

**T. C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM(III)'ÜN BAZI OKSİJEN VERİCİ LİGANDLAR İLE OLUŞ-  
TURDUĞU KOMPLEKSLERİN KARARLILIKLARININ DEĞİŞİK İYONİK  
ORTAMLARDA İNCELENMESİ**

**Elif TABAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BURSA 2005**

T. C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM(III)'ÜN BAZI OKSİJEN VERİCİ LİGANDLAR İLE OLUŞTURDU-  
ĞU KOMPLEKSLERİN KARARLILIKLARININ DEĞİŞİK İYONİK ORTAMLAR-  
DA İNCELENMESİ

Elif TABAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2005

T. C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM(III)'ÜN BAZI OKSİJEN VERİCİ LİGANDLAR İLE OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN KARARLILIKLARININ DEĞİŞİK İYONİK ORTAMLARDA İNCELENMESİ

Elif TABAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ..... / ..... / 2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Naciye TÜRKEL  
Danışman

Prof. Dr. Ulviye ÖZER

Prof. Dr. Sezai TÜRKEL

.....

.....

.....

**ÖZET****ALUMİNYUM(III)'ÜN BAZI OKSİJEN VERİCİ LİGANDLAR İLE OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN KARARLILIKLARININ DEĞİŞİK İYONİK ORTAMLARDA İNCELENMESİ**

Bu çalışmada, 2,X-DHBA(X=4, 5 ve 6) ligandları olan 2,4-dihidroksibenzoik asit, 2,5-dihidroksibenzoik asit ve 2,6-dihidroksibenzoik asitin, protonlanma ve alüminyum(III) ile kompleks oluşum dengeleri incelendi. Tüm potansiyometrik ölçümler 25 santigrat derecede ve 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M sodyum klorür iyonik ortamlarında gerçekleştirildi.

Alüminyum(III):2,X-DHBA komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometri yöntemi ile 25 santigrat derecede ve spektroskopi yöntemi ile oda sıcaklığında (22-28 santigrat derecede), 0.1-0.9 M aralığında çeşitli iyonik şiddetlerdeki sodyum klorür çözeltilerinde saptandı. Alüminyum(III)'ün 2,X-DHBA ligandları ile mononükleer 1:1 komplekslerini oluşturduğu belirlendi. Oluşan komplekslerin stokiyometrilere sürekli değişimler yöntemi ile saptandı.

Ayrıca, 0.1-0.9 M sodyum klorür iyonik şiddet aralığındaki herhangi bir iyonik ortamda çalışılan ligandların protonlanma ve alüminyum(III) ile oluşturduğu 1:1 tipindeki komplekslerinin kararlılık sabitlerinin belirlenmesine olanak veren Debye-Huckel tipinde ilgili genel eşitlikler türetilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum(III), 2,4-dihidroksibenzoik asit (2,4-DHBA), 2,5-dihidroksibenzoik asit (2,5-DHBA), 2,6-dihidroksibenzoik asit (2,6-DHBA), potansiyometrik yöntem, spektroskopik yöntem, kompleks kararlılık sabiti, iyonik şiddet, Job diyagramı, Debye-Huckel eşitliği.

**ABSTRACT****INVESTIGATION OF STABILITIES OF COMPLEXES THAT ALUMINIUM(III) FORMS WITH SOME OXYGEN DONOR LIGANDS IN DIFFERENT IONIC MEDIA**

In this study, the protonation of 2,X-DHBA(X = 4, 5, 6) ligands: 2,4-dihydroxybenzoic acid, 2,5-dihydroxybenzoic acid and 2,6-dihydroxybenzoic acid and the complex formation equilibria of aluminium(III) with 2,X-DHBA ligands have been investigated. All potentiometric measurements were performed at 25 degrees centigrade and the ionic strengths of 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9 M sodium chloride media respectively.

The stability constants of aluminium(III):2,X-DHBA complexes have been determined by potentiometry at 25 degrees centigrade and by spectroscopy at room temperature (22 – 28 degrees centigrade) in sodium chloride solution at various ionic strengths in the range 0.1-0.9 M. It was shown that aluminium(III) forms a mononuclear 1:1 complex with 2,X-DHBA ligands. The stoichiometries of the formed complexes were defined by continuous variations method.

Moreover, Debye-Huckel type general equations were derived in order to define the protonation constants of studied ligands and the stability constants of 1:1 type complexes formed with aluminium(III) in any ionic media those are in 0.1- 0.9 M range.

**Key words:** Aluminium(III), 2,4-dihydroxybenzoic acid, 2,5-dihydroxybenzoic acid, 2,6-dihydroxybenzoic acid, potentiometric method, spectroscopic method, complex stability constant, ionic strength, Job diagram, Debye-Huckel equilibrium.

**İÇİNDEKİLER DİZİNİ****Sayfa No****1. GİRİŞ**

1.1 Araştırmanın Amacı	1
------------------------	---

**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI ve KURAMSAL BİLGİLER**

2.1. Metal İyonlarının Sulu Çözeltideki Davranışları	2
2.2. Sulu Ortamda Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşum Dengeleri ve Türleri	3
2.3. Alüminyumun Genel Özellikleri	11
2.4. Al(III)'ün Sulu Çözeltideki Özellikleri	12
2.5. Al(III)'ün Sulu Ortamda Koordinasyon Özellikleri	13
2.6. Oksijen Verici Uçlara Sahip Ligandların Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri	15
2.7. Oksijen Verici Uçlara Sahip Bazı Ligandların Al(III)'ten Farklı Metal İyonları ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri	19
2.8. Ligand Protonlanma Sabitlerinin ve Kompleks Kararlılık Sabitlerinin İyonik Şiddet ile Değişimi	21
2.9. Alüminyum(III)'ün Biyolojik Önemi	25

**3. MATERYAL VE YÖNTEM**

3.1. Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması	26
3.1.1. Ligandlar	26
3.1.2. Alüminyum(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması	27
3.1.3. Standart Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması	28
3.1.4. Sabit İyonik Ortam İçin Kullanılan Kimyasal Madde	28
3.1.5. Azot Gazı	28
3.2. Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler	29
3.2.1. Potansiyometri ve Kullanılan Aletler	29
3.2.1.1. Genel Özellikler	29
3.2.1.2. Kombine Cam Elektrot	31
3.2.1.3. Cam Membranın Bileşimi ve Alkali Hatası	33
3.2.1.4. Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü	33

3.2.1.5. pH – metre	34
3.2.2. Spektroskopik Yöntem	36
3.2.2.1. Genel Özellikleri	36
3.2.2.2. Spektrofotometre	38
3.2.2.3 Job Diyagramları	38
<b>4. DENEY SONUÇLARI</b>	
4.1. 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	40
4.1.1. Potansiyometrik Yöntem	40
4.2. Al(III)'ün 2,4-DHBA ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	43
4.2.1. Potansiyometrik Yöntem	43
Dağılım Eğrileri	45
4.2.2. Spektroskopik Yöntem	46
4.3. Al(III)'ün 2,5-DHBA ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	50
4.3.1. Potansiyometrik Yöntem	50
Dağılım Eğrileri	53
4.3.2. Spektroskopik Yöntem	53
4.4. Al(III)'ün 2,6-DHBA ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	57
4.4.1 Potansiyometrik Yöntem	57
Dağılım Eğrileri	59
4.4.2. Spektroskopik Yöntem	60
4.5. Al(III) ile 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandlarının Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Spektroskopik Yöntem ile Belirlenmesi	64
4.6. 2,X-DHBA(X=4,5 ve 6) Ligandlarının, Protonlanmasının ve Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin İyonik Şiddet ile Değişimini Gösteren Debye-Hückel Tipi Eşitliklerin	

Türetilmesi	68
<b>5. TARTIŞMA</b>	
5.1. 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Protonlanma Sabitlerinin Değerlendirilmesi	72
5.2 Al(III)'ün 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandları ile Oluşturdukları Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Değerlendirilmesi	73
<b>KAYNAKLAR</b>	77
<b>EKLER</b>	
Ek-1 Al(III)'ün Hidroliz Dengelerine Ait Literatür Sabitleri	83
Ek-2 Çalışılan Ligandlar ile Diğer Metal İyonlarının Kompleks Kararlılık Sabitleri	84
Ek-3 Bazı Oksijen Verici Ligandların Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitleri	85
Ek-4 Çalışılan Ligandların Literatürde Bulunan Protonlanma Sabitleri	
4.1. 2,4-DHBA'nın Protonlanma Sabitleri	88
4.1. 2,5-DHBA'nın Protonlanma Sabitleri	89
4.1. 2,6-DHBA'nın Protonlanma Sabitleri	90
Ek-5 Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması	91
Ek-6 BEST Bilgisayar Programı	93
Ek-7 Al(III)'ün 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandları ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi için Gerekli Matematiksel Eşitlikler	95
Ek- 8 (4.5-1) Eşitliğinin Türetilmesi için Gerekli Matematiksel Eşitlikler	98
<b>TEŞEKKÜR</b>	100
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	101



## SİMGELER DİZİNİ

NaCl	Sodyum klorür
I	İyonik Şiddet
$H_nL$	n Sayıda Protona Sahip Ligand
Å	Angström ( $1\text{Å}=10^{-8}\text{cm}$ )
$K_{H_nL}$	Protonlanma Sabiti
$K_n$	Denge Sabiti
$\beta$	Kararlılık Sabiti
a	Aktiflik
f	Aktiflik Katsayısı
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Alüminyum(III) klorür heksahidrat
NaOH	Sodyum hidroksit
$FeCl_3$	Demir(III) klorür
$CaCl_2$	Kalsiyum klorür
$NaClO_4$	Sodyum perklorat
KCl	Potasyum klorür
$KNO_3$	Potasyum nitrat
$\epsilon$	Sönüm Katsayısı
$\lambda$	Dalga Boyu
$T_L$	Toplam Ligand Değişimi
$T_M$	Toplam Metal Değişimi
$\alpha$	Ortamdaki Türlerin Bağlı Değişimi

## KISALTMALAR

2,4-DHBA	2,4-dihidroksibenzoik asit
2,5-DHBA	2,5-dihidroksibenzoik asit
2,6-DHBA	2,6-dihidroksibenzoik asit
DTPA	Dietilentrinitrilopentaasetik asit
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit

**ŞEKİLLER DİZİNİ****Sayfa No**

<b>Şekil 3.2.1.5-1</b> Titrasyon Hücresi	35
<b>Şekil 4.2.1-1</b> 2,4-DHBA ve Al(III):2,4-DHBA sisteminin ayarlı NaOH çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri (t = 25 <sup>0</sup> C, 0.1M NaCl)	45
<b>Şekil 4.2.1-2</b> (1:10) mol oranında Al:2,4-DHBA sisteminde oluşan türlerin dağılım eğrileri	46
<b>Şekil 4.2.2-1</b> 2,4-DHBA'nın farklı pH'larda oluşturduğu türlerin absorpsiyon spektrası (T <sub>L</sub> = 1.10 <sup>4</sup> M)	47
<b>Şekil 4.2.2-2</b> 2,4-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=4.1, I=0.1M NaCl)	48
<b>Şekil 4.2.2-3</b> 2,4-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=5.6, I=0.1M NaCl)	48
<b>Şekil 4.2.2-4</b> 2,4-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=6.5, I=0.1M NaCl)	49
<b>Şekil 4.1.2.2-5</b> Al(III) : 2,4-DHBA sistemine ait Job diyagramı pH = 4.1, λ= 315 nm	49
<b>Şekil 4.3.1-1</b> 2,5-DHBA ve Al(III):2,5-DHBA sisteminin ayarlı NaOH çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri (t = 25 <sup>0</sup> C, 0.1M NaCl)	52
<b>Şekil 4.3.1-2</b> (1:10) mol oranında Al:2,5-DHBA sisteminde türlerin dağılım eğrileri	53
<b>Şekil 4.3.2-1</b> 2,5-DHBA'nın farklı pH'larda absorpsiyon spektrası (T <sub>L</sub> = 1.10 <sup>4</sup> M)	54
<b>Şekil 4.3.2-2</b> Farklı mol oranlarındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=4.2, I=0.1M NaCl)	55
<b>Şekil 4.3.2-3</b> Farklı mol oranlarındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=5.0, I=0.1M NaCl)	55
<b>Şekil 4.3.2-4</b> Farklı mol oranlarındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=6.0, I=0.1M NaCl)	56
<b>Şekil 4.3.2-5</b> Al(III):2,5-DHBA sistemine ait Job diyagramı, pH = 4.2, λ= 350 nm	56
<b>Şekil 4.4.1-1</b> 2,6-DHBA ve Al(III):2,6-DHBA sisteminin ayarlı NaOH	

çözültüsüyle potansiyometrik titrasyon eğrileri ( $t = 25^0\text{C}$ , $0.1\text{M NaCl}$ )	59
<b>Şekil 4.4.1-2</b> (1:10) mol oranında Al(III):2,6-DHBA sisteminde oluşan türlerin dağılım eğrileri	60
<b>Şekil 4.4.2-1</b> 2,6-DHBA'nın farklı pH'larda absorpsiyon spektrası ( $T_L = 2.10^4\text{M}$ )	61
<b>Şekil 4.4.2-2</b> Farklı mol oranlarındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası ( $\text{pH}=4.0$ , $I=0.1\text{M NaCl}$ )	62
<b>Şekil 4.4.2-3</b> Farklı mol oranlarındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası ( $\text{pH}=5.3$ , $I=0.1\text{M NaCl}$ )	62
<b>Şekil 4.4.2-4</b> Farklı mol oranlarındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası ( $\text{pH}=6.0$ , $I=0.1\text{M NaCl}$ )	63
<b>Şekil 4.4.2-5</b> Al(III):2,6-DHBA sistemine ait Job diyagramı, $\text{pH} = 4.0$ , $\lambda = 340\text{ nm}$	63
<b>Şekil 5.1-1</b> 2,6-DHBA'da ilk protonun ayrılması ile molekül içi hidrojen bağlarının oluşumu	72
<b>Şekil 5.2-1</b> 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Al(III) ile oluşturduğu Al(HL) <sup>+</sup> 'nin kararlılık sabitlerinin iyonik şiddet ile değişimi	75

<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>Çizelge 1.3-1</b> Ortalama aktiflik sabitlerinin hesaplanması için eşitlikler	10
<b>Çizelge 2.3-1</b> Alüminyumun genel özellikleri	11
<b>Çizelge 2.4-1</b> Üç değerlikli metal iyonlarının iyonik yarıçapları ve monohidroks komplekslerinin kararlılık sabitleri	12
<b>Çizelge 4.1.1-1</b> 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandlarının Protonlanma Sabitleri	42
<b>Çizelge 4.2.1-1</b> 2,4-DHBA'nın Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitleri	44
<b>Çizelge 4.2.1-1</b> 2,5-DHBA'nın Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitleri	51
<b>Çizelge 4.2.1-1</b> 2,6-DHBA'nın Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitleri	58
<b>Çizelge 4.5-1</b> 1:1 Mol Oranındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminin farklı dalga boyları, pH ve iyonik ortamda absorpsanları (A), $T_L = T_M = 3.10^{-4}$ M	65
<b>Çizelge 4.5-2</b> 1:1 Mol Oranındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminin farklı dalga boyları, pH ve iyonik ortamda absorpsanları (A), $T_L = T_M = 3.10^{-4}$ M	66
<b>Çizelge 4.5-3</b> 1:1 Mol Oranındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminin farklı dalga boyları, pH ve iyonik ortamda absorpsanları (A), $T_L = T_M = 5.10^{-4}$ M	67
<b>Çizelge 4.5-4</b> 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Al(III) ile Oluşturduğu Komplekslerin Kararlılık Sabitleri	68
<b>Çizelge 4.6-1</b> 2,X-DHBA(X=4,5 ve 6) Ligandlarının, Protonlanma ve Al(III) Koordinasyon İyonlarının Kararlılık Sabitleri ile İyonik Şiddete Bağımlılık Parametreleri	70
<b>Çizelge 5-1</b> 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandlarının Protonlanma ve 2,X-DHBA'nın Al(III) Koordinasyon İyonlarının Kararlılık Sabitleri	76

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Araştırmanın Amacı

Al(III), küçük iyonik yarıçap (0.50 Å) ve büyük iyonik yükü nedeniyle biyolojik sistemlerde ve cansız çevrede bulunabilen en sert üç değerlikli metal iyonudur. Sert Lewis bazlarının sert Lewis asitlerine ilgisi fazla olduğundan Al(III),  $O^{2-}$ ,  $O^-$ ,  $HO^-$ ,  $RO^-$  iyonları ile oldukça kararlı kompleksler oluşturur. Sulu çözeltide bu verici gruplara bağlı protonlar ile Al(III) arasında güçlü bir yarış vardır. Bu yarışın ölçüsü ise oksijen verici uçları içeren bu sert bazların konjuge asitleri olan ligandların protonlanma sabitlerinin toplamı ile belirtilir (Martell ve ark.1990).

Bu araştırmanın birinci amacı, fenolat ( $-O^-$ ) ve karboksilat ( $-COO^-$ ) verici uçlarına sahip, hidrokso salisilik asit türevleri olan 2,4-dihidroksibenzoik asit (2,4-DHBA), 2,5-dihidroksibenzoik asit (2,5-DHBA) ve 2,6-dihidroksibenzoik asitin (2,6-DHBA), ( $H_3L$ ), protonlanma sabitlerini 25 °C ve 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M sodyum klorür iyonik ortamlarında belirlemektir.

Araştırmanın ikinci amacı, hidrokso salisilatların Al(III)'e koordinasyonu ile oluşan iyonların stokiyometrilerini ve kararlılık sabitlerini 25 °C ve 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik ve spektroskopik yöntemler ile belirlemektir.

Araştırmanın üçüncü amacı ise, herhangi bir protik ligandın protonlanma sabitlerinin ve bu ligandların Al(III) ile oluşturdukları koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitlerinin, belli iyonik şiddet aralığındaki herhangi bir iyonik şiddetteki değerlerinin belirlenmesine olanak veren Debye-Huckel tipi genel eşitliklerin elde edilmesidir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI ve KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1. Metal İyonlarının Sulu Çözeltideki Davranışları

Koordinasyon bileşikleri, elektron çifti verebilen Lewis bazları ile elektron çifti alabilen Lewis asitlerinin oluşturduğu bileşiklerdir. Lewis asidi merkez metal atomu veya iyonu, Lewis bazı ise merkez metal atomu veya iyonuna elektron çifti verebilen nötr molekül veya anyonlardır. Ligandlar, elektron çifti verebilen iyon veya moleküllerdir ve birden fazla verici atomlara sahip olabilirler. İki veya daha çok sayıda ucu ile metal atomu veya iyonuna bağlanabilen ligand çok dişli ligand, oluşan koordinasyon iyon veya bileşiği ise şelat olarak isimlendirilir (Tunalı, Özkar 1999).

Kompleks oluşum tepkimelerinin incelenmesi Alfred Werner'in çalışmalarıyla başlamış ve "koordinasyon kimyası" olarak isimlendirilmiştir. Werner daha çok inert komplekslerle ilgilenmiş ve koordinasyon sayısı teorisini önermiş olup daha çok kompleks oluşumunun kalitatif yönü ile ilgilenmiştir.

Komplekslerin kararlılık sabitleriyle ilgili ilk kantitatif çalışma Euler (1903) ve Bodländer (1902) tarafından yapılmıştır. Bodländer çözünürlük ve potansiyometrik metotları kullanarak kararlılık sabitlerinin bulunabileceğini ifade etmiş ve kompleks oluşumlarının toplam kararlılık sabitlerini belirlemiştir.

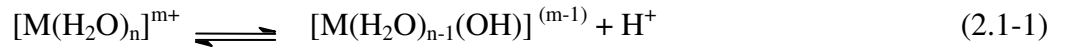
Komplekslerin basamak oluşum sabitleri ise ilk olarak Niels Bjerrum (1921) tarafından tanımlanmıştır (Demirelli 2001).

Bir metal bileşiği suda çözüldüğünde, metal iyonunun yük ve büyüklüğüne bağlı olarak farklı sayıda su molekülleri ile kuşatılır. Çoğunlukla çözücülerin elektron verici özellikleri olduğundan metal iyonları çözücü tarafından solvatize olarak "solvatize kompleksleri", çözücü su ise "akua kompleksleri" oluşur (Cotton ve ark. 1988). Sulu çözeltide akua metal iyonlarından kompleks oluşumu, bu metal iyonunun akua kompleksinden su moleküllerinin uzaklaşarak yerine istenilen ligandın gelmesi şeklinde açıklanır. Bu nedenle sulu çözeltide kompleks iyonlarının oluşumu ve bu komplekslerin kararlılığını anlamak için önce akua iyonlarının incelenmesi gerekir.

Tek uçlu bir ligand olan su, ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip oksijenini metal iyonuna doğru yönlendirir ve onu kuşatarak akua metal iyonu  $[M(H_2O)_n]^{m+}$  oluşturur. Bu metal iyonu  $[M(H_2O)_n]^{m+}$  türünde akua iyonu oluşturduğunda bağlanan su

moleküllerinin sayısı o metalin maksimum koordinasyon sayısına (n) eşittir (Cotton ve ark. 1988).

Metal iyonu pozitif yüklü olması nedeni ile su molekülündeki oksijenin ortaklanmamış elektron çiftini çektiğinden O – H bağı zayıflar ve proton metal atomu tarafından itilir; böylece akua metal iyonundaki koordine su moleküllerinden en az birinin protonu ayrılır, dolayısıyla çözeltinin asitliği artar. Metal iyonunun yükü ne kadar büyük ve etkin yarıçapı ne kadar küçük ise elektronları çekme ve protonu itme kuvveti o kadar büyük olur; yani hidroliz denge sabiti büyür. Genel olarak hidroliz denge tepkimesi (2.1-1) eşitliği ile verilebilir (Cotton ve ark. 1988).



(2.1-1) tepkimesinin hidroliz denge sabiti,  $K_{h1}$  ise (2.1-2) eşitliği ile verilir.

$$K_{h1} = \frac{[M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)}][H^+]}{[M(H_2O)_n^{m+}]} \quad (2.1-2)$$

## 2.2. Sulu Ortamda Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşum Dengeleri ve Türleri

Kütlenin tesiri kuramı, her tersinir kimyasal tepkimede, tepkimeye girenler ile tepkimede oluşanlar arasındaki aktifliklerin ilişkisini belirler.

Basit bir kompleks oluşum denge tepkimesinde (2.2-1) belirli sıcaklıkta ürünlerin aktifliklerinin tepkimeye girenlerin aktifliklerine oranı bu tepkimenin denge sabitidir.



ML koordinasyon türünün oluştuğu (2.2-1) denge tepkimesinde, M metal iyonu L ligand, ML ise 1:1 (metal : ligand) mol oranında oluşan koordinasyon türünü göstermektedir. Kütlenin tesiri kuramına göre (2.2-1) denge tepkimesinin sabiti, K, derişimlerin fonksiyonu olarak (2.2-2) eşitliği ile verilebilir.

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2.2-2)$$

Sulu çözeltilerde M metal iyonu ile tek dişli L ligandı ile mononükleer türlerin oluşum denge tepkimeleri (2.2-3, 2.2-4, 2.2-5 ve 2.2-6) ile gösterilirler.



· · ·

· · ·



Bu tepkimelerin denge sabitleri kompleks türlerin kararlılıklarını gösterir ve “basamak kararlılık sabiti” olarak isimlendirilir. M metali ile L ligandı için maksimum koordinasyon sayısı n ise bu denge sabitleri n tane olabilir. Aynı metal iyonu için maksimum koordinasyon sayısı n; liganda bağlı olarak değişir.

Denge ilişkilerini gösteren diğer sabit “toplam kararlılık sabiti”dir. Koordinasyon türünün birden fazla basamakta oluşumunu işaret eden bu sabitler  $Kf_1$ ,  $Kf_2$ , ...,  $Kf_n$  ile gösterilebilir (2.2-7, 2.2-8, 2.2-9 ve 2.2-10).



· · ·

· · ·





Kompleksin oluşum dengeleri göz önüne alındığında  $K_i$  ve  $K_f$  arasında bir ilişki olduğu görülür. Bu ilişki (2.2-11) eşitliği ile verilebilir.

$$K_f = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (2.2-11)$$

Metal iyonları protik ligandlar ile  $ML^{n-}$  tipi koordinasyon iyonu oluştururlar. Bu tepkimeler (2.2-12) ve (2.2-13) denge tepkimeleri ile gösterilmektedir.



(2.2-12) ve (2.2-13) denge tepkimelerinde çözeltinin hidrojen iyonu derişimi artacağı için metal iyonu ile protik ligandlarından koordinasyon türlerinin oluşum denge tepkimelerinin sabitleri ortamın pH' ı ölçülerek belirlenebilir. (2.2-12) ve (2.2-13) denge tepkimelerine ait  $K_1$  ve  $K_2$  denge sabitleri (2.2-14) ve (2.2-15) eşitlikleri ile tanımlanırlar.

$$K_1 = \frac{[ML^{n-}] [H^+]}{[M] [H_nL]} \quad (2.2-14)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2^{2n-}] [H^+]}{[ML^{n-}] [H_nL]} \quad (2.2-15)$$

(2.2-16) ve (2.2-17) ile gösterilen denge tepkimeleri ligandın protonlanma dengelerini, (2.2-18) ve (2.2-19) eşitlikleri ise ligandın protonlanma sabitlerini göstermektedir.



$$K_{H_{n-1}L^-} = \frac{[H_nL]}{[H_{n-1}L^-][H^+]} \quad (2.2-18)$$

$$K_{H_{n-2}L^{2-}} = \frac{[H_{n-1}L^-]}{[H_{n-2}L^{2-}][H^+]} \quad (2.2-19)$$

$ML^{n-}$  ve  $ML_2^{2n-}$  koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri  $K_{f1}$  ve  $K_{f2}$  (2.2-21 ve 2.2-23),  $K_1$  ve  $K_2$  denge sabitlerinin (2.2-14 ve 2.2-15) ligandın protonlanma sabitleri (2.2-18 ve 2.2-19) ile çarpımına eşittir.



$$K_{f1} = K_1 \cdot K_{H_{n-1}L^-} \cdot K_{H_{n-2}L^{2-}} \quad (2.2-21)$$



$$K_{f2} = K_1 \cdot K_2 \cdot (K_{H_{n-1}L^-})^2 \cdot (K_{H_{n-2}L^{2-}})^2 \quad (2.2-23)$$

Koordinasyon bileşikleri için iki farklı kararlılık sabiti tanımlanır. Birinci tanım kütlelerin tesiri kuramı eşitliğinde kararlılık sabiti derişimlerin fonksiyonu olarak bileşimi belirli iyonik ortam için yapılan tanımdır ve “stokiyometrik kararlılık sabiti” ( $K_n$ ) olarak isimlendirilir. İkinci tanım ise aktifliklerin fonksiyonu olarak ifade edilir ve iyonik ortama bağlı olmayan “termodinamik kararlılık sabiti” ( $K_n^\theta$ ) olarak tanımlanır. Denge tepkimelerinde mevcut türlerin derişimleri yerine aktifliklerinin yer alması gerekir (Beck ve Nagypal 1990). İyonlar arasındaki elektrostatik itim ve çekimlerden dolayı iyonların etkin derişimleri değişir. Bir iyon veya molekülün aktifliği onun derişimi ile aktiflik katsayısının çarpımına eşittir (2.2-24) (Skoog ve West 1992).

$$a = f \cdot c \quad (2.2-24)$$

(2.2-24) eşitliğinde yer alan  $a$  = aktiflik ,  $f$  = aktiflik katsayısıdır. Aktiflik katsayısı, moleküller, iyonlar arası etkileşimin ölçüsüdür ve termodinamik bir büyüklük değildir. İdeal olmayan koşullarda derişim sifira yaklaşırken aktiflik katsayısı “1”e yaklaşır. Dengedeki iyonların derişimleri yerine aktifliklerine bağlı olarak tanımlanan termodinamik kararlılık sabiti (2.2-25) ile gösterilmiştir.

$$K_n^\theta = \frac{a_{ML^n}}{a_{ML^{n-1}} \cdot a_L} = K_n \cdot \frac{f_{ML^n}}{f_{ML^{n-1}} \cdot f_L} \quad (2.2-25)$$

(2.2-25) eşitliği stokiyometrik kararlılık sabiti ( $K_n$ ) ile termodinamik kararlılık sabiti ( $K_n^\theta$ ) arasındaki bağıntıyı göstermektedir. Bu eşitliğe göre denge hesaplarında termodinamik kararlılık sabiti ( $K_n^\theta$ ) yerine stokiyometrik kararlılık sabiti ( $K_n$ ) ancak derişimler aktifliğe eşit olduğunda , yani aktiflik katsayısı “1”e eşit olduğunda kullanılabilir ve termodinamik kararlılık sabiti stokiyometrik kararlılık sabitine eşit olur (2.2-26).

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{f_{ML^n}}{f_{ML^{n-1}} \cdot f_L} = 1 \quad (2.2-26)$$

Derişim ve aktiflikler, çeşitli deneysel yöntemler ile belirlenebilir. Genellikle elektrokimyasal yöntemler ile aktiflikler, optik yöntemler ile derişimler belirlenir. Dolayısı ile denge sabitleri eşitliklerinde aktiflik yerine derişimlerin yazılabilmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi gerekir.

Termodinamik kararlılık sabitlerinin belirlenebilmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi veya sabit kalması gerekir. Aktiflik katsayılarının sabitliği sağlanır ise termodinamik ve stokiyometrik kararlılık sabitleri arasındaki oran bağıntısı (2.2-25) korunmuş olur. Standart aktiflik değerlerine göre tanımlanan termodinamik kararlılık sabitleri;

1) Toplam elektrolit derişimi  $10^{-3}$  M’ dan daha küçük olan, dolayısı ile aktiflik katsayısının yaklaşık “1” e eşit olduğu çok seyreltik çözeltilerde çalışılması ile,

2) Aktiflik katsayılarının teorik veya yarı deneysel olarak bulunabileceği ve oldukça seyreltik çözeltilerde çalışılması ile,

3) Denge sabitlerinin farklı iyonik şiddetteki ortamlarda belirlenmesi ve sonra sonuçların sonsuz seyreltik konuma ekstrapole edilmesi ile belirlenebilmektedir.

Çok kararlı koordinasyon bileşikleri için 1. madde uygulanabilir. 2. ve 3. maddelerin temeli Lewis – Randall ilkesidir. Bu ilkeye göre, seyreltik çözeltilerdeki bir maddenin aktiflik katsayısı aynı iyonik şiddetteki bütün çözeltilerinde eşittir. İyonik şiddet (2.2-27) eşitliği ile tanımlanır. (2.2-27) eşitliğinde yer alan  $c_i$ , “i” türünün derişimini  $z_i$  ise “i” türünün yükünü göstermektedir. Lewis – Randall ilkesi daha sonra Debye-Hückel teorisi ile doğrulanmıştır. Debye – Hückel’ in iyonik şiddet ve aktiflik katsayıları arasındaki ilişkiyi tanımlayan çeşitli eşitlikleri vardır. Debye – Hückel’ in orijinal olan bu eşitlikleri oldukça sınırlı koşullar için geçerlidir. En sık uygulanan Debye – Hückel eşitliklerinin yanı sıra farklı araştırmacıların aynı amaçlar için geliştirdiği eşitlikler de çizelge 2.2-1’de gösterilmiştir. Debye – Hückel kuramına göre seyreltik çözeltilerdeki aktiflik katsayıları iyonik şiddete bağlıdır. İyonik şiddetin sabit olduğu ortamlarda aktiflik katsayısı (2.2-28) eşitliği ile gösterilmektedir.

$$I = \frac{1}{2} (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (2.2-27)$$

$$- \log f_{\pm} = A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I} \quad (2.2-28)$$

Asal elektrolitin çok derişik çözeltilerinde çalışıldığında, Debye – Hückel eşitliği ile tanımlanan iyonik şiddet sabit kalacaktır ve ilgilenilen koordinasyon bileşik veya iyonlarının derişimleri asal elektrolite göre çok seyreltik olacaktır.

Aktiflik katsayısı, çözeltilinin toplam iyonik derişiminin fonksiyonudur; yani aktiflik katsayısı dengede mevcut olan türlerin derişimlerine bağlı değildir. Ayrıca Debye – Hückel , dengedeki iyonların aktiflik katsayılarını hesaplamak için yardımcı olabilecek, çözeltilde bulunan iyonların yükleri ve iyonik şiddetin fonksiyonu olarak çeşitli eşitlikler türetmişlerdir. Sabit iyonik ortamda standart aktiflik uygulaması yöntemi ilk kez Bodländer tarafından kullanılmıştır ve bu yöntemin temeli, Brønsted’in “sabit iyonik çevre” ilkesidir. Sabit iyonik çevre ilkesine göre, çok düşük düzeylerde derişimi

olan maddelerin aktiflik katsayıları, toplam elektrolit derişiminin sabit olduğu ortamlarda sabittir. Bu ilkenin gelişimi daha sonraki yıllarda Biedermann ve Sillen tarafından açıklanmış ve uygulanmıştır ( Beck ve Nagypal 1990).

