

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N,N'-BİS-(2-HİDROKSİBENZİL)ETİLENDİAMİNLERİN BAZI GEÇİŞ
METAL KATYONLARI İLE VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN
MOLEKÜLER OKSİJENLE ETKİLEŞİMİ**

BAHATTİN YALÇIN

DANIŞMAN VE KOORDİNATÖR : Prof. Dr. Adnan AYDIN

JÜRİ ÜYESİ :

Prof. Dr. Hüseyin AŞAR

JÜRİ ÜYESİ :

Doç. Dr. Sölin TAŞCIOĞLU

KİMYA
(ANALİTİK KİMYA)
DOKTORA TEZİ

İSTANBUL -1999

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

TEŐEKKÖR

Bu çalıőmayı değerli katkılarıyla yöneten Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Hocam Sayın Prof. Dr. Adnan Aydın'a, çalıőmalarımın her aşamasında desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ejder Medjidov'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Dekanımız Sayın Prof. Dr. Kemal Yeleki'ye, magnetik suseptibilite ölçümlerini yaparak çalıőmama destek veren Sayın Doç. Dr. Sölin Taşcıoğlu'na, bütün komplekslerin ESR spektrumlarının alınmasında yardımını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknolojiler Enstitüsü Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Bekir Aktaş'a, çalıőmaları bizzat yapan Sayın Resul Yılın'a, bu tezin çalıőılması esnasında ve tezin yazım ve düzenlenmesinde değerli katkıları olan Sevgili eşim Nesrin Yalçın'a ve destek olan tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bahattin Yalçın

ÖZET

Bazı geçiş metal komplekslerinin moleküler oksijen bağlama kabiliyetleri iyi bilinmektedir. N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiaminin ve N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiaminin Cu(II),Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenerek yapıları IR,UV,manyetik geçirgenlik ve elementel analiz yardımıyla aydınlatılmıştır. Cu(II) ve Co(II) kompleksleri susuz ortamda dioksan-piridin içerisinde moleküler oksijeni absorplamaktadır. Co(II) kompleksi oksijen ile ilk aşamada Co(III)'ü; ikinci aşamada sekonder amin,imine yükseltgenmekte ve Schiff bazının metal kompleksleri elde edilmektedir. Reaksiyon yürüyüşü ESR, IR ve manyetik geçirgenlik ölçümleri ile belirlenmiştir.

Summary

It has been well known molecular oxygen bound capability of some transition metal complexes of N,N'-bis(2-hidroksibenzyl)ethylendiamin and N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)ethylendiamine have been synthesised and their structures have been identified by IR,UV, magnetic susceptibility and elemental analysis methods Cu(II) and Co(II) complexes have absorbed molecular oxygen in pyridine anhydrous media.

In the reaction firstly Co(II) complex oksidized to Co(III), later seconder ammine oxidized to immine and finally metal complexes have been synthesised. The structure of complexes have been identified by ESR,IR and magnetic susceptibility.

Yenilik Beyanı

Bazı geiş metal komplekslerinin moleküler oksijen bağlama kabiliyetleri iyi bilinmektedir. N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiaminin ve N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiaminin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenerek yapıları IR,UV, manyetik geçirgenlik ve elementel analiz yardımıyla aydınlatılmıştır. Cu(II) ve Co(II) kompleksleri susuz ortamda dioksan-piridin içerisinde moleküler oksijeni absorplamaktadır.

Bu alışmamızda elde ettiğimiz metal kompleksleri Schiff bazlarının dışında elde edilen metal kompleksleri tamamıyla yenidir.

Bu çalışmamızın amacı, reversibl-oksijen taşıyıcı olarak adlandırılan bileşikler doğal olarak adlandırılan bileşikler doğal olarak az sayıda bulunurlar örnek olarak, Hemoglobin ve Hemosiyanin gösterilebilir. Bu tür bileşikler solunum ve diğer hayat olaylarında önemli rol oynarlar. Bunun yanında molekül halindeki oksijeni bağlayabilen kelat bileşikleri yapılmıştır.

Bizim yaptığımız çalışmada analitik kimyada olduğu kadar ilaç,boya,plastik sanayii, sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda ve özellikle biyokimyada çeşitli yönlerden gittikçe artan öneme sahip olmasından dolayı Schiff bazı bileşiği ve özellikle yapısı B₆ vitaminini oluşturan, pridoksal halkasına benzeyen salisilaldehit bileşiğinin iki türevinin Schiff bazının oluşturulmasından sonra NaBH₄ ile imin grubunun amin grubuna indirgenmesiyle oluşan ligandların Cu(II),Co(II),Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş, yapıları IR,UV,ESR,elementel analiz ve manyetik geçirgenlik ölçümleri ile belirlenmiştir ve bu komplekslerin özellikle Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin oksidatif dehidrojenasyonu incelenmiştir. Bunun sonucunda özellikle Cu(II) ve Co(II) kompleksleri oksidatif dehidrojenasyonla ligandın kendisini oluşturan Schiff bazına dönüştüğü gözlenmiştir. Bu husus tezin orjinal bir yanıdır.

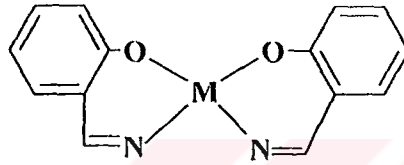
İÇİNDEKİLER

1.Giriş	1
2.Genel Bölüm	3
2.1.Koordinasyon Bileşiklerinin Genel Özellikleri	3
2.1.1.Koordinasyon Kavramlarının Tarihsel Gelişimi	3
2.1.2.Koordinasyon Sayıları	4
2.1.3.Ligandların Sınıflandırılması	6
2.1.4.Kararsız ve İnert Kompleksler	7
2.1.5.Kelat Bileşikleri	8
2.1.6.Kelat Bileşiklerinin Önemi	9
2.2.Schiff Bazlarının Oluşum ve Özellikleri	9
2.3.Aldehit ve Ketonların Spektral Özellikleri	13
2.3.1.Aminler	14
2.3.2.Aminlerin Fiziksel Özellikleri	14
2.4.Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri	15
2.5.Elektron Transfer Reaksiyonları	16
2.5.1.Oksidasyon Redüksiyon Reaksiyonları	17
2.6.Oksidasyon Reaksiyonlarının Katalizlenmesi	21
2.7.Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Oksijen Bağlama Yetenekleri	23
2.8.Schiff Bazlarının İmin Grubunun İndirgenmesi	26
2.9.Salisilaldehid	27
2.9.1.Salisilaldehidin Metal Tuzları ve Kompleksleri	28
3.Denel Bölüm	31
3.1.Kullanılan Cihazlar	31
3.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.3.Sentezler	31
3.3.1.Ligandların Sentezleri	31
3.3.1.1.Etilen N,N'-bis salisilaldimin (Schiff bazı) Sentezi	31
3.3.1.2.N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin (DBEDH ₂) Sentezi	31
3.3.1.3.Etilen-N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo)salisilaldimin Sentezi	32
3.3.1.4.N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Sentezi	33
3.3.2.Metal Komplekslerinin Sentezleri	33
3.3.2.1.a-)N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Bakır Kompleksinin Sentezi	34
3.3.2.1.b-)N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Bakır Kompleksinin Sentezi	34
3.3.2.1.c-)N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Bakır Kompleksinin Sentezi	35

3.3.2.2.a-)N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Kobalt Kompleksinin Sentezi-----	35
3.3.2.2.b-)N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin Kobalt Kompleksinin Sentezi-----	35
3.3.2.3.a-)N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Nikel Kompleksinin Sentezi-----	36
3.3.2.3.b-)N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Nikel Kompleksinin Sentezi-----	36
3.3.2.4.a-)N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Bakır Kompleksinin Sentezi-----	37
3.3.2.4.b-)N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Bakır Kompleksinin Sentezi-----	37
3.3.2.5.a-)N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Kobalt Kompleksinin Sentezi---	38
3.3.2.5.b-)N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Kobalt Kompleksinin Sentezi---	39
3.3.2.6.a-)N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Nikel Kompleksinin Sentezi-----	39
3.3.2.6.b-)N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Nikel Kompleksinin Sentezi-----	40
3.4.Komplekslerin Oksijen Bağlama Yeteneklerinin İncelenmesi-----	40
3.4.1.DBEDH ₂ ile Co(CH ₃ COO) ₂ •4H ₂ O'nun Kompleksinin Oksijen Bağlama Yeteneğinin İncelenmesi -----	40
3.4.2.Cu(CH ₃ COO).H ₂ O ve DBEDH ₂ ile İlgili Oksijen Absorpsiyon Denemesi-----	41
3.4.3.Ni(CH ₃ COO) ₂ •4H ₂ O ve DBEDH ₂ ile İlgili Gaz Bürette Alınan Nikel Kompleksi-----	42
3.4.4.Br ₂ DBEDH ₂ ile Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O'nun Kompleksinin Oksijen Bağlama Yeteneğinin İncelenmesi-----	43
3.4.5.Cu(CH ₃ COO).H ₂ O ve Br ₂ DBEDH ₂ ile İlgili Oksijen Absorpsiyon Denemesi-----	43
3.4.6.Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O ve Br ₂ DBEDH ₂ ile İlgili Gaz Bürette Alınan Nikel Kompleksi --	44
3.4.7.N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Kobalt Kompleksinin Oksidatif Dehidrojenasyonu -----	45
4.Sonuç ve Tartışma-----	46
5.Ekler-----	53
Kaynaklar-----	109

1. GİRİŞ

Günümüzde alifatik ve aromatik diaminlerin salisilaldehit ve türevleri ile oluşturduğu Schiff bazlarının metal kopleksleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar daha ziyade, çok daha kolay reaksiyona girmeleri nedeni ile geçiş metalleri ile altılı halka sistemlerini oluşturan etilendiamin ve o-fenilendianin ile yapılmıştır. Bu tür komplekslerin yapıları genel olarak şu şekilde gösterilir.(1,2,3)



Azometin gurupları arasında metilen birimlerinin yer aldığı ligandlar, metal iyonları ile cis-planar, tetrahedral, psödo tetrahedral veya karbon zincirinin yeterince büyük olduğu hallerde polimerik trans-planar yapıli kompleksleri oluşturur. Bunların yanı sıra çinkoda olduğu gibi üçgen bipiramit yapıli komplekslerin oluşması da mümkündür.(1,3,5,6,7)

Çok sayıda bileşiğin oksidatif değişimi, oksijen katışımı ile meydana gelir. Bu şekilde oksidatif dehidrojenasyon geliştirilmiştir(8). Makrosikliklerin oksidatif dehidrojenasyon yönünden çeşitliliği bilinir, örneğin $[Fe(Me_6[14]aneN_4)(CH_3CN)_2]^{2+}$ (9) kobalt (II) oksidatif dehidrojenasyon kompleksi pydien ile $[(C_5H_4NCH_2NH(CH_2)_2NHCH_2C_5H_4N)]$ konjuge imin içeren(amin gurupları yanında) $[Fe(Me_6(CN)_4)1,3,8-triene N_4)(CH_3CN)_2]^{2+}$ (10). Karbonil gurupları ile β -diiminat kelat halkalı oksidasyonu ile ilgili çok yayın bulunmaktadır (11-13). Metin karbon atomlarının karbonil gruplarına okside olması beklenir. Bu yapı o-fenilendiamin ve 2,4 pentadien yapısındaki makrosiklik bileşikte gözlenmiştir. Benzenoid halkalarındaki metil gruplarının sterik etkisiyle bozunmuş planar sistem oluşur (14).C-C eşleşme reaksiyonu fenol içeren salisilaldiminat Cu(II) komplekslerinde oksidatif dehidrojenasyon engellenmiştir.

Bu çalışmada o-hidroksi benzaldehit (salisilaldehit.) ile etilendiamin'nin kondensasyonundan elde edilen etilen-N,N'-bis salisilaldimin $NaBH_4$ ile indirgenmesi sonucunda elde edilen N,N'-bis (2-hidroksibenzil) etilendiamin(DBEDH₂) bileşiğinin Co(II)

ve Cu(II) ile oluşturdukları kompleksleri sentezlenmiş ve moleküler oksijen ile arasındaki reaksiyonlar incelenmiştir.

Elde edilen metal komplekslerinin yapıları I.R,U.V, manyetik geçirgenlik ve elementel analiz yardımıyla aydınlatılmıştır.

Cu (II) ve Co(II) kompleksleri susuz ortamda dioksan-piridin içinde moleküler oksijeni absorplamaktadır.

Reaksiyon yrtş E.S.R,I.R ve manyetik geçirgenlik ölçümleri ile belirlenmiştir.



2. GENEL BÖLÜM

2.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1.1. Koordinasyon Kavramlarının Tarihsel Gelişimi

Koordinasyon bileşikleri kompleksler bir metal merkez atomu veya iyonu ile onu saran iyonlar veya moleküller kümesinden meydana gelmiştir. Çözeltilerde ve kısmi dissosiasyon durumunda bile az veya çok oranda esas yapının korunması komplekslerin karakteristik özelliklerindendir. Kompleks merkez atom ve onu koordine eden grupların taşıdığı yüklere göre anyon, katyon ile veya nötral molekül yapı olabilir. Merkez atomunu saran gruplara ligand ve merkez atomuna bağlı olan ligandların toplam sayısına da koordinasyon sayısı denir.

Bu tür bileşiklere; koordinasyon bileşikleri, eğer bileşik elektrikçe yüklü ise kompleks iyonlar, Werner kompleksleri, koordinasyon kompleksleri veya kısaca kompleksler adı verilir.

Koordinasyon kimyası 18. yüzyıl sonlarında doğmuştur. Gelişmelerin başlangıcında valens teorileri bu tür maddeler için geçerli değildi. Bu tür bileşikler yapılarının anlaşılması nedeniyle kompleks karmaşık bileşikler olarak adlandırılıyorlardı. Bugün terim aynı anlamda kullanılmamaktadır.

İlk bulunan kompleksin 18. yüzyıl başlarında Berlin'de boya olarak kullanılan KCN. $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ şeklinde formüllendirilmiş Prusya mavisi olduğu sanılmaktadır. Daha sonraları B.M.Tassaert CoCl_3 ve amonyakla $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ şeklinde formüllendirilen portakal renkli kristalize bir ürün elde etmiştir. Bu bileşik 150°C ye kadar amonyak kaybetmez ve sülfat asidi ile saatlerce geri soğutucu altında ısıtılrsa bile amonyum sülfat meydana gelmez. Böylece metal aminler kimyası başlamış oldu. Daha sonra A.Werner PtCl_4 ün amonyakla verdiği kompleksleri inceleyerek koordinasyon teorisini ortaya koydu. Metal hidratlara benzeyen metal aminler bunların yapısının aydınlatılmasında yararlı olmuşlardır. Bağlı amonyak moleküllerinin bağlarının sıklığı, renklerdeki geniş değişiklikler, cis ve trans durumlarının varlığı amonyağın bileşiğin bir parçası olduğu fikrini vermiştir.

1913 de Nobel armağanını kazanan Werner'in (15) ileri sürdüğü fikirlerden en önemli üçünü özetleyelim:

1- Ekseri elementlerin 2 tip değeri vardır.

a-) Primer valens , b-) sekonder valens

Bugün modern terminolojide primer valense oksidasyon basamağı, sekonder valense ise koordinasyon sayısı denilmektedir.

2- Her element hem primer; hem sekonder valensini doyurma yatkınlığındadır.

3- Sekonder valens, mekanda belirli pozisyonlara doğru yönelmiştir. Bu nokta metal komplekslerinin stereokimyasının temelini teşkil etmektedir.

Kompleksler üzerindeki kantitatif bilgiler, çalışmalara yeni fiziksel metodların uygulanması ile üç aşamadan geçmiştir.

Yapı devresi : Kimyasal bağların tabiatının oluşturulması ve atom düzenlemelerinin stereokimyası.

Termodinamik devre : Enerji durumlarının ve denge sabitlerinin araştırılması.

Kinetik devre : Reaksiyon kinetiklerinin incelenmesi.

2.1.2. Koordinasyon Sayıları

Komplekslerin yapısını anlayabilmek için koordinasyon sayılarını incelemek gerekir. Koordinasyon sayıları üzerindeki bugünkü bilgilerin çoğunu Werner'in yoğun çalışmalarına borçluyuz. Koordinasyon sayısı , verilmiş bir metal iyonu ile kovalent bağlar yapan elektrton verici grupların sayısıdır. Yapılan çalışmalar bir çok metal iyonu için tek bir koordinasyon sayısı olduğunu göstermiştir. Bununla beraber, bir metal iyonunun koordinasyon sayısı koordine olan ligandın tabiatına bağlı olarak değişebilir. Örneğin; Nikel (II) çeşitli komplekslerinde dört, beş ve altı koordinasyon sayısına sahip olabilir. Ligandın bağ yapma yatkınlığının bir metal iyonunun koordinasyon sayısını tespit etmede önemli bir rolü vardır. Bazı metal iyonları belirli sayıda ligandla koordinasyona hazır oldukları halde aynı ligandın ek sayılarına karşı büyük güçlükler gösterirler. Örneğin Civa (II) dörtlü koordinasyon kompleksleri oluşturmaya rağmen ligandlardan ikisi, diğer ikisine oranla bağlanmaya daha yatkındır. $HgCl_4$ için ara basamak oluşum sabitleri $\log k_1 = 7.15$; $\log k_2 = 6.9$; $\log k_3 = 1.0$ ve $\log k_4 = 0.7$ dir

Bjerrum'a göre(16) civa (II)nin değeri iki olan bir karakteristik koordinasyon sayısı ve değeri dört olan bir maksimum koordinasyon sayısı vardır. Böylece merkez atomun bağlayabileceği maksimum ligand sayısı ,maksimum koordinasyon sayısı ve bu durumdaki bir merkez atoma koordinatif doymuş atom adı verilir. Buna rağmen $[HgCl_4]^{2-}$ deki dört klorür iyonu ekivalenttir. Buna benzer durumlar bakır (II) (17) ve gümüş (I) komplekslerinde de ortaya çıkar.

Sonuç olarak, belirli bir metal iyonuna belirli bir koordinasyon sayısı vermek için ihtiyatlı davranmak gerekir. En fazla karşılaşılan koordinasyon sayıları dört ve altıdır. Bu metaller en kuvvetli kompleks yapıcılarıdır ve üzerlerinde çok çalışılmıştır. Üç ve yedi sayılarına nadiren rastlanır. Bunun yanında, bir metalin aynı oksidasyon basamağında iki değişik koordinasyon sayısına sahip olması ve aynı metalin farklı oksidasyon basamaklarında farklı koordinasyon sayısına sahip olması durumlarına seyrek rastlanır.

Metalleri koordinasyon sayılarına göre şöyle gruplandırabiliriz

Koordinasyon sayısı dört olanlar : Li, Na, K, Be, B, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}

Kordinasyon sayısı altı olanlar : Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, V, Cr^{3+} , (Mn^{2+} , Mn^{3+}), (Fe^{2+} , Fe^{3+}), Ru, Rh, Os, Ir, Sn^{4+} , Pb^{4+} , Al^{3+}

Koordinasyon sayısı sekiz olanlar : Zr, Mo, W

Değişik koordinasyon sayısına sahip olanlar : Co^{2+} (4,6), Co^{3+} (6), Ni^{2+} (4,6), Ni^{4+} (6), Pb^{2+} (4), Pb^{4+} (6), Pt^{2+} (4), Pt^{4+} (6), Cu^+ (2), Cu^{2+} (4), Ag^+ (2,4), Ag^{2+} (4)

Koordinasyon sayıları meydana gelen kompleksin geometrik şeklini belirler.

Koordinasyon sayısı	Geometrik şekli
2	Doğrusal
3	Üçgen
4	Tetraedr veya düzlem kare
6	Oktaedr
8	Anti prizma veya rombik dodekaeder

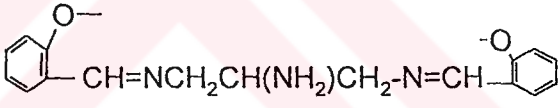
2.1.3 Ligandların Sınıflandırılması

Ligandlar, koordinasyon bağları adı verilen bağlarla merkez metal iyonuna bağlanmaya yarayan ortaklanmış elektron çiftine sahip iyon veya moleküllerdir.

Ligandın merkez atoma doğrudan bağlanan atomuna elektron verici atom adı verilir. Merkez atoma bağlı elektron verici atomların sayısı, merkez atomun koordinasyon sayısını verir.

Ligandlar bir,iki, üç veya daha fazla sayıda elektron verici atoma sahip olabilir. Örneğin; EDTA'da altı elektron verici atom vardır. Böyle durumlarda ligand merkez atomun birden fazla koordinasyon yerini kaplar

Cetvel

Elektron verici atom sayısı	İsim	Örnek
1	monodentat	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{Cl}^-$
2	bidentat	$\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2, \text{CO}_3^{2-}$
3	tridentat	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$
4	tetradentat	$\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3$
5	pentadentat	
6	heksadentat	 $[\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2^{4-}$

Fazla sayıda elektron verici atoma sahip ligandlara polidentat veya çok dişli ligand adı verilir.

Ligandları elektron durumlarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz:

Bir veya daha fazla serbest elektron çiftine sahip olmayanlar.

Metalden elektron alacak boş orbitale sahip olmayanlar. Örneğin; $\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ ve F gibi

Boş orbitallere veya metalden elektronları alabilecek boş orbitallere sahip olanlar. Örneğin; $\text{PR}_3, \text{I}^-, \text{CN}^-$ ve NO_2^- gibi.

Boş metal orbitallerine verebilecek fazla ı elektronuna sahip olanlar. Örneğin: OH^- , NH_2^- ve Cl^- gibi.

Serbest elektron çiftine sahip olmamakla birlikte ı elektronlarına sahip olanlar. Örneğin etilen, siklopentadienil iyonu ve benzen gibi.

Basit kompleks ve kelatlar genellikle bütün metaller tarafından meydana getirilir. Bilinen ligandlar çok sayıda olmakla birlikte metal ile birleşebilen elektron verici atomlar periyodik sistemin 5. ve 6. Baş grup ametallerdir. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür. Genellikle bir elektron çiftine sahip olan elektron verici atomlar iki veya üç elektron çiftine sahip olanlara tercih edilir. Örneğin; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ üzerine amonyak katılırsa $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksi oluşur.

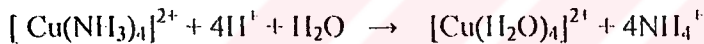
2.1.4. Kararsız ve İnert Kompleksler

Ligandları diğer ligandlarla hızlı bir şekilde yer değiştiren komplekslere kararsız ve ligand süstitüsyonunun yavaş olarak oluştuğu komplekslerde inert kompleks adı verilir.

H. Taube, 25°C de ve 0,1M çözeltiler ile çalıştuğında ligand değişiminin bir dakikadan daha kısa sürede olduğu komplekslere labil adının verilmesini önermiştir.

Genellikle kararlı kompleksler inert ve kararlı olmayan kompleksler kararsız ise de bu her zaman geçerli değildir.

Örneğin, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4$ ün sulu çözeltisi asidlendirilirse



reaksiyonu gereğince amonyakların yerini su molekülleri alır. Yani $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksi kararsızdır. Buna karşılık $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ çözeltisi derişik sülfat asidi ile uzun süre ısıtılırsa HCl çıkışı ile $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 (\text{SO}_4)_3$ oluşur, fakat Co-NH_3 bağları kopmaz yani $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ inerttir.

Bazı katyonları aşağıdaki gibi kararsız ve inert kompleks vericiler olarak sınıflandırabiliriz.

Kararsız kompleks vericiler :Mn,Fe, Co, Ni, Zn, Cd,Hg, Al, Ga, In, Ti

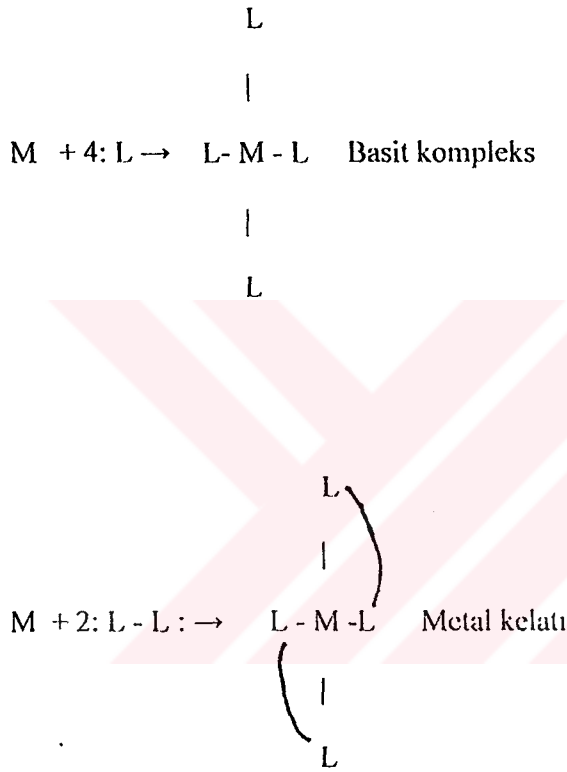
İnert kompleks vericiler: Si, As, Sb, P, Se, Te, S

Örneğin, fluoro komplekslerinin labilite azalması $\text{AlF}_3 > \text{SiF}_4 > \text{PF}_5 > \text{SF}_6$ sırasına göre gider. Kararsızlıktaki bu azalma kısmen kompleks iyonlardaki bağların kovalent karakterinin

artışından ileri gelir. Bağların artan kovalent karakteri aktivasyon enerjisinin artması sonucunu doğurur.

2.1.5. Kelat Bileşikleri

Eğer ligand elektron verici bir tane atoma sahipse, metal atomu ile meydana getirdiği koordinasyon bileşiğine basit kompleks adı verilir. Eğer ligand iki veya daha fazla sayıda elektron verici atoma sahipse, koordinasyon durumunda metal iyonu ile ligand atomları bir halka oluşturabilir. Bu tür koordinasyon bileşiklerine metal kelatı veya kısaca kelat adı verilir.



Kelatlar organometalik bileşiklerden şu şekilde farklıdır : Kelatlarda metal - ligand bağı oluşturarak elektron çifti donör atom tarafından verilmiştir. Oysa organometalik bileşiklerde bu bağlar her iki bileşenin birer elektronunun eşleşmesi ile oluşmuştur.

Eğer bir ligand iki metal iyonunu birbirine bağlıyorsa köprü grubu adını alır ve oluşan komplekse köprü kompleksi adı verilir. Buna göre kelatları sahip oldukları merkez metal atomu sayısına göre tek çekirdekli (mononükleer), çift çekirdekli (binükleer) ve çok çekirdekli (polinükleer) olarak sınıflandırabiliriz. Kelatlarda merkez atomu olan katyonun elektrik yükü etrafını saran ligandlar tarafından genellikle karşılanır metalin koordinasyon

sayısı doldurulur. Kelatlar anyonik, katyonik veya nötral halde olabilirler. Nötral kelatlar genellikle suda çözünmezler.

Kelat kompleksleri analogları olan basit metal komplekslerinden daha sağlamlardır (stabildirler). Bu durum kelatlaşmadan dolayı ortaya çıkar ve kelat halkasındaki atomların sayısına bağlı olup **kelat etkisi** olarak adlandırılır.

Genellikle en sağlam kelat halkaları çift bağ içermeyen beşli ve çift bağ içeren altılı halkalardır. Yedili halkalara çok seyrek rastlanır ve bugün için daha büyük halkalar bilinmemektedir.

2.1.6. Kelat Bileşiklerinin Önemi

Kelat bileşikleri, analitik kimyada, kimya endüstrisinin çeşitli alanlarında ve özellikle hayat olaylarında önemli bir yer tutar. Örneğin bitkilerde fotosentez katalizörü olan klorofil bir magnezyum kompleksi, oksijen taşıyıcı görevini gören hemoglobin bir demir (II) kompleksi ve canlılar dünyasının pigmentlerinden olan fitalosiyanın birer metal kompleksleridir.

Kalitatif ve kantitatif ayırmalarda dimetilglioksim, 8-oksikinolin, kupferron, ditizon ve aluminon gibi kompleks yapıcı maddelerden yararlanılır. Bunların en önemlilerinden biri etilendiamin tetraasetik asit (EDTA)dir. EDTA bazik çözeltilerde bir çok metal iyonu ile kompleks oluşturduğundan bu iyonların volumetrik tayinlerinde geniş ölçüde kullanılır. Volumetrik analizde kullanılan bir çok indikatörler metal kelatlarıdır.

Endüstride boyar maddeler ve laklar alanında çok sayıda metal kelatlarından geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Ayrıca iyon değiştiriciler, bir çok inhibitörler ve otoksidasyon katalizatörleri, örneğin kobalt naftanat yine metal kelatlarıdır. K.Ziegler ve G.Nafta katalizatör olarak titan ve alüminyum komplekslerini kullanmışlar ve etilenin düşük baskıda polimerizasyonunu sağlayarak polietilenin teknik sentezini geliştirmişlerdir.

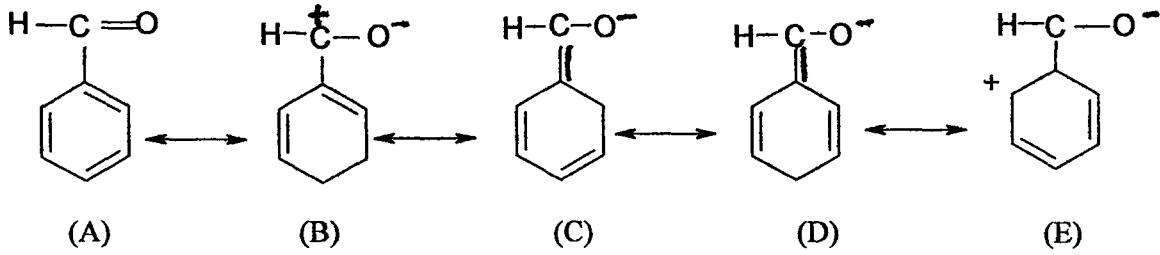
2.2. Schiff Bazlarının Oluşum Ve Özellikleri (18)

Aldehit ve keton gibi karbonil bileşikleri ile primer aminler arasındaki kondensasyon reaksiyonları sonucunda $-C=N-$ imin yapısına sahip bileşikler ele geçer.

Substitüe olmamış amin olan amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir.

Ancak NH_3 ile tepkimeden elde edilen iminler, dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında, daha dayanıklı olan sübstitüe iminler (Schiff bazı) meydana gelir. Aromatik aldehytler (benzaldehyt) yada aril aminler (anilin) gibi daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat bu tür reaksiyonlarda diğer aldehyt, keton ve primer aminler kullanılabilirler.

Aromatik aldehyt molekülünde de bir rezonans vardır ki, bu rezonans en basit temsilci olan benzaldehyd için aşağıdaki gibi gösterilebilir.



(B) yapısında karbonil karbonu, oksijenin yüksek elektronegativitesi nedeniyle, elektron yoğunluğunun düşük olduğu bir pozitif merkezdir ve dolayısıyla çeşitli nükleofillerle reaksiyon verebilir. Aynı özellik alifatik aldehytlerde de vardır. (C),(D)ve (E) yapılarında ise aromatik halkanın orto ve para yerlerinde pozitif yük meydana çıkmıştır ve meta yerlerinde ki karbon atomları bunlara göre daha fazla negatif olduklarından aldehyd grubu metaya yönelten bir gruptur. Bu nedenle HNO_3 , Br v.b. gibi aynı zamanda yükseltgen olan reaktifler bir taraftan halkada sübstitüsyon yaparken, diğer taraftan aldehyd grubunu yükseltgerler istenilen bir aldehyd elde etmek için önce halkaya istenilen sübstitüent ve daha sonra aldehyd grubu sokulur. Aldehydler primer aminlerle Schiff bazları verirlerki aromatik aminlerin oluşturdukları bu türden bileşiklere **aniller** denir.

Çifte bağın aromatik halka ile konjugasyonu nedeniyle Schiff bazları kararlı bileşiklerdir. Polimerize olmazlar. Eğer CO için formal yüklerin sıfır olduğu $:\text{C}=\ddot{\text{O}}:$ formülü düşünülürse ve bunun bir amin ile bir Schiff bazı verdiği kabul edilirse oluşan bileşik izosiyaniürdür.

Aldehyt veya ketonların primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler de kararsızdır fakat aromatik keton veya aldehydlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde çift bağlı karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Aromatik keton veya aldehydlerden oluşan bu N-sübstitüe iminlere azometin veya Schiff bazları denir. Azot atomu üzerinde alkil grubu içeren azometinler daha

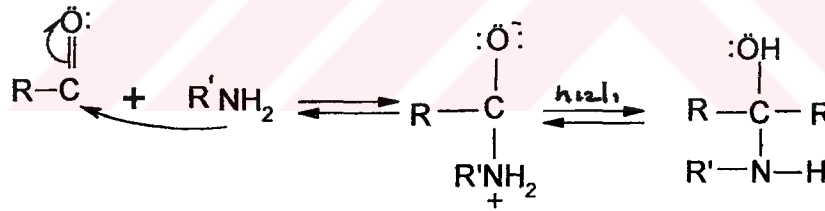
kararlıdır. İminlerin hidroliziyle iminin yapısına bağlı olarak onu oluşturan aldehit veya ketonla amonyak veya primer amin oluşur.

Kondensasyon iki veya daha fazla sayıda molekülün, aralarında H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2 , H_2S , RSH , HCl , v.b gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşmesidir. Ancak bugün kondensasyon terimi hemen hemen yeni bir bağın oluştuğu bütün reaksiyonlar, örneğin; aldolizasyon içinde aldol kondensasyonu şeklinde kullanılmaktadır

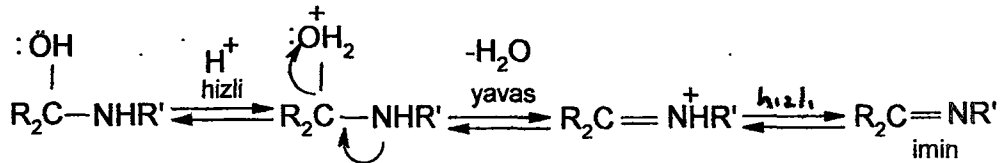
Schiff bazı oluşturan bu kondensasyon reaksiyonlarında kullanılan ve karbonil grubunun reaktifleri olarak tanımlanan reaktifler daima $-NH_2$ grubu içeren ve birer amonyak türevi olarak düşünülebilen primer aminler RNH_2 hidrazin H_2N-NH_2 ve fenilhidrazin $C_6H_5-NH-NH_2$ ve semikarbazid $H_2N-NH-CO-NH_2$ gibi amin türevleri ile hidroksilamin H_2N-OH dir.

Reaksiyonun ilk basamağı bir lewis bazı olan karbonil reaktifinin $C=O$ grubunun karbon atomuna katılmasıdır. Bundan sonra su ayrılması ile reaksiyon kondensasyon niteliği kazanır.

İmin oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

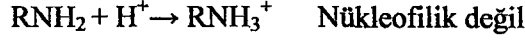


2. basamakta ise, protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılır.



İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir.

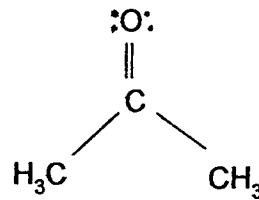
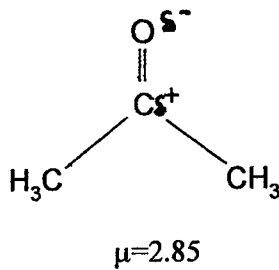
İlk basamak, protanlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir



Tepkimedeki ikinci basamak, protanlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın (amin katılması) aksine asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır.

Asitliğin yüksek olması, 2. Basamağın daha hızlı, fakat 1. Basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, 1. Basamak daha hızlı 2. Basamak ise daha yavaş yürütür. En uygun pH bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH= 3-4 dolay). Uygun pH'ta aminin bir kısmı protanlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin' de bulunmaktadır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için istenen asit vardır.İminler kolayca hidroliz olurlar. Hidrolizin başlama basamağı, imin azotunun protanlanmasıdır. İmin azotuna elektronegatif bir grubun bağlı olması durumunda azotun bazlığı azalır ve hidroliz engellenir.

Aldehit ve ketonlar karbonil grubu, sp^2 melezleşmesi yapmış bir karbon atomu ve buna bir sigma birde pi bağı ile bağlı oksijen atomundan meydana gelir. Karbonil karbonunun sigma bağları aynı düzlem üzerindedir ve bağı açıları yaklaşık 120° dir. C ve O arasındaki pi bağı, bu sigma bağları düzlemin altında ve üstünde yer alır. Karbonil grubu polardır, sigma bağı elektronları ve özellikle pi bağı elektronları elektronegatif oksijene doğru çekilir. Karbonil grubu oksijeni iki çift ortaklanmamış değerlik elektronuna sahiptir. Bütün bu yapısal özellikler düzlemsellik, pi bağı, polarite ve ortaklanmamış elektronlar, karbonil grubunun etkinliğine ve özelliklerine katkıda bulunur.



Karbonil bileşikler oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektronlardan dolayı hidrojen bağları oluşturabilirler (ancak hidrojen bağı için gerekli bir asidik hidrojen varsa.)

2.3. Aldehit ve Ketonların Spektral Özellikleri (19)

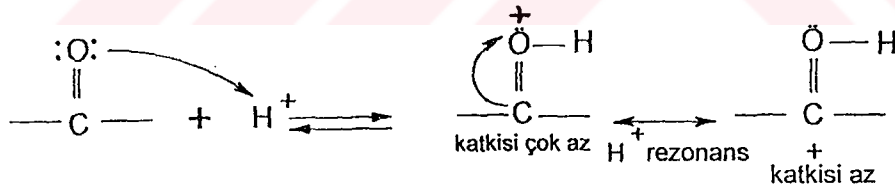
Aldehit hidrojeninin karakteristik soğurmasından dolayı, hem kızıl ötesi hem de NMR spektrumları aldehitlerin tanınmasında önemli ipuçları verebilir. Aldehit ve ketonların her ikisinde de C=O soğurması yaklaşık 1700 cm^{-1} ($5,8\mu\text{m}$) dolayındadır. Karbonil grubunun bir çift bağ yada benzen halkasıyla konjugasyonu söz konusu olduğunda, soğurmanın yeri biraz daha düşük frekansa kayar (yaklaşık 1675 cm^{-1} , $6\mu\text{m}$)

-CHO'nin C-H gerilimi $2700-2900\text{ cm}^{-1}$ ($3,45-3,7\mu\text{m}$) C=O gerilimi $1700-1740\text{ cm}^{-1}$ 5,7-5,9

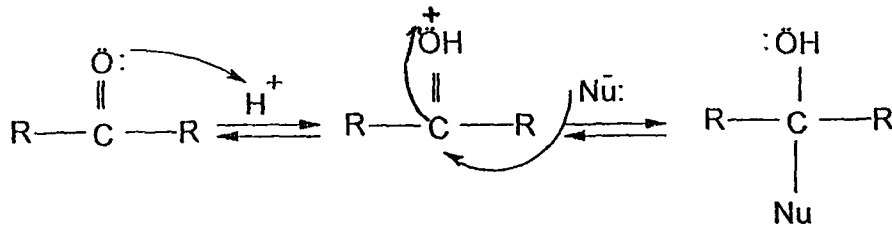
Proton NMR : Karbonil grubu elektronlarının neden olduğu moleküller, manyetik alan aldehit protonunun NMR da ki soğurması çok düşük alana kaymıştır. (δ 9-10) bu büyük kayma hem pi elektronlarının anizotropik etkisi, hemde karbonil grubundaki elektropozitif karbonun indüktif etkisinden kaynaklanmaktadır. Elektronegatif oksijen atomunun elektron çekici özelliğinden dolayı -protonları NMR soğurması (δ 2,1- 2,6) diğer CH soğurmalarından biraz daha düşük alanda gözlenir.

Bir aldehitte aldehit protonunun yarılanması bazen kaç hidrojeni bulunduğunun saptanmasına yarar.

Karbonil grubu tepkimelerinin pek çoğu önce oksijenin protonlanması ile başlar. Protonlanma, karbonil karbonunun pozitif yükünü dahada artırır. Böylece zayıf nükleofiller bile bu karbona çok kolay etkiliyebilir.



Aldehit ve ketonlarda katılma tepkimeleri alkenlerde olduğu gibi, pi bağı üzerinden yürür. Katılma tepkimelerinin pek çoğu, özellikle de zayıf nükleofillerle olanları, asitle katalizlenir.

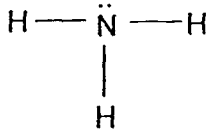


Katılma tepkimelerinde aldehit ve ketonların göreceli etkinlikleri kısmen karbonil karbonundaki pozitif yük miktarına bağlıdır. Pozitif yük ne kadar büyükse etkinlik de o kadar fazladır. Bu pozitif yükün tüm molekül üzerine dağılması durumunda, karbonil bileşiği daha kararlı ve daha az etkin bir özellik kazanır.

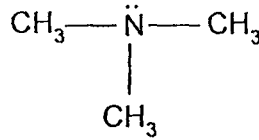
2.3.1. Aminler(19)

Bir amin azotuna dört grup yada atom bağlandığında, azot pozitif iyonun bir parçası olur. Eğer bir yada daha fazla H bağlanmışsa, bileşik bir amin tuzudur.

