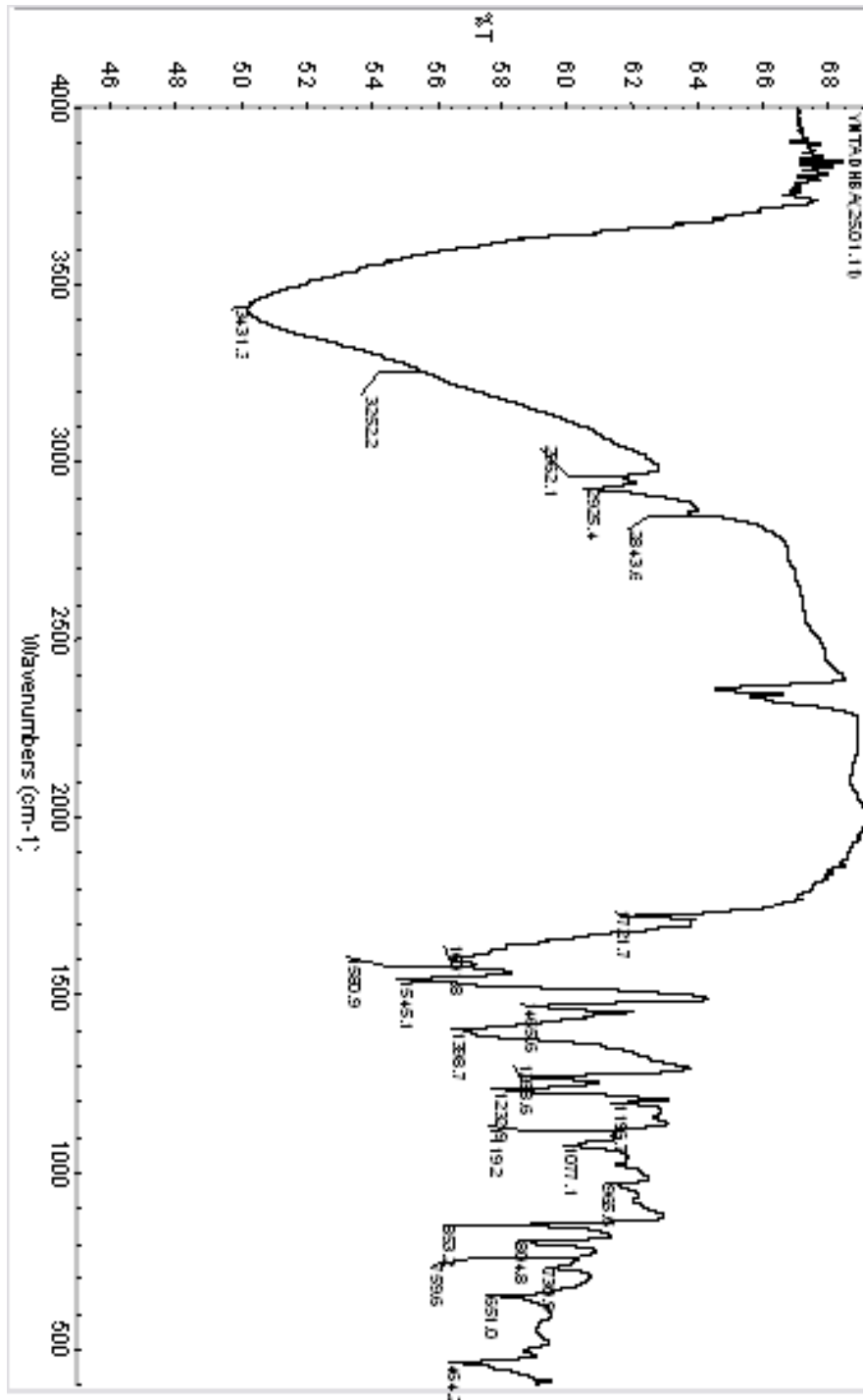
EK 10 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR Spektrumu

EK 11 Na₂[La(C₁₀H₁₅O₇N₂)(C₇H₄O₄)(H₂O)₃].3H₂O Kompleksinin IR Spektrumu

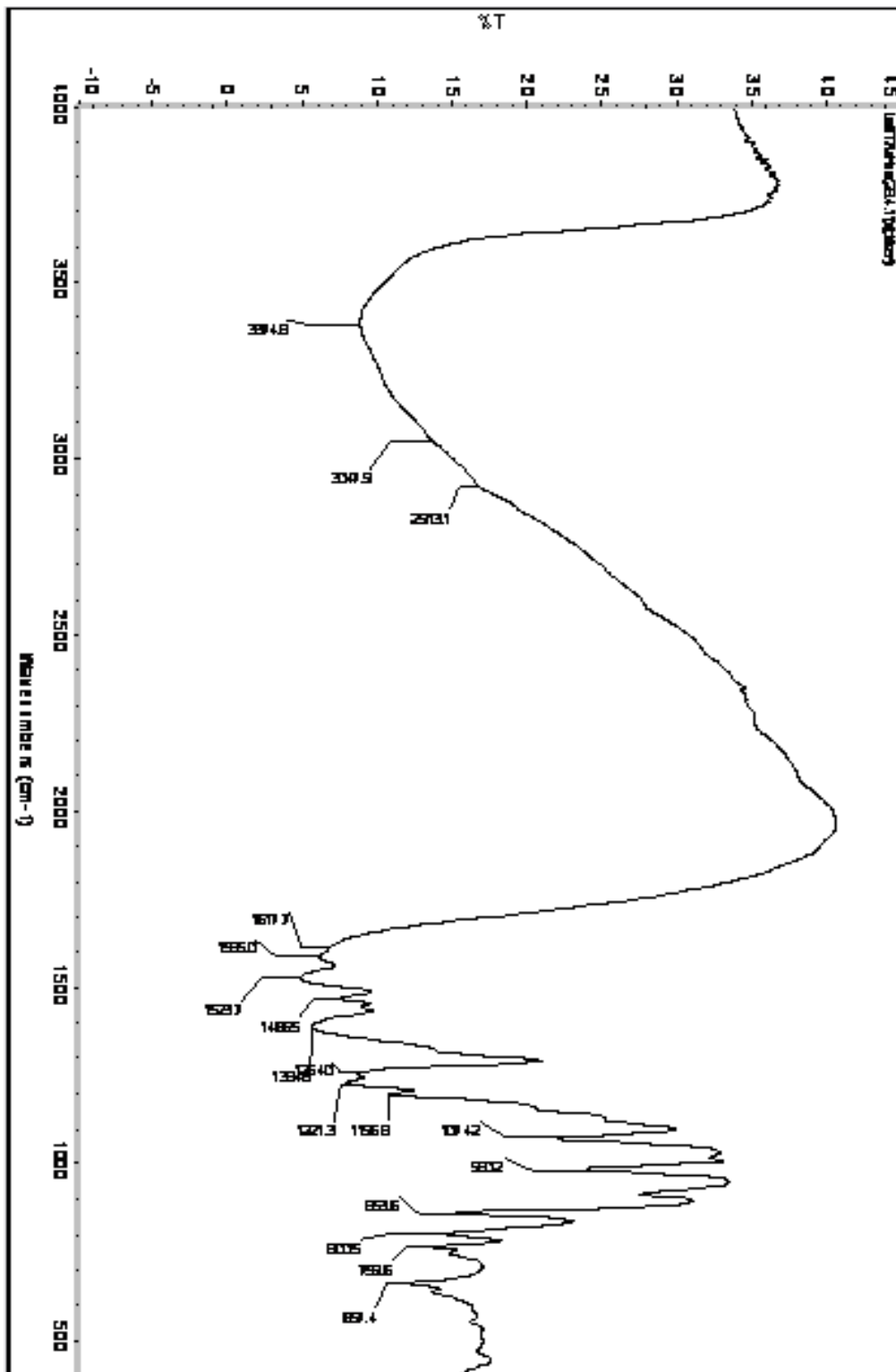


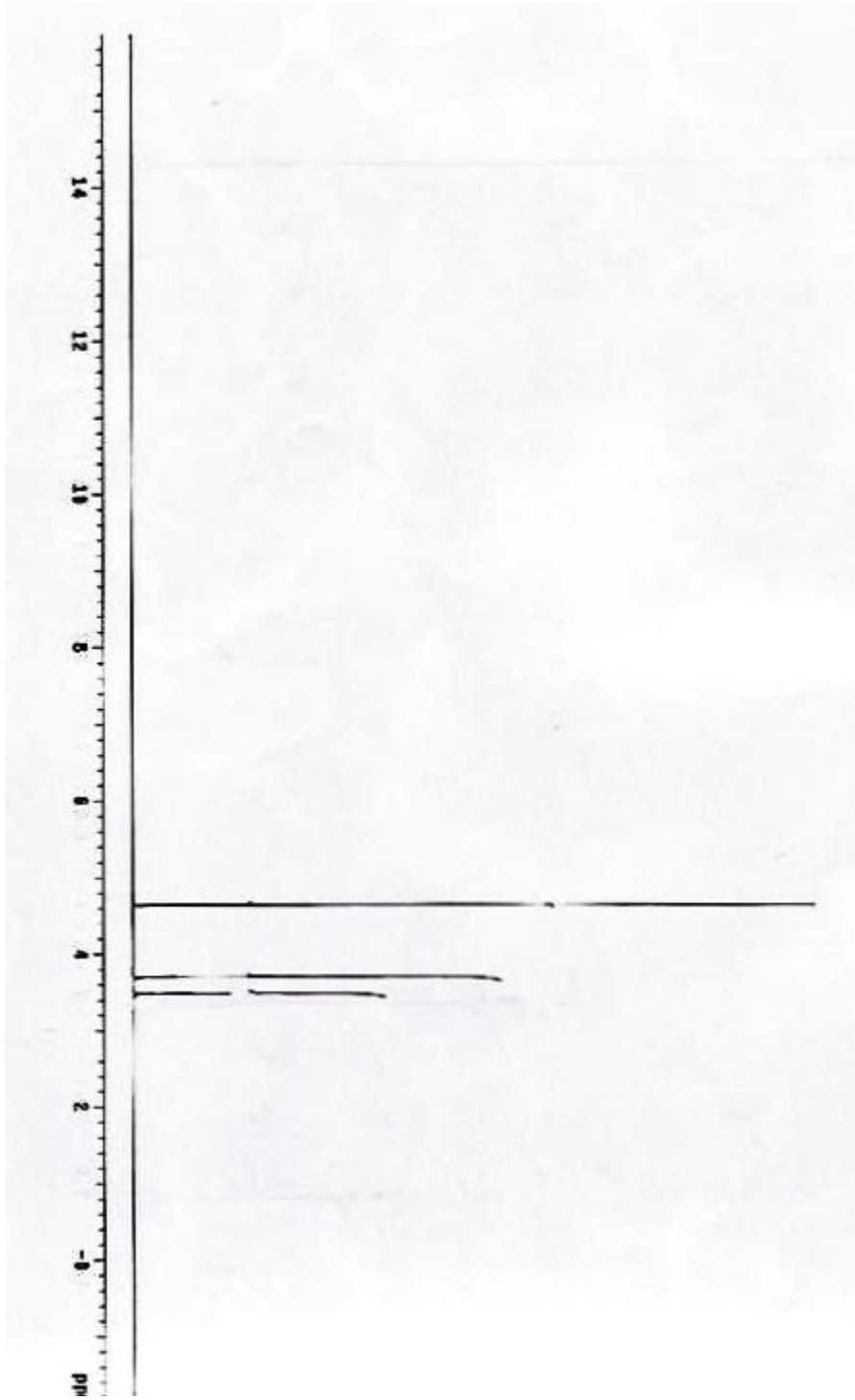
EK 12 $K_{1,5}[Sc_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_4O_4)_6(H_2O)_9](Sc_2O_3)_{1,5}$ Kompleksinin IR Spektrumu

