

FENOLİK SCHIFF BAZLARININ Co(II) VE
Cd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
YAPILARININ İNCELENMESİ

Nurgün Sakarya

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

1993

FENOLİK SCHIFF BAZLARININ Co(II) VE Cd(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
İNCELENMESİ

Nurgün SAKARYA,

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman : Doç.Dr. Orhan BİLGİÇ

Subat - 1993

Nurgün SAKARYA'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Fenolik Schiff Bazlarının Co(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Doç.Dr.Orhan BİLGİC

Üye : Prof.Dr.Sevim BİLGİC

Üye : Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05.11.2003
gün ve 349-3... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Rüstem KAYA
Enstitü Müdürü

TESEKKÜR

Fenolik Schiff bazlarının geçiş metalleri Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının I.R. ve U.V. spektrumu ile incelenmesi konusundaki bu deneysel çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Doç.Dr.Orhan BİLGİC'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam Sayın Doç.Dr. Orhan BİLGİC'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca deneysel ve teorik çalışmalarında, büyük yardımlarını gördüğüm Değerli Hocam Sayın Prof.Dr.Sevim BİLGİC e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Sayın Arş.Görevlileri Hüseyin BERBER ve Cengiz YENİKAYA'ya, I.R. spektrumlarını alan Sayın Arş.Grv.Mine YALÇINKAYA'ya ve Tıbbi Bilimler Araştırma Merkezi görevlilerinden Mine KÜRKCÜOĞLU'na, U.V. spektrumlarını alan Sayın Arş.Grv. Mehmet POYRAZ'a ayrıca tüm Kimya Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nurgün SAKARYA

ÖZET

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit(1)'in sübsti-tüe anilinler ile reaksiyonundan Schiff bazları sentezlenmiştir.

Daha sonra bu Schiff bazlarınının Co(II) asetat ve Cd(II) asetat ile reaksiyonları incelenmiştir. Komplekslerin yapıları I.R. ve U.V. spektrumları ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. I.R. ve U.V. spektrumlarından komplekslerin trans-yapısında olabileceği düşünülmüştür. NMR spektrumları alınamadığı için kesin yapılar saptanamamıştır.

SUMMARY

In this work, the Schiff base were synthesised from the reaction of 2-hydroxy-1-naphtaldehyde with substituted anilines.

Then the reaction of these Schiff bases with Co(II) asetate and Cd(II) asetate were investigated. The structures of the complexes were tried to be clarified with I.R. and U.V. spectra.

From the I.R. spectra it was suspected that the complexes were in trans-structure. Since the N.M.R. spectra couldn't be taken, the structures were not determined accurately.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.1.1. Schiff bazlarının hazırlanması	1
1.1.2. Schiff bazlarının reaksiyonu	4
2. ÇALIŞMANIN AMACI	9
3. GEÇİŞ METALLERİ	10
3.1. Geçiş Metallerinin Özellikleri	10
3.2. Kobalt Metalinin Özellikleri	13
3.3. Kadmiyum Metalinin Özellikleri	16
4. KOMPLEKS BİLEŞİKLER	17
4.1. Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma	21
4.1.1. Valens bağ teorisi	21
4.1.2. Kristal alan teorisi	26
4.1.3. Moleküler orbital teorisi	30
4.2. Kompleks Bileşiklerinin Koordinasyon Sayıları ve Geometrileri	35
4.2.1. Koordinasyon sayısı iki olan kompleksler	37
4.2.2. Koordinasyon sayısı üç olan kompleksler	37

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.3. Koordinasyon sayısı dört olan kompleksler	37
4.2.4. Koordinasyon sayısı beş olan kompleksler	38
4.2.5. Koordinasyon sayısı altı olan kompleksler	39
4.2.6. Koordinasyon sayısı yedi olan kompleksler	40
4.2.7. Koordinasyon sayısı sekiz olan kompleksler	40
4.2.8. Yüksek koordinasyon sayıları içeren kompleksler	41
4.3. Kompleks Bileşiklerde İzomerizm	42
4.3.1. Yapısal izomerizm	42
4.3.1.1. İyonlaşma izomeri	42
4.3.1.2. Hidrat izomeri	43
4.3.1.3. Koordinasyon izomeri	43
4.3.1.4. Polimerleşme izomeri	44
4.3.1.5. Bağlanma izomeri	44
4.3.2. Stereoizomeri	45
4.3.2.1. Geometrik izomeri	45
4.3.2.2. Optik izomeri	47
4.4. Kelatlar	49
5. DENEL BÖLÜM	51
5.1. Kullanılan Maddeler	51
5.2. Kullanılan Çözücüler	51
5.3. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması ..	51
5.4. Schiff Bazları Serisinde İsimlendirme	52

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5.5. Kompleksler Serisinde İsimlendirme	53
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	57
6.1. 2-Hidroksi-1-naftaldehit(1)'in Sentezi	57
6.2. Schiff Bazlarının Hazırlanması	58
6.2.1. 2-Hidroksi-1-naftaldehit(1) ile anilin ve anilin türevlerinin reaksiyonları ..	58
6.2.1.1. 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'nin sentezi	58
6.2.1.2. 1-(N-orto-metilfenilimino- metil)-2-naftol(3)'ün sen- tezi	59
6.2.1.3. 1-(N-para-metilfenilimino- metil)-2-naftol(4)'ün sen- tezi	61
6.2.1.4. 1-(N-para-metilfenilimino- metil)-2-naftol(5)'in sen- tezi	62
6.2.1.5. 1-(N-orto-hidroksifenilimino- metil)-2-naftol(6)'ün sen- tezi	63
6.3. Schiff Bazlarından, Co(II) ve Cd(II) Komp- lekslerinin Hazırlanması	64
6.3.1. N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kobalt(II) (7)'in sentezi ..	64
6.3.2. N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1- naftilideniminato)kobalt(II) (8)'in sentezi	66
6.3.3. N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1- naftilideniminato)kadmiyum(II) (9)'ün sentezi	68
6.3.4. N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1- naftilideniminato)kobalt(II) (10)'ün sentezi	69

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
6.3.5. N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (11)'in sentezi	71
6.3.6. N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (12)'in sentezi	72
6.3.7. N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (13)'ün sentezi	74
7. TARTIŞMA VE SONUC.....	101
7.1. Reimer-Tiemann Reaksiyonu	101
7.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	102
KAYNAKLAR DİZİNİ	132

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 CoCl_3 ile amonyaktan oluşan kobalt kompleks- lerinin yapıları	15
4.1 Küresel ve oktahedral alanda d elektron ener- jileri	26
4.2 Oktahedral ligand alanında beş d orbitallerinin dejenere dağılımları	27
4.3 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ iyonunun sulu çözeltisinin elekt- ronik spektrumu	28
4.4 d^4 , d^5 , d^6 ve d^7 oktahedral komplekslerinde yük- sek spin ve düşük spin kararlılık enerjileri ve elektronik konfigürasyonları	29
4.5 Oktahedral ve tetrahedral alanlarda kristal alan yarılma diyagramı	30
4.6 Sadece σ -bağlı oktahedral kompleks için metal ve ligand grup orbitalleri	32
4.7 σ -bağlı oktahedral kompleksde moleküler orbital diyagramı	33
4.8 t_{2g} orbitallerinin örtüşümünü gösteren enerji diyagramı	34

SEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.9 Yüksek enerjili t_{2g} ligand orbitalleri ile metal t_{2g} orbitallerinin etkilerini gösteren diyagram	35
4.10 Koordinasyon sayısı dört için a.Tetrahedron b.Kare düzlem yapılar	38
4.11 Koordinasyon sayısı altı için $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ ve $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ komplekslerinin oktahedral yapıları	39
4.12 Koordinasyon sayısı yedi için a.Pentagonal bipiramit b.Kapsüllü oktahedron c.Kapsüllü trigonal prizma şekilleri	40
4.13 a.Kare anti-prizma, b.Dodakehedron	41
4.14 $[ReHg]^{-2}$ iyonunun yapısı	42
4.15 $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ ve $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ komplekslerinin cis- ve trans- izomerleri	47
4.16 a.Tris(etilamino)krom(III) iyonu, b.Tris(etilamino)kobalt(III) iyonunun optik izomerleri	48
4.17 $[Co(en)_3]^{+3}$ ve $[Cr(en)_3]^{+3}$ iyonlarının mutlak konfigürasyonları	48
4.18 Dikorobis(etilamino)Co(III) ve Cr(III) komplekslerinin cis- ve trans- izomerleri	49
4.19 Bis(etilamino) platin(II) kompleksi	49

SEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.20 Bakır porfinin yapısı	50
6.1 2-Hidroksi-1-naftaldehit(1)'in I.R. spektrumu	76
6.2 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'in I.R. spek- trumu	77
6.3 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'in U.V. spek- trumu	78
6.4 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün I.R. spektrumu	79
6.5 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün U.V. spektrumu	80
6.6 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün I.R. spektrumu	81
6.7 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün U.V. spektrumu	82
6.8 1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'ün I.R. spektrumu	83
6.9 1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'ün U.V. spektrumu	84
6.10 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'ün I.R. spektrumu	85

SEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.11 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'ün U.V. spektrumu	86
6.12 N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato) kobalt(II) (7)'in I.R. spektrumu	87
6.13 N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato) kobalt(II) (7)'in U.V. spektrumu	88
6.14 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kobalt(II) (8)'in I.R. spektrumu	89
6.15 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kobalt(II) (8)'in U.V. spektrumu	90
6.16 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (9)'in I.R. spektrumu ..	91
6.17 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (9)'in U.V. spektrumu ..	92
6.18 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kobalt(II) (10)'in I.R. spektrumu ...	93
6.19 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kobalt(II) (10)'in U.V. spektrumu ...	94
6.20 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (11)'in I.R. spektrumu ..	95

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.21 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (11)'in U.V. spektrumu ..	96
6.22 N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (12)'in I.R. spektrumu ..	97
6.23 N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (12)'in U.V. spektrumu ..	98
6.24 N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-nafti- lideniminato)kadmiyum(II)(13)'in I.R. spektrumu .	99
6.25 N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-nafti- lideniminato)kadmiyum(II)(13)'in U.V. spektrumu .	100
7.1 Salen kompleksleri (a), (b) dört dişli ligand (c) iki tane iki dişli ligand ..	104
7.2 4,4-dimetil-2-pentenin I.R. spektrumu	106
7.3 Oksijen köprüsü sonucu dimer yapının oluşması	107
7.4 Orto-hidroksi asetofenonun I.R. spektrumu	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Bazı geçiş metal iyonlarının renkleri	11
3.2 İlk geçiş metallerinin oksidasyon halleri	12
3.3 Temel geçiş metallerinin elektron dizilişleri ..	13
3.4 $CoCl_2$ ile amonyaktan oluşan kobalt kompleks- leri	15
4.1 $Co(III)$ klorür ile amonyak arasında oluşan komp- lekslerin adlandırılması	19
4.2 Kompleks iyonların koordinasyon sayıları ve geometrileri	36
7.1 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'in nötr, ba- zık ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ değerleri	111
7.2 N,N' -bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato) kobalt(II) (7)'in nötr, bazık ve asidik ortam- daki $\lambda_{max}(nm)$ değerleri	113
7.3 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)' ün nötr, bazık ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ değerleri	114
7.4 N,N' -bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kobalt(II) (8)'un nötr, bazık ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ değerleri	116

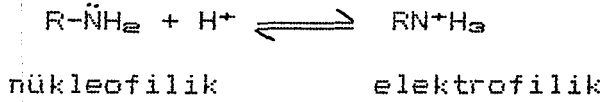
ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.5 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (9)'un nötr, bazik ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ degerleri	118
7.6 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)' ün nötr, bazik ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ degerleri	120
7.7 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kobalt(II) (10)'un nötr, bazik ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ degerleri	122
7.8 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (11)'un nötr, bazik ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ degerleri	124
7.9 1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)' in nötr, bazik ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ degerleri	126
7.10 N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftili- deniminato)kadmiyum(II) (12)'un nötr, bazik ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ degerleri	128
7.11 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'in nötr, bazik ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ degerleri	129
7.12 N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-nafti- lideniminato)kadmiyum(II) (13)'un nötr, bazik ve asidik ortamdaki $\lambda_{max}(nm)$ degerleri	131

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

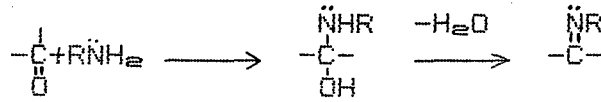
<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
λ	Dalga boyu
cm^{-1}	1/Santimetre
nm	nanometre
max	Maksimum
abs	Absorbans
g	Gram
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
σ	Sigma
π	Pi
U.V.	Ultraviyole
IR	Infrared

a) Dehidratasyona asidin etkisi



b) Aminin n\u00fckleofilligine asidin etkisi

Başlangıçta oluşan N-s\u00fcbstit\u00fc hemiaminaller kararlı Schiff bazını vermek \u00fczere su kaybederler.



Genelde ketonlar, aldehitlerden daha yavaş, daha y\u00fcksek sıcaklıkta ve daha uzun s\u00fcrede reaksiyona girerler. Buna il\u00e5veten denge, su kaybıyla sa\u011fa kayabilir. Yine denge, azeotropik damıtma veya TiCl_4 gibi nem \u00e7ekici maddelerle (Weingarten, Chupp, and White, 1947) veya molek\u00fcler sieve ile sa\u011fa kaydırılır (Bonnett, and Emerson 1970; Roeloffsen, and Van Bekkum, 1972).

Reaksiyon halka kapanmasına da neden olabilir, \u00f6rnek olarak Friedlander kinolin sentezi verilebilir.

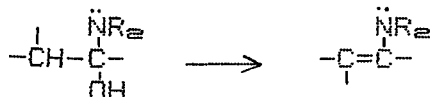


Sekonder aminler, aldehit veya ketonlara katıldığında, N,N-dis\u00fcbstit\u00fc hemiaminaller oluşur. Bu reaksiyonlarda su \u00e7ıkışı olmaz ve kolaylıkla izole edilirler.

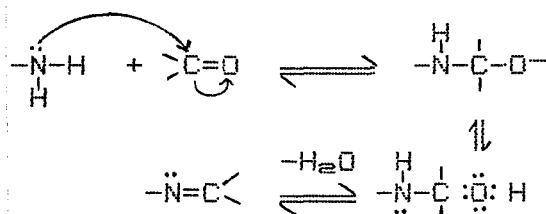
N,N-disübstitüe hemiaminalde α -hidrojen yoksa kararlı aminale dönüür. Hemiaminal ve aminalin yapıları formülize edilmiştir.



Yapıda α -hidrojen varsa hemiaminalden su veya aminalden RNH_2 kaybı ile enamin oluşur (Stamhuis, and Maas, 1965; Maas, Janssen, Stamhuis, and Wynberg, 1967; Sollenberger, and Martin, 1970; Stamhuis, 1969; Szmuszkovicz, 1963; Sandler, and Karo, 1972).

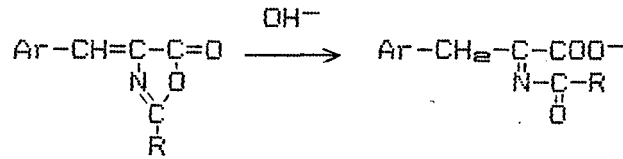


Karbonil maddelerine NH_3 ve türevlerinin katılması iminleri verir. Aldehit ve ketonlar NH_3 ve türevleri ile aşağıdaki genel mekanizma üzerinden reaksiyonlar verirler:



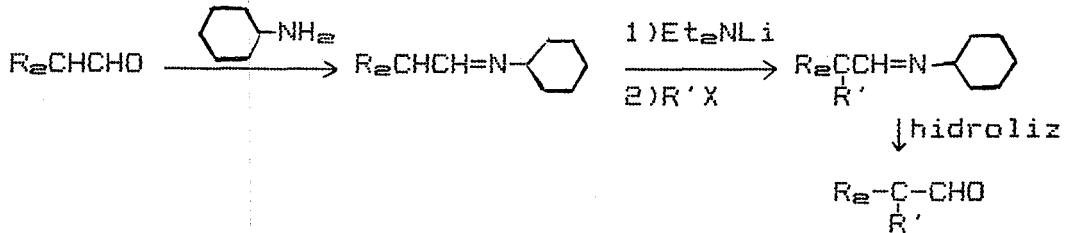
iminler pekçok biyokimyasal reaksiyonda da önemlidirler. Çünkü pekçok enzim imin bağıını oluşturmak üzere aldehit veya keton ile aminasitin amino grubunu kullanır (Solomons, 1990).

Azlaktonların NaOH ile reaksiyonu, karşı geldiği Schiff bazını verir (March, 1977).



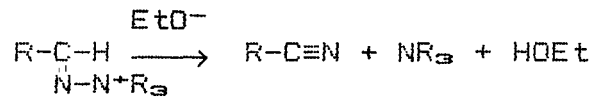
1.1.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonu

Aldehitlerin doğrudan alkilasyonu mümkün değildir. Çünkü aldehitin bazik ortamdaki reaksiyonu hızlı aldol kondenzasyonu verir. Aldehitler bir tane α -hidrojeni içerdikleri zaman faz-transfer katalizörü kullanarak alkilenebilirler (Dietl, and Brannock, 1973; Doesterhoff, and Van der Gen, 1974).

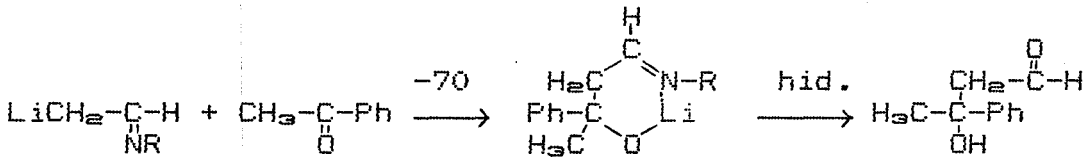


Schiff bazlarının Pd komplekslerinin R-Li veya Ar-Li ile reaksiyonu sonunda alkil veya aril grubu aromatik aldehitlerin orto konumuna bağlanır (Murahashi, Tanba, Yamamura, and Moritani, 1974).

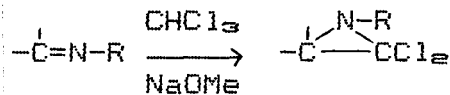
Kuaterner hidrazonyum tuzları, etoksit iyonu ile reaksiyona girince de nitrili verirler (Smith, and Walker, 1962; Grandberg, 1964; Grundon and Scott, 1964; Ioffe, and Zelenina, 1968; Smith, Albright, and Waring, 1966).



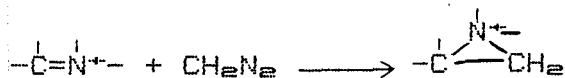
Schiff bazlarını kullanarak aldehitin α -karbonunun, ketonun karbonil karbonuna saldırması mümkün kılınabilir. $\text{LiN}(\text{izo-Pr})_2$, baz olarak davranır (Wittig, Frommelt, and Suchanek, 1963; Wittig, and Frommelt, 1964; Wittig, and Suchanek, 1966; Wittig, and Reiff, 1968; Wittig, 1967; Wittig, and Hesse, 1971).



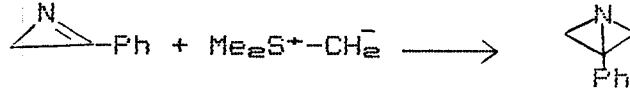
İki değerlikli maddelerin $\text{C}=\text{N}$ bağına katılması aziridinleri verir (Kirmse, 1971; Bruylants, and Feytmants-de Medicis, 1970; Muller, and Hamer, 1967). Örnek olarak diklorokarbenin katılması verilebilir (Fields, and Sandri, 1959; Seyferth, Tronich, and Shih, 1974).



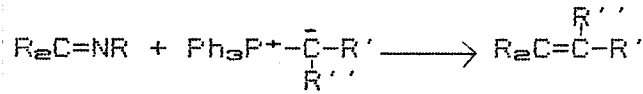
İminyum iyonları diazometan ile reaksiyona girince, kuaterner aziridinyum tuzları oluşur (Leonard, Jann, Paukstelis, and Steinhardt, 1963).



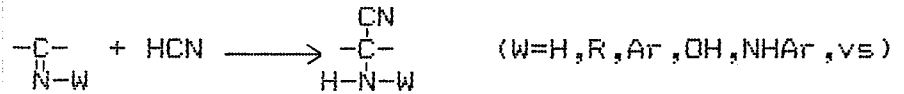
Reaksiyon kükürt yilidleri ile de olabilir (Hortmann, and Robertson, 1963; Corey, and Chaykovsky, 1965).



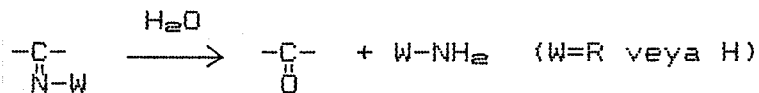
Fosfor yilidleri, iminlerle reaksiyona girerek karşı geldikleri alkeni oluştururlar (Bestmann, and Seng, 1965).



C=N bağına HCN katılması şu reaksiyonla gösterilebilir (Stamhuis, and Maas, 1965; Maas, Janssen, Stamhuis, and Wynberg, 1967; Sollenberger, and Martin, 1970; Stamhuis, 1969).



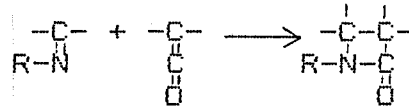
C=N bağı içeren maddeler, karşı geldikleri aldehit veya ketona hidroliz olurlar.



iminler için (W=R veya H), hidroliz kolaydır ve su ile yapılır. (W=H) durumunda imin, izolasyon için nadiren kararlıdır. Ancak hidroliz, imin izole edilmeden reaksiyon ortamında gerçekleştirilir. Schiff bazlarınının (W=Ar), hidrolizi daha zordur ve asidik veya bazik katalizöre gereksinim vardır.

C=N bağıını kırmak üzere başka reaktifler de kullanılır (March, 1977).

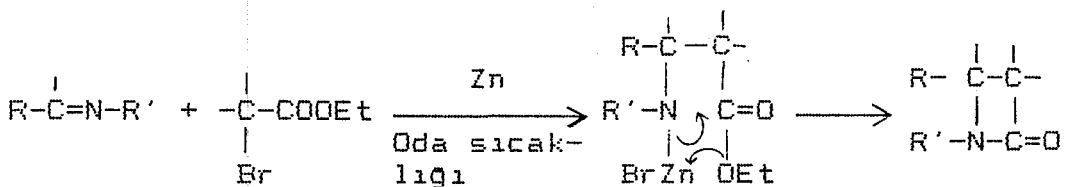
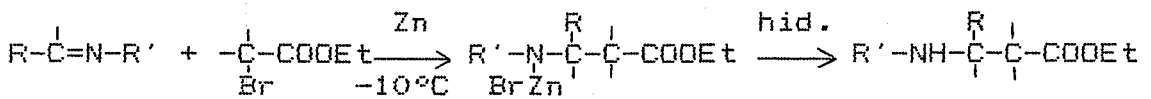
Ketenler, iminlere katılarak β -Laktamı verirler (Mukerjee, and Srivastava, 1973; Ulrich, 1969).



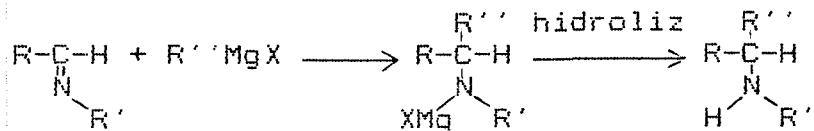
β -Laktam

Reaksiyonlar genelde $R_2C=C=O$ tipindeki ketenlerle gerçekleştirilir. $RCH=C=O$ tipindekilere, reaksiyon ortamında oluşturulmadıkça başarıyla uygulanmaz.

iminler, α -haloesterlerle -10°C de çinkolu ortamda hidrolizden sonra, β -aminoesteri verirler (Gilman, and Speeter, 1943). Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinde karşı gelen β -Laktam oluşur (Dardoize, Moreau, and Gaudemar, 1972; 1973; Dardoize, and Gaudemar, 1974).



iminlere, organometalik maddeler de katılabilir.



Aldiminler, Grignard reaktifi ile reaksiyona girince sekonder amini verirler (Kharasch, and Reinmuth, 1954). Ketiminler genelde, katılma yerine indirgenmeye uğrarlar. Organolityum maddeleri ise hem ketimin hem de aldiminlerle normal katılma reaksiyonu verirler (Huet, 1964). Pekçok diğ er C=N sistemi içeren maddeler Grignard reaktifi ile normal katılma reaksiyonu verirler.

Alkillityum maddeleri dihidro 1,3-oksazinin, C=N bağına katılma yaparlar (Meyers, and Adickes, 1969). Daha sonra da aldehite hidroliz olurlar.

İminyum tuzları ise alkil katılması ile tersiyer amini verirler (Stamhuis, and Maas, 1965; Maas, Janssen, Stamhuis, and Wynberg, 1967; Sollenberger, and Martin, 1970; Stamhuis, 1969).

Gem-ditiyoller, iminlerin H_2S ile reaksiyonundan elde edilirler (Magnusson, 1962; 1963). Burada imin izole edilmez. Aldehit veya keton NH_3 veya aminli ortamda H_2S ile muamele edilir (Jentzsch, Fabian, and Mayer, 1962).

İminler, Schiff bazları, hidrazonlar ve diğ er C=N bağı içeren maddeler; $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $Na-EtOH$, hidrojen—katalizör ve diğ er indirgeyici ajanlarla indirgenebilirler (Rylander, 1967).

2. DENEYİN AMACI

Schiff bazlarının geçiş metalleri ile pek çok sayıda kompleksleri sentezlenmiştir. Yapılan araştırmalarda kullanılan iki Schiff bazının azot atomlarının, köprü alkil grupları (-CH₂-CH₂-) ile birbirlerine bağlanmış olduğu da bilinmektedir.

Biz alışmamızda, fenolik Schiff bazlarını ligand olarak kullandık ve bunların Co(II) ve Cd(II) geçiş metalleri ile komplekslerini oluşturmak ve yapılarını aydınlatmak istedik.

3. GEÇİŞ METALLERİ

Periyodik dizgede II-A ve III-A grupları arasında yer alan metallere geçiş metalleri denir. Geçiş metalleri, d-bloku metalleri (temel geçiş metalleri) ve f-bloku metalleri (iç geçiş metalleri) olarak iki bölümde incelenirler.

Temel geçiş metalleri, periyodik dizgede II-A ve III-A grupları arasında yer alırlar. Dördüncü, beşinci ve altıncı periyotlarda 10 metalden ibarettirler ve sırasıyla birinci, ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri olarak adlandırılırlar.

İç geçiş metalleri, periyodik dizgenin altında, 14 metal içeren iki sıra halinde yer alan lantanit ve aktinitlerdir.

3.1. Geçiş Metallerinin Özellikleri

Geçiş metallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, diğer metallerde olduğu gibi elektron dizilişlerine bağlıdır. d-Bloku metalllerinde en dış s ve daha alttaki d alt tabakalarının enerjileri yaklaşık aynı olduğundan bu metaller bileşik yaparken, d elektronları ile de bağ oluştururlar. Dolayısıyla, çeşitli yükseltgenme basamaklarında ve değişik kimyasal özellikte bileşikler oluştururlar.

Bu metallerin erime ve kaynama noktaları yüksektir. Erime ve kaynama noktalarının yüksek olmasının nedeni 4s ve 3d elektronlarının katkıları ile kuvvetli inter-atomik bağlanmanın olmasıdır. Yarıçapları küçük ve birbirlerine benzerdir. İlk iyonlaşma enerjileri alkali ve toprak al-

kali metalllerinin iyonlaşma enerjilerinden yüksektir (Sharpe, 1986).

Geçiş metalleri ısıtıldıklarında oksijen, kükürt ve halojenlerle birleşirler. Asitlerle olan reaksiyonlarında hidrojen gazı verirler.

Geçiş metalllerinin bileşiklerinin çoğu renklidir, renkler bazı hidratize iyonların 3d orbitallerindeki 3d elektronlarından kaynaklanır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Bazı geçiş metal iyonlarının renkleri

Sc ⁺³ (sulu)	Renksiz	3d ⁰	Fe ⁺³ (sulu)	Açık menekşe	3d ⁵
Ti ⁺³ (sulu)	Mor	3d ¹	Fe ⁺² (sulu)	Yeşil	3d ⁶
V ⁺³ (sulu)	Yeşil	3d ²	Co ⁺² (sulu)	Pembe	3d ⁷
Cr ⁺³ (sulu)	Menekşe	3d ³	Ni ⁺² (sulu)	Yeşil	3d ⁸
Mn ⁺³ (sulu)	Menekşe	3d ⁴	Cu ⁺² (sulu)	Mavi	3d ⁹
Mn ⁺² (sulu)	Açık Pembe	3d ⁵	Zn ⁺² (sulu)	Renksiz	3d ¹⁰

Geçiş metalllerinin renkleri;

- i. Tamamlanmamış d seviyesine (d¹ den d⁹ a kadar)
- ii. İyonu çevreleyen ligandın doğasına bağlıdır.

Beş dejenere d orbitali artık dejenere değildir. İki 3d orbitali diğer üçüne göre daha yüksek enerji seviyesindedir. Enerji farkı $\Delta E = h\nu$ 'dir. 3d orbitalleri arasındaki yarılma derecesi liganda bağlıdır.

Geçiş metalllerinin değişik oksidasyon halleri vardır. Diğer metallerde genelde bir oksidasyon hali vardır.

ilk geçiş metallerrinin oksidasyon halleri Cizelge 3.2'de verilmiştir.

Cizelge 3.2 ilk geçiş metallerrinin oksidasyon halleri

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
<u>3</u>	<u>4</u>	5	6	7	6	4	4	<u>2</u>
	3	<u>4</u>	<u>3</u>	6	<u>3</u>	3	<u>2</u>	1
	2	3	2	4	2	<u>2</u>		
		2		3				
				<u>2</u>				

Not: Yaygın oksidasyon hallerinin altı çizilmiştir.

Bu metallerrin düşük oksidasyon halleri bazik oksitlerini, yüksek oksidasyon halleri asidik oksitlerini verirler.

Geçiş metallerrinden oluşan pek çok madde paramanyetiktir. Paramanyetizma ortaklaşmamış 3d elektronlarından kaynaklanır.

Temel geçiş metallerrinde bir periyot içinde en dış tabakanın altında yer alan d alt tabakası yani dördüncü, beşinci ve altıncı periyotlarda sırasıyla 3d, 4d ve 5d alt tabakaları 10 elektron ile doldurulur. Bu arada, krom ve bakır, yarı ve tam dolmuş tabakalar içerdikleri için çok kararlıdırlar. Benzer durumlar ikinci ve nc sıra geçiş metallerrinde de görülür (Cizelge 3.3).

Çalışmamızda, Schiff bazlarının komplekslerini, kobalt ve kadmiyum metalleri ile hazırladığımız için bu iki metalin özelliklerinden kısaca bahsetmemiz gerekir.

Cizelge 3.3 Temel geçiş metallerinin elektron dizilişleri

4.Periyot(1.sıra)		5.Periyot(2.sıra)		6.Periyot(3.sıra)	
Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²	Hf	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
V	[Ar] 3d ³ 4s ²	Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	Ta	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	W	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	Re	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	Os	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	Ir	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	Pd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰	Pt	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 5s ¹	Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	Au	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	Hg	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²

3.2. Kobalt Metalinin Özellikleri

VIII-B grubu metalidir. Atom numarası 27 olup [Ar] 3d⁷4s² elektronik konfigürasyonuna sahiptir.

Kobalt, en dış yörüngesindeki iki elektronu vermesi halinde elektronik konfigürasyonu [Ar] 3d⁷ olur ve +2 değerlikte iyonlar oluşturur. Ancak 3d yörüngesindeki bir elektronun da verilmesiyle +3 değerlikte iyonlar oluşur.

Kobalt, +2 ve +3 değerlikte iken birçok iyon veya moleküllerle kompleks bileşikler yapar. En kararlı olanları kobalt(III) kompleksleridir. Komplekslerinde kobaltın koordinasyon sayısı dört veya altı olabilir. Kobalt(II), dört veya altı koordinasyon sayısında bileşik verirken, kobalt

(III) sadece altı koordinasyon sayısında bileşik verir.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ kompleksleri dikkate alındığında, her ikisi de yüksek spinli kobalt(II) kompleksleri olup 3d yörüngelerinde yedi elektron bulundurulurlar ve kristal alan kararlılık enerjileri $0,8\Delta_o^{II} - 2.P$ değerindedir.

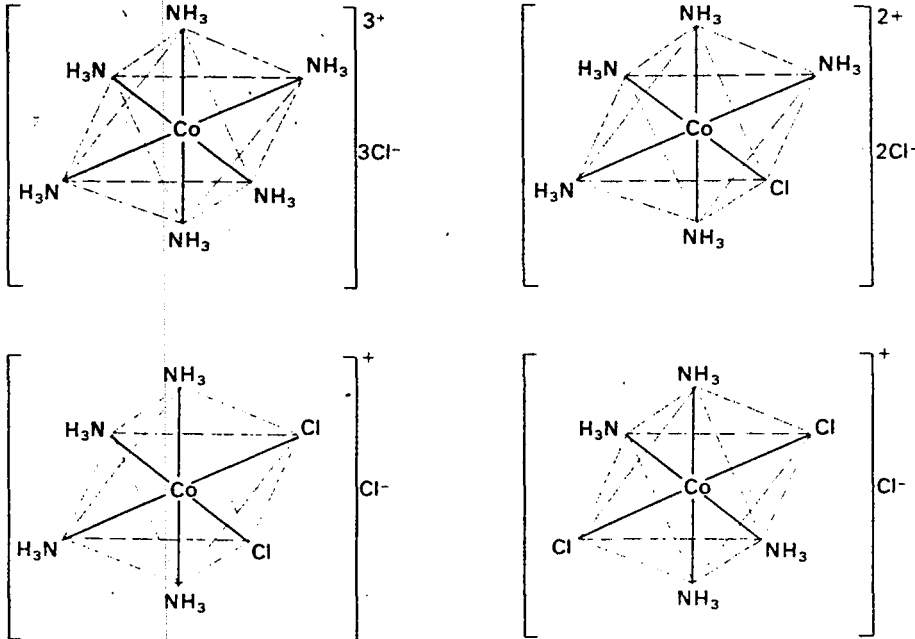
Kobalt(II) komplekslerinde CN^- ligandı, düşük spinli kompleks oluşumu için son derece elverişlidir. Kobalt(II)'nin 3d yörüngesinde yedi elektronu olduğundan oktahedral kompleks, metal iyonunun valens kabuğunda 19 elektron bulundurur. Metalden liganda (CN^- gibi) geri bağlanma etkisi Δ_o 'ı arttırır ve metalin e_g orbitalleri antibonding yapar. Bu nedenle kobalt(II) tuzları, siyanürün aşırısı ile muamele edildiğinde paramanyetik $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-4}$ kompleksi oluşmaz ancak yeşil renkli ve karepiramit geometriye sahip $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$ kompleksi ile onun dimeri olan menekşe renkli, diyamanyetik $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{-4}$ kompleksleri oluşur (Sharpe, 1986).

Kobalt(III), geometrik ve optik izomeri gösteren pek çok kompleks oluşturur. CoCl_3 ve NH_3 'den oluşan değişik kobalt kompleksleri vardır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 CoCl_3 ile amonyaktan oluşan kobalt kompleksleri

Ampirik Formül	Katının Rengi	Kompleksin Formülü
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$	Portakal-Sarı	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$	Menekşe	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} 2\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4$	Menekşe	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4$	Yeşil	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$

Komplekslerin yapıları AgNO_3 çözeltisindeki reaksiyonu ile tayin edilmiştir. Sulu çözeltideki iletkenlik ölçümleri, oluşan iyonların sayısının hesaplanmasına izin verir (Liptrot, 1984). Komplekslerin yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 CoCl_3 ile amonyaktan oluşan kobalt komplekslerinin yapıları

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ düşük spinli kobalt (III) kompleksleri olup, 3d yörüngelerinde altı elektron bulundurulur ve kristal alan kararlılık enerjileri $2,4\Delta_0 - 3P$ dir.

Kobalt(II) kompleksleri olan $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ komplekslerinin kristal alan kararlılık enerjileri $0,8\Delta_0 - 2P$ olduğundan $\Delta_0^{\text{III}} > \Delta_0^{\text{II}}$ dir (Sharpe, 1986).

3.3. Kadmiyum Metalinin Özellikleri

Kadmiyum II-B grubu metalidir. Atom numarası 48 olup $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir.

Bileşiklerinde +1 ve +2 değerliğinde bulunur. Ancak +1 değerlikli bileşikleri kararsızdır. Kadmiyum +2 değerlikte basit iyonlar halinde bulunabileceği gibi kompleks iyonlar halinde de bulunabilir.

Kadmiyum reaktif bir metaldir. Oksitleyici olmayan asitlerde çözünür. Sulu bazda çözünmez. Kadmiyum hidroksit amfoterik değildir. Metalin havada ısıtılmasıyla kadmiyum oksit oluşur. Kadmiyum oksit, sodyum klorür yapısındadır. Kadmiyumun florür dışındaki diğer halojenürleri suda çözünür.

$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ asidiktir. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ve $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{-2}$ kompleksleri de bilinmektedir.

Kadmiyum iyonu, metalloenzimlerdeki çinkonun yerine geçemez. Ancak aktivitesine etki eder. Bu nedenle zehirleyici özelliği vardır. Kadmiyum metalinin kompleksleri, çinko metalinin komplekslerinden daha kararlıdır (Sharpe, 1986).

