


22728



O-FENILENDİAMİN'İNİN BAZI GEÇİS  
METALLERİ İLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Sefa DURMUŞ

Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
1992

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

O-FENİLENDİAMİN'NİN BAZI GEÇİŞ METALLERİ  
İLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
YAPILARININ AYDINLATILMASI

Sefa DURMUS

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

1992  
ANKARA

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

O-FENİLENDİAMİN'İN BAZI GEÇİŞ METALLERİ  
İLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
YAPILARININ AYDINLATILMASI

Sefa DURMUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 6 . 10 . 1992 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından  
85 ( 100 Not Takdir Edilerek Oybirliği / ~~REKOR~~ ile  
Kabul Edilmiştir.

Prof.Dr.  
Necla GÜNDÜZ

*Necla Gündüz*

Prof.Dr.  
Meral KIZILYALLI

*M. Kızılyallı*

Prof.Dr.  
Ali Osman SOLAK

*Ali Osman Solak*

**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

**O-FENİLENDİAMİN'NİN BAZI GEÇİŞ METALLERİ  
İLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Sefa DURMUS

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Bölümü

1992 Sayfa : 61

Danışman : Prof.Dr.Necla GÜNDÜZ  
Jüri : Prof.Dr.Necla GÜNDÜZ  
: Prof.Dr.Meral KIZILYALLI  
: Prof.Dr.Ali Osman SOLAK

Bu çalışmada, geçiş metalllerinden nikel (II), kobalt (II), bakır (II) ve çinko (II) 'nin 1, 2, 3, 4 ve 6 mol o-fenilendiamin (opd) içeren bazı kompleksleri sentezlendi. Bu komplekslerin yapıları element analizi, IR, UV gibi spektrometrik yöntemlerle ve kantitatif analiz tayin yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışıldı.

opd'nin, metal-opd mol oranı 1:2 ve 1:3 stokiyometrisine sahip komplekslerinde ikidisli ligand, 1:4 stokiyometrisine sahip komplekslerde hem tek hem de ikidisli ligand, 1:1 ve 1:6 stokiyometrisine sahip komplekslerde ise tekdisli ligand olarak davrandığı gözlemlendi.

**ANAHTAR KELİMELELER :** opd, metal kelat, metal kompleks, nikel (II) klorür, bakır (II) klorür, kobalt (II) klorür, çinko (II) klorür

## ABSTRACT

Masters Thesis

THE SYNTHESIS OF SOME O-PHENYLENE  
DIAMINE COMPLEXES WITH SOME TRANSITION  
METALS AND DETERMINATION OF THEIR STRUCTURES

Sefa DURMUS

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

1992 Page : 61

Supervisor : Prof.Dr.Necla GÜNDÜZ  
Jury : Prof.Dr.Necla GÜNDÜZ  
: Prof.Dr.Meral KIZILYALLI  
: Prof.Dr.Ali Osman SOLAK

In this work, some o-phenylenediamine (opd) complexes with transition metals like nickel (II), cobalt (II), copper (II) and zinc (II) containing 1,2, 3,4 and 6 molecules of opd were synthesised and characterised by elemental analysis, some spectroscopic methods such as IR, UV and quantitative analysis.

It was found that in these complexes opd acts as monodentate or bidentate or both monodentate and bidentate ligands. If complex structure is 1:2 ( The ratio of mol of metal ion to mol of opd ) or 1:3 stoichiometry, opd is bidentate ligand. In the 1:4 stoichiometry opd is both unidentate and bidentate ligand. The complexes which have 1:1 and 1:6 stoichiometry opd acts as bidentate ligand.

KEY WORDS : opd, metal chelate, metal complex, nickel (II) chloride, copper (II) chloride, cobalt (II) chloride, zinc (II) chloride

**TESEKKÜR**

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm hocam Kimya Bölümü ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr.Necla GÜNDÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmaların yürütülmesinde her türlü kolaylığı sağlayan hocalarıma ve asisstan arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen tüm TÜBİTAK-MAE Temel Bilimler Araştırma Grubu Görevlilerine ayrıca maddi ve manevi açıdan çalışmalarımızı destekleyen TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu Sayın yöneticilerine teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	1
ABSTRACT .....	11
TESEKKÜR .....	111
İÇİNDEKİLER .....	1V
ÇİZELGELER .....	V111
SPEKTRUMLAR .....	1X
KISALTMALAR .....	X
1. GİRİŞ	
1.1. Çalışmanın amacı ve önemi .....	1
1.2. Tarihçe .....	3
2. KAYNAK ARASTIRMASI	
2.1. Kelatlar	
2.1.1. Metal kelatların tanımı .....	5
2.1.2. Kelat oluşumu .....	6
2.1.3. Kelat dayanıklılığı .....	8
2.1.4. Kelatların sınıflandırılması .....	10
2.2. opd'nin sentezi .....	11
2.2.1. opd'nin özellikleri .....	12

2.3. opd'nin metal kompleksleri	
2.3.1. Bisülfid kompleksleri .....	16
2.3.2. Perklorat kompleksleri .....	16
2.3.3. Sülfat ve selenat kompleksleri .....	17
2.3.4. Nitrat, tiyosiyanat ve nitrit kompleksleri .....	18
2.3.5. Klorür kompleksleri .....	18

### 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan maddeler ve çözücüler	
3.1.1. o-fenilendiamin .....	22
3.1.2. o-nitroanilin .....	22
3.1.3. Etanol, metanol ve etilasetat .....	22
3.1.4. Nikel klorür .....	23
3.1.5. Nikel klorür (susuz) .....	23
3.1.6. Bakır klorür .....	23
3.1.7. Kobalt klorür .....	23
3.1.8. Çinko klorür .....	23
3.1.9. Dimetilglioksim .....	24
3.1.10. Gümüş nitrat .....	24
3.1.11. Kullanılan cihazlar .....	24
3.2. Metod	
3.2.1. 1:1 ve 1:6 oranlarındaki komplekslerin sentezi .....	25



3.2.2. 1:2, 1:3 ve 1:4 oranlarındaki kompleks- lerin sentezi .....	25
3.3.3. Gouy yöntemi .....	26
3.3.4. Job yöntemi.....	27
3.3.5. Mohr yöntemi.....	29
4. DENEL KISIM	
4.1. Ni(opd)Cl <sub>2</sub> ' nin sentezi .....	30
4.2. Ni(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ' nin sentezi .....	30
4.3. Ni(opd) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ' nin sentezi .....	31
4.4. Ni(opd) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ' nin sentezi .....	32
4.5. Ni(opd) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> ' nin sentezi .....	32
4.6. Cu(opd)Cl <sub>2</sub> ' nin sentezi .....	32
4.7. Co(opd)Cl <sub>2</sub> ' nin sentezi .....	33
4.8. Zn(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ' nin sentezi .....	33
4.9. Mohr metoduyla klor tayini .....	33
4.9.1. Ayarlı gümüş nitrat çözeltisinin hazırlanması .....	34
4.9.2. 0.1 N'lik sodyum klorür çözeltisinin hazırlanması .....	35
4.10. Nikelin dimetilglioksimle gravimetrik tayini .....	35

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

## 5.1. Sonuçlar

5.1.1. Mohr metoduyla klor tayini .....	37
5.1.2. Dimetilgliksimle nikel tayini .....	38
5.1.3. Renk analizi .....	39
5.1.4. Spektral sonuçlar	
5.1.4.1. Mağnetik süsseptibilite ölçümleri	40
5.1.4.2. UV spektrumları .....	41
5.1.4.3. IR spektrumları .....	42
5.1.4.4. Element analizi .....	43
5.1.4.5. Metal tuzları ve ligandın bazı çözücülerdeki çözünübilirliği ...	44
5.1.4.6. Erime (bozunma) noktaları .....	45
5.2. Tartışma .....	46
6. Kaynaklar .....	58

## ÇİZELGELER

Cizelge 2.1. Çokdisli kelat tipleri .....	8
Cizelge 2.2. Infrared absopsiyon frekansları .....	21
Cizelge 5.1. % Klor miktarları .....	37
Cizelge 5.2. % Nikel miktarları .....	38
Cizelge 5.3. Renk analizi .....	39
Cizelge 5.4. Mağnetik süsseptibilite lcmleri .....	40
Cizelge 5.5. UV spektrum değerleri .....	41
Cizelge 5.6. IR spektrum değerleri .....	42
Cizelge 5.7. Element analizi sonuçları .....	43
Cizelge 5.8. Metal tuzları ve ligandın bazı çözücülerdeki znrlĖ .....	44
Cizelge 5.9. Erime (bozunma) noktaları .....	45

## SPEKTRUMLAR

Spektrum 1. Bazı bileşiklerin UV spektrumları .....	48
Spektrum 2. $\text{opd}$ 'nin IR spektrumu .....	49
Spektrum 3. $\text{Ni}(\text{opd})\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu .....	50
Spektrum 4. $\text{Ni}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu .....	51
Spektrum 5. $\text{Ni}(\text{opd})_3\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu .....	52
Spektrum 6. $\text{Ni}(\text{opd})_4\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu .....	53
Spektrum 7. $\text{Ni}(\text{opd})_6\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu .....	54
Spektrum 8. $\text{Co}(\text{opd})\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu .....	55
Spektrum 9. $\text{Cu}(\text{opd})\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu .....	56
Spektrum 10. $\text{Zn}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu .....	57

x

## KISALTMALAR

opd : o-fenilendiamin

M : Metal

L : Ligand

X : Halojen

e.n. : Erime noktası

k.n. : Kaynama noktası

$pK_b$  : Bazlık sabiti

## 1.GİRİŞ

### 1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bu çalışmada, geçiş metallereinden kobalt, nikel, bakır ve çinko'nun bazı tuzlarının o-fenilendiamin (1,2 diaminobenzen)' le komplekslerinin hazırlanması ve bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

Metal komplekslerinin sentezlenmesi, saflaştırılması ve yapılarının aydınlatılması genellikle oldukça güç bir işlem olmasına rağmen metal komplekslerinin hayatımızdaki öneminden dolayı kompleks kimyası üzerinde yoğun olarak çalışılan bir konu olarak güncelliğini korumaktadır. Zira metal kompleksleri günlük kullandığımız gıda maddelerinde, ilaç endüstrisinde, mobilya eşya üretiminde, boya endüstrisinde, tekstil endüstrisinde ve saymakla bitmeyecek pek çok alanda kullanılmaktadırlar.

Geçiş metallereinin o-fenilendiamin'le reaksiyonu sonucunda oluşan metal komplekslerinin kullanım alanları da çok geniştir. Örnekleri sıralarsak ; enzimatik metodlarla doğal sudaki civanın belirlenmesinde, renkli termoplastik reçinelerin yapımında, basınca duyarlı

fotoğrafçılıkta daha ziyade renkli fotoğrafçılıkta, epoksi reçinelerde çapraz bağlı yapıyı oluşturmada, selenyumun enstrümental metodlarla belirlenmesinde, toz şeklinde saç boyası eldesinde, katyon değişimiyle co-polimer oluşumunda, tıpta allerjiye karşı hazırlanmış bazı bileşiklerde kullanılırlar.

opd, birden fazla donör grup içerdiği için meydana getirdiği kompleksler çoğunlukla kelat bileşikleridir. Metal kelatlarının önemi günümüzde kabul edilmiştir. Metal kelatlardan hazırlanan belirteçler hem kalitatif analiz hem de kantitatif analiz yöntemlerinde, örneğin dimetilglioksim, 8- hidroksi quinol, kupferfen, fehling çözeltisi, o-fenantrolen ve aluminon gibi kelat bileşikleri analitik ayırmalarda ve çöktürmelerde kullanılmaktadır. Kelat bileşikler alizarin boyaları ve krom boyaları (o,o'- dihidroksi azo bileşikleri) gibi renkli boyaların hazırlanmasında da önem kazanmıştır.

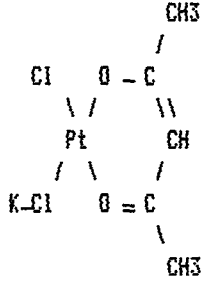
Fizyolojik kimya da biüret reaksiyonları, ağır metallerin aminoasit tuzları *pirokatekol* seri ilaçları çok faydalı kelat bileşikleridir. Klorofil, kan pigmentleri ve *cytochrome* hayat için gerekli kelatlardır. *Ftalociyaninler* gibi kelat pigmentleri günümüzde kullanılmaktadır.

