CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROSENİLDİİMİN SCHİFF BAZI LİGANDINI İÇEREN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba AKCAN KARDAŞ

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Anorganik

MANİSA 2007

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROSENİLDİİMİN SCHİFF BAZI LİGANDINI İÇEREN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba AKCAN KARDAŞ

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Anorganik

MANİSA 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ŞEKİL LİSTESİ	III
TABLO LİSTESİ	VI
KISALTMALAR LİSTESİ	VII
TEŞEKKÜR	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. GELİŞME	2
2.1. Schiff Bazları	2
2.2. Ferrosen ve Ferrosen Grubu İçeren Schiff Bazları	6
2.2.1. Ferrosenin Yapısı Sentezi ve Bazı Reksiyonları	6
2.2.2. Ferrosen Grubu İçeren Schiff Bazları	13
2.3. FcNN Schiff Bazı ile Oluşan Metal Kompleksleri	22
2.4. Ferrosen İçeren Schiff Baz Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları	29
2.5. Çalışmanın Amacı	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. MATERYAL	31
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	31
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.2. YÖNTEM	32
3.2.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Hazırlanışı	32
3.2.1.1. Schiff Bazlarının Sentezi	32
3.2.1.1.a. (FcNN) Ligandının Sentezi (I. Yöntem)	32
3.2.1.1.b. (FcNN) Ligandının Sentezi (II. Yöntem)	32
3.2.1.1.c. (FcNN) Ligandının Sentezi (III. Yöntem)	33
3.2.1.2. Komplekslerin Hazırlanması	33
3.2.1.2.1. $TiCl_4$(FcNN) Kompleksinin Sentezi	33
3.2.1.2.2. $SnCl_4$(FcNN) Kompleksinin Sentezi	34
3.2.1.2.3. $SnCl_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezi	34
3.2.1.3.4. FcNN Ligandının $SnMe_2Cl_2$ ile Reaksiyonu	35
3.2.1.3.5. FcNN Ligandının $MoCl_4(THF)_2$ ile Reaksiyonu	35
3.2.1.3.7. FcNN Ligandının $Cu(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezi	37
3.2.1.2.8. FcNN Ligandının $Cd(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezi	37

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 38
4.1. FcNN ve M(FcNN) Yapısındaki Kompleksler 38
4.1.1. FcNN Schiff Bazı Ligandının ve Metal Komplekslerinin IR Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 39
4.1.2. FcNN Schiff Bazı Ligandı ve [$TiCl_4$FcNN] Kompleksinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR, [$SnCl_4$FcNN] ve [$SnCl_2(H_2O)_2$FcNN] Komplekslerinin ^{1}H NMR Verilerinin Değerlendirilmesi 45
4.1.2.1.[$TiCl_4$FcNN] (1) Kompleksine İlişkin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Verilerinin Değerlendirilmesi 47
4.1.2.2. [$SnCl_4$FcNN] (2) Kompleksine İlişkin ^{1}H NMR Verilerinin Değerlendirilmesi 49
4.1.2.3. [$SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$] (3) Kompleksine İlişkin ^{1}H NMR Verilerinin Değerlendirilmesi 50
4.1.3. Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 52
4.1.3.1. [$TiCl_4$FcNN] Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 52
4.1.3.2. [$SnCl_4$FcNN] Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 54
4.1.3.3. $SnCl_2$ (FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 56
4.1.3.4. $SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyon Ürünün Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 58
4.1.3.5. $MoCl_4(THF)_2$' nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyon Ürünün Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 60
4.1.3.6. $Cu(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 62
4.1.3.6. $Cd(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi 64
4.1.4. UV Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi 67
5. SONUÇ 70
KAYNAKLAR 74

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1.1. Aldehit ve Ketonların Birincil Aminlerle Tepkimesi	2
Şekil 2.1.2. İmin Oluşumu Mekanizması	2
Şekil 2.1.3. Karbonil Bileşikleri İle Pirimer Amin Reaksiyonundan Elde Edilen İmin Schiff Bazı	3
Şekil 2.1.4. Benzaldehit ve Birincil Aminden Oluşan Schiff Bazı	3
Şekil 2.1.5. Salisilaldehit'in, o-hidroksianilin (a) ve o-fenilendimamin'le (b) İki Farklı Reaksiyonundan Elde Edilen İki Farklı Schiff Bazı	4
Şekil 2.1.6. Çeşitli Yapıdaki Schiff Baz Ligandlarına Örnekler	5
Şekil 2.2.1.1. Ferrosenin Konformasyonları	7
Şekil 2.2.1.2. Birbirlerine Doğru Yönelmiş Aynı Ve Zıt İşaretli Orbital Lobları	8
Şekil 2.2.1.3. Demirin D_{yz} Orbitali İle Uygun Simetrili Grup Orbitali İle Etkileşimi	8
Şekil 2.2.1.4. Ferrosenin Molekül Orbital Enerji Düzeyleri	9
Şekil 2.2.1.5. Ferrosenin Yer Aldığı Bazı Tepkimeler	12
Şekil 2.2.2.1. N.N'bis-(ferrosenilmetilen)etilendiamin'in (FcNN)Yapısı	13
Şekil 2.2.2.2. FcNN Ligandının İzomerleri	14
Şekil 2.2.2.3. Çift Dişli diferrosenil Schiff Baz Türevleri	14
Şekil 2.2.2.4. 2,5,19,22-tetraaza(6,6)(1,1') Ferrosenofan Amininin Sentezi	15
Şekil 2.2.2.5. 2,5,19,22-tetraaza(6,6)(1,1') Ferrosenofan Amininin Kristal Yapısı	15
Şekil 2.2.2.6. 1,1'-Bis (5-metil-2,5ddiazahekzil) Ferrosen (a) ve 1,1'-bis(2,5-diazahekzil) Ferrosen (b) 1,1'-Bis(1-amino 5,8-diokza 2-azadekil) Ferrosen (c) 1,1'-Bis(5-morfolin 2-azapentil) ferrosen (d)	16
Şekil 2.2.2.7. 1,1'-Didodesilditiyoferrosenle Dimetilformamidin Reaksiyonu Sonucu Sentezlenen Schiff Bazları	17
Şekil 2.2.2.8. 1,4,7,10,13,16 Hekza (ferrosenmetil)-1,4,7,10,13,16 Hekzaazosiklooktadekanın Yapısı	17
Şekil 2.2.2.9. Formilferrosen ve Uygun Aminlerle Sentezlenen Farklı Schiff Bazlarına Örnekler.	18
Şekil 2.2.2.10. 1,1'-Diformilfrosenin Uygun Aminle 1:1 Molar Oranında Reaksiyona Girmesiyle Oluşan Farklı Schiff Bazı	19
Şekil 2.2.2.11. Üç Ayrı Reaksiyondan Sentezlenen Üç Ayrı Schiff Bazı Örnekleri	19
Şekil 2.2.2.12. 1,1',1'',1'''[1,2,4,5-tetrakis (5-aza 2-thia-hegza 5-enil)benzen] Schiff Bazı Ligandı	20
Şekil 2.2.2.13. Polyazaanalin N, N', N'', N'''-tetrakis (4-ferrosenil 3-azobutil)-1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan Zincirli Bir Schiff Bazı	20
Şekil 2.2.2.14. N, N', N'', N'''-tetrakis (2 amino etil)- 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan Zincirli Bir Schiff Bazı	21

Şekil 2.3.1. Dikloro(1,2-diferrosenil-2,5-diazahekzan)platin(II) Sentezi. 22
Şekil 2.3.2. (FcNN) ligandının $LiAlH_4$ ' le İndirgenme Reaksiyonu 23
Şekil 2.3.3. $[Cu(Fc_2L)_2(NO_3)_2].2CH_3OH$ Kompleksinin Ortep Diyagramı 24
Şekil 2.3.4. $[ZnCl_2(FcNN)]$ Kompleksine Ait Ortep Diyagramı 24
Şekil 2.3.5. $[ReO_2(FcNN\text{-}N,N')_2]^+$ Kompleksine Ait Ortep Diyagramı. 25
Şekil 2.3.6. $[M(FcNN)_2]$ $(ClO_4)_N$ Kompleksinin Yapısı (n=2, M= Zn(II), Co(II), Ni(II), n=3, M=Fe(III)) 25
Şekil 2.3.7. $FcNNM(CO)_4$ Komplekslerinin Sentezine İlişkin Reaksiyon M= Mo, Cr, W 26
Şekil 2.3.8. $FcNNCr(CO)_4$, $FcNNMo(CO)_4$ Komlekslerinin A B C Deki Cis Trans İzomer Yapıları 26
Şekil 2.3.9. $FcNNCr(CO)_4$ ve $FcNNMo(CO)_4$ Komplekslerinin Sentezine İlişkin Reaksiyon M: Mo, Cr 27
Şekil 2.3.10. MoO_2Cl_2 (FcNN) Kompleksinin Yapısı 28
Şekil 2.3.11. $[Au(C_6F_5)$(ferrosen metilpirazol)] Kompleksine İlişkin Ortep Diyagramı 28
Şekil 3.2.1.2. (FcNN) Ligandının Sentez Reaksiyonu 32
Şekil 3.2.1.2.1. $TiCl_4$(FcNN) Kompleksinin Sentezine İlişkin Reaksiyonu 33
Şekil 3.2.1.2.2. $SnCl_4$(FcNN) Kompleksinin Sentezine İlişkin Reaksiyonu 34
Şekil 3.2.1.2.3. $SnCl_2(FcNN)(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezine İlişkin Reaksiyonu 34
Şekil 3.2.1.2.4. $SnMe_2Cl_2$ ile FcNN Schiff Baz Ligandının Reaksiyonu 35
Şekil 3.2.1.2.5. $MoCl_4(THF)_2$ ile FcNN Schiff Baz Ligandının Reaksiyonu 35
Şekil 3.2.1.2.6. $Cu(NO_3)_2(FcNN)(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezine İlişkin Reaksiyonu 36
Şekil 3.2.1.2.8. $Cd(NO_3)_2(FcNN)(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezine İlişkin Reaksiyonu 37
Şekil 4.1.1.1. FcNN Schiff Baz Ligandına İlişkin IR Spektrumu 41
Şekil 4.1.1.2. $TiCl_4$FcNN Kompleksine İlişkin IR Spektrumu 41
Şekil 4.1.1.3. $SnCl_4$FcNN Kompleksine İlişkin IR Spektrumu 42
Şekil 4.1.1.4. $SnCl_2(FcNN)(H_2O)_2$ Kompleksine İlişkin IR Spektrumu 42
Şekil 4.1.1.5. $SnMe_2Cl_2$ ile FcNN Schiff Baz Ligandının Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünün IR Spektrumu 43
Şekil 4.1.1.6. $MoCl_4(THF)_2$ ile FcNN Schiff Baz Ligandının Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünün IR Spektrumu 43
Şekil 4.1.1.7. $Cu(NO_3)_2$ $2,5H_2O$ ile FcNN Schiff Baz Ligandının Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünün IR Spektrumu 44
Şekil 4.1.1.8. $Cd(NO_3)_2$ $4H_2O$ ile FcNN Schiff Baz Ligandının Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünün IR Spektrumu 44

Şekil 4.1.2.1. FcNN Schiff Bazı Ligandına İlişkin ^{1}H NMR Spektrumu (d-DMSO) 45
Şekil.4.1.2.2. FcNN Schiff Bazı Ligandına İlişkin ^{13}C NMR Spektrumu (d-DMSO) 45
Şekil 4.1.2.1.1. [$TiCl_4$FcNN] Kompleksine İlişkin ^{1}H NMR 47
Şekil 4.1.2.1.2.(a) [$TiCl_4$FcNN] Kompleksine İlişkin ^{13}C NMR Spektrumu (d-DMSO) 47
Şekil 4.1.2.1.2.(b) [$TiCl_4$FcNN] Kompleksine İlişkin ^{13}C NMR Spektrumu (d-DMSO) 48
Şekil 4.1.2.2.1. [$SnCl_4$FcNN] Kompleksine İlişkin ^{1}H NMR 49
Şekil 4.1.2.3.1.(a) [$SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$] Kompleksine İlişkin ^{1}H NMR(d-DMSO) 50
Şekil 4.1.2.3.1.(b) [$SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$] Kompleksine İlişkin ^{1}H NMR(d-DMSO) 50
Şekil 4.1.3.1.1. [$TiCl_4$FcNN] Kompleksine Ait Kütle Spektrumu 52
Şekil 4.1.3.2.1. [$SnCl_4$FcNN] Kompleksine Ait Kütle Spektrumu 54
Şekil 4.1.3.3.1. [$SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$] Kompleksine Ait Kütle Spektrumu 56
Şekil 4.1.3.4.1. [$SnMe_2Cl_2$FcNN]'nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyonundan Elde Edilen Ürüne Ait Kütle Spektrumu 58
Şekil 4.1.3.5.1. $MoCl_4(THF)_2$ 'nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyonundan Elde Edilen Ürüne Ait FAB Kütle Spektrumu 60
Şekil 4.1.3.5.2. $MoCl_4(THF)_2$ 'nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyonundan Elde Edilen Ürüne Ait FAB Kütle Spektrumu 61
Şekil 4.1.3.6.1. $Cu(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksine Ait Kütle Spektrumu 62
Şekil 4.1.3.7.1. $Cd(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksine Ait ESI Kütle Spektrumu 65
Şekil 4.1.3.7.2. $Cd(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksine Ait FAB Kütle Spektrumu 65
Şekil 4.1.4.1. FcNN Ligandının UV Spektrumu (CH_2Cl_2) 67
Şekil 4.1.4.2. FcNN Ligandının UV Spektrumu (DMF) 68
Şekil 4.1.4.3. $MoCl_4(THF)_2$ 'nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyonundan Elde Edilen Ürüne Ait UV Spektrumu (DMF) 68
Şekil 4.1.4.4. $MoCl_4(THF)_2$ 'nin FcNN Schiff Bazıyla Oluşturduğu Reaksiyon Ürünü (5) ve $Cu(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ (6) Kompleksinin UV Spektrumu (DMF) 68
Şekil 5.1. FcNN Kompleksinin Molekül Yapısı 70
Şekil 5.2. $TiCl_4$FcNN Kompleksinin Molekül Yapısı 70
Şekil 5.3. $SnCl_4$FcNN Kompleksinin Molekül Yapısı 71
Şekil 5.4. $SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$ Kompleksinin Molekül Yapısı 71
Şekil 5.5. $SnMe_2Cl_2$ ile FcNN Schiff Baz Ligandının Reaksiyon Ürününe İlişkin Önerilen Tahmini Yapı 72
Şekil 5.6. $MoCl_4(THF)_2$ ile FcNN Schiff Baz Ligandının Reaksiyon Ürününe İlişkin Önerilen Tahmini Yapı 72
Şekil 5.7. $Cu(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksinin Molekül Yapısı 73
Şekil 5.8. $Cd(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksinin Molekül Yapısı 73

TABLO LİSTESİ **Sayfa No**

Tablo 4.1.1. FcNN Schiff Bazı Ligandının Bazı Fiziksel Özellikleri Ve Elementel Analiz Değerleri 38

Tablo 4.1.2. (FcNN) Schiff Bazı Ligandının Bazı Ti, Sn, Mo, Cu ve Cd Komplekslerine İlişkin Fiziksel Özellikleri Ve Elementel Analiz Değerleri 39

Tablo. 4.1.1.1. FcNN Schiff Bazı Ligandına ve Ti, Sn, Mo, Cu, Cd Komplekslerine İlişkin Bazı Önemli IR Titreşim Frekansları 40

Tablo 4.1.2.1. FcNN Schiff Bazı; $TiCl_4$FcNN ve $SnCl_4$FcNN Komplekslerine İlişkin ^{1}H NMR Değerleri Ve Komplekslerde Gözlenen Kaymalar 46

Tablo 4.1.2.2. FcNN Schiff Bazı ve $TiCl_4$FcNN, Kompleksine İlişkin ^{13}C NMR Değerleri Ve Komplekslerde Gözlenen Kaymalar 47

Tablo 4.1.3.1. [$TiCl_4$FcNN] Kompleksine İlişkin Kütle Spektrum Verileri 52

Tablo 4.1.3.2. [$SnCl_4$FcNN] Kompleksine İlişkin Kütle Spektrum Verileri 54

Tablo 4.1.3.3. [$SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$] Kompleksine İlişkin Kütle Spektrum Verileri 56

Tablo 4.1.3.4. $SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyonundan Ele Geçen Ürüne İlişkin Kütle Spektrum Verileri 58

Tablo 4.1.3.5. $MoCl_4(THF)_2$' nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyonundan Ele Geçen Ürüne İlişkin Kütle Spektrum Verileri 60

Tablo 4.1.3.6. $Cu(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksine İlişkin Kütle Spektrum Verileri 62

Tablo 4.1.3.7. $Cd(NO_3)_2$(FcNN)$(H_2O)_2$ Kompleksine İlişkin Kütle Spektrum Verileri 64

Tablo 4.1.4.1. FcNN Ligandının UV Spektrumundaki Önemli Absorpsiyon Değerleri 67

Tablo 4.1.4.2. FcNN Ligandının ve $MoCl_4(THF)_2$ ile FcNN Schiff Bazının Reaksiyon Ürününün UV Spektrumundaki Önemli Absorpsiyon Değerleri 69

ŞEMA LİSTESİ

Sayfa No

Şema 4.1.3.1.1. $[TiCl_4FcNN]$ kompleksinin olası parçalanma ürünleri 53

Şema 4.1.3.2.1. $[SnCl_4FcNN]$ kompleksinin olası parçalanma ürünleri 55

Şema 4.1.3.3.1. $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin olası parçalanma ürünleri 57

Şema 4.1.3.4.1. $SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürünün olası parçalanma ürünleri 59

Şema 4.1.3.5.1. $MoCl_4(THF)_2$' ün FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürünün olası parçalanma ürünleri 61

Şema 4.1.3.6.1. $[Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin olası parçalanma ürünleri 63

Şema 4.1.3.7.1. $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin ESI kütle değerlerine göre olası parçalanma ürünleri 66

Şema 4.1.3.7.2. $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin FAB kütle değerlerine göre olası parçalanma ürünleri 66

KISALTMALARIN LİSTESİ

Cp	: Siklopentadienil
Et_2O	: Dietil eter
THF	: Tetrahidrofuran
Ph	: Fenil
MeOH	: Metanol
DMSO	: Dimetilsülfaoksit
DMF	: Dimetilformamid
MeLi	: Metil lityum
ORTEP	: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
IR	: Infrared
U.V.	: Ultraviyole
X-Ray	: X-Işınları Spektroskopisi
FcNN	: N.N'bis-(ferrosenilmetilen)etilendiamin
COD	: Siklooktadien
NOD	: Norbornadien
btmse	: Bistrimetilsililetin
HOMO	: Yüksek Enerjili Eşleşmiş Molekül Orbitalleri
LUMO	: Düşük Enerjili Eşleşmemiş Molekül Orbitalleri
ppm	: Milyonda Bir (per percent million)
Mass	: Kütle
FAB-MS	: Hızlı Atom Bombardımanıyla Kütle Spektrumu (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry)
ESI-MS	: Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektrumu (Electrospray Ionization Mass Spectrometry)

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana en büyük desteği veren ve her türlü yardımını esirgemeyen, gerekli tüm olanakları sağlayan Lisans ve Yüksek Lisans Eğitimim boyunca olduğu gibi bundan sonra da bilgi, fikir ve tecrübelerine her zaman ihtiyaç duyacağım değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Funda DEMİRHAN' a teşekkür ederim.

Ayrıca NMR verilerinin değerlendirilmesinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Yurdanur AKGÜL' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Pelin SÖZEN' e teşekkür ederim.

Gerekli yapı analizlerin tamamlanmasında yurtdışı ve yurtiçinde emeği geçen herkese, maddi ve manevi destek olan aileme ve eşime teşekkür ederim.

Tuğba AKCAN KARDAŞ

ÖZET

Bu çalışmada N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (FcNN) Schiff bazı ferrosenilaldehit'in etilendiamin ile kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir.

Schiff baz ligandı ve komplekslerinin yapıları e.n. elementel analiz verileriyle ve spekroskopik yöntemler (IR, NMR, Kütle) kullanılarak karakterize edilmiştir. Tüm veriler değerlendirilerek bu komplekslere ilişkin olası yapılar önerilmiştir.

Metal bileşikleriyle ($TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnCl_2$, $Cu(NO_3)_2{\cdot}2{,}5H_2O$ ve $Cd(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$) FcNN Schiff baz ligandının çözgen içinde reaksiyonu sonucu ele geçen ürünler $[TiCl_4(FcNN)]$, $[SnCl_4(FcNN)]$, $[SnCl_2(FcNN)(H_2O)_2]$, $[Cu(NO_3)_2(FcNN)(H_2O)_2]$ ve $[Cd(NO_3)_2(FcNN)(H_2O)_2]$ şeklinde formüle edilmiştir.

$MoCl_4(THF)_2$, $SnMe_2Cl_2$ gibi metal bileşikleriyle FcNN Schiff bazının arasındaki reaksiyonlar incelenmiş, ele geçen ürünlerin kesin olmayan yapıları, spekroskopik yöntemler (IR, Kütle,UV) ve elementel analiz değerleri yardımıyla önerilmiştir.

Anahtar sözcükler: Ferrosen ligandları, Schiff baz, Dimin, N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin, Schiff kompleksleri, Titan, Kalay, Molibden, Kadmiyum, Bakır kompleksleri.

ABSTRACT

In this study the N.N'bis-(ferrocenylmethylene)ethylenediamine (FcNN) Schiff base was synthesized by condensation of ferrocenylaldehyde with ethylenediamine.

The Schiff base and its complexes were characterized respectively by, IR, Mass, NMR and UV spectroscopic methods and mp, elementel analysis.

According to these data the probable structures, have been assigned to these complexes. They are of the formula $[TiCl_4(FcNN)]$, $[SnCl_4(FcNN)]$, $[SnCl_2(FcNN)(H_2O)_2]$, $[Cu(NO_3)_2(FcNN)(H_2O)_2]$ and $[Cd(NO_3)_2(FcNN)(H_2O)_2]$ was synthesized by the reaction of metal compounds ($TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnCl_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ and $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) with FcNN Schiff base ligand in solvent (MeOH, toluen)

The reaction of the metal compounds ($MoCl_4(THF)_2$, $SnMe_2Cl_2$) with FcNN have been examined and the structures of products have been investigated by spectroscopic methods (IR, Mass and UV) and mp, elementel analysis.

Key words: Ferrocen ligands, Schiff bases, Dimine, N.N'bis-(ferrocenylmethylene)ethylenediamine, Schiff base complexes,.Titanium,Tin, Molybdenum, Cadmium, Copper complexes ,

1. GİRİŞ

Ferrosen içeren kompleksler, son yıllarda gelişen materyal biliminde önemli rol oynamaktadır. Bu tip kompleksler; homojen katalizör, moleküler sensör, moleküler magnetik, sıvı kristal polimeri ve optik olmayan maddeler olarak yeni materyel maddeler hazırlanmasında kullanılmaktadır (Li et al, 1998; Zhang et al, 2001; Koçak et al 2006).

Ferrosen birimi içeren N,N-, P,N-, ve P,P- şelat ligandlarının geçiş metal kompleksleri yüksek katalitik aktivite göstermiştir. İki dişli temel ligandları içeren komplekslerle karşılaştırıldığında yüksek aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir (Zhang et al, 2001; Coleman et al, 2004).

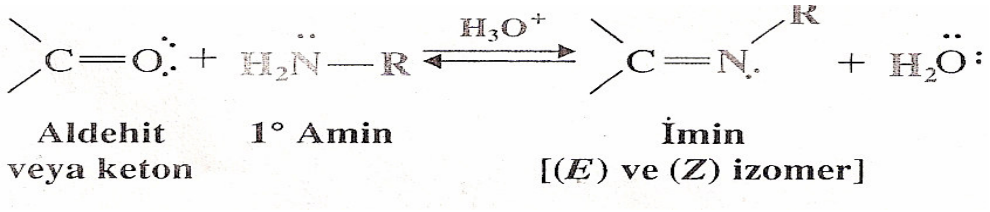
Geçiş metalinden π elektron yoğunluğunu kabul etme yeteneğine sahip iki dişli ligandın bağlıyıcı atomları ile konjuge olan ferrosen biriminin rolü önemlidir. Sonuç olarak iki metal merkezi elektronik olarak biribirine bağlantılıdır. Çünkü bir elektron deposu olarak göz önüne alındığında ferrosen birimi kolaylıkla geçiş metali için elektron sağlayabilir. Ligand içinde, iki ferrosen birimi varlığında ligandin iki elektron deposu olarak davranacağı açıktır (Bildstein et al,1999).