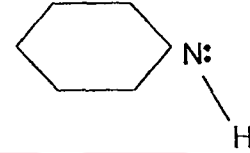
Bir aminin bağ düzeni, doğrudan doğruya amonyağına benzer; sp^3 melezleşmesi yapmış bir asit atomu diğer üç atom yada gruba (H ve R) bağlanmıştır, ortaklanmamış bir çift bağ elektronu sp^3 orbitali üzerinde kalmıştır.



Amonyak

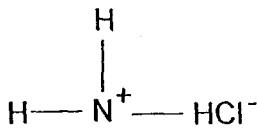


Trimetilamin

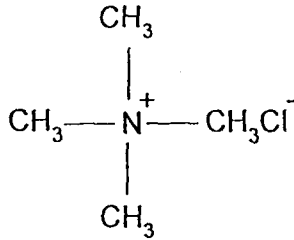


Piperidin

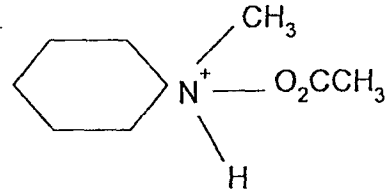
Bir amin tuzunda veya bir katerner amonyum tuzunda, ortaklanmamış elektron çifti, dördüncü sigma bağına teşkil eder. Katyonlar amonyum iyonuna benzer.



Amonyumklorür



Tetrametilamonyumklorür



N-metilpiperidinyumasetat

2.3.2. Aminlerin Fiziksel Özellikleri(19)

Aminlerin Spektral Özellikleri:

Aminler IR soğurması veren karakteristik bağları C- N ve N-H bağlarıdır. Bütün alifatik aminler, parmak izi bölgesinde C- N gerilme bandı gösterirler. Fakat, yalnız birincil ve ikincil aminler spektrumunda C- H soğurmasının solunda ayırt edici NH- gerilme soğurması gösterirler. Bu OH soğurmasının görüldüğü yerin aynıdır. Bununla beraber, bu iki band, OH soğurmasının genellikle NH soğurmasından daha geniş ve şiddetli olması ile farklıdır. OH bağının daha şiddetli soğurma yapması, bu grubun hidrojen bağından ve fazla polarlığından ileri gelir.

Alkoller ve aminler CH soğurmasının soluna doğru, $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ($2,7-3,3\mu\text{m}$)'de gözlenen OH yada NH gerilme soğurması gösterirler. Eğer bir amin azotunda iki hidrojen varsa ($-\text{NH}_2$), NH soğurması bir çift pik olarak görünür. Eğer N üzerinde yalnızca bir H varsa, yalnızca bir pik gözlenir. Hiç NH yoksa bu bölgede hiç soğurma yoktur. Alkoller ve aminler parmak izi bölgesinde C-O ve C-N soğurması da verirler, bu bandlar her zaman kolaylıkla tanınmaz. Çünkü spektrumun bu bölgesi sıklıkla çok sayıda pik içerir.

OH ya da NH: $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ($2,7- 3,3\mu\text{m}$)

C-O ya da C-N: $900- 1300\text{cm}^{-1}$ ($8-11\mu\text{m}$)

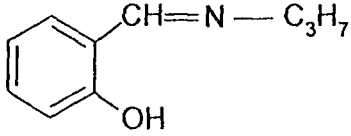
Proton NMR Spektrumları:

^1H NMR'da NH soğurma spektrumu genellikle keskin bir singlet olup, komşu protonlar tarafından yarılmaz. Bu yüzden, NH soğurması OH soğurmasına benzer. Alifatik aminler $1,0-2,8\text{ ppm}$ aralığında NH soğurması, aril aminler $2,6- 4,7\text{ppm}$ arasında soğurma yaparlar. (gerçek konum kullanılan çözücüye bağlıdır). Elektronegatif azot tarafından perdeleme etkisi biraz azaltıldığı için, α -protonlarının kimyasal kayması $2,2-2,8\text{ppm}$ aralığındadır.

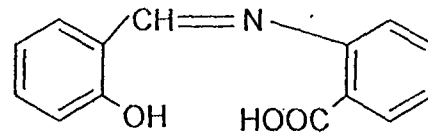
2.4.Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri (20-21)

Schiff bazlarının içerdiği azometin (imin) grubunun N atomunun koordine edici özelliği komplekslerin oluşumunda rol oynar. Aromatik aldehidlerin orto mevkiinde asidik grupların varlığı koordinasyon bileşiğini kararlı kılar. Örneğin, Salisilaldiminler ve türevlerinin kompleksleri iyi bilinen ve üzerinde çok çalışılmış olan komplekslerdir. Aminin özelliklerine ve yapısına bağlı olarak oluşan 6 üyeli halkalı kelatların kararlılığı değişir. Elektron verici atom sayısı yeterli olmayan Schiff bazının metali koordine etmesi şeklinde olur.

Aromatik monoaminlerde özellikle orto mevkiinde asidik protona sahip gruplar varsa 1:1, L: Me kompleksi oluşabilir ve metalin koordinasyonu metale bağlı olarak tümüne su molekülü veya iyonlar tarafından doldurulabilir. Dolayısıyla, nötral kompleksler oluşabilir o-hidroksi benzaldehidin (salisilaldehid) o-aminofenol(a) veya o-aminobenzoik asid antranilik asid (b) ile olan komplekslerinin oluşumunda olduğu gibidir.



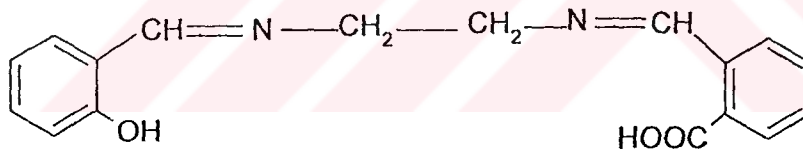
(a)



(b)

Diaminlerle elde edilen Schiff bazları için genellikle etilendiamin, propilendiamin, p-fenilendiamin, o-fenilendiamin gibi aminlerden faydalanılmıştır.

Ele geçen Schiff bazları genelde simetrik yapıdadır ve metalin 2 koordinasyon sayısı 2 adet imin azotu tarafından doldurulur. Salen, etilendiamin ve salisilaldehid arasındaki kondensyondan oluşan bilinen bir Schiff bazıdır ve Fe, Co kompleksleri üzerinde çok çalışılmıştır.



Salen

2.5.Elektron Transfer Reaksiyonları

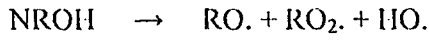
Pek çok kimyasal ve biokimyasal reaksiyon elektron transferine dayanır. Redoks reaksiyonları, elektro kimyasal reaksiyonlar, otoksidasyon, polimerizasyon reaksiyonlarının bir kısmı,gerek polimerizasyon gerek otoksidasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin veya reaksiyon önleyici maddelerin etki mekanizmalarını gösteren reaksiyonlar elektron transferi yoluyla oluşur.

Kimyasal ve biokimyasal redoks reaksiyonlarının çoğu moleküler oksijenin O_2 , $\cdot HO_2$ gibi ara ürünleri üzerinden yürür. Esas halde (ground state) oksijen içeren bir çok reaksiyon süperoksid radikali yoluyla tek elektron transferini içeren basamaklarla oluşur. Enzimatik ve enzimatik olmayan bazı reaksiyonlarda O_2 'nin rolü ve önemi saptanmıştır.

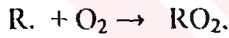
İndirgenmiş biokimyasal sistemlerde (indirgenmiş flavinler, Fe sitokromlar, NADH, löko boyalar gibi) oksijenle yeniden oksidleme mekanizmasının bazı durumlarda O_2 Radikalleriyle ilerlediği gösterilmiş veya ileri sürülmüştür.(22)

Yüksek olmayan temparütürlerde hava oksijeni ile yükseltgenme (otoksidasyon) reaksiyonları, homojen çözeltideki pek çok organik madde için serbest radikal zincir mekanizması ile yürür. Basitleştirilmiş bir şema aşağıdaki denklemlerle verilebilir.(23)

Başlama : R. veya ROO. Radikallerinin oluşumu



İlerleme : $RO_2. + R-H \rightarrow RO_2H + R$



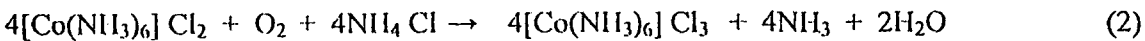
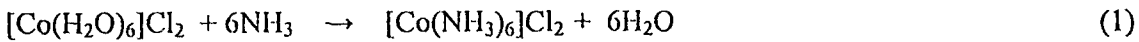
Bitme : $2R.$

$RO_2. + R.$ stabil (radikal olmayan) ürünler

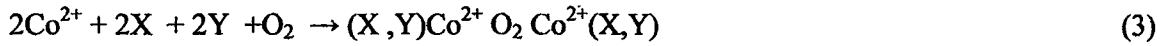


2.5.1. Oksidasyon Redüksiyon Reaksiyonları (24)

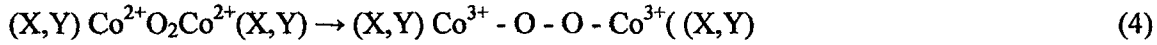
Bir çok metal kompleksinin sentezi oksidasyon ve redüksiyon işlemi ile beraber yürür. Bilhassa kobalt komplekslerinin hemen hepsi kobalt(II)'nin kobalt(III)'e yükseltgenmesine dayanır. Zira kobalt normal tuzlarında ancak 2 oksidasyon basamağında stabildir. Fakat kobalt koordinasyon bileşikleri yaptığı zaman daha stabil olan 3 oksidasyon kademesine geçer. Böyle bir reaksiyonda, teşekkül eden kobalt(II) kompleksi hava oksijeni ile kobalt(III)'e yükseltgenir (otoksidasyon).Örneğin ;



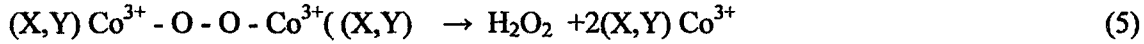
Bu tip reaksiyonların ligandların cinsinin ve reaksiyon ortamına bağlı olarak, bir katılma ürünü kademesinden geçerek oluşur. Böyle bir reaksiyonu, X ve Y aynı veya farklı ligandlar olmak üzere genel olarak şöyle yazabiliriz:



Reversibl olan bu katılma türünden sonra irreversibl redoks olayı meydana gelir ve çift çekirdekli-μ-perokso kompleksi oluşur.



Perokso kompleksinin disosiyasyonu ile tek çekirdekli 3+ değerlikli kobalt kompleksi oluşur.



Daha önce görülen, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{dien})]\text{ClO}_4$ kompleksini direkt kobalt(III) tuzundan başlayarak elde edilebilir. Aynı koordinasyon bileşiği kobalt(II) tuzundan başlanarak yukarıdaki üç reaksiyon kademelerinden geçerek meydana gelir.

Molekül halindeki oksijenden başka PbO_2 ve SeO_2 gibi maddelerde oksidan olarak kullanılabilir. Kurşun 2+ değerliğe inerek ortamda çözünmeyen PbCl_2 şeklinde ve SeO_2 , çözünmeyen Se şeklinde uzaklaştırılır. Diğer oksidan maddelerden potasyumpermanganat ve potasyumbikromat çöktürde ayrılması güç iyonlar verdiği için oluşan kompleksi ayırmak güçleşir, bu nedenle pek kullanılmazlar. Elektrokimyasal serideki yerine göre molekül halindeki oksijen çok aktif bir oksidasyon maddesidir. Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları ikiye ayrılır:

1-Elektron transferi ile olan redüksiyon reaksiyonları

Bu tip reaksiyonlarda elektron transferi ile Oksidasyon-redüksiyon olur. Gaz fazında iki molekül arasındaki elektron transferinin direkt olarak olduğu bilinmektedir. Ancak reaksiyonun çözeltide meydana gelmesi durumunda elektron transferi daha karışıktır. Gaz fazında elektronun bir molekülden diğerine geçişi kolayca olduğu halde, çözeltide mevcut olan çözücü molekülleri ve bizzat ligandlar metal iyon orbitalleri ve elektronlar için bir paravan vazifesi görerek ,elektron taransferini güçleştirir.

Yukarıdada görüldüğü gibi en önemli oksidasyon aracı olan O_2 ile reaksiyonlar



denklemime göre oksijen molekülünün reaksiyonuna dayanır. Reaksiyon iki elektron basamağında veya tek elektron basamağında geçer. İki elektron basamağına göre:



Tek elektron basamağına göre :



meydana gelir.

O₂ molekülünün (6) denklemine göre tam olarak reaksiyonu için ,reaksiyonun herhangi bir basamağında O-O bağının kopması gerekir. perokso grubu O²⁻₂ de tek bir bağın kopması için gerekli olan enerji, O₂ molekülündekinden çok düşük olduğu için O-O bağının kopmasının bir elektronun transferinden sonra olduğu kabul edilir.

Hidratize olmuş transisyon-metal iyonlarının otoksidasyonu reaksiyon ortamına bağlıdır. Zayıf asidik bir çözeltide otoksidasyon bir seri reaksiyon üzerinden geçerek olur, bu tip reaksiyon toplu olarak ;



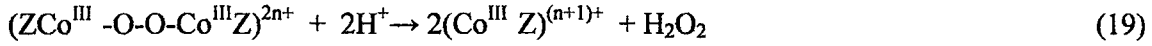
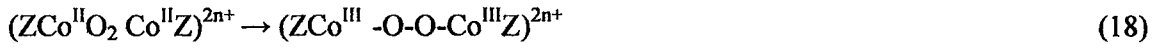
şeklinde yazılabilir. Buna göre demir(II) ve titan(III) iyonlarının oksidasyonu dört basamak üzerinden yürür.

Kuvvetli asidik bir çözeltide demir (II) iyonunun otoksidasyonu başka bir reaksiyon mekanizmasına göre meydana gelir.



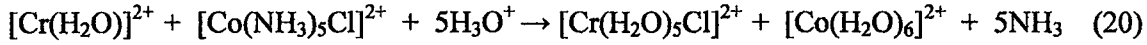
reaksiyon hızını tayin eden (15.) kademedir. (14) reaksiyonuna göre oluşan demir(II)-O₂katma ürünü çok dayanıksızdır, derhal (15) reaksiyonuna göre elektron transferi ile demir(III) perokso kompleksini meydana getirir. Bunun da disosiyasyonu ve protonasyonu (16) reaksiyonuna göre olur.

Muntazam olarak kuvvetli verici grupları ile çevrilmemiş altı koordinatlı sistemlerde başlangıç kompleksindeki yük dağılımı elektron transferine sebep olan bir deformasyona uğrar ve ilave olarak PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻ ve CO₃²⁻ gibi π-elektron verici özelliklere sahip gruplar durumunda O₂ ile reaksiyona girme yatkınlığı önemli derecede artar. Bu durumda hakiki oksidasyon kademesi çift çekirdekli komplekste meydana gelir.



2-Atom transferi ile oluşan oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları

Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında diğer bir mekanizma olayın bir atom transferi ile meydana gelmesidir.



reaksiyonunda kobalt(III) indirgenerek kobalt(II) ve krom(II) yükseltgenerek krom(III) haline geçmiştir. Bu durumda bir elektron kromdan kobalta geçmiştir. Yapılan incelemelerde krom(III) kompleksinin daima klor içerdiği anlaşılmıştır. Klor-36 izotopunu içeren kobalt kompleksi ile yapılan reaksiyonlar neticesinde çözeltinin normal klor içermesine rağmen, meydana gelen krom(III) kompleksinde Cl^- bulunmuştur. Buradan kobalt ve krom komplekslerinin önce bir klor köprüsü ile bir birine bağlanarak ara bir katılma ürünü meydana getirdiği sonucu çıkarılır. Bu klor köprüsü iki metal arasında elektron transferini temin eder ve meydana gelen krom(III) Cl^- 'ü daha kuvvetli çekerek kendi koordinasyonuna alır. Şayet direkt elektron transferi oluşsaydı, çözeltideki izotop olmayan klor iyonları derhal krom(III) ile birleşebilecekti. Bu mekanizmaya göre, komplekse bağlı olan klor iyonunun çözeltiye geçmeden direkt öteki komplekse transfer olması gerekir. Yapılan diğer deneyler neticesinde bu transfer reaksiyonunun hızının $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ sırasına göre arttığı saptanmıştır.

Atom transferi yolu ile oluşan reaksiyonlarda oksidasyon kademesinin birden büyük olması mümkündür. Halbuki tetkikler elektron transferine dayanan oksidasyon reaksiyonlarında aynı anda iki elektronun transfer edilemeyeceğini göstermiştir.

Atom transferi reaksiyonları iki sınıfa ayrılabilir.

Asid-baz reaksiyonları

Serbest radikal reaksiyonları

Genel olarak kimyasal reaksiyonlar; asid-baz, serbest radikal veya elektron transferi şeklinde olduğundan herhangi bir redoks sisteminde tek bir adımla oksidasyon seviyesinde birden fazla değişim oluşmaz.

2.6.Oksidasyon Reaksiyonlarının Katalizlenmesi(24)

Oksijen en önemli oksidasyon aracıdır. Molekül halindeki oksijen yavaş oksitleyen bir elementtir çünkü iki oksijen atomu arasındaki bağ yapısı çok kuvvetlidir. Oksidasyon reaksiyonu esnasında bu bağın kopması gerekir. Şayet moleküle iki elektron ilave edilecek olursa, indirgenme ile O_2^{2-} veya H_2O_2 meydana gelir ve iki atom arasında tek bir bağla F_2 ye izoelektronik olur. Bu tek bağ şimdi daha kolay kopabilir ve daha iki elektronla indirgenme tamamlanarak bağ kopar. Bu şekilde yüksek sıcaklıkta olmaksızın molekül halindeki oksijen ile meydana gelen oksidasyona otoksidasyon denir. Böyle bir otoksidasyona günlük hayatta çok rastlanır. Örneğin yenebilen ve yağlamada kullanılan yağların, lastik v.s 'nin bozulması gibi zararlı olanların yanı sıra, kuruyan yağların sertleşmesi v.s gibi faydalı olanları da vardır. Otoksidasyona dayanan bütün reaksiyonları geçiş metallerinin kataliz ettiği görülmüştür. Mangan, demir, kobalt, bakırın M^{2+}/M^{3+} ve M^+/M^{2+} redoks sistemleri bilhassa etkili katalizatörlerdir. Katalizlenmeden yürüten otoksidasyonların mekanizması geniş olarak izah edilebilmiştir.

Organik bileşiklerin otoksidasyonlarının mekanizmasını kesin olarak izah etmek çok güçtür. Zira okside olan bileşik muhtelif reaksiyon kademeleri içerdiğinden ancak istisnai hallerde tek bir reaksiyon şekli gösterilebilir. Organik bileşiklerin oksijene karşı davranışları, serbest-radikal zincir reaksiyonu şeklinde olduğu bazı örneklerden çıkarılmıştır. Genel olarak, hidrokarbon, alkol ve aldehitlerin (RH) otoksidasyonu için aşağıdaki reaksiyonlar gösterilmiştir.



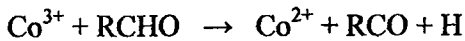
O_2 ile direkt reaksiyon mümkün olmadığından radyasyon veya ilave edilen peroksidden meydana gelen bir X radikalinin mevcut olması gerekir. Bu radikal, (RH) ile (22) reaksiyonuna göre, en zayıf olan C-H bağının ayrılmasıyla (23) ve (24) deki zincirleme reaksiyonları başlar ($RO_2\cdot$) radikali ($ROOH$) peroksidi daha ileri giden muhtelif reaksiyonları verirler. Örneğin ; RH sekonder bir alkol ise ($RO\cdot$) oluşan keton ve RH ile reaksiyona girerek H_2O_2 ve başka bir ($R\cdot$) radikali veren ($HO_2\cdot$) meydana getirir. (24) reaksiyonuna göre

meydana gelen peroksit, (25) reaksiyonuna göre yeni radikalleri vermek üzere parçalanır ve bunlar zincirleme radikal reaksiyonları meydana getirirler. Reaksiyon hızı, (X·) radikalini meydana getiren yani, otoksidasyonu başlatan reaksiyon tarafından belirlenir (21) reaksiyonu reaksiyon kinetiği bakımından ihmal edilebilir, çünkü çok yavaştır.

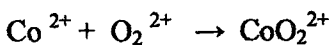
Yukarıda yazılan (21-25) oksidasyon mekanizmasına, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redoks çifti muhtelif yollardan iştirak edebilir. (24) reaksiyonunda meydana gelen peroksit metal iyonu takdirinde, zincir reaksiyonunu hızlandıran başka bir radikalın süratle meydana gelmesini temin eder.



(26) ve (27) reaksiyonları başlangıç basamakları olup aynı zamanda katalitik etkinin devamını sağlar. Ortalama zincir uzunluğu, (21) başlangıç reaksiyonu için sarfedilen O_2 sayısı ile tarif edilir. Bu artan metal konsantrasyonu ile azalır. (26) ve (27) reaksiyonları ile ROOH konsantrasyonu azalır. Kobalt tarafından katalizlenen reaksiyonlarda teşekkül periyodu , katalizlenmeyen reaksiyonlardan daha kısadır. Bunun tek izahı, katalizatör ile reaksiyona giren ROOH, hiperperoksit formasyonunun, mesela; (28) reaksiyonu tarafından, hızlandırıldığı şeklindedir. Bununla beraber, Co^{2+} nın O_2 tarafından tekrar oksidasyonu hızlı olduğu takdirde, bütün oksidasyon (28) tarafından hızlandırılabilir. Ancak bunu gösteren deneysel bir delil mevcut değildir. Bu sebepten metal iyonları tarafından katalizlenen reaksiyonların mekanizmalarının tam olarak izah edilemediği neticesine varılır. Metal iyonlarının reaksiyona iştirak ettiği, diğer yollarda mevcuttur .Örneğin; sulu veya asetik asiddeki kuvvetli kompleks yapmamış kobalt(III) iyonları , bir çok organik molekülü,



Reaksiyonuna göre direkt olarak okside edebilir. Kobalt(II) iyonları,oksijen molekülü ile muhtemelen bir katılma ürünü yapabilir. Bu katılma ürünü serbest bir radikal olup, sağlamlığı kobalt(II) iyonlarının çevresine, bilhassa etrafını saran ligandlara bağlıdır.

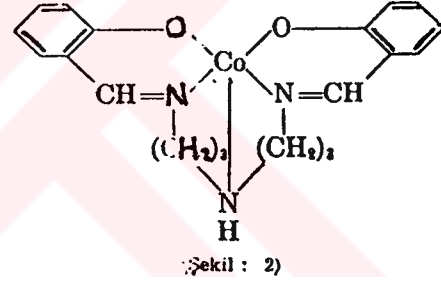
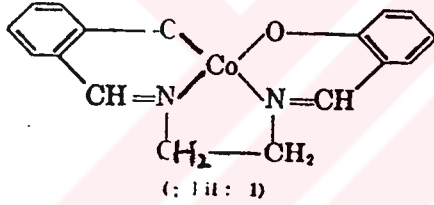


Bu tip bileşikler çözeltide, hatta katı halde elde edilebilecek kadar sağlam olabilirler. Reaksiyon esnasında metalin hiçbir değerlik değişmesine uğramadığı kelat bileşikler, bu sınıfa , tabii ve sentetik oksijen taşıyan kompleksler girer.

Reversibl oksijen taşıyıcı olarak adlandırılan bu bileşikler tabii olarak çok az sayıda bulunurlar. Örnek olarak hemoglobin ve hemosyanin gösterilebilir. Fakat bunlar, solunum ve diğer hayat olaylarında en önemli rolü oynarlar. Diğer taraftan ,molekül haldeki oksijeni bağlayan bir sıra kelat bileşiği yapılmıştır. Hayat olayları ve diğer bazı reaksiyonların mekanizmalarının aydınlatılmasında yararlanılan bu model bileşikler, bis(salisilaldehit)-etilendiimin- kobalt (II) ve türevleri ile histidin kobalt kelatlarıdır.

2.7. Schiff BazlarınınMetal Komplekslerinin Oksijen Bağlama Yetenekleri (24)

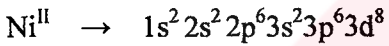
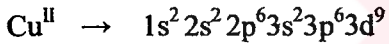
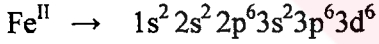
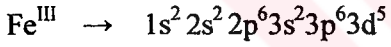
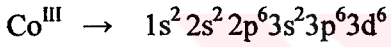
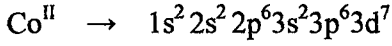
Genel olarak, bis-(salisilaldehid)-imin-kobalt (II) kelatlarının iki tipi çözelti ve katı halde molekül halindeki oksijeni alabilir.



Şekil (1) deki bileşik iki kobalt atomu için bir molekül oksijen; (şekil 2) deki kelat bileşiği için her bir kobalt atomu için bir molekül oksijen bağlar. Bu bileşiklerin her ikisi de muhtelif kristal modifikasyonlara sahiptir ve bunların bir kısmı aktif diğer kısmı inaktiftirler. Oksijenle yüklenmiş bu tip bileşikler, ısıtılmakla veya vakum yoluyla bağladıkları oksijeni vererek aktif forma dönerler.

Havada tekrar oksijeni bağlayarak yüklenirler.Olay böylece bir çok defa tekrar edebilir. Ancak her seferinde oksijen alımı azalır ve neticede kelat, tersinir olmayacak şekilde dağılır.

Yapılan polarografik incelemelerden, oksijenin kolay indirgenebilmesinin, kelat ile oksijen arasında bir kompleks meydana getiren kimyasal bir bileşiğin mevcudiyetinden değil, molekül halindeki oksijenin indirgenmesi ürünlerinden birinin kararlı olmasından ileri geldiği anlaşılmıştır. Oksijenin redüksiyonu peroksit üzerinden yürüdüğünden, bu molekülü bağlamada ilk adım muhtemelen oksijene bir elektron verilerek kararlı olmayan ara bir bileşik $[\ddot{O}-\ddot{O}:]^-$ teşkili ile olur. Tek kalan elektron kobalt(II) ile derhal kolaylıkla birleşebilir. Metalin oksijene kolaylıkla bir elektron verebilmesi, şüphesiz kelat teşkil edicinin elektronlarını metale kolay verebildiği derecede olur. Yani ligandlar tarafından metalin elektronu gevşetilmelidir. Altı koordinasyonlu kobalt(II) takdirinde mevcut olan dış (5s) elektronu çok kolaylıkla verilebildiğinden kobalt(II), bakır(II) ve nikel(II) iyonlarına nazaran oksijen bağlamaya çok daha fazla meyleder. Zira bakır(II) ve nikel (II) çok güçlükle elektron kaybederler, demir(II) iyonları çok kolaylıkla elektron verdiklerinden uygun bir demir (II) kelatı yapmak mümkün değildir. Demir (II) iyonları tersinir olmayan şekilde okside olurlar.

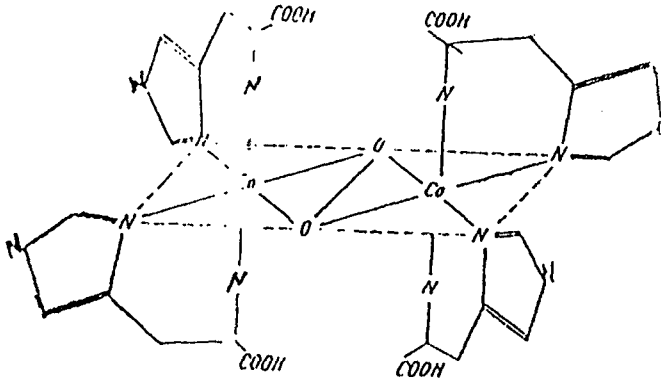


Oksijen bağlayan kelatlarda metal herhangi bir değerlik değişimine uğramaz yani oksidlenmez, yalnız zayıf bir kimyasal bağ meydana gelir. Bu sebepten, bir metalin oksijen taşıyıcı olabilmesi için gereken özellikler şunlardır;

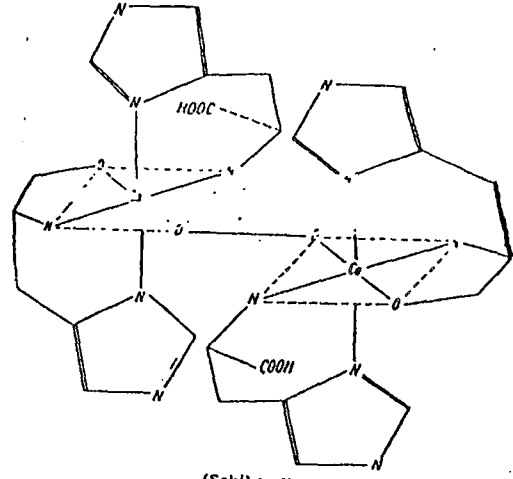
a-) iki oksidasyon basamağına sahip olması gerekir.

b-) reaksiyon şartları ve indirgenmiş şeklin oksidasyon potansiyeli daha yüksek bir değeriğe oksidasyonu engelleyecek şekilde olmalıdır.

Histidin- kobalt (II) kompleksi molekül halindeki oksijeni tersinir olarak bağlaması iki şekilde düşünülmüştür.

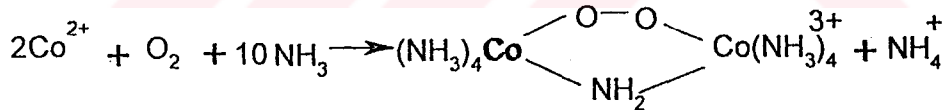


(Şekil : 3)

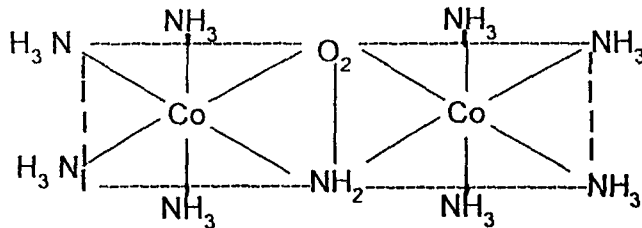


(Şekil : 4)

Burada şekil(3) muhtemel şekil (4) de peroksid bağı mevcuttur. Molekül halinde oksijeni bağlamış olan bileşik diamagnetik özellik gösterir. Bu kovalens oktahedrik bileşiğe delalet eder, gerçekte, kovalens ve oktahedrik kobalt(II) kelatının, kobalt iyonu üzerindeki tek elektron sebebiyle, paramanyetik olması gerekirdi. Bu tek elektron, muhtemelen oksijen molekülüne verilmiştir. Normal bir ligand taktirinde, $\text{Co}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CoO}_2^{2+}$ göre meydana gelen (CoO_2^{2+}) katılma ürünü kobalt(II) 'nin kobalt(III)'e yükseltgenmesi için gereken bir ara kademe vazifesini görür örneğin;



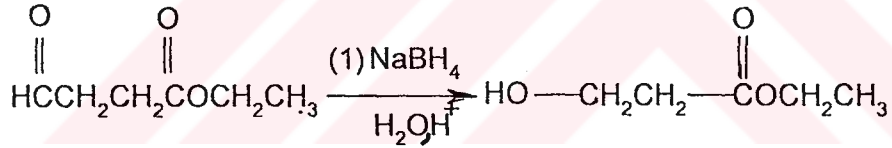
Reaksiyonunda meydana gelen ürünün yapısı aşağıdaki gibidir. Reaksiyon tersinir değildir.



Organik maddelerin molekül halindeki oksijen ile otoksidasyonunun, teknikte bir çok maddenin elde edilmesi yönünde önemi büyüktür, örneğin; sentetik lifler için polimer maddeler yapımında kullanılan tereftalik asid p-ksilen maddesinin, metal katalizatörleri ile otoksidasyon ile elde edilir.

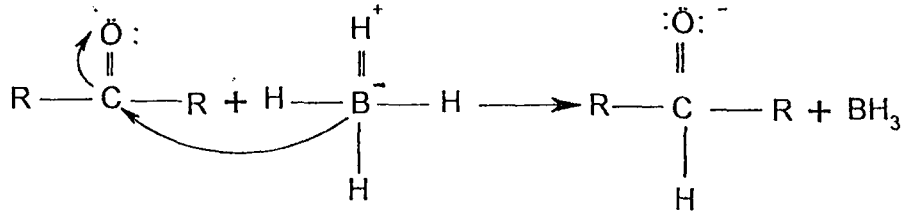
2.8.Schiff Bazlarının İmin Grubunun İndirgenmesi (19)

Sodyum borhidrür, LiAlH_4 'ten daha ılımlı bir indirgendir. Sodyum borhidrür ile yapılan tepkimelerde çözücü olarak su yada seyreltik alkol kullanılabilir. NaBH_4 , aldehit ve ketonun indirgenmesinde yeğlenen bir indirgendir. Suyu karşı düşük etkinlik göstermesinden dolayı, kullanılması çok rahattır. NaBH_4 aldehit ve ketonları çabuk indirgerken, esterleri çok yavaş indirger. Bu nedenle aldehit ve ketonun karbonil grubunu, aynı moleküldeki ester grubuna dokunmaksızın indirgemek olasıdır. LiAlH_4 ile yapılan indirgemelerde böyle bir seçicilik yoktur.



Her ne kadar karbonil grubu ile konjuge bir çift bağa ($\text{C}=\text{C}$) bazen etkimeleride söz konusu ise de ne NaBH_4 ne de LiAlH_4 izole karbon- karbon çift bağını indirgemezler. Sonuç olarak, çift bağ ve karbonil grubunun ikisini birden taşıyan bir yapıda, seçici olarak indirgeme yapılabilir. Bu açıdan bakıldığında metal hidrürleri, hidrojen gazını tamamlayıcı özellik taşır

Metal hidrürler karbonil grubunun pozitif karbonuna tıpkı Grignard bileşiklerinin R bağladığı gibi, hidrür iyonunuda bağlarlar.

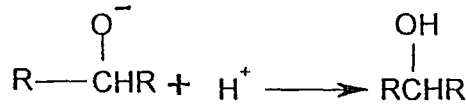


Her hidrür iyonu bir karbonil grubunu indirgeyebilir. Bu nedenle kuramsal olarak 1 mol NaBH_4 4mol aldehit yada ketonu indirgeyebilir. Tepkime tamamlandıktan sonra, oluşan alkolü tuzdan kurtarmak için karışım, su ya da seyreltik asit ile muamele edilir(tabiki borhidrürle indirgemedi çözücü olarak su,metanol yada etanol kullanılmışsa, bu basamak kendiliğinden oluşur.) Hidroliz sırasında organoborat'ın bor kısmı borik asite, H_3BO_3 'e dönüşür.

Basamak- 1



Basamak-2



2.9.Salisilaldehid (25,26,27)

Söğüt ağacı kabuklarında salisil adlı bir glikozid hidrolizidinden ilk olarak o-hidroksibenzil alkol üretilmiş,buna salisil alkol(siligenin) ismi verilmiş, karşılığı olan o-hidroksibenzaldehid de salisilaldehid, o-hidroksibenzoikaside de salisilikasid adı verilmiştir.

Salisilikaldehid (o-hidroksibenzaldehid) bazı bitkilerde bulunur ve parfümeride çok kullanılır.Endüstride yüksek verimle ısı H_2SO_4 , MnO_2 ile o-krezobenzen-sülfonattan elde edilir. Salisilaldehidin donma noktası 2°C , kaynama noktası 197°C , yoğunluğu 1.15 olan bir

sıvıdır. Alkol eter gibi organik çözücülerde çözünür, suda az çözünür. Alkalihidroksitlerde fenolat tuzu şeklinde kolay çözünür. Bazik çözeltileri açık sarıdır, FeCl_3 ile menekşe renk verir, kolaylıkla salisilik aside yükseltgenebilir; salisil alkole indirgenebilir. Bazik ortamda H_2O_2 ile pirokatekin'e yükseltgene bilir. Asetanhidrit ve susuz sodyum asetat ile ısıtılmasından o-hidroksitarçın asidi ara ürün üzerinden halka kapanmasıyla kumarin oluşur. Çok az H_2SO_4 'li asetik anhidridi ile disalisilaldehid oluşur.

Metil ketonlarla bir kondensasyon ürünü üzerinden halka kapanmasıyla 2-alkilbenzopirilyumklorür tuzu oluşur. Salisilaldehid.hidrojen köprülü bir halka meydana getirir. Bu sebepten uçuculuğu diğer izomerlerden daha çoktur. Su buharı ile destillenebilir, su da ki çözünürlüğü diğer izomerlerden daha azdır.

Aminlerle Schiff bazı verir. Bunlar metal kelat koordinasyon ajanı olarak ve reçine stabilizatörü olarak uygundur. Bazı Schiff bazıları metal kompleksleri oda ısısında hava oksijeni absorblayıp; hafif ısıtılınca oksijen molekülünü terk ederler. Örneğin: $\text{N,N}'$ -etilenbis(salisilideniminato) kobalt(II) ve %5 oksijen absorplar, biraz ısıtılınca geri terk eder. Hidroksilaminle oksim verir, bu oksim analitik kimyada bakır tayininde kullanılır.

Fenolik bileşiklerin (etilalkolde ki çözeltisinde) UV absorpsiyon bantları(çözeltileri alkalihidroksitlerle bazik yapıldığında)uzun dalga boyu bölgelerine kaydığı görülmüştür.

2.9.1.Salisilaldehidin Metal Tuzları ve Kompleksleri

Salisilaldehid ile Co,Ni,Cu,Mn,Zn,Pb,Ba,Ca,Sr,U ile suda çözünmeyen kompleksleri üzerinde durulmuş; farklı pH'larda kararsızlıkları farklı olduğundan kimyasal bileşimlerinde kesin olmadığından analitik gayeler için kullanılmamıştır.

Bu komplekslerin rengi sterik nedenlere veya OH^- ya da C=O grublarının yakınlığı ile açıklanabilir.Salisilaldehid asidik ortamda renksizdir.Kuvvetli bazla nötralleştiğinde sarı renge döner,bu bazik form salisilaldehidin çözünmeyen komplekslerinin oluşumunda anyon olarak rol oynar.Matallerin karakterlerine göre çözünen veya çözünmeyen kompleksler oluşur.

Salisilaldehidde iki rezonans sınır formundan biri moleküler yapı,ikincisi elektronları lokalize olmuş halidir. Beklenenin aksine salisilatta-OH grubundaki H^+ 'nin disosiyasyonu çok zordur. Salisilaldehidin oksi türevleri arasında benzen halkasından ileri gelen bu özelliğe sahip tek bileşiktir.

Rezonans halinin polar karakteri ve oldukça zayıf asid karakter bu türevlerin davranış ve stabilitelerini ve pH'a bağılıklarını şartlandırır.

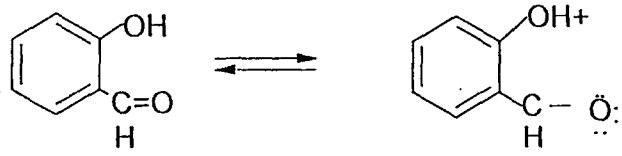
Asidik ortamda pH=1 de salisilaldehidin 400nm'de absorpsiyon ölçümleri salisilaldehid konsantrasyonu ile orantılı olduğu görülmüştür. Yani Lambert-Beer kanununa uyar.

Bazik ortamda 470 nm'de salisilaldehid konsantrasyonu sabit olduğunda absorpsiyon alkali miktarıyla doğru orantılıdır. 1.1 salisilaldehid, NaOH miktarına kadar alkali ilavesi ile absorpsiyon artışı kantitatif olarak artar,fakat bu orandan sonra NaOH fazlası absorpsiyonu etkilemez.

NaOH ilavesi ile absorpsiyon NaHCO_3 ilavelerine göre dört kat fazladır. Bunun sebebi NaOH eşdeğer NaHCO_3 'e göre dört kat fazla anyon oluşturmamasıdır. NaOH ile salisilaldehid, nötrleştirilerek pH 7-10 arasında yükselen bir absorpsiyon doğrusu elde edilir. NaHCO_3 ile titrasyonunda ise pH 8 'e yükselebilir, kısmi bir nötralizasyon olur, bu durum daha düşük absorpsiyonun nedenidir. 470 nm'de ölçülen salisilaldehid konsantrasyonu anyonun konsantrasyonudur.Asidik ortamda moleküler hal tam hakimdir. Bu pH 6'da da geçerlidir. pH 6 dan itibaren yavaş yavaş anyon formuna geçiş başlar. Molekül anyon geçiş reaksiyonunun tamamı pH6-7 aralığında (yani $\Delta\text{pH}=1$)olur. pH azalması 7.25'te gerçekleşir.7.25'te moleküler halden anyon haline kantitatif geçiş başlar. Salisilaldehid için $\text{pK}_a = 8.7$ olup pH 7'deki absorpsiyon atlamasının salisilik aldehidin asid karakteri ile bir ilgisi yoktur.Sonuç olarak salisilaldehidin iki formu dar bir pH aralığında bir halden diğer hale kantitatif olarak dönüşür.Her iki hal asid karakteri gösterir.İyonik hal NaOH(pH 7-10 arası) veya NaHCO_3 (pH 7-8 arası) nötrleştirilebilir.

Salisilaldehid türevleri değişik pH'larda incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Salisilaldehidin asidik ortamdaki 400 nm'deki UV spekturumu bazik ortamda 70 nm uzun dalga boyuna kaymıştır. $\lambda_{\text{max}}=47\text{nm}$ pH=6'da %100 moleküler form vardır. pH 6-7 arasında moleküler halden yavaş yavaş mezomer forma geçer. pH 7'de tamamen dönüşür. Salisilaldehid ile Al^{3+} çözeltisi karışımı seyreltik çözeltide yeşil floresans renk verir. Bu renk kantitatif olarak meydana gelen $\text{Al}(\text{SA})_3$ kompleksinden ileri gelir. Spektral etki muhtemelen büyük ölçüde $\text{Al}:\text{SA}=[\text{Al}(\text{SA})]^{2+}$ kompleksinin teşekkülünden ileri gelir. $(\text{ZrOSA})^{2+}$ viole kompleksi asidik ortamda karakteristik spektrum verir.