Çalışmamızda çözücüler ve çıkış maddeleri saflastırıldıktan sonra  $MLX_2$ ,  $ML_2X_2$ ,  $ML_3X_2$ ,  $ML_4X_2$  ve  $ML_6X_2$  (M: metal, L: ligand ve X: halojen) şeklinde ifade edilen yapılar oluşturulmaya çalışılmıştır. Metal kelatların ve metal komplekslerin hazırlanmasında farklı çözücüler ( başlıca metanol, etanol ve etil asetat ) kullanarak metal iyonu-ligand mol oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 ve 1:6 olacak şekilde deneyler yapılmış ve nikel'in 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ve 1:6 stokiyometrilerinde, bakır ve kobalt'ın 1:1 stokiyometrisinde, çinko'nun 1:2 stokiyometrisinde bileşikleri hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin yapıları element analizi, IR ve kantitatif analiz yöntemleriyle açıklanmıştır.

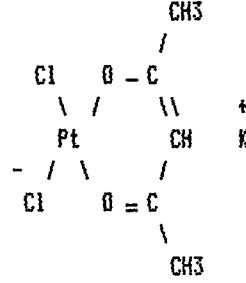
## 1.2. Tarihçe

İlk kelat, potasyum dikloro-asetilaseton platin (II) kompleksi, Werner tarafından 1901 yılında hazırlanmıştır. Bu bileşik için önerilen yapı Şekil 1.1. ve Şekil 1.2. de gösterilmiştir.





Sekil 1.1.



Sekil 1.2.

Ley,(1904) bakır glisinat'ın spesifik özellikleri olduğunu belirtmiş ve buna göre bakır tuzları ile bakır kelatları arasında renk farkı olduğunu ayrıca düşük elektriksel iletkenliğe sahip olduklarını belirtmiştir. (Ley, 1904)

opd'nin kelat bileşikleri ve metal komplekslerinin ilk sentezi 1925 yılında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sentezlenen bu kompleksler amonyak gazı ile etkileştirilip serbest halde opd açığa çıkarılmıştır. Açığa çıkan opd kloroform ile yıkandıktan sonra miktarı bulunmak suretiyle oluşan kompleksin kaç molden meydana geldiği tespit edilmiştir. Eudiometre cihazı kullanarak kurtulmuş amonyak gazı gönderilmiştir.(Heiber vd 1925)

Heiber ve arkadaşlarından sonra bu komplekslerin spektral analizleri üzerine çalışılmıştır.

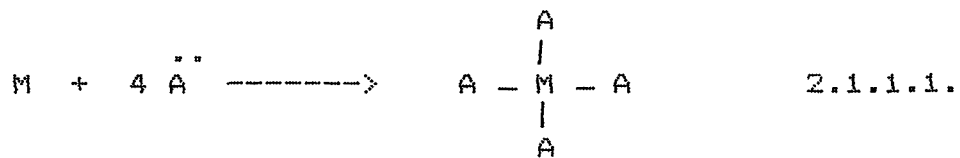
## 2. KAYNAK ARASTIRMASI

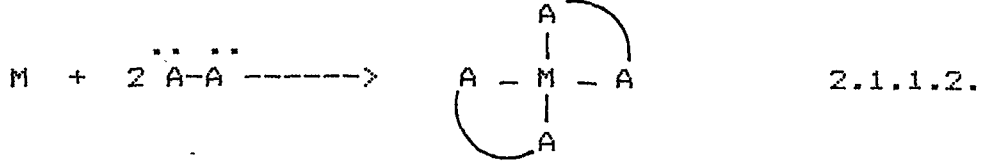
### 2.1. Kelatlar

#### 2.1.1. Metal kelatların tanımı

Bir metal iyonu, bir elektron donörü ile birleştiğinde meydana gelen maddeye ya kompleks ya da koordinasyon bileşiği denilmektedir. Bir veya birden fazla halka oluşturmak için yine bir veya birden fazla donör grupları içeren ligand ile metal arasında meydana gelen maddeye kelat bileşiği yada *metal kelat* denir. Donör gruplara ise *kelat grupları* denilir. Elektron alıcı metal ile elektron verici ligand arasında oluşan elektron çifti *kısmi iyonik* ya da *kısmi kovalent* (metal-donör gruplarına bağlı olarak) olabilir.

Bağın tabiatı gözönüne alınmaksızın, kompleks ve kelata en basit örnek aşağıda belirtilmiştir.





Burada M metal iyonunu, A kompleks meydana getiren grubu, A-A kelat grubunu göstermektedir. Periyodik cetveldeki metallerin hemen hemen hepsi kompleks ve kelat oluşturmaktadırlar. Kelat ve kompleks grupların sayısı çoktur. V. ve VI. grup ametalleri, özellikle N, O ve S çok güçlü bir donör olarak metallere bağlanırlar.

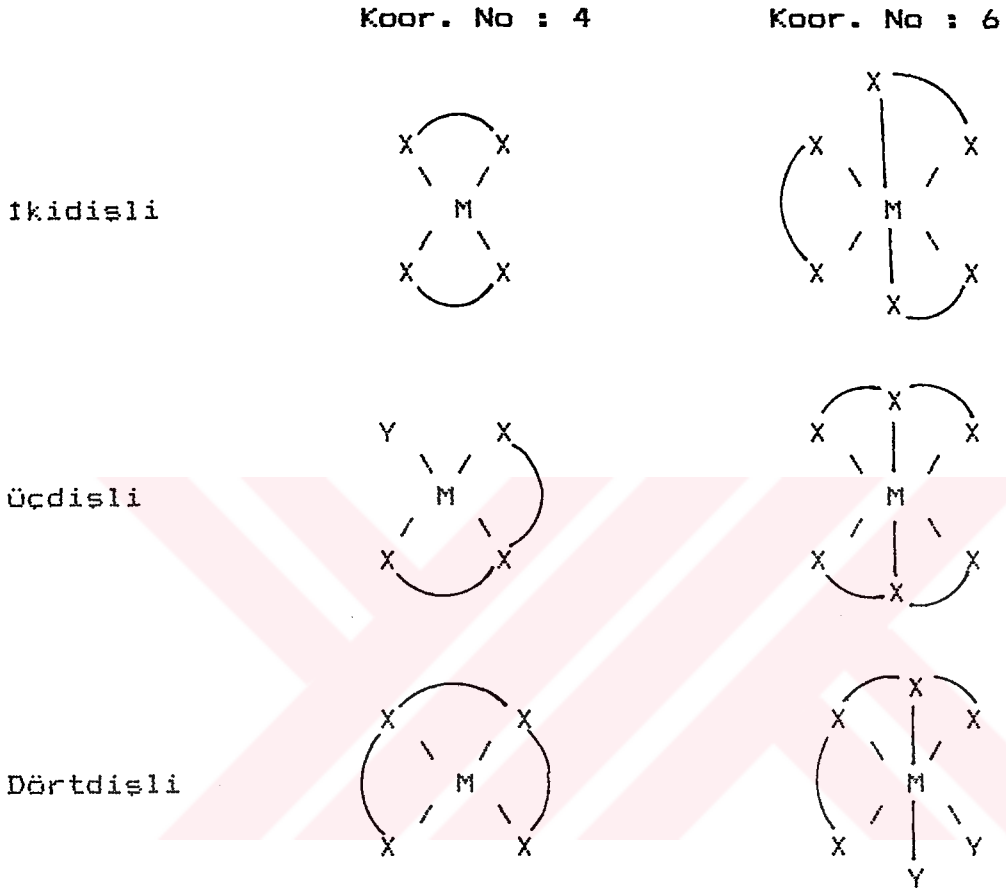
Metal kelatların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden bazıları metal komplekslerin özelliğine benzemesine rağmen metal kelatlar ayrı bir sınıf oluştururlar.

### 2.1.2. Kelat oluşumu

Bir metale, iki veya daha fazla donör grubun bağlanması ile oluşan siklik bileşikler aynı donörlerin metal komplekslerine göre oldukça kararlı ve farklı

özelliklere sahiptirler. Bu tip siklik bileşikler dörtlü, beşli veya altılı halka sistemlerine sahip olabilirler. Morgan tarafından ileri sürüldüğü gibi pek çok organik molekül metallerle kovalent yada koordine kovalent bağ meydana getirerek sırasıyla *unidentate*, *bidentate*, *tridentate* (tekdişli, ikidişli, üçdişli) ligand olarak davranırlar. Fakat tekdişli ligand içeren kompleksler kelat yapılı olarak kabul edilmemektedirler.

Koordinasyon sayısı, komplekslerin veya kelatların yapılarının belirlenmesinde yol gösterici olarak kullanılmaktadır. Örneğin koordinasyon sayısı dört olan bir metale iki tane ikidişli ligand bağlanacağı gibi, bir heksakovalent metale ya üç tane ikidişli grup ya iki tane üçdişli grup yada altı tane tekdişli grup bağlanabilir. ( Heiber ve çalışma arkadaşları, 1929) Bu durum Çizelge 2.1.de özetlenmiştir.



Cizelge 2.1. Çokdişli kelat tipleri

### 2.1.3. Kelat dayanıklılığı ( kelat etkisi )

Kelat halkaları içeren kompleksler, kelat halkası içermeyen komplekslere göre daha dayanıklıdır. Bu

dayanıklılığa kelat etkisi veya kelat dayanıklılığı denir. Yapısında tek amin grubu içeren kompleks ve iki amin ( orto konumunda ) grubu içeren opd molekülünün vermiş oldukları kompleksler gözönüne alındığında tek amin grubu içeren komplekslerdeki amin grubu merkez atomdan uzaklaştığında ( dissosiyeye olduğunda ) komplekse tekrar bağlanma olasılığı azdır. Fakat opd içeren komplekslerde bir amin tarafı kompleksten ayrılınca ligand'ın bir tarafı komplekse bağlı olduğundan, ayrılan ucunun kompleksin öteki kısmıyla çarpışıp tekrar yerine gelme olasılığı çok daha fazladır. Bunun sonucu olarak kelat halkası içeren opd kompleksleri daha dayanıklıdır.

Birden fazla kelat halkası meydana getiren ligantlarda kelat etkisi daha da artar.(kompleksler daha dayanıklı olur) Buna en iyi örnek opd verilebilir ve ayrıca bir ligant'ın kelat etkisini gösterebilmesi için kompleks verdiği kationun çapının çok büyük olmaması gerekir.

Kelat komplekslerine dayanıklılık veren bir başka etken' de rezonans'dır. Asetil aseton komplekslerinde olduğu gibi altılı bir bağlanma şekli mümkündür.

#### 2.1.4. Kelatların sınıflandırılması

Diehl, kompleks verici bileşiklerdeki donör grupların toplam sayısına ( tek, iki veya üçdişli gibi ) asidik grupların sayısına ve halka içinde oluşan koordinasyon gruplarına göre kelatları sınıflandırmıştır. (Diehl, 1937)

Esas valens ve metalin koordinasyon sayısı gözönünde bulundurularak bu sistemde oluşan kelatlar Diehl tarafından incelenmiştir.

Bu sistemi kullanarak bazı kelatları formüllendirmek mümkündür. Mesela bakır glisinat, bakır iki değerlikli ve koordinasyon sayısı dört olduğundan ve bir asidik bir de koordine edici grup içerdiğinden ( B<sub>2</sub>, ikidişli ligand ),  $[M(B_2)_2]$  formülü ile gösterilir. opd ise ikidişli bir ligand olup nikel (II) ile  $[M(B_3)_2]^{+2}$  tipi kelatı oluşturur. Çünkü opd' de asidik grup yoktur ve iki tane koordine olan grup mevcuttur.

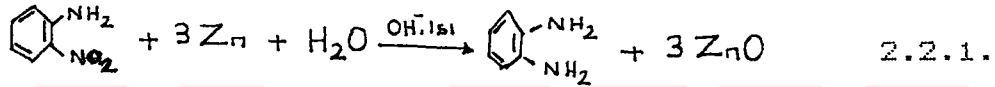
## 2.2. opd'nin sentezi

opd, o-nitro anilinin bazik ortamda çinko tozuyla indirgenmesinden iyi bir verimle elde edilir.

