

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-[(Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino] fenol
SCHIFF BAZININ BAZI GEÇİŞ METALLERLE
OLUŞTURDUĞU KOORDİNASYON
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma GENÇ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ

Edirne - 2005

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-[(Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino] fenol SCHIFF
BAZININ BAZI GEÇİŞ METALLERLE OLUŞTURDUĞU
KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma GENÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ

EDİRNE - 2005

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**2-[(Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino] fenol SCHIFF BAZININ BAZI
GEÇİŞ METALLERLE OLUŞTURDUĞU KOORDİNASYON
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**


Fatma GENÇ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 07 / 09 / 2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ
Danışman


Prof. Dr. Hilmi İBAR
Üye


Prof. Dr. Ş. EROL OKAN
Üye

İÇİNDEKİLER	Sayfa
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. İMİN BİLEŞİKLERİ	2
2.1.1. İmin Bileşiklerinin Adlandırılması	2
2.1.2. İmin Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri	3
2.1.3. İmin Bileşiklerinin Hazırlanması	3
2.1.3.1. Aldehit ve ketonların aminlerle reaksiyonu	3
2.1.3.2. Organometalik bileşiklerle nitrillerin reaksiyonu	7
2.1.3.3. Karbon azot çift bağının organometalik bileşiklerle reaksiyonu	8
2.1.3.4. Aminlerden hidrojen çıkarılması	8
2.1.3.5. Fenollerin ve fenol eterlerin nitrillerle reaksiyonu	8
2.1.3.6. Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesi	9
2.1.3.7. Aktif hidrojen bileşikleri ile nitro bileşiklerinin reaksiyonları	9
2.1.4. İminlerin Katılma Reaksiyonları	10
2.1.4.1. Suyun katılması	10
2.1.4.2. Hidrojenin katılması	11
2.1.4.3. Primer aminlerin katılması	11
2.1.4.4. Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması	12
2.1.4.5. Organometalik bileşiklerin katılması	13
2.1.5. İmin Bileşiklerinin İmin-Enamin İzomerizasyonu	14
2.1.6. İminlerin Diğer Reaksiyonları	15
2.1.6.1. Halka oluşumu içeren reaksiyonları	15
2.1.6.2. Halkalaşma dışındaki reaksiyonları	15

2.1.7. İmin Bileşiklerinin syn-anti İzomerizasyonu	16
2.2. KOBALT	18
2.3. NİKEL	20
2.4. BAKIR	23
2.5. ÇİNKO	26
2.6. KURŞUN	28
3. MATERYAL VE METOT	30
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	30
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR	32
3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER	33
3.3.1. Diels-Alder Reaksiyonları	33
3.3.1.1. Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2 karboksialdehidin elde edilmesi	36
3.3.2. Aldehit ve Amin Reaksiyonu ile İminlerin Elde Edilmesi	37
3.3.3. Template (Kalıp) Yöntemi ile Kompleks Bileşiklerin Elde Edilmesi	38
3.3.3.1. Metal ligant etkileşimleri	38
3.3.3.2. Template (kalıp) sentezler	39
3.3.3.3. Schiff baz kondenzasyonu içeren template sentezler	41
4. DENEYSEL BÖLÜM	43
4.1. ALDEHİTİN ELDE EDİLMESİ	43
4.1.1. Aldehitin LPDE ile Elde Edilmesi	43
4.1.1.1. 5M LiClO ⁴ -dieter (LPDE) çözeltisinin hazırlanması	43
4.1.1.2. 1,3-siklopentadienin hazırlanması	44
4.1.1.3. Aldehitin 5M LiClO ⁴ .Et ² O ile sentezi ve saflaştırılması	45
4.2. İMİNİN ELDE EDİLMESİ	46

4.2.1. İminin aldehit ile Aminin Reaksiyonundan Elde Edilmesi	46
4.3. TEMPLATE YÖNTEMİ İLE KOMPLEKSLERİN ELDESİ	47
4.3.1. Çinko Metal Kompleksinin Elde Edilmesi	47
4.3.2. Nikel Metal Kompleksinin Elde Edilmesi	48
4.3.3. Kobalt Metal Kompleksinin Elde Edilmesi	49
4.3.4. Kurşun Metal Kompleksinin Elde Edilmesi	50
4.3.5. Bakır Metal Kompleksinin Elde Edilmesi	51
4.4. KOMPLEKSLERİN ANALİZİ	52
4.4.1. IR Spektrumları	52
4.4.2. NMR Spektrumları	54
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR	56
5.1. ALDEHİT VE SCHIFF BAZ KOMPLEKSLERİNİN ELDESİ DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	56
5.1.1. Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin Eldesinin Değerlendirilmesi	56
5.1.2. Metal Komplekslerin Eldesinin Değerlendirilmesi	58
5.2. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	64

TABLolar DİZİNİ**Sayfa No**

Tablo 2.1.	Kobaltın oksidasyon dereceleri ve sterokimyası	19
Tablo 2.2.	Nikelin oksidasyon dereceleri ve sterokimyası	21
Tablo 2.3.	Bakırın oksidasyon dereceleri ve sterokimyası	24
Tablo 2.4.	Divalent Çinkonun Stereo Kimyası	27
Tablo 2.5.	Kurşunun oksidasyon dereceleri ve sterokimyası	29
Tablo 3.1.	5M LPDE ile yapılan [4+2] halka ekleme reaksiyonları	35
Tablo 5.1.	Aldehit Sentezindeki başlangıç maddelerinin miktarları ve ürünün verimi	56
Tablo 5.2.	Aldehitin Sentezindeki IR Spektrumları	57
Tablo 5.3.	Kompleks sentezindeki başlangıç maddelerinin miktarları ve ürünlerin verimi	58
Tablo 5.4.	Komplekslerin Sentezindeki IR Spektrumları	59

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa No**

Şekil 3.1.	İki reaktif gruplu ve iki donör bileşiğin metal iyon template siklizasyonu	40
Şekil 3.2.	İki farklı açık zincirli reaktantlar arasındaki template reaksiyonu	40
Şekil 3.3.	Template reaksiyonu	42
Şekil 4.1.	1-3.siklopentadienin eldesi düzeneği	44
Şekil 4.2.	Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin IR spektrumu	52
Şekil 4.3.	Çinko metal kompleksinin IR Spektrumu	52
Şekil 4.4.	Nikel metal kompleksinin IR Spektrumu	53
Şekil 4.5.	Bakır metal kompleksinin IR Spektrumu	53
Şekil 4.6.	Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin ¹ H NMR spektrumu	54
Şekil 4.7.	Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin ¹³ C NMR spektrumu	54
Şekil 4.8.	Çinko metal kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	55

KISALTMALAR

\AA	Angstrom (10^{-10} m)
bipy	2,2'-dipiridin(bipiridin)
BM	Bohr magneton
cm	Santimetre
(d)	$\text{Re}(\mu\text{-H})^3\text{Cu}$ sistemde 6H atomlu koordine bakır
diphos	difosfin
D	Dipol moment
DMSO	Dimetilsülfoksit
dps	2,6-diasetilpiridin bis(semikarbazon)
en.	Erime noktası
g	Gram
H^2dapp	2,6-diasetilpiridin(2'-pidilhidrazon)
IR	Infrared
k.n.	Kaynama noktası
KAKE	Kristal alanda kararlılık enerjisi
LiAlH^4	Lityum alüminyum hidrür
L	Ligant
M	Metal
M	Molar
Me	Metil
ml	Mililitre

NMR	Nükleer magnetik rezonans s=singlet, d=dublet, t=triplet, dd=double dublet, m=multiplet
nm	nanometre
np ³	tris-(2-difenilfosfinoetil)amin, N(CH ² CH ² PPh ²) ³
Ph	Feni
pm	pikometre
pp ³ ,	tris-(2-difenilfosfinoetil)fosfin, P(CH ² CH ² PPh ²) ³
R	Alkil grubu
sp	kare piramidal
tbp	trigonal bipiramidal
THF	Tertrahidrofuran
tren	tris-(2-aminoetil)amin, N(CH ² CH ² NH ²) ³
UV	Ultraviyole
α	Alfa
β	Beta
μ	Bohr magnetonda magnetic moment
°C	Santigrat derece
ν	Frekans (cm ⁻¹ ya da Hz)

TEŞEKKÜR

Bana kendisi ile böyle bir çalışma olanağı sağlayan ve bu çalışmanın gerçekleşmesinde yardımını ve rehberliğini esirgemeyen ve karşılaşmış olduğum her türlü sorun ile yakından ilgilenerek çözümlenmesinde yakın ilgi gösteren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında büyük emeği geçen ve karşılaşılan her türlü sorunlardaengin bilgisi ile her daim yardımcı olan ve beni her zaman destekleyen sayın hocam Araş. Gör. Dr. H.R. Ferhat KARABULUT'a ve zamanını ve yardımlarını benden esirgemeyen sayın hocam Araş. Gör. Özlem DEMİRKIRAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerini ve her türlü yardımlarını hiç bir zaman benden esirgemeyen arkadaşlarım Nevra ALKANLI, Necati BEYOĞLU, Mihrace ERGİN ve Araş. Gör. Hafize ÇALIŞKAN' a teşekkür ederim.

Ayrıca benim bu noktaya gelmemde büyük pay sahibi olan babam Abdullah GENÇ, annem Saniye GENÇ ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezimi yeğenim Semih BAY'a ithaf ediyorum.

Fatma GENÇ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2-[(bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino]fenol SCHIFF-BAZININ BAZI GEÇİŞ METALLERLE OLUŞTURDUĞU KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATMA GENÇ

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANORGANİK KİMYA ANABİLİMDALI

Schiff-baz kompleks bileşikleri koordinasyon kimyasında geniş olarak yer almış ve anorganik kimya, biyokimya ve çevre kimyasının gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. Bu tip ligantların geçiş ve ağır metaller ile oluşturdukları komplekslerden metal-iyon katalizörlerinde, organik sentezlerde, analitik metotlarda, tıp ve ilaç sanayisinde faydalanılmaktadır.

Bu çalışmada 2-[(bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino]fenol schiff bazının bazı geçiş metalleri ile (Zn, Pb, Cu, Co, Ni) oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin sentezi amaçlanmıştır. Bunun için ilk önce bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit bileşiği Diels-Alder yöntemi ile elde edilmiştir. Schiff baz kompleksini sentezlemek için iki metot denenmiştir. Birinci metotta imin elde edilip daha sonra metal bağlanmaya çalışılmıştır. İkinci metot ise, template yöntemidir. Bu yöntemde aldehit 2-hidroksi anilin ve Zn, Cu, Pb, Ni, Co asetatlarıyla muamele ettirilerek kompleks bileşikler sentezlenmiştir.

Oluşan ürünlerin IR ve NMR spektrumları alınmış ve spektrumlara dayanarak oluşan ürünlerin yapıları aydınlatılmıştır.

EDİRNE-2005

Anahtar Kelimeler: Schiff-baz, template, imin, geçiş metalleri, Diels-Alder reaksiyonu

SUMMARY

MASTER THESIS

SYNTHESIS OF OBTAINED COORDINATION COMPOUNDS BY 2-[(bicyclo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmethylene)-amino]phenol SCHIFF-BASE WITH SOME TRANSITION METALS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES AND STRUCTURES

FATMA GENÇ

TRAKYA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATUREL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Schiff base complex compounds have taken a wide place in coordination chemistry and have important a role in development of inorganic chemistry, biochemistry and environment chemistry. The complex of these types of ligands with transition and heavy metals is used in organic synthesis, analytical methods, metal ion catalyst, health and in medicine industry.

The aim of this study is the synthesis of obtained complex compounds by 2-[(bicyclo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmethylene)-amino]phenol schiff-base with some transition metals (Zn, Pb, Cu, Co, Ni). For this purpose, first, bicyclo(2,2,1)-hept-5-en-2-carboxialdehyde compound is obtained with Diels-Alder method. Two methods are tried for the Schiff base complex synthesis. In first method, we tried to obtain the imine then to bind metal. The second method is the template method. In this method, complex compounds are obtained via interaction of aldehyde with 2-hydroxi aniline and Zn, Pb, Cu, Co, Ni acetates.

IR and NMR spectrums of resulting products are taken and based on spectrums structure of resulting products is showed.

EDİRNE-2005

KeyWords: Schiff-base, template reaction, imine, transition metals, Diels-Alder reaction

1. GİRİŞ

Son yıllarda yapılan çalışmalarda anorganik kimyada organik karakterli ligantların kullanıldığı koordinasyon bileşiklerindeki sentez edilmektedir. Bu tip ligantların geçiş ve ağır metaller ile oluşturdukları komplekslerden biyolojik olayların dışında, metal-iyon katalizörlerinde, organik sentezlerde, analitik metotlarda, tıp ve ilaç sanayisinde faydalanılmaktadır. Koordinasyon kimyasında yapılan çalışmalarda organik karakterli Schiff-bazlarının oluşturdukları kompleksler de önemli bir yer tutmaktadır. Bu kompleks bileşikler, koordinasyon kimyasında geniş olarak yer almış ve anorganik kimya, biyokimya ve çevre kimyasının gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. Ziraat, ilaç ve boya gibi bazı endüstriyel alanlarda da kendine geniş bir yer edinmiştir.

Bu çalışmada amacımız, Schiff-bazı kondenzasyonu ile çinko, bakır, kurşun, kobalt ve nikel gibi bazı geçiş metallerinin kompleks bileşiklerini sentezlemektir. Kompleksleri oluşturmak için ilk önce reaksiyonda kullanılacak olan bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit bileşiği Diels-Alder metodu ile elde edilmiştir. Daha sonra Schiff baz kompleksi sentezlenmiştir.

Schiff-baz kompleksleri elde etmek için iki metot denenmiştir. Birinci metot bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit ile 2-hidroksi anilin reaksiyona sokularak kompleks oluşturmak için gerekli olan imin ligantının hazırlanması ve bu liganta metalin bağlanması esasına dayanır. Kompleks oluşturmak için kullanılan bir diğer yöntem, metal iyonunun reaksiyonu kontrol ettiği template yöntemidir. Bu yöntemde ilk olarak metal tuzları ile bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit reaksiyona sokulmuştur. Metal aldehite bağlandıktan sonra kontrollü bir şekilde 2-hidroksi anilin eklenerek Schiff-baz kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleks bileşiklerinin yapı ve karakterizasyonunu açıklayabilmek için IR, ^1H ve ^{13}C NMR gibi spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. İMİN BİLEŞİKLERİ

İmin bileşikleri ile yapılan çalışmalar 1869 yılından beri süre gelmektedir. İmin bileşiklerinin kemoterapik özelliği nedeni ile ilaç sanayisinde ve endüstride bir çok kullanım alanı vardır. İmin bileşikleri ile ilgili ilk çalışma, Anselmino (1908) tarafından Berichte'de yayınlandı. Anselmino bu çalışmasında, Schiff bazlarının izomerisini açıkladı. Moore ve Gale (1908), bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınladılar. Salisilaldehitin kullanıldığı ilk çalışmalar, etil p-aminobenzoat ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong (1909) tarafından Berichte'de yayınlanmasıyla başladı. Bogert vd. (1911), Colombia Üniversitesinde ilk heterohalkalı imin bileşiklerini sentezlediler. Shepard ve Tickor'un (1916) imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından sonra imin bileşikleri ile ilgili araştırmalar genişlemiştir (Akkuş, 1999).

2.1.1. İmin Bileşiklerinin Adlandırılması

İmin bileşikleri genellikle yapısal olarak $RR'C=NR''$ şeklinde tasarlanabilirler (Layer,1963). Bu $>CH=N-$ (azometin) içeren bileşiklerin birkaç ismi vardır. Örneğin; Schiff bazları, aniller, azometin, benzilidenamin ve imin gibi (Akkuş, 1999). Son yıllarda bu bileşikler literatürde, iminler ve Schiff bazları kategorisi altında incelenmiştir. Aldiminler, R'nin alkil veya aril, R''nin H olduğu bileşikler olarak kabul edilirken, ketiminler hem R'nin hem de R''nin alkil veya aril olduğu bileşikler olarak kabul edilir. Bu isimlendirmeye uygun olarak Schiff bazları, bu iminlerin R'nin sadece aril, R''nin H ve R'''nin ya alkil ya da aril grubu olduğu bileşikler olarak sınırlandırılabilir. Aniller de, R ve R''nin alifatik, aromatik veya H, R'''nin fenil veya substitue fenil grubu olduğu iminler olarak adlandırılabilir. Karakteristik iminlerin isimlendirilmesinde kimyasal literatürler kullanılarak bilimsel isimlendirme yapılır. ($C_6H_5CH=N-C_6H_5$ N-benzilidenanilin olarak isimlendirilir). R'''nin H olduğu durumda bileşiğe imin ismi verilir. $CH_3CH=NH$ etilidenimin olarak isimlendirilir. R'''nin alkil yada aril grubu olduğu durumda amin bilimsel adlandırılması kullanılır (Layer,1963).

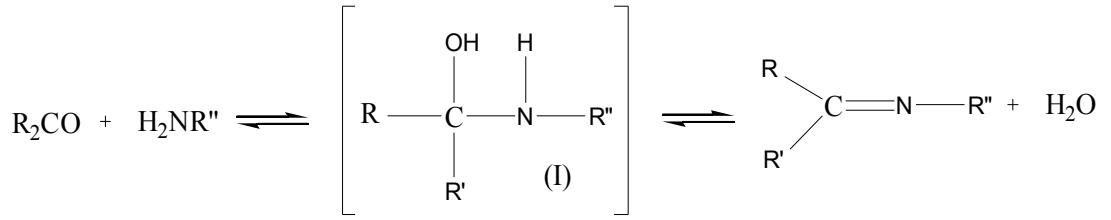
2.1.2. İmin Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

Kristal halde olan substitue N-salisilidenanilin gibi bazı iminlerin de fototropi ve termotropi özellik gösterdiği belirtilmiştir. İminlerin UV ve görünür bölge spektrumları, iminlerin üzerindeki substituentlere bağlıdır. N-alkilidenalkilamin'lerin pek çoğunun da 1670 cm^{-1} Raman çizgisinin yanında yükseliş gösterdiği belirtilmiştir. İminler aynı bölgede Raman çizgisine sahiptir. C=C ve C=O karakteristik frekanslarıyla karşılaştırıldığında yakın değerler verdikleri bulunmuştur (C=C: 1600-1650; C=N: 1650-1670; C=O: 1710-1750 $\Delta\nu$, cm^{-1}). İminlerin C=N bağ mesafesi, genellikle ketonların C=O bağ mesafesi ile karşılaştırılması sonucu Raman spektrumlarından bulunmuştur. C=O bağı için ortalama uzaklık 1.215 \AA değerine yakındır. Bu yüzden iminler de kovalent bağı ve bağ mesafesinin 1.24 \AA olduğu düşünülür. İminlerin IR spektrumlarında $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$ tipindeki tüm dialkil ketiminler C=N bağı için $6.08\text{--}6.10\text{ }\mu$ bölgesinde absorpsiyon gösterirken, konjüge diaril ketiminler $6.24\text{ }\mu$ 'den daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon gösterir. Eğer aril grupları halojen gibi deaktifleyici gruplar ile substitue ise konjugasyondaki azalma absorpsiyon dalga boyundaki azalma ile sonuçlanır. Benzer olarak arilalkil ketiminler genellikle dialkil ve diaril ketiminlerin arasındaki bir değerde absorpsiyon gösterir. Ketonun absorpsiyonu ondan oluşan imininkine göre daha düşüktür. N-H bağının absorpsiyonu $3.09\text{--}3.12\text{ }\mu$ arası bölgede oluşur. Çeşitli N-benzilidenanilin'lerin C=N gerilme frekansları $1613\text{--}1631$ bölgesinde orta yoğunlukta çift bağ gerilmesi olarak bulunur. Alifatik aldiminlerin C=N bağının dipol momentinin 1.4 D olduğu ve bu değer ketonların dipol moment değeri olan 2.5 D 'den düşük olduğu belirlenmiştir. C=N bağının bağ enerjisi Pauling tarafından 94 kcal , Palmer tarafından 132 kcal ve Syркиn tarafından da 139.5 kcal , molar kırınımı ise von Auwers tarafından 1.26 olarak verilmiştir (Layer, 1963).

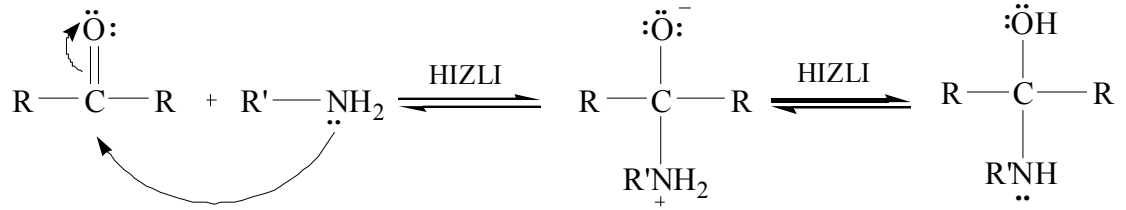
2.1.3. İmin Bileşiklerinin Hazırlanması

2.1.3.1. Aldehit ve ketonların aminlerle reaksiyonu

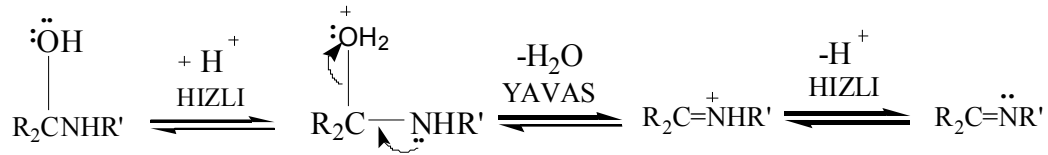
İminleri hazırlamak için en yaygın olarak kullanılan metot, aldehit ve ketonların aminlerle olan reaksiyonudur. Bu reaksiyon ilk defa Schiff tarafından keşfedilmiştir ve genellikle iminler Schiff bazları olarak da adlandırılırlar.



Reaksiyon asit katalizlidir ve genellikle karbonil bileşiği ile aminin geri yıkama yapılması ve oluşan suyun ayrılması ile yürür (Layer, 1963). 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.

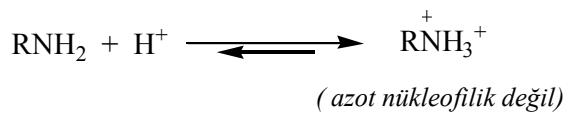


İkinci basamakta ise, protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılır.



İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Protonlanmamış serbest aminin katılması olan ilk basamakta çözelti asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

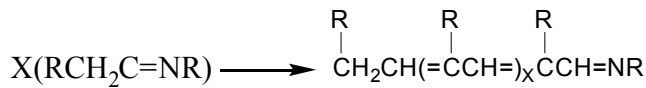
Asit içinde



Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş

yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH yani 3-4 civarındır. (Fessenden & Fessenden, 1992)

İminlerin eldesi reaksiyonun mekanizmasını anlamak için amin olarak hidroksilamin veya semikarbazid kullanılmıştır. Karbonil grubunun asitler ile protonlanıp karbonyum iyonunu oluşturduğu ve bu iyonun aminle hızlı bir katılma reaksiyonu verdiği bulunmuştur. Hız belirleyici basamakta, deprotonasyon sonucu I no'lu karbinolamin oluşur ve meydana gelen bu kararsız I no'lu ara ürün de asit katalizörlü ortamda hızlı bir şekilde suyun uzaklaştırılması ile semikarbazonu verir. İminlerin sentezi için bazı çalışmalarda geri yıkama ile su uzaklaştırılarak mekanizma anlaşılmasına çalışılmıştır. Benzaldehit ile anilinın asit katalizörlü ortamda tributilamin içeren benzendeki reaksiyonunun aldehit, amin ve katalizör sırası ile ilişkili olduğunu gösterir. Benzaldehit'in para konumunda elektron verici grupların olması reaksiyonun oluşum hızını azaltırken, anilinelere para konumunda elektron verici grupların bağlı olması ise reaksiyon hızını artırır. Primer alifatik aldehitler aminlerle genellikle polimerik ürünler verirler. Bu durum, ilk olarak oluşan iminin seri aldol kondenzasyonuna gitmesinden dolayıdır. Örneğin:



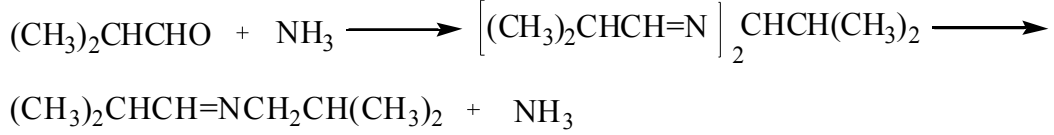
Tersiyer alkil gruplarının bağlı olduğu aminler ve primer aldehitler ise imin verir. Bunun nedeni sterik etkilerin aldol kondenzasyonunu zorlaştırmasıdır. Primer aldehitin alifatik bir amine 0 °C'de yavaşça eklenmesi, bunu takiben potasyum hidroksit katılması, organik maddenin sudan ayrılması ve damıtılmasıyla iminler iyi verimlerle elde edilirler. N- butilidenanilin'in dimerik formu olan (C₆H₅N=CHCH(CH₂CH₃)CH(NHC₆H₅)CH₂CH₂CH₃) izole edilmiştir. Bu madde de asidik ortamda veya ısı ile α, β doymamış imin vermek üzere hemen amini kaybeder ve sonuç olarak oda sıcaklığında yada daha düşük sıcaklıkta imin oluşur. Diğer aldehitler de aynı şekilde dimerleri verirler. Alifatik aminler ve aldehitlerin dimerleri verdiği daha önceden rastlanılmamıştır. Aynı şekilde alifatik ketonlar da dimerleri vermezler.

Sekonder alifatik aldehitler de aminlerle hemen iminleri oluştururlar. Bu tip aldehitlerin sadece tek bir α hidrojeni olmasından dolayı aminin uzaklaştırılması ile α , β doymamış iminin ve bu iminden oluşması beklenen polimerizasyonun gerçekleşmesi olası değildir. Tersiyer alifatik ve aromatik aldehitler aminlerle hemen oda sıcaklığında reaksiyona girerek iminleri verirler. Aromatik aldehitler son derece reaktifdir ve iminler hemen oluşur. Hatta reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılmasına bile gerek yoktur. Alifatik ketonlar imin oluşturmak için, aminlerle aldehitlere göre daha yavaş reaksiyon verirler. Ketonlar aldehitlerle karşılaştırıldıklarında, aldehitlere göre daha yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süreleri gerektirirler. Bundan dolayı asidik katalizörlerin kullanılması ve reaksiyon karışımından suyun uzaklaştırılması gereklidir. Bu yolla %80-95 verim sağlanabilir.

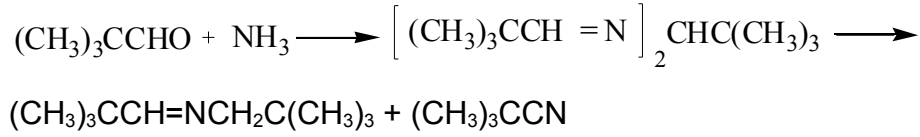
Ketonun yapısı, ne kadar aldol kondenzasyon ürününün oluşacağını ve iminin ne kadar hızlı oluşacağını anlamak için önemlidir. Sterik engelli ketonlar diğerlerine göre daha yavaş reaksiyon verir. Örneğin, diizobutil keton, anilin ile 2-heptanon'a göre daha uzun sürede reaksiyon verir. Aldol kondenzasyon ürünleri, metil ketonlardan metilen ketonlara göre çok daha hızlı oluşur. Güçlü asitler metilen ketonların reaksiyonları için uygun katalizrken, metil ketonların reaksiyonlarında güçlü asitleri kullanmaktan kaçınılmalıdır. Metil ketonlar için zayıf asit katalizörler oldukça etkilidir. Bir zayıf asit katalizör sisteminin zayıf asit tuzu en iyi sonuçları verir. Aseton, metiletil keton gibi düşük kaynama noktalı ketonlar için reaksiyon süresi uzun olmalıdır.

Aromatik ketonlar ise aminlerle alifatik ketonlara göre daha yavaş reaksiyon verirler. Burada proton ve lewis asit katalizörleri, yüksek reaksiyon sıcaklığı kadar gereklidir. Asetofenon ve benzofenon, iminleri vermek için anilin hidroklorür veya anilin çinko klorür tuzları varlığında anilin ile geri yıkama sıcaklığında muamele edilir. Amonyak da bu ketonlar ile 180 C'de dört saatte alüminyum klorür katalizörlüğünde reaksiyon verir. Bu ketonların amonyak ile toryum oksit üzerinde 300-400 C'de buhar fazındaki reaksiyonları da kullanışlıdır. Hidrojen siyanür, asetofenon ile anilinin reaksiyonunu katalizler. Hidrojen siyanür ayrıca α -siyanoamin'i vermek için imine eklenir daha sonra oluşan bu amini 210 C'de ısıttığımızda tekrar hidrojen siyanür ve imin elde edilir.

Amonyak, aldehit ve ketonlarla farklı reaksiyon verir. Örneğin, izobutiraldehit gibi bir sekonder aldehit amonyak ile N,N-diizobutiliden-1,1- izobutildiamin'i verir. Bu bileşik de yavaş bir şekilde damıtıldığında NH₃ ayrılırken N-izobutiliden-izobutilamin % 95 verimle oluşur.



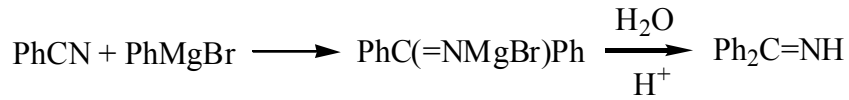
Benzer olarak neopentaldehit gibi tersiyer aldehitler ve NH₃, N-neopentilideneopentilamin ve t-butilsiyanür'ü %80 verimle oluşturur (Layer, 1963).



İmin oluşumu, birçok biyokimyasal tepkimede de meydana gelir, çünkü enzimler, genellikle bir aldehit yada keton ile olan tepkimelerinde -NH₂ gruplarını kullanırlar. Bir imin bağının oluşumu, görme süreci sırasında meydana gelen tepkimelerin bir basamağında da önemlidir (Solomons ve Fryhle, 2002).

2.1.3.2. Organometalik bileşiklerle nitrillerin reaksiyonu

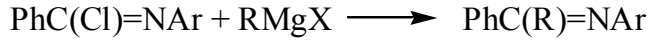
Aril siyanüre aril veya alkil Grignard bileşiği eklenip, -15 °C'de hidrolizden sonra, önce HCl sonra da amonyak katılarak %70 verimle ketimin elde edilmiştir.



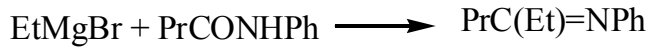
Organometalik ara ürünün ketimine hidrolizi sırasında dikkatli olunmazsa hidrolizin fazlası ketonu verebilir. 2,2,6-trimetilsikloheksil siyanür ve fenilmagnezyum bromür hidrolize karşı daha dayanıklı ketimin verirler. Ayrıca t-butil-o-tolil ketimin'inde hidrolize karşı dayanıklı olması, belli iminlerin hidrolize ve henüz araştırılmamasına rağmen diğer katılma reaksiyonlarına karşı sterik kararlılığını kanıtlar. Siyanür-Grignard kompleksi susuz amonyaktan çok susuz metanolle daha yavaş bozulduğunda yüksek verimle ketimin oluşturur.

2.1.3.3. Karbon-azot çift bağının organometalik bileşiklerle reaksiyonu

C-kloro-N-benzilidenanilin klor atomu Grignard reaktifindeki alkil yada aril grupları ile yer değiştirdiğinde yüksek verimde imin elde edilmiştir.



C-hidroksiimin gibi anilid'ler de alkil yada aril Grignard bileşikleri ile %40 verimle ilgili imin bileşiğini verirler.



N-kloroimin'lere eterde Grignard bileşiğinin yavaşça eklenmesi ile de %20 verimle nitril ve %50 verimle imin bileşiği elde edilir.



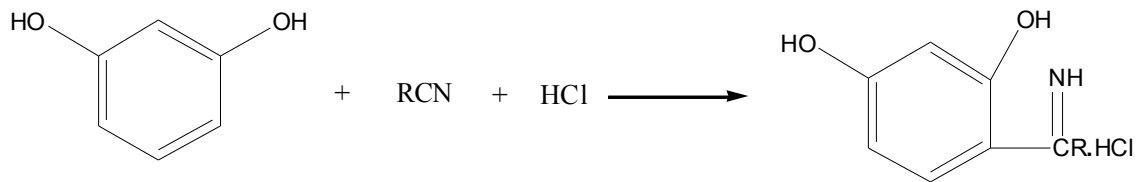
2.1.3.4. Aminlerden hidrojen çıkarılması

Aminlerden hidrojen çıkarılması ile iminler elde edilir. Sekonder aminlerin dehidrojenasyonu Ni, Pt veya Cr katalizörleri ile 180 °C'de iminleri verir. Fenollerden, heksametilentetraamin ve 2-etoksietanol'den hazırlanan sekonder aminler asetik asitte heksametilentetraamin ile ısıtıldıklarında dehidrojenasyona uğrayarak iminleri verirler.



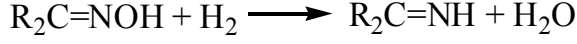
2.1.3.5. Fenollerin ve fenol eterlerin nitrillerle reaksiyonu

Fenoller ve onların eterleri, eterde alkil veya aril siyanürlerle HCl yada ZnCl₂ katalizörleri varlığında yüksek verimle ketiminleri vermektedir. Reaksiyon, dihidroksi bileşikleri veya onların monoeterlerinde birbirlerine göre meta konumunda iken iyi işler. Fenol ve nitrillerin eterde çözeltinin HCl ile doyurulmasıyla gerçekleşir.

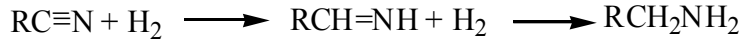


2.1.3.6. Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesi

Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri H_2 ve Ni ile basınç altında indirgenerek ketiminleri verir. Asetofenonun oksimi %30 verimle imini verir.



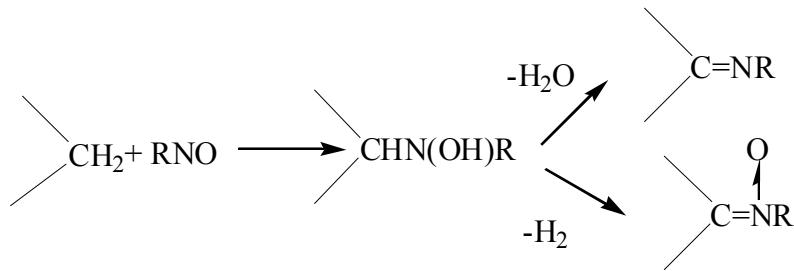
Nitriller, Ni veya Pt katalizörlüğünde hidrojenlendiği zaman iminleri meydana getirir fakat genellikle daha fazla indirgenme ile aminin ve onun kondenzasyonlarının oluşmasından dolayı verimler düşüktür.



Aromatik nitriller aminleri vermek için THF’te $LiAlH_4$ ile indirgenir. Bu aminin izole edilemeyen imine eklenmesi ile amonyak elimine olur ve yeni bir imin oluşur.

2.1.3.7. Aktif hidrojen bileşikleri ile nitro bileşiklerinin reaksiyonu

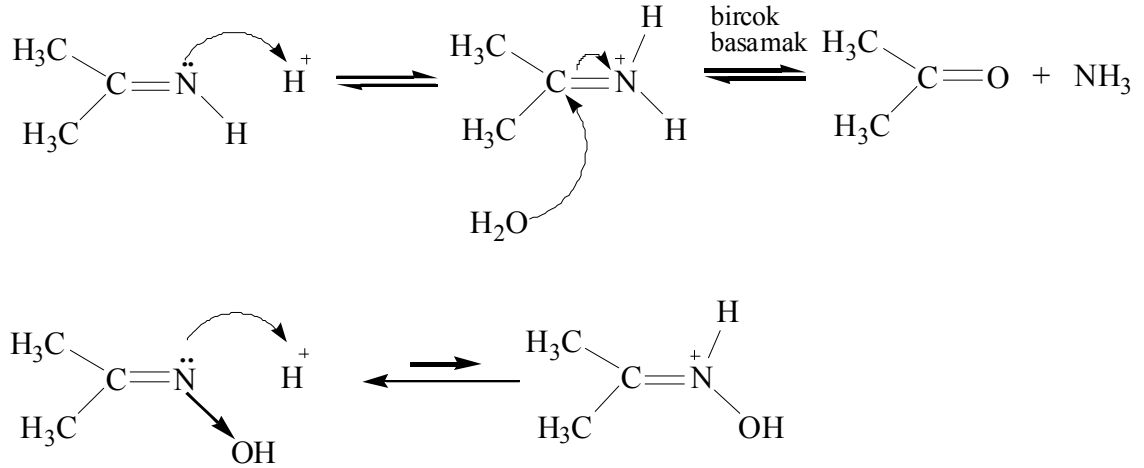
Önceki çalışmalarda nitroso bileşikleri ile aktif hidrojen içeren bileşiklerinin reaksiyonunun iminleri oluşturduğu belirtilmiştir. Sonraki çalışmalarda ise umulan iminlerden çok nitronların reaksiyon ürünleri olduğu görülmüştür. Son zamanlarda ise reaksiyonda her iki ürününde olduğu gözlenmiştir. Bu reaksiyonlarda neyin nitron oluşumunu yada neyin imin oluşumunu sağladığı ilgili çalışmalar devam etmektedir. Benzil siyanür ve p-nitroso-N,N-dimetilanilin’in reaksiyonunda katalizör olarak NaOH gibi kuvvetli baz kullandığında ve yüksek sıcaklıkta iminin, katalizör olarak zayıf baz kullandığında da nitronun olduğu bulunmuştur.



2.1.4. İminlerin Katılma Reaksiyonları

2.1.4.1. Suyun katılması

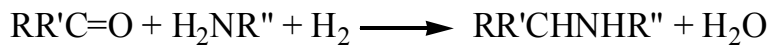
İminler hidrolizlendiğinde başlangıç bileşenlerine dönerler. Aniller sulu mineral asitlerle kolayca bozunmaktadır fakat sulu bazlarda kararlıdır.



Alüminyum oksit (Al_2O_3) iminlerin hidrolizinde etkili katalizördür (Layer, 1963). İminler kolayca hidroliz olurlar. Hidrolizin başlangıç basamağı, imin azotunun protonlanmasıdır. İmin azotuna elektronegatif bir grubun bağlı olması durumunda azotun bazlığı azalır ve hidroliz engellenir (Fessenden & Fessenden, 1992).

2.1.4.2. Hidrojenin katılması

İminler katalitik hidrojenasyonla yada kimyasal belirteçlerle indirgenebilirler. Aminler geri istenildiğinde iminlerin katalitik hidrojenasyonundan kaçınılmalıdır. Pratikte karbonil bileşiğinin ve aminin direk redüktif alkilizasyonu daha yüksek verimli ürün verir. Bu durum özellikle iminlerin alifatik aldiminler gibi aldol kondenzasyon reaksiyonlarına karşı duyarlı olduğu durumlarda açıkça görülür.

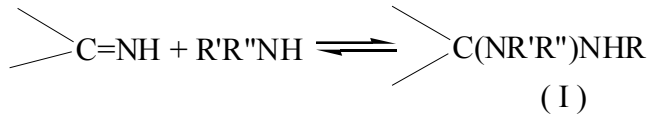


İminler eğer istenirse aminlere indirgenebilirler. Alifatik aldiminler $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de katalitik Pt indirgenmesi ile %40–65 verimde sekonder aminleri verir. Alifatik

ketiminler daha yüksek verimde (%83–93) sekonder aminleri vermesi için daha fazla Pt katalizörü ile indirgenir. Bu tip iminler 100 °C’de Ni ve 200 °C’de bakır kromit gibi diğer katalizörlerle de indirgenir. N-benzilidenanilin gibi Schiff bazları 50 °C’de Pt, 100 °C’de Ni ve 175 °C’de bakır kromit ile kantitatif ürünlere indirgenir. İminleri indirgeyen pek çok kimyasal belirteçler vardır. Ketonları ve aldehitleri indirgemek için kullanılan belirteçlerin çoğu iminleri indirger. Asitlerin olduğu sulu sistemler iminlerin indirgenmesi için uygun değildir. Sodyum ve geri yıkanırken kullanılan alkol iminleri indirger. Magnezyum metanolde iminleri indirger fakat reaksiyon boyunca ısıtma yada soğutma işlemi gerekebilir. LiAlH_4 , NaAlH_4 etkili indirgeyicilerdir. Sodyum borhidrür de 0 °C’de metanolde iminleri indirger. İmino grupları, nitro, kloro, metoksi ve hidroksil grupları gibi diğer grupların varlığında sodyum borhidrür’le seçici olarak indirgenir. Dimetilboran da 20 °C’de hızlı bir şekilde iminleri indirger.

2.1.4.3. Primer aminlerin katılması

İminlere su katıldığında primer ve sekonder aminler oluşabilir. Ara ürün 1,1-diaminoalkan (I) kararlı değildir ve sekonder amin durumunda reaksiyon oluşmaz, çünkü ara ürünün deaminizasyonu sadece başlangıç bileşenlerini verir.



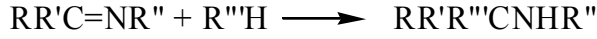
Primer aminlerin durumunda ara ürün iki deaminizasyona sahiptir ve yer değiştirme reaksiyonu oluşabilir.



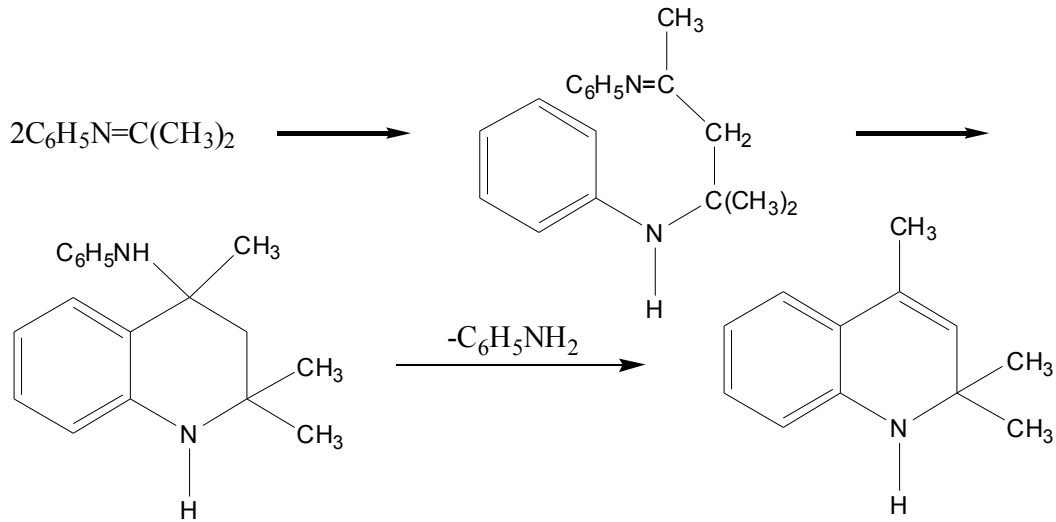
Eklenen aminler açığa çıkan aminlerden daha yüksek sıcaklıkta kaynar. Bu yüzden düşük kaynama noktalı aminlerin çıkarılma reaksiyonları tercih edilir. Bu reaksiyonlar aril ve alkil aldimin ve ketimin’lerin her ikisi için de kullanışlıdır.

2.1.4.4. Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması

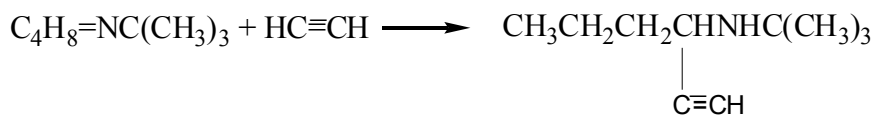
Aktif hidrojen içeren pek çok bileşik iminlere eklenir.



α -H içeren alifatik aldehit ve ketonlardan türetilen iminler aldol kondenzasyonuna uğrarlar. Örneğin; N-2-propilidenanilin 2,2,4-trimetilhidroquinolin'i vermek için 100 °C'de HCl'in varlığında kendi kendine reaksiyona girer. Bu da aldol kondenzasyonunu, halkalaşmayı ve deaminizasyonu içerir.