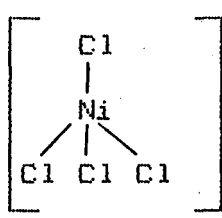
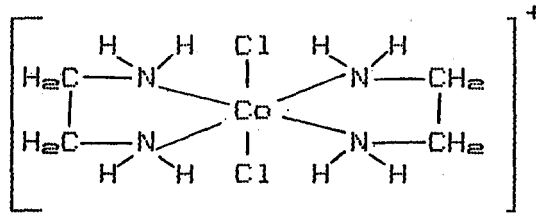
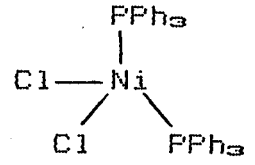
4. KOMPLEKS BİLEŞİKLER

Geçiş metalleri, metal katyonunun iki veya daha fazla iyon veya molekül ile çevrili olduğu bileşikleri oluştururlar. Bu tür bileşiklere "Kompleks Bileşikler" denir. Metal katyonu etrafındaki anyon veya moleküllere "ligand" denir. Bu kompleksler "koordinasyon bileşikleri" olarak da adlandırılır. Çünkü yapılarını aydınlatmak için ileri sürülen ilk teori olan Valens bağ teorisine göre, metal ve ligandlar arasında koordine kovalent bağların varlığı düşünülmüştür. Koordinasyon bileşikleri; sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal reaksiyonları nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidirler ve etkin bir araştırma alanı oluştururlar .

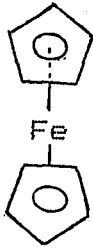
Günümüzde anorganik kimyanın yaklaşık % 70 kadarını koordinasyon kimyası teşkil eder (Huheey, 1978) ve genellikle iki kısımda incelenir:

- (i) Klasik koordinasyon kimyası,
- (ii) Organometalik kimya.

Klasik koordinasyon bileşikleri genellikle, iki ve daha yüksek değerlikteki metal iyonları ile anorganik veya organik iyon ve moleküller arasında oluşur. Bu tip bileşiklerde karakteristik olan, adı geçen ligandların sigma verici özelliklerinin kuvvetli, buna karşın π -verici veya π -alıcı özelliklerinin daha zayıf oluşudur. Klasik koordinasyon bileşiklerine örnek olarak aşağıdaki bileşikler gösterilebilir.

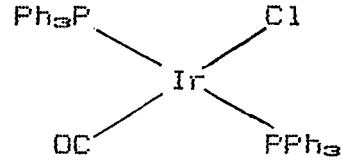
Tetrakloro-
nikelat(-2)Diklorobis(etilen-
diamin)kobalt(+1)Diklorobis
(trifenilfos-
fin)nikel

Organometalik bileşikler ise, klasik koordinasyon bileşiklerine kıyasla daha düşük değerlikteki metal iyonları veya nötral metal atomları ile ligandlardan oluşup, en az bir tane metal-karbon bağı içerirler. Organometalik bileşiklere örnek olarak sentezleri 1951'de yapılan ferrosen ile 1960'da yapılan ve homojen katalizde çok önemli olan Vaska bileşiği verilebilir.



Ferrosen

Bis(siklopentadienil)demir



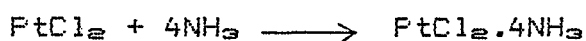
Vaska bileşiği

Trans-karbonil klorobis
(trifenilfosfin)-iridyum

Koordinasyon bileşikleri üzerinde ilk modern çalışmaları Alfred Werner ve Sophus Mads Jorgensen başlatmışlardır. Bu iki kimyacının getirdikleri izah şekli birbirinden oldukça farklıdır. Bugünkü bilgilerimize dayanarak Werner'in görüşlerinin doğru, Jorgensen'in görüşlerinin yanlış olduğunu söyleyebiliriz. Werner, bu alandaki çalışmalarından

dolayı 1913 Nobel Kimya ödülünü kazanmıştır.

Fek çok element belirli değerliklere sahip olabilir. Örneğin, Na=+1, O=-2, Cu=+1 ve +2, P=-3,+3 ve +5, Cr=+3, Pt=+2 ve +4 ... gibi. Elementler oluşturdukları bileşiklerinde bu belirli değerliklere sahiptirler. Fakat belirli değeriğe sahip elementlerden oluşan iki kararlı bileşimin birbiri ile kombine olabildiği görülmüştür (Kauffman,1959).

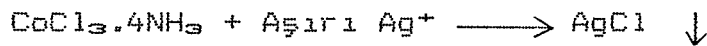
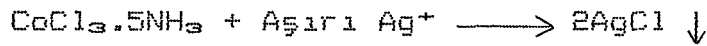
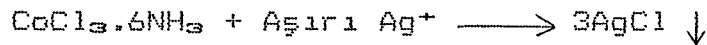


Jorgensen bu bileşikleri organik bileşiklere benzer şekilde formüle etmeye çalışmış ve kendi zincir kuramını ortaya atmıştır. Werner ise, bu tip bileşikleri formüle etmeden önce renklerine göre adlandırmıştır. Kobalt(III)klorür ile amonyak arasında oluşan dört kompleks için ilk adlandırma Çizelge 4.1 de verilmiştir.

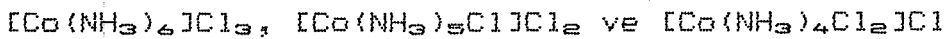
Çizelge 4.1 Co(III)klorür ile amonyak arasında oluşan komplekslerin adlandırılması

Kompleks	Renk	İlk Adlandırma
$\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$	Sarı	Luteo kompleks
$\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$	Açık eflatun	Purpureo kompleks
$\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$	Yeşil	Praseo kompleks
$\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$	Eflatun	Violeo kompleks

Aynı ampirik formüle sahip ($\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$) iki farklı bileşimin oluşmasında, yapılarının aydınlatılmasına Werner şu yaklaşımı getirmiştir. Komplekslerin içerdikleri klorür iyonlarının reaktivitelerini karşılaştırma amacıyla gümüş nitrat ile reaksiyonlarını gerçekleştirmiştir. Reaksiyon sonunda çöken gümüş klorür miktarlarının farklı olduğunu görmüştür.



Görüldüğü gibi dört kompleks de aynı sayıda klorür içermesine rağmen reaktiviteleri farklıdır. Buna göre Werner teorisinin en önemli kısmı şu şekilde açıklanmıştır. Bu bir seri kobalt kompleksinde, kobalt altı gibi bir koordinasyon sayısına sahip olup amonyak miktarı azaldıkça bu sayı klorür ile tamamlanmaktadır. Bu altı bağ, kovalent olup çöktürülebilir klorürler iyonsal karakterde olmalıdır. Böylece koordinasyon bileşiklerinde metalin değerliği yanında koordinasyon sayısının da dikkate alınması gerekir. Bu halde, adı geçen bileşikleri Werner şöyle formüle etmiştir (Werner, 1893).



Werner'in koordinasyon kimyasına ikinci önemli katkısı da teorisinin diğer bölümü olup, koordinasyon bileşiklerinin stereokimyası ile ilgilidir. Metal ile ligandlar arasındaki bağlar uzayda belli yerlere yönelmiştir. Aynı

moleküler formüle, fakat farklı yapıya sahip bileşiklere "izomer" adı verilir. Werner, değişik yapılara ait izomer sayısını organik kimyadakine benzer şekilde düşünmüş olup, teorik olarak söylediği izomerler sayısı ile bilinen izomerler sayısını karşılaştırmıştır (Körner, 1874).

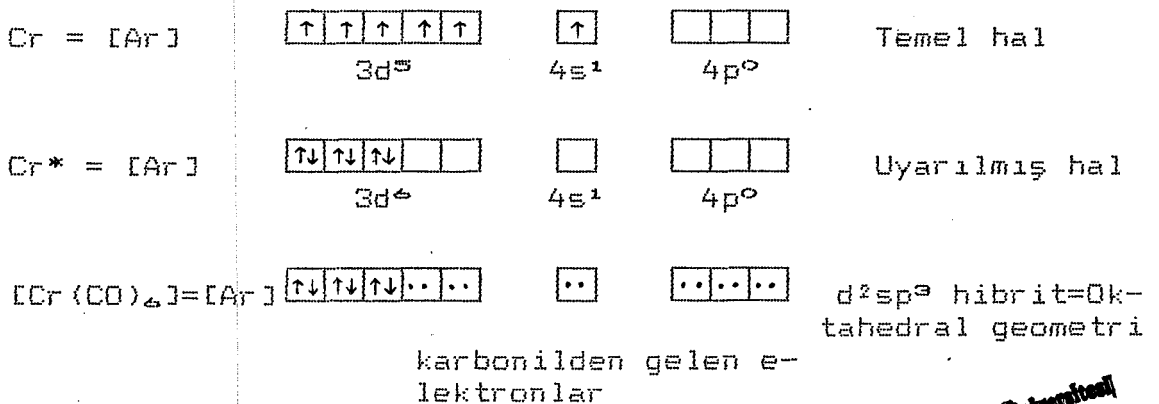
4.1. Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma

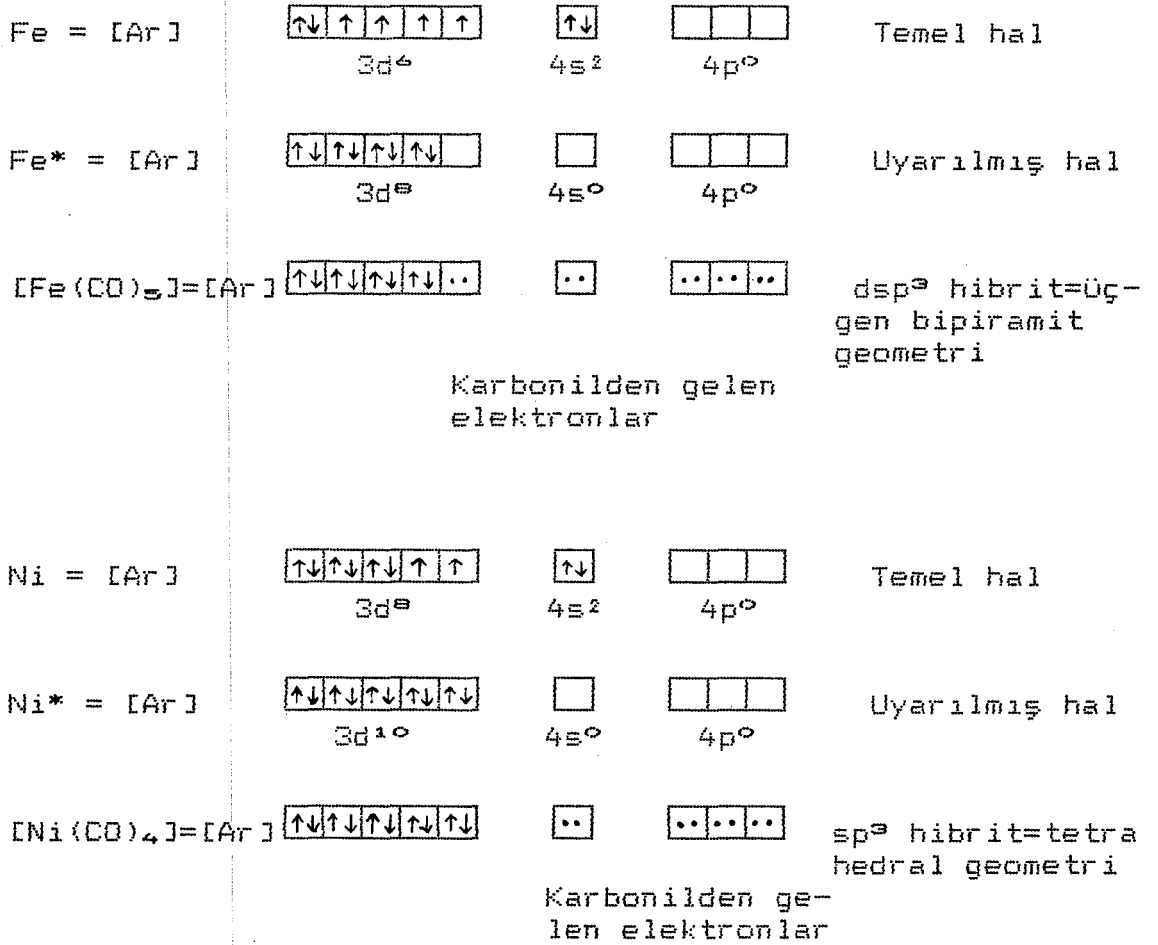
Geçiş metal komplekslerinde bağlanma, diğer metal bağlanmalarından pek farklılık göstermez. Geçiş metal komplekslerinde bağlanma; valens bağ teorisi, kristal alan teorisi ve molekül orbital teorisine göre açıklanabilir.

4.1.1. Valens bağ teorisi

Koordinasyon bileşiklerine başarı ile uygulanabilen bağ teorilerinden ilki Linus Pauling tarafından geliştirilen Valens bağ teorisidir (Pauling, 1960).

Valens bağ teorisine göre, koordinasyon bileşiklerinin oluşumu Lewis asit-baz reaksiyonlarına dayanır. Serbest elektron çiftlerini almaya uygun orbitalleri bulunan metal veya metal iyonları birer Lewis asidi, metale verilebilecek serbest elektron çifti veya çiftlerini içeren ligandlar da birer Lewis bazı olarak nitelendirilir. Örnek olarak basit monomerik karboniller verilebilir.

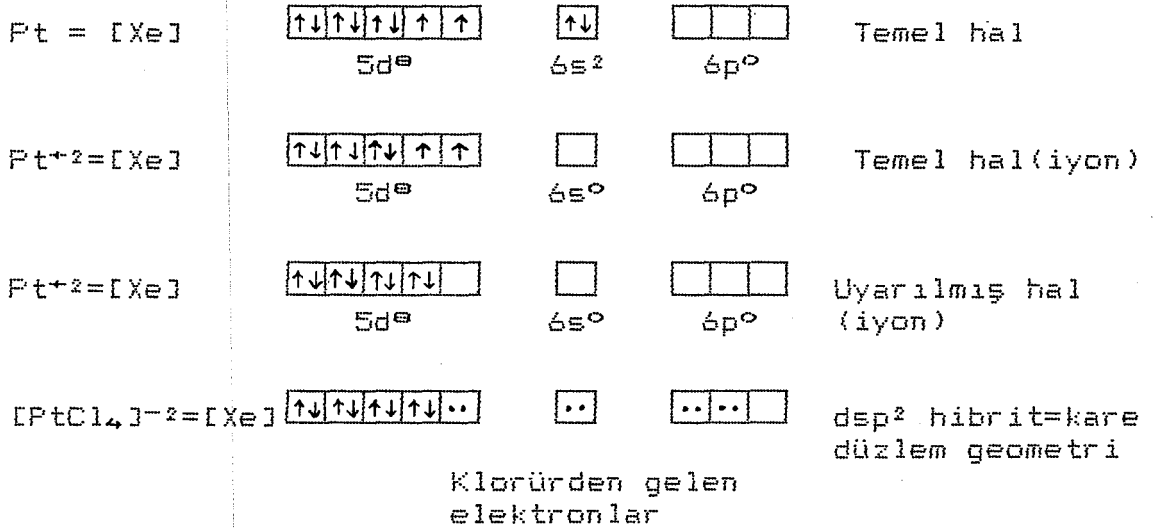




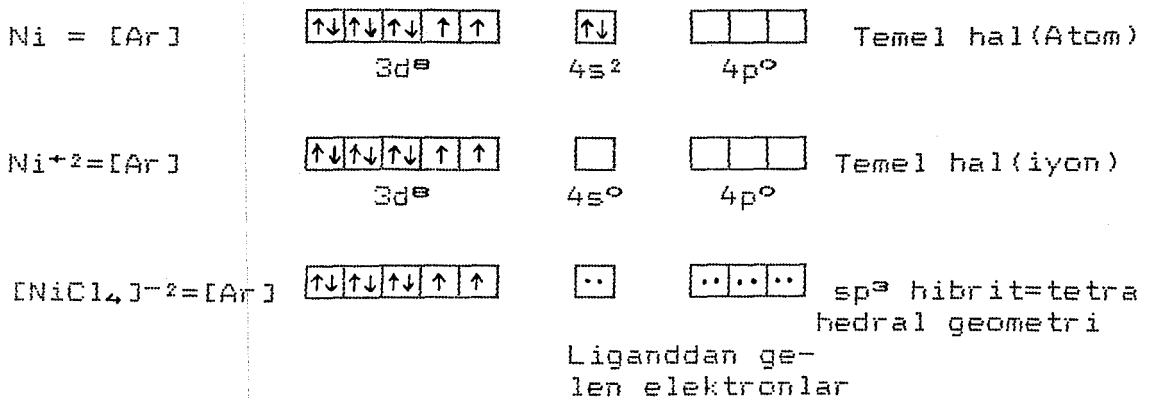
Bu üç örnekte görüldüğü gibi, metal atomun temel halinde 4s orbitalinde bulunan elektron veya elektronlar, bu orbitalin ligandlar tarafından kullanılabilmesi için 3d orbitaline geçerek çiftleşmeye zorlanmışlardır.

Valens bağ yaklaşımı, basit karbonillere ve bilhassa daha yüksek değerlikli metal iyonlarının komplekslerine başarı ile uygulanır. Ni⁺², Pd⁺² ve Pt⁺² iyonları d⁸ konfigürasyonundadırlar. Pd⁺² ve Pt⁺² nin kompleksleri genellikle karedüzlem yapıda ve diamanyetik olmalarına rağmen bu yapı Ni⁺² kompleksinde nadiren görülür. Bu iyonlar temel halde paramanyetik olmalarına rağmen, diamanyetik komplekslerinde

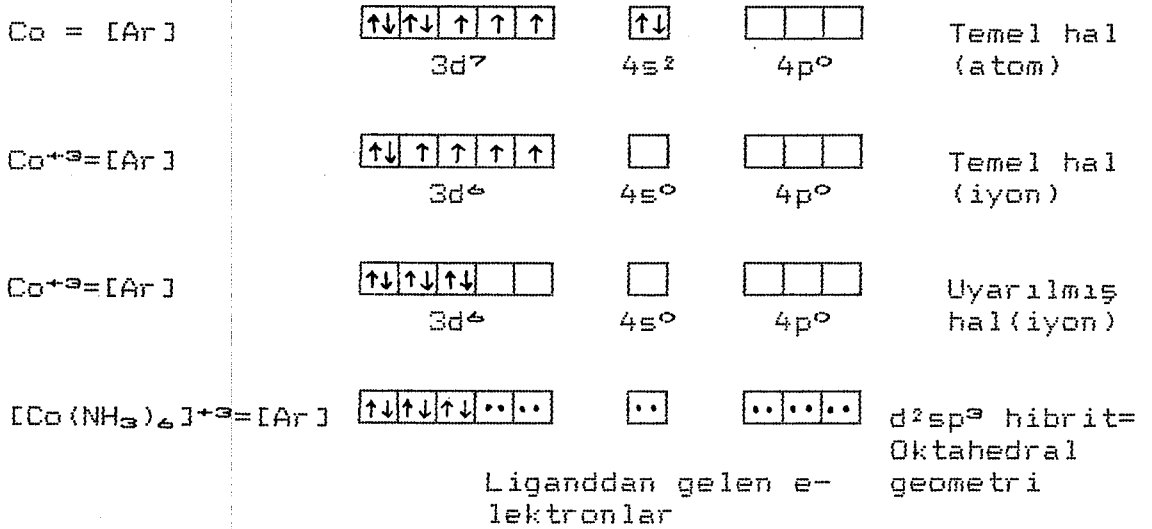
iki elektronları ligandların etkisi ile çiftleşmeye zorlanmıştır. Çiftleşmeden sonra boşalan bir tane d orbitali ligand tarafından kullanılmaktadır.



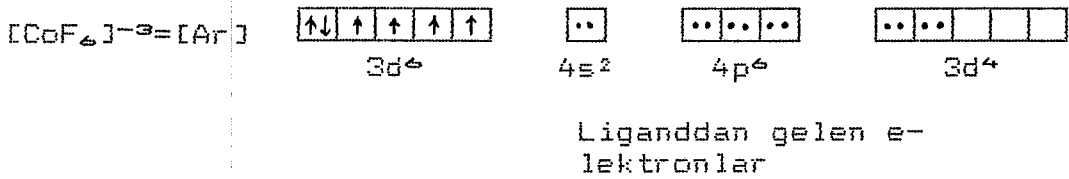
Dört koordinasyonlu ve paramanyetik oldukları bilinen Ni⁺² komplekslerinde ise metalin d orbitallerindeki elektronlar çiftleşmeye zorlanmamıştır. Düşük enerji düzeyinde olan bu orbitaller, ligandlar tarafından kullanılmadığı için metal-ligand bağına katkıları olmamıştır.



Oktahedral kompleksler için de manyetizma sözkonusudur. Örneğin, Co^{+3} komplekslerinin diamanyetik özellikleri Valens bağ teorisine göre şöyle açıklanmıştır:



$[\text{CoF}_6]^{-3}$ gibi paramanyetik Co^{+3} kompleksleri daha sonra keşfedilmiş olup bu teoriye göre kompleks, çiftleşmemiş dört elektron içermelidir.



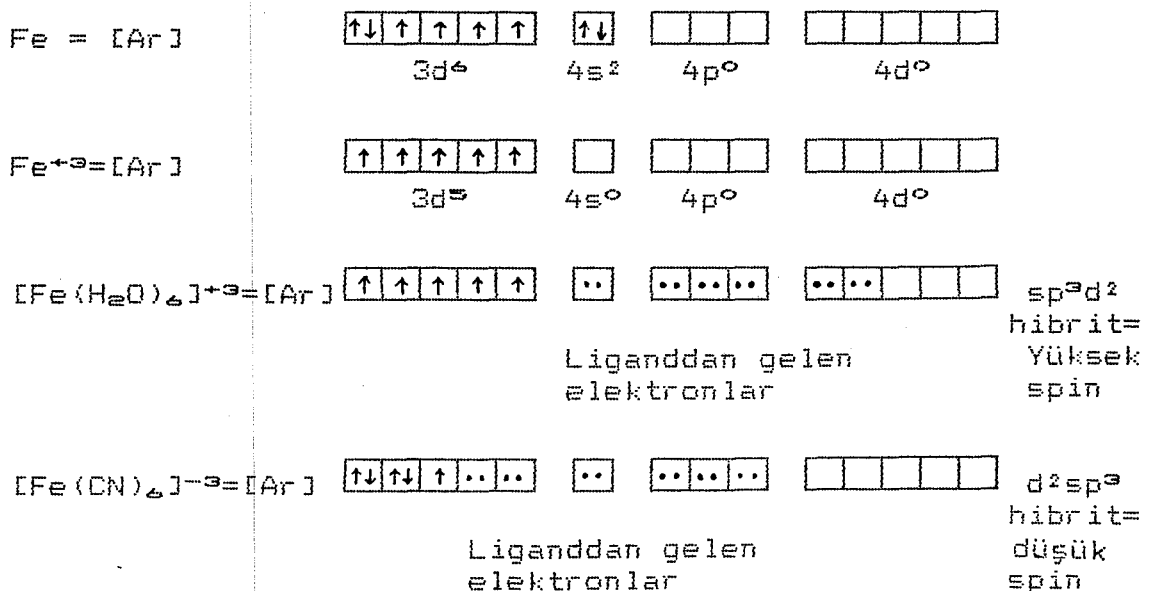
Aynı oktahedral geometriye sahip $[\text{CoF}_6]^{-3}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ kompleksleri için hibrit türü sp^3d^2 ve d^2sp^3 dir. Bunlardan diamanyetik $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ iyonu "iç orbital", $[\text{CoF}_6]^{-3}$ ise "dış orbital" kompleksleri olarak adlandırılır. Buna göre, iç orbital komplekslerinde bağın kovalent

karakteri, dış orbital komplekslerinde ise bağın iyonik karakteri kuvvetlidir (Pauling, 1960).

Metal iyonlarının tek sayıda d elektronu içermesi halinde (Fe^{+3} , d^5), ilk bakışta ligandlar etkili olsalarda olmasalarda kompleks paramanyetik özellik gösterecektir. Böyle durumlarda komplekslerin paramanyetizma derecesini bilmek gerekir. Deneysel olarak ölçülen manyetik moment (μ) bileşiğin içerdiği çiftleşmemiş elektron sayısına (n) bağlıdır.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

Örneğin $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ ve $[Fe(CN)_6]^{-3}$ kompleksleri paramanyetik olup, birinci kompleksin manyetik momentini beş serbest elektrona, ikinci kompleksin ise yalnızca bir elektrona karşılık gelir. Valens bağ teorisine göre bu kompleksler "yüksek spin" ve "düşük spin" olarak tanımlanırlar. Aynı zamanda ilk kompleks dış orbital, ikincisi ise iç orbital kompleksidir (Huheey, 1978). Bu komplekslerin elektron dağılımı şu şekilde gösterilir.

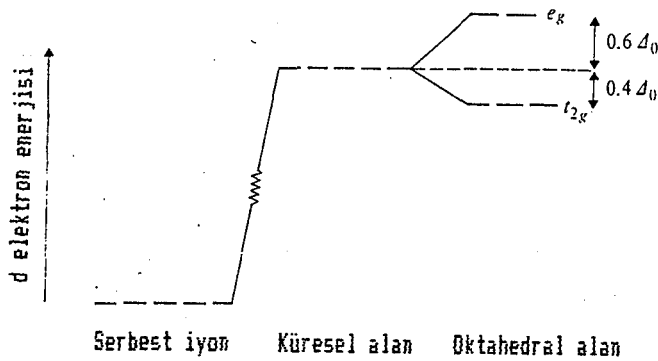


4.1.2. Kristal alan teorisi

Kristal alan teorisi 1930'lu yıllarda Bethe ve Van Vleck tarafından ortaya atılmış (Bethe, 1929; Van Vleck, 1932; 1935), Orgel tarafından geliştirilmiştir.

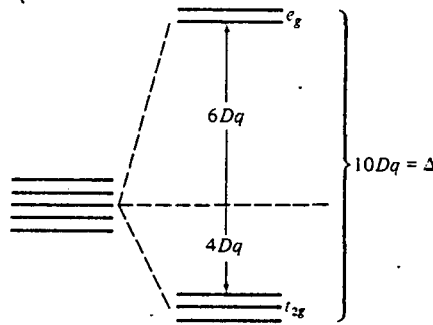
Kristal alan teorisi, metal iyonu ile ligandlar arasındaki etkileşmeyi elektrostatik (iyonik) olarak kabul eder. Ligand elektronlarının, elektrik alan oluşturmadıkça katkılarının olmadığı bilinir. Alanda metal atom veya iyonun enerjileri farklıdır.

Oktahedral yapıda altı ligand ile çevrili katyon incelendiğinde, oldukça büyük net elektrostatik çekim vardır ve sistemin enerjisi azalmıştır. Her bir d orbitalinde elektron varsa, anyonlar katyona hareket ederken bu orbitallerin enerjileri artar. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri yaklaşan ligandların yolunda olduğundan enerjiler d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerin enerjilerinden daha fazla artar. Bu üç düşük enerjili orbital t_{2g} orbitalleri, enerjisi yüksek iki orbital de e_g orbitalleri olarak bilinirler (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Küresel ve oktahedral alanda d elektron enerjileri

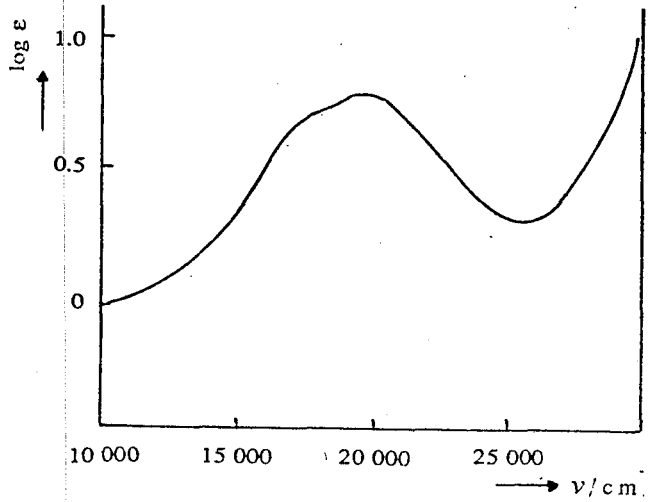
Ligandın oluşturduğu alan küreselse, bütün d orbital-
lerinin enerjileri küresel olarak simetriktir. Ligandların
yükleri düzgün oktahedronun altı köşesinde toplanmış ise,
d orbitallerinin toplam enerjileri küresel alandaki kadar
olur, t_{2g} orbitallerinin azalan enerjisi kadar e_g orbital-
lerinin enerjisi artar. Δ_o iki orbital arasındaki fark
ise, her bir t_{2g} orbitali $0,4\Delta_o$ kadar azalır ve her bir e_g
orbitali de $0,6\Delta_o$ kadar artar (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Oktahedral ligand alanında beş d orbital-
lerinin dejenere dağılımları

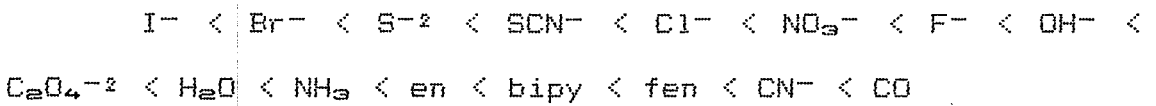
Δ_o , değeri hesaplanabilir. d^1 kompleksi olan
[Ti(H₂O)₆]³⁺'ün absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.3),
20.300 cm⁻¹ de maksimum vardır (Hartman, and Schläfer, 1951;
Hartman, Schläfer, and Hansenman, 1956). Bu değer 243
kJmol⁻¹ lik enerjiye karşı gelir (Moffitt, Goodman, Fred,
and Weinstock, 1959). Bu absorpsiyon, t_{2g} 'den e_g orbitaline
uyarılmadan kaynaklanır. İyon mor renklidir. Çünkü absorp-

siyon maksimumu görünür spektrumun yeşil bölgesindedir.



Şekil 4.3 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ iyonunun sulu çözeltisinin elektronik spektrumu

Komplekslerde metal aynı olmasına rağmen, ligandların verici atomlarının değişimi, absorpsiyon frekanslarında değişime neden olur. Genel olarak ligandları, meydana getirdikleri kristal alan yarılmasının büyüklüğüne göre sıralamak mümkündür. Spektrokimyasal seri adı verilen bu sıralama şöyledir (Fajans, 1923; Tsuchida, 1938; Shimura, and Tsuchida, 1956; Jargensen, 1962).



Verilen bir ligand ve metal için Δ_o değeri, oksidasyon hali arttıkça artar. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ için 9400 cm^{-1} olup, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ için 13700 cm^{-1} dir.

d^4 , d^5 , d^6 , d^7 oktahedral kompleksi için Δ_o , P' 'den büyükse, en kararlı konfigürasyon elektronların t_{2g} orbi-

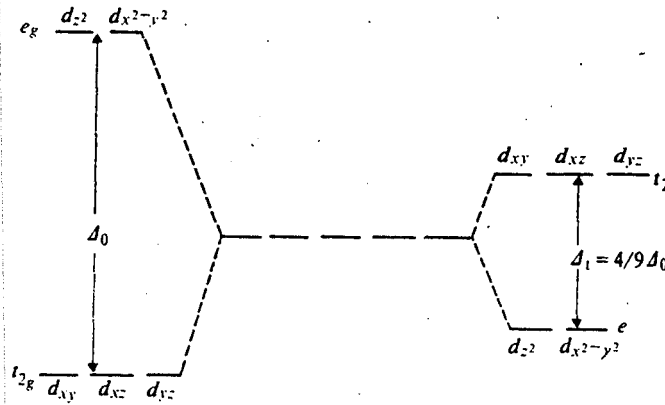
tallerinde yer almalarıdır, kompleks düşük spinlidir. Δ_o , P'den küçükse t_{2g} orbitalleri zıt spinli olmadan önce elektronların e_g 'ye yerleşmesidir, kompleks yüksek spinlidir (Martin, and White, 1968).

$\Delta_o < P$ olma durumunda ligandın oluşturduğu alan spin ortaklaşması için yeterli değildir, bu kompleksler düşük alan-kompleksleridir. $\Delta_o > P$ durumunda da t_{2g} orbitalleri dolduktan sonra elektronlar e_g 'ye gidebilir, kompleksler kuvvetli-alan kompleksi olarak bilinirler. d^4 - d^7 iyonlarının kristal alan ve ortaklaşa kullanılma enerjileri Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

	d^4	d^5	d^6	d^7	
Yüksek spin	$\uparrow _ _$	$\uparrow \uparrow _$	$\uparrow \uparrow _$	$\uparrow \uparrow _$	e_g
Kararlılık enerjisi	$0,6\Delta_o$	0	$0,4\Delta_o - P$	$0,8\Delta_o - 2P$	
Düşük spin	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	t_{2g}
Kararlılık enerjisi	$1,6\Delta_o - P$	$2\Delta_o - 2P$	$2,4\Delta_o - 3P$	$1,8\Delta_o - 3P$	

Şekil 4.4 d^4 , d^5 , d^6 ve d^7 oktahedral komplekslerinde yüksek spin ve düşük spin kararlılık enerjileri ve elektronik konfigürasyonları

Oktahedral komplekslerden daha az yaygın olan tetrahedral komplekslerde, ligandların tetrahedral çevresi 3d seviyelerinin tersine dönmesine neden olur. Yani üçlü dejenerere gösteren t_{2g} orbitalleri, iki dejeneresi olan e_g orbitallerinden daha yüksek enerjilidirler. Ancak aradaki enerji farkı oktahedral kompleksekinden azdır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Oktahedral ve tetrahedral komplekslerde kristal alan yarıлма diyagramı

$t = 4/9 \cdot \Delta_0$ kadardır. t değerinin Δ_0 'dan çok küçük olmasından dolayı d^3 , d^4 , d^5 , d^6 , d^7 ve d^9 iyonlarının tetrahedral kompleksleri yüksek spin kompleksleridir. Tetrahedral kompleksde $e_g \rightarrow t_{2g}$ uyarılma enerjisi, oktahedral $t_{2g} \rightarrow e_g$ uyarılma enerjisinden küçük olduğundan oktahedral ve tetrahedral komplekslerin renkleri farklıdır (Ballhausen, 1962).

4.1.3. Moleküler orbital teorisi

Kompleks oluşumunda, elektronların ortaklaşa kullanıldığının doğrudan ispatı elektron spin rezonans spekt-

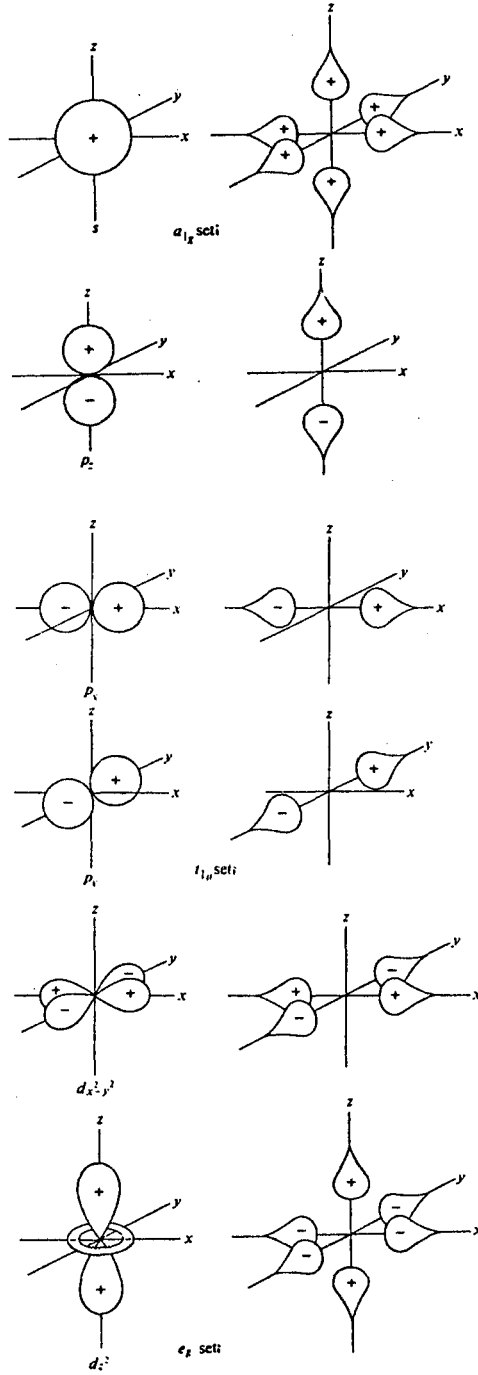
roskopisi ile olur. Ortaklaşa kullanılmamış elektronlar mıknatis gibi davranırlar, manyetik alana göre ya aynı yönde veya zıt yönde sıralanırlar. Aynı yönde olma durumunda konfigürasyon düşük enerjilidir ve bir konfigürasyondan diğesine geçiş tek elektron durumunda tek keskin çizgi verir. Ancak ortaklaşmamış elektron içeren atom, liganda bağlı ise çoklu çizgi gözlenir (Sharpe, 1986).

π -bağının ihmal edildiği oktahedral komplekslerde moleküler orbital, altı metal orbitali s, p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} ile altı ligand orbitalinden oluşur.