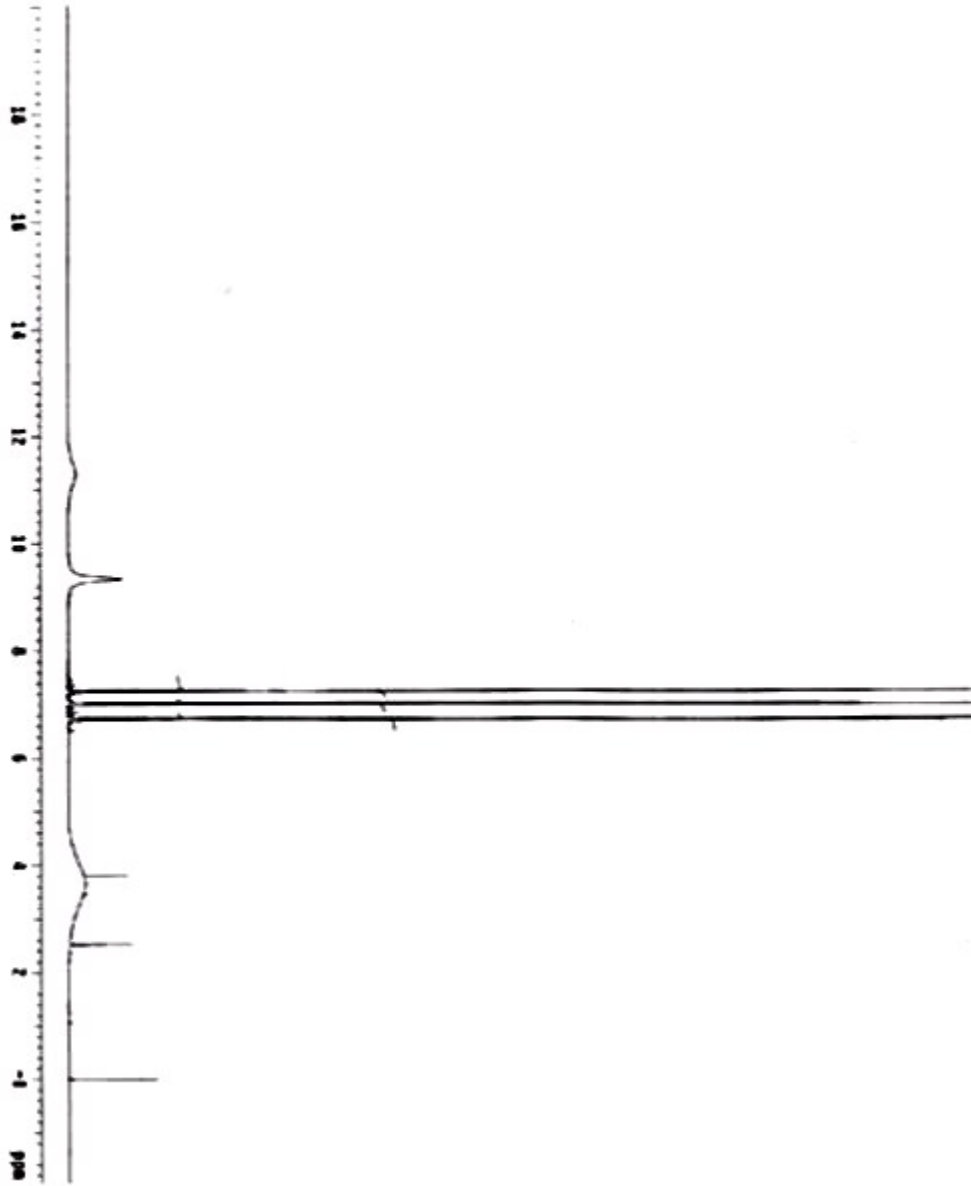
EK 13 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_0)_{1/3}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)].4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR Spektrumu

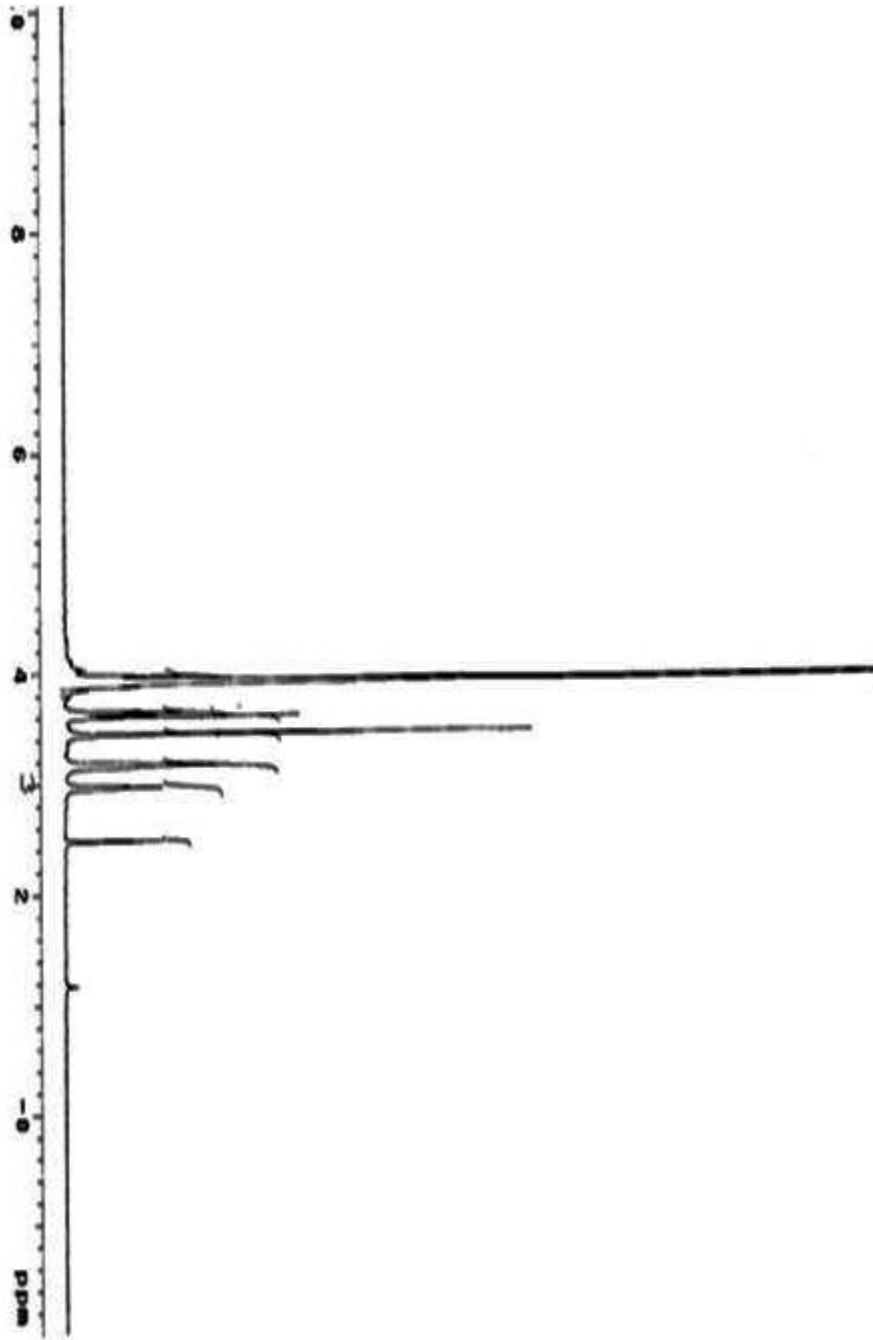


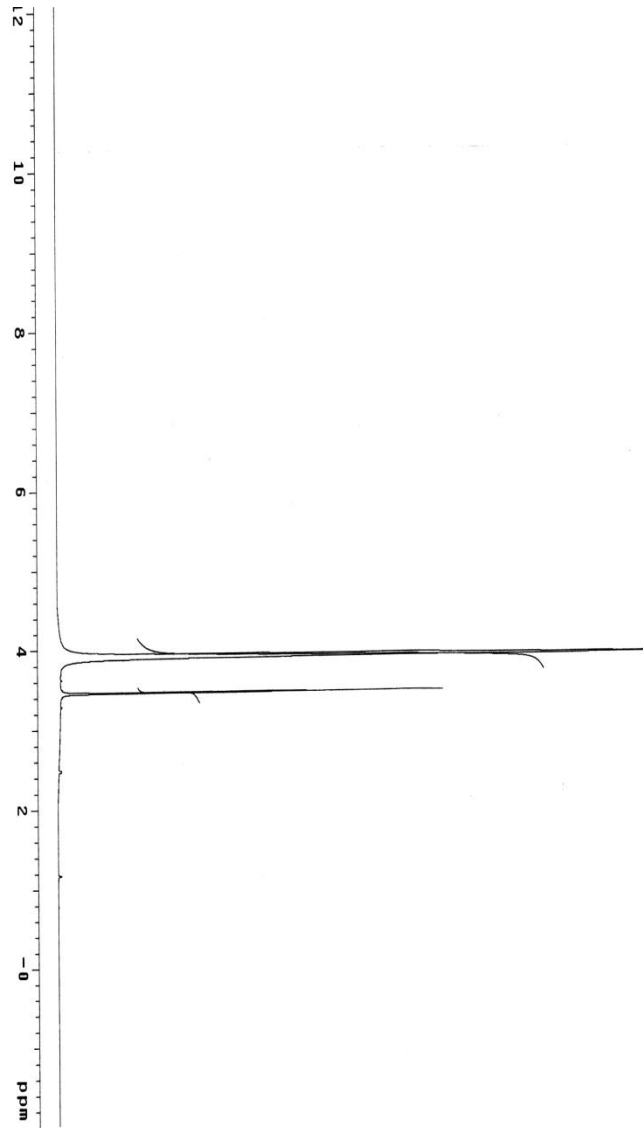
EK 14 $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ La_2O_3 Kompleksinin IR Spektrumu



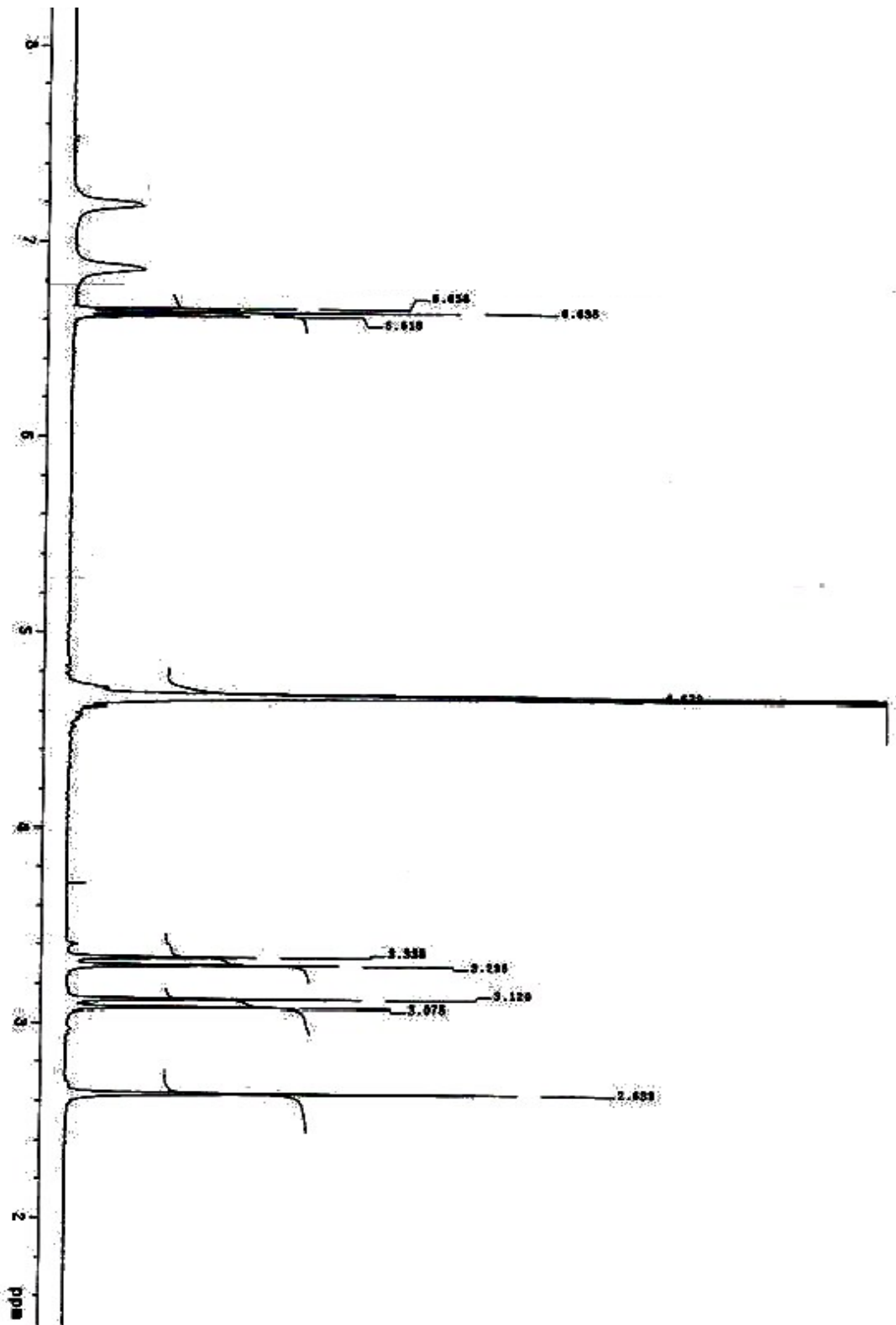
EK 15 EDTA m n D $_2$ O daki 1 HNMR Spektrumu