%50 alkollü salisilaldehid çözeltisinin pH'ı 5'tir. Bazik ortamda absorpsiyonun uzun dalga boyuna doğru yer değiştirmesi, salisilaldehidin iki rezonans halinin sonucudur.



Salisilaldehid molekül halinde 420mμ'da maksimum pik verir.Anyon halinde ise 490mμ'de başlar. Salisilaldehidin iki farklı şekli moleküler ve anyon halidir.NaOH ile reaksiyonu bu kavrama uygun ve yeterlidir.Anyon hali spektrumu bazı hallerde pH 1'de bile kompleksleşmenin olacağını gösterir,bu alalade bir anyon hali değildir.Kompleksleşmeye iştirak eden katyon karakterine bağlı olarak daha düşük pH'larda da gayet stabildir, ve absorbsiyon değerlerinde değişiklik göstermezler.

3. DENEL BÖLÜM

3.1.Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle ve elementel analiz yardımı ile belirlenmiştir. IR spektrumları KBr içinde Matheson 1000 model perkin Elmer FTIR spektrofotometrede elde edildi. Manyetik geçirgenlik ölçümleri Guy yöntemine göre yapıldı.Elementel analizler Carlo-erba model 1106.Tübitak-Mam.

Komplekslerin oksijen kullanma ölçümleri sabit asılı bir reaktör içinde sabit asılı bir gaz büreti kullanılarak yapıldı.

3.2.Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmamızda kullanılan tüm organik kimyasal maddeler sentez kalitesinde, metal tuzları ise analitik saflıkta olup, Merck veya Fluka ürünleridir.

3.3.Sentezler

3.3.1. Ligandların Sentezleri

3.3.1.1. Etilen- N,N'-bis Salisilaldimin (Schiff bazı) Sentezi

23.5mL(0.22mol) salisilaldehit metanolde çözülerek, 7.5mL(0.11mol) etilendiaminin metanoldeki çözeltisi, salisilaldehit çözeltisinin üzerine karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilmesi ile anında açık sarı renkli ürün oluşur. Daha sonra bu ürün vakumda sinterleştirilmiş krozeden süzülür, ele geçen sarı renkli çökelti 60mL metanolde çözülerek kristallendirilmesi ile sarı renkte iğne kristalleri elde edilir. Elde edilen madde metanolde çözünür, dioksan, suda ve kloroformda sıcak ve soğukta az çözünür.

Verim : 28.9g. (%98)

Erime Noktası:125.8°C

3.3.1.2. N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin (DBEDH₂) Sentezi

26.80g.(0.1mol) etilen-N,N'-bis salisilaldimin 40mL metanolde süspande edildi, daha sonra 5.67g.(0.15mol) sodyumborhidrür küçük kısımlar halinde ilave edilerek manyetik

karıştırıcı ile karıştırıldı, yaklaşık yarım saat içinde sodyumborhidrür ilavesi tamamlanınca renksiz çözelti elde edildi. Çözelti su ile hacminin üç katına seyreltildi, reaksiyon esnasında meydana gelen tuzu uzaklaştırmak için seyreltik HCl ile pH 7.5'e getirildi, beyaz renkte çökelti meydana geldi. Oluşan çökelti bol suyla yıkandı, daha sonra benzen de çözülerek kristallendirildi. Sinterleşmiş krozedden süzüldü. Kristaller eter ile yıkandıktan sonra 100°C'de vakumda kurutularak beyaz renkli iğne şeklinde kristaller elde edildi. Oluşan madde kloroform ve tetrahidrofrunda, sıcak ve soğuk suda çözünmemektedir, soğuk metanolde az çözünmesine rağmen hafif ısıtılınca çözünür, dimetilformamidde çözünür.

Verim : 24.5g.(%90)

Erime noktası : 123°C

IR(KBr) $\nu_{\max}$ (cm⁻¹) : 3400-3500(OH), 3285(NH), 3080(arom.C-H), 3030(arom.C-H), 2927, 2876, 2774(alif.CH), 1497(C-H, δ_{simetrik} CH₂bük.), 1268(O-H düzlemiçi bük.), 1114(C-N gerilim), 1191(C-O(H)arom.gerilim), 752(CH₂.yuvarlanma), 731(N-H düzlemdışı bük.)

UV(CH₃OH) $\lambda_{\max}^{\text{nm}}$ (ϵ): 210(8160), 275(2560)

NMR-¹H-(CDCl₃), 250MHz δ (ppm) : 2.85(m, 4H, CH₂-CH₂), 4.00(s, 4H, 2CH₂), 6.61-7.35(m, 8H, arom.CH)

Elementel analiz : C₁₆H₂₀N₂O₂ için

Hesaplanan : %C:70.59, %H:7.35, %N:10.29

Bulunan : %C:71.00, %H:7.87, %N:10.31

3.3.1.3. Etilen-N,N'- bis(2-hidroksi-5-bromo)salisilaldimin Sentezi

Olszewski, E.J. ve D.F. Martin'e göre Schiff bazı sentezi yapılmıştır. (28) 20g. (0.0995mol) 5-bromo-2-hidroksibenzaldehyd metanolde çözülerek 3.33mL (0.0497mol) etilendiaminin metanoldeki çözeltisi, bromosalisilaldehyd çözeltisinin üzerine karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilir, reaksiyon çok ani olmaktadır. Ele geçen ürün açık sarı renktedir. Daha sonra bu ürün vakumda sinterleşmiş krozedden süzüldü, ele geçen sarı renkli çökelti 50mL tetrahidrofuranda çözülerek kristallendirilmesi ile açık sarı renkli iğne şeklinde kristaller elde edildi. Metanolde ve izopropanolde çözünür, suda çözünmemektedir.

Verim : 19.60g.(%98)

Erime Noktası : 192.5°C

IR(KBr) $\nu_{\max}$ (cm⁻¹) : 1651(C=N), 1574(C=O), 1497((C-H,CH₂)bük.), 1218((O-H)düzlemiçi bük.), 1191(C-O(H)arom.gerilim), 1114(C-N gerilim)

3.3.1.4. N,N'-bis (2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin

5.54g.(0.013mol) etilen-N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo)salisilaldimin 30mL metanolde süspande edildi, üzerine 0.36g.(0.01mol) sodyumborhidrür küçük kısımlar halinde ilave edilirken bir manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı, yaklaşık yarım saat içerisinde sodyumborhidrür ilavesi tamamlanınca renksiz bir çözelti elde edildi ve su ile seyreltildi, seyreltik HCl ile pH 7.5'e getirildi, beyaz renkte çökelti ayrıldı. Oluşan çökelti sinterleştirilmiş krozedden süzüldü, çökelti bol su ile yıkandı ve daha sonra kurutuldu, benzende çözülerek kristallendirildi, oluşan kristaller süzüldükten sonra eter ile yıkandı, 100°C'de vakumda kurutuldu.Elde edilen madde beyaz renkli iğne şeklinde kristal yapıdadır. Tetrahidrofuranda, dioksan, dimetilformamid ve metanolde çözünür; suda çözünmemektedir.

Verim : 4.99g.(%90)

Erime noktası :170°C

Elementel Analiz : C₁₆H₁₈N₂O₂Br₂ için

Hesaplanan : %C: 44.68, %H: 4.22, %N: 6.51

Bulunan : %C:44.73, %H: 3.93, %N: 5.73

IR(KBr) $\nu_{\max}$ (cm⁻¹) : 3460(H-köprülü O-H), 3299(NH), 3110(arom.C-H), 2948,2895(alif.C-H), 1578(C=C), 1476(C-H,bük.) 1272(O-H), 1182(C-O(H), 1119(C-N,gerilim), 1070(Ar.C-Br), 838(1,2,4, trisubs.benzen,C-H,C-C düzlemdışı bük.), 723(N-H,bük.düzlemdışı)

UV(THF) $\lambda_{\max}^{\text{nm}}$ (ε) : 288(3410), 238(7470)

NMR-¹H-(CH₃OH,CDCl₃),250MHzδ(ppm):2.76(s,4H,CH₂-CH₂),3.32(m,2H,2NH), 3.86(s,4H,'Ar-CH₂), 6.64-6.69(dd,2H,CH), 7.18-7.22(m,4H,4CH), 7.68(s,2H,2OH)

3.3.2.Metal Komplekslerinin Sentezleri

3.3.2.1. a-) N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin Bakır Kompleksinin Sentezi

0.3g.(1.2.10⁻³mol) CuSO₄.5H₂O 20mL suda çözülerek üzerine 0.1g.(2.5.10⁻³mol) NaOH'in 10mL sudaki çözeltisi ilave edilerek Cu(OH)₂ olarak çöktürüldü.Çökelti sinterleşmiş krozedden süzüldü ve bol su ile yıkanarak vakumda kurutuldu.Çökelti tamamen kuruduktan sonra 0.272g.(1.10⁻³mol) ligandın 20mL metanoldeki çözeltisi üzerine hazırlanan

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ ilave edilerek tamamen çözününceye kadar bir manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra reaksiyona girmeden dipte kalan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çökeltisi süzülerek ayrıldı. Koyu yeşil renkteki çözelti kristallenmeye bırakıldı ve oluşan çökelti sinterleşmiş krozeden süzülerek su ile yıkandı. 100°C 'de vakumda kurutuldu. Koyu yeşil renkli madde elde edildi. Bakır kompleksi metanol, kloroform ve tetrahidrofuranda çözünür, benzende ve suda çözünmemektedir.

Verim :0,25g.(%90)

Erime Noktası: $225-226,5^\circ\text{C}$ (Bozunma)

Elementel Analiz : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}(\text{LCu})$ için

Hesaplanan : %C:57.56, %H: 5.43, %N: 8.38

Bulunan: %C:57.82, %H: 5.48, %N: 8.00

$\text{IR}(\text{KBr})_{\nu_{\text{max}}}(\text{cm}^{-1})$: 3259(NH), 3157(NH), 3080(arom. C-H), 2876,2851(alif.C-H), 1591 (C=C), 1557(N-H,bük.), 1478(aromC-Hbük.), 1455(CH_2 makas), 1296(CH_2), 1270(C-N), 1114(C-N gerilim), 763(C-H bük 1,2,disubs.benzen), 422(Cu-N)

$\text{UV}(\text{CHCl}_3) \lambda_{\text{max}}^{\text{nm}}(\epsilon)$: 208($1.4 \cdot 10^4$), 235($2.7 \cdot 10^3$), 275($3.68 \cdot 10^2$), 330($4.4 \cdot 10^2$), 385($4.56 \cdot 10^2$)
595(84)

$\mu_{\text{eff}}=2,154\text{BM}$

3.3.2.1.b-) $\text{N,N}'$ -bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Bakır Kompleksinin Sentezi

0.272g.(10^{-3}mol) $\text{N,N}'$ -bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin 20mL metanolde çözüldü ve üzerine 0.100g.(10^{-3}mol) bakır asetat monohidratın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi. 1-2 saat bekletildikten sonra yeşil ince kristaller ayrıldı.Bu kristaller sinterleştirilmiş krozeden süzüldü ve 100°C 'de vakumda kurutuldu.

Erime Noktası : $179.5-181^\circ\text{C}$ (Bozunma)

Elementel Analiz : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cu}(\text{LCu}(\text{CH}_3\text{COO}).\text{H}_2\text{O})$ için

Bulunan : % C :52.83, % H : 6.03, % N:6.66, % Cu :15.87

Hesaplanan : % C :52.48, % H: 5.87, % N:6.80 , % Cu:15.42

$\mu_{\text{eff}}=1.92\text{BM}$

3.3.2.1. c-) N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin Bakır Kompleksinin Sentezi

0.544g.(2.10^{-3} mol) N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin 30mL etenolde çözüldü ve üzerine 0.620g.($2.5.10^{-3}$ mol) $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ 'dan süspande halde elde edilen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çökeltisi ilave edildi. Oluşan madde sinterleştirilmiş krozedden süzüldü, yeşil kristalik madde elde edildi ve kurutuldu.

Erime Noktası : 201 °C(Bozunma)

Elementel Analiz : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{LCu}.\text{H}_2\text{O})$ için

Bulunan : % C :54.50, % H:5.02, % N : 7.61 , %Cu :18.15

Hesaplanan : % C :54.62, % H :5.16, % N:7.96, % Cu:18.06

$\mu_{\text{eff}}=1.87\text{BM}$

3.3.2.2. a-) N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin Kobalt Kompleksinin Sentez:

0.272g.(10^{-3} mol) N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin 20mL metanolde çözülerek 0.249g.(10^{-3} mol) kobalt asetat tetrahidratın 5mL metanoldeki çözeltisi üzerine ilave edildi.Vakumlu ortamda başlangıçta pembe renkli olan çökelti,metanol vakumda buharlaştırıldıktan sonra yine vakumda kurutuldu. Katı maddenin pembe rengi hava ile temasta kahverengi olmaktadır. Metanol, kloroform ve tetrahidrofuranda çözünüyor;benzende ve suda çözünmüyor.

Erime Noktası : 209.5-211.2°C (Bozunma)

Elementel analiz : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}(\text{LCo})$ için

Hesaplanan : %C:58.36, %H:5.46, %N:8.55

Bulunan : %C:57.25, %H:5.78, %N:7.48

$\text{IR}(\text{KBr})\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3285(NH),3080(arom.C-H), 2927(alif.C-H), 1579(C=C),1488 (CH,CH₂), 1273(CH₂), 885(CH,1,2,4,trisubs.benzen), 770(C-H bük)

3.3.2.2. b-) N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin Kobalt Kompleksinin Sentezi

0.544g.(2.10^{-3} mol) N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin 20mL metanolde çözülerek, 0.620g.($2.5.10^{-3}$ mol) kobalt asetat tetrahidrat 5mL sudaki çözeltisi üzerine ilave edildi. Havada ve korunmaksızın bekletildi ve ince kahverengi kristalin çökelti oluştu.

Erime Noktası:209.5-211°C (Bozunma)

Elementel analiz: $C_{16}H_{22}N_2O_6Co$ ($LCo(O_2)(2H_2O)$) süperokso monomerik kompleks için

Hesaplanan : %C:48.37, %H:5.58, %N:7.05, %Co:14.83

Bulunan : %C:48.25, %H:5.48, %N:7.15, %Co:14.78

$\mu_{eff}=2.64BM$

IR(KBr) ν_{max} (cm^{-1}) :3182(NH), 3080(arom.C-H), 2927(alif.C-H), 1580(C=C),1488 (CH,CH₂), 1273(CH₂), 1114(O-O)monomer süperokso, 887(CH,1,2,4, trisubs.benzen), 763(C-H bük)

3.3.2.3.a-) N,N'-bis (2-hidroksibenzil)etilendiamin Nikel kompleksinin Sentezi

0.270g.(10^{-3} mol) N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin'in 20mL metanolde çözülerek 0.249g.(10^{-3} mol) nikel asetat tetrahidratın 2mL su ve 10mL metanoldeki çözeltisi üzerine ilave edildi. Açık mavi renkli çökelti meydana geldi, daha sonra çökelti sinterleşmiş krozedden süzülerek su ile yıkandı. 100°C'de vakumda kurutularak mavi-beyaz renkli madde elde edildi. Metanol, dioksan, kloroform ve tetrahidrofuranda çözünür, benzen ve suda çözünmemektedir.

Verim:0.33g.(%100)

Erime Noktası : 222-223.5°C (bozunma)

Elementel Analiz : $C_{16}H_{18}N_2O_2Ni$ (LNi)için

Hesaplanan : %C: 58.41, %H: 5.47 %N: 8.81

Bulunan: %C: 59.11, %H: 6.67, %N: 8.26

IR(KBr) ν_{max} (cm^{-1}):3310(NH),3285(NH), 3030(arom.C-H), 2927.2876(alif.C-H), 1625(C=C), 1574(NH-bük.),1497(C-H bük.alif.CH₂'nin), 1472(CH₂ makas.), 1293(CH₂), 1273(C-N), 1114(C-N gerilim), 757(C-H bük.),527(Ni-N)

UV(Dioksan $\lambda_{max}^{nm}(\epsilon)$:230(2.10^3),275($4.4.10^2$),310(80),410(38)600(60)

$\mu_{eff}=2.40BM$

3.3.2.3.b-) N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin Nikel kompleksinin Sentezi

0.270g.(10^{-3} mol) N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiaminin 20mL metanoldeki çözeltisi 0.249g.(10^{-3} mol) nikel asetat tetrahidratın 2mL su ve 10mL metanoldeki çözeltisi üzerine ilave edildi. Elde edilen yeşilimsi çözelti 10 dakika kaynama noktasına yakın ısıtıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 15-20 dakika içinde ince parlak, açık mavi kristaller ayrıldı.

Kristaller süzöldü, etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.Oluşan madde metanol, dioksan, kloroform ve tetrahidrofuranda çözüdür; benzen ve suda çözünmemektedir.

Erime Noktası : 222-223°C (bozunma)

Elementel Analiz : C₁₆H₁₈N₂O₂Ni için (LNi(H₂O)₂)

Hesaplanan : %C: 52.64, %H: 6.07, %N:7.67, %Ni : 16.28

Bulunan: %C: 52.85, %H: 6.01, %N: 7.81, % Ni:16.08

$\mu_{\text{eff}}=2.88\text{BM}$

3.3.2.4.a-) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Bakır Kompleksi

0.215g.(5.10⁻⁴mol) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin 20mL tetrahidrofuranda çözüldü, sonra bu çözelti 0.100g.(5.10⁻⁴mol) bakır asetat monohidratın 5mL çözeltisi üzerine ilave edildi, yeşil kristalik çökelti meydana geldi. Çökelti süzöldü, su ile yıkandı, 100°C'de vakumda kurutuldu. Koyu yeşil renkli madde elde edildi. Soğuk ve sıcak suda çözünmemektedir, metanolde çözüdür, tetrahidrofuranda ısıtılınca çözüdür.

Verim : 0.24g.(% 100)

Erime noktası: 205-206.5°C(Bozunma)

Elementel Analiz : C₁₆H₁₆N₂O₂Br₂Cu için (LBrCu)

Hesaplanan : %C:39.09, %H: 3.28, %N:5.70, %Cu:12.92

Bulunan : %C:39.86, %H:3.47, %N:5.37, %Cu:12.75

IR(KBr) ν_{max} (cm⁻¹) : 3131(NH), 3030(Ar-CH), 2902(alif.CH),1578(C=C),1476(CH bük.CH₂), 1425(m,CH₂makas.), 1297(C-O), 01119(C-N gerilim), 1080(Ar-C-Br), 1042(CH₂), 825(C-H düzlemdışı bük.,1,2,4 trisubst benzen), 787(C-H bük.), 417(Cu-N), 353(Cu-O)

UV(CH₃OH) λ_{max} .^{nm}(ϵ):205(1.27.10⁴),245(1.10⁴),332(1.510⁵),385(1.4.10³)

$\mu_{\text{eff}}=1.77\text{BM}$

3.3.2.4.b-) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Bakır Kompleksi

0.175g.(7.10⁻⁴mol) bakır sülfat pentahidrat 10mL suda çözüldü, üzerine 0.056g. (1.4.10⁻³mol) NaOH'in 10mL sudaki çözeltisi ilave edilerek Cu(OH)₂ olarak çöktüröldü. Çökelti, sinterleşmiş krozedden süzölerek bol su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.Çökelti tamamen kuruduktan sonra 0.25g.(5.810⁻⁴mol) ligandın 20mL tetrahidrofurandaki çözeltisi

üzerine hazırlanan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ilave edilerek tamamen çözülünceye kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı, reaksiyona girmeden kalan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çökeltisi süzülerek ayrıldı. Oluşan koyu yeşil renkli çözelti kristallenmeye bırakıldı ve kristaller süzülerek su ile yıkandı, 100°C vakumda kurutuldu. Koyu yeşil renkli madde elde edildi. Soğuk ve sıcak suda çözünmemektedir, metanolde çözünür, tetrahidrofuranda ısıtılınca çözünür.

Verim : 0.225g.(% 90)

Erime noktası: $218-221^\circ\text{C}$ (Bozunma)

Elementel Analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2\text{Cu}$ için (BrLCu)

Hesaplanan: %C:39.08, %H: 3.28, %N:5.70

Bulunan: %C:39.86, %H: 3.47, %N:5.37

IR(KBr) ν_{max} (cm^{-1}) : 3131(NH), 3106(Ar-CH), 2902(alif.CH), 1578(C=C), 1476(CH bük.CH₂), 1425(m,CH₂ makas.), 1297(C-O), 1119(C-N gerilim), 1080(Ar-C-Br), 1042(CH₂), 825(C-H düzlemdışı bük.), 1,2,4 trisubst benzen), 787(C-H bük.), 417(Cu-N), 353(Cu-O)

3.3.2.5.a-) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Kobalt kompleksi

0.2105g.(5.10^{-4} mol) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin 20mL tetrahidrofuranda çözüldü ve 0.1245g.(5.10^{-4} mol) kobalt asetat tetrahidratın 5mL su içerisindeki çözeltisi içerisine ilave edildi. Kahverengi kristalik çökelti meydana geldi, çökelti süzülerek su ile yıkandı ve 100°C 'de vakumda kurutuldu. Meydana gelen yeşil-kahve renkli madde soğuk ve sıcak suda çözünmemektedir, metanolde ve sıcak tetrahidrofuranda (60°C) çözünür.

Verim : 0.23g.(%95)

Erime noktası : $201-202^\circ\text{C}$ (Bozunma)

Elementel Analiz : $(\text{BrL})_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2$ için

Hesaplanan: %C:37.42, %H:3.50, %N:5.45

Bulunan : %C:38.10, %H:3.73, %N:4.14

IR(KBr) ν_{max} (cm^{-1}): 3208(NH), 3080(arom.C-H), 2927.2876(alif.CH), 1600(C=C), 1568(C=C), 1466(CH,CH₂), 1273(CH₂), 1194(arom.C-O), 1126(C-N gerilim), 1058(O-O superoxo), 1080(Ar-C-Br), 831(CH 1,2,4 trisubst benzen), 797(C-H bük.), 695(arom-C-H)

UV(CH₃OH) λ_{max} (ϵ): 205($7.5.10^4$), 265($5.8.10^4$), 380($1.9.10^3$)

$$\mu_{\text{eff}}=2.72\text{BM}$$

3.3.2.5.b-) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Kobalt kompleksi

0.2150g.(5.10^{-4} mol) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin 20mL tetrahidrofuranda çözüldü ve 0.1245g(5.10^{-4} mol) kobalt asetat tetrahidratın 5mL su içerisindeki çözeltisine ilave edildi. Meydana gelen kahverengi kristalik çökelti süzülerek su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Yeşil-kahve renkte madde elde edildi. Bu madde soğuk ve sıcak suda çözünmemektedir, metanolde çözünür, tetrahidrofuranda sıcakta(60°C) çözünür.

Verim : 0.22g.(%90)

Erime noktası : 201-202°C(Bozunma)

Elementel Analiz: (LBr)₂Co₂(O₂)(H₂O)₂.2H₂O için

Hesaplanan : %C:35.65, %H:3.74, %N:5.19

Bulunan : %C:36.16, %H: 3.64, %N:5.27

3.3.2.6.a-) N,N'-bis (2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Nikel Kompleksi

0.2150g.(5.10^{-4} mol) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin 20mL tetrahidrofuranda çözüldü, 0.1244g.(5.10^{-4} mol) nikel asetat tetrahidratın 5mL su içerisindeki çözeltisi üzerine ilave edildi. 15 dakika sonra yeşil çökelti meydana geldi. Oluşan çökelti süzülerek ayrıldı, eter ile yıkandı ve 100°C'de vakumda kurutuldu. Oluşan yeşil renkli madde metanol, dioksan, kloroform ve tetrahidrofuranda çözünür, benzen ve suda çözünmemektedir.

Verim :0.24g.(%100)

Erime noktası : 201-203.5°C (Bozunma)

Elementel Analiz : C₁₆H₁₆N₂O₂Br₂Ni için(BrLNi)

Hesaplanan : %C:39.48, %H:3.31, %N:5.75

Bulunan : %C:38.57, %H:3.43, %N:4.13

IR(KBr) ν_{max} (cm⁻¹) : 3285(NH), 1580(C=C), 1497(CH₂CH₂ bük.), 1440(m,CH₂ makas.), 1319(CH₂ sallanma), 1285(CH₂),1194(arom-C-O),1126(C-O gerilim),1024(Ar-C-Br), 831(CH 1,2,4 trisubst benzen),785(C-H bük.),411(Ni-N)

UV(CH₃OH) λ_{max} .^{nm}(ϵ) : 248(1.2.10⁴), 290(5.3.10³), 400(40),460(40)

$$\mu_{\text{eff}}=2.60\text{BM}$$

3.3.2.6.b-) N,N'-bis (2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin Nikel Kompleksi

0.2150g. (5.10^{-4} mol) N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)etilendiamin 20mL tetrahidrofuranda çözüldü, 0.1244g. (5.10^{-4} mol) nikel asetat tetrahihratın 5mL su içerisindeki çözeltisi üzerine ilave edildi, reaksiyon ortamında oluşan açık mavi kristallerin süzülerek etanol ile yıkanması ve vakumda kurutulması ile ele geçen açık mavi .kristaller metanol, dioksan, kloroform ve tetrahidrofuranda çözünür, benzen ve suda çözünmemektedir.

Erime noktası : 201-203,5°C (Bozunma)

Elementel Analiz : $C_{16}H_{16}N_2O_2Br_2Ni(H_2O)_2$ için

Hesaplanan : %C:36.78, %H:3.86, %N:5.36, %Ni:11.23

Bulunan : %C:36.93, %H:3.75, %N:5.54, %Ni:11.08

$\mu_{eff}=2.10BM$

3.4. Komplekslerin Oksijen Bağlama Yeteneklerinin İncelenmesi

3.4.1. DBEDH₂ ile Co(CH₃COO)₂.4H₂O'nun kompleksinin oksijen bağlama yeteneğinin incelenmesi

0.1350g. (5.10^{-4} mol) DBEDH₂ ligandı gaz büretin reaktör haznesine konulur, bunun üzerine 0.1245g. (5.10^{-4} mol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O katı halde ilave edilir, termostat sıcaklığı 65°C'ye ayarlanır sıcaklık istenilen değere geldiği zaman çözücü olarak 2mL piridin 18mL dioksan ilave edilir, manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Vakumlu ortamda çözeltide kompleks alınır. Oluşan kompleksin rengi pembedir. Daha sonra oksijen vanası açılarak sisteme oksijen verilir ve civa haznesinin yükselmesine göre kompleksin bağladığı oksijen miktarı tespit edilir. Kompleksin oksijen bağlamasıyla koyu kahverenge dönüştüğü gözlemlenmiştir. Reaksiyon ile ilgili sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Süre(dakika)	Oksijen miktarı
0	0,8
0,5	1,7
1	2,6
1.5	3,5
2	4,4
2.5	4,8
3	5,2
4	7
4.5	7,4
5	7,8
6	8,7
7	9,1
8.5	10,4
10.5	10,9
12.5	11,3
14.5	11,7
15.5	12,2
16.5	13
20.5	13
27.5	13
34.5	13

3.4.2. Cu(CH₃COO).H₂O ve DBEDH₂ ile ilgili oksijen absorpsiyon denemesi

0.1350g.(5.10⁻⁴)mol) DBEDH₂ ligandı, gaz büretin reaktör haznesine konulur bunun üzerine 0.010g.(5.10⁻⁴)mol) Cu(CH₃COO).H₂O katı halde ilave edilir, termostat sıcaklığı 65°C'ye ayarlanır sıcaklık istenilen değere geldiği zaman çözücü olarak 2mL piridin 18mL dioksan ilave edilir, manyetik karıştırıcı ile karıştırılır ve vakumlu ortamda çözeltide kompleks oluşur. Bu kompleksin vakumlu ortamdaki rengi yeşildir, oksijen vanası açılarak sisteme oksijen verilmesi ile civa haznesinin yükselmesine göre kompleksin bağladığı oksijen miktarı tespit edilir. Oksijen bağlaması ile kompleks koyu yeşil renge dönüştüğü gözlemlenmiştir. Reaksiyon ile ilgili sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir

Süre(dakika)	Oksijen miktarı(mL)
0	0.9
2	1.7
4	2.6
5	3.5
6	4.3
7	5.6
8	6.1
10	6.9
11	7.4
13	7.8
14	8.3
15	8.7
19	9.6
28	9.6

3.4.3. Ni(CH₃COO)₂.4H₂O ve DBEDH₂ ile ilgili gaz bürette alınan Nikel kompleksi

0.1350g.(5.10⁻⁴mol) DBEDH₂ ligandı, gaz büretin reaktör haznesine konulur, üzerine 0.1244g.(5.10⁻⁴mol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O katı halde ilave edilir, termostat sıcaklığı 65°C'ye ayarlanır ve sıcaklık istenilen değere geldiği zaman çözücü olarak 2mL piridin 18mL dioksan ilave edilir, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak vakumlu ortamda çözeltide kompleks oluşur. Bu kompleksin rengi açık mavidir daha sonra oksijen vanası açılarak sisteme oksijen verildiğinde renkte hiçbir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon ile ilgili sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Süre (dakika)	Oksijen miktarı(mL)
4	1
5	1
6	1
7	1
8	1
9	2
10	2
11	2
12	2
13	2
14	2
15	2
16	2
17	2.5
18	2.5
19	2.5
20	2.5
21	2.5
22	2.5
23	2.5

3.4.4. Br₂DBEDH₂ ile Co(CH₃COO)₂.4H₂O'nun kompleksinin oksijen bağlama yeteneğinin incelenmesi

0.2150g.(5.10⁻⁴mol) Br₂ DBEDH₂ ligandı gaz büretin reaktör haznesine konulur, bunun üzerine 0.1245g.(5.10⁻⁴mol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O katı halde ilave edilir, termostat sıcaklığı 65°C'ye ayarlanır ve sıcaklık istenilen değere geldiği zaman çözücü olarak 2mL piridin 18mL dioksan ilave edilir, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak vakumlu ortamda çözeltide kompleks alınır.Meydana gelen kompleksin rengi pembedir. Oksijen vanasının açılarak sisteme oksijen verilmesi ile kompleks oksijen bağlayarak koyu kahverengine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Reaksiyon ile ilgili sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Süre(dakika)	Oksijen miktarı
1	0.9
2	1.7
4	5.2
4.5	6.5
5	7.8
5.5	9.1
6	10.8
9	12.2
12	12.6
13	13
15	13.5
20	13.5
21	13.5
22	13.5
25	13.5
28	13.5

3.4.5. Cu(CH₃COO).H₂O ve Br₂DBEDH₂ ile ilgili oksijen absorpsiyon denemesi

0.215g.(5.10⁻⁴mol) Br₂DBEDH₂ ligandı, gaz büretin reaktör haznesine konulur ve üzerine 0.010g.(5.10⁻⁴mol) Cu(CH₃COO).H₂O katı halde ilave edilir. Termostat sıcaklığı 65°C'ye ulaştığında çözücü olarak 2mL piridin 18mL dioksan ilave edilir, manyetik karıştırıcı ile karıştırılır vakumlu ortamda çözeltide kompleks oluşur. Bu kompleksin vakumlu ortamdaki rengi yeşildir, daha sonra oksijen vanasının açılmasıyla kompleks oksijen

bağlayarak koyu yeşil renk metdana getirir. Reaksiyon ile ilgili sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Süre(dakika)	Oksijen miktarı(mL)
1	0.9
2	1.7
3	2.6
4	3.5
5	4.4
6	5.7
7	6.1
8	7
9	7.4
10	7.8
11	8.3
12	8.7
16	9.6
17	10.1
18	10.1
19	10.1
21	10.1
22	10.1
23	10.1
30	10.1

3.4.6. Ni(CH₃COO)₂.4H₂O ve Br₂DBEDH₂ ile ilgili gaz bürette alınan Nikel kompleksi

0.2150g.(5.10⁻⁴mol) Br₂DBEDH₂ ligandı, gaz büretin reaktör haznesine konulur bunun üzerine 0.1244g(5.10⁻⁴mol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O katı halde ilave edilir termostat sıcaklığı 65°C'ye ayarlanır sıcaklık istenilen değere geldiği zaman çözücü olarak 2mL piridin 18mL dioksan ilave edilir, manyetik karıştırıcı ile karıştırılır vakumlu ortamda çözeltide kompleks alınır bu kompleksin rengi açık mavi, daha sonra oksijen vanası açılarak sisteme oksijen verilir ve civa haznesinin yükselmesine göre kompleksin bağladığı oksijen miktarı tespit edilir. Kompleksin oksijen bağlamasıyla kompleks renginde hiçbir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Reaksiyon ile ilgili sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Süre (dakika)	O ₂ miktarı (mL)
1	1
2	1
3	1
4	1
5	1
6	1
7	1
8	1
9	1
10	1
11	1
12	1
13	1
14	1
15	1
16	1

3.4.7. N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin'in Co(II) Kompleksinin Oksidatif Dehidrojenasyonu

Bir gaz büretine bağlı olan 60°C'de termostatlı bir reaktör içine 0.272g.(1mmol) N,N'-bis(2-hidroksibenzil)etilendiamin ve 0.250g.(1mmol) kobalt asetat tetrahidrat konulur. Karışım üzerine bir ayırma hunisinden 40mL dioksan:piridin(7:1,h/h) eklenir. Açık menekşe renkli kobalt kompleksi oluşur. Gaz büretinden oksijen verilmesi ile kahverengileşir ve 15-20 dakika içinde yaklaşık 25mL oksijen absorplanır. Reaksiyon karışımı üçte bir hacme buharlaştırılır ve çöken kahverengi madde süzülerek 100°C'de vakumda kurutulur.

IR Schiff bazı ile elde edilen IR'e benzerdir.

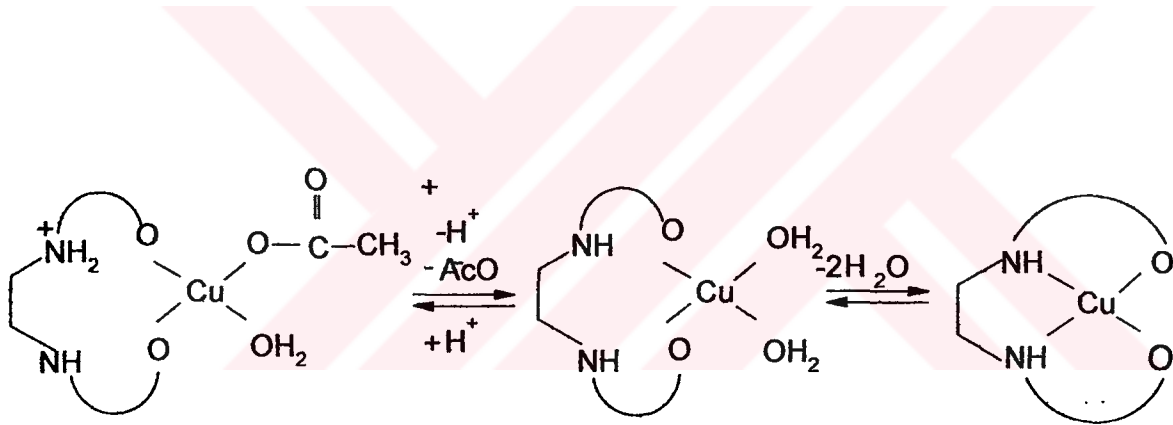
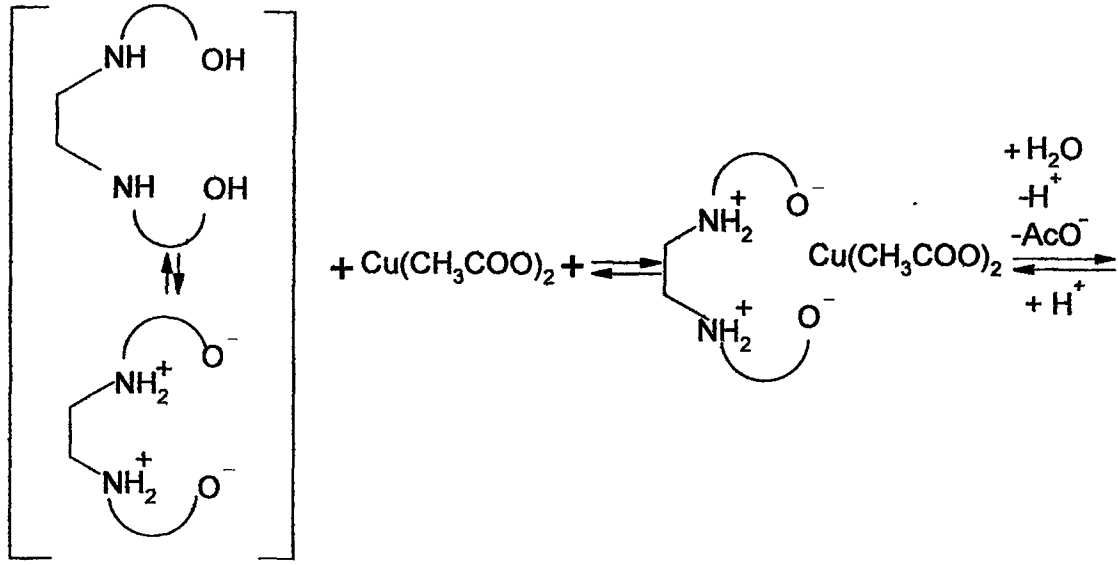
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmamızın birinci bölümünde sentezlemiş olduğumuz N,N'-disubstitüe etilendiamin ligandlarının Cu(II),Co(II),Ni(II) kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin özellikleri ve analitik verileri tabloda verilmiştir.(Tablo 1)

Sekonder aminlerin komplekslerinin özellikleri ve yapıları N,N'-bis(2-hidroksibenzil) ve N,N'-bis(2-hidroksi-5bromobenzil)etilendiamin bileşiklerinin I.R spektrumları sırasıyla 3285 ve 3263 cm^{-1} keskin pikler dikkate alınmalıdır. Bunun yanı sıra 2000 cm^{-1} yaygın band dikkate alınmalıdır. Protonlanmış amin grupları fenol ve amin grupları ile iç tuz yapısı meydana getirdiklerini bu band gösterir, sekonder amin absorpsiyonları NMR spektrumlarında görülmektedir.

Spektrofotometrik çalışmalarda DBEDH₂ ve Br₂DBEDH₂ ligandlarının sırasıyla metanol ve tetrahidrofurandaki çözeltilerinde absorpsiyon bandları sırasıyla 238 ve 287 nm olarak gözlenmiştir. DBEDH₂ Cu (II) metali ile komplekslerinin yapıları tripodal ligandlar ile aynıdır. (29)

Bakır(II) asetat ile alınan Cu(II)DBEDH₂ kompleksi spektrofotometrik grafikte iki karakteristik absorpsiyon gösterir, 390nm yük-transfer bandı ve 600nm d-d bandı gözlenmiştir. Bu bandlar kompleks çözeltisinin pH'a bağlı olarak şekil-5 Cu(II) asetat DBEDH₂ (1:1) kompleksin spektrumları gösterilmiştir, d-d geçiş bandı 620-590 nm aralığında yer değiştirir. Değişen pH=(4.1-8.0) metal iyonunun çevre ile etkileşiminden doğan değişme sonucu 388-379 nm arası küçük bir değişiklik göstermektedir. DBEDH₂ Cu(II) kompleksinin oluşması pH'a bağlı olarak değişir 380 nm' deki yük- transfer bandı absorpsiyon spektrumları pH yükseldikçe bu band genişler ve maksimum pH verir bundan sonraki şema kompleks kompozisyonundaki geçişi yansıtır,



d-d geçiş bandındaki kaymanın pH değişikliği ile Cu(II) iyonlarının azot atomlarının koordinasyona girmesiyle kompleks oluşmuş, alınan kristal yapıdaki Cu(II) kompleksi kübiktir.

Cu(II) ve Cu(OH)₂'nin DBEDH₂ ile verdiği komplekslerin ve ayrıca Cu(II) asetat ile metanol içerisindeki DBEDH₂'nin verdiği kompleks spektrofotometrik olarak karşılaştırılarak incelenmiştir.

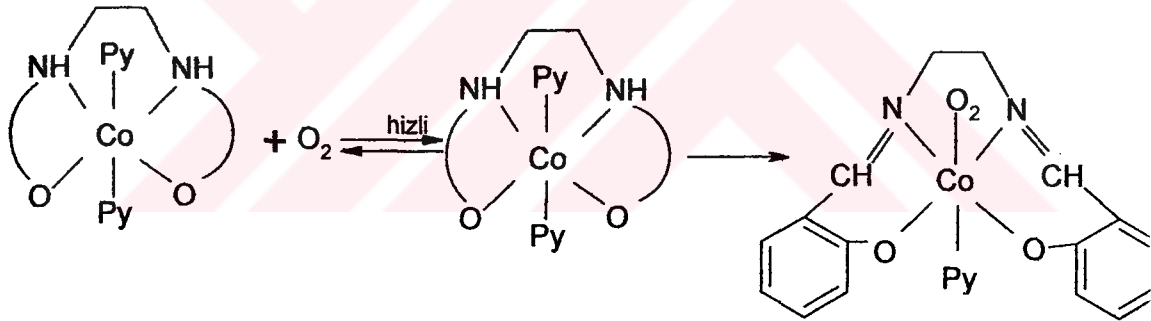
ESR ile oda sıcaklığında CuL örnekleri incelenmiş ve 4H= 150g bulunmuştur. Bilinen bir çok çözücüde çözünmeyen kompleks CHCl₃'te CH₃COOH eklenmesi ile çözünmüştür. Karışımdan alınan izotropik işaretler A_{iso}=756 ve g= 2,113 bulunmuştur.