İyonik şiddetin sabit olması için kullanılan “asal elektrolit” şu özelliklere sahip olmalıdır:

- 1) Asal elektrolit kuvvetli bir elektrolit olmalıdır.
- 2) Asal elektrolitin katyonu, ligand ve koordinasyon iyon veya bileşikleri ile tepkime vermemelidir.
- 3) Asal elektrolitin anyonu, merkez metal iyonu ve koordinasyon iyon veya bileşikleri ile tepkime vermemelidir.
- 4) Asal elektrolitin iyonları ile merkez metal iyonu veya ligand arasında redoks tepkimesi olmamalıdır.
- 5) Asal elektrolitin çözünürlüğü çok fazla olmalıdır.
- 6) İlgilenilen dengede ölçülen fiziksel veya kimyasal özelliğe asal elektrolitin katkısı ihmal edilebilir derecede olmalıdır (Beck ve Nagypal 1990).

Asal elektrolit olarak en fazla (+1) ve (-1) değerlikli iyonların tuzları kullanılmaktadır. Çünkü iyon yükü, iyonik şiddeti ve buna bağlı olarak aktiflik katsayısını etkilemektedir. (+1) değerlikli alkali metal grubu katyonları koordinasyon iyon veya bileşiklerini oluşturamadıkları için bu iyonların tuzları en elverişli asal elektrolitlerdir. Sodyum perklorat ( $\text{NaClO}_4$ ), potasyum nitrat ( $\text{KNO}_3$ ) ve potasyum klorür ( $\text{KCl}$ ) de en çok tercih edilen diğer asal elektrolitlerdir.

**Çizelge 1.3-1** Ortalama aktiflik sabitleri eşitlikleri

Eşitlikler	Geçerlilik Bölgesi	Araştırmacı
$-\log f_{\pm} = A  Z_+ Z_-  \sqrt{I}$	$< 10^{-3} \text{ M}$	Debye ve Hückel
$-\log f_{\pm} = A  Z_+ Z_-  \frac{\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}}$	$< 10^{-2} \text{ M}$	Debye ve Hückel
$-\log f_{\pm} = A  Z_+ Z_-  \frac{\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} + B'I$	$1 - 3 \text{ M}$	Hückel
$-\log f_{\pm} = A  Z_+ Z_-  \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	$< 0.1 \text{ M}$	Güntelberg
$-\log f_{\pm} = A  Z_+ Z_-  \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B'I$	$< 0.5 \text{ M}$	Guggenheim
$-\log f_{\pm} = A  Z_+ Z_-  \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 I \right)$	$< 0.2 \text{ M}$	Davies
$-\log f_{\pm} = A  Z_+ Z_-  \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}}$	$< 0.2 \text{ M}$	Scatchard
$-\log f_{\pm} = A  Z_+ Z_-  \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B'I + C'I^{3/2}$	$< 0.2 \text{ M}$	Datta ve Grzybowski

$f_{\pm}$ : termodinamik olarak tayin edilemeyen iyonik aktivite sabitlerinin geometrik ortalaması.

A = sabit,  $A = (2N\pi\epsilon^6)^{1/2} / 2.3026 (10K\epsilon T)^{3/2}$ . N=Avogadro sayısıdır. Sulu çözeltilerde

T = 25°C'de A = 0.509.

B = sabit,  $B = 50.3 (\epsilon T)^{-1/2}$ . sulu çözeltilerde T = 25°C'de B = 0.328.  $\alpha$  : ayarlanabilir

parametredir (hidrate olmuş iyonun gerçek çapının Å biriminde ortalamasıdır).

B' ve C' farklı eşitliklerde farklı değerleri olan ayarlanabilir parametrelerdir (Beck ve Nagypal 1990).

### 2.3. Alüminyumun Genel Özellikleri

Alüminyum yer kabuğunda oksijen ve silisyumdan sonra üçüncü bollukta bulunan element olup, elementel halde bulunmaz, genellikle oksit ve hidrat oksitleri halinde bulunur. Stokiyometrik olarak alüminyumun sadece bir oksidi vardır, buna alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) denir; fakat hazırlama şartlarına bağlı olarak değişik polimorfları, hidratize şekilleri elde edilebilir. Anhidrit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün iki şekli vardır (  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yüksek sıcaklıkta kararlı, düşük sıcaklıkta ise kararsızdır. Doğada bulunan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e korundum denir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , yaklaşık 450 °C'de hidrat oksitlerin hidrat sularını kaybetmesi (dehidratasyonu) ile elde edilir. Tek kristal halindeki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e safir denir.

**Çizelge 2.3-1:** Alüminyumun genel özellikleri

Atom Numarası	: 13
Atom Kütle (g/mol)	: 26.98153
Elektronik Yapısı	: $[\text{Ne}]3s^23p^1$
Elektronegatifliği (Pauling)	: 1.5
Ergime Noktası (°C)	: 660.37
Kaynama Noktası (°C)	: 2467
Yoğunluğu, 20 °C'de (g/cm <sup>3</sup> )	: 2,698
İyonlaşma Enerjileri (kJ/mol)	: <u>1.</u> <u>2.</u> <u>3.</u> <u>4.</u> 577.5 1816.7 2744.8 11577
Atomik Yarıçapı ( Å )	: 1.18
İyonik Yarıçapı (Pauling) (Å)	: 0.50
Standart İndirgenme Potansiyeli (E°,V)	: - 1.676

Tabiattaki en önemli alüminyum filizi olan boksit, hidratize alüminyum oksittir (Özer 1990).

Alüminyum çoğunlukla boksitten,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (n=1-3), elde edilir. Diğer bir mineral olan kriyolit ( $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ) te alüminyum üretiminde kullanılır.

Alüminyum, sert, güçlü, beyaz bir metaldir. Elektropozitifliği yüksek olmasına rağmen korozyona dirençlidir; çünkü yüzeyde sert bir oksit tabakası oluşur (Cotton ve Wilkinson 1983).

Atom numarası 13 olan alüminyumun elektronik yapısı  $[\text{Ne}]3s^23p^1$  şeklindedir. 13. grupta bulunan elementler bor, alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdur. Metalik

özellikler alüminyum ile başlar. Al(III) p orbitalindeki bir, s orbitalindeki iki elektronun uzaklaşması ile oluşur (Cotton ve Wilkinson 1983).

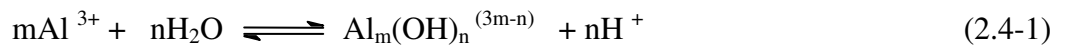
#### 2.4. Al(III)'ün Sulu Çözeltideki Özellikleri

Alüminyum(III)'ün iyonik yarıçapı 0.50 Å'dur. Bu yarıçap değeri diğer bilinen üç değerlikli metal iyonlarının yarıçapları ile karşılaştırıldığında çok küçüktür. Bor, periyodik cetvelde 13. gruptadır ve alüminyumun üzerinde yer alır. Üç değerlikli borun iyonik yarıçapı 0.23 Å'dur fakat sulu çözeltide pozitif iyonlar oluşturmaz.

Alüminyum(III), iyonik yarıçapının küçük olması nedeniyle, iyonik potansiyelini büyük olduğundan sulu çözeltilerde su molekülünü kuvvetle polarize eder ve (2,4-1) tepkimesi ile hidrokso kompleksleri oluşturur. Elektronik yapısı nedeniyle sert bir Lewis asidi olan Al(III) hidroliz tepkimelerine diğer üç değerlikli metal iyonlarından daha yatkındır (Çizelge 2.4.1). Dolayısıyla Al(III)'ün sulu çözeltisi asidiktir.

**Çizelge 2.4-1** Üç değerlikli metal iyonlarının iyonik yarıçapları ve monohidrokso komplekslerinin kararlılık sabitleri (Martell 1990, 1996).

Metal İyonu	Al(III)	Ga(III)	In(III)	Tl(III)
İyonik Yarıçap (Å)	0.54	0.62	0.82	0.95
logK [M(OH)] / [M][OH]	9.01	11.4	10.0	13.4





Alüminyum(III)'ün ve komplekslerinin doğadaki önemi büyüktür. Yüzey sularına karışan Al(III), hidrokso kompleksleri ve organik kirleticilerin bozunması sonucu oluşan humik ve fulvik asitlerin suda çözünebilen kompleksleri halinde de bulunur. Katekolat ve salisilatlar, özellikle Al(III) gibi sert iyonlara oldukça sağlam bağlandığından suda çözünebilir kompleksler oluşturur. Bu tür kompleks oluşumları toprak ve doğal sularda Al(III) derişiminin artmasına neden olur (Kiss ve ark. 1993).

## 2.5. Al(III)'ün Sulu Ortamda Koordinasyon Özellikleri

Al(III)'ün, verici olarak oksijenli gruplara sahip, farklı kimyasal yapılardaki çok uçlu ligandlar ile oluşturduğu kompleksleri içeren dengelerin sabitleri Ek-3'te verilmiştir.

Al(III) sulu ortamda hidrolitik özelliği nedeniyle Ek-1'de gösterilen mononükleer ve polinükleer hidrokso kompleksleri oluşturmaktadır. Al(III)'ün, basit ligandlar ile kompleks oluşumunda bile dengeye saatlerce veya günlerce sonra ulaşılır. Al(III) koordinasyonu ile ilgili araştırmalar incelendiğinde belirlenen kararlılık sabitlerinin doğruluğunun tartışmalara açık olduğu söylenebilir. Çünkü pek çok çalışmada Al(III)'ün sulu ortamda hidrolitik eğilimi, yani sulu çözeltide oluşturduğu hidrokso kompleksleri göz ardı edilmiştir. Araştırmacılar Al(III)'ün oluşturduğu hidrokso komplekslerinin çözeltide uzun süre kararlı bulunabileceğini düşünemedikleri için bu ihmalin yapıldığı düşünülebilir (Martell ve ark. 1990).

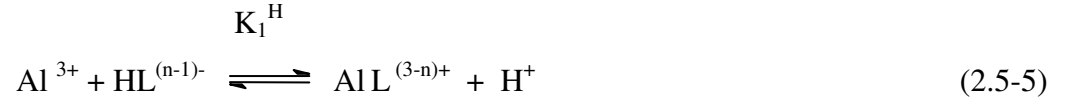
Akua Al(III)'ün koordinasyon küresindeki yer değiştirme tepkimeleri oldukça yavaştır ve bağlanacak liganların çok uçlu olması halinde sterik etki artacağından verici grupların akua Al(III)'e bağlanması daha da güçleşmektedir; yani akua Al(III) ile ligand etkileşimi oldukça yavaştır. Bu etken göz önüne alınmadan yapılan denge ölçümleri genellikle hatalıdır (Martell ve ark. 1990).

Sulu çözeltideki Al(III) ve liganın en basit halini içeren (2.5-3) tepkimesi kompleks oluşum tepkimesi olup, kararlılık sabiti (2.5-4) eşitliği ile tanımlanır.

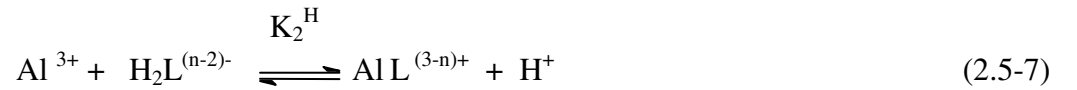


$$K = \frac{[AlL^{(3-n)+}]}{[Al^{3+}][L^{n-}]} \quad (2.5-4)$$

Protonlanma sabitleri yüksek ligandların, yani çok bazik  $L^{n-}$ 'nin derişimini belirlemek mümkün değildir. Dolayısıyla bir veya daha fazla protonlanma sabiti kesin olarak belirlenemeyen ligandların oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin ( $\log K$ ) de doğru saptanamazlar. Sorun ancak Al(III) ve protik ligandlar ( $HL^{(n-1)-}$  ve  $H_2L^{(n-2)-}$ ) arasında gerçekleşen (2.5-5 ve 2.5-7) türü yer değiştirme tepkimelerinin denge sabitlerinin (2.5-6 ve 2.5-8) hesaplanması ile aşılabılır. Böylelikle ilgili komplekslerin kararlılık sabitleri belirlenmiş olur (Martell ve ark. 1990).



$$K = \frac{[AlL^{(3-n)+}][H^+]}{[Al^{3+}][HL^{(n-1)-}]} \quad (2.5-6)$$



$$K = \frac{[AlL^{(3-n)+}][H^+]^2}{[Al^{3+}][H_2L^{(n-2)-}]} \quad (2.5-8)$$

(2.5-6) ve (2.5-8) eşitlikleri ile gösterilen denge sabitleri  $pH=2-12$  aralığında potansiyometrik yöntem ile doğru olarak bulunabilir. Çünkü bu yöntem ile alkali metal hidroksit ile asidik liganttan ayrılarak sulu ortama geçen hidrojen iyonu titre edilebilmektedir; böylece protonların ayrılması sonucu oluşan ligandın anyonu Al(III)'e koordine olmaktadır. Al(III)'ün katekol ve katekol türevlerine koordinasyonu ile ilgili (2.5-5) ve (2.5.7) türü tepkimeler kapsamlı incelenmiştir (Martell ve ark. 1990).

## 2.6. Oksijen Verici Uçlara Sahip Ligandların Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri

Nasanen, Al(III) ile tiron'ın oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini farklı iyonik ortamlarda incelemiştir (Nasanen, 1957).

Mushran ve arkadaşları, alüminyum, galyum ve indiyumun p-substitüe fenilazo kromotropik asit ve O,O' dihidroksiazoboyaları ile kompleksleşmesini 0.1 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında ve 25 °C'de potansiyometrik olarak incelemiştir. Ligandların protonlanma sabitlerini ve koordinasyon iyon ve bileşiklerinin oluşum sabitlerini belirlemiştir (Mushran ve ark. 1975).

Hancock ve arkadaşları, 22-25 °C aralığında ve 0.2 M KNO<sub>3</sub> iyonik ortamında katekol, pirogallol, 2,3-dihidroksibenzoik asit, 3,4- dihidroksibenzoik asit, 3,3', 4,4'-tetrahidroksifenilsülfon ve 3,3',4,4',5,5'-heksahidroksifenilsülfon ligandlarının protonlanma sabitlerini ve Al(III) ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik yöntem ile belirlemiştir. 2,3-dihidroksibenzoik asitin Al(III)'e karboksilat ve karboksilata göre orto konumundaki fenolat gruplarından; 3,4- dihidroksibenzoik asitin ise iki fenolat grubundan koordine olduğunu belirtmişlerdir (Hancock ve ark. 1982).

Öhman ve Sjöberg, Al(III)'ün salisilik asit ile oluşturduğu  $AlL^+$  ( $\log \beta = - 2.724$ ),  $AlL_2^-$  ( $\log \beta = - 8.391$ ),  $Al(OH)L_2^{2-}$  ( $\log \beta = - 15.99$ ) ve  $Al(OH)_2L_2^{3-}$  ( $\log \beta = - 25.31$ ) türündeki koordinasyon iyon ve bileşiklerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik yöntemle, 0.6 M NaCl iyonik ortamında ve 25 °C'de hesaplamışlar ve bu türlere ait oluşum ve dağılım eğrilerini çizmişlerdir. Bu çalışmada (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki sistemlerde asidik ortamlarda salisilat tipi (COO<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>) bağlanmanın gerçekleştiği açıklanmıştır (Öhman ve Sjöberg 1983).

Kennedy ve arkadaşları, 25 °C'de ve 0.1 M KCl iyonik ortamında Al(III) ve Fe(III)'ün katekol, katekin (3R, 3S)-2-(3',4'-dihidroksi fenil)-3,4-dihidroksifenil-3,4-dihidroksi-2H-1-benzopiron-3,5,7-triol ve 3,4- dihidroksibenzoik asit ile oluşturdukları koordinasyon iyon ve bileşiklerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik yöntem ile belirlemiştir. Mononükleer difenolat komplekslerinin  $AlLH_{n-2}$ ,  $Al(LH_{n-2})_2$  ve  $Al(LH_{n-2})_3$  ve hidroksio komplekslerinin  $Al(OH)LH_{n-2}$  ve  $Al(OH)(LH_{n-2})_2$ , n = 2 (katekol), n = 4 (katekin), kararlılık sabitleri bildirilmiştir. Ayrıca 3,4- dihidroksibenzoik asitin

karboksilat uçlarından koordinasyon sonucu oluşan türler,  $AlLH_2^{2+}$  ve  $AlLH^+$  (karboksilat protonlanmış) oluşturduğu kabul edilmiştir. Benzer türler Fe(III) – 3,4-DHBA sistemi için de tanımlanmıştır. 3,4-DHBA'nın Al(III) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin katekol ve katekinin Al(III) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinden daha düşük olmasının nedeninin,  $\Sigma \log =$  protonlanma sabitleri toplamının logaritmasının 3,4-DHBA dianyonunda 21.8, katekolda 22.7 ve katekinde 22.6 olduğu; yani 3,4-DHBA'nın daha az bazik özellik göstermesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir (Kennedy ve ark. 1985)

Martell ve arkadaşları, Al(III) iyonunun hidrokisalfatik ve hidrokis aromatik ligandlarla oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerini 0.1 M KCl iyonik ortamında ve 25 °C'de incelemişlerdir (Martell ve ark. 1990).

Kiss ve arkadaşları, 25 °C'de ve 0.2 M KCl iyonik ortamında, potansiyometrik yöntem ile, katekol, salisilik asit, 3,4-DHBA, 2,4-DHBA, 2,5-DHBA, 2,6-DHBA, 2,3,4-THBA ve 2,3-dihidroksitereftalik asidin protonlanma sabitlerini ve bu ligandların Al(III) ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerinin kararlılık sabitlerini belirlemişlerdir. Karışık ligand sistemleri için gerçekleştirdikleri çalışmalar sonucunda Al(III) ile belirtilen ligandlar arasında, düşük pH'larda salisilat tipi; yüksek pH'larda ise katekolat tipi koordinasyonun gerçekleştiğini ve ara pH değerlerinde ise karışık hidrokso kompleksleri ile oligomerik türlerin oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Ligandlarda koordine olabilen çok elverişli uçların sayılarının artması halinde ise oligomerik türlerin oluşma eğiliminin arttığını ve Al(III)'ün hidroliz olma eğiliminin ise azaldığını belirlemişlerdir. 3,4-DHBA ( $O^-$ ,  $O^-$ ) uçlarından Al(III)'e bağlanarak,  $AlL$ ,  $Al(HL)^+$ ,  $AlL_2$ ,  $AlL_3$  ve  $Al_2L_2(OH)_2$  koordinasyon iyon ve bileşiklerini oluşturmaktadır. 3,4-DHBA'nın Al(III) komplekslerinde, karboksilat grubu üzerindeki elektronlar indüktif etki ile halkayı elektronca zenginleştirdiğinden, katekolün Al(III) ile oluşturduğu komplekslerden daha kararlıdır. 2,3-DHBA ise, üç fonksiyonel gruba sahip görünmesine rağmen, ayrıntılı potansiyometrik ve spektroskopik çalışmalar sonucu ölçülebilir pH aralığında ayrışabilen iki proton içerdiği kanıtlanmıştır. Çünkü karboksilata göre orto konumundaki fenolik  $-OH$  grubunun protonu molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle  $pH=13.4$ 'de kadar ayrışamaz. Bu nedenle orto konumdaki fenolat  $-O^-$  grubunun protonlanma sabiti sadece büyük deneysel hata ile belirlenebilir. 2,3-DHBA'nın düşük pH (<5.5) değerlerinde salisilat ( $COO^-$ ,  $O^-$ ) tipi bağlanma ile kompleksler oluşturduğu,

pH 8'in üzerinde ise katekolat tipi ( $O^-$ ,  $O^-$ ) koordinasyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Asidik pH'larda gerçekleşen, salisilat tipi koordinasyon ile oluşan koordinasyon iyon veya bileşiklerin kararlılıklarının katekolat tipi koordinasyon ile oluşan koordinasyon iyon veya bileşiklerin kararlılıklarından daha düşük olduğu belirlenmiştir. 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın protonlanma sabitleri ve bu ligandların Al(III) iyonu ile oluşturdukları koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri Ek-4 ve Çizelge 5-1'de verilmiştir. Farklı iyonik ortamda gerçekleştirilen bu denge çalışmalarının sonuçlarının bizim değerlerimiz ile uyumlu olduğu görülmüştür (Kiss ve ark. 1993).

Martell ve arkadaşları, Al(III)'ün doğada ve biyolojik sistemlerde koordinasyonunu incelemişlerdir. Verici olarak oksijenli gruplara sahip farklı kimyasal yapılarıdaki çok uçlu ligandların Al(III) ile oluşturduğu kompleksleri içeren denge sabitleri Ek- 3'te verilmiştir (Martell ve ark. 1996).

Mercê ve arkadaşları, Al(III)'ün 3-nitrosalisilik asit (3-NSA), 5-nitrosalisilik asit (5-NSA) ve 3,5-dinitrosalisilik asit (3,5-DNSA) ile kompleksleşmesini 0.1 M  $KNO_3$  iyonik ortamında ve 30 °C'de potansiyometrik olarak incelemişlerdir. Ligandların protonlanma sabitleri ve koordinasyon iyon ve bileşiklerinin oluşum sabitleri belirlenmiştir (Mercê ve ark. 1996).

Kiss ve arkadaşları, 25 °C'de ve 0.2 M KCl iyonik ortamında alüminyum(III) iyonunun bazı iki ve üç uçlu amino asitler (Gly, Ser, Thr, Gln, Asn, Glu ve Asp) ile kompleksleşmesini incelemişlerdir. Çalışmalarda pH-potansiyometrik ve multinükleer ( $^1H$ ,  $^{13}C$  ve  $^{27}Al$ ) NMR teknikleri kullanılmıştır. Asp için (iki karboksilat ve bir amino verici uçlarına sahip) üçdişli koordinasyon önerilmiştir. Çalışmalar, negatif yüklü  $CO_2^-$  verici gruplarının yanında  $NH_2$  grubunun (sadece amino asitlerde değil, peptit ve proteinerde de) sterik olarak elverişli olması durumunda Al(III)' e bağlanabildiğini göstermiştir (Kiss ve ark. 1997).

Kiss ve arkadaşları, fosfor içeren amino asitlerin Al(III) ile etkileşimini 25 °C'de ve 0.2 M KCl iyonik ortamında incelemişlerdir. O-fosfoserin (Pser) ve O-fosfotirosin'in (PTyr) Al(III) ile oluşturduğu komplekslerin stokiyometrilere ve kararlılık sabitleri pH-metrik olarak ve  $^{31}P$  NMR tekniği ile belirlenmiştir (Kiss ve ark. 1998).

Gholivand ve arkadaşları, 25 °C'de ve 0.1 M  $KNO_3$  iyonik ortamında ksenol oranjin (XO) protonlanma sabitlerini, bazı toprak alkali iyonları ve Al(III) ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerinin oluşum sabitlerini belirlemişlerdir. XO'nun

protonlanma sabitleri, serbest ligandın potansiyometrik titrasyonu ile Best programı kullanılarak bulunmuştur. Al(III) ile XO'ın kompleksleştirilmesi çalışmalarında, çözeltilerde dört türün (ML, ML<sub>2</sub>, MHL ve MH<sub>2</sub>L) oluşabildiği gözlenmiştir. Ayrıca AlL<sub>2</sub> kompleksinin kompleks oluşturuçu grup olarak davrandığı ve karışık komplekslerin oluştuğı gözlenmiştir. Al(III) ve farklı iki metal katyonu içeren daha içeren kompleksler oluşmuş, MgLAILBa ve BaLAILBa kompleksleri gibi). Best programı ile karışık kompleksler çözümlenmiştir (Gholivand ve ark. 1998).

Desroches ve arkadaşları, fizyolojik koşullarda (37 °C ve 0.15 M NaCl iyonik ortamında), DFO, 2,3-DHBA, Tiron, CP20 ve CP94 ligandlarının protonlanma sabitlerini ve Al(III) iyonları ile oluşturduğu koordinasyon iyon bileşiklerinin oluşum sabitlerini potansiyometrik yöntem ile belirlemişlerdir. 2,3-DHBA için Kiss ve arkadaşlarının (1993) belirledikleri türlere ek olarak AILH ve Al<sub>2</sub>L komplekslerinin de oluştuğı, fakat bazik ortamda AlL<sub>2</sub>H<sub>2</sub> kompleksinin belirlenemediğine işaret etmişlerdir (Desroches ve ark. 1999).

Türkel ve arkadaşları, 25°C'de, 1 M KCl iyonik ortamında, potansiyometrik yöntem ile ve spektroskopik yöntem ile oda sıcaklığında, 3,4-dihidroksibenzoik asit, 3,4-dihidroksifenilasetik asit, 3,4-dihidroksihidrosinamik asit ve 2,3-dihidroksibenzoik asit (H<sub>3</sub>L) gibi fenol ve karboksil gruplarını içeren dihidroksibenzoik asit türevlerinin, ikinci ve üçüncü protonlanma sabitleri belirlemişlerdir. Ayrıca bu ligandların Alüminyum(III) komplekslerinin denge sabitlerini belirlemişlerdir. Yapılan potansiyometrik ve spektroskopik ölçümler sonucunda, 3,4-dihidroksibenzoik asit, 3,4-dihidroksifenilasetik asit ve 3,4-dihidroksihidrosinamik asidin, Al(III)'e, (-O<sup>-</sup>, -O<sup>-</sup>) uçlarından bağlanarak katekolat tipi koordinasyon bileşik ve iyonlarını oluşturduğu diğer taraftan 2,3-dihidroksibenzoik asidin çalışılan pH aralığında verici grupların protonlanma sabitlerindeki büyük farklılıktan dolayı sadece (-COO<sup>-</sup>, -O<sup>-</sup>) uçlarından bağlanarak salisilat tipi Al(HL)<sup>+</sup>, Al(HL)<sub>2</sub><sup>-</sup> koordinasyon iyonlarını oluşturduğu belirlenmiştir. Bu komplekslerin kararlılık sabitleri sırasıyla log β =10.5 ve log β =18.8 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalar oluşan mono ve bis komplekslerinin hidroliz olduğunu, potansiyel verici uçların artmasıyla metal iyonunun hidroliz olma eğiliminin azaldığını göstermiştir (Türkel ve ark. 2004).

## 2.7. Oksijen Verici Uçlara Sahip Bazı Ligandların Al(III)'dan Farklı Metal İyonları ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri

Agren, yapmış olduğu çalışmalarda Fe(III) ile salisilik asit türevlerinin kompleks oluşumlarını incelemiştir (Agren 1954a, 1954b, 1955).

Park, 25 °C'de ve 1.0 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında Fe(III) ile salisilik asit, 3-metilsalisilik asit, 4-metilsalisilik asit, 5-metilsalisilik asit, 6-metilsalisilik asit, 3-izopropilsalisilik asit, 2,4-DHBA, 2,6-DHBA ve 2-hidroksibenzoglisinin oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerini potansiyometrik olarak incelemiştir (Park 1966).

Mentasti ve arkadaşları 1973 yılında Fe(III) ile katekol (o-dihidroksibenzen) arasındaki denge reaksiyonlarını, kompleks oluşum kinetiklerini pH 1.00-2.00 arasındaki sulu çözeltide, 25 °C'de 1.0 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında spektroskopik olarak incelemiştir (Mentasti ve ark. 1973).

Jahagirdar ve Khanolkar, UO<sub>2</sub>(II)'un bazı substitüe salisilik asit türevleri ile oluşturduğu (1:1) ve (1:2) mol oranındaki koordinasyon iyon ve bileşiklerini 31 °C'de ve 0.1 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında incelemişler, oluşum ve dağılım eğrilerini çizmişlerdir (Jahagirdar ve Khanolkar 1973).

Jahagirdar, Fe(III)'ün bazı substitüe salisilik asit türevleri ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerini 0.1 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında, pH 2-8 aralığında incelemiş ve oluşan kompleks iyon ve bileşiklerinin kararlılık sabitlerini belirlemiştir (Jahagirdar 1974).

Limaye ve Saxena, bazı lantanid iyonlarının (La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III)) protokatekolik asit ve 2,6-DHBA ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerinin 25 °C'de 0.2 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında (1:1) ve (1:1:1) (birincil ligand olarak EDTA kullanılmış) sistemlerini potansiyometrik olarak incelemiştir (Limaye ve Saxena 1985).

Aplincourt ve arkadaşları, 25 °C'de 0.1 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında, 2,3-dihidroksibenzoik asit ve 3,4-dihidroksibenzoik asidin Cd(II) iyonu ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerinin oluşum sabitlerini belirlemiştir. Ayrıca aynı şartlarda yaptıkları çalışmalar sonucu, 2,4-dihidroksibenzoik asitin ve 2,6-dihidroksibenzoik asidin Cd(II) ile koordinasyon bileşiği oluşturmadığını açıklamışlardır (Aplincourt ve ark. 1989).

Kiss ve arkadaşları, 25 °C'de 0.2 M KCl iyonik ortamında, 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Cu(II) ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik ve spektroskopik yöntemler ile belirlemişlerdir. Bu çalışmada düşük pH değerlerinde bu ligandların karboksilat gruplarından bağlandığı, pH= 5.0'in üzerinde ise bir veya iki mol ligandın bir mol Cu(II)'ye bağlanmasının karboksilat ve orto durumdaki fenolat grubundan olduğu, yani salisilat tipi ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{O}^-$ ) bir bağlanmanın gerçekleştiği açıklanmış ve oluşan tüm türler için dağılım eğrileri çizilmiştir (Kiss ve ark. 1989).

Jerowska ve arkadaşları, oksovanadyum(IV)'ün 2,3-DHBA, 2,4-DHBA, 2,5-DHBA, 2,6-DHBA ve 3,4 DHBA ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerini 25 °C'de 0.2 M KCl iyonik ortamında potansiyometrik ve spektroskopik olarak incelemişlerdir. Sözü geçen ligandların aynı koşullarda protonlanma sabitleri hesaplanmıştır. Bu çalışma sonunda asidik bölgede salisilat tipi bağlanmanın ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{O}^-$ ) ve bazik bölgede ise katekolat tipi ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^-$ ) bağlanmanın gerçekleştiği açıklanmıştır (Jerowska ve ark. 1990).

Anttila ve arkadaşları, 2,4-dihidroksibenzoik asit (2,4-DHBA), 2,5-dihidroksibenzoik asit (2,5-DHBA) ve 3,5-dihidroksibenzoik asit ile Ln(III)'ün (La – Lu oluşturduğu koordinasyon bileşikleriyle ilgili çalışmada, potansiyometri ve kalorimetri tekniklerini kullanarak oluşan koordinasyon iyon ve bileşiklerinin oluşum sabitlerini ve termodinamik parametreleri 25 °C'de ve 0.1 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında belirlemişlerdir (Anttila ve ark. 1993).

Gharib ve arkadaşları, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> ile serin'in kompleksleşmesini 25 °C'de ve 1.0 M NaClO<sub>4</sub> iyonik ortamında spektroskopik olarak incelemişlerdir. Aynı şartlarda serinin protonlanma sabiti potansiyometrik olarak belirlenmiştir. Araştırmalar sonunda asidik ortamda ( pH <2.3) (1:1) kompleksin oluştuğu, VO<sub>2</sub>L<sup>-</sup> şeklinde gösterilebilen koordinasyon iyonunda tamamen ayrılmış aminokarboksilat anyonu olduğuna işaret edilmiştir (Gharib ve ark. 1993).

Türkel ve arkadaşları, Sc(III) ve Y(III) iyonlarının bazı katekol türevleri ile oluşturduğu ML, ML<sub>2</sub>, MHL<sub>3</sub> ve ML<sub>3</sub> türünde koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerinin 25<sup>0</sup>C' de ve 0,1 M iyonik ortamında potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlemişlerdir (Türkel ve ark. 1999).



## 2.8. Ligand Protonlanma Sabitlerinin ve Kompleks Kararlılık Sabitlerinin İyonik Şiddet ile Değişimi

Daniele ve arkadaşları, 0.01 – 1.0 M tetraetilamonyum iyodür (fosforik ve sülfürik asit için 0.01 – 0.5 M) iyonik şiddet aralığında formik, asetik, benzoik, oksalik, ftalik, maleik, malonik, suksinik, DL-malik, DL-tartarik, aminoasetik, sitrik, nitrilotriasetik, etilendiamintetra-asetik, sülfürik ve ortofosforik asidin protonlanma sabitlerini belirlemişlerdir. Her asit için protonlanma sabitlerinin iyonik şiddete bağımlılığı belirlenmiş ve tanımlamak için, çalışılan tüm asitler için geçerli bir eşitlik türetilmiştir (Daniele ve ark. 1983).