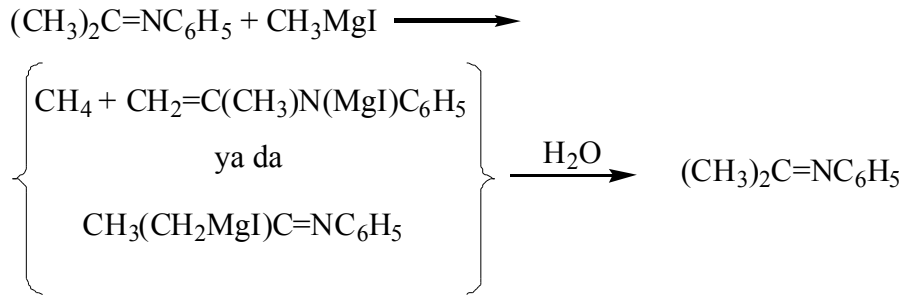
Benzer olarak N-n-butiliden-n-butilamin 150 °C'de geri yıkama yapıldığında % 65 verimle N-2-etilhekzen-2-iliden-n-butilamin'i verir. İstenilen katılma reaksiyonundan çok daha geniş aldol kondenzasyon reaksiyonunun oluşmasından dolayı, diğer aktif H içeren bileşiklerin alifatik iminlere eklenmesi ile ilgili çalışmalara pek rastlanılmamıştır. Örnek bir çalışma olarak; 3-t-butilaminoheksin'i vermesi için 45°C'de diokzanda bakır klorür varlığında N-butiliden-t-butilamine'e asetilenin eklenmesini gösterebiliriz.



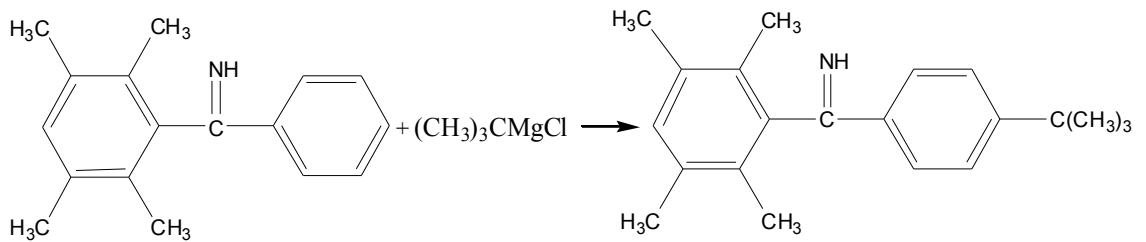
İminlere aktif hidrojen içeren bileşiklerin katılması reaksiyonlarının çoğu Schiff bazları ile yapılmıştır. Bu iminlerin α -H'leri yoktur ve kendi kendilerine aldol kondenzasyon reaksiyonlarına giremezler. N-benzilidenanilin'e katılan aktif H içeren bileşiklerden asetoasetik ester, benzoilasetik ester, metil etil keton, α -siyanoetil asetat, α -nitroetil asetat, alüminyum klorür katalizöründe α -feniletil keton, α ve β -naftol, nitroasetonitril, etilnitro asetik asit gibi bazılarını örnek olarak gösterebiliriz.

2.1.4.5. Organometalik bileşiklerin katılması

α -hidrojen içeren alifatik aldiminler ve ketiminler beklendiği gibi Grignard bileşikleriyle katılma reaksiyonu vermezler. Bu iminler Grignard bileşiğini indirgemek için enamin formunda reaksiyon verirler. N-izopropilidenanilin mol başına 1 mol metan vermek için amil eterde CH_3MgI ile reaksiyon verir. Bu anil, reaksiyon ürününün hidrolizi ile tekrar kazanılabilir.

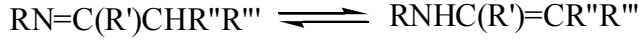


Diasetiliden ve anilin benzende CH_3MgI ile geri yıkama yapıldığında 2,3-dimetil-2,3-dianilinobutanı verir. İminlere Grignard bileşiklerinin katılmasında sterik engel de söz konusudur. N-benziliden-t-butilamin normalde allilmagnezyum bromür ile reaksiyon verirken metilmagnezyum iyodür ile reaksiyon vermez. Sterik etkinin önemi, duril p-(t-butil)fenil ketimin'i vermesi için duril fenil ketiminle t-butilmagnezyum klorürün reaksiyonundan anlaşılır.

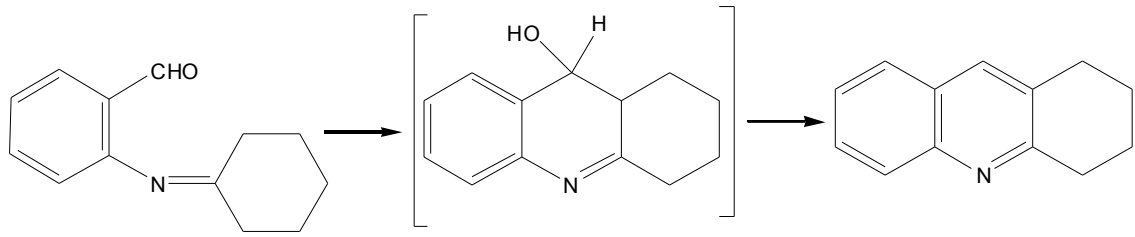


2.1.5. İmin Bileşiklerinin İmin–Enamin izomerizasyonu

α -H içeren karbonil bileşikleri keto–enol tautomerisini verebilirler. α -H içeren iminler de aynı tip tautomeriyi verirler.



Böyle bir izomerizasyon α -H içeren iminlerin pek çok reaksiyonu ile gösterilebilir. Örneğin; N-sikloheksiliden-2-aminobenzaldehit, 1,2,3,4-tetrahidroazaantrazen oluşumu ile halkalaşmaya gidebilir.

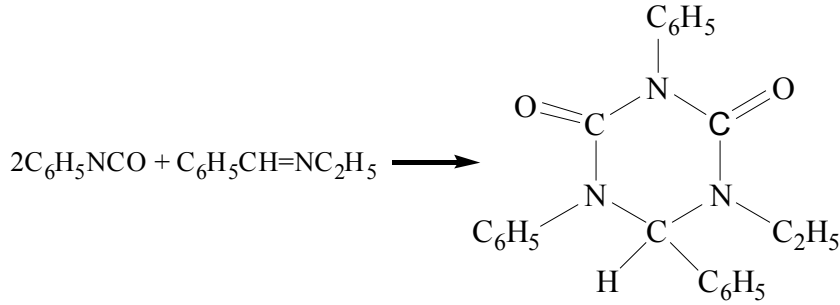


İminlerin molar kırınım gibi fiziksel ölçümleri kullanılarak, onların enamin formunda reaksiyon verdiği gibi imin formunda da reaksiyon verdiği belirlenmiştir ve dolaylı yoldan elde edilirlse enamin kadar kararlı olurlar. RCOCH_2COR , $\text{RCOCH}_2\text{CO}_2\text{R}$ yada RCOCH_2CN tipli ketonlardan sağlanan iminler belli şartlar altında imin formunda olabilmelerine rağmen enamin formundadırlar. Son zamanlarda yapılan NMR çalışmaları asetilaseton'un monoimininin %95 oranında enamin formunda olduğunu göstermiştir. İmin–enamin tautomerisi keto–enol tautomerisi ile aynıdır.

2.1.6. İminlerin Diğer Reaksiyonları

2.1.6.1. Halka oluşumu içeren reaksiyonları

Fenil izosiyanat ve N-benzilidenetilamin aşağıda gösterildiği gibi 200 °C'de reaksiyon verirken, N-benzilidenpropilamin 2 mol hidrosiyamik asitle muamele edildiğinde 1-propil-6-fenil-2,4-diketoheksahidrosiyaniden elde edilir.

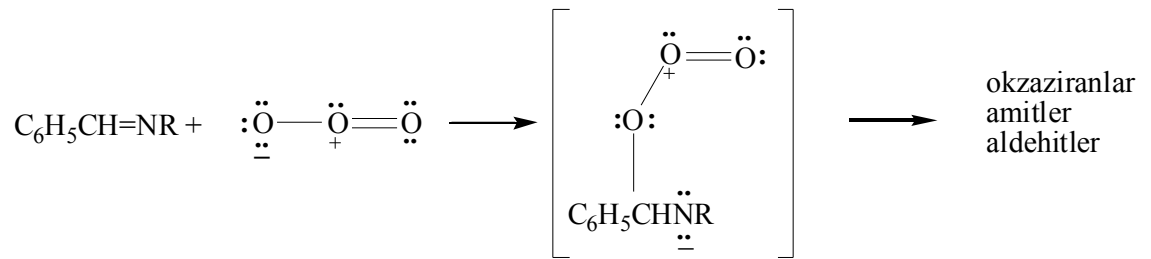


2.1.6.2. Halkalaşma dışındaki reaksiyonları

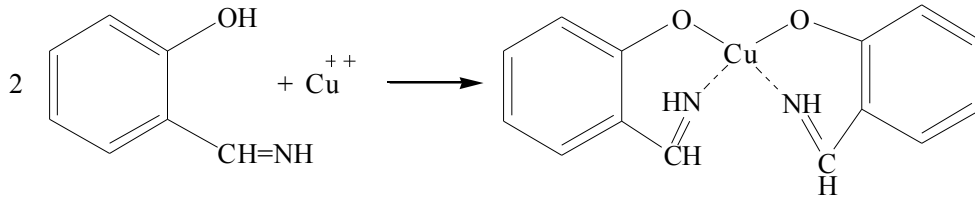
Alifatik ketiminler 375 °C’de kuvars (SiO₂)’den, doymamış iminler ve amonyak ise 300-400 °C’de Cu–Zn yada Ag–Zn katalizörlerinden geçirildiğinde nitrilleri verirler.



N-benziliden-t-butilamin’i etil asetatla sodyum NaOH ile muamele ettirerek %24 verimle N-t-butilbenzamid, %15 verimle 2-t-butil-3-feniloksaziran ve %40 verimle benzoik asit vermesi için ozonlaştırmıştır. N-sikloheksilidenizobutilamin ve ozon sikloheksanon’la %50 verimle elde edilen yarıлма ürünü verir. Benzer bir şekilde N-benzilidenanilin yüksek verimle benzaldehit’i verir. Her iki örnekte oksaziranların kararsız olduğu bilinmektedir. Bu sonuçlarla ozonun elektrofilik reaktif olmasından çok nükleofilik reaktif olarak davrandığı anlaşılmıştır.

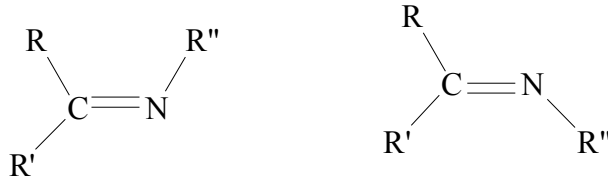


İminler, karbonil bileşiklerinin oluşturduğu komplekslere benzer kompleks oluşumu gösterirler. Metallerle beş yada altı üyeli karakteristik halka oluşumuna sahiptirler. Halka bir yada iki çift bağ içerir. Örnek olarak salisilaldehit iminlerinin metallerle oluşturduğu kompleks verilebilir.

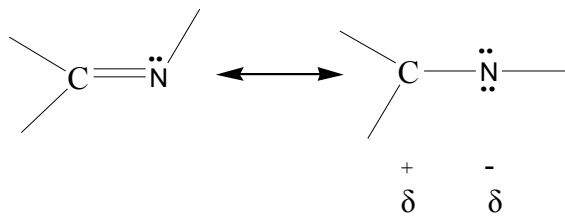


2.1.7. İmin Bileşiklerinin syn–anti İzomerizasyonu

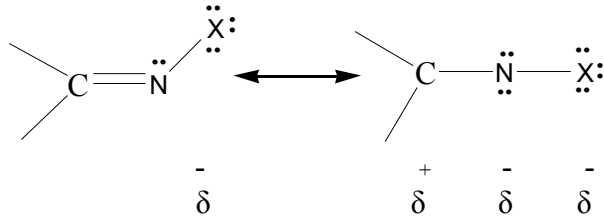
İminlerin çift bağa sahip olması geometrik izomerinin olabileceğini gösterir. N-salisiliden-p-karbometoksianilin 145 °C’de eriyen yeşil iğneli kristaller olarak bulundu. Bu yeşil kristaller ışığa maruz kaldığında 259 °C’de eriyen turuncu–kırmızı kristallere dönüştü. Bu da, bileşiğin syn–anti izomerlerinin izolasyonu olarak belirtildi.



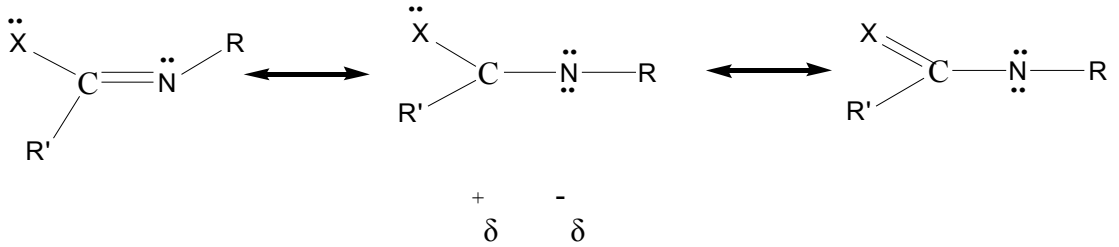
Daha sonraları ise bu durum, geometrik izomerlerden değil de polimorfizmden kaynaklanan bir sonuç olarak savunuldu. Bu görüş substitue benzilidenanilinlerin dipol momentinin sadece anti formunun varlığını gösterdiğinde doğru olarak kabul edildi. N-salisiliden-p-karbometoksianilin’in kırmızı ve sarı formlarının dipol momentleri aynı bulunmuştur, bu yüzden iki formda olmasına rağmen tek geometrik izomeri göstermiştir. İminlerin syn–anti formlarının izole edilememesi karbon ve azot arasındaki çift bağın kolaylıkla dönmesinden kaynaklanır. Bu muhtemelen polarizasyon ile imino bağlanmasının çift bağ karakterinin daha çok azalmasına neden olan karbona benzeyen azotun elektronegativitesinden meydana gelmektedir



Azoksibenzen kararlı izomerler verir. İmino grubu içeren pek çok madde syn-anti izomerlerine sahiptir. Oksimler, semikarbazonlar ve N-kloro yada bromo iminler kararlı iki formda bulunurlar. İmino grubundaki azota bağlı elektronegatif grubun varlığında, takip eden rezonans yapılarıdaki negatif değişimler yüzünden oluşan elektrostatik itmeyle meydana gelen polarizasyonun azaldığı çıkartılabilir.



Bu imino gruplarına daha fazla çift bağ karakteri verir ve ayrılabilir geometrik izomer oluşumuna müsaade eder. Bunun aksine; imino karbonundaki elektronegatif bir grup içeren imin klorürler daha kararlı bir anti konfigürasyon oluştururlar. Bu gruplar rezonansları ile imin gruptaki polarizasyonu kolaylaştırırlar (Layer, 1963).



2.2.KOBALT

Kobalt doğada birçok maden filizinin içerisinde bulunur. Kobalt doğada en çok nikel olmak üzere bakır ve hatta kurşun madeni filizleriyle karışık olarak CoAsS (kobaltin) ve CoAs_2 şeklinde bulunur (Lee, 1991). Atom numarası 27, atom ağırlığı 58,933 g/mol, elektron konfigürasyonu $[\text{Ar}]3d^74s^2$, metal çapı 125 pm, birinci iyonlaşma enerjisi 758 kJ/mol, ikincisi 1646 kJ/mol, üçüncüsü 3232 kJ/mol, e.n 1495 °C, yoğunluğu 8,90 g/cm³, yükseltgenme basamağı 2,3 olan VIII B grubu elementidir (Petrucci ve Harwood, 1995). İzotopu yoktur (Breusch, 1987).

Kobalt metali çelik gibi esmer ve parlaktır. Seyreltik asitlere karşı dayanıklı olur. Kobalt demire benzemektedir. Demir gibi ferromanyetik özellik gösterir. Fakat 1121 °C sıcaklığın üzerinde manyetik özelliğini kaybeder (Lee, 1991). Stellite denen ve yaklaşık %50-60 kobalttan oluşan (%30-40 Cr ve %8-20 W) bir alaşım platin yerine birçok cihazda kullanılmaktadır (Breusch, 1987).

(IV) değerlikli kobalt bileşikleri kararlı değildir, (V) değerlikli kobalt ise normal koşullarda oluşmamaktadır. (II) değerlikli kobalt bileşikleri (III) değerliklilerine göre daha kararlıdır. Fakat Co^{3+} çok kararlı kompleks bileşikler oluşturmaktadır (Lee, 1991). Kobaltın oksidasyon dereceleri ve stereokimyası Tablo 2.1.'de verilmiştir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Kobalt tuzlarında ya (+2) yada (+3) değerliklidir ve suda ancak kompleks bileşikler yaparak dayanıklı olurlar. Koordinasyon sayısı 4 ve 6 dır. Su ile $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksi meydana getirir (Lee, 1991). Kobaltın nitratları $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kuru kuruya ısıtılırsa siyah renkli Co_2O_3 oluşur) şeklindedir ve Co^{+2} tuzlarına baz ilave edildiğinde $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Pembe renklidir ve suda çözünmez. Havada bekletildiğinde kısmen kahve renkli $\text{Co}(\text{OH})_3$ bileşiğine çevrilirler.) meydana gelir. Bu bileşikler NaOH gibi değişik baz çözeltileri ile ısıtıldıklarında $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ (kırmızı) bileşiğini oluşturur. $\text{Co}(\text{OH})_2$ NH_3 'le $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ kompleksi oluşturur (Breusch, 1987).

Tablo 2.1. Kobaltın oksidasyon dereceleri ve sterokimyası

Oksidasyon Durumu	Koord. Sayısı	Geometrisi	Örnekler
Co^{I}, d^{10}	4	Tetrahedral	$\text{Co}(\text{CO})^4, \text{Co}(\text{CO})^3 \text{NO}$
Co^{0}, d^9	4	Tetrahedral	$\text{K}[\text{Co}(\text{CN})^4], \text{Co}(\text{PMe})^3$
Co^{I}, d^8	3	Düzlemsel	$\text{Co}(\text{CO})^2$
"	4	Tetrahedral	$\text{CoBr}(\text{PR})^3$
"	5	Sp	$[\text{Co}(\text{NPh})^5 \text{ClO}]^4$
"	6	Oktahedral	$[\text{Co}(\text{bipy})^3]^+$
Co^{II}, d^7	3	Trigonal	$\{\text{Co}(\text{OCBu})^3 [\text{N}(\text{SiMe})^3]^2\}^-, \text{Co}(\text{NPh})^2$
"	4	Tetrahedral	$[\text{CoCl}]^4, \text{CoBr}(\text{PR})^2$
"	4	Kare	$[(\text{Ph P})^3 \text{N}]^2 [\text{Co}(\text{CN})^4]$
"	5	Sp	$[\text{Co}(\text{ClO})^4 (\text{MePh AsO})^2]^+, [\text{Co}(\text{CN})^5]^{3-}$
"	8	Dodekahedral	$(\text{Ph As})^4 [\text{Co}(\text{NO})^3]^4$
Co^{III}, d^6	4	Kare	$[\text{Co}(\text{SR})^4]^-$
"	6	Oktahedral	$[\text{Co}(\text{en})^2 \text{Cl}]^+, [\text{CoF}]^6, \text{CoF}^3$
Co^{IV}, d^5	6	Oktahedral	$[\text{CoF}]^6$
Co^{V}, d^4	4	Tetrahedral	$[\text{Co}(\text{1-norbornil})^4]^+$

Co^{II} sulu çözeltilerde kompleks yapıcı bir etki göstermez. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 'nın Co^{III} 'e oksidasyonu pek uygun değildir. Fakat Co^{2+} 'nın soğuk asidik perklorat çözeltilinde oksidasyonu sonucu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ oluşur. Bu bileşik de $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ bileşiğiyle aynıdır. 0°C 'de bu diyamanyetik iyonun yarılanma ömrü yaklaşık bir aydır. NH_3 gibi kompleks yapıcı maddelerle kararlı kompleksler oluşturur. Burada kompleksin kararlılığı oldukça artar.

Kobalt(II) komplekslerinin çoğu ne oktahedral ne de tetrahedral kompleksler verir. Bunların genellikle kare düzlemsel kompleksleri bilinmektedir. $\text{Co}^{\text{II}+}$ diğer geçiş metallerinden çok daha fazla tetrahedral komplekse sahiptir. $\text{Co}^{\text{II}+}$ tetrahedral ve oktahedral kompleksleri arasında çok az bir kararlılık farkı olduğundan, aynı ligantlarla kompleks verebilirler. Metanoldaki tiyosiyanitler bu duruma örnek olarak verilebilir.

Tetrahedral kompleksler genellikle Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , N_3^- ve OH^- gibi monodentat anyonik ligantlardan meydana gelir. Kare düzlemsel kompleksler ise dimetilglioksimat, aminofenoksit, ditiyoasetilasetonat gibi bidentat monoanyon ligantlarından oluşur. Kobalt(II) bileşikleri çok farklı yapılar göstermektedir. Bunun nedeni elektronik yapısı bundan dolayı da iyonun manyetik ve spektral özellikleri çok çeşitlidir. Kobalt(III)'ün kompleks bileşiklerinin sayısı çok fazladır. Bunun nedeni reaksiyon esnasında ligant değişiminin çok yavaş olmasıdır. Bu konuda aşırı denemeler yapılmıştır. İzomerler, reaksiyon çeşitleri ve oktahedral komplekslerin genel özellikleri ile ilgili bilgiler Co(III) ile çalışılırken elde edilmiştir. Co^{III} kompleksleri genellikle oktahedral yapı göstermesine rağmen, tetrahedral ve düzlemsel kompleksleri de bilinmektedir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

2.3.NİKEL

Atom numarası 28, atom ağırlığı 58,70 g/mol, elektron konfigürasyonu $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$, metal çapı 125 pm, birinci iyonlaşma enerjisi 737 kJ/mol, ikincisi 1753 kJ/mol, üçüncüsü 3393 kJ/mol, yükseltgenme basamağı 2, e.n 1455 °C, yoğunluğu 8,91 g/cm³ olan VIII B grubu elementtir. Yerkabuğunda bolluğu bakımından 24. sıradadır. Başlıca cevherleri sülfürler, oksitler ve silikatlardır. Nikel alaşımda, kaplamacılıkta ve diğer alanlarda kullanılır. Nikelin en kararlı yükseltgenme basamağı +2'dir. +3 değerlikli nikel zor elde edilir. Bu özellik nikelin, nikel-kadmiyum (NiCd) hücreleri gibi elektrot maddesi olarak kullanılmasını sağlar (Petrucci ve Harwood, 1995).