750 ml'lik üç ağızlı bir balona 46 gram o-nitro anilin, % 20'lik NaOH çözeltisi ve 170 ml alkol konulur ve karışım geri soğutucu altında su banyosu üzerinde karıştırılarak ısıtılır. Önce 5 g çinko tozu, sonra 90 g çinko tozu ilave edilir. 1 saat daha karıştırılarak ısıtmaya devam edilir. Çözeltinin rengi koyu kırmızı'dan kısmen renksiz hale gelir. Sıcak karışım süzülür, arta kalan çinko 100 ml sıcak alkol ile ekstrakte edilir. Ekstrat ile süzüntü birleştirilir ve 2 g sodyum hiposülfid ilave edilir, daha sonra çözelti tuz+buz karışımında soğutulur ve açık sarı kristaller bir ayırma hunisinde toplanır, 10-15 ml buzlu su ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Ham ürün olan opd'nin e.n.:98-100 °C (33 g)'dır. Bu bileşik pratikçe saf kabul edilmektedir. Ancak daha saflastırılmak istenirse ürün birkaç gram aktif kömür (renk giderici) ve 1 g sodyum hiposülfid içeren 100-115 ml sıcak sudaki karışımda çözülerek tuz + buz banyosunda soğutulur. Saf opd'nin renksiz kristalleri bir ayırma hunisiyle toplanır ve 10 ml buzlu su ile



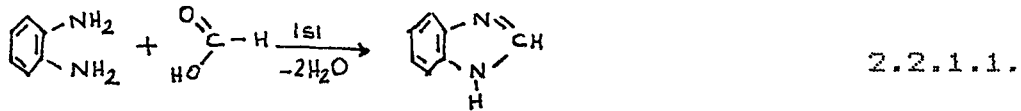
yıkanır daha sonra bir vakum etüvünde kurutulur. Ürün 28.5 g e.n.:100-101 °C dir. Madde gün ışığında çok çabuk bir bozunmaya uğramaktadır.



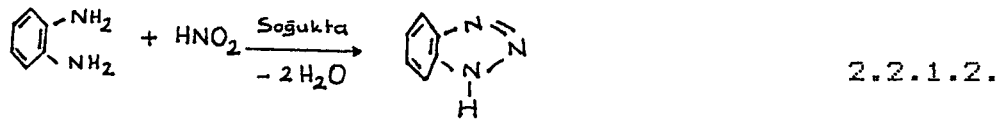
### 2.2.1. opd'nin özellikleri

opd' nin e.n.: 103-104 °C, k.n.: 256 °C,  $pK_b$ : 9.48 olan yapracıklar halinde katı bir maddedir. Organik çözücülerde çok çözünmesine rağmen suda % 4 kadar çözünür. Saf haldeki kristalleri renksiz'dir. Hava da ve gün ışığında çabucak bozunur. Tuzları daha kararlıdır. opd birçok maddelerle kondensasyon vererek iki azotlu heterosiklik bileşikleri meydana getirir.

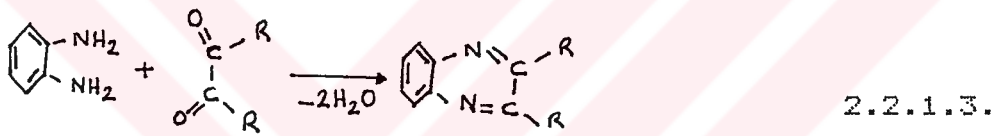
Formik asitle, benzimidazolü ;



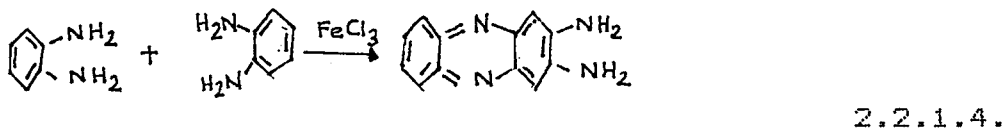
Nitröz asitle, benzotriazolü ;



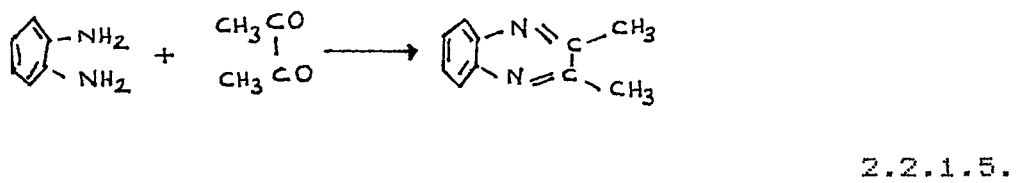
$\alpha$  - diketonlarla, kinoksalinleri ;



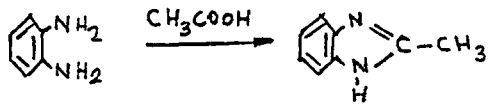
Demir (III) klorür çözeltisi ile 2,3 diaminofenazini ;



1,2 dimetil diketonla 2,3 dimetil quinoksaline ;

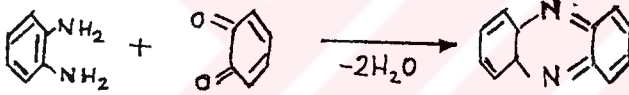


Karboksilik asitlerle, benzimidazol ürünlerini ;



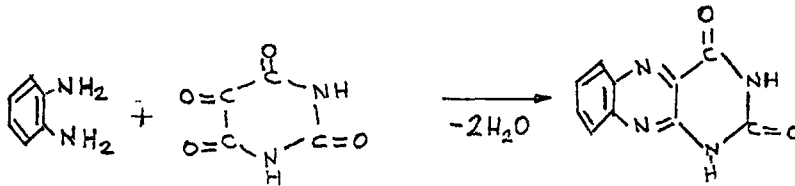
2.2.1.6.

o-benzoquinonla, fenazininleri ;



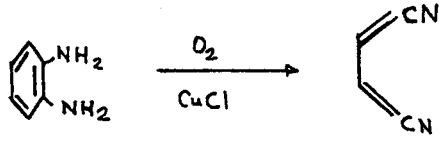
2.2.1.7.

Allokslarla, alloksazinleri ;



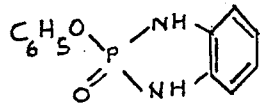
2.2.1.8.

Tahahashi ve çalışma arkadaşlarının geliştirdikleri metoda göre opd doymamış dinitrillerin hazırlanmasında kullanılır. Bakır (I) klorür katalizörü eşliğinde oksijenle Denklem 2.2.1.9.'da görüldüğü gibi dehidrojenasyona uğrar ve doymamış dinitriller elde edilir. (Tahahashi, 1963)

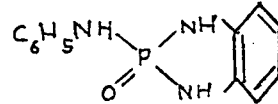


2.2.1.9.

opd'nin diğ er bir özelliğ i de; karbon, fosfor ve azot ihtiva eden beş li halkaları meydana getirebilmeleridir. Örneğ in opd' nin dikloro - fosfinat ile benzen ç özeltisinde geri soğ utucu altında 170 °C 'da ısı tılarak Ş ekil 2.1. ve Ş ekil 2.2. de gör üldüğü gibi opd- fosfinat türevleri elde edilir.



Ş ekil 2.1.



Ş ekil 2.2.

## 2.3. opd'nin Metal Kompleksleri

### 2.3.1 Bisülfid kompleksleri

Bu grubun tekdişli bir ligand gibi yer aldığı komplekslerde IR spektroskopisi metal-kükürt bağının oldukça güçlü bir bağ olduğunu göstermektedir. Sülfid komplekslerinde sülfid grupları teorik olarak tekdişli yada ikidişli bir ligand gibi davranabilirler. Bu komplekslerde kükürt ve oksijen atomuyla metal atomu arasında bir koordinasyon olmasına rağmen bisülfid komplekslerinde ya bir oksijen yada bir kükürt atomuyla metal atomu arasında bir koordinasyon olmaktadır. Yani bisülfid grubu tekdişli ligand gibi davranmaktadır.

### 2.3.2. Perklorat kompleksleri

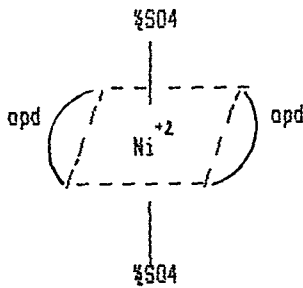
Nikel (II) perklorat tuzunun paramagnetik metal komplekslerinin özelliklerini ve sentezlerini Phillips incelemiş ve tekdişli perklorat grubu ihtiva eden komplekslerin tetragonal yapılı olduğunu açıklamıştır. (Phillips, 1967)

Ayrıca  $[M(\text{opd})_n](\text{ClO}_4)_2$  tipindeki iyonik kompleksleri sentezlemiş ve burada n:4 veya 6 olabileceğini

orto-alkoksi grubu içerenlerin ise sadece n:4 olabileceğini vurgulamıştır.

### 2.3.3. Sülfat ve selenat kompleksleri

[ M(opd)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> ] ( X :  $\frac{1}{2}$ SO<sub>4</sub>,  $\frac{1}{2}$ SeO<sub>4</sub> ) [ M(opd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] ( YO<sub>4</sub>), [ M(opd)<sub>3</sub>(YO<sub>4</sub>) ] ( Y : S, Se) bu tip kompleksler de magnetik ve spektral ölçümler yapıldığında 1:2 oranındaki çalışmaların farklı spektrum verdikleri gözlenmiş ve Ni(opd)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Ni(opd)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>' ün karışık halde bulunabileceği ileri sürülmüştür. Ayrıca sentezi gerçekleştirilen Ni(opd)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşiğinin üzerinde yapılan çalışmalar cis yapıdan çok trans yapının olabileceğini göstermiştir. Ancak Ni(opd)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> kompleksinde opd'nin hem tekdişli ligand, hem de ikidişli ligand olarak davrandığı ve yapının cis olduğu gözlenmiştir. (D.R.Marks 1968)



Sekil 2.3. Trans yapı

#### 2.3.4. Nitrat, tiyosiyanat ve nitrit kompleksleri

Nitrat komplekslerinin IR bantları, tekdişli nitrat grubu içeren bu komplekslerin yapılarının  $[M(opd)_2(NO_3)_2]$  şeklinde olduğunu göstermiştir ve ayrıca bu yapının sülfat ve selenat komplekslerinde olduğu gibi trans yapıda olduğu belirtilmiştir. Bu husus tiyosiyanat ve nitrit için de geçerlidir. ( R. S.Drago, 1967 )

#### 2.3.5. Klorür kompleksleri

Klorür komplekslerinde, her bir geçiş metalinin koordinasyon sayısının en fazla altı olduğu görüşünden hareketle opd'nin tekdişli ligand olarak davrandığı ileri sürülmüşse de Hieber ve çalışma arkadaşları ikidişli opd'nin kobalt, nikel ve çinko komplekslerini sentezlemişlerdir. Tekdisli ligandları inceleyen Barvinok ve Bukhareva N-H titreşim frekanslarını  $NiCl_2(opd)_2$ ,  $Ni(opd)_2(SO_4)$  ve  $Cd(opd)Cl_2$ 'de incelemişlerdir. Jorgenson, tris(opd) nikel (II) komplekslerinin renginin viyole-gri ve bis (opd) bakır (II) komplekslerinin ise mavi renkli

olduğuna işaret etmişlerdir. Mağnetik ve spektral ölçümler opd' nin hem tekdişli ligand hemde ikidişli ligand özelliğinin olduğunu göstermektedir. Bu tip diamin komplekslerinin' de koordine olmamış ve koordine olmuş amin gruplarını C-N Infrared (IR) bandları ile teşhis etmişlerdir. N-H bandlarını kriter olarak gösteren Barvinok ve Bukhereva ise diğer bilim adamlarına nazaran daha hassas çalışmışlardır. ( M. S. Barvinok ve I. S. Bukhevera, 1965 )

Magnetik moment ölçümü sonucunda nikel (II)'nin altılı koordinasyon yaptığını ve tris-opd komplekslerinin hepsinin tris-kelat yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. (yani kompleks ikidişli ligand'tan üç tane ihtiva etmektedir)

Serbest opd'nin C-N gerilme titreşimi  $1276 \text{ cm}^{-1}$  de oluşur. Genellikle aromatik aminlerde  $1260-1230 \text{ cm}^{-1}$  de görülen kuvvetli banda göre C-N gerilme frekansı  $20-50 \text{ cm}^{-1}$  kadar daha düşüktür. (çalışılan tüm opd kompleksleri için geçerlidir ) Tetrakis ve heksakis komplekslerinde koordine olmamış diaminlerde var olabilir. Bundan dolayı  $1260-1230 \text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon bandı ile beraber kuvvetli bir C-N absorpsiyonu  $1282-1277 \text{ cm}^{-1}$  de serbest opd'de de olduğu gibi kendini gösterir. Ayrıca  $1282-1277 \text{ cm}^{-1}$  deki bu kuvvetli band, opd komplekslerinde koordine



olmamış amino gruplarını gösterir. Bu tür bandlar ikidışli diaminlerin yer aldığı tris(opd)komplekslerinde görülmez. Barvinok ve Bukhereva opd' nin N-H gerilme titreşim frekanslarının koordine olmamış amino gruplarını içeren komplekslerinkine çok yakın olduğunu önermişlerdir. D. J. Phillips ve çalışma arkadaşları ise çalışmalarında C-N titreşim frekanslarını esas almışlardır.