Daniele ve arkadaşları,  $10 \leq t \leq 50^\circ\text{C}$  ve  $0.05 \leq I \leq 0.9$  M aralıklarında kalsiyum malonat ( $\text{mal}^{2-}$ ) komplekslerinin oluşum sabitlerini, sulu çözeltide alkalimetrik titrasyonlar ile belirlenmiştir. Sistemde,  $\text{Ca}(\text{mal})$  ve  $\text{Ca}(\text{Hmal})^+$  türleri bulunmuş ve  $\text{Ca}(\text{II})$ 'nin hidrolizi hesaba katılmıştır. İyonik ortamın oluşum sabitleri üzerine etkisi çeşitli tuzlar ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Et}_4\text{NI}$  ve  $\text{Et}_4\text{NBr}$ ) kullanılarak hesaplanmıştır.  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri sıcaklık katsayılarından ve oluşum sabitlerinden elde edilmiştir. Çalışılan sıcaklık ve iyonik şiddet değerlerinde elverişli oluşum sabitlerini veren genel bir eşitlik oluşturulmuştur. Oluşum sabitlerinin sıcaklığa ve iyonik şiddete bağlı olduğu bulunmuştur (Daniele ve ark. 1984).

Daniele ve arkadaşları, alkali-metal ve kalsiyum(II)'nin monokarboksilat (asetat ve salisilat), dikarboksilat (malonat, maleat, suksinat, malat, tartarat, ftalat, oksidiasetat) ve aminoasit (glisin, L-histidin) komplekslerini farklı sıcaklıklarda ve iyonik ortamlarda araştırmışlardır. Alkali metalleri ve kalsiyumun her ikisi ile monokarboksilat ligandları  $[\text{MA}]$ , dikarboksilat ligandları  $[\text{MA}]$  ve  $[\text{M}(\text{HA})]$  türünde kompleksler oluşturmuştur. Glisin ve L-histidin  $\text{Ca}(\text{II})$  ile  $[\text{MA}]^+$  ve  $[\text{M}(\text{HA})]^{2+}$  (ve L-histidin için  $[\text{M}(\text{H}_2\text{A})]^{3+}$ ) komplekslerini oluşturduğu, alkali metal iyonlarının ise sadece glisin ile  $[\text{M}(\text{HA})]^+$  kompleksini oluşturduğu belirlenmiştir. Oluşum sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığından  $\Delta H^\theta$  ve  $\Delta S^\theta$  değerleri saptanmıştır.  $0.02 \leq I \leq 1\text{M}$  aralığında  $\log \beta = f(I)$  fonksiyonu dikkatle incelenmiştir. Zayıf komplekslerle çalışırken sabit iyonik şiddet metodunu kullanmak imkansız olduğundan oluşum sabitlerinin iyonik şiddete bağımlılığına ilişkin yeni bir model tartışılmıştır. Daniele ve arkadaşları, kararlılık sabitlerini belirlerken aktivite kat-

sayılarının iyonik şiddete bağımlılığı ile ilgili yaklaşımı irdelemişlerdir. Kararlılık sabitlerinin iyonik şiddete bağımlılığı 2.8.2 eşitliği ile verilmiştir.

$$\log\beta(I) = \log\beta(I') - z^* \left( \frac{I^{1/2}}{2 + 3I^{1/2}} - \frac{I'^{1/2}}{2 + 3I'^{1/2}} \right) + C(I - I') + D(I^{3/2} - I'^{3/2}) \quad (2.8-2)$$

$$\log f = -z^2 \left( \frac{I^{1/2}}{2 + 3I^{1/2}} - c_1 I - d I^{3/2} \right) + c_0 I \quad (2.8-2a)$$

$$C = c_0 p^* + c_1 z^*$$

$$D = d z^*$$

$$p^* = \sum(\text{mol})_{\text{tep. girenler}} - \sum(\text{mol})_{\text{ürünler}}$$

$$z^* = \sum(\text{yük})_{\text{tep. girenler}}^2 - \sum(\text{yük})_{\text{ürünler}}^2$$

$$c_0 = 0.10 - 0.0026(T - 25)$$

$$c_1 = 0.23 - 0.0011(T - 25)$$

$$d = -0.10 + 0.0018(T - 25) \quad (T / ^\circ\text{C})$$

$\beta$ ; kararlılık sabitini,  $I$  ve  $I'$  asıl ve referans iyonik şiddeti göstermektedir.  $f$ , aktivite katsayısıdır.  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $d$  sıcaklık katsayılarıdır (Daniele ve ark. 1985).

Daniele ve arkadaşları, 25 °C'de ve  $0 \leq I \leq 1\text{M}$  ( $\text{KNO}_3$ ) aralığındaki çeşitli iyonik ortamlarda demir(III)'ün hidroliz sabitlerini potansiyometrik olarak belirlemişlerdir. Hidroliz sabitlerinin iyonik şiddete bağımlılığını (nitrat ortamında), nitrat – ferrik iyonu etkileşimlerini araştırmışlar ve yüksek polimerik türlerin oluşumunu doğrulamışlardır.  $0 \leq I(\text{KNO}_3) \leq 1\text{M}$ ,  $0.3 \leq C \leq 12\text{ mM}$ , koşullarında

$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  ve  $\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{34}^{2+}$ , türlerinin oluştuğu bulunmuş ve hidroliz sabitleri hesaplanmıştır;  $\log \beta_{11} = 2.20$ ,  $\log \beta_{12} = -2.91$ ,  $\log \beta_{22} = -5.7$ ,  $\log \beta_{12,34} = -48.9$  ( $I = 0\text{M}$ ) (Daniele ve ark. 1994).

Casale ve arkadaşları, farklı sıcaklıklarda ve iyonik şiddetlerde glisin protonlanma sabitlerini ve  $\text{Mg}(\text{II})$ ,  $\text{Ca}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ , ve  $\text{Cd}(\text{II})$ 'un glisin ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve bileşiklerinin oluşum sabitlerini hesaplamışlardır. Oluşum sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığından, termodinamik parametreler  $\Delta H^\theta$  (ve bazı koşullarda  $\Delta C_p^\theta$ ) elde edilmiştir. Oluşum sabitlerinin iyonik

şiddete bağımlılığı, Daniele ve arkadaşları (1985, 1990) tarafından Debye – Hückel tipi eşitlik kullanılarak (2.6-1) eşitliği ile verilmiştir.

$$\log \beta = \log^T \beta - z^* \sqrt{I} / (2 + 3\sqrt{I}) + L(I) \quad (2.8-2)$$

$$L(I) = C I + D I^{3/2} \quad (2.8-2a)$$

$$C = c_0 p^* + c_1 z^*$$

$$D = d_0 p^* + d_1 z^*$$

$$p^* = \sum(\text{mol})_{\text{reaktanlar}} - \sum(\text{mol})_{\text{ürünler}}$$

$$z^* = \sum(\text{yük})^2_{\text{reaktanlar}} - \sum(\text{yük})^2_{\text{ürünler}}$$

$$c_0 = 0.10 - 0.0026 (T - 25)$$

$$c_1 = 0.23 - 0.0011 (T - 25)$$

$$d_0 = 0$$

$$d_1 = -0.10 + 0.0018 (T - 25) \quad (T / ^\circ\text{C})$$

$c_0$ ,  $c_1$ ,  $d_1$  sıcaklık katsayılarıdır. Casale ve arkadaşları, bu çalışmada basitleştirilmiş eşitliği kullanarak her oluşum sabiti için bir deneysel C parametresi hesaplamışlardır.

$$\log \beta = \log^T \beta - z^* g(I) + C I \quad (2.8-2b)$$

$$g(I) = [\sqrt{I} / (2 + 3\sqrt{I}) + 0.1 I^{3/2}]$$

C değerlerinin, yukarıda  $c_0$  ve  $c_1$  için kullanılarak elde edilen değerlere her zaman oldukça yakın olduğu görülmüştür (Casale ve ark. 1995).

Khorrani ve arkadaşları, dioksovanadyum(V)'in glisin ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin kararlılık sabitini 0.2 – 0.8 M NaCl aralığındaki farklı iyonik şiddetlerde pH=1.3 – 2.5 aralığında spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemler ile belirlemiştir. Oluşan kompleksin kararlılık sabitlerinin iyonik şiddete bağımlılığı bir Debye-Huckel-tipi eşitlik ile ifade edilmiştir. İyonik şiddetin protonlanmaya ve kompleksleşmeye olan etkileri tartışılmıştır (Khorrani ve ark. 1996).

Gharib ve Fard, dioksovanadyum(V),  $\text{VO}_2^{++}$ 'in izolösin ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini 25 °C'de 0.2 M - 0.8 M aralığındaki  $\text{NaClO}_4$  iyonik ortamlarında potansiyometrik ve spektroskopik olarak belirlemiştir. Çalışmaları izolösinin  $\text{VO}_2^+$  ile (1:1) ve (1:2) mononükleer kompleksler oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca farklı iyonik şiddetlerde izolösinin protonlanma sabitleri potansiyometrik olarak saptanmıştır (Gharib ve Fard 2000).

Gharib ve arkadaşları, Mo(VI) iyonu ile glutamik asidin oluşturduğu koordinasyon iyonunun oluşum sabitinin iyonik şiddete bağlı olarak nasıl değiştiğini polarimetrik ve spektroskopik yöntemler kullanarak araştırmışlardır. Çalışmalarını 25 °C'de  $I=0.1 - 1.0$  M aralığındaki  $\text{NaClO}_4$  iyonik ortamlarda gerçekleştirmişlerdir. Glutamik asidin protonlanma sabitleri potansiyometrik teknik ile, kompleksin kararlılık sabiti ise spektroskopik teknik ile belirlenmiştir. Glutamik asidin protonlanmasının ve oluşan koordinasyon iyon ve bileşiklerinin kararlılık sabitlerinin iyonik şiddete bağımlılığı bir Debye-Huckel-tipi eşitlik ile ifade edilmiştir (Gharib ve ark. 2000)

Gharib ve arkadaşları, L- glutaminin protonlanması ve dioksovanadyum(V) ile kompleksleşmesinin iyonik şiddete bağımlılığını 25 °C'de  $0.1 \leq I \leq 1.0$  mol  $\text{dm}^{-3}$  ( $\text{NaClO}_4$ ) aralığındaki iyonik şiddetlerdeki ortamlarda potansiyometrik ve spektroskopik teknikler kullanarak incelemişlerdir. Protonlanma ve oluşum sabitinin iyonik şiddete bağımlılığına ilişkin genel bir eşitlik belirlenmiştir. Protonlanma ve kararlılık sabitlerinin iyonik şiddete bağımlılığı Debye-Huckel tipi bir eşitlikle verilmiştir.

$$\log \beta_{xyz}(I) = \log \beta_{xyz}(I') - z^* \left[ \frac{I^{1/2}}{(2 + 3I^{1/2})} - \frac{I'^{1/2}}{(2 + 3I'^{1/2})} \right] + C(I - I') + D(I^{3/2} - I'^{3/2}) + E(I^2 - I'^2) \quad (2.8-3)$$

Eşitlikte  $\log \beta_{xyz}$ ; kararlılık sabitini,  $I$  ve  $I'$  asıl ve referans iyonik şiddeti göstermektedir. Protonlanma sabitlerinin iyonik şiddete bağımlılığı incelenmek istenirse eşitlikte kararlılık sabiti değerleri yerine protonlanma sabiti değerleri yazılmaktadır. Gharib ve arkadaşları eşitlikte yer alan  $C$ ,  $D$  ve  $E$  sabitlerini hesaplamak için Gauss – Newton doğrusal olmayan en küçük-kareler metoduna göre çalışan bir bilgisayar programı kullanmışlar ve elde ettikleri sonuçları kullanarak 2.8-3 eşitliğini yeniden düzenlemişlerdir. Elde ettikleri  $C$ ,  $D$  ve parametrelerini içeren son eşitlikler, sodyum perklorat ile hazırlanmış  $0.1 \leq I \leq 1.0$  M iyonik şiddetleri arasındaki bir iyonik şiddetteki bir protonlanma veya oluşum sabitinin değeri bilindiğinde bu değeri kullanarak iyonik şiddet aralığındaki başka bir sabit iyonik şiddetteki oluşum sabitinin belirlenmesine olanak verir (Gharib ve ark. 2003).

Gharib ve Malekani, 25°C'de  $0.1 \leq I \leq 1.0$  M  $\text{NaClO}_4$  aralığındaki iyonik şiddetlerde Mo(VI)'nın histidin ile kompleksleşmesinin iyonik şiddete bağımlılığını polarimetrik, spektrofotometrik ve potansiyometrik teknikler kullanarak araştırmışlar-

dır. pH = 5.7'de molibden(VI) ile histidinin MoO<sub>3</sub>L- tipinde mononükleer (1:1) kompleks oluşturduğu belirtilmiştir. Histidinin protonlanmasının ve kompleksin kararlılık sabitinin iyonik şiddete bağımlılığı Debye-Huckel-tipi bir eşitlik ile tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır (Gharib ve Malekani 2003).

## 2.9. Alüminyum(III)'ün Biyolojik Önemi

Uzun süre, Alüminyum(III)'ün biyolojik açıdan zararsız olduğu düşünülür, fakat son günlerde çok sayıda sağlık rahatsızlığı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Al(III) böbrek diyalizlerinde fosfat bağlayıcı olarak ve peptik ülserlerin tedavisinde antiasit bileşen olarak uzun süre kullanılmıştır. Çeşitli besinlerde toprak ve sulama suyu ile Al(III) bulunabildiği için bilhassa bebeklerde sağlık sorunlarına neden olduğu son zamanlarda saptanmıştır (Venturini ve Berthon 1987)

Al(III) sulu ortamda sadece akua Al(III) ve hidrokso kompleksleri halinde bulunmaz; sulu ortamda organik maddelerin bozunma ürünleri olan humik ve fulvik asitlerin suda çözünebilir kompleksleri halinde de bulunabilir. Katekol ve salisilik asit türevi olan bileşikler, özellikle Al(III) gibi sert iyonlara oldukça sağlam bağlandığından suda çözünebilir kompleksler oluşturur. Bu kompleksleşme sulu ortam ile temastaki toprak ortamında ve doğal sularda Al(III) derişiminin fazla olmasının nedenidir (Tamas Kiss 1993).

Asit yağmurları ile toprağa karışan ve besin zincirine katılan alüminyum(III)'ün vücutta birikmekte olduğu belirlenmiştir. Alzheimer hastalığının genetik kökenli olasılığının yanısıra, Al(III) komplekslerinin beyinde biriktiğine ilişkin bulguların varlığı nedeniyle Alzheimer'ın Al(III) ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Cotton ve Wilkinson 1988). Bu nedenle Al(III) ve komplekslerinin beyin dokusuna ulaşımının nasıl gerçekleştiğinin araştırılması ve Al(III)'ün oluşturduğu komplekslerin incelenmesi tıbbi ve biyolojik açıdan büyük önem taşımaktadır (Martell ve ark. 1996).

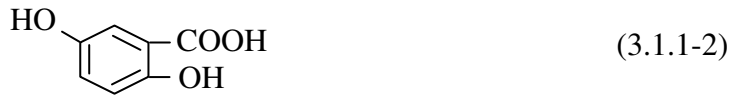
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması

##### 3.1.1. Ligandlar



2,4-dihidroksibenzoik asit, 4-hidroksisalisilik asit (2,4-DHBA, H<sub>3</sub>L)

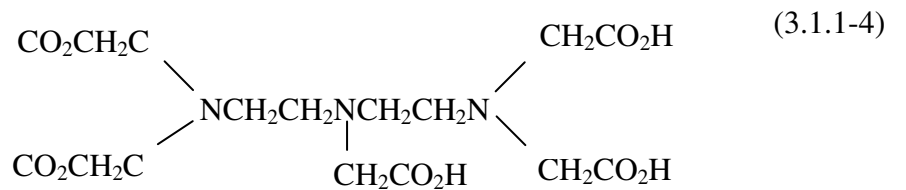


2,5-dihidroksibenzoik asit, 5-hidroksisalisilik asit (2,5-DHBA, H<sub>3</sub>L)



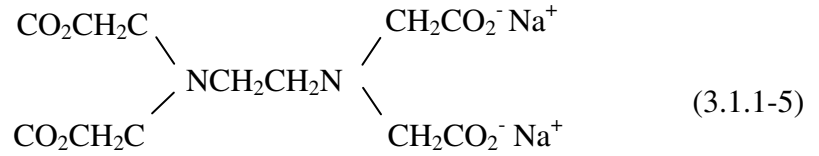
2,6-dihidroksibenzoik asit, 6-hidroksisalisilik asit (2,6-DHBA, H<sub>3</sub>L)

Açık yapıları gösterilen ligandlardan 2,4-DHBA (Fluka) %99 saflıkta, 2,5-DHBA (Aldrich) %99 saflıkta ve 2,6-DHBA (Aldrich) %99 saflıktadır. Ligandlar doğrudan kullanılmıştır.



Dietilentrinitrilopentaasetik asit (DTPA, H<sub>5</sub>L)

DTPA (Merck, %99), çalışmalarda kullanılmadan önce etüvde 105 °C’de kurutuldu. DTPA, Al(III) stok çözeltisinde bulunan asidin aşırısının derişimini belirlemek için kullanıldı. Bunun için (1:1) mol oranında Al(III): DTPA’nın potansiyometrik titrasyonu yapıldı.



Etilendiamintetraasetik asidin disodyum tuzu, (EDTA, H<sub>2</sub>L<sup>2-</sup>)

(3.1.1-5) formülü ile açık yapısı gösterilen %99 saflıktaki etilendiamintetraasetik asidin disodyum tuzunun dihidratı (Merck) etüvde 110 °C’de kurutulduktan sonra Al(III) stok çözeltisinin ayarlanmasında ve (1:1) mol oranında alüminyum(III):EDTA’nın potansiyometrik titrasyonu ile Al(III) stok çözeltisindeki asit fazlasının derişiminin belirlenmesinde kullanıldı.

### 3.1.2. Alüminyum(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Yaklaşık 0.01 M Al(III) stok çözeltisi, %99 saflıktaki AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck), Al(III)’ün hidrolizini önlemek için, derişik hidroklorik asidin (%37 HCl, d = 1.19 g/ml) çok az aşırısında çözülerek hazırlandı. Stok çözeltinin hazırlanmasında seyreltme işlemi deiyonize su ile yapıldı.

Deiyonize su; destilasyon yöntemi ile elde edilen saf suyun ultrapure saf su cihazından (Barnstead, 17-18.5 MΩ cm) geçirilmesi ve su içinde çözünmüş olan gazların uzaklaştırılması amacı ile kaynatılması ile elde edildi.

Stok çözeltisindeki Al(III)’ün derişimi, ilave edilen standart EDTA çözeltisinin, salisilik asit indikatörü varlığında FeCl<sub>3</sub> çözeltisiyle titre edilerek belirlendi (Schwarzanbach 1969).

Al(III) stok çözeltisinde bulunan asidin fazlası, (1:1) mol oranında Al(III):DTPA’nın potansiyometrik titrasyonunda Al(III):DTPA koordinasyon iyonunun oluşumunda

deneysel olarak bulunan baz derişiminden, beklenen dönüm noktasına kadar harcanması gereken teorik baz derişimi çıkarılarak bulundu (Türkel 1997). (1:1) mol oranındaki Al(III):EDTA'nın potansiyometrik titrasyonu ile bulunan asit fazlası tekrar kontrol edildi.

### 3.1.3. Standart Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması

0.1M derişimindeki sodyum hidroksit çözeltisi analitik saflıktaki NaOH'ten(%97, Merck) hazırlandı. Çözelti hazırlanırken deiyonize su kullanıldı. Sodyum hidroksit çözeltisinin derişimi, etüvde 110 °C'de bir gece bekletilmiş olan potasyum hidrojen ftalat'ın (Merck, %99.9) potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi (Özer 1970).

Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi CaCl<sub>2</sub> içeren tüp takılı şişede saklandı.

### 3.1.4. Sabit İyonik Ortam İçin Kullanılan Kimyasal Madde

Sabit iyonik ortam %99 saflıkta, sodyum klorür (NaCl, Merck) ile sağlandı.

### 3.1.5. Azot Gazı

Habaş marka %99.99 saflıktaki azot gazı (N<sub>2</sub>) potansiyometrik titrasyonların asal gaz ortamında gerçekleştirilmesinde kullanıldı.



## 3.2. Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler

### 3.2.1. Potansiyometri ve Kullanılan Aletler

#### 3.2.1.1. Genel Özellikler

Potansiyometri, iyonik denge araştırmaları için en elverişli yöntemlerden biridir. Bu yöntem, 20. yüzyıl başından beri titrimetik analizlerde dönüm noktasını saptamak amacıyla kullanılmaktadır. Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmez iken yapılan potansiyel ölçümlerine dayanan yöntemdir (Skoog ve ark. 1998).

Karşılaştırma elektrodu (referans) ve indikatör elektrodun oluşturduğu elektrokimyasal hücrenin potansiyel farkı potansiyometrik yöntem ile ölçülür. Bu yöntem ile çözeltilerdeki iyonların nicel analizi gerçekleştirilebilir ve iyonik denge araştırmalarına uygulanabilir (Yıldız ve ark.1997).

Potansiyometrik analizler için kullanılacak tipik bir hücre aşağıda şematik olarak gösterilmektedir.

referans elektrot / tuz köprüsü /örnek çözeltisi /indikatör elektrot

Bu hücrenin potansiyeli (3.2.1.1-1) eşitliği ile tanımlanır.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + E_j \quad (3.2.1.1-1)$$

Referans elektrot ile, elektrot potansiyeli ( $E_{\text{ref.}}$ ) tam olarak bilinen yarı hücre oluşturulur ve bu yarı hücrenin potansiyeli incelenen çözeltilerde bulunan iyonların derişiminden bağımsızdır. İndikatör elektrot ( $E_{\text{ind.}}$ ) ise, incelenen çözeltilerdeki iyonların aktivitesine bağılı olarak potansiyel farkı oluşturan diğeryarı hücrede bulunur. Temas potansiyeli ( $E_j$ ), incelenen çözelti ile referans elektrot çözeltisinin bileşenlerinin karışmasını önlemek amacı ile kullanılan tuz köprüsünün her iki ucundaki temasından dolayı ortaya çıkan potansiyeldir(Skoog ve ark. 1992).

Çözeltideki iyon derişimi ve elektrot potansiyeli arasındaki ilişki (3.2.1.1-2) tersinir tepkimesinde incelenebilir.



Bu tersinir tepkimede büyük harfler tepkimeye katılan türlerin (atomlar, moleküller veya iyonlar) formüllerini,  $e^-$  tersinir redoks tepkimesine katılan elektronu ve küçük harfler tepkimede yer alan her bir türün mol sayısını belirtir. A , B , C , D'nin denge karışımı ile temastaki elektrot ve çözelti arasında oluşan potansiyel farkı, Nernst eşitliği (3.2.1.1-3) ile verilir.

$$E_{(\text{hücre})} = E^0_{(\text{hücre})} - \frac{RT}{nF} \left( \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (3.2.1.1-3)$$

$E^0_{(\text{hücre})}$  = standart elektrot potansiyeli

R = gaz sabiti, 8.314 J.K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>

T = sıcaklık, Kelvin

n = yarı pil tepkimesindeki elektronların mol sayısı

F = Faraday sabiti, 96485 C(kulon)

ln = doğal logaritma, 2,303log

a = maddelerin aktiflikleri

25 °C için bu sabitlerin sayısal değerleri yerine konulduğunda (3.2.1.1-4) eşitliği elde edilir.

$$E_{(\text{hücre})} = E^0_{(\text{hücre})} - \frac{0.0592}{n} \left( \log \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (3.2.1.1-4)$$

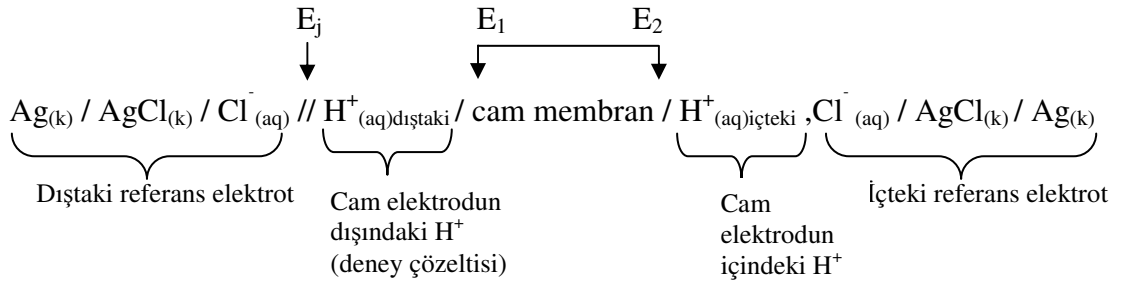
Sabit iyonik ortamda aktiflik katsayıları  $f_A$  ,  $f_B$  ,  $f_C$  ,  $f_D$  sabit olacağından (3.2.1.1-4) eşitliğinde aktiflik yerine derişim değerleri yazılabilir (3.2.1.1-5).

$$E_{(\text{hücre})} = E^0_{(\text{hücre})} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (3.2.1.1-5)$$

### 3.2.1.2. Kombine Cam Elektrot

Bir iyonun derişimini, bu iyonun bulunduğu bir yarı-hücre ile oluşan elektrokimyasal hücrenin ölçülen potansiyelinden ve bu yarı hücrenin bilinen standart potansiyeli ile, Nerst eşitliğinden (3.2.1.1-3) hesaplanabilir. Bu tekniğin en önemli uygulaması çözeltinin hidrojen iyonu derişiminin diğer bir ifadeyle pH'sının belirlenmesidir (Flaschka ve ark. 1980).

Bu çalışmada tüm pH ölçümleri Schott marka kombine cam elektrot ile gerçekleştirildi. Kombine cam elektrot, bir indikatör ve referans elektrottan oluşur. Böyle bir hücrenin çizgi diyagramı aşağıdaki gibidir (Harris 1982).



Yukarıdaki hücrenin potansiyeli (3.2.1.2-1) ile verilmektedir.

$$E = E_{\text{cam}} - E_{\text{ref.}} + E_j \quad (3.2.1.2-1)$$

Kombine cam elektrot, indikatör elektrot olan cam elektrot ve referans elektrot olan gümüş/gümüş klorür elektrottan oluşur. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doğun bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş telden oluşmaktadır. Bu yarı hücrede gerçekleşen tepkime (3.2.1.2-2) tepkimesinde gösterilmektedir.



(3.2.1.2-1) eşitliğinde  $E_{\text{cam}}$ , cam elektrodun potansiyelidir. Cam elektrodun potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkını yani sınır potansiyeli

$E_s$  ile içteki referans elektrodun potansiyellerinin ( $E_{Ag/AgCl}$ ) toplamından oluşur (3.2.1.2-3)

$$E_{cam} = E_s + E_{Ag/AgCl} \quad (3.2.1.2-3)$$

$E_s$ ,sınır potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki  $E_1$  ve  $E_2$  potansiyellerinin farkına eşittir ve (3.2.1.2-4) eşitliği ile gösterilir. Bu potansiyel farkı ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeni ile gözlenir.

$$E_s = E_1 - E_2 \quad (3.2.1.2-4)$$

Bir cam membranın katyonlara karşı indikatör elektrot olarak işlev görebilmesi için elektriği iletmesi gerekmektedir. İletkenlik (3.2.1.2-5) , (3.2.1.2-6) tepkimelerine göre hidrojen iyonlarının hareketi ile ilgilidir.



(3.2.1.2-5 ve 3.2.1.2-6) denge tepkimelerinde alt indis(1), cam ile örnek çözeltisi arasındaki yüzey, alt indis(2) ise içteki çözelti ile cam arasındaki yüzeydir. Bu iki denge, membranın iki tarafında bulunan çözeltilerdeki hidrojen iyonu aktiflikleri ile belirlenir (Skoog ve ark. 1992).

Kombine cam elektrot potansiyeli;aktifliğin fonksiyonu olarak (3.2.1.2-7) eşitliği ile veya pH'ın fonksiyonu olarak (3.2.1.2-8) eşitliği ile belirtilir.

$$E_{(hücre)} = E^0_{(hücre)} + \frac{RT}{nF} \log a_{H^+} \quad (3.2.1.2-7)$$

$$E_{(hücre)} = E^0_{(hücre)} - \frac{RT}{nF} \cdot pH \quad (3.2.1.2-8)$$

Hidrojen iyonu aktifliği cam membranın iki tarafında aynı olduğunda bile küçük bir potansiyel doğar. Buna asimetri potansiyeli denir. pH'ı bilinen çözeltilerde elektrot kalibrasyonu yapılarak asimetri potansiyeli için düzeltme yapılır (Skoog ve ark. 1992).

### 3.2.1.3. Cam Membranın Bileşimi ve Alkali Hatası

Kombine cam elektrodun pH'a duyarlı kısmı elektrodun dış tarafında özel olarak yapılmış ince cam membrandır. Kombine cam elektrotta ölçülen potansiyel farkı bu cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeni ile gözlenir. Membran, ince bir camdan oluşmaktadır ve bu cam membran, yapısındaki oksitlerin türüne ve bağlı miktarlarına göre çeşitli iyonlara karşı seçicilik gösterir. Bu membranlarda en çok kullanılan Corning 015 camı yaklaşık %22 Na<sub>2</sub>O , %6 CaO ve %72 SiO<sub>2</sub> 'den oluşmaktadır (Harris 1982, Skoog ve ark. 1992). Bu membran pH = 9'a kadar hidrojen iyonuna karşı seçicilik gösterir, daha yüksek pH değerlerinde diğer tek yüklü katyonlara da seçicilik gösterir. Kombine cam elektrotlar, bazik çözeltilerde hidrojen iyonunun yanında alkali metal katyonlarına da seçicilik gösterirler. Bu nedenle alkali hatası gözlenir. Alkali hatası;cam yüzeyindeki hidrojen iyonları ile çözeltideki katyonlar arasında (3.2.1.3-1) eşitliğindeki gibi bir değişim dengesi oluşur (Skoog ve ark. 1992).



B<sup>+</sup> : (+1) yüklü katyonları göstermektedir.

### 3.2.1.4. Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü

Bir elektrodun potansiyelini, içine daldırıldığı çözeltideki ve tersinir tepkimelerde yer alabilen iyonların aktiviteleri belirler.

Lewis bazı olarak davranan ligand ile Lewis asidi olarak davranan metal iyonu arasındaki bir tepkime sonucu koordinasyon bileşiği oluşur (Cotton ve Wilkinson 1983).

Hidrojen iyonu içeren yani protik bir asidin konjuge bazı olan bir ligand (3.2.1.4-1) denge tepkimesi ile  $M^{n+}$  'nın koordinasyonu sonucu  $ML^{(m-n)+}$  bileşiği oluşturduğunda hidrojen iyonu ortama geçer (Beck ve Nagypal 1990).



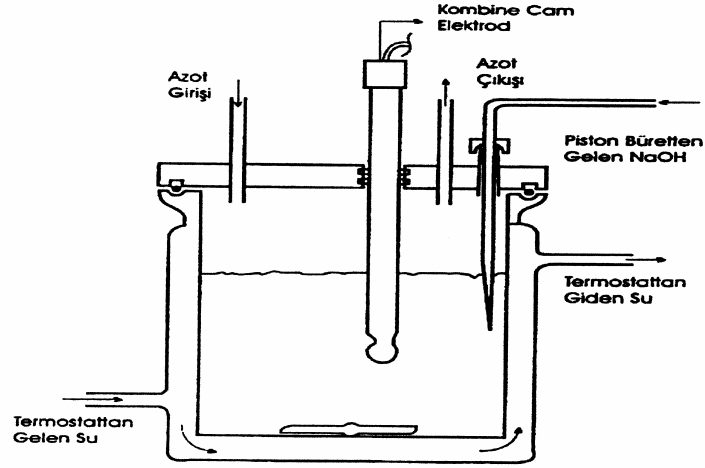
Bu tür bir oluşum dengesi, pH'da düşmeye neden olur. Dolayısıyla, protik bir asidin konjuge bazı olan bir ligand ile metal iyonu arasındaki tepkime sonucu gözlenen pH'daki düşmeler koordinasyon bileşiği oluşumunun kalitatif ölçüsü, pH'daki düşmelerin büyüklükleri ise koordinasyon bileşiğinin kararlılığının kantitatif ölçüsüdür (Beck ve Nagypal 1990). O halde (3.2.1.4-1) denge tepkimesi ortamın pH'ının ölçülmesi ile izlenebilir. pH değerlerinin "m" (mmol baz / mmol metal) değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrilerinin dönüm noktalarından ve bu eğrilerin tampon bölgelerindeki pH değerlerinden oluşan koordinasyon bileşiğinin denge sabitleri belirlenebilir ve ligandın protonlanma sabitleri de belirlenebilir. Çünkü, tampon bölgeler izlenen dengelerin gerçekleştiği pH bölgeleridir.