Bu çalışmada, iki ferrosen grubu içeren N,N'-bis(ferrosenilmetilen) etilendiamin ligandının; literatürde mevcut olmayan yeni metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

2.GELİŞME

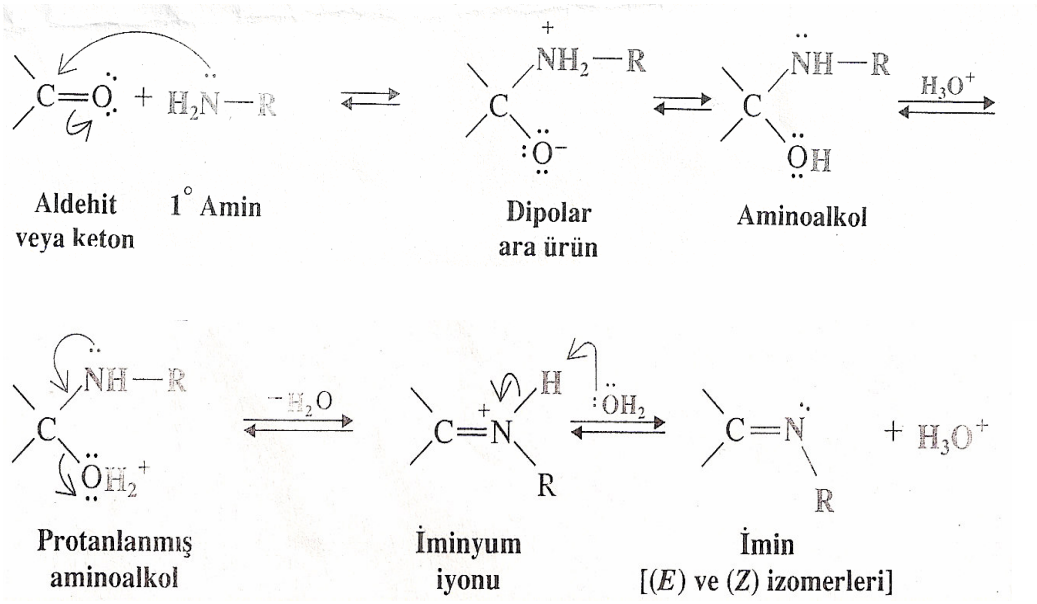
2.1. Schiff Bazları

Aldehitler veya ketonlar, primer aminlerle (R-NH_2) ve diğer amonyak türevleri (Z-NH_2) ile tepkime vererek iminleri (RC=NR veya R_2C=NR) oluştururlar. Tepkime asitle katalizlenir ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olarak oluşabilir. Bu tepkime ile ilgili gerekli reaksiyon denklemi Şekil 2.1.1.' de verilmiştir. İmin bileşikleri yapılarında karbon azot ikili bağını içerirler.



Şekil 2.1.1. Aldehit ve ketonların birincil aminlerle tepkimesi

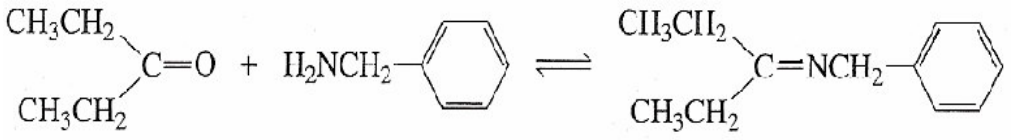
Tepkime asitle katalizlenir. İmin oluşumu, çok düşük ve çok yüksek pH'de yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. İmin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alındığında neden asit katalizörün gerekli olduğunu anlaşılabilir. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH_2^+ grubu) çevirir (Şekil 2.1.2.).



Şekil 2.1.2. İmin oluşumu mekanizması

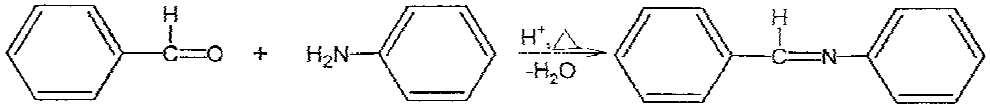
Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse, tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir. Hidronyum iyonu derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar çünkü, protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH 4 ve 5 arasındaki bir pH en uygun olanıdır. Uygun pH' ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. $-NH_2$ grubu içeren diğer amonyak türevleri de birincil aminler gibi kondenzasyon tepkimesi verirler (Solomons et al; 1997).

Karbonil bileşikleri ve primer aminin reaksiyonundan elde edilen imin Schiff baz olarak adlandırılır. Şekil 2.1.3.' de Schiff bazlarına bir örnek verilmiştir (Bruice et al, 1997).



Şekil 2.1.3. Karbonil bileşikleri ile pirimer amin reaksiyonundan elde edilen imin Schiff bazı

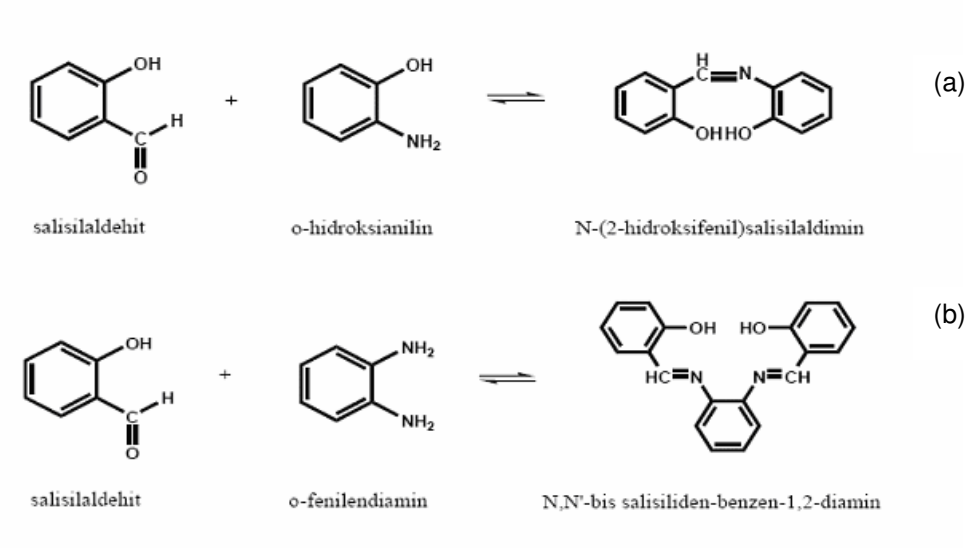
Aromatik aldehit ya da aril aminler daha kararlı iminleri oluştururlar. Benzaldehit ve birincil aminden oluşan Schiff bazına bir örnek de Şekil 2.1.4.' de verilmiştir (Shafir et al, 2002).



Şekil 2.1.4. Benzaldehit ve birincil aminden oluşan Schiff bazı

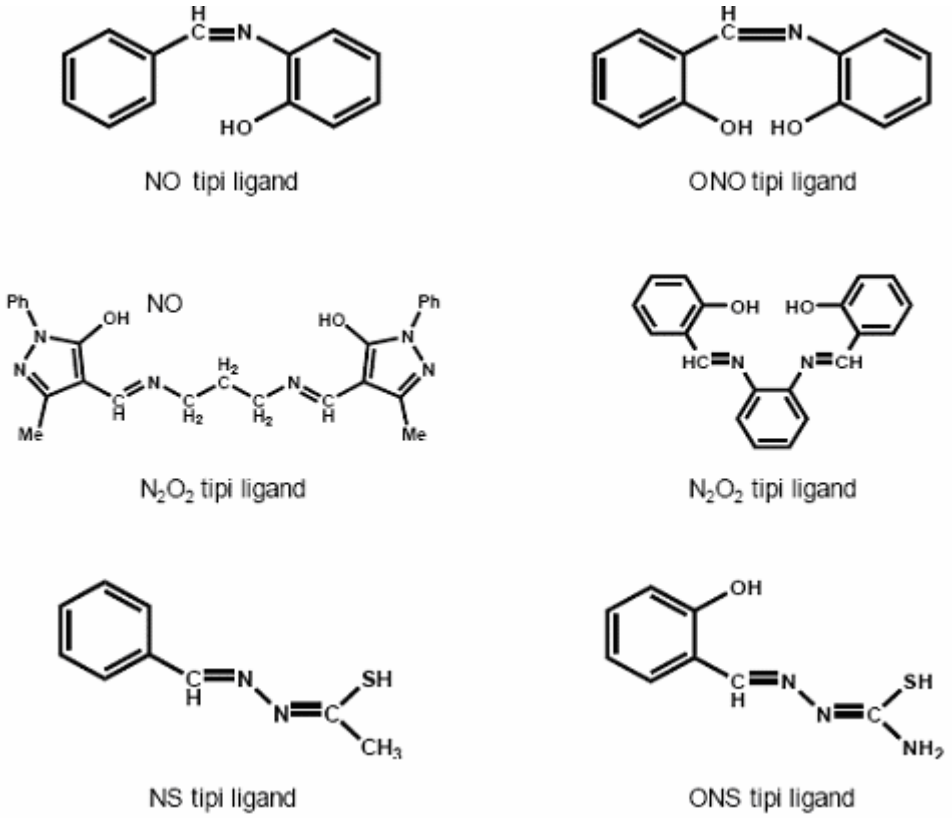
Çok uzun yıllardan beri bilinen Schiff baz metal kompleksleri modern koordinasyon kimyasının gelişmesinde çok önemli bir rol oynamışlardır. Ana grup ve geçiş metalleri koordinasyon kimyasında Schiff baz metal kompleksleri hazırlanışları, kolay elde edilebilirlikleri, yapısal çeşitlilikleri ile özel bir yer alırlar. Bu durum Schiff baz kimyası üzerine günümüze kadar yayınlanan sayısız çalışmadan anlaşılabilir (Mederos et al, 1999; Holm et al, 1966; Hobday M. D. And Smith D. T., (1972-1973); Yamada S., !966; Yamada S.et al, 1968; Sinn E.and Haris M. C., 1969; Garnovskii et al, 1993).

Schiff bazları, reaksiyona giren karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak isimlendirilebilir. Bununla birlikte amin ve karbonil bileşiklerinin yapılarına ve molar oranlarına bağlı olarak birbirinden farklı yapıda çok çeşitli Schiff bazları elde edebilmek mümkündür. Örneğin salisilaldehitin, o-hidroksianilin ile 1:1 molar oranda reaksiyona girmesi sonucu oluşan Schiff bazı ile salisilaldehitin, o-fenilendiamin ile 2:1 molar oranda reaksiyona girmesi sonucu oluşan Schiff bazı birbirinden çok farklı yapıda iki ayrı ligand özelliği göstermektedir (Şekil 2.1.5). Dolayısıyla bu iki ayrı ligand kullanılarak elde edilen kompleksler farklı şekilde biçimlenmekte ve uzayda farklı geometrik yapıda bulunmaktadır.



Şekil 2.1.5. Salisilaldehit'in, o-hidroksianilin(a) ve o-fenilendimamin'le(b) iki farklı reaksiyonundan elde edilen iki farklı Schiff bazı

Schiff bazları, üzerlerinde bulunan N, S, O donor atomları ile rahatlıkla metal atomuna bağlanarak kompleks oluşturabilirler. Sözü edilen verici atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece verici atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir. Bulundurdukları donor atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, N_2O_2, ONO, ONS, NS tipi ligand olarak tanımlanabilir (Şekil 2.1.6) (Çelebi, 2004).



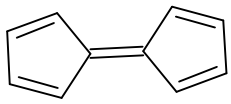
Şekil 2.1.6. Çeşitli yapıdaki Schiff baz ligandlarına örnekler

2.2. Ferrosen ve Ferrosen grubu içeren Schiff Bazları

2.2.1. Ferrosenin Yapısı Sentezi ve Bazı Reaksiyonları

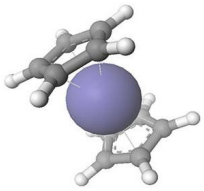
Ferrosen sandviç bileşiklerin yani metallosenlerin ilk örneğidir. İlk sandviç bileşiği olan ferrosenin keşfinden sonra C_5H_5 halkaları arasına çeşitli metal atomlarının geçtiği sandviç bileşikleri ile farklı organik liganların kullanıldığı çok çeşitli bileşikler sentezlenmiştir. Bütün metalosenler arasında en kararlı olan bileşiktir. Ferrosen dışındaki metalosenler paramagnetiktir ferrosen ise diyamagnetik olmasına karşın renklidir.

1951'de siklopentadienil bromürden yola çıkarak fulvalen sentezlemeye çalışan Kearly ve Pauson, bu amaçla susuz dietil eter ortamında $FeCl_3$ tuzuyla C_5H_5MgBr Grignard reaktifini tepkimeye sokmuşlardır. Bu tepkimede fulvalen yerine formülü $(C_5H_5)_2Fe$ olan turuncu renkli bir katı elde edilmiştir. Reaksiyon denklemi (2.2.1) 'de verilmektedir. Ayrıca Grignard reaktifleri ile organoçinko ve organokadmiyum reaktifleri gibi metel alkil sigma bağları içeren diğer rektifler, organik kimyada sentezleme yöntemlerinin gelişmesinde çok önemli rol oynamışlardır (Shriver et al, 1990; Miessler et al, 1991).



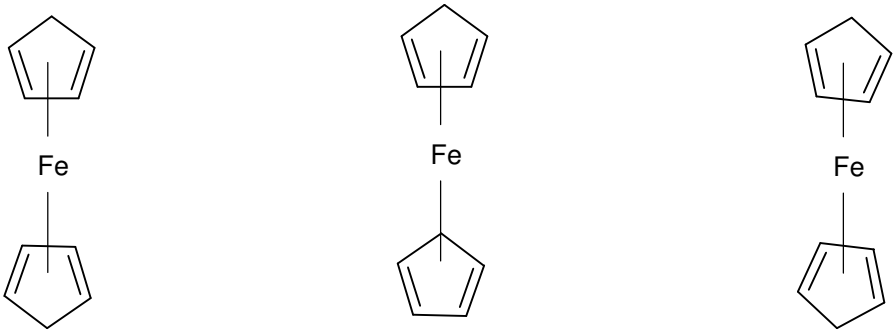
Fulvalen

$$\text{siklo-}C_5H_5MgBr + FeCl_3 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe \qquad (2.2.1)$$



Oluşan ürün beklenmeyecek şekilde kararlıdır, havada bozunmadan süblimleşebilir. Diels-Alder tepkimesi ve katalitik hidrojenlenmeye karşı dayanıklıdır.1956' da X-ışınları kırınım yöntemi, molekülde birbirine parelel C_5H_5 halkaları arasında bir demir atomu bulunduğunu ve yapının sandviçe benzediğini göstermiştir. Fakat yapının ayrıntıları çelişkilidir.

Bu konuda yapılan ilk çalışma, halkaların çapraz bir şekilde (D_{5d}) olduğunu belirtirken, gaz fazındaki elektron kırınım çalışmaları ferrosendeki halkaların çakışık (D_{5h}) veya çakışığa çok yakın bir biçimde olduğunu ifade eder. Yakın zamanda yapılan X-ışınları kırınım çalışmaları, katı ferrosenil çeşitli kristal fazlarda tespit edebilmiştir. Ferrosen 98 K 'de çakışık biçimdedir. Yüksek sıcaklıklarda halkalar hafifçe dönmekte ve çarpık bir biçim (D_5) almaktadır.



D_{5d}	D_{5h}	D_5
Çapraz halkalar	Çakışık halkalar	Kısmen dönmüş halkalar

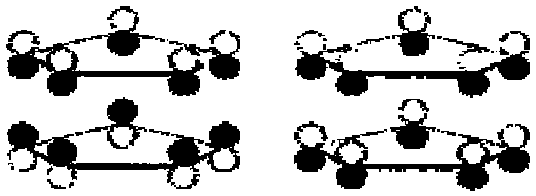
Şekil 2.2.1.1. Ferrosenin konformasyonları

Ferrosende halkalar birbirine parelel ve metal atomu aralarında olacak şekilde sandviç biçiminde düzenlenmiştir. Buradaki incelemede ferrosenin çakışık D_{5h} biçimi gaz fazı ve düşük sıcaklıktaki veriler ile de uyumludur. Çapraz biçimin kullanılması ile de benzer molekül orbitalleri elde edilir. Ferrosendeki bağlanmanın açıklanması genellikle molekülün en kararlı biçimi olduğuna inanılan D_{5d} simetrisine dayandırılır.

Ferrosendeki elektron sayımı iki yolla yapılabilir; ilk yönteme göre ferrosen, iki tane 6-elektronlu siklopentadienil ($C_5H_5^-$) iyonu içeren bir demir(II) kompleksidir. İkinci yönteme göre ise iki nötral 5-elektronlu C_5H_5 ligandı içeren bir demir(0) kompleksidir. Ferrosendeki gerçek bağlanma oldukça karmaşıktır ve çeşitli metal ligand etkileşimlerinin analizi gereklidir. Fe atomu orbitalleri ile iki C_5H_5 halkasının orbitalleri ancak uygun simetrili ise etkileşir. Ayrıca orbitallerin enerji düzeyi birbirine ne kadar yakın ise etkileşimi o kadar kuvvetli olur (Shriver et al, 1990; Misseler et al, 1991).

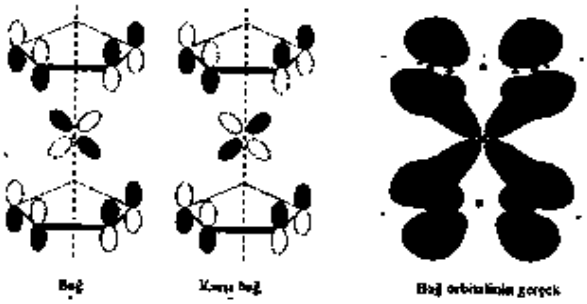
Bir çift C_5H_5 halkasının grup orbitalleri oluşturmak için, aynı enerjiye yani aynı sayıda düğüme sahip molekül orbitalleri eşleştirilir. Örneğin, bir halkanın sıfır-düğümlü orbitali diğer sıfır düğümlü orbitali eşleştirilir. Bu işlem sırasında düğüm düzlemleri birbirine uyan molekül orbitalleri eşleştirilmelidir.

Ayrıca her bir eşleşmede halkadaki orbitallerin olası iki yönelimi vardır; Birbirine doğru yönelmiş aynı işaretli orbital lobları ile birbirine doğru yönelmiş zıt işaretli orbital lobları. Örneğin, C_5H_5 halkasının sıfır-düğümlü orbitalleri Şekil 2.2.1.2.'de gösterilebildiği gibi iki şekilde eşleştirilebilir.



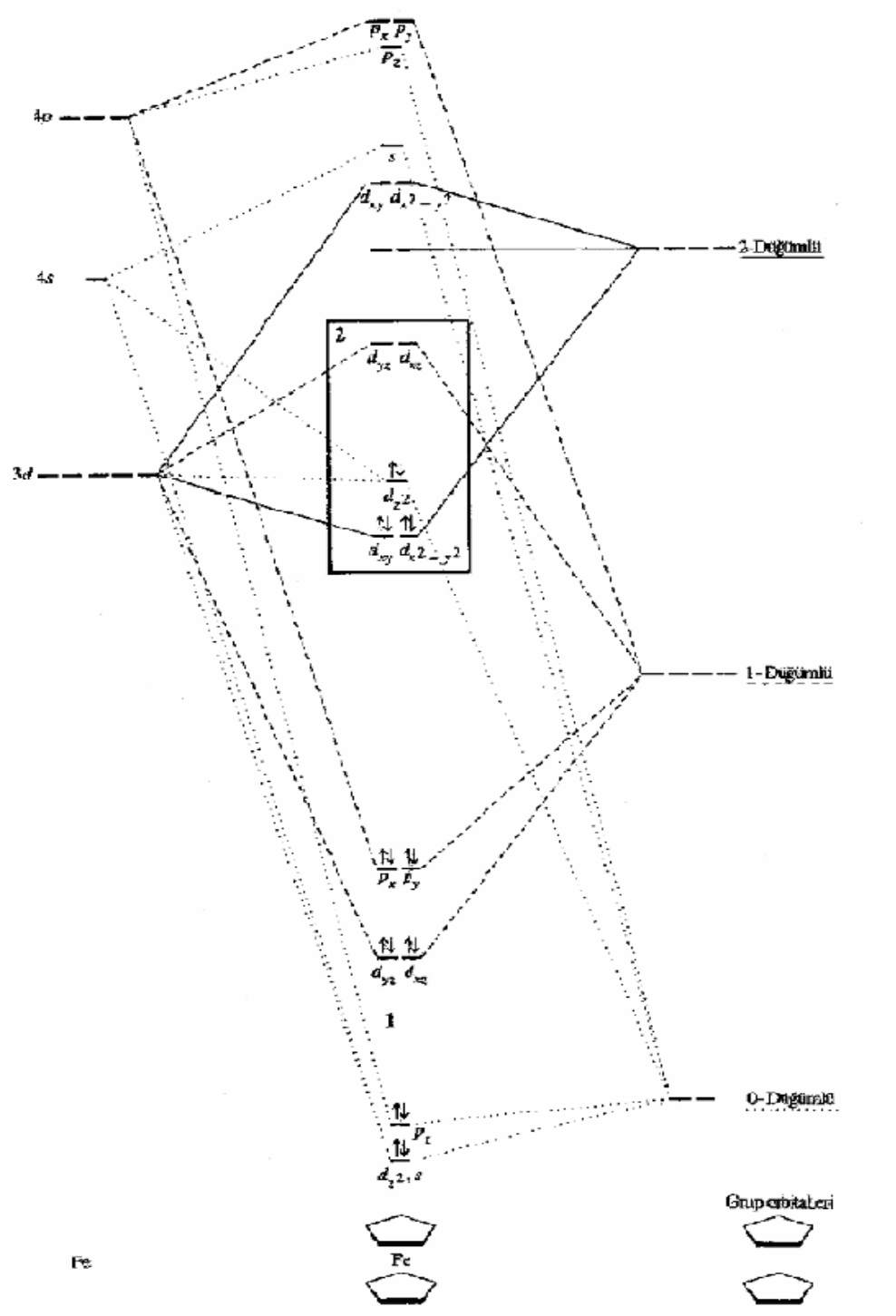
Şekil 2.2.1.2. Birbirlerine doğru yönelmiş aynı ve zıt işaretli orbital lobları

Ferrosenin molekül orbital diyagramını oluşturmak için grup orbitalleri ile arasındaki etkileşim görülmektedir. Bu grup orbitali Şekil 2.2.1.3.'de gösterilen düğümlü grup orbitallerinden biridir. Bu etkileşim sonun da bir bağ ve bir karşı bağ molekül orbitalleri meydana gelir.



Şekil 2.2.1.3. Demirin d_{yz} orbitali ile uygun simetrili grup orbitali ile etkileşimi

Ferrosenin molekül orbital diyagramını oluşturmak için, grup orbitalleri ile Fe üzerindeki uygun simetrili s, p ve d orbitalleri eşleştirilmelidir Ferrosen molekül orbital diyagramı Şekil 2.2.1.4.'deki gibidir.



Şekil 2.2.1.4. Ferrosenin molekül orbital enerji düzeyleri

Şekil 2.2.1.4' de **1** ile gösterilen kısımda metalin d_{yz} orbitalinin etkileşmesi ile oluşan bağ orbitalinin etkileşmesi ile oluşan bağ orbitali belirtilmiştir ve bir elektron çifti içerir; **2** ile gösterilen kısımda ise karşı bağ orbitali belirtilmiştir.

Ferrosen orbitallerinin en ilginç yanı, büyük oranda d orbitali karakterine sahip olmalarıdır. Şekilde çerçeve içinde gösterilmiş olan HOMO ve LUMO orbitalleri de d orbitali karakterine sahiptir. Büyük oranda d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ karakterine sahip olan bu molekül orbitalleri, zayıf bağ orbitalleridir ve doludur. Bir sonraki orbital büyük oranda d_{z^2} karakterine sahiptir, aslında bağ yapmayan orbitaldir ve doludur. Bundan sonraki iki orbital, başlıca d_{xz} ve d_{yz} karakterine sahiptir ve boştur.

Ferrosenin bağlanması şöyle özetlenebilir. η^5-C_5H_5 ligandlarının dolu orbitalleri, demir ile etkileşerek kararlı hale gelmişlerdir. Metal ile bağ etkileşmesi yapan, sıfır-düğümlü ve bir-düğümlü grup orbitallerinin enerjilerindeki düşmeye özellikle dikkat edilmelidir. Oluşan molekül orbitalleri ağırlıklı olarak ligand karakterlidir.

Sonraki en yüksek enerjili orbitaller, büyük oranda demirin d orbitallerinden türemiştir; d^6 demir (II) iyonunda bu orbitaller 6 elektron tarafından doldurulur; bu molekül orbitalleri d_{z^2} den oluşmuş molekül orbitali hariç daha az ligand karakterine sahiptir. d_{z^2} şeklinde işaretlenmiş molekül orbitali hemen hemen hiç ligand karakteri içermez; çünkü koni şeklindeki düğüm yüzeyine sahip bu orbital, doğrudan grup orbitallerinin loblarına doğru yönelir; bu nedenle çok zayıf örtüşme meydana gelir; aslında demir üzerine yayılmış bağ yapmayan molekül orbitalini oluşturur. Ferrosenin molekül orbital gösterimi 18 elektron kuralına uyar (Miessler et al, 1991).