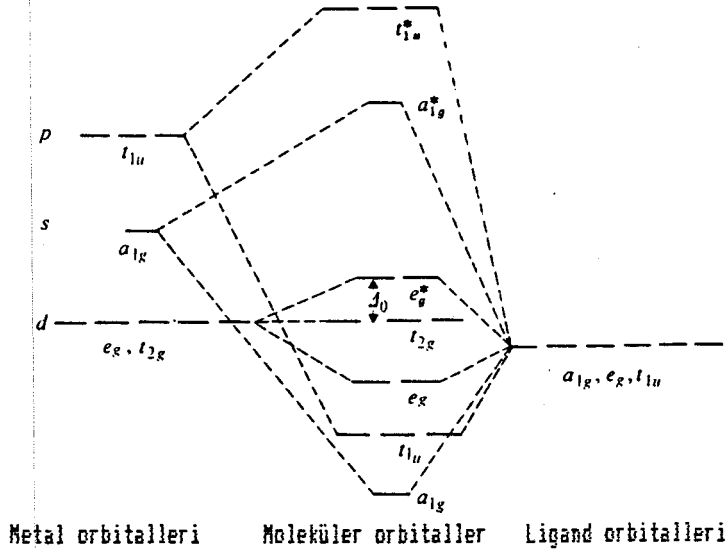
Oktahedral koordinasyon için uygun set Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

d Orbitalleri, t_{2g} ve e_g olarak gösterilmiştir. s orbitali a_{1g} (tek dejenere orbital) ve p orbitalleri t_{1u} ile gösterilir. s ve p orbitallerinin ligand ile örtüşümü sonunda a_{1g} , a_{1g}^* , t_{1u} ve t_{1u}^* moleküler orbitalleri oluşur. e_g ve e_g^* orbitalleri; $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ve ligand grupları arasındaki örtüşümün zayıf olması nedeniyle fazla ayrılmamışlardır. π -bağı yapmayan sistemlerde, t_{2g} orbitalleri bağ yapmayan orbitallerdir (Fenske, 1976).

Bilindiği gibi $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$ düşük-spin kompleksidir. Co^{+3} den altı elektron, CN^- ligandlarından 12 elektron (toplam 18 elektron) a_{1g} , t_{1u} , e_g ve t_{2g} moleküler orbitallere yerleşir. Yüksek spinli Co^{+3} kompleksi olan $[\text{CoF}_6]^{-3}$ iyonunda, t_{2g} 'de sadece dört elektron vardır, diğer ikisi e_g^* 'dadır (Şekil 4.7).



Şekil 4.6 Sadece σ -bağlı oktahedral kompleks için metal ve ligand grup orbitalleri

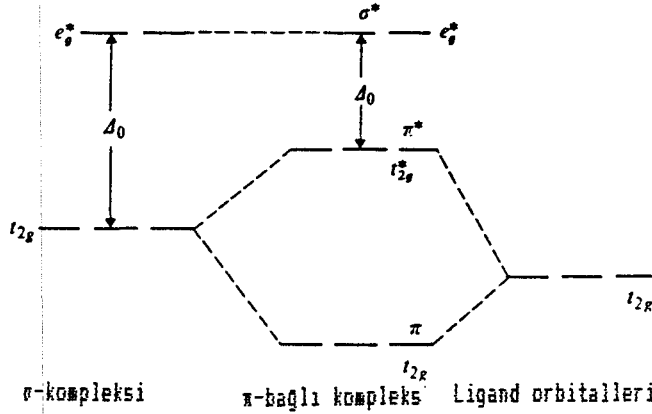


Sekil 4.7 σ -bağlı oktahedral komplekslerde moleküler orbital diyagramı

Kompleksin yüksek veya düşük spinli olması, t_{2g} ve e_g^* arasındaki fark (Δ_0)'a bağlıdır. Sonuçta oktahedral kompleksin moleküler orbitale uygulanması, kristal alan teorisi ile aynı sonucu verir. σ -bağlı komplekslerde kristal alan teorisini kullanmak yeterlidir. Ancak π -bağlı komplekslerde moleküler orbital teorisi diğer ikisinden daha üstündür. Oktahedral ve σ -bağlı komplekslerde, ligand ve nonbonding orbitaller arasına yerleşen t_{2g} metal orbitalleri, aynı simetrideki orbitallerle örtüşebilir. Bu örtüşüm, σ -bağ eksenine dik p orbitalleri ve metal atomunu içeren düzlemdeki d orbitalleri veya metal atomunu içeren düzlemdeki π^* orbitalleri ile olur (Cotton, 1964).

Ligand grup orbitallerinin enerjisi metalin t_{2g} or-

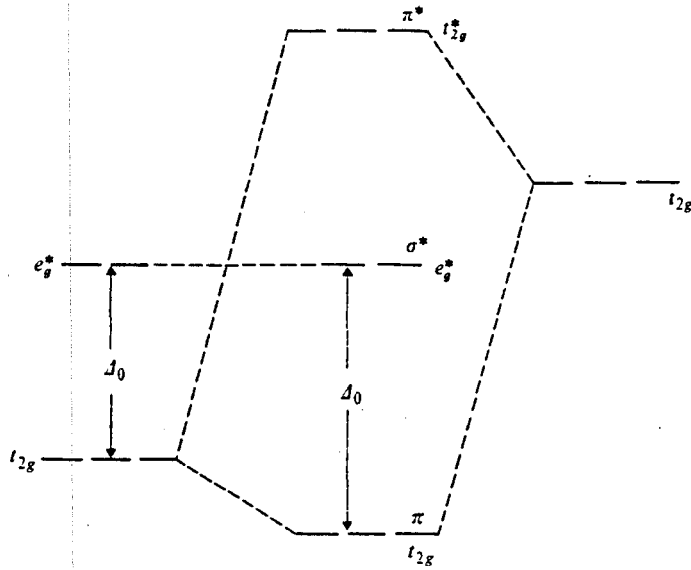
bitalinden düşük enerjili ise, π -bağının oluşumunun enerji diyagramını (Şekil 4.8) etkiler, π -bağı daha çok ligand orbitallerine benzer (Cotton, and Kraihanzel, 1962).



Şekil 4.8 t_{2g} orbitallerinin örtüşümünü gösteren enerji diyagramı

π -bağlı kompleks dışında, π^* orbitali de kullanılır. Δ_0 (π^* ve e_g^* arasındaki enerji farkıdır) π -bağının olmadığı durumdaki açıklıktan daha azdır. Tersine, ligand orbitalleri daha yüksek enerjide ise enerji seviye diyagramı Şekil 4.9' da olduğu gibidir. Bu tip π -bağı içeren oktahedral komplekslerin yüksek spin kompleksi olma olasılığı çok azdır (Şekil 4.9).

Metal veya iyonun d orbitali boş ise, dolu ligand orbitallerinden, boş metal d orbitalleri ile π -bağının oluşması mümkündür. CrO_4^{2-} ve MnO_4^- bu şekilde π -bağı yaparlar. Ancak bu durumda geometri oktahedral değildir, tetrahedral olmalıdır.



Sekil 4.9 Yüksek enerjili t_{2g} ligand orbitalleri ile metal t_{2g} orbitallerinin etkilerini gösteren diyagram

4.2. Kompleks Bileşiklerinin Koordinasyon Sayıları ve Geometrileri

Warner'in klasik çalışmasındanyıllar sonra geçiş metal komplekslerinin oluşumunda, belirli bir oksidasyon halindeki metalin belirli koordinasyon sayısında ve geometride olduğu bilinmektedir. Bir komplekste metal iyonuna bağlı ligand atomlarının sayısına **koordinasyon sayısı** denir.

Geçiş metallerinin oluşturduğu komplekslerin yapılarının belirtilmesinde önemli olan faktörler:

1. Metalin elektronik konfigürasyonu, oksidasyon ha-

li ve orbitalleri.

2. Kompleksin düşük veya yüksek spin karakteri.
3. Ligandın doğası.
4. Büyüklük ve sterik etkiler.

Bazı metal iyonlarının tek bir koordinasyon sayısında kompleksler oluşturmalarına karşın, bazıları da ligandın türüne bağlı olarak çeşitli koordinasyon sayıları gösterirler (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Kompleks iyonların koordinasyon sayıları ve geometrileri

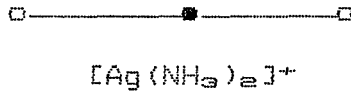
Koordinasyon Sayısı	Geometri	Örnekler
2	Çizgi	Cu^+ , <u>Ag^+</u> , Au^+
4	Karedüzlem	Cu^{+2} , Ni^{+2} , <u>Pt^{+2}</u> , Pd^{+2}
4	Tetrahedron	Al^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}
6	Oktahedron	Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Co^{+3} , Ni^{+2} <u>Cu^{+2}, Al^{+3}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Pt^{+4}</u>

Not: Koordinasyon sayısı tek olan iyonların altı çizilidir.

Geçiş metal komplekslerinin yapısı x-ışını kırılması ile tayin edilir. x-ışınları yöntemi yapı tayininde yaygın olarak kullanılmasına karşın diğer fiziksel yöntemlerde kullanılır.

4.2.1. Koordinasyon sayısı iki olan kompleksler

Yaygın olmayan koordinasyon sayısıdır. Birkaç bilinen örnek d^{10} kompleksleridir. Bunlar; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ve $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 'dir. Bütün bu komplekslerde geçiş metali ile olan bağlar aynı doğrultudadır. Yapının geometrisi doğrusal ve hibrit türü sp 'dir (Orgel, 1958).



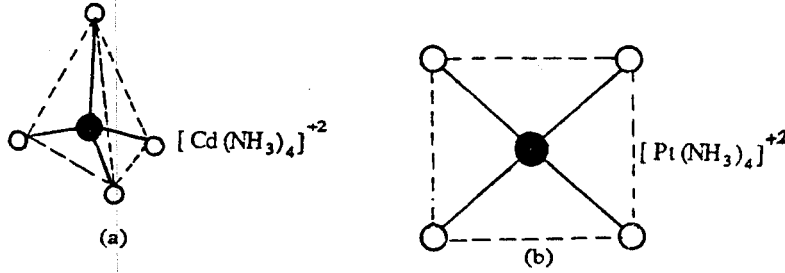
4.2.2. Koordinasyon sayısı üç olan kompleksler

Bu koordinasyon sayısı, çok nadir görülür. Ancak d^{10} konfigürasyonu ile kısıtlanmamıştır. Bunlar; $[\text{HgI}_3]^-$ ve $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]^+$ d^{10} konfigürasyonundadır.

$\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, FeCl_3 ve $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ d^5 , $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{PPh}_3$, d^7 konfigürasyonundadırlar. d^5 ve d^7 yüksek spin kompleksleridir. Metalin geometrisi düzlemseldir. Pramidal ve T şeklindeki yapıya rastlanmamıştır (Tiet-hof, Hetey, and Meek, 1974).

4.2.3. Koordinasyon sayısı dört olan kompleksler

Koordinasyon sayısı altıdan sonra en yaygın olanıdır. Koordinasyon sayısı dört olan kompleksler simetrik tetrahedral geometri sergilerler. Ancak birkaç durumda tetrahedron yayvanlaşmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 Koordinasyon sayısı dört için; a)Tetrahedron, b)Kare-düzlem yapılar.

Düzlemsel komplekslere pek rastlanmaz. d^4 ve d^9 iyonları için tetrahedral kompleksler bildirilmemiştir. Yüksek spin ve düşük spin ayrımının anlamlı olduğu durumlarda tetrahedral kompleks yüksek spin tipindedir. Tipik örnekler; VO_4^{-3} , CrO_4^{-2} , MnO_4^- ve OsO_4 (d^0); MnO_4^{-2} (d^1), RuO_4^- (d^1), FeO_4^{-2} (d^2), RuO_4^{-2} (d^2); $[\text{FeCl}_4]^-$ (d^5), $[\text{FeBr}_4]^{-2}$ (d^6), $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ (d^7), $[\text{NiCl}_4]^{-2}$ (d^8); $[\text{CuCl}_4]^{-2}$ (d^9) (yayvanlaşmış tetrahedron), NiCO_4 (d^{10}), $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ (d^{10}), $[\text{ZnCl}_4]^{-2}$ (d^{10}) komplekslerini içerir (Mills, and Quibell, 1935; Lidstone, and Mills, 1939).

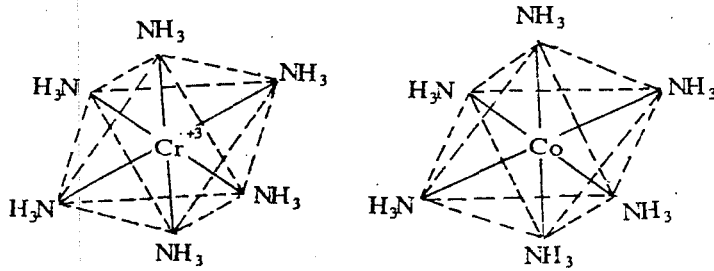
4.2.4. Koordinasyon sayısı beş olan kompleksler

Beş koordinasyon sayılı yapılar trigonal bipyramidal ve kare piramittir. Beş koordinasyonlu metal atomları içeren pek çok madde polidentat, amin, arsin veya diğer ligandları içerir. $[\text{CuCl}_5]^{-3}$ (d^9) ve $[\text{CdCl}_5]^{-3}$ (d^{10}) trigonal bipyramidal yapısındadır. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ (düşük spinli d^8) kare piramittir (Raymond, Meek, and Ibers, 1968).

4.2.5. Koordinasyon sayısı altı olan kompleksler

Werner'in stereokimyasal çalışmalarından uzun yıllar sonra altı koordinasyonlu Cr ve Co komplekslerinin oktahedral geometride olduklarına, başka bir koordinasyon- da bulunmadıklarına inanılmıştır ve x-ışını çalışmaları bu düşünceyi desteklemiştir. Düzgün veya hemen hemen düzgün tetrahedron d^0 'dan d^{10} 'a kadar bütün konfigürasyonlar için geçerlidir. En basit örnekleri, $[\text{TiF}_6]^{-2}$ (d^0); $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ (d^1); $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ (d^2); $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ (d^3); $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (d^4); $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (d^5); $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ (d^6); $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (d^7); $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (d^8); $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{-4}$ (d^9); $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (d^{10}) 'dur.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ iyonlarının geometrile- ri (Şekil 4.11)'de gösterilmiştir (Basola, Bailor, 1956).



Şekil 4.11 Koordinasyon sayısı altı için $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ komplekslerinin oktahedral yapıları

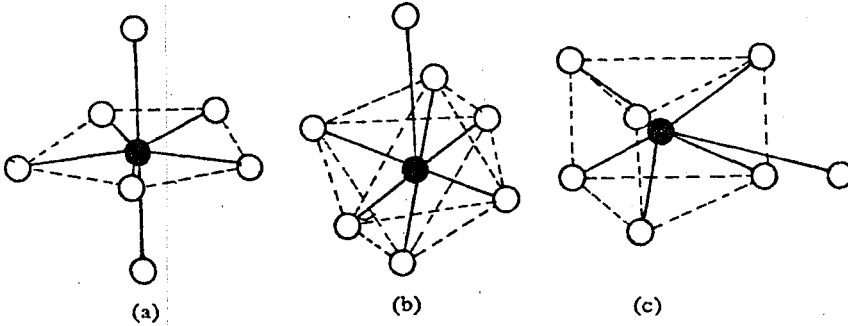
Oktahedral geometride olan, düşük spinli maddeler de bilinmektedir. Örnek olarak, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-3}$ (d^4); $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ (d^5); $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ve $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$ (d^6) 'dır.

Oktahedral yapının yanısıra, altı-koordinasyon için trigonal prizmatik yapı da bilinmektedir. İlk defa MoS_2 için gözlenmiştir.

4.2.6. Koordinasyon sayısı yedi olan kompleksler

Yaygın olmayan bu koordinasyon sayısı için üç tane idealleştirilmiş yapı vardır. Pentagonal bipiramit, kapsüllü oktahedron ve kapsüllü trigonal prizmadır (Fleischer, and Hawkinson, 1967; Zalkin, Templeton, and Karraker, 1969), (Şekil 4.12).

$[\text{V}(\text{CN})_7]^{-4}$ (d^2) (pentagonal bipiramit), kapsüllü oktahedrona rastlanmamıştır. $[\text{ZrF}_7]^{-2}$ (d^0), $[\text{NbF}_7]^{-2}$, $[\text{TeF}_7]^{-2}$ ye rastlanmıştır.

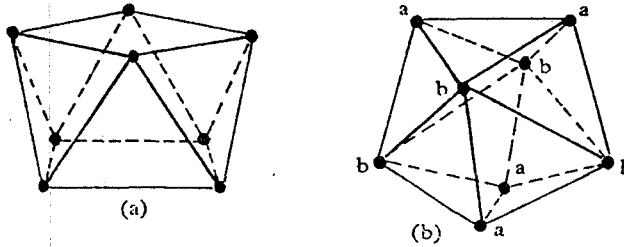


Şekil 4.12 Koordinasyon sayısı yedi için; a)Pentagonal bipiramit, b)Kapsüllü oktahedron, c)Kapsüllü trigonal prizma şekilleri

4.2.7. Koordinasyon sayısı sekiz olan kompleksler

Koordinasyon sayısı sekizli geometriler, küp,

kare anti-prizma ve dodekahedrondur (Day, and Fay, 1975), (Şekil 4.13).

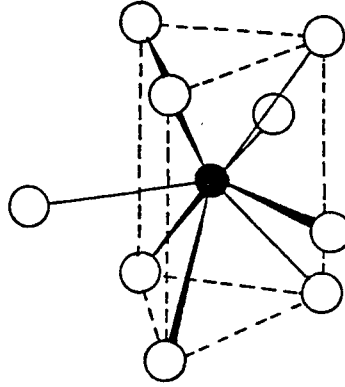


Şekil 4.13 a)Kare anti-prizma, b)Dodekahedron

Kübik koordinatlara aktinit metallерinin kloro bileşiklerinde rastlanmıştır. $\text{Na}_3[\text{PaF}_6]$ ve $\text{Na}[\text{ClF}_6]$. Kare antiprizma'ya $[\text{Na}(\text{TaF}_6)]$ (d^0), $[\text{K}_2(\text{ReF}_6)]$ (d^1), $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_6].6\text{H}_2\text{O}$ da rastlanır. Dodekahedron'a örnek olarak da $\text{Na}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4].3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6].2\text{H}_2\text{O}$ verilebilir.

4.2.8. Yüksek koordinasyon sayıları içeren kompleksler

Dokuz koordinasyon için tek yapı, üç kapsüllü trigonal prizma yapısıdır. $[\text{ReHg}]^{-2}$, $[\text{TcHg}]^{-2}$ (d^0) sisteminde rastlanmıştır. Koordinasyon sayısı 10, 11 ve 12 olan komplekslere sadece lantanit ve aktinitlerde rastlanır (Abrahams, 1967), (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 $[\text{ReHg}]^{2-}$ iyonunun yapısı

4.3. Kompleks Bileşiklerde İzomerizm

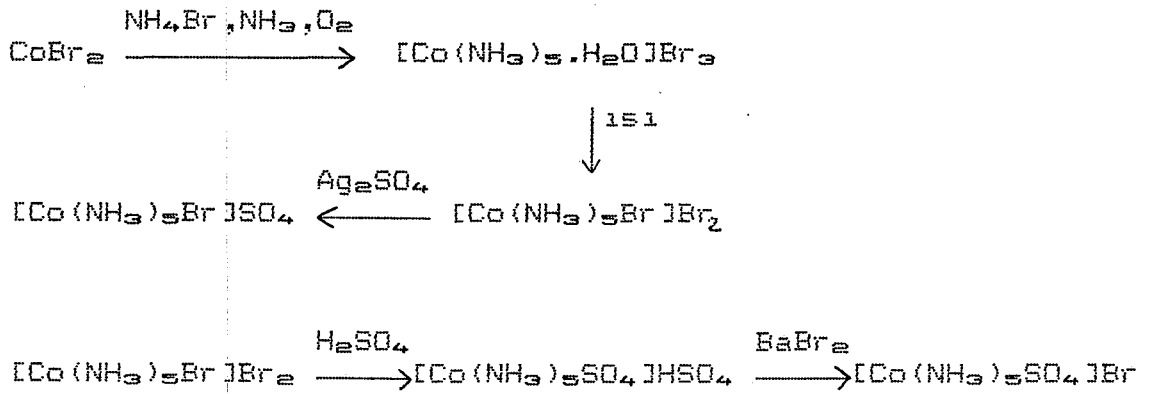
İlk geçiş metallerinin kompleksleri arasında izomeri gösterenler Cr(III) 'ün veya düşük spinli Co(III) 'ün oktahedral kompleksleridir. Ancak düşük spinli oktahedral Fe(II) , Ni(II) veya düzlemsel dört koordinasyonlu Ni(II) 'de izomeri gösterirler. Platin metalinin pek çok kompleksi de, özellikle düzlemsel dört koordinasyonlu Pt(II) çok önemlidir. İzomerlerin birbirine dönüşümü yüksek sıcaklıkta çok hızlıdır.

4.3.1. Yapısal izomeri

4.3.1.1. İyonlaşma izomeri

İyonlaşma izomerleri, kompleks içinde ve kompleksle ilgili dış anyon arasındaki değişime bağlıdır. Örneğin, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4^{2-}$ menekşe renkli, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}^-$ kırmızı renklidir. İzomerler I.R. spektrumu ile tayin edilebilirler. Birinci kompleksde SO_4^{2-} iyonları serbest olup,

ikinci kompleksde, kompleksin bir ligandını oluşturur. Bu maddeler sırasıyla şöyle elde edilirler..

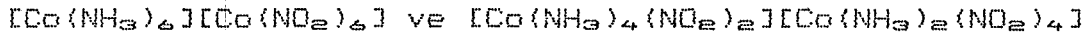
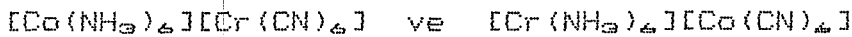


4.3.1.2. Hidrat izomeri

Hidrat izomerinde su, kompleksdeki ligandlarla yer değiştirir. Tipik örnek olarak hidratize Cr(III)klorür kompleksi verilebilir. Normal CrCl_3 sıcak çözültide yeşildir, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bunun suda çözünmesi ile kompleksdeki klorür iyonu yavaşça yer değiştirir ve yeşil-mavi bir renk alır. Bu da $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dur. En son olarak da bir klor iyonu su ile yer değiştirir ve $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ izomeri elde edilir (Shriver, Anderson, 1965).

4.3.1.3. Koordinasyon izomeri

Katyonu ve anyonunu metal iyonu içeren, tuzlarda gözlenir. İki metal iyonu arasında ligandların farklı dağılımından kaynaklanır (Huheey, 1978).

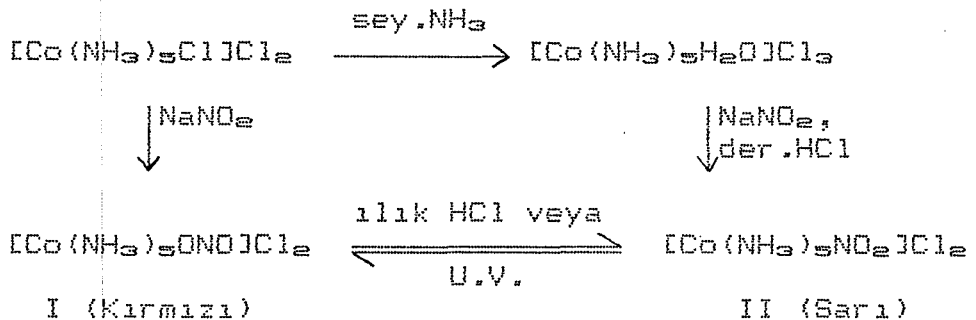


4.3.1.4. Polimerleşme izomeri

Aynı ampirik formüle sahip ancak farklı moleküler formüldeki maddelerde görülür. Örneğin, elektrolitik olmayan $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ ve $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ tuzlarıdır.

4.3.1.5. Bağlanma izomeri

Birden fazla şekilde metale koordine olan NO_2^- , SCN^- gibi ligandlarda gözlenir. İzomerik nitrito ($-\text{ONO}$) veya nitro ($-\text{NO}_2$) grupları, ya oksijenden ya da azottan bağlanır (Adell, 1944).



Bu durumda NO gerilim titreşimi, izomerleri ayırt etmede kullanılmaz. Çünkü I ve II izomerlerinin ayırt edilebilmesi için iki kompleksin gerilim frekansını bulmak gerekir. Ancak, iki madde için gerilim frekansları farklıdır. NO_2 kompleksleri için simetrik ve asimetrik gerilim frekansları 1310 ve 1430 cm^{-1} dir. Nitrito kompleksleri için

frekans değerleri 1065 ve 1470 cm^{-1} dir.

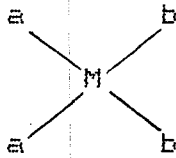
SCN ya azottan ya da kükürtten koordine olabilir. İki şekilde bağlanan büyük ligandlara **ambidentat ligandlar** denir (Meek, Nicpon, 1970; Clark, and Palenik, 1970).

4.3.2. Stereoizomeri

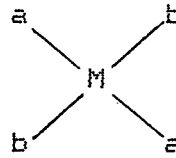
4.3.2.1. Geometrik izomeri

Geometrik izomerlerde ligandlar ve bağ yapan ligand atomları değişmez, ancak ligandların geometrik düzenlenmeleri farklıdır. Belli bir izomerin düzenlenmesine o izomerin konfigürasyonu denir. Konfigürasyonel izomerler, fiziksel özellikleri bakımından farklılık gösterir.

Düzgün tetrahedron Ma_4 , Ma_2b_2 veya Mabcd yapısındaki komplekslerin bir geometrik formu vardır. Düzlemsel yapıda Ma_2b_2 kompleksi cis veya trans yapısında bulunabilir.

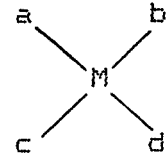
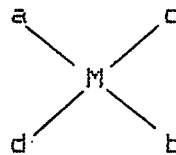
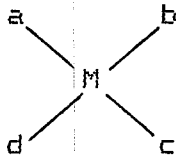


cis-formu



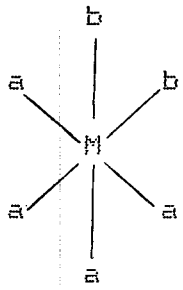
trans-formu

Düzlemsel Mabcd üç formda bulunur:

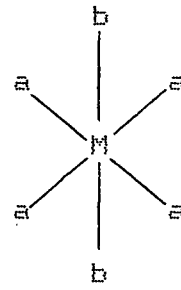


$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksi iki formda bulunur. Trans izomerinin dipol momenti yoktur. Cis izomerinin basit titreşim spektrumu vardır.

Oktahedral komplekslerde geometrik izomeri sayısı fazladır. Ma_4 veya Ma_3b formulündeki oktahedral kompleks için bir yapı vardır. Ma_4b_2 kompleksleri cis veya trans yapısında bulunurlar.

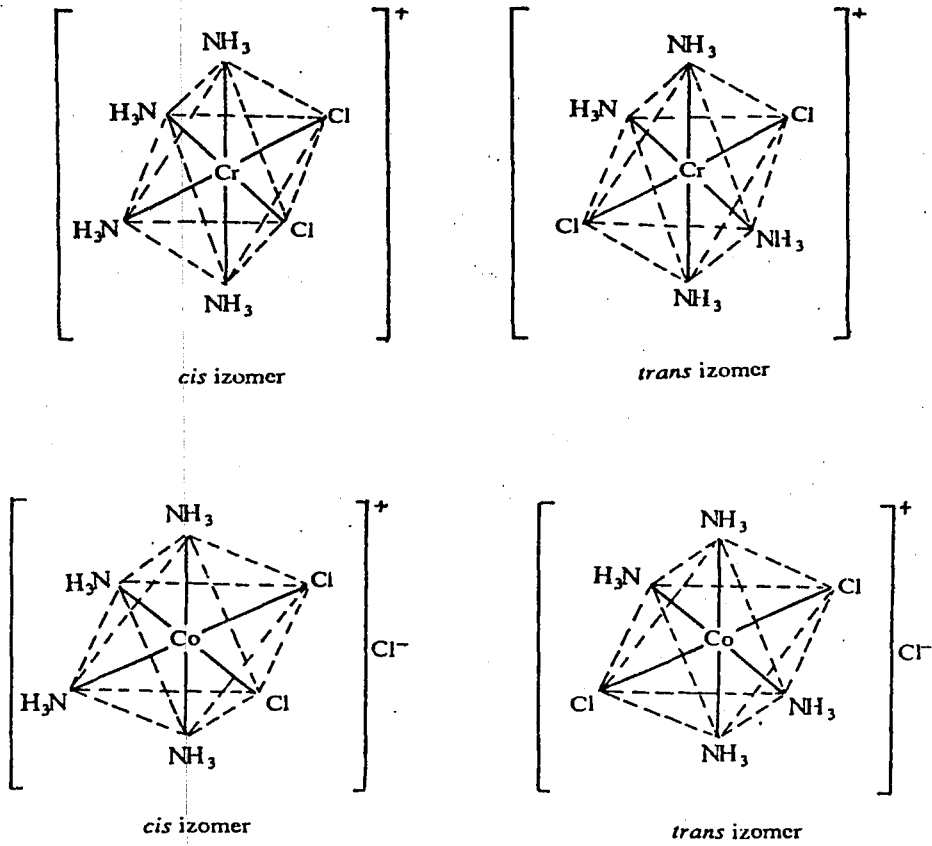


cis-formu



trans-formu

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ iyonlarının cis- ve trans- formlarının bulunmasından dolayı tuzların çözünürlükleri ve renkleri farklıdır (Şekil 4.15).

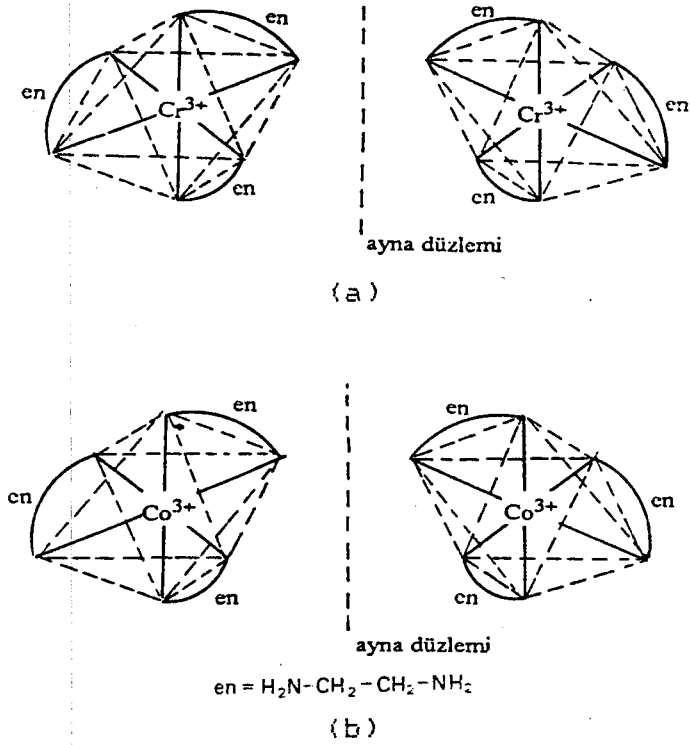


Sekil 4.15 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ komplekslerinin cis- ve trans- izomerleri

4.3.2.2. Optik izomeri

Optik izomerler veya enantiyomerler arasındaki fark, ışığı farklı yönlere saptırmalarından kaynaklanır. Işığı aynı derecede sağa veya sola çevirirler.

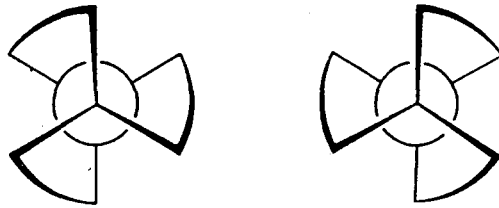
Geçiş metalleri arasındaki optik izomerlere en basit örnek $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{+3}$ ve $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ iyonlarıdır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 a)Tris(etilamino)krom(III) iyonu,

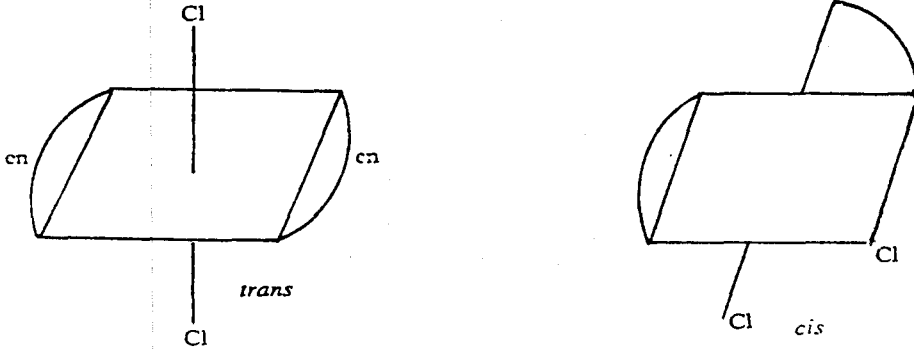
b)Tris(etilamino)kobalt(III) iyonunun optik izomerleri.

Tris(etilamino)kobalt(III) ve tris(etilamino)krom(III) komplekslerinin mutlak konfigürasyonları Şekil 4.17 de gösterilmiştir. Bükülmeler şeklin sol tarafında ve sağ tarafında farklıdır.



Şekil 4.17 [Co(en)₃]⁺³ ve [Cr(en)₃]⁺³ iyonlarının mutlak konfigürasyonları

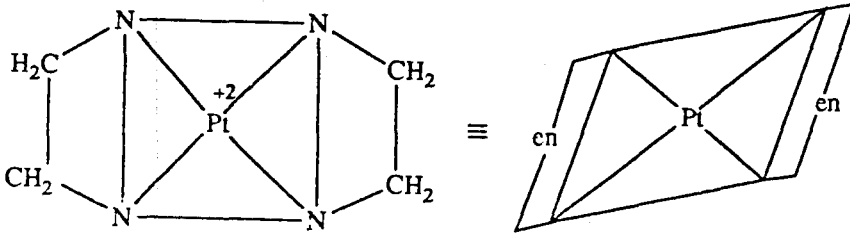
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ cis-izomerinde, (+) ve (-) formlara ayrılabilir (Şekil 4.18). Trans-formu optikçe aktif değildir, cis-formu ise optikçe aktiftir.



Şekil 4.18 Diklorobis(etilamino)Co(III) ve Cr(III) komplekslerinin cis- ve trans- izomerleri

4.4. Kelatlar

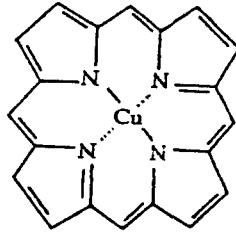
Bazı ligandlar birden fazla elektron verme özelliği gösterirler. Bu ligandlara çok dişli ligand adı verilir. Etilendiamin molekülünde $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, iki azot iki çift elektron verebildiği için iki dişli ligandır. Etilendiamin (en)'in Pt ile oluşturduğu kompleks kelat olarak bilinir (Pedersen, 1967; 1970; Bright, and Truter, 1970), (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 Bis(etilamino)Platin(II) kompleksi

Kelatlar normal komplekslerden daha kararlıdır. Kelat oluşumu ile iyonun rengi değişir, çökelek kelat ilavesi ile çözünebilir, metal iyonunun oksidasyon hali değiştirilebilir.

Klorofil, magnezyum kelatı, hem ise demir kelatıdır. Her ikisinde de metal atomu, porfin yapısından ligandlara koordine olur. Şekil 4.20'de bakır porfinin yapısı görülmektedir.



Şekil 4.20 Bakır porfinin yapısı

Ayrıca kelatların yapay oksijen taşıyıcıları, enzim deaktive edicileri, tekstil boyası ve su sertliğini giderici olarak da geniş kullanım alanları vardır.

Analitik kimyada da önemleri büyüktür. Kelat yapıcı maddeler metal iyonlarının özütlemeye ile ayrılmasında kullanılırlar (Frensdorff, 1971).

5. DENEL BÖLÜM

5.1. Kullanılan Maddeler

2-Naftol, NaOH, anilin, 2-metil anilin, 4-metil anilin, 4-nitro anilin, 2-hidroksi anilin, kobalt asetat, kadmiyum asetat.

5.2. Kullanılan Çözücüler

Etanol, önce kalsiyum oksit, sonra magnezyum ve iyot ile geri soğutucu altında reflüks edilmiş, sonra damıtılmıştır.

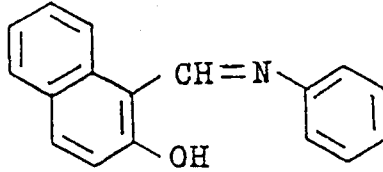
Kloroform ve eter, Merck olduğu için damıtılmadan kullanılmıştır.

5.3. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması

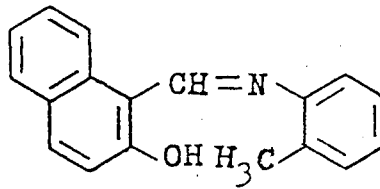
U.V. spektrumları, 150-20 Hitachi Spectrophotometer (Anadolu Üniversitesi, Fen Ed. Fak.) cihazı ile alınmıştır.

I.R. spektrumları, 270-30 Hitachi Spectrophotometer (Anadolu Üniversitesi, Fen Ed. Fak.); Shimadzu Infra-red Spectrophotometer IR-435 (Anadolu Üniversitesi, Tıbbi Bilimler Araştırma Merkezi) cihazları ile alınmıştır.