Alınan sonuç oktahedral çevrede şu sonucu açığa çıkarır. Metal iyonu kristalik düzeyde manyetiktir, dioksijenle etkileşimi Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin çözeltileri karşılıklı metal tuzlarından alınan ve DBEDH₂ yada Br₂DBEDH₂ dioksan veya dioksan piridin karışımı dioksijeni absorplar.

Kobalt kompleksinin oksijeni absorplama kabiliyeti, oksijenin girebilme sırasına ve çözücünün reaktördeki sisteme oksijen verildiği zaman ki reaktifliğine bağlıdır.

Bundan sonraki evrede dioksijen absorpsiyonu gözlenmedi. Bunun en olabilir açıklaması inaktif olarak Co(III) kompleksinin oluşumudur. Yapılan deneylerde 5.10⁻⁴ mol metal asetat ve 5.10⁻⁴ mol ligand gaz büret reaktöründe birleştirilir. Vakum altında dioksan-piridin karıştırılarak ilave edilir birkaç dakikada kompleks oluşması tamamlanır, çözeltilerin rengi çabucak değişir kobalt bileşikleri pembe- mordan koyu kahverengine değişir ve oksijen absorptasyonu aynı anda görülür. Oksidasyonla değişen Co kompleksi belirli oranda Co bis - salisilaldiminata dönüşür.

IR spektrumları, sentezlenen Co salen ve CoDBEDH₂ oksidasyonu ile alınan bileşikler tamamen uyuyor (şekil-6) özet şema kobalt kompleksinin DBEDH₂ oksidasyonunu yansıtır.



DBEDH₂ ligandı ile yapılan bakır kompleksinde iki farklı kompleks oluştuğuna dair bilgiler manyetik moment ve ESR verilerine göre ortaya çıkmıştır. Tablodaki verilere göre LCu kompleksi tetragonal LCu(CH₃COO).H₂O kompleksinin bozunmuş oktahedral olduğu bulunmuştur.

BrLCu için tablodaki veriler doğrultusunda kompleks yapısının tetragonal olduğu gözlemlendi. Bu yapılarda monohidrat oluşumu gözlenmedi.

LNi ve LNi(H₂O)₂ komplekslerinin manyetik momentlere göre sırasıyla tetragonal ve çarpıtılmış (uzamış) oktahedrik koordinasyon geometrisine sahip olduğu gözlenmiştir.

BrLNi ve BrLNi(H₂O)₂ komplekslerinin manyetik momentlere göre sırasıyla tetragonal ve çarpıtılmış(uzamış) oktahedrik koordinasyon geometrisine sahip olduğu gözlenmiştir.

LCo ve LCo(O₂) (H₂O)₂ komplekslerinin kurutma şartlarına göre normal LCo yapısının dışında Co(II) süperoksid kompleksleri elde edildiği ve bu bandın IR'de ν_{O-O} 1114cm⁻¹ monomer süperokso bandının oluşmasıyla gözlenmiştir. ESR'deki 13.8G aralıklı 8 band g:2.026 Co(II) süperoksid kompleksleri için karakteristiktir.

(BrL)₂Co^{II}Co^{III}(O₂) (H₂O)₂ ve (BrL)₂Co^{II}Co^{III}(O₂) (H₂O)₂2H₂O kurutma şartlarına göre elde edilmiştir. Manyetik momentlerine göre ve ν_{O-O} :1058cm⁻¹ süperoksodimer kompleksler olduğu, manyetik momente göre Co(II) d⁷:2.0-2.70BM olduğundan alçak spin kompleksi olduğu düşünülmektedir.

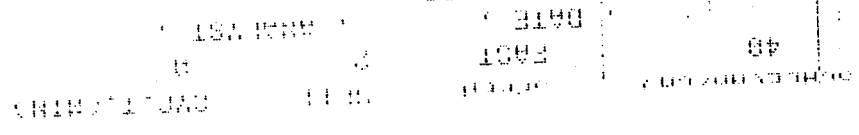
Çalışmalar ligandların vanadyum kompleksleri oluşturularak ve özellikleri incelenerek sürdürülmektedir.

Kompleks	E.N.(C°)	Renk	Elementel Analiz		μ_{eff}	ESR				
			Bulunan(%C,H,N,M)	Hesaplanan(%C,H,N,M)		g_{iso}	A_{iso}	g_{II}	$g_{\perp}$	$A_{II}(G)$
LCu	209.5-211.2	Kahverengi	57.25,5.78,7.48	58.36,5.46,8.55	-	-	-	-	-	-
LCu(O ₂)H ₂ O	-	Kahverengi	48.25,5.48,7.15,14.78	48.37,5.58,7.05,14.83	-	-	-	-	-	-
LCu	225-226	Koyu Yeşil	57.82,5.48,8.00	57.56,5.43,8.38	2.14	2.096	87	2.21	2.04	195
LCu (CH ₃ COO). H ₂ O	179.5-181	Koyu Yeşil	52.83,6.03,6.66,15.87	52.48,5.87,6.80,15.42	1.92	2.113	75	2.237	-	190.8
LCu (H ₂ O)	201	Koyu Yeşil	54.50,5.02,7.61,18.15	54.62,5.16,7.96,18.06	1.87	2.096	87	2.21	2.04	195
LNi	222-223.5	Mavibeyaz	59.11,6.67,8.26	58.41,5.47,8.81	2.40	-	-	-	-	-
LNi(H ₂ O) ₂	222	Mavibeyaz	52.85,6.01,7.81,16.08	52.64,6.07,7.67,16.28	2.88	-	-	-	-	-
(BrL) ₂ Co ^{II} Co ^{III} (O ₂)(H ₂ O) ₂	201-202	Kahverengi	38.10,3.73,4.14	37.42,3.50,5.45	2.72	-	-	-	-	-
3BrL ₂ Co ^{II} Co ^{III} (O ₂)(H ₂ O) ₂ ·2 H ₂ O	-	Kahverengi	36.16,3.64,5.27	35.65,3.74,5.19	-	-	-	-	-	-
BrLCu	205-206.5	Koyu Yeşil	39.86,3.47,5.37,12.75	39.09,3.28,5.70,12.92	1.77	2.108	83	2.23	2.05	182
BrLNi	201-203.5	Yeşil	38.57,3.43,4.13	39.48,3.31,5.75	2.60	-	-	-	-	-
BrLNi(H ₂ O) ₂	211	Yeşil	36.93,3.75,5.54,11.08	36.78,3.86,5.36,11.23	3.1	-	-	-	-	-

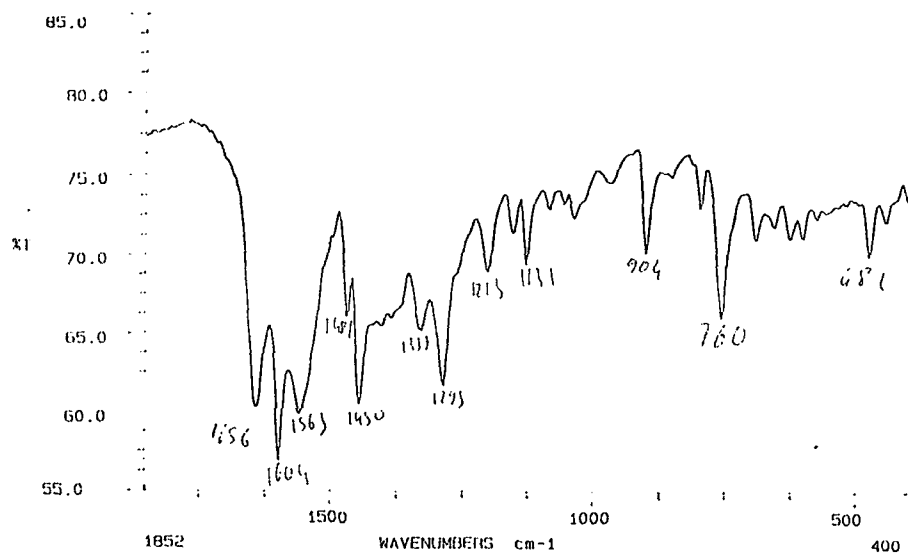
Bütün Komplekslerin Fiziksel Özellikleri ve Analitik Verileri

Tablo-1

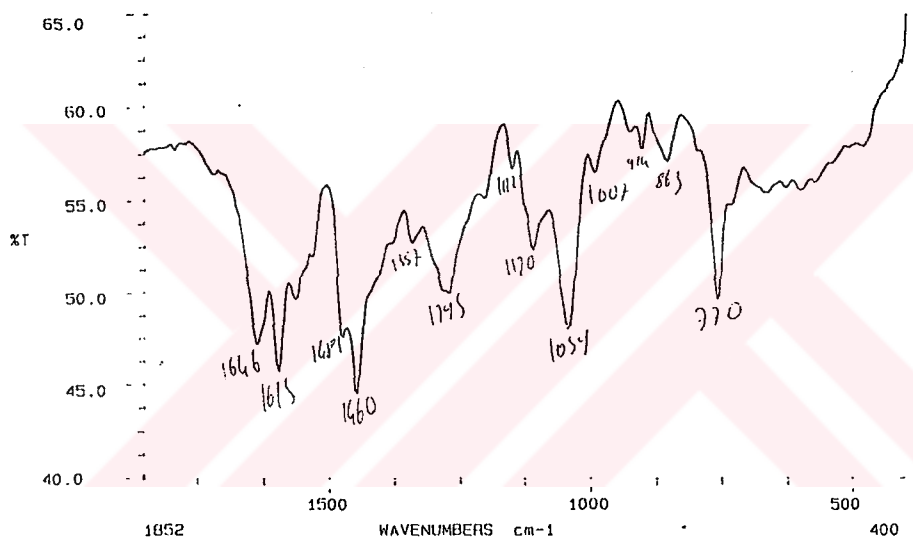
first pH: 4.314 (1)
 second pH: 5.185 (2)
 third pH: 5.412 (3)
 fourth pH: 5.880 (4)
 fifth pH: 6.326 (5)
 sixth pH: 6.865 (6)
 seventh pH: 7.009 (rechecked)



51



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER
 SAMPLE: Salen Co(II) kompleks IIY.VI
 RESOLUTION: 8 cm-1
 SCANS COMPLETED: 10
 DATE:
 GAIN: Normal
 HISTORY:
 OPERATOR:
 COMMENTS: Salen-Kobalt-kompleksi-I.R



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER
 SAMPLE: DBEDH₂CoO₂
 RESOLUTION: 8 cm-1
 SCANS COMPLETED: 10
 DATE: 20.10.2022
 GAIN: Normal
 HISTORY:
 OPERATOR:
 COMMENTS: DBEDH₂CoO₂ absorpsiya sarqisi-I.R

Şekil-8

5. EKLER

Ek-1: Infrared spektrumları

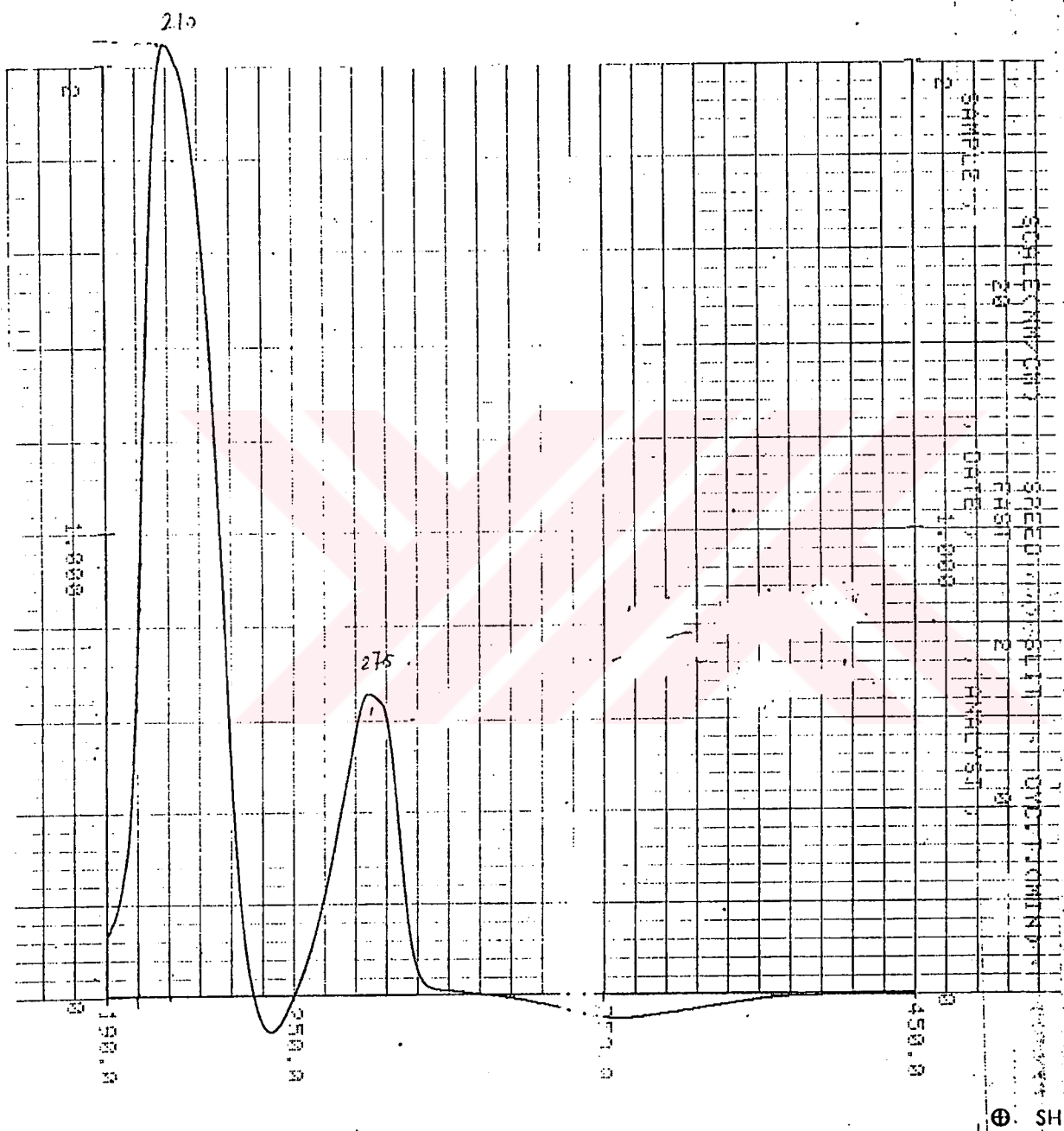
Ek-2: Morötesi ve görünür bölge

Ek-3: Nükleer manyetik rezonans spektrumları

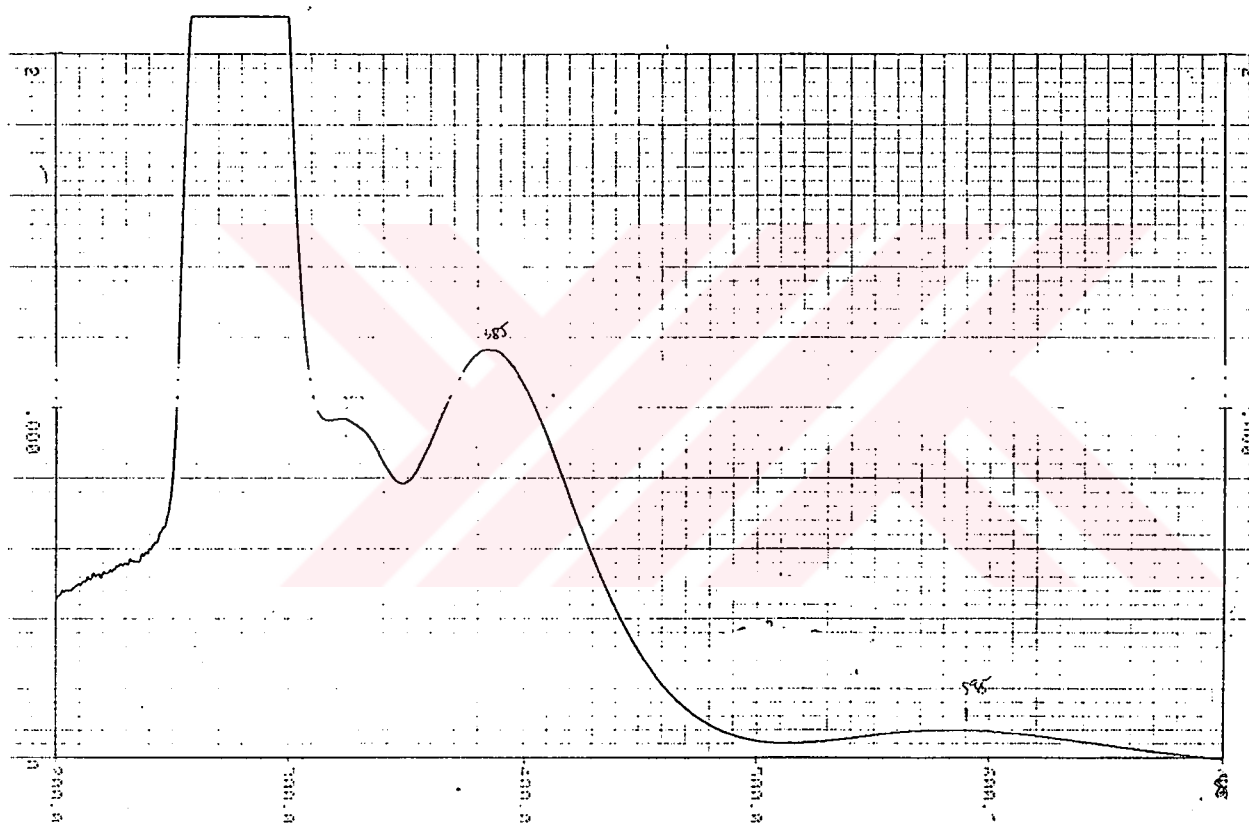
Ek-4: Cu(II), Co(II) komplekslerinin oksijen absorpsiyonundan sonraki infrared spektrumları

Ek-5: Cu(II), Co(II) komplekslerinin oksijen absorpsiyon grafikleri.

Ek-6: Komplekslerin ESR Grafikleri



Grafik 1
DBEDH₂ Ligand
54

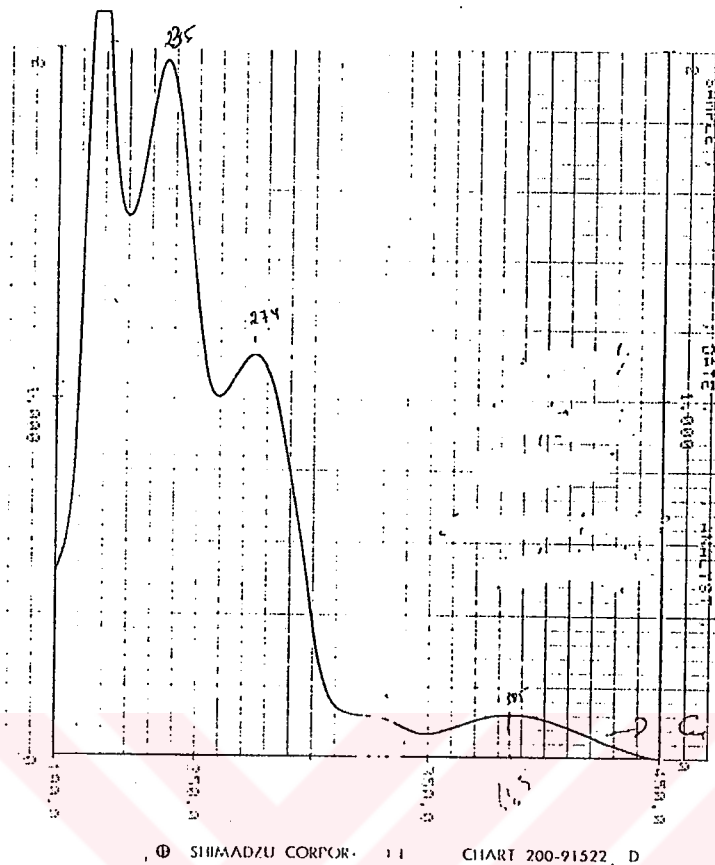


Grafik 2a

$\text{CuDBEDH}_2\text{Ni}$ Kompleksi

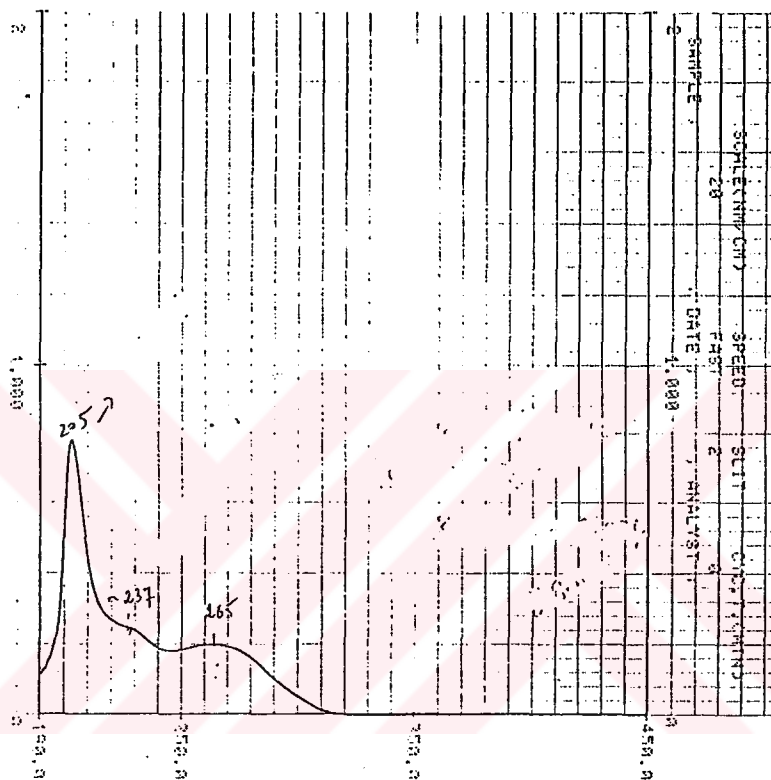
SHIMADZU CORPORATION

CHART 200-91522

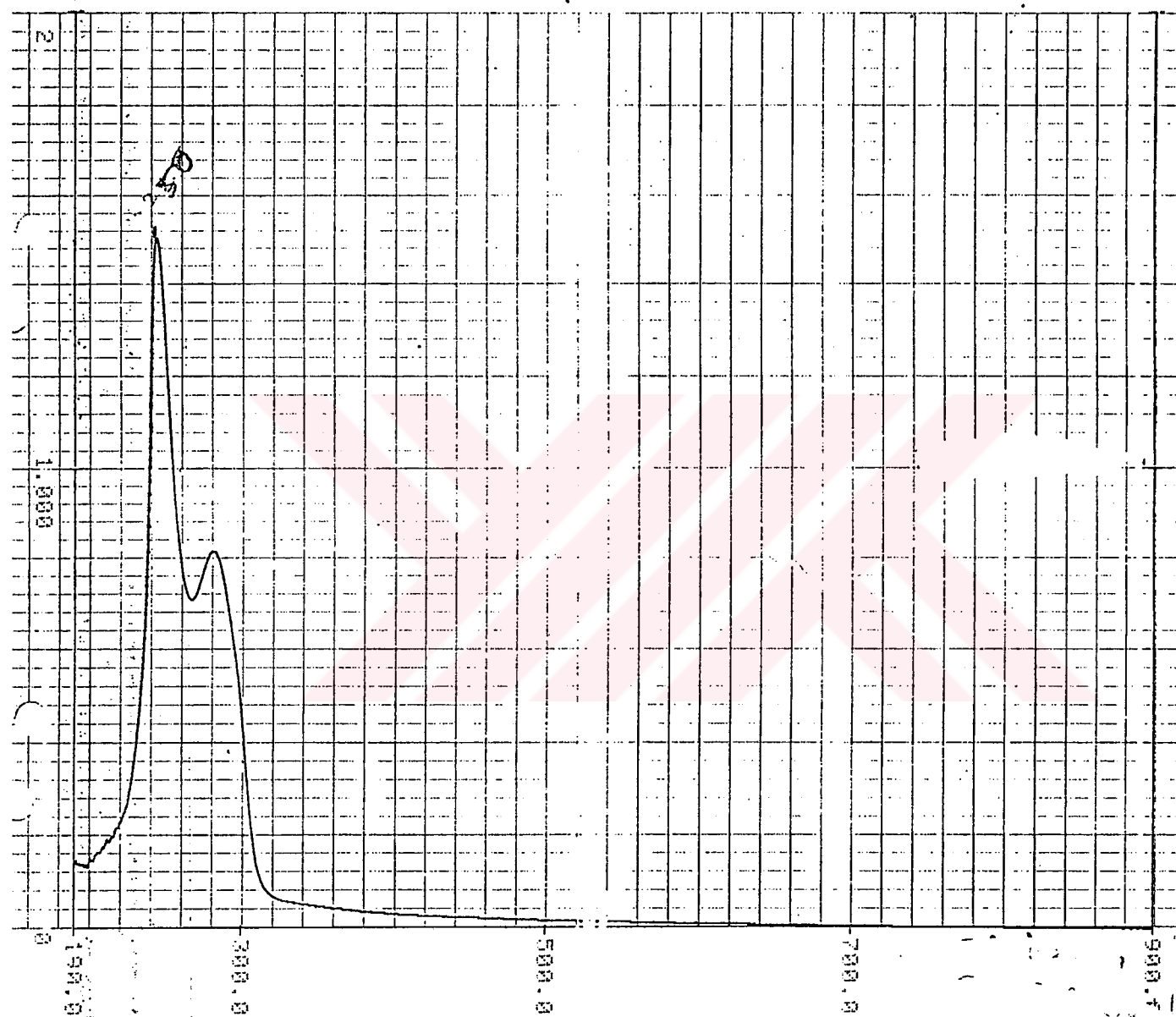


Grafik 2 b

CuDBEDH_2 kompleksi



Grafik 3b
DBFDH₂Co Kompleksi



ORPORATION

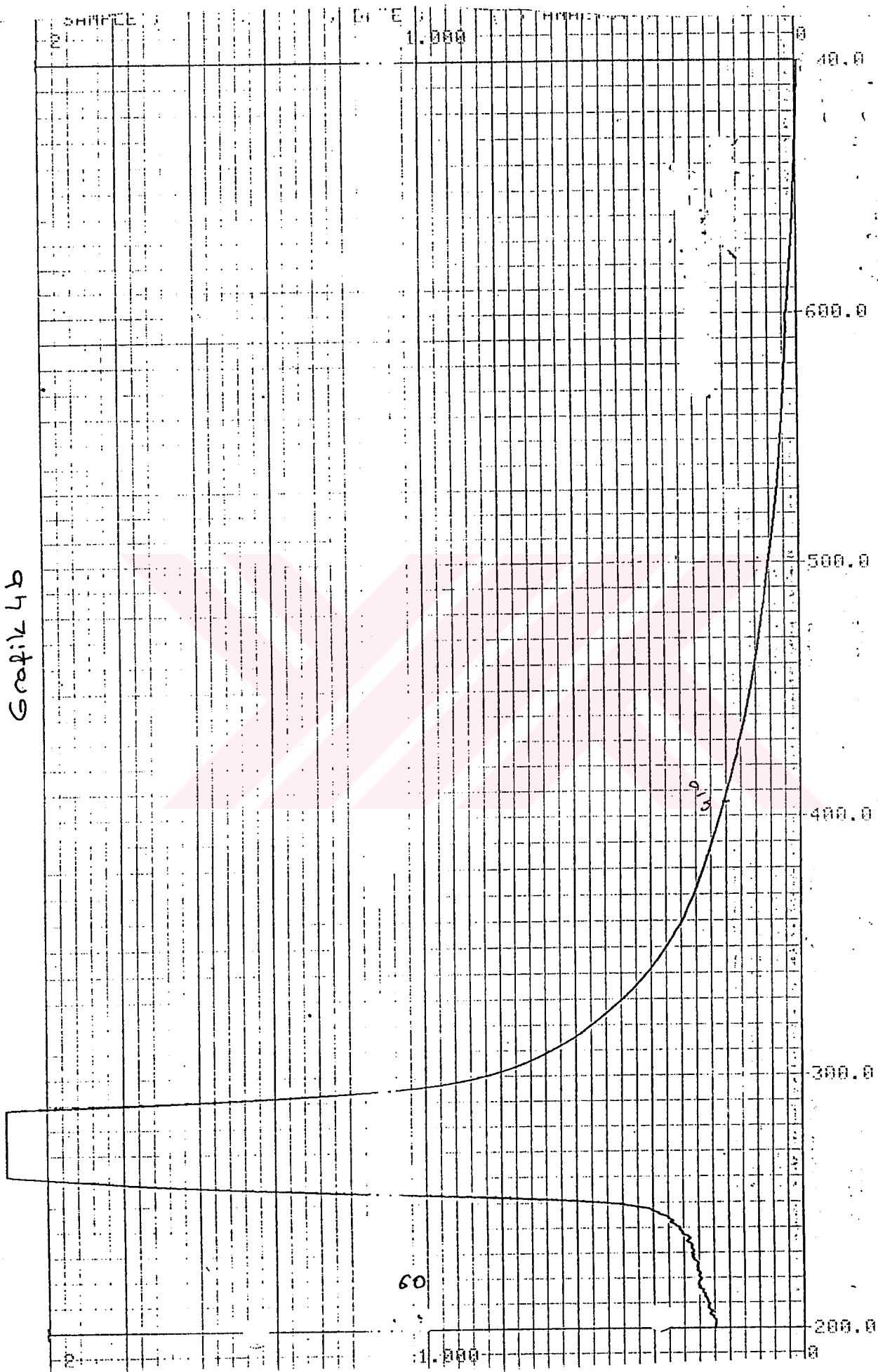
CHART 200-91522 D

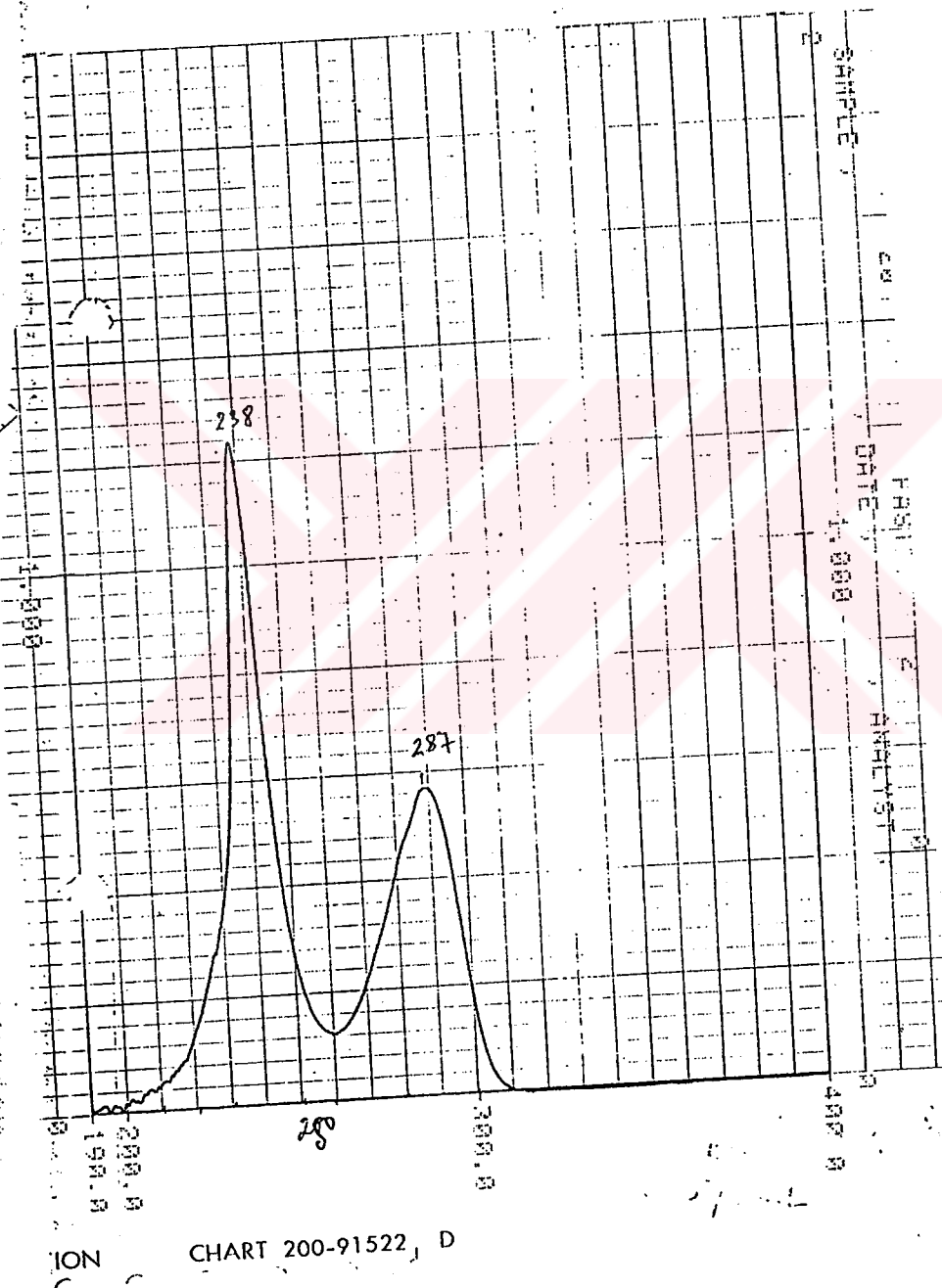
Grafik 4a

DBEDH₂ N: Kompleksi

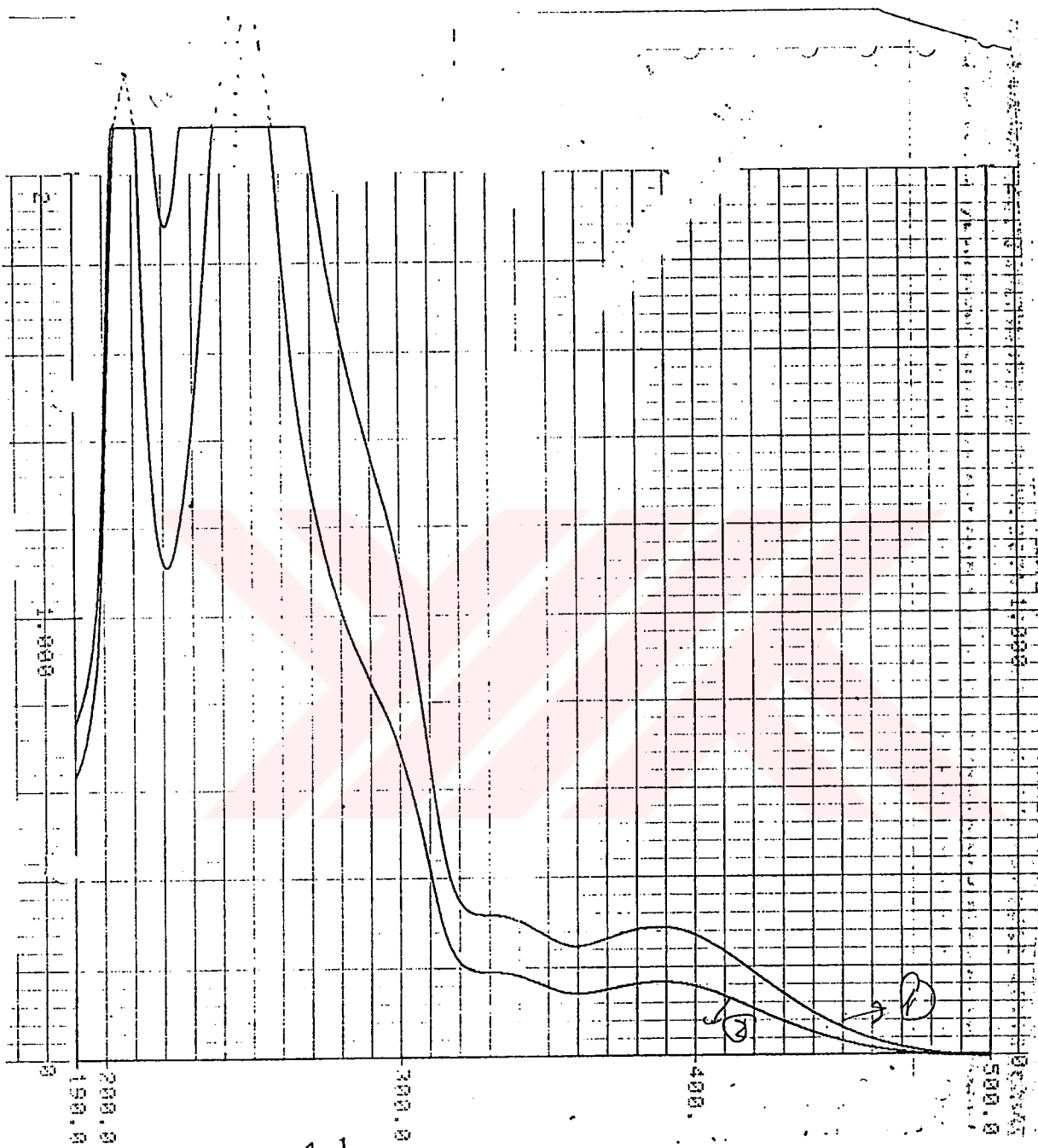
DBEDH₂Ni Kompleksi

Grafik 4b

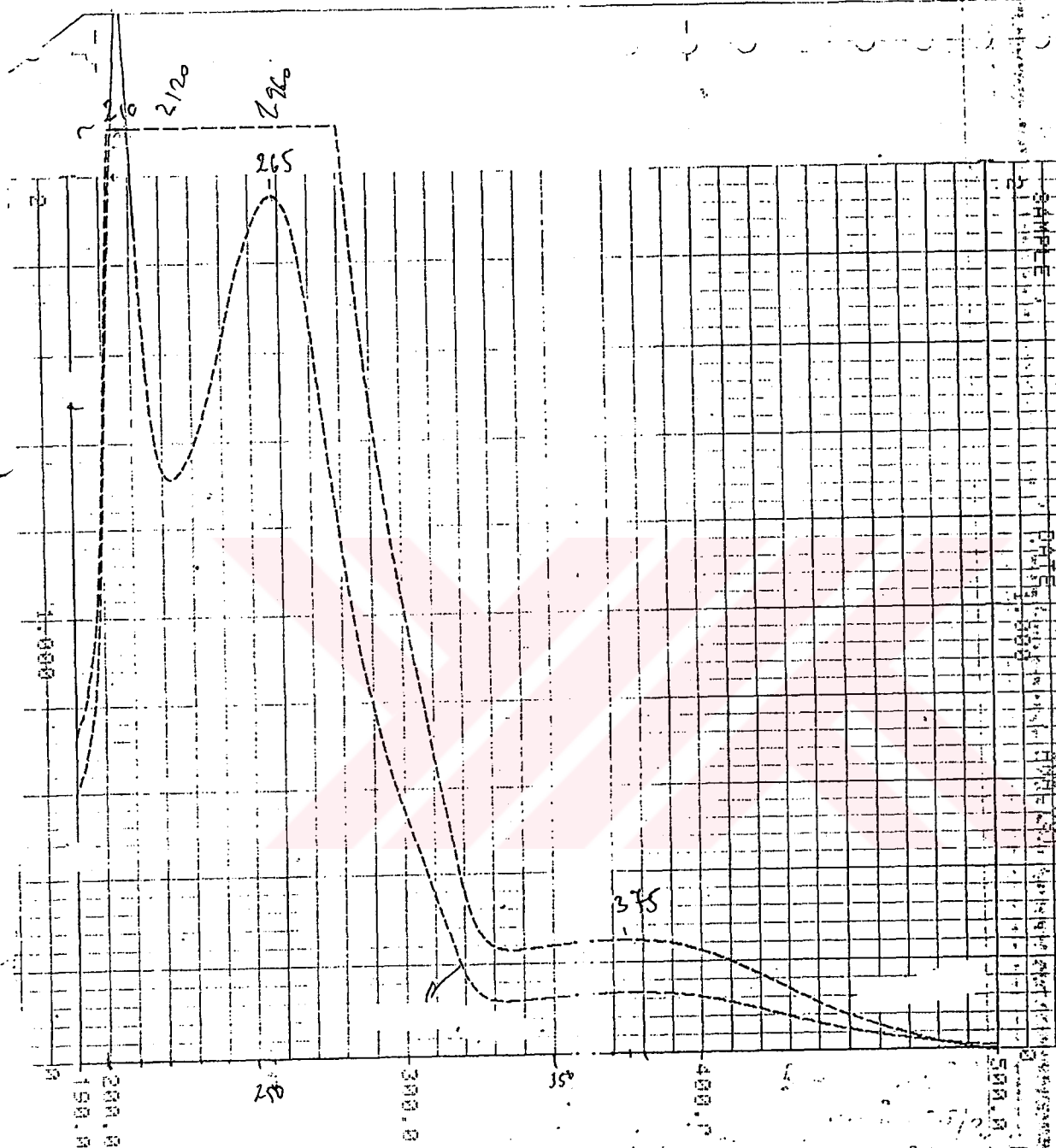




Grafik 5
Br₂DBEDH₂ Ligand.