Ligandın potansiyometrik titrasyon eğrisi ile belirli oranlardaki metal:ligand sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında gözlenen pH düşmeleri ve titrasyon eğrilerindeki dönüm noktaları ile metal ligand etkileşimi ile oluşan iyon ve bileşikler belirlenebilir. Dönüm noktalarına karşılık gelen "m" değerleri, potansiyometrik olarak titre edilen hidrojen iyonlarının mol sayısını verir. Oluşan koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılık sabitleri ve ligandın protonlanma sabitleri ortamın pH'ının ölçülmesi ile hesaplanabilir (Beck ve Nagypal 1990).

### 3.2.1.5. pH - metre

Bu çalışmada, potansiyometrik titrasyonlar  $\pm 0,001$  pH ölçümüne elverişli Schott marka pHmetre, kombine cam elektrot ve piston büret sistemi kullanıldı. pH ölçümleri, 100ml hacimli çift cidarlı titrasyon hücresinde sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi. Bunun için titrasyon hücresinin çeperinden termostattan (B.Braun,termomix UB) gelen  $25 \pm$

0,1<sup>0</sup>C'deki su dolaştırıldı. Teflon kapağı olan bu titrasyon hücresinde deneyler azot atmosferinde gerçekleştirildi Şekil 3.2.1.5-1).



Şekil 3.2.1.5-1 Titrasyon Hücresi

İyonik ortamı sabit tutmak için, potansiyometrik titrasyonlar (0.1 – 0.9) M NaCl iyonik ortamında gerçekleştirildi. Titrasyon hücresindeki çözeltinin homojenliği manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak sağlandı.

Tüm potansiyometrik titrasyonlar ayarlı 0,1M NaOH çözeltisinin otomatik büretten titrasyon hücresine ilavesi ile yapıldı. pH metrenin ayarlanması gerçekleştirildi; her titrasyon için önce pH = 4.000 (NaOH – KC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) ve pH = 7.000 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) tamponları ile titrasyon öncesi yapıldı. Elektrot ayarlanması ise değişik pH bölgeleri için seyreltik hidroklorik asit ve seyreltik asetik asitin ayarlı NaOH ile potansiyometrik titrasyonu ile gerçekleştirildi (Aydın ve Türkel 1997).

### 3.2.2. Spektroskopik Yöntem

#### 3.2.2.1. Genel Özellikler

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonlardaki elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan elektromanyetik ışımının şiddetinin ölçülmesidir (Yıldız ve ark. 1997).

Maddenin temel halinde bulunan elektronların elektromanyetik ışını absorplayarak daha yüksek enerji düzeylerine geçmeleri sonucunda elektronik yapıdaki değişimleri inceleyen spektroskopi dalına “elektronik spektroskopi” denir. Elektronların bir üst enerji düzeyine uyarılmaları için gerekli enerji 50-150 kcal/mol civarındadır. Bu büyüklükteki enerjiye ise elektromanyetik ışınların ancak UV (190 - 380 nm) ve görünür (380 – 990 nm) bölgesindeki ışınlar sahiptir.

Polikromatik olan görünür bölgedeki ışın, elektronik yapısı onu absorblamaya elverişli bir cisimden geçerken absorbe edilirse o cisim renkli görünür. Çünkü absorpsiyon sonucu görünen renk, absorplanan ışının dalga boyunun tamamlayıcısı olan renktir. Yani absorplanan ışının dalga boyu ile maddeden geçen ışınların dalga boyları toplamı maddenin üzerine düşen polikromatik ışının dalga boyuna eşittir.

Bir çözelti elektromanyetik ışını absorpladığında, ölçülen absorbans ile çözeltinin derişimi arasındaki ilişki (3.2.2.1-1) eşitliği ile gösterilen Lambert – Beer kuramı ile belirtilir.

**Beer Kuramı:** Beer’e göre bir çözülden geçen ve çözelti tarafından absorplanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, derişimiyle logaritmik veya üstel veya geometrik olarak azalır (Gündüz 1999).

$$I = I_0 e^{-bc} \quad \text{veya} \quad I = I_0 10^{-ac} \quad (a = b / 2.303) \quad (3.2.2.1-1)$$

(3.2.2-1) eşitliğinde  $I_0$  gelen ışın demetinin şiddeti,  $I$  çözülden geçen ışın demetinin şiddeti,  $a$  çözültinin türüne ve ışının dalga boyuna bağlı bir sabit,  $b$  ışının geçtiği yolun cm cinsinden uzunluğu,  $c$  ise çözültinin derişimidir.



**Lambert Kuramı:** Lambert'e göre, bir çözültiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, monokromatik ışın demetinin çözülti içinde aldığı yolla ile logaritmik veya üstel veya geometrik olarak azalır (Gündüz 1999).

$$I = I_0 e^{-bl} \quad \text{veya} \quad I = I_0 10^{-al} \quad (a = b / 2.303) \quad (3.2.2.1-2)$$

(3.2.2.1-2) eşitliğinde  $I_0$  gelen ışın demetinin şiddeti,  $I$  çözültiyi terk eden ışın demetinin şiddeti,  $a$  çözültiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit,  $l$  ise ışının geçtiği yoldur (cm).

Yukarıda ayrı ayrı açıklanan iki kuram birlikte incelenirse, (3.2.2.1-1) ve (3.2.2.1-2) eşitlikleri birleştirildiğinde (3.2.2-3) eşitliği elde edilir.

$$I = I_0 10^{-\epsilon lc} \quad (3.2.2.1-3)$$

(3.2.2.1-3) eşitliği ile verilen bu kurama “Lambert – Beer Kuramı” denir. Burada  $\epsilon$ , molar sönüm (molar soğurum) katsayısını gösterir. Molar soğurum, soğuran kimyasal türün kendine has bir özelliğidir ve dalga boyuna bağlıdır.

(3.2.2.1-3) eşitliğinin eksi logaritması alınır, (3.2.2-4) eşitliği elde edilir.

$$\log I_0 / I = \epsilon lc \quad (3.2.2.1-4)$$

(3.2.2.1-4) eşitliğinde  $I_0 / I$  ya absorbans denir ve  $A$  ile gösterilir.

$$A = \epsilon lc \quad (3.2.2.1-5)$$

(3.2.2.1-5) bağıntısındaki  $A$  değerleri,  $c$  değerlerine karşı grafiğe geçirilirse orijinden geçen ve eğimi  $\epsilon l$  olan bir doğru elde edilir. Ancak her zaman noktalar bir doğru üzerinde bulunmazlar. Çünkü Lambert – Beer kuramından sapmalar çok sık rastlanır (Gündüz 1999).

Koordinasyon türünün maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu, genellikle bu türü oluşturan iyon veya moleküllerin tek başına, maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyundan farklılık gösterir. Çünkü merkez metal iyonu ile ligand arasında gerçekleşen tepkime sonucu merkez metal iyonu ve/veya ligandın elektronik yapısında deği-

şiklikler meydana gelir. Elektronik yapıdaki değişiklik, farklı dalga boyundaki elektromanyetik ışının absorplanmasına neden olur (Beck ve Nagypal 1990).

**Sürekli Değişmeler Yöntemi:** Mor Ötesi – Görünür (UV-Vis.) bölgede absorpsiyon yapan koordinasyon türünün (metal iyonu / ligand) oranı, yani stokiyometrisi “sürekli değişmeler yöntemi” ile belirlenir. Bu yöntem, Job tarafından geliştirildiği için çoğu kez “Job yöntemi” adını alır (Skoog ve ark. 1992). Bu yöntem, metal iyonu ile ligand arasında sadece tek bir koordinasyon türü oluştuğunda uygulanabilir. Bu amaçla oluşan koordinasyon türünün spektrumunda maksimum absorpsiyonun gözlemlendiği dalga boyu belirlenir ve bu dalga boyunda çalışılır. Çünkü Lambert – Beer kuramına göre ölçüm için absorbans ile derişim arasında doğrusal ilişkinin gözlemlenebileceği dalga boyu belirlenmelidir. Seçilen bu dalga boyunda derişim değerlerindeki küçük değişmelerden absorbans pek fazla etkilenmemelidir ve sadece oluşan koordinasyon bileşiğinin ışını absorplaması gerekir. Dolayısıyla (UV-Vis.) bölgede alınan absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalga boyu deneysel olarak saptanır ve absorbans ölçümleri bu dalga boyunda gerçekleştirilir (Yıldız ve Genç 1993).

### 3.2.2.2. Spektrofotometre

Spektroskopik ölçümler, SHIMADZU marka UV-2100 model ultraviyole-görünür spektrofotometre ile yapıldı. Çift ışın yollu olan bu spektrofotometrede dalga boyu 190-800 nm aralığındadır. Spektrofotometre Shimadzu marka GDU-20C model bir bilgisayar ile birlikte çalışmaktadır. Tüm spektroskopik ölçümler, oda sıcaklığında 1cm’lik kuvars hücreler ile 0,1M NaCl iyonik ortamında yapıldı.

### 3.2.2.3 Job Diyagramları

Job yönteminde, ligand derişimi ( $C_L$ ) ile metal iyonu derişimi ( $C_M$ ) toplamının sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Her çözeltide metal iyonu ve ligandın mol sayıları oranı sistematik olarak değişir (metal iyonunun molü:ligandın molü; 1:9, 2:8, 3:7 vb.). Sonra, koordinasyon türünün oluştuğu pH’ta hazırlanan bu çözeltilerin her bi-

rinin absorbansı daha önce belirlenmiş uygun dalga boyunda ölçülür. Bu absorbans değerleri, metal iyonunun veya ligandın mol kesri  $x$ 'e karşı grafiğe geçirilir ise bu diyagram Job diyagramı olarak isimlendirilir.  $x$ , mol kesri (3.2.2.3-1) eşitliği ile tanımlanır.

$$x = \frac{n_M}{n_M + n_L} \quad (3.2.2.3-1)$$

Burada  $n_M$  metal iyonlarının,  $n_L$  ise ligandın mol sayılarıdır. Kompleksin stokiyo-metrisine karşılık gelen noktada Job diyagramında bir maksimum gözlenir. Dolayısıyla ile bu maksimuma karşılık gelen metal iyonu / ligand  $m / n$  oranı (3.2.2.3-2) eşitliğinde  $x_{max}$  değerlerinin (3.2.2.3-1)'da yerine konulması ile bulunabilir (Yıldız ve ark. 1997, Gündüz 1999).

$$\frac{m}{n} = \frac{x_{max}}{1 - x_{max}} \quad (3.2.2.3.-2)$$

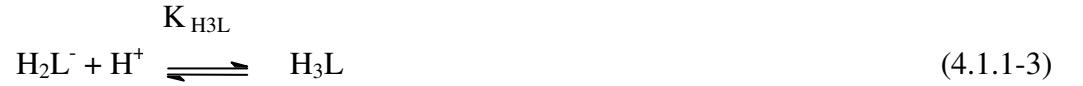
Job diyagramını çizebilmek için, önce potansiyometrik titrasyon eğrisinden koordinasyon bileşiğinin oluştuğu tampon bölgenin pH değerleri belirlendi. Bu pH değerlerindeki ortamlarda tek başına ligand ile (1:1) ve (1:2) mol oranlarında Al(III):ligand spektrumları alındı. Al(III)-ligand'ın absorpsiyon yaptığı, ligandın ise hiç absorpsiyon yapmadığı veya çok az absorpsiyon yaptığı dalga boyu seçildi. Seçilen pH'da ve dalga boyunda değişik mol oranlarında ( $x_M = 0-1$ ) bir dizi Al(III):ligand çözeltileri hazırlandı ve absorbansları ölçülerek Job diyagramları çizildi. Tüm spektroskopik ölçümler oda sıcaklığında (25 – 30 °C) 1 cm'lik kuvars hücreler ile yapıldı ve iyonik ortam 0.1 M NaCl ile sağlandı.

## 4. DENEY SONUÇLARI

### 4.1. 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

#### 4.1.1. Potansiyometrik Yöntem

Al(III) iyonunun koordinasyon tepkimelerinin incelendiği araştırmamızda ilgilendiğimiz ligandların 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın ( $H_3L$ ) protonlanma tepkimeleri (4.1.1-1), (4.1.1-1) ve (4.1.1-1) eşitlikleri ile verilmiştir.



Bu tepkimelere ait denge sabitleri (4.1.1-4), (4.1.1-5) ve (4.1.1-6)' da verilmiştir.

$$K_{HL}^{2-} = \frac{[HL^{2-}]}{[L^{3-}][H^+]} \quad (4.1.1-4)$$

$$K_{H_2L}^{-} = \frac{[H_2L^{-}]}{[HL^{2-}][H^+]} \quad (4.1.1-5)$$

$$K_{H_3L} = \frac{[H_3L]}{[H_2L^{-}][H^+]} \quad (4.1.1-6)$$

$L^{3-}$  ligandının birinci protonlanma sabiti (4.1.1-4) eşitliği ile, ikinci protonlanma sabiti ( $HL^{2-}$  iyonunun protonlanma sabiti) (4.1.1-5) eşitliği ile, üçüncü protonlanma

biti ( $H_2L^-$  iyonunun protonlanma sabiti) (4.1.1-6) eşitliği ile gösterilmektedir. Protonlanma sabitlerini belirlemek için, 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın 25 °C'de ve 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında farklı derişimlerdeki ( $2.17.10^{-3}$  -  $2.17.10^{-2}$  M) çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirilmiştir. Potansiyometrik titrasyonlar sonucunda çizilen eğrilerde  $m = 1.0$ 'da (mmol baz / mmol ligand) dönüm noktası gözlenmiştir. Bu deneysel sonuç bir protonun titre edildiğini gösterir.  $H_3L$  ile gösterdiğimiz ligandların ikinci ve üçüncü protonlarına ait dönüm noktaları çok belirgin değildir. Çünkü  $m = 2.0$  ve  $m = 3.0$  dönüm noktalarında gözlenen pH artışları bir pH biriminden küçüktür. Özellikle  $K_{HL}^{2-}$  değerleri her ne kadar matematiksel olarak hesaplanabilir ise de çalışmalarımızda kullandığımız kombine cam elektrot  $pH = 10.0$ 'dan büyük değerlerde alkali hatasına neden olduğundan deneysel olarak  $K_{HL}^{2-}$  değerinin belirlenmesi mümkün değildir. Dolayısıyla standart hidrojen elektrot kullanılarak belirlenmiş literatür kullanıldı (Martell 1977, 1982, 1989). Protonlanma ve kararlılık sabitleri hesaplanırken kullanılan suyun iyonlaşmasına ait denge sabiti değerleri deneysel olarak belirlenmiş 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 iyonik şiddetlerde suyun iyonlaşma denge sabitlerinin eksi logaritmaları; 13.71, 13.66, 13.65, 13.65 ve 13.69 olarak bulunmuştur. Ligand çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları sonucu elde edilen 99 pH değeri (herbir sistem için), elektrottan gelen hataların en aza indirilebilmesi için, gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra Best bilgisayar programına aktarılmıştır. Best bilgisayar programı Ek-6'da açıklanmıştır. Best bilgisayar programı kullanılarak, her iyonik şiddet değerinde hesaplanmış protonlanma sabitleri değerleri çizelge 4.1.1-1'de listelendi.

**Çizelge 4.1.1-1** 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandlarının Protonlanma Sabitleri

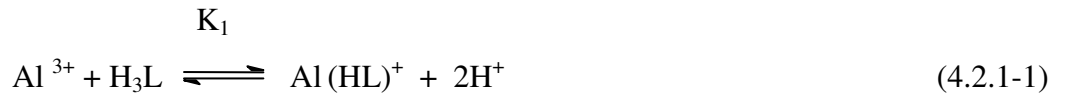
Denge Sabiti Eşitliği	I, mol/l	Protonlanma Sabitleri (logK)		
		2,4-DHBA	2,5-DHBA	2,6-DHBA
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$		13.37±0.03	13.74±0.02	13.28±0.04
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$	<b>0.1</b>	8.95±0.02	10.14±0.03	10.39±0.02
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.56±0.02	2.85±0.01	1.25±0.05
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	<b>0.3</b>	14±0.03	13.97±0.09	13.90±0.1
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.76±0.03	10.45±0.06	11.17±0.03
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		2.98±0.03	2.91±0.06	1.10±0.05
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	<b>0.5</b>	12.82±0.05	11.55±0.02	14.00±0.5
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.64±0.05	10.06±0.03	11.10±0.2
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.13±0.05	2.79±0.03	0.95±0.1
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	<b>0.7</b>	12.26±0.02	11.51±0.03	13.99±0.4
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.55±0.02	9.97±0.03	11.00±0.5
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		2.96±0.02	2.64±0.03	0.89±0.2
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	<b>0.9</b>	13.75±0.06	12.93±0.07	14.00±0.6
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.55±0.06	10.08±0.07	11.22±0.03
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.05±0.06	2.68±0.07	0.96±0.05

## 4.2. Al(III)'ün 2,4-DHBA ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

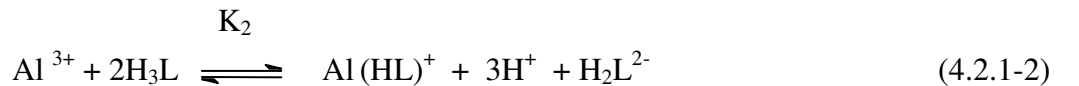
### 4.2.1. Potansiyometrik Yöntem

2,4-DHBA çözeltisinin ve mol oranları, (1:1), (1:2), (1:3) ve (1:10) olan Al(III):2,4-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonları  $t = 25^{\circ}\text{C}$ 'de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında yapıldı. Potansiyometrik titrasyonlardan, her baz ilavesine karşılık hesaplanan  $m$  (mmol baz/mmol metal) değerleri ile pH-metreden okunan pH değerlerinden (gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra) potansiyometrik titrasyon eğrileri çizildi (Şekil 4.2.1-1).

(1:1) mol oranında Al(III):2,4-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 2.0$  ve  $m = 3.5$ 'te iki dönüm noktası gözlenmiştir. pH değerlerinin okunması sırasında  $m = 2.0$ 'dan sonra çözelti bekletildiğinde sürekli düşmelerin gözlenmesi  $m = 2.0$ 'dan itibaren çözeltide hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle  $m = 0.0 - 2.0$  aralığında (4.2.1-1) tepkimesine göre  $\text{Al}(\text{HL})^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu,  $m = 2.0$  'dan sonra ise oluşan bu iyonun hidroliz olduğu düşünülmüştür (Şekil 4.2.1-1, II eğrisi).

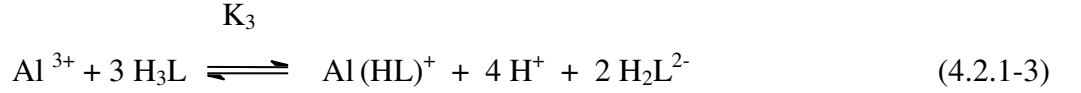


(1:2) mol oranında Al(III):2,4-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 3.0$ 'da dönüm noktası gözlenmiştir. Bu nedenle  $m = 0.0 - 3.0$  aralığında (4.2.1-2) tepkimesine göre  $\text{Al}(\text{HL})^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve koordinasyona girmeyen bir mol ligandın bir protonun ayrıldığı düşünülmüştür (Şekil 4.2.1-1, III eğrisi).

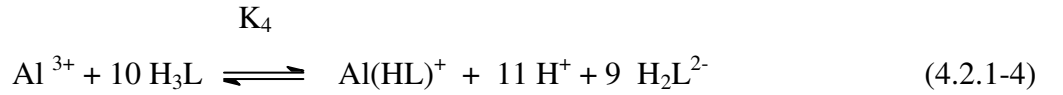


(1:3) mol oranında Al(III):2,4-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 4.0$ 'da dönüm noktası gözlenmiştir. Bu nedenle  $m = 0.0 - 4.0$  aralığında (4.2.1-3)

tepkimesine göre  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve bağlanmayan iki mol ligandın birer protonlarının ayrıldığı düşünülmüştür (Şekil 4.2.1-1, IV eğrisi).



(1:10) mol oranında  $\text{Al(III):2,4-DHBA}$  içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 11.0$ 'da dönüm noktası gözlenmiştir. Bu nedenle  $m = 0.0 - 11.0$  aralığında (4.2.1-4) tepkimesine göre  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve dokuz mol ligandın birer protonlarının ayrıldığı düşünülmüştür (Şekil 4.2.1-1, V eğrisi).

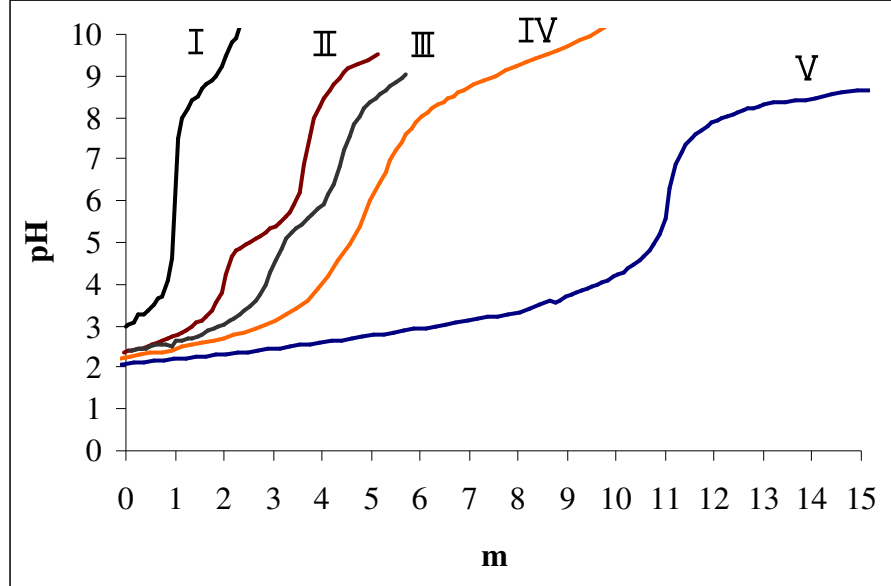


Her iyonik şiddette hesaplanan 2,4-DHBA'nın protonlanma sabiti değerleri ve  $\text{Al(III):2,4-DHBA}$  sistemi için elde edilen potansiyometrik titrasyon verileri kullanılarak,  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti değerleri ( $\beta_{\text{MHL}}$ ;  $\beta_{111}$ ) her iyonik ortam için, BEST bilgisayar programında hesaplandı. Bulunan sonuçlar çizelge 4.2.1-1'de listelendi.

**Çizelge 4.2.1-1** 2,4-DHBA'nın  $\text{Al(III)}$  ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonlarının Kararlılık Sabitleri

Denge Tepkimesi	I, mol/L NaCl	$\log\beta_{111}$
$\text{Al}^{3+} + \text{HL}^{2-} \xrightleftharpoons{\beta} \text{Al(HL)}^+$	0.1	8.67± 0.02
	0.3	8.52± 0.10
	0.5	8.67± 0.20
	0.7	8.81± 0.20
	0.9	8.36± 0.10



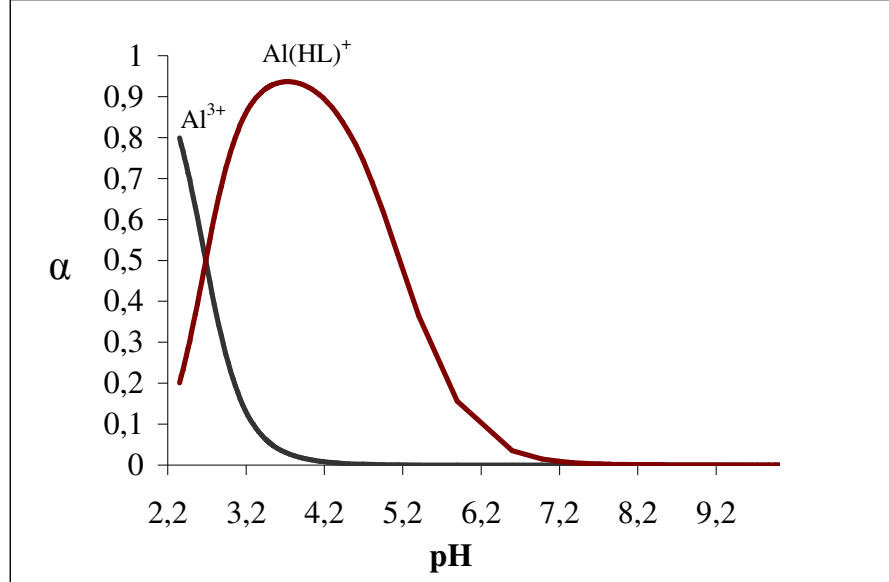


**Şekil 4.2.1-1** 2,4-DHBA ve Al(III):2,4-DHBA sisteminin ayarlı NaOH çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{M NaCl}$ ).

- I. Tek başına 2,4-DHBA ( $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ )
- II. (1:1) Mol oranında Al(III):2,4-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ )
- III. (1:2) Mol oranında Al(III):2,4-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 19.2 \times 10^{-3}\text{M}$ )
- IV. (1:3) Mol oranında Al(III):2,4-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 28.8 \times 10^{-3}\text{M}$ )
- V. (1:10) Mol oranında Al(III):2,4-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-2}\text{M}$ )

### Dağılım Eğrileri

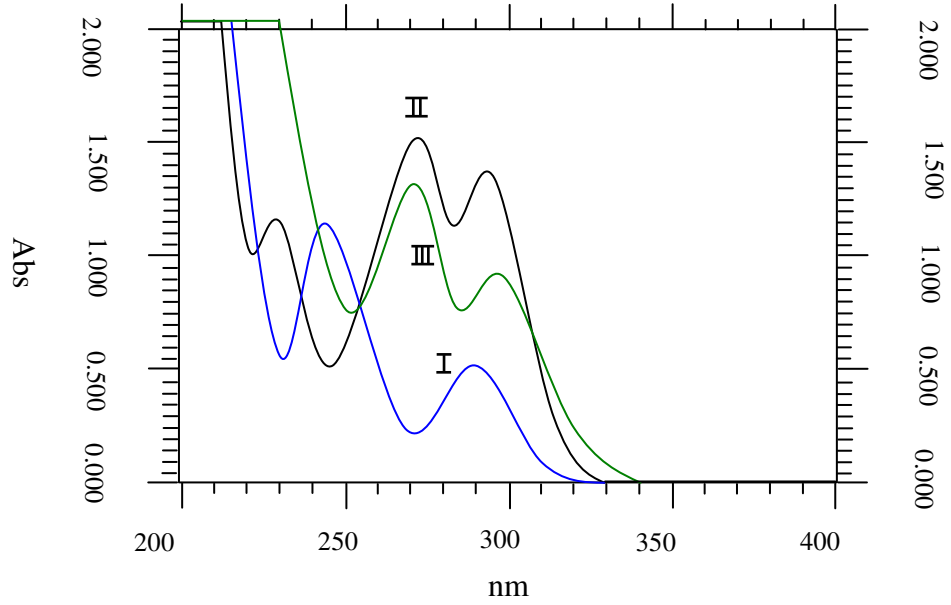
(1:10) mol oranındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminde, potansiyometrik titrasyon sonuçları değerlendirildiğinde  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun oluştuğu düşünülmüştür. Oluşan koordinasyon iyonunun hangi pH'larda ortamda bulunduğunu belirleyebilmek için dağılım eğrileri çizildi. Ek-6'daki  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Al(HL)}^+$ 'ün mol kesirleri için türetilen eşitliklerde potansiyometrik titrasyon verileri kullanılarak her bir türün mol kesirleri her pH değeri için hesaplandı. Apsis ekseninde pH değerleri, ordinat ekseninde ise ortamda oluşan türlerin mol kesirleri olacak şekilde grafiğe geçirildi (Şekil 4.2.1-2). Dağılım eğrilerine bakıldığında  $\text{pH}=3.76$ 'da  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon türünün ortamda maksimum oranda olduğu görülür. Her bir pH değerinin ölçüldüğü ortamdaki türlerin mol kesirleri toplamı 1 olduğundan Al(III)'ün mol kesri pH arttıkça azalarak sifıra yaklaşmakta; buna karşılık  $\text{Al(HL)}^+$  türünün mol kesri önce pH artışı ile artarken daha sonra azalarak sifıra yaklaşmaktadır.



Şekil 4.2.1-2 (1:10) mol oranında Al:2,4-DHBA sisteminde türlerin dağılım eğrileri

#### 4.2.2. Spektroskopik Yöntem

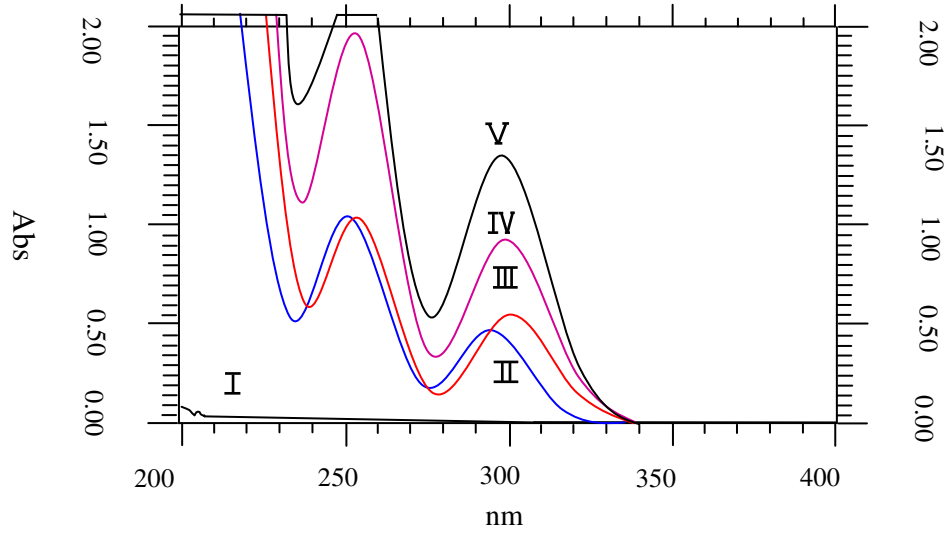
Al(III) ile 2,4-DHBA'nın koordinasyonuna pH'ın etkisi spektroskopik yöntem ile incelenmiştir. Bu amaçla 2,4-DHBA çözeltisinin farklı pH değerlerinde spektrası alındı (Şekil 4.2.2-1). Ortamın pH'ı yükseldikçe 2,4-DHBA'dan ayrılan protonlar dolayısıyla benzen halkasındaki elektron yoğunluğu artar. Bu nedenle maksimum absorban-sın ölçüldüğü dalga boyunun daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlemlendi.



**Şekil 4.2.2-1** 2,4-DHBA'nın farklı pH'lerde absorpsiyon spektrası ( $T_L = 1.10^4 M$ )  
**I** : pH = 4.24, **II**: pH = 10.50, **III** : pH = 14.00

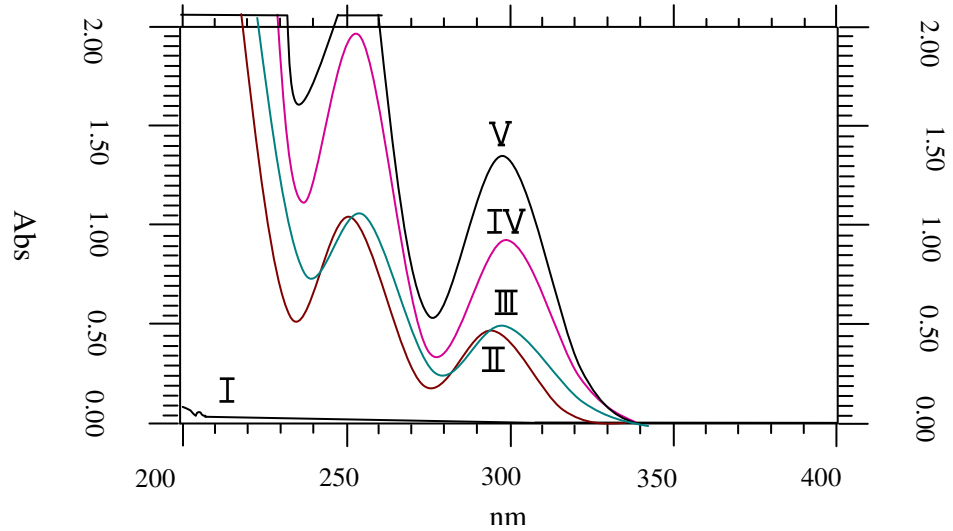
0.1M NaCl iyonik ortamında,  $1.10^4 M$  2,4-DHBA ile (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranında Al(III):2,4-DHBA içeren çözeltilerin hangi pH değerlerinde spektrumlarının alınacağı Şekil 4.2.1-1'deki potansiyometrik titrasyon eğrisinden belirlendi ve sırasıyla pH= 4.1, pH=5.6, pH=6.5 'te 2,4-DHBA çözeltisinin ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,4-DHBA çözeltilerinin spektrumları alındı (Şekil 4.2.2-2, Şekil 4.2.2-3 ve Şekil 4.2.2-4). Bu pH değerlerinde Al(III):2,4-DHBA içeren çözeltilerin spektrumlarının tek başına 2,4-DHBA içeren çözeltinin spektrumuna göre sağa kayması ortamda protonlarını kaybederek Al(III)'e bağlanmış ligandın olduğunu yani  $Al(HL)^+$  türünün olabileceğini göstermektedir. Her spektruma bakıldığında  $\lambda = 300 - 320$  nm aralığında Al(III):2,4-DHBA sisteminde oluşan türün absorpsiyonunun 2,4-DHBA'dan daha büyük olduğu gözlenmiştir.