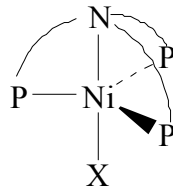
Nikel(II) koordinasyon sayısı 3'ten 6'ya kadar olan pek çok sayıda kompleks oluşturur. Nikel(II)'nin maksimum koordinasyon sayısı altıdır. Yüksüz ligantlar özellikle aminler $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ ve $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{SO}_4$ gibi kompleksler oluşturmak için oktahedral yapı $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iyonundaki su molekülleriyle yer değiştirir. Bu kompleksler, hekzaaquanikel iyonunun yeşil renginin

aksine mavi yada mor renklidir. Oktahedral nikel(II) kompleksleri manyetik açıdan diğerlerine nazaran daha basit davranır. Yarılan d orbitallerinden ve enerji düzeyi diyagramından bunların iki çiftleşmemiş elektrona sahip olduğu görülmüştür ve manyetik moment aralığı 2,9–3,4 BM'dir.

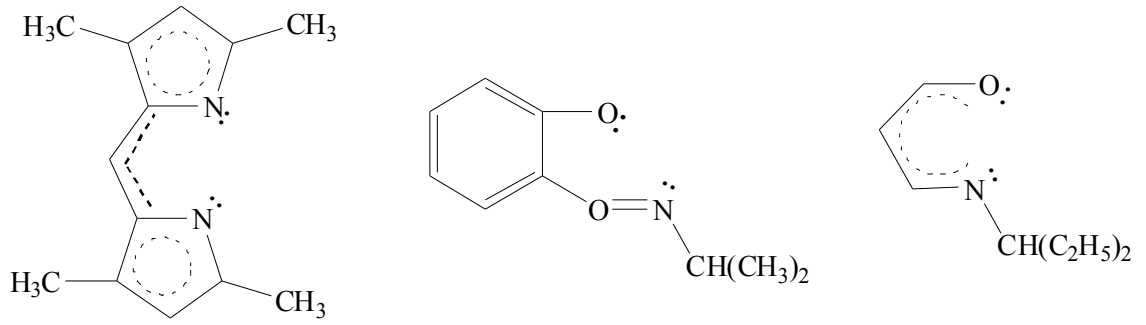
Tablo 2.2. Nikelin oksidasyon dereceleri ve sterokimyası (Cotton ve Wilkinson, 1988)

Oksidasyon durumu	Koordinasyon sayısı	Geometrisi	Örnekler
Ni ⁻	4		[Ni ₂ (CO) ₆] ²⁻
Ni ⁰	3		Ni[P(OC ₆ H ₄ -o-Me) ₃] ₃
"	4	Tetrahedral	[Ni(CN) ₄] ⁴⁻
Ni ^I , d ⁹	4	Tetrahedral	Ni(PPh ₃)Br
Ni ^{II} , d ⁸	3	Trigonal	Ni[(NPh ₂) ₃] ⁻
"	4	Kare	[Ni(CN) ₄] ²⁻
"	4	Tetrahedral	[NiCl ₄] ²⁻
"	5	sp	[Ni(CN) ₅] ³⁻
"	6	Oktahedral	NiO, [Ni(NCS) ₆] ⁴⁻
"	6	Trigonalprizma	NiAs
Ni ^{III} , d ⁷	5	tbp	NiBr ₃ (PR ₃) ₂
"	6	Oktahedral	[NiF ₆] ³⁻
Ni ^{IV} , d ⁶	6	Oktahedral	K ₂ NiF ₆

Nikel(II)'nin pek çok sayıda trigonal bipiramidal ve kare piramidal kompleksleri vardır. Trigonal bipiramidal (tbp) komplekslerinin çoğu *pp*₃ ve *np*₃ gibi tripod ligandlarından birini içerir. Beşinci iyon (X); H, SR, RSO₃ ve R' de olabilmesine rağmen tipik bir halojen iyonudur ve bu yüzden kompleks +1 katyondur.

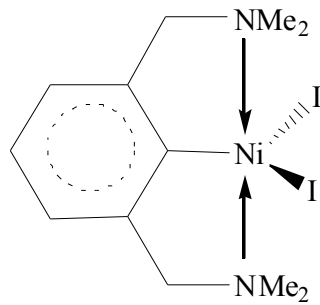


[Ni(CN)₅]³⁻ iyonu genelde *sp* geometrisine sahiptir fakat [Cr(en)₃][Ni(CN)₅]1,5H₂O kompleksinde de kristalografik olarak iki bağımsız [Ni(CN)₅]³⁻ iyonu vardır ve biri *sp* diğeri de *tbp* geometriye sahiptir. Bu bileşikten su çıkarıldığında kristal yapı değişir ve *tbp* *sp*'ye döner. Nikel(II)'nin (X' in halojen ya da SPh, L'nin fosfon, fosfinoksit ve L-L'nin aşağıda gösterilen bidentat ligantlarından biri olduğu durumlarda) NiX₄²⁻, NiX₃L⁻, NiL₂X₂ ve Ni(L-L)₂ tipinde tetrahedral kompleksleri vardır.

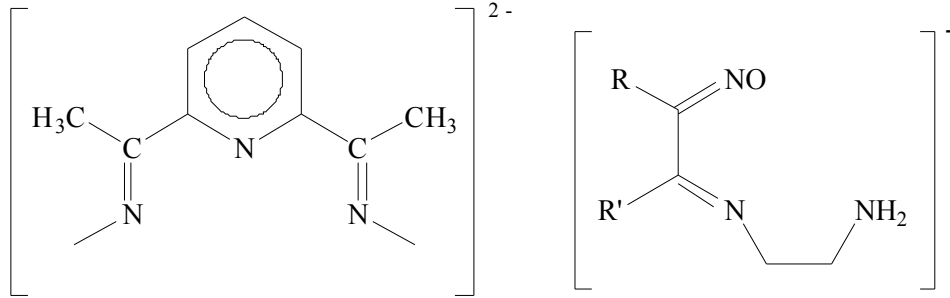


Dört koordinasyonlu nikel(II) komplekslerinin büyük çoğunluğu düzlemsel geometriyi seçer. Bu durum d^8 konfigürasyonun sonucudur. Düzlemsel ligand d orbitallerinden birini yüksek enerji seviyesine ($d_{x^2-y^2}$) çıkartır ve 8 elektronu diğer dört orbitale dağıtır fakat antibağ orbitallerinden birini boş bırakır. Diğer yandan tetrahedral konfigürasyonda da antibağ orbitallerinin bulunması kaçınılmazdır. Nikel(II)'nin düzlemsel kompleksleri her zaman diyamanyetikdir ve bunlar 450–600 nm aralığında orta yoğunlukta görülen absorpsiyon bantları nedeniyle kırmızı, sarı, kahve renklidir. Dialkilamit, $[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3]^-$ ve $\text{Ni}_2(\text{NR}_2)_4$ gibi nikel(II) kompleksleri trigonal kompleksler olarak bilinir. Bunlardan sonuncusu iki $\mu\text{-NR}_2$ grubuna ve Ni–Ni bağına sahiptir.

Nikel(III), d^7 'nin makrosiklik azot ligandlı ve peptitli pek çok sayıda kompleksi vardır. Ni^{III} 'nin bir elektron oksidasyonu ile oluşan makrosikler için makrosiklikteki halkanın ve boşluğun büyüklüğü $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ potansiyel indirgenmedeki etkiye sahiptir. Bazı Ni^{III} makrosikler Ni^{IV} 'de yükseltgenebilir. EDTA^{4-} gibi bazı açık zincirli ligantlar ve deprotone olmuş peptitler sulu çözeltilerde kararlı kompleksler verirler. $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$ 'nin halojen oksidasyonu ile yapılan tersiyer fosfin kompleksleri Ni^{III} komplekslerine örnek olarak verilebilir. Benzer olan organometalik bir türev aşağıda gösterilmiştir.



Florlama ile yapılan M_2NiF_6 alkali tuzları kırmızı yada mor renklidir ve $BaNiO_3$ ve $[NiNb_{12}O_{38}]^{12-}$ gibi okso türleri Ni^{IV} 'e sahiptir. Ni^{II} 'nin oksidasyonu ile elde edilen Ni^{IV} 'ün oktahedral komplekslerine örnek olarak fosfin ligantlı $[dipos_2NiCl_2]^{2+}$, dimetil glioksimat $[Nidmg_3]^{2-}$ bileşiklerini ve aşağıda gösterilen oksimlerini verebiliriz.



Ni^+ ve Ni^0 bileşikleri π bağılı ligantlarla çok az elde edilmiştir. Nikel(I) komplekslerinin çoğu fosfin ligantlarını içerir ve tetrahedral yada *tbp* yapıya sahiptir ve d^9 konfigürasyonundan zannedildiği gibi paramanyetiktir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

2.4. BAKIR

Atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546 g/mol, elektron konfigürasyonu $[Ar] 3d^{10}4s^1$, metal çapı 128 pm, birinci iyonlaşma enerjisi 745 kJ/mol, ikincisi 1958 kJ/mol, üçüncüsü 3554 kJ/mol, e.n 1083 °C, yoğunluğu 8,95 g/cm³, yükseltgenme basamağı 1 yada 2 olan IB grubu elementidir (Petrucci ve Harwood, 1995).

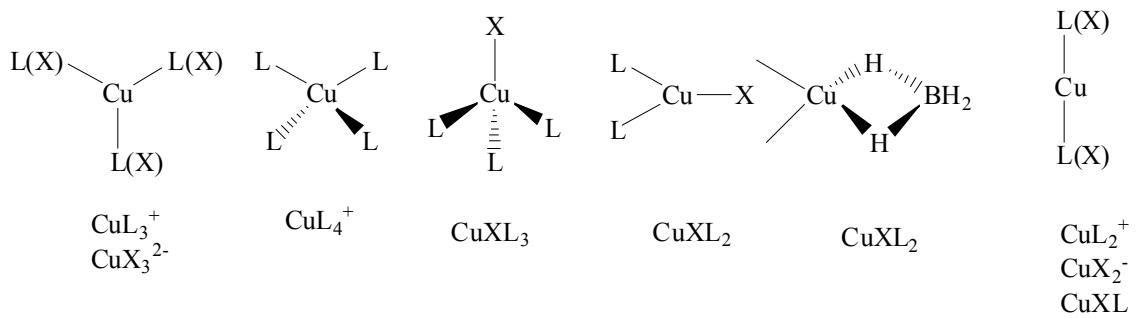
Bakır doğada sülfürlerle, karbonatlarla metal olarak geniş bir şekilde yayılmıştır (Cotton ve Wilkinson, 1988). En önemli mineralleri kalkopirit ($CuFeS_2$) ve kalkosit (Cu_2O)'tir (Shriver ve Atkins, 1999). Bakır yumuşak ve şekil alabilen kırmızı bir metaldir. Pirinç gibi alaşımlarda kullanılır ve altınla tamamen karışabilir. Havada oksitlenir. Bakır kırmızı alevde oksijenle CuO 'yu vermek üzere reaksiyona girer, daha yüksek sıcaklıkta da Cu_2O oluşur. Sülfür ile de Cu_2S oluşturur. Bakır oksijenin varlığında HNO_3 ve H_2SO_4 'te kolayca çözünür. Bakırın oksidasyon dereceleri ve sterokimyası Tablo 2.3.'de verilmiştir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Bakır I halojenür ve diğer kompleksleri, ligantlarla bakır I halojenürlerin direk etkileşmesi yada ligant varlığında Cu^{2+} 'nin indirgenmesinden elde edilir. Bileşiklerin sitokiyometrisi, monodentat, bidentat, polidentat yapıları ve iki, üç, dört koordinasyonlu bakır atomlarının yapısı hakkında bilgi verir.

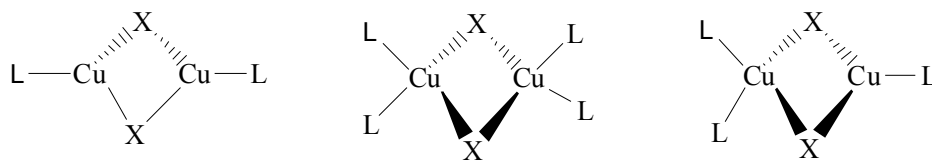
Tablo 2.3. Bakırın oksidasyon dereceleri ve sterokimyası

Oksidasyon durumu	Koordinasyon sayısı	Geometrisi	Örnekler
$\text{Cu}^{\text{I}}, d^{10}$	2	Lineer	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{KCuO}, \text{CuCl}_2^-$
"	3	Düzlemsel	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
"	4	Tetrahedral	$\text{CuI}, [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
"	5	sp	$[\text{CuLCO}]$
"	6	Oktahedral	$\{(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{ReH}_5\}_2\text{Cu}^{+(\text{d})}$
$\text{Cu}^{\text{II}}, d^9$	3	Trigonal düzlemsel	$\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2$
"	4	Tetrahedral (bozunmuş)	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
"	4	Kare	$\text{CuO}, (\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$
"	6	Oktahedral (bozunmuş)	$\text{CuCl}_2, \text{K}_2\text{CuF}_4$
"	5	tbp	$[\text{CuCl}_5]^{2-}$
"	5	sp	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$
"	6	Oktahedral	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
"	7	Pentagonal bipiramidal	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dps})]^{2+}$
"	8	Dodekahedron (bozunmuş)	$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{Me})_4]6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^{\text{III}}, d^8$	4	Kare	KCuO_2
"	6	Oktahedral	K_3CuF_6
$\text{Cu}^{\text{IV}}, d^7$	6		Cs_2CuF_6

Tek çekirdekli türler, L; ligant olmak üzere aşağıdaki gibi gösterilebilir.



İki çekirdekli türlere örnek $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}$, $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4$ ve CuX_2L_3 bileşikleri verilebilir. CuX_2L_3 'e örnek olarak üç ve dört koordinasyonlu $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$ bileşiği verilebilir.

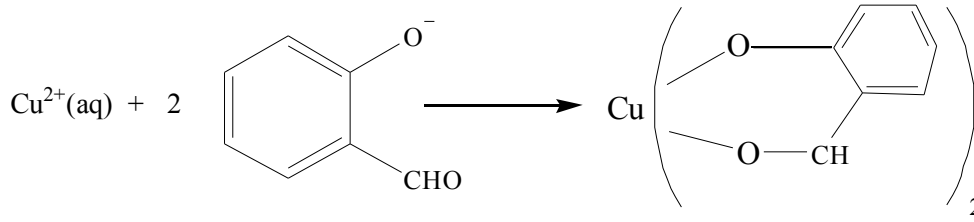


Tetramerik yapılarda bakır benzoat ve diğer bileşikler dört bakır atomu bulundurulur ve paralelkenar bir yapıya sahiptirler. Tetramerik Cu_4^{I} kompleksleri paralelkenar, dikdörtgen yada kare durumunda dört bakır atomuna sahip olabilir. Beş çekirdekli kompleksler; $[\text{Cu}_5(\mu\text{-St-Bu})_6]^-$ bileşiğinde $\mu\text{-SR}$ ile Cu^{I} trigonal bipiramidal'dir. Bu yapı Cu_4MgPh_6 , Cu_4LiPh_6 , $[\text{Cu}_5\text{Ph}_6]$, $[\text{Cu}_3\text{Li}_2\text{Ph}_6]^-$ ve aril türlerde bulunmuştur. Altı çekirdekli kompleksler; $[\text{HCuPR}_3]_6$ gibi hidritler fosfinin varlığında $(\text{CuOt-Bu})_4$ 'nün hidrojenlenmesi ile elde edilir.

Cu^{I} bileşikler kolaylıkla Cu^{II} bileşiklerine oksitlenir. Fakat Cu^{III} 'e oksitlenmesi oldukça zordur. Cu^{2+} 'nin komplekslerine ilaveten pek çok sayıda suda çözünebilir anyon tuzları vardır. Cu^{2+} 'nin klor kompleksleri sulu çözeltilerde oluşturulmuş ve pek çok tuz izole edilmiştir. $\text{M}^{\text{I}}\text{CuCl}_3$ tuzları genelde $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ iyonlarını ve iyi ayrılabilir anyonları tutmak için (Ph_4P^+ gibi) büyük katyonları içerir.

$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ bileşiğinde oda sıcaklığında kübik formda Cu^{2+} iyonunun azot atomları düzgün sekizyüzlü yapıdadır. Biçimi bozulmuş tetrahedral türler de oluşur ve $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ tetrahedral ve kare arasında bir ara üründür. Benzer bozunmuş Cu^{II} , N ve bazı dipirrometan gibi hacimli substituentlerle bazı Schiff baz komplekslerinde bulunmuştur. Bazı istisnalar hariç yüksüz dört koordinasyonlu Cu^{II} kompleksleri şelat ligantları ile düzlemsel koordinasyon oluşturur. Pek çok Cu^{II} tuzları suda kolaylıkla çözünür ve aqua iyon verir. Sulu çözeltilere ligantların eklenmesi, ard arda su moleküllerini yerinden çıkararak komplekslerin oluşmasına yol açar. Normal yolla NH_3 ile $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$,, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ oluşur. Sulu çözeltilerde beşinci amonyağın eklenmesi olabilir fakat altıncısı sadece likit amonyakta oluşur. Bu farklı davranışın nedeni Jahn–Teller etkisi ile bağlantılıdır. Bu nedenle Cu^{II} iyonu çok kuvvetli beş ve altıncı ligantları bağlayamaz (H_2O 'yu bile).

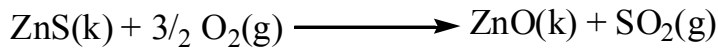
Halojenür çözeltilerde mümkün olan çeşitli türlerin denge konsantrasyonları koşullara bağlıdır. CuCl_5^{3-} düşük oluşuma sahip olmasına rağmen büyük katyonlar tarafından çözeltilerde çöktürülür. Pek çok diğer Cu^{II} kompleksleri ligantlarla sulu çözeltilerin muamelesiyle izole edilebilir. Ligantlar yüksüz yapıda olduğunda suda çözülemeyen kompleksler çöktürülür ve organik çözücünden yeniden kristallendirme ile saflaştırılır. Bis(asetilasetonato)bakır(II) kompleksini örnek gösterebiliriz:



Son zamanlara kadar Cu^{III} 'ün birkaç kompleksi bilinirken şimdilerde ise Cu^{III} 'ün önemli biyolojik rolü olduğu keşfedilmiştir. Pek çok deprotone peptitlerin ve diğer ligantların Cu^{III} kompleksi yapılmıştır. Cu^{III} 'ün K_3CuF_6 bileşiğinden başka kare yada beş koordinasyonlu diğer bileşiklerinin hepsi diyamanyetikdir. Cu^{III} 'ün deprotone peptit kompleksi bazik çözeltilerde kararlıdır. Asidik çözeltilerde kararlı olan Cu^{III} 'ün katyonik kompleksi elektroliz ile yapılır ve ligant olarak deprotone diglisiletildiamin'e ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_2\text{H}_5$) sahiptir. Bakır(III) ayrıca, $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ potansiyelinin halka boyutuna bağlı olduğu N_4 makrosiklik komplekslerde ve bir de tetradentat Schiff baz komplekslerinde oluşur (Cotton ve Wilkinson, 1988).

2.5. ÇİNKO

Çinko, IIB grup elementlerinin en bol bulunanıdır. Yerküredeki bolluğu yirmi üçüncü sırada olup bakırdan daha fazladır (Shriver ve Atkins, 1999). Atom numarası 30, atom ağırlığı 65,38 g/mol, elektron konfigürasyonu $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$, metal çapı 133 pm, birinci iyonlaşma enerjisi 906 kJ/mol, ikincisi 1733 kJ/mol, üçüncüsü 3833 kJ/mol, yükseltgenme basamağı 2, e.n 419,6 °C, k.n 907 °C, yoğunluğu 7,14 g/cm³ olan IIB grubu elementidir. (Petrucci ve Harwood, 1995). Çinko genel olarak bir çok mineralden elde edilir fakat ana kaynağı galena (PbS)'dan medana gelen $[(\text{ZnFe})\text{S}]$ 'dir. En önemli çinko mineralleri ZnS (sfalerit) ve ZnCO_3 (galmey) olarak bilinmektedir (Cotton ve Wilkinson, 1988). Sülfürler IIB grup elementlerinin cevheridir. Çinko ve kadmiyum genellikle birlikte bulunur. Okside dönüştürmek için çinko sülfür kavrulur.



Oksit, daha sonra yüksek fırında kokla indirgenir. İndirgenme, yüksek fırının sıcak bölümünde öncelikle CO ile gerçekleşir. Çinkonun potansiyel enerjisi IB

grubundaki metallere nazaran daha düşük olduğu için daha kolay yükseltgenme özelliği gösterir (Shriver ve Atkins, 1999). Çinkonun oksidasyon dereceleri ve sterokimyası Tablo 2.4.'de verilmiştir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Tablo 2.4. Divalent çinkonun stereo kimyası

Koordinasyon Sayısı	Geometrisi	Örnekler
2	Lineer	$Zn(CH_3)_2$,
3	Düzlemsel	$Zn_2(\mu-OH)_2[C(SiMe_2Ph)_3]_2$
4	Tetrahedral	$[Zn(CN)_4]^{-2}$, ZnO , $ZnCl_2$
"	Düzlemsel	Bis(glisinil)Zn
5	tbp (trigonal bipramidal)	$[Zn(SCN) tren]^+$
"	sp	$Zn(acac)_2 \cdot H_2O$
6	Oktahedral	$[Zn(NH_3)_6]^{+2}$
7	Pentagonal bipramit	$[Zn(H_2dapp)(H_2O)_2]^{+2}$
8	Dodekahedral	$(Ph_4As)_2Zn(NO_3)_4$

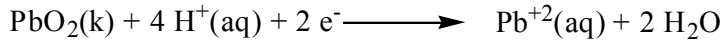
Zn^{+2} ve Cl^- iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olan $ZnCl_2$ 'nin sulu çözeltileri $[Zn(H_2O)_6]^{+2}$, $[ZnCl(H_2O)_5]^+$, $[ZnCl_4]^{-2}$, $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{-2}$ ve $[ZnCl_2(H_2O)_4]^+$ şeklindedir. Sulu metanol yada DMF'de oktahedral–tetrahedral geometriye sahiptir. Farklı tipteki $[ZnCl_3 \cdot THF]^-$ ve $[Zn_2(\mu-Cl)_2Cl_4]^{-2}$ olan halojenür kompleksleri THF'de çinko tarafından titanyum ve vanadyum klorürlerin indirgenmesi ile elde edilmiştir.