Ferrosen genel olarak Fe(II) klorür ile siklopentadienilin reaksiyonu ile elde edilir. Ferrosenin eldesine örnek yollardan biri, sodyum metali ile hidrokarbonun deprotonlanmasını içerir. Oluşan sodyum tuzu daha sonra Fe(II) ile reaksiyona girer.

$$C_5H_6 + Na \xrightarrow{THF} C_5H_5Na + \tfrac{1}{2} H_2 \qquad (2.1.2)$$

$$2NaC_5H_5 + Fe \xrightarrow{THF} Fe(C_5H_5)_2 + 2NaCl \qquad (2.1.3)$$

Başka bir yol KOH veya NaOH gibi güçlü bir baz ve siklopentadienil karışımının Fe(II) ile reaksiyona sokulmasıdır (Neuse et al,1988). Reaksiyona ilişkin eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$2KOH + C_5H_6 \longrightarrow KC_5H_5 + KOH.H_2O \qquad (2.1.4)$$

$$KC_5H_5 + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2KCl \qquad (2.1.5)$$

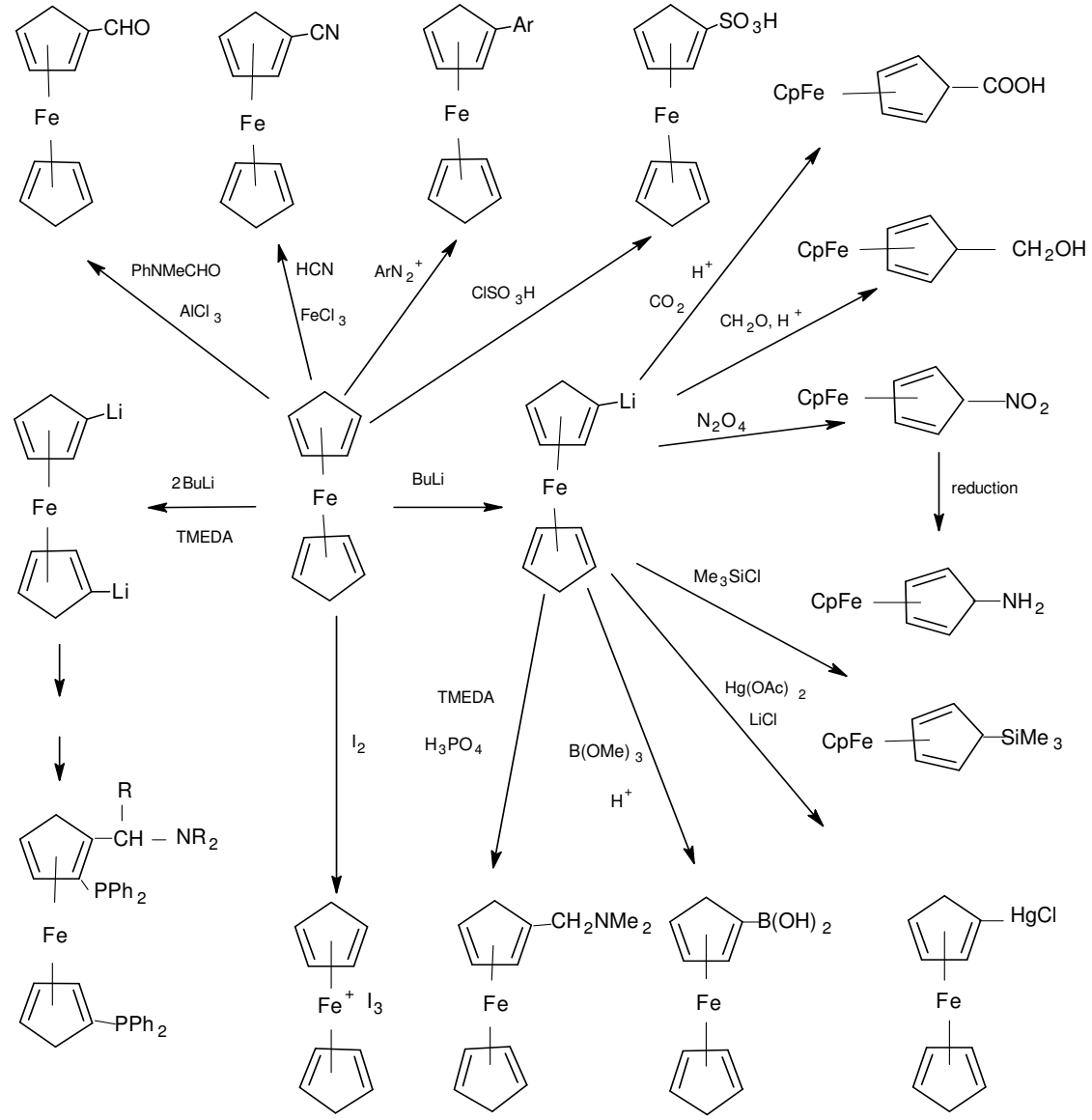
$(C_5H_5)_2Fe$ sentezine ilişkin diğer bir yöntem C_5H_5MgBr Grignard reaktifini kullanmak ve Fe(II) iyonu ile bunu reaksiyona sokmaktır (Tannak et al, 1999)(2.1.6).

$$C_5H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2MgBrCl \qquad (2.1.6)$$

Metal tuzu ve siklopentadienil karışımı üzerine bir baz eklenmesi ile $(C_5H_5)_2Fe$ sentezlenebilmektedir (Gibson et al 2000) (2.1.7).

$$FeCl_26H_2O + C_5H_5^- + 2Et_2NH \longrightarrow FeCp_2 + 2Et_2NH_2^+Cl^- \qquad (2.1.7).$$

Ferrosen çok çeşitli tepkimeler verir. Bazıları siklopentadienil halkası üzerinde gerçekleşir (Miessler et al, 1991). Ferrosenin verdiği tepkimelerden bazıları Şekil 2.2.1.5' de verilmiştir.



Şekil 2.2.1.5. Ferrosenin yer aldığı bazı tepkimeler

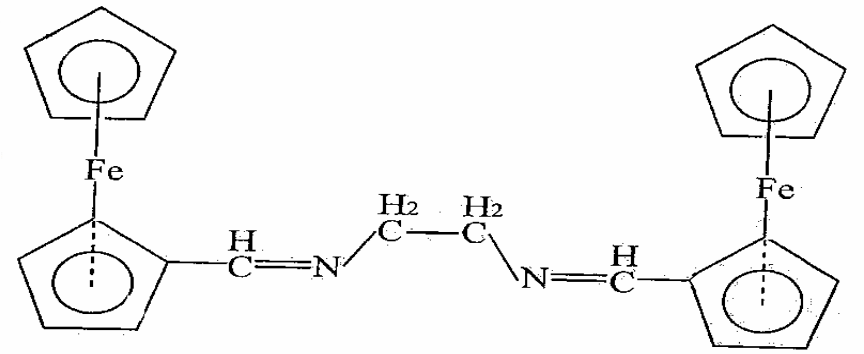
2.2.2. Ferrosen Grubu İçeren Schiff Bazları

Son yıllarda ferrosen içeren şelat ligandları ve bunların metal iyonları ile kompleks oluşumları üzerine araştırmalar yapılmış manyetik ferrosenyum radikalleri ve paramanyetik metal iyonları arasındaki etkileşimler araştırılmıştır (Neuse et al,1988).

Ferrosen içeren ligandlar kataliz, moleküler tanıma ve algılama gibi bu tür çeşitli uygulamalarda kullanıldığından koordinasyon kimyasında oldukça ilgi çekicidir. Bu uygulamaların çoğunda, çok dişli ligandlar, meydana gelen metal komplekslerin üzerinde yol açtıkları yapısal ve elektronik özeliklerin değişmesinden dolayı değişik açil ferrosenlerden sağlanan Schiff baz ligandları, geniş çapta kullanılan çok dişli ligandların yararlı bir sınıfını oluştur (Benito et al 1993; Lloris et al 1999; Shafir et al, 2002; Petrovski et al; 2005; Koçak et al 2006).

Ferrosenkarboksialdehit (FcCHO) ve farklı amin türevlerinden kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen çok sayıda ferrosen grubu içeren Schiff bazı sentezi literatürlerde mevcuttur. Yapısı Şekil 2.2.2.1'de verilen N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (FcNN) Schiff bazının, sentezi ve yapı karakterizasyonu üzerine farklı gruplar tarafından çalışmalar yapılmıştır (Neuse et al 1988; Benito et al 1993, Li et al 1998, Zhang et al; 2001 Petrovski et al; 2005 (New J. Chem.); Petrovski et al; 2005(Inorg Chimica Acta); Koçak et al 2006).

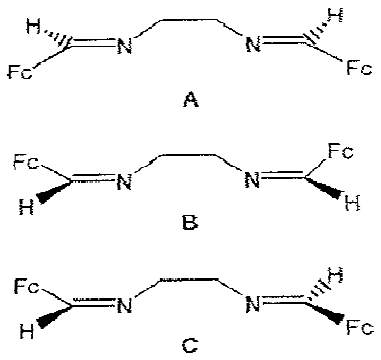
N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (FcNN) Schiff bazı ferrosenkarboksialdehit ve etilendiaminin sodyum karbonat ile susuz metanol içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Schiff bazı diklorometan, etanol ve metanolde çözünür, fakat bunun kompleksleri DMF ve DMSO' da çözünür ya da az çözünür (Zhang et al, 2001).



Şekil 2.2.2.1. N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin'in yapısı

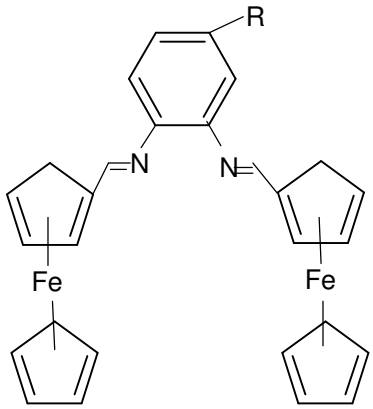
‘

Petrovski ve arkadaşları FcNN ligandının çözeltideki ^{1}H NMR'nı incelediklerinde, sadece trans trans (A) izomeri halinde bulunduğunu tespit etmişlerdir. Bu ligandın metale bağlanması durumunda ise, Şekil' 2.2.2.2'de B'de cis cis, C'de de cis trans şeklinde farklı izomerleri olması söz konusu olabilir. (Petrovski et al, 2005 Inorg Chimica Acta).



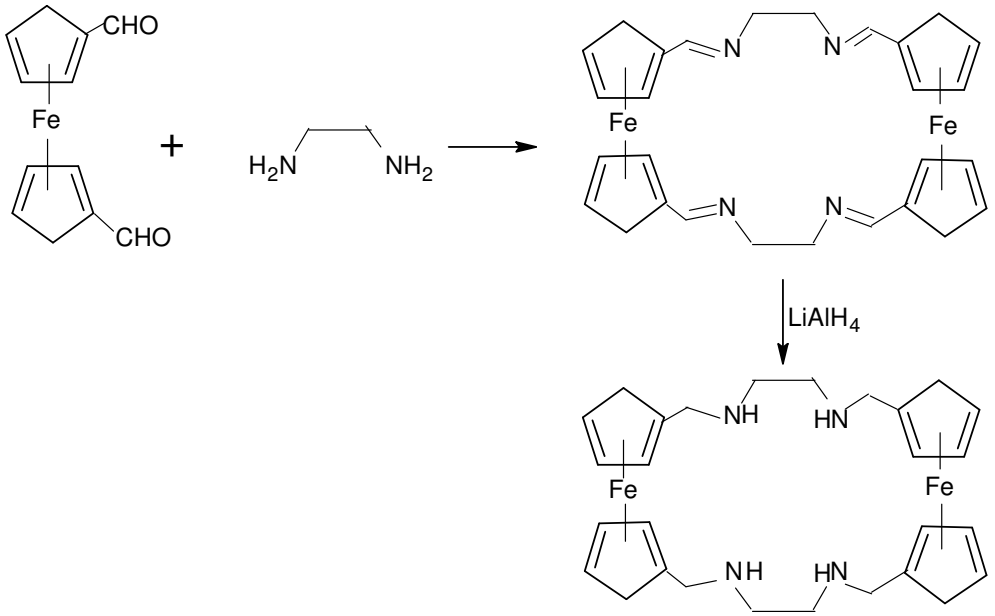
Şekil 2.2.2.2. FcNN ligandının izomerleri

Li ve arkadaşları FcNN ligandından(L1), yapısı Şekil. 2.2.2.3.'de verilen ferrosen grubu içeren, R grubunun H, Me, Cl, NO_2 olarak değiştiği [1,2-bis(ferrosen-1-ilmetilenamino)benzen (L2), 4-metil (L3), 4 kloro (L4) ve 4-nitro(L5)] Schiff bazlarını hazırlamışlardır (Li et al, 1998).

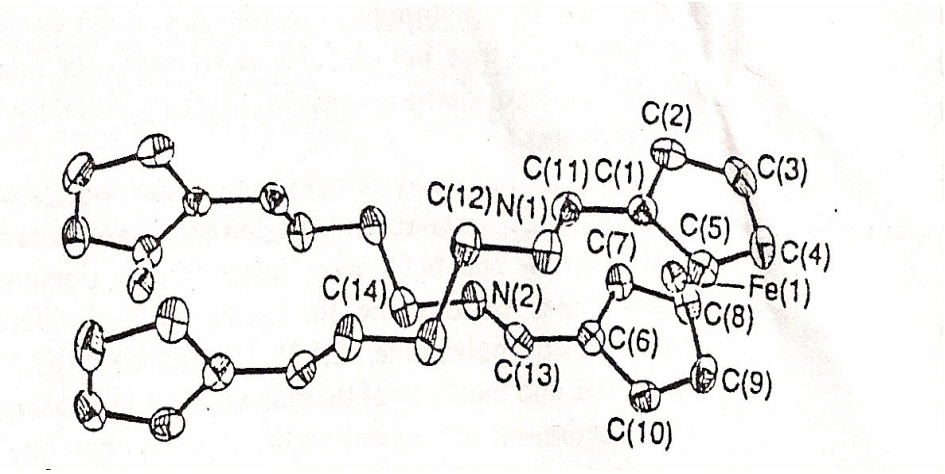


Şekil 2.2.2.3. Çift dişli diferrosenil Schiff baz türevleri (R = H(L2), Me(L3), Cl(L4), NO_2(L5))

Ferrosen-1,1'-dikarbaldehit ve etan-1,2-diaminin reaksiyonundan Schiff bazı türevi 2,5,19,22-tetraaza[6,6](1,1')ferrosenofan-1,5-dien sentezlenerek kristal yapısı X-ray analizi ile belirlenmiştir. (Şekil 2.2.2.5.) 2,3,19,22-tetraaza[6,6](1,1')ferrosenofan-1,5-dien'in $LiAlH_4$ ile hidrojenasyonu ile kristallografik olarak tanımlanan 2,5,19,22-tetraaza[6,6](1,1') ferrosenofan amini Tendero ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Tendero et al, 1996).

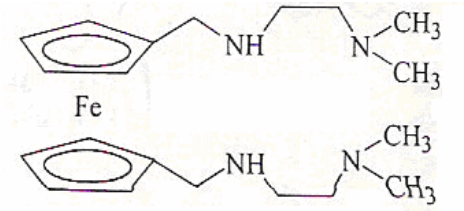


Şekil 2.2.2.4. 2,5,19,22-tetraaza(6,6)(1,1') ferrosenofan amininin sentezi

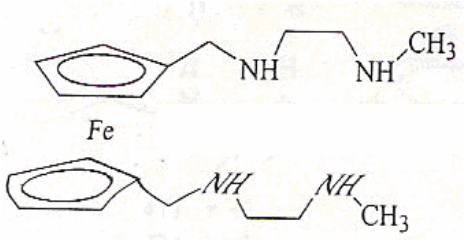


Şekil 2.2.2.5. 2,5,19,22-tetraaza[6,6](1,1') ferrosenofan amininin kristal yapısı

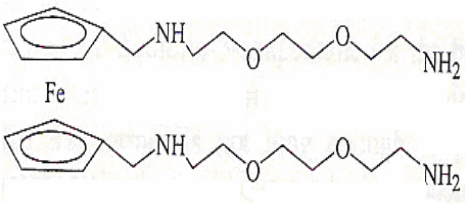
Beer ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş Şekil 2.2.2.6 (a)'da verilen susuz 1, 1'-Bis (5-metil-2,5 diazahekzil) ferrosen, 1,1diformil ferrosen ve N-metiletanın-1,2 diaminle metanolde geri kaynatılmasıyla oluşur. Şekil 2.2.2.6 (b)'de verilen N,N-dimetil ve 1,1'-bis(2,5-diazahekzil) ferrosen ise şekil(a)'daki Schiff bazının $LiAlH_4$' le indirgenmesi sonucu oluşur. (a) ve (b) komplekslerinin çözeltileri; bir gece boyunca geri kaynatılarak bunların parlak sarı renkli çözeltilerinden hazırlanır. Şekil 2.2.2.6 (a)'daki Schiff bazıyla Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) iyonları 1:1 oranında reaksiyona sokularak tek ve çift çekirdekli kompleksler oluşur. Kompleksler tek zincirlide iki zincirlide olabilir. Şekil 2.2.2.6 (c)'de verilen 1,1'-Bis (1-amino-5,8diokza-2azadekil) ferrosen 1,1' diformilferrosenin 2-2'-etilendioksobisetilendiaminle reaksiyonundan, Şekil 2.2.2.6 (d)'de verilen 1,1'-Bis (5-morfolin-2azapentil) ferrosen, aminoformorfolin 1,1diformil ferrosenin $NaBH_4$' le indirgenmesi ile oluşur (Vigato et al, 2004).



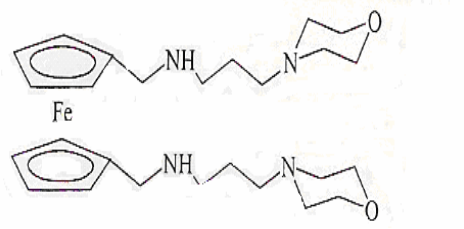
(a)



(b)



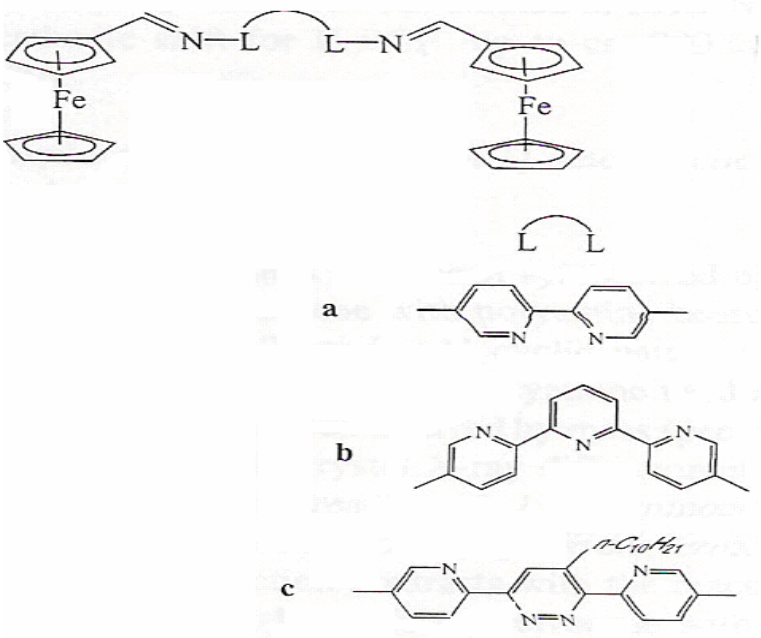
(c)



(d)

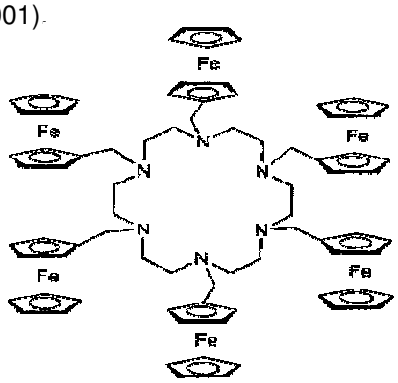
Şekil 2.2.2.6. 1,1'-Bis (5-metil-2,5ddiazahekzil) ferrosen (a) ve 1,1'-bis(2,5-diazahekzil) ferrosen (b) 1,1'-Bis (1-amino-5,8diokza-2azadekil) ferrosen (c) 1,1'-Bis (5-morfolin-2azapentil) ferrosen (d)

Asselin ve arkadaşları tarafından uygun poliaminle formilferrosenin 2:1 molar oranındaki reaksiyonuyla Şekil 2.2.2.7.'deki a' dan c' ye kadar olan birbirinden farklı Schiff bazları sentezlenir. Schiff bazları 1,3 diaminobenzenle dimetilformamid ve 1,1'-didodesilferrosendikarbaldehitin yerdeğiştirme reaksiyonundan asitle ya da asitsiz olarak sentezlenir. Schiff bazları genelikle kloroform, THF gibi çoğu organik çözgenlerde çözünür. Şekil 2.2.2.7.'deki Schiff bazlarından a suda b'den daha çok çözünür. Bunların tetra ve hegza karbonilli molibden kompleksleri de sentezlenmiştir (Vigato et al, 2004).



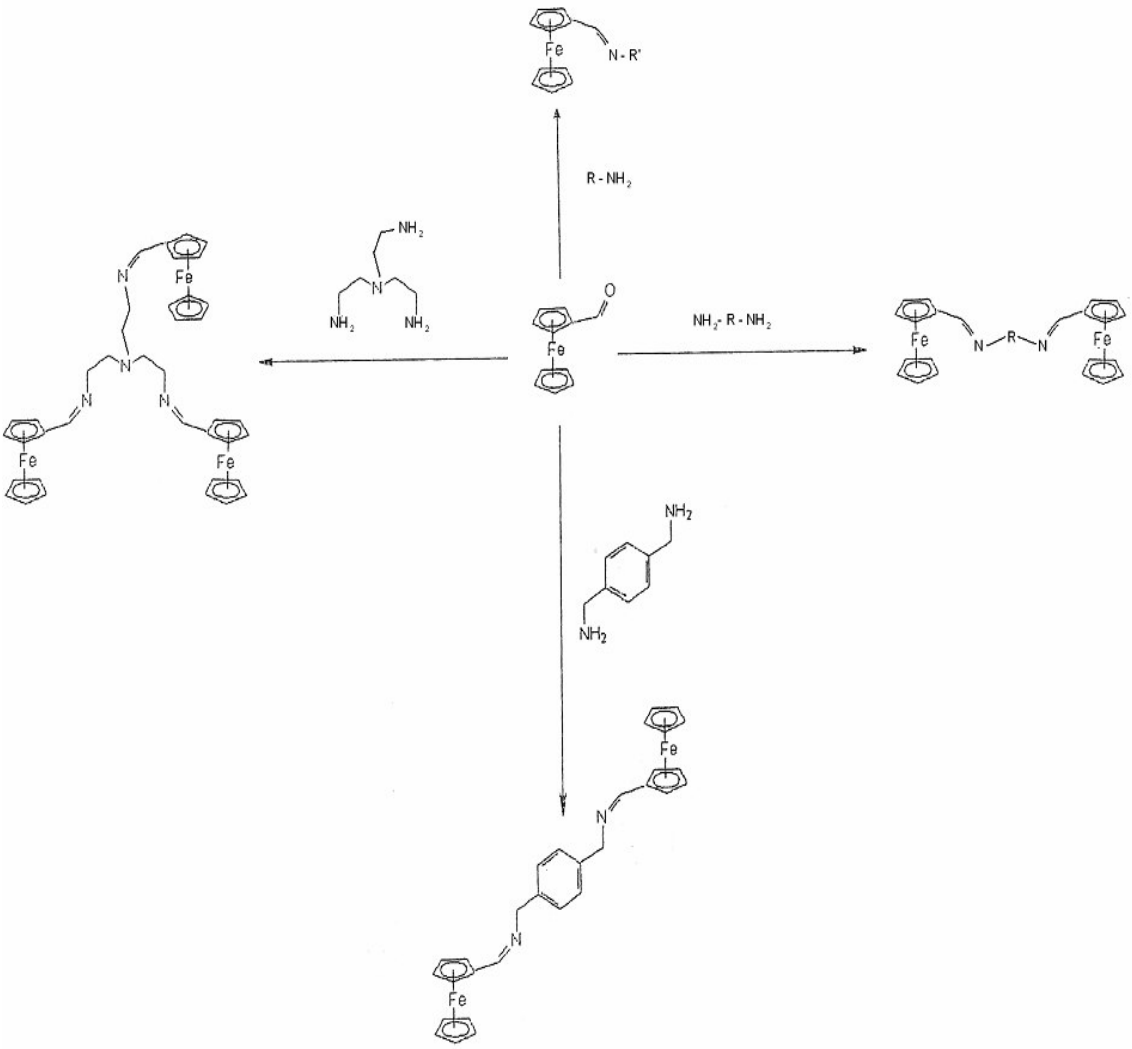
Şekil 2.2.2.7. 1,1'-didodesilferrosendikarboaldehit türevli 1,1'-didodesilditiyoferrosenle dimetilformamidin reaksiyonu sonucu sentezlenen Schiff bazları

Redoks fonksiyonları gösteren Şekil 2.2.2.8'da verilen 1,4,7,10,13,16-hekza(ferrosenmetil)-1,4,7,10,13,16-hekzaazosiklooktadekan sentezlenerek elektrokimyasal ve metal ekstraksiyon özellikleri Lloris ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Lloris et al, 1998; Lloris et al, 1999; Lloris et al, 2001).



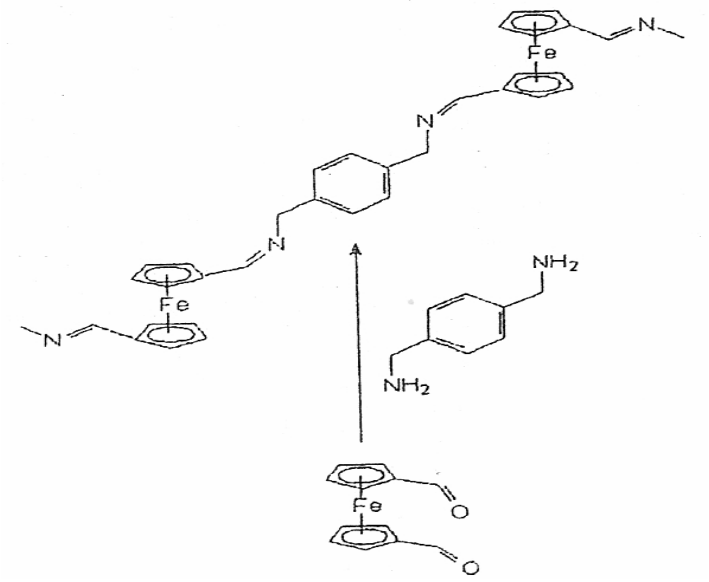
Şekil 2.2.2.8. 1,4,7,10,13,16-hekza(ferrosenmetil)-1,4,7,10,13,16-hekzaazosiklooktadekanın yapısı

Togni ve arkadaşları tarafından sentezlenen ferrosenli amin ya da imin gibi görünen; imin türevlerini içeren Fc–CH=N-R gruplu ligandlar vardır. İndirgenmiş ferrosen aminleri uygun (Cu^{+} , $Cu^{+2,}$, $Ni^{+2,}$ $Pd^{+2,}$ Rh^{+3}) metal tuzlarıyla reaksiyona girerek kompleks oluşturur. Ligand ve kompleksler, iki ya da üç ferrosen grubu içerir ve aynı bileşikte Fc–CH=NR, CH_2 –N =CHR yada Fc-CH_2–NHR gruplarını içerebilir. Formilferrosen ve uygun aminlerle sentezlenen farklı Schiff bazlarına örnekler Şekil 2.2.2.9' da verilmiştir. Benzer çalışmalarda Cd^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2} geçişleri uygun pH' da reaksiyonu kolaylaştırır (Vigato et al, 2004).