Belirlenen dalga boyunda pH = 4.1'de Job diyagramı çizildi (Şekil 4.2.2-5).  $X_M = 0,5$ 'te maksimum absorpsiyon gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ( $m/n = X_{max}/(1-X_{max})$ ) eşitliğinde yerine konulduğunda  $m/n = 1$  bulundu. Al(III)'ün mol oranının ligandın mol oranı 1 olduğundan pH = 4,1'de oluşan koordinasyon iyonunun  $Al(HL)^+$  yapısında olduğu sonucuna varıldı.



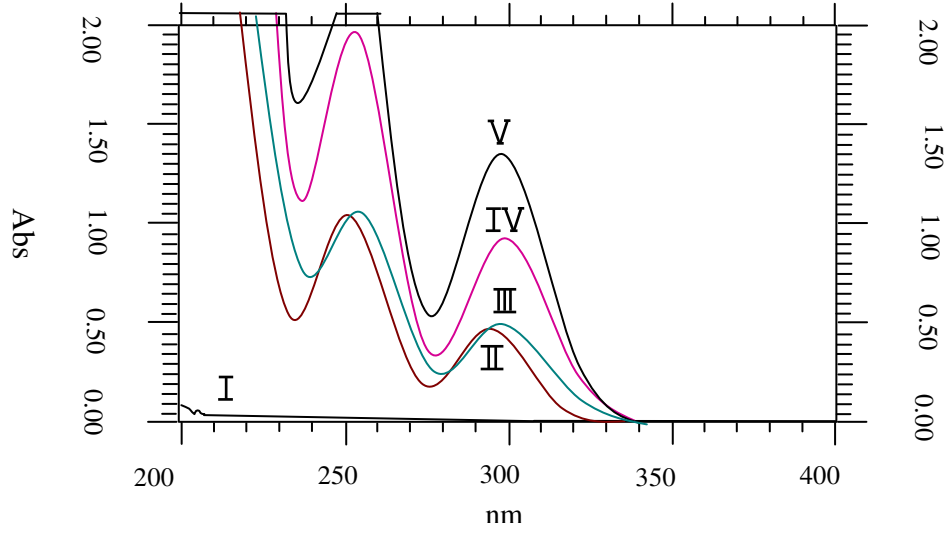
**Şekil 4.2.2-2** 2,4-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=4.1, I=0.1M NaCl)

- I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )
- II. Tek başına 2,4-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )
- V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )



**Şekil 4.2.2-3** 2,4-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=5.6, I=0.1M NaCl)

- I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )
- II. Tek başına 2,4-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )
- V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )



**Şekil 4.2.2-4** 2,4-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=6.5, I=0.1M NaCl)

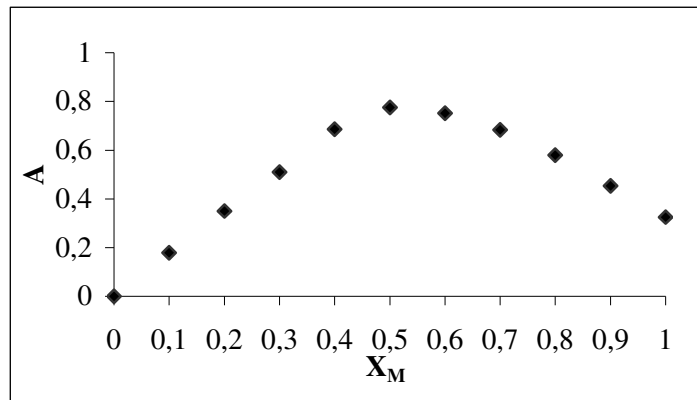
I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )

II. Tek başına 2,4-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )

III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )

IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )

V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,4-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )



**Şekil 4.1.2.2-5** Al(III) : 2,4-DHBA sistemine ait Job diyagramı, pH = 4.1,  $\lambda = 315$  nm

### 4.3 Al(III)'ün 2,5-DHBA ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

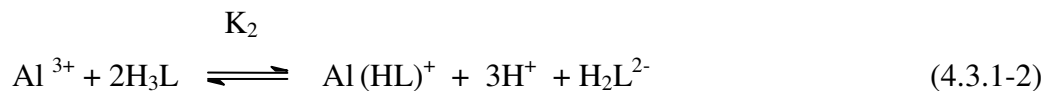
#### 4.3.1 Potansiyometrik Yöntem

2,5-DHBA çözeltisinin ve mol oranları, (1:1), (1:2), (1:3) ve (1:10) olan Al(III):2,5-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonları  $t = 25^{\circ}\text{C}$ 'de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında yapıldı. Potansiyometrik titrasyonlardan, her baz ilavesine karşılık hesaplanan  $m$  (mmol baz/mmol ligand) değerleri ile pH-metreden okunan pH değerlerinden (gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra) potansiyometrik titrasyon eğrileri çizildi (Şekil 4.3.1-1).

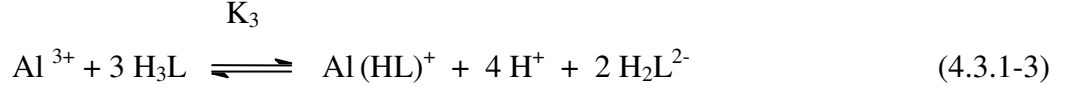
(1:1) mol oranında Al(III):2,5-DHBA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 2.0$  ve  $m = 3.5$ 'te iki dönüm noktası gözlemlendi. pH değerlerinin okunması sırasında  $m = 2.0$ 'dan sonra çözelti bekletildiğinde sürekli düşmelerin gözlenmesi  $m = 2.0$ 'dan itibaren çözeltilerde hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle  $m = 0.0 - 2.0$  aralığında (4.3.1-1) tepkimesine göre  $\text{Al}(\text{HL})^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu,  $m = 2.0$  'dan sonra ise oluşan bu iyonun hidroliz olduğu düşünüldü (Şekil 4.3.1-1, II eğrisi).



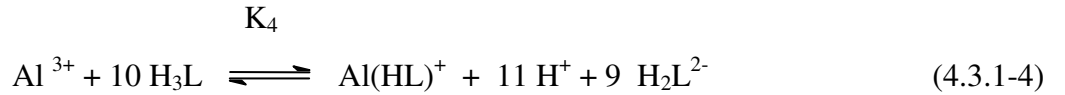
(1:2) mol oranında Al(III):2,5-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 3.0$ 'da dönüm noktası gözlemlendi. Bu nedenle  $m = 0.0 - 3.0$  aralığında (4.3.1-2) tepkimesine göre  $\text{Al}(\text{HL})^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve koordinasyona girmeyen bir mol ligandın bir protonun ayrıldığı düşünüldü (Şekil 4.3.1-1, III eğrisi).



(1:3) mol oranında Al(III):2,5-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 4.0$ 'da dönüm noktası gözlemlendi. Bu nedenle  $m = 0.0 - 4.0$  aralığında (4.1.3-3) tepkimesine göre  $\text{Al}(\text{HL})^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve bağlanmayan iki mol ligandın birer protonlarının ayrıldığı düşünüldü (Şekil 4.3.1-1, IV eğrisi).



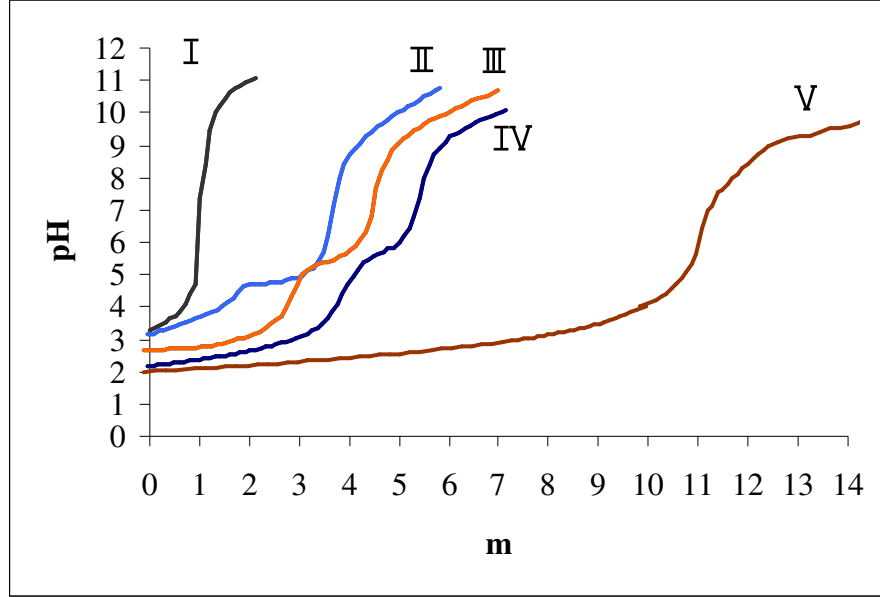
(1:10) mol oranında Al(III):2,5-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 11.0$ 'da dönüm noktası gözlemlendi. Bu nedenle  $m = 0.0 - 11.0$  aralığında (4.3.1-4) tepkimesine göre  $\text{Al}(\text{HL})^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve dokuz mol ligandın birer protonlarının ayrıldığı düşünüldü (Şekil 4.3.1-1, V eğrisi).



Her iyonik şiddette hesaplanan 2,5-DHBA'nın protonlanma sabiti değerleri ve Al(III):2,5-DHBA sistemi için elde edilen potansiyometrik titrasyon verileri kullanılarak,  $\text{Al}(\text{HL})^+$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti değerleri ( $\beta_{111}$ ) her iyonik ortam için, BEST bilgisayar programında hesaplandı. Bulunan sonuçlar çizelge 4.3.1-1'de listelendi.

**Çizelge 4.3.1-1** 2,5-DHBA'nın Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitleri

Denge Tepkimesi	I, mol/L NaCl	$\log\beta_{111}$
$\text{Al}^{3+} + \text{HL}^{2-} \xrightleftharpoons{\beta} \text{Al}(\text{HL})^+$	0.1	9.24± 0.02
	0.3	9.47± 0.06
	0.5	9.39± 0.30
	0.7	9.30± 0.25
	0.9	9.45± 0.25



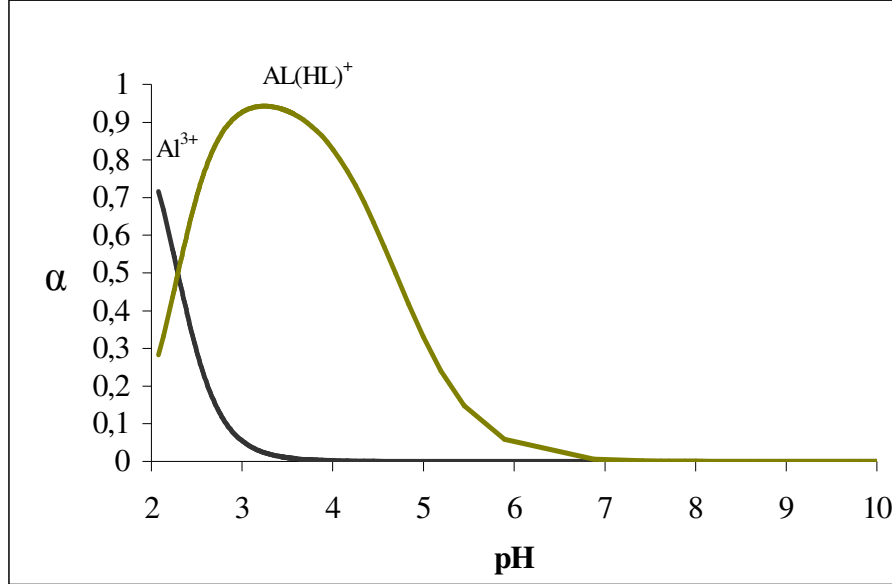
**Şekil 4.3.1-1** 2,5-DHBA ve Al(III):2,5-DHBA sisteminin ayarlı NaOH çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{M NaCl}$ ).

- I. Tek başına 2,5-DHBA ( $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-3} \text{M}$ )  
 II. (1:1) Mol oranında Al(III):2,5-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-3} \text{M}$ )  
 III. (1:2) Mol oranında Al(III):2,5-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 19.2 \times 10^{-3} \text{M}$ )  
 IV. (1:3) Mol oranında Al(III):2,5-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 28.8 \times 10^{-3} \text{M}$ )  
 V. (1:10) Mol oranında Al(III):2,5-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-2} \text{M}$ )

### Dağılım Eğrileri

(1:10) mol oranındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminde, potansiyometrik titrasyon sonuçları değerlendirildiğinde  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun düşünüldü. Oluşan koordinasyon iyonunun hangi pH'larda ortamda bulunduğunu belirleyebilmek için dağılım eğrileri çizildi. Ek-6'daki Al(III) ve  $\text{Al(HL)}^+$  ün mol kesirleri için türetilen eşitliklerde potansiyometrik titrasyon verileri kullanılarak her bir türün mol kesirleri her pH değeri için hesaplandı. Apsis ekseninde pH değerleri, ordinat ekseninde ise ortamda oluşan türlerin mol kesirleri olacak şekilde grafiğe geçirildi (Şekil 4.3.1-2). Dağılım eğrilerine bakıldığında  $\text{pH}=3.25$ 'te  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon türünün ortamda maksimum oranda olduğu görülür.

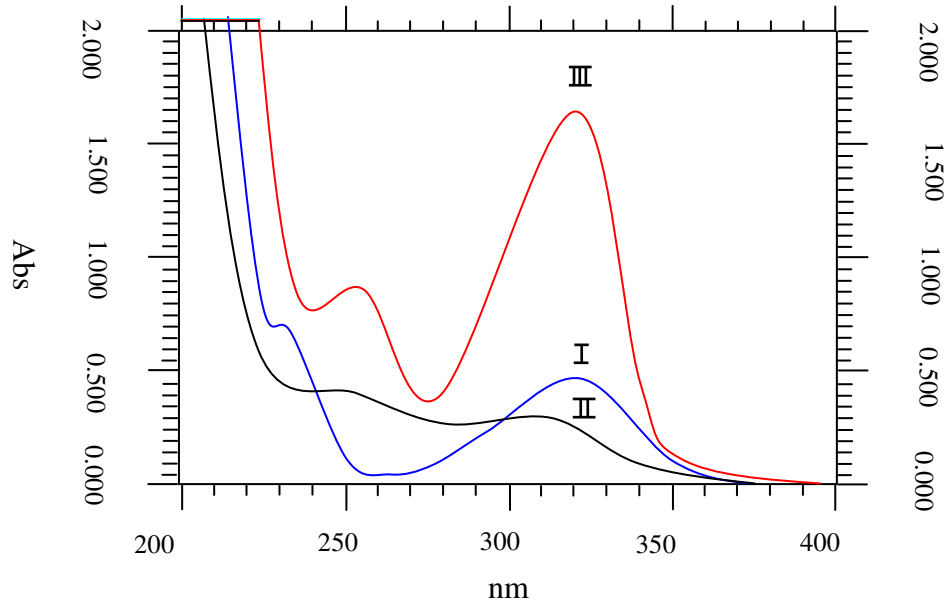




**Şekil 4.3.1-2** (1:10) mol oranında Al:2,5-DHBA sisteminde türlerin dağılım eğrileri.

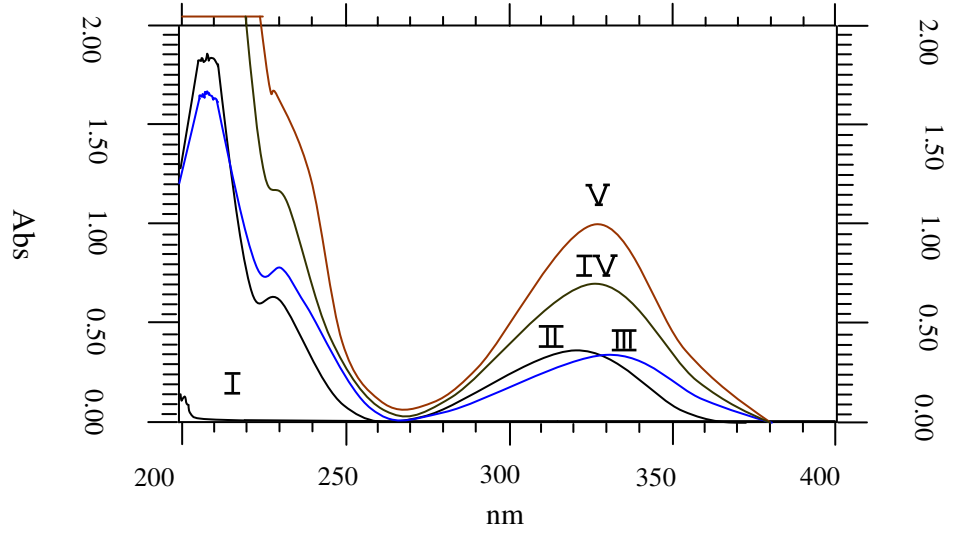
#### 4.3.2. Spektroskopik Yöntem

Al(III) ile 2,5-DHBA'nın koordinasyonuna pH'ın etkisi spektroskopik yöntem ile incelenmiştir. Bu amaçla 2,5-DHBA çözeltisinin farklı pH değerlerinde spektrarı alındı (Şekil 4.3.2-1). Ortamın pH'ı yükseldikçe 2,5-DHBA'dan ayrılan protonlar dolayısıyla benzen halkasındaki elektron yoğunluğu artar. Bu nedenle maksimum absorban-sın ölçüldüğü dalga boyunun daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlemlendi.



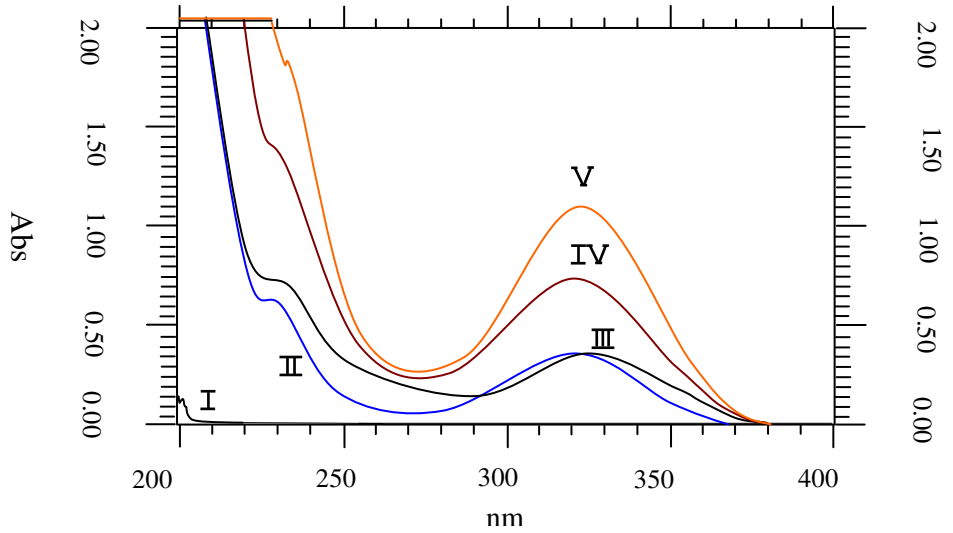
**Şekil 4.3.2-1** 2,5-DHBA'nın farklı pH'larda absorpsiyon spektrası ( $T_L = 1.10^4 M$ )  
**I** : pH = 3.50, **II**: pH = 11.40, **III** : pH = 12.80

0.1M NaCl iyonik ortamında,  $1.10^4 M$  2,5-DHBA ile (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranında Al(III) : 2,5-DHBA içeren çözeltilerin hangi pH değerlerinde spektrumlarının alınacağı Şekil 4.3.1-1'deki potansiyometrik titrasyon eğrisinden belirlendi ve sırasıyla pH= 4.2, pH=5.0, pH=6.0 'da 2,5-DHBA çözeltisinin ve farklı mol oranlarındaki Al(III) : 2,5-DHBA çözeltilerinin spektrumları alındı (Şekil 4.3.2-2, Şekil 4.3.2-3 ve Şekil 4.3.2-4). Bu pH değerlerinde Al(III):2,5-DHBA içeren çözeltilerin spektrumlarının tek başına 2,5-DHBA içeren çözeltinin spektrumuna göre sağa kayması ortamda protonlarını kaybederek Al(III)'e bağlanmış ligandın olduğunu yani  $Al(HL)^+$  türünün olabileceğini göstermektedir. Her spektruma bakıldığında  $\lambda = 340 - 360$  nm aralığında Al(III):2,5-DHBA sisteminde oluşan türün absorpsiyonunun 2,5-DHBA'dan daha büyük olduğu gözlemlendi.



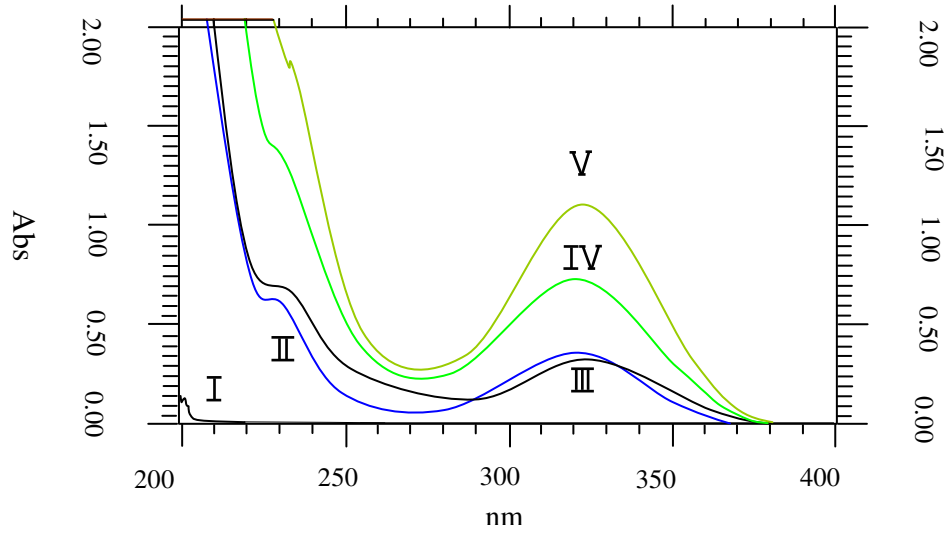
**Şekil 4.3.2-2** 2,5-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=4.2, I=0.1M NaCl)

- I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )
- II. Tek başına 2,5-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )
- V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )



**Şekil 4.3.2-3** 2,5-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=5.0, I=0.1M NaCl)

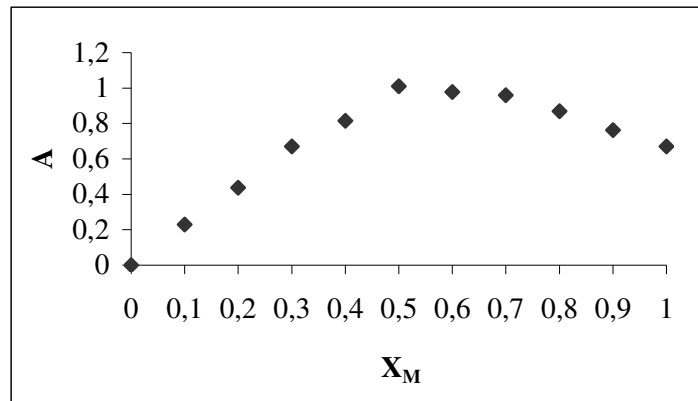
- I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )
- II. Tek başına 2,5-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )
- V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )



**Şekil 4.3.2-4** 2,5-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=6.0, I=0.1M NaCl)

- I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )
- II. Tek başına 2,5-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )
- V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,5-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )

Belirlenen dalga boyunda pH = 4.2'de Job diyagramı çizildi (Şekil 4.3.2-5).  $X_M = 0,5$ 'te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ( $m/n = X_{max}/(1-X_{max})$ ) eşitliğinde yerine konulduğunda  $m/n = 1$  bulundu. Al(III)'ün mol oranının ligandın mol oranı 1 olduğundan pH = 4,2'de oluşan koordinasyon iyonunun  $Al(HL)^+$  yapısında olduğu sonucuna varıldı.



**Şekil 4.3.2-5** Al(III):2,5-DHBA sistemine ait Job diyagramı, pH = 4.2,  $\lambda = 350$  nm

#### 4.4 Al(III)'ün 2,6-DHBA ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

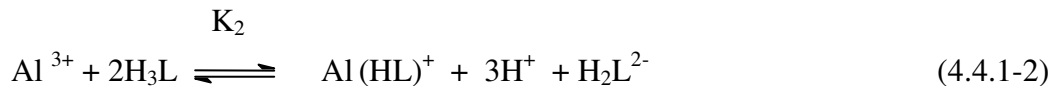
##### 4.4.1. Potansiyometrik Yöntem

2,6-DHBA çözeltisinin ve mol oranları, (1:1), (1:2), (1:3) ve (1:10) olan Al(III):2,6-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonları  $t = 25^{\circ}\text{C}$ 'de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında yapıldı. Potansiyometrik titrasyonlardan, her baz ilavesine karşılık hesaplanan  $m$  (mmol baz/mmol metal) değerleri ile pH-metreden okunan pH değerlerinden (gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra) potansiyometrik titrasyon eğrileri çizildi (Şekil 4.4.1-1).

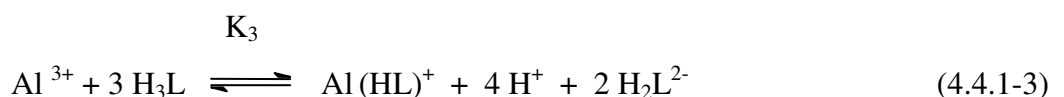
(1:1) mol oranında Al(III):2,6-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 2.0$  ve  $m = 3.5$ 'te iki dönüm noktası gözlemlendi. pH değerlerinin okunması sırasında  $m = 2.0$ 'dan sonra çözelti bekletildiğinde sürekli düşmelerin gözlenmesi  $m = 2.0$ 'dan itibaren çözeltide hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle  $m = 0.0-2.0$  aralığında (4.4.1-1) tepkimesine göre  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu,  $m = 2.0$ 'dan sonra ise oluşan bu iyonun hidroliz olduğu düşünüldü (Şekil 4.4.1-1, II eğrisi).



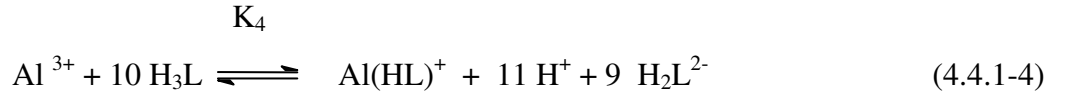
(1:2) mol oranında Al(III):2,6-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 3.0$ 'da dönüm noktası gözlemlendi. Bu nedenle  $m = 0.0-3.0$  aralığında (4.4.1-2) tepkimesine göre  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve koordinasyona girmeyen bir mol ligandın bir protonun ayrıldığı düşünüldü (Şekil 4.4.1-1, III eğrisi).



(1:3) mol oranında Al(III):2,6-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 4.0$ 'da dönüm noktası gözlemlendi. Bu nedenle  $m = 0.0-4.0$  aralığında (4.4.1-3) tepkimesine göre  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve bağlanmayan iki mol ligandın birer protonlarının ayrıldığı düşünüldü (Şekil 4.4.1-1, IV eğrisi).



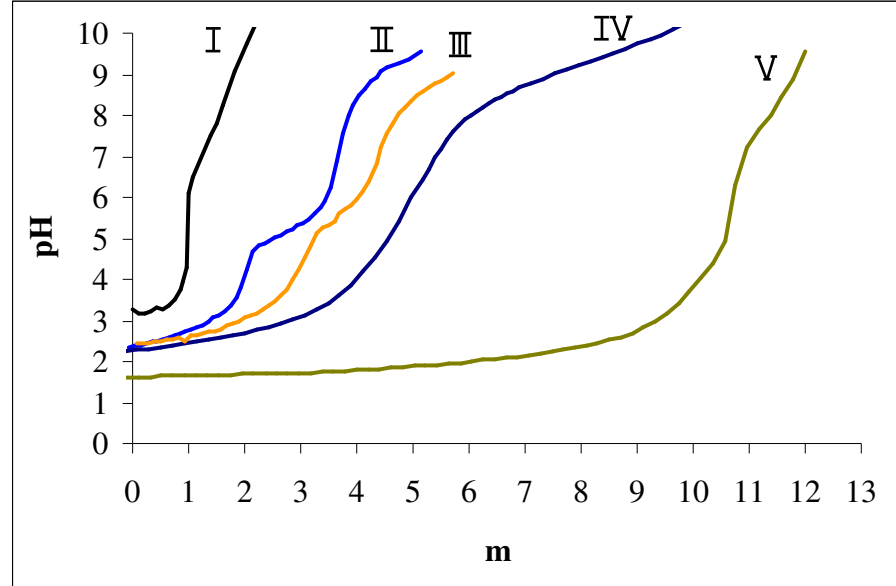
(1:10) mol oranında Al(III):2,6-DHBA sisteminin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 11.0$ 'da dönüm noktası gözlemlendi. Bu nedenle  $m = 0.0-11.0$  aralığında (4.4.1-4) tepkimesine göre  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu ve dokuz mol ligandın birer protonlarının ayrıldığı düşünüldü (Şekil 4.4.1-1, V eğrisi).



Her iyonik şiddette hesaplanan 2,6-DHBA'nın protonlanma sabiti değerleri ve Al(III):2,6-DHBA sistemi için elde edilen potansiyometrik titrasyon verileri kullanılarak,  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti değerleri ( $\beta$ ) her iyonik ortam için, BEST bilgisayar programında hesaplandı. Bulunan sonuçlar çizelge 4.4.1-1'de listelendi.