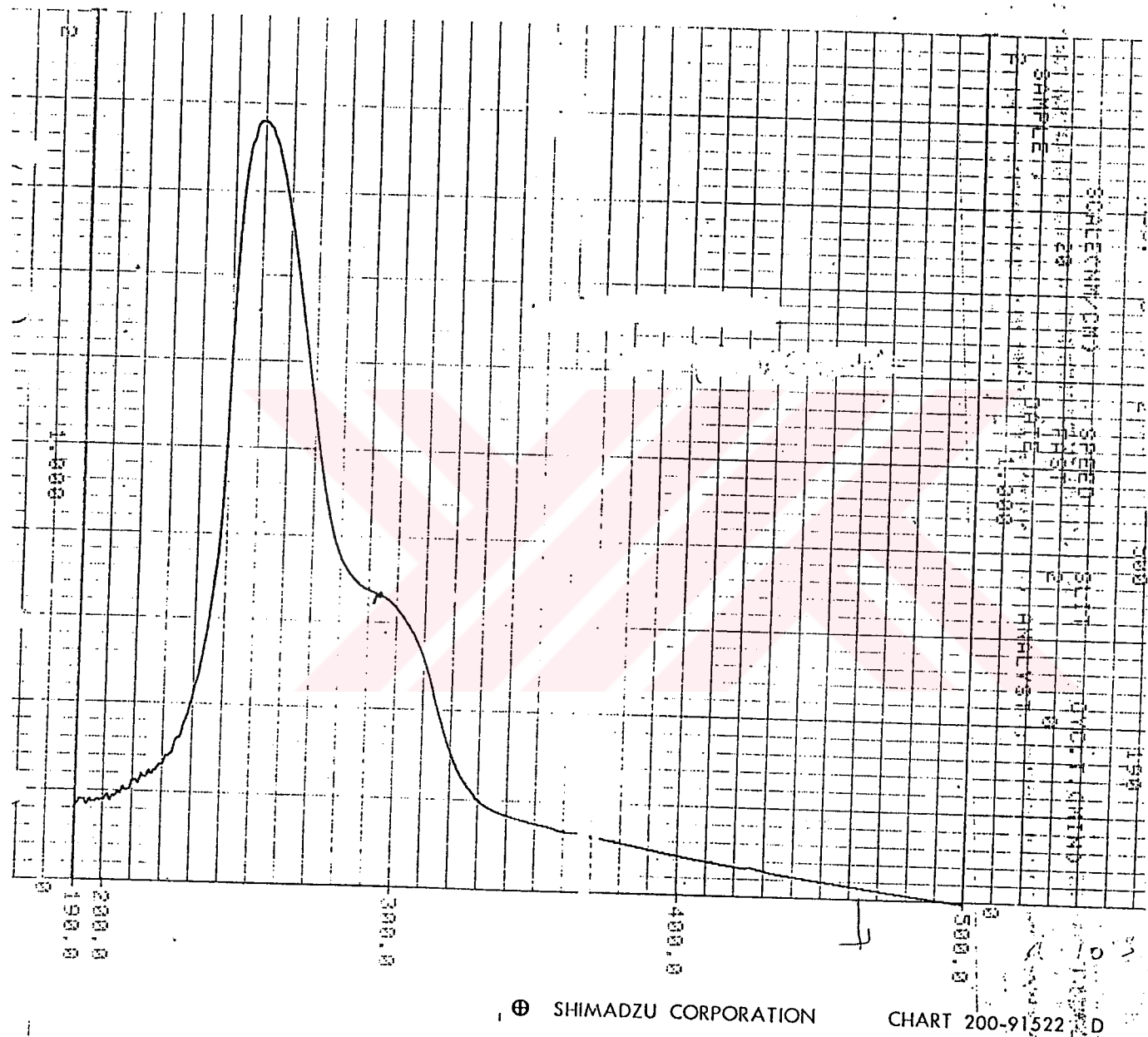
Grafik 6
Br₂DBEDH₂ Cu Kompleksi



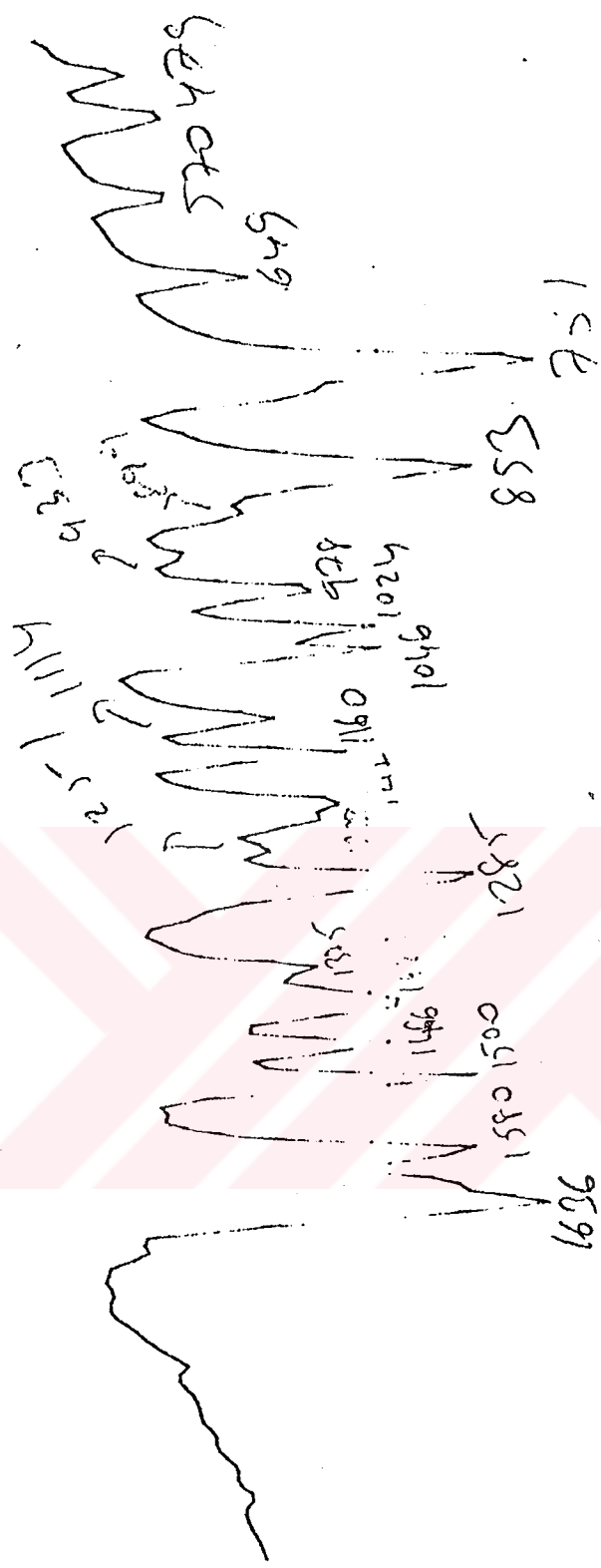
⊕ SHIMADZU CORPORATION

CHART 200-91522, D

Grafik 7
 $\text{Br}_2\text{PBEPH}_2\text{Co}$ Kompleksi



Grafik 8
 $\text{Br}_2\text{DBEDH}_2\text{Ni}$ Kompleksi



Salen

Grafik 9b



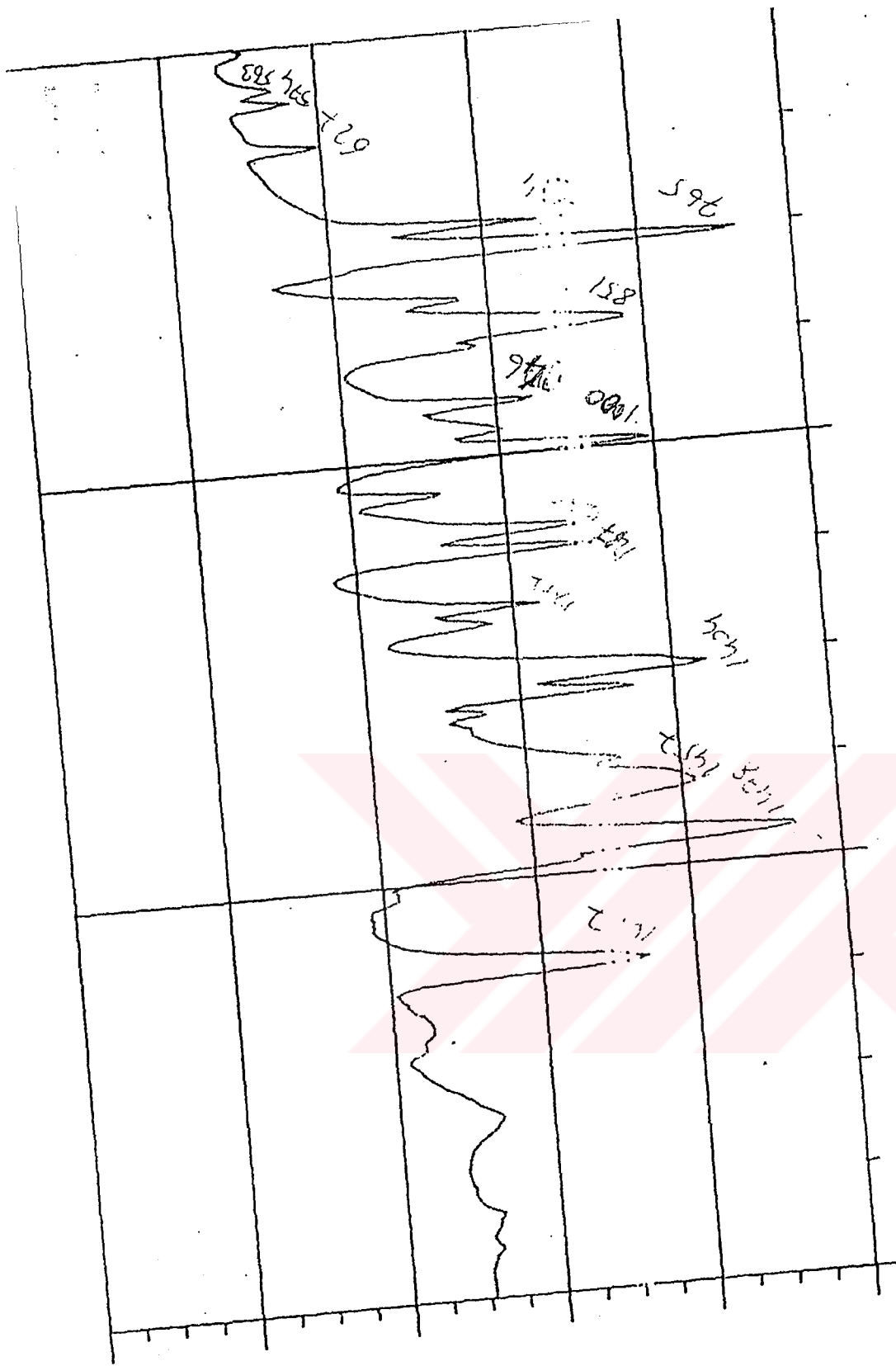
Salut

Salen
Grafik 9a

Sakit



Salen
Grafik 9a



Grafik 10b

DATE: 9.6.98
GAIN: Normal

SAMPLE:

RESOLUTION: 8 cm⁻¹

HISTORY:

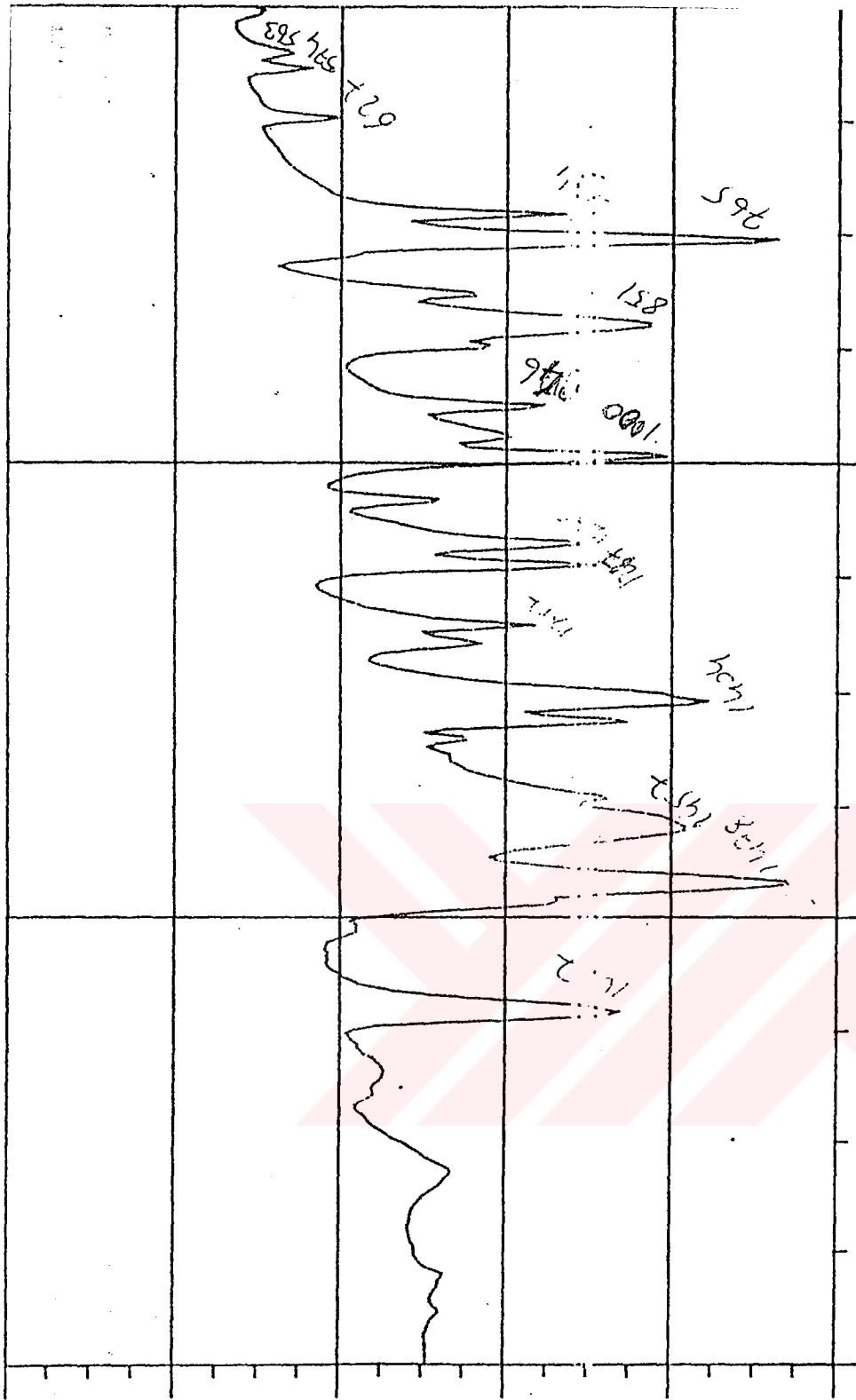
COMMENTS:

SCANS COMPLETED: 10

OPERATOR:

DBEDH₂ Ligand,

(Ten)



Grafik 10b

SAMPLE: _____ DATE: 9.6.98
 RESOLUTION: 8 cm⁻¹ SCANS COMPLETED: 10 GAIN: Normal
 HISTORY: _____ OPERATOR: _____
 COMMENTS: DBEDH₂ Ligand, (Teg)

100.0

80.0

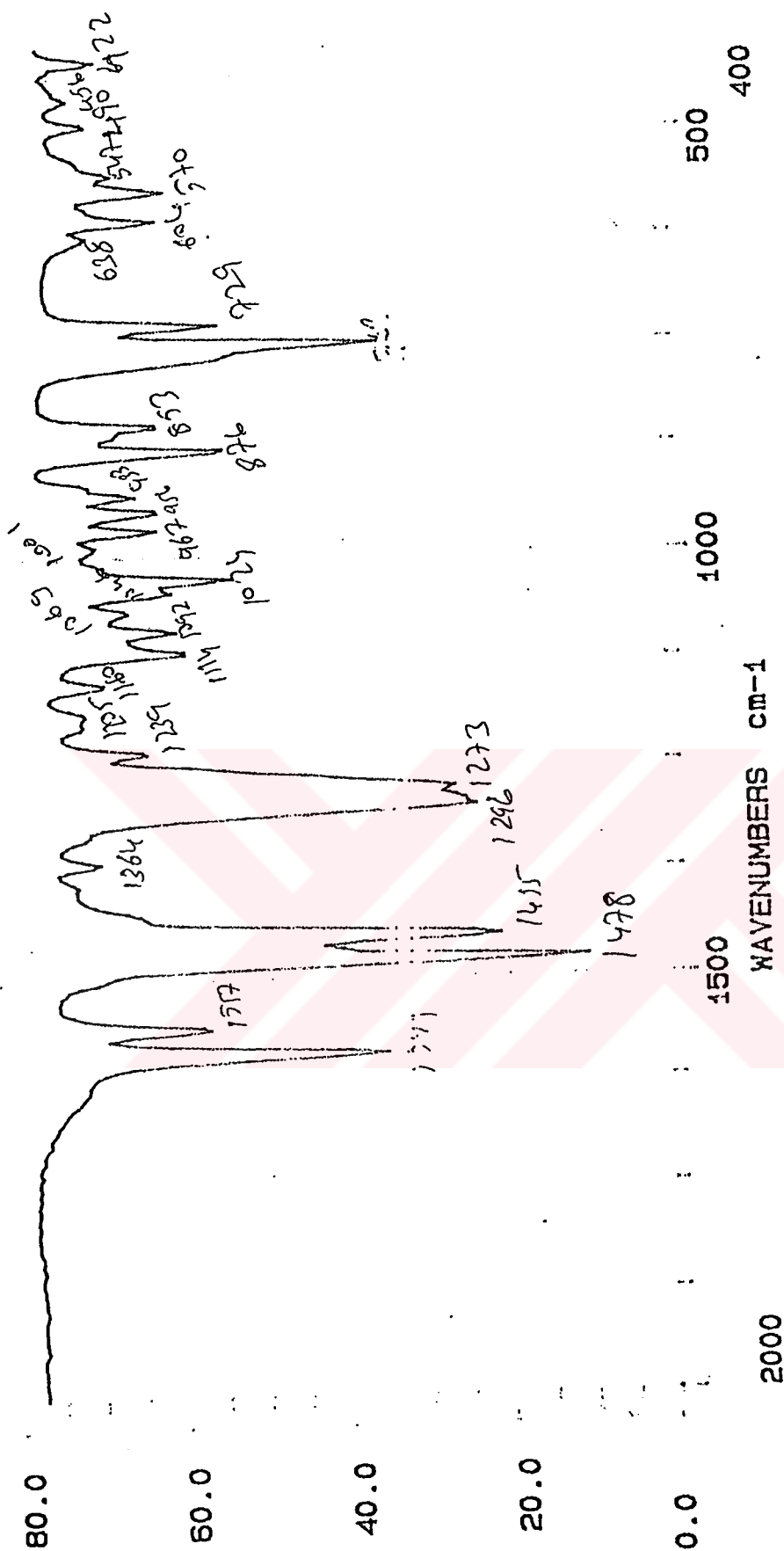
60.0

40.0

20.0

0.0

%T



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE:

RESOLUTION: 8 cm^{-1}

ACCUMULATION:

CONCENTRATION:

Grafik 11b

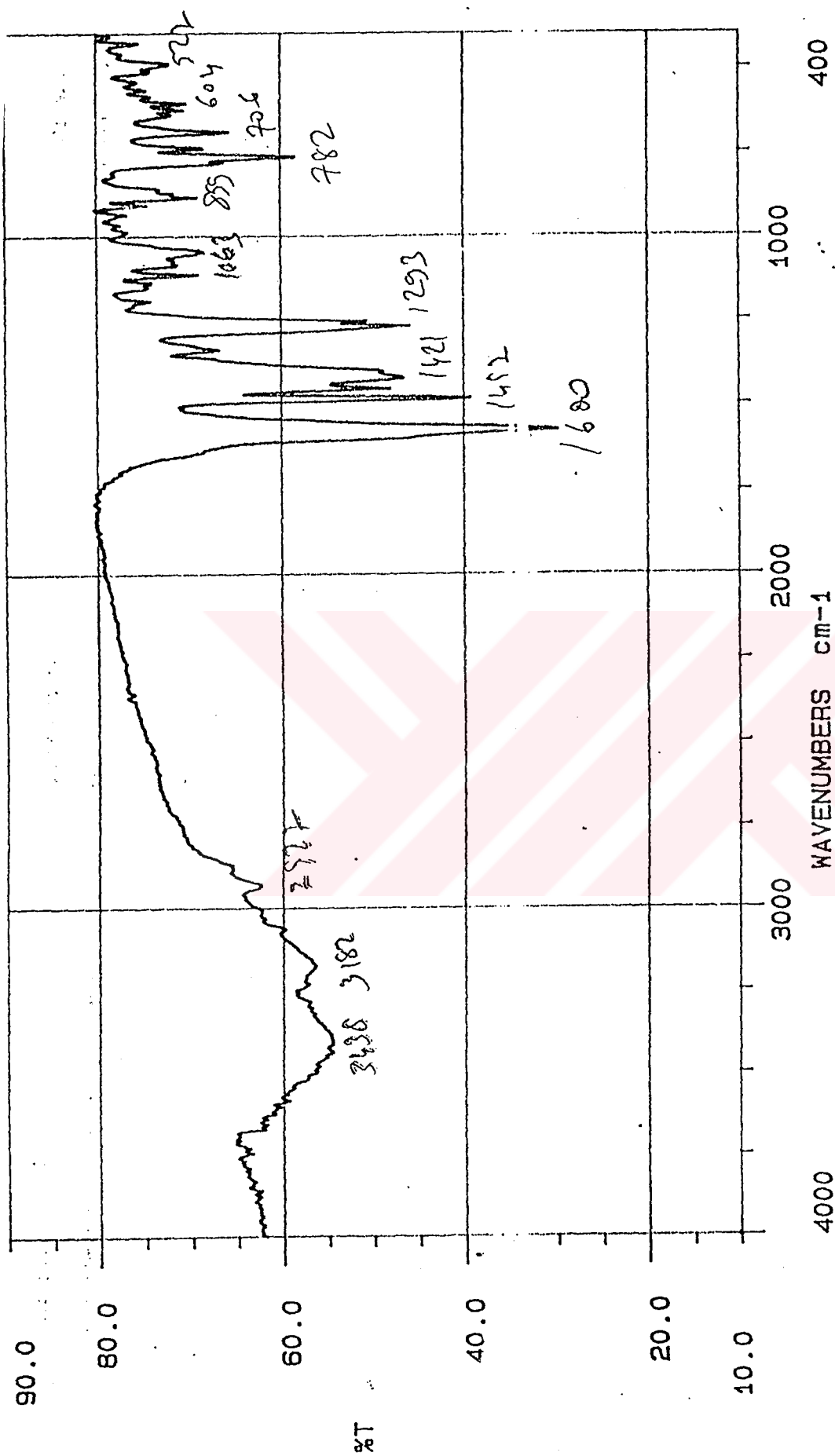
SCANS COLLECTED: 10

DATE:

DBEDH₂Cu Kompleksi

DATE: 17.7.98

TIME: 10:00



71

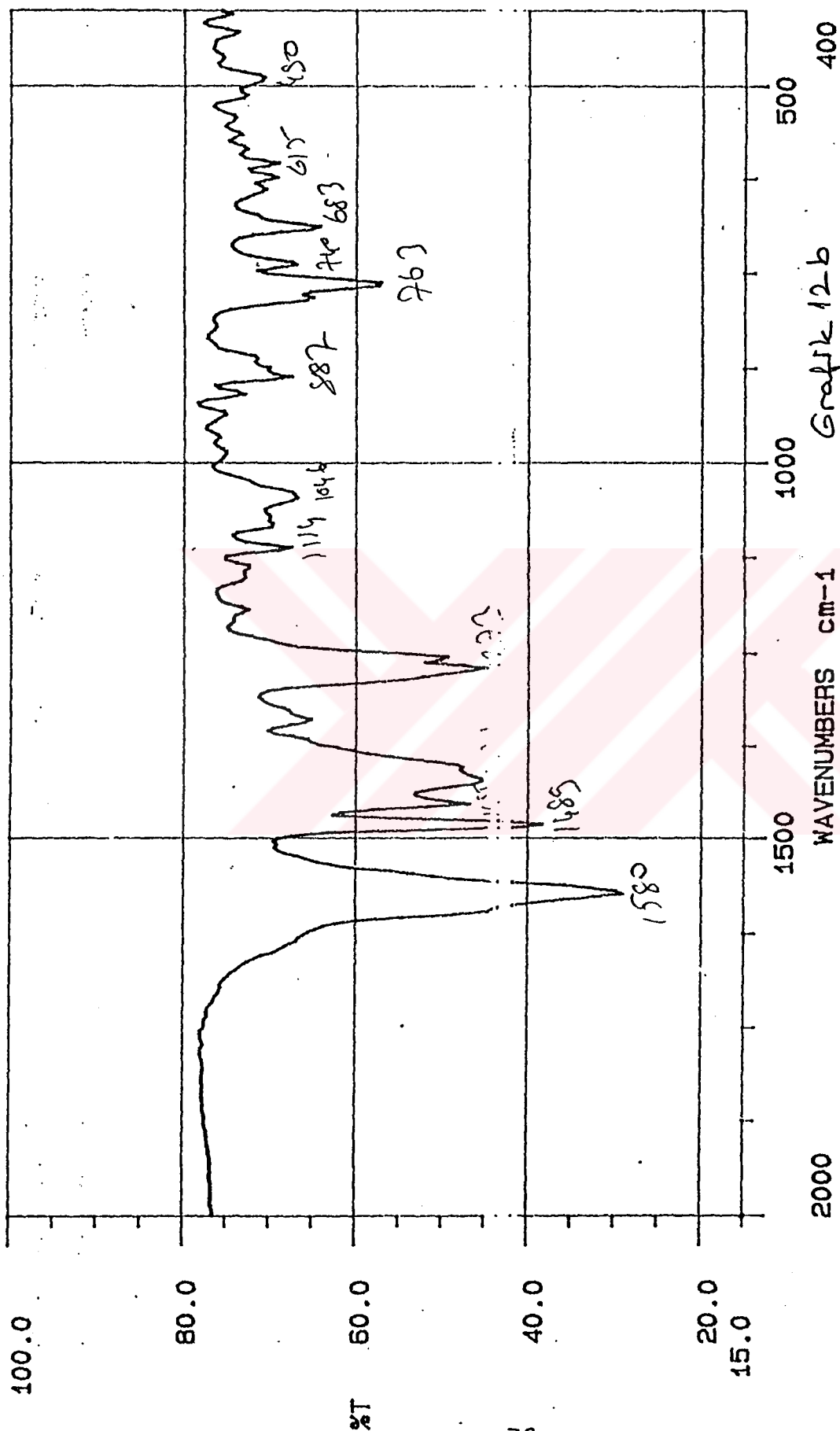
MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE: DBEDH₂Co Kompleksi DATE: 2024/06/26

RESOLUTION: 8 cm^{-1} SCANS COMPLETED: 10 GAIN: Normal

HISTORY: OPERATOR: Grafik 12a

COMMENTS: DBEDH₂Co Kompleksi



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE: DBEDH₂Co Complex

RESOLUTION: 8 cm-1

HISTORY: 8 cm-1

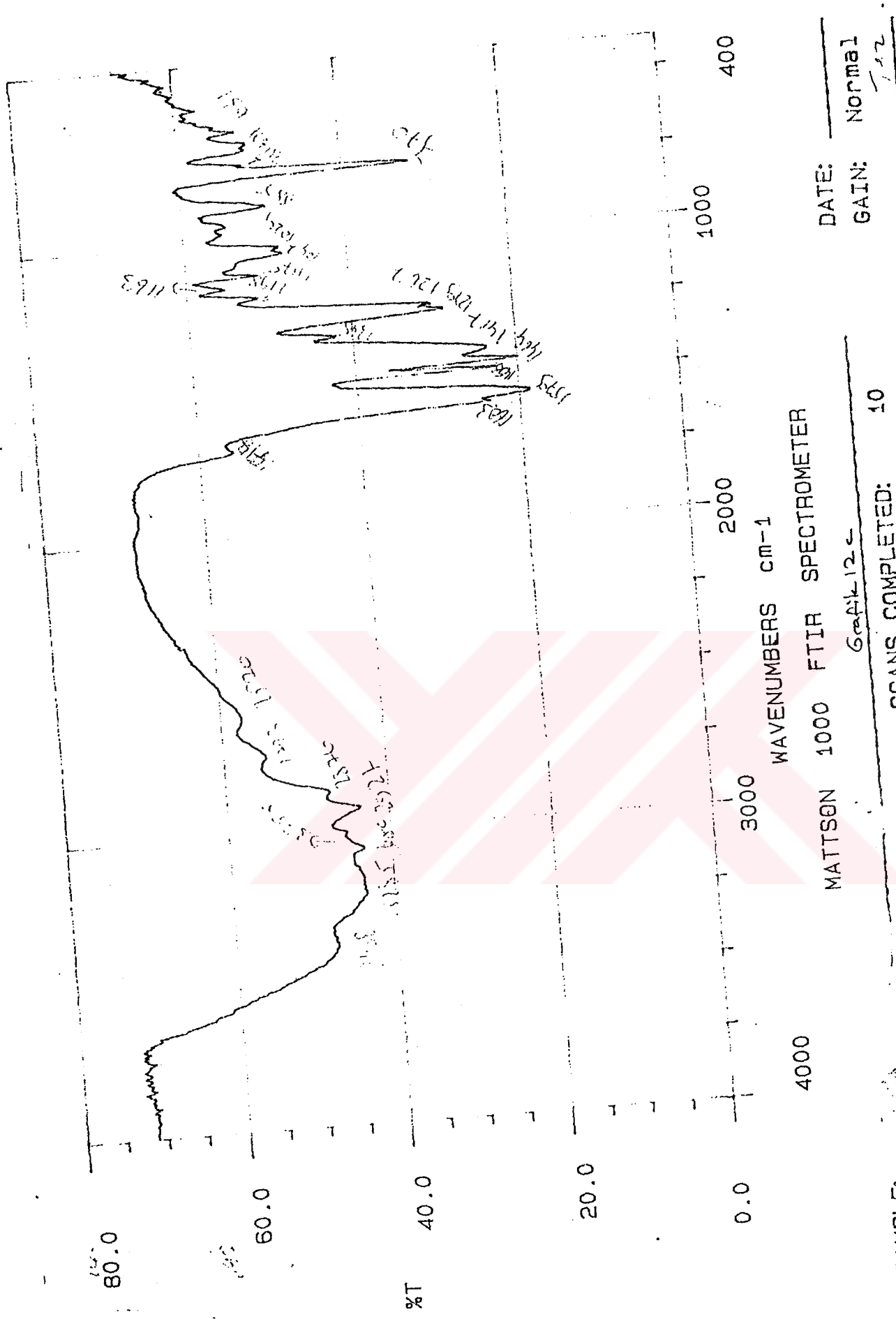
SCANS COMPLETED: 10

OPERATOR:

DATE:

GAIN: Normal

MM-V-0



DATE: _____
GAIN: Normal
112

WAVENUMBERS cm^{-1}

MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER
Gain 12x

SCANS COMPLETED: 10

OPERATOR: _____

SAMPLE: _____
RESOLUTION: 8 cm^{-1}

HISTORY: _____
DBEDH Co Kempton

100.0



Gratic 13a

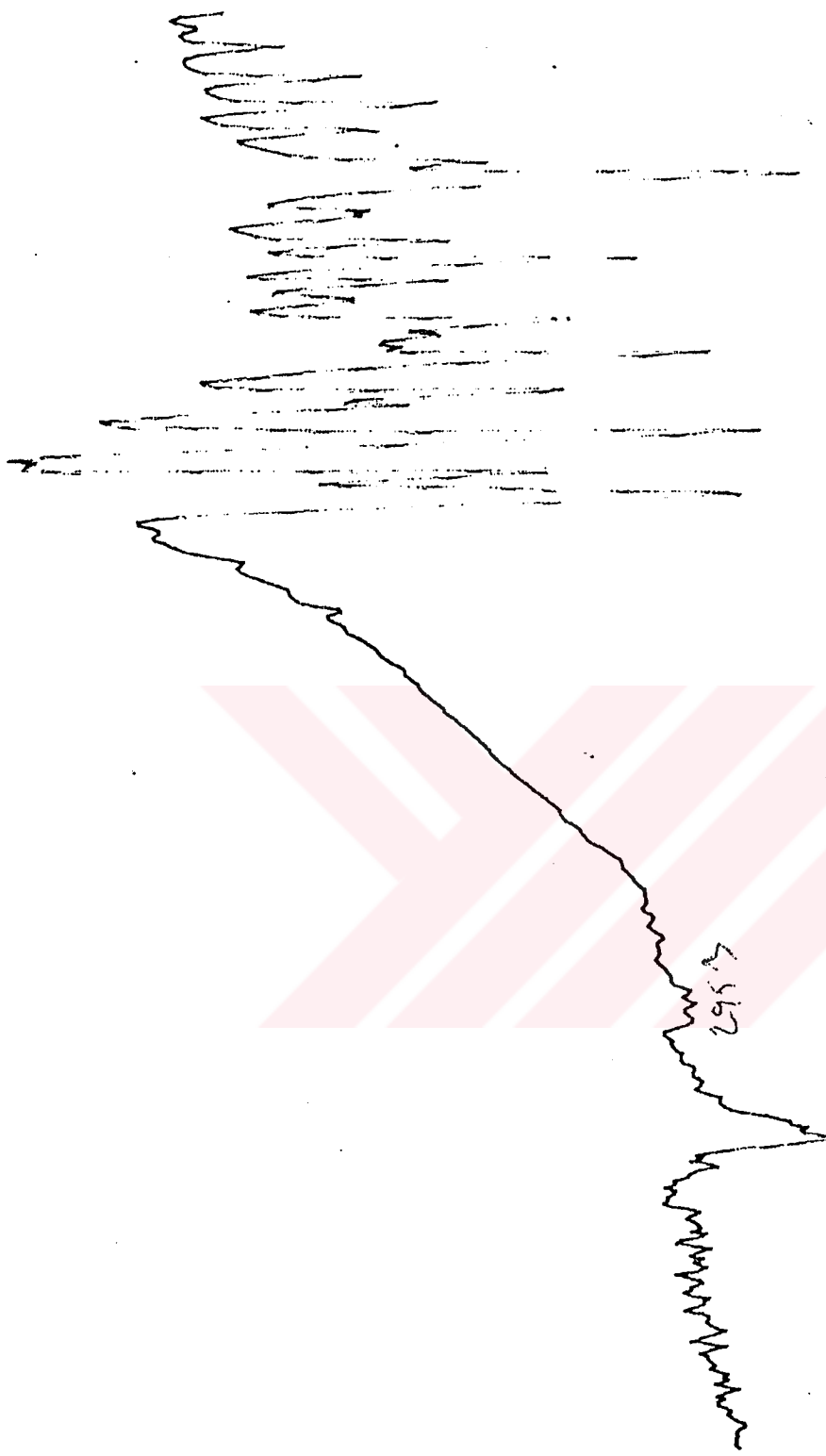
SAMPLE:	DDSDH ₂ Ni Kompleksi	DATE:	26.6-98
RESOLUTION:	8 cm⁻¹	GAIN:	Normal
HISTORY:		SCANS COMPLETED:	10
		OPERATOR:	



Grafik 13b

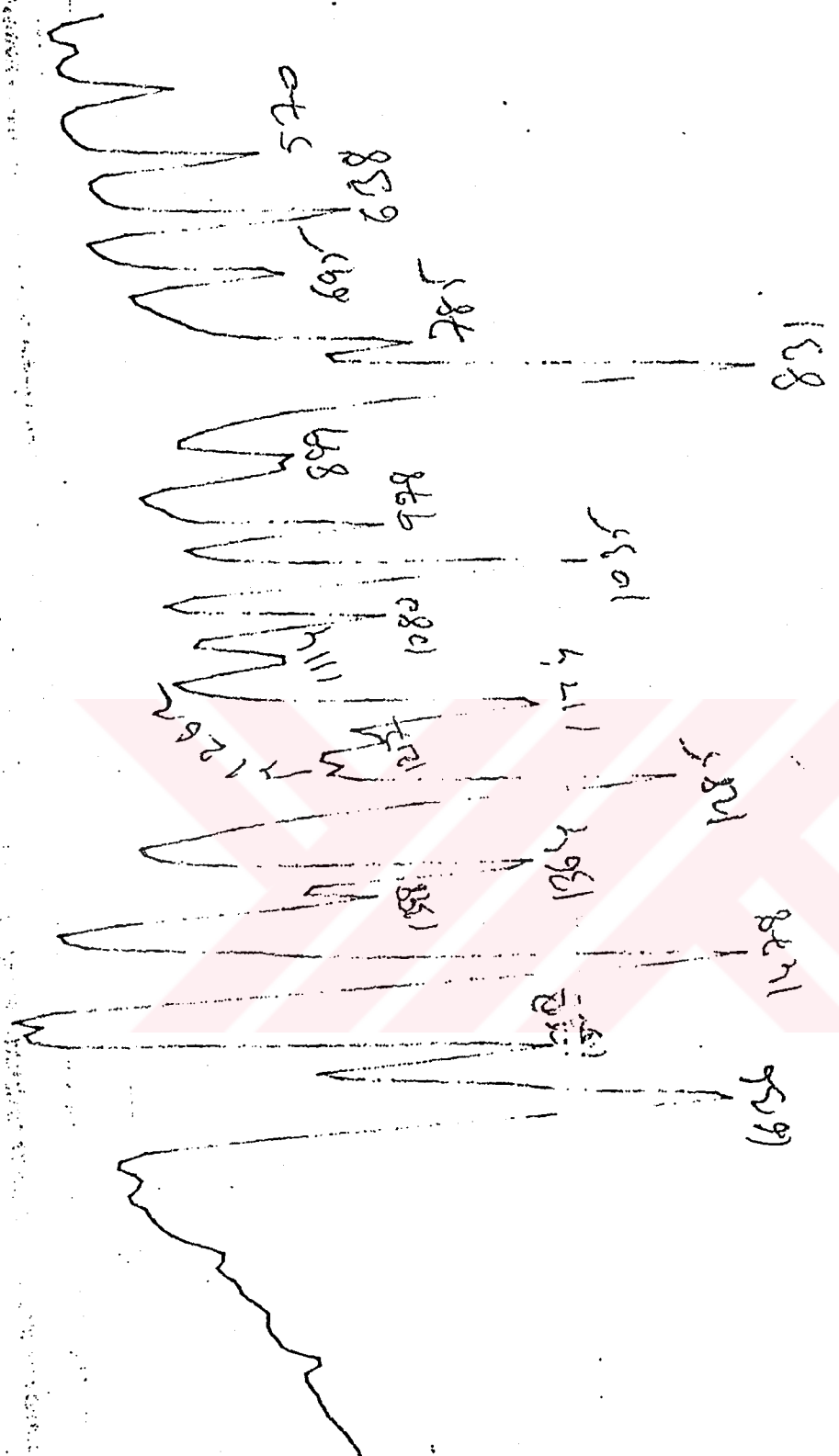
SAMPLE: _____	DATE: <u>26-6-98</u>
RESOLUTION: <u>8 cm⁻¹</u>	GAIN: <u>Normal</u>
HISTORY: _____	SCANS COMPLETED: <u>10</u>
	OPERATOR: _____

is bit



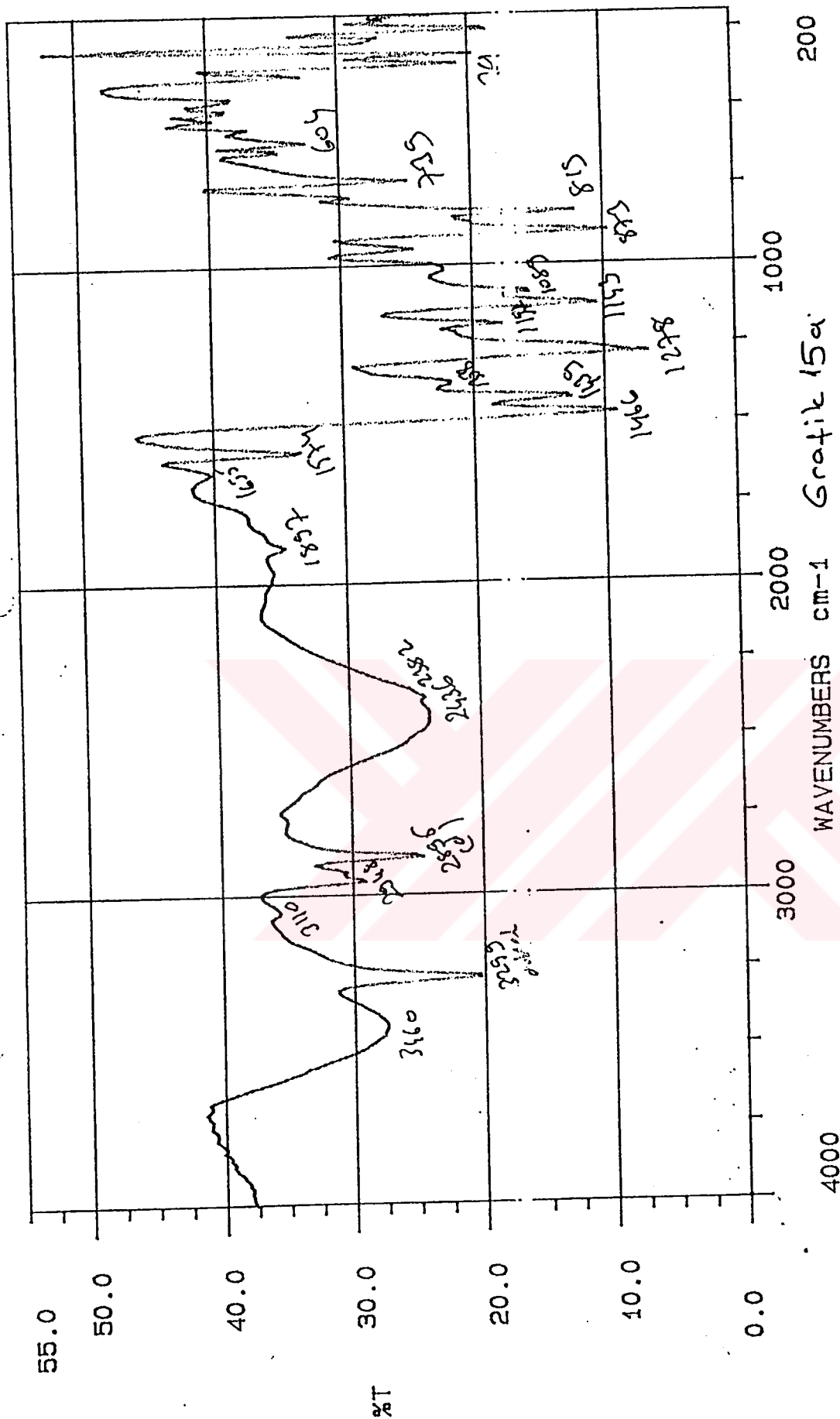
Grafik 14a

Br₂ DBED (schiff base)