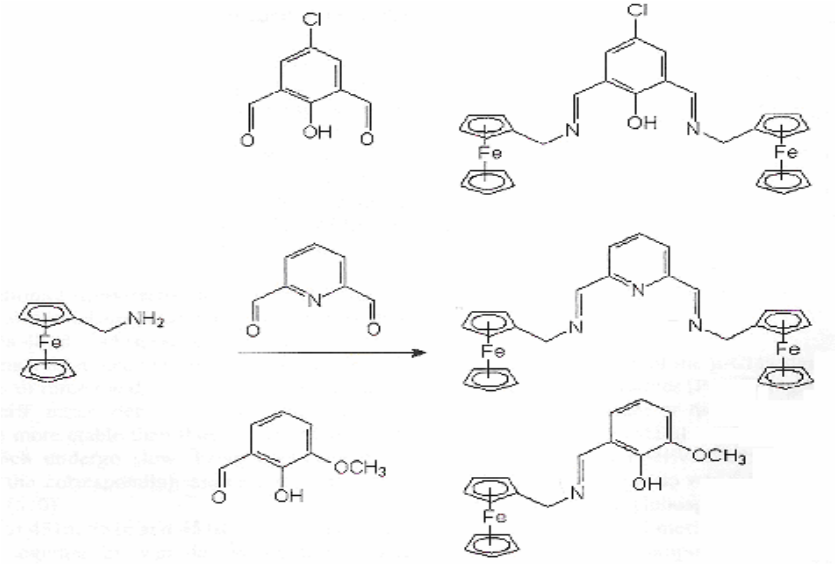
Şekil 2.2.2.9. Formilferrosen ve uygun aminlerle sentezlenen farklı Schiff bazlarına örnekler

Makro siklik olmayan Schiff bazlarına bir örnek de, Şekil 2.2.2.10.' de verilmiştir. Bu Schiff bazı 1,1'- diformilferrosenin uygun poliamin olan 1,4 diaminometilbenzenle 1:1 molar oranında reaksiyona girmesiyle oluşur (Vigato et al, 2004).



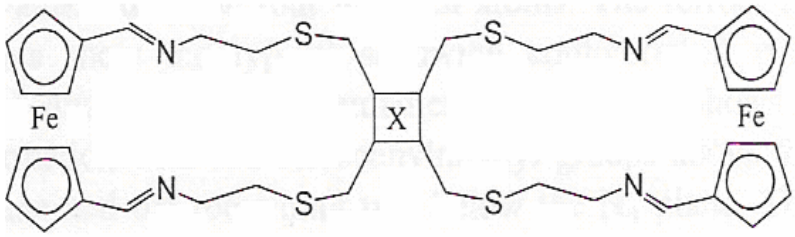
Şekil 2.2.2.10. 1,1'-diformilfrosenin uygun aminle 1:1 molar oranında reaksiyona girmesiyle oluşan farklı bir Schiff bazı

Beer ve arkadaşları tarafından aminometilferrosen'le uygun molar oranında 2,6-diformilpiridin, 2,6-diformil 4-klorofenol salisilaldehit, 3-metoksi-2-hidroksi benzaldehit'in verdiği üç ayrı reaksiyondan Şekil 2.2.2.11' deki gibi siklik olmayan 3 farklı Schiff bazı sentezlenmiştir (Vigato et al, 2004).



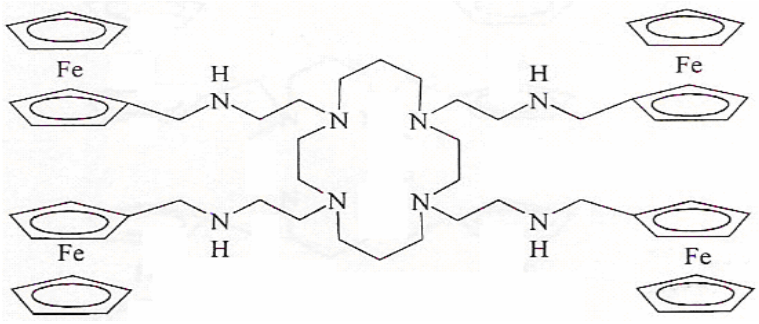
Şekil 2.2.2.11. Aminometilferrosen'le reaksiyona giren 2,6-diformilpiridin, 2,6-diformil 4-klorofenol salisilaldehit, 3-metoksi-2-hidroksi benzaldehit'in verdiği üç ayrı reaksiyondan sentezlenen üç ayrı Schiff bazı örnekleri

Comba ve arkadaşları tarafından sentezlenen Şekil 2.2.2.12' deki kompleksin yapısı simetri merkezlidir. İki ferrosenil grupları karşılıklı olarak birbirine pareleldir. NMR ölçümlerinden kompleksin ekzo ve endo şeklinde iki izomerinin olduğu tespit edilmiştir. İki ferosenil grubu içeren çiftli makrosiklik ligandlar exo/endo 1, 1', 1'', 1'''[1, 2, 4, 5-tetrakis(5aza-2thia-hegza-5enil)benzen], 1, 1', 1'', 1'''[1, 2, 4, 5- tetrakis(5aza-2thia-hegza-5enil)etan], 1, 1', 1'', 1'''[1, 2, 4, 5-tetrakis(5aza-2thia-hegza-5enil)metan] 1,1 diformilferrosenle uygun poliaminin 1:1 molar oranında yerdeğiştirmesiyle sentezlenir. Benzenli kompleksin exo/endo izomerleri 10:3 oranındaki reaksiyonundan ^{13} C NMR verilerine bağlı olarak gözlenir. Etanlı ve metanlı koplekslerde ise izomerler 10:2,5 oranındaki reaksiyonundan ^{13} C NMR verilerine bağlı olarak gözlenmiştir (Vigato et al, 2004).



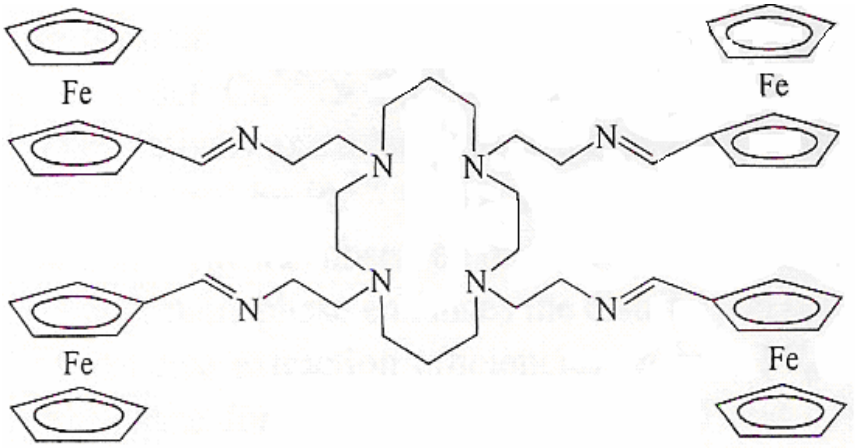
Şekil 2.2.2.12 1, 1', 1'', 1'''[1, 2, 4, 5-tetrakis(5aza-2thia-hegza-5enil)benzen] Schiff bazı ligandı

Polyazaanalin N,N',N'',N'''-tetrakis(4-ferrosenil-3azobutil)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan Şekil 2.2.2.14'de verilmiş zincirli makrosiklik yapıdaki Schiff bazının indirgenmesi ile hazırlanır.



Şekil 2.2.2.13. Polyazaanalin N, N', N'', N'''-tetrakis(4- ferrosenil -3azobutil)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan zincirli bir Schiff bazı

Şekil 2.2.2.14.'deki N, N', N'', N'''-tetrakis (2 amino etil)- 1,4,8,11 tetraazasiklotetradekanın ferrosenkarboksialdehitle kırmızı yağımsı reaksiyonundan oluşur. Şekil 2.2.2.13.'deki Schiff bazı, Şekil 2.2.2.14.'deki ortada tetraaza siklik halkaya bağlı 2' si aşağıda 2'si yukarda 4 ferrosenil 3 azobutil grubu bulunan Schiff bazının, $LiAlH_4$ 'le 8' li oktaaza türevlerine indirgenmesi sonucu oluşur (Vigato et al, 2004).

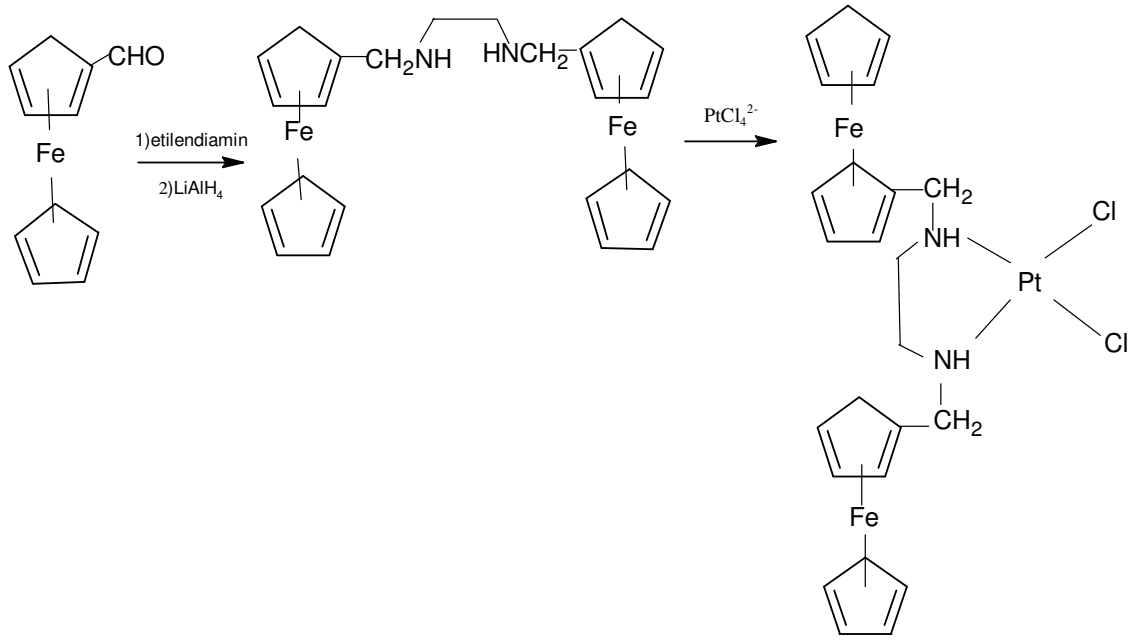


Şekil 2.2.2.14. N, N', N'', N'''-tetrakis (2 amino etil)- 1,4,8,11 tetraazasiklotetradekan zincirli bir Schiff bazı

2.3. FcNN ve Benzer Schiff Bazları ile Oluşan Metal Kompleksleri

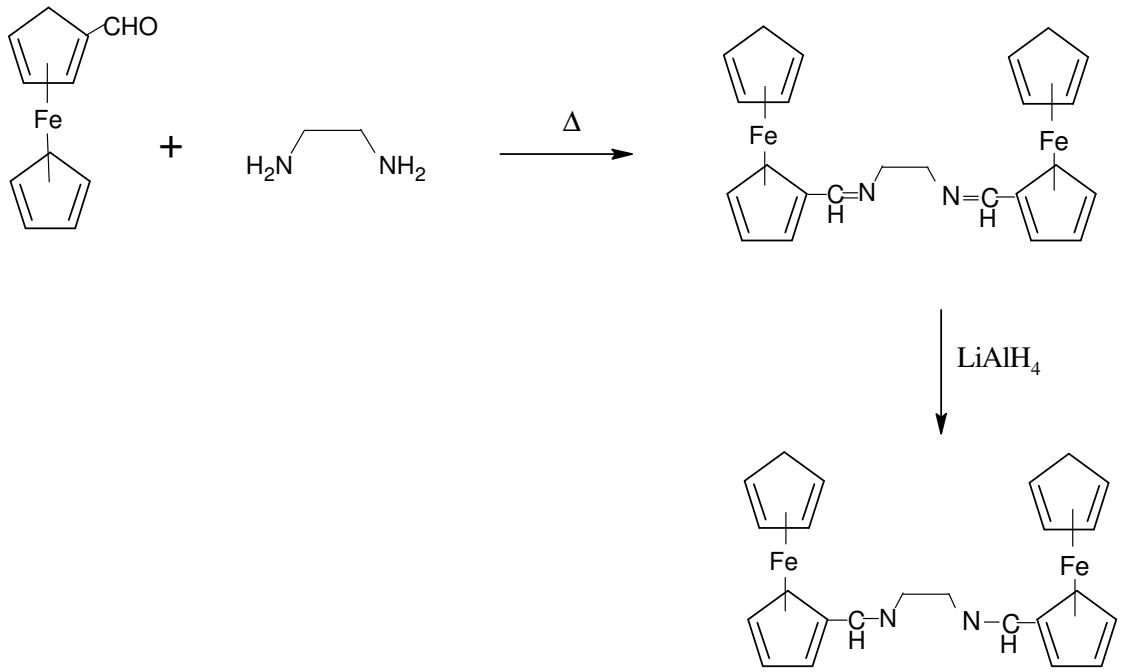
Ferrosenil Schiff bazı kompleksleri hem fotokatalizör olarak hem de biyolojik aktivatör olarak görev yapan ferrosen bölümü ve bir metal iyonu içerir. Bu kompleksler lineer olmayan optik maddelerde moleküler sensör ve biyoloji mühendislikleri gibi geniş bir alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir (Zhang et al, 2001; Lloris et al 1999; Barranco et al, 2005; Koçak et al 2006).

Biyooksitlenebilir özellikteki ferrosenil grubunun kanser önleyici madde olan; cis-platin(cis-diammindikloroplatin(II)'nin yapısal iskeleti ile birleştirilmesi ilgi çekici bulunmuştur. Dikloro(1,2-diferrosenil-2.5-diazahekzan)platin(II) ve cis-diklorobis(1-ferroseniletilamin)platin(II) bu tür kombinasyonlara örnek gösterilmektedir. Yapısı Şekil 2.3.1.'de verilen dikloro(1,2-diferrosenil-2.5-diazahekzan)platin(II) kompleksinin sentezi; pH≥7' de sulu EtOH içerisinde $PtCl_4^{2-}$ anyonu ile 1,2-diamin1,1,6-diferrosenil-2,5-diazahekzan'ın (FcNN) ligandının reaksiyona girmesiyle gerçekleştirililir. Kompleksin yapısı ^1H NMR, IR spekroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır (Neuse et al, 1998).



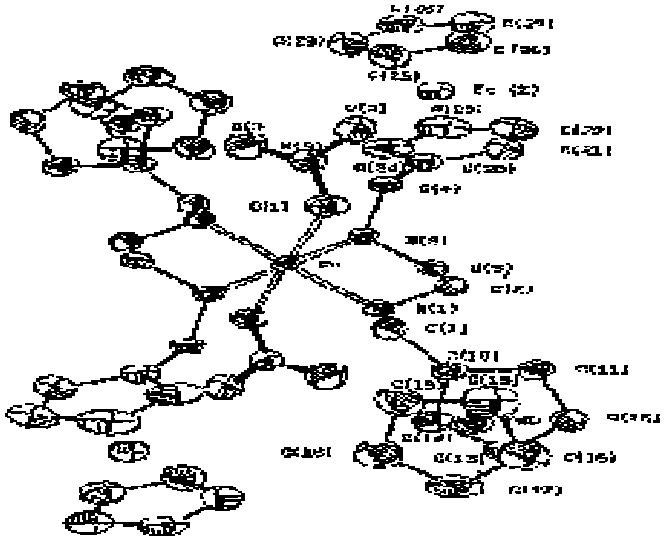
Şekil 2.3.1. Dikloro(1,2-diferrosenil-2.5-diazahekzan)platin(II) sentezi.

Benzer bir çalışma Benito ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada [N.N'-bis(ferrosenilmetilen)etilenamin] (FcNN) ligandı $LiAlH_4$ varlığında indirgenerek Şekil 2.3.2.'deki bileşik (Fc_2L) sentezlenmiştir.



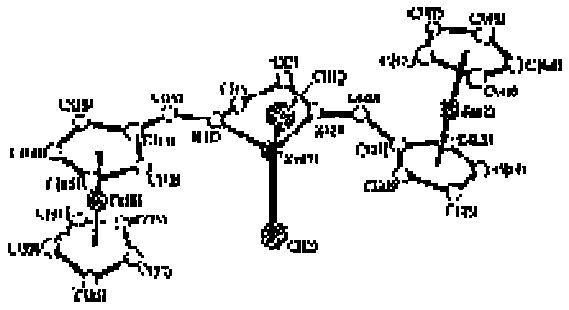
Şekil 2.3.2. FcNN ligandının $LiAlH_4$' le indirgenme reaksiyonu

Bu indirgenen FcNN ligandı ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ile asetonitril varlığında reaksiyona sokularak ortep diyagramı Şekil 2.3.3'de verilen $[Cu(Fc_2L)_2(NO_3)_2] \cdot 2CH_3OH$ kompleksi elde edilmiştir. Ayrıca bu kompleksin elektronik özellikleri incelenerek döngüsel voltametri çalışmaları yapılmıştır (Benito et al, 1993).



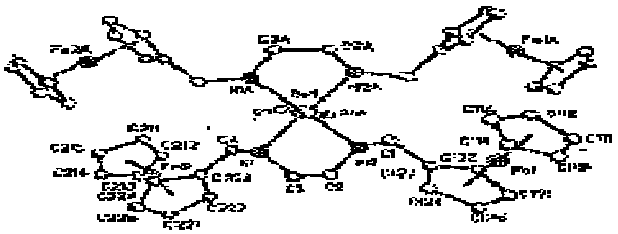
Şekil 2.3.3. $[Cu(Fc_2L)_2(NO_3)_2]\cdot 2CH_3OH$ kompleksinin Ortep diyagramı

FcNN Schiff baz ligandının $ZnCl_2$ ile oluşturduğu kompleks $[ZnCl_2(FcNN)]$ Li ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir ve yapısı X-Ray ile aydınlatılmıştır. Bu yapıya ilişkin ortep diyagramı Şekil 2.3.4 de verilmiştir. Li ve arkadaşları komplekste, tek kristal yapısı görüldüğünü ve tetrahedral yapının bozulduğunu rapor etmişlerdir. FcNN ligandını içeren Şekil 2.3.3.' de verilen Schiff baz komplekslerinin hem $ZnCl_2$ hem $ZnBr_2$ türevleri aynı grup tarafından elde edilerek yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR spekroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır (Li et al, 1998).



Şekil 2.3.4. $[ZnCl_2(FcNN)]$ kompleksine ait Ortep diyagramı

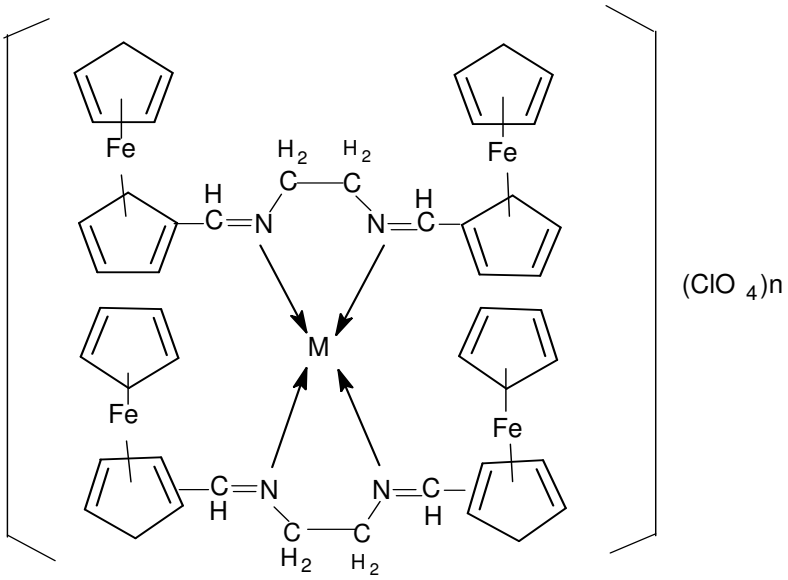
Knosen ve arkadaşları FcNN (N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin) ligandı ile $[ReO(PPh_3)_2Cl_3]$ kompleksinin reaksiyonu sonucu $[ReO_2(FcNN\text{-}N,N')_2]^+$ kompleksinin sentezini rapor etmişlerdir (Knosen et al, 2000).



Şekil 2.3.5. $[ReO_2(FcNN\text{-}N,N')_2]^+$ kompleksine ait Ortep diyagramı.

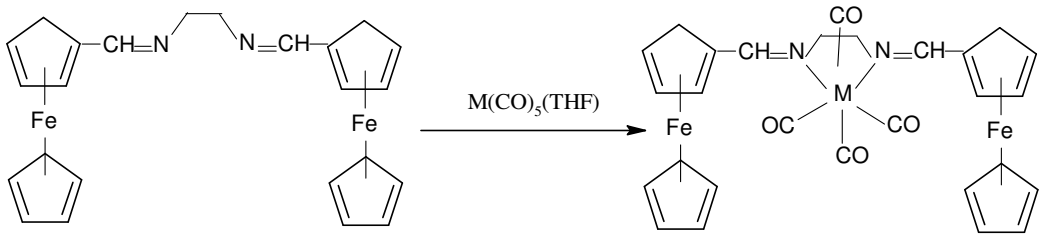
$M(ClO_4)_n{\cdot}6H_2O$ [M = Zn(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(III)] tuzlarının alkol içerisinde N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (FcNN) Schiff bazı ile reaksiyonu sonucu $[M(FcNN)_2]\ (ClO_4)_n$ formülasyonundaki kompleksler elde edilmiştir (Zhang et al, 2001).

$$M(ClO_4)_n\ 6H_2O + 2\ FcNN \longrightarrow [M(FcNN)_2]\ (ClO_4)_n + 6H_2O$$



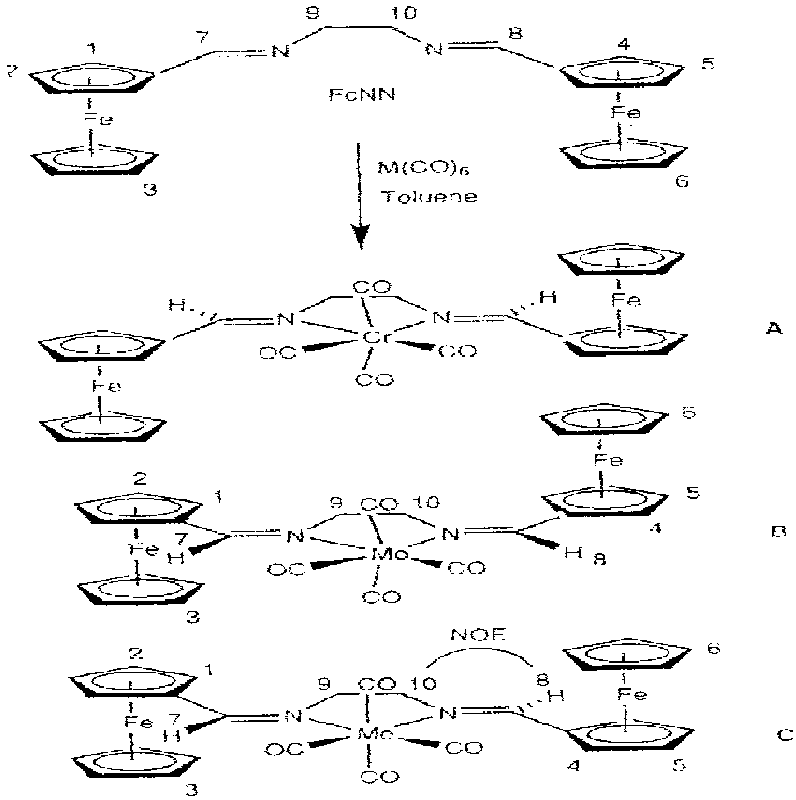
Şekil 2.3.6. $[M(FcNN)_2]{\cdot}(ClO_4)_n$ kompleksinin yapısı (n=2, M=Zn(II), Co(II), Ni(II), n=3, M=Fe(III))

$FcNNM(CO)_4$ (M : Cr , Mo , W) komplekslerinin sentezi farklı bir yöntem kullanılarak Bildstein ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışmada THF içerisindeki aşırı miktarda $M(CO)_6$ (M : Cr , Mo , W) çözeltisi bulunan civa lambası kullanılarak 150 w yüksek basınç altında 2 saat süreyle fotoliz edilerek sentezlenmiştir (Bildistein et al, 2000).



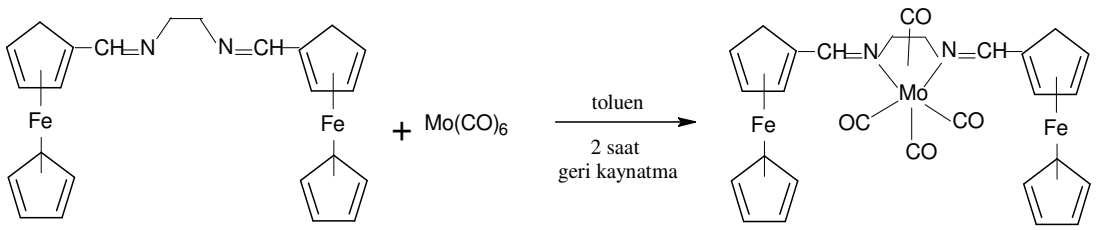
Şekil 2.3.7. $FcNNM(CO)_4$ komplekslerinin sentezine ilişkin reaksiyon M: Cr, Mo, W

Petrovski ve arkadaşları tarafından FcNN ligandının Cr ve Mo tetrakarbonilli kompleksleri hazırlanmıştır. Bu komplekslerde serbest ligandaki C=N bağlarıyla alakalı olarak cis cis ve cis trans olmak üzere iki izomer yapısı gözlenir ve bu izomerler ^{13}C NMR ölçümleriyle ispatlanmıştır. Fakat burada sadece Cr tetrakarbonil komplekslerinde trans trans izomeri gözlenmektedir. Cr ve Mo tetrakarbonilli komplekslerin yapıları IR, ^{13}C NMR, Kütle ve CV yöntemleriyle Petrovski ve arkadaşları tarafından aydınlatılmıştır (Petrovski et al, 2005).