Kükürt ligantları, biyolojik açıdan önemlidir. Ayrıca kükürt, kauçuğun sertleştirilmesinde (vulkanizasyonda) hızlandırıcı olarak çinko ditiokarbamat ve benzeri bileşiklerin kullanıldığı için önemlidir. Bu ligantlarla ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Çinko'nun sülfür anyonları $[M(S_6)_2]^{-2}$ gibi alkollü polisülfür iyonlar ile asetatların etkileşimiyle elde edilebilir. Çinko'nun $[Zn(SPh)_2]^{-2}$, $[Zn(SPh)_4]^{-2}$ ve $[Zn_4Cl_2(SPh)_8]^{-2}$ gibi tiyolatları vardır. $[M_4(SPh)_{10}]^{-2}$ ve $[Zn_4Cl_2(SPh)_8]^{-2}$ türleri köprülerle kararlı yapıya sahiptirler. $[Zn(S_2CNR_2)_2]$ gibi ditiokarbamatlar ve $[Zn(S_2PR_2)_3]^-$, $ZnO_4[\mu-S_2P(OR)_2]_6$, $\{Zn[S_2P(OR)_2]_2\}_2$ gibi fosforoditioatlar antioksidandır. $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ dialkilamiti gaz fazında N–Zn–N şeklinde lineerdir. (Cotton ve Wilkinson, 1988).

2.6. KURŞUN

Kurşun atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 g/mol, atom yarı çapı 175 pm, birinci iyonlaşma enerjisi 716 kJ/mol, e.n'sı 327 °C, k.n'sı 1751 °C, yoğunluğu 11,34 g/cm³ olan yumuşak, dövülebilen 4A grubu elementidir. +2 ve +4 yükseltgenme durumunda bulunur. (Petrucci ve Harwood, 1995). Doğal kaynaklardan elde edilen kurşun teknik açıdan önemli bir elementtir. Kurşun çeşitli yollarla filizlerden ve oksitlerinin karbonla indirgenmesinden elde edilir. Saflaştırma metallerin asitte çözünmesi ve elektrolitik yolla saf metallerin toplanması ile gerçekleşir (Cotton ve Wilkinson, 1988). Kurşun başlıca galen (PbS) şeklinde bulunur. PbS önce havada ısıtılarak kurşun okside dönüştürülür. Daha sonra oksit kok kömürü ile indirgenir ve Pb metali elde edilir.

Kurşunun en iyi bilinen oksitleri PbO (sarı), PbO₂ (kırmızı-kahverenkli) ve Pb₃O₄ (kırmızı) gibi karışık oksitleridir. Pb⁺² değerlikli olmayı yeğlediğinden Pb⁺⁴ bileşikleri Pb⁺²'ye indirgenme eğilimi gösterirler ve bu nedenle PbO₂ önemlidir (Petrucci ve Harwood, 1995).



Kurşun bazı asitlerde çözünür ve halojenler tarafından hızlıca hücumu uğrarlar. Kurşun, kurşun bileşiklerini vermek için bazlarla soğukta yavaş, sıcakta hızlı reaksiyon verir. Kurşun asal ve reaktif olmayan metal olarak görünür. Bu durum, hidrojenin yüksek gerilimine ve bazı durumlarda da çözünmeyen yüzeyine yorulur. Bu yüzden kurşun seyreltik H₂SO₄'te ve derişik HCl'de çözünmez. Kurşunun oksidasyon dereceleri ve sterokimyası Tablo 2.5.'de verilmiştir. Dört değerlikli kurşunun komplekslerinin çoğu halojen iyonlarını yada oksijen, azot, sülfür, fosfor bileşiklerinden oluşan donör ligantlarını içerir. Termal olarak kararsız sarı PbCl₆²⁻ tuzları PbCl₂'de HCl ve Cl₂'nin etkisiyle elde edilir. İki değerlikli kurşunun PbSO₄, PbCrO₄ gibi çözünmeyen yada PbF₂, PbCl₂ gibi suda az çözünen kristal yapıları vardır. Çözünen Pb(ClO₄)₂.3H₂O, Pb(NO₃)₂ ve Pb(O₂CMe)₂.3H₂O bileşikleri çözeltiyeye Pb²⁺, PbNO₃⁺ ve Pb(O₂CMe)⁺ iyonlarını verir. Kurşunun Pb₃O₄ bileşiği PbO ve PbO₂'nin havada yanmasıyla elde

edilir. Kurşun(II) iyonu ayrıca oktahedral yapıda pek çok kompleksler oluşturur. Nitrat ve NaSPh'in etkileşimi, trigonal piramidal Pb^{II} 'nin ilk açık örneği olan $[Ph_4As][Pb(SPh)_3]$ 'ün izolasyonuna izin verir. Pb^{II} 'nin pek çok bileşikleri tek çift elektrona sahiptir. Bu yüzden donör gibi davranır (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Tablo 2.5. Kurşunun oksidasyon dereceleri ve sterokimyası

Değerliği	Koordinasyon sayısı	Geometrisi	Örnekler
II	2	trigonal	$Pb(C_5H_5)_2$
"	3	Piramidal	$Pb(SPh)_3^-$
"	4	tbp	Pb_3O_4
"	6	Oktahedral	PbS
"	7	Kompleks	$[SC(NH_2)_2]_2PbCl$
"	9,10	Kompleks	$Pb(O_2CMe)_2 \cdot 3H_2O$
IV	4	Tetrahedral	$PbMe_4$
"	6	Oktahedral	$PbCl_6^{2-}$
"	8	Dodekahedral	$Pb(O_2CMe)_4$

3. MATERYAL VE METOT

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

1. Bisiklopentadien	(ALDIRICH)
2. NaOH	(MERCK)
3. Moleküler sieve	(FLUKA)
4. Akrolein	(ALDIRICH)
5. LiClO ₄	(MERCK)
6. Dietil eter	(MERCK)
7. CaCl ₂	(MERCK)
8. CaCl ₂	(TEKNİK)
9. NaCl	(MERCK)
10. Hekzan	(MERCK)
11. 2-hidroksianilin	(ALDRICH)
12. HCl	(MERCK)
13. H ₂ SO ₄	(MERCK)
14. HNO ₃	(MERCK)
15. CH ₃ COOH	(MERCK)
16. Karbon Tetra Klorür	(MERCK)
17. Metanol	(TEKNİK)
18. Metanol	(MERCK)
19. Aseton	(MERCK)
20. Aseton	(TEKNİK)
21. LiAlH ₄	(ALDIRICH)
22. Dimetilsülfoksit	(FLUKA)
23. Na ₂ SO ₄	(MERCK)
24. MgSO ₄	(PANREAC)
25. Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	(MERCK)
26. Metilen klorür	(TEKNİK)
27. Etanol	(MERCK)
28. Etanol	(TEKNİK)
29. Kloroform	(MERCK)
30. Sodyum bisülfıt	(PANREAC)

31. Tetrahidrofur	(MERCK)
32. Silikajel HF ₂₅₄	(FLUKA)
33. Petrol eteri	(MERCK)
34. Etil asetat	(MERCK)
35. Çinko-2-asetat dihidrat	(FLUKA)
36. Kobalt-2-asetat tetrahidrat	(FLUKA)
37. Nikel-2-asetat tetrahidrat	(FLUKA)
38. Bakır-2-asetat monohidrat	(FLUKA)
39. Kurşun-2-asetat trihidrat	(FLUKA)
40. Na ₂ CO ₃	(MERCK)
41. Silikajel	(MERCK)

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

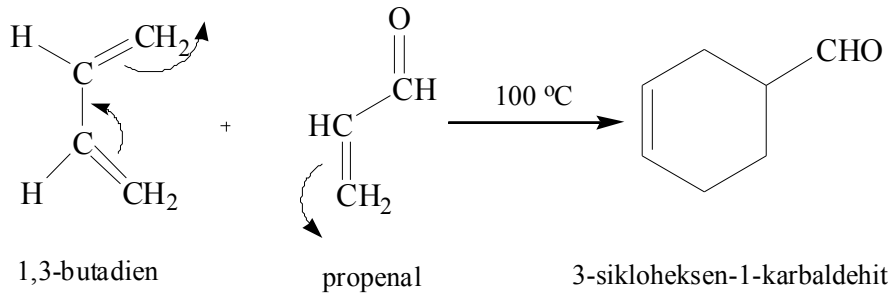
1. ETÜV: Mido / 2 / Al marka 0 - 240 °C termostatlı.
2. ISITICILI MANYETİK KARIŞTIRICI: Chittern Scientific firması yapımı 4 kademeli sıcaklık, 10 kademeli hız ayarlı.
3. ROTEVAPARATÖR: Buchi Laboratoriums technik AGCH 9200.
4. SU BANYOSU: Clifton marka over temperature termostatlı su banyosu.
5. pH METRE: Jenway 3010 pH Meter.
6. CEKETLİ ISITICI: Electrothermal marka maksimum 450 °C'lik termostatlı ısıtıcı.
7. I.R. SPEKTROMETRESİ: Shimatzu IR-470 Infrared Spectrophotometer.
8. NMR.SPEKTROFOTOMETRESİ: 300 MHz Varian NMR spektrofotometre cihazı.
9. UV LAMBASI: Min UVIS 254 / 356 nm dalga boylu
10. VAKUM POMPASI: Edwards E2M2 iki kademeli yüksek vakum pompası BS 2212.
11. VAKUM DESİKATÖRÜ: Sanplatec Corp marka vakum desikatörü.
12. TERAZİ: Gec Avery virgülden sonra 4 haneli maksimum 330 gramlık hassas terazi.
13. FIRIN: SFL Advenced High Temperature maksimum 1200 °C'lik termostatlı fırın.
14. VAKUM ETÜVÜ: Nüve EV 018 (-760 mmHg) Vakummetre (250 °C)
15. AZOT TÜPÜ
16. SANTRİFÜJ: Spectra Scientific Limited 056 Model timer'lı santrifüj
17. MİKRO PİPET: John Poulten LTD marka dijital 50-500 µl mikro pipet
18. ERİME NOKTASI TAYİN CİHAZI: Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı

3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER

Bu çalışma iki aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada Diels-Alder metodu ile aldehitin sentezi; ikinci aşamada ise imin oluşturularak, bu imine metalin bağlanması düşünülmüştür. Ancak imin bileşiği direk olarak oluşturulamadığından template metodu ile imin kompleksinin elde edilmesi planlanmıştır.

3.3.1. Diels-Alder Reaksiyonları

Tepkime adını Alman kimyacı Otto Diels ve Kurt Alder'den almıştır. Bu araştırmacılar bu çalışmalarından dolayı 1950 Nobel ödülünü almışlardır. En önemli 1,4-katılmalarından biridir ve siklohekzenlerin eldesinde kullanılır. Diels-Alder tepkimesinde, konjuge dien ikinci bir doymamış bileşikle beraber ısıtılır. Sonuçta altı üyeli halka içeren bir ürün elde edilir (Fesenden ve Fesenden, 1992). Diels-Alder reaksiyonundaki çift bağlı bileşiğe dienofil adı verilir. Reaksiyon hızlı, kolay ve geniş uygulama alanına sahiptir (March, 1992).



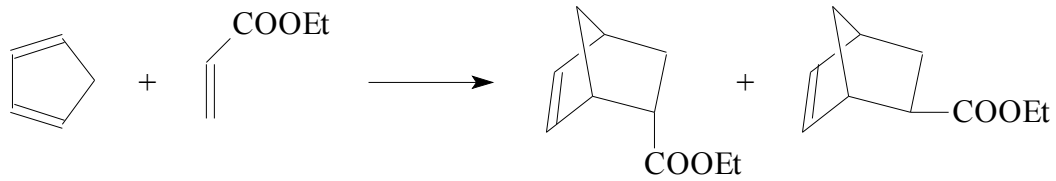
Dienin dienofile yaklaşabilmesi için iki yol vardır. Böylece iki katılma ürünü meydana gelir. Bu katılmalar endo (iç taraf) ve ekzo (dış taraf) şeklinde olur. Endo katılma daha baskındır. Bunun nedeni, oluşmakta olan çift bağın π orbitalleri ile doymamış grubun π orbitalleri arasında meydana gelen örtüşmedir (Fesenden ve Fesenden, 1992).

Diels-Alder reaksiyonlarının çoğu büyük ölçekte lewis asit katalizörlüğünde yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında gerçekleştirilir. Diels-Alder reaksiyonlarında

kullanılan klasik lewis asitleri şunlardır: BF_3 , OEt_2 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , bazı alkil ve alkoksi alüminyum klorürler, WCl_4 , NbCl_5 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_2SO_4 , HF ; HSbCl_6 , ve $p\text{-TsOH}$.


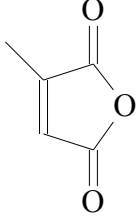
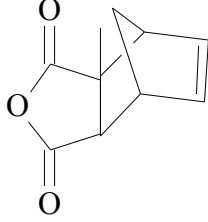
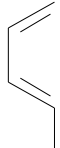
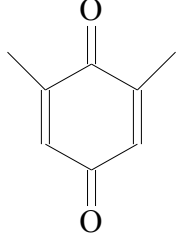
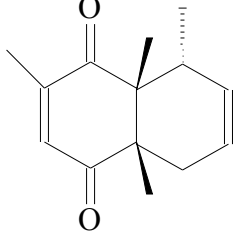
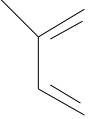
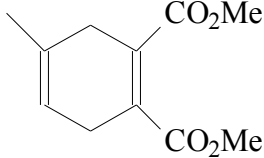


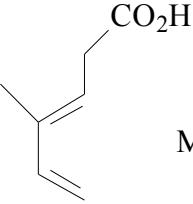
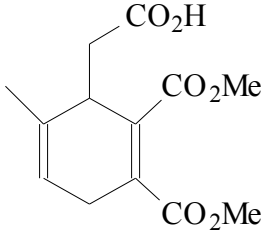
Pek çok bilim adamı Diels-Alder reaksiyonlarının verimini arttırmak ve daha ılımlı koşullar altında reaksiyonu gerçekleştirmek için çeşitli çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmaların en kayda değer olanı Paul Grieco ve arkadaşlarının 5,0M'lık LiClO_4 -dietyl eter çözeltisiyle yaptığı reaksiyonlardır (Grieco vd, 1983).

5.0M'lık LiClO_4 -dietyl eter ile yaptıkları çalışmalarla [4+2] siklokatalma reaksiyonlarını kolaylaştırmışlardır. İlk çalışmalarını etil akrilat ve siklopentadienle oda sıcaklığında, atmosferik basınçta gerçekleştirmişlerdir. 5 saat sonunda %93'lük bir verimle reaksiyonun gerçekleştiğini görmüşlerdir.



Burada etil akrilat 5.0M'lık lityum perklorat çözeltisinde çözünmüş ve bir ekivalent siklopentadien ile reaksiyona girmiştir. Beş saat sonunda verimin %93 ve endo:ekzo oranı 8:1'dir. Eğer su ile birleşirse verim % 73'e endo-ekzo oranı ise 4:1'e düşmektedir.

Grieco elde ettiği sonuçlara dayanarak LPDE'nin reaksiyon kabında bir iç basınç oluşturduğunu iddia etmiştir. Fletcher itokonik anhidrit ile yaptığı çalışmaların çoğunda iyi sonuçlar alamamıştır. Bütün reaksiyonları basınç altında, yüksek sıcaklıklarda, uzun reaksiyon zamanlarında gerçekleştirerek %50-70 oranında verim elde etmiştir. 5M lityum perkloratın dietyl eterdeki çözeltisinin kullanıldığı bazı reaksiyonlar, onların süre ve verimleri Tablo 3.1.'de verilmiştir (Grieco vd, 1989).

<u>DIEN</u>	<u>DIENOFİL</u>	<u>ÜRÜN</u>	<u>ZAMAN</u>	<u>VERİM</u>
			3 saat	%90
			15 dakika	%80
	MeO ₂ OC≡CCO ₂ Me		12 saat	%94
	CH ₂ =C(OAc)CN		4 saat	%79
	MeO ₂ OC≡CCO ₂ Me		24 saat	%68

Tablo 3.1. 5M LPDE ile yapılan [4+2] halka ekleme reaksiyonları

Yukarıdaki tüm reaksiyonlarda dienlerden 1,0 M, dienofillerden ise 0,2 M kullanılmıştır. Verimlerin oranı ürünlerin izolasyonundan sonra alınmıştır. Tablodaki birinci reaksiyonda 60 °C'de 24 saat sonunda verim %94 olmaktadır. İkincide sulu ortamda 24 saat sonunda verim %20'nin altına düşmektedir. Üçüncü reaksiyonda sulu

ortamda 12 saat sonraki verim yaklaşık %50 civarındadır. 24 saat sonunda sulu ortamda dördüncü reaksiyonun verimi %27, beşincinin verimi %60'a düşmektedir.

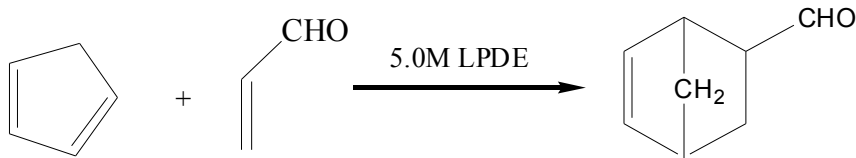
Sonuç olarak lityum perkloratın dietil eterdeki 5M'lık çözeltisi kullanılarak oda sıcaklığında ve basıncında [4+2] halka ekleme reaksiyonları yüksek verimle yapılabilmektedir. Böylece suya hassas maddelerin kullanımında ve yüksek sıcaklık ve çok yüksek basınçlarda meydana gelen kimyasal reaksiyonlarındaki zorluklar halledilmiş olacaktır (Grieco vd, 1989).

3.3.1.1. Bisiklo[2,2,1]-hept-5-en-2-karboksialdehitin Elde Edilmesi

Aldehitin eldesinde Diels-Alder reaksiyonu kullanılmıştır. Reaksiyonun verimini arttırmak için LiClO_4 'ün dietil eter çözeltisinden faydalanılmış ve öncelikle bu çözelti hazırlanmıştır. Çözelti hazırlanırken LiClO_4 bileşiği iki kere kristallendirilmiş ve vakum altında kurutulmuş, paralel olarak dietil eter çözeltisi de LiAlH_4 ile kurutulmuştur. Aldehitin sentezinde kullanılan ikinci başlangıç maddesi 1,3-siklopentadiendir. Bu madde dimer olarak satıldığı için damıtma ile monomer haline getirilmesi gerekmektedir.



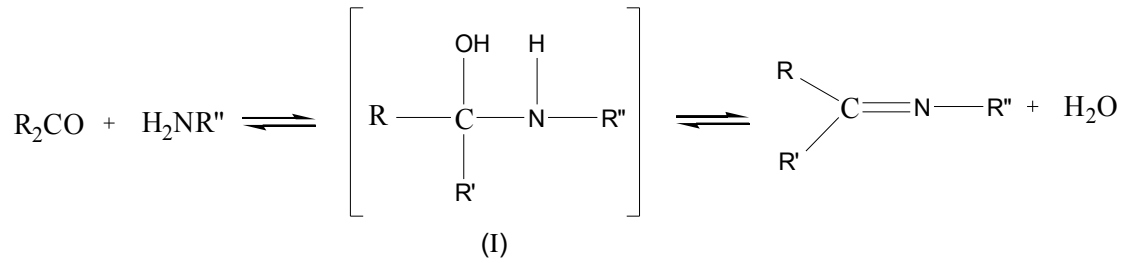
1,3-siklopentadien monomeri ile akrolein stokiyometrik olarak karıştırılır. Son aşamada 5,0M LPDE (Lityum perklorat dietil eter) ortamında 1,3-siklopentadien akroleinle reaksiyona sokularak bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit elde edilir.



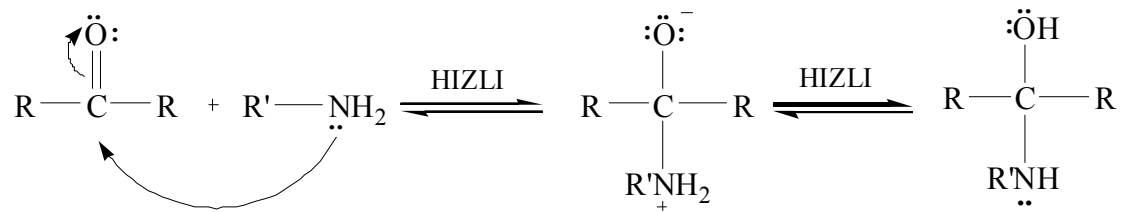
Reaksiyon karışımı saf suyla yıkanarak ortamdaki LiClO_4 'ten arındırılır. Daha sonra karışım sodyum hidroksit ile ekstrakte edilerek 1,3-siklopentadien bertaraf edilir. Kalan karışım ise kolon ile saflaştırılır.

3.3.2. Aldehit ve Amin Reaksiyonu ile İminlerin Elde Edilmesi

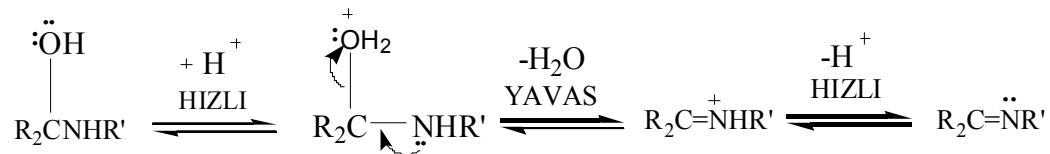
İminleri hazırlamak için en yaygın olarak kullanılan metot, aldehit ve ketonların aminlerle olan reaksiyonudur. Bu reaksiyon ilk defa Schiff tarafından keşfedilmiştir ve genellikle iminler Schiff Bazları olarak da adlandırılırlar.



Reaksiyon asit katalizlidir ve genellikle karbonil bileşiği ile aminin eğer gerekiyorsa azeotropik bir araçla geri yıkama yapılması ve oluşan suyun ayrılması ile yürür (Layer, 1963). 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.

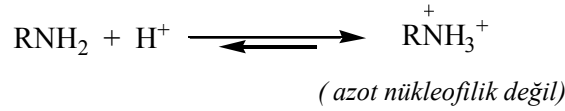


İkinci basamakta ise, protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılır.



İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. Protonlanmamış serbest aminin katılması olan ilk basamakta çözelti asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

Asit içinde



Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH yani 3-4 civarındır (Fessenden & Fessenden, 1992).