EK 16 2,3-DHBA nin DMSO_{d6} daki ¹H NMR Spektrumu

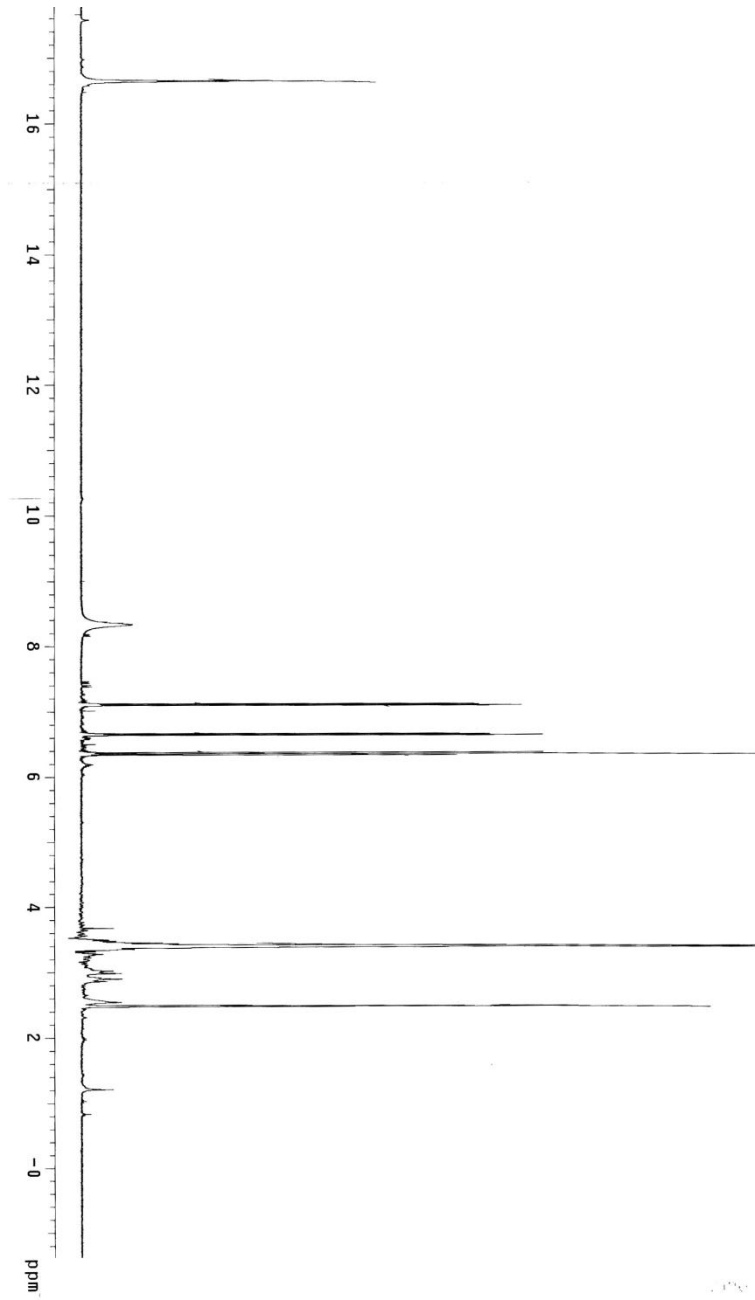
EK 17 HED TA nin D₂O daki ¹H NMR Spektrumu

EK 18 NTA nin D₂O daki ¹H NMR Spektrumu

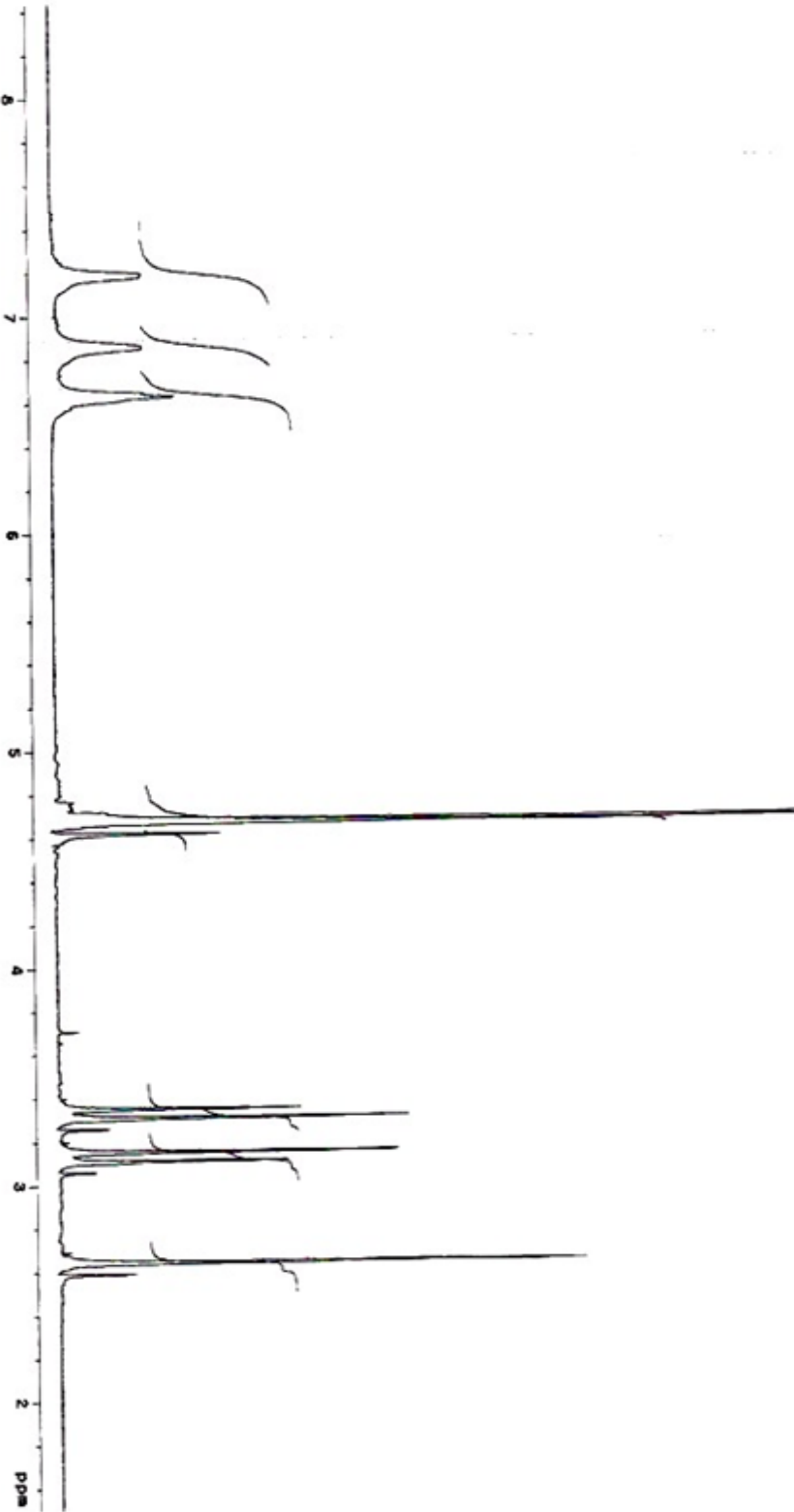
EK 19 $\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki ^1H NMR Spektrumu



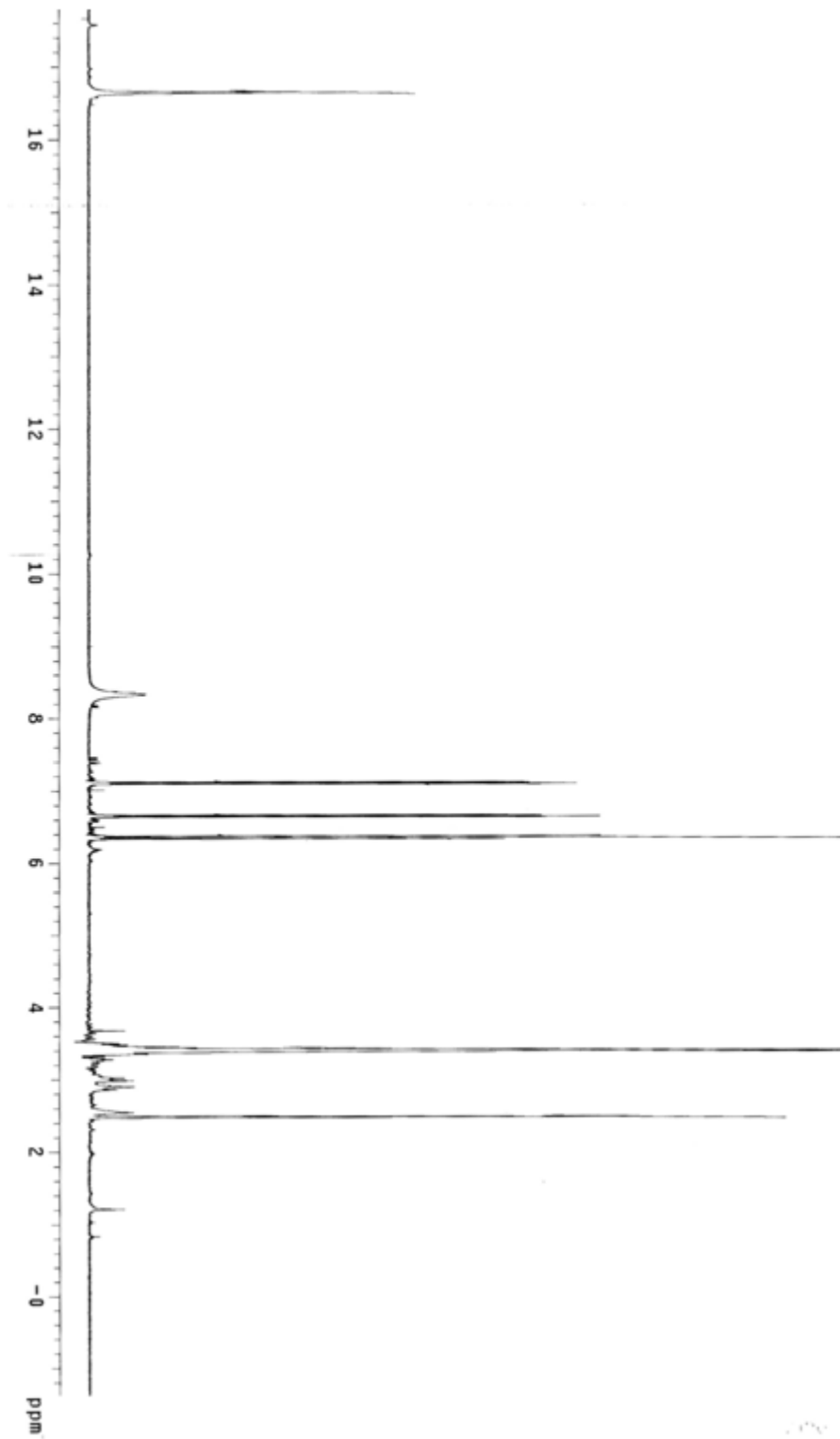
EK 20 $\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8 \text{ N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin DMSO daki ^1H NMR Spektrumu