Grafik 14b

B₂DBED (Schiff base)



200

WAVENUMBERS cm-1 Grafik 15a

1000

2000

3000

4000

MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

DATE: 08-08-98

GAIN: Normal

SAMPLE: —

RESOLUTION: 16 cm-1

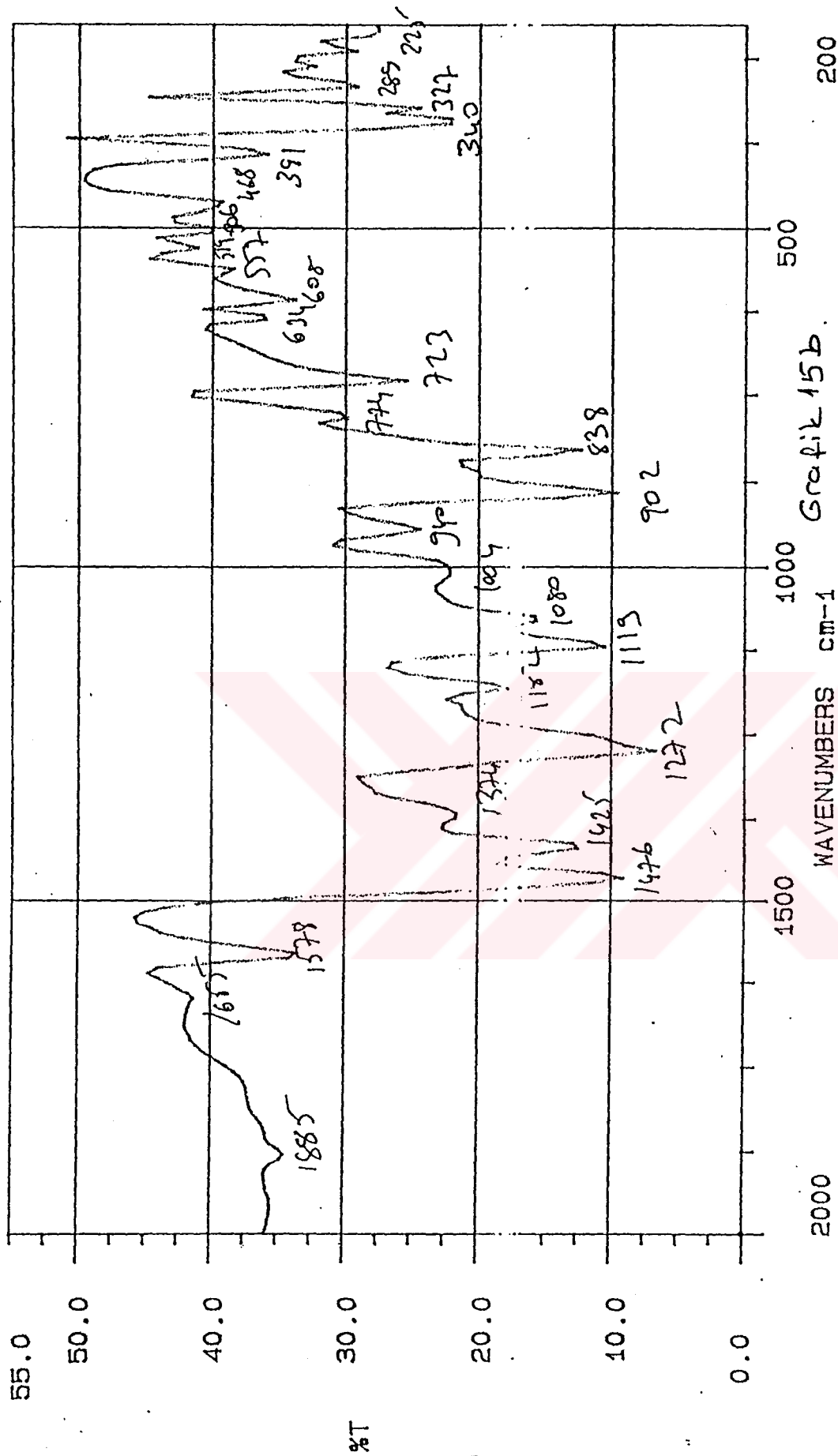
SCANS COMPLETED: 20

HISTORY:

OPERATOR: —

COMMENTS:

Ligand $\text{Br}_2\text{DBEDH}_2$ Ligand



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

B₂DBEDH₂ Ligand,

SAMPLE:

RESOLUTION: 16 cm⁻¹

HISTORY:

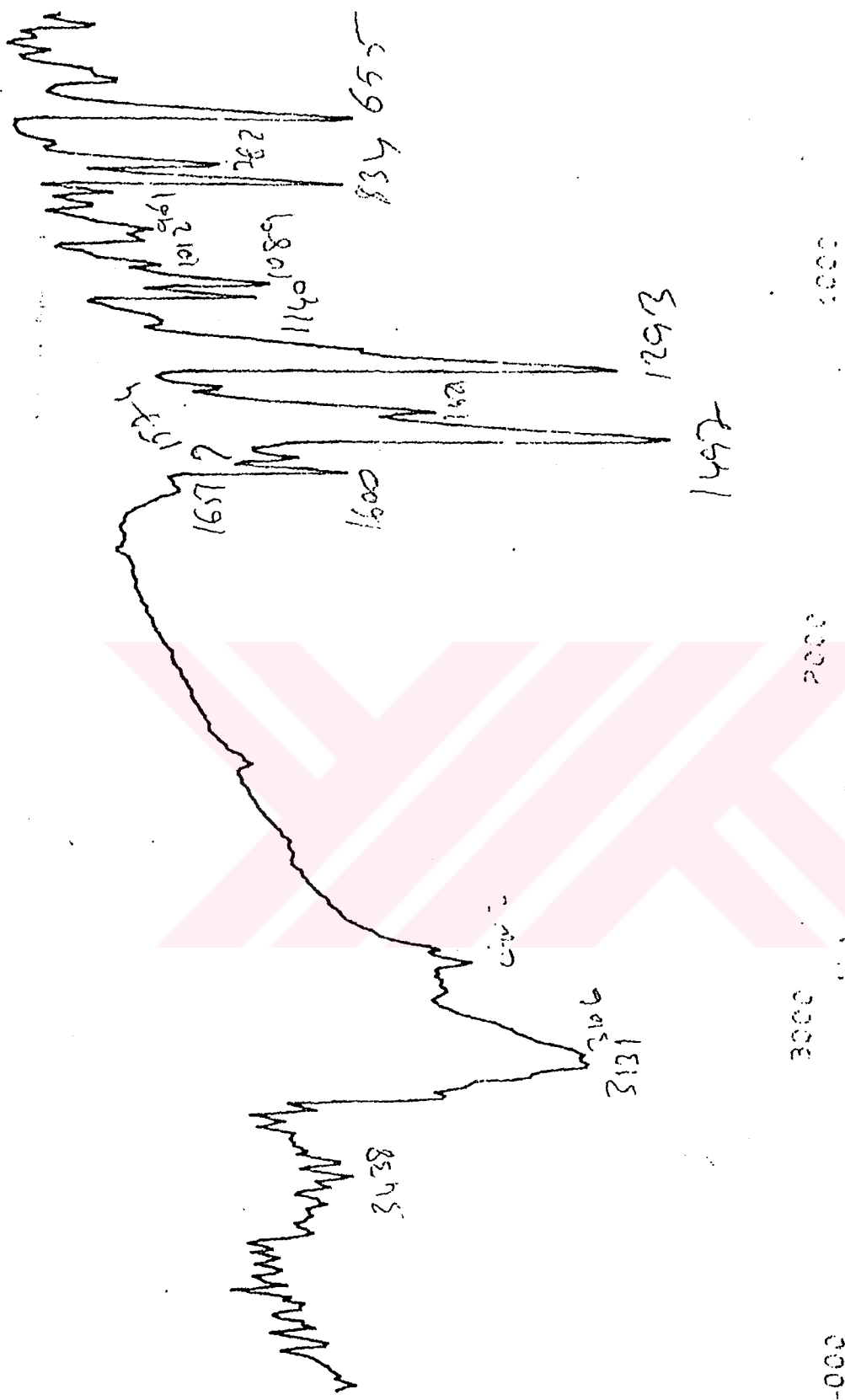
COMMENTS:

DATE:

GAIN: Normal

SCANS COMPLETED: 20

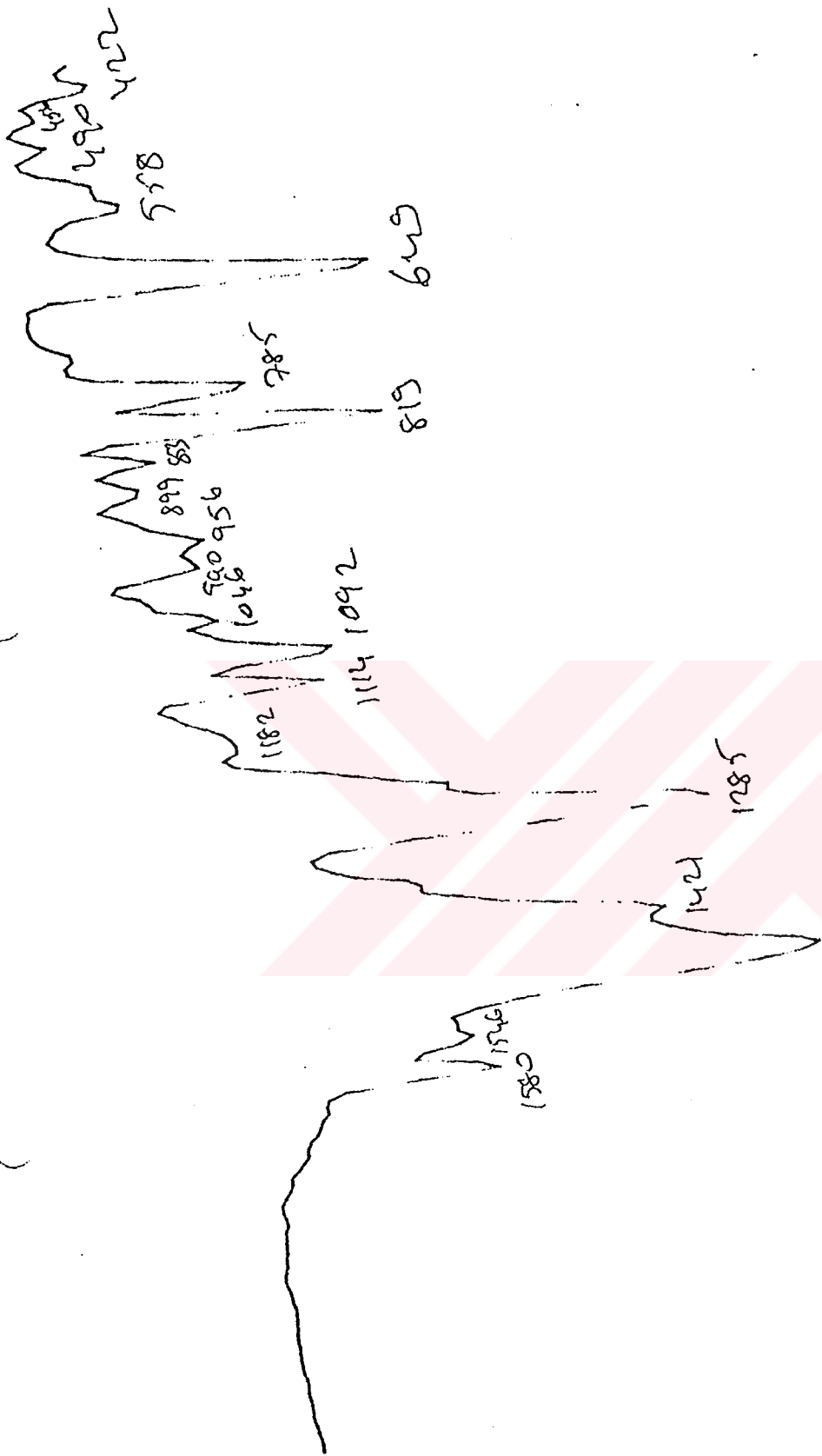
OPERATOR:



Grafik 16a

Ba_2DBEDH_2Cu Kompleks

05.08.99



Grafik 16 b

$\text{Br}_2\text{DBEDH}_2\text{Cu}$ Kompleksi

05.08.99

100.0

80.0

60.0

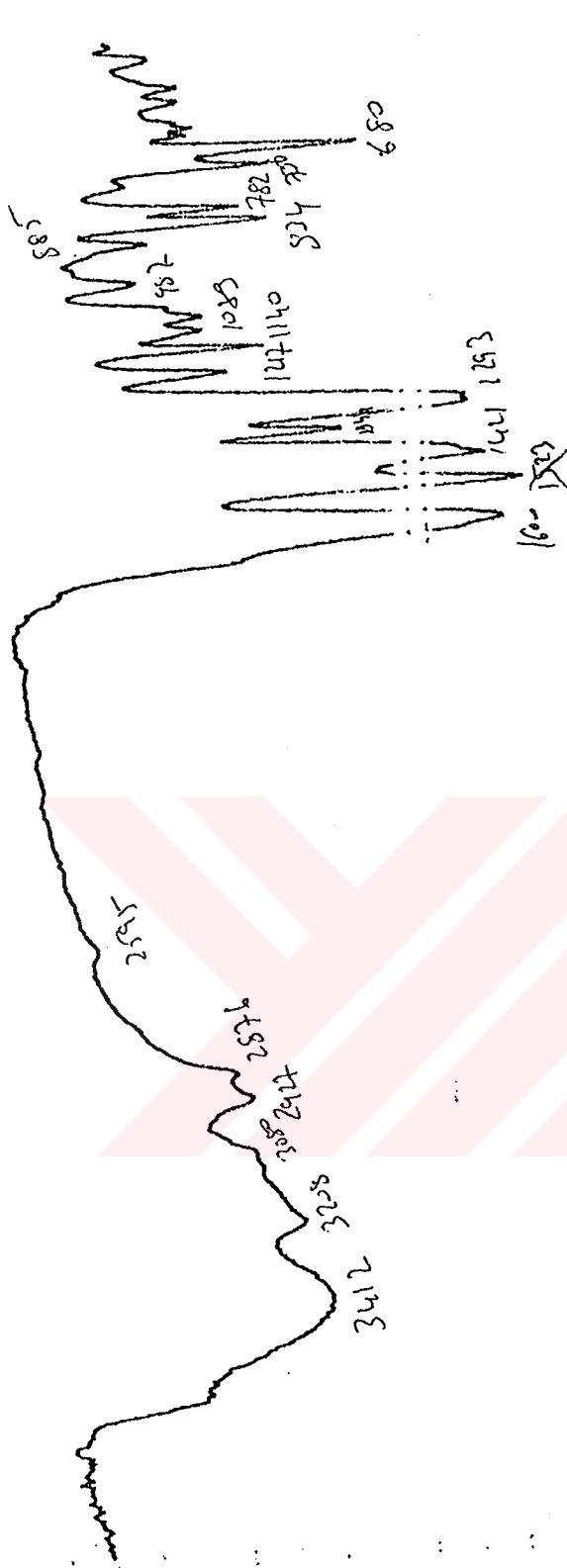
40.0

20.0

0.0

%T

82



400

1000

2000

3000

4000

WAVENUMBERS cm^{-1}

Grafik 17a

MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

17.7.98

Br₂DGEDH₂Co-Kompleksi

SDMS 30.0.0.0.0.0

30.0.0.0.0.0

SAFARI

4.150.0.0.0.0.0

17.7.98

17.7.98

100.0

80.0

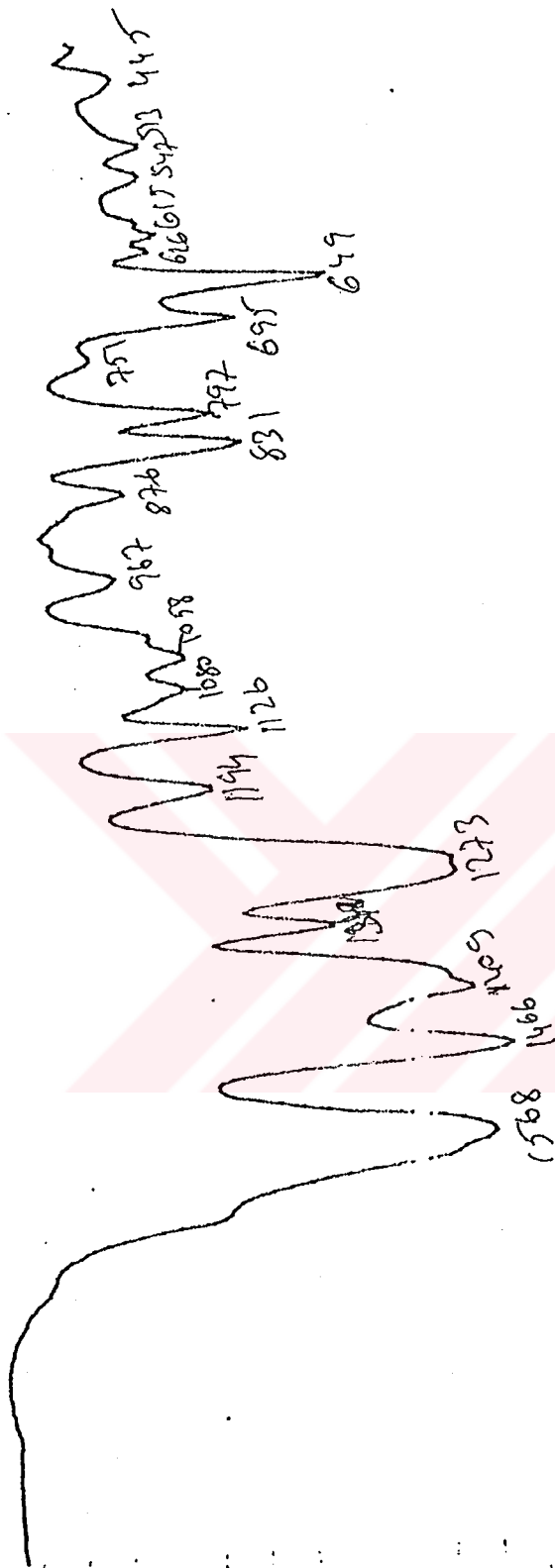
60.0

40.0

20.0

0.0

%T



2000

1500

1000

500

400

WAVENUMBERS CM-1

Gratik 17b

MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

17.7.98

Br₂DBEDH₂Co Kompleksi

SAMPLE:

ANALYST:

DATE:

SC 1000 FTIR

1000

100.0

80.0

60.0

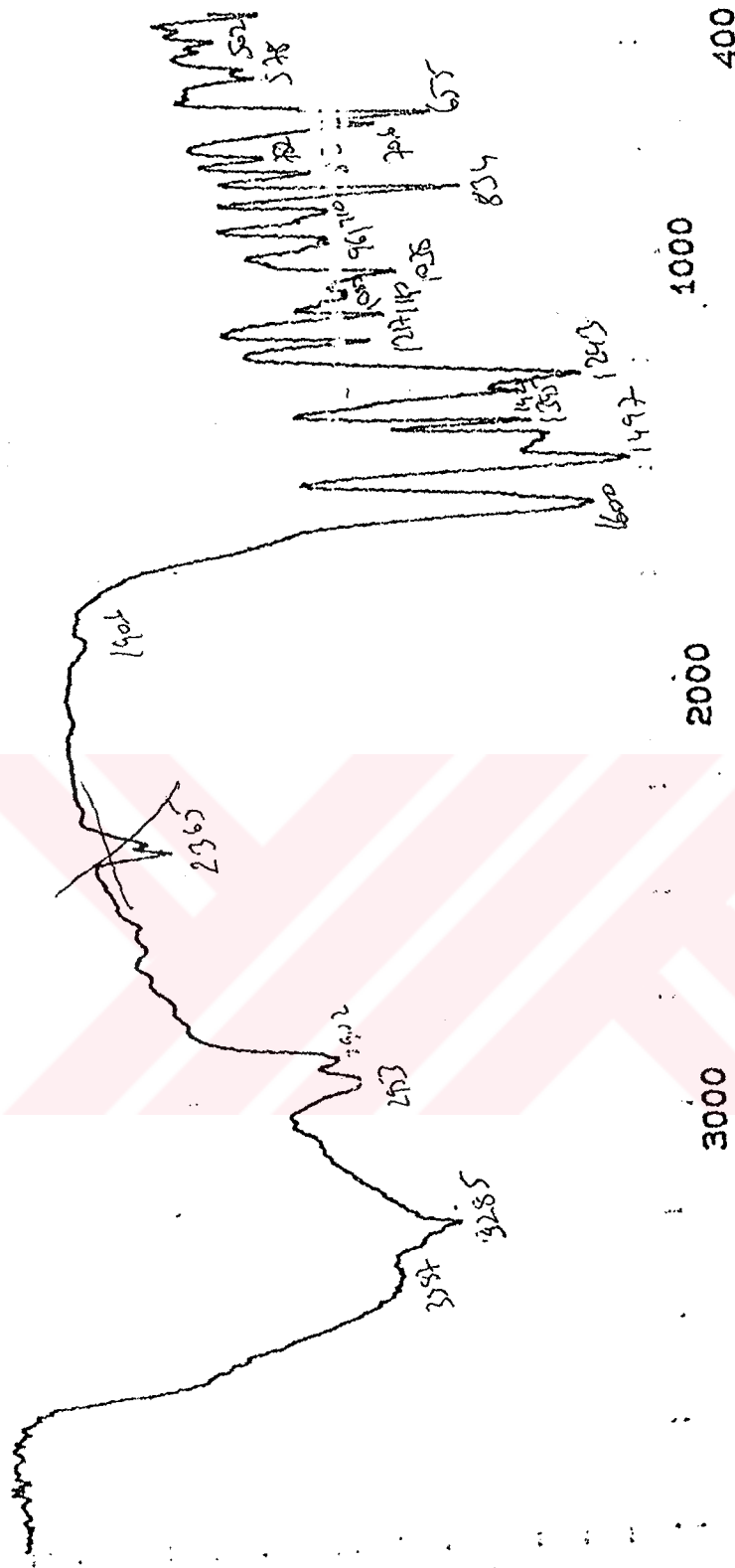
40.0

20.0

0.0

87

84



WAVENUMBERS cm^{-1}

MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

Graphic 184

B₂D₃EDH.Ni.Kompleksi.

DATE: 17.2.2018

ANALYST: ...

LABORATORY: ...

100.0

80.0

60.0

40.0

20.0

0.0

%T

85

1897

2000

1500

1255

1000

500

400

Graph 18b

WAVENUMBERS CM-1

SPECTROMETER

FTIR

1000

MATTSON

B₂D₂EDH₂Ni Kompleksi

DATE

GAIR NORMAL

SAMPLE

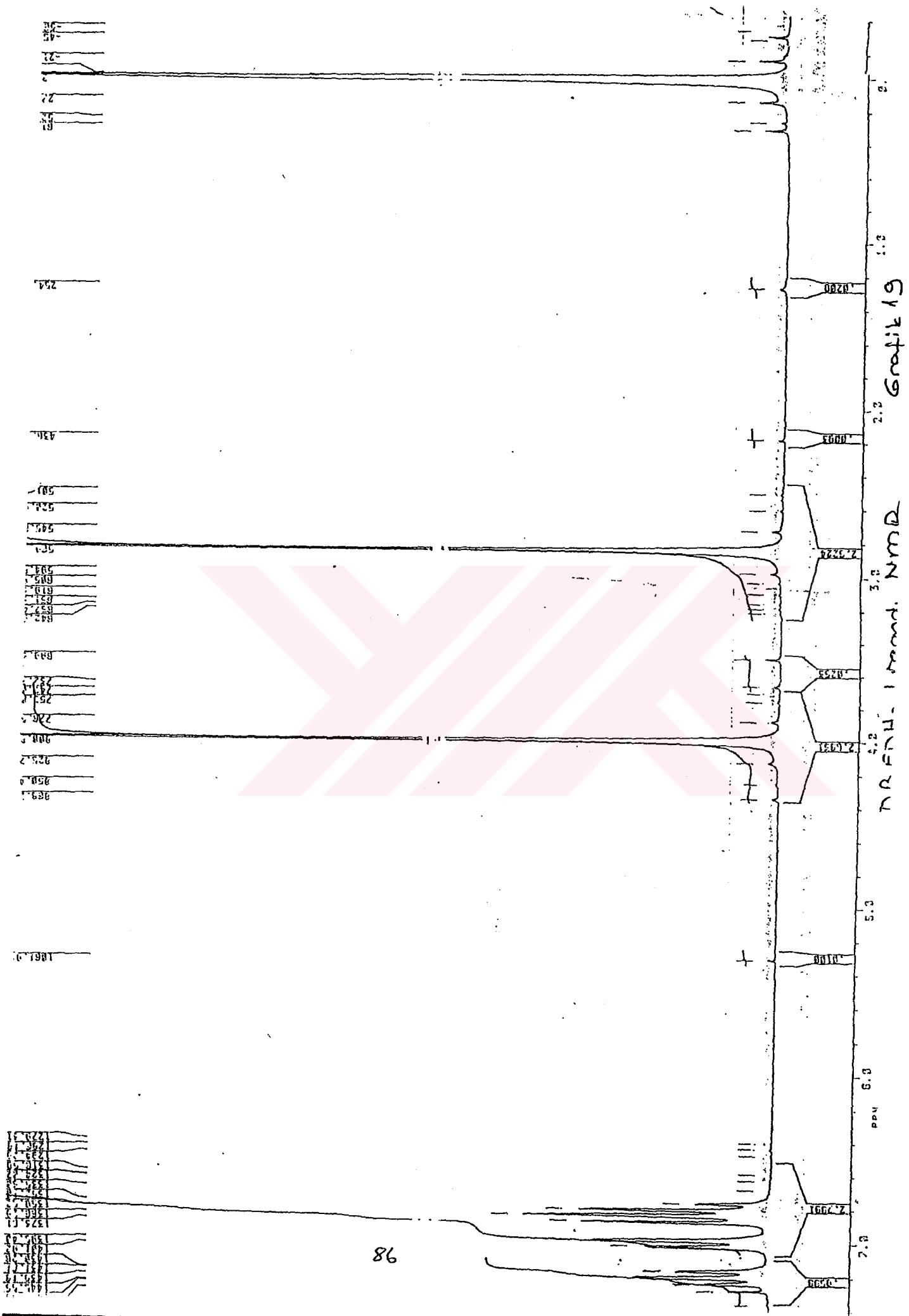
RESOLUTION: 8 CM-1

HISTORY:

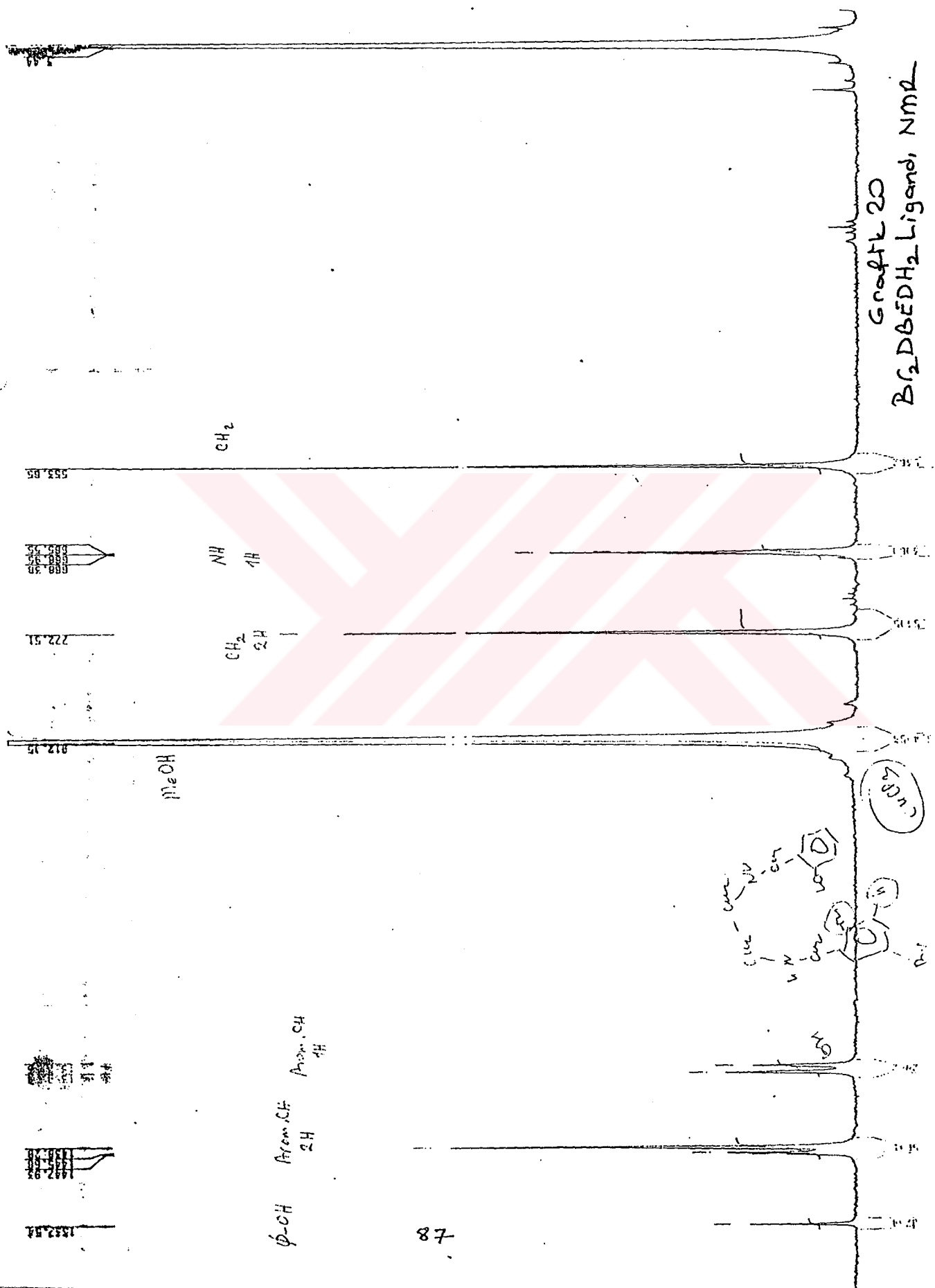
NO. 185

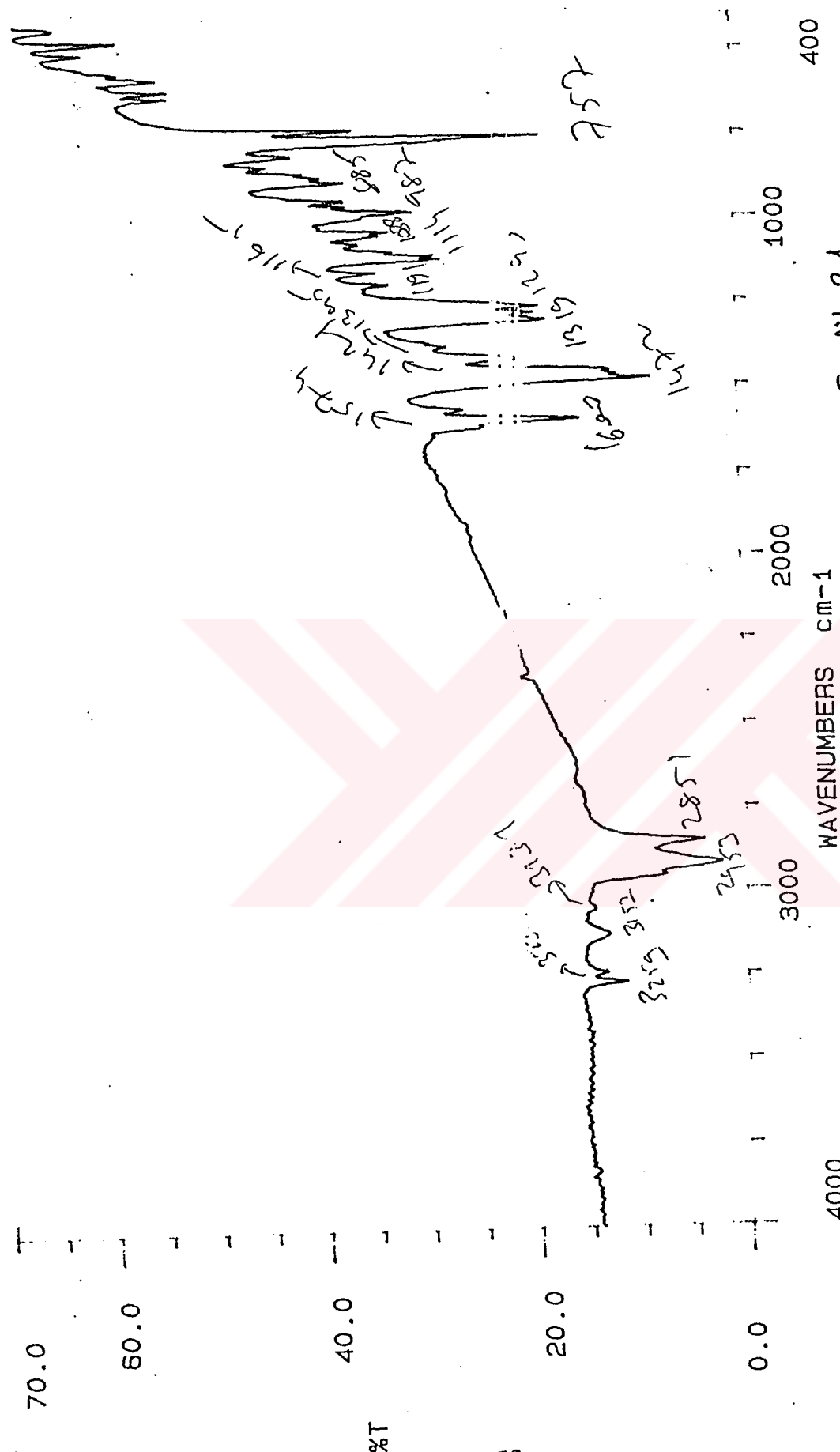
SCANS COMPLETED: 40

OPERATOR



86





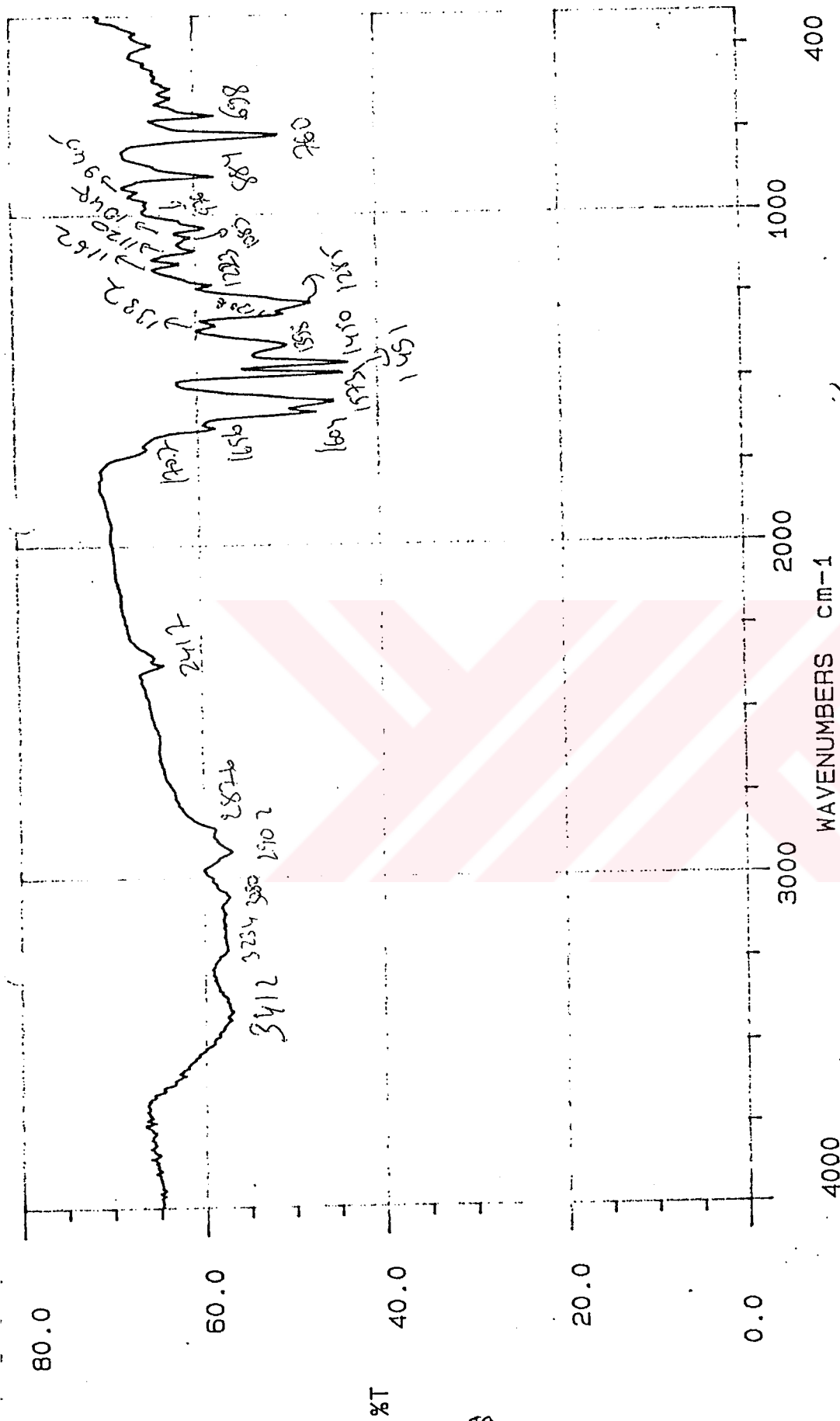
26.11.98

SAMPLE: _____
 RESOLUTION: 8 cm-1 SCANS COMPLETED: 10 GAIN: Normal
 HISTORY: _____
 OPERATOR: _____
 DRENNH. Komplet: abgelesenen absorbierenden sonderk: IR grafisch