Şekil 2.3.8. $FcNNCr(CO)_4$, $FcNNMo(CO)_4$ komlekslerinin A B C deki cis trans izomer yapıları

$M(CO)_6$ formülasyonundaki Cr ve Mo karbonil kompleksleri ile N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (FcNN) ligandının reaksiyonunda $FcNNMo(CO)_4$ ve $FcNNCr(CO)_4$ komplekslerinin sentezi rapor edilmiştir. $FcNNMo(CO)_4$ komleksinin iki izomerik formu C=N arasındaki serbest bağlara ilişkin geometrileri cis-cis ve cis-trans formda NMR'da gözlenir. $FcNNCr(CO)_4$ kompleksinde Cr kompleksleri için sadece trans-trans izomerisi gözlenir. $[FcNNM(CO)_4]$ yapısındaki bileşiklerin dönüşümsüz oksidasyon prosesinde elektrot yüzeyinde bir film şeklinde toplandığı gözlenmiştir (Petrovski et al, 2005).



Şekil 2.3.9. $FcNNCr(CO)_4$ ve $FcNNMo(CO)_4$ komplekslerinin sentezine ilişkin reaksiyon
M: Mo,Cr

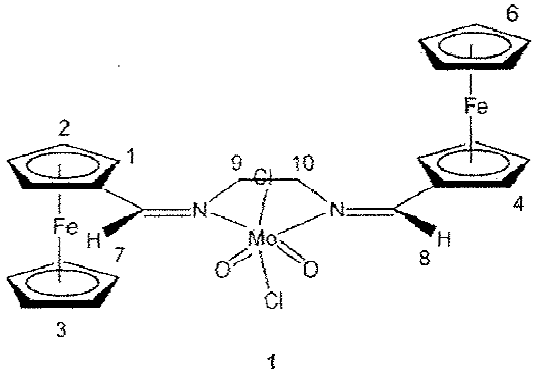
Benzer bir çalışma farklı şekilde Koçak ve arkadaşları tarafından 2006 yılında gerçekleştirilmiş, $(FcNNM(CO)_4)$(M: Cr, Mo, W) kompleksi şekil (2.2.2.9) da verilmiştir. Koçak ve arkadaşları tarafından $Cr(CO)_4(\eta^{2:2}\text{-COD})$, $Mo(CO)_4(\eta^{2:2}$ –NBA) $W(CO)_5(\eta^{2}\text{-btmse})$' in N,N'-bis(ferrosenilmetilenetilendiamin) (FcNN) ligandıyla sıcaklıkla yer değiştirme reaksiyonundan $M(CO)_4(FcNN)$ kompleksinin oluşumu (2.3.1), (2.3.2), (2.3.3) denklemlerinde tanımlanmıştır (Koçak et al, 2006).

$$Cr(CO)_4(\eta^{2:2}\text{-COD}) + FcNN \xrightarrow[\text{toluen}]{} Cr(CO)_4(FcNN) + COD \qquad (2.3.1)$$

$$Mo(CO)_4(\eta^{2:2}\text{–NBD}) + FcNN \xrightarrow[\text{toluen}]{} Mo(CO)_4(FcNN) + NBD \qquad (2.3.2)$$

$$W(CO)_5(\eta^{2}\text{-btmse}) + FcNN \xrightarrow[\text{toluen}]{} W(CO)_4(FcNN) + btmse + CO \qquad (2.3.3)$$

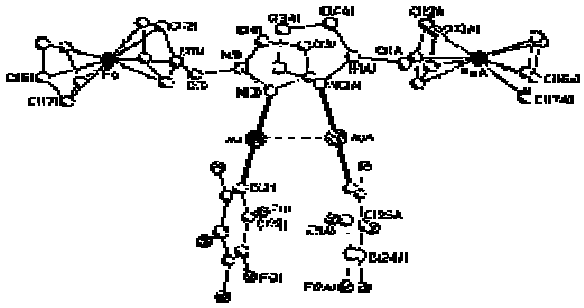
Petrovski ve arkadaşları tarafından MoO_2Cl_2, 'in N,N'-bis ferrosenilmetilen etilen diamin ligandıyla sıcaklıkla yer değiştirme reaksiyonundan MoO_2Cl_2(FcNN) komplekslerinin oluşumu tanımlanmıştır ve sentezlenen ürün Şekil 2.3.10.'da gösterilmiştir. N,N'-bis ferrosenilmetilen etilen diamin'in MoO_2Cl_2 $(THF)_2$ 'li diklorometandaki reaksiyonu yeni polinükleer MoO_2Cl_2 (FcNN) kompleksini mor toz olarak verir. Bileşik neme hassastır. Bununla birlikte kararlılığı oda sıcaklığında inert atmosfer altında belirsizdir. Bileşik kloroform ve diklorometan gibi polar çözücülerde iyi çözünmez ve bununla birlikte bileşik hekzan ve dietileter gibi polar olmayan çözücülerde de çözünmez (Petrovski et al, 2005).



1

Şekil 2.3.10. MoO_2Cl_2 (FcNN) kompleksinin yapısı

Ligand olarak ferrosenilmetilpirazol ($pzCH_2Fc$) ile altın(I), altın(III) veya gümüş(I) türevleri sentezlenmektedir. [Au(C_6F_5)($pzCH_2Fc$)] kompleksi için X-ray yapı belirlenmesi için altın merkezi altın(I)-altın(I) etkileşimleri vasıtası ile çiftlerdeki molekül birleşmesi için lineer bir geometri ortaya çıkarmaktadır. Ferrosenilmetilpirazol ligandı N,N'-dimetilaminometilferrosenin asetik asitte pirazol ile reaksiyonu sonucu sentezi ve tek kristal yapısı Barranco ve arkadaşları tarafından rapor edilmektedir (Barranco et al, 2005).



Şekil 2.3.11. [Au(C_6F_5)(ferrosen metilpirazol)] kompleksine ilişkin Ortep diyagramı

2.4. Ferrosen İçeren Schiff Baz Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları

Ferrosen içeren metal şelatlarının kansere karşı olan iyileştirici etkisi belirlendiğinden beri bu bileşikler kanser tedavisinde önemli rol oynar. Bununla birlikte halen kanser ilacı olarak kullanılan platin bileşiklerinin antitümör aktivitesiyle ilgili çalışmalar yapıldığından beri kalay kompleksleri de dahil olmak üzere pek çok metal kompleksinin antitümör aktivitesiyle ilgili denenmeler yapılmıştır. Özellikle son yıllarda bu konuyla ilgili sistemli çalışmalar artmaktadır.

Ferrosenil birimlerine sahip komplekslerin pek çok örnekleri, kimyanın çok sayıda ve değişik alanlarındaki potansiyel uygulamaları için araştırılmaktadır. Kimyasal sensörlerde, membranlardan katyon taşıyıcısı olarak, moleküler elektronik biliminde, tümör önleyici özelliklere sahip maddeler olarak, dendrite (dallanmış yapı formu) ve polimerik maddelerde, sıvı kristalleri olarak ve asimetrik kataliz proseslerinde organik sentezlerde kullanılmaktadır (Li et al, 1998).

Metal iyonu (Lewis asidi) ve çoklu ferrosen birimlerinin (redoks-aktif merkezleri) oluşturduğu sistemlerde Lewis asit katalitik aktivasyonunun bileşimi vasıtası ile substrat üzerindeki redoks reaksiyonlarının oluşmasına yardımcı olma redoks katalitik sistemleri olarak görev yapmaktadırlar. Herhangi bir değişik iletkenlik ve manyetik özelliklere sahip çok çeşitli donör–akseptör elektron transfer tuzlarını hazırlamak için, çoklu redoks-aktif merkezlerinin varlığından faydalanılabilinir (Benito et al, 1993).

Çok sayıda kanser önleyici maddenin biyolojik aktivitelerini serbest metabolitler sayesinde gösterdikleri bilinmektedir. Serbest radikal proseslerde tümörlerin biyokimyasında başlıca rolü oynamaktadır. Ferrosenyum katyonu, Cp_2Fe^+ (Cp = η^5-siklopentadienil), ki bu fark edilebilir ölçüde kararlılığa sahip bir iyon radikal türüdür, diğer nükleofillerin yanısıra serbest radikal öncülleri ve çeşitli biyolojik öneme sahip elektron vericisi bileşiklerle de kolaylıkla etkileşime girmektedir. Bu davranış ferrosenyum iyonunun parçalıyıcı özelliklere sahip olabileceğini göstermiştir; ve bazı hidrofilik ferrosenyum tuzlarının Ehrlich ascites murine tümörüne karşı neoplastik (patolojik yeni doku oluşumu) olmayan aktivite gösterdiği bulunmuştur (Neuse et al, 1998).

Bununla birlikte vücut içersinde biyolojik aktivite gösteren ve ilaç aktif maddesi olarak görev yapan bazı ferrosenli bileşikler ligand olarak kullanılmakta ve bunların metal kompleksleri (özellikle kalaylı) sentezlenebilmektedir. Bu şekilde elde edilen bazı komplekslerin ligand yapısına göre daha güçlü biyolojik aktivite gösterdiği görülmüştür. Örneğin sülfa ilaçlarının aktif maddesi olan sülfoksidler önce çeşitli aldehitlerle reaksiyona sokularak Schiff bazları elde edilip, daha sonra elde edilen Schiff bazlarının organokalay(IV) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin biyolojik aktiviteleri çıkış maddeleriyle karşılaştırılmış ve pozitif sonuçlar alınmıştır aminoasitlerden elde edilmiş pek çok schiff bazı kalay kompleksinin antitümör ve antibakteriyal aktivite gösterir (Rebolledo et al 2006, Torrez et al 2007).

2.5. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada ferroksikarboksialdehit ile çift dişli bir ligand olan etilendiaminin kondenzasyon reaksiyonundan N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin Schiff baz ligandı sentezlenerek, yapısının çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması ve bu ligandı içeren yeni metal (Sn(II), Sn(IV), Ti(IV),Cu(II), Cd(II), Mo(IV)) komplekslerinin sentezi ve yapılarının karakterizasyonu amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Elemental Analiz	: LECO CHNS 932
IR	: Nikolet Manga IR 550
NMR	: BRUKER AVANCE DPX-400
Erime Noktası	: Elektrothermal
Kütle Spektroskopisi	: Q-TOF,MAIDI-TOF (FAB)
Kütle Spektroskopisi	: AGILENT 1100 (LC/ MS)

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

$SnCl_4$	: Merck	$SnCl_2.2H2O$	: Riedel
$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	: Merck	$SnMe_2Cl_2$	: Riedel
Asetonitril	: Merck	$SnCl_4$	: Riedel
Silikajel	: Merck	Toluen	: Riedel
Pentan	: Merck	Hekzan	: Riedel
THF	: Merck	Kloroform	: Carlo Erba
Glasiyel asetik asit	: Merck	Dietileter	: Carlo Erba
Etilendiamin	: Merck	Diklorometan	: Carlo Erba
KBr	: Merck	Heptan	:Carlo Erba
Dietiletileter	: Merck	$Cu(NO_3)_2.H_2O$	: Carlo Erba
$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	: Merck	$Pb(NO_3)_2$	: Carlo Erba
$Cd(CH_3COO).2H_2O$	: Merck	$SnCl_2$	: Carlo Erba
$CdCl_2$	: Merck	Etanol	: Tekel
$CuCl_2$	: Merck	Mutlak Etanol	: Kimetsan
FcCHO	: Fluka	Etilasetat	: Teknik
Diklorometan	: Lab Scan	Aseton	: Yerli
Metanol	: Lab Scan		

Not: Bu çalışmada kullanılan tüm çözgenler çeşitli kurutucular üzerinde bekletilerek hazırlandı. Eter, Na/K alaşımından; CH_2Cl_2, P_2O_5; THF Na/K alaşımından; Hekzan, Na üzerinden, argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

3.2.YÖNTEM

Bu çalışmadaki reaksiyonların tümü argon atmosferinde ve Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir

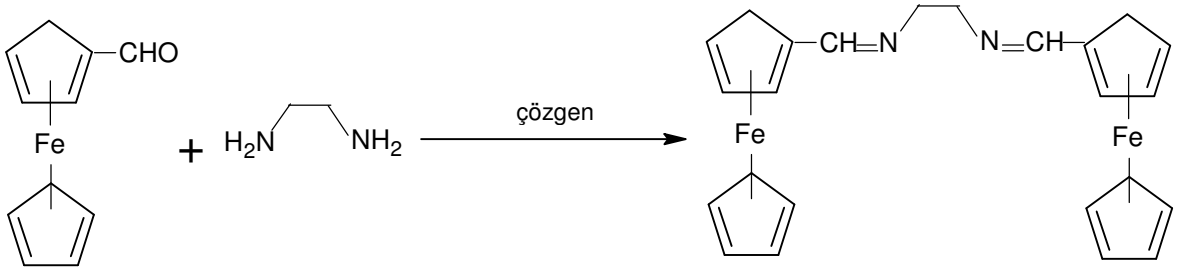
3.2.1. Ligandın ve Metal Komplekslerinin Hazırlanışı

3.2.1.1. Schiff Bazının Sentezi

3.2.1.1.a. FcNN Schiff Baz Ligandının Sentezi (I. Yöntem)

Ferroksenkarboksialdehit (1.00 g, 0.468 mmol) ve (1.00 g, 8.68 mmol) susuz sodyum karbonat dışardan buzlu su ile soğutulan üç boyunlu balonda 20 mL susuz etanolde çözülüp, bu çözeltiye (0.15mL, 0.234 mmol) etilendiamin damla damla eklendi. Karışım 4 saat süre ile argon altında geri kaynatıldı. Oluşan turuncu-sarı renkli katı madde süzülerek vakumda kurutuldu. Daha sonra 1:2 oranındaki diklorometan petroleteri çözücü çiftiyle kristallendirildi (Zhang et al, 2001). (%Verim: 65.32, Erime Noktası:156 °C) Sentezine ilişkin reaksiyon denklemi Şekil 3.2.1.1.a' da verilmiştir.

Elementel analiz sonuçları $C_{24}H_{24}N_2Fe_2$ Hesaplanan : C, 63,7; H, 5,3; N, 6,2
Deneysel : C, 63,5; H, 5,5; N, 6,5



Şekil 3.2.1.1.a FcNN ligandının sentezine ilişkin reaksiyon denklemi (çözgen: Etanol (I. Yöntem), Benzen (II. Yöntem))

3.2.1.1.b. FcNN Schiff Baz Ligandının Sentezi (II. Yöntem)

Ferroksenkarboksialdehit (1.01 g, 0.473 mmol) 30 mL susuz benzende çözülüp, bu çözeltiye (0.168 mL, 0.235 mmol) etilendiamin eklendi. Karışım 4 saat süre ile argon altında gliserin banyosunda geri kaynatıldı. Bu reaksiyonda diğerinden farklı olarak Dean Stark aparatı ile geri kaynatılma işlemi gerçekleştirildi. Oluşan turuncu renkli katı madde süzülerek 10 mL diklorometan ile yıkanıp vakumda kurutuldu (Koçak et al, 2006). (%Verim:77.32, Erime Noktası:158 °C)

II. yöntemle sentezlenen FcNN Schiff bazına ilişkin IR spektrumu Şekil 4.1.1.1.' de ^{1}H, ^{13}C NMR' ları, ve UV spektrumları Şekil 4.1.4.,Tablo 4.1.4.' de verilmiştir.

3.2.1.1.c. FcNN Schiff Baz Ligandının Sentezi (III. Yöntem)

Ferroksenkarboksialdehit (1.01 g, 0.473 mmol) 30 mL susuz benzende çözülüp bu çözeltiye (0.168 mL, 0.235 mmol) etilendiamin eklendi. Karışım 1 saat süre ile argon atmosferi altında geri kaynatıldı. Bu reaksiyonda diğerinden farklı olarak 1 saat geri kaynatılma işlemi gerçekleştirildi. Oluşan turuncu renkli katı madde süzülerek diklorometan/izooktan 1:5 oranındaki çözücü çiftiyle kristallendirildi. Turuncu renkli katı madde izooktan ile yıkanıp vakumda kurutuldu (Benito et al 1993). (%Verim:70.32, Erime Noktası:159 $^{\circ}$C)

3.2.1.2. Komplekslerin Hazırlanması

FcNN Schiff baz ligandı ile literatürde mevcut farklı yöntemler baz alınarak Schiff baz metal kompleksleri sentezlenmiştir.

FcNN Schiff baz ligandına ilişkin üç yöntem denenmiş. Verim süre açısından karşılaştığında II. yöntemin avantajlı olduğu sonuçuna varılmıştır. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandın sentezinde II. yöntem kullanılmıştır.

Genel Yöntem:

FcNN Schiff baz ligandı ile $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnMe_2Cl_2$ ve $SnCl_2$ ile ayrı ayrı 1:1 oranında çözgen (metanol, toluen) içerisinde geri kaynatılarak metal kompleksleri sentezlenmiştir

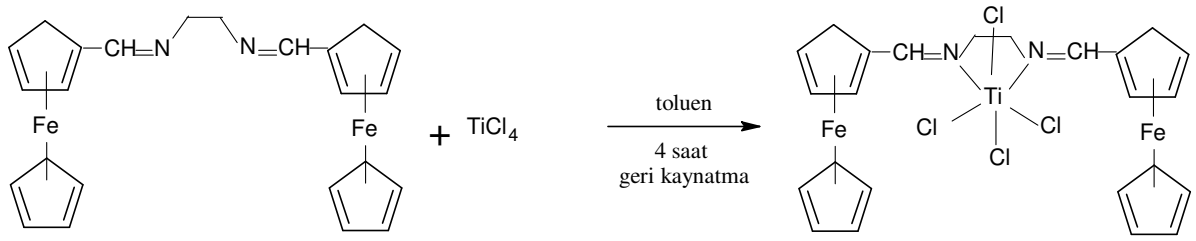
FcNN Schiff baz ligandı ve metal bileşikleri; [$MoCl_4(THF)_2$, $Cd(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, $Cu(NO_3)_2{\cdot}2{,}5H_2O$] 1:1 oranında kullanarak metanol, içerisinde karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerinin yapıları, erime noktası, elementel analiz verileri ve IR, Kütle, NMR UV spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmatılmaya çalışılmıştır.

3.2.1.2.1. $TiCl_4$(FcNN) Kompleksinin Sentezi(1)

FcNN ligandı (0.1 gr, 0.22 mmol) 5 mL toluen içinde çözülüp üzerine sıvı $TiCl_4$ (0.024mL, 0.22mmol) ilave edildi. Karışım 4 saat süre ile argon altında geri kaynatıldı. Oluşan fluoresanslı morumsu ürün süzülüp vakum altında kurutuldu, dietileterle yıkandı daha sonra 1:5 oranındaki diklorometanda çözülüp hekzanda kristallenmeye bırakıldı. (%Verim:72,2 Erime Noktası 245°C). Senteze ilişkin reaksiyon denklemi Şekil 3.2.1.2.1' de verilmiştir.

Elementel analiz sonuçları $C_{24}H_{24}N_2Fe_2TiCl_4$ Hesaplanan :C, 44,85; H, 3,73; N, 4,36

Deneysel :C, 35,79; H, 3,88; N, 3,40



Şekil 3.2.1.2.1. $TiCl_4$(FcNN) kompleksinin sentezine ilişkin reaksiyonu

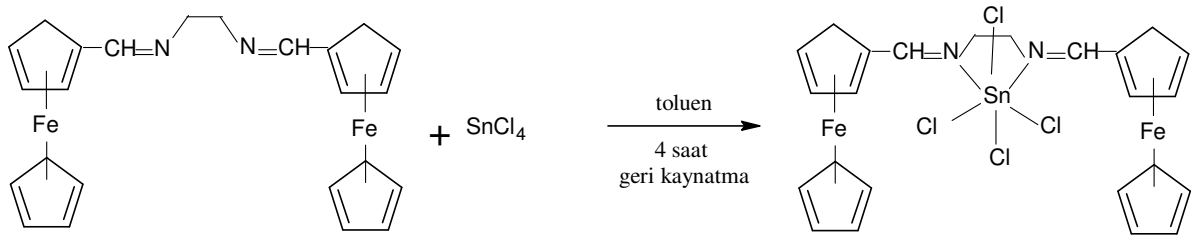
$TiCl_4$FcNN (1) kompleksine ilişkin IR spektrumu Şekil 4.1.1.2. ve ^{1}H, ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.1.2.1.1., 4.1.2.2.2.' de kütle spektrumu Şekil 4.1.3.1.' de verilmiştir.

3.2.1.2.2. $SnCl_4$(FcNN) Kompleksinin Sentezi(2)

FcNN ligandı (0.1gr, 0.22 mmol) 5 mL toluen içinde çözülüp üzerine $SnCl_4$ (0.025mL, 0.2 mmol) eklendi. $SnCl_4$ havaya hassas olduğu için zaman kaybetmeden hemen reaksiyona ilave edildi. Karışım 4 saat süre ile argon altında geri kaynatıldı. Kiremit rengi ürün süzülüp vakum altında kurutuldu, dietileterle yıkandı daha sonra 1:5 oranında diklorometan hekzan ilave edilerek kristallenmeye bırakıldı. Kurutulup tartılarak verim hesabı yapıldı. (%Verim:65.10, Erime Noktası 198 ^{o}C). Senteze ilişkin reaksiyon denklemi Şekil 3.2.1.2.2'de verilmiştir.

Elementel analiz sonuçları;$C_{24}H_{24}N_2Fe_2SnCl_4$ Hesaplanan : C,40,56; H,3,09; N,3,9

Deneysel : C,39,81; H,3,31; N,3,07



Şekil 3.2.1.2.2. $SnCl_4$(FcNN) kompleksinin sentezine ilişkin reaksiyonu

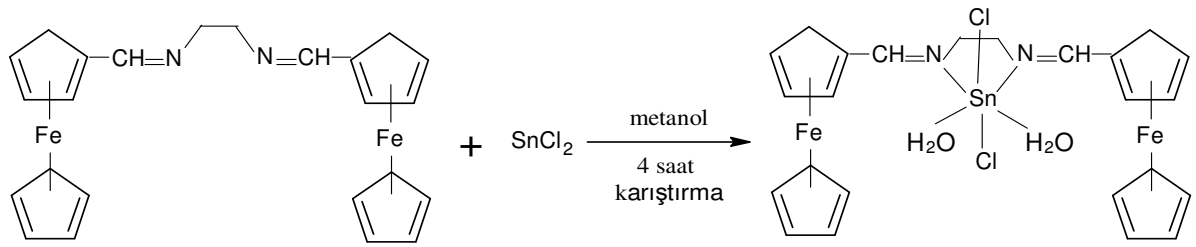
$SnCl_4$FcNN (2) kompleksine ilişkin IR spektrumu Şekil 4.1.1.3.' de ve ^{1}H NMR spektrumları Şekil 4.1.2.2.1' de kütle spektrumu Şekil 4.1.3.2' de verilmiştir.

3.2.1.2.3. $SnCl_2FcNN(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezi(3)

FcNN ligandı (0.1 gr, 0.22 mmol) 5 mL metanol içinde çözülüp üzerine $SnCl_2$ (0.0325 gr, 0.22mmol) ilave edildi. Karışım 4 saat süre ile argon altında karıştırıldı. Oluşan koyu kahverengi ürün süzülüp vakum altında kurutuldu, dietileterle yıkandı daha sonra 1:5 oranındaki diklorometanda çözülüp üzerine hekzan ilave edilerek kristallenmeye bırakıldı. (%Verim:67,2 Erime Noktası 283^{o}C) Senteze ilişkin reaksiyon denklemi Şekil 3.2.1.2.3' de verilmiştir.

Elementel analiz sonuçları;$C_{24}H_{28}N_2O_2Fe_2SnCl_2$ Hesaplanan : C,42,47; H,4,12; N,4,12

Deneysel : C,27,42; H,3,61; N,3,76



(Beklenen ürün)

Şekil 3.2.1.2.3. $SnCl_2FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin sentezine ilişkin reaksiyonu

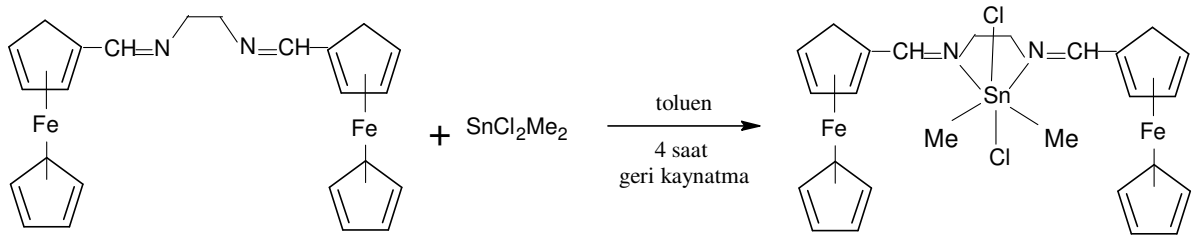
$SnCl_2$FcNN (3) kompleksine ilişkin IR spektrumu Şekil 4.1.1.4.' de, ^{1}H, NMR spektrumları Şekil 4.1.2.2.2.(a), (b) ve kütle spektrumu Şekil 4.1.3.3.1' de verilmiştir.