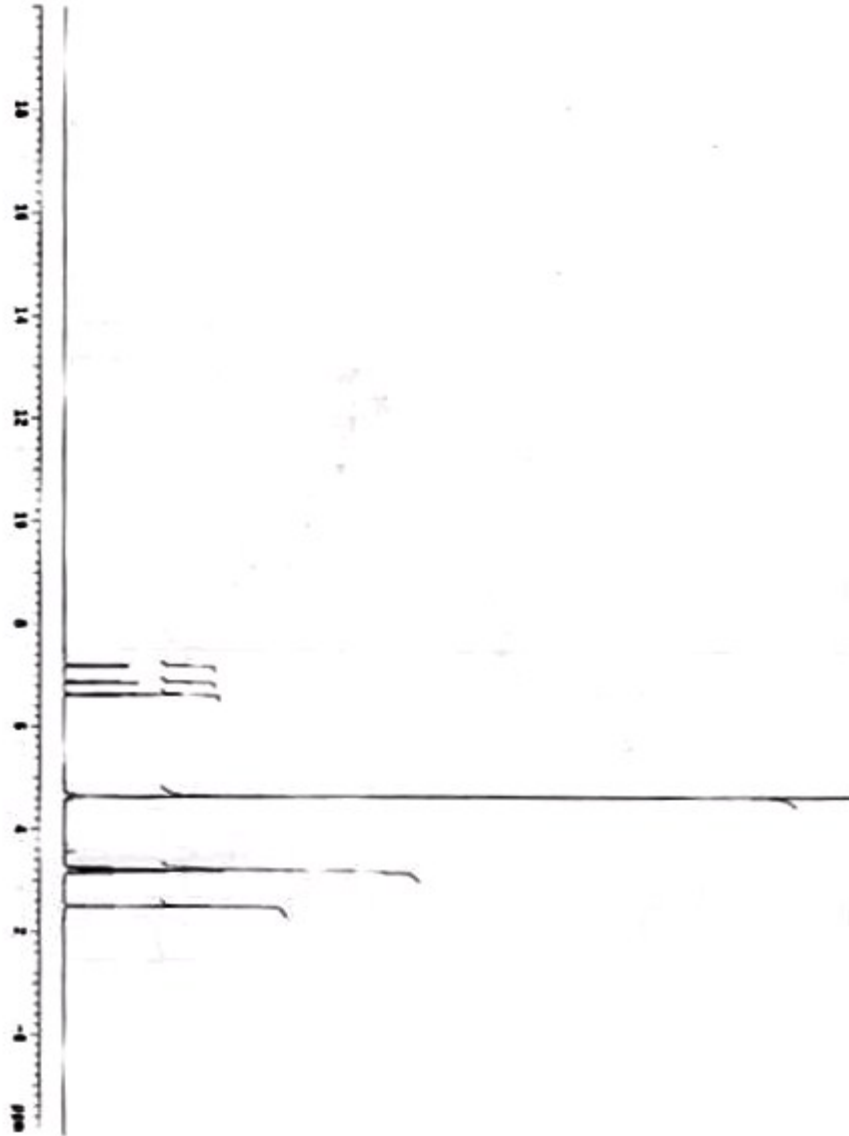
EK 21 $\text{Na}_2[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki ^1H NMR Spektrumu



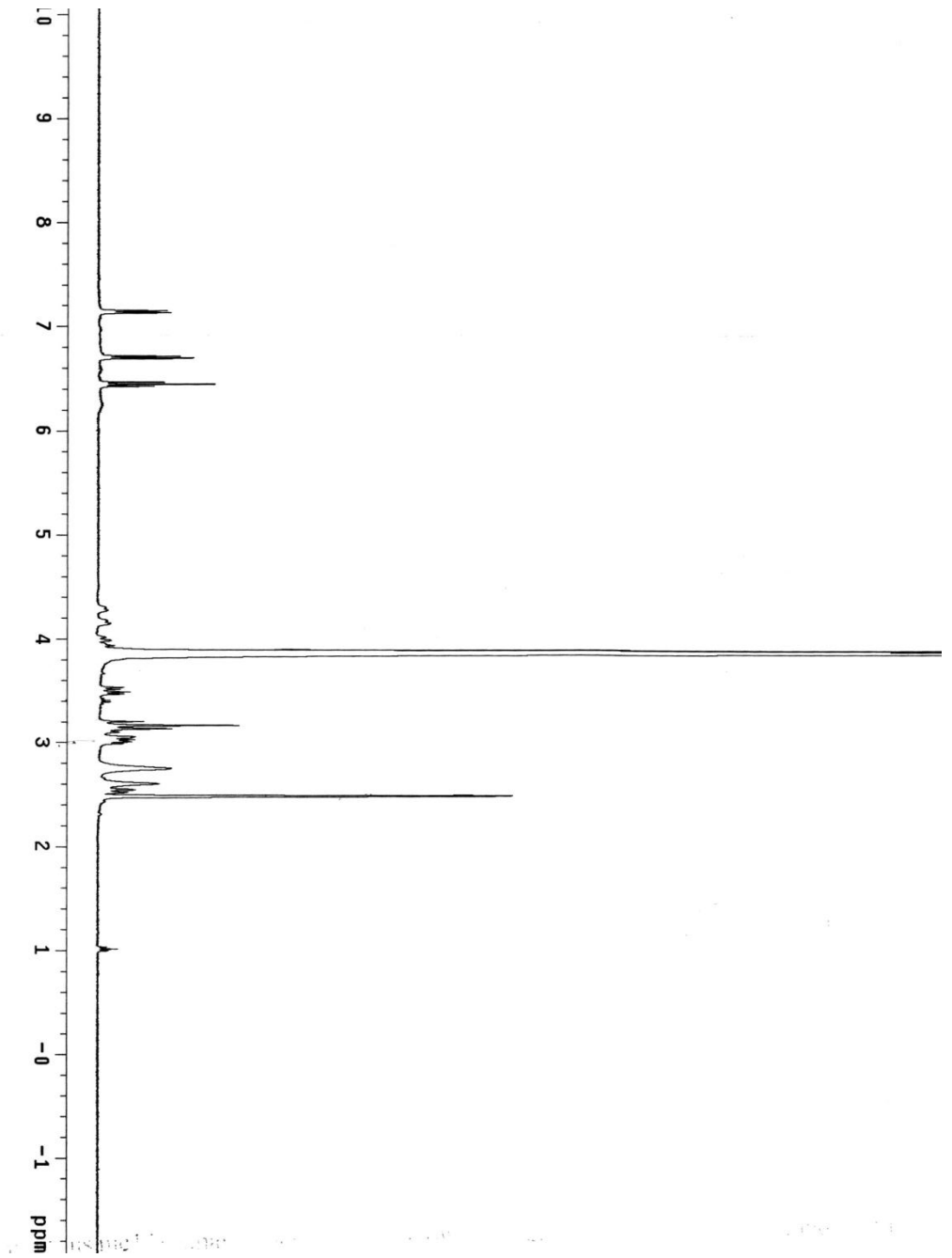
EK 22 $\text{Na}_2[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin DMSO daki ^1H NMR Spektrumu



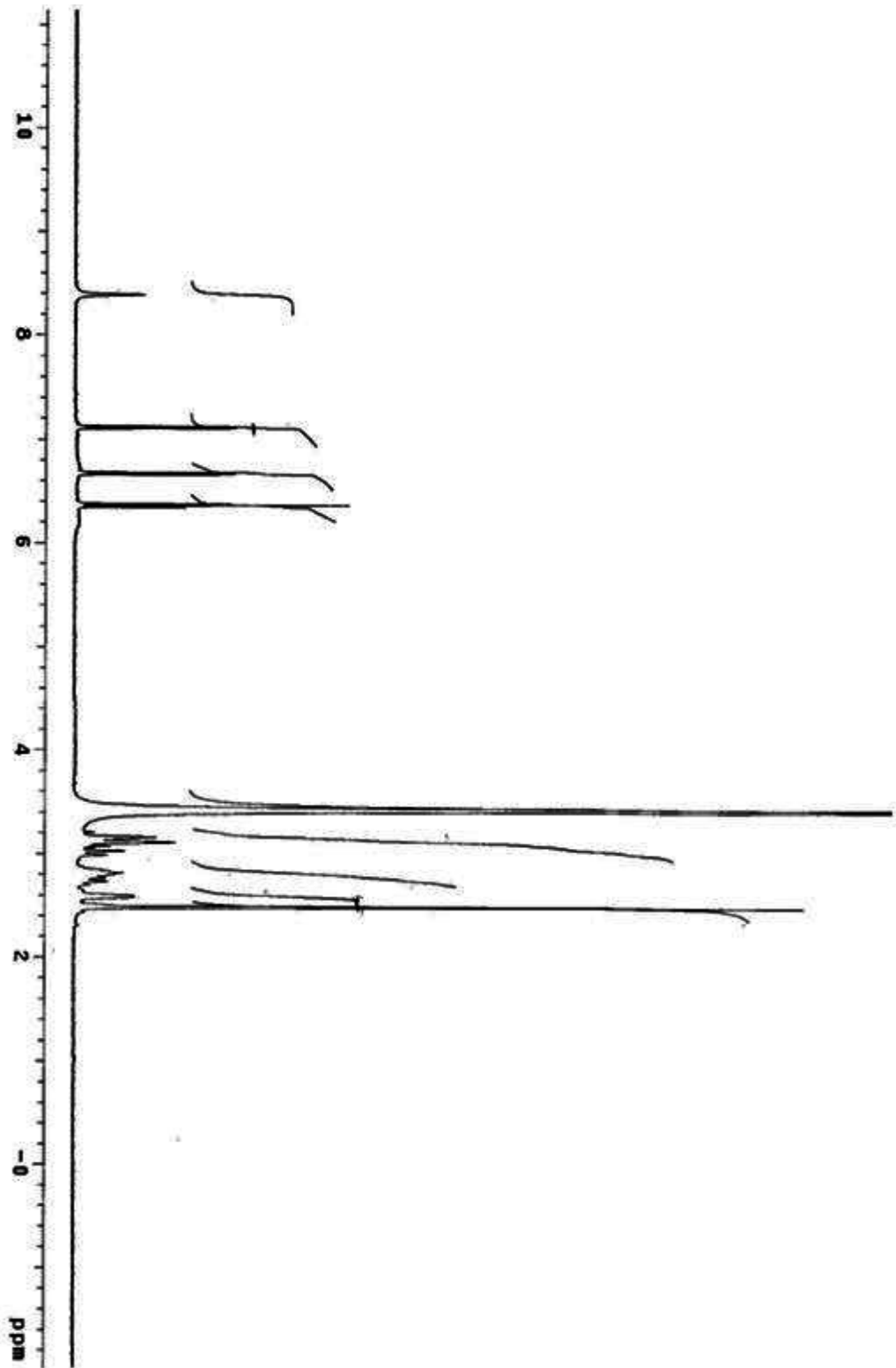
EK 23 $\text{Na}_4[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki ^1H NMR Spektrumu



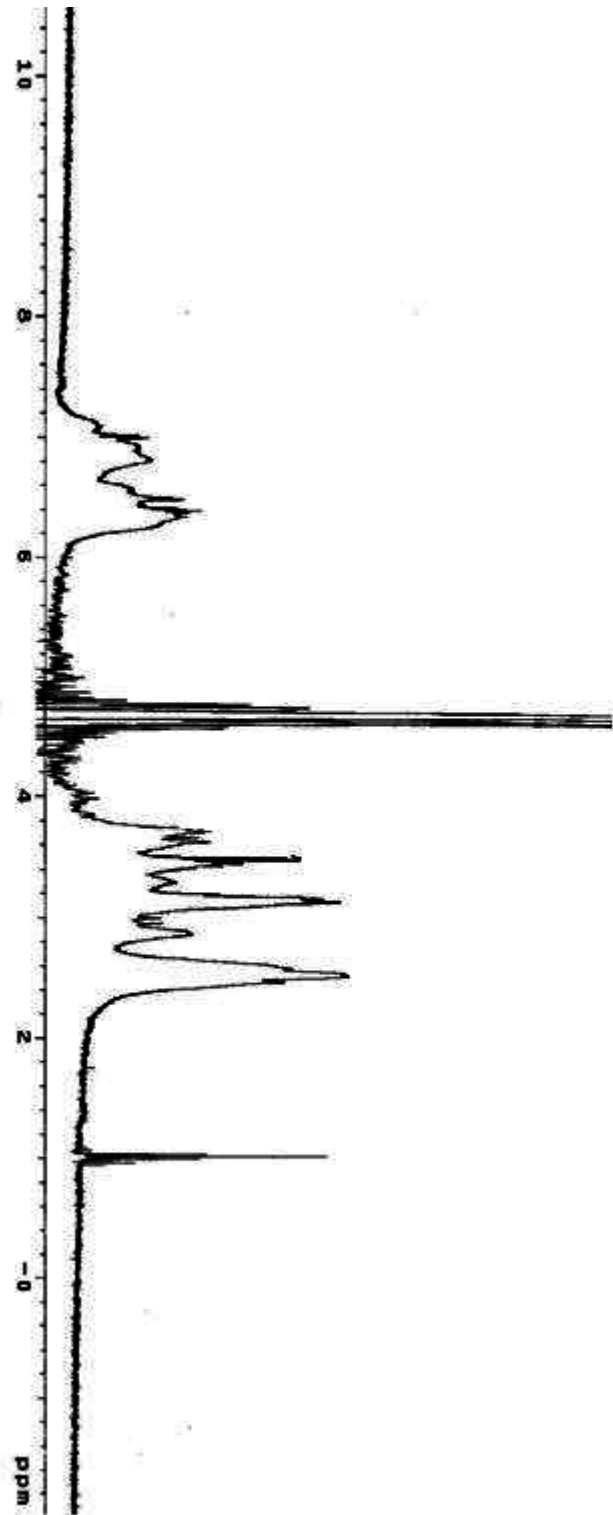
EK 24 $\text{Na}_4[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki ^1H NMR Spektrumu