**Çizelge 4.4.1-1** 2,6-DHBA'nın Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon İyonunun Kararlılık Sabitleri

Denge Tepkimesi	I, mol/L NaCl	$\log\beta_{111}$
$\text{Al}^{3+} + \text{HL}^{2-} \xrightleftharpoons{\beta} \text{Al(HL)}^+$	0.1	$10.87 \pm 0.01$
	0.3	$9.33 \pm 0.04$
	0.5	$9.56 \pm 0.68$
	0.7	$9.29 \pm 0.04$
	0.9	$9.11 \pm 0.15$

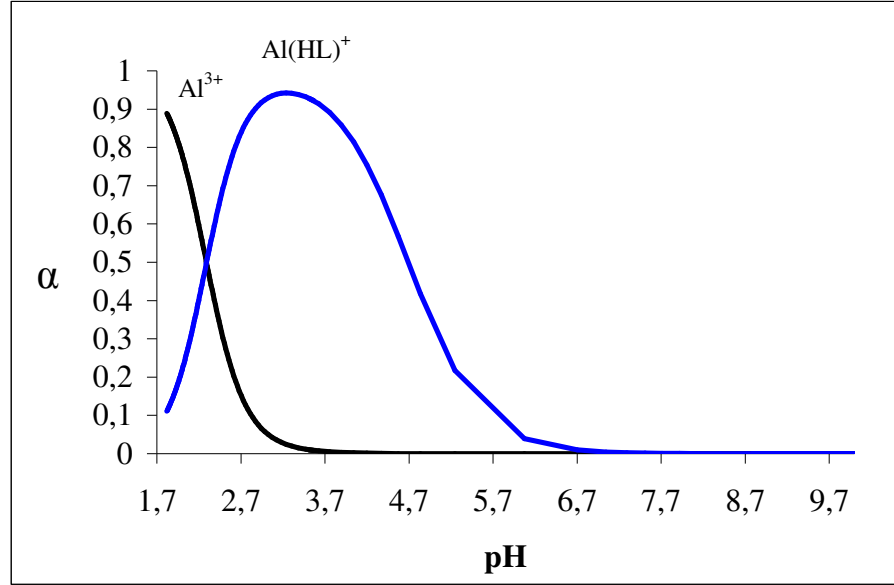


**Şekil 4.4.1-1** 2,6-DHBA ve Al(III):2,6-DHBA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{M NaCl}$ ).

- I. Tek başına 2,6-DHBA ( $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ )
- II. (1:1) Mol oranında Al(III):2,6-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ )
- III. (1:2) Mol oranında Al(III):2,6-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 19.2 \times 10^{-3}\text{M}$ )
- IV. (1:3) Mol oranında Al(III):2,6-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 28.8 \times 10^{-3}\text{M}$ )
- V. (1:10) Mol oranında Al(III):2,6-DHBA ( $T_{\text{Al}} = 9.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_{\text{L}} = 9.6 \times 10^{-2}\text{M}$ )

### Dağılım Eğrileri

(1:10) mol oranındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminde, potansiyometrik titrasyon sonuçları değerlendirildiğinde  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon iyonunun olduğu düşünüldü. Oluşan koordinasyon iyonunun hangi pH'larda ortamda bulunduğunu belirleyebilmek için dağılım eğrileri çizildi. Ek-6'daki Al(III) ve  $\text{Al(HL)}^+$ 'ün mol kesirleri için türetilen eşitliklerde potansiyometrik titrasyon verileri kullanılarak her bir türün mol kesirleri her pH değeri için hesaplandı. Apsis ekseninde pH değerleri, ordinat ekseninde ise ortamda oluşan türlerin mol kesirleri olacak şekilde grafiğe geçirildi (Şekil 4.4.1-2). Dağılım eğrilerine bakıldığında  $\text{pH}=3.24$ 'te  $\text{Al(HL)}^+$  koordinasyon türünün ortamda maksimum oranda bulunduğu görülür.

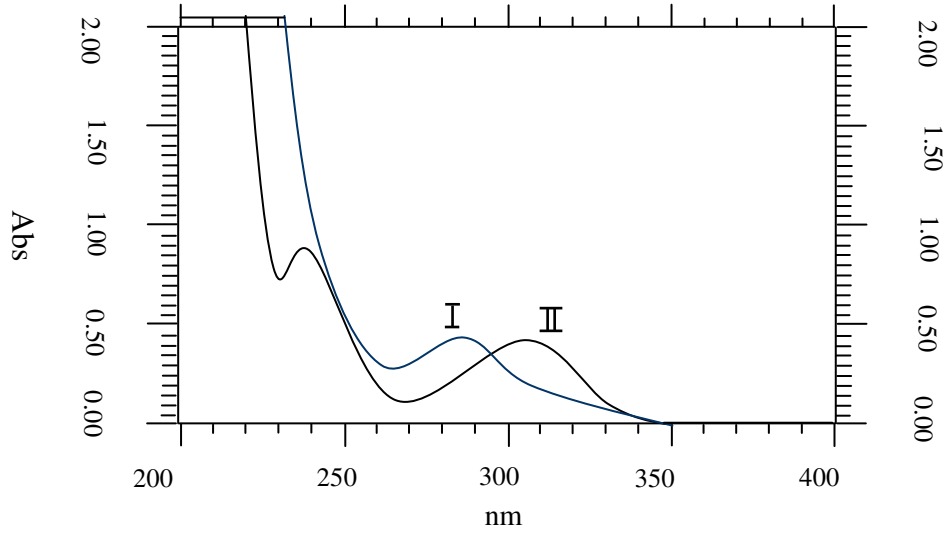


Şekil 4.4.1-2 (1:10) mol oranında Al:2,6-DHBA sisteminde türlerin dağılım eğrileri.

#### 4.4.2. Spektroskopik Yöntem

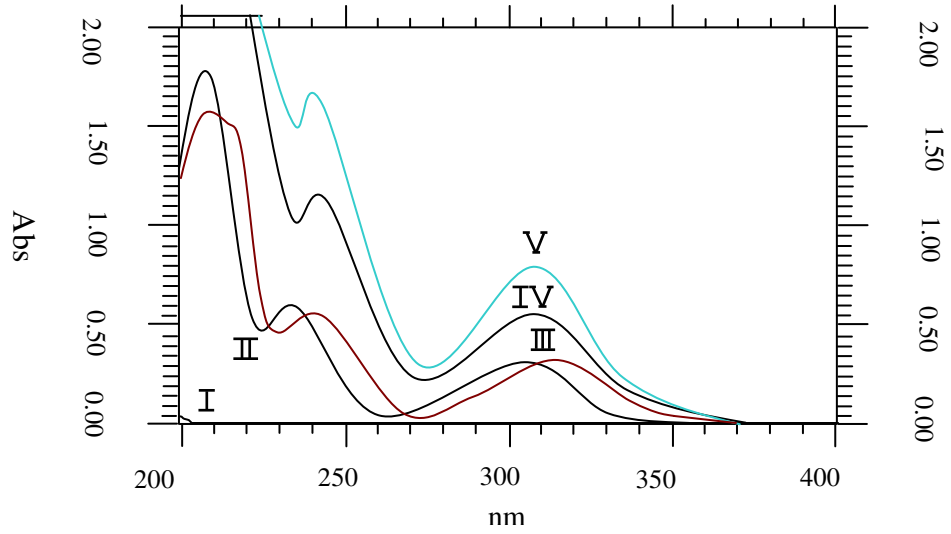
Al(III) ile 2,6-DHBA'nın koordinasyonuna pH'ın etkisi spektroskopik yöntem ile incelendi. Bu amaçla 2,6-DHBA çözeltisinin farklı pH değerlerinde spektrası alındı (Şekil 4.4.2-1). Ortamın pH'ı yükseldikçe 2,6-DHBA'dan ayrılan protonlar dolayısıyla benzen halkasındaki elektron yoğunluğu artar. Bu nedenle maksimum absorbanın ölçüldüğü dalga boyunun daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlemlendi.





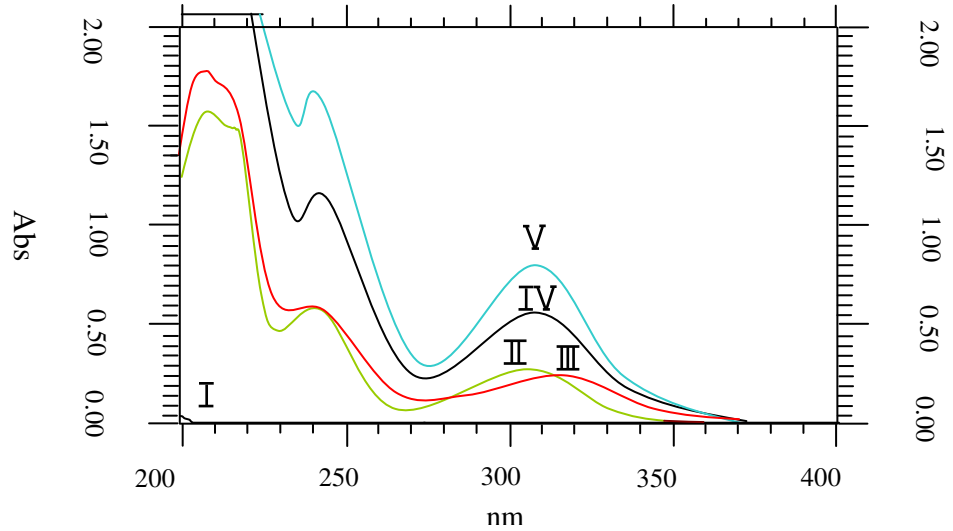
**Şekil 4.4.2-1** 2,6-DHBA'nın farklı pH'larda absorpsiyon spektrası ( $T_L = 2.10^4 M$ )  
**I** : pH = 3,44, **II**: pH = 12,85

0.1M NaCl iyonik ortamında,  $1.10^4 M$  2,6-DHBA ile (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranında Al(III) : 2,6-DHBA içeren çözeltilerin hangi pH değerlerinde spektrumlarının alınacağı Şekil 4.4.1-1'deki potansiyometrik titrasyon eğrisinden belirlendi ve sırasıyla pH= 4.0, pH=5.3, pH=6.0'da 2,6-DHBA çözeltisinin ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,6-DHBA çözeltilerinin spektrumları alındı (Şekil 4.4.2-2, Şekil 4.4.2-3 ve Şekil 4.4.2-4). Bu pH değerlerinde Al(III):2,6-DHBA içeren çözeltilerin spektrumlarının tek başına 2,6-DHBA içeren çözeltinin spektrumuna göre sağa kayması ortamda protonlarını kaybederek Al(III)'e bağlanmış ligandın olduğunu yani  $Al(HL)^+$  türünün olabileceğini göstermektedir. Her spektruma bakıldığında  $\lambda = 320 - 350$  nm aralığında Al(III):2,6-DHBA sisteminde oluşan türün absorpsiyonunun 2,6-DHBA'dan daha büyük olduğu gözlemlendi.



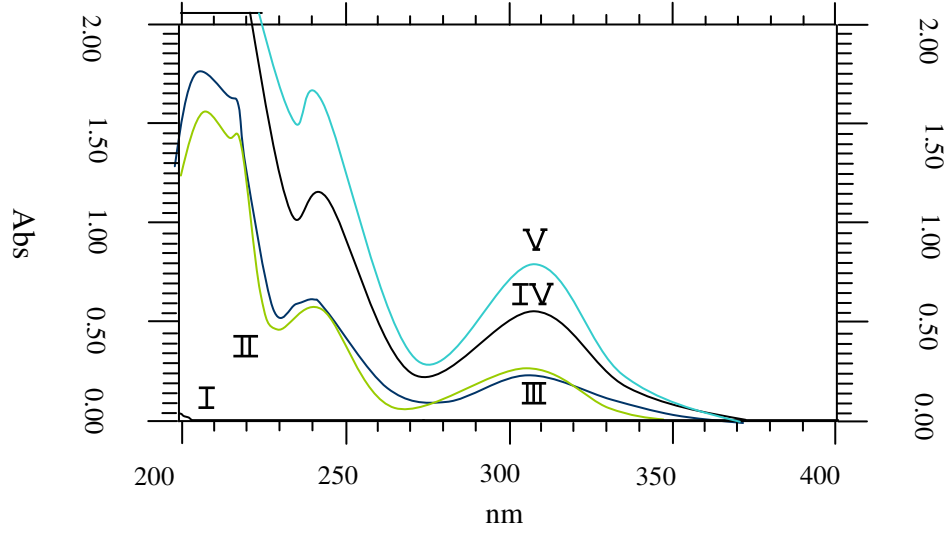
**Şekil 4.4.2-2** 2,6-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=4.0, I=0.1M NaCl)

- I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )
- II. Tek başına 2,6-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )
- V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )



**Şekil 4.4.2-3** 2,6-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=5.3, I=0.1M NaCl)

- I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )
- II. Tek başına 2,6-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )
- IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )
- V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )



**Şekil 4.4.2-4** 2,6-DHBA ve farklı mol oranlarındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminin absorpsiyon spektrası (pH=6.0, I=0.1M NaCl)

I. Tek başına Al(III) ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ )

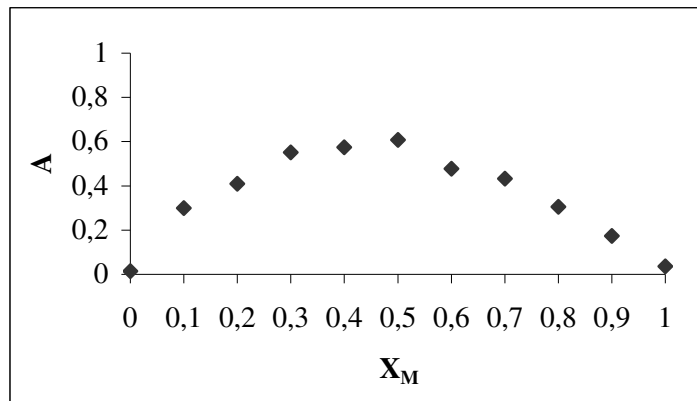
II. Tek başına 2,6-DHBA ( $T_L = 1.10^{-4} M$ )

III. (1:1) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 1.10^{-4} M$ )

IV. (1:2) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 2.10^{-4} M$ )

V. (1:3) Mol oranında Al(III): 2,6-DHBA ( $T_{Al} = 1.10^{-4} M$ ,  $T_L = 3.10^{-4} M$ )

Belirlenen dalga boyunda pH = 4.0'te Job diyagramı çizildi (Şekil 4.4.2-5).  $X_M = 0,5$ 'te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ( $m/n = X_{max}/(1-X_{max.})$ ) eşitliğinde yerine konulduğunda  $m/n = 1$  bulundu. Al(III)'ün mol oranının ligandın mol oranı 1 olduğundan pH = 4,0'de oluşan koordinasyon iyonunun  $Al(HL)^+$  yapısında olduğu sonucuna varıldı.



**Şekil 4.4.2-5** Al(III):2,6-DHBA sistemine ait Job diyagramı, pH = 4.0,  $\lambda = 340$  nm

#### 4.5. Al(III) ile 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandlarının Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Spektroskopik Yöntem ile Belirlenmesi

Al(III) ile çalışılan ligandların (2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA) 1:1 mol oranında, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin absorbansları oda sıcaklığında (25 – 30 °C), farklı pH ve dalga boylarında ölçüldü (çizelge 4.5-1, 4.5-2 ve 4.5-3). Koordinasyon iyonunun maksimum absorbans yaptığı, ligandın absorbansının çok az olduğu dalga boylarındaki absorbans değerleri kullanılarak, aşağıdaki 4.5-1 eşitliğinden (Agren 1954a, Ek-8) oluşan koordinasyon iyonunun kararlılık sabitleri hesaplandı.  $T_L$ ; çözeltideki toplam ligand derişimi (M), A; absorbans,  $\epsilon$ ; molar absorptivite,  $\beta$ ; koordinasyon iyonunun kararlılık ve  $K_{H3L}$  ligandın üçüncü protonlanma sabitidir.

$$\frac{T_L}{A} = \frac{1}{\epsilon} + \left( \frac{1}{\epsilon \beta} \right)^{1/2} \left( \frac{[H^+]( [H^+] + K_{a1} )}{A K_{a1} K_{a2}} \right)^{1/2} \quad (4.5-1)$$

y
kayma
eğim
x

Eşitlik üzerinde belirtilen x değerleri apsis eksenine, y değerleri ise ordinat eksenine yerleştirildi ve oluşan eğrinin denkleminde koordinasyon iyonunun kararlılık sabitleri hesaplandı. (4.5-1) eşitliği kullanılarak hesaplanan kararlılık sabiti değerleri çizelge 4.5-4'te listelendi.

**Çizelge 4.5-1** 1:1 Mol Oranındaki Al(III):2,4-DHBA sisteminin farklı dalga boyları, pH ve iyonik ortamda absorbanları (A),  $T_L = T_M = 3.10^{-4}$  M

pH	A			pH	A		
	310 nm	315 nm	320 nm		310 nm	315 nm	320 nm
<b>I = 0.1 mol/l</b>							
1.85	0.554	0.229	0.072	3.21	0.658	0.364	0.165
1.94	0.552	0.229	0.073	3.32	0.730	0.422	0.199
2.05	0.557	0.235	0.075	3.39	0.747	0.432	0.206
2.31	0.545	0.233	0.077	3.70	0.916	0.575	0.281
2.50	0.570	0.258	0.091	4.13	1.099	0.708	0.349
2.81	0.583	0.283	0.114	4.73	1.230	0.811	0.406
3.09	0.627	0.334	0.150	5.05	1.292	0.849	0.427
3.13	0.628	0.338	0.150	5.55	1.009	0.684	0.374
<b>I = 0.3 mol/l</b>							
1.93	0.555	0.232	0.075	3.56	0.776	0.473	0.231
2.01	0.552	0.232	0.075	3.66	0.779	0.478	0.235
2.36	0.534	0.229	0.077	4.04	0.944	0.603	0.300
2.50	0.528	0.230	0.080	4.14	1.003	0.644	0.321
2.60	0.530	0.236	0.086	4.60	1.182	0.778	0.390
2.70	0.522	0.236	0.088	5.04	1.260	0.829	0.418
3.08	0.546	0.276	0.119	5.12	1.242	0.820	0.412
<b>I = 0.5 mol/l</b>							
2.03	0.575	0.253	0.095	3.56	0.720	0.430	0.208
2.13	0.549	0.234	0.078	4.00	0.902	0.571	0.284
2.60	0.517	0.228	0.081	4.27	1.015	0.647	0.322
2.74	0.511	0.230	0.087	4.38	1.059	0.686	0.342
2.96	0.524	0.259	0.108	4.57	1.122	0.722	0.361
3.09	0.521	0.262	0.111	5.12	1.194	0.787	0.399
3.22	0.562	0.300	0.135	5.26	1.012	0.682	0.374
3.46	0.674	0.392	0.188				
<b>I = 0.7 mol/l</b>							
2.24	0.536	0.228	0.076	3.47	0.648	0.375	0.181
2.56	0.516	0.226	0.080	3.57	0.660	0.387	0.185
2.73	0.505	0.228	0.086	4.01	0.889	0.563	0.279
2.98	0.490	0.234	0.094	4.12	0.935	0.597	0.296
3.06	0.522	0.263	0.113	4.49	1.069	0.697	0.351
3.14	0.530	0.273	0.118	4.87	1.164	0.764	0.385
3.25	0.545	0.290	0.131	5.05	1.191	0.788	0.402
3.34	0.571	0.314	0.144				
<b>I = 0.9 mol/l</b>							
2.08	0.544	0.230	0.074	3.71	0.715	0.433	0.211
2.39	0.517	0.221	0.075	3.77	0.729	0.435	0.214
2.86	0.491	0.228	0.089	4.14	0.924	0.590	0.296
2.98	0.480	0.229	0.092	4.63	1.127	0.727	0.365
3.03	0.582	0.305	0.133	4.67	1.145	0.746	0.374
3.32	0.596	0.331	0.154	4.80	1.185	0.776	0.390
3.59	0.661	0.387	0.187				

**Çizelge 4.5-2** 1:1 Mol Oranındaki Al(III):2,5-DHBA sisteminin farklı dalga boyları, pH ve iyonik ortamda absorbanları (A),  $T_L = T_M = 3.10^{-4}$  M

pH	Δ			pH	Δ		
	345 nm	350 nm	360 nm		345 nm	350 nm	360 nm
<b>I = 0.1 mol/l</b>							
2.05	0.743	0.529	0.193	3.34	0.628	0.451	0.189
2.16	0.707	0.506	0.196	3.47	0.619	0.490	0.214
2.27	0.710	0.502	0.185	3.60	0.691	0.515	0.230
2.35	0.661	0.470	0.185	4.24	0.874	0.696	0.351
2.56	0.659	0.459	0.166	4.43	0.938	0.754	0.372
2.84	0.599	0.418	0.165	4.65	0.947	0.764	0.382
3.02	0.615	0.436	0.181	4.97	1.015	0.830	0.416
3.14	0.603	0.420	0.164	5.00	0.906	0.730	0.371
<b>I = 0.3 mol/l</b>							
2.05	0.741	0.526	0.192	3.46	0.560	0.397	0.169
2.26	0.706	0.495	0.179	3.55	0.563	0.406	0.183
2.62	0.627	0.429	0.153	3.74	0.612	0.453	0.210
2.71	0.606	0.410	0.146	4.05	0.601	0.481	0.265
3.03	0.448	0.316	0.144	4.22	0.758	0.598	0.304
3.10	0.550	0.368	0.135	4.40	0.797	0.636	0.320
3.15	0.541	0.373	0.153	5.00	0.893	0.717	0.361
<b>I = 0.5 mol/l</b>							
2.18	0.697	0.492	0.181	3.76	0.610	0.443	0.200
2.38	0.636	0.449	0.178	3.87	0.537	0.402	0.203
2.43	0.562	0.395	0.156	4.26	0.474	0.403	0.277
2.92	0.539	0.363	0.139	4.50	0.674	0.554	0.322
3.03	0.531	0.350	0.126	4.91	0.746	0.609	0.331
3.14	0.521	0.351	0.137	5.00	0.562	0.475	0.323
3.25	0.514	0.342	0.129				
<b>I = 0.7 mol/l</b>							
2.21	0.705	0.493	0.177	3.54	0.536	0.376	0.164
2.36	0.656	0.457	0.166	4.03	0.557	0.425	0.215
2.52	0.561	0.390	0.154	4.19	0.681	0.512	0.245
2.88	0.557	0.371	0.130	4.36	0.742	0.590	0.300
3.06	0.532	0.351	0.125	4.60	0.838	0.663	0.329
3.20	0.475	0.328	0.142	4.93	0.785	0.632	0.330
3.22	0.531	0.360	0.141	5.18	0.645	0.515	0.278
3.38	0.518	0.354	0.145				
<b>I = 0.9 mol/l</b>							
2.33	0.950	0.659	0.238	3.68	0.833	0.597	0.263
2.54	0.880	0.600	0.213	3.82	0.890	0.650	0.293
2.83	0.789	0.527	0.186	4.11	0.994	0.754	0.356
2.97	0.761	0.506	0.180	4.70	1.146	0.902	0.447
3.00	0.756	0.503	0.180	5.00	1.183	0.938	0.475
3.24	0.738	0.497	0.189	5.11	0.922	0.715	0.372

**Çizelge 4.5-3** 1:1 Mol Oranındaki Al(III):2,6-DHBA sisteminin farklı dalga boyları, pH ve iyonik ortamda absorbanları (A),  $T_L = T_M = 5.10^{-4}$  M

pH	A			pH	A		
	330 nm	340 nm	350 nm		330 nm	340 nm	350 nm
<b>I = 0.1 mol/l</b>							
1.81	0.464	0.159	0.041	2.82	0.594	0.265	0.083
1.99	0.411	0.136	0.034	2.86	0.598	0.270	0.084
2.03	0.455	0.160	0.044	3.52	0.937	0.492	0.168
2.23	0.428	0.150	0.041	3.95	1.170	0.650	0.230
2.38	0.470	0.175	0.049	4.03	1.169	0.650	0.229
2.52	0.499	0.194	0.057	4.18	1.292	0.744	0.271
2.67	0.530	0.220	0.068	4.66	1.426	0.863	0.342
2.73	0.575	0.246	0.075	5.25	1.209	0.773	0.378
<b>I = 0.3 mol/l</b>							
1.75	0.434	0.142	0.033	3.42	0.753	0.365	0.118
1.92	0.470	0.171	0.045	3.87	1.003	0.546	0.118
2.08	0.395	0.124	0.029	4.01	1.102	0.614	0.217
2.20	0.401	0.131	0.034	4.21	1.186	0.676	0.248
2.70	0.460	0.173	0.050	4.35	1.252	0.718	0.268
2.81	0.480	0.191	0.056	4.77	1.364	0.828	0.335
3.00	0.569	0.247	0.076	4.96	1.324	0.821	0.353
3.11	0.680	0.321	0.103	5.09	1.212	0.745	0.332
<b>I = 0.5 mol/l</b>							
1.71	0.387	0.114	0.027	3.37	0.737	0.361	0.124
1.91	0.399	0.123	0.029	3.54	0.925	0.501	0.185
2.01	0.415	0.137	0.036	4.05	1.069	0.588	0.214
2.36	0.404	0.133	0.036	4.52	1.281	0.774	0.311
2.43	0.424	0.148	0.041	4.65	1.289	0.776	0.318
2.71	0.447	0.164	0.047	5.04	1.172	0.724	0.330
2.93	0.514	0.208	0.063	5.10	1.151	0.709	0.323
3.20	0.607	0.275	0.089				
<b>I = 0.7 mol/l</b>							
1.77	0.396	0.117	0.025	3.04	0.537	0.223	0.069
1.82	0.384	0.112	0.025	3.31	0.726	0.356	0.118
1.99	0.370	0.106	0.022	3.78	0.879	0.461	0.160
2.08	0.379	0.113	0.029	4.03	1.074	0.602	0.219
2.13	0.379	0.113	0.028	4.37	1.240	0.720	0.279
2.25	0.411	0.136	0.036	5.07	1.169	0.717	0.326
2.67	0.428	0.151	0.042	5.15	1.122	0.700	0.339
<b>I = 0.9 mol/l</b>							
1.84	0.379	0.110	0.024	3.33	0.706	0.339	0.112
1.94	0.375	0.109	0.026	3.45	0.757	0.374	0.125
2.07	0.375	0.108	0.025	3.52	0.760	0.380	0.129
2.36	0.382	0.118	0.031	3.67	0.853	0.441	0.152
2.55	0.404	0.135	0.034	4.80	1.281	0.785	0.332
2.67	0.410	0.140	0.040	4.90	1.250	0.770	0.333
2.81	0.480	0.189	0.056	5.02	1.185	0.740	0.347
2.98	0.556	0.239	0.073				

**Çizelge 4.5-4** 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Al(III) ile Oluşturduğu Komplekslerin Kararlılık Sabitleri (4.5-1 eşitliğinden (Ek-8) hesaplandı)

I, mol/l	log $\beta$		
	2,4-DHBA	2,5-DHBA	2,6-DHBA
0.1	10.33	11.11	11.59
0.3	9.51	11.06	11.71
0.5	9.05	11.20	11.45
0.7	8.84	10.35	11.74
0.9	8.84	10.80	11.79

#### 4.6. 2,X-DHBA(X=4,5 ve 6) Ligandlarının, Protonlanmasının ve Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin İyonik Şiddet ile Değişimini Gösteren Debye-Hückel Tipi Eşitliklerinin Türetilmesi

Ligand protonlanma ve kompleks kararlılık sabitlerinin iyonik şiddet ile değişimi 4.6-1 eşitliği ile tanımlanmıştır (Daniele 1983, 1985, Casale 1989, Gharib 2003).  $\log\beta_{xyz}$ ;  $M_xH_yL_z$  türündeki koordinasyon türünün kararlılık sabitini, I ve I' asıl ve referans iyonik şiddeti göstermektedir. Protonlanma sabitlerinin iyonik şiddet ile değişimi incelenmek istenirse eşitlikte kararlılık sabiti değerleri yerine protonlanma sabiti değerleri yazılır.

$$\log\beta_{xyz}(I) = \log\beta_{xyz}(I') - Az^*[I^{1/2}/(1 + BI^{1/2}) - I'^{1/2}/(1 + BI'^{1/2})] + C(I - I') + D(I^{3/2} - I'^{3/2}) + E(I^2 - I'^2) \quad (4.6-1)$$

$$A = 0.5115 + 8.885 \times 10^{-4} (t - 25) + 2.953 \times 10^{-6} (t - 25)^2$$

$$B = 1.489 + 8.772 \times 10^{-4} (t - 25) + 4.693 \times 10^{-6} (t - 25)^2$$

$$p^* = \sum(\text{mol})_{\text{tep.girenler}} - \sum(\text{mol})_{\text{ürünler}}$$



$$z^* = \sum(\text{yük})^2_{\text{tep.girenler}} - \sum(\text{yük})^2_{\text{ürünler}}$$

25°C'de A değeri yaklaşık olarak  $0.5 \text{ M}^{1/2}$ 'ye, B değeri ise yaklaşık  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ 'e eşittir. Buna göre 4.6-1 eşitliği basitleştirildiğinde 4.6-2 eşitliği elde edilir.

$$\log\beta_{\text{xyz}}(I) = \log\beta_{\text{xyz}}(I') - z^* [ I^{1/2} / (2 + 3I^{1/2}) - I'^{1/2} / (2 + 3I'^{1/2}) ] + C(I - I') + D(I^{3/2} - I'^{3/2}) + E(I^2 - I'^2) \quad (4.6-2)$$

Genelde  $D(I^{3/2} - I'^{3/2})$  veya  $E(I^2 - I'^2)$  değerlerinin eşitlikte yer alması, elde edilen sonuçların doğruluğunu artırır. Örneğin, 2,4-DHBA'nın 4 konumundaki OH grubunun protonlanmasına ilişkin, 4.6-2 eşitliği ile elde edilen, D ve E parametrelerinin eşitlikte yer alıp almaması gerektiğini gösteren üç set değerler dizisi aşağıda gösterildi.

$$C = -0.095, D = 0.0, \quad E = 0.0, \quad U = 0.002$$

$$C = -0.371, D = 0.290, \quad E = 0.0, \quad U = 0.001$$

$$C = -1.740, D = -4.307, E = 2.627, U = 1.07 \cdot 10^{-4}$$

Kareler toplamı, U, D ve E parametrelerinin eşitlikte yer alması durumunda minimum olmakta, yani eşitlik ile bulunan değer ile deneysel değer arasındaki fark çok azalmaktadır. Bilgisayar programında, Gauss – Newton doğrusal olmayan en küçük-kareler metodu kullanılarak 4.6-3 eşitliği ile gösterilen kareler toplamı minimize edilerek C, D ve E parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.6-1'de gösterilmiştir. (Harris 1998).

$$U = \sum (a_i - b_i)^2 \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.6-3)$$

4.6-3 eşitliğinde a; deneysel, b ise hesaplanan değerdir.

Çizelge 4.6-1'de listelenen C, D and E değerleri kullanılarak  $K_{\text{HL}}^{2-}$ ,  $K_{\text{H2L}}^-$ ,  $K_{\text{H3L}}$  ve  $\beta_{\text{xyz}}$  için eşitlik 4.6-2 düzenlendiğinde (4.6-4) – (4.6-15) eşitlikleri elde edilir. Eşitlikler elde edilirken referans iyonik şiddet,  $I'$ , 0.1 olarak alındı ve bu iyonik şiddette deneysel olarak belirlenen protonlanma ve kararlılık sabiti değerleri kullanıldı.

**Çizelge 4.6-1.** 2,X-DHBA(X=4,5 ve 6) Ligandlarının, Protonlanma Sabitlerinin ve Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin İyonik Şiddet ile Değişimini Gösteren Eşitlikler için Hesaplanan Parametreler.

Türler		C	D	E	z*	U
2,4-DHBA	$K_{HL}^{2-}$	88.380	-193.948	112.083	6	0.001
	$K_{H2L}^{-}$	1.740	-4.307	2.627	4	$1.07 \cdot 10^{-4}$
	$K_{H3L}$	-13.775	25.060	-12.431	2	0.030
2,5-DHBA	$K_{HL}^{2-}$	94.924	-219.805	130.742	6	0.300
	$K_{H2L}^{-}$	24.482	-49.998	27.292	4	0.009
	$K_{H3L}$	9.463	-19.426	10.507	2	$4.78 \cdot 10^{-4}$
2,6-DHBA	$K_{HL}^{2-}$	19.774	-32.194	14.880	6	$2.38 \cdot 10^{-4}$
	$K_{H2L}^{-}$	32.682	-61.239	31.740	4	$1.44 \cdot 10^{-4}$
	$K_{H3L}$	3.011	-8.209	5.285	2	$3.92 \cdot 10^{-6}$
Al(III):2,4-DHBA	$\beta_{111}$	-10.800	30.860	-19.967	12	0.006
Al(III):2,5-DHBA	$\beta_{111}$	20.965	-37.470	19.133	12	$8.1 \cdot 10^{-5}$
Al(III):2,6-DHBA	$\beta_{111}$	-40.658	82.546	-44.973	12	0.099

#### 2,4-DHBA

$$\log K_{HL}^{2-}(I) = 10.1878 - (\sqrt{I} / (0.333 + 0.5\sqrt{I})) + 88.38 I - 193.948 I^{3/2} + 112.083 I^2 \quad (4.6-4)$$

$$\log K_{H2L}^{-}(I) = 9.3145 - (\sqrt{I} / (0.5 + 0.75\sqrt{I})) + 1.74 I - 4.307 I^{3/2} + 2.627 I^2 \quad (4.6-5)$$

$$\log K_{H3L}(I) = 4.4838 - (\sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I})) - 13.775 I + 25.06 I^{3/2} - 12.431 I^2 \quad (4.6-6)$$

#### 2,5-DHBA

$$\log K_{HL}^{2-}(I) = 10.5349 - (\sqrt{I} / (0.333 + 0.5\sqrt{I})) + 94.924 I - 219.805 I^{3/2} + 130.742 I^2 \quad (4.6-7)$$

$$\log K_{H2L}^{-}(I) = 9.4289 - (\sqrt{I} / (0.5 + 0.75\sqrt{I})) + 24.482 I - 49.998 I^{3/2} + 27.292 I^2 \quad (4.6-8)$$

$$\log K_{H3L}(I) = 2.6273 - (\sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I})) + 9.463 I - 19.426 I^{3/2} + 10.507 I^2 \quad (4.6-9)$$

#### 2,6-DHBA

$$\log K_{HL}^{2-}(I) = 12.8153 - (\sqrt{I} / (0.333 + 0.5\sqrt{I})) + 19.774 I - 32.194 I^{3/2} + 14.88 I^2 \quad (4.6-10)$$

$$\log K_{H2L}^{-}(I) = 9.1699 - (\sqrt{I} / (0.5 + 0.75\sqrt{I})) + 32.682 I - 61.239 I^{3/2} + 31.74 I^2 \quad (4.6-11)$$

$$\log K_{H3L}(I) = 1.3701 - (\sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I})) + 3.011 I - 8.209 I^{3/2} + 5.285 I^2 \quad (4.6-12)$$

#### Al(III):2,4-DHBA

$$\log \beta_{111}(I) = 10.2642 - (\sqrt{I} / (0.166 + 0.25\sqrt{I})) - 10.8 I + 30.86 I^{3/2} - 19.967 I^2 \quad (4.6-13)$$

Al(III):2,5-DHBA

$$\log\beta_{111}(I)=9.4275 - (\sqrt{I}(0.166 + 0.25\sqrt{I}) + 20.965 I - 37.47I^{3/2} + 19.133 I^2) \quad (4.6-14)$$

Al(III):2,6-DHBA

$$\log\beta_{111}(I)=14.0656 - (\sqrt{I}(0.166 + 0.25\sqrt{I}) - 40.658 I + 82.546 I^{3/2} - 44.973 I^2) \quad (4.6-15)$$

(4.6-4) – (4.6-15) eşitlikleri kullanılarak,  $0.1 \leq I \leq 0.9$  aralığında NaCl iyonik ortamında 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın protonlanma sabitleri ve bu ligandların Al(III) ile oluşturdukları  $Al(HL)^+$  türündeki koordinasyon iyonunun kararlılık sabitleri hesaplanabilir.