En yüksek N-H titreşim frekansı  $3405-3308 \text{ cm}^{-1}$  de (tetrakis ve heksakis komplekslerinde) ve  $3350-3290 \text{ cm}^{-1}$  de geriye kalan diğer opd komplekslerinde gözlenmiştir. N-H bandlarındaki değişimler ise tris(opd) kompleksinin bir tris kelatı olduğunu göstermektedir.

Barvinok ve Bukhereva  $\text{Ni}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$  bileşiğinin N-H bandını  $3416 \text{ cm}$  olarak bulmuşlardır. Fakat Phillips ise bu bandı çalışmalarında bulamamış ve bu değeri  $\text{Ni}(\text{opd})_4\text{Cl}_2$  kompleksinde gözleyebilmiştir.

Çizelge 2.2. de opd'nin kobalt (II), nikel (II), bakır (II) ve çinko (II) kompleksleri için Infrared absorpsiyon frekansları verilmiştir.

---

Kompleks	3500-3000 $\text{cm}^{-1}$	1290-1220 $\text{cm}^{-1}$
	N-H bölgesi	C-N bölgesi
Ni(opd)Cl <sub>2</sub>	3315, 3300, 3250, 3210, 3150, 3100	
Ni(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3293, 3199, 3152	1250
Ni(opd) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	3410, 3320, 3300 3260, 3160, 3055	
Ni(opd) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	3404, 3228, 3144 3093	1282, 1240
Ni(opd) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	3383, 3317, 3225 3150, 3095, 3050	1277, 1250, 1237
Co(opd)Cl <sub>2</sub>	3300, 3215, 3070	
Cu(opd)Cl <sub>2</sub>	3290, 3200, 3070	
Zn(opd) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	3328, 3310, 3245	1259
opd (Katı)	3384, 3361, 3279 3175	1274
opd (CCl <sub>4</sub> çöz)	3400, 3325	1276

---

**Çizelge 2.2.** N-H ve C-N in muhtelif komplekslerde  
Infrared absorpsiyon frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Maddeler ve Cözücüler

##### 3.1.1. o-fenilendiamin (opd) ( Fluka % 99.0 )

Saf olmayan, kahve renkli opd kristalleri etil asetat ( Merck ) ile yeniden kristallendirildi ve yaprakcıklar şeklindeki beyaz kristaller kullanıldı.

##### 3.1.2. o-nitroanilin ( Merck % 95.0 )

Saf o-fenilendiamin' in sentezinde kullanıldı. (2.2. de açıklandığı gibi) Ancak daha sonra 3.1.1. deki madde kullanıldı.

##### 3.1.3. Etanol, mutlak metanol, etilasetat ( Merck % 98.0 )

İki kez destillendikten sonra kullanıldı. Mutlak metanol kalsiyum oksit üzerinden destillendi.

#### 3.1.4. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Altı mol kristal sulu nikel tuzu  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutulduktan sonra toz haline getirildi ve kullanıldı.

#### 3.1.5. Susuz $\text{NiCl}_2$ ( BDH % 99.9 )

Ağız kapalı tüplerde saklanan susuz  $\text{NiCl}_2$  kullanıldı.

#### 3.1.6. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bakır (II) tuzu  $50\text{ }^\circ\text{C}$  da kurutulduktan sonra kullanıldı.

#### 3.1.7. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kobalt (II) tuzu  $50\text{ }^\circ\text{C}$  da kurutulduktan sonra kullanıldı.

#### 3.1.8. $\text{ZnCl}_2$

Çinko (II) tuzu  $60\text{ }^\circ\text{C}$  da kurutulduktan sonra kullanıldı.

### 3.1.9. Dimetilglioksim

Sentezi gerçekleştirilen komplekslerdeki nikel yüzdesini bulmak için oktrc olarak % 1'lik dimetilglioksim zeltisi kullanıldı.

### 3.1.10. AgNO<sub>3</sub> ( Merck % 98 )

Mohr metoduyla klor tayinini yapmak için 0,1 N'lik AgNO<sub>3</sub> zeltisi potasyum kromat indikatörü yanında kullanıldı.

### 3.1.11. Kullanılan cihazlar

IR (KBr) spektrumları Perkin-Elmer 377 model Spektrofotometresiyle, UV spektrumları Hitachi model 200-220 spektrofotometresiyle, maġnetik lmler Gouy terazisiyle ile yapıldı.

### 3.2. Metod

#### 3.2.1. 1:1 ve 1:6 oranlarındaki komplekslerin sentezi

1 mol metal tuzu ve 1 mol ligand ayrı ayrı hafifçe ısıtılarak mutlak metil alkolde çözülür. Metal tuzu çözeltisine ligand ilave edilir. Karışım bir evaporatöre yerleştirilir, oksijeni ortamdaki uzaklaştırmak için azot gazı geçirilir ve buharlaştırılır.

Burada 1:1 stokiyometrisindeki kompleks için uygulanan yöntemin aynısı 1:6 stokiyometrisi için de uygulanır. Buradaki farklılık sadece stokiyometrik oranların değişimidir. 6 mol ligand yada daha fazlası alınarak azot atmosferi altında hızlı buharlaştırma ile ani çökme gerçekleştirilir.

#### 3.2.2. 1:2, 1:3 ve 1:4 oranlarındaki komplekslerin sentezi

1 mol metal tuzu 2 mol ligand, 1 mol metal tuzu 3 mol ligand ve 1 mol metal tuzu 4 mol ligand mutlak metanolde çözülerek kompleksleştirme işlemi gerçekleştirilir.

tirilir. Yada metal tuzu farklı ligand ve farklı çözücüde çözülerek hafif ısıtıldıktan sonra metal (II) kompleksi hazırlanabilir. Yine stokiyometrik oranlarda madde alınarak uygun çözücülerde çöktürme işlemleri gerçekleştirilir. Hazırlanan metal (II) kompleksleri hemen süzülerek vakumda kurutulur ve ağız kapaklı cam şişeler de muhafaza edilir.

### 3.3.3. Gouy yöntemi

Katıların mağnetik süsseptibiliteleri Gouy yöntemiyle, sıvılarınki ise Evans yöntemiyle tayin edilir. Mağnetik süsseptibilite ölçülmesi, daha çok paramağnetik maddeler için yapılır. Bunun sonucu bir maddenin veya koordinasyon bileşiğinin içinde kaç tane ortaklanmamış elektron bulunduğu ve dolayısıyla koordinasyon bileşiği içindeki katyonun yükseltgenme basamağı bulunabilir.

Gouy yöntemiyle mağnetik süsseptibilite ölçmek için Gouy terazisi kullanılır. Bu yöntem, bir maddenin havadaki ve mağnetik alandaki ağırlıklarının farklı olması esasına dayanır. Bu da maddenin, mağnetik alan ile etkileşiminin bir sonucudur. Bu nedenle mağnetik

süsseptibilitesi ölçülecek madde iyice toz edilip, iç çapı 2-3 mm olan numune tüpüne sıkıştırılarak doldurulur. Tüp önce mağnetik alan uygulanmadan ve ondan sonra da mağnetik alan uygulandıktan sonra tartılır. Boş tüpün ağırlığı belli olduğundan numunenin alan dışında ve içindeki ağırlıkları bulunur. Mağnetik süsseptibilite ölçümleri için gerekli bağıntılar kullanılarak yapının mağnetizması hakkında bilgi alınır.

Bu konu ile ilgili çalışmalar 5.1.4.1.' de ve Çizelge 5.4' de verilmiştir.

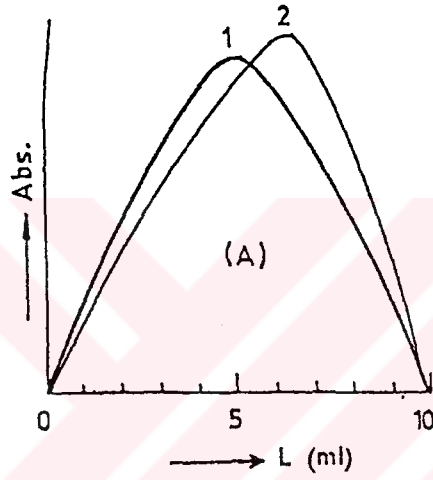
#### 3.3.4. Job yöntemi

Job yöntemi, M ve L den meydana gelen bileşik için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunabilirse böyle bir maddenin kaçar M ve L den meydana geldikleri bulunabilir. Bunun için M ve L den meydana gelen maddenin bir spektrumu alınır ve bu spektrumun en şiddetli absorpsiyonunun dalga boyu tespit edilir. Cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. M ve L nin aynı konsantrasyonda birer çözeltisi hazırlanır ve bu çözeltilerin absorpsiyonları ölçülür.

Ölçülen absorpsiyon değerleri alınan ml'lere örneğin M'nin ml sayılarına karşı bir grafiğe geçilirse



asağıdaki Sekil 3.1. elde edilir. Bu grafikte eğri-1 meydana gelen kompleksin 1:1 eğri 2 ise 1:2 olduğunu gösterir. L ikili ligandsa, M'nin koordinasyon sayısı birinci eğride 2, ikincide ise 4'dür.



Sekil 3.1. Job metoduna göre bir kompleksin stokiyometrisinin bulunması

Bu tip çalışmalarda iyi sonuç alabilmek için kompleksin Beer kanununa uyması gerekir.

Eđrinin tepe noktasının yuvarlaklığı kompleksin dissosiyeye olmasını, sivri olması ise kompleksin dayanıklılığını gösterir.

### 3.3.5. Mohr yöntemi

Mohr metoduyla bromür, klorür ve siyanür kromat indikatörü yanında gümüş nitratla tayin edilebilir. Dönüm noktası, koyu kırmızı renkli  $Ag_2CrO_4$ 'ın meydana gelmesinden anlaşılır. Ayrıca kromat indikatörünün oldukça sınırlı oranlar içinde bulunması gereklidir. Çünkü sarı renkli kromat iyonunun konsantrasyonu büyük olunca çözeltinin sarı rengi, dönüm noktasında teşekkül edecek kırmızı çökeleğin rengini maskeler. Bundan dolayı 100 ml çözeltide 0.05 gram kadar potasyum kromat bulunmalıdır.

Titrasyon büyük ölçüde pH'a bağlıdır. pH'ın düşmesi, gümüş kromatın çözünürlüğünü artırdığından, yükselmesi de gümüşü oksit halinde çöktürdüğünden dolayı zararlıdır. Bunun için pH:6.5-10 arasında çalışılmalıdır.

Bu konu ile ilgili çalışmalar Bölüm 4.6' da ve % CI'lar ise Çizelge 5.1. de verilmiştir.