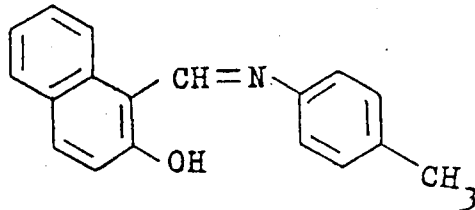
5.4. Schiff Bazları Serisinde İsimlendirme



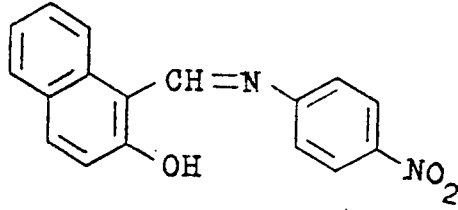
1-(N-feniliminometil)-2-naftol



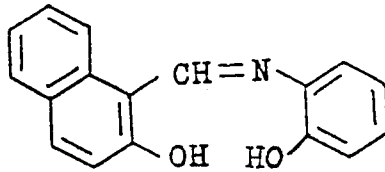
1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol



1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol

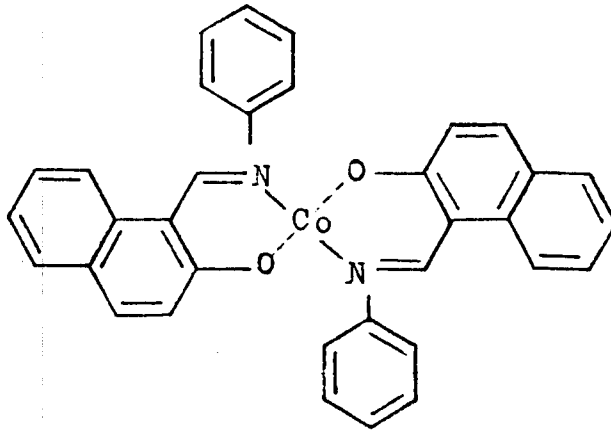


1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol

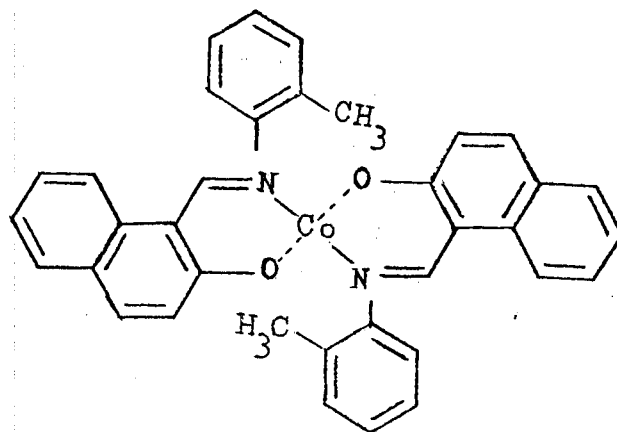


1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol

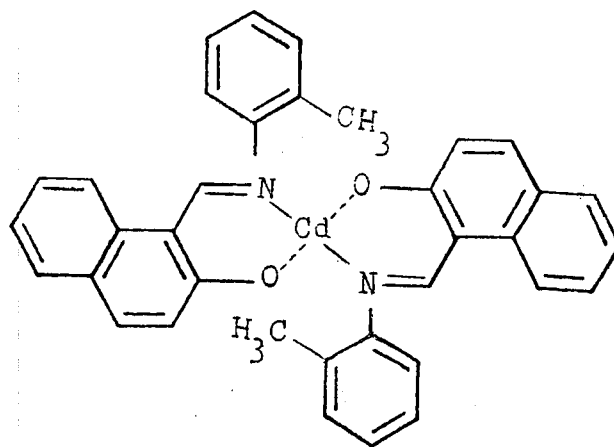
5.5. Kompleksler Serisinde Isimlendirme



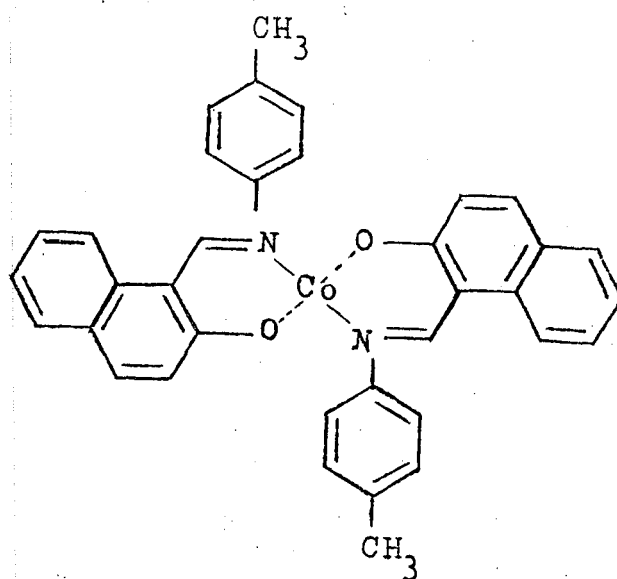
N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II)



N,N' -bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)
kobalt(II)

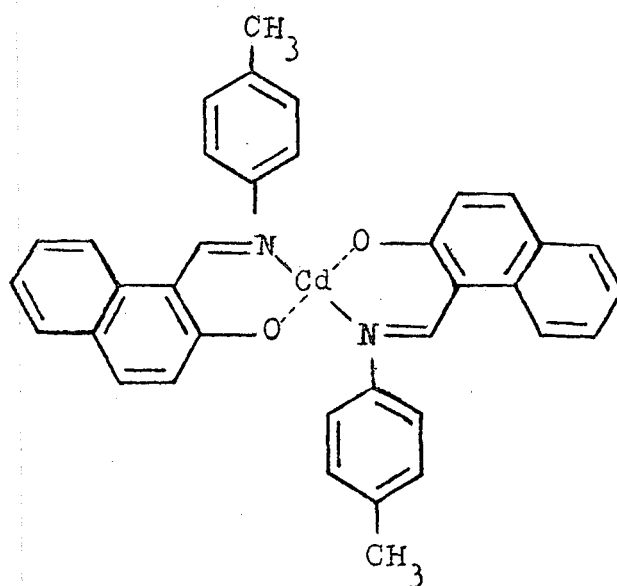


N,N' -bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)
kadmium(II)



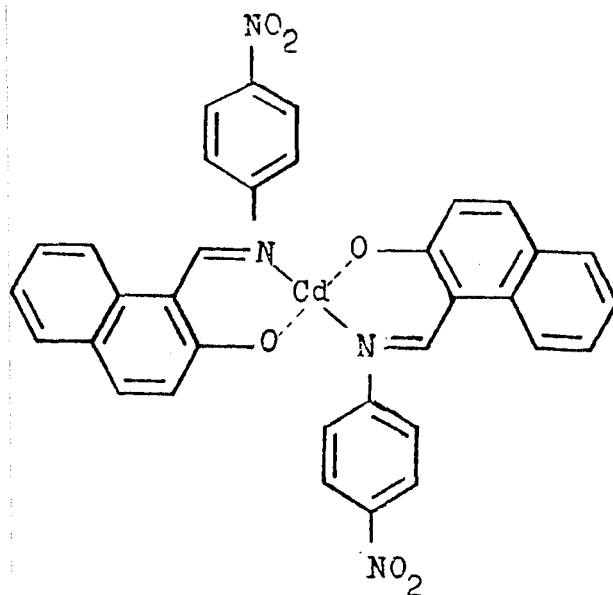
N,N' -bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)

kobalt(II)



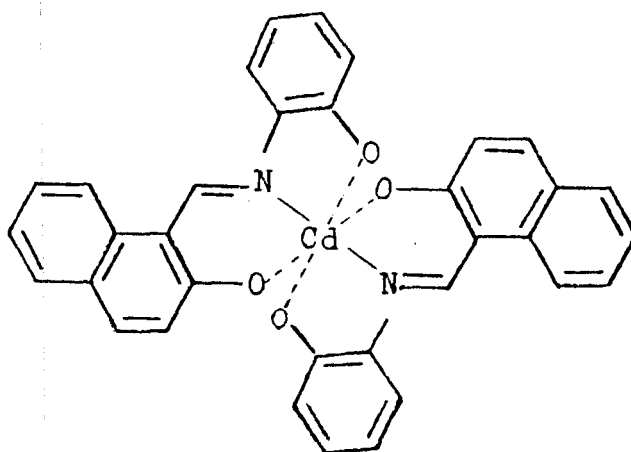
N,N' -bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)

kadmiyum(II)



N,N' -bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)

kadmiyum(II)



N,N' -bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-naftiliden-

iminato) kadmiyum(II)

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. 2-Hidroksi-1-naftaldehit(1)'in Sentezi

2-Hidroksi-1-naftaldehit(1) Reimer Tiemann (1946) ve Shoesmith ve Holdane (1924) yöntemine göre hazırlanmıştır.

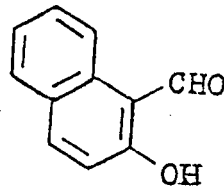
2-Naftol (50 g, 0,347 mol) litrelik bir cam balondaki 100 ml alkol içinde çözüldü. Su banyosunda mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 70-80°C ye kadar ısıtıldı. Daha sonra 210 ml su içinde çözülmüş 100 g NaOH buna ilâve edildi. Oluşan çözelti 1-2 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak su banyosunda ısıtılmaya devam edildi. İçine 40 ml (62 g) kloroform ayırma hunisiyle damla damla ilâve edildi. Yeşil renk oluşuncaya kadar su banyosunda ısıtıldı. Reaksiyon sonunda sodyum tuzu ve fenolik aldehit ayrıldı. 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Fazla kloroform damıtıldı. Geri kalan maddeye asidik oluncaya kadar derişik HCl ilâve edildi ve 2-hidroksi-1-naftaldehit(1) özütleme ile eter fazına alındı. 20 mmHg de vakum distilasyonu ile eter uçuruldu. Sarı renkli kristaller etanolde çözümlüp tekrar kristallendirildi.

Verim : 87,72 g (% 51)

Erime noktası : 78°C

I.R. (KBr), ν_{max} : 3050,0 (H-bağlı OH), 1642,0-1461,0 (Aromatik yapı, 1642,0 (C=O), 1318,0 cm^{-1} (C-O), (Şekil 6.1).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, 2-hidroksi-1-naftaldehit olduğu anlaşıldı.



(1)

6.2. Schiff Bazlarının Hazırlanması

6.2.1. 2-Hidroksi-1-naftaldehit(1) ile anilin ve anilin türevlerinin reaksiyonu

6.2.1.1. 1-(N-feniliminometil)-2-naftol(2)'nin sentezi

1-(N-feniliminometil)-2-naftol(2), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre sentezlendi.

Buz banyosundaki 2-Hidroksi-1-naftaldehit(1)'in (1,72 g, 0,01 mol) etanoldeki (20 ml) çözeltisine anilin (0,93 g, 0,01 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisine bir saatte yavaş yavaş ilâve edildi. Sarı renkli kristaller elde edilinceye kadar 30 dakika daha karıştırıldı. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirildi

Verim : 1,935 g (% 78)
 Erime noktası : 91°C (Kaynak: 92°C), (Sawich, et al., 1956)
 I.R. (KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 3133,5 (imin azotu ile H-bağı), 1620,2 (-HC=N-), 1593,0-1499,2 (Aromatik yapı),

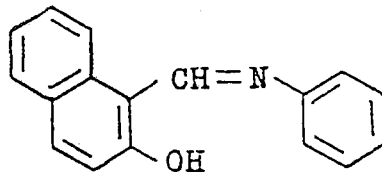
1325,9 (C-O), 1257,6 (C-N), 749,0-691,0
cm⁻¹ (Mono süstitüsyon), (Sekil 6.2).

U.V. (Etanol), λ_{max} : 456,0(0,183), 437,6(0,193), 357,6(0,119)
(0,119), 334,0(0,121), 316,0(0,173)
232,8(0,647), 202,8 nm (0,497 abs).

OH⁻, λ_{max} : 456,4(0,355), 437,6(0,370), 358,0
(0,208), 334,4(0,207), 316,0(0,293),
232,4(1,036), 204,0 nm (0,990 abs).

H⁺, λ_{max} : 456,4(0,276), 438,0(0,288), 358,0
(0,167), 334,4(0,167), 316,0(0,233),
232,8(0,818), 203,6 nm(0,654 abs) (Sekil
6.3)

Bu spektroskopik verilerden **maddenin, 1-N-fenil-
iminometil)-2-naftol(2)** olduğu anlaşıldı.



(2)

6.2.1.2. 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2- naftol(3)'ün sentezi

1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3),
Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre,

2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 2-metilanilinün reaksiyonundan sentezlendi.

Verim : 2,273 g (% 87)

Erime noktası : 123°C

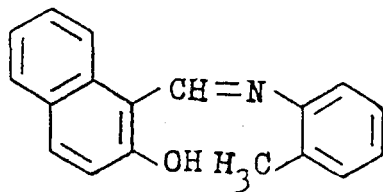
I.R. (KBr), $\bar{\nu}_{\max}$: 3060,0 (H-bağlı OH), 1619,2 (-HC=N-), 1600,0-1470,2 (Aromatik yapı), 1323,2 (C-O), 1246,4 (C-N), 740,8 cm^{-1} (Orto süstitüsyon), (Şekil 6.4).

U.̄. (Etanol), λ_{\max} : 460,0(0,244), 440,0(0,254), 338,4 (0,138), 317,6(0,197), 233,6(0,658), 202,4 nm (0,487 abs).

OH⁻, λ_{\max} : 460,0(0,243), 440,0(0,254), 338,4 (0,136), 317,6(0,195), 232,8(0,664), 204,4 nm (0,691 abs).

H⁺, λ_{\max} : 460,4(0,242), 440,0(0,253), 338,4 (0,137), 317,6(0,196), 233,6 nm (0,658 abs), (Şekil 6.5).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3) olduğu anlaşıldı.



6.2.1.3. 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol(4)'ün sentezi

1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 4-metilanilinün reaksiyonundan sentezlendi.

Verim : 2,453 g (% 93)

Erime noktası : 127-128°C

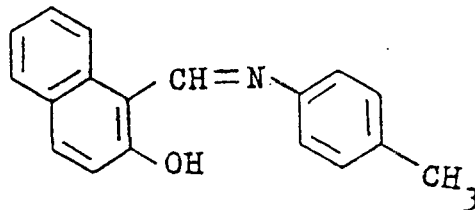
I.R. (KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 3110,5 (H-bağlı OH), 1610,0 (-HC=N-), 1579,9-1402,4 (Aromatik yapı), 1324,2 (C-O), 1300,0 (C-N), 813,5 cm^{-1} (Para süstitüsyon), (Şekil 6.6).

U.V. (Etanol), λ_{max} : 459,6 (0,172), 440,4 (0,1831), 335,2 (0,130), 318,0 (0,171), 234,0 (0,491), 201,6 nm (0,298 abs).

OH⁻, λ_{max} : 459,6 (0,178), 440,4 (0,190), 318,0 (0,172), 233,2 (0,511), 203,6 (0,501 abs)

H⁺, λ_{max} : 460,0 (0,175), 440,4 (0,187), 336,0 (0,130), 318,0 (0,170), 233,6 (0,499) 202,4 nm (0,343 abs), (Şekil 6.7).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4) olduğu anlaşıldı.

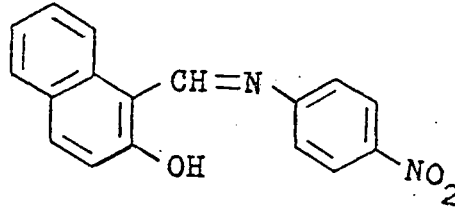


6.2.1.4. 1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol(5)'ün sentezi

1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 4-nitroanilin'in reaksiyonundan sentezlendi. Ancak çökeleğin oluşmaması üzerine reaksiyona sıcak su banyosunda devam edildi ve 30 dk sonra kırmızı renkli çökelek oluştu.

- Verim : 2,85 g (% 97,6)
- Erime noktası : 211-212°C
- I.R.(KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 3079,0 (imin azotu ile H-bağı), 1619,9 (-HC=N-), 1600,0-1455,5 (Aromatik yapı) 1544,8 ve 1331,2 (-NO₂), 1304,0 (C-O), 1255,4 (C-N), 745,9 cm⁻¹ (Para sübstüsyon), (Şekil 6.8).
- U.V.(Etanol), λ_{max} : 453,2(0,223), 338,4(0,180), 320,0 (0,177), 289,6(0,154), 229,6(0,689), 200,4 nm (0,474 abs).
- OH⁻, λ_{max} : 453,6(0,323), 388,4(0,242), 338,4 (0,239), 318,0(0,234), 288,8(0,905), 228,8(0,925), 202,0 nm (0,786 abs).
- H⁺, λ_{max} : 454,0(0,342), 382,4(0,273), 338,4 (0,258), 318,0(0,252), 227,6 (1,031), 202,8 nm (0,967 abs), (Şekil 6.9).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, 1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5) olduğu anlaşıldı.



(5)

6.2.1.5. 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol(6)'ün sentezi

1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 2-hidroksianilin'in reaksiyonundan sentezlendi.

Verim : 2,112 g (% 80)

Erime noktası : 248-249°C

I.R.(KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 3019,5 (H-bağlı OH), 1631,5 (-HC=N-), 1615,0-1493,1 (Aromatik yapı), 1397,1 (C-O), 1353,9 (C-N), 743,0 cm^{-1} (Orto süstitüsyon), (Şekil 6.10).

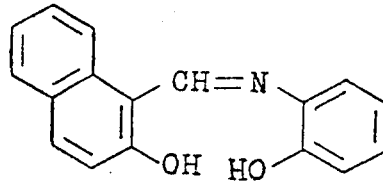
U.V.(Etanol), λ_{max} : 233,6 (0,445), 208,4 nm (0,674 abs).

OH⁻, λ_{max} : 232,8 (0,950), 209,2 nm (1,043 abs).

H⁺, λ_{max} : 233,2 (0,675), 209,6 nm (0,960 abs),

(Şekil 6.11).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6) olduğu anlaşıldı.



(6)

6.3. Schiff Bazlarından, Co(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Hazırlanması

Komplekslerin sentezinde, Corden, Drago, and Perito (1985) yöntemi denendi ancak istenilen sonuca ulaşılmadığı için bu yöntem uygulanmadı.

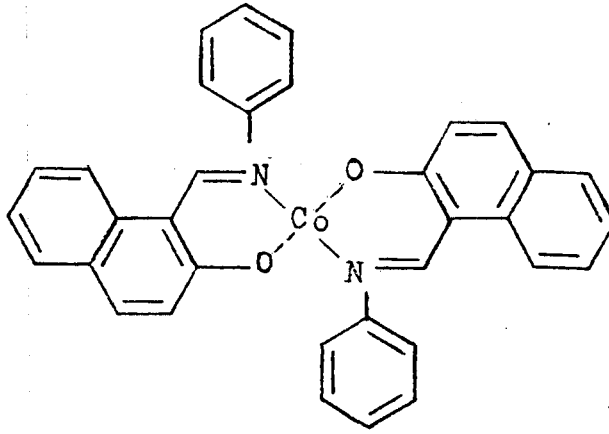
Komplekslerin hazırlanmasında, Can ve Bekaroğlu (1988)'nin yöntemi modifiye edilerek uygulandı.

6.3.1. N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (7)'nin sentezi

Yağ banyosunda ısıtılan 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'nin (0,494 g, 0,002 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine kobalt asetatın (0,249 g, 0,001 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi, bir saatte azot atmosferinde yavaş yavaş ilâve edildi. İlâve sırasında sarı renkli çözelti, kırmızıya dönüşerek çökelek oluştu. Reaksiyonun tamamlanması için karışım geri soğutucu altında iki saat daha ısıtıldı. Oluşan kırmızı çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eter ile yıkandı.

- Verim : 0,2352 g (% 4,26)
- Erime noktası : 221-222°C
- I.R.(KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 3052,0 (H-baglı OH), 1616,0 (-HC=N-),
1602,0-1486,0 (Aromatik yapı), 1360,0
(C-N), 830,0 (Co-N?), 976,0 (Trans yön-
lenme), 742,0 ve 692,0 cm^{-1} (Mono sübs-
titüsyon), (Şekil 6.12).
- U.V.(Etanol), λ_{max} : 588,8(0,067), 434,8(0,147), 344,8
(0,130), 316,0(0,319), 231,2(0,519),
200,4 nm (0,648 abs).
- OH⁻, λ_{max} : 588,0(0,073), 456,8(0,467), 437,2
(0,491), 358,0(0,322), 316,0(0,597),
232,4(1,528), 203,6 nm (1,526 abs).
- H⁺, λ_{max} : 588,0(0,065), 456,0(0,395), 436,8
(0,423), 358,8(0,298), 316,0(0,564),
232,8(1,394), 202,8 nm (1,312 abs),
(Şekil 6.13).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, N,N'-bifenil-
bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (7) olduğu
anlaşılmıştır.



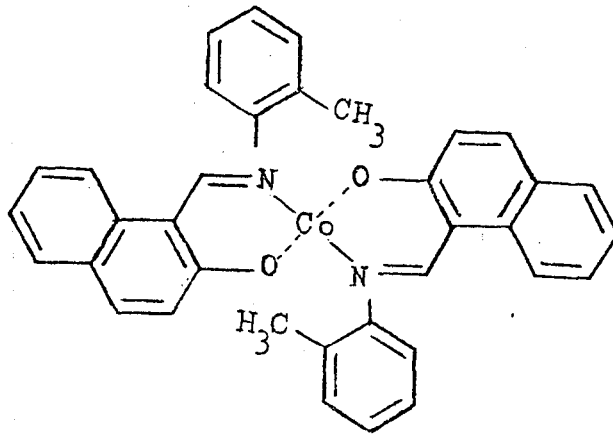
(7)

6.3.2. N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (8)'nin sentezi

Yağ banyosunda ısıtılan 1-(N-ortometilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün (0,522 g, 0,002 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine kobalt asetatın (0,249 g, 0,001 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi, bir saatte azot atmosferinde yavaş yavaş ilâve edildi. Karışım geri soğutucu altında üç saat ısıtıldıktan sonra başlangıçta açık sarı olan çözeltinin rengi bu süre sonunda koyu sarı renge dönüştü. Reaksiyonun tamamlanması için dört saat daha ısıtıldıktan sonra oluşan çökelek süzüldü ve 1:1 oranında etanol-eter ile yıkandı.

- Verim : 0,274 g (% 4,73)
- Erime noktası : 285-286°C
- I.R. (KBr), $\bar{\nu}_{\max}$: 1640,0 (-HC=N-), 1590,0-1425,0 (Aromatik yapı), 975,0 (Trans yönelme), 838,0 (Co-N?), 740,0 cm^{-1} (Orto sübstüsyon), (Şekil 6.14).
- U.V. (Etanol), λ_{\max} : 221,2 (0,861), 199,2 (0,682), 193,2 nm (0,353 abs).
- OH^- , λ_{\max} : 219,2 (0,934), 211,6 nm (0,976 abs).
- H^+ , λ_{\max} : 220,8 (0,940), 200,0 (0,748), 192,4 nm (0,134 abs), (Şekil 6.15).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, **N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II)** (8) olduğu anlaşılmıştır.



6.3.3. N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (9)'nin sentezi

Yağ banyosunda ısıtılan 1-(N-ortometilfenil-iminometil)-2-naftol (3)'ün (0,261 g, 0,001 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine kadmiyum asetatın (0,266 g, 0,001 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi, bir saatte azot atmosferinde yavaş yavaş ilâve edildi. Başlangıçta sarı olan çözeltinin rengi, 20 saat geri soğutucu altında ısıtıldıktan sonra kırmızı renge dönüştü. Etanolün fazlası vakum altında uçurularak kırmızı çökelek süzüldü ve 1:1 oranında etanol-eter ile yıkandı.

Verim : 0,1643 g (% 2,59)

Erime noktası : 248-251°C

I.R.(KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 3050,0 (H-bağlı OH), 1615,0 (-HC=N-), 1580,0-1445,0 (Aromatik yapı), 1275,0 (C-N), 970,0 (Trans yönelme), 840,0 (Cd-N?), 740,0 cm^{-1} (Orto sübstitüsyon), (Şekil 6.16).

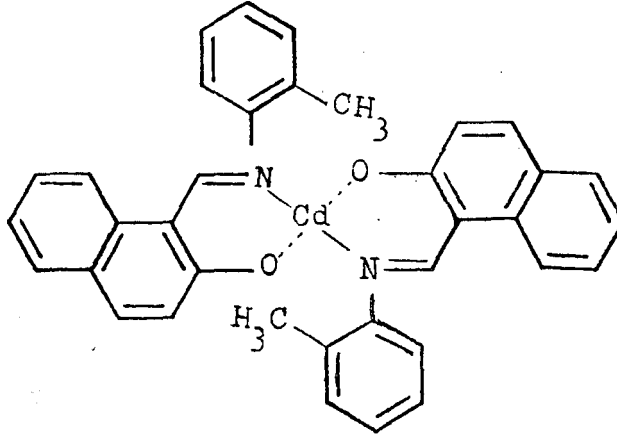
U.V.(Etanol), λ_{max} : 238,0 (0,412), 201,6 nm (0,925 abs).

OH⁻, λ_{max} : 236,8 (0,934), 203,6 nm (1,370 abs).

H⁺, λ_{max} : 236,8 (0,483), 202,0 nm (1,098 abs),

(Şekil 6.17).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (9) olduğu anlaşıldı.



(9)

6.3.4. N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (10)'nin sentezi

Yağ banyosunda ısıtılan 1-(N-parametilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün (0,522 g, 0,002 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine kobalt asetatın (0,249 g, 0,001 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi, bir saatte azot atmosferinde yavaş yavaş ilâve edildi. Başlangıçta sarı olan çözeltinin rengi kobalt asetat ilâvesinden sonra kırmızıya dönüştü. Reaksiyonun tamamlanması için karışım, geri soğutucu altında bir saat ısıtıldı. Oluşan kırmızı çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eter ile yıkandı.

Verim : 0,199 g (% 3,43)

Erime noktası : 243-245°C

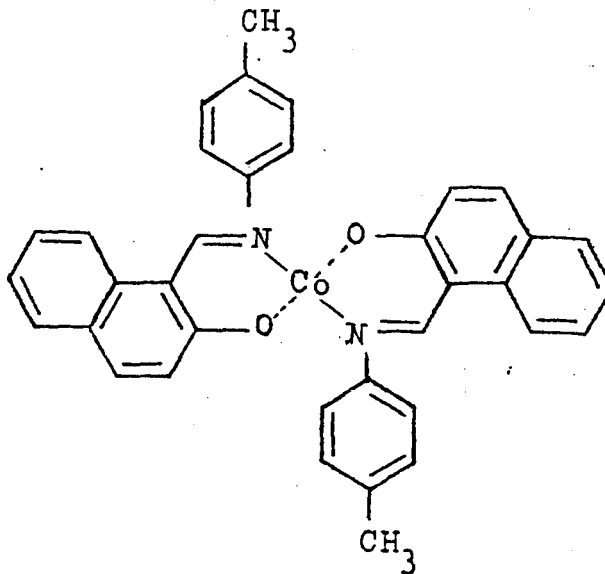
I.R. (KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 1620,0 (-HC=N-), 1600,0-1504,0 (Aromatik yapı), 1364,0 (C-N), 978,0 (Trans yönlenme), 824,0 (Co-N?), 758,0 cm^{-1} (Para süstitüsyon), (Şekil 6.18).

U.V. (Etanol), λ_{max} : 589,6(0,078), 458,4(0,202), 439,2(0,218), 318,8(0,376), 232,8(0,718), 200,0 nm (0,875 abs).

OH^- , λ_{max} : 588,8(0,072), 459,2(0,317), 439,2(0,339), 318,4(0,456), 232,4(1,011), 202,4 nm (1,387 abs).

H^+ , λ_{max} : 586,8(0,071), 459,6(0,348), 440,0(0,371), 317,6(0,474), 203,6 nm (1,699 abs), (Şekil 6.19).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, N,N'-bi(4-metil fenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (10) olduğu anlaşıldı.



(10)

6.3.5. N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (11)'nin sentezi

Yağ banyosunda ısıtılan 1-(N-parametilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün (0,261 g, 0,001 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine kadmiyum asetatın (0,133 g, 0,0005 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi yavaş yavaş ilâve edildi. Başlangıçta sarı olan çözeltinin rengi, karışımın geri soğutucu altında iki saat ısıtılmasından sonra kırmızıya döndü. Reaksiyonun tamamlanması için ısıtmaya 15 saat daha devam edildi. Oluşan kırmızı çökelek süzülerek, 1:1 oranında etanol-eter ile yıkandı.

Verim : 0,1029 g (% 1,62)

Erime noktası : 239-242°C

I.R.(KBr), $\bar{\nu}_{\max}$: 3280,0 (H-bağlı OH), 1618,9 (-HC=N-),
1583,6-1474,9 (Aromatik yapı), 1362,7
(C-O), 1350,0 (C-N), 810,7 (Cd-N?),
772,0 cm^{-1} (Para süstitüsyon),
(Şekil 6.20).

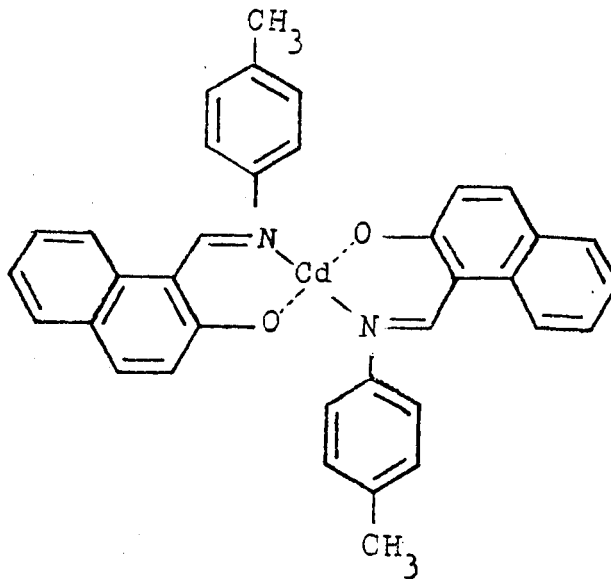
U.V.(Etanol), λ_{\max} : 587,2 (0,090), 481,6 (0,224), 461,6
(0,227), 327,6 (0,431), 275,2 nm (0,652
abs).

OH⁻, λ_{\max} : 586,8 (0,094), 481,2 (0,273), 463,6
(0,278), 275,6 (0,699), 240,4 nm (1,159
abs).

H⁺, λ_{\max} : 587,2 (0,090), 481,2 (0,247), 462,0

(0,251), 279,2(0,705), 242,8(1,141),
203,2 nm (1,105 abs), (Şekil 6.21).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, **N,N'**-bi(4-metil fenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (11) olduğu anlaşılmıştır.



(11)

6.3.6. **N,N'**-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (12)'nin sentezi

Yağ banyosunda ısıtılan, 1-(N-paranitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'in (0,266 g, 0,001 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine, kadmiyum asetatın (0,292 g, 0,001 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi, azot atmosferinde bir saatte yavaş yavaş ilâve edildi. Karışımın, geri soğutucu altında dört saat ısıtılmasından sonra başlangıç renginden biraz

daha koyu kırmızı çökelek oldu. Oluşan çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eter ile yıkandı.

Verim : 0,2352 g (% 5,83)

Erime noktası : 310°C nin üstünde

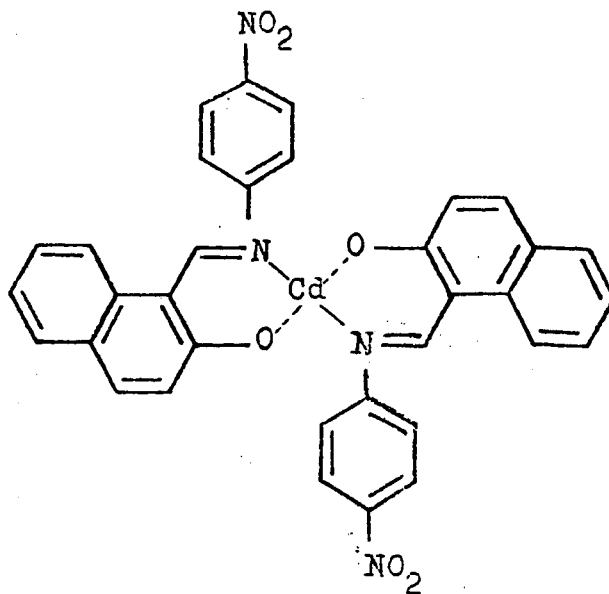
I.R. (KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 1620,0 (H-C=N-), 1590,0-1480,0 (Aromatik yapı), 1540,0 ve 1330,0 (NO₂) 1260,0 (C-N), 990,0 (Trans yönelme), 830,0 (Cd-N?), 770,0 cm⁻¹ (Para sübsti-tüsyon), (Şekil 6.22).

U.V. (Etanol), λ_{max} : 481,6(0,127), 460,0(0,124), 386,8 (0,139), 344,4(0,174), 200,4 nm (0,802 abs).

OH⁻, λ_{max} : 481,6(0,150), 462,0(0,150), 412,4 (0,148), 390,8(0,161), 386,4(0,166), 348,4(0,209), 202,0 nm (1,091 abs).

H⁺, λ_{max} : 482,4(0,132), 461,2(0,133), 412,8 (0,134), 390,8(0,142), 386,4(0,146), 348,4(0,190), 200,8 nm (0,907 abs), (Şekil 6.23).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, N,N'-bi(4-nitro fenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (12) olduğu anlaşıldı.



(12)

6.3.7. N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (13)' nin sentezi

Yağ banyosunda ısıtılan, 1-(N-orto-hidroksi-feniliminometil)-2-naftol (6)'ın (0,263 g, 0,001 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine, kadmiyum asetatın (0,266 g, 0,001 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi bir saatte, azot atmosferinde yavaş yavaş ilâve edildi. Başlangıçta koyu sarı olan çözeltinin rengi, geri soğutucu altında dört saat ısıtıldıktan sonra turuncu renkli çökelek oluştu. Çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eter ile yıkandı.

Verim : 0,2692 g (% 4,23)

Erime noktası : 310°C nin üstünde

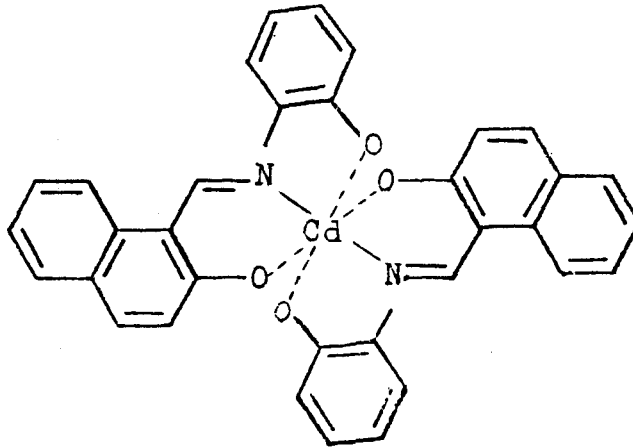
I.R.(KBr), $\bar{\nu}_{max}$: 3050,0 (H-bağlı OH), 1619,0 (-HC=N-),
1600,0-1505,0 (Aromatik yapı), 1335,0
(C-O), 1270,0 (C-N), 975,0 (Trans yön-
lenme), 819,0 (Cd-N?), 723,0 cm^{-1} (Orto
süstitüsyon), (Şekil 6.24).

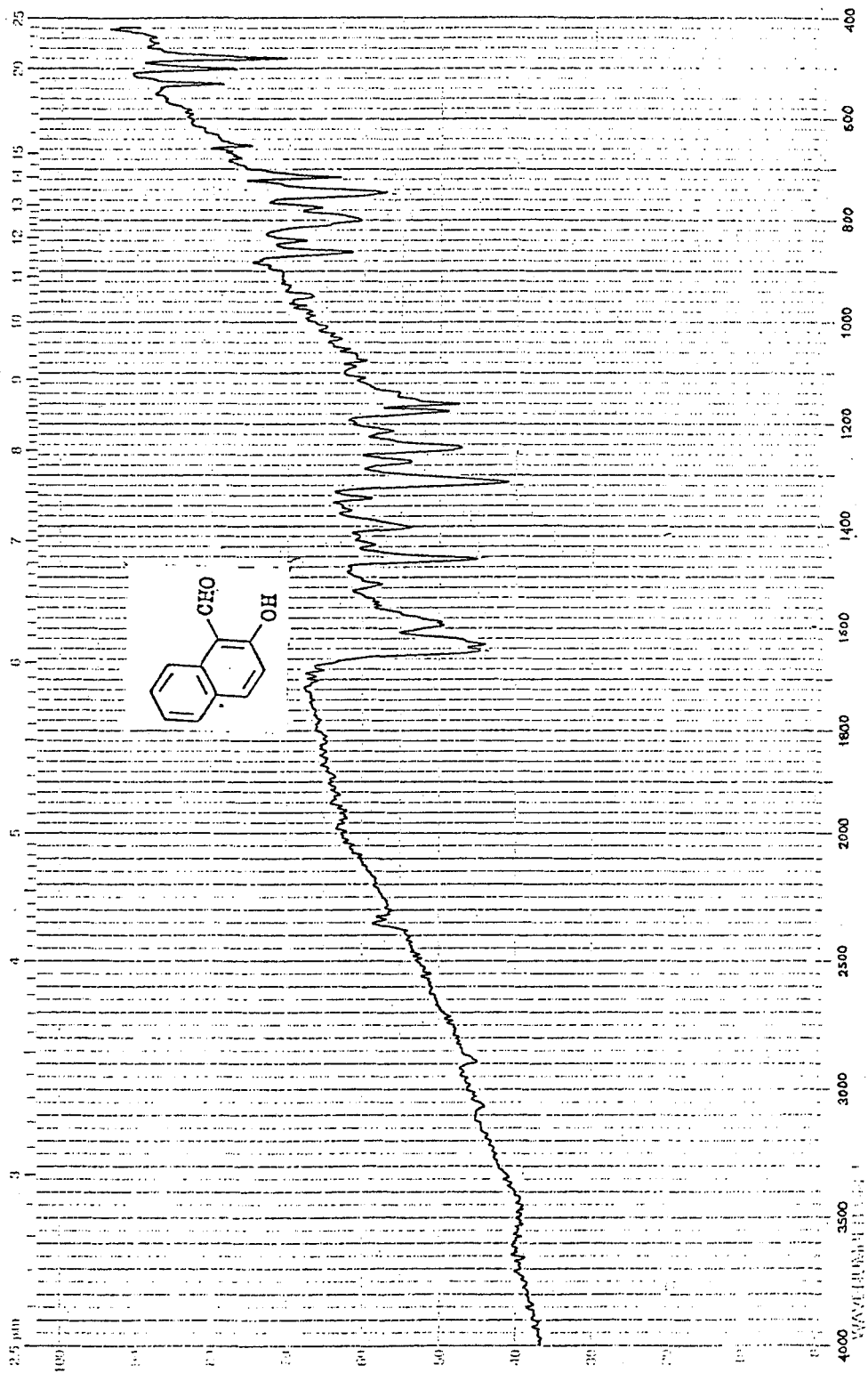
U.V.(Etanol), λ_{max} : 446,8(0,227), 342,0(0,085), 318,4
(0,100), 232,4(0,405), 200,0 nm (0,506
abs).