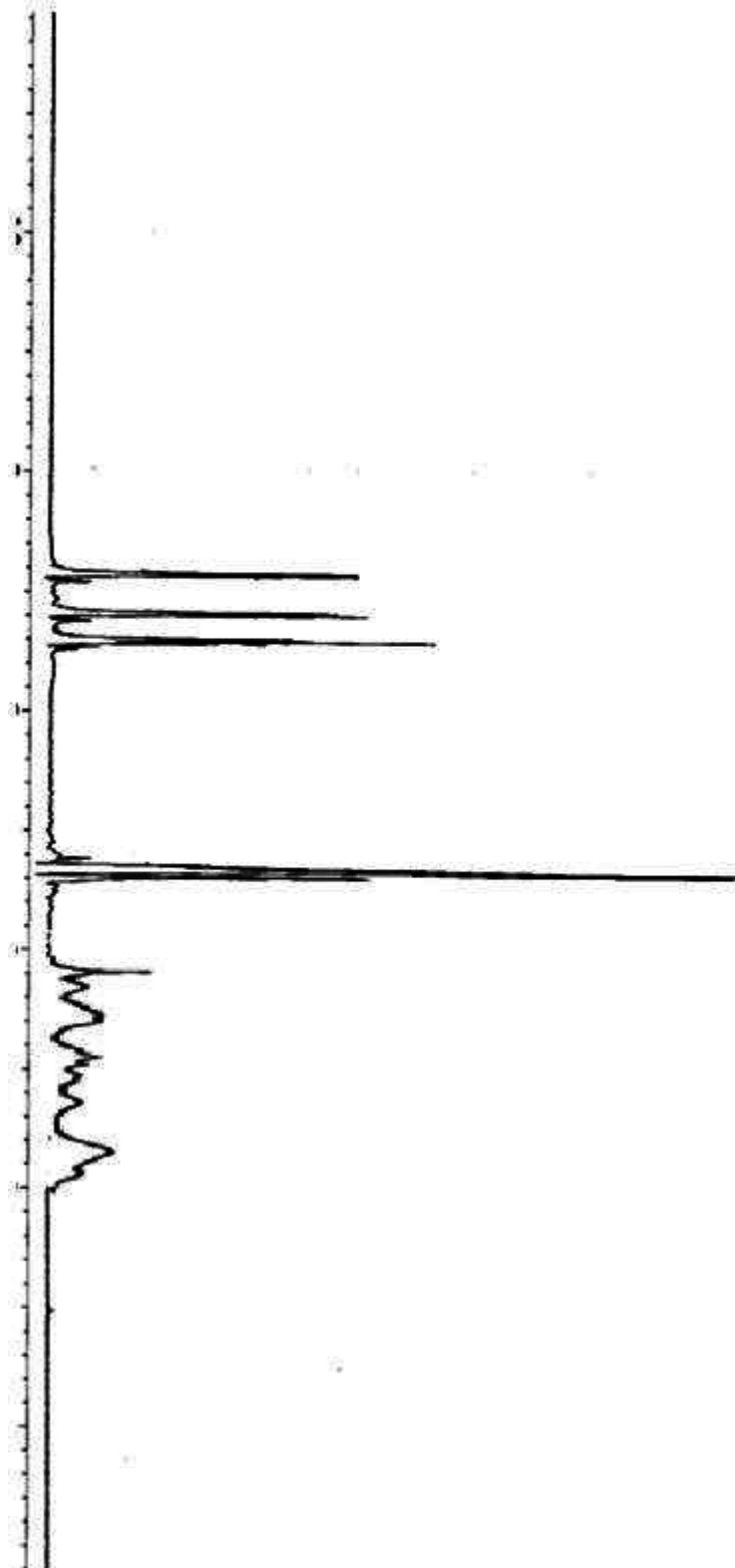
EK 25 $\text{Na}_4[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin DMSO_{d_6} daki ^1H NMR Spektrumu



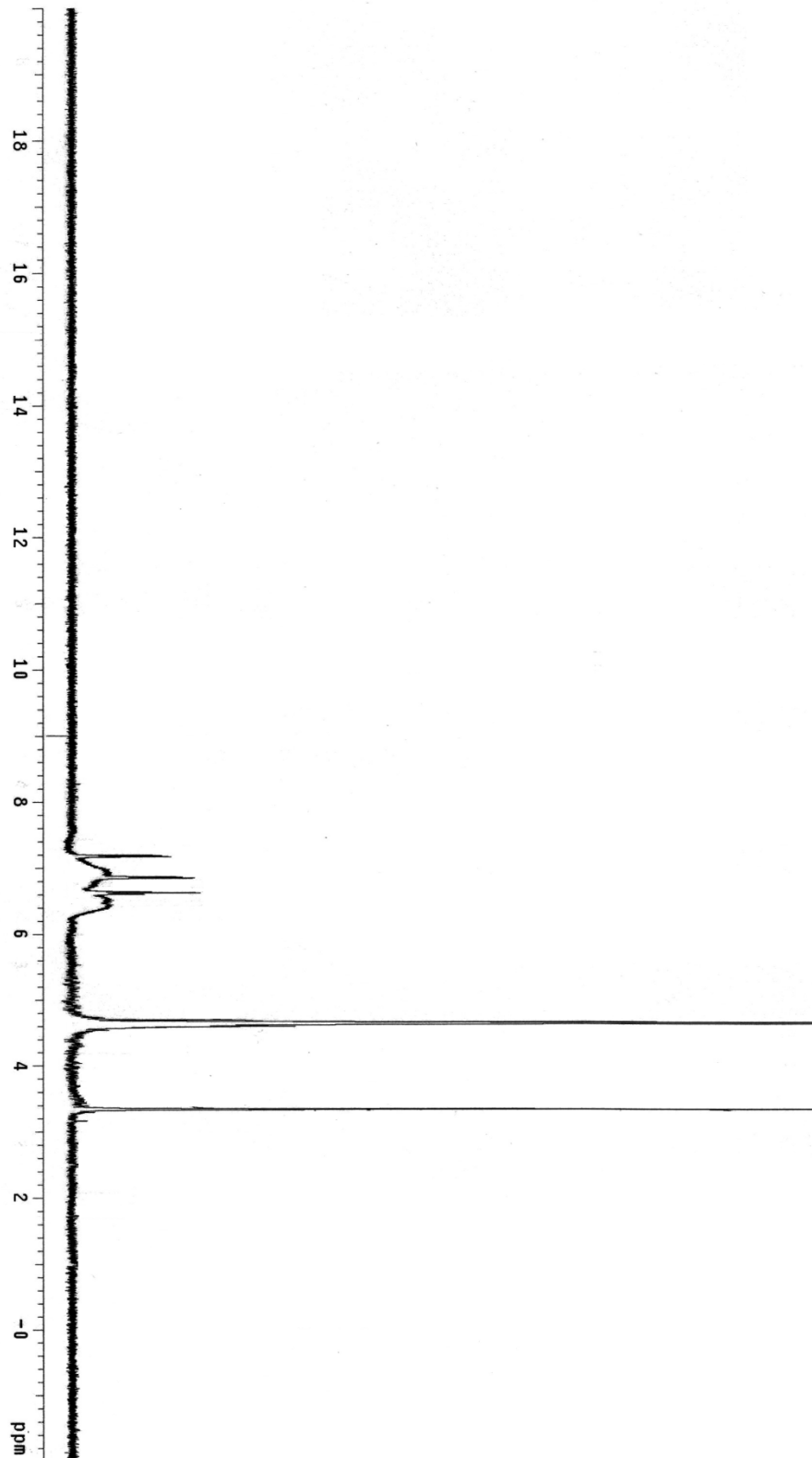
EK 26 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki ^1H NMR Spektrumu



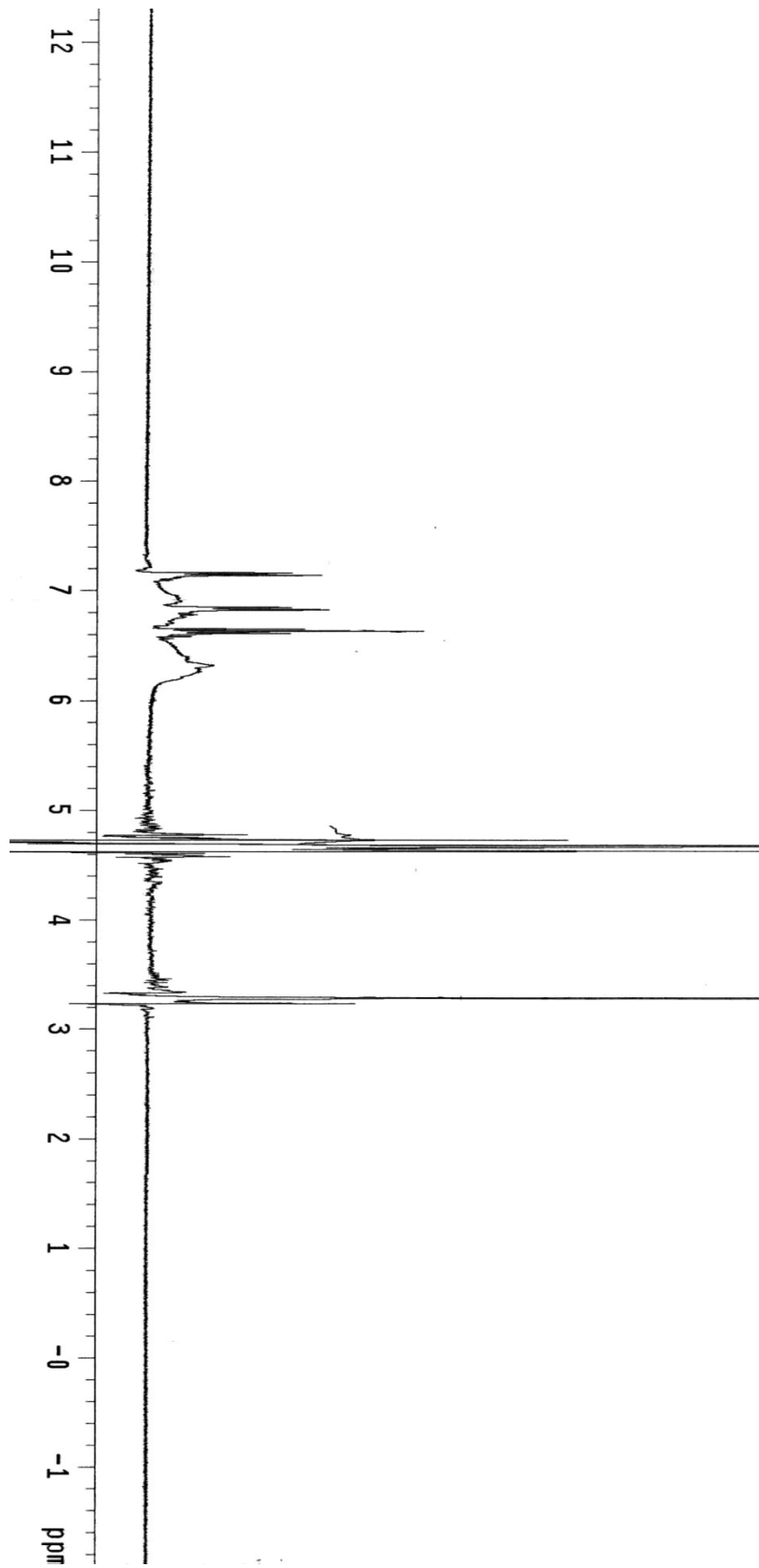
EK 27 $\text{Na}_2[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki ^1H NMR Spektrumu