#### 4. DENEL KISIM

##### 4.1. Ni(opd)Cl<sub>2</sub> Sentezi

100 ml' lik tek ağızlı 150 °C' da kurutulmuş bir balon içine 0.01 mol (0.1296 g) susuz nikel klorür konularak 20 ml mutlak alkolde, sıcakta çözüldü. 0.01 mol (0.1080 g) opd 15 ml etilasetat'ta sıcakta çözülerek, yukarıda hazırlanan sarı renkli nikel klorür çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Karışımın rengi yeşile dönüştü. Karışım evaporatörde 70 °C da buharlaştırıldı. Yeşil renkli kristaller, sıcak etil asetat ve metanol karışımı ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Metanol' den yeniden kristallendirildi. Yeşil renkli, ince parlak, kristaller elde edildi. ( e.n.; 245 °C, Verim; % 52 )

##### 4.2. Ni(opd)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Sentezi

200 ml' lik iki ağızlı balon iki saat süre ile 150 °C' da kurutuldu. Daha sonra buna geri soğutucu ve iki tane damlatma hunisi takıldı. Bu arada stokiyometrik oranlarda yani 0.01 mol NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 0.02 mol opd maddeler alındı. Daha sonra 0.01 mol (0.2384 g)

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  20 ml metanolde  $25^\circ\text{C}$  da ısıtılarak çözüldü. 0.01 mol (0.2168 g) opd ise 15 ml etilasetat' da oda sıcaklığında çözüldü. Tamamen çözünen bu iki karışım 'dan  $\text{NiCl}_2$  içeren çözeltinin üzerine, opd çözeltisi damla damla ve karıştırılarak ilave edildi. Kompleks karışımı geri soğutucu altında 4-5 saat kadar bekletildi. Cökmenin tamamlanması beklendi, balon içindeki çözücü aktarıldı ve toz şeklindeki kompleks alındı ve sıcak etanol-etilasetat karışımı ile yıkandı, süzülde mavi kristalin madde vakumda kurutuldu. ( e.n.;  $295^\circ\text{C}$ , Verim; % 68 )

#### 4.3. $\text{Ni}(\text{opd})_3\text{Cl}_2$ Sentezi

200 ml'lik iki ağızlı balon  $150^\circ\text{C}$ 'da 5-6 saat süreyle kurutulduktan sonra  $\text{Ni}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$ 'nin sentezi için uygulanan metod uygulandı. Tek fark 0.01 mol (0.2384 g)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.03 mol (0.3240 g) opd alınarak kompleks hazırlandı. Elde edilen kompleks viyole kirli mavi renkte olup toz halindedir. ( e.n.;  $295^\circ\text{C}$ , Verim; % 64 )

#### 4.4. $\text{Ni}(\text{opd})_4\text{Cl}_2$ Sentezi

(4.2.) ve (4.3.)'de uygulanan yöntemler uygulandı. 0.01 mol (0.2984 g)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.04 mol (0.4320 g) opd alındı. Elde edilen ürün viyole, parlak renkli toz kristalin yapıdadır. ( e.n.: 300 °C, Verim; % 62 )

#### 4.5. $\text{Ni}(\text{opd})_6\text{Cl}_2$ Sentezi

(4.1.) 'de uygulanan metod burada da uygulandı. 0.01 mol (0.1262 g)  $\text{NiCl}_2$  (susuz) ve 0.06 mol (0.6480 g) opd alındı. Olusan ürün pembe renkli ince toz kristalin yapıdadır. ( e.n.: 320 °C, Verim: % 58 )

#### 4.6. $\text{Cu}(\text{opd})\text{Cl}_2$ Sentezi

(4.1.)' de uygulanan metod burada da uygulandı. 0.01 mol (0.1703 g)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve 0.01 mol (0.1080 g) opd alındı. Olusan ürün yeşil renkli ince toz kristalin yapıdadır. ( e.n.: 160 °C, Verim : % 43 )

#### 4.7. $\text{Co}(\text{opd})\text{Cl}_2$ Sentezi

(4.1.)'de uygulanan metod burada da uygulandı. 0.01 mol (0.2378 g)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.01 mol (0.1080 g) opd alındı. Oluşan ürün kırmızı-kahverenkli, parlak kristalin yapıdadır. ( e.n.: 155 °C, Verim : % 28 )

#### 4.8. $\text{Zn}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$ Sentezi

(4.2.)' de uygulanan metod burada da uygulandı. 0.01 mol (0.1347 g)  $\text{ZnCl}_2$  ve 0.02 mol (0.2160 g) opd alındı. Oluşan ürün açık yeşil, parlak renkli toz kristalin yapıdadır. ( e.n.: 260 °C, Verim : % 32 )

#### 4.9. Mohr Metoduyla Klor Tayini

100-110 °C' da bir saat kadar kurutulmuş klorür ihtiva eden kompleks'den 2 gram kadar alarak oda sıcaklığında 250 ml'lik numuneler, 1 ml % 5'lik potasyum kromat indikatörü yanında titre edildi. Titrasyon çözeltinin devamlı karıştırılması ve damla damla gümüş nitrat çözeltisinin ilavesiyle yapıldı. Reaksiyonun sonuna doğru, damlanın düştüğü yerde teşekkül eden kırmızı çökeleğin kaybolması için kap iyice çalkalanarak

ikinci damla düşmeden kırmızı çökeleğin çözünmesi sağlandı. Çözeltinin rengi tamamen kırmızı olana kadar titrasyona devam edildi.

Bu yöntemle göre % kloru bulmak için aşağıdaki bağıntı kullanıldı.

$$\% \text{ Cl} = \frac{N \cdot V \cdot 0.035457 \cdot 100}{T}$$

N: Ayarlı gümüş nitrat çözeltisinin normalitesi

V: Ayarlı gümüş nitrat çözeltisinin harcanan miktarı

T: Başlangıçta alınan kompleksin miktarı

#### 4.9.1. Ayarlı gümüş nitrat çözeltisinin hazırlanması

Ağız cam kapaklı tartım kabına 8.5200 gram gümüş nitrat alınarak, 100-110°C' da iki saat kadar bir etüvde kurutuldu. Soğutulan maddeden 8.4960 g alınarak, 500 ml' lik bir balon jöjeye kondu ve işaret çizgisine kadar damıtık su ile tamamlandı.

#### 4.9.2. 0.1 N'lik Sodyum klorür çözeltisinin hazırlanması

Sodyum klorür higroskopik olduğu için 250-300 °C 'da bir fırında kurutulduktan sonra kullanıldı. Bu çalışmada 6 gram saf sodyum klorür bir tartım kabında, belirtilen sıcaklıkta kurutulduktan sonra 5.8460 g alınarak litrelik bir balon jøjede saf suyla litreye tamamlandı.

Daha önce hazırlanan gümüş nitrat çözeltisi  $N_1 ml_1 = N_2 ml_2$  formülü kullanılarak NaCl ile ayarlandı.

Sentezi gerçekleştirilen komplekslerde Mohr metodu kullanılarak yapılan ölçümler Cizelge 5.1. de verilmiştir.

#### 4.10. Nikelin Dimetilglioksimle Gravimetrik Tayini

Kompleks içeren numune 15-20 ml saf suda çözüldü. 5-10 ml amonyak ilave edildi ve % 1'lik dimetilglioksim çözeltisi ile çöktürüldü. Çökelek 15-20 dakika bekletildi. Daha önce 110-120 °C da sabit tartıma getirilmiş olan madde Gouche krozesinde süzüldü. Çökelek klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar sıcak suyla yıkandı.



Sentezi gerçekleştirilen komplekslerin, bu metod ile tayin edilen % nikel miktarları izelge 5.2. de verilmiştir.



## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Sonuçlar

#### 5.1.1. Mohr metoduyla klor tayini

Bölüm 4.9. da belirtildiği gibi yapılan tayinler sonucunda elde edilen % klor miktarları Çizelge 5.1. de verilmiştir.

---

Kompleks	% Klor (Teorik)	% Klor (Denel)
$\text{Ni}(\text{opd})\text{Cl}_2$	29.84	30.24
$\text{Ni}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$	20.63	20.10
$\text{Ni}(\text{opd})_3\text{Cl}_2$	15.67	15.92
$\text{Ni}(\text{opd})_4\text{Cl}_2$	12.60	12.41
$\text{Ni}(\text{opd})_6\text{Cl}_2$	9.18	9.72

---

Çizelge 5.1. % Klor miktarları

### 5.1.2. Dimetilglioksimle nikel tayini

Bölüm 4.10. da belirtildiği gibi yapılan tayinler sonucunda elde edilen % nikel miktarları Cizelge 5.2. de verilmistir.

---

Kompleks	% Nikel (Teorik)	% Nikel (Denel)
Ni(opd)Cl <sub>2</sub>	24.7	23.8
Ni(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17.0	16.2
Ni(opd) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	12.9	12.0
Ni(opd) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	10.4	9.8
Ni(opd) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	7.5	7.9

---

Cizelge 5.2. % Nikel miktarları

### 5.1.3. Renk analizi

Metal kelat komplekslerinin en spesifik özelliklerinden biri de renkli olmalarıdır. M ve L stokiometrisine bağlı olarak farklı renklerde olan hazırladığımız komplekslerin renk analizi Çizelge 5.3. de verilmiştir.

---

Kompleks	Cözeltinin rengi	Cökeleğin rengi
$Ni(opd)Cl_2$	Yeşil	Yeşil
$Ni(opd)_2Cl_2$	Mavi	Mavi
$Ni(opd)_3Cl_2$	Koyu Mavi	Kirli Mavi
$Ni(opd)_4Cl_2$	Viyole	Viyole
$Ni(opd)_6Cl_2$	Koyu Kahve	Pembe
$Co(opd)Cl_2$	Kahve	Kırmızı-kahve
$Cu(opd)Cl_2$	Mavi	Yeşil
$Zn(opd)_2Cl_2$	Saydam	Beyaz

---

Çizelge 5.3. Renk analizi

#### 5.1.4. Spektral sonuçlar

##### 5.1.4.1. Magnetik süsseptibilite ölçümleri

Bölüm 3.3.3. de belirtilen Gouy yöntemi ile yapılan magnetik süsseptibilite ölçümleri Cizelge 5.4. de verilmistir.

Kompleks	Teorik		Denel	
	Sıcaklık (K)	$\mu$ (BM)	Sıcaklık (K)	$\mu$ (BM)
$\text{Ni}(\text{opd})\text{Cl}_2$	293	3.02	296	3.12
$\text{Ni}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$	293	3.03	296	3.08
$\text{Ni}(\text{opd})_3\text{Cl}_2$	293	3.02	296	3.14
$\text{Ni}(\text{opd})_4\text{Cl}_2$	293	3.17	296	3.07
$\text{Ni}(\text{opd})_6\text{Cl}_2$	293	3.13	296	3.11

Cizelge 5.4. Magnetik süsseptibilite ölçümleri

#### 5.1.4.2. UV spektrumları

Bileşiklerin stokiyometrilerini belirlemek için Job metodu uygulandı. Metanol ortamında değişik seyreltik konsantrasyonlardaki metal tuzlarının, ligandin ve ligand ile metal tuzlarının belli oranlarda karıştırılmasıyla oluşturulan metal komplekslerinin UV-Vis. spektrumları kaydedildi. Ancak sadece komplekslerin absorpsiyon yaptığı uygun bir dalga boyu bulunamadı. Bu nedenle komplekslerin stokiyometri tayinleri Job metoduna göre yapılamadı.

---

Bileşikler	Absorbsiyon maksimumları (nm)		
	Band I	Band II	Band III
opd	294.5	239.2	219.4
Ni(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	294.0	239.5	219.4
Ni(opd) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	294.0	238.5	219.0
NiCl <sub>2</sub>	211.6		
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	209.0		

---

Cizelge 5.5. UV spektrum değerleri

### 5.1.4.3. IR spektrumları

Bileşiklerin spektrumları 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56 ve 57. sayfalarda verilmiştir.

Bileşiklerin karakteristik IR spektrum değerleri Çizelge 2.5. de ve bulunan IR spektrum değerleri Çizelge 5.6. da verilmiştir.

Kompleks	3500-3000 $\text{cm}^{-1}$ bölgesi	1500-1000 $\text{cm}^{-1}$ bölgesi
$\text{Ni}(\text{opd})\text{Cl}_2$	3310-3230-3200	1255-1215
$\text{Ni}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$	3295-3200-3110	1255-1225
$\text{Ni}(\text{opd})_3\text{Cl}_2$	3310-3290-3150	1250-1223
$\text{Ni}(\text{opd})_4\text{Cl}_2$	3400-3215-3095	1285-1245
$\text{Ni}(\text{opd})_6\text{Cl}_2$	3400-3225-3145	1288-1242
$\text{Co}(\text{opd})\text{Cl}_2$	3240-3165-3120	1250-1230
$\text{Cu}(\text{opd})\text{Cl}_2$	3240-3190-3150	1245-1200
$\text{Zn}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$	3220-3180-3110	1235-1200

Çizelge 5.6. IR spektrum değerleri

#### 5.1.4.4. Element analizi

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin element analizi TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde gerçekleştirildi.