OH^- , λ_{max} : 446,8(0,318), 341,6(0,118), 318,8
(0,139), 207,2 nm (0,857 abs).

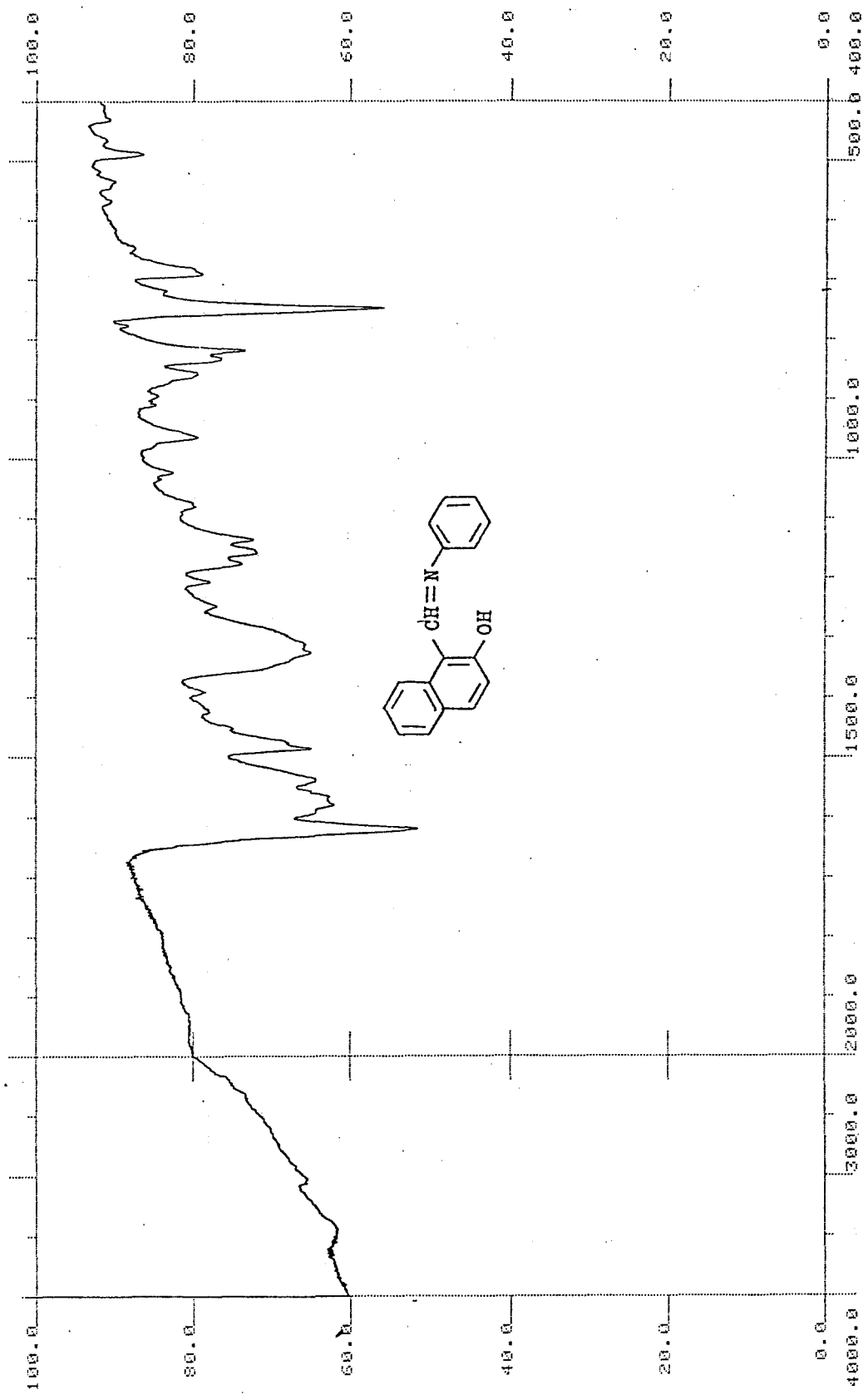
H^+ , λ_{max} : 463,6(0,247), 447,6(0,275), 342,4
(0,103), 318,8(0,117), 231,6(0,470),
207,6 nm (0,591 abs), (Şekil 6.25).

Bu spektroskopik verilerden maddenin, **N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmium (II) (13)** olduğu anlaşıldı.



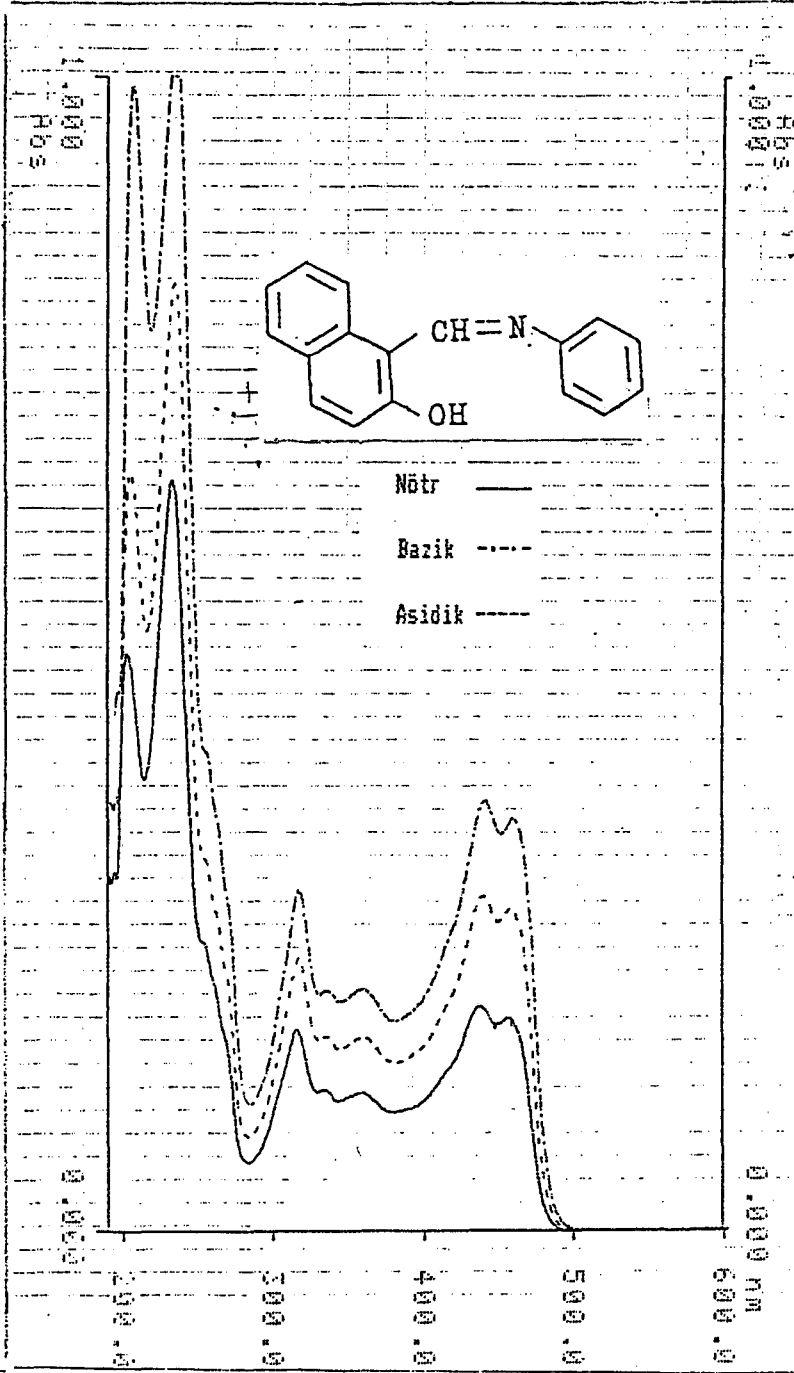


Sekil 6.1 2-Hidroksi-1-naftaldehit(1)'in I.R. spektrumu

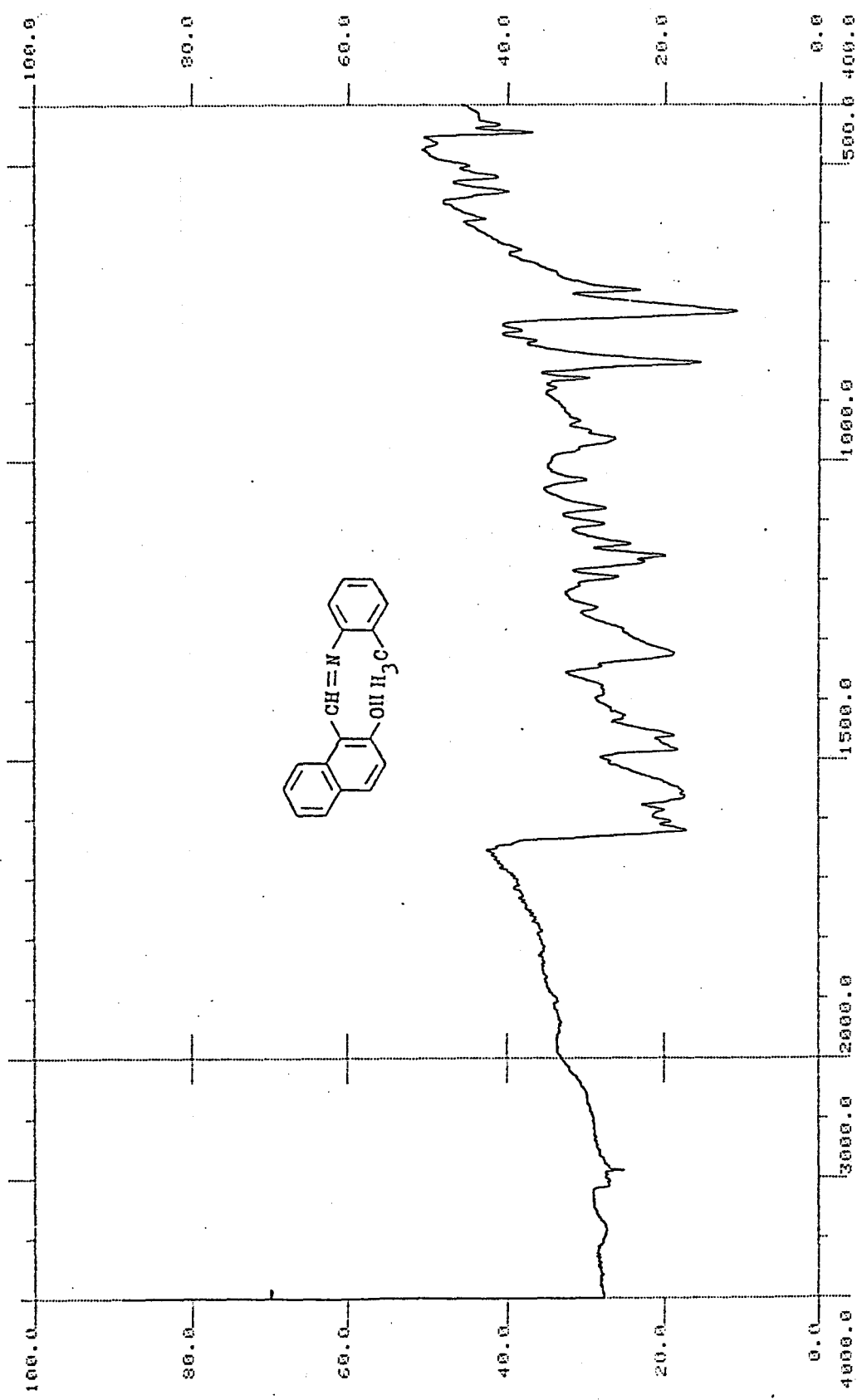


Sekil 6.2 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)' in I.R. spek-

trumu

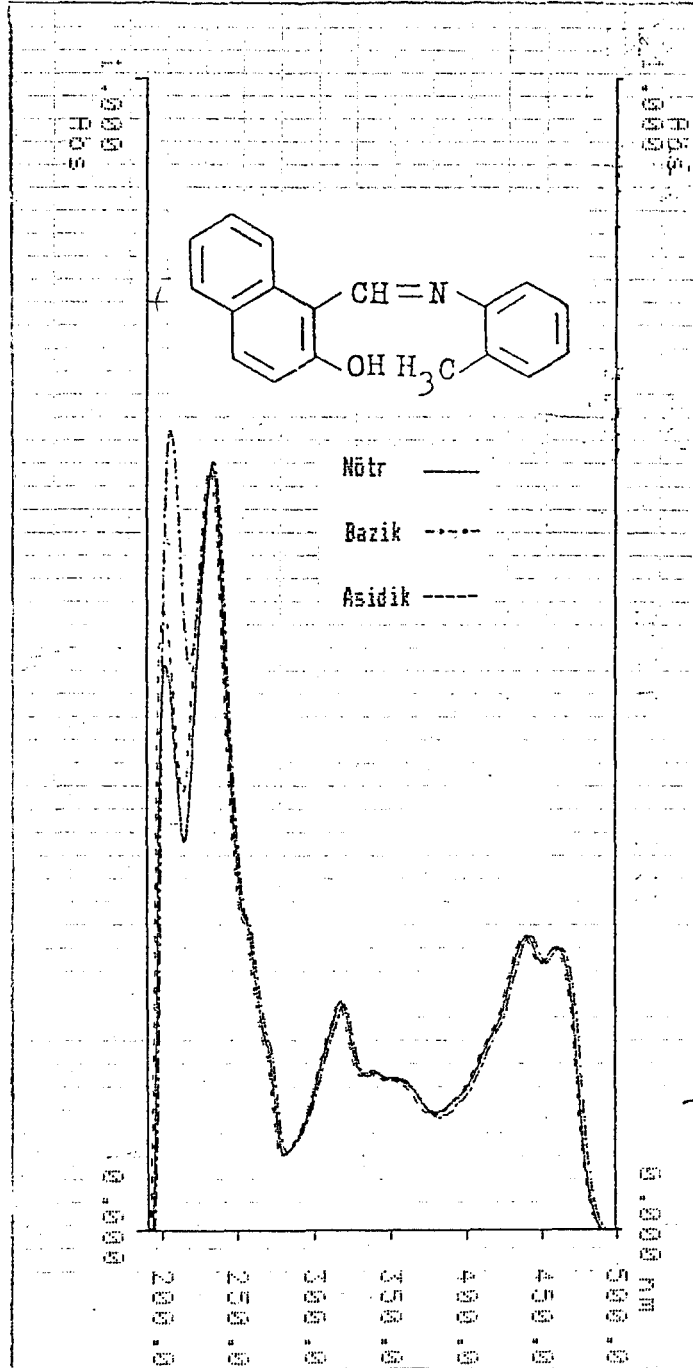


Sekil 6.3 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'in U.V. spektrumu

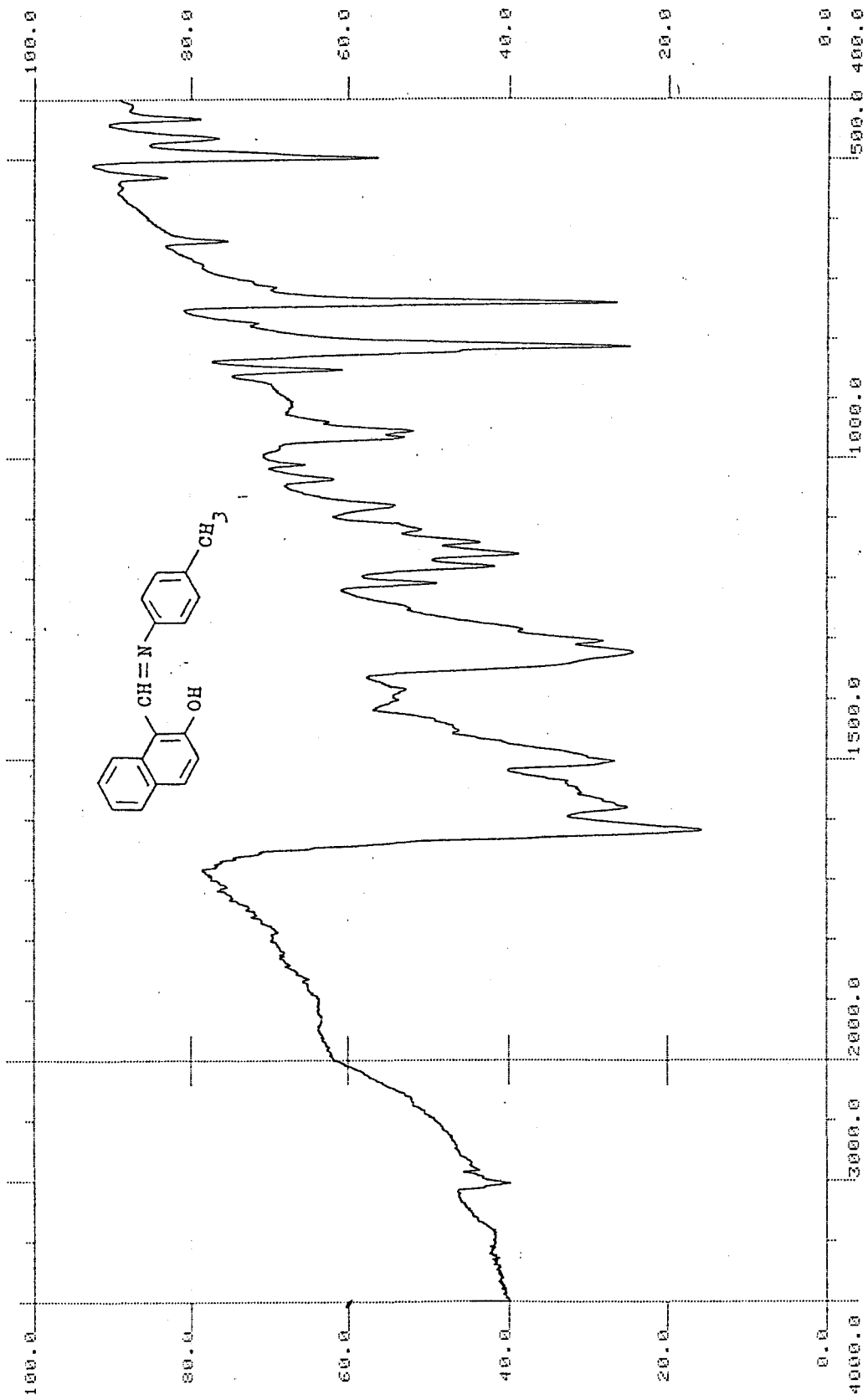


Şekil 6.4 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün

I.R. spektrumu

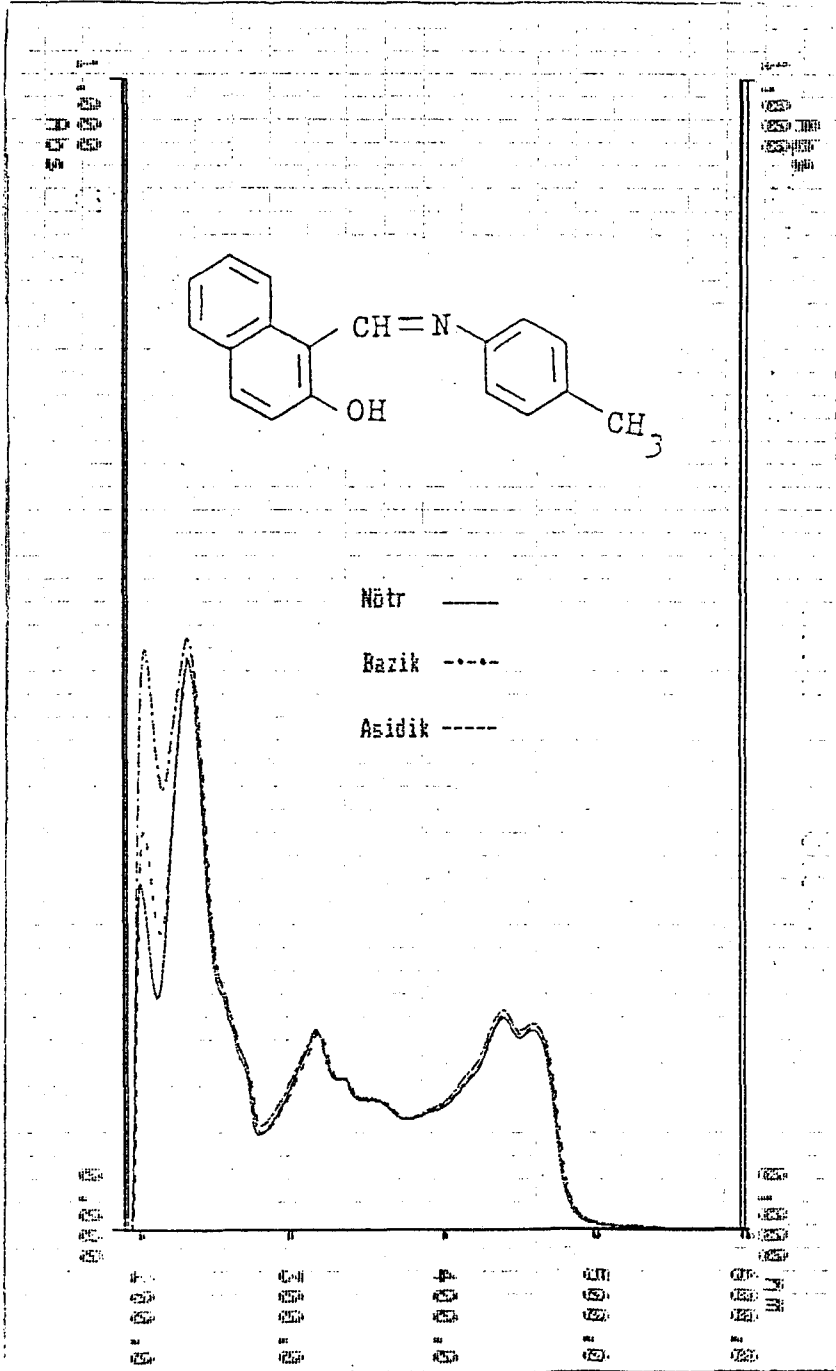


Sekil 6.5 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün U.V. spektrumu

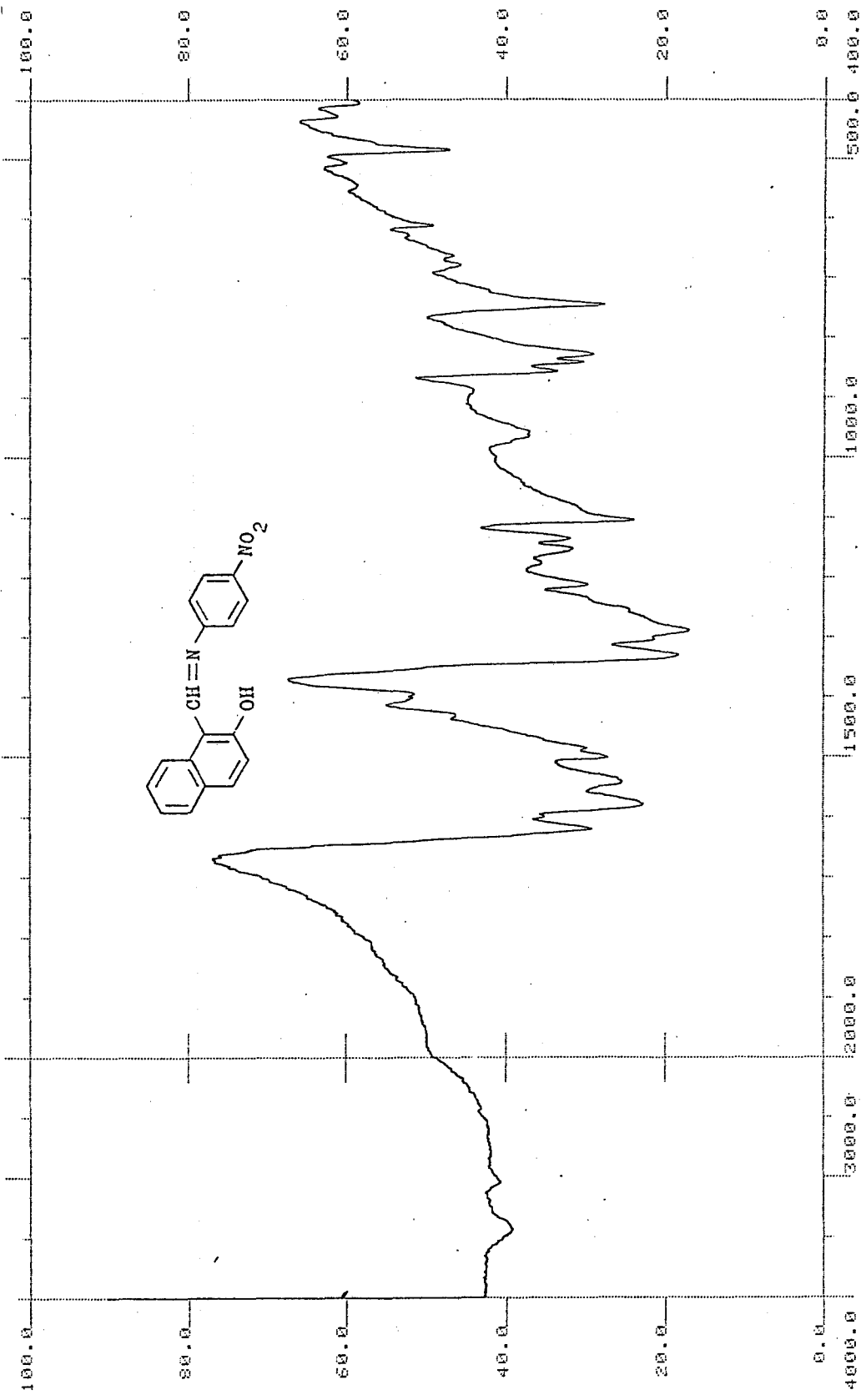


Şekil 6.6 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4) 'ün

I.R. spektrumu

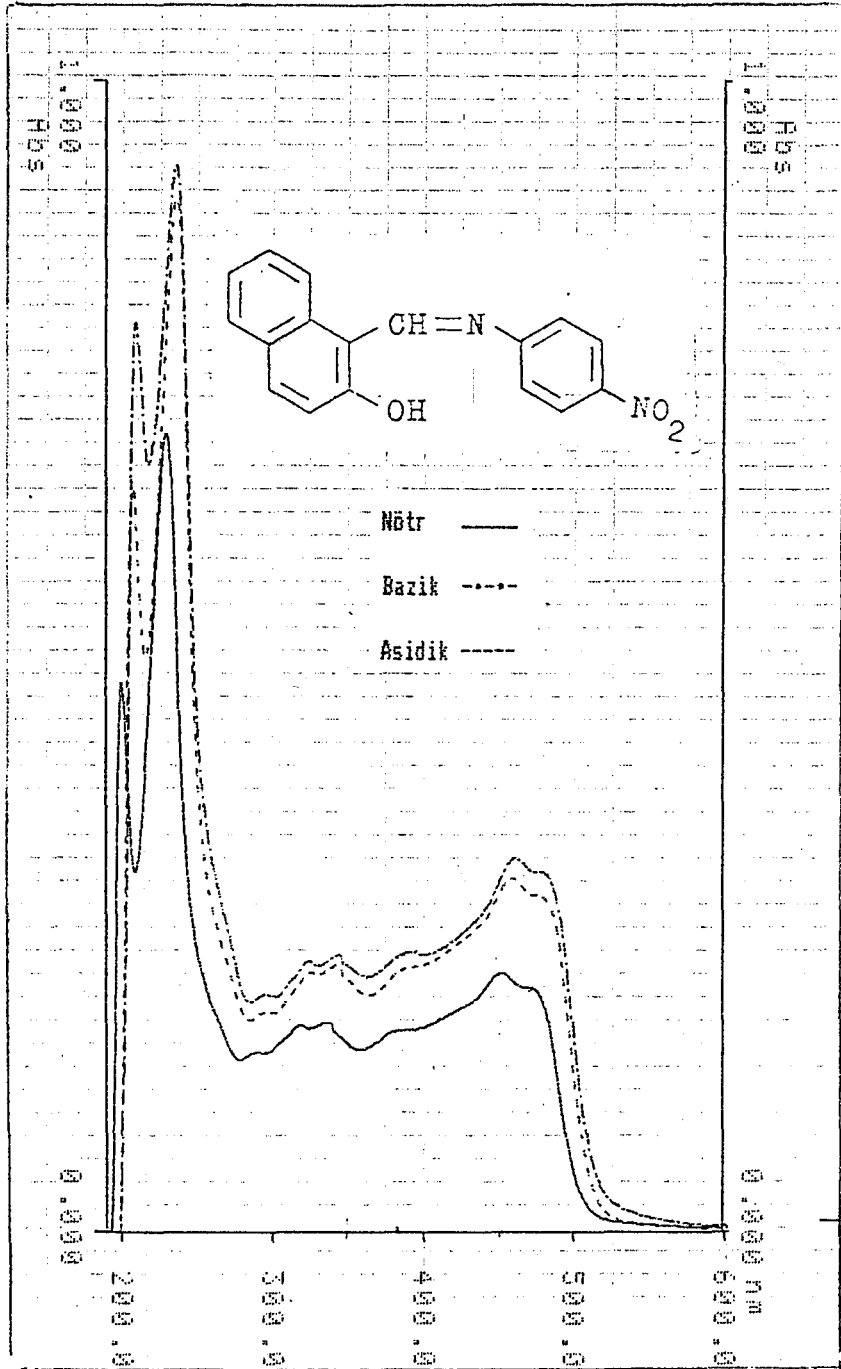


Sekil 6.7 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün
U.V. spektrumu



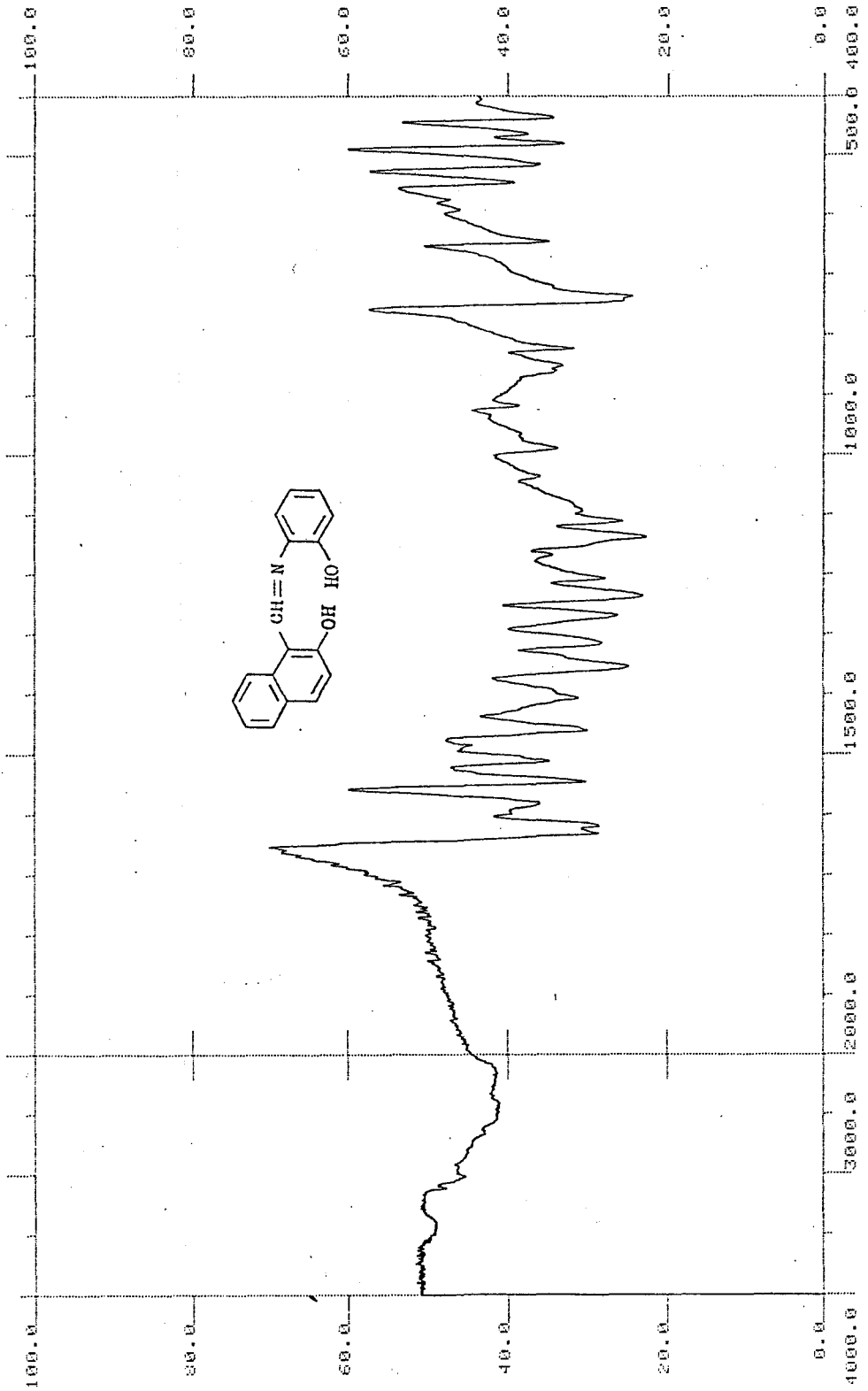
Sekil 6.8 1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'ün

I.R. spektrumu



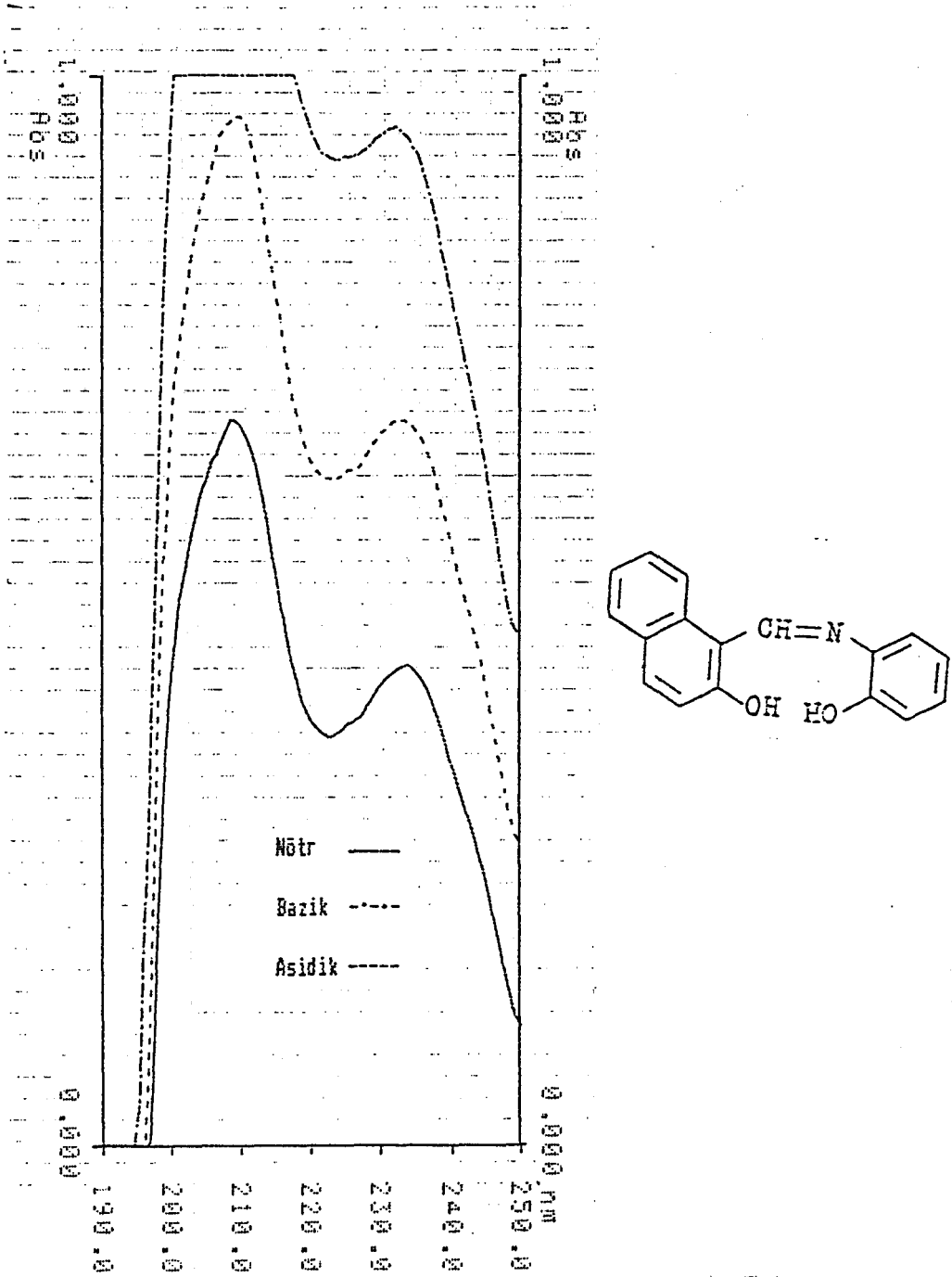
Sekil 6.9 1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'ün