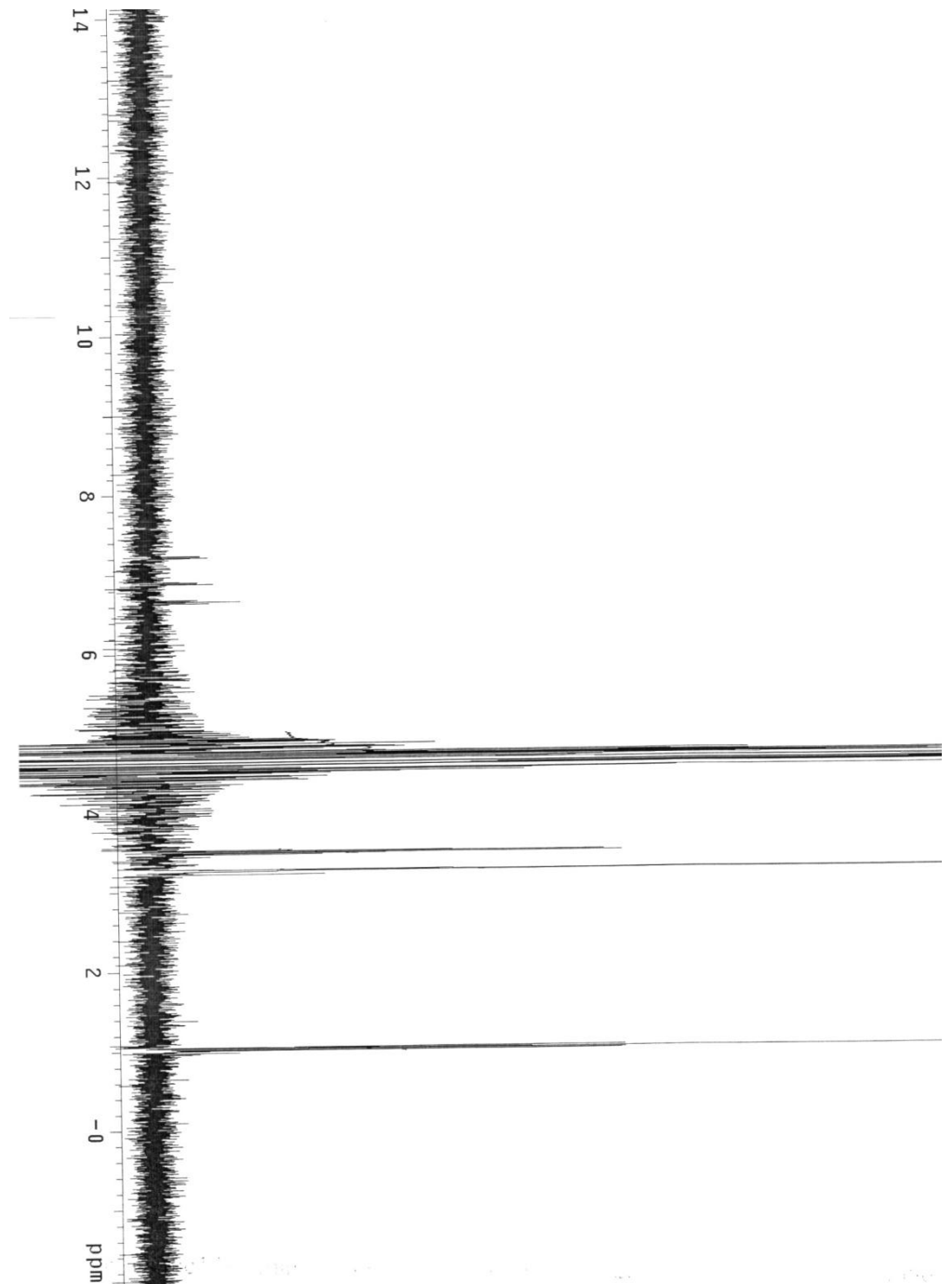
EK 28 $K_{1,5}[Sc_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_4O_4)_6(H_2O)_9](Sc_2O_3)_{1,5}$ DMSO_{d6} daki Kompleksinin 1H NMR Spektrumu

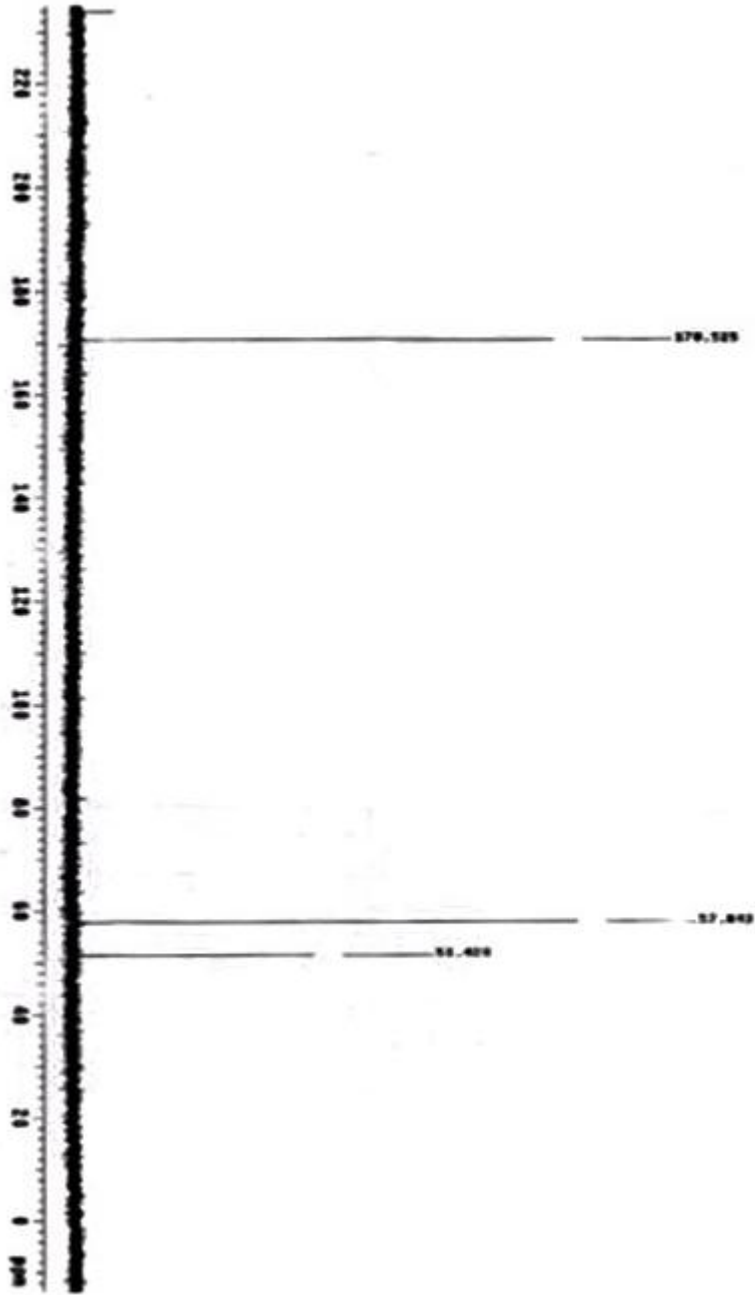


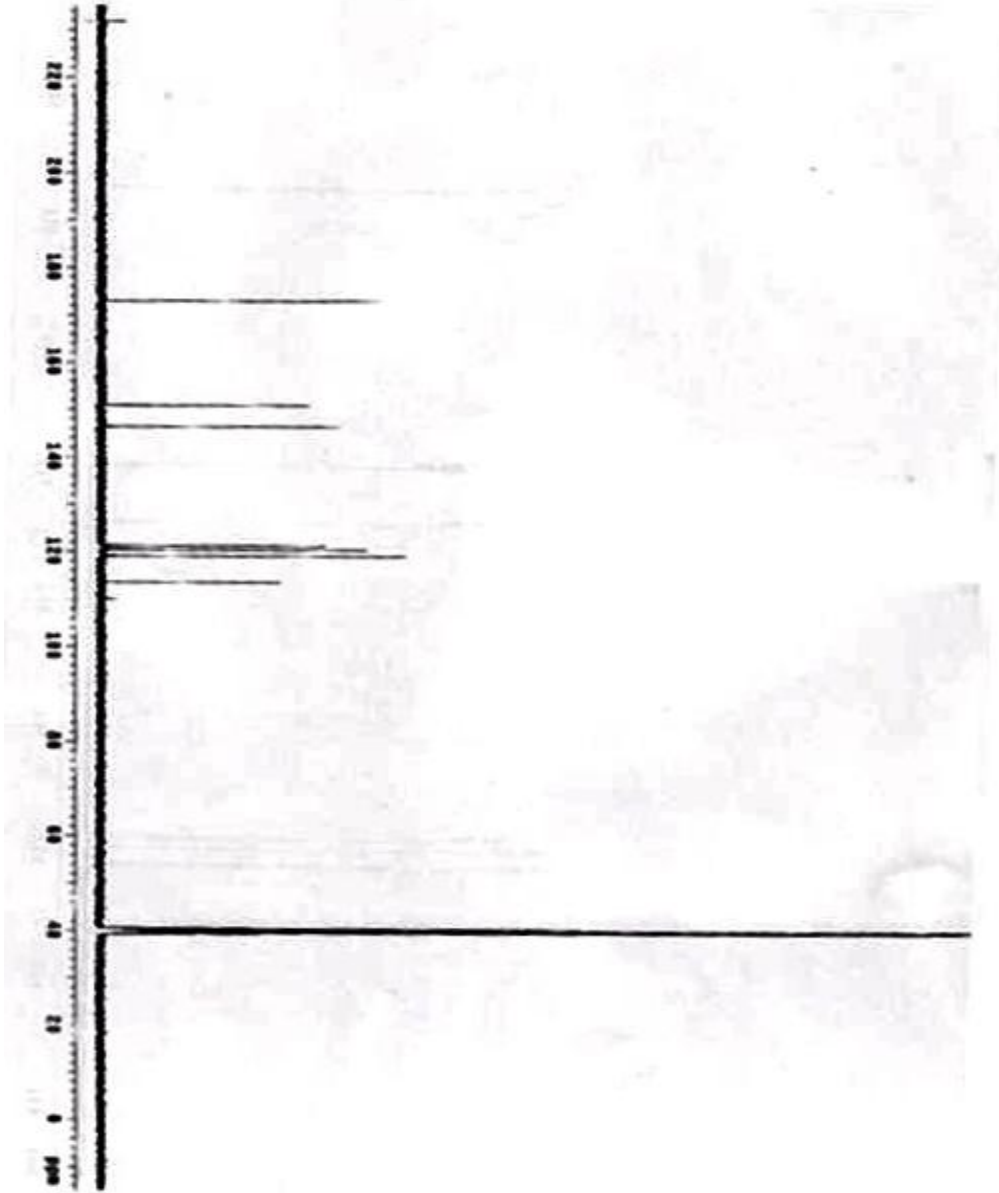
EK 29 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_0)_{1/3}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin D_2O daki ^1H NMR Spektrumu