3.3.3. Template (Kalıp) Yöntemi İle Kompleks Bileşiklerin Elde Edilmesi

3.3.3.1. Metal ligant etkileşimleri

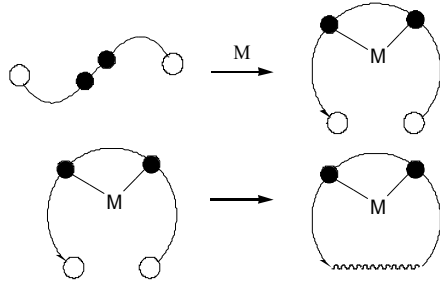
Kompleksin kararlılığında yapısal faktörler önemli bir rol oynar. Yapısal faktörler merkez atoma ve ligantların etkisine göre ikiye ayrılabilir. Bir kompleks oluşumunu tipik bir iyon modeli olarak düşünecek olursak, iyonun çapı küçülüp yükü arttıkça kararlılığının da artacağı düşünülebilir. Yani merkez atomun artan yük yoğunluğu ile kararlılığı artmaktadır. Floro ve hidrokso kompleksleri bu duruma en iyi örnek olarak verilebilir. Kompleksin kararlılığına, merkez iyonun *Kristal Alan Kararlılık Enerjisi* (KAKE) etki eder. Bu da, d-elektronlarını orbitallere rastgele doldurmak yerine, enerjice düşük seviyelerin doldurulması, sistemi daha stabil kılabilir. Bu şekilde bağ enerjisinden kazanılır ve bu enerjiye *Kristal Alan Kararlılık enerjisi* (KAKE) denir. Absorpsiyon spektrumunu ile her bir metal iyonunun KAKE'si saptanabilir. Elektron sayısına göre değer değişir. Ca^{2+} (d^0), Mn^{2+} (d^5), Zn^{2+} (d^{10}), Fe^{3+} (d^5), Ga^{3+} (d^{10}) iyonlarında küresel simetri sağladığından KAKE'si sıfırdır.

Merkez atomun yükü ve büyüklüğü kararlılığa etki ettiği gibi, oksidasyon basamağının da etkisi vardır. Ligantlara göre etki ise, küçük çaplı negatif ligantlar kararlı kompleksler yaparlar. Yüksüz ligantlarda büyüklüğün yanı sıra dipol moment gibi özellikler de etkilidir. Bir ligant, kompleks oluştururken en az bir elektron çifti ile katıldığından bazik karakteri fazla olan ligantların metalle yaptığı kompleks de o kadar kararlı olur. Kuvvetli bazik ligantlar kristal alan parçalanmasını arttırdıklarından kararlı kompleks verirler. IA ve IIA metalleri, I.sıra geçiş metalleri, aktinid ve lantanidler orta, hatta kuvvetli lewis asididirler ve kuvvetli bazları tercih ederler. Cu, Zn, Sn, Pb gibi metaller daha zayıf lewis asidi olduklarından daha zayıf bazlarla (S^- , CN^- gibi) kararlı kompleksler yaparlar. Bu komplekslerde bağ daha çok kovalent karakter gösterir.

Bir kompleksin labilitesi, kararlılığının bir ölçüsü değildir. Stabilite ve reaktivite birbirine bağlı özellikler değildir. Reaktivite, serbest aktivasyon entalpisi ile karakterize edilir. Yani ana ürünün serbest enerjisi ile metal kompleksin serbest enerjisi arasındaki farka eşittir. Stabilizasyon enerjisi ise kompleksin serbest enerjisi ile metal ve ligantların serbest enerjisi arasındaki fark olarak tanımlanmıştır. Bir çok kararlı kompleks inert, az kararlı kompleks ise labil olabilir. Çok kararlı yapıdaki kompleksler kinetik bakımdan labil olabilirler. Metal komplekslerin reaksiyon ilgisine merkez iyonun yükü ve büyüklüğü de etki eder. Negatif yükü fazla, iyon çapı küçük iyonlarla meydana gelen kompleksler kararlıdır ve kinetik olarak da inerttir (Paksoy, 1992).

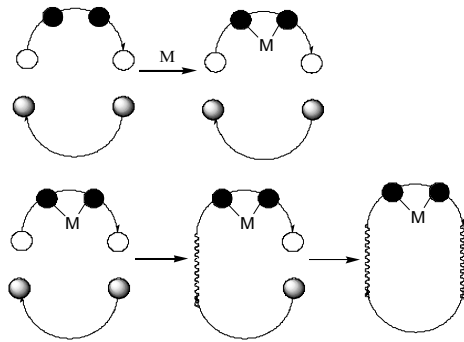
3.3.3.2. Template (kalıp) Sentezler

Makrosiklik ligantların hazırlanmasıyla ilgili karşılaşılan problemlerden biri reaktif bölgelerin moleküller arası ürünlerden çok molekül içi ürünlere yönelmesidir. Eğer reaktant yada ürün molekülleri içinde potansiyel donör atomlar varsa, o zaman halkalı bileşiklerin sentezi için farklı metotlar kullanmak mümkündür. Donör atomlarının yeri, metal iyonlarına bu tip halka kapanma proseslerini kontrol etme olanağı verebilir. Bu yöntem *template sentezi* denir ve makrohalkalı ürünün oluşmasını sağlayan metal iyonu, template (yönlendirici) olarak görülebilir (Constable, 1996).



İki reaktif gruplu ve iki donör atomlu bir bileşiğin metal iyon template siklizasyonu

Şekil 3.1. İki reaktif gruplu ve iki donör bileşiğin metal iyon template siklizasyonu



İki farklı açık zincirli reaktantlar arasındaki template reaksiyonu

Şekil 3.2. İki farklı açık zincirli reaktantlar arasındaki template reaksiyonu

Kalıp (template) tepkimelerinde, merkez atomu kalıp görevini görür ve kompleks oluşumunda ligantlar istenilen geometride bulunurlar. Ftalosiyanın oluşumu bu tepkimenin ilk örneklerinden biridir. Bu bileşiklerle çalışmalar 1928'de ftalimit eldesi sırasında oluşan koyu mavi safsızlığın keşfinden sonra başlamıştır. Emaye kap içinde amonyak ve ftalikanhidritin tepkimesinden ftalimit elde edilmeye çalışılırken oluşan safsızlığın, daha sonra emaye yüzeyindeki çatlaktan çözeltiye geçen demir atomu ile oluşan ftalosiyanın-demir kompleksi olduğu anlaşılmıştır. Benzer tepkime bakır ile de yapılmıştır, böylece bir boyar madde elde edilmiştir. Ftalik asit ve amonyaktan önce ftalimit elde edilir, sonra 1-keto-3-iminoizoindolin, daha sonra da 1-amino-3-iminoizoindolenin oluşur. Sonra metal iyonunun yardımıyla, ligant istenilen biçimde tutularak halkalaşma meydana gelir. Metal yokluğunda halkalaşmanın olmaması bunu doğrular.

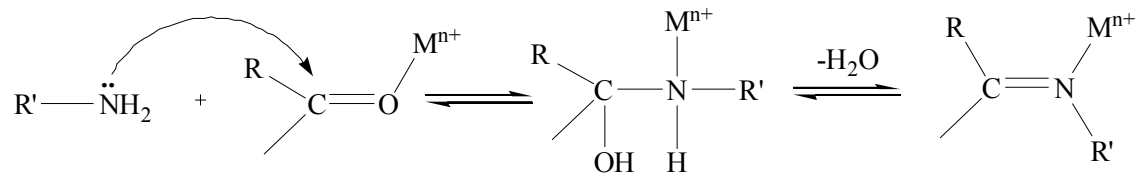
Son zamanlarda, benzer tepkimeler daha az bağlı, çok dönül(makrosiklik) bileşiklerin ve diğerlerinin sentezinde geniş çapta kullanılmaktadır. İmin veya Schiff baz

kompleksleri ($R_1N=CHR_2$) çok çalışılmaktadır. Bu bileşikler kompleksleşme olmadan da oluşabilir, fakat metal varlığında tepkime çok daha hızlıdır. Ortamda metal yokken son basamakta iminden ziyade benzotiyazol oluşur, dengede çok az Schiff bazı bulunur.

Geometri, kalıp tepkimelerinin en önemli özelliğidir; kompleks oluşumunda tepkimeye giren maddeler tepkime için uygun konumda olacak şekilde yönlendirilerek birbirine yaklaştırılır. Ayrıca, kompleksleşme tepkimesinin ilerlemesi için elektronik yapıyı değiştirebilir. Bu özelliklerin her ikisi de bağlı ligant tepkimelerinde mevcuttur, fakat kalıp tepkimelerinde geometrik faktör daha belirgindir; son ürün koordinasyon geometrisinin belirlediği yapıdır (Miessler & Tarr, 2002).

3.3.3.3. Schiff baz kondenzasyonu içeren template sentezler

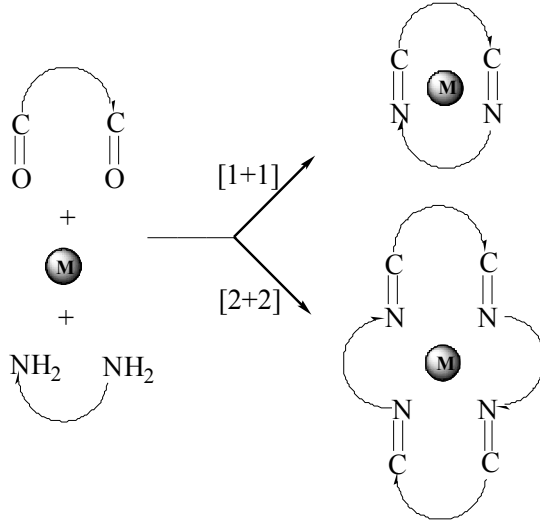
Amin ve aldehit yada keton ile oluşan Schiff-bazı kondenzasyonları, metal iyon template kimyasında önemli bir rol oynamıştır. Böyle reaksiyonlar, kinetik ve termodinamik template etkilerini (Alexander, 1995) kolaylaştırmasının yanı sıra, Schiff-bazı reaksiyonlarını da aktive eden uygun metal iyon varlığında gerçekleştirilmektedir. Schiff-baz kondenzasyonunun genel mekanizması aşağıda gösterilmektedir.



Schiff-bazı reaksiyonlarının siklokondenzasyonunda, küçük metallerin varlığında [1+1] komplekslerin oluştuğu, daha büyük metallerin varlığında [2+2] kondenzasyon ürünlerinin oluştuğu (Nelson 1980, Fenton 1986), büyük multinükleer template merkez vazifesini gören bir metal grubunun varlığında [4+4] ürünlerin oluştuğu (Morrow vd., 1992) gösterilmektedir.

Schiff-bazın oluşum mekanizmalarının açıklanması ve ara hal reaksiyonlarının izole edilmesi için, Nelson ve arkadaşları metal template çeşitleri ile ligantların homolog serilerinin detaylı çalışmasını yapmışlardır. [1+1] ve [2+2] Schiff baz

makrohalkalı komplekslerinin metal template sentezi aşağıda gösterilmiştir (Paryzek, 2005).



Şekil 3.3. Template reaksiyonu

Ni(II), Cu(II), Mn(II) (Nelson 1980), Co(II) (Long ve Busch 1977), ve Zn(II) (Long ve Busch 1977) tuzları varlığında 3,3'-diaminodipropilamin ile 2,6-diasetilpiridin [1+1] Schiff-bazı kondenzasyonu ile makrohalkalı tek çekirdekli metal komplekslerinin oluştuğu anlaşılmıştır. Fakat, reaksiyon Ag(I), Pb(II), tuzları varlığında tekrar edilirse, [2+2] Schiff-bazı makrohalkalı (Cabral vd., 1984) iki çekirdekli metal komplekslerinin oluştuğu belirtilmiştir. Bunun yanında reaksiyon Sr(II) yada Ca(II) tuzları varlığında tekrar edilirse, [2+2] Schiff-baz makrohalkalı tek çekirdekli komplekslerinin oluştuğu belirlenmiştir (Drew vd. 1981).

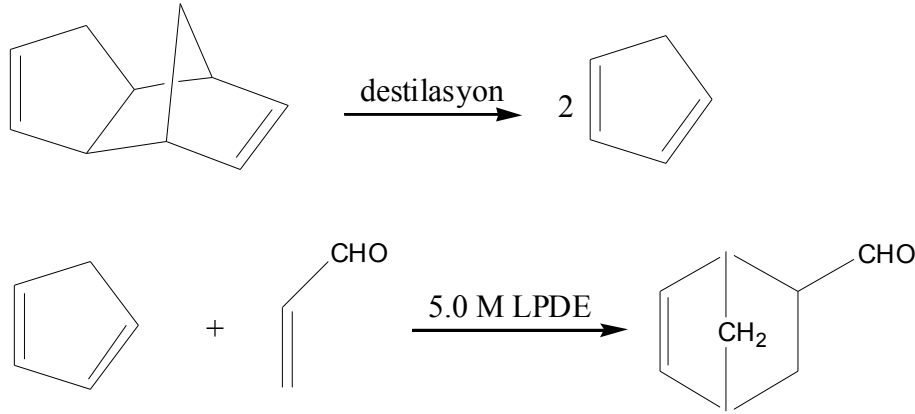
Aksine kondenzasyon proseslerinde metal iyon olmadığı zaman polimerik ürün elde edilir. Bu yüzden template olarak kullanılan metal, istenmeyen polimer yapılarına engel olur ve ayrıntılı koruma işlemlerine başvurmaksızın arzu edilen makrohalkalı ürünün tek yönlü kontrolü sağlanır. Böyle yapılarak metal templateler sentetik olarak çok uğraşmadan sentez edilebilir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. ALDEHİTİN ELDE EDİLMESİ

4.1.1. Aldehitin LPDE ile Elde Edilmesi

Aldehit elde edilirken katalizör olarak LiClO_4 'ün dietil eter çözeltisi kullanılmıştır. Bu yüzden öncelikle katalizör hazırlanmıştır. Daha sonra 1,3-siklopentadien dimeri destillenerek 1,3-siklopentadien monomerine çevrilmiştir. Son aşamada da 1,3-siklopentadien akrolein ile reaksiyona sokularak aldehit elde edilmiştir.



4.1.1.1. 5M LiClO_4 -dietileter (LPDE) çözeltisinin hazırlanması

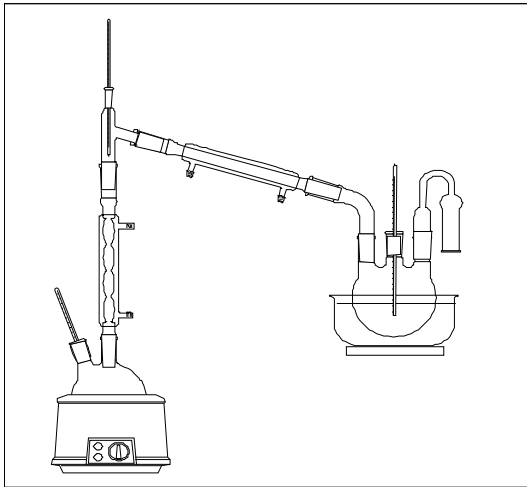
Reaksiyon ortamında kesinlikle su olmamalıdır. Susuz olarak alınan LiClO_4 'ın direkt olarak çözeltisinin hazırlanması uygun değildir. Bu yüzden susuz LiClO_4 iki kere saf su ile kristallendirilerek saflaştırılmış ve $\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşturulmuştur.

Çözeltide kullanılacak olan dietil eter ilk olarak bir gün boyunca kalsiyum klorürde bekletildi ve daha sonra LiAlH_4 üzerinden kurutuldu. Dietil eter içersine reaksiyon vermeyinceye kadar lityum alüminyum hidrür eklenerek, 2 saat boyunca üç yollu adaptörde azot atmosferinde geri yıkama işlemi yapıldı (Perrin ve Armarego, 1988). İki saat sonunda kuru dietileter diğer balona alındı.

LiClO_4 'ün sıcakta doymun çözeltisi hazırlandı ve bir gece oda sıcaklığında kristallendirildi. Bu işlem iki defa yapıldı ve iğne şeklindeki beyaz kristaller buhner hunisinde süzgeç kağıdıyla (mavi süzgeç kağıdı) süzülerek ayrıldı. Kristaller 0,5 mmHg basıncında 160 °C'de 48 saat vakum etüvünde bekletilerek tam olarak kurutuldu (Lityum perklorat termal olarak çok kararlı bir maddedir ve hatta erime noktası 247 °C'nin üzerindedir). 100 ml'lik balon jojeye hesaplanan miktarda (53,2 g, 0,5 mol) lityum perklorat konuldu. Kuru dietil eterle 100 ml'ye tamamlandı ve homojen bir çözelti hazırlamak için azot atmosferinde iki saat karıştırıcı ısıtıcıda karıştırılarak geri yıkama yapıldı. 5M $\text{LiClO}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ çok aşırı viskozdur. LiClO_4 'ün dietil eter çözeltisi kapalı kapta saklandı(Kaçan, 1993).

4.1.1.2. 1,3-siklopentadienin hazırlanması

Bisiklopentadien 10 ml (9,7 g) alınıp 100 ml'lik çift boyunlu balon içersine konularak, bir boynuna termometre diğerine ise geri soğutucu yerleştirildi. Bu geri soğutucunun içinden geçen suyun sıcaklığının yaklaşık 50 °C olması sağlandı. Üzerine basit destilasyonda kullanılan termometreli adaptör koyuldu ve adaptöre de yatay pozisyonda düz soğutucu yerleştirildi. Düz soğutucu da şilifli bir alonj ile 100 ml'lik üç boyunlu balona bağlandı. Balonun diğer uçlarına kalsiyum klorür tüpü ve termometre eklendi. Balon kalsiyum klorür, sodyum klorür, buz karışımı içeren bir kaba oturtuldu (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. 1,3-siklopentadienin eldesi düzeneği

Bisiklopentadien içeren balon karıştırıcılı ceketli ısıtıcıyla 160 °C'ye kadar ısıtıldı. İlk ısıtıldığında yaklaşık 38-46 °C arasında bir miktar siklopentadien geri soğutucudan geçerek destile oldu. Geri soğutucudan geçen soğutma suyunun 50 °C civarında olması sonucu siklopentadienler ortamdaki ayrıldı. Kalan kısım beş saat boyunca geri yıkama yapıldı ve monomere dönüşen yapı destillenerek diğer balona geçti. Siklopentadien oda koşullarında kolaylıkla dimerleştiği için, toplama balonu olabildiğince (\approx -13 °C) soğutuldu.

4.1.1.3. Aldehitin 5M LiClO₄.Et₂O ile sentezi ve saflaştırılması

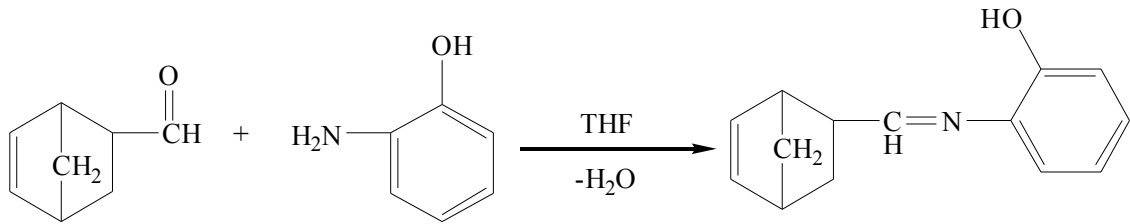
Yeni destillenmiş 1,3-siklopentadienden 6,2 ml (0,1 mol) alındı ve üzerine 1,12 g (0,02 mol) akrolein 20 ml 5M lityum perklorat dietil eter içersine atılarak azot atmosferinde yıkama işlemi yapıldı. Beş saat sonunda reaksiyon durduruldu ve bakiye ekstraksiyon balonuna alındı. Bakiye içersindeki beyaz renkli LiClO₄ kristallerini ortamdaki uzaklaştırmak için üç defa saf suyla ekstraksiyon yapıldı. Kalan bulanık haldeki bakiye magnezyum sülfat, sodyum sülfat karışımı ile kurutuldu.

Kurutma işlemi sonunda berrak bir çözelti meydana geldi. Çözeltinin saf olup olmadığını anlamak için ince tabaka kromatografisi (TLC) yapıldı. Bunun için öncelikle uygun çözücü karışımı belirlendi. En optimal karışımın etilasetat/hekzan karışımı (1:3) olduğu saptandı. Spotlar UV (254-356 nm) lambasında net şekilde görülmedi. Bu yüzden spotları daha iyi görebilmek için serik sülfat çözeltisi (10g Ce(SO₄)₂.4H₂O 50 ml H₂SO₄ ile karıştırılır. 500 ml'ye saf su ile tamamlanır) kullanıldı. Bakiye 1:3 etilasetat/hekzan karışımında kolon kromatografisinde (silikajel) saflaştırıldı. Saflaştırıldıktan sonra toplam 1,099 g aldehit elde edildi.

4.2. İMİNİN ELDE EDİLMESİ

4.2.1. İminin Aldehit ile Aminin Reaksiyonundan Elde Edilmesi

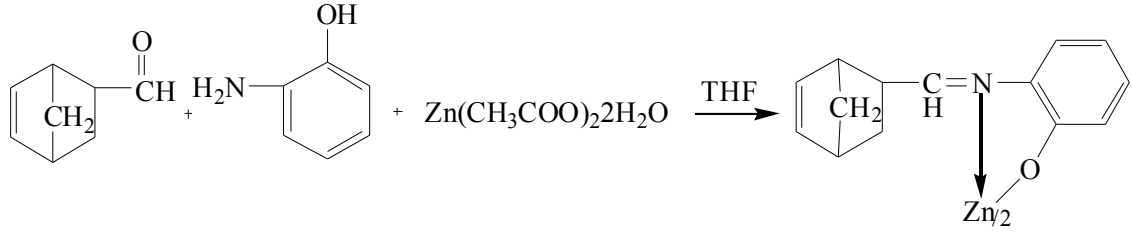
Reaksiyon ortamında su olmamalıdır. Bu yüzden ilk önce reaksiyonda çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) LiAlH_4 üzerinden kurutuldu. THF içersine reaksiyon vermeyinceye kadar lityum alüminyum hidrür eklenerek, 2 saat boyunca üç yollu adaptörde azot atmosferinde geri yıkama işlemi yapıldı. İki saat sonunda kuru tetrahidrofuran diğer balona alındı.



10 mmol (1,221 g) bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboxialdehit ve çözücü olarak kullanılan 25 ml kuru THF, içine magnetik karıştırıcı yerleştirilmiş 100 ml.'lik çift boyunlu bir balona konularak balonun bir boynuna içinde 10 mmol (1,091 g) 2-hidroksianilin ve THF eklenmiş bir damlatma hunisi diğerine ise nemden etkilenmemek amacıyla azot atmosferine bağlı geri soğutucu yerleştirildi. Balon tuz-buz banyosuna konularak karışımın sıcaklığı -10 ile -5 °C arasında tutuldu. 2-hidroksianilin reaksiyon ortamına (balona) damla damla eklendi ve magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Başlangıçta çözelti renksiz iken 2-hidroksi anilini eklendikten sonra çözelti rengi sarı-turuncu renge ve zamanla kahverengiye dönüştü. 2-hidroksianilin tamamı eklendikten sonra karıştırma işlemine devam edildi. İnce tabaka kromatografisiyle ürün oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Bunun için önce uygun çözücü karışımı belirlendi. En optimal karışımın 1:3 etilasetat/hekzan karışımı olduğu saptandı. İnce tabaka kromatografisiyle kontrol edilen reaksiyon, 3 saat sonunda başlangıç maddelerine karşılık gelen spotların yanında farklı spotların da varlığının gözükmesi ile durduruldu. Çözücüsünün birazı uçurularak elde edilen beyaz kristaller santrifüj ile ayrılarak vakum etüvünde kurutuldu. Kristallerin NMR ve IR spektrumu alındı. Spektrum sonuçlarından ürünün oluşmadığı anlaşıldı.