Grafik 21

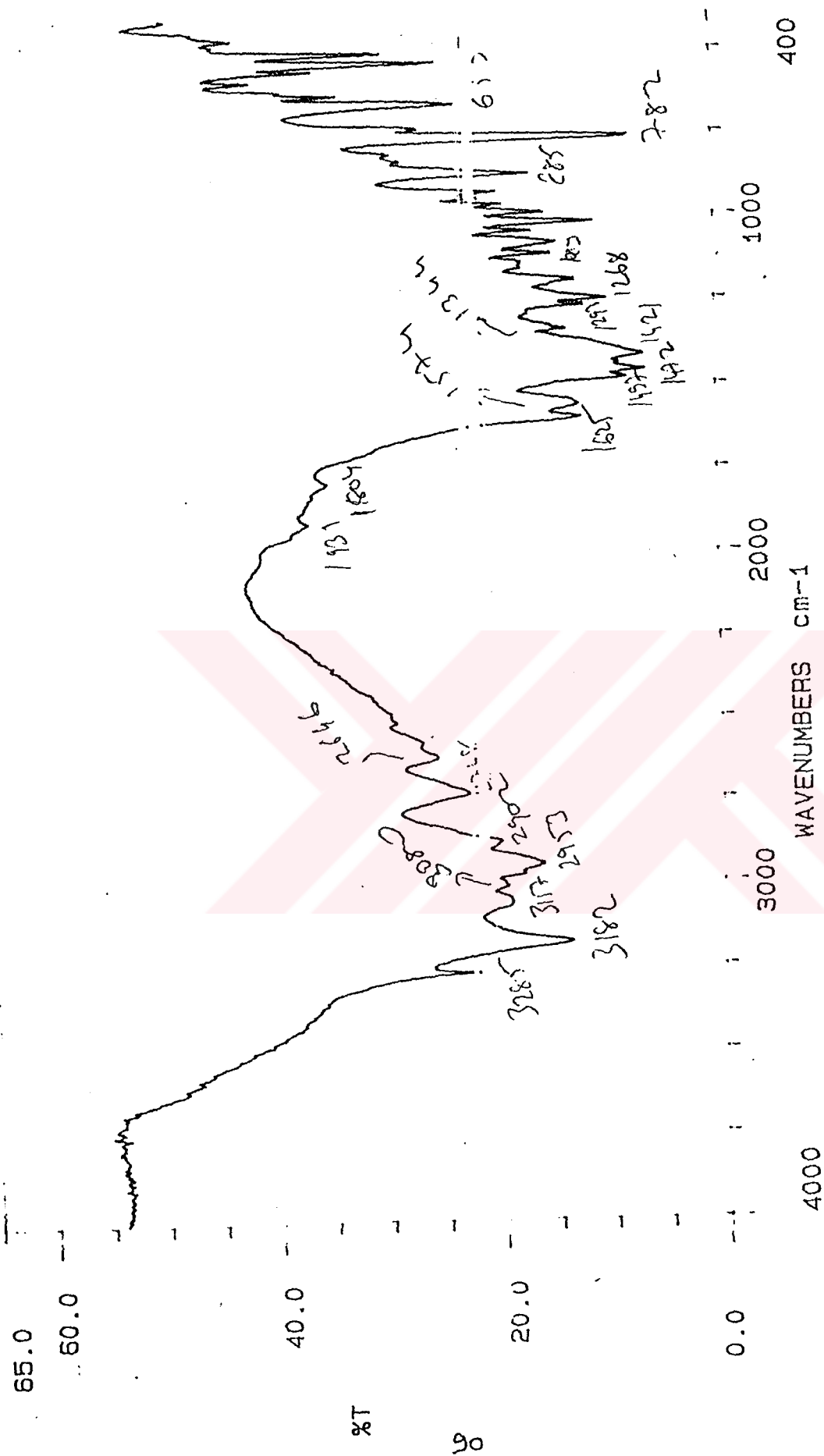
MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

WAVENUMBERS cm-1



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE:	DATE: 16-11-98
RESOLUTION: 8 cm ⁻¹	GAIN: Normal
HISTORY:	SCANS COMPLETED: 10
COMMENTS:	OPERATOR: Grafik 22
DBEDH ₂ C- Kompleksi; okesifen absorpsiyonunda sonra IR	



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE:

RESOLUTION: 8 cm^{-1}

HISTORY:

SCANS COMPLETED: 10

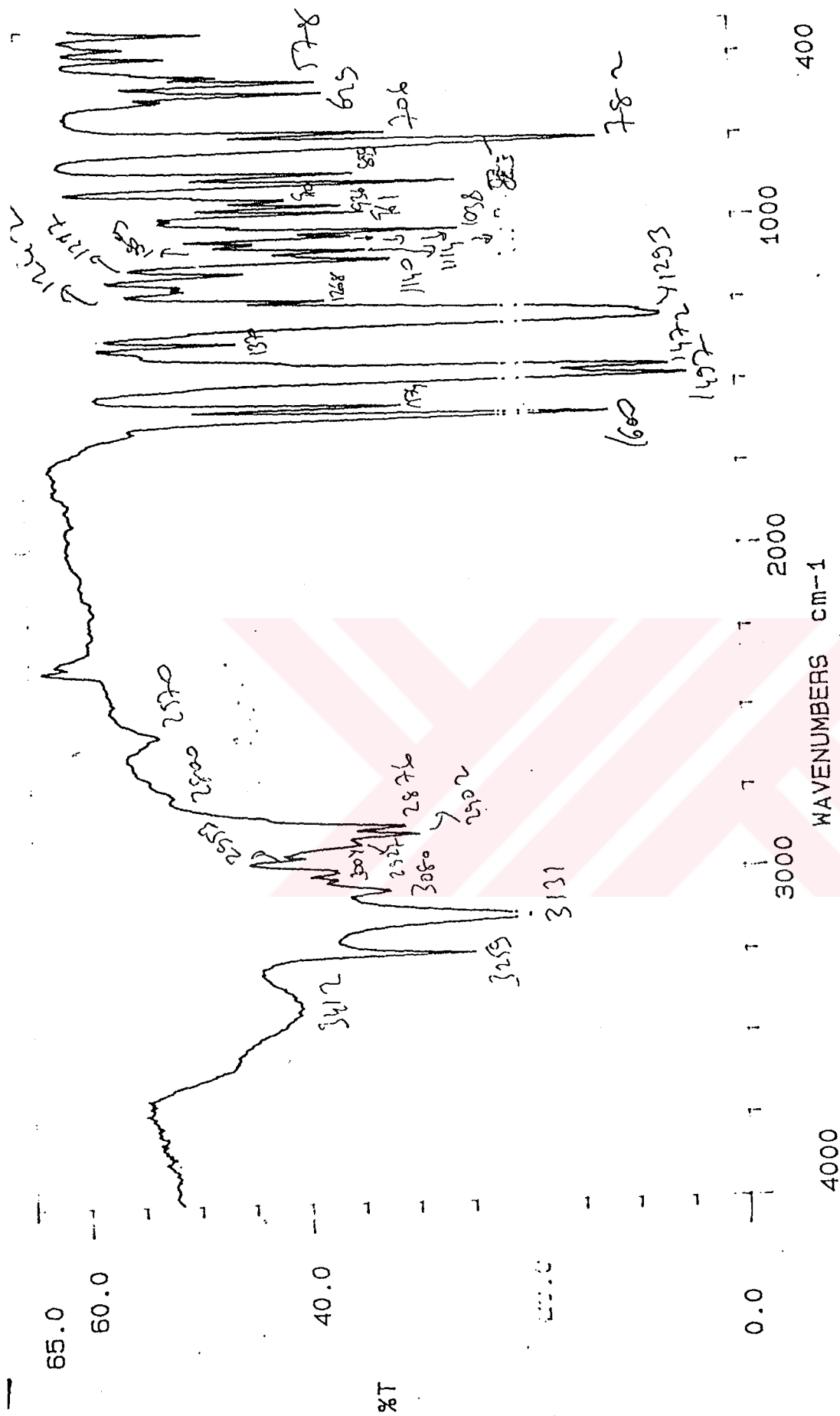
OPERATOR:

Grafik 23

DATE: 25.11.98

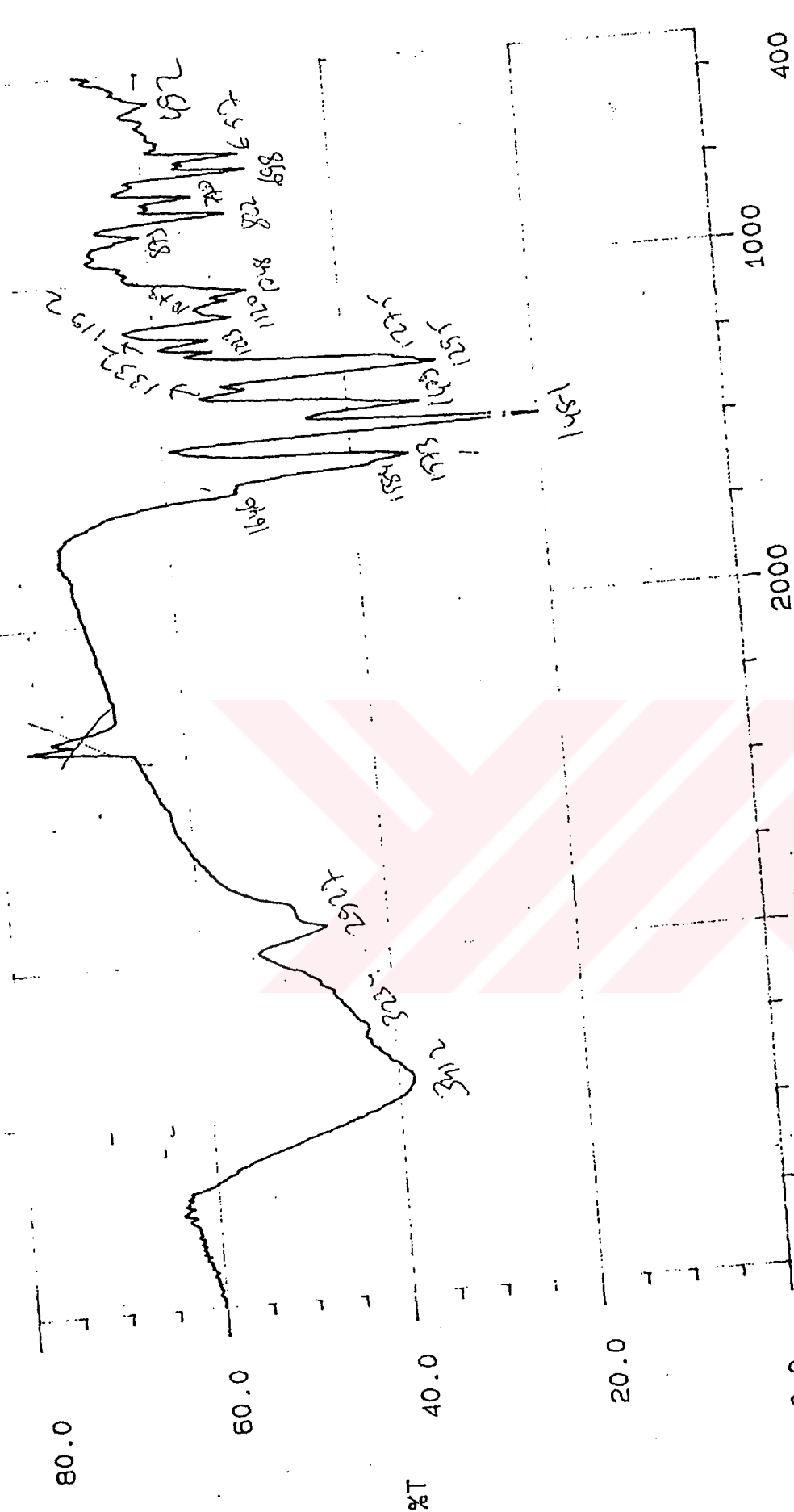
GAIN: Normal

NAME: NIKAMOLAB. ALKYL AROMATIC AMINE TIL



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE:	DATE: 25.11.98
RESOLUTION: 8 cm⁻¹	GAIN: Normal
HISTORY:	SCANS COMPLETED: 10
COMMENTS:	OPERATOR: Grafik 24
B ₂ D ₂ BEDH ₂ Cu Kompleksi oksijen Absorpsiyamada sonca F.R	



3000
WAVENUMBERS cm-1
1000 FTIR SPECTROMETER
MATTSON 1000-1000 (1000 cm-1)

DATE: 15.11.98
GAIN: Normal

SAMPLE:

RESOLUTION: 8 cm-1

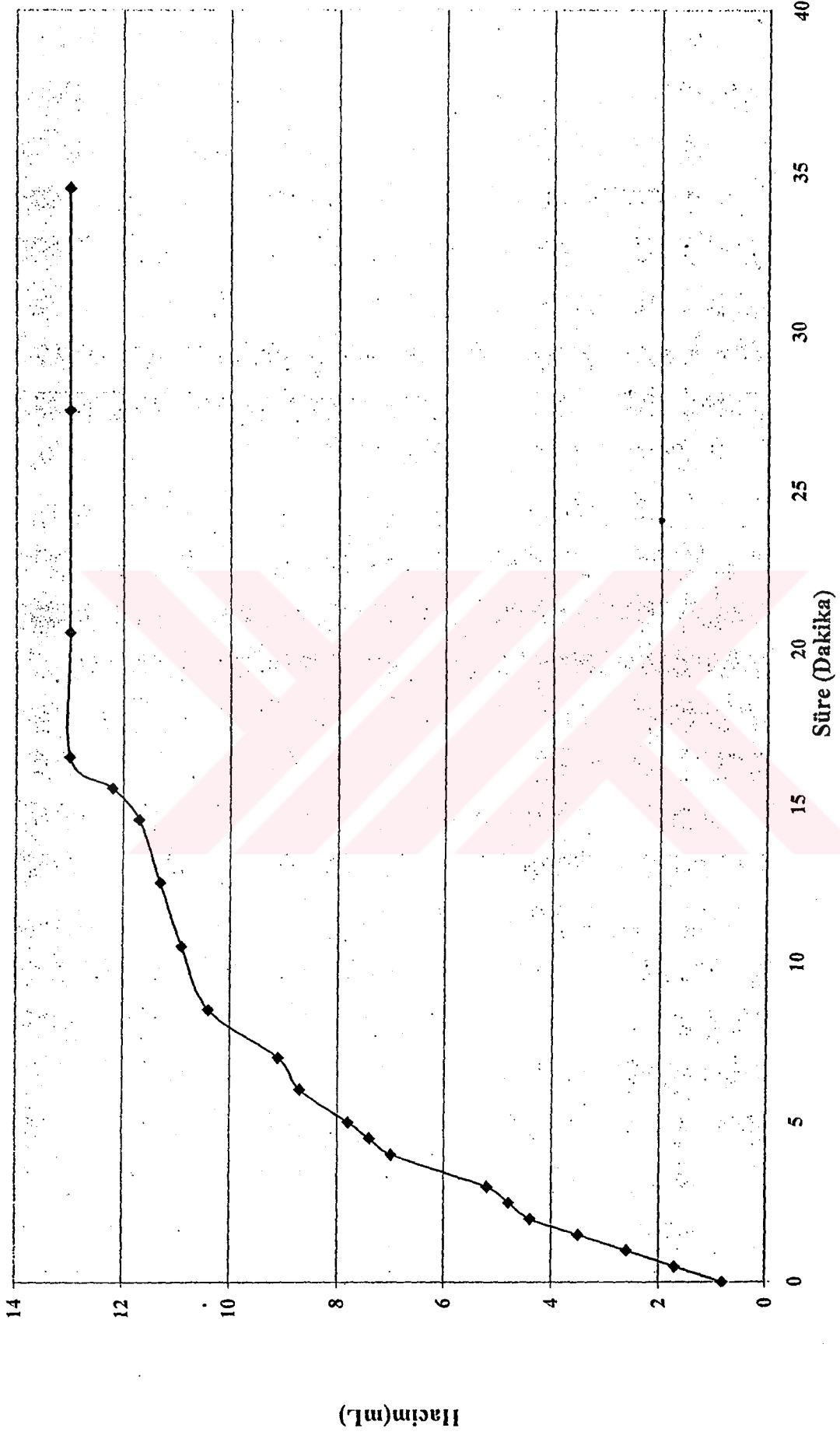
HISTORY:

COMMENTS:

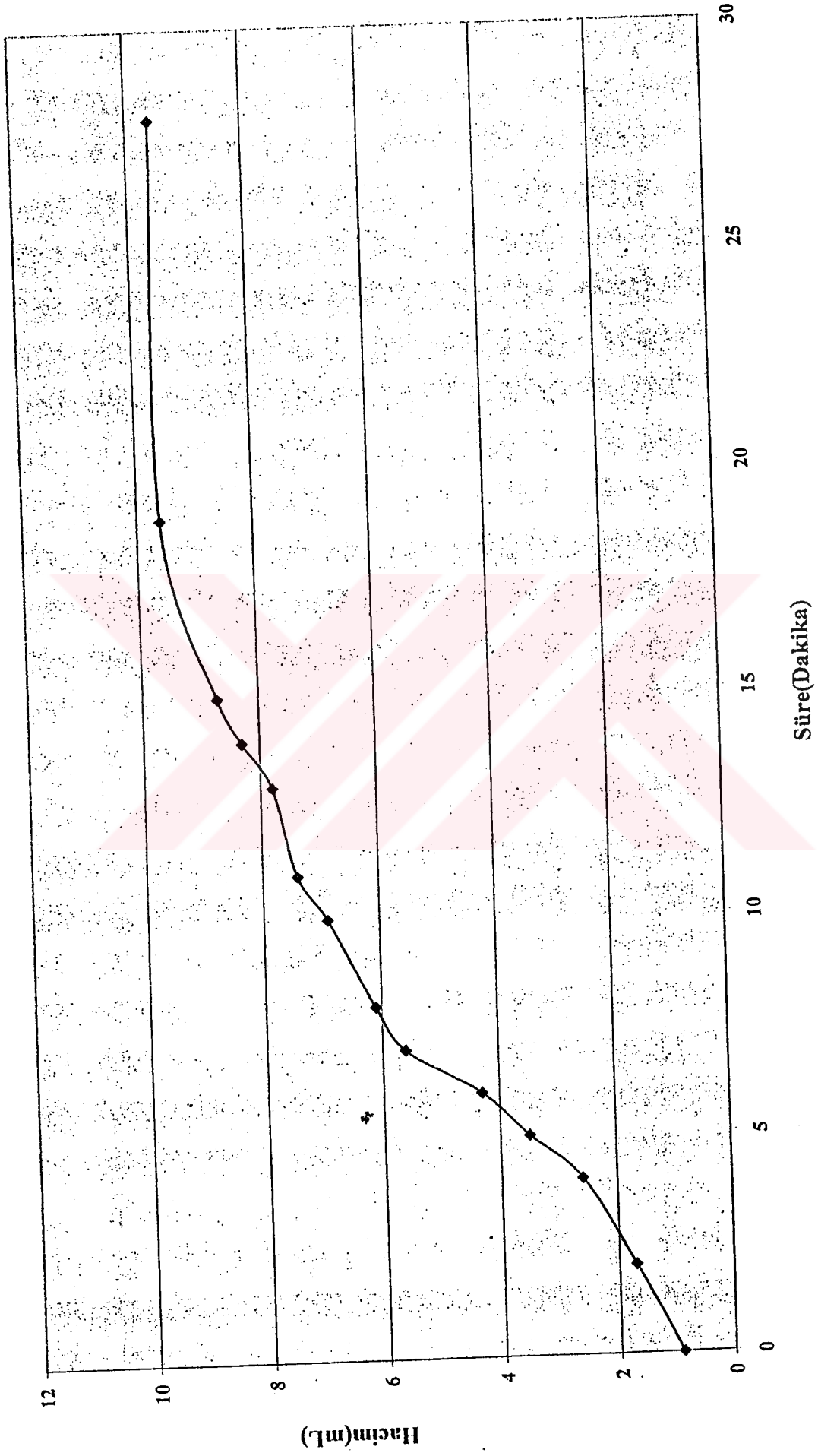
SCANS COMPLETED: 20
OPERATOR: Grafik 25

B CM-1 OPERATOR: _____
B_{C2} DBEDH₂ Co Kompleksi Oktafijen Atsörpsiy aradan sararak I.2

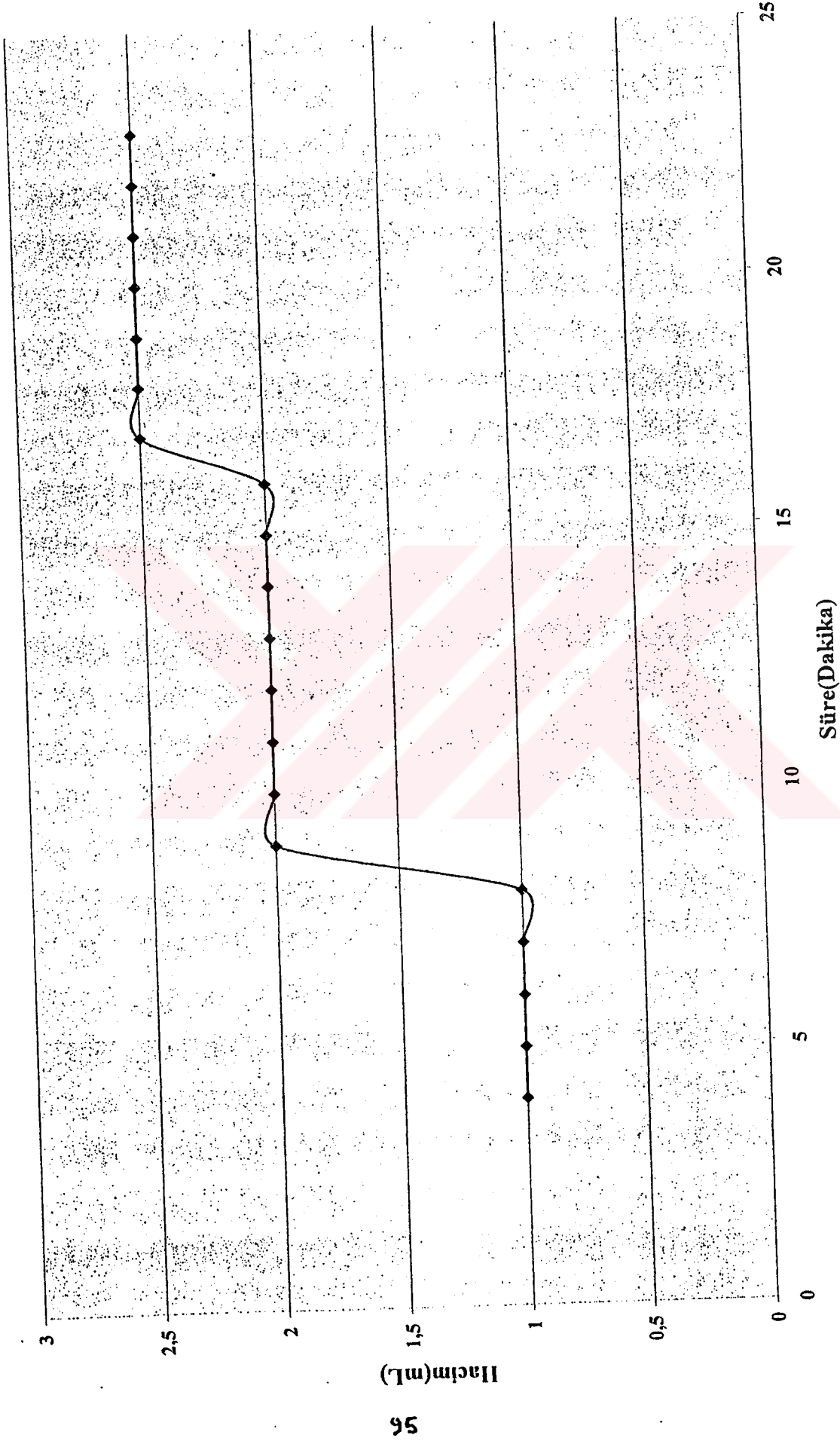
DBEDH₂Co Kompleksi Oksijen Absorbsiyon Eğrisi



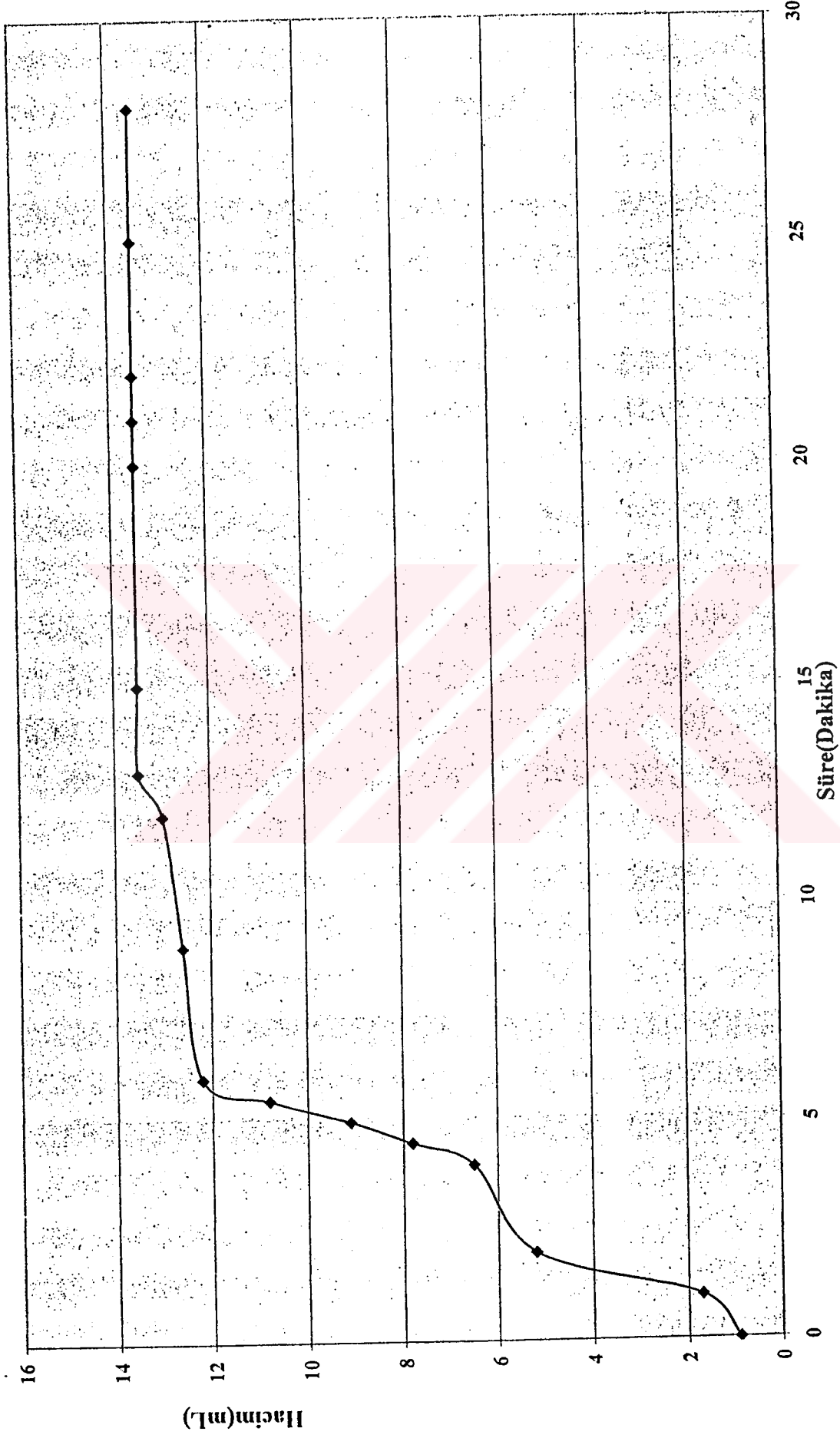
DBEDH₂Cu Kompleksinin Oksijen Absorbsiyon Eğrisi



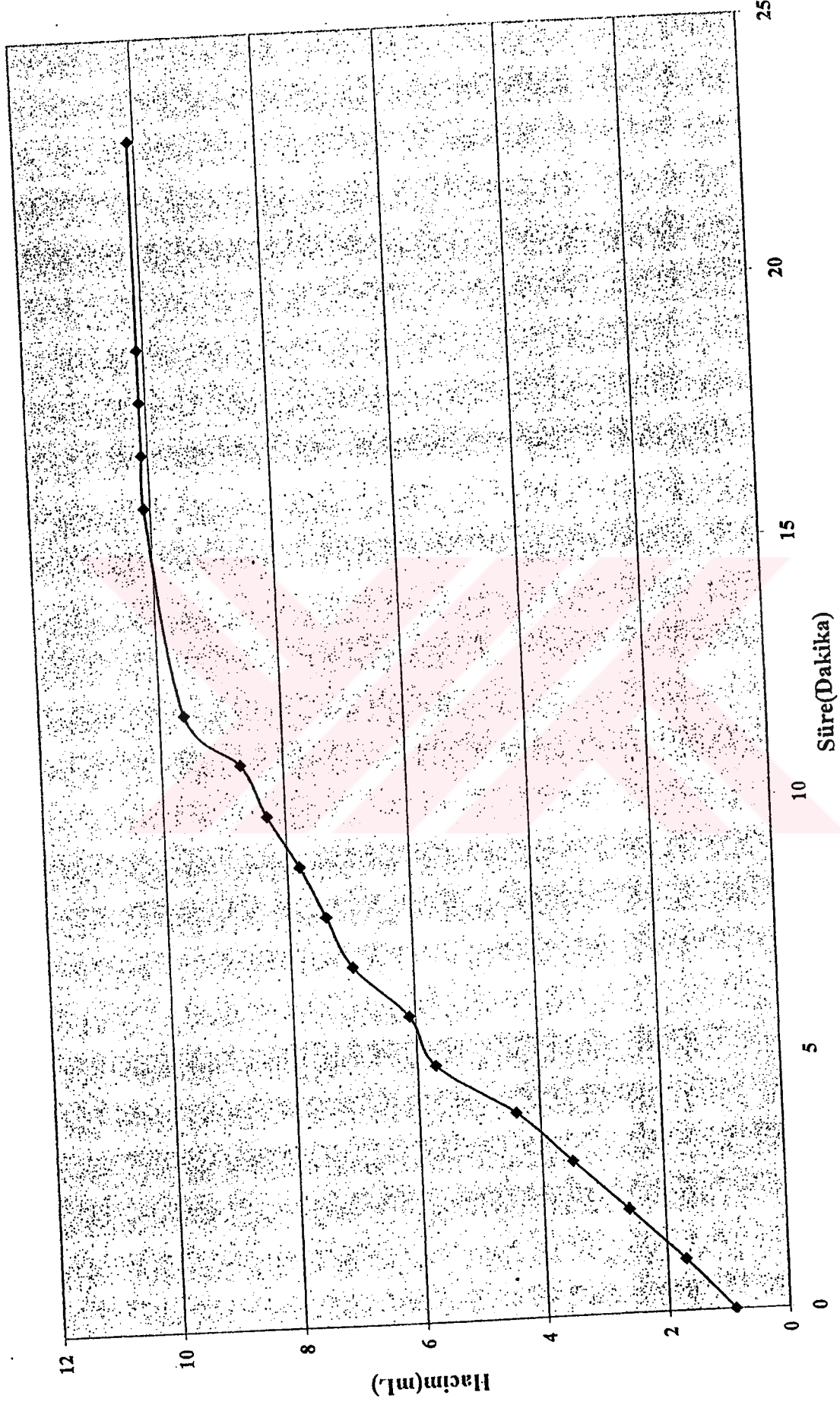
DBEDH₂Ni Kompleksinin Oksijen Absorbsiyon Eğrisi



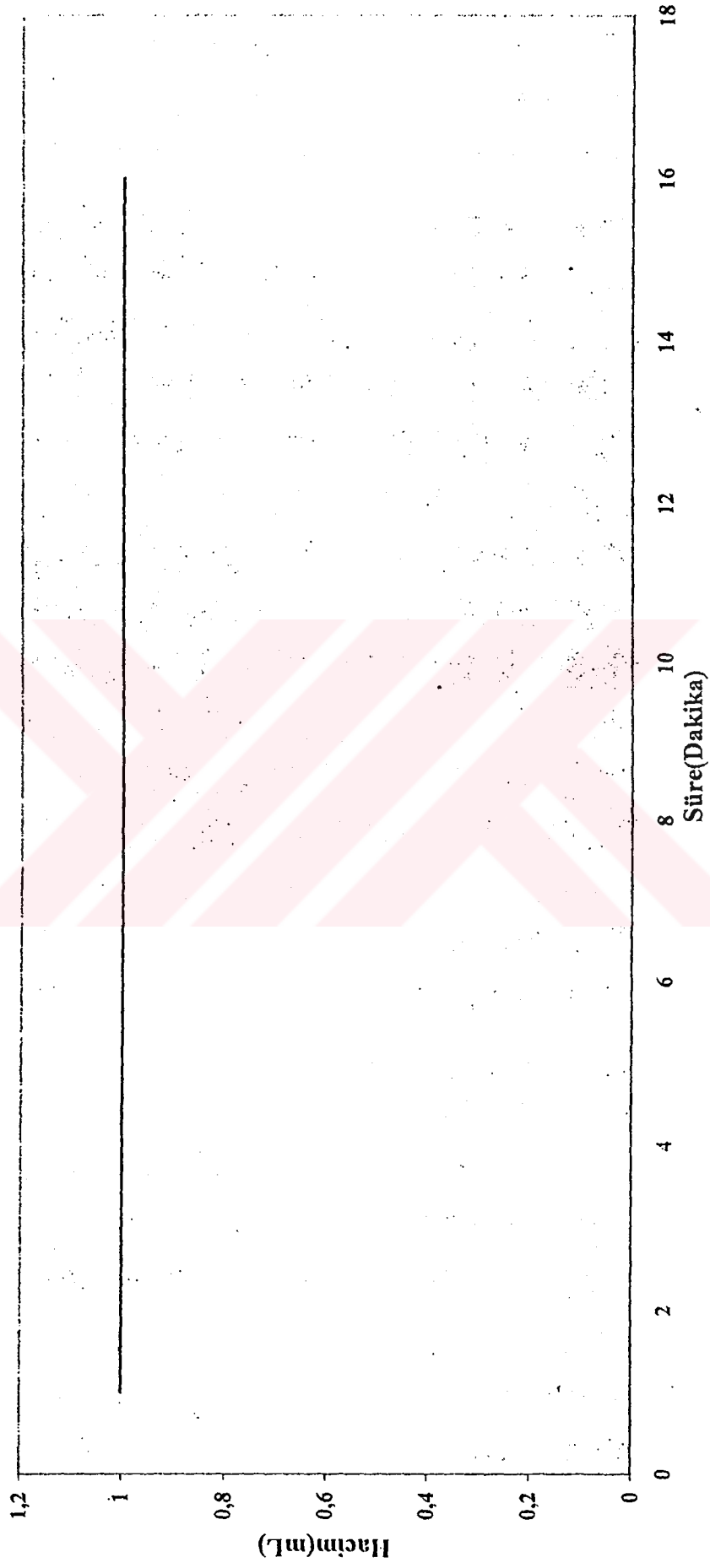
Br₂DBEDH₂Co Kompleksi Oksijen absorpsiyon Eğrisi



Br₂DBEDH₂Cu Kompleksi Oksijen Absorbsiyon Eğrisi



Br₂DBEDH₂Ni Kompleksinin Oksijen Aborbsiyon Eğrisi

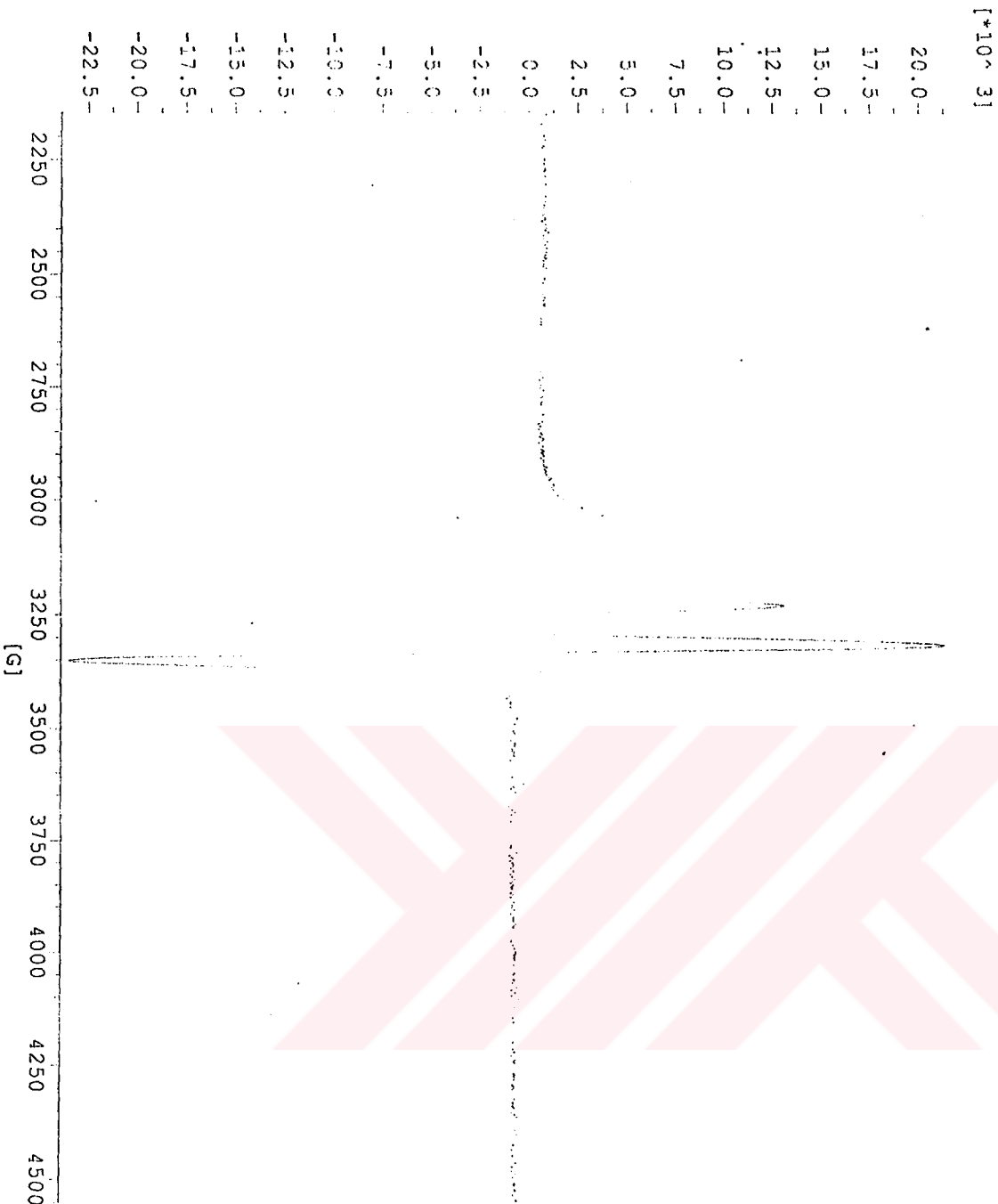


1H-EPR Acquisition

FileName: C:\User\Majitov\Sample1\BY-2(DMF)_293.par

SrEDANH Cu²⁺ 293K (DMF)

Date: 07-Dec-1998 Time: 18/32



Parameter List

Operator: Resul Yilgin
 Resonator: C:\...\st9713.cal
 Acq. Date: 04-Dec-1998
 # of Scans: 1

Field
 Center Field: 3350.000 G
 Sweep Width: 2400.000 G
 Resolution: 1024 points

Microwave
 Frequency: 9.463 GHz
 Power: 126.600 mW

Receiver
 Receiver Gain: 6.32e+004
 Phase: 0.00 deg
 Harmonic: 1
 Mod. Frequency: 100.00 kHz
 Mod. Amplitude: 5.00 G

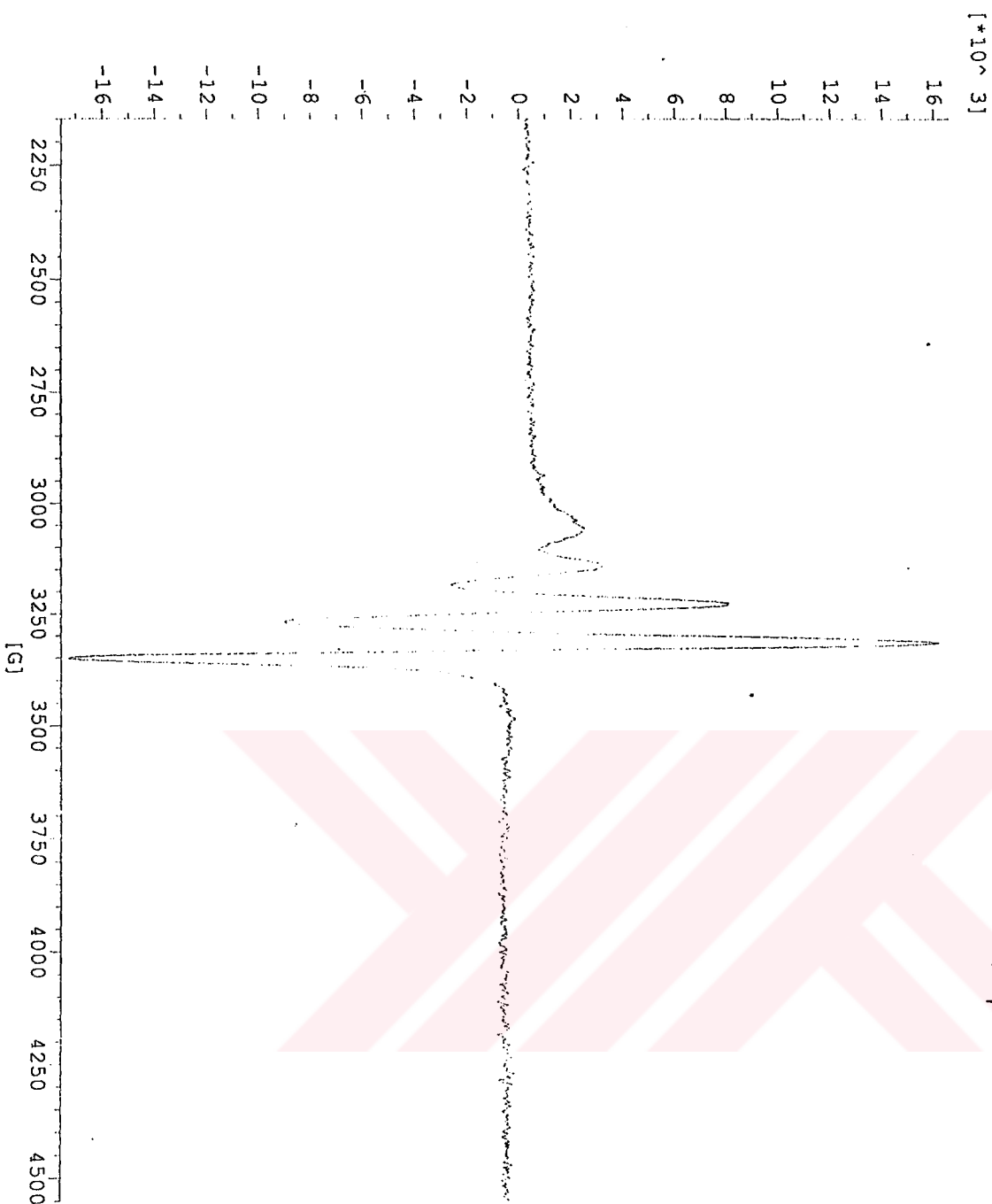
Signal Channel
 Conversion: 81.920 ms
 Time Constant: 81.920 ms
 Sweep Time: 83.886 s