Bileşiklerin element analizi sonuçları Çizelge 5.7. de verilmiştir.

Kompleks	Teorik			Deney		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
Ni(opd)Cl <sub>2</sub>	31.87	12.76	3.89	33.83	12.64	4.04
Ni(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41.60	16.20	4.82	42.14	16.30	4.84
Ni(opd) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	47.68	18.50	5.40	48.00	20.33	5.88
Ni(opd) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	51.30	19.90	5.70	52.00	20.30	5.80
Ni(opd) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	55.54	20.60	6.29	54.83	19.60	5.76
Co(opd)Cl <sub>2</sub>	30.70	11.60	3.40	32.87	12.01	3.72
Cu(opd)Cl <sub>2</sub>	29.70	11.20	3.20	30.60	11.12	3.22
Zn(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22.74	11.98	3.53	21.53	11.01	3.31

Çizelge 5.7. Element analizi sonuçları



**5.1.4.5. Metal tuzu ve ligandın bazı çözücülerdeki  
çözünürlüğü**

Metal [Nikel (II) klorür tuzu] ve ligand (opd)'nin bazı çözücülerdeki çözünürlüğü Çizelge 5.8. da verilmiştir.

---

Cözücüler	o-fenilendiamin	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Kloroform	+	-
Toluen	+	-
n-Hekzan	+	-
Metanol	+	+
Etanol	+	+
Etilasetat	+	+
Saf su	+	+
Dioksan	+	-
Eter	+	-
Karbontetraklorür	+	-

---

**Çizelge 5.8. Metal tuzu ve ligandın bazı çözücülerdeki  
çözünürlüğü**

#### 5.1.4.6. Erime (bozunma) Noktaları

Sentezi gerçekleştirilen komplekslerin erime noktaları saptanmış ve Çizelge 5.9. da verilmiştir.

---

Kompleks	Erime (bozunma) Noktası (°C)
Ni(opd)Cl <sub>2</sub>	230 - 245
Ni(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	280 - 295
Ni(opd) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	285 - 295
Ni(opd) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	290 - 300
Ni(opd) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	300 - 320
Co(opd)Cl <sub>2</sub>	150 - 155
Cu(opd)Cl <sub>2</sub>	155 - 160
Zn(opd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	255 - 260

---

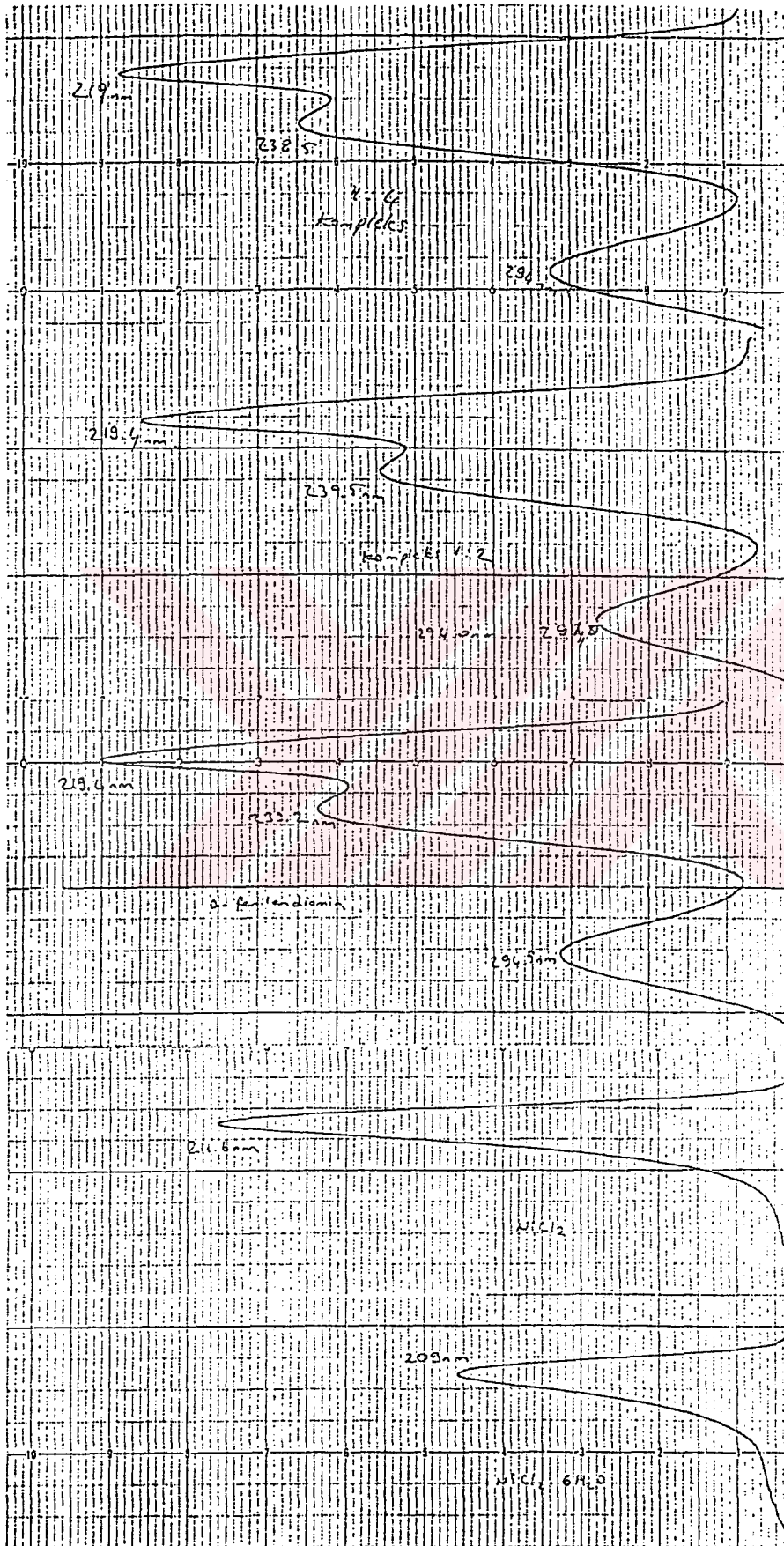
Çizelge 5.9. Erime noktaları sonuçları

## 5.2. Tartışma

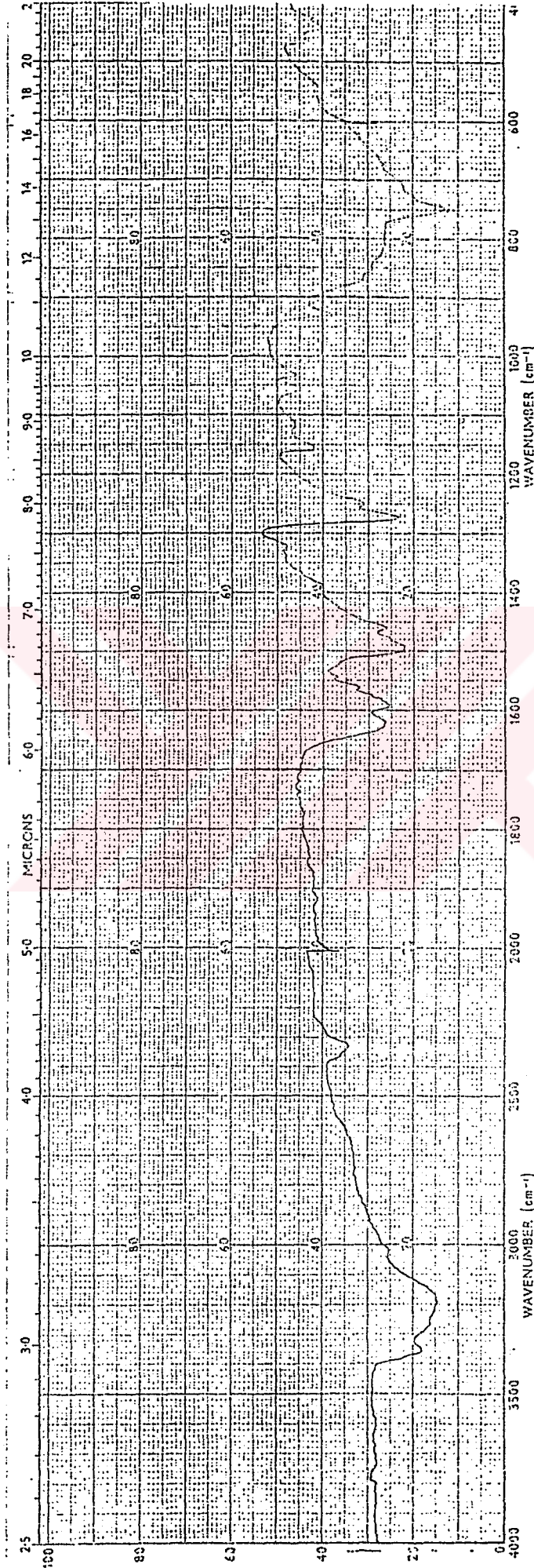
opd'nin nikel (II) klorür ile metal-ligand mol oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ve 1:6 olan, kobalt (II) klorür ve bakır (II) klorür ile mol oranı 1:1 olan ve cinko (II) klorür ile mol oranı 1:2 olan bileşikleri sentezlenmiştir. Serbest opd'nin C-N gerilme titreşimi  $1275\text{ cm}^{-1}$  de oluşmuştur. Genellikle aromatik aminlerde  $1260-1230\text{ cm}^{-1}$  de görülen kuvvetli banda göre C-N gerilme frekansı  $20-50\text{ cm}^{-1}$  kadar daha düşüktür. Çalışılan tüm opd komplekslerinde bu gözlenmiştir. Tetrakis ve heksakis komplekslerinde koordine olmamış diaminler de var olabilmektedir. Bundan dolayı  $1270-1240\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon bandı ile beraber kuvvetli bir C-N absorpsiyonu  $1285-1245\text{ cm}^{-1}$  de serbest opd'de de olduğu gibi kendini göstermektedir.  $1285-1245\text{ cm}^{-1}$  deki bu kuvvetli band, opd komplekslerinde koordine olmamış amino gruplarını göstermektedir. Bu tür bandlar ikidışli diaminlerin yer aldığı tris(opd) komplekslerinde görülememiştir. Ayrıca koordine olmamış amino gruplarını içeren tetrakis ve heksakis opd komplekslerinde N-H gerilme titreşim frekansları  $3400-3310\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. ( IR Spektrumları )

Mağnetik moment ölçümleri sonucunda nikel (II) nin altılı koordinasyon yaptığını ve bütün opd komplekslerinin eşleşmemiş iki elektrona karşılık gelecek şekilde paramağnetik özellik gösterdiği bulunmuştur. ( Çizelge 5.4.)

opd birden fazla donör grup içerdiği için meydana getirdiği kompleksler genellikle kelat bileşikleridir. Metal-ligand mol oranı 1:1 ve 1:6 olan bileşiklerin metal kompleksi, metal-ligand mol oranı 1:2, 1:3 ve 1:4 olan bileşiklerin ise metal kelatı olduğu gözlenmiştir. Metal-ligand mol oranı 1:1 ve 1:6 olan bileşiklerde opd' nin tekdişli ligand, diğerlerinde ise ikidişli ligand olarak davrandığı sonucuna varılmıştır.