## 5. TARTIŞMA

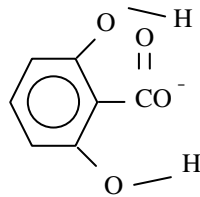
### 5.1. 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Protonlanma Sabitlerinin Değerlendirilmesi

Al(III) ile koordinasyonunu incelediğimiz 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA ligandlarının protonlanma sabitleri 25 °C'de ve 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik yöntemle belirlendi ve BEST bilgisayar programında hesaplandı. Elde edilen sonuçlar çizelge 5-1'de listelendi.

2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA ligandları salisilik asit türevleri olup, salisilik asitten farklı olarak karboksil (- COOH) grubuna göre para (2,4-DHBA), meta (2,4-DHBA) ve orto (2,4-DHBA) konumlarda hidroksil (- OH) grubuna sahiptir.

H<sub>3</sub>L ile gösterilen ligandlardan (2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA), önce karboksil (-COOH) grubundaki protonun ayrıldığı düşünüldü. Üçüncü protonlanma sabitleri (K<sub>H3L</sub>) karşılaştırıldığında en asidik karboksil protonuna sahip olan ligandın 2,6-DHBA olduğu görülür. Bunun nedeni; 2,6-DHBA'da karboksil grubuna göre orto konumda iki hidroksil (-OH) grubunun bulunmasıdır. Literatürde, hemen hemen bütün orto sübstitüentlerin (ister elektron çekici isterse elektron salıcı olsunlar) benzoik asidin asitlik gücünü arttırdığı bildirilmiştir. Buna orto etkisi denilmektedir ve bu etkinin hem sterik hem de elektronik etmenlerden ileri geldiği düşünülmektedir.

2,6-DHBA'nın birinci ve ikinci protonlanma sabitlerinin 2,4-DHBA ve 2,5-DHBA ligandlarının ilgili değerlerinden büyük olduğu görülür. Bunun nedeni ise 2,6-DHBA'nın karboksil grubundan bir proton ayrılması ile oluşan karboksilat grubu (-COO<sup>-</sup>) ile bu gruba orto konumlarda bulunan iki hidroksil grubu (-OH) arasında oluşan hidrojen bağlarıdır. Molekül içi hidrojen bağlarının oluşumu nedeni ile 2 ve 6 konumlarındaki hidroksil gruplarından protonun ayrılması zorlaşır (Şekil 5.1-1).



Şekil 5.1-1 2,6-DHBA'da ilk protonun ayrılması ile molekül içi hidrojen bağlarının oluşumu.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde iyonik şiddetin değişmesiyle protonlanma sabiti değerlerinin de değiştiği, fakat doğrusal bir ilişki kurulamayacağı görülür.

Bu çalışmada elde edilen protonlanma sabiti değerleri kullanılarak,  $0.1 \leq I \leq 0.9$  M(NaCl) aralığındaki herhangi bir iyonik şiddetteki protonlanma sabitinin değerini hesaplamayı sağlayan Debye-Hückel tipi, eşitlikler elde edildi (4.6-4 – 4.6.-12 eşitlikleri).

0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında deneysel olarak belirlenen 2,X-DHBA(X=4, 5 ve 6) ligandlarının protonlanma sabitleri kullanılarak elde edilen (4.6-4), (4.6-5) ve (4.6-6) eşitlikleri ile 0.2 M NaCl iyonik ortamındaki 2,4-DHBA'nın protonlanma sabitleri;  $\log K_{HL}^{2-} = >14.00$ ,  $\log K_{H2L}^- = 8.85$ ,  $\log K_{H3L} = 3.21$  olarak hesaplanır. Elde edilen sonuçların Kiss ve arkadaşlarının 0.2 M KCl iyonik ortamında elde ettikleri sonuçlara ( $\log K_{HL}^{2-} = >14.00$ ,  $\log K_{H2L}^- = 8.64$ ,  $\log K_{H3L} = 3.09$ , Kiss ve ark. 1993) oldukça yakın sonuçlar olduğu görülür. Bu da elde ettiğimiz Debye-Hückel tipi eşitliklerinin,  $0.1 \leq I \leq 0.9$  M(NaCl) aralığındaki herhangi bir iyonik şiddette 2,X-DHBA(X=4, 5 ve 6) ligandlarının protonlanma sabitlerinin hesaplanmasında kullanılabileceğini göstermektedir.

## **5.2. Al(III)'ün 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandları ile Oluşturdukları Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Değerlendirilmesi**

Bu çalışmada, Al(III) ile 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA ligandlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri 25 °C'de ve 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında potansiyometrik yöntemle belirlendi ve BEST bilgisayar programında hesaplandı. Elde edilen sonuçlar çizelge 5-1'de listelendi.

1:1, 1:2, 1:3 ve 1:10 mol oranlarındaki Al(III):2,X-DHBA(X=4, 5 ve 6) sistemlerinin potansiyometrik titrasyon verileri, ortamda sadece 1:1 mol oranında Al(HL)<sup>+</sup> koordinasyon iyonunun oluştuğunu göstermiştir. Yapılan spektroskopik çalışmalar ve çizilen Job diyagramları da bunu doğrulamaktadır. 2,X-DHBA ligandlarının Al(III)'e karboksilat ve fenolat uçlarından (COO<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>) koordine olduğu belirlendi.

0.1, 0.3, 0.5 ve 0.7 M NaCl iyonik ortamlarında, Al(III):2,X-DHBA komplekslerinin kararlılık sırası, 2,6-DHBA>2,5-DHBA>2,4-DHBA şeklindedir. I=0.9'da ise

Al(III):2,5-DHBA ile Al(III):2,6-DHBA komplekslerinin kararlılık sabitleri birbirine çok yakındır. 2,6-DHBA en asidik karboksil protonuna sahiptir. Ancak 2,6-DHBA'nın ikinci ve üçüncü protonlanma sabiti değerleri toplamı göz önüne alınacak olursa 2,6-DHBA'nın bazlık kuvvetinin 2,4-DHBA ve 2,5-DHBA'dan daha yüksek olduğu görülür. Bu nedenle 2,6-DHBA ligandının Al(III) ile oluşturduğu Al(HL)<sup>+</sup> koordinasyon iyonunun kararlılığı diğerlerinden daha fazladır.

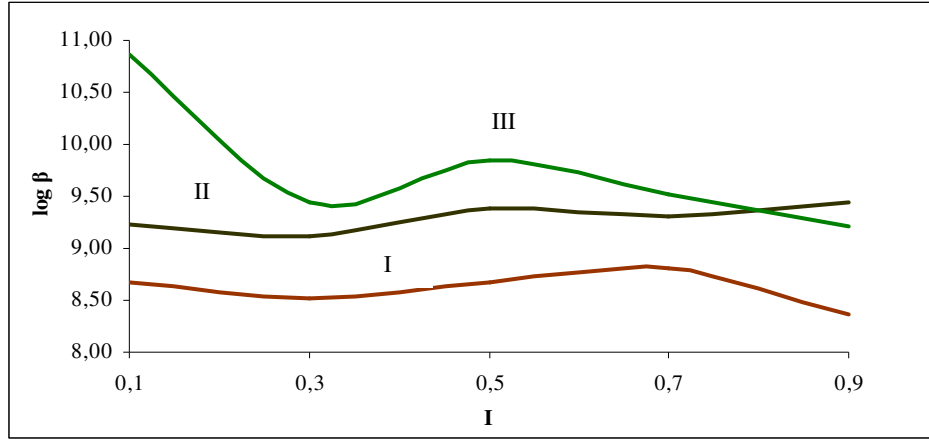
Kiss ve arkadaşları, 25 °C'de ve 0.2 M KCl iyonik ortamında Al(III):2,X-DHBA(X=4, 5 ve 6) komplekslerinin kararlılık sabitlerini belirlemişlerdir (log β = 8,71, 9,74 ve 12,79). Kiss ve arkadaşlarının çalışma sonuçları ile bizim araştırma sonuçlarımız oldukça uyumludur. Ancak bizim belirlediğimiz, Al(III):2,6-DHBA koordinasyon iyonlarının kararlılıkları Kiss ve arkadaşlarınıninkilerden daha düşüktür. Gerek 2,6-DHBA'nın protonlanma sabitlerini belirlemek için gerek ise Al(III):2,6-DHBA koordinasyon iyonlarının kararlılıklarını belirlemek için yaptığımız potansiyometrik titrasyon sırasında pH değerlerini okumada yaşadığımız güçlük bu farkı ortaya çıkarmış olabilir.

Ayrıca, oda sıcaklığında (25 – 30 °C), 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 M NaCl iyonik ortamlarında Al(III) ile 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA ligandlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri spektroskopik olarak da belirlendi. Spektroskopik yöntemle elde edilen kararlılık sabiti değerlerinin potansiyometrik yöntem ile elde edilen değerlerden büyük olduğu görülmektedir. Bunun başlıca nedeni, potansiyometrik ölçümlerimizi 25 °C'de gerçekleştirmemize karşın, spektroskopik ölçümlerimizi, çalıştığımız spektrofotometrenin sabit bir sıcaklıkta ölçüm yapmaya elverişli bir sisteminin olmayışından dolayı, oda sıcaklığında (22 – 28 °C) yapmış olmamızdır. Spektroskopik yöntem ile elde ettiğimiz kararlılık sabiti değerleri incelendiğinde Al(III):2,X-DHBA komplekslerinin kararlılık sırası, 2,6-DHBA>2,5-DHBA>2,4-DHBA şeklindedir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde iyonik şiddetin değişmesiyle kararlılık sabiti değerlerinin de değiştiği, fakat yine protonlanma sabitleri için de geçerli olduğu gibi doğrusal bir ilişki kurulamayacağı görülür.

Şekil 5.2-1'deki grafikte Al(III) ile 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın oluşturduğu Al(HL)<sup>+</sup> koordinasyon iyonunun kararlılık sabitlerinin iyonik şiddete göre değişimi görülmektedir. Al-2,4-DHBA koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti I=0.7'de maksimum, I=0.9'da minimumdur. Al-2,5-DHBA koordinasyon iyonunun kararlılık

sabiti  $I=0.9$ 'da maksimum,  $I=0.3$ 'te minimumdur. Al-2,6-DHBA koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti  $I=0.1$ 'de maksimum,  $I=0.9$ 'da minimumdur.



**Şekil 5.2-1** 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA'nın Al(III) ile oluşturduğu  $Al(HL)^+$ 'nin kararlılık sabitlerinin iyonik şiddet ile değişimi (sırası ile I, II ve III eğrileri).

Bu çalışmada elde edilen kararlılık sabiti değerleri kullanılarak,  $0.1 \leq I \leq 0.9$   $M(NaCl)$  aralığındaki herhangi bir iyonik şiddetteki kararlılık sabitinin değerini hesaplamayı sağlayan Debye-Hückel tipi, eşitlikler elde edildi (4.6-13 – 4.6.-15 eşitlikleri).

**Çizelge 5-1** 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandlarının Protonlanma Sabitleri ve  $Al(III):2,X-DHBA$ 'nın Koordinasyon İyonlarının Kararlılık Sabitleri.

Denge Tepkimeleri	I, mol/L NaCl	2,4-DHBA	2,5-DHBA	2,6-DHBA
<b>Proton Kompleksleri, logK<sub>HnL</sub></b>				
2-OH ( $L^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HL^{2-}$ )	0.1	13.37±0.03	13.74±0.02	13.28±0.04
	0.3	14±0.03	13.97±0.09	13.90±0.1
	0.5	12.82±0.05	11.55±0.02	14.00±0.5
	0.7	12.26±0.02	11.51±0.03	13.99±0.4
	0.9	13.75±0.06	12.93±0.07	14.00±0.6
X-OH ( $HL^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2L^-$ )	0.1	8.95±0.02	10.14±0.03	10.39±0.02
	0.3	8.76±0.03	10.45±0.06	11.17±0.03
	0.5	8.64±0.05	10.06±0.03	11.10±0.2
	0.7	8.55±0.02	9.97±0.03	11.00±0.5
	0.9	8.55±0.06	10.08±0.07	11.22±0.03
COOH ( $H_2L^- + H^+ \rightleftharpoons H_3L$ )	0.1	3.56±0.02	2.85±0.01	1.25±0.05
	0.3	2.98±0.03	2.91±0.06	1.10±0.05
	0.5	3.13±0.05	2.79±0.03	0.95±0.1
	0.7	2.96±0.02	2.64±0.03	0.89±0.2
	0.9	3.05±0.06	2.68±0.07	0.96±0.05
<b>Al(III) Kompleksleri (logβ)</b>				
$Al^{3+} + HL^{2-} \xrightleftharpoons{\beta} Al(HL)^+$	0.1	8.67± 0.02 8.71 <sup>R</sup>	9.24± 0.02 9.74 <sup>R</sup>	10.87± 0.01 12.79 <sup>R</sup>
	0.3	8.52± 0.10	9.47± 0.06	9.33± 0.04
	0.5	8.67± 0.20	9.39± 0.30	9.56± 0.68
	0.7	8.81± 0.20	9.30± 0.25	9.29± 0.04
	0.9	8.36± 0.10	9.45± 0.25	9.11± 0.15

<sup>R</sup>:Kiss ve ark. 1993.

## KAYNAKLAR



AGREN, A. 1954a. The Complex Formation Between Iron(III) Ion and Sulphosalicylic Acid. *Acta Chem. Scand*, 8(2):266-279.

AGREN, A. 1954b. The Complex Formation Between Iron(III) Ion and Some Phenols. II. Salicylic Acid and p-Amino Salicylic Acid. *Acta Chem. Scand*, 9(1):49-56.

AGREN, A. 1955. The Complex Formation Between Iron(III) Ion and Some Phenols. IV. The Acidity Constant of The Phenolic Group. *Acta Chem. Scand*, 9(1):49-56.

ANTTILA, R., A.M. KIVINIEMI, L.H.J. LAJUNEN, R.S. LAITINEN ve J. JOKISAARI. 1993. Complexation Thermodynamics of Lanthanoids with 2,4-, 2,5- and 3,5-Dihydroxybenzoic Acids. *Radiochimica Acta*, 61, 201-206.

APLINCOURT, M., J. PIERRARD, J. PRUDHOMME ve J. RIMBAULT. 1989. Cadmium(II) Complexes with Dihydroxybenzoic Acids. *J. Chem. Research (S)*, p.10-11.

BAEZA, J.J.B. ve G. RAMIS-RAMOS. 1996. A Series Expansion of the Extended Debye – Hückel Equation and Application to Linear Prediction of stability Constants. *Talanta*, 43:1579-1587.

BECK, M.T. ve I. NAGYPAL. 1990. *Chemistry of Complex Equilibria*. Halsted Press, John Wiley and Sons, New York, USA. 369 p.

CAPONE, S., A.D. ROBERTIS, C.D. STEFANO, S. SAMMARTANO ve R. SCARCELLA. 1987. Ionic Strength Dependence of Formation Constants –X. Proton Activity Coefficients at Various Temperatures and Ionic Strengths and Their Use in the Study of Complex Equilibria. *Talanta*, 34(6):593-598.

CASALE, A., C. STEFANO, S. SAMMARTANO ve P.G. DANIELE. 1989. Ionic Strength Dependence of Formation Constants – XII, A Model for the Effect of Background on the Protonation Constants of Amines and Amino-Acids. *Talanta*, 36(9):903-907.

CASALE, A., A. ROBERTIS, C. STEFANO, A. GIANGUZZA, G. PATANÉ, C. RIGANO, S. SAMMARTANO. 1995. Thermodynamic Parameters for the Formation of Glycine Complexes with  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  at Different Temperatures and Ionic Strengths, with Particular Reference to Natural Fluid Conditions. *Thermochimica Acta* 255, p.109-141.

COTTON, F.A. ve G. WILKINSON. 1983. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons. New York, USA.

COTTON, F.A. ve G. WILKINSON. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons. New York, USA. p. 955-971.

DANIELE, P.G., C. RIGANO ve S. SAMMARTANO. 1983. Ionic Strength Dependence of Formation Constants – 1. Protonation Constants of Organic and Inorganic Acids. *Talanta*, 30(2):81-87.

DANIELE, P.G., A. ROBERTIS, S. SAMMARTANO ve C. RIGANO. 1984. Calcium–Malonate Complexes in Aqueous Solution, Thermodynamic Parameters and Their Ionic Strength Dependence. *Thermochimica Acta*, 72, 305-322.

DANIELE, P.G., A. ROBERTIS, C. STEFANO, S. SAMMARTANO ve C. RIGANO. 1985. On the Possibility of Determining the Thermodynamic Parameters for the Formation of Weak Complexes Using A Simple Model for the Dependence on Ionic Strength of Activity Coefficients:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  Complexes of Low Molecular Weight Ligands in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2353-2361.

DANIELE, P.G., C. RIGANO, S. SAMMARTANO ve V. ZELANO. 1994. Ionic Strength Dependence of Formation Constants –XVIII. The Hydrolysis of Iron(III) in Aqueous  $\text{KNO}_3$  Solutions. *Talanta*, 41(9):1577-1582.

DEMİRELLİ, H. 2000. Kararlılık Sabitlerinin Tayini ve Hesaplama Yöntemleri. *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 21(1):121-138

DESROCHES, S., F. BIRON ve G. BERTHON. 1999. Aluminium Speciation Studies in Biological Fluids. Part 5. A Quantative Investigation of Al(III) Complex Equilibria with Desferrioxamine, 2,3-Dihydroxybenzoic Acid, Tiron, CP20 (L1) and CP94 Under Physiological Conditions and Computer-Aided Assessment of The Aluminium-Mobilizing Capacities in Vivo. *J.Inorg.Biochem.*75, 27-35.

DHAT, C.R. ve D.V. JAHAGIRDAR. *Indian J. Chem. Sect., A* 21A, 792.

DIEBLER, H., F. SECCO ve M. VENTURINI. 1987. *J. Phys. Chem.* 91, 5106.

FOTI, C., A. GIANGUZZA ve S. SAMMARTANO. 1997. A Comparison of Equations for Fitting Protonation Constants of Carboxylic acids in Aqueous Tetramethylammonium Chloride at various Ionic Strengths. *J.Solution Chem.*, Vol. 26, (26):631-648.

GHARIB, F., K. ZARE ve S.A. KHORAMI. 1993. Thermodynamic Studies on Complexation of Dioxovanadium(V) with Serine. *J. Chem. Eng. Data*, 38, p.602–604.

GHARIB, F. ve N.L. FARD. 2000. Ionic Strength Dependence of Formation Constants: Complexation of Dioxovanadium(V) with Isoleucine. *J. Chem. Eng. Data*, 45, p.210 - 213 .

GHARIB, F., K. ZARE ve K. MAJLESI. 2000. Ionic Strength Dependence of Formation Constants: Complexation of Molybdenum(VI) with Glutamic Acid. *J. Chem. Eng. Data*, 45, p.833-836.

GHARIB, F., H. AGHAEI, A. SHAMEL, A. TAGHVAMANESH ve G. SHAFIEE. 2003. Ionic Strength Dependence of Formation Constants and Complexation of Glutamine with Dioxovanadium(V). *Russ. J. Coord. Chem.*, 29(6):408-413.

GHARIB, F. ve M. MALEKANI. 2003. Ionic Strength Dependence of Formation Constants and Complexation of Histidine with Molybdenum(VI). *Rev. Inorg. Chem.*, 23(1):97-109.

GHARIB, F. ve F.S. NIK. 2004. Ionic Strength Dependence of Formation Constants: Complexation of Dioxovanadium(V) with Tyrosine. *J. Chem. Eng. Data*, 49, p.271-275.

GHOLIVAND, M.B., F. BAMDAD ve J. GHASEMI. 1998. A Potentiometric Study of Protonation and Complex formation of Xylenol Orange with Alkaline Earth and Aluminium Ions. *Talanta*, Elsevier, *Talanta* 46, p.875-884.

GÜNDÜZ, T. 1999. *İnstrümental Analiz*. Gazi Yayınları, Ankara, 607s.

HANCOCK, R.A. ve S.T. ORSZULIK. 1982. Potentiometric Investigations of Some Ortho-Diphenolic Complexes of Aluminium. *Polyhedron*, 1(3):313-318.

HARRIS, D.C. 1982. *Analitik Kimya*, G.SOMER ve ark.(editörler). Gazi Kitabevi, Ankara, s. 244-246, s. 297-319, s. 333-345.

HARRIS, D.C. 1998. Nonlinear Least-Squares Curve Fitting with Microsoft Excel Solver. *J. Chem. Edu.* Vol. 75, No. 1, p. 119-121.

JAHAGIRDAR, D.V. ve D.D. KHANOLKAR. 1973. Studies of UO<sub>2</sub>(II) Complexes of Substituted Salicylic Acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 35, p.921-930.

JAHAGIRDAR, D.V. 1974. Potentiometric Studies of Fe(III) Complexes of Some Substituted Salicylic Acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 36, p.2388-2390.

JEROWSKA-BOJCZUK, M. ve H. KOZLOWSKI. 1990. Potentiometric and Spectroscopic Studies on Oxovanadium(IV) Complexes of Salicylic Acid and Cathecol and Some Derivatives. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, p.2903-2907.

KENNEDY, A. , H. KIPTON ve J. POWELL. 1985. Aluminium(III) and Iron(III) 1,2-Diphenolato Complexes: A Potentiometric Study. *Aust. J. Chem.* , 38, p.659-667.

KHORRAMI, S.A., H. BAYAT, S. SHARIFI, M. SHARIFI ve F. GHARIB. 1996. Stability Constant of Vanadium(V) with Glycine at Different Ionic Strengths. *J. Chem. Eng. Data*, 41, p.1322-1324.

KISS, T., H. KOZLOWSKI, G. MICERA ve L.S. ERRE. 1989. Cupric Ion Binding by Dihydroxybenzoic Acids. *Polyhedron*, 8(5):647-651.

KISS, T., K. ATKÁRI, M. JEROWSKA-BOJCZUK ve P. DECOCK, 1993. Complexes of Al(III) with Hydroxyaromatic Ligands. *J. Coord. Chem.* , Vol. 29, p.81-96.

KISS, T., I. SÓVÁGÓ, I. TÓTH, A. LAKATOS, R. BERTANI, A. TAPPARO, G. BOMBI ve R.B. MARTIN. 1997. Complexation of Aluminium(III) with Several bi- and tri- dentate Amino Acids. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p.1967-1972.

KISS, E., A. LAKATOS, I. BÁNYAI ve T. KISS. 1998. Interactions of Al(III) with Phosphorylated Amino Acids. *Journal of Inorganic Biochemistry* 69, p.145-151.

LAJUNEN, L.H.J., M. KARVO ve M. TIKANMÄKI. 1979. *Finn. Chem. Lett.*, 11.

LAJUNEN, L.H.J., R. PORTANOVA, J. PIISPANEN ve M. TOLAZZI. 1997. Stability Constants for alpha-Hydroxycarboxylic Acid Complexes with Protons and Metal Ions and the Accompanying Enthalpy Changes, Part I: Aromatic ortho-Hydroxycarboxylic Acids. *Pure & Appl. Chem.*, Vol.69, (2):329-381.

LAJUNEN, L.H.J., J. SAARIEN ve S. PARHI. 1980. *Talanta*, 27, 71.

LIMAYE, S.N. ve M.C. SAXENA. 1985. Some Lanthanide – Edta Ternary Complexes with Protocatchuic and  $\beta$ -Resorcylic Acids. *J. Indian Chem. Soc.*, Vol. 62, p.572-575.

MARTELL, A.E., R.J. MOTEKAITIS, R.M. SMITH. 1990. Aluminium Complexes of Hydroxyaliphatic and Hydroxyaromatic Ligands in Aqueous Systems-Some Problems and Solutions. *Polyhedron*, 8(2/3):171-187

MARTELL, A.E., R.D. HANCOCK, R. M. SMITH, R.J. MOTEKAITIS. 1996. Coordination of Al(III) in Environment and in Biological Systems. *Coord. Chem. Rev.*, 149:311-328

MENTASTI, E. ve E. PELIZZETTI. 1973. Reactions Between Iron(III) and Catechol (o-Dihydroxybenzene). Part I. Equilibria and Kinetics of Complex Formation in Aqueous Acid Solution. *Inorg. Chim. Acta.*, 77a, p.2605-2608.

MÊRCE, A.L.R., A.S. MANGRICH, B. SZPOGANICZ, N.M. LEVY ve J. FELCMAN. 1996. Equilibrium Studies of Al(III) and Fe(III) with Nitrosalicylic Acids – Nitrohumic Acid – like Models. *J. Braz. Chem. Soc.*, 7(2):97-102.

MOTEKAITIS, R.J. ve A. MARTELL. 1984. Complexes of Aluminium(III) with Hydroxy Carboxylic Acids. *Inorg. Chem.*, 23(1):18-23.

MUSHRAN, S.P., O. PRAKASH, U.C. SRIVASTAVA ve R.L. KUSHWAHA. 1975. Potentiometric study of Aluminium, Gallium and Indium Complexes with p-substituted Phenylazo Chromotropic Acid and 0,0'-dihydroxyazo Dyes. *Analisis.*, 3(10):571-575.

NASANEN, R. 1957. Studies on The Stability of Aluminium Chelates of Catecholdisulphonic Acid in Aqueous Solutions. *Acta Chem. Scand*, 11(8):1308-1312.

ÖHMAN, L.O. ve S. SJÖBERG. 1983. Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solution. 8. A Potentiometric Study of Aluminium(III) Salicylates and Aluminium(III)Hydroxo Salicylates in 0.6M NaCl. *Acta Chem. Scand.*, A37:875-880

- ÖHMAN, L.O. ve S. SJÖBERG. 1996. The Experimental Determination of Thermodynamic Properties for Aqueous Aluminium Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 149, p.33-57.
- ÖZER, U. 1970. Mixed Ligand Chelates of Yttrium(III) in Aqueous. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, p.1279-1285.
- ÖZER, U. 1990. *İnorganik Kimya-I*. Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, s. 191-192.
- PARK, M.V. 1966. Complex Formation Between Iron(III) and Some Substituted Salicylic Acids. *J. Chem. Soc. A.*, p.816-820.
- SCHWARZENBACH, G. ve H. FLASCHKA. 1969. *Complexometric Titrations*. Chauser Press, New York. USA. p.191-192.
- SKOOG, D.A., D.M. WEST ve F.J. HOLLER. 1992. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders College Publishing, USA. 892 p.
- SKOOG, D.A., F.J. HOLLER ve T.A. NIEMAN. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Harcourt Brace & Company, USA. 849p.
- STEFANO, C.D., C. FOTI, A. GIANGUZZA, M.MARTINO, L. PELLERITO ve S. SAMMARTANO. 1996. Hydrolysis of  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$  in Different Ionic Media: Salt Effects and Complex Formation. *J. Chem. Eng. Data*, 41, p.511-515.
- TUNALI, N.K ve S. ÖZKAR. 1999. *Anorganik Kimya*. 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara. 579 s.
- TÜRKEL, N. ve U. ÖZER 1997. Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Bursa. 252s.
- TÜRKEL, N., R. AYDIN ve U. ÖZER. 1999. Stabilities of Complexes Scandium(III) and Yttrium with Catechol Derivatives. *Turk. J. Chem.*, 23, p.139-152.
- TÜRKEL, N., R. AYDIN ve U. ÖZER. 1999. Stabilities of Complexes Scandium(III) and Yttrium with Salicylic Acid. *Turk. J. Chem.*, 23, p.1-10.
- TÜRKEL, N., M. BERKER ve U. ÖZER. 2004. Potentiometric and Spectroscopic Studies on Aluminium(III) Complexes of Some Catechol Derivatives. *Chem. Pharm. Bull.*, 52(8), p.929-934.
- VENTURINI, M. ve G. BERTHON. 1987. Aluminium Speciation in Biological Fluids. A New Investigation of Aluminium Hydroxide equilibria under Physiological Conditions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.1145-1148.
- WILLIAMS, R.J.P. 2002. Recent Aspects of Aluminium Chemistry and Biology: A Survey. *Coord. Chem. Rev.*, 228, p.93-96.

YILDIZ, A., Ö. GENÇ ve S. BEKTAŞ. 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, s.309-312.