IN-EPR Acquisition

Filename: C:\User\Majitov\Sample1\BY-2(DMF)_84.par

SAEDANHCu²⁺ D.M.F

84K



Date: 07-Dec-1998 Time: 18/31



Parameter List

Operator: Resul Yilgin
Resonator: C:\...\st9713.cal
Acqu. Date: 04-Dec-1998
of Scans: 1

Field

Center Field: 3350.000 G
Sweep Width: 2400.000 G
Resolution: 1024 points

Microwave

Frequency: 9.463 GHz
Power: 63.460 mW

Receiver

Receiver Gain: 6.32e+004
Phase: 0.00 deg
Harmonic: 1
Mod. Frequency: 100.00 KHz
Mod. Amplitude: 5.00 G

Signal Channel

Conversion: 81.920 ms
Time Constant: 81.920 ms
Sweep Time: 83.886 s

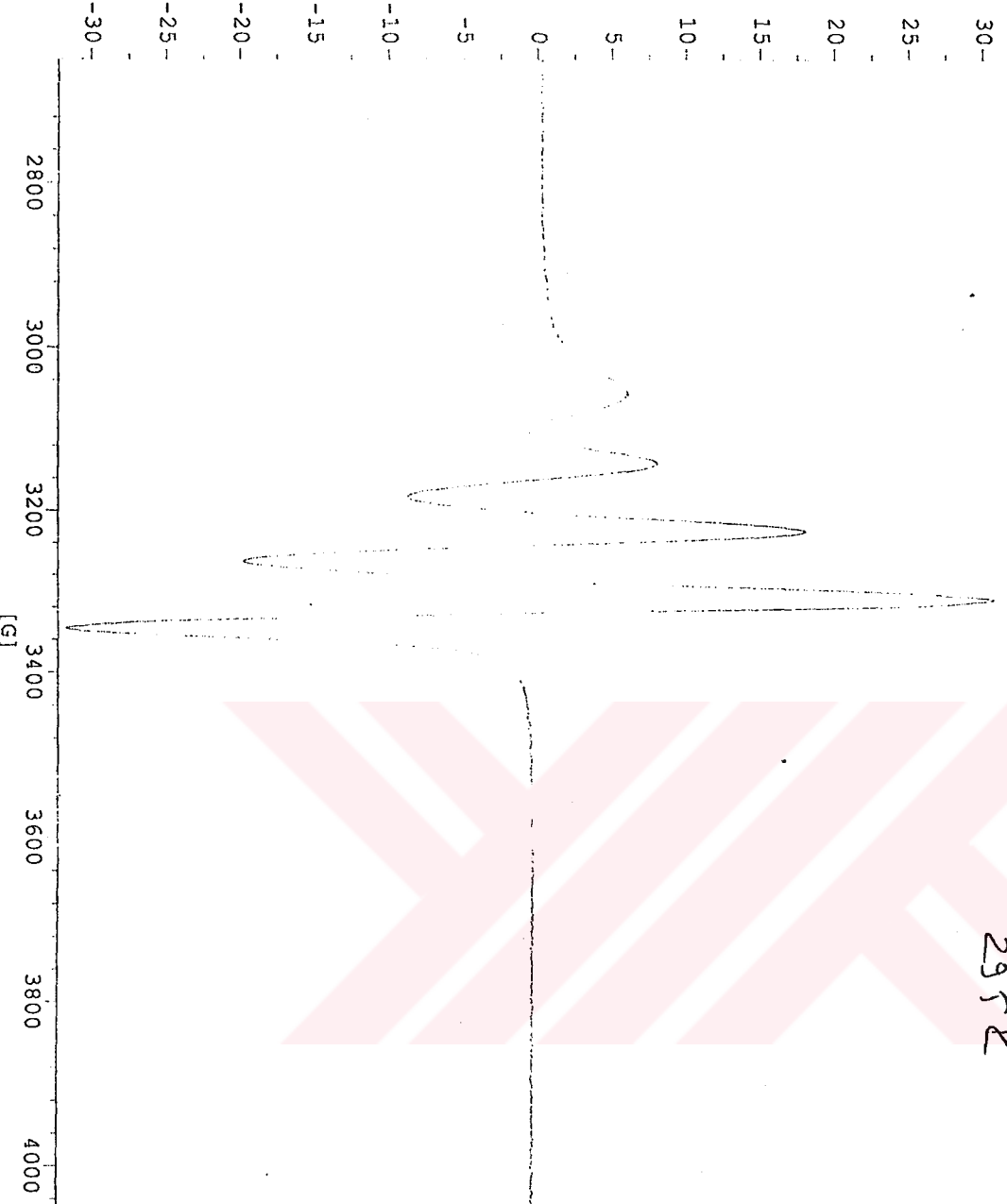
1H-EPR Acquisition

Date: 07-Dec-1998 Time: 18/19

FileName: C:\User\Majitov\Sample1\295.par
Comment: Spectra with Gain=2E+5, Mod=2G, P=5db



[*10^ 3]



SAEN ANH Cu (C(OH)₂)₂
295 K D.M.F

Parameter List

Operator: Resul Yilgin
Resonator: c:\...\st9713.cal
Acqu. Date: 04-Dec-1998
of Scans: 1

Field

Center Field: 3350.000 G
Sweep Width: 1400.000 G
Resolution: 1024 points

Microwave

Frequency: 9.468 GHz
Power: 126.600 mW

Receiver

Receiver Gain: 2.00e+004
Phase: 0.00 deg
Harmonic: 1
Mod. Frequency: 100.00 kHz
Mod. Amplitude: 5.00 G

Signal Channel

Conversion: 81.920 ms
Time Constant: 81.920 ms
Sweep Time: 83.886 s

295 K

IN-EPR Acquisition

FileName: C:\User\Majitov\Sample1\BY3.par

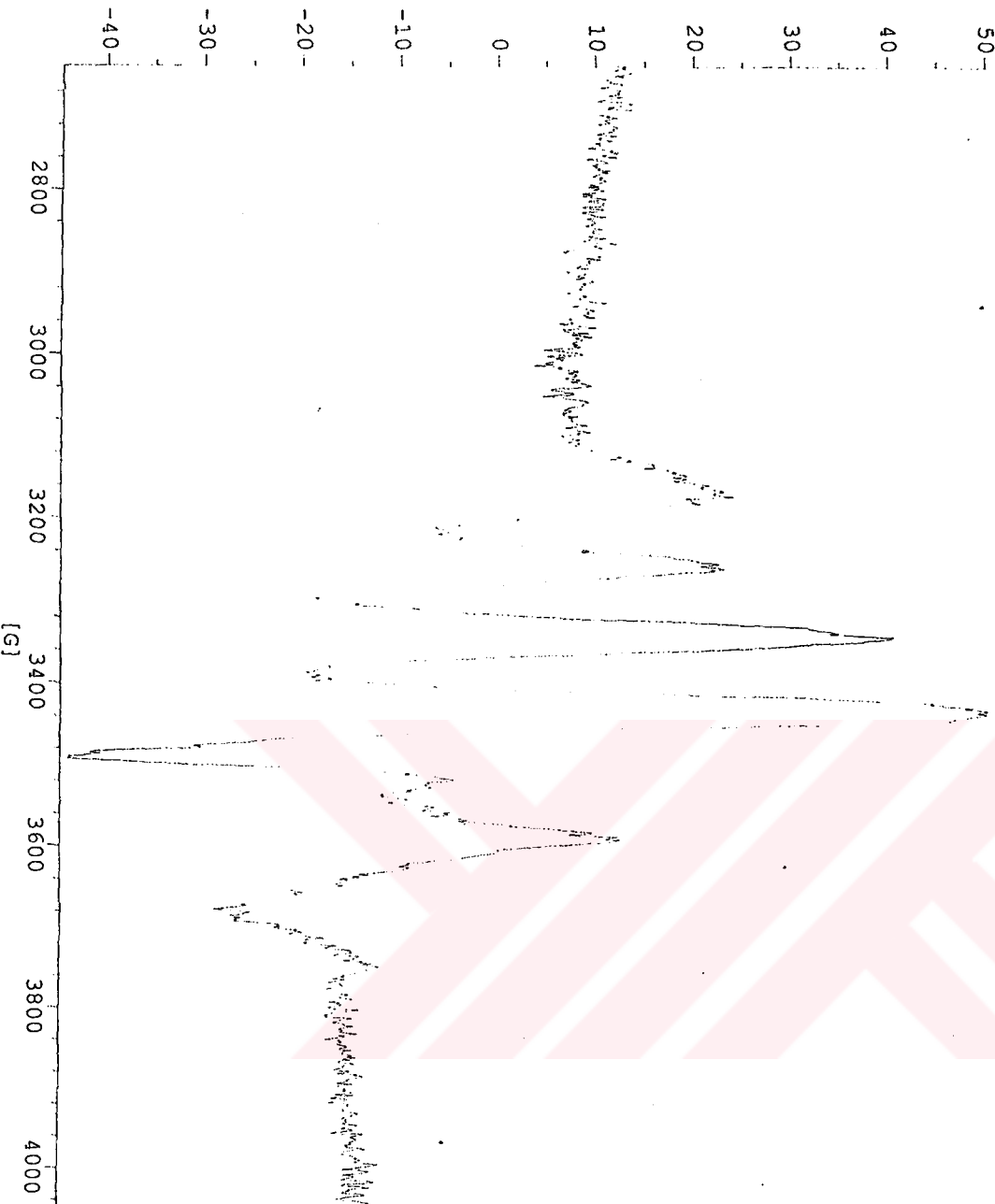
Cu(OH)₂ SATDANHCu THF

25°C

Date: 07-Dec-1998 Time: 18/31



[*10^ 3]



Parameter List

Operator: Resul Yilgin
Resonator: c:\...\st9713.cal
Acqu. Date: 02-Dec-1998
of Scans: 1

Field

Center Field: 3350.000 G
Sweep Width: 1400.000 G
Resolution: 1024 points

Microwave

Frequency: 9.775 GHz
Power: 159.400 mW

Receiver

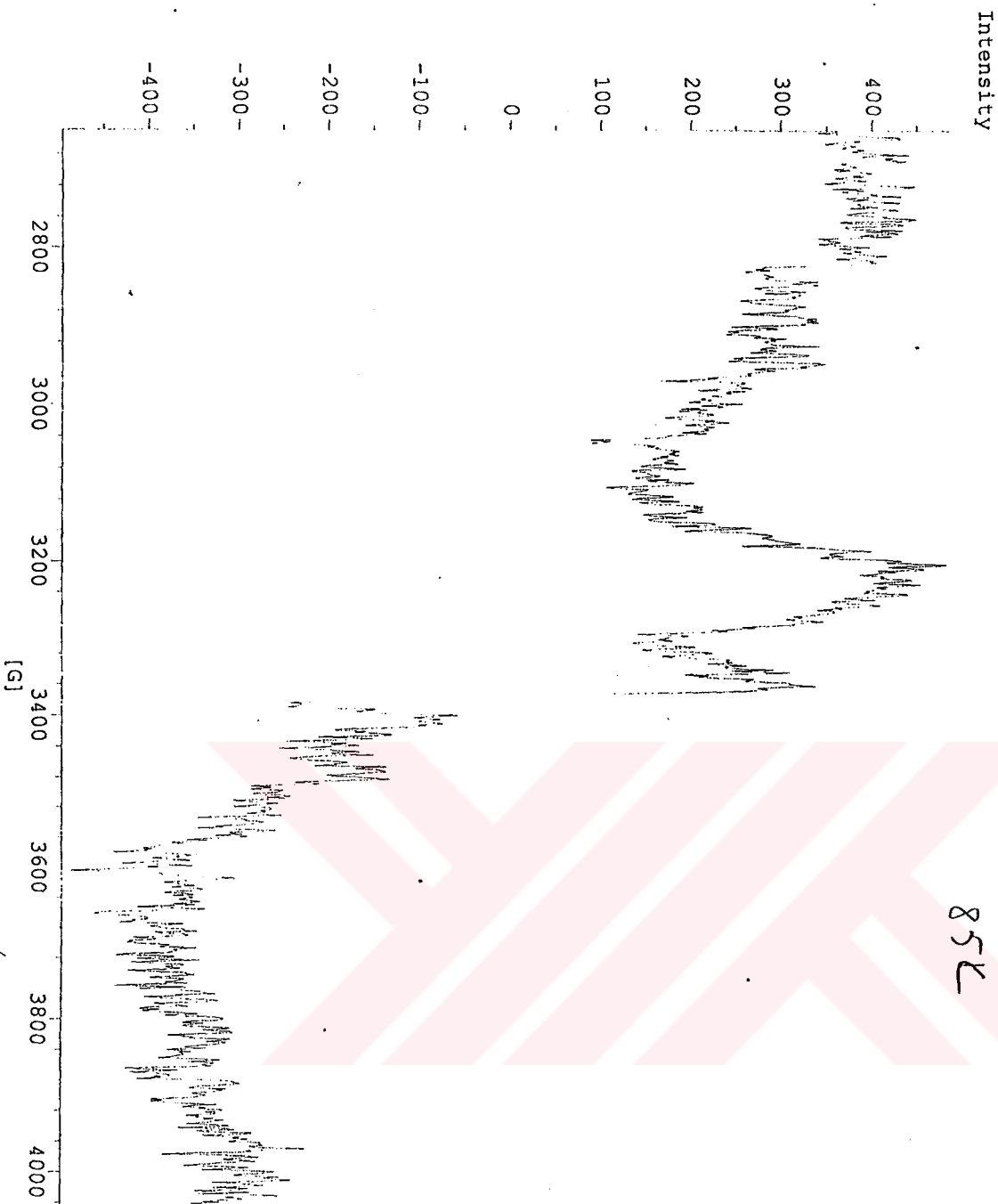
Receiver Gain: 6.32e+005
Phase: 0.00 deg
Harmonic: 1
Mod. Frequency: 100.00 KHz
Mod. Amplitude: 5.00 G

Signal Channel

Conversion: 81.920 ms
Time Constant: 81.920 ms
Sweep Time: 83.886 s

WIN-EPR Acquisition

FileName: C:\User\Majitov\Sample1\BY40-85.par
Comment: Spectra with Gain=2E+5, Mod=2G, P=5db



SAEDANH Co²⁺ THF
85K

Date: 07-Dec-1998 1.111e, 10/20



Parameter List

Operator: Resul Yilgin
Resonator: c:\...\st9713.cal
Acqu. Date: 04-Dec-1998
of Scans: 1

Field
Center Field: 3350.000 G
Sweep Width: 1400.000 G
Resolution: 1024 points

Microwave
Frequency: 9.463 GHz
Power: 159.400 mW

Receiver
Receiver Gain: 2.00e+004
Phase: 0.00 deg
Harmonic: 1
Mod. Frequency: 100.00 kHz
Mod. Amplitude: 5.00 G

Signal Channel
Conversion: 81.920 ms
Time Constant: 81.920 ms
Sweep Time: 83.886 s

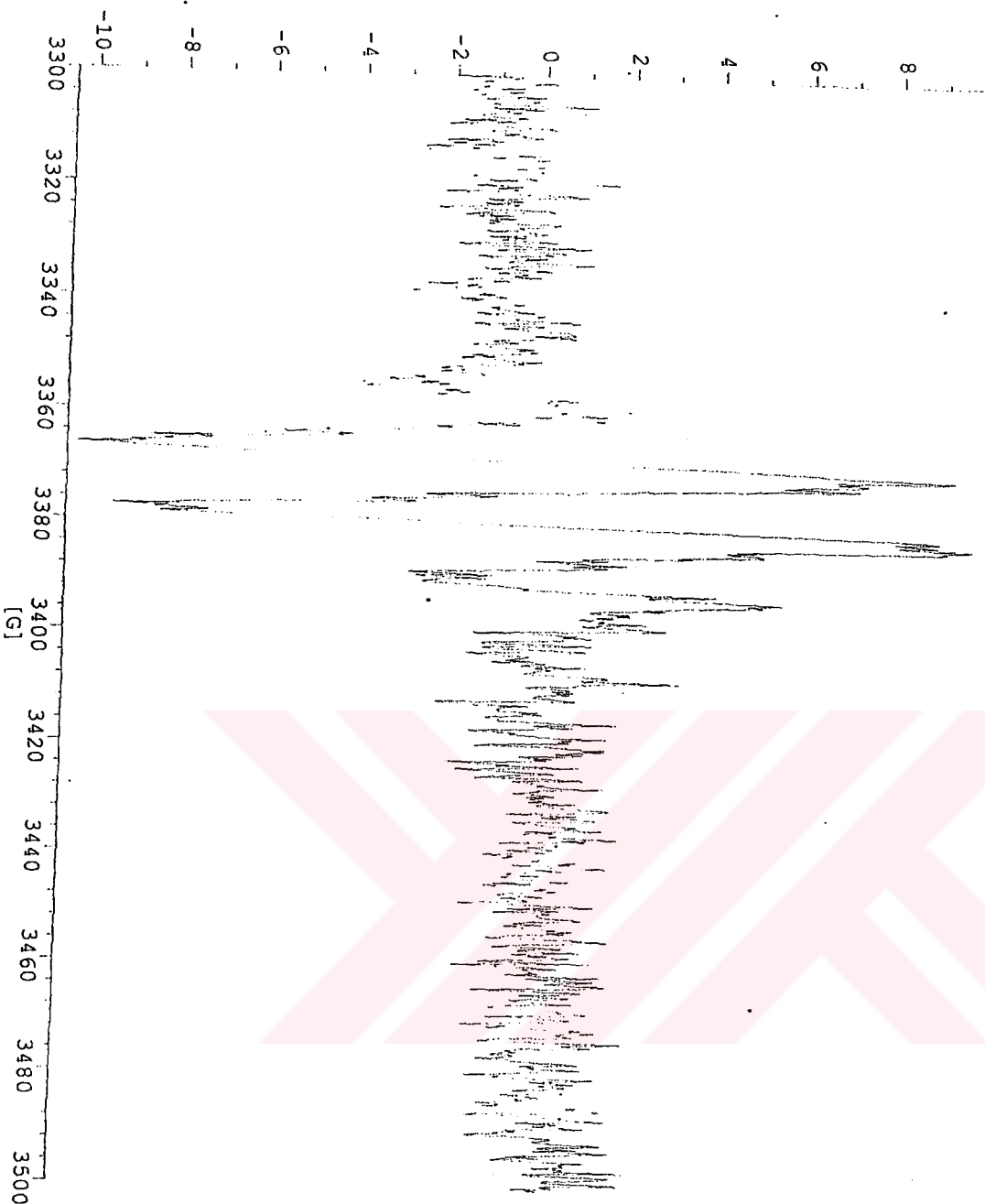
1H-EPR Acquisition

FileName: C:\User\Majitov\Sample1\BY-40_288sm.par

SPEDAN H Co²⁺ THH

288K

[*10^ 3]



Date: 07-Dec-1998

Time: 10:41



Parameter List

Operator: Resul Yilgin
Resonator: c:\...\st9713.cal
Acq. Date: 04-Dec-1998
of Scans: 1

Field

Center Field: 3400.000 G
Sweep Width: 200.000 G
Resolution: 1024 points

Microwave

Frequency: 9.463 GHz
Power: 200.700 mW

Receiver

Receiver Gain: 6.32e+005
Phase: 0.00 deg
Harmonic: 1
Mod. Frequency: 100.00 kHz
Mod. Amplitude: 1.00 G

Signal Channel

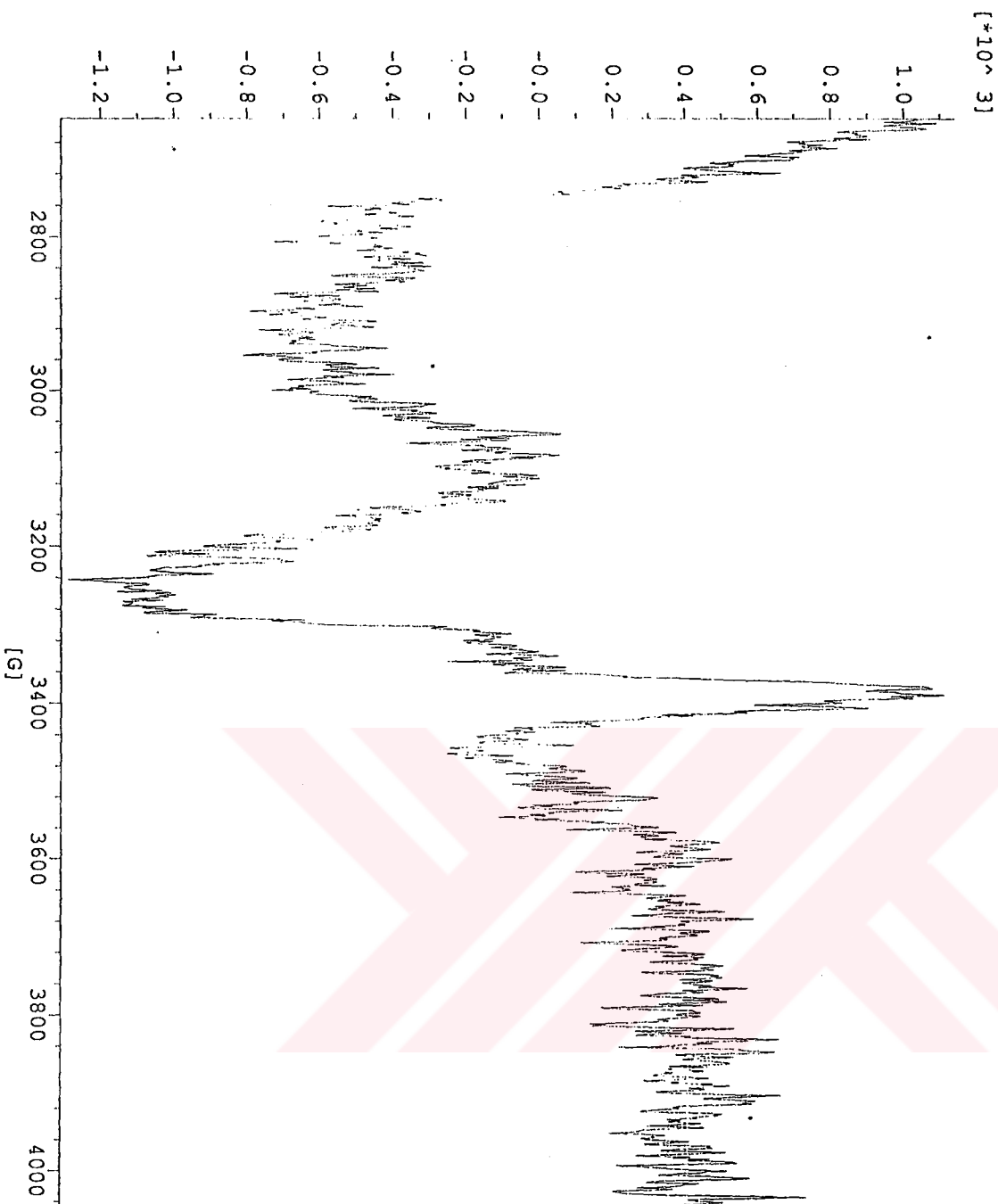
Conversion: 81.920 ms
Time Constant: 81.920 ms
Sweep Time: 83.886 s

T₂(S)

VIN-EPR Acquisition

FileName: C:\User\Majitov\Sample1\BY-5_83.par

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{ligand}$
 $\text{O}_2^{\cdot -}$ (we found)
 83 K



Date: 07-Dec-1998 Time: 18/54



Parameter List

Operator: Resul Yilgin
 Resonator: C:\...\st9713.cal
 Acq. Date: 04-Dec-1998
 # of Scans: 1

Field

Center Field: 3350.000 G
 Sweep Width: 1400.000 G
 Resolution: 1024 points

Microwave

Frequency: 9.463 GHz
 Power: 126.600 mW

Receiver

Receiver Gain: 6.32e+004
 Phase: 0.00 deg
 Harmonic: 1
 Mod. Frequency: 100.00 kHz
 Mod. Amplitude: 5.00 G

Signal Channel

Conversion: 81.920 ms
 Time Constant: 81.920 ms
 Sweep Time: 83.886 s

72-15)

1H-EPR Acquisition

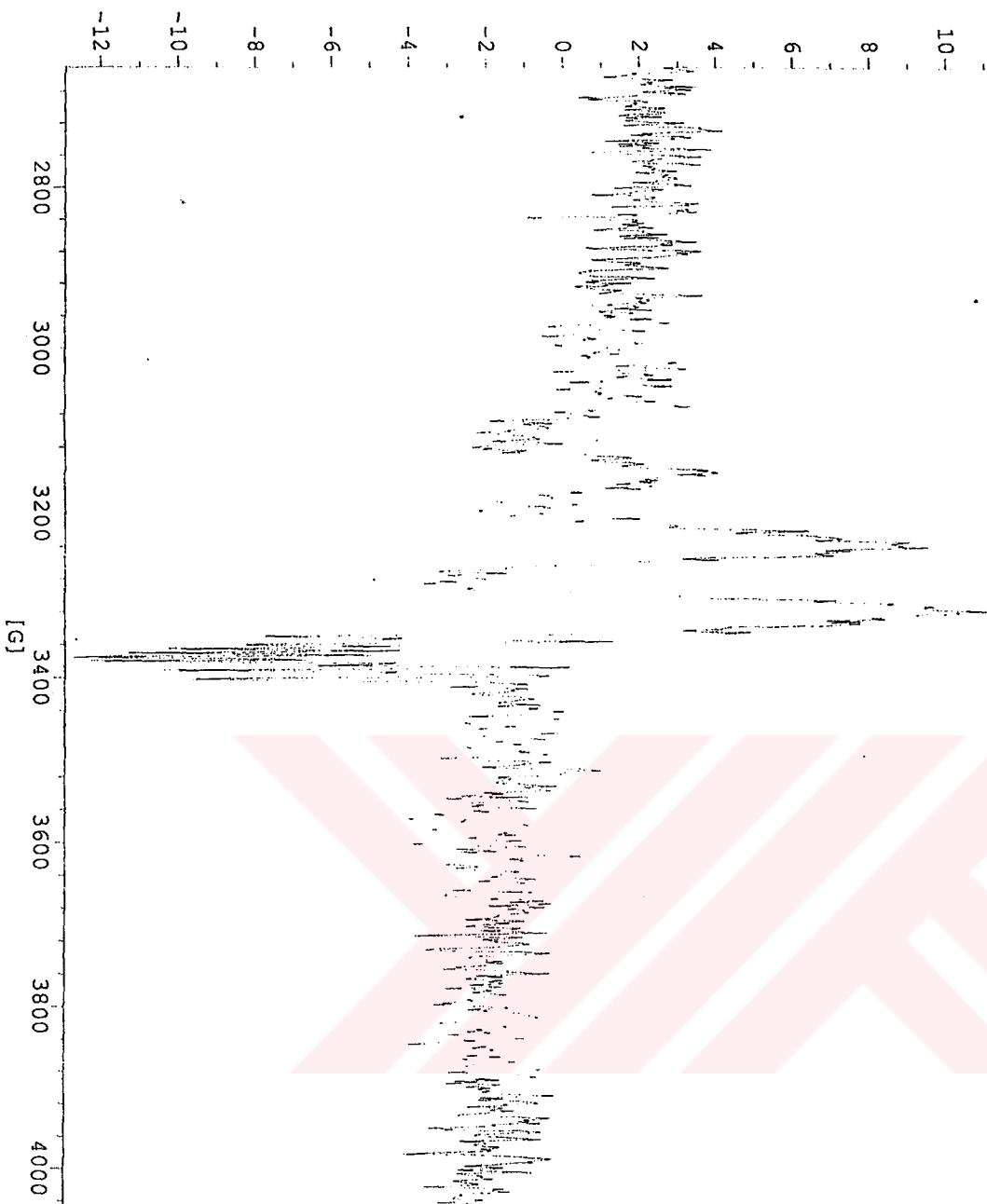
Filename: C:\User\Majitov\Sample1\BY-5_294.par

SAEDH^N O₂¹h
Co(CH₃COO)₂ + ligand
soln Temp (Methanol)

Date: 07-Dec-1998 Time: 18/55



[*10^3]



Parameter List

Operator: Resul Yilgin
Resonator: c:\...\stg713.cal
Acqu. Date: 04-Dec-1998
of Scans: 1

Field

Center Field: 3350.000 G
Sweep Width: 1400.000 G
Resolution: 1024 points

Microwave

Frequency: 9.463 GHz
Power: 126.300 mW

Receiver

Receiver Gain: 6.32e+005
Phase: 0.00 deg
Harmonic: 1
Mod. Frequency: 100.00 kHz
Mod. Amplitude: 5.00 G

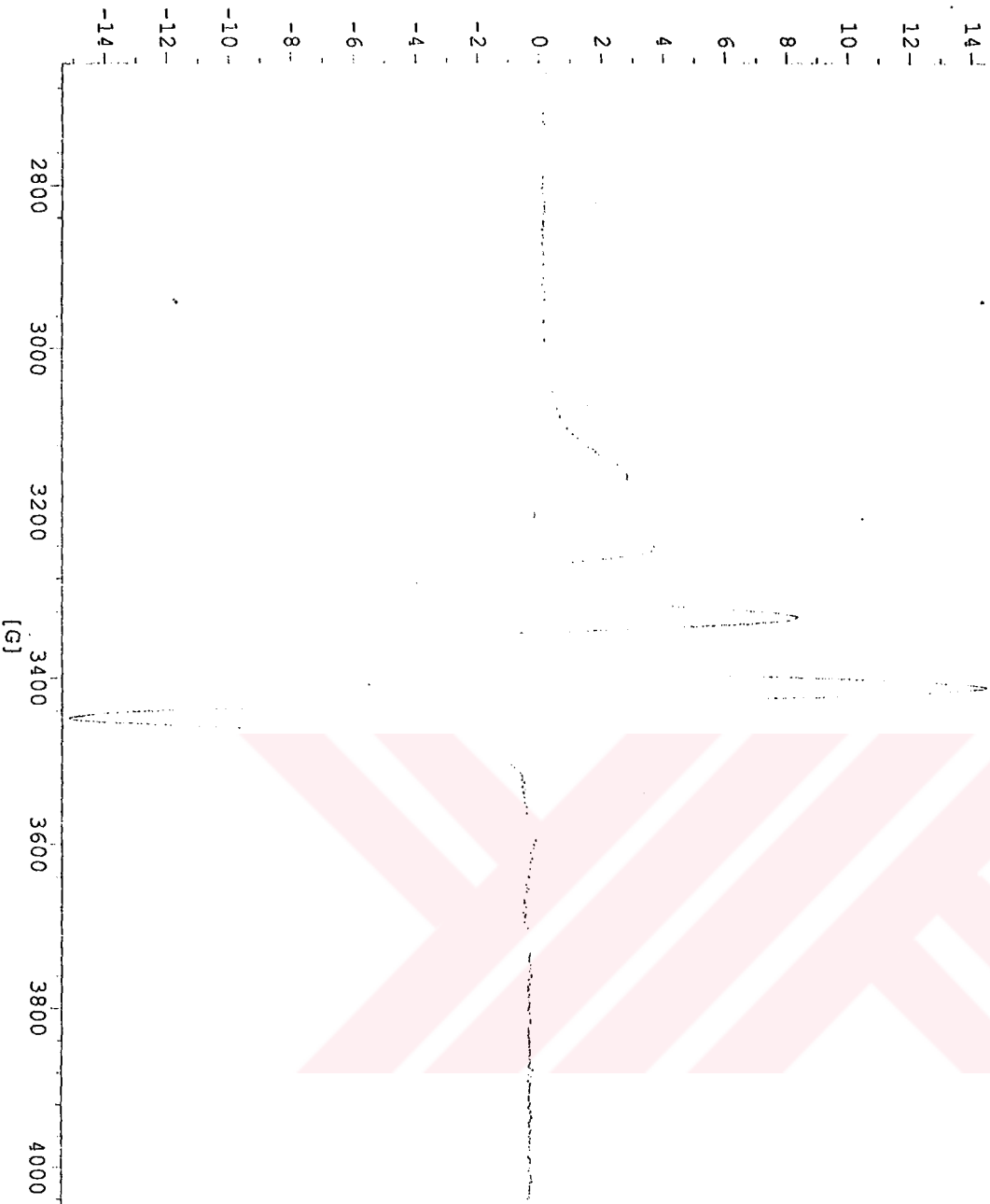
Signal Channel

Conversion: 81.920 ms
Time Constant: 81.920 ms
Sweep Time: 83.886 s

IN-EPR Acquisition

FileName: C:\User\Majitov\Sample1\by4.par
 Comment: Spectra with Gain=2E+5, Mod=2G, P=5db

[*10^ 3]



Br₂SAEDANH Cu D.M.F

@da. T

Date: 07-Dec-1998 Time: 18/28



Parameter List

Operator: Resul Yilgin
 Resonator: c:\...\st9713.cal
 Acq. Date: 03-Dec-1998
 # of Scans: 1

Field

Center Field: 3350.000 G
 Sweep Width: 1400.000 G
 Resolution: 1024 points

Microwave

Frequency: 9.761 GHz
 Power: 159.400 mW

Receiver

Receiver Gain: 2.00e+004
 Phase: 0.00 deg
 Harmonic: 1
 Mod. Frequency: 100.00 kHz
 Mod. Amplitude: 2.00 G

Signal Channel

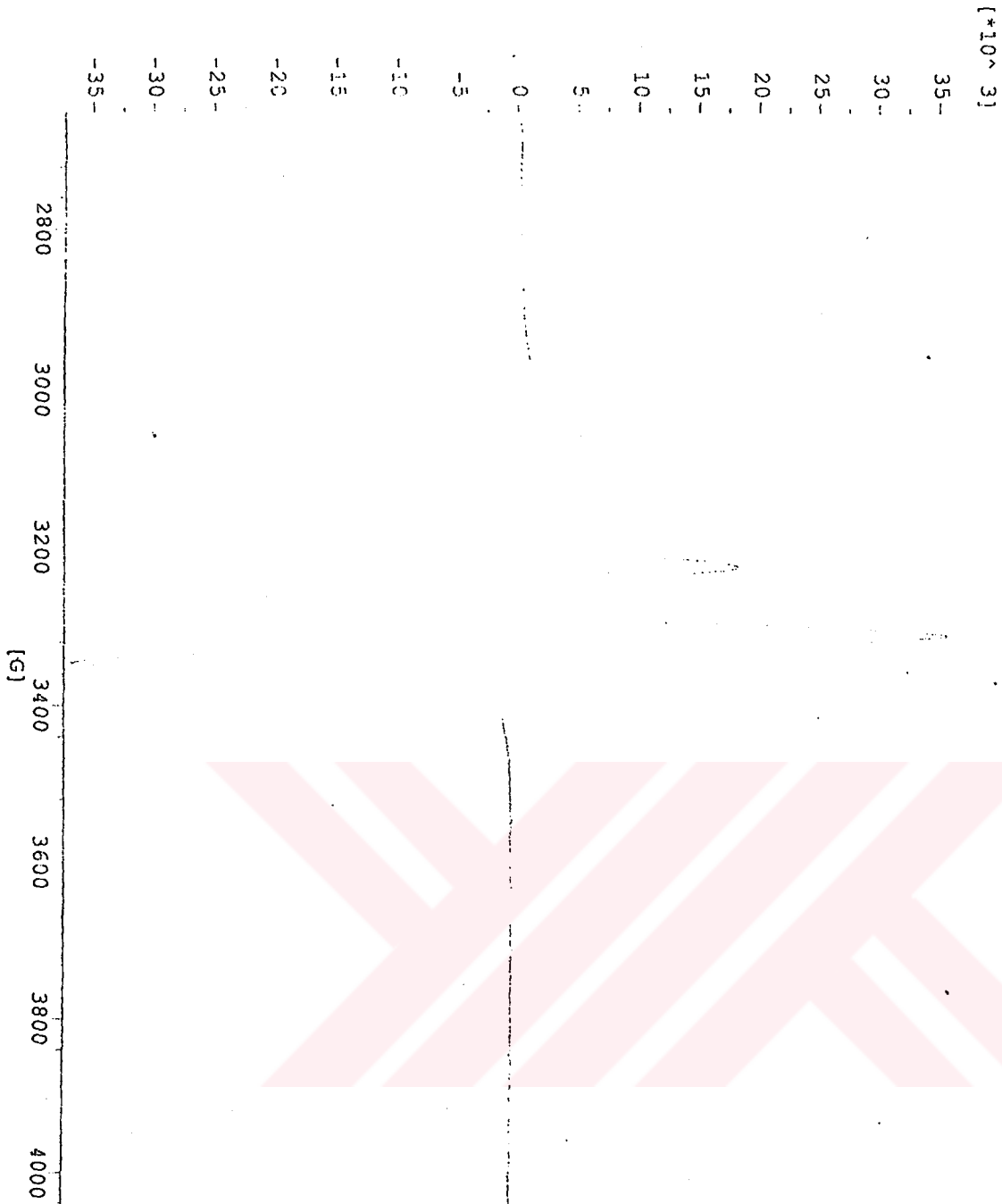
Conversion: 81.920 ms
 Time Constant: 81.920 ms
 Sweep Time: 83.886 s

7e2(5)

N-EPR Acquisition

FileName: C:\User\Majitov\Sample1\BY4-269.par
 Comment: Spectra with Gain=2E+5, Mod=2G, P=5db

Br₂SAEDPNHCl (D.M.F)
 269 K



Date: 01-DEC-1998



Parameter List	
Operator:	Resul Yilgin
Resonator:	C:\...\st9713.cal
Acqu. Date:	04-Dec-1998
# of Scans:	1
Field	
Center Field:	3350.000 G
Sweep Width:	1400.000 G
Resolution:	1024 points
Microwave	
Frequency:	9.468 GHz
Power:	126.600 mW
Receiver	
Receiver Gain:	2.00e+004
Phase:	0.00 deg
Harmonic:	1
Mod. Frequency:	100.00 kHz
Mod. Amplitude:	5.00 G
Signal Channel	
Conversion:	31.920 ms
Time Constant:	31.920 ms
Sweep Time:	63.986 s

KAYNAKLAR

1. Manassen J. *Inorg. Chem.* 9(4), 966-8, 1970
2. Sina E. Harris D.C., *Coor. Chem. Rev.*, 4, 391-422, 1969
3. Harriharan M., Urbach F.L., *Inorg. Chem.*, 8(3), 556-9, 1969
4. Batley G.E. Graddon D.P., *Aust. J. Chem.*, 21(6), 1473-85, 1968
5. Batley G. E. Graddon D.P., *Aust. J. Chem.*, 20(5), 885-91, 1967
6. Sacconi L., *Coor. Chem. Rev.* 1. 192-204, 1966
7. Hoyt W.C. Evereet G. W., *Inorg. Chem.*, 8(9), 2013-5, 1969
8. Busch D.H., Alcock N. W. *Chem. Rev.* 1994, 94, 585
9. Dabrowiak J.C.; Busch D.H. *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 1881
10. Martell, A.E. In-Oxygen Complexes and Oxygen Activation By Transition metals, Martel, A.E.; Sawyer, B.T., Eds.
11. Riley, D.P.; Busch, D.H. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 4141
12. Durham, B.; Anderson, T.J.; Switzer, J.A.; Endicott, J.F., Glick, M.D. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 271
13. Weiss, M.C., Goedken, V.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 3389
14. Goeden, V.L.; Park, Y.A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1971, 1149
15. A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 3, 267 (1893)
16. S. Bjerrum, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haese and Son, Copenhagen, 1941
17. S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2372 (1956)
18. R. Ün, *Organik kimya*, İ.Ü. Yayınları Sayı: 3220, No: 65
19. Fessender and Fessender *Organik Kimya Çeviri* T. Uyar 1990
20. A. Aydın, F. Baykut; *Chim Acta Turc.* 2, 101 (1974)
21. S. Taşçıoğlu, R. Ismailov. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 26: 73-82, 1996
22. P.S. Rao, E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 397
23. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, J. Wiley and Sons. N. Y. 3 (1978) 128

- 24.Ö.Bekaroğlu,Koordinasyon Kimyası 1972
- 25.C.Tüzün,Aromatik Billeşikler(1975),117
- 26.J.A.C.S.21(1949)2414
- 27.J.Chem.Soc.(1940),1347
- 28.Olszewski,E.J.,and D.F. Martin,J. İnorg. Nucl.Chem.,26,1577(1964)
- 29.Ashley,K.W.;Orvikg,S.;Orvikg,C.;J.Chem.Soc.Dalton.Trans:1988,3049