3.2.1.2.4. FcNN Ligandının $SnMe_2Cl_2$ ile Reaksiyonu(4)

FcNN ligandı (0.15 g, 0.33 mmol) 5 mL toluen içinde çözülüp üzerine $SnMe_2Cl_2$ (0.07 g, 0.33 mmol) eklendi. $SnMe_2Cl_2$ havaya hassas olduğu için zaman kaybetmeden hemen reaksiyona ilave edildi. Karışım 4 saat süre ile argon altında geri kaynatıldı. Koyu kahverengi ürün süzülüp vakum altında kurutuldu, dietileter ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırıldı 1:5 oranındaki diklorometan dietileter çözücü çiftiyle kristallenmeye bırakıldı. (%Verim:63.10, Erime Noktası 196°C) Senteze ilişkin reaksiyon denklemi Şekil 3.2.1.2.4'de verilmiştir.

Elementel analiz sonuçları;$C_{26}H_{30}N_2Fe_2SnCl_2$ Hesaplanan : C,46,63; H,4,18; N,4,18

Deneysel : C,36,63; H,4,37; N,4,12



(Beklenen ürün)

Şekil 3.2.1.2.4. $SnMe_2Cl_2$ ile FcNN Schiff baz ligandının reaksiyonu

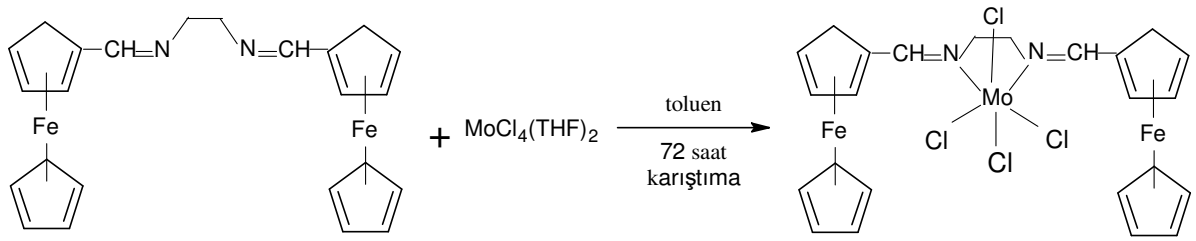
$SnMe_2Cl_2$FcNN (4) kompleksine ilişkin IR spektrumu şekil 4.1.1.5.' de kütle spektrumu Şekil 4.1.3.3.' de verilmiştir.

3.2.1.2.5. FcNN Ligandının $MoCl_4(THF)_2$ ile Reaksiyonu(5)

FcNN ligandı (0.067 g, 0.15 mmol) 5 mL toluen içinde çözülüp üzerine $MoCl_4(THF)_2$* (0.04 g, 0.168 mmol) ilave edildi. Karışım 72 saat süre ile argon altında karıştırıldı. Oluşan gülkurusu renkli ürün süzülüp vakum altında kurutuldu, 1:4 oranında diklorometanda çözülüp hekzan ilavesi ile kristallenmeye bırakıldı. Diklorometanda üstteki çözgen berrak oluncaya kadar yıkandı ve vakum altında kurutularak saflaştırıldı. (%Verim:67,3 Erime Noktası 180 °C) Senteze ilişkin reaksiyon denklemi Şekil 3.2.1.2.5'de verilmiştir.

Elementel analiz sonuçları;$C_{24}H_{24}N_2Fe_2MoCl_4$ Hesaplanan : C,41,73; H,3,47; N,4,05

Deneysel : C,34,34; H,3,84; N,3,79



(Beklenen ürün)

Şekil 3.2.1.2.5. $MoCl_4(THF)_2$ ile FcNN Schiff baz ligandının reaksiyonu

$MoCl_4$FcNN (5) kompleksine ilişkin IR spektrumu Şekil 4.1.1.6' da ve kütle spektrumları Şekil 4.1.3.5.1 ve 2' de verilmiştir.

***$MoCl_4(CH_3CN)_2$ Kompleksinin Sentezi**

$MoCl_5$ (0.7 g, 0.073 mmol) üzerine sıvı CH_3CN(3,5mL) ilave edildi. Karışım 2 saat süre ile argon altında karıştırılır. Karışım 12 saat oda sıcaklığında bırakılır. Oluşan sarı kahverenkli ürün süzülüp vakum altında kurutuldu, ürün 3x 20 mL CH_3 CN ile yıkanıp kurutuldu ve havaya hassas olduğu için ampullenerek saklandı. Tartılıp verim hesaplanır (Dilworth et al, 1980). (%Verim:73,2 Erime Noktası 145°C)

$MoCl_5$ + aşırı CH_3CN ⟶ $MoCl_4(CH_3CN)_2$+ Klorlu organik ürünler (3.2.1.3.7.)

***$MoCl_4(THF)_2$ Kompleksinin Sentezi**

İçerisinde (0.37g) $MoCl_4(CH_3CN)_2$ kompleksi bulunan schlenk yeni distillenmiş (3mL) THF koyuldu karışım 2 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra kompleks süzüldü ve 3x 20 mL THF ile yıkandı. Oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (Dilworth et al, 1980). (% Verim:70,2 Erime Noktası 138°C)

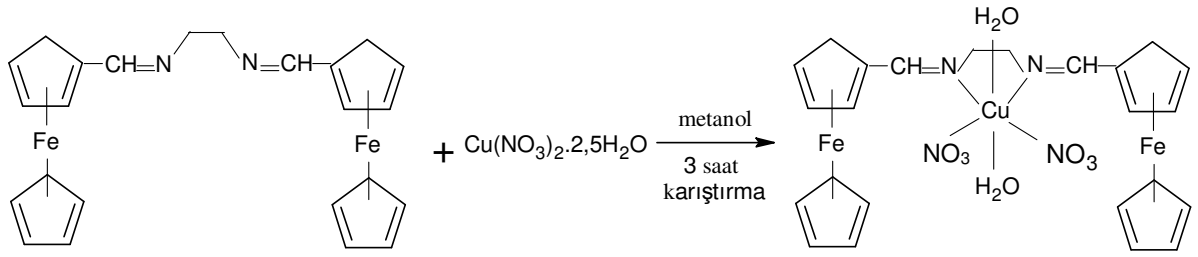
$MoCl_4(CH_3CN)_2$+ aşırı THF ⟶ $MoCl_4(THF)_2$+ Klorlu organik ürünler (3.2.1.3.8.)

3.2.1.2.6. $Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezi (6)

FcNN (0.1 g, 0.22 mmol) ligandı 5 mL metanol içinde çözülüp üzerine $Cu(NO_3)_2{\cdot}2{,}5H_2O$ (0.046 g, 0.22 mmol) ilave edildi. Karışım 3 saat süre ile argon altında karıştırıldı. Oluşan bordo renkli ürün süzülüp vakum altında kurutuldu, 1:5 oranındaki diklorometanda çözülüp üzerine eter ilavesi ile kristallenmeye bırakıldı. (%Verim: 68 Erime Noktası 178°C) Senteze ilişkin reaksiyon denklemi Şekil 3.2.1.2.6'da verilmiştir.

Elementel analiz sonuçları;$C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cu$ Hesaplanan : C,41,06; H,4,17; N,8,12

Deneysel : C,38,97; H,3,41; N,7,74



(Beklenen ürün)

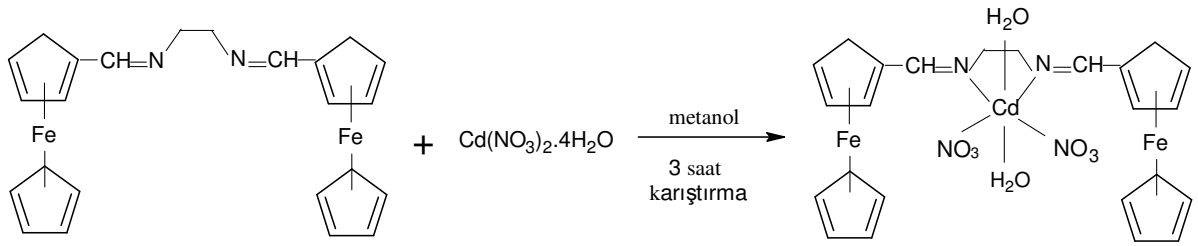
Şekil 3.2.1.2.6 $Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin sentezine ilişkin reaksiyonu

$Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ (6) kompleksine ilişkin IR spektrumu Şekil 4.1.1.7' de ve kütle spektrumu Şekil 4.1.3.6.1' de verilmiştir.

3.2.1.2.7 $Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ Kompleksinin Sentezi (7)

FcNN (0.1 g, 0.22 mmol) ligandı 5 mL metanol içinde çözülüp üzerine $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ (0.07 g, 0.22 mmol) ilave edildi. Karışım 3 saat süre ile argon altında karıştırıldı. Oluşan kahverengi ürün süzülüp vakum altında kurutuldu, 1:5 oranında diklorometanda çözülüp eter ilavesi ile kristallenmeye bırakıldı. (%Verim:73,3 Erime Noktası 185°C) Senteze ilişkin reaksiyon denklemi Şekil 3.2.1.2.7'de verilmiştir.

Elementel analiz sonuçları;$C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cd$ Hesaplanan : C, 39,72; H,3,80; N,7,72
Deneysel : C, 32,79; H,3,11; N,8,52



(Beklenen ürün)

Şekil 3.2.1.2.7. $Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin sentezine ilişkin reaksiyonu

$Cd(NO_3)_2FcNN\cdot(H_2O)_2$(7) kompleksine ilişkin IR spektrumu Şekil 4.1.1.8.' de ve kütle spektrumları Şekil 4.1.3.7.1 ve 2' de verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. FcNN ve M(FcNN) Yapısındaki Kompleksler

Çalışmada ferrosekarboksialdehit ve etilendiaminin kondenzasyon reaksiyonu ile N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin Schiff bazı ligandı (FcNN) üç farklı yöntemle sentezlenmiştir (Bkn Bölüm 3.2.1.2). II. yöntem verim ve süre açısından avantajlı olduğundan dolayı çalışmada bu yöntem kullanılmıştır. FcNN Schiff bazı ligandına ilişkin bazı fiziksel özellikler (renk, erime noktası, verim) ve elementel analiz değerleri Tablo 4.1.1.'de verilmiştir. FcNN Schiff bazı ligandı tüm organik çözgenlerde çözünmektedir.

Tablo 4.1.1. N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin'in Schiff bazı ligandının (FcNN) bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri

	Molekül Formülü	M.A.	Verim %	Renk	e.n . (ºC)	Bulunan (Hesaplanan) (%)		
						C	H	N
FcNN	$C_{24}H_{24}N_2Fe_2$	452	77,32	Turuncu	156	63,5 (63,7)	5,5 (5,3)	6,5 (6,2)

Sentezlenen Schiff bazı ligandı öncelikle bazı metal bileşikleri ($TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnCl_2$, $SnMe_2Cl_2$, $MoCl_4(THF)_2$, $Cu(NO_3)_2$ $2,5H_2O$, $Cd(NO_3)_2$ $4H_2O$) ile reaksiyona sokularak hazırlanan (Bkn Bölüm 3.2.1.2.1, 3.2.1.2.2, 3.2.1.2.3, 3.2.1.2.4, 3.2.1.2.5, 3.2.1.2.6, 3.2.1.2.7,) ürünlerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Gerçekleştirilen bu reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlere ilişkin bazı fiziksel özellikler (renk, erime noktası, verim) ve elementel analiz değerleri Tablo 4.1.2.'de verilmiştir. (1), (2) numaralı kompleksler metanol ve DMSO'da çözünmektedir. Bunun dışında kalan diğer komleksler DMSO ve diklorometanda az çözünmektedir. Bu komplekslerden (1) ve (5) numaralı olanlar havaya ve neme hassasdır. Bunların dışındaki kompleksler havaya ve neme hassas değildir. Genel olarak ürünler, organik çözgenlerde ya çözünmemekte ya da az çözünmektedir.

Tablo 4.1.2. (FcNN) Schiff bazı ligandının bazı Ti, Sn, Mo, Cu ve Cd komplekslerine ilişkin fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri

	Molekül Formülü	M.A. (g/mol)	Verim%	Renk	e.n. (ºC)	Bulunan (Hesaplanan) (%)		
						C	H	N
$TiCl_4$ FcNN (1)	$C_{24}H_{24}N_2Fe_2TiCl_4$	642	72,2	Mor	145	35,79 (44,85)	3,88 (3,73)	3,40 (4,36)
$SnCl_4$ FcNN (2)	$C_{24}H_{24}N_2Fe_2SnCl_4$	713	65,1	Kiremit	198	39,81 (40,39)	3,31 (3,36)	3,07 (3,92)
$SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$ (3)	$C_{24}H_{28}N_2O_2Fe_2SnCl_2$	678	67,2	Kahverengi	283	27,42 (42,47)	3,61 (4,12)	3,76 (4,12)
$SnMe_2Cl_2$FcNN (4)	$C_{26}H_{30}N_2Fe_2SnCl_2$	671	63,1	Kahverengi	196	36,63 (46,63)	4,37 (4,18)	4,12 (4,18)
$MoCl_4$FcNN (5)	$C_{24}H_{24}N_2Fe_2MoCl_4$	690	67	Gülkurusu	180	34,34 (41,73)	3,84 (3,47)	3,79 (4,05)
$Cu(NO_3)_2$FcNN$(H_2O)_2$ (6)	$C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cu$	676	68	Bordo	178	38,97 (41,06)	3,41 (4,17)	7,74 (8,12)
$Cd(NO_3)_2$FcNN$(H_2O)_2$ (7)	$C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cd$	725	73.3	Kahverengi	185	32,79 (39,72)	3,11 (3,80)	8,52 (7,72)

4.1.1. FcNN Schiff Bazı Ligandının ve Metal Komplekslerinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

Tüm komplekslerin IR spektrumları KBr pelet hazırlanarak alınmıştır. Schiff bazı ligandına (FcNN) ve $TiCl_4$FcNN, $SnCl_4$FcNN, $SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$, $SnMe_2Cl_2$FcNN, $MoCl_4$FcNN, $Cu(NO_3)_2$FcNN$(H_2O)_2$, $Cd(NO_3)_2$FcNN$(H_2O)_2$ komplekslerine ilişkin önemli titreşim frekansları (cm^{-1}) Tablo 4.1.1.1.'de ve IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1.1.1., 4.1.1.2., 4.1.1.3., 4.1.1.4., 4.1.1.5., 4.1.1.6., 4.1.1.7., 4.1.1.8.' de verilmiştir.

Tablo. 4.1.1.1. FcNN Schiff bazı ligandına ve Ti, Sn, Mo, Cu, Cd kompleslerine ilişkin bazı önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

Bileşik	ν(C=N)	ν(C-H)	ν(C-C)	ν(M-N)	ν(M-Cl)
FcNN	1638	3030	1105		-
$TiCl_4$FcNN(1)	1593	3010	1107	-	-
$SnCl_4$FcNN(2)	1609	3015	1107	471	-
$SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$(3)	1611	2964	1105	496	-
$SnMe_2Cl_2$FcNN(4)	1601	2990	1105	497-	-
$MoCl_4$FcNN(5)	1648	2963	1105	-	-
$Cu(NO_3)_2$FcNN$(H_2O)_2$(6)	1625	2955	1106	-	-
$Cd(NO_3)_2$FcNN$(H_2O)_2$(7)	1631	2975	1106	-	-

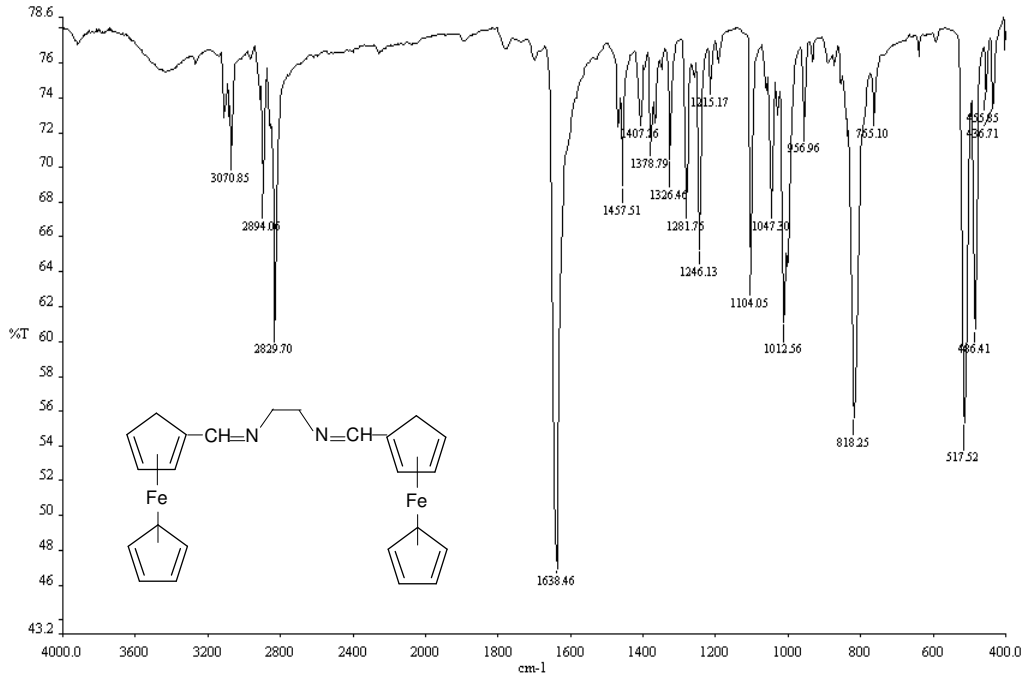
FcNN Schiff bazı ligandında siklopentadienil halkasına ilşkin ν(C-H) ve ν(C-C) gerilme titreşimine ilişkin bantlar 3030 ve 1105 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarıyla kıyaslandığında, bu bantların 3015-2955 cm^{-1} ve 1107-1105 cm^{-1}'aralığında yeraldığı tespit edilmiştir.

Komplekslerde gözlenen ν(C-H) ve ν(C-C) gerilme titreşimine ilişkin piklerin liganda gözlenen değerlere çok yakın olması ferrosen grubuna bağlı siklopentadienil halkasının metal iyonuna direk koordine olmamasının bir kanıtıdır (Benito et al, 1993; Zhang et al, 2003).

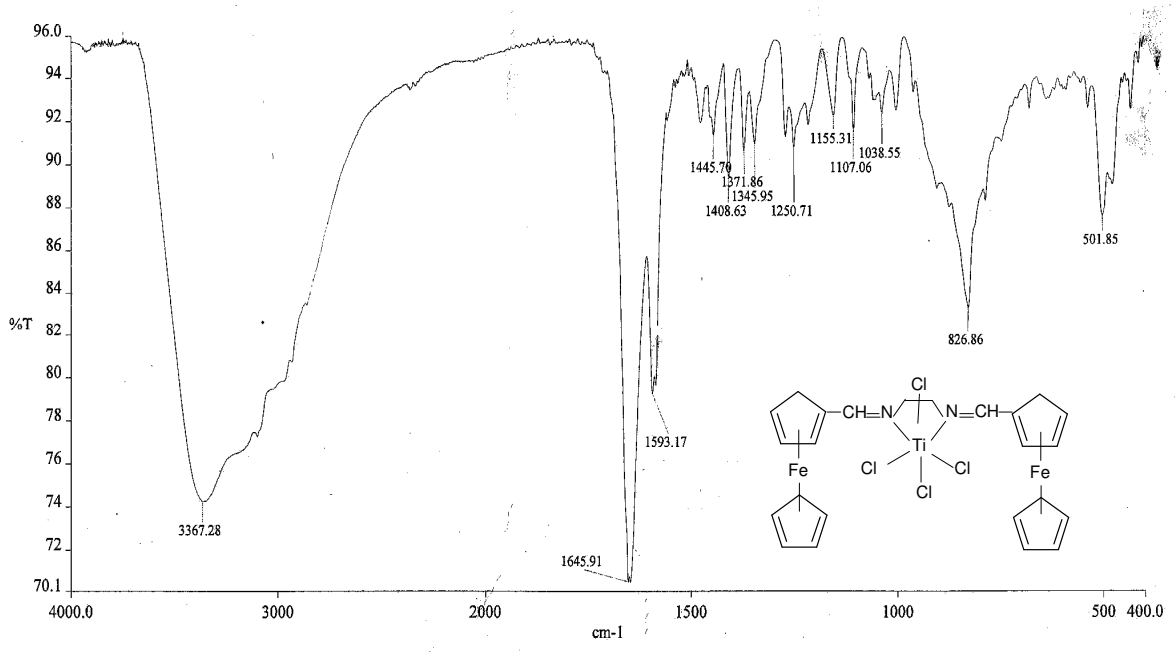
Ligandın karateristik ν(C=N) gerilme titreşim frekansı 1638 cm^{-1}'de gözlenirken komplekslerde bu değer 1593-1648 cm^{-1} arasında değişmektedir. (5) numaralı $MoCl_4$FcNN kompleksinde ν(C=N) gerilme titreşim frekansının değeri yükselirken, diğer komplekslerde bu değerin düşmesi imin grubundaki azot atomlarının metal iyonlarına doğrudan bağlandığını göstermektedir (Benito et al, 1993; Tendero et al, 1996; Li et al, 1998; Coles et al, 2000; Zhang et al, 2003; Petrovski et al, 2005; Koçak et al, 2006).

Kompleks oluşumunu gösteren bir diğer karakteristik band ν(M-N) gerilme titreşimidir. Kalaylı komplekslerde ν(Sn-N) gerilme titreşim frekansı 490 cm^{-1}'nin altında gözlenir. (2), (3), (4) numaralı komplekslerde Sn-N gerilme frekansı 472 cm^{-1},480 cm^{-1},496 cm^{-1} civarında gözlenir (Ohkaku et al 1973, Sallomi et al, 1997,Yerwood et al, 2002).

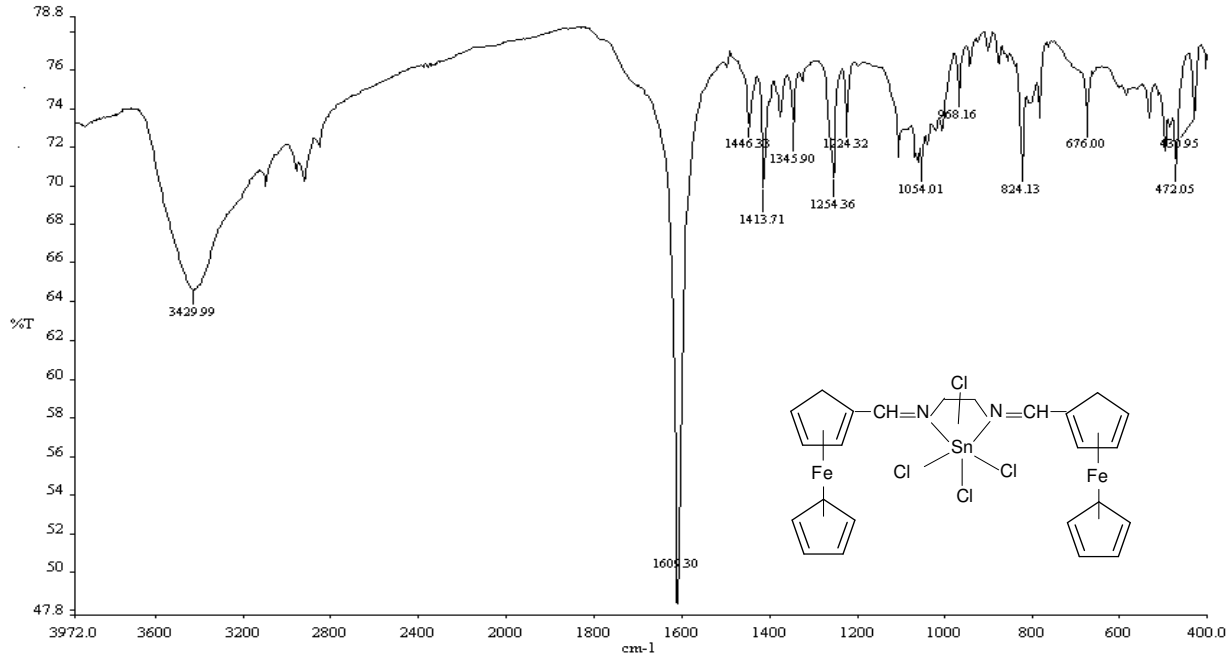
Kompleks oluşumuyla ilişkili alternatif bir diğer karakteristik band, ν(M-Cl) bandı 300-350 cm^{-1} aralığında olduğundan (1), (2), (3), (4), (5), (6) (7) numaralı ürünlere ilişkin bu gerilme titreşim frekansları IR spektrumlarında gözlenememiştir (Birodor et al, 1972, Sallomi et al, 1997,Yerwood et al, 2002).