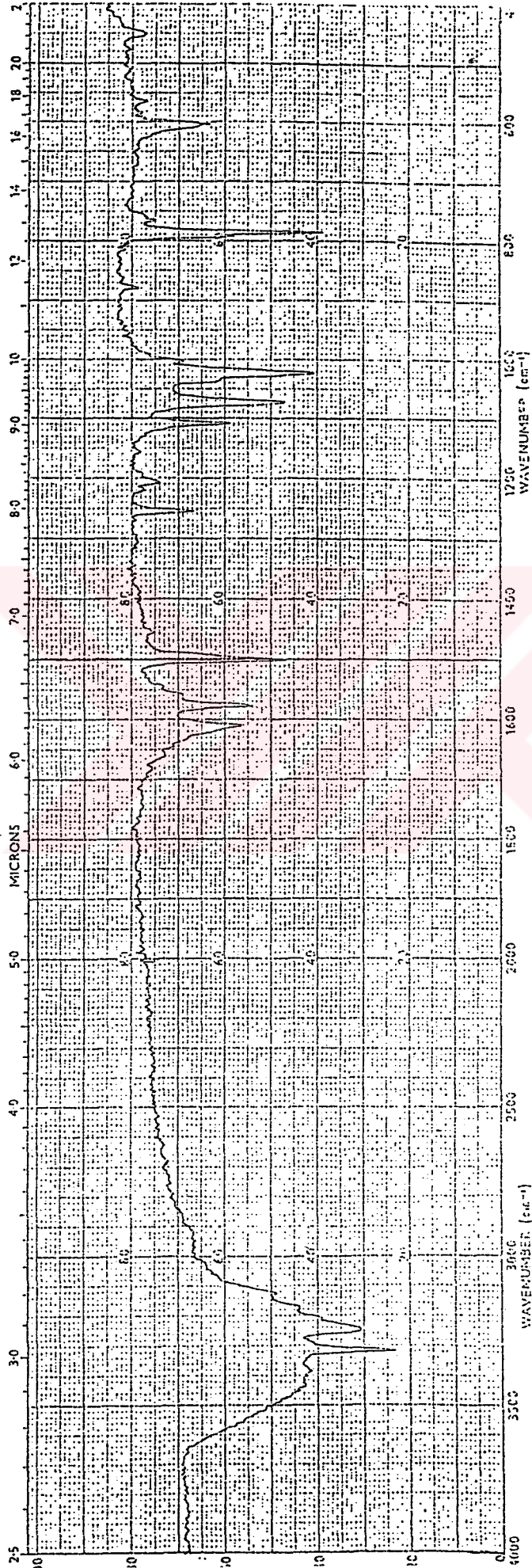


Spektrum 1. Bazı bileşiklerin UV spektrumları

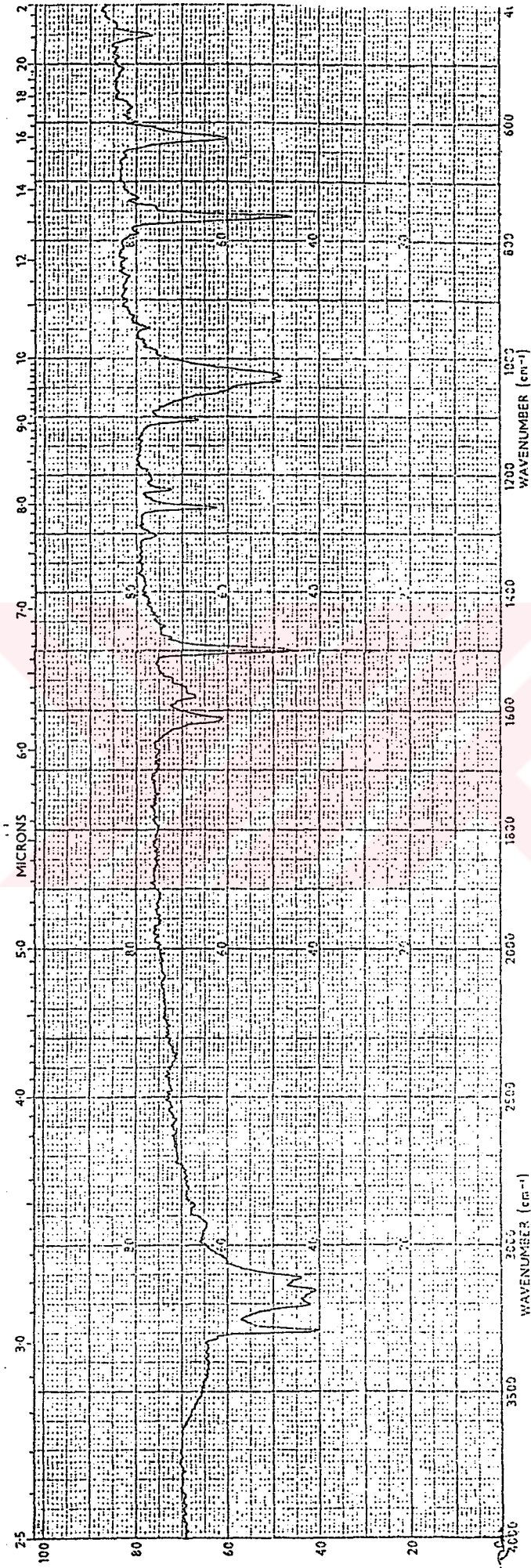


Spektrum 2. opd'nin IR spektrumu



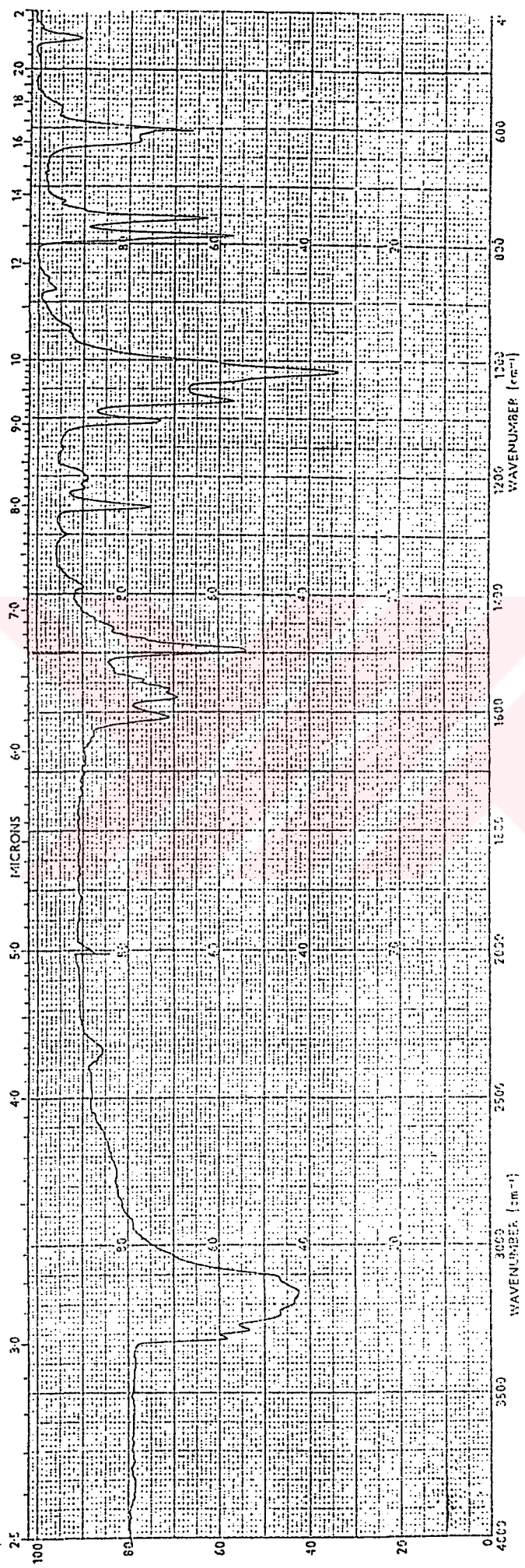


Spektrum 3. Ni(opd)Cl<sub>2</sub>'nin IR spektrumu

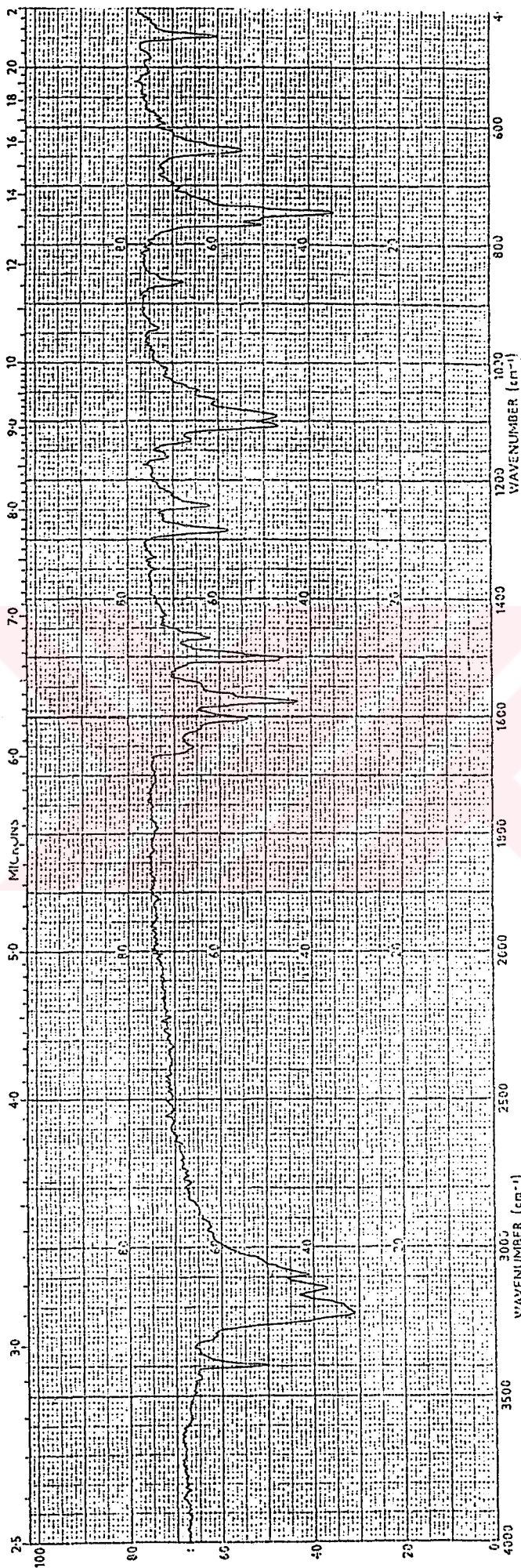


Spektrum 4.  $\text{Ni}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu

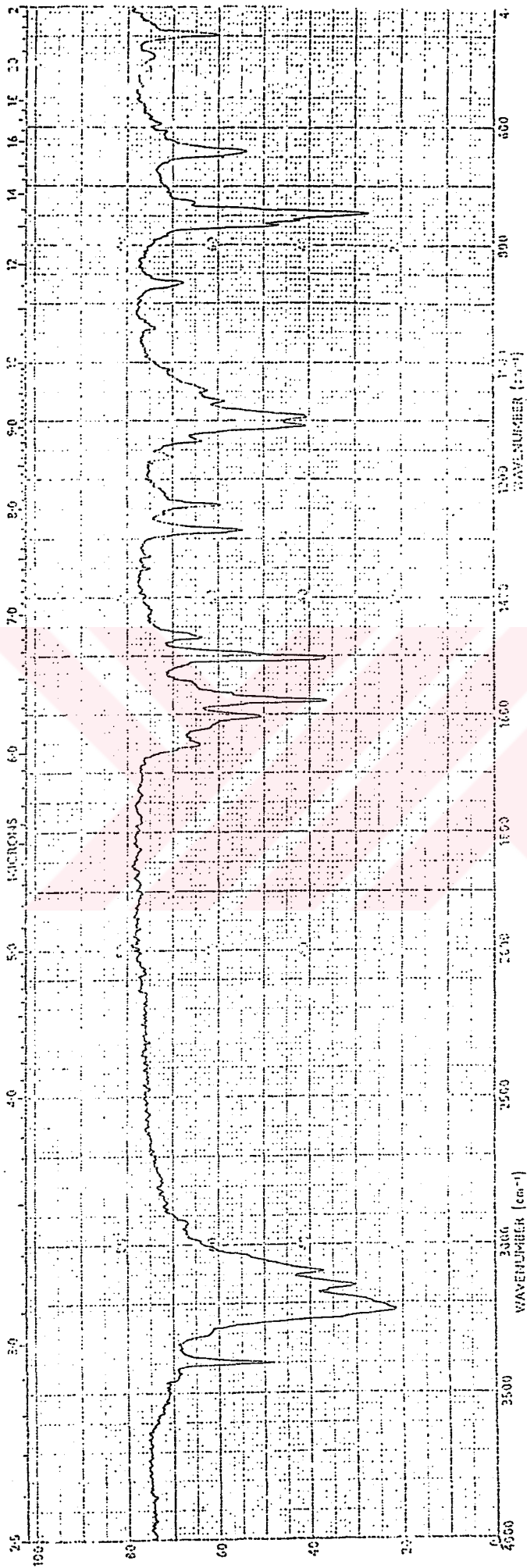




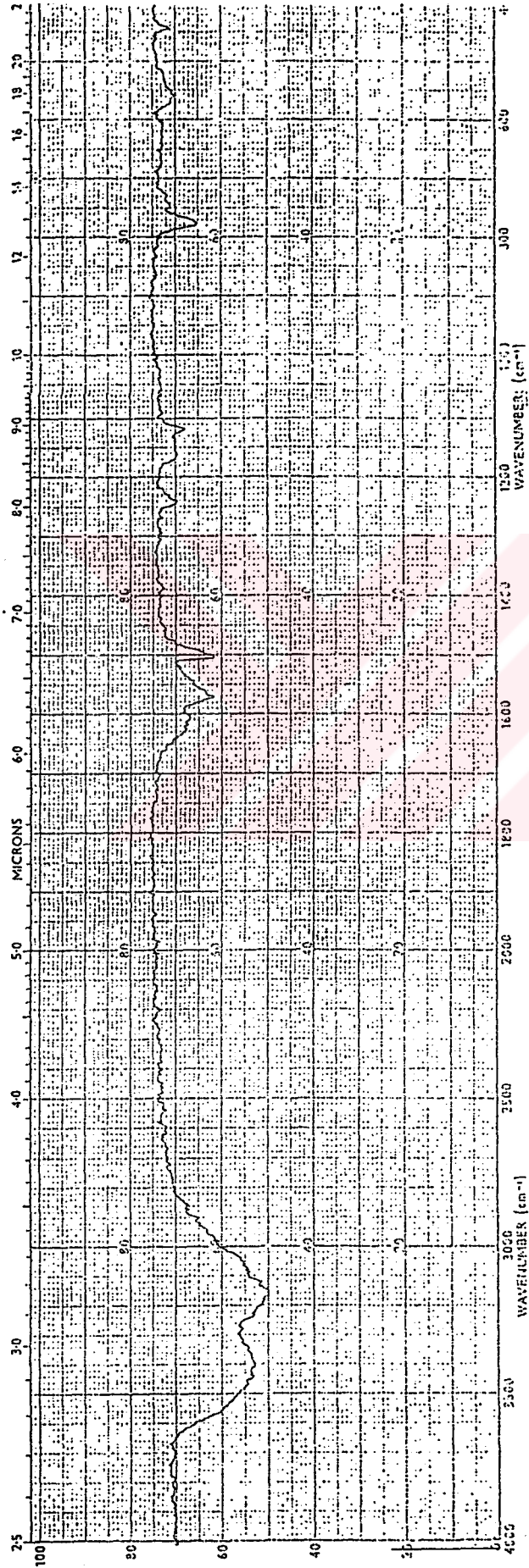
Spektrum 5.  $\text{Ni}(\text{opd})_2\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu



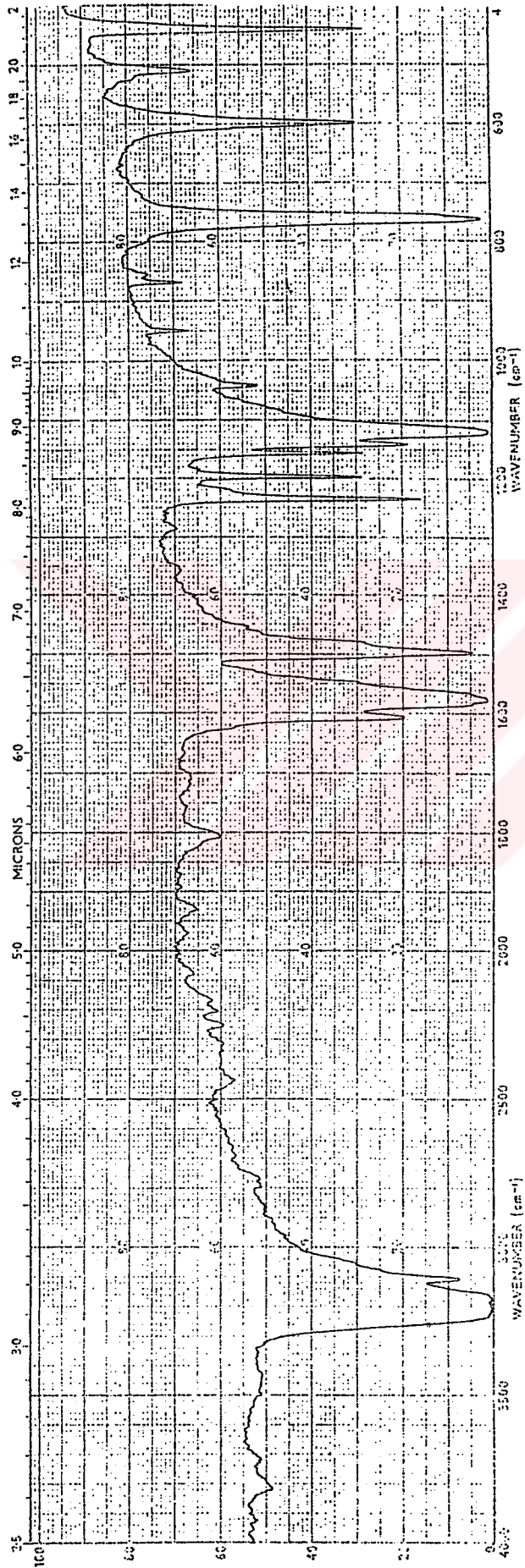
Spektrum 5.  $\text{Ni}(\text{OPd})_4\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu

Spektrum 7.  $\text{Ni}(\text{opd})_6\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu

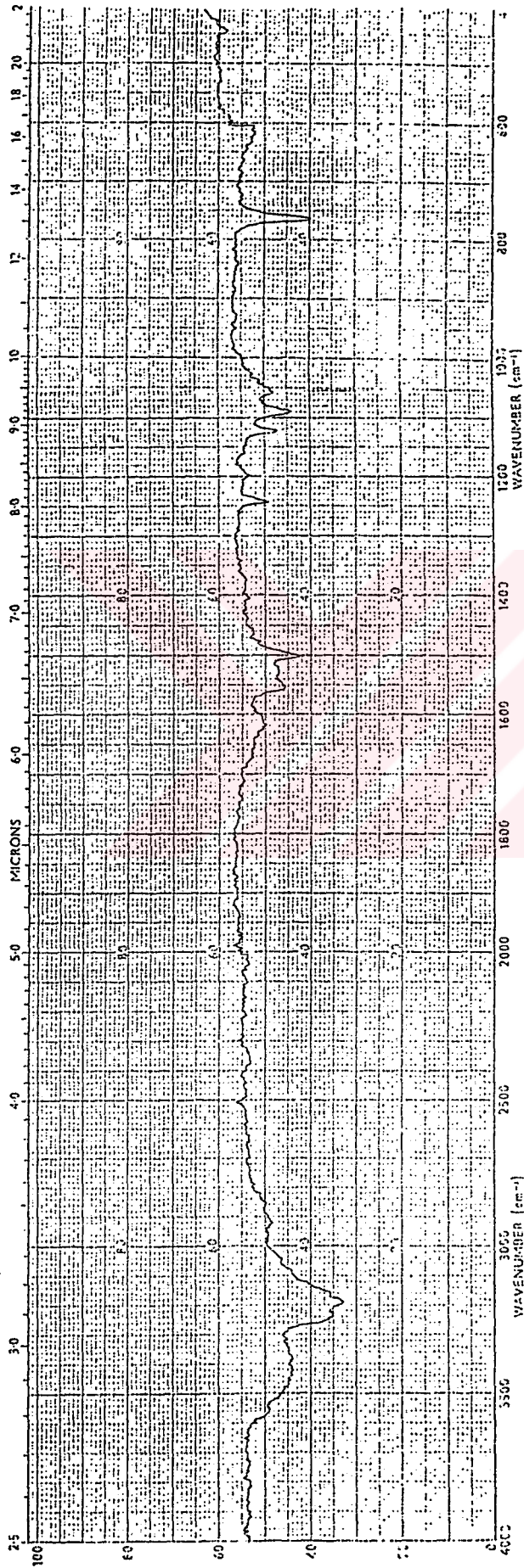




Spektrum B.  $\text{Co}(\text{opd})\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu



Spektrum 9.  $\text{Cu}(\text{opd})\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumu



Spektrum 10. Zn(opd)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'nin IR spektrumu

## KAYNAKLAR

- ALI , S.M., Brower F.M., Chadwick J., Garton G.,  
1959. Co-ordination compounds of Ga (I)-I  
*J.Inorg.Nucl.Chem.*, 9, 124-135.
- BARVINOK, M.S. ve Bukhereva, 1965. Some complexes of  
 $\alpha$ -phenylenediamines, *J.Inorg.Chem.*, 10,  
464.
- BOSE , K.S. ve Patoal C.C., 1970. Stabilisation  
and characterisation of N-N'-dibenzylidene  
 $\alpha$ -phenylenediamine as a copper (I)  
perchlorate complex, *J.Inorg.Nucl.Chem.*,  
32, 2423-2424.
- BUTCHER , A.V., Phillips D.J. ve Redfern J.P., 1968.  
Arylamine co-ordination complexes. Part II.  
Tetragonally distorted nickel (II)  
complexes containing co-ordinated  
perchlorate, *J.Chem.Soc.*, (A), 1064-  
1067.
- CHANG , J.C., 1975. 1,2 diamino complexes of  
chromium (III), *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37,  
855-856.

- DIEHL , K., 1937. The classification of chelation  
*Chem.Revs.*, 21, 39.
- DUFF , E.J., 1968. Complexes of benzenediamines  
III. Some complexes of cobalt (II) and  
nickel (II) with benzene 1,3 diamine, *J.*  
*Inorg.Nucl.Chem.*, 30, 1257-1261.
- DUFF , E.J., 1968. Complexes of benzenediamines  