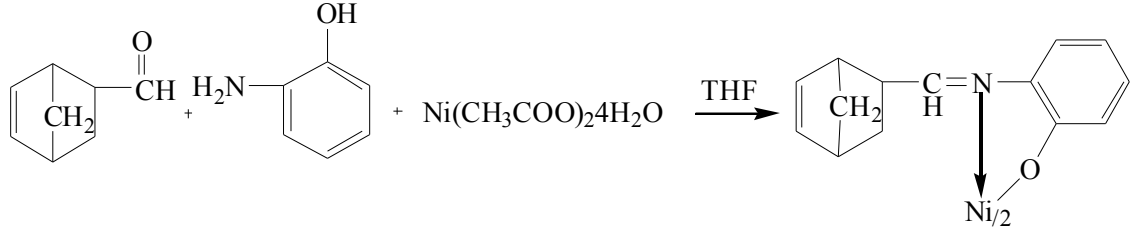
4.3. TEMPLATE YÖNTEMİ İLE KOMPLEKSLERİN ELDESİ

4.3.1. Çinko Metal Kompleksinin Elde Edilmesi



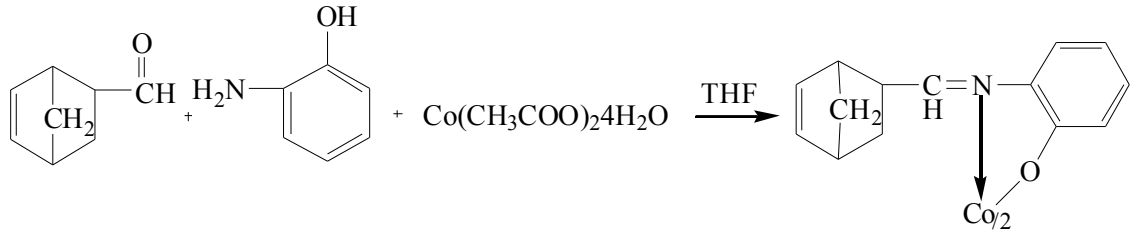
10 mmol (1,221 g) bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit, ilk önce bir miktar destile su da çözülmüş 5 mmol çinko asetat dihidrat (1,097 g) ve çözücü olarak kullanılan 25 ml tetrahidrofuran, içine magnetik karıştırıcı yerleştirilmiş 100 ml.'lik çift boyunlu bir balona konularak balonun bir boynuna içinde 10 ml THF'da çözülmüş 10 mmol (1,091 g) 2-hidroksianilin'in bulunduğu bir damlatma hunisi diğerine ise geri soğutucu yerleştirilerek geri yıkama yapıldı. Geri yıkama işlemi 2-hidroksi anilin eklenmeden sadece aldehit ve çinko asetat üzerinden yapıldı. Çözelti beyaz rengini aldı. 1,5-2 saat sonunda geri yıkama işlemi ısıtıcı kapatılarak durduruldu ve çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığıyla dengeye gelene kadar bekletildi. Daha sonra bu çözeltiye damlatma hunisinden anilin uzun süre aralıklarla damlatıldı. Çözelti rengi ilk damlatma ile sarıya ve damlatma işlemine devam edildikçe de kahverengiye döndü. Damlatma işlemi bittikten sonra karıştırma işlemine devam edildi. İnce tabaka kromatografisiyle (TLC) etil asetat-hekzan (1:3) karışımında ürünün oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Yarım saat aralıklarla yapılan bu kontroller, 4 saat sonunda TLC plakası üzerinde başlangıç maddeleri dahil beş spotun varlığıyla tamamlandı. Çözelti 100 ml'lik behere alınıp ağzı açık bir şekilde kristallenmeye bırakıldı. Kristallenmeye bırakılan bu çözelti katı ve sıvıdan oluşan iki faz halini aldı. Her iki faz ayrı ayrı eter-su karışımından ekstrakte edildi. Eter fazları ayrılıp Na₂SO₄ üzerinden bir gece kurumaya bırakıldı. Süzme işleminden sonra eter uçuruldu. Balonda kalan madde 15 g su ve 5 g silikajel ile hazırlanan 20x20 cm ebatlarındaki cam plaklarda etil asetat-hekzan (1:3) karışımında yan ürünlerden ayrılıp saflaştırıldı. IR ve NMR spektrumları alındı.

4.3.2. Nikel Metal Kompleksinin Elde Edilmesi



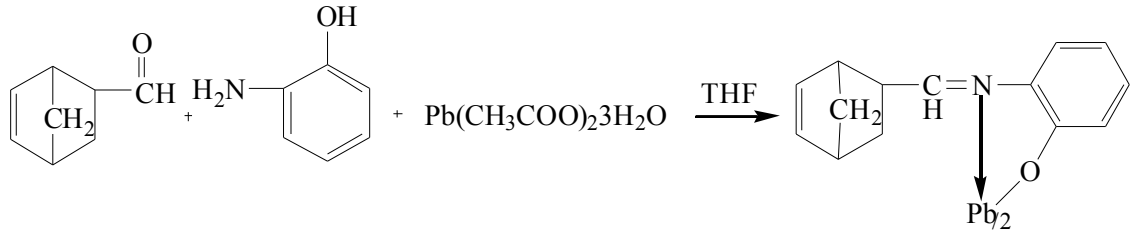
10 mmol (1,221 g) bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit, ilk önce destile su da çözülmüş 5 mmol nikel-2-asetat tetrahidrat (1,244g) ve 25 ml tetrahidrofur, içine magnetik karıştırıcı yerleştirilmiş 100 ml.'lik çift boyunlu bir balona konularak bir boynuna içinde 10 ml THF'da çözülmüş 10 mmol (1,091 g) 2-hidroksianilin bulunduğ u bir damlatma hunisi diğerine ise geri soğutucu yerleştirilerek geri yıkama yapıldı. Geri yıkama işlemi 2-hidroksi anilin eklenmeden önce aldehit ve nikel asetat üzerinden yapıldı. Çözelti yeşil rengini aldı. 1,5-2 saat sonunda geri yıkama işlemi ısıtıcı kapatılarak durduruldu ve çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığıyla dengeye gelene kadar bekletildi. Bu çözeltiliye damlatma hunisinden anilin aralıklarla damlatıldı. Çözelti rengi ilk damlatma ile koyulaştı ve damlatma işlemine devam edildikçe kahverengiye döndü. İnce tabaka kromatografisiyle(TLC) etil asetat-hekzan (1:3) karışımında ürünün oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Reaksiyon 2.5 saat sonunda TLC plakası üzerinde başlangıç maddeleri dahil dört spotun varlığıyla tamamlandı. Çözelti 100 ml'lik behere alınıp ağzı açık bir şekilde kristallenmeye bırakıldı. Kristallenmeye bırakılan bu çözelti katı ve sıvıdan oluşan iki faz halini aldı. Her iki faz ayrı ayrı eter-su karışımından ekstrakte edildi. Eter fazları ayrılıp Na₂SO₄ üzerinden bir gece kurumaya bırakıldı. Süzme işleminden sonra eter uçuruldu. Balonda kalan madde 15 g su ve 5 g silikajel ile hazırlanan 20x20 cm ebatlarındaki cam plaklarda etil asetat-hekzan (1:3) karışımında yan ürünlerden ayrılıp saflaştırıldı. IR spektrumu alındı.

4.3.3. Kobalt Metal Kompleksinin Elde Edilmesi



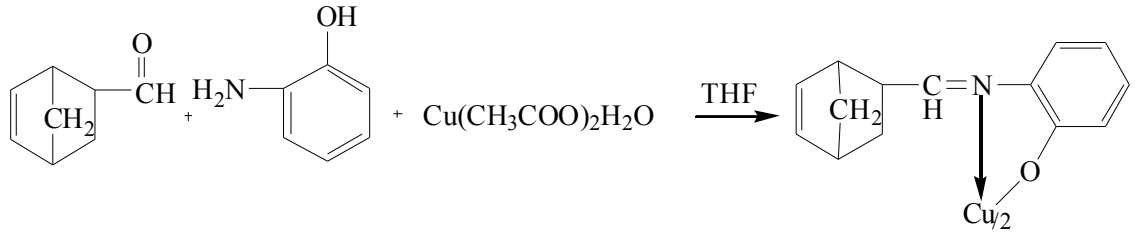
10 mmol (1,221 g) bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit, ilk önce bir miktar destile su da çözülmüş 5 mmol kobalt-2-asetat tetrahidrat (1,245 g) ve çözücü olarak 25 ml tetrahidrofuran, içine magnetik karıştırıcı yerleştirilmiş 100 ml.' lik çift boyunlu bir balona konularak bir boynuna içinde 10 ml THF'da çözülmüş 10 mmol (1,091 g) 2-hidroksianilin'in bulunduğu bir damlatma hunisi diğerine ise geri soğutucu yerleştirilerek geri yıkama yapıldı. Geri yıkama işlemi 2-hidroksi anilin eklenmeden sadece aldehit ve kobalt asetat üzerinden yapıldı. Çözelti pembe rengini aldı. 2 saat sonunda geri yıkama işlemi ısıtıcı kapatılarak durduruldu ve çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığıyla dengeye gelene kadar bekletildi. Daha sonra bu çözeltiliye damlatma hunisinden anilin uzun süre aralıklarla damlatıldı. Çözelti rengi ilk damlatma ile turuncuya ve damlatma işlemine devam edildikçe de kahverengiye döndü. İnce tabaka kromatografisiyle(TLC) etil asetat-hekzan (1:3) karışımında ürünün oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Reaksiyon 3.5 saat sonunda TLC plakası üzerinde başlangıç maddeleri dahil beş spotun varlığıyla tamamlandı. Çözelti 100 ml'lik behere alınıp ağzı açık bir şekilde kristallenmeye bırakıldı. Kristallenmeye bırakılan bu çözelti katı ve sıvıdan oluşan iki faz halini aldı. Her iki faz ayrı ayrı eter-su karışımından ekstrakte edildi. Eter fazları ayrılıp Na₂SO₄ üzerinden bir gece kurumaya bırakıldı. Süzme işleminden sonra eter uçuruldu. Balonda kalan madde 15 g su ve 5 g silikajel ile hazırlanan 20x20 cm ebatlarındaki cam plaklarda etil asetat-hekzan (1:3) karışımında yan ürünlerden ayrılıp saflaştırıldı. IR spektrumu alındı. Alınan sonuçlarla beklenen kobalt metal kompleksinin oluşmadığı görüldü.

4.3.4. Kurşun Metal Kompleksinin Elde Edilmesi



10 mmol (1,221 g) bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit, önce bir miktar destile su da çözülmüş 5 mmol Kurşun-2-asetat trihidrat (1,896 g) ve çözücü olarak kullanılan 25 ml tetrahidrofur, içine magnetik karıştırıcı yerleştirilmiş 100 ml.' lik çift boyunlu bir balona konularak bir boynuna içinde 10 ml THF'da çözülmüş 10 mmol (1,091 g) 2-hidroksianilin'in bulunduğu bir damlatma hunisi diğerine ise geri soğutucu yerleştirilerek geri yıkama yapıldı. Geri yıkama işlemi 2-hidroksi anilin eklenmeden sadece aldehit ve çinko asetat üzerinden yapıldı. Çözelti beyaz rengini aldı. 1.5-2 saat sonunda geri yıkama işlemi ısıtıcı kapatılarak durduruldu ve çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığıyla dengeye gelene kadar bekletildi. Daha sonra bu çözeltiye damlatma hulisinden anilin uzun süre aralıklarla damlatıldı. Çözelti rengi ilk damlatma ile turuncuya ve damlatma işlemine devam edildikçe kahverengiye döndü. İnce tabaka kromatografisiyle(TLC) etil asetat-hekzan (1:3) karışımında ürünün oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Reaksiyon 4 saat sonunda TLC plakası üzerinde başlangıç maddeleri dahil altı spotun varlığıyla tamamlandı. Çözelti 100 ml'lik behere alınıp ağzı açık bir şekilde kristallenmeye bırakıldı ve bu çözelti yapışkan viskoz bir kıvama döndü. Beklenen ürünün oluşmadığı gözlemlendi.

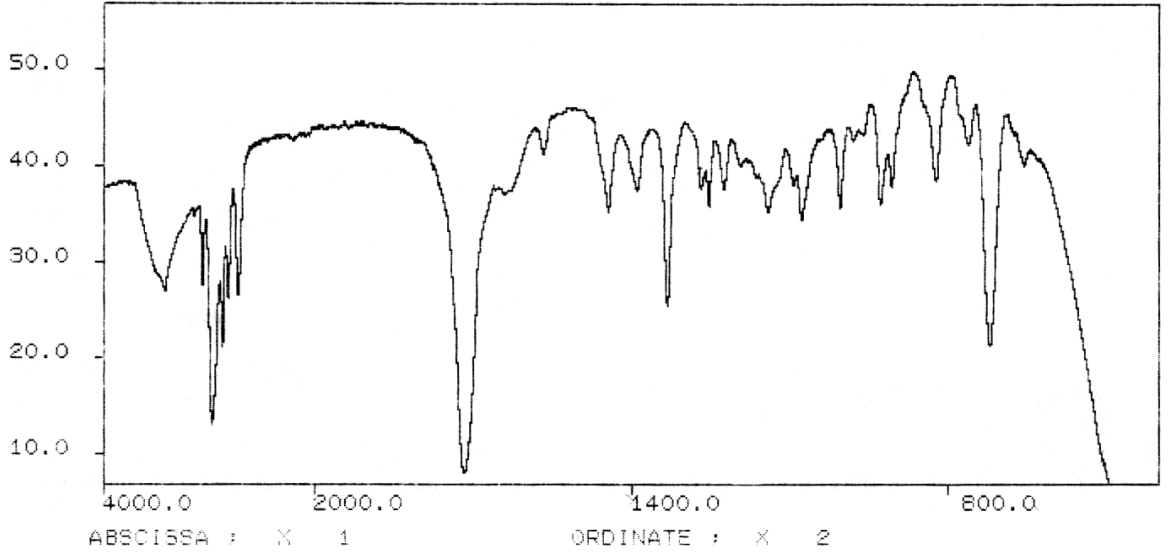
4.3.5. Bakır Metal Kompleksinin Elde Edilmesi



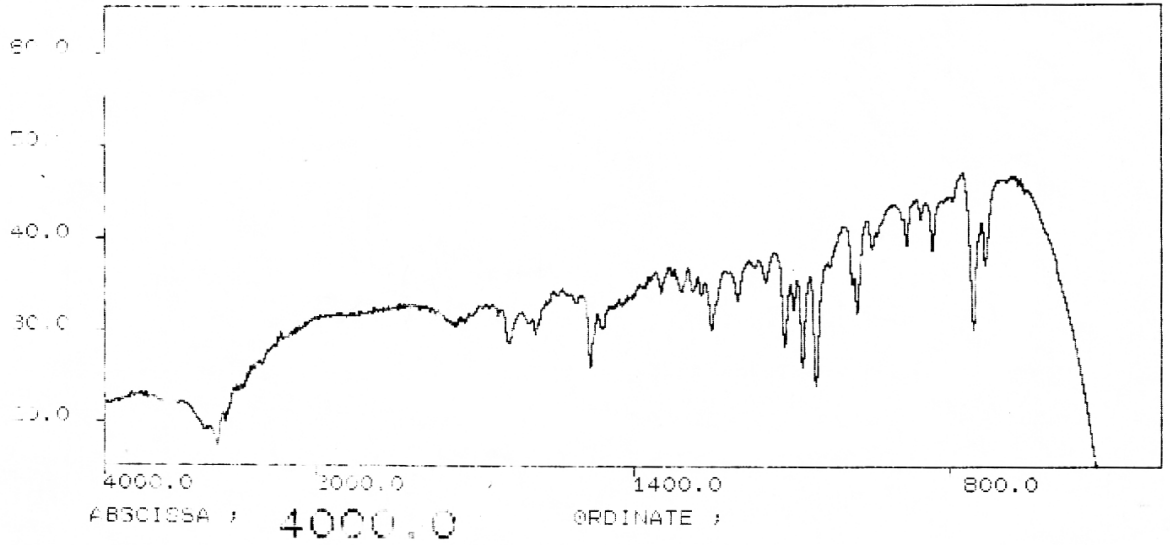
10 mmol (1,221 g) bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit, ilk önce bir miktar destile su da çözünmüş 5 mmol bakır asetat monohidrat (0,998 g) ve çözücü olarak kullanılan 25 ml tetrahidrofuran, içine magnetik karıştırıcı yerleştirilmiş 100 ml.' lik tek boyunlu bir balona konulup içinde 10 ml THF'da çözünmüş 10 mmol (1,091 g) 2-hidroksianilin'in bulunduğu bir damlatma hunisi yerleştirildi. Oda sıcaklığında 1,5-2 saat kadar karıştırıldı. Çözelti turkuaz rengini aldı. Daha sonra bu çözeltiliye damlatma hulisinden anilin uzun süre aralıklarla damlatıldı. Çözelti rengi ilk damlatma ile koyu yeşile ve damlatma işlemine devam edildikçe de kahverengiye döndü. İnce tabaka kromatografisiyle(TLC) etil asetat-hekzan (1:3) karışımında ürünün oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Reaksiyon 4 saat sonunda TLC plakası üzerinde başlangıç maddeleri dahil dört spotun varlığıyla tamamlandı. Çözelti 100 ml'lik behere alınıp ağzı açık bir şekilde kristallenmeye bırakıldı. Kristallenmeye bırakılan bu çözelti katı ve sıvıdan oluşan iki faz halini aldı. Her iki faz ayrı ayrı eter-su karışımından ekstrakte edildi. Eter fazları ayrılıp Na₂SO₄ üzerinden bir gece kurumaya bırakıldı. Süzme işleminden sonra eter uçuruldu. Balonda kalan madde 15 g su ve 5 g silikajel ile hazırlanan 20x20 cm ebatlarındaki cam plaklarda etil asetat-hekzan (1:3) karışımında yan ürünlerden ayrılıp saflaştırıldı. IR spektrumu alındı.

4.4. KOMPLEKSLERİN ANALİZİ

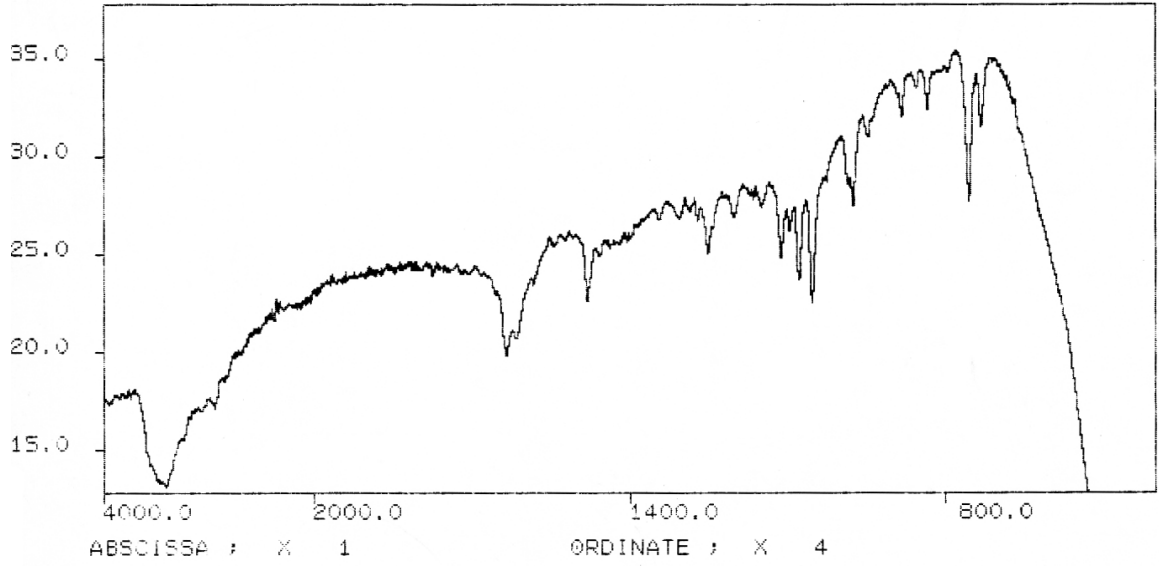
4.4.1. IR Spektrumları



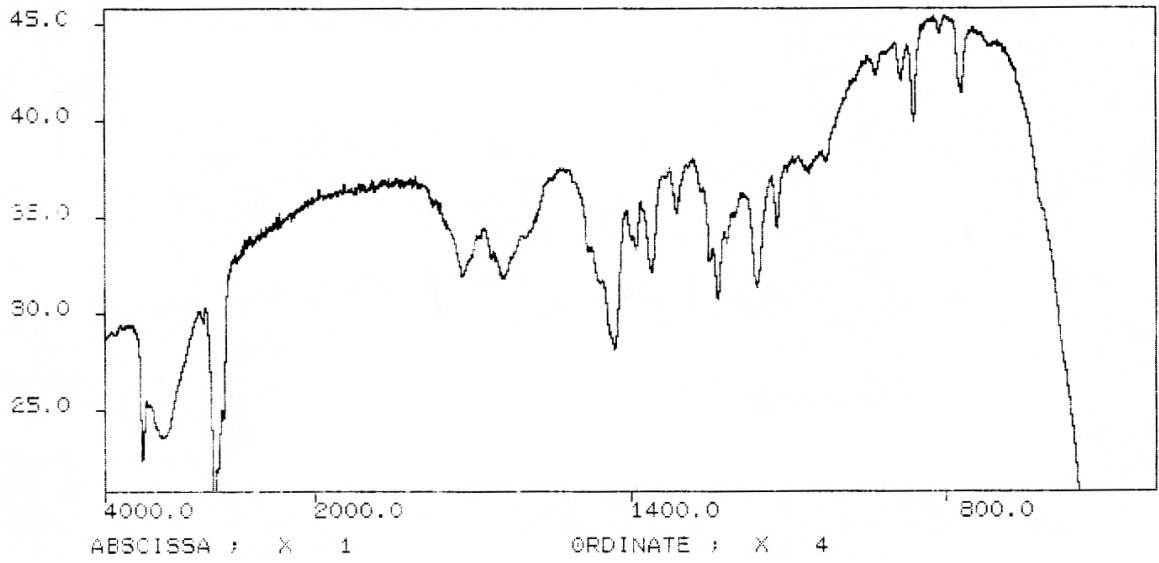
Şekil 4.2. Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin IR Spektrumu