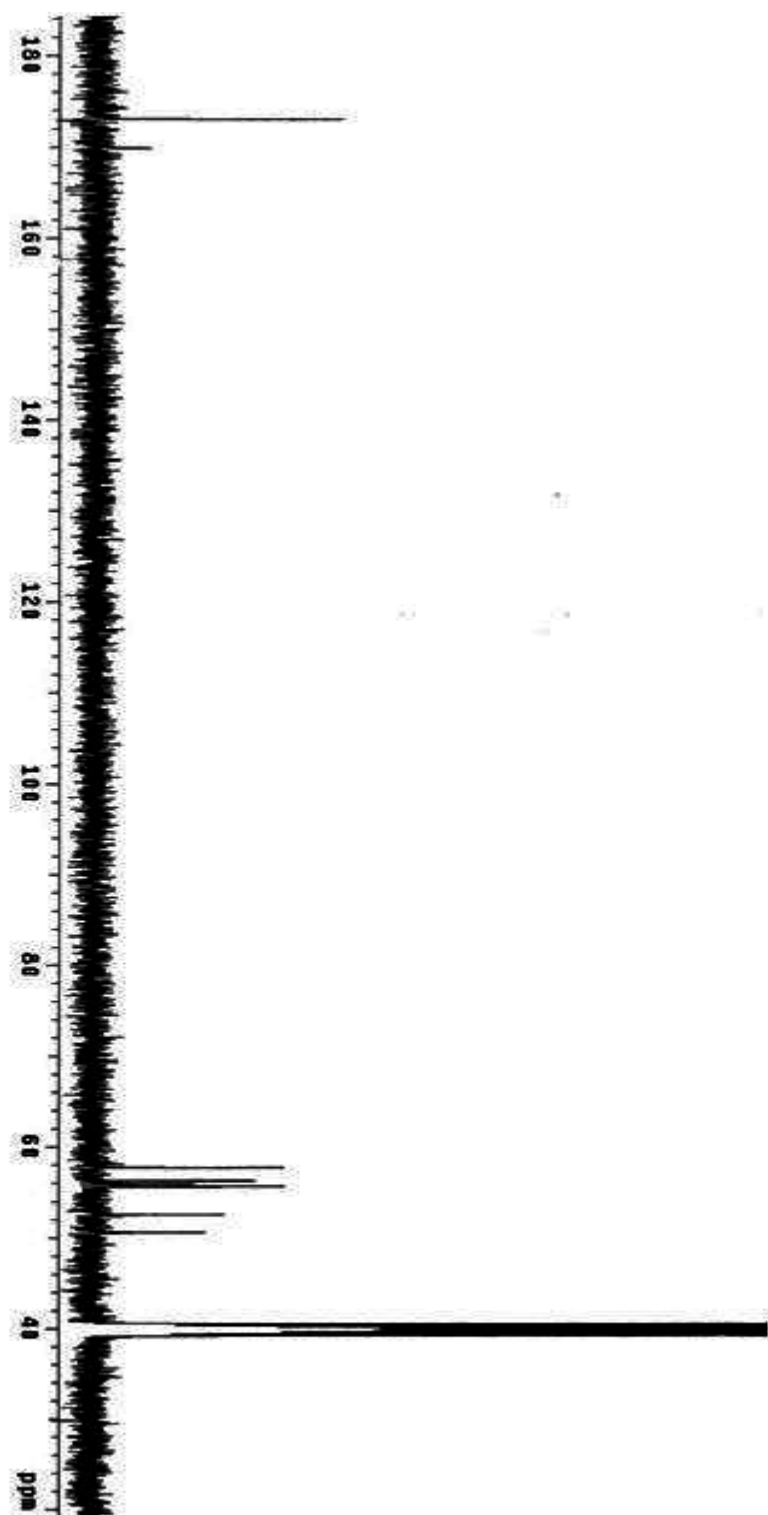


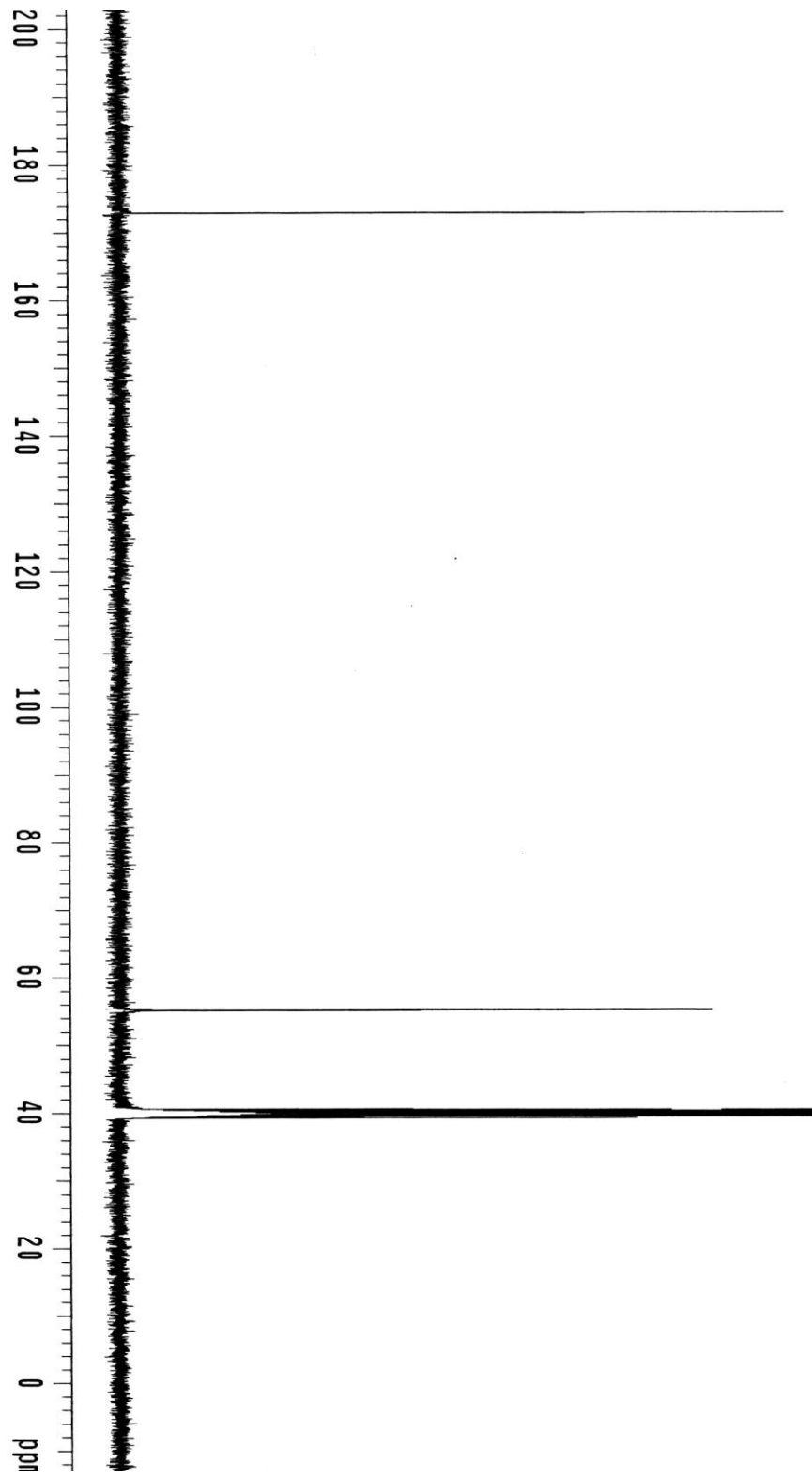
EK 30 [La(C₆H₉O₆)₃(C₇H₅O₄)(H₂O)₂].7H₂O La₂O₃ Kompleksinin DMSO_{d6} daki ¹H NMR Spektrumu

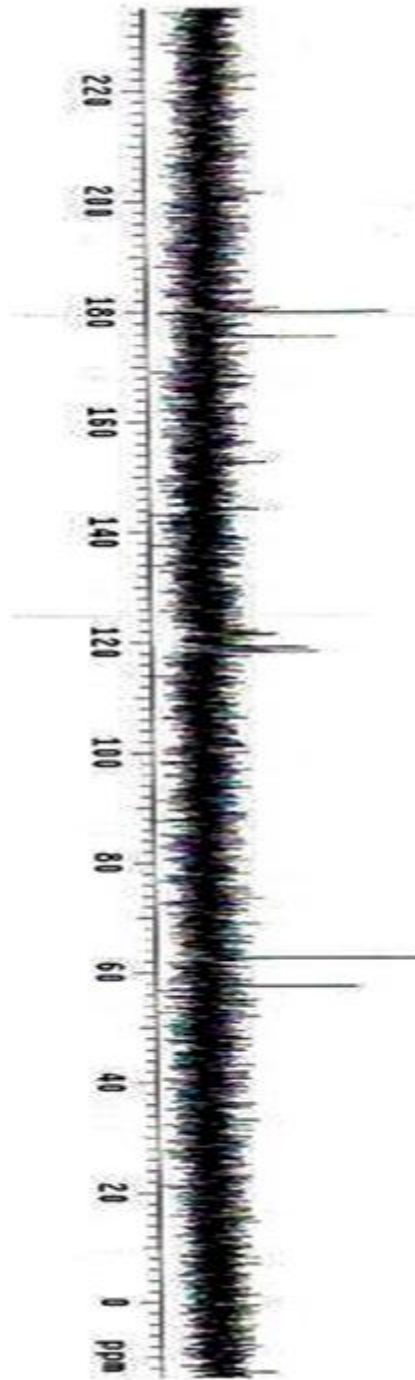


EK 31 EDTA mm ^{13}C NMR Spektrumu

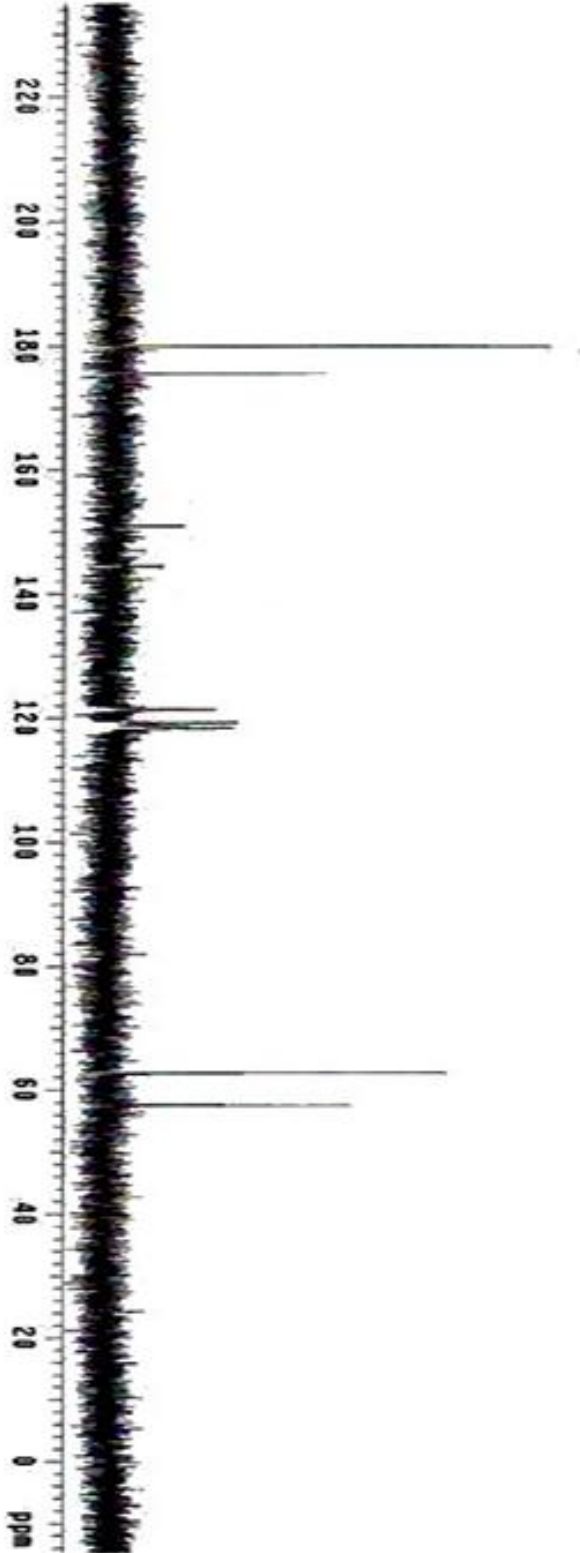
EK 32 2,3-DHBA $\text{min}^{13}\text{CNMR}$ Spektrumu