U.V. spektrumu



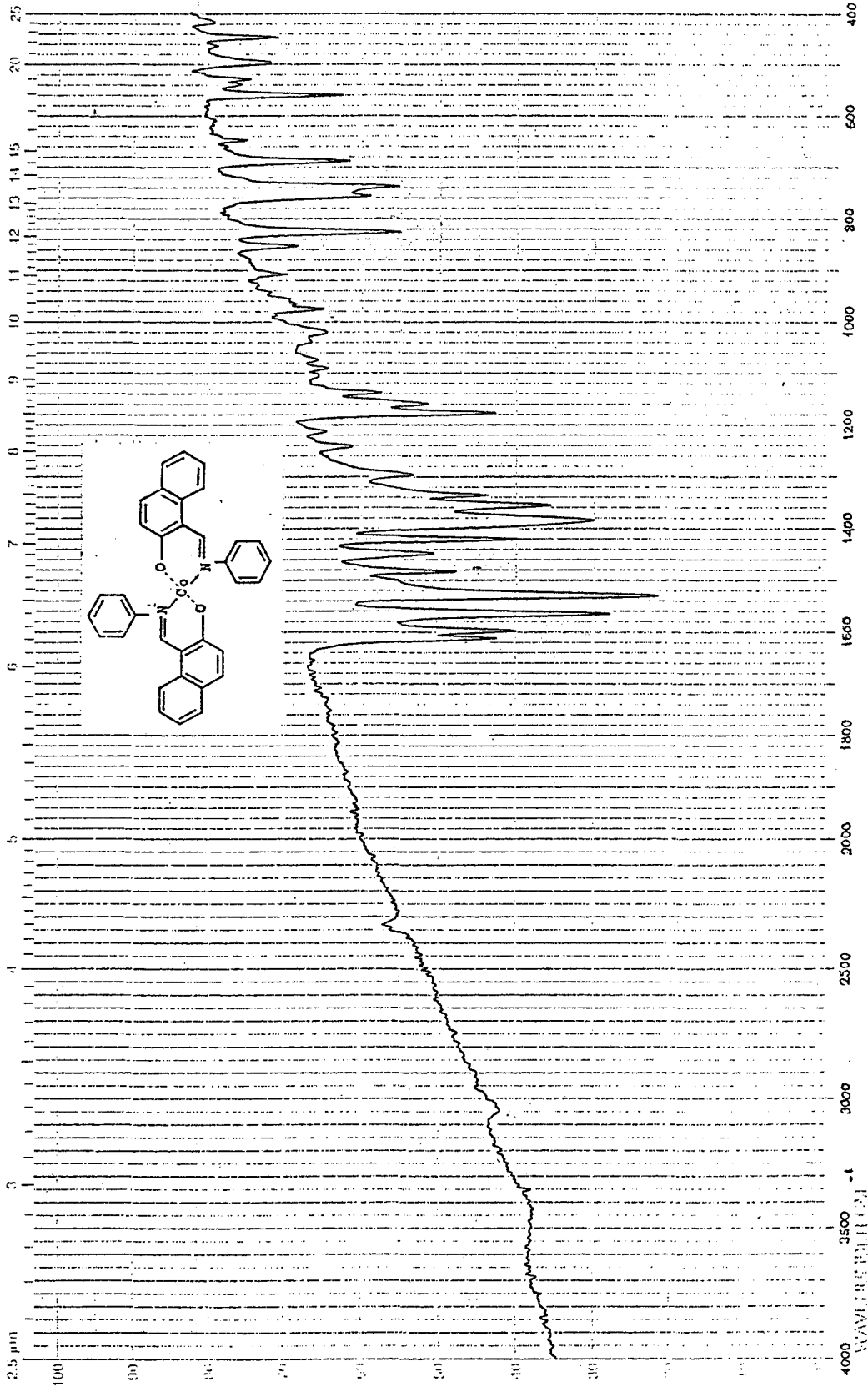
Sekil 6.10 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol

(6)'ün I.R. spektrumu



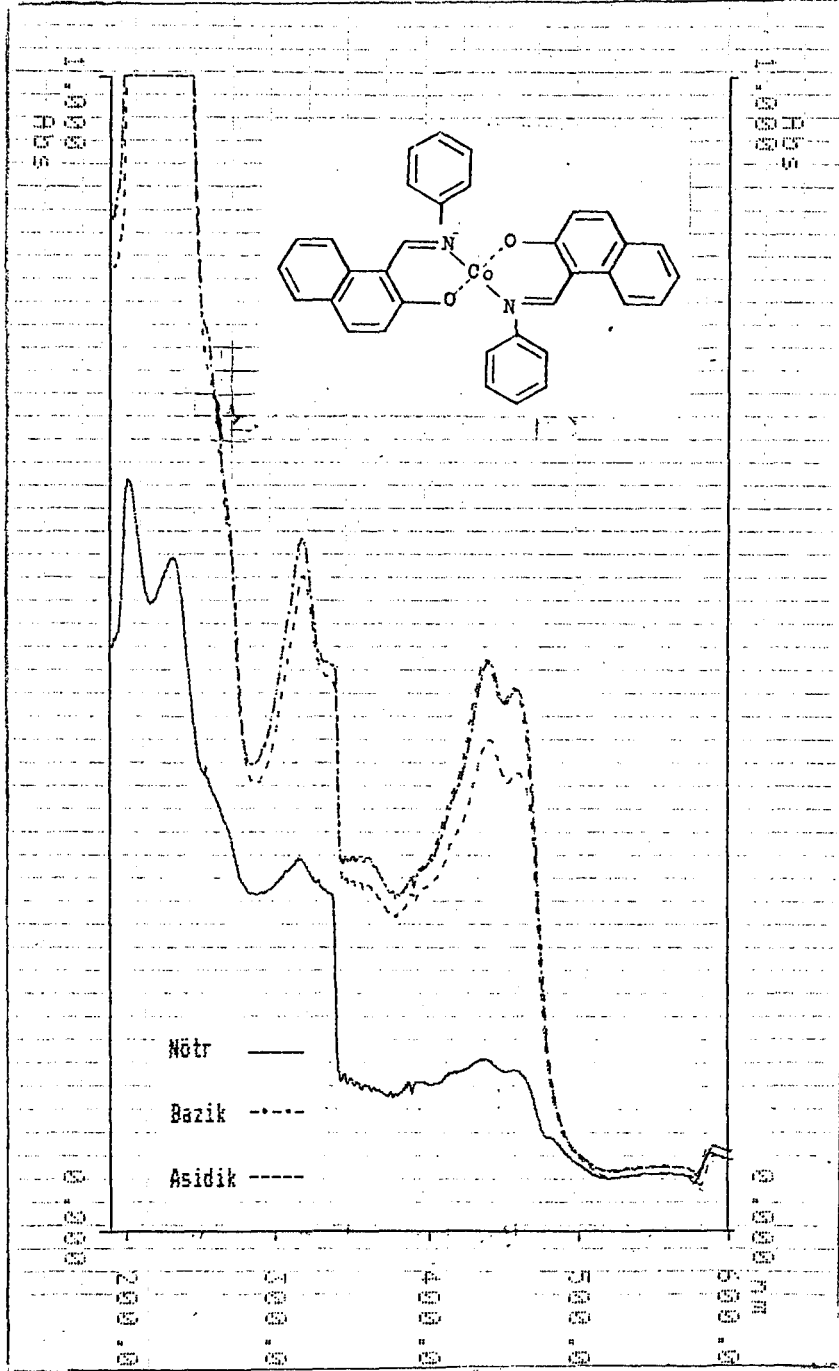
Sekil 6.11 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol

(6)'ün U.V. spektrumu



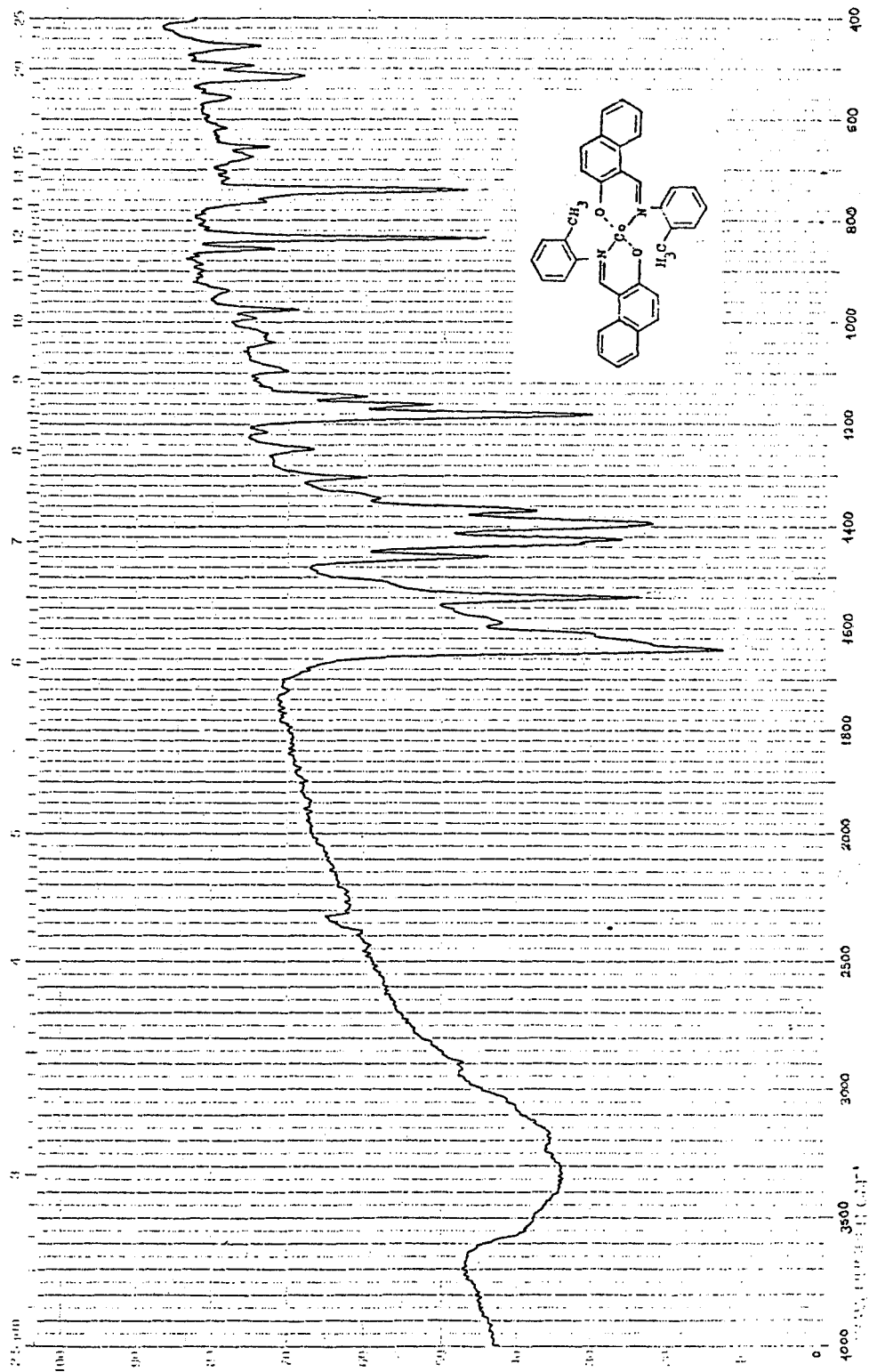
Sekil 6.12 N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)

kobalt(II) (7) in I.R. spektrumu

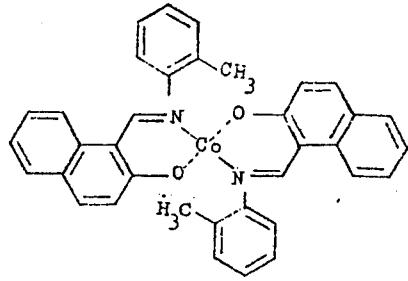
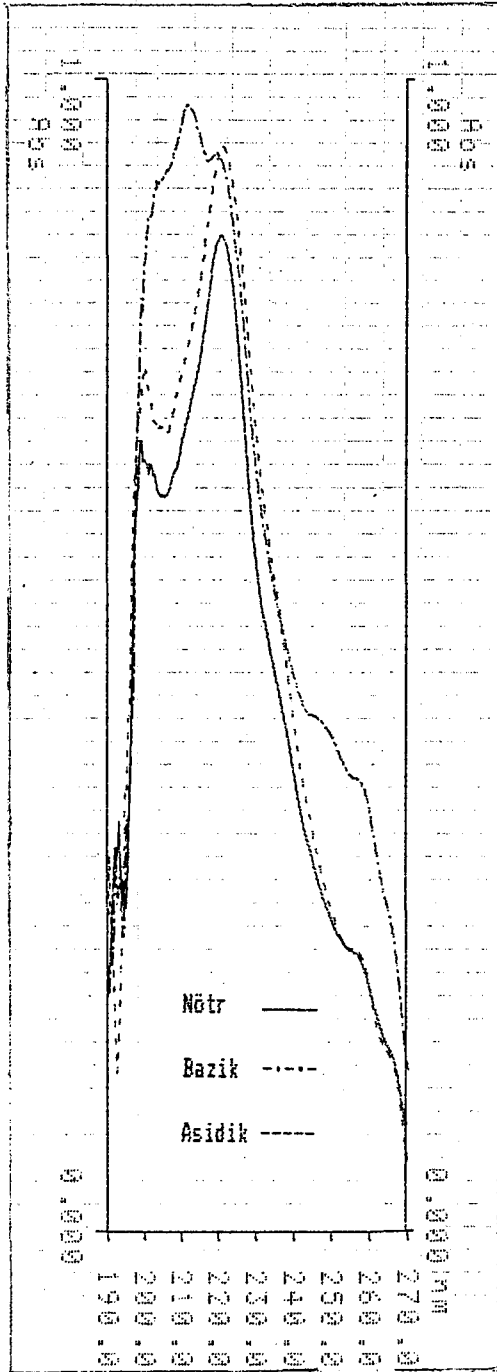


Şekil 6.13 N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)

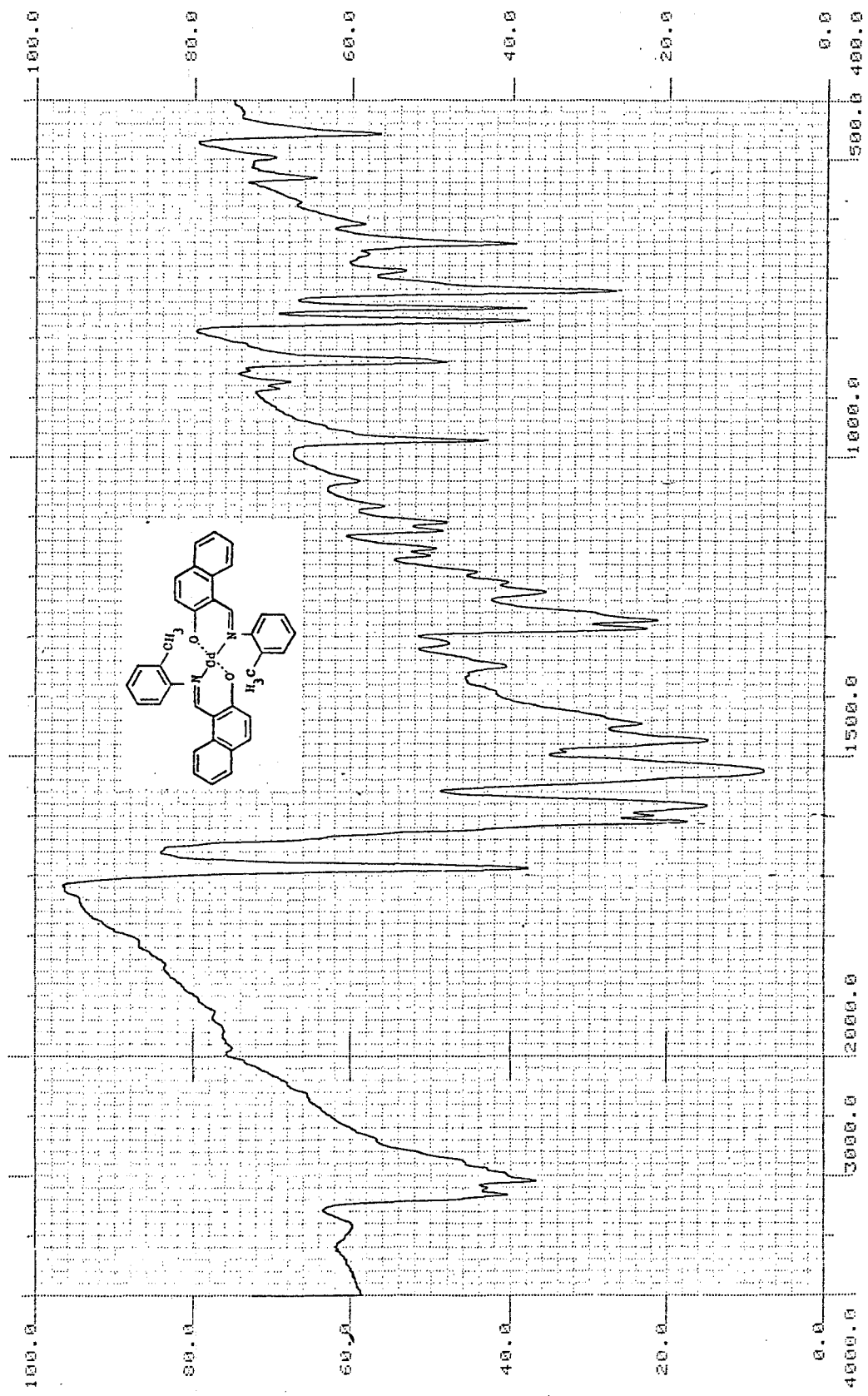
kobalt(II) (7)'in U.V. spektrumu



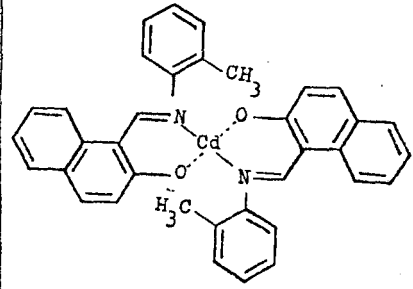
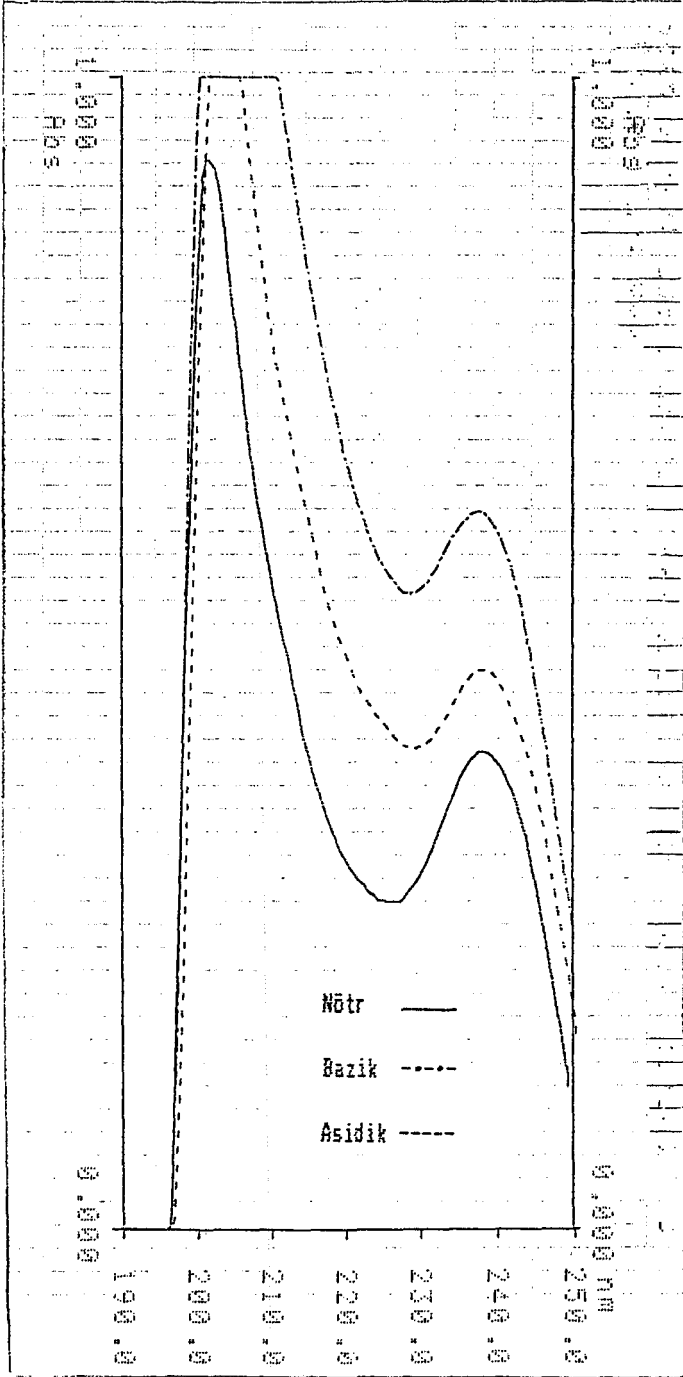
Šekil 6.14 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftil)deniminato kobalt(II) (8) in I.R. spektrumu



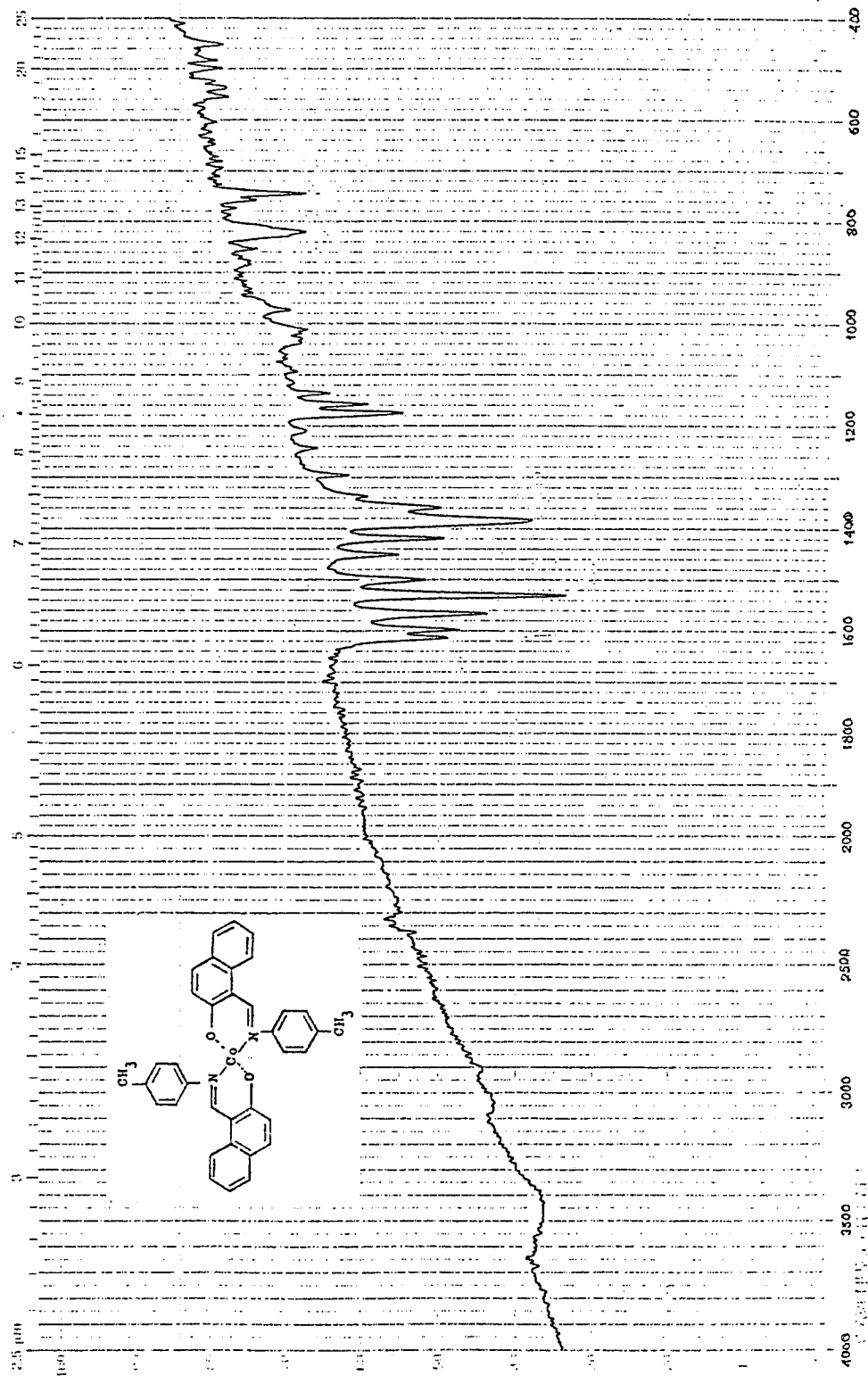
Sekil 6.15 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili-
deniminato)kobalt(II) (8)'in U.V. spektrumu



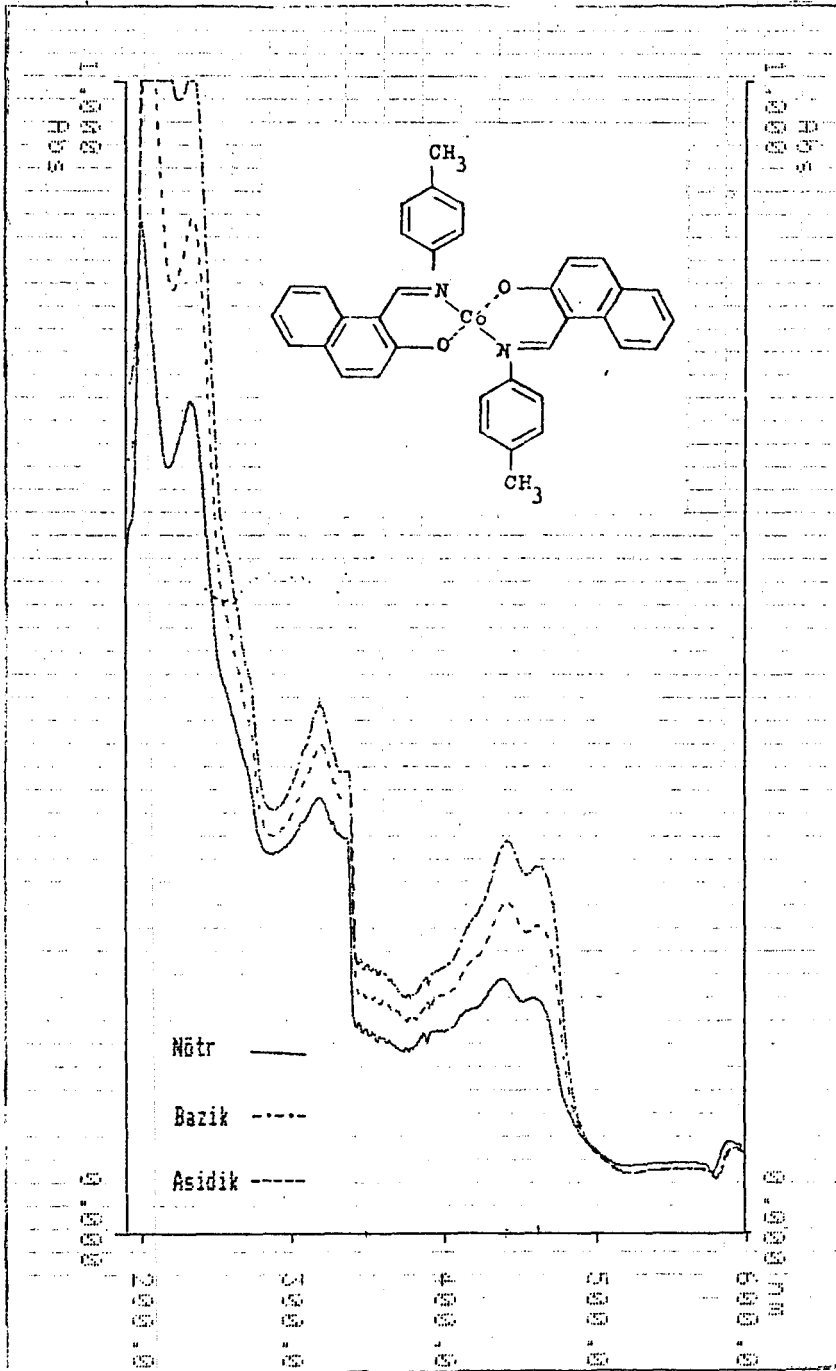
Şekil 6.16 N,N' -bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftil)deniminato)kadmium(II) (9)'in I.R. spektrumu



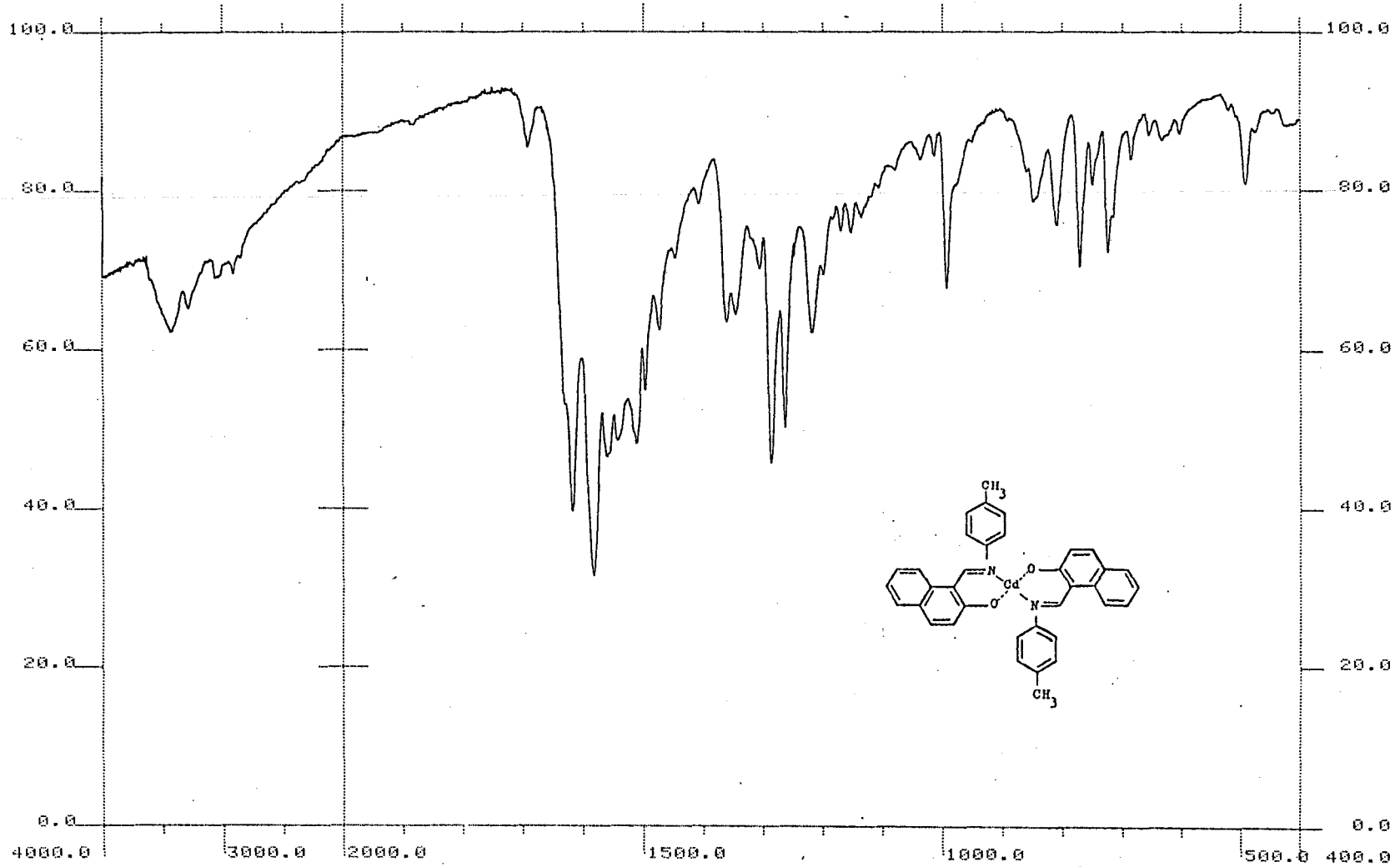
Sekil 6.17 N,N' -bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili-deniminato)kadmiyum(II) (9)'in U.V. spektrumu



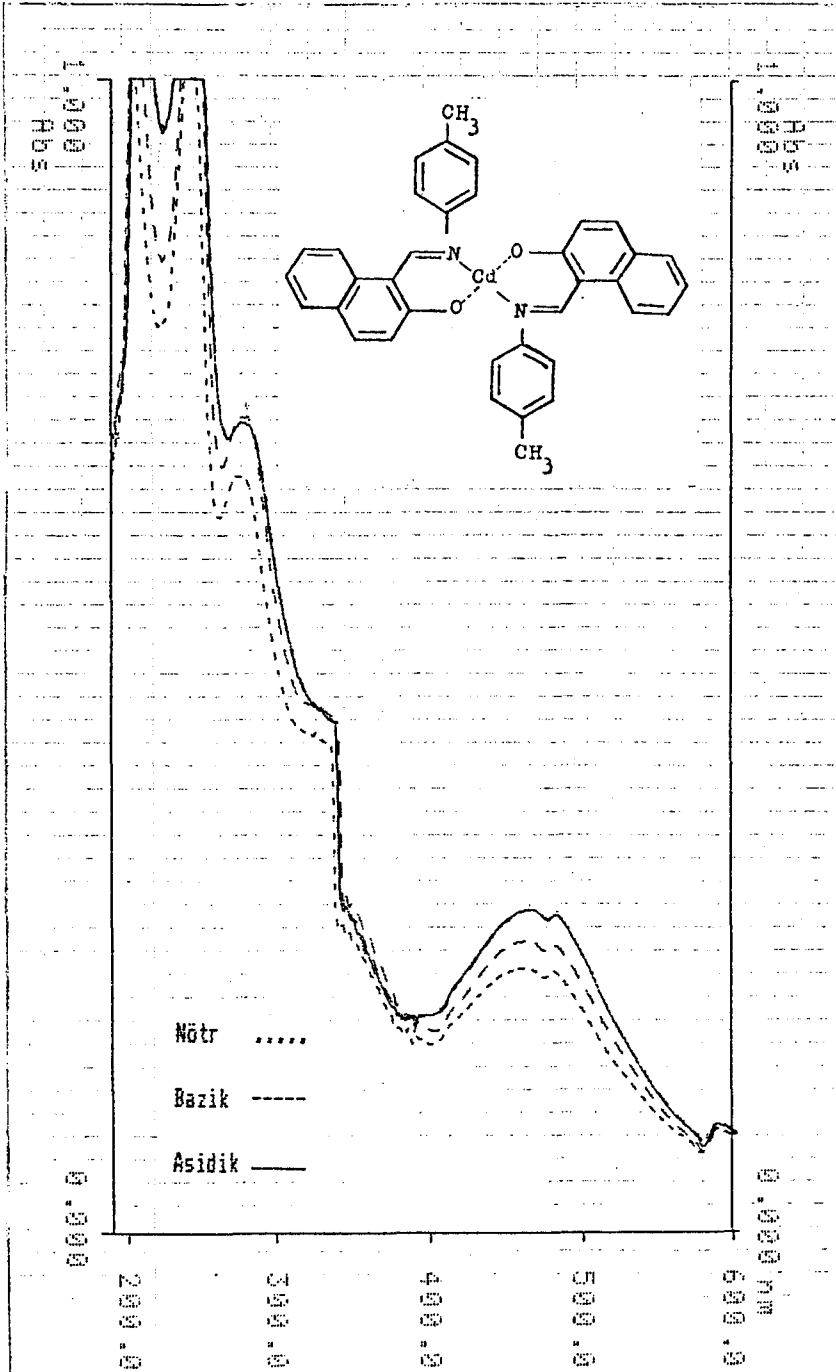
Sekil 6.18 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili-
denimato)kobalt(II) (10)'in I.R. spektrumu