## EKLER

## Ek-1 Al(III)'ün Hidroliz Dengelerine Ait Literatür Sabitleri.



Sıcaklık °C	İyonik Or- tam	m= 1 n= 1 logQ <sub>mn</sub>	m= 1 n= 2 logQ <sub>mn</sub>	m= 1 n= 3 logQ <sub>mn</sub>	m=1 n=4 logQ <sub>mn</sub>	m= 2 n= 2 logQ <sub>mn</sub>	m=3 n=4 logQ <sub>mn</sub>	Kaynak
25	1M NaClO <sub>4</sub>	- 5.48						Kubota, 1956
	0.1M NaClO <sub>4</sub>	- 5.3						
	0.060 M NaClO <sub>4</sub>	- 5.26						
	0.045 M NaClO <sub>4</sub>	- 5.24						
	0.030 M NaClO <sub>4</sub>	-5.21						
	0.020 M NaClO <sub>4</sub>	- 5.19						
	0.010 M NaClO <sub>4</sub>	- 5.15						
	0	- 4.97						
	0 AlCl <sub>3</sub>	- 5.02						Frink ve Peech, 1962
	0	- 4.99						Volokhov, 1971
	0 AlCl <sub>3</sub>	- 4.98						Schofield ve Tay- lor, 1954
	0.1M NaClO <sub>4</sub>	- 4.89	- 9.9					Nazarenko ve Nevskaya, 1969
	0.1M NaClO <sub>4</sub>			- 15.6				
	0				- 23			
1M NaClO <sub>4</sub>					- 8	- 13.47	Aveston, 1965	
1M NaClO <sub>4</sub>					- 8		Kubota, 1956	
10	0	- 5.45					Volokhov, 1971	
15	0 AlCl <sub>3</sub>	- 5.28					Schofield ve Tay- lor, 1954	
37	0.15 KCl						Venturini-Soriano ve Berthon, 1998	
40	0	- 4.56					Volokhov, 1971	
62.5	1 M KCl						Mesmer ve Baes, 1971	
99.6	1 M KCl							
124.8	1 M KCl							
149.8	1 M KCl							

**Ek-2 Çalışılan Ligandlar ile Diğer Metal İyonlarının Kompleks Kararlılık Sabitleri**

İyon	Mol Oranı	Ligand			Kaynaklar
		2,4-DHBA	2,5-DHBA	2,6-DHBA	
Be <sup>2+</sup>	1:1	18.543	21.826	25.687	L.J. Lajunen, A. Kostama, M. Karvo, 1979.
	1:2	34.536	41.322	49.494	
La <sup>3+</sup>	1:1	13.473	14.526		S.N. Limaye, M.C. Saxena, 1985; R. Anttila, 1993.
Pr <sup>3+</sup>	1:1	13.603	14.646		
Nd <sup>3+</sup>	1:1	13.663	14.656		
Sm <sup>3+</sup>	1:1	13.713	14.796		
Eu <sup>3+</sup>	1:1	13.703	14.806		R. Anttila, A.M. Kivinemi, L.H.J. Lajunen, 1993.
Gd <sup>3+</sup>	1:1	13.593	14.656		
Tb <sup>3+</sup>	1:1	13.553	14.556		
Dy <sup>3+</sup>	1:1	13.493	14.466		
Ho <sup>3+</sup>	1:1	13.483	14.556		
Er <sup>3+</sup>	1:1	13.413	14.476		
Tm <sup>3+</sup>	1:1	13.503	14.506		
Yb <sup>3+</sup>	1:1	13.443	14.476		
Lu <sup>3+</sup>	1:1	13.483	14.466		
Cu <sup>2+</sup>	1:1	13.303	14.196	15.87	T. Kiss, H. Kozlowski, 1989; D.V. Jahagirdar, 1989.
	1:2	27.446	29.322	21.784	
Fe <sup>3+</sup>	1:1	14.813		16.527	D.V. Jahagirdar, 1974; M.V. Park, 1969.
Sc <sup>3+</sup>	1:1	13.43	12.37	11.78	N. Türkel, U. Özer, 1997
	1:2	15.85	15.73	13.15	
Y <sup>3+</sup>	1:1[YH <sub>2</sub> L] <sup>2+</sup>	3.64	4.49	2.58	R. Aydın, U. Özer, 1997.
	1:2[Y(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	5.36	5.34	4.52	



**Ek-3 Bazı Oksijen Verici Ligandların Al(III) ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitleri, I=0.1M, T=25°C (Martell ve ark. 1996).**

Ligand	Quotient $Q$	log $Q$
HOH, HL	$[\text{HOH}]/[\text{L}^-][\text{H}^+]$	13.78
	$[\text{AlL}_2^{2+}]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^-]$	8.47
	$[\text{AlL}_2^+]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^-]^2$	16.8
	$[\text{AlL}_3]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^-]^3$	(24.7)
	$[\text{AlL}_4^-]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^-]^4$	(31.5)
	$[\text{Al}_2\text{L}_2^{4+}]/[\text{Al}^{3+}]^2[\text{L}^-]^2$ ( $\mu=1$ )	20.0
	$[\text{Al}_3\text{L}_4^{3+}]/[\text{Al}^{3+}]^3[\text{L}^-]^4$	42.0
	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4\text{L}_{24}^{7+}]/[\text{Al}^{3+}]^{13}[\text{L}^-]^{24}$ ( $\mu=1$ )	336.5
Iminodiacetic acid (IDA), $\text{H}_2\text{L}$ ( $\mu=0.5$ )	$[\text{HL}^-]/[\text{L}^{2-}][\text{H}^+]$	9.22
	$[\text{H}_2\text{L}]/[\text{HL}^-][\text{H}^+]$	2.59
	$[\text{AlL}^+]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^{2-}]$	8.10
	$[\text{AlL}_2^-]/[\text{AlL}^+][\text{L}^{2-}]$	6.97
N-Methyliminodiacetic acid (MIDA), $\text{H}_2\text{L}$ ( $\mu=0.5$ )	$[\text{HL}^-]/[\text{L}^{2-}][\text{H}^+]$	9.46
	$[\text{H}_2\text{L}]/[\text{HL}^-][\text{H}^+]$	2.32
	$[\text{AlL}^+]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^{2-}]$	7.55
Nitrilotriacetic acid (NTA), $\text{H}_3\text{L}$	$[\text{HL}^{2-}]/[\text{L}^{3-}][\text{H}^+]$	9.46
	$[\text{H}_2\text{L}^-]/[\text{HL}^{2-}][\text{H}^+]$	2.52
	$[\text{H}_3\text{L}]/[\text{H}_2\text{L}^-][\text{H}^+]$	(1.8)
	$[\text{AlL}]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^{3-}]$	11.4
	$[\text{AlHL}^+]/[\text{AlL}][\text{H}^+]$	1.90
	$[\text{AlL}]/[\text{AlOHL}^-][\text{H}^+]$	5.09
N-(Phosphonomethyl)imino-diacetic acid, $\text{H}_4\text{L}$	$[\text{HL}^{3-}]/[\text{L}^{4-}][\text{H}^+]$	(10.29)
	$[\text{H}_2\text{L}^{2-}]/[\text{HL}^{3-}][\text{H}^+]$	5.57
	$[\text{H}_3\text{L}^-]/[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+]$	2.44
	$[\text{H}_4\text{L}]/[\text{H}_3\text{L}^-][\text{H}^+]$	2.0
	$[\text{AlL}^-]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^{4-}]$	14.7
	$[\text{AlHL}]/[\text{AlL}^-][\text{H}^+]$	7.4
	$[\text{AlL}^-]/[\text{L}^{3-}][\text{H}^+]$	8.68
N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetic acid (HIDA), $\text{H}_2\text{L}$	$[\text{H}_2\text{L}]/[\text{HL}^-][\text{H}^+]$	2.20
	$[\text{H}_3\text{L}^+]/[\text{H}_2\text{L}][\text{H}^+]$	(1.5)
	$[\text{AlL}^+]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^{2-}]$	7.74
	$[\text{HL}^{2-}]/[\text{L}^{3-}][\text{H}^+]$	9.70
	$[\text{H}_2\text{L}^-]/[\text{HL}^{2-}][\text{H}^+]$	5.39
N-(2-Hydroxyethyl)ethylenedinitrilotriacetic acid (HEDTA), $\text{H}_3\text{L}$	$[\text{H}_3\text{L}]/[\text{H}_2\text{L}^-][\text{H}^+]$	2.67
	$[\text{AlL}]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^{3-}]$	14.4
	$[\text{AlHL}^+]/[\text{AlL}][\text{H}^+]$	2.14
	$[\text{AlL}]/[\text{AlOHL}^-][\text{H}^+]$	4.89
	$[\text{AlOHL}^-]/[\text{Al}(\text{OH})_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+]$	9.19
	$[\text{HL}^{3-}]/[\text{L}^{4-}][\text{H}^+]$	10.19
	$[\text{H}_2\text{L}^{2-}]/[\text{HL}^{3-}][\text{H}^+]$	6.13
Ethylenedinitrilotetraacetic acid (EDTA), $\text{H}_4\text{L}$	$[\text{H}_3\text{L}^-]/[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+]$	2.69
	$[\text{H}_4\text{L}]/[\text{H}_3\text{L}^-][\text{H}^+]$	2.00
	$[\text{AlL}^-]/[\text{Al}^{3+}][\text{L}^{4-}]$	16.5
	$[\text{AlHL}]/[\text{AlL}^-][\text{H}^+]$	2.5

## Ek-3'ün Devamı

Ligand	Quotient $Q$	log $Q$
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexylenedinitrilo-tetraacetic acid (CDTA), $H_4L$	$[A_{IL}^-]/[A_{IOHL}^{2-}][H^+]$	5.83
	$[A_{IOHL}^{2-}]/[A_{I(OH)_2L}^{3-}][H^+]$	10.31
	$[HL^{3-}]/[L^{4-}][H^+]$	(12.3)
	$[H_2L^{2-}]/[HL^{3-}][H^+]$	6.12
	$[H_3L^-]/[H_2L^{2-}][H^+]$	(3.49)
	$[H_4L]/[H_3L^-][H^+]$	2.40
	$[A_{IL}^-]/[Al^{3+}][L^{4-}]$	19.6
	$[A_{IHL}]/[A_{IL}^-][H^+]$	2.29
	$[A_{IL}^-]/[A_{IOHL}^{2-}][H^+]$	7.82
	$[HL^{3-}]/[L^{4-}][H^+]$	10.30
Trimethylenedinitrilotetra-acetic acid (TMDTA), $H_4L$	$[H_2L^{2-}]/[HL^{3-}][H^+]$	7.88
	$[H_3L^-]/[H_2L^{2-}][H^+]$	2.63
	$[H_4L]/[H_3L^-][H^+]$	2.1
	$[A_{IL}^-]/[Al^{3+}][L^{4-}]$	16.32
	$[HL^{3-}]/[L^{4-}][H^+]$	9.49
	$[H_2L^{2-}]/[HL^{3-}][H^+]$	6.98
(2-Hydroxytrimethylene)dinitrilo-tetraacetic acid, $H_4L$	$[H_3L^-]/[H_2L^{2-}][H^+]$	2.57
	$[H_4L]/[H_3L^-][H^+]$	(1.7)
	$[A_{IL}^-]/[Al^{3+}][L^{4-}]$	15.2
	$[A_{IL}^-]/[A_{IOHL}^{2-}][H^+]$	6.70
	$[A_{IOHL}^{2-}]/[A_{I(OH)_2L}^{3-}][H^+]$	8.70
	$[HL^{3-}]/[L^{4-}][H^+]$	9.40
Ethylenebis(oxyethylenenitrilo)-tetraacetic acid (EGTA), $H_4L$	$[H_2L^{2-}]/[HL^{3-}][H^+]$	8.78
	$[H_3L^-]/[H_2L^{2-}][H^+]$	2.66
	$[H_4L]/[H_3L^-][H^+]$	2.0
	$[A_{IL}^-]/[Al^{3+}][L^{4-}]$	13.90
	$[A_{IHL}]/[A_{IL}^-][H^+]$	3.97
	$[A_{IL}^-]/[A_{IOHL}^{2-}][H^+]$	5.20
	$[A_{IOHL}^{2-}]/[A_{I(OH)_2L}^{3-}][H^+]$	8.42
	$[HL^{4-}]/[L^{5-}][H^+]$	10.48
	$[H_2L^{2-}]/[HL^{4-}][H^+]$	8.60
	$[H_3L^{2-}]/[H_2L^{3-}][H^+]$	4.28
Diethylenetrinitrilopentaacetic acid (DTPA), $H_5L$	$[H_4L^-]/[H_3L^{2-}][H^+]$	2.6
	$[H_5L]/[H_4L^-][H^+]$	2.0
	$[H_6L^+]/[H_5L]H^+$	(1.6)
	$[A_{IL}^{2-}]/[Al^{3+}][L^{5-}]$	18.7
	$[A_{IHL}^-]/[A_{IL}^{2-}][H^+]$	4.3
	$[A_{IL}^{2-}]/[A_{IOHL}^{3-}][H^+]$	7.2
	$[HL^{5-}]/[L^{6-}][H^+]$	10.62
	$[H_2L^{4-}]/[HL^{5-}][H^+]$	9.49
	$[H_3L^{3-}]/[H_2L^{4-}][H^+]$	6.10
	$[H_4L^{2-}]/[H_3L^{3-}][H^+]$	4.06
Triethylenetetranitrilohexaacetic acid (TTHA), $H_6L$	$[H_5L^-]/[H_4L^{2-}][H^+]$	2.75
	$[H_6L]/[H_5L^-][H^+]$	2.3
	$[H_7L^+]/[H_6L][H^+]$	(1.8)
	$[A_{IL}^{3-}]/[Al^{3+}][L^{6-}]$	21.0
	$[A_{IHL}^{2-}]/[A_{IL}^{3-}][H^+]$	5.85
	$[A_{IL}^{3-}]/[A_{IOHL}^{4-}][H^+]$	9.2

## Ek-3'ün Devamı

Ligand	Quotient Q	log Q
	$[AlH_{-1}L]/[AlH_{-1}L^-][H^+]$	5.15
	$[AlL_2^-]/[AlH_{-1}L_2^{2-}][H^+]$	3.72
	$[AlH_{-1}L_2^{2-}]/[AlH_{-3}L_2^{4-}][H^+]^2$	12.67
	$[AlH_{-4}L_3^{3-}]/[H^+][Al^{3+}][L^{2-}]^3$	-15.92
	$[AlH_{-4}L_3^{3-}]/[AlH_{-5}L_3^{3-}][H^+]$	10.89
	$[AlH_{-5}L_3^{4-}]/[AlH_{-6}L_3^{3-}][H^+]$	12.7
	$[H_2L]/[HL^-][H^+]$	2.80
(T=20°C)	$[AlL^+][H^+]/[Al^{3+}][HL^-]$	-0.2
	$[AlL_2^-][H^+]/[AlL^+][HL^-]$	-2.8
	$[AlL_3^{3-}][H^+]/[AlL_2^-][HL^-]$	-6.5
Sulfoxine, H <sub>2</sub> L	$[HL^-]/[L^{2-}][H^+]$	8.42
	$[H_2L]/[HL^-][H^+]$	3.95
	$[AlL^+]/[Al^{3+}][L^{2-}]$	8.7
	$[AlL_2^-]/[Al^{3+}][L^{2-}]^2$	16.6
	$[AlL_3^{3-}]/[Al^{3+}][L^{2-}]^3$	23.2
Catechol, H <sub>2</sub> L	$[HL^-]/[L^{2-}][H^+]$	(13.3)
	$[H_2L]/[HL^-][H^+]$	9.26
	$[AlL^+][H^+]^2/[Al^{3+}][H_2L]$	-6.0
	$[AlL_2^-][H^+]^2/[AlL^+][H_2L]$	-9.10
	$[AlL_3^{3-}][H^+]^2/[AlL_2^-][H_2L]$	-13.61
	$[AlHL_2]/[AlL_2^-][H^+]$	6.05
	$[AlHL_3^{2-}]/[AlL_3^{3-}][H^+]$	8.05
4-Sulfocatechol, H <sub>2</sub> L (T=20°C)	$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	(12.8)
	$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$	8.50
	$[AlL][H^+]^2/[Al^{3+}][H_2L^-]$	-4.7
	$[AlL_2^{3-}][H^+]^2/[AlL][H_2L^-]$	-7.7
	$[AlL_3^{6-}][H^+]^2/[AlL_2^{3-}][H_2L^-]$	-11.6
Tiron, H <sub>4</sub> L	$[HL^{3-}]/[L^{4-}][H^+]$	(12.5)
	$[H_2L^{2-}]/[HL^{3-}][H^+]$	7.62
	$[AlL^-][H^+]^2/[Al^{3+}][H_2L^{2-}]$	-3.2
	$[AlL_2^{3-}][H^+]^2/[AlL^-][H_2L^{2-}]$	-6.6
	$[AlL_3^{9-}][H^+]^2/[AlL_2^{3-}][H_2L^{2-}]$	-10.3
Chromotropic-acid, H <sub>4</sub> L	$[H_2L^{2-}]/[HL^{3-}][H^+]$	5.35
	$[AlL^-][H^+]^2/[Al^{3+}][H_2L^{2-}]$	-3.81
	$[AlL_2^{3-}][H^+]^2/[AlL^-][H_2L^{2-}]$	-8.0
Dopamine, H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	$[HL^-]/[L^{2-}][H^+]$	(13.1)
	$[H_2L]/[HL^-][H^+]$	10.36
	$[H_3L^+]/[H_2L][H^+]$	8.88
	$[Al(HL)_2^+]/[Al^{3+}][HL^-]$	13.32
	$[Al(HL)_2^+]/[Al^{3+}][HL^-]^2$	23.99
	$[Al(HL)_3]/[Al^{3+}][HL^-]^3$	30.63
1-DOPA, H <sub>2</sub> L	$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	13.4
	$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$	9.81
	$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$	8.75
	$[H_2L^+]/[H_3L][H^+]$	2.20
	$[AlHL^+]/[Al^{3+}][HL^{2-}]$	12.72
	$[Al(HL)_2^-]/[Al^{3+}][HL^{2-}]^2$	22.62
	$[Al(HL)_3^{2-}]/[Al^{3+}][HL^{2-}]^3$	28.43

#### Ek-4 Çalışılan Ligandların Literatürde Bulunan Protonlanma Sabitleri

##### 4.1. 2,4-DHBA'nın Protonlanma Sabitleri

Denge Sabiti Eşitliği	Sıcaklık ve İyonik Ortam	$\log K_H$	Yöntem	Kaynak
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	31°C, 0.1M NaClO <sub>4</sub>	>14	Potansiyometrik	Jahagirdar 1973
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.99		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.33		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.5M NaClO <sub>4</sub>	13.373	Potansiyometrik	Lajunen ve ark. 1979
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.555		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.118		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.1M NaClO <sub>4</sub>	-	Potansiyometrik	R. Aydın ve ark. 1997
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.46		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		2.62		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.2M KCl	>14	Potansiyometrik	T.Kiss ve ark. 1989
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.68		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.11		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	35°C, 0.1M NaClO <sub>4</sub>	-	Spektroskopik	S.A. Abbasi 1990
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		13.29		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.42		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.2M KCl	>14	Potansiyometrik	T.Kiss ve ark. 1993
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		8.64		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.09		

## Ek-4'ün Devamı

## 4.2. 2,5-DHBA'nın Protonlanma Sabitleri

Denge Sabiti Eşitliği	Sıcaklık ve İyonik Ortam	logK <sub>H</sub>	Yöntem	Kaynak
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	31°C, 0.1M NaClO <sub>4</sub>	13.90	Potansiyometrik	Jahagirdar 1973
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		10.21		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.33		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.5M NaClO <sub>4</sub>	12.742	Potansiyometrik	Lajunen ve ark. 1979
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		9.995		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		2.731		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.2M NaClO <sub>4</sub>	>14	Potansiyometrik	Kiss ve ark. 1989
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		10.05		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		2.73		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.1M NaClO <sub>4</sub>	13.9	Potansiyometrik	Dhat ve ark. 1982
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		10.2		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		3.0		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.2M KCl	>14	Potansiyometrik	Kiss ve ark. 1993
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		10.06		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		2.75		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.1M KCl	-	Potansiyometrik	R. Aydın ve ark. 1997
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		9.84		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		2.13		

## Ek-4'ün Devamı

## 4.3. 2,6-DHBA'nın Protonlanma Sabitleri

Denge Sabiti Eşitliği	Sıcaklık ve İyonik Ortam	$\log K_H$	Yöntem	Kaynak
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.1M NaClO <sub>4</sub>	13.283	Potansiyometrik	Lajunen ve ark. 1979
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		12.571		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		1.196		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.2M KCl	>14	Potansiyometrik	T. Kiss ve ark. 1989
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		13.1		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		1.0		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.3M NaClO <sub>4</sub>	13.1	Potansiyometrik	Diebler ve ark. 1987
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		13.1		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		-		
$[HL^{2-}]/[L^{3-}][H^+]$	25°C, 0.5M NaClO <sub>4</sub>	13.28	Potansiyometrik	Lajunen ve ark. 1980
$[H_2L^-]/[HL^{2-}][H^+]$		12.57		
$[H_3L]/[H_2L^-][H^+]$		1.20		

### Ek-5. Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması.

pH=3.5 kadar HCl ile pH=3.5 - 10.5 arası asetik asit çözeltileri ile ayarlandı. (Richard ve ark.1959).

#### Hidroklorik Asit ile ayarlama:

1 ml derişik HCl (%37'lik  $d=1.18$ ) 0.1 M  $KNO_3$  ile 1 litreye tamamlandı. Bu çözeltilerden 50 ml alınarak standart NaOH ile titre edildi. Ortamdaki  $[H^+]$  derişimi (5-1) eşitliği ile hesaplandı.

$$[H^+] = \frac{C_B \cdot (V_e - V_B)}{50 + V_B} \quad (5-1)$$

(5-1) Eşitliğinde,

$V_e$  = eşdeğerlik noktasında ilave edilen baz hacmi, ml.

$V_B$  = İlave edilen baz hacmi, ml.

$C_B$  = Bazın molar derişimidir.

Hesaplanan pH değerleriyle okunan pH değerleri arasındaki fark bulundu. Farkların ortalaması alınarak, pH=3.5'a kadar olan pH değerlerinde bu değer göz önüne alınarak pH'lar düzeltildi.

#### Asetik Asit ile ayarlama:

1 ml derişik  $CH_3COOH$  (%100'lük,  $d=1.05$ ) 0.1 M  $KNO_3$  ile 1 litreye tamamlandı. Bu çözeltilerden 50 ml alınarak standart NaOH ile titre edildi. Ortamın pH'ı (5-2) ve (5-3) eşitliklerinden hesaplandı.

$$pH = -\log K_{HL} + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (5-2)$$

$$pH = pK_{HL} + \log \frac{V_B}{V_e - V_b} \quad (5-3)$$

Bu eşitliklerde;

$V_e$  = Eşdeğerlik noktasında ilave edilen baz hacmi, ml.

$V_B$  = İlave edilen baz hacmi (ml).

$K_{HL}$  = Asetik asitin ayrışma (asitlik) sabitidir. ( $2.85 \times 10^{-5}$ )

Hesaplanan pH değerleriyle okunan pH değerleri arasındaki farklar ve farkların ortalaması hesaplandı. Bu ortalama değer göz önüne alınarak pH=3.5 - 10.5 aralığında okunan pH değerleri, bu fark göz önüne alınarak düzeltilti.

#### NaOH ile ayarlama :

50 ml 0,1M  $KNO_3$  çözeltisi standart NaOH ile titre edildi. Ortamın pH'ı (5-4) ve (5-5) eşitlikleri, yardımı ile hesaplandı.

$$[OH^-] = \frac{V_B \cdot C_B}{50 + V_B} \quad (5-4)$$

$$pH = pK_{su} - pOH \quad (5-5)$$

$V_B$  = ilave edilen baz hacmi,(ml)

$C_B$  = bazın molar derişimi

$pK_{su} = -\log K_{su}$  , her kalibrasyonda  $K_{su}$  değerleri hesaplandı.

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki farklar bulundu. Bulunan bu farkların ortalaması alınarak, pH = 10,5'ten sonraki pH değerleri düzeltilti.



### Ek-6 BEST Bilgisayar Programı

Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında bilgisayar programlarının kullanılmaya başlanması 1960'lı yıllara rastlamaktadır. Kararlılık sabitlerinin tayininde ilk kullanılan bilgisayar programı McMasters ve Schaap tarafından geliştirilmiştir (1958). Polagrafik verilerin değerlendirilmesinde kullanılan bu programın temeli küçük kareler metoduna dayanmaktadır. Bu metot Rydberg ve Sullivan tarafından geliştirilmiş ve potansiyometrik titrasyon verilerinden kararlılık sabitlerinin hesaplanması için kullanılmıştır.

Günümüzde kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar geliştirilmektedir. Programlar ancak bazı detaylar yönünden farklıdır. Bu programlar arasında potansiyometrik verilerden kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında en fazla kullanılanı Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programıdır (1988).

Potansiyometrik titrasyon verilerinden denge sabitlerinin hesaplanmasını sağlayan bu programın algoritması kütle denkliklerinin hesabına dayanmaktadır ve kütle denkliği 6-1 eşitliği ile edilebilir.

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{ij}} \quad (6-1)$$

Varolan türler içinde i bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade eden bu eşitlikte  $e_{ij}$  stokiyometri katsayısını,  $\beta_j$  toplam denge sabitini,  $[C_k]$  ise denge sabiti ifadesinde yer alan türlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu eşitlik kullanılarak,  $ML_3$  türünde kompleks oluşturan bir sistem için kütle denklikleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$H_t = [H] + \beta_1^H [H][L] + 2 \beta_2^H [H]^2 [L] \quad (6-2)$$

$$L_t = [L] + \beta_1^H [H][L] + \beta_2^H [H]^2 [L] + \beta_1 [L][M] + 2 \beta_2 [L]^2 [M] + 3 \beta_3 [L]^3 [M] \quad (6-3)$$

$$M_t = [L] + \beta_1 [L][M] + \beta_2 [L]^2 [M] + \beta_3 [L]^3 [M] \quad (6-4)$$

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

Bu kütle denkliklerinden faydalanılarak denge sabiti değerlerinin BEST'te hesaplanması aşağıdaki şekilde olmaktadır.

- I. Bilinen ve tahmin edilen toplam denge sabiti ifadeleri ( $\beta_1$ ) ve kütle denklikleri kullanılarak titrasyonun her bir noktası için pH hesaplanır.
- II. Hesaplanan pH'lar ile gözlenen pH'lar arasındaki sapmaların ağırlıklı karelerinin toplamı hesaplanır. Bunun için 6-5 eşitliği kullanılır.

$$U = \sum w ( p[H]_{\text{gözlenen}} - p[H]_{\text{hesaplanan}} )^2 \quad (6-5)$$

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

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

Sigma fit minimize edilinceye kadar bilinmeyen denge sabiti ifadelerinin yerine yeni değerler yazılarak hesaplamalar tekrarlanır. pH'daki standart sapmayı ifade eden sigma fit 6-7 eşitliği ile ifade edilir.

$$\sigma_{\text{fit}} = (U / N)^{1/2} \quad (6-7)$$

Burada N ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (6-8)$$

Bu hesaplamalar sonucunda sigma fit'in minimum olduğu kararlılık sabiti değeri sonuç olarak verilir.

**Ek-7 Al(III)'ün 2,4-DHBA, 2,5-DHBA ve 2,6-DHBA Ligandları ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi için Gerekli Matematiksel Eşitlikler**

$L^{3-}$  türü bir ligandın protonlanması 7-1, 7-2 ve 7-3 denge tepkimeleri ile belirtilir ise,



(7-1),(7-2) ve (7-3) denge tepkimelerinin denge sabitleri (7-4),(7-5) ve (7-6) eşitlikleri ile verilebilir.

$$K_{HL^{2-}} = \frac{[HL^{2-}]}{[L^{3-}][H^+]} \quad (7-4)$$

$$K_{H_2L^-} = \frac{[H_2L^-]}{[HL^{2-}][H^+]} \quad (7-5)$$

$$K_{H_3L} = \frac{[H_3L]}{[H_2L^-][H^+]} \quad (7-6)$$

(7-1),(7-2) ve (7-3) denge tepkimelerinin içerdiği ligand türlerinin toplam derişimi  $T_L$  ile verilebilir.

$$T_L = [L^{3-}] + [HL^{2-}] + [H_2L^-] + [H_3L] \quad (7-7)$$

(7-4),(7-5) ve (7-6) eşitlikleri (7-7) eşitliğinde yerine konulursa,

$$T_L = [H_3L] \frac{1 + K_{HL}^{2-} [H^+] + K_{HL}^{2-} K_{H2L}^- [H^+]^2 + K_{HL}^{2-} K_{H2L}^- K_{H3L} [H^+]^3}{K_{HL}^{2-} K_{H2L}^- K_{H3L} [H^+]^3} \quad (7-8)$$

(7-8) eşitliği elde edilir. Dağılım eğrilerinin çizilebilmesi için  $H_3L$  derişiminin bilinmesi gerekir. Bu nedenle yukarıdaki (7-8) eşitliği düzenlendiğinde (7-9) eşitliği elde edilir.

$$[H_3L] = \frac{T_L K_{HL}^{2-} K_{H2L}^- K_{H3L} [H^+]^3}{1 + K_{HL}^{2-} [H^+] + K_{HL}^{2-} K_{H2L}^- [H^+]^2 + K_{HL}^{2-} K_{H2L}^- K_{H3L} [H^+]^3} \quad (7-9)$$

1:1 mol oranında Al(III) ile  $H_3L$  ligandının katıldığı denge tepkimeleri düşünüldüğünde;



Bu tepkimeye ait denge sabiti (7-11) eşitliği ile verilebilir.

$$K_1 = \frac{[Al(HL)^+][H^+]^2}{[Al^{3+}][H_3L]} \quad (7-11)$$

Al(III) iyonu için kütle denkliği yazıldığında;

$$T_{Al} = [Al^{3+}] + [Al(HL)^+] \quad (7-12)$$

$\alpha_{[Al^{3+}]}$  : Al(III)'ün bağıl derişimini,  $\alpha_{[Al(HL)^+]}$  : Al(HL)+ koordinasyon iyonunun bağıl derişimini göstermek üzere aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\alpha_{[Al^{3+}]} = \frac{[Al^{3+}]}{T_{Al}} \quad (7-13)$$

$$\alpha_{[Al(HL)^+]} = \frac{[Al(HL)^+]}{T_{Al}} \quad (7-14)$$

(7-13) ve (7-14) eşitlikleri (7-11) eşitliği dikkate alınarak düzenlenirse,

$$\alpha_{[Al^{3+}]} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H_3L] [H^+] + K_1 K_{h1}[H_3L]} \quad (7-15)$$

$$\alpha_{[Al(HL)^+]} = \frac{K_1[H_3L] [H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H_3L] [H^+] + K_1 K_{h1}[H_3L]} \quad (7-16)$$

Ordinat ekseninde ortamdaki türlerin bağıl derişimleri ( $\alpha_{[Al^{3+}]}$  ve  $\alpha_{[Al(HL)^+]}$  değerleri) ve apsis ekseninde pH değerleri olacak şekilde grafik çizildiğinde ortamda bulunan her tür için dağılım eğrileri elde edilmiş olur.

### Ek- 8 (4.2.2-1) Eşitliğinin Türetilmesi için Gerekli Matematiksel Eşitlikler

4.2.2-1 eşitliği, Allan AGREN'in (Agren 1954a) makalesindeki eşitliklere göre, bu çalışmadaki tepkimeler dikkate alınarak türetilmiştir.

$HL^{2-}$  ligandı ile Al(III) arasındaki kompleks oluşum tepkimesi (8-1) eşitliği ile gösterilir ise, bu tepkimenin denge sabiti (8-2) eşitliği ile verilir.



$$\beta = \frac{[Al(HL)^+]}{[Al^{3+}][HL^{2-}]} \quad (8-2)$$

$H_3L$  türündeki zayıf bir asidin, birinci, ikinci ve üçüncü asit iyonlaşma denge tepkimeleri (8-3), (8-4) ve (8-5) eşitlikleri ile, denge sabitleri ise (8-6), (8-7) ve (8-8) eşitlikleri ile ifade edilir.



$$K_{a1} = \frac{[H_2L^-][H^+]}{[H_3L]} \quad (8-6)$$

$$K_{a2} = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{[H_2L^-]} \quad (8-7)$$

$$K_{a3} = \frac{[L^{3-}][H^+]}{[HL^{2-}]} \quad (8-8)$$

Ortamdaki ligand için kütle denkleği, (8-9), yazılabilir.

$$T_L = [H_3L] + [Al(HL)^+] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}] \quad (8-9)$$

Bu eşitlikteki  $[HL^{2-}]$  ve  $[L^{3-}]$  derişimleri çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. (8-9) eşitliği tekrar yazılacak olursa, (8-10) eşitliği elde edilir.

$$T_L = [H_3L] + [Al(HL)^+] + [H_2L^-] \quad (8-10)$$

Koordinasyon iyonunun maksimum absorbands yaptığı, ligandın absorbandsının çok az olduğu dalga boyunda 1:1 mol oranındaki çözeltinin absorbandsı ölçüldüğünde, absorbands (8-11) eşitliği ile ifade edilebilir.

$$A = \epsilon [Al(HL)^+] \quad (8-11)$$

Ortamdaki  $[H_3L^-]$  derişimi (8-6), (8-10) ve (8-11) eşitlikleri kullanılarak hesaplanabilir.

$$[H_3L^-] = (T_L - \frac{A}{\epsilon}) \left( \frac{K_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} \right) \quad (8-12)$$

(8-2) eşitliği, elde edilen eşitlikler kullanılarak tekrar düzenlenirse, (8-13) eşitliği elde edilmiş olur.

$$\frac{T_L}{A} = \frac{1}{\epsilon} + \left( \frac{1}{\epsilon \beta} \right)^{1/2} \left( \frac{[H^+]( [H^+] + K_{a1} )}{A K_{a1} K_{a2}} \right)^{1/2} \quad (8-12)$$

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma Alexander von Humbolt vakfının (Almanya) göndermiş olduğu aletler ile kurulan araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiş ve Uludağ Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından 2004/36 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

Alexander Von Humbolt vakfına, Uludağ Üniversitesi Araştırma Fonu'na ve çalışmalarım sırasındaki yardımlarından ve desteğinden dolayı danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Naciye TÜRKEKEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında her konudaki yardımları için Sayın Hocam Prof. Dr. Ulviye ÖZER'e ve Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Rahmiye AYDIN'a, Araş. Gör. Hasene MUTLU'ya, Araş. Gör. Melek BERKER'e, Araş. Gör. Tülay BEĞENDİ'ye ve Araş. Gör. Yeliz FATURACI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan eşim Tahir AKMAN'a, aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.



**ÖZGEÇMİŞ**

Elif TABAK, 1979 yılında Bursa'da doğdu. İlköğrenimini Hamzabey İlkokulu'nda, orta öğrenimini Muradiye Ortaokulu ve Bursa Tophane Anadolu Meslek Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimine başlayıp 2002'de mezun oldu. 2003'te Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.