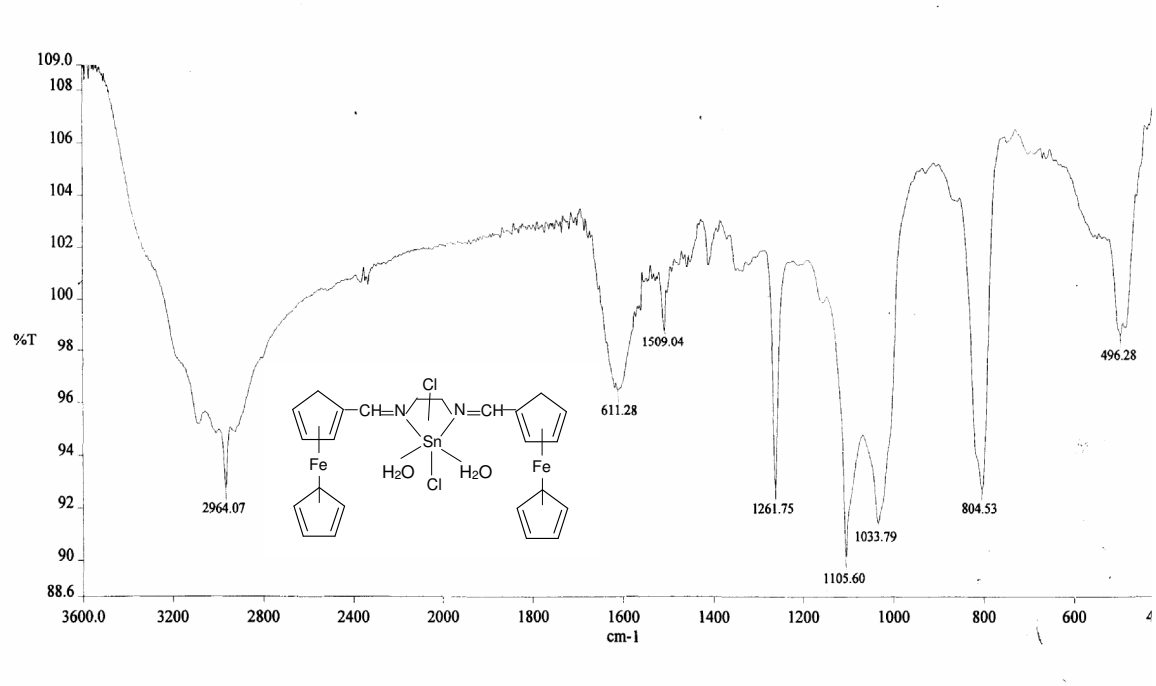
Şekil 4.1.1.1. N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin Schiff bazı ligandına (FcNN) ilişkin IR spektrumu



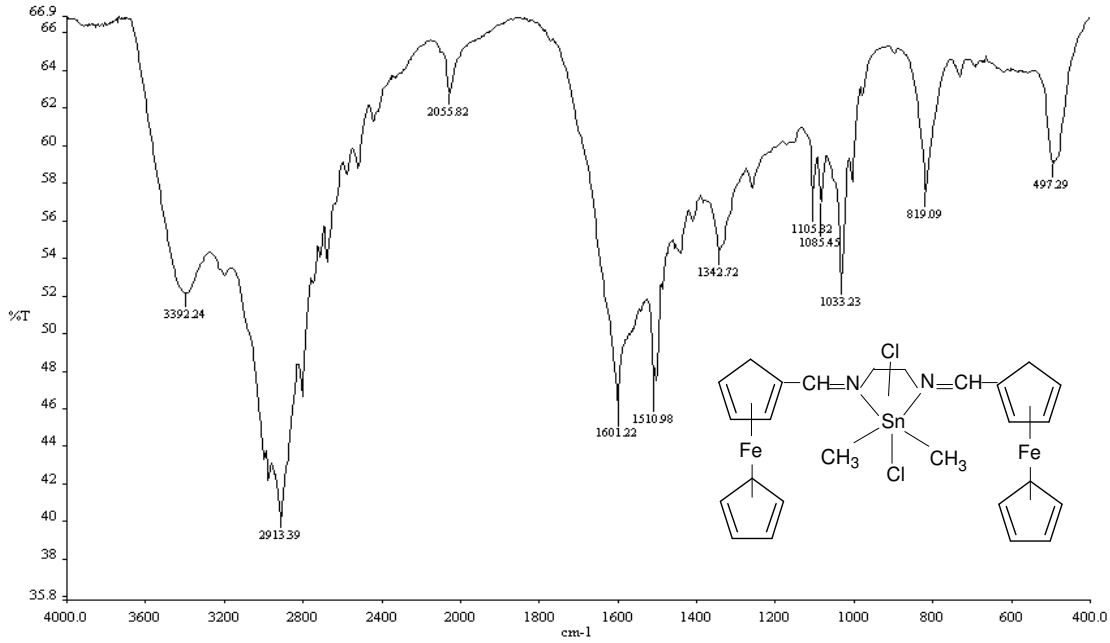
Şekil 4.1.1.2. $TiCl_4$FcNN (1) kompleksine ilişkin IR spektrumu



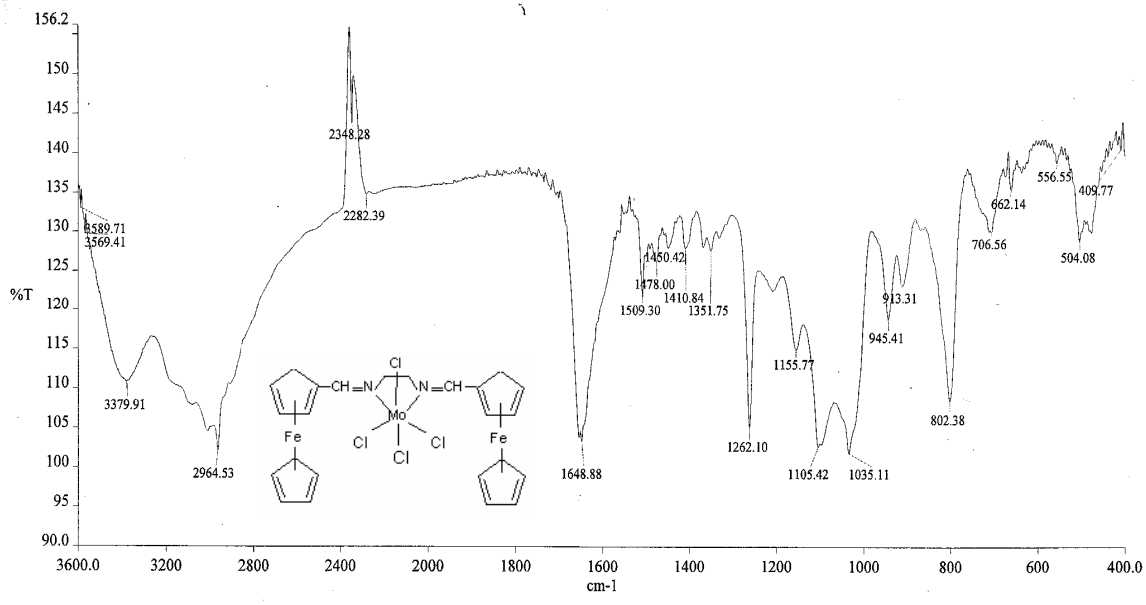
Şekil 4.1.1.3. $SnCl_4FcNN$ (2) kompleksine ilişkin IR spektrumu



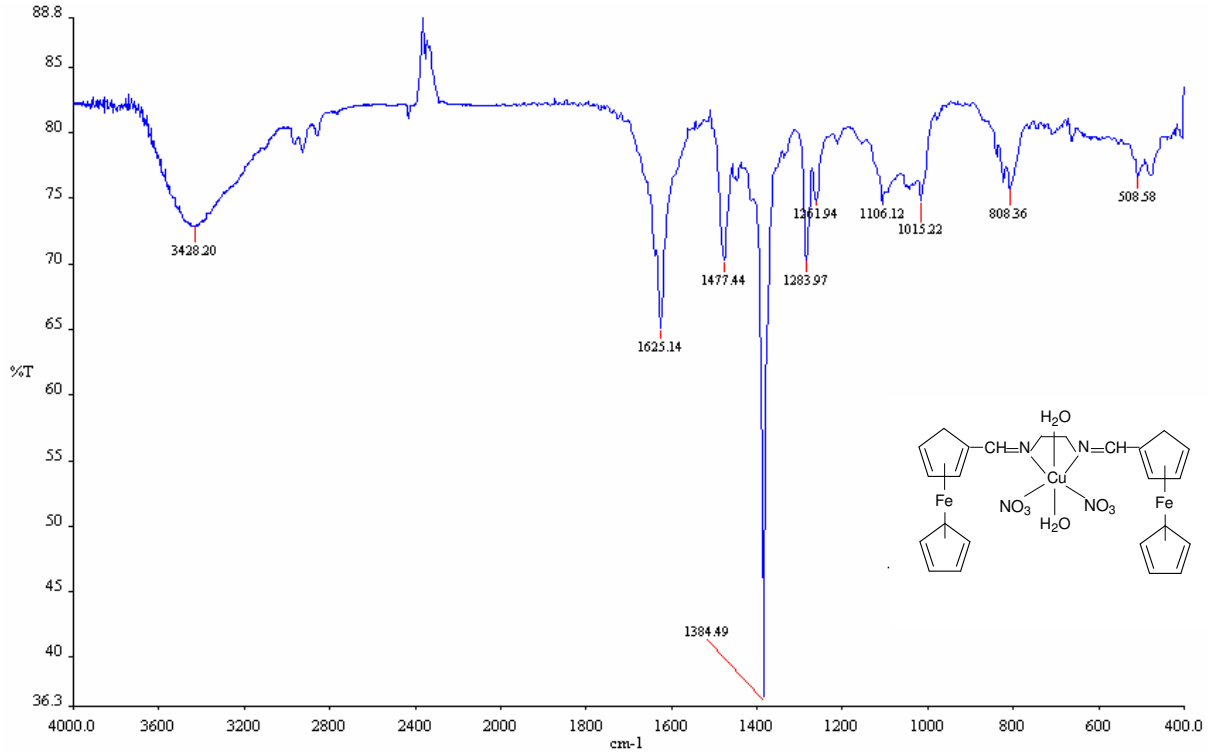
Şekil 4.1.1.4. $SnCl_2FcNN(H_2O)_2$ (3) kompleksine ilişkin IR spektrumu



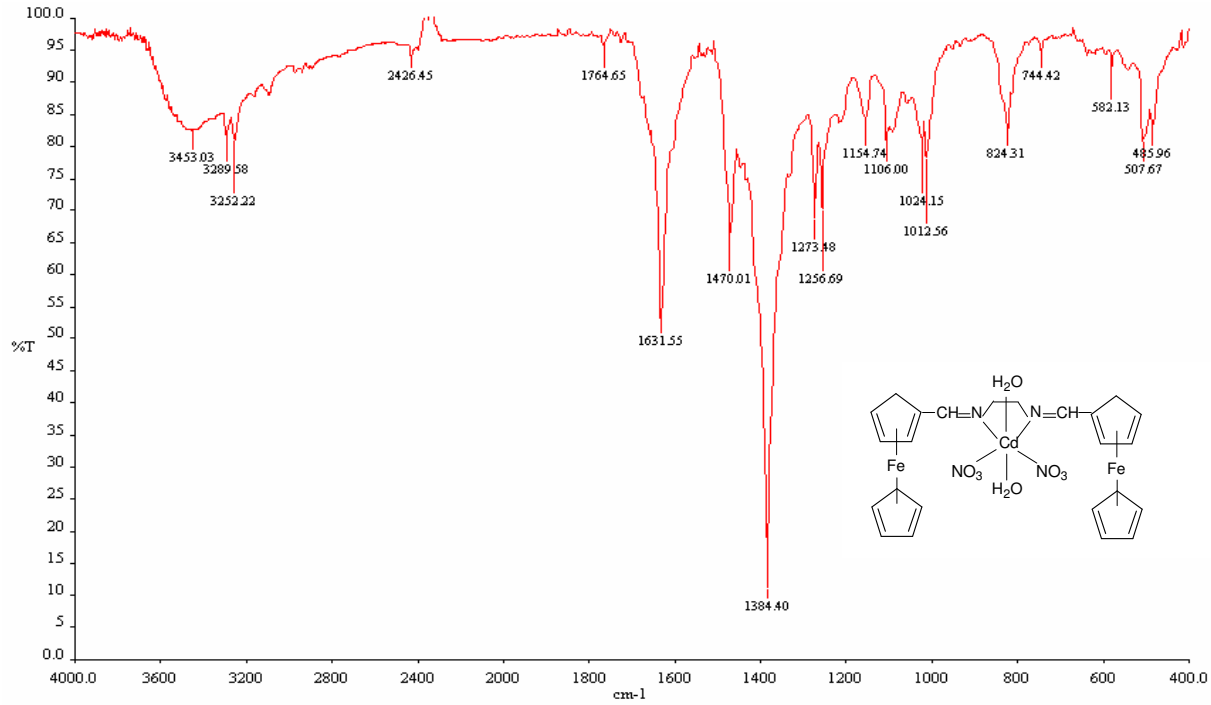
Şekil 4.1.1.5. $SnMe_2Cl_2$ ile FcNN Schiff baz ligandının reaksiyonuyla elde edilen ürünün IR spektrumu



Şekil 4.1.1.6. $MoCl_4(THF)_2$ ile FcNN Schiff baz ligandının reaksiyonuyla elde edilen ürünün (4) IR spektrumu



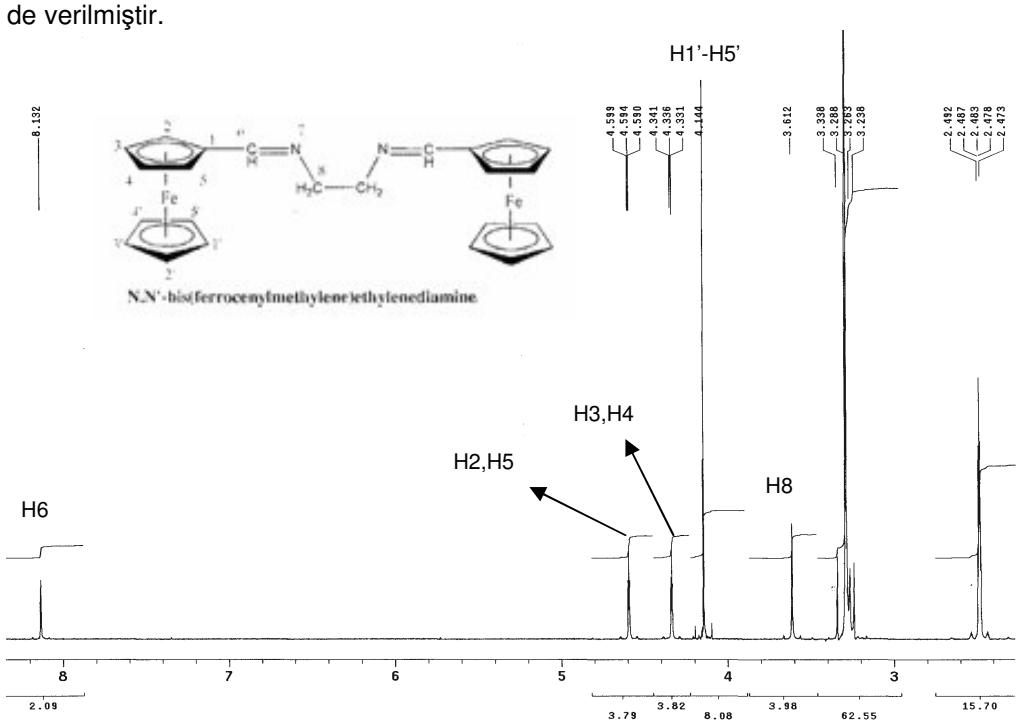
Şekil 4.1.1.7. $Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ (7) kompleksine ilişkin IR spektrumu



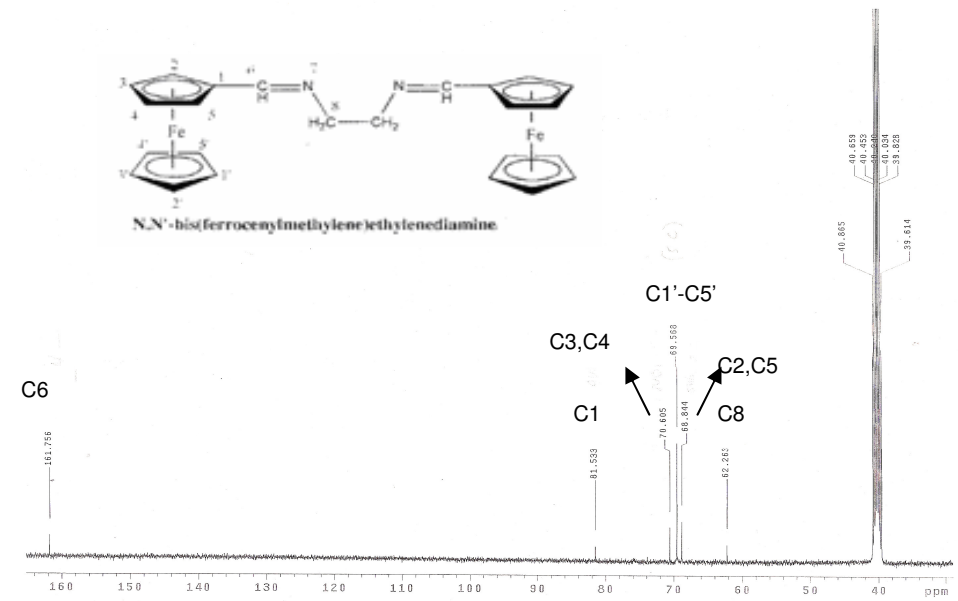
Şekil 4.1.1.8. $Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ (8) kompleksine ilişkin IR spektrumu

4.1.2. FcNN Schiff Bazı Ligandı ve [$TiCl_4$FcNN] Kompleksin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR, [$SnCl_4$FcNN] ve [$SnCl_2$FcNN(H_2O)$_2$] Komplekslerinin ^{1}H NMR Verilerinin Değerlendirilmesi

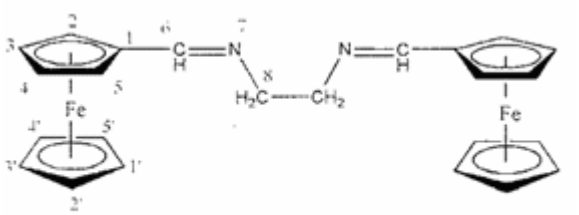
FcNN Schiff bazı ligandına ilişkin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.1.2.1. ve Şekil 4.1.2.2.' de verilmiştir.



Şekil 4.1.2.1. FcNN Schiff bazı ligandına ilişkin ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO)



Şekil.4.1.2.2. FcNN Schiff bazı ligandına ilişkin ^{13}C NMR spektrumu (d-DMSO)



N,N'-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine,

Liganda ilişkin ^{1}H NMR spektrumunda -CH=N grubundaki protona (s, H6, 2H) ilişkin pik δ 8,13 ppm'de, –CH_2 grubundaki protonlara (s, H8, 4H) ilişkin pik δ 3.61 ppm'de, sübstitüe siklopentadienil halkasındaki protonlara ilişkin pikler (s, H2-H5, 4H), δ 4.60ppm, (s, H3-H4, 4H) δ 4.34 ppm'de gözlenmiştir. Sübstitüe olmayan siklopentadienil halkasındaki protonlara (s, H1'-H5', 10H) ilişkin pik ise δ 4.14 ppm'de gözlenmiştir.

Ligandın ^{13}C NMR spektrumunda ise -CH=N grubundaki karbona ilişkin pik (C6) 161.76' de, CH_2 grubuna ilişkin pik (C8) 62.26' de, sübstitüe siklopentadienil halkasındaki karbona ilişkin pikler (C2-C5) 70.61' de ve (C3-C4), 68.84' de, sübstitüe olmayan siklopentadienil halkasındaki pik (C1'-C5') 69.57'de, gözlenmiştir (Benito et al, 1993; Tendero et al,1996; Li et al, 1998; Petrovski et al, 2005; Koçak et al, 2006).

FcNN Schiff bazı ligandı; $TiCl_4$FcNN ve $SnCl_4$FcNN komplekslerine ilişkin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR değerleri ve komplekslerde gözlenen kaymalar (δ, ppm) Tablo 4.1.2.1 ve Tablo 4.1.2.2 verilmiştir.

Tablo 4.1.2.1 FcNN Schiff bazı ligandı; $TiCl_4$FcNN, $SnCl_4$FcNN ve $SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$ komplekslerine ilişkin ^{1}H NMR değerleri ve komplekslerde gözlenen kaymalar (δ, ppm)

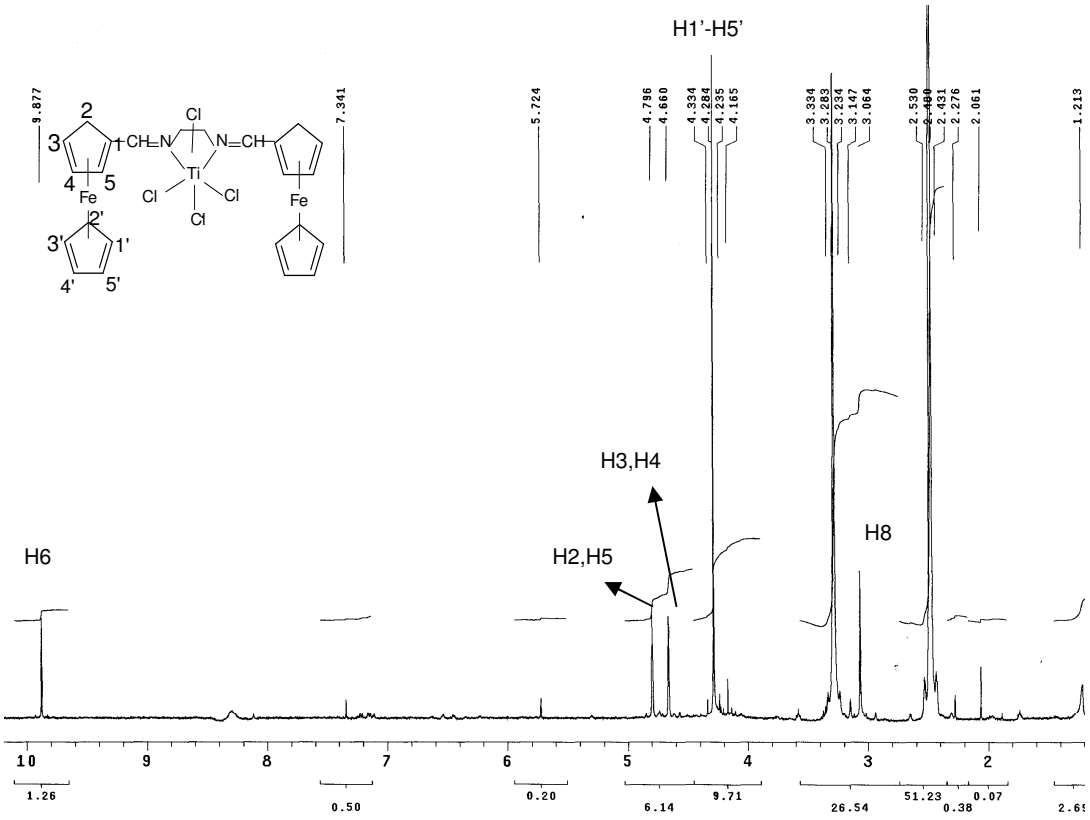
Bileşik	H2,H5	H3,H4	H1'-H5'	H6	H8
FcNN	**4.60**	**4.34**	**4.14**	**8.13**	**3.61**
$TiCl_4$FcNN(1)	**4.79(0.19)**	**4.66(0.32)**	**4.28(0.14)**	**9.87(1.74)**	**3.14(-0.46)**
$SnCl_4$FcNN(2)	**4.80(0.20)**	**4.46(1.20)**	**4.28(0.14)**	**9.88(1.75)**	**4.66(1.50)**
$SnCl_2$FcNN$(H_2O)_2$(3)	**4.87(0.27)**	**4.74(0.40)**	**4.37(0.23)**	**9.96(1.83)**	**3.36(-0.25)**

Tablo 4.1.2.2 FcNN Schiff bazı ligandı ve $TiCl_4$FcNN kompleksine ilişkin ^{13}C NMR değerleri ve kompleksde gözlenen kaymalar (δ, ppm)

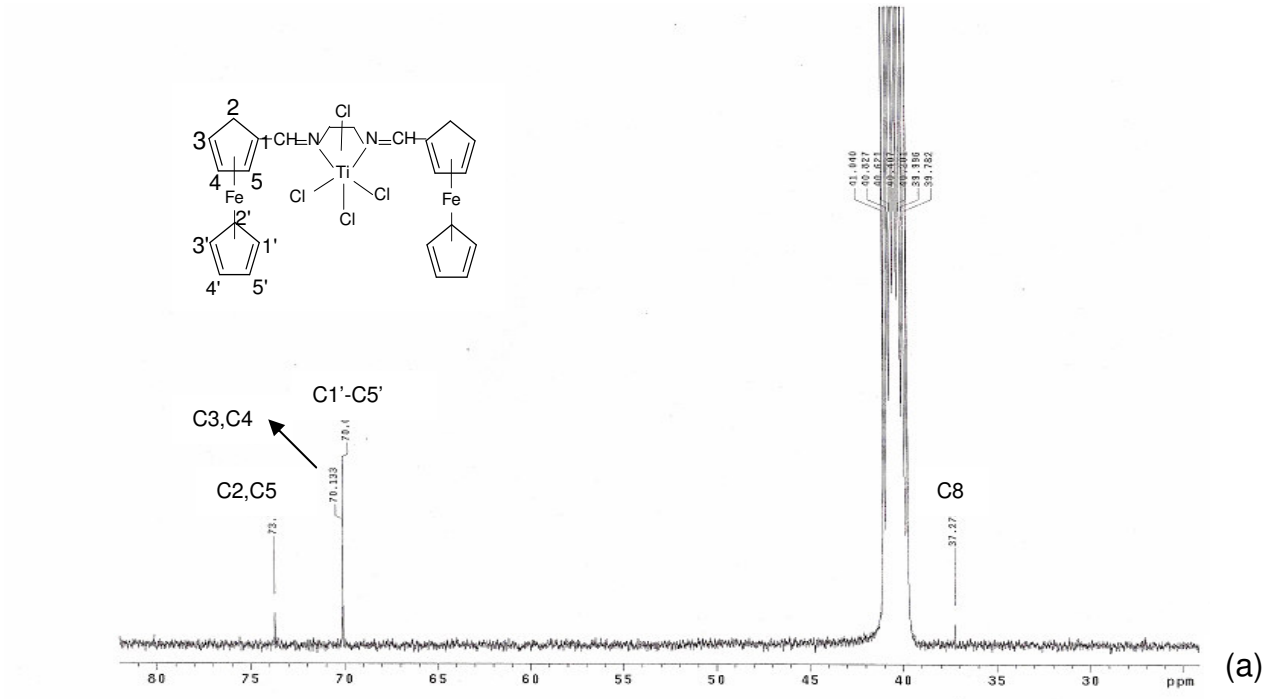
Bileşik	C1	C2,C5	C3,C4	C1'-C5'	C6	C8
FcNN	**81.5**	**68.84**	**70.61**	**69.57**	**161.76**	**62.26**
$TiCl_4$FcNN(1)	**80.1(1.4)**	**73.73(4.89)**	**70.13(-0.48)**	**70.09(0.52)**	**194.02(32.26)**	**37.28(-24.98)**

4.1.2.1 [$TiCl_4FcNN$](1) Kompleksine İlişkin ^1H NMR ve ^{13}C NMR Verilerinin Değerlendirilmesi

DMSO'de çözünebilen [$TiCl_4FcNN$] kompleksinin dötöro DMSO 'de ^1H NMR' ı ve ^{13}C NMR' ı alınmıştır. Komplekse ilişkin ^1H NMR ve ^{13}C NMR' ı Şekil 4.1.2.1.1. ve 4.1.2.1.2 (a), 4.1.2.1.2 (b)' de komplekse ilişkin ^1H NMR ve ^{13}C NMR değerleri ise Tablo 4.1.2.1. , 4.1.2.2.' de verilmiştir.