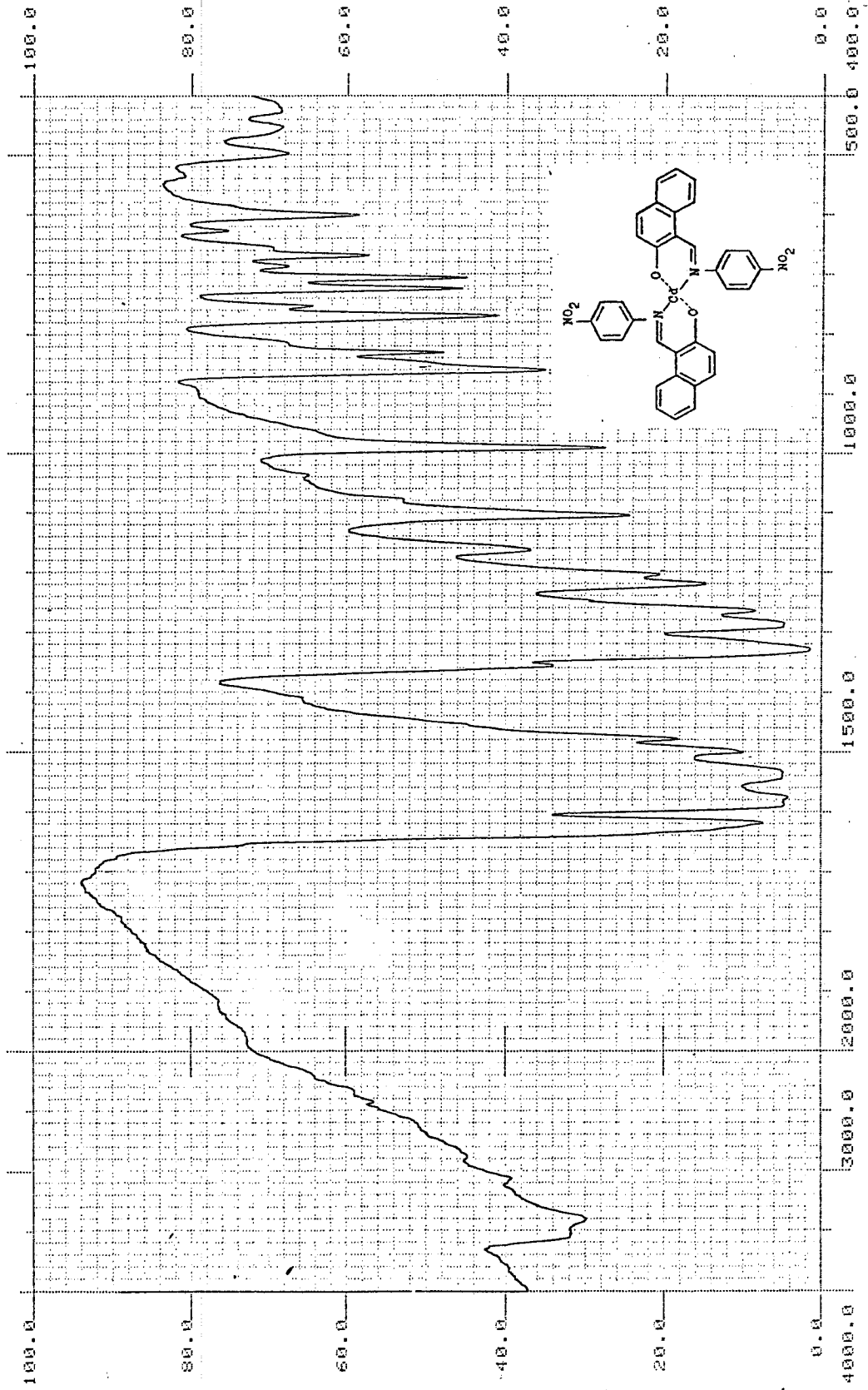
Sekil 6.19 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (10)'in U.V. spektrumu



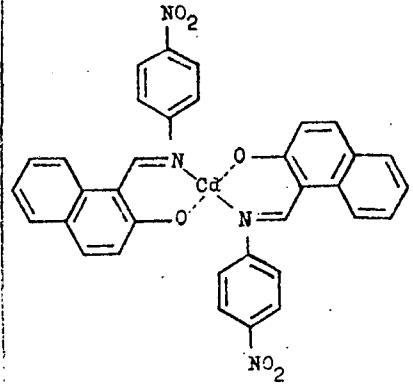
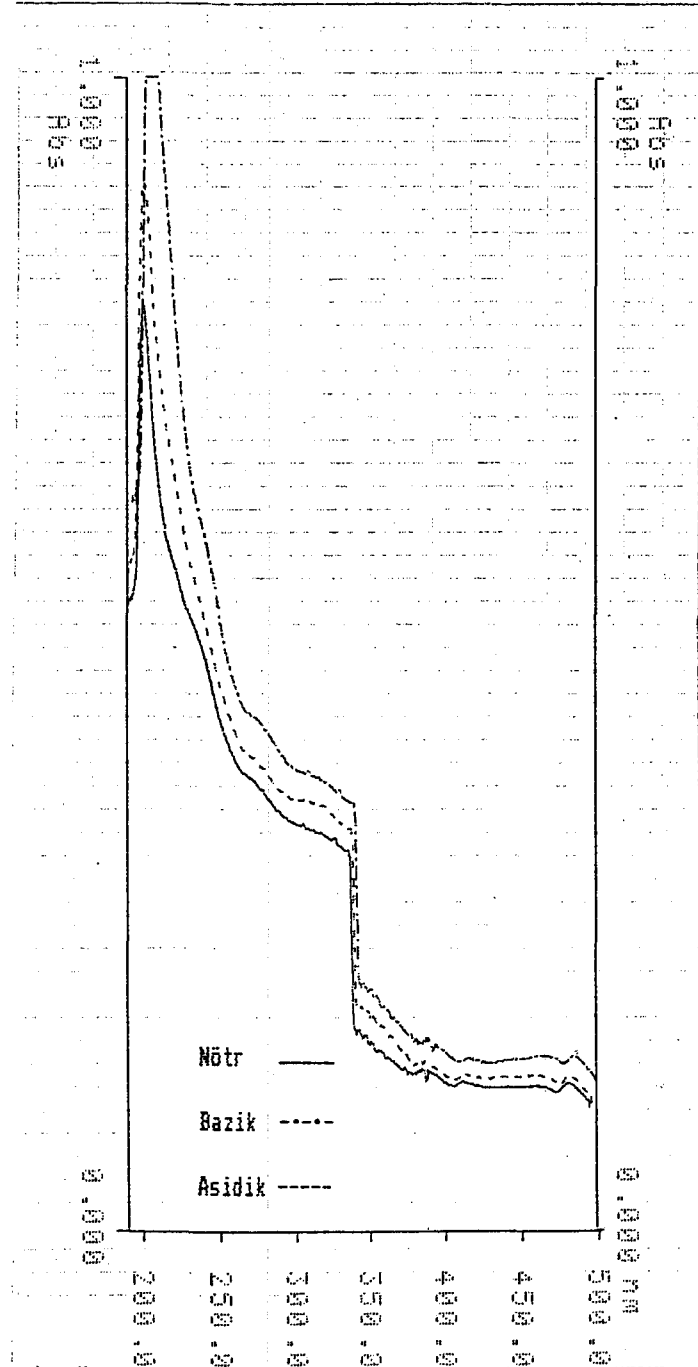
Sekil 6.20 N,N' -bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftili-
deniminato)kadmiyum(II) (11)'in I.R. spektrumu



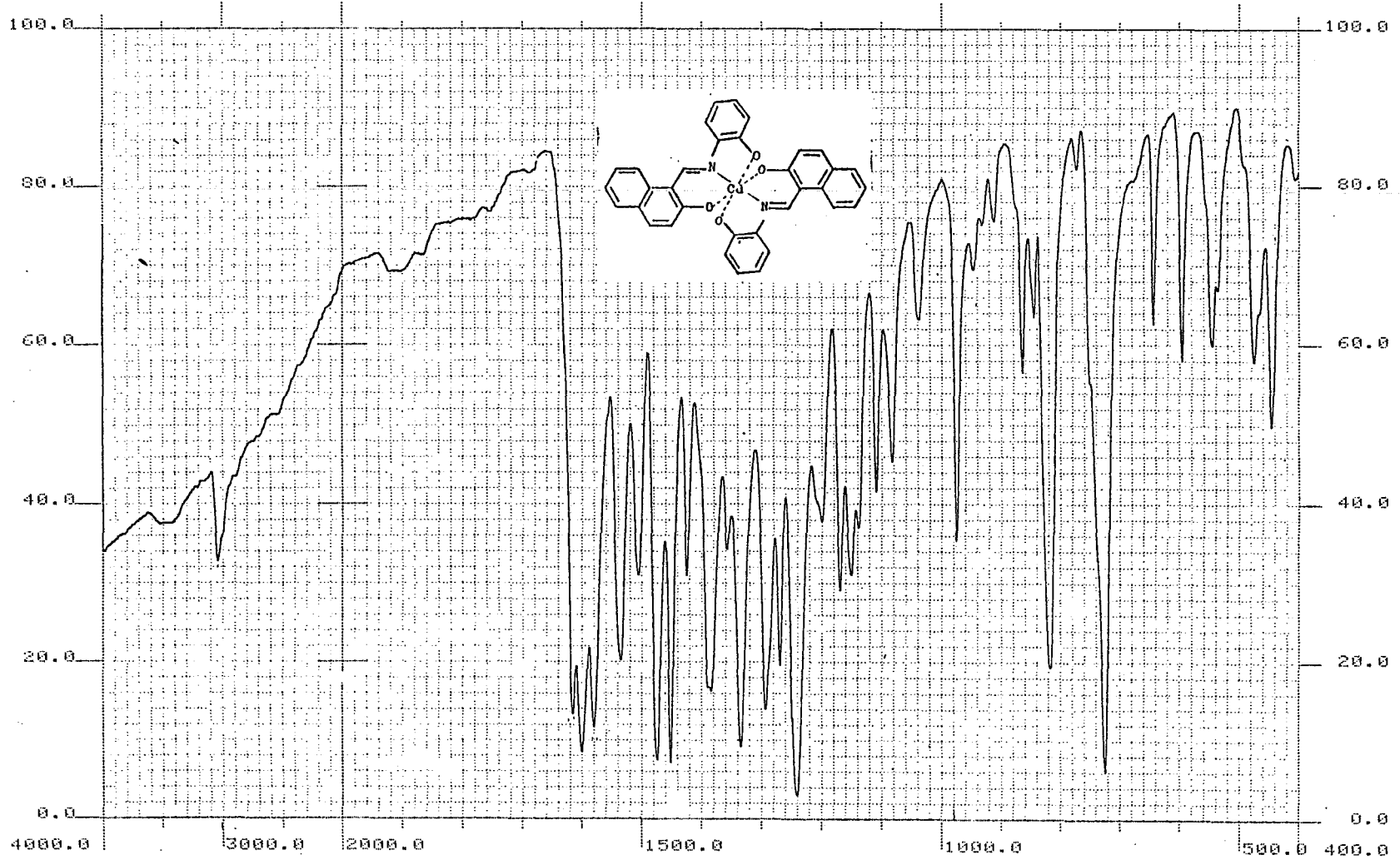
Sekil 6.21 N,N' -bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (11)'in U.V. spektrumu



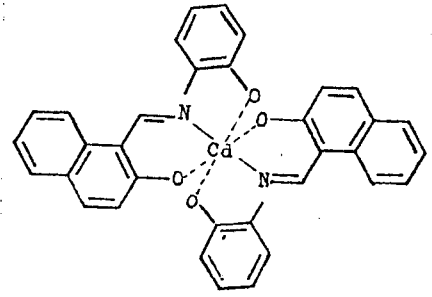
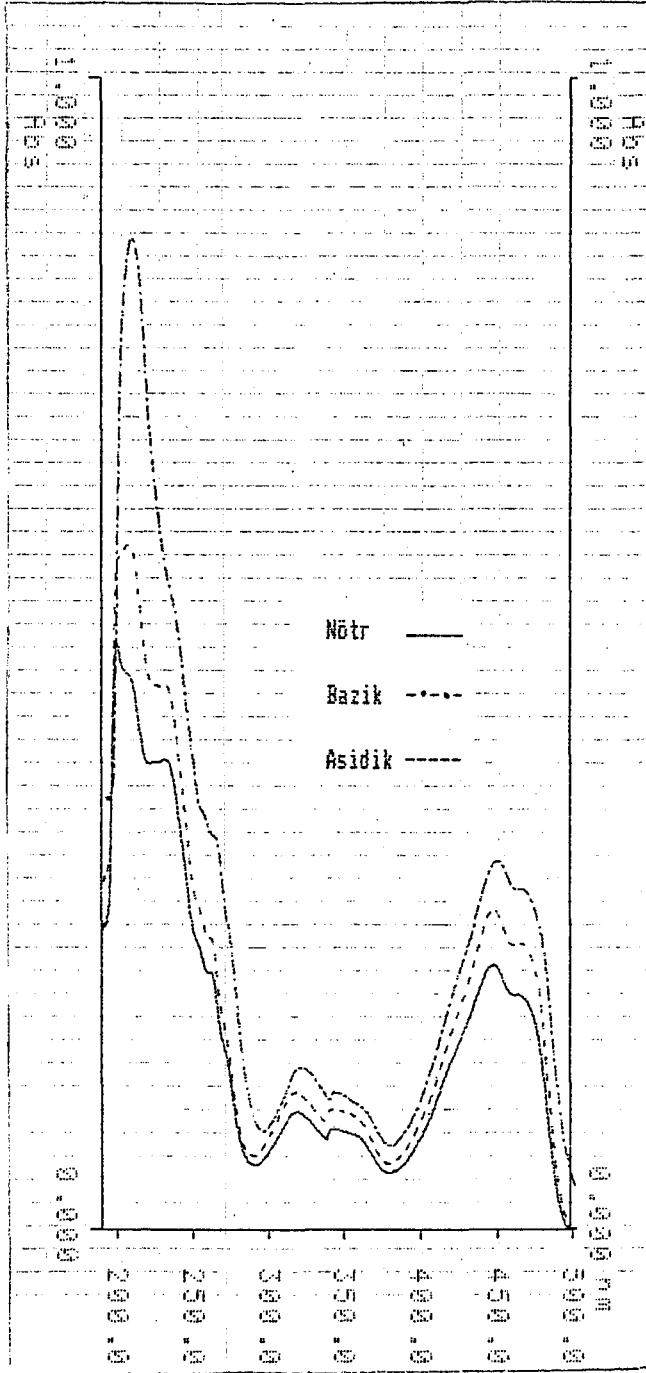
Şekil 6.22 N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftili)deniminato)kadmium(II) (12)'in I.R. spektrumu



Sekil 6.23 N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftili-
deniminato)kadmiyum(II) (12)'in U.V. spektrumu



Sekil 6.24 N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-nafti-
lideniminato)kadmiyum(II)(13)'in I.R. spektrumu

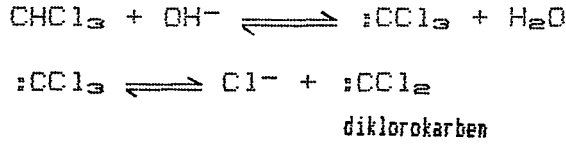


Sekil 6.25 N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-nafti-
lideniminato)kadmiyum(II)(13)'in U.V. spektrumu

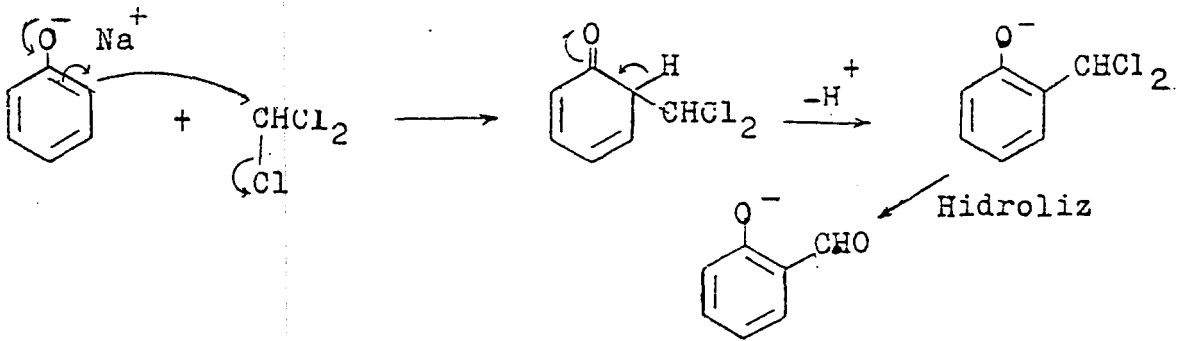
7. TARTIŞMA VE SONUÇ

7.1. Reimer-Tiemann Reaksiyonu

Reimer-Tiemann Reaksiyonu (1946) elektrofilik aromatik süstitüsyon ile başlar. Elektrofil diklorokarbon-
dir. Karbon atomunun altı elektron içermesi ve dolayısıyla
oktetini tamamlamak istemesi diklorokarbenu elektrofil ya-
par. Diklorokarbon kuvvetli bazın kloroforma etkimesiyle
oluşur.



Diğer yandan bazik ortamda fenol, fenolat anyonuna
dönüşür ve böylece halkaya elektrofilin bağlanmasını kolay-
laştırıcı yönde etki eder. Elektrofilin aromatik süstitüs-
yonu ile oluşan ara ürün orto-konumunda $-\text{CHCl}_2$ grubu içeren
bir aromatik bileşiktir. Bu nedenle bazik ortamda hemen
hidrolize uğrar ve aldehite dönüşür.



7.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Komplekslerin incelenmesi anorganik kimyanın kelat sisteminin gelişmesi için önemli bir konudur (Martell, and Calvin, 1959; Yamada, 1966).

Yakın geçmişte bazı dört dişli Schiff bazlarının [bis(asetilaseton)-etilendiimin ve bis(salisilaldehit)-etilendiimin] beklenmeyen özelliklerinden dolayı detaylı bir şekilde incelenmesine neden olmuştur.

Pek çok penta- ve hekza- koordinatlı Co türevleri kararlı σ -Co-C bağlarıyla hazırlanmış ve incelenmiştir (Costa, Mestroni, and de Savorgnani, 1969). σ -Co-C bağının kararlılığından dolayı B₁₂ vitaminini model molekül olarak incelemişlerdir.

Ayrıca Co (salen)'in tersinir olarak moleküler oksijeni absorplama özelliği de yıllardan beri bilinmektedir. Yakın geçmişte [Co(Salen)₂(O₂)L₂] bileşiği izole edilmiş ve incelenmiştir (Floriani, and Calderazzo, 1969).

Co(Salen)(O₂)L (Costa, Puxeddu, and Nardin, 1970; Diemente, Hoffman, and Basolo, 1970) ve Co(bae)(O₂)L (Crumbliss, and Basolo, 1970) in varlığı hakkında bazı raporlara da rastlanmıştır. Salen[bis(salisilaldehit)etilendiiminatodiyon] ve bae[bis(asetilaseton)etilendiiminatodiyon] komplekslerinin yapısal tayini için x-ışını difraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Salen komplekslerinde metal-azot bağ uzunluğu sırasıyla; Co-N(1,884 Å°), Cu-N(1,928Å°), Cr-N(2,001 Å°), Fe-N(2,087 Å°) bulunmuştur.

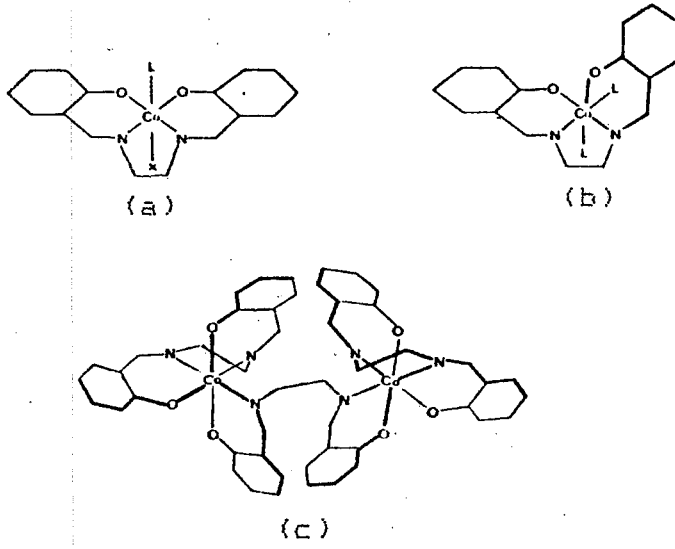
Ancak aynı metal atomu içeren bazı komplekslerde de farklılığın olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, koordine oksijen atomlarının ekstra bağ oluşturmamasından veya farklı koordinasyondan olabilir. Co-O bağ uzunluğunda belirli bir derece uzamanın nedeni, oksijen atomunun diğer bir M(Salen) birimi ile koordine olarak dimerik $[M(Salen)_2]$ yapıyı vermesinden veya hidrojen bağları içermesinden dolayı olabilir.

Co-O(N) uzaklığının aynı metalin farklı formal oksidasyon hallerinde fazla bir değişiklik göstermediği de bilinmektedir. Dört dişli Co(Salen)'de koordine bağ uzunluklarının diğer maddelerden daha kısa olduğu gözlenmiştir. (bae) komplekslerinde de M-O ve M-N uzunluklarındaki değişiklikler, salen türevlerindeki benzerlik göstermektedir.

Oktahedral komplekslerde Salen ligandı, dört dişli ve iki tane iki dişli ligand gibi hareket edebilir (Calligaris, Nardin, and Randaccio, 1970). Birinci durumda metal atomunun çevresinde iki farklı şekilde düzenlenmiş dört verici atom bulunmuştur. Bu verici atomlar ekvatoryal pozisyondadırlar. Oksijenlerden biri ekvatoryal düzlemden ayrılarak aksiyal pozisyona yerleşir ve polihedron koordinasyonunu oluşturur (Calligaris, Nardin, and Randaccio, 1969; 1970), (Şekil 7.1).

N,N'-etilen bis(salisilideniminato)kobalt(II) $[Co(salen)]$, kompleksleri ayrıntısıyla incelenmiştir (Martell, and Calvin, 1958; Pfeiffer, Breith, Lubbe, and Tsumaki, 1933; Dikman, Sarıkâhya, and Bekâroğlu, 1974; Okur, and

Bekaroğlu, 1981). Kelat olarak moleküler oksijeni tersinir bir şekilde alıp verebilirler (Pfeiffer, Breith, Lubbe, and Tsumaki, 1933).



Şekil 7.1 Salen kompleksleri

(a), (b) dört dişli ligand,

(c) iki tane iki dişli ligand.

Me.L (Metal.Ligand) yapısındaki bileşikler monomer oldukları takdirde koordinasyon sayıları üç, dimer bileşimde ise koordinasyon sayıları dört olmalıdır (Tezcan, 1980).

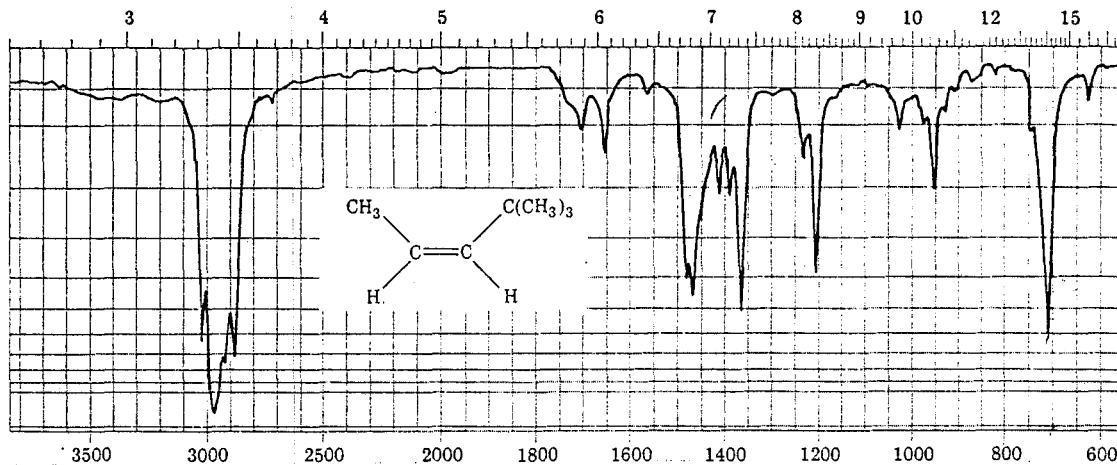
Bizim çalışmamızda, anilin ve anilinin 2-metil, 4-metil, 4-nitro türevlerinin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile oluşturduğu Schiff bazları iki dişli ligand olup, metal komplekslerinde dimerleşerek tetrahedral bir geometri sergiledikleri düşünülmüş, ancak N.M.R. ve X-ışını spektrumla-

rının alınamamış olmasından dolayı yapı gereği kadar aydınlatılamamış ve daha sonra incelenmek üzere bırakılmıştır.

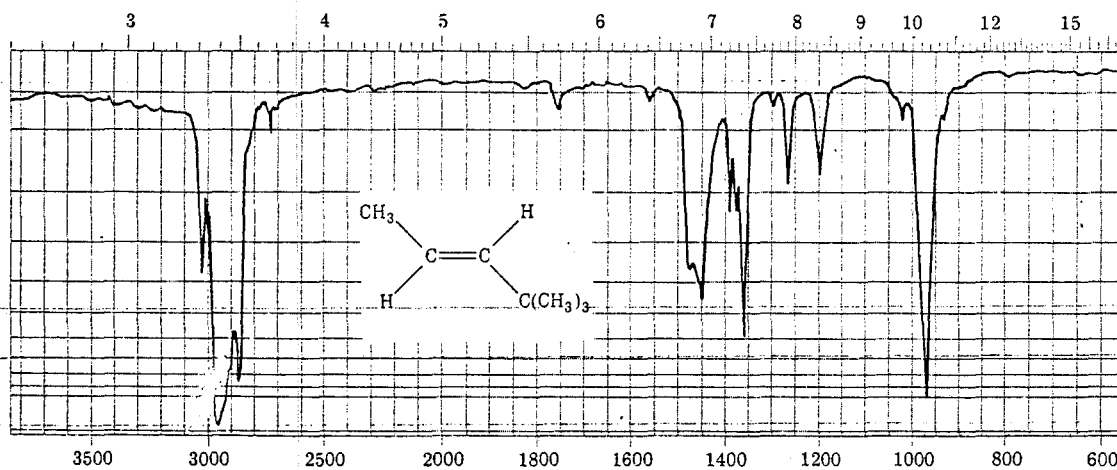
Bu durumda cis- ve trans- olmak üzere iki tür yönelmeden bahsetmek mümkündür. I.R. spektrumunda kompleksin cis-izomeri, 710 cm^{-1} de trans-izomeri ise 970 cm^{-1} de karakteristik absorpsiyon bandı verir. Örnek olarak 4,4-dimetil-2-pentenin I.R. spektrumu verilebilir (Pine, Hendrickson, Cram, Hammond, 1980) (Şekil 7.2).

I.R. spektrumlarından elde edilen bilgilere göre ve sterik etkiden dolayı komplekslerimizde trans yönelmenin olduğu düşünülmüştür.

Anilinin, 2-hidroksi türevi ile 2-hidroksi-1-naftaldehitten sentezlediğimiz 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil), üç dişli ligandır. Böyle ligandların orto konumlarındaki hidroksil gruplarının oksijen atomu genellikle 2π ve 2σ bağı yapabilir ve metal iyonu $d\pi \leq p\pi$ bağı verebilir (Jezowska-Trzebiatowska, 1970). Fenolik oksijen diğer yandan da çift bağ özelliğinden dolayı bağlı olduğu halka ile rezonansa girebilir (Pauling, 1960). Ligandın üçüncü dişini meydana getiren azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti sistemin konjugasyonuna ve metal iyonu ile bağ yaparak, elektron delokalizasyonuna yardımcı olur (Curran, and Siggia, 1960).



(a)



(b)

Sekil 7.2 (a) cis-4,4-dimetil-2-penten,
 (b) trans-4,4-dimetil-2-pentenin
 I.R.spektrumları

Sonuç olarak ligandın üç donör dişi ile metal iyonu arasında meydana gelen bağdaki elektron akımı (Craig, Magnusson),

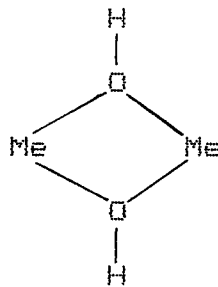
a) Ligand \longrightarrow metal arasında σ -bağı varsa, Δ büyür.

b) Ligand \longrightarrow metal arasında π -bağı varsa, Δ küçülür

c) Ligand \longrightarrow ligand arasında π -bağı varsa, Δ büyür.

Kompleksin manyetik özellikleri her ne kadar metal iyonunun valensi ile yakından ilgili ise de ligandın O ve N dan ileri gelen dipol etkileri altında olan d elektronlarının dağılımına da çok bağlıdır. Sonuçta, ligandın ve metal-ligand bağının etkisi ile metal atomunun d-tabakası büzülür veya gevşer. Diğer bir deyimle, kompleks diamanyetik paramanyetik dengesine göre alçak-spin veya yüksek-spin konumunu alır (Basolo, and Johnson, 1964).

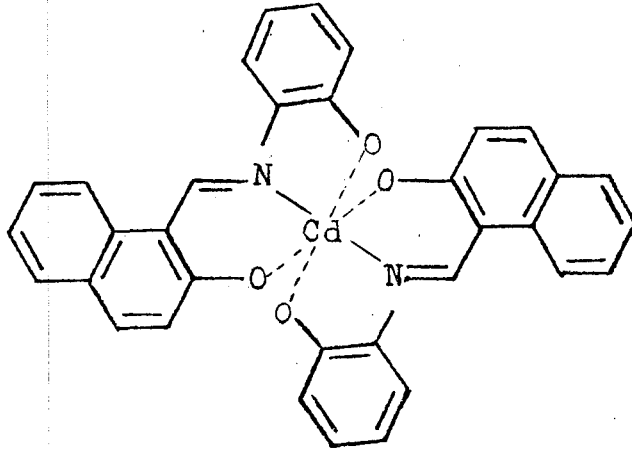
Ligand sisteminin fenolik oksijeni, bundan başka iki kompleks arasında (Şekil 7.3) köprü görevini de yüklenerek dimer yapının oluşmasını sağlar (Jezowska-Trzebiatowska, 1970).



Şekil 7.3 Oksijen köprüsü sonucu dimer yapının oluşumu

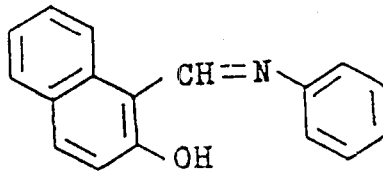
Bu özel kelat yapısı sayesinde Me-Me arasında elekt-ron eşlenmesi oluşur ve manyetik moment küçük bulunur (Sel-wood, 1956).

1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'un üç dişli bir ligand olduğu bu ligandın metal kompleksini oluştururken dimerleştiği ve oktahedral (13) yapı oluşturduğu düşünülmüş fakat elimizdeki verilerin yetersizliğinden dolayı kesin bir şey söylenememiştir. Ancak yapı daha sonra incelenecektir.



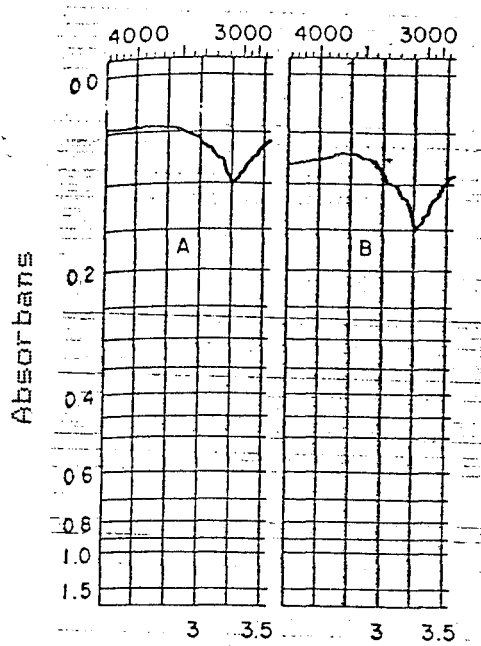
(13)

1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2):



(2)

1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'in I.R. spektrumunda ne keskin ne de yayvan H-bağlı OH⁻ pikine rastlanmamıştır. Bu da beklenen bir durumdur. Çünkü orto-hidroksi asetofenonun I.R. spektrumu incelendiğinde, çok kuvvetli molekül içi hidrojen bağının olduğu görülür. Bunun sonucunda oluşan absorpsiyon yayvandır (3075 cm⁻¹) ve derişime bağlı değildir (Silverstein, 1981), (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 orto-hidroksi asetofenonun I.R. spektrumunun bir kısmı

A) 0,03 M, hücre kalınlığı 0,41 mm

b) 1,0 M, hücre kalınlığı 0,015 mm.

Şekil (6.1)'den de görüldüğü gibi 2-hidroksi-1-naftaldehyt (1)'nin I.R. spektrumu da bunu desteklemektedir.

1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'in I.R. spektrumunda $3133,5 \text{ cm}^{-1}$ de küçük yayvan pike rastlanmıştır. Bu da imin azotu ile OH grubundaki H'nin hidrojen bağı yapmasından ileri gelmektedir. $1620,2 \text{ cm}^{-1}$ de -HC=N- bağına ait absorpsiyon bandına rastlanmıştır (Şekil 6.2).

Taç eteri süstitüe olmuş salisilaldimin Schiff bazı ligandı ve bunun Co(II), Cu(II), Ni(II), U(VI) kompleksleri de incelenmiştir (Can, Bekaroğlu, 1988). Taç eteri süstitüe olmuş Schiff bazının kompleksinde -H-C=N- bağına ait absorpsiyonda 15 cm^{-1} lik düşük enerjiye kayma gözlenmiştir (Can, Bekaroğlu, 1988).

$1593,0 \text{ cm}^{-1}$, $1499,2 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde aromatik yapıyı gösteren pikler gözlenmiştir. $1325,9 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-O bandına ait absorpsiyon pikine rastlanmıştır. $749,0 \text{ cm}^{-1}$ ve $691,0 \text{ cm}^{-1}$ de görülen piklerin mono süstitüsyonu desteklediği düşünülmüştür.

1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'nin U.V. spektrumunda $456,0(0,183)$, $437,6(0,193)$, $357,6(0,119)$, $3334,0(0,121)$, $316,0(0,173)$, $232,8(0,647)$, $202,8 \text{ nm}$ ($0,497 \text{ abs}$) de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 6.3).

1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'in bazik ve asidik ortamdaki U.V. spektrumlarında fazla bir değişiklik olmamıştır (Çizelge 7.1).

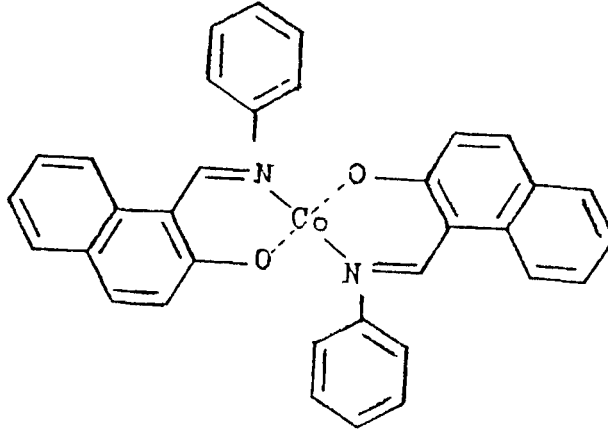
Cizelge 7.1 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'nin nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) degerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH ⁻ , λ_{max}	H ⁺ , λ_{max}
456,0 (0,183)	456,4 (0,355)	456,4 (0,276)
437,6 (0,193)	437,6 (0,370)	438,0 (0,288)
357,6 (0,119)	358,0 (0,208)	358,0 (0,167)
334,0 (0,121)	334,4 (0,207)	334,0 (0,167)
316,0 (0,173)	316,0 (0,293)	316,0 (0,233)
232,8 (0,647)	232,4 (1,036)	232,8 (0,818)
202,8 (0,497)	204,0 (0,990)	203,6 (0,654)

1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'den kobalt(II) kompleksi (7) sentezlenmek istenmiştir. Bunun için Schiff bazının susuz etanoldeki çözeltisine kobalt asetatın etanoldeki çözeltisi damla damla azot atmosferinde ilâve edilmiştir. İlâve sırasında sarı renkli 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2) nin renginin değişerek kırmızı çökelek oluştuğu görülmüştür. Ancak reaksiyonun tamamlanması için karışım, geri soğutucu altında iki saat daha ısıtılmıştır. Reaksiyon karışımı süzülerek 1:1 oranında etanol-eterle yıkanmıştır (Verim: % 4,26, e.n.: 221-222°C).

N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt (II) (7)'nin I.R. spektrumu incelendiğinde 3052,0 cm⁻¹ de küçük yayvan pike rastlanmıştır. Bu pikin H-bağlı OH'den ileri geldiği düşünülmüştür. 1616,0 cm⁻¹ de -HC=N- absorpsiyonu görülmüştür (Şekil 6.12). 1-(N-feniliminometil)-2-

naftol (2)'nin I.R. spektrumu ile karşılaştırıldığında 4 cm^{-1} lik sağa kayma gözlenmiştir. $1602,0-1486,0\text{ cm}^{-1}$ de aromatik yapı gözlenmiştir.



(7)

N,N' -bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt (II) (7)'nin U.V. spektrumunda $588,8(0,067)$, $434,8(0,147)$, $344,8(0,130)$, $316,0(0,319)$, $231,0(0,519)$, $200,4\text{ nm}$ ($0,648\text{ abs}$) de absorpsiyon bandları gözlenmiştir (Şekil 6.13).

1-(N -feniliminometil)-2-naftol (2)'nin U.V. spektrumu ile N,N' -bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt (II) (7)'nin U.V. spektrumları karşılaştırıldığı zaman, $588,8\text{ nm}$ de uzun dalga boyunda ve $392,4$ ile $344,8\text{ nm}$ de pikler gözlenmiştir. Ancak $357,6$ ve $334,0\text{ nm}$ 'deki piklerin ise kaybolduğu görülmüştür.

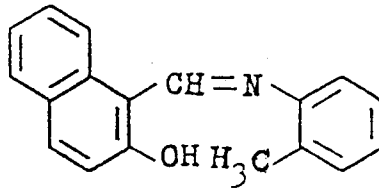
N,N' -bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt

(II) (7)'nin bazik ve asidik ortamdaki U.V. spektrumlarına baktığımızda, bazik ortamda 456,8 ve 358,0 nm de, asidik ortamda 456,0 ve 358,8 nm de farklı piklerin oluştuğu ve 392,4 ile 344,8 nm'deki piklerin ise yok olduğu gözlenmiştir (Çizelge 7.2).