Şekil 4.3. Çinko metal kompleksinin IR Spektrumu

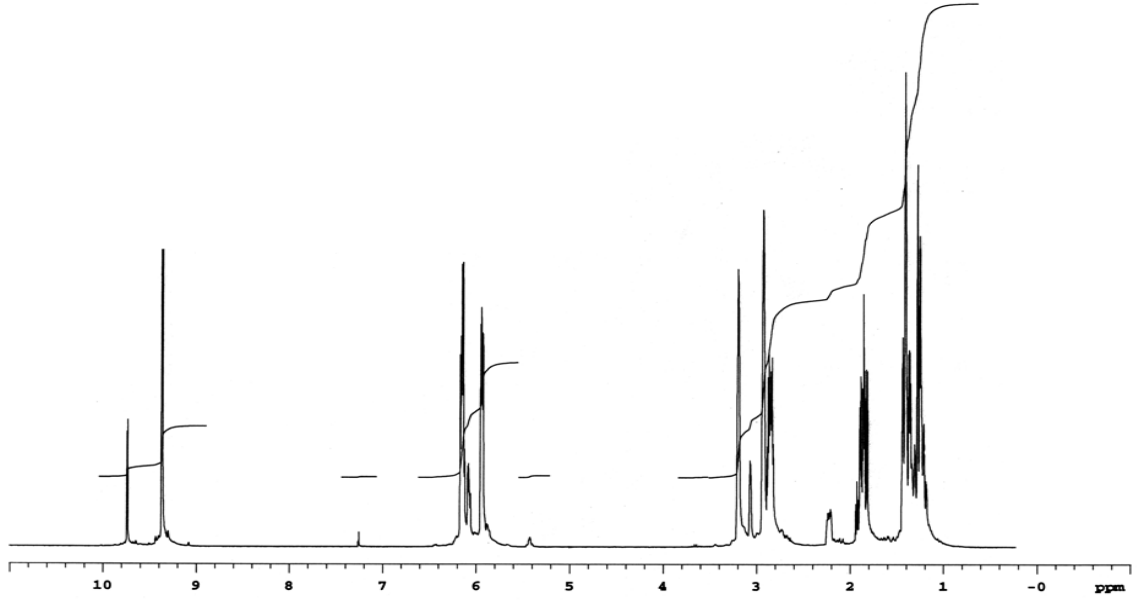


Şekil 4.4. Nikel metal kompleksinin IR Spektrumu

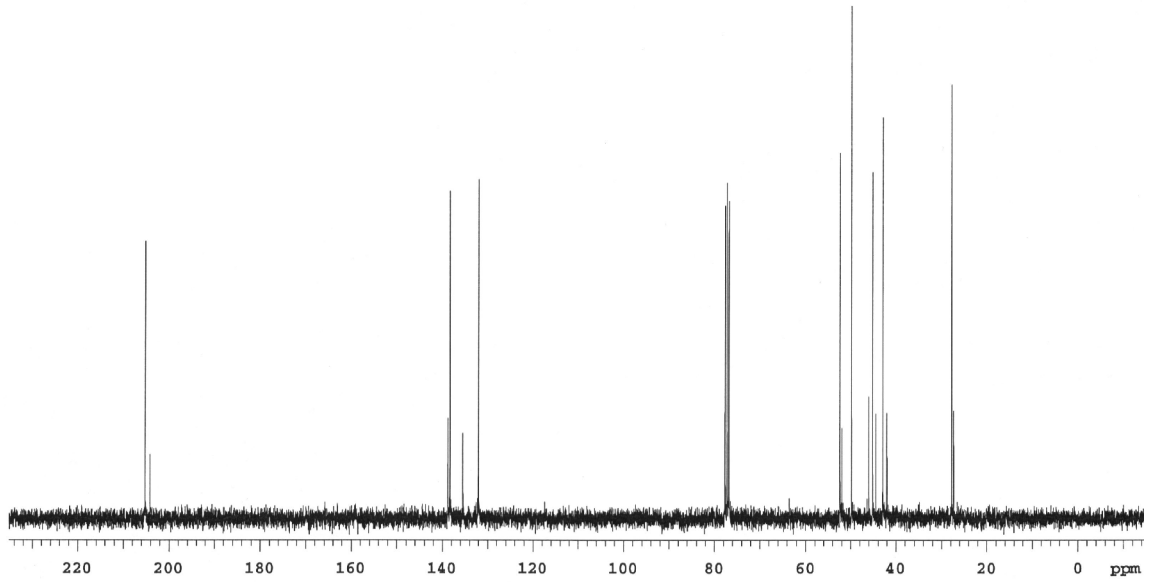


Şekil 4.5. Bakır metal kompleksinin IR Spektrumu

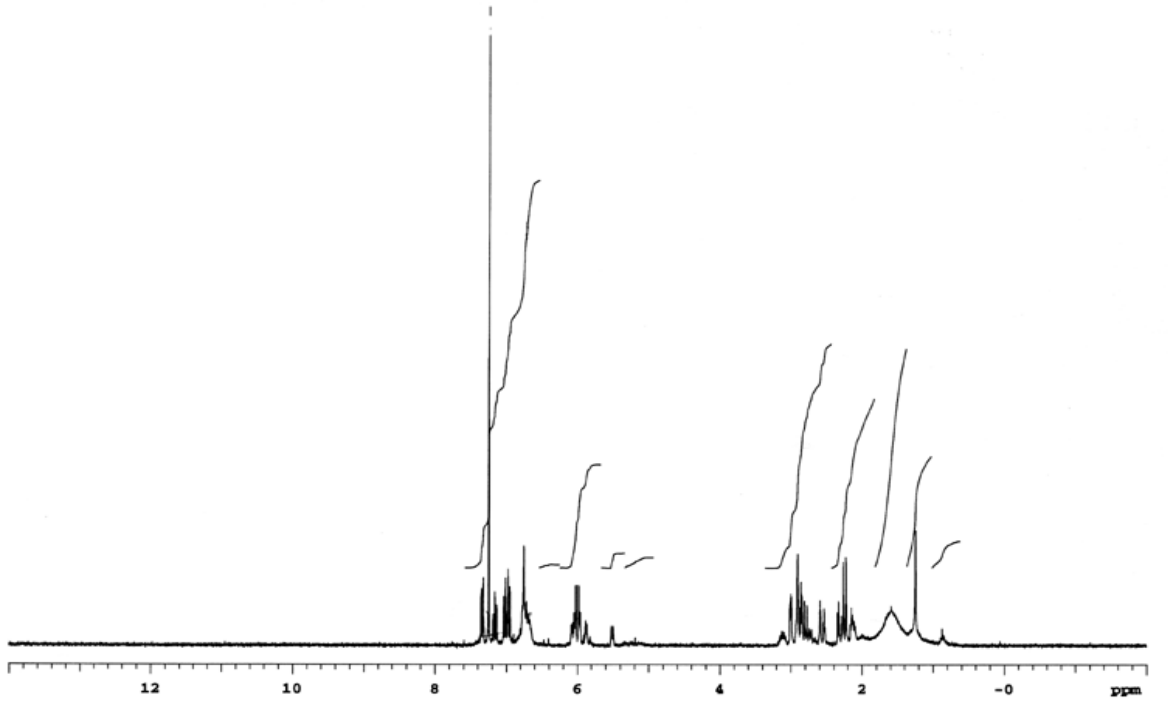
4.4.2. NMR Spektrumları



Şekil 4.6. Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin ¹H NMR Spektrumu



Şekil 4.7. Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 4.8. Çinko metal kompleksinin ^1H NMR Spektrumu

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

5.1. ALDEHİT VE SCHIFF BAZ KOMPLEKSLERİNİN ELDESİ DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Aldehit elde edilmiş ve saflaştırılmıştır. Elde edilen aldehitin IR ve NMR spektrumlarına bakarak yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Schiff baz kompleksleri de sentezlenmeye ve yapıları da IR ve NMR analiz sonuçları ile saptanmıştır.

5.1.1. Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin Eldesinin Değerlendirilmesi

Aldehit eldesi için kullanılan metot LPDE ile eldesi metodudur. Aldehitin eldesinde katalizör olarak LiClO_4 'ün dietil eter çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle katalizör hazırlanmış daha sonra 1,3-siklopentadien dimeri destillenerek 1,3-siklopentadien monomerine çevrilmiştir. Son aşamada da 1,3-siklopentadien, akrolein ile reaksiyona sokularak aldehit elde edilmiştir. Bakiye etilasetat/hekzan (1:3) karışımında kolon kromatografisinde (silikajel) saflaştırılmıştır. Deney sonuçları başlangıç maddelerinin miktarları, elde edilen maddenin verimi Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Deneyde verilen ürünün tanımlanması amacıyla ürünün IR spektrumu alınmış ve başlangıç ürünleri ile karşılaştırılmıştır. IR spektrumunda 2976 cm^{-1} alifatik -CH gerilmesini, $2720\text{-}2832 \text{ cm}^{-1}$ karbonildeki H gerilmesini, 1715 cm^{-1} 'de keskin pikin varlığı bileşikteki -C=O gerilmesini, 1625 cm^{-1} -C=C- gerilmesini, 1443 cm^{-1} -CH₂ gerilmesini göstermektedir. Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin IR değerleri Tablo 5.2.'de verilmiştir.

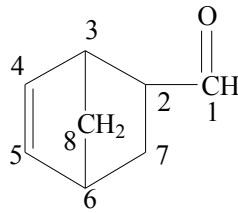
Tablo 5.1. Aldehit sentezindeki başlangıç maddelerinin miktarları ve ürünün verimi

Reak.Ortamı	1,3-Siklopentadien miktarı (g)	Akrolein mik. (g)	Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit (g)	Verim (%)
LiClO_4 -Dietileter	6.61	1.12	1.099	45

Tablo 5.2. Aldehitin IR Spektrumları

BİLEŞİK	IR SPEKTRUMU (cm ⁻¹)	ŞEKİL
Bisiklo(2,2,1)-Hept-5-en-2-Karboksialdehit	3424 3072 2976 2880 2832 2720 1715 1625 1568 1443 1388 1328 1254 1225 1142 1078 1004 931 905 816 764 716	4.2

Elde edilen bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit'in CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde;



9.3 ppm'deki singlet pik aldehit hidrojeninin varlığını, 6.2 ppm ve 6.0 ppm'deki iki double-dublet pik 4 ve 5 nolu karbondaki vinilik hidrojenlerin varlığını, 3.25 ppm civarındaki multipler yarılma 3 nolu karbondaki hidrojeninin varlığını, 3.0 ppm civarındaki yayvan pik 2 nolu karbondaki hidrojeninin varlığını, 2.9 ppm civarındaki multipler pik 6 nolu karbondaki hidrojeninin varlığını, 1.9 ppm civarındaki multipler pik 8 nolu karbondaki hidrojenlerden birinin varlığını, 1.2-1.5 ppm aralığındaki multipler pik ise 8 nolu karbondaki diğer hidrojenin ve 7 nolu karbondaki hidrojenlerin varlığını gösterir. ¹H NMR spektrumu Şekil 4.6.'de gösterilmiştir.

CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde ise; 205 ppm'deki pik aldehit karbonunu, 138 ve 132'deki pikler 4 ve 5 nolu karbonları, 52 ppm'deki pik 3 nolu karbonu, 50 ppm'deki pik 2 nolu karbonu, 45 ppm'deki pik 6 nolu karbonu, 43 ppm'deki pik 8 nolu karbonu, 28 ppm'deki pik 7 nolu karbonu göstermektedir. Elde edilen spektrum sonuçları referans olarak kullandığımız bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit ile kıyaslandığında yapının sentezlenmiş olduğu gözlemlendi. ¹³C NMR spektrumu Şekil 4.7.'de verilmiştir.

5.1.2. Metal Komplekslerin Eldesinin Değerlendirilmesi

Komplekslerin elde edilmesi için template yöntemi uygulanmıştır. Tetrahidrofuranlı çözücü ortamında bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit ile ilk önce ayrı ayrı bakır, nikel, kobalt, kurşun, çinkonun asetat tuzları geri yıkama işlemi ile reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığına getirilen çözelti daha sonra yavaş yavaş 2-hidroksi anilin ile muamele ettirilerek kompleksler elde edilmeye çalışılmıştır. Oluşan ürünler silikajel ile hazırlanan cam plaklarda saflaştırılmaya çalışılmıştır. Kobalt ve kurşun metallerinin asetatlarıyla yapılan deneylerden istenilen sonuçlar alınamamıştır. Deney sonuçları başlangıç maddelerinin miktarları, elde edilen maddelerin verimi Tablo 5.3.'de verilmiştir. Elde edilen ürünlerin tanımlanması amacıyla IR ve NMR spektrumları alınmıştır.

Tablo 5.3. Kompleks sentezindeki başlangıç maddelerinin miktarları ve ürünlerin verimi

Metal asetatların miktarları (g)	Reaksiyon Ortamı	Karboksialdehit miktarı (g)	2-hidroksi anilin mik.(g)	Kompleks ürününün miktarı (g)	Verim (%)
Zn (1.097)	THF	1.221	1.091	0.16	5
Ni (1.244)	THF	1.221	1.091	0.16	5
Cu (0.998)	THF	1.221	1.091	0.2	7
Co (1.245)	THF	1.221	1.091	Reaksiyon gerçekleşmedi	-
Pb (1.896)	THF	1.221	1.091	Reaksiyon gerçekleşmedi	-

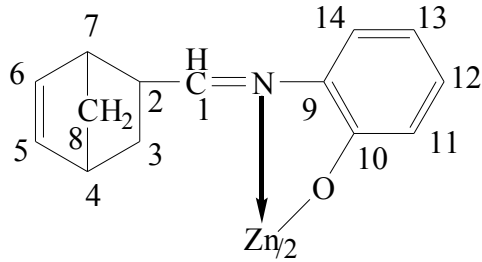
Metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde; çinko metal kompleksinde -C=N- gerilmesi 1635 cm⁻¹'de (Şekil 4.3); nikel metal kompleksinde 1635 cm⁻¹'de (Şekil 4.4), bakır metal kompleksinde ise 1644 cm⁻¹'de (Şekil 4.5); görünmektedir. Aldehitte 1715 cm⁻¹'de çıkan -C=O pikinin kaybolması ve çinko metal kompleksinde 1635 cm⁻¹'de; bakır metal kompleksinde 1644 cm⁻¹'de; nikel metal kompleksinde ise 1635 cm⁻¹'de -C=N- pikinin oluşması Schiff-baz komplekslerinin

meydana geldiğini göstermektedir. Schiff-baz komplekslerinin IR spektrumları Tablo 5.4’ de gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Komplekslerin Sentezindeki IR Spektrumları

BİLEŞİK	IR SPEKTRUMU (cm ⁻¹)	ŞEKİL
Zn	3056 2960 2848 1635 1584 1481 1456 1251 1203 1113 1078 1052 972 950 880 832 758 732	4.3
Ni	3424 1635 1616 1478 1344 1305 1248 1203 1148 1113 1097 1078 1049 972 947 883 851 835 752 726	4.4
Cu	3632 3456 3070 2960 1644 1430 1382 1360 1312 1232 1155 1116 931 886 857 768	4.5

Çinko metal kompleksinin NMR spektrumuna bakıldığında ise;



7.35 ppm civarındaki d yarılması imin karbonundaki hidrojeninin varlığını, 7.15 ppm civarındaki triplet yarılma 11 ve 12 nolu karbonundaki hidrojenlerin varlığını, 7.0 ppm civarındaki double-dublet yarılma 10 ve 13 nolu karbondaki hidrojenlerin varlığını, 6.1-5.8 ppm arasındaki double-dublet yarılması 5 ve 6 nolu karbondaki hidrojenlerin varlığını göstermektedir(Şekil 4.8.).

5.2. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehitin, 2-[(Bisiklo (2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino] fenol Schiff bazının ve bu bazın bazı geçiş metalleriyle (Zn, Cu, Pb, Co, Ni) oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin sentezi hakkında araştırmalar yapılmıştır.

İlk olarak aldehit Diels-Alder reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyonun verimini arttırmak için LiClO_4 'ün dietil eter çözeltilisinden faydalanılmış ve öncelikle bu çözelti hazırlanmıştır. Aldehitin sentezi için kullanılan başlangıç maddelerinden 1,3-siklopentadien dimer olarak satıldığı için damıtma ile monomer haline getirilmiştir. Son aşamada LPDE ortamında 1,3-siklopentadien akroleinle reaksiyona sokularak bisiklo (2,2,1)-hept-5-en-karboksialdehit elde edilmiştir. Alınan IR ve NMR analizleri ile yapısı aydınlatılmıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesi için ilk önce ligant oluşumu üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-karboksialdehit ve 2-hidroksi anilin reaksiyonu ile elde edilmesi düşünülen ligant çalışmaları olumlu sonuçlar vermemiştir. Bu çalışmada, ilk önce pH'nın 4-5 olduğu etanol ortamında geri yıkama işlemi denenmiştir. Daha sonra yüksek sıcaklığın reaksiyon ortamı için uygun olmadığına karar verilmiş ve reaksiyon, ortamın sıcaklığı -10 ile -5 °C arasında tutularak denenmiştir. Bu denemelerle etanolün bileşiklerdeki elektronegatif atomlarla hidrojen bağlarını oluşturup reaksiyonu engellediği düşünülerek çözücü ortamı değiştirilmiştir. Bunun için kurutulmuş THF kullanılmış ve bir çok denemeler yapılmıştır.

Ligant eldesinde yapılan çalışmalar üzerindeki olumsuz sonuçlar aldiminin kararsız bir yapı olmasından kaynaklanmaktadır. İmin oluşumunu kontrol altına alıp komplekslerin oluşumunu hızlandırmak için diğer bir yöntem denenmiştir. 2-[(Bisiklo (2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino] fenol Schiff bazının geçiş metalleriyle oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin sentezi için denenilen diğer bu yöntem template yöntemidir. Ligant hazırlarken bileşikteki reaktif bölgelerin moleküller arası ürünlerden çok molekül içi ürünlere yönelmesi ya da istenmeyen polimerik ürünlerin oluşması gibi

problemlerle karşılaşılabılır. Bu yüzden template olarak kullanılan metale donör atomları tarafından reaksiyonu kontrol etme olanağı verilir. Böylelikle metal istenmeyen polimer yapılarının oluşumuna engel olur ve farklı koruma işlemlerine gerek kalmadan reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar. Bu yöntemde ilk önce aldehite metal bağlanıp sonra amin bileşiği katılarak kompleks bileşikler elde edilmiştir. Kurşun ve kobalt metalleri ile denenen reaksiyonlar olumlu sonuçlar vermemiştir. Çinko metali ile oluşturulan Schiff base kompleksinin IR ve NMR spektrumu alınmış ve yapıları açıklanmıştır. Nikel ve bakırın paramanyetik özelliklerinden dolayı reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin NMR spektrumları alınamamış sadece IR spektrumlarına bakılarak yorum yapılmış ve yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen kompleks bileşiklerin single kristalleri elde edilerek X-Ray spektrumlarının alınması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Aime S., Castelli D.D., Fedeli F., Terreno E., 2002, J. Am. Chem. Soc., 124, 9364.
2. Akkuş N.Ö., 1999, 'Substitue/Non-Substitue İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır (II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu', Doktora Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
3. Alexander V., 1995, Chem. Rev., 95, 273.
4. Breusch F.L., Ulusoy E., 1987, Genel ve Anorganik Kimya -İstanbul, s: 294-298.
5. Bünzli C.G, Piguet C., 2002, Chem. Rev., 102, 1897.
6. Cabral M.F., Murphy B.P., Nelson J., 1984, Inorg. Chim. Acta., 90, 169.
7. Constable E.C., 1996, Metal and Ligand Reactivity, s: 138-141
8. Cotton and Wilkinson, 1988, Advanced Anorganic Chemistry, Vol 1, s: 265-303, 597-610, 724-774.
9. Drew M.G.B., Nelson J., Nelson S.M., 1981, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1678
10. Fenton D.E., 1986, Pure Appl. Chem., 58, 1437.
11. Fesenden R.J., Fesenden J.S., 1992, Organik Kimya, s: 485-489, 610-614.
12. Grieco P.A., Garner P., Yoshida K., 1983, J. Org. Chem., 48, 3137.
13. Kaçan M. Doktora Tezi. 128, 140 S. 1993
14. Layer R.W., 1963, Chemical Reviews, The Chemistry of İmines, 63, 5, s: 489-510.
15. Lee C.D., 1991, Concise Inorganic Chemistry, s:783-789.
16. Lindoy L.F., 1989, The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, s: 4-7, 12-13, 19, 28, 34, 91, 176.
17. Long K.M., Busch D.H., 1977, Inorg Chem., 16, 540.
18. March J., 1992, Advanced Organic Chemistry, 4th ed, A Wiley-Interscience publication, USA, s: 839-844.
19. Miessler G.L., Tarr D.A., 2002, İnorganik Kimya, s: 415-417.
20. Morrow J.R., Buttery L.A., Shelton V.M., Berback K.A., 1992, J. Am. Chem. Soc., 114, 1903.
21. Nelson S.M., 1980, Pure Apple. Chem., 52, 2461.
22. Paksoy Ş., 1992, Koordinasyon Kimyası, s: 58, Yıldız Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
23. Parker D., 2004, Chem. Soc. Rev., 33, 156.

24. Paryzek W.R., Patroniak Lisowski J., 2005, Coordination Chemistry Reviews, Elsevier.
25. Perrin D.D. & Armaregow L.F., 1988, Purification of Organic Cheicals, Pergamon Press, s:145, 179-180.
26. Petrucci R.H., Harwood W.S., 1995, Genel Kimya, s: 792-893.
27. Shriver D.F., Atkins P.W., 1999, s: 248, 264.
28. Solomons T.W., Fryhle C.B., 2002, Organik Kimya, s: 738-739.
29. Türkylmaz M., 2001, 'Geçiş Metallerinin Halka Yapılı Karboksilatlarının Sentezi, Yapısı, Özellikleri ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi', Doktora Lisans Tezi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
30. Zhang S., Trokowski R., Sherry A.D., 2003, J. Am. Chem. Soc., 125, 15288.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Fatma GENÇ

Doğum yeri : Çaykara

Doğum yılı : 1977

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : 1993–1996 Bahçelievler Lisesi

Lisans : 1997–2002 T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Yabancı dil : İngilizce