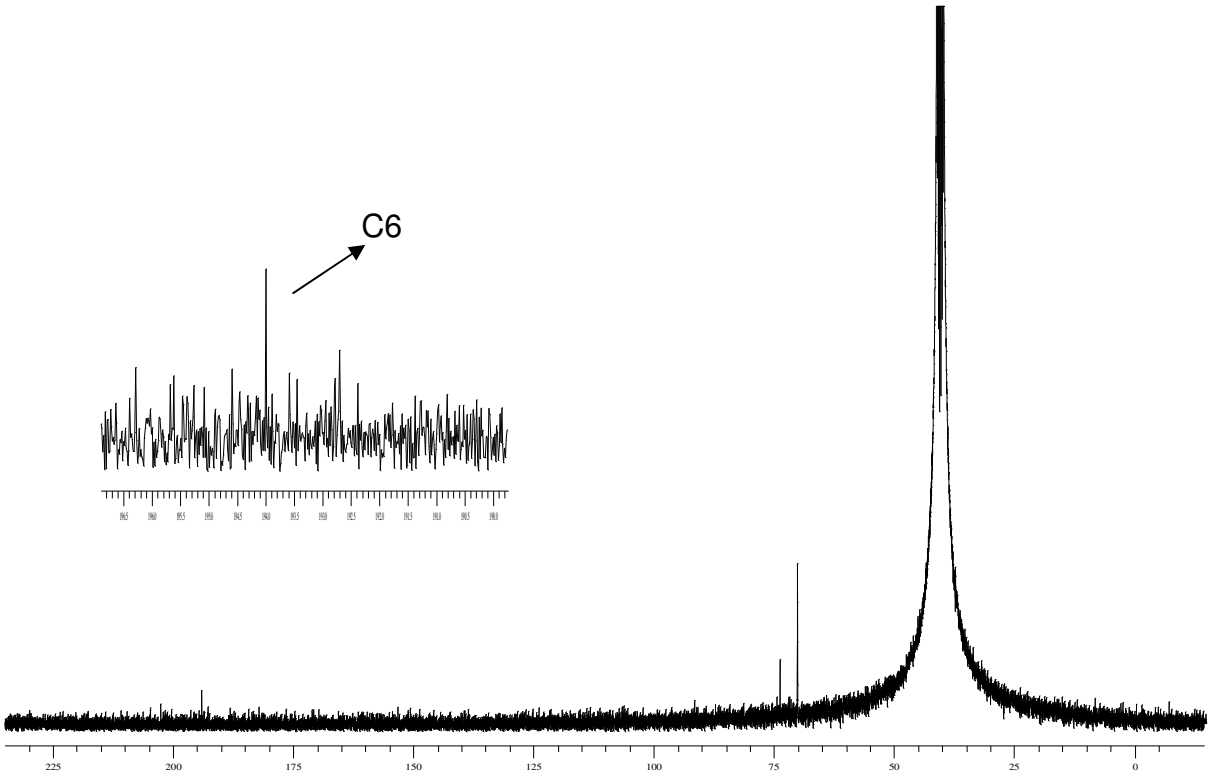


Şekil 4.1.2.1.1. [$TiCl_4FcNN$] kompleksine ilişkin ^1H NMR



(a)

Şekil 4.1.2.1.2.(a) [$TiCl_4FcNN$] kompleksine ilişkin ^{13}C NMR spektrumu (d-DMSO)



(b)

Şekil 4.1.2.1.2.(b) [$TiCl_4FcNN$] kompleksine ilişkin ^{13}C NMR spektrumu (d-DMSO)

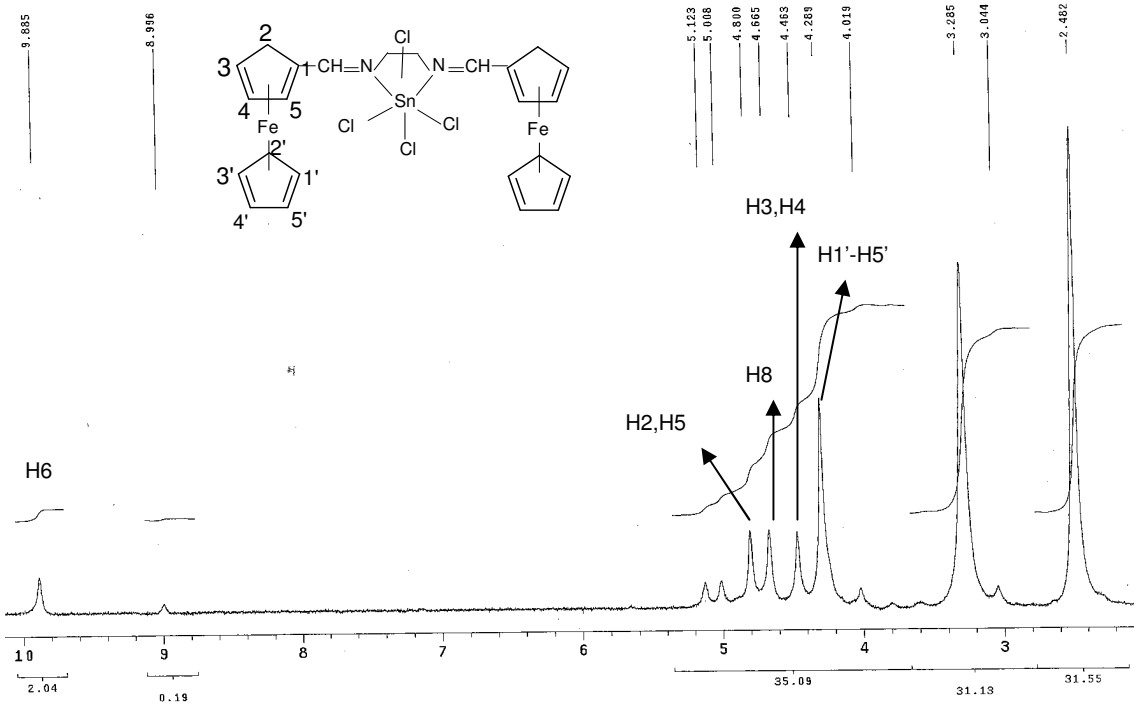
$TiCl_4FcNN$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu değerlendirildiğinde; FcNN ligandına ilişkin ^1H NMR' ında, δ 8,13 ppm' deki imin grubundaki protona ilişkin pikin, komplekste (s, H6, 2H) δ 9,87 ppm'e kaydığı gözlenmiştir. Komplekstekі CH_2 (s, H8, 4H) grubundan, kaynaklanan protonlara ilişkin pik 3,14 ppm'de gözlenmektedir. δ 4,66 ppm (s, H3, H4, 4H) ve δ 4,79 ppm (s, H2, H5, 4H)' da gözlenen pikler ferrosendeki sübstitüe siklopentadien halkasındaki protonlardan, δ 4,28 ppm'de (s, H1'-H5', 10H) gözlenen pik de sübstitüe olmayan iki siklopentadien halkasındaki protonlardan kaynaklanmaktadır. Spektrumda δ 2,48 ppm civarındaki pik DMSO piki ve. δ 3,26 ppm'de gözlenenen pik DMSO içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

$TiCl_4FcNN$ kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda -CH=N grubundaki karbona ilişkin pik şekil 4.1.2.1.2.(b) verilmiş olup (C6) 194,02' da, CH_2 grubuna ilişkin pik (C8) 37,28' de, sübstitüe siklopentadienil halkasındaki karbona ilişkin pik (C2-C5) 73,73' de ve (C3-C4) 70,13' de, sübstitüe olmayan siklopentadienil halkasındaki karbona ilişkin pik (C1'-C5') şekil 4.1.2.1.2.(a)'da verilmiş olup 70,09' da, gözlenmiştir (Benito et al, 1993; Tendero et al,1996; Li et al, 1998; Petrovski et al, 2005; Koçak et al, 2006).

Ligandın ve kompleksin ^1H NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, kompleks oluşumuyla birlikte -CH_2 (H8) grubundaki protonlara ait pikin yüksek olana kaydığı, diğer gruplardaki proton piklerinin düşük alana kaydığı gözlemiştir.

4.1.2.2. [$SnCl_4FcNN$](2) Kompleksine İlişkin ^1H NMR Verilerinin Değerlendirilmesi

DMSO'de çözünebilen [$SnCl_4FcNN$] kompleksinin dötöro DMSO 'de ^1H NMR'ı alınmıştır. Komplekse ilişkin ^1H NMR'ı Şekil 4.1.2.2.1.ve ^1H NMR değerleri Tablo 4.1.2.1.'de verilmiştir. Fakat komplekse ilişkin maddelerin DMSO'da çözünürlüğün az olması değerlendirilebilecek ^{13}C spektrumu alınamamasına neden olmuştur.

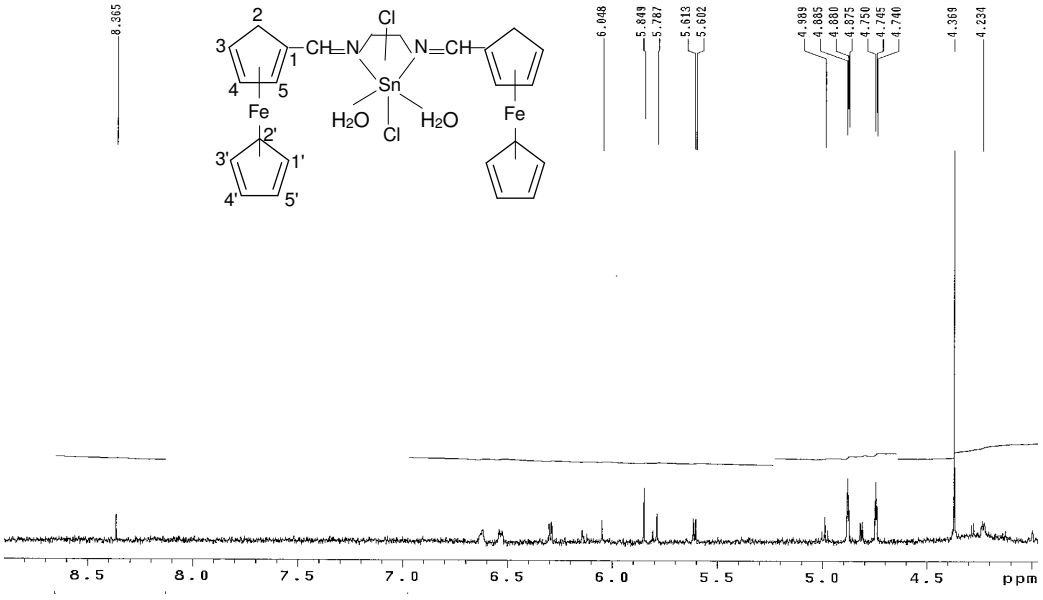


Şekil 4.1.2.2.1. [$SnCl_4FcNN$] kompleksine ilişkin ^1H NMR

$SnCl_4FcNN$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu değerlendirildiğinde; FcNN ligandına ilişkin ^1H NMR' ında, δ 8,13 ppm' deki imin grubundaki protona ilişkin pikin, komplekste (s, H6, 2H) δ 9,88 ppm'e kaydığı gözlenmiştir. Komplekseteki CH_2(s, H8, 4H) grubundan, kaynaklanan protonlara ilişkin pik δ 4,66ppm' de gözlenmektedir. δ 4,46 ppm (s, H3, H4, 4H) ve δ 4,80 ppm (s, H2, H5, 4H)'de gözlenen pikler ferrosendeki sübstitüe siklopentadien halkasındaki protonlardan, δ 4,28 ppm'de (s, H1'-H5', 10H) gözlenen pik de sübstitüe olmayan iki siklopentadien halkasındaki protonlardan kaynaklanmaktadır. Spektrumda δ 2,48 ppm civarındaki pik DMSO piki ve δ 3,26 ppm'de gözlenenen pik DMSO içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

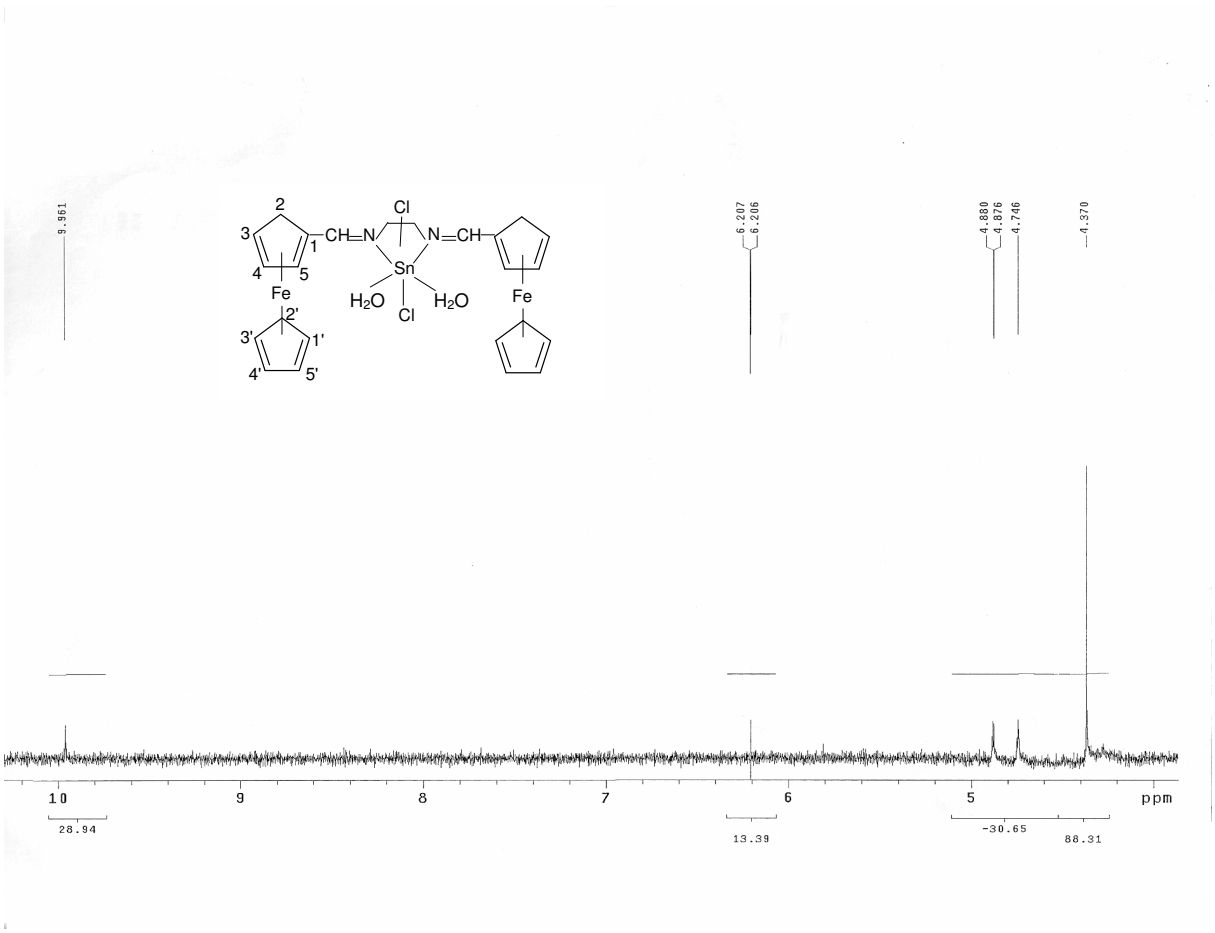
4.1.2.3. $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$(3) Kompleksine İlişkin ^1H NMR Verilerinin Değerlendirilmesi

DMSO' da az çözünebilen $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin ^1H NMR' ı alınmıştır. Komplekse ilişkin ^1H NMR'ı Şekil 4.1.2.3.1.(a), 4.1.2.3.1.(b) 'de ve ^1H NMR değerleri Tablo 4.1.2.1.'de verilmiştir.



(a)

Şekil 4.1.2.3.1.(a) $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ilişkin ^1H NMR (d-DMSO)



(b)

Şekil 4.1.2.3.1.(b) $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ilişkin ^1H NMR (d-DMSO)

$SnCl_2FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu değerlendirildiğinde; FcNN ligandına ilişkin ^1H NMR' ında, δ 8,13 ppm' deki imin grubundaki protona ilişkin pikin (s, H6, 2H), komplekste δ 9,96 ppm'e kaydığı gözlenmiştir. Komplekstekі CH_2 (s, H8, 4H) grubundan, kaynaklanan protonlara ilişkin pik δ 3,36 ppm' de gözlenmektedir. δ 4,74 ppm (s, H3, H4, 4H) ve 4,87 ppm (s, H2, H5, 4H)'de gözlenen pikler ferrosendeki substitüe siklopentadien halkasındaki protonlardan, δ 4,37 ppm'de gözlenen pik (s, H1'-H5', 10H) de substitüe olamayan iki siklopentadien halkasındaki protonlardan kaynaklanmaktadır. Spektrumda δ 2,48 ppm civarındaki pik DMSO piki ve δ 3,26 ppm'de gözlenenen pik DMSO içindeki sudan kaynaklanmaktadır

(1) ve (2) numaralı kompleksler metanol ve DMSO' da diğer çözücülere oranla daha iyi çözünmüştür. Bunun dışında kalan diğer komleksler DMSO ve diklorometanda az çözünmektedir. Diğer komplekslerde çözünürlük tam olmadığı için DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan ^1H NMR'larında yeterli veriye ulaşılamamıştır.

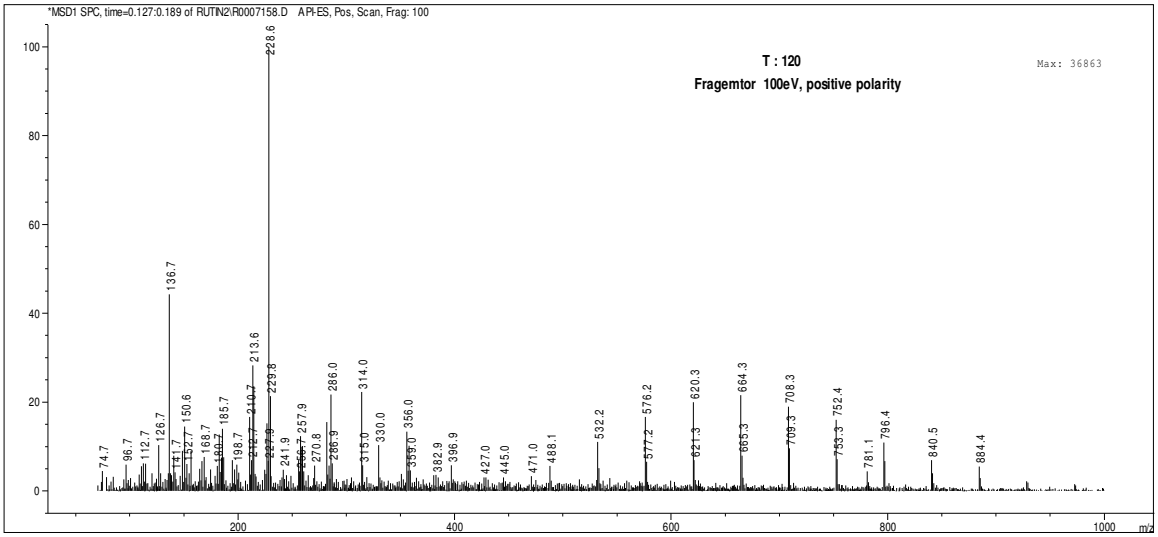
4.1.3. Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

4.1.3.1. [$TiCl_4FcNN$] Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

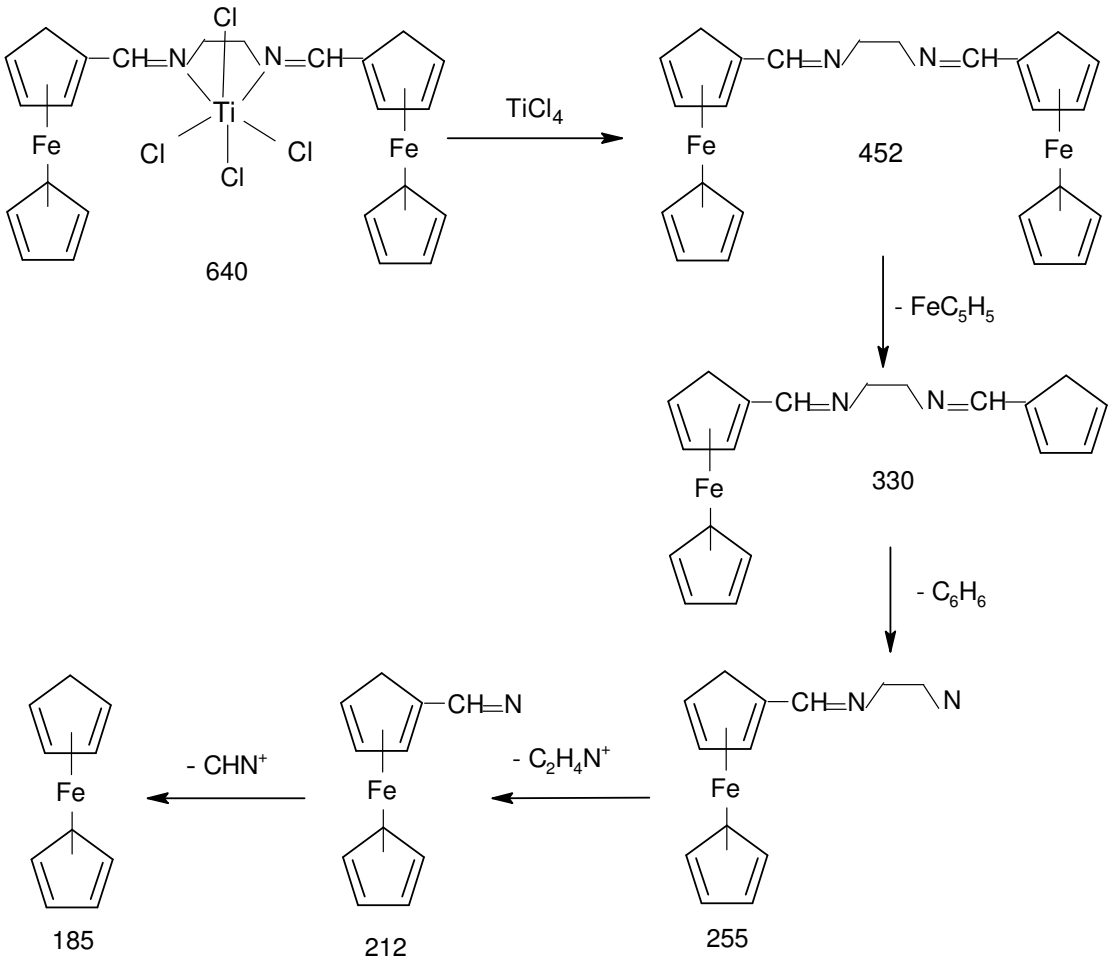
[$TiCl_4FcNN$] kompleksine ilişkin ESI kütle spektrum verileri Tablo 4.1.3.1.'de verilmiştir. Komplekse ilişkin kütle spektrumunda (Şekil 4.1.3.1.1.) m/e 640.0' da görülen $C_{24}H_{24}N_2Fe_2TiCl_4$ birimine ait pikin moleküler pik olduğu düşünülmektedir fakat bağıl şiddeti çok düşüktür. Benzer şekilde m/e 452'de görülen bağıl şiddeti düşük olan pikin liganda, m/e 330'da görülen pikin ise, bu birimden karbon hidrojen ve demir atomlarının ayrılmasıyla meydana gelebileceği sonucuna varılmıştır. Diğer parçalanma ürünlerine ilişkin pikler m/e 255, 226, 212 ve 185 olarak saptanmıştır. Bağ kopmasıyla oluşan parçalanma ürünlerinin; sırasıyla $C_{13}H_{14}N_2Fe$, $C_{12}H_{12}NFe$, $C_{11}H_{10}NFe$ ve $C_{10}H_9Fe$ birimlerine ait olabileceği düşünülmektedir. $TiCl_4$ birimine ait pik, bağıl şiddeti düşük olmakla birlikte m/e 190,5' de gözlenmiştir. [$TiCl_4FcNN$] kompleksinin olası parçalanma ürünlerine ilişkin Şema 4.1.3.1.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1.3.1. [$TiCl_4FcNN$] kompleksine ilişkin kütle spektrum verileri

İyon	m/e	Bağıl Şiddet %
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2TiCl_4$	640	0,7
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2$	452	0,8
$C_{19}H_{19}N_2Fe$	330	10,5
$C_{13}H_{14}N_2Fe$	255	7,4
$C_{12}H_{12}NFe$	226	2,3
$C_{11}H_{10}NFe$	212	6,8
$C_{10}H_9Fe$	185	14,7
$TiCl_4$	190,5	1,4



Şekil 4.1.3.1.1. [$TiCl_4FcNN$] kompleksine ait kütle spektrumu