Çizelge 7.2 N,N-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt (II) (7)'nin nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V., λ_{max}	OH ⁻ , λ_{max}	H ⁺ , λ_{max}
588,8(0,067)	588,0(0,073)	588,0(0,065)
434,8(0,147)	456,8(0,467)	456,0(0,395)
392,4(0,127)	437,2(0,491)	436,8(0,423)
344,8(0,130)	358,0(0,322)	358,8(0,298)
316,0(0,319)	316,0(0,597)	316,0(0,564)
231,2(0,519)	232,4(1,528)	232,8(1,394)
200,4(0,648)	203,6(0,526)	202,8(1,312)

1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3):



1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün I.R. spektrumunda $3060,0 \text{ cm}^{-1}$ de çok küçük bir pike rastlanmıştır. Bu pikin H-bağlı OH'den ileri geldiği düşünülmüştür. $1619,2 \text{ cm}^{-1}$ de -HC=N- bağına ait absorpsiyon bandı, $1600,0\text{-}1470,2 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik yapıyı gösteren pikler, $1323,2 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-O bandına ait absorpsiyon bandı gözlenmiştir. $740,8 \text{ cm}^{-1}$ de orto süstitüsyona ait pik görülmüştür (Şekil 6.4).

1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün U.V. spektrumunda $460,0(0,244)$, $440,0(0,254)$, $338,4(0,138)$, $317,6(0,197)$, $233,6(0,658)$, $202,4 \text{ nm}$ ($0,487 \text{ abs}$) de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 6.5).

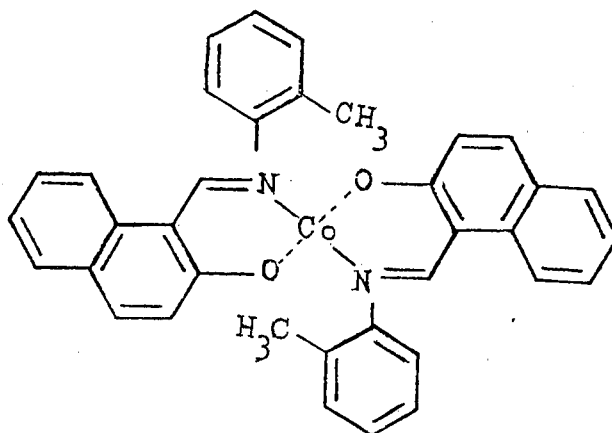
1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün bazik ve asidik ortamdaki U.V. spektrumlarında fazla bir değişiklik olmamasına rağmen asidik ortamda $202,4 \text{ nm}$ deki pikin yok olduğu gözlenmiştir (Çizelge 7.3).

Çizelge 7.3. 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH ⁻ , λ_{max}	H ⁺ , λ_{max}
460,0(0,244)	460,0(0,243)	460,4(0,242)
440,0(0,254)	440,0(0,254)	440,0(0,253)
338,4(0,138)	338,4(0,136)	338,4(0,137)
317,6(0,197)	317,6(0,195)	317,6(0,196)
233,6(0,658)	232,8(0,664)	233,6(0,658)
202,4(0,487)	204,4(0,691)	

1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün kobalt(II) kompleksi (8), N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (7)'ye benzer şekilde hazırlanmıştır.

1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3) çözeltilisine, kobalt asetat çözeltisi ilâve edildikten üç saat sonra sarı renkli çözelti, koyu sarı renge dönüşmüştür. Refluksa, azot atmosferinde dört saat daha devam edilmiş ve oluşan sarı çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eter ile yıkanmıştır (Verim : % 4,73, e.n.:285-286°C).



(8)

N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (8)'in I.R. spektrumu incelendiğinde, 1640 cm^{-1} de $-\text{HC}=\text{N}-$ piki gözlenmiştir. 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3) ile karşılaştırıldığında $20,2\text{ cm}^{-1}$

lik sola kayma gözlenmiştir (Şekil 6.14). 1590,0-1425,0 cm^{-1} de aromatik yapıyı gösteren pikler ve 838,0 cm^{-1} de Co-N bağına ait absorpsiyon piki görülmüştür.

N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (8)'in U.V. spektrumunda; 221,2(0,861), 199,2(0,682), 193,2 nm (0,353 abs) de absorpsiyon bandları görülmüştür (Şekil 6.15). 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol(3)'ün U.V. spektrumu ile karşılaştırıldığında bütün piklerin değiştiği görülmüştür.

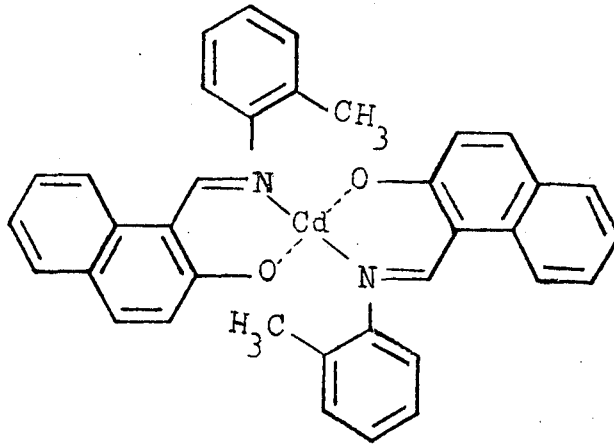
N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (8)'in asidik ortamdaki U.V. spektrumları hemen hemen aynı kalırken bazik ortamdaki U.V. spektrumunda 199,2 ve 193,2 nm'deki piklerin yok olduğu, 211,6 nm de bir pikin oluştuğu görülmüştür (Çizelge 7.4).

Çizelge 7.4 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (8)'in nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH^- , λ_{max}	H^+ , λ_{max}
221,2(0,861)	219,2(0,934)	220,8(0,940)
199,2(0,682)	211,6(0,976)	200,0(0,748)
193,2(0,353)		192,4(0,134)

1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'den kadmiyum(II) kompleksi (9), N,N'-bifenil bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (7)'ye benzer şekilde hazır-

lanmıştır. Ancak kompleksin oluşabilmesi için azot atmosferinde 20 saat refluks edilmiştir. Bu süre sonunda başlangıçta sarı olan çözeltinin rengi kırmızıya dönüşmüştür. Reaksiyon sonunda etanolün fazlasının vakum altında uzaklaştırılmasından sonra oluşan çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eter ile yıkanmıştır (Verim: % 2,59, e.n.:248-251°C).



(9)

N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (9)'un I.R. spektrumu incelendiğinde 3050,0 cm^{-1} de küçük yayvan pikin H-bağlı OH'dan ileri geldiği düşünülmüştür. 1615,0 cm^{-1} de -HC=N- absorpsiyonuna rastlanmıştır (Şekil 6.16).

1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)'ün I.R. spektrumu ile karşılaştırıldığında, 4,2 cm^{-1} lik sağa kayma gözlenmiştir. 1580,0-1445,0 cm^{-1} de aromatik yapıyı göster-

ren pikler görülmüştür. $970,0 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pikin trans yönlenmeden, $840,0 \text{ cm}^{-1}$ deki pikin ise Cd-N bağından ileri geldiği, $740,0 \text{ cm}^{-1}$ de görülen pikin de orto süstitüsyon sonucu oluştuğu düşünülmüştür.

N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato) kadmiyum(II) (9)'un U.V. spektrumunda $238,0(0,412)$, $201,6 \text{ nm}$ ($0,925 \text{ abs}$) de absorpsiyon bandları gözlenmiştir (Şekil 6.17).

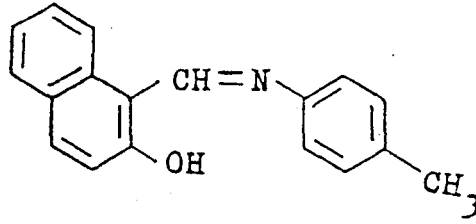
1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3) ile N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato) kadmiyum(II) (9)'un U.V. spektrumları karşılaştırıldığında hemen hemen bütün piklerin değiştiği görülmüştür.

N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (9)'un bazik ve asidik ortamdaki spektrumlarında fazla bir değişiklik olmamıştır (Çizelge 7.5).

Çizelge 7.5 N,N'-bi(2-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (9)'un nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH^- , λ_{max}	H^+ , λ_{max}
$238,0(0,412)$	$236,8(0,620)$	$236,8(0,483)$
$201,6(0,925)$	$203,6(1,370)$	$202,0(1,098)$

1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4):



(4)

1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün I.R. spektrumunda $3110,5 \text{ cm}^{-1}$ de fazla keskin olmayan pike rastlanmıştır. Bu pikin H-bağlı OH'dan ileri geldiği düşünülmüştür. $1610,0 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{HC}=\text{N}-$ bağına ait absorpsiyon bandı, $1579,9-1402,4 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik yapıyı gösteren pikler, $1324,2 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-O bağına ait absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. $813,5 \text{ cm}^{-1}$ de görülen pik ise para sübtitüsyon sonucu oluşmuştur (Şekil 6.5).

1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün U.V. spektrumunda $459,6(0,172)$, $440,4(0,1831)$, $335,2(0,130)$, $318,0(0,171)$, $234,0(0,491)$, $201,6 \text{ nm}$ ($0,298 \text{ abs}$) de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 6.7).

1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün bazik ve asidik ortamdaki spektrumlarında fazla bir değişiklik olmamasına rağmen bazik ortamda $335,2 \text{ nm}$ 'deki pikin yok olduğu görülmüştür (Çizelge 7.6).

Çizelge 7.6 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

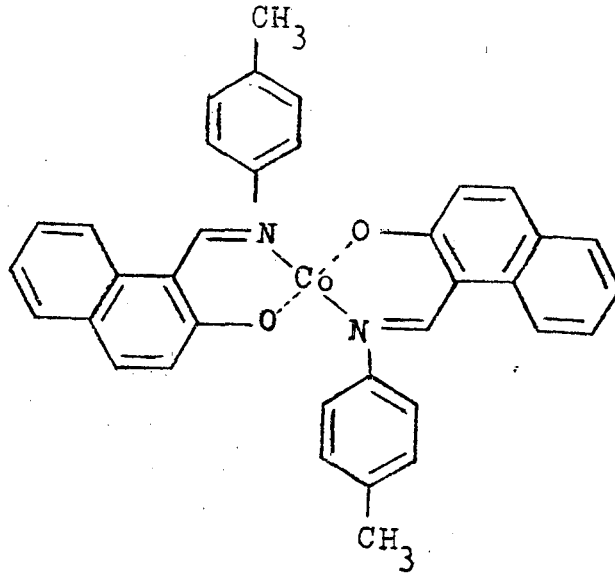
U.V. (Etanol), λ_{max}	OH^- , λ_{max}	H^+ , λ_{max}
459,6 (0,172)	459,6 (0,178)	460,0 (0,175)
440,4 (0,183)	440,4 (0,190)	440,4 (0,187)
335,2 (0,130)	318,0 (0,172)	336,0 (0,130)
318,0 (0,171)	233,2 (0,511)	318,0 (0,170)
234,0 (0,491)	203,6 (0,501)	233,6 (0,499)
201,6 (0,298)		202,4 (0,343)

1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün kobalt(II) kompleksi (10), N,N'-bifenil bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (7)'ye benzer şekilde yapılmıştır. Başlangıçta sarı olan 1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4), kobalt asetat çözeltisi ilâvesinden sonra kırmızı renge dönüşmüştür. Reaksiyonun tamamlanması için karışım, azot atmosferinde bir saat ısıtılmıştır. Oluşan kırmızı çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eterle yıkanmıştır (Verim: % 3,43, e.n.:243-245°C).

N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (10)'un I.R. spektrumu incelendiğinde, $1620,0 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{HC}=\text{N}-$ absorpsiyonu gözlenmiştir (Şekil 6.18)

1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün I.R. spektrumu ile karşılaştırıldığında 10 cm^{-1} lik sola kayma gözlenmiştir. $1600,0-1504,0 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik yapıyı gösteren pikler, $1388,0 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-O bağına ait absorp-

siyon bandı gözlenmiştir. $978,0 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pik, kompleksin geometrisinde trans yönlenmeyi desteklemektedir. $824,0 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikin ise Co-N bağından ileri geldiği düşünülmüştür. $758,0 \text{ cm}^{-1}$ deki pik ise para sübstitüsyon sonucu oluşmuştur.



(10)

N,N' -bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato) kobalt(II) (10)'un U.V. spektrumunda $589,6(0,078)$, $458,4(0,202)$, $439,2(0,218)$, $318,8(0,376)$, $232,8(0,718)$, $200,0 \text{ nm}$ ($0,875 \text{ abs}$) de absorpsiyon bandları gözlenmiştir (Şekil 6.19).

1-(N -para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün U.V. spektrumu ile N,N' -bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (10)'un U.V. spektrumları karşılaştırıldığı zaman, $589,6 \text{ nm}$ de uzun dalga boyunda bir pik

gözlenmiştir. 335,2 nm'deki pikin ise kaybolduğu görülmüştür.

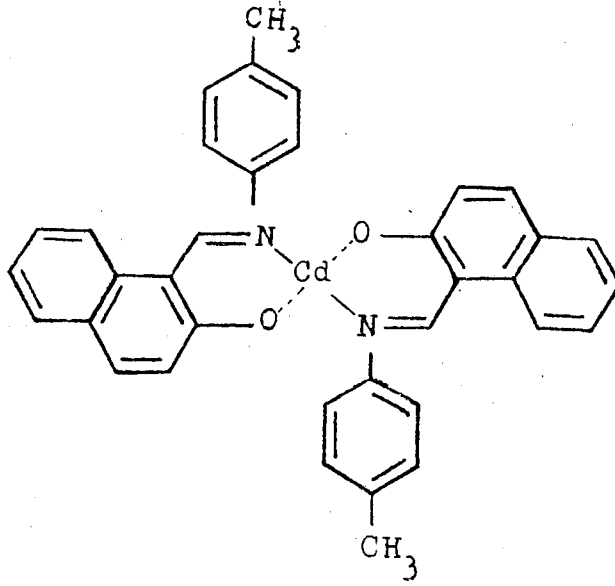
N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (10)'un, bazik ve asidik ortamdaki U.V. spektrumlarında fazla bir değişiklik olmamıştır (Çizelge 7.7).

Çizelge 7.7 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (10)'un nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH ⁻ , λ_{max}	H ⁺ , λ_{max}
589,6 (0,078)	588,8 (0,072)	586,8 (0,071)
458,4 (0,202)	459,2 (0,317)	459,6 (0,348)
439,2 (0,218)	439,6 (0,339)	440,0 (0,371)
318,8 (0,376)	318,4 (0,456)	317,6 (0,474)
232,8 (0,718)	232,4 (1,011)	203,6 (1,699)
200,0 (0,875)	202,4 (1,387)	

1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'den kadmiyum(II) kompleksi (11), N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (7)'ye göre hazırlanmıştır. Ancak kompleksin oluşabilmesi için azot atmosferinde iki saat reflüks edildikten sonra başlangıçta sarı olan çözeltinin rengi, koyu kırmızı renge dönüşmüştür. Yaklaşık 15 saat daha reflükstan sonra koyu kırmızı renkli çökelek oluşmuştur. Reaksiyonun sonunda etanolün fazlası vakum altında uzaklaştırılmıştır. Çökelek süzülerek alınmış ve 1:1

oranında etanol-eterle yıkanmıştır (Verim: % 1,62, e.n.:239 242°C).



(11)

N,N' -bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilidenimino)kadmiyum(II) (11)'nin I.R. spektrumu incelendiğinde, $1618,9\text{ cm}^{-1}$ de $-HC=N-$ absorpsiyonuna rastlanmıştır (Şekil 6.20). 1-(N -para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4)'ün I.R. spektrumu ile karşılaştırıldığında $8,9\text{ cm}^{-1}$ lik sola kayma gözlenmiştir. $1583,6-1474,9\text{ cm}^{-1}$ de aromatik yapıyı gösteren pikler, $1362,7\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-O bandı görülmüştür. $810,7\text{ cm}^{-1}$ deki pikin Cd-N bağından ileri geldiği düşünülmüştür.

N,N' -bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilidenimino)kadmiyum(II)'in U.V. spektrumunda $587,2(0,090)$, $481,6(0,224)$, $461,6(0,227)$, $327,6(0,431)$, $275,2\text{ nm}$ ($0,652\text{ abs}$)

absorpsiyon bandları gözlenmiştir (Şekil 6.21).

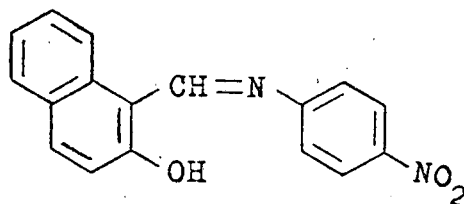
1-(N-para-metilfeniliminometil)-2-naftol (4) ile N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato) kadmiyum(II) (11)'in U.V. spektrumları karşılaştırıldığında tüm piklerin değiştiği görülmüştür. Ayrıca 587,2 nm'de uzun dalga boyunda bir absorpsiyon bandına rastlanmıştır.

N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (11)'in bazik ve asidik ortamdaki U.V. spektrumlarında 327,6 nm'deki pikin yok olduğu, bazik ortamda nötr ortamdakinden farklı olarak 240,4 nm de pik gözlenmiştir. Asidik ortamda ise 242,8 ve 203,2 nm'de iki farklı pik görülmüştür (Çizelge 7.8).

Çizelge 7.8 N,N'-bi(4-metilfenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (11)'in nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH ⁻ , λ_{max}	H ⁺ , λ_{max}
587,2(0,090)	486,8(0,094)	587,2(0,090)
481,6(0,224)	481,2(0,273)	481,2(0,247)
461,6(0,227)	463,6(0,278)	462,0(0,251)
327,6(0,431)	275,6(0,699)	279,2(0,705)
275,2(0,652)	240,4(1,159)	242,8(1,141)
		203,2(1,105)

1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5):



(5)

1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'in I.R.spektrumu incelendiğinde $3079,0 \text{ cm}^{-1}$ de küçük yayvan pik gözlenmiştir. Bu pik, imin azotu ile OH grubundaki H'in bağ yapmasından ileri gelmiştir. $1619,9 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{HC}=\text{N}-$ pik, $1600,0-1455,0 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik yapıyı gösteren pikler, $1331,2 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-O bağına ait pik gözlenmiştir. $745,9 \text{ cm}^{-1}$ deki pik para süstitüsyon sonucu oluşmuştur (Şekil 6.8).

1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'in U.V. spektrumunda $453,2(0,223)$, $338,4(0,180)$, $320,0(0,177)$, $289,6(0,154)$, $229(0,689)$, $200,4 \text{ nm}$ ($0,474 \text{ abs}$) absorpsiyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 6.9).

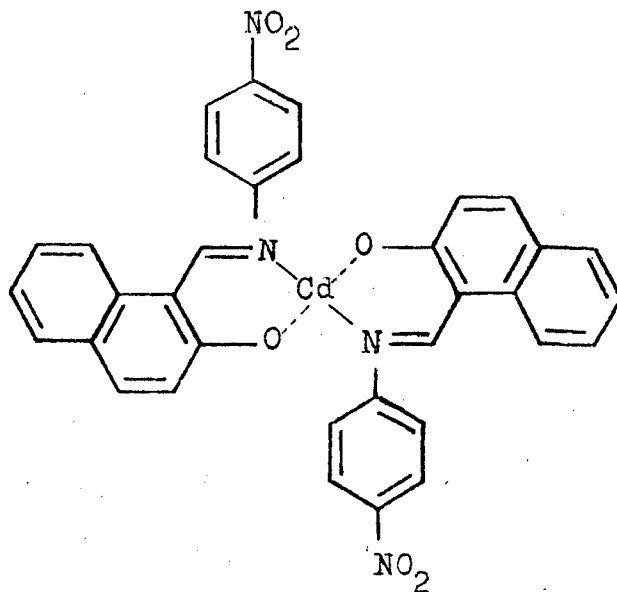
1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'in bazik ortamdaki U.V. spektrumunda fazla bir değişiklik olmasına rağmen $388,4 \text{ nm}$ 'de yeni bir pik oluşmuştur. Asidik ortamda $382,4 \text{ nm}$ 'de pik oluşurken $289,6 \text{ nm}$ 'deki pikin yok olduğu görülmüştür (Çizelge 7.9).

Cizelge 7.9 1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'in nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH ⁻ , λ_{max}	H ⁺ , λ_{max}
453,2(0,223)	453,6(0,323)	454,0(0,342)
338,6(0,180)	388,4(0,242)	382,4(0,273)
320,0(0,177)	338,4(0,239)	338,4(0,258)
289,6(0,154)	318,0(0,234)	318,0(0,252)
229,6(0,689)	288,8(0,905)	227,6(1,031)
200,4(0,474)	228,8(0,925)	202,8(0,967)
	202,0(0,786)	

1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5) den Cd(II) kompleksi (12), N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (7)'ye benzer şekilde hazırlanmıştır. Ancak kompleksin oluşabilmesi için karışım azot atmosferinde dört saat reflüks edilmiştir. Başlangıçta açık kırmızı olan çözeltinin rengi bu süre sonunda koyu kırmızıya dönüşmüştür. Oluşan çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eterle yıkanmıştır (Verim: % 3,38, e.n.:310°C nin üstünde).

N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (12)'nin I.R. spektrumu incelendiğinde, 1620,0 cm⁻¹ de -HC=N- piki, 1590,0-1480,0 cm⁻¹ aromatik yapıyı gösteren pikler, 1540,0 ve 1330,0 cm⁻¹ de -NO₂ pikleri gözlenmiştir. 990,0 cm⁻¹ de trans yönelmeye, 830,0 cm⁻¹ de Cd-N bağına ait pikler görülmüştür (Şekil 6.22).



(12)

N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftilidenimino)kadmiyum(II) (12)'nin U.V. spektrumu incelendiğinde, 481,6(0,127), 460,0(0,124), 386,8(0,139), 344,4(0,174), 200,4 nm (0,802 abs) de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir (Sekil 6.23).

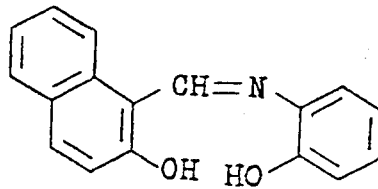
1-(N-para-nitrofeniliminometil)-2-naftol (5)'in U.V. spektrumu ile karşılaştırıldığında sadece 200,4 nm'deki pikin değişmediği ve spektrumun uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir.

N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftilidenimino)kadmiyum(II) (12)'nin bazik ortamdaki U.V. spektrumunda 412,4, 390,8 ve 348,4 nm'de değişik pikler gözlenmiştir. Asidik ortamdaki U.V. spektrumu da bazik ortamdaki U.V. spektrumuna çok benzemektedir (Çizelge 7.10).

Cizelge 7.10 N,N'-bi(4-nitrofenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (12)'nin nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH ⁻ , λ_{max}	H ⁺ , λ_{max}
481,6(0,127)	481,6(0,150)	482,4(0,132)
460,0(0,124)	462,0(0,150)	461,2(0,133)
386,8(0,139)	412,4(0,148)	412,8(0,134)
344,4(0,174)	390,8(0,161)	390,8(0,142)
200,4(0,802)	386,4(0,166)	386,4(0,146)
	348,4(0,209)	348,4(0,190)
	202,0(1,091)	200,8(0,907)

1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6):



(6)

1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'nin I.R. spektrumu incelendiğinde, $3019,5 \text{ cm}^{-1}$ de ęok kúçük keskin olmayan pik görülmüştür. Bu pikin H-bağlı OH'tan ileri geldiği düşünülmüştür. $1631,5 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{HC}=\text{N}$ -piki,

1615,0-1493,1 cm^{-1} aromatik halkaya ait pikler, 1397,1 cm^{-1} aromatik C-O bandı, 1353,9 cm^{-1} de aromatik C-N piki, 743,0 cm^{-1} de orto süstitüsyon piki gözlenmiştir (Şekil 6.10).

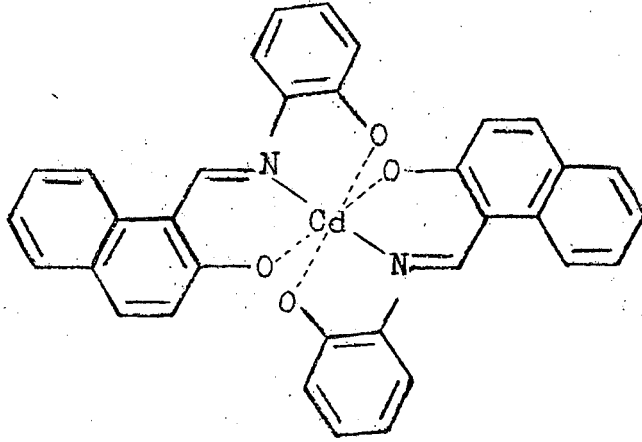
1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'nin U.V. spektrumu incelendiğinde, 233,6(0,445), 208,4 nm (0,674 abs) de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 6.11)

1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'nin bazik ve asidik ortamdaki spektrumlarında fazla bir değişiklik gözlenmemiştir (Çizelge 7.11).

Çizelge 7.11 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'nin nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) değerleri

U.V.(Etanol), λ_{max}	OH^- , λ_{max}	H^+ , λ_{max}
233,6(0,445)	232,8(0,950)	233,2(0,675)
208,4(0,674)	209,2(1,043)	209,6(0,960)

1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'in Cd kompleksi (13) N,N'-bifenilbis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kobalt(II) (7)'ye benzer şekilde hazırlanmıştır. Ancak çökeleğin oluşabilmesi için karışım azot atmosferinde, geri soğutucu altında dört saat ısıtılmıştır. Bu süre sonunda, başlangıçta koyu sarı olan çözeltinin rengi turuncuya dönerek, çökelek oluşmuştur. Çökelek süzülerek 1:1 oranında etanol-eterle yıkanmıştır (Verim: % 4,23, e.n.: 310°C nin üstündedir).



(13)

N,N' -bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (13)'ün I.R. spektrumu incelendiğinde, $1619,0 \text{ cm}^{-1}$ de $-HC=N-$ piki gözlenmiştir. 1-(N -orto-hidroksi feniliminometil)-2-naftol (6)'nin I.R. spektrumu ile karşılaştırıldığında $12,5 \text{ cm}^{-1}$ lik sağa kayma görülmüştür (Şekil 6.24).

$1600,0-1505,0 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik halkaya ait pikler, $1335,0 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-O bağına ait pik gözlenmiştir. $975,0 \text{ cm}^{-1}$ deki pikin trans yönlenmeden, $819,0 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pikin ise N-Cd bağından ileri geldiği düşünülmüştür. $723,0 \text{ cm}^{-1}$ deki pik ise orto süstitüsyon sonucu oluşmuştur.

N,N' -bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (13)'ün U.V. spektrumu incelendiğinde,

446,8(0,227), 342,0(0,085), 318,4(0,100), 232,4(0,405), 200,0 nm (0,506 abs) de absorpsiyon bandları gözlenmiştir (Sekil 6.25).

1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (6)'nin U.V. spektrumu ile karşılaştırıldığında uzun dalga boyunda pikler görülmüştür.

N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II) (13)'ün bazik ortamdaki U.V. spektrumunda 232,4 nm'deki pikin yok olduğu, asidik ortamdaki U.V. spektrumunda ise, 463,6 nm de fazladan bir pikin oluştuğu görülmüştür (Çizelge 7.12).

Çizelge 7.12 N,N'-bi(2-hidroksifenil)bis(2-hidroksi-1-naftilideniminato)kadmiyum(II)(13)'ün nötr, bazik ve asidik ortamdaki λ_{max} (nm) degerleri

U.V. (Etanol), λ_{max}	OH^- , λ_{max}	H^+ , λ_{max}
446,8(0,227)	446,8(0,318)	463,6(0,247) 447,6(0,275)
342,0(0,085)	341,6(0,118)	342,4(0,103)
318,4(0,100)	318,8(0,139)	318,8(0,117)
232,4(0,405)	207,2(0,800)	231,6(0,470)
200,0(0,506)		207,6(0,591)

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abrahams, S.C., 1964, *Inorg. Chem.*, 3, 58.
- Adell, B.Z., 1944, *Anorg. Chem.*, 252, 272.
- Ballhausen, C.J., 1962, "Introduction to Ligand Field Theory", Mac Graw-Hill, New York, 108-110 pp.
- Basolo, F., Bailar, J.C., 1956, J.Ed. van Nostrand-Reinhold, New York, 277-308 pp.
- Basolo, F., and Johnson, R.C., 1964, *Coordination Chemistry Inc.*, New York.
- Bestmann, H.J., and Seng, F., 1965, *Tetrahedron Lett.*, 21, 1373.
- Bethe, H., 1929, *Ann Physich*, (5), 3, 135.
- Bonnett, R., and Emerson, T.R., 1965, *J.Chem.Soc.*, 4508.
- Bright, D., and Truter, M.R., 1970, *Nature*, 225, 176.
- Brylants, A., and Feytmants-de Medicis, E., 1970, in Patai "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Interscience Publishers, New York, 465-504 pp.
- Calligaris, M., Nardin, G., and Randaccio, L., 1960; 1970, *Chem. Commun.*, 1248; 1079 p.
- Can, S., ve Bekaroğlu, Ö., 1988, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, 2831-2835 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Clark, G.R., and Palenik, G.J., 1970, *Inorg. Chem.*, 9, 2754
- Corey, E.J., and Chaykovzky, M., 1965, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 1353.
- Corden, B.B., Drago, R.S., and Perito, R.P., 1985, *J.Am. Chem. Soc.*, 107, 2903-2907 p.
- Costa, G., Mestron, G., and de Savorgnane, E., 1969, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 323.
- Costa, G., Puxeddu, A., and Nardin, S.L., 1970, *Inorg.Nucl. Chem. Lett.*, 6, 191.
- Cotton, F.A., 1964, *J.Chem.Educ.*, 41, 466.
- Cotton, F.A., and Kraihanzel, C.S., 1962, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 4432.
- Craig, D.P., and Magnusson, E.A., *Disc. Farady Soc.*, 4895, 156.
- Curran, D.J., and Siggia, S., 1970, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*. 2 ed. Patai, Interscience Publ.
- Dardoize, F., and Gaudemar, M., 1974, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 939.
- Dardoize, F., Mareau, J., and Gaudemar, M., 1972;1973,*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3841; 1668.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Day, V.W., and Fay, R.C., 1975, *J.Am.Chem.Soc.*, 97, 5136.
- Dayagi, S., Degani, Y., 1970, in Patai, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Interscience Publishers, New York, 465-504 pp.
- Diemendte, D., Hoffman, B.M., and Basolo, F., 1970, *Chem. Commun.*, 467.
- Dietl, H.K., and Brannock, K.C., 1973, *Tetrahedron Lett.*, 1273.
- Dikman, E.D., Sarıkahya, Y., and Bekaroğlu, Ö., 1974, *Chim. Acta. Turcica*, 7, 90.
- Fajans, K., 1923, *Naturwissenschaften*, 11, 165.
- Farrar, W.N., 1963, *Rec. Chem. Prog.*, 29, 85-100 p.
- Fenske, R.F., 1976, *Progr. Inorg. Chem.*, 21, 179.
- Fields, E.K., and Sandri, J.M., 1959, *Chem. Ind. London*, 1216.
- Fleischer, E., and Hawkinson, S., 1967, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 720.
- Floriani, C., and Calderazzo, F., 1969, *J.Chem.Soc.*, 946.
- Frensdorff, H.K., 1971, *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 600.
- Gilman, H., and Speeter, M., 1943, *J.am.Chem.Soc.*, 65, 2255.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Grandberg, I.I., 1964, J.Gen.Chem., USSR, 34, 570.
- Grundon, M.F., and Scott, M.D., 1964, J.Chem.Soc., 5674.
- Hartman, H., and Schläfer, H.L., 1951, Z.Physik. Chem., Leipzig, 197, 116.
- Hartman, H., Schläfer, H.L., and Hansen, K.H., 1956, Z.Anorg. Allg. Chem., 284, 153.
- Huet, J., 1964, Bull. Soc. Chim. Fr., 952, 960, 967, 973 pp
- Huheey, J.E., 1978, Inorg. Chem., 889 p.
- Hortmann, A.G., and Robertson, D.A., 1963, J.Am.Chem.Soc., 89, 5974.
- Ioffe B.V., and Zelenina, N.L., 1968, J.Or.Chem., USSR, 4, 1496.
- Jentzsch, J., Fabian, J., and Mayer, R., 1962, Chem. Ber., 95, 1764.
- Jezowska-Trzebratowzka, B., 1970, "Theory and importance of oxygen bridge-bonding X th. International Conference on Coordination Chemistry Krakow-Zakopane, Poland., 14-23 Sept.
- Jørgensen, C.K., 1962, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes".
- Kauffman, G.B., 1959, J.Chem. Educ., 36, 521.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kharasch, M.S., and Reinmuth, O., 1954, "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs. N.J., 138-414 pp.
- Kirmse, W., 1971, "Carbene Chemistry", Academic Press, Inc., New York, 2 ded., 412-414 pp.
- Körner, W., 1874, Gazz. Chim. Ital., 4, 305.
- Layer, R.W., 1963, Chem. Rev., 63, 489-510.
- Leonard, N.J., Jann, K., Paukstelis, J.W., and Steinhardt, C.K., 1963, J.Org.Chem., 28, 1499.
- Lidstone, A.G., and Mills, W.H., 1939, J.Chem.Soc., 1754.
- Liptrot, G.F., 1984, Modern Inorganic Chemistry, 472 p.
- Maas, W., Janssen, M.J., Stamhuis, E.J., and Wynberg, H. 1967, J.Org.Chem., 32, 1111.
- Magnusson, B., 1962; 1963, Acta Chem. Scand., 16, 1536; 17, 273.
- March, J., 1977, Advanced Organic Chemistry, 1328 p.
- Martell, A.E., and Calvin, M., 1959, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Martell, A.E., and Calvin, M., 1958, "Die Chemie der Metallchelateverbindungen", Verlag Chemie, Weinheim.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Martin, R.L., and White, A.H., 1963, *Trans. Metal Chem.*,
R.L., Carlin, Ed., Dekked, New York, 4, 113.
- Meek, D.W., Nicpon, P.E., and Meek, V.I., 1970, *J.Am.Chem.
Soc.*, 92, 5351.
- Meyers, A.I., and Adickes, H.W., 1969, *Tetrahedron Lett.*,
5151.
- Mills, W.H., Quibell, T.H.H., 1935, *J.Chem.Soc.*, 839.
- Moffitt, W., Goodman, G.L., Fred, M., and Weinstock, B.,
1959, *Mol. Phys.*, 2, 109.
- Mukerjee, A.K., and Srivastava, R.C., 1973, *Synthesis*, 327-
346.
- Muller, L.L., and Hamer, J., 1967, "1,2-Cycloaddition Reac-
tions", Interscience Publishers, New York, 57-86 pp.
- Murahashi, S., Tanba, Y., Yamamura, M., and Moritani, I.,
1974, *Tetrahedron Lett.*, 3749 p.
- Oesterhoff, L.J., and van der Gen, A., 1974, *Tetrahedron
Lett.*, 1653.
- Okur, A.f., and Bekâroglu, Ö., 1981, *Bull. Tech. Univ.*,
Istanbul, 34,34.
- Orgel, L.E., 1958, *J.Chem.Soc.*, 4186.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Pauling, L., 1960, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., Cornell Univ. Press. Ithaca, N.Y., 162-163 pp.
- Pedersen, C.J., 1967; 1970, J.Am.Chem.Soc., 89, 7017; 92, 391.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., and Tsumaki, T., 1933, Leibigs Ann. Chem., 503,84.
- Fine, S.H., Hendrickson, J.B., Cram, D.J., Hammond, G.S., 1980, "Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, Kogakushu, Ltd., 1039 p.
- Raymond, K.N., Meek, D.W., and Ibers, J.A., 1968, Inorg. Chem., 7, 1111.
- Reimer, K., and Tiemann, F., 1946, Vogel, 691-705 p.
- Roelofsen, D.D., and van Bekkum, H., 1972, Recl. Trav. Chim., Pays-Bas, 91, 605.
- Rylander, P.N., 1967, "Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals", Academic Press, Inc., New York, 291-303 pp.
- Salomaa, P., 1966, in Patai, "The Chemistry of the Carbonyl Group", Interscience Publishers, New York, Vol 1, 199-205 pp.
- Sandler, S.R., and Karo, W., 1972, "Organic Functional Group Preparations", Academic Press, Inc., New York, Vol 3, 4-17, 34-42 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Sawich, A., Zetentsow, U.V., and Spitsyn, I., 1956, *Astron. Fiz. Khim.*, No.1, 233 p.
- Selwood, P.W., 1956, *Magnetochemistry Interscience Publ. Inc.*, New York.
- Seyferth, D., Tronich, W., and Shih, H., 1974, *J.Or.Chem.*, 39, 158.
- Sharpe, A.G., 1986, *Inorganic Chemistry*, 696 p.
- Shimura, Y., and Tsuchida, R., 1956, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 29, 311.
- Shoesmith, J.B., and Holdane, J., 1924, *J.Chem.Soc.*, 2405 p.
- Shriver, D.F., Shriver, S.A., and Anderson, S.E., 1965, *Inorg. Chem.*, 4, 725.
- Silverstein, R.M., 1981, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 442 p.
- Smith, R.F., Abbright, J.A., and Waring, A.M., 1966, *J.Org. Chem.*, 31, 4100.
- Smith, R.F., Walker, L.E., 1962, *J.Org.Chem.*, 27, 4372.
- Sallenberger, P.Y., and Martin, R.B., 1970, *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 4261.
- Solomons, T.W.G., 1990, *Org. Chem.*, 968 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Stamhuis, E.J., 1969, in Cook, "Enamines", Marcel Dekker, Inc., New York, 101-113 p.

Stamhuis, E.J., and Maas, W., 1965, J.Org.Chem., 30, 2156.