II. Some complexes of benzene 1,4 diamine  
with cobalt (II) and nickel (II),  
*Inorg.Nucl.Chem.*, 30, 861-865.
- DUFF , E.J., 1968. Complexes of benzenediamines  
Part I. Some complexes of cobalt (II)  
nickel (II) and copper (II) with benzen  
1,2 diamine, *J.Chem.Soc.*, (A), 434-437.
- DUFF , E.J., 1968. Complexes of 1,2 diaminobenzene  
with bisulphites of copper (II), nickel  
(II) and cobalt (II), *J.Chem.Soc.*, (A),  
836-837.
- DUFF , E.J., 1970. Re-arrangement of some  
complexes of benzene-1,2 diamine in  
aqueous acid media. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 32,  
2107-2109.



- DUFF , E.J., 1972. Cationic exchange in complexes of the benzenediamines in aqueous acid solutions *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 34, 781-782.
- DUFF , E.J., 1974. The application of ion - selective electrodes to the study of some complexes of benzene- 1,2 diamine with Ni (II) halides. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 36, 1167-1168.
- JORGENSEN, C.K., 1963. Inorganic complexes Academic Press London and New York p.70
- HEIBER , W., Schlichmaan und Ries K., 1929. Über Metallsalzverbindungen mit ortho-phenylendiamin, *Z.Anorg.Chemi.*, 180, 89-105.
- MAKI , G., 1968. Ligand Field Theory of Ni (II) Complexes ii. electronic spektra and structure of some paramagnetik chelates. *The Journal of Chemical Physics*, 29, 162-169.
- MANNAR , B.R. ve Naidu P.R., 1972. Isotopic

exchange studies of benzenediamine complexes of cobalt (II) *J.Inorg.Nucl. Chem.*, 34, 379-382.

MARKS , D.R., Phillips D.J. ve Redfern J.P., 1967. Arylamine co-ordination complexes. Part I. nickel II complexes containing uni- and bi-dentate o-phenylenediamine and 4-methyl-o-phenylenediamine. *J.Chem.Soc.*, (A), 1464-1469.

MARKS , D.R., Phillips D.J. ve Redfern J.P., 1968. Arylamine co-ordination complexes. Part III. o-phenylenediamine complexes of cobalt (II), nickel (II) and zinc (II) containing polyatomic anions. *J.Chem.Soc.* (A), 2013-2017.

MORGA , J., Drew K., 1920. Chelation *J.Chem.Soc.* 117, 1456.

WÜTHRICH , K. ve Fallab S., 1964. Mechanismus der kupfer (II) katalysierten autoxydation von o-phenylendiamin. *Hel.Chemi.Acta* 156, 1440-1448.