EK 33 HED TA mn ^{13}C NMR Spektrumu

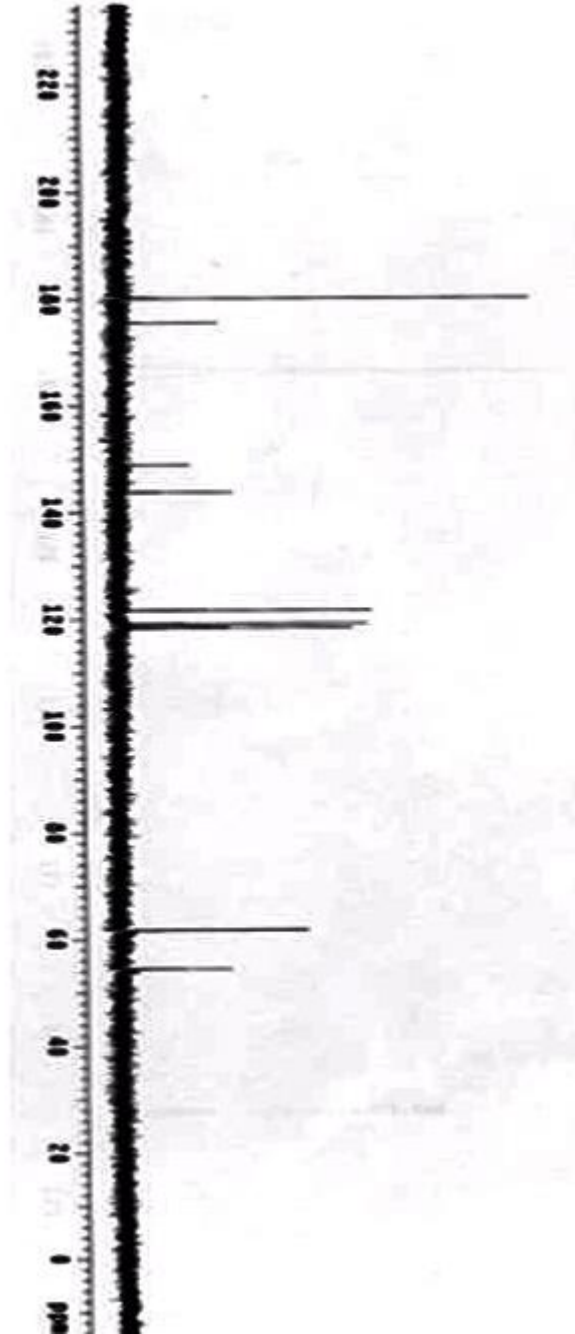
EK 34 NTA mm¹³CNMR Spektrumu

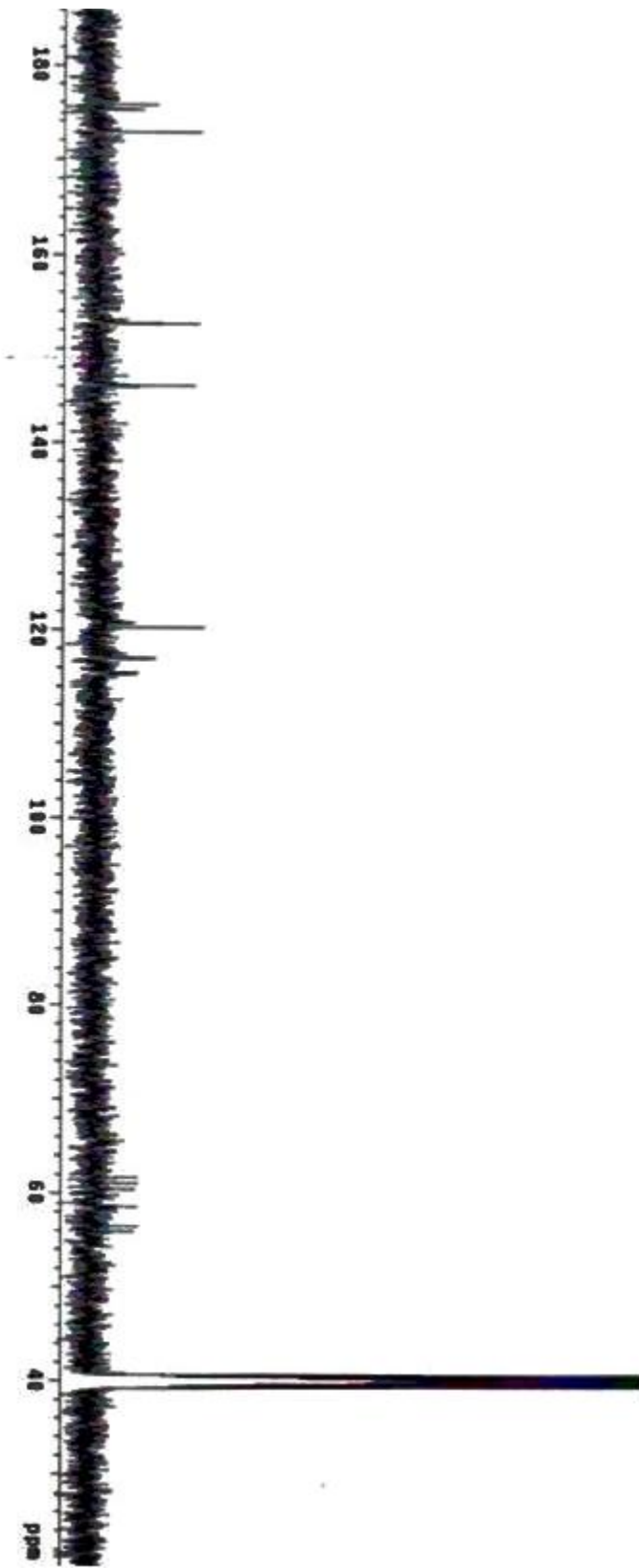
EK 35 Na₂[Sc(C₁₀H₁₂O₈N₂)(C₇H₄O₄).3H₂O Kompleksinin ¹³CNMR Spektrumu

EK 36 $\text{Na}_2[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu

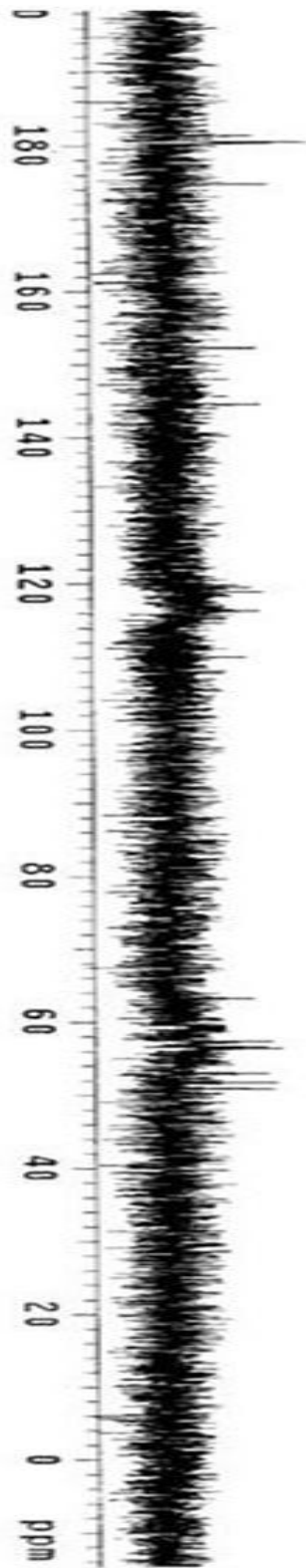


EK 37 $\text{Na}_4[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu



EK 38 Na₄[Sc(C₁₀H₁₄O₇N₂)(C₇H₄O₄)₂].5H₂O Kompleksinin ¹³CNMR Spektrumu

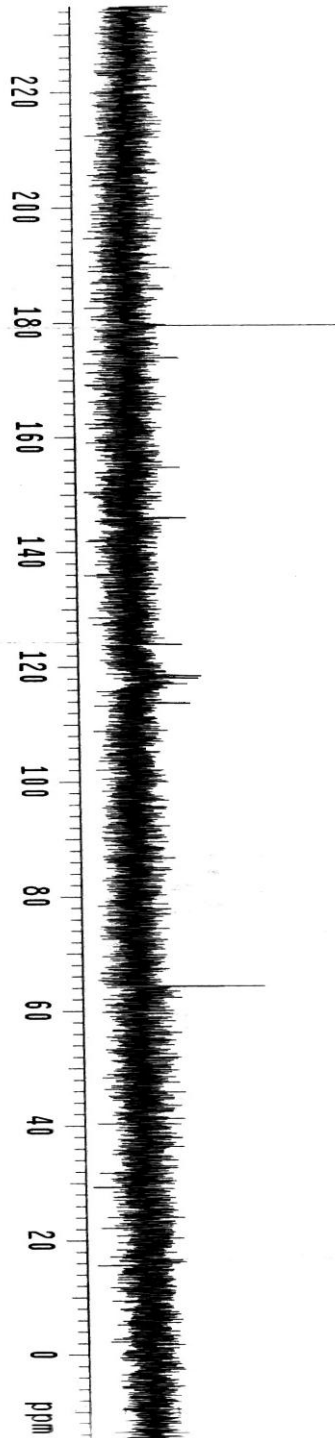
EK 39 $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu



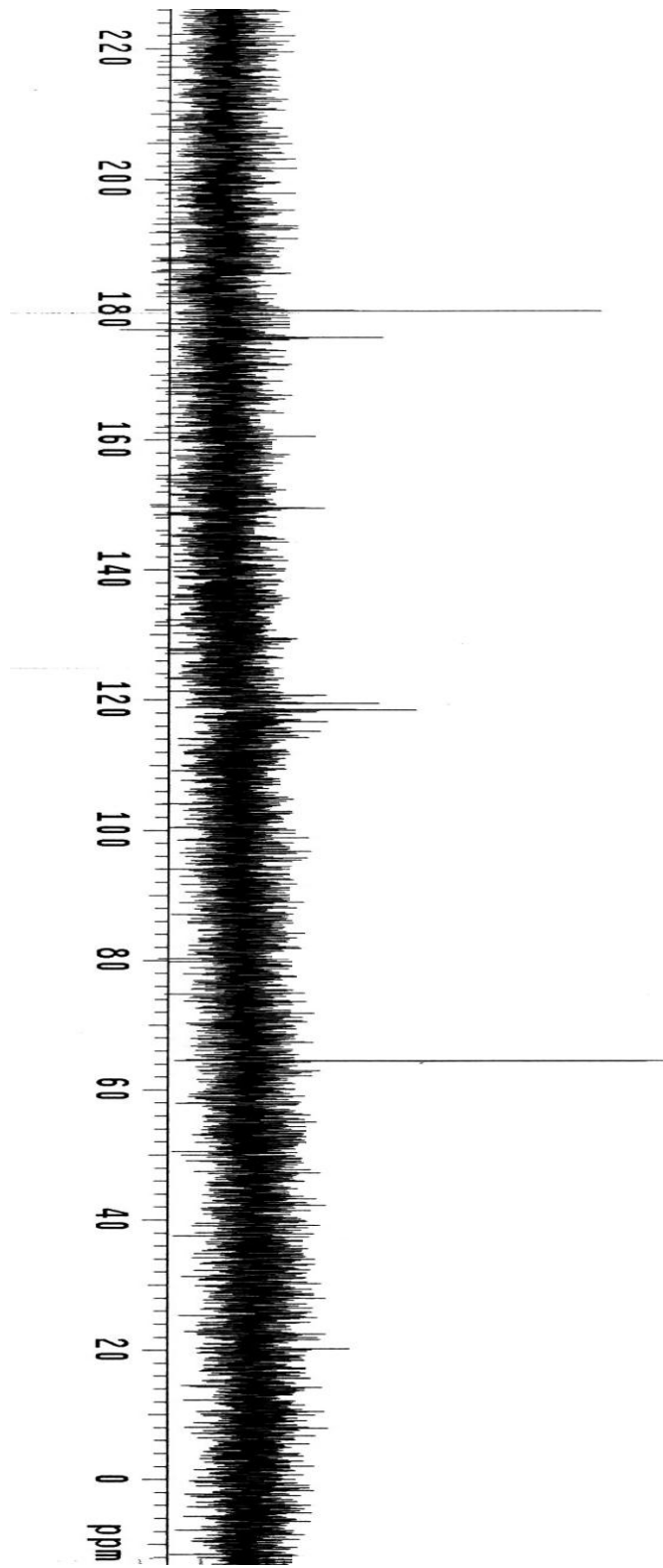
EK 40 $\text{Na}_2[\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu



EK 41 $K_{1,5}[Sc_3(C_6H_6O_6N)(C_7H_4O_4)_6(H_2O)_9](Sc_2O_3)_{1,5}$ DMSO_{d6} daki Kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu



EK 42 Na₃[Y(C₆H₆O₆N₀)_{1/3}(C₇H₃O₄)(C₇H₄O₄)]·4H₂O Kompleksinin¹³ CNMR Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tülay ÇAM
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa, 25.07.1979
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Yıldırım Bayazıt Lisesi, 1996
Lisans : Uludağ Üniversitesi, 2000
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, 2003

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Uludağ Üniversitesi, 2000-

İletişim : tulaycam@uludag.edu.tr

Yayımları :

- 1- Çam, T., Turkel, N., Özer, U., 2007. Studies on the Coordination of Catechol-3,5-disulphonate (Tiron) to Magnesium(II) and Calcium(II) in Aqueous Solution, Main Group Metal Chemistry, 30(4): 203-212
- 2- Çam, T., İrez, G., Aydın, R., 2011. Determination of Stability Constants of Mixed Ligand Complex La(III) Ion And Identification of Structures, J. Eng. Chem. Data, 56, 5, 1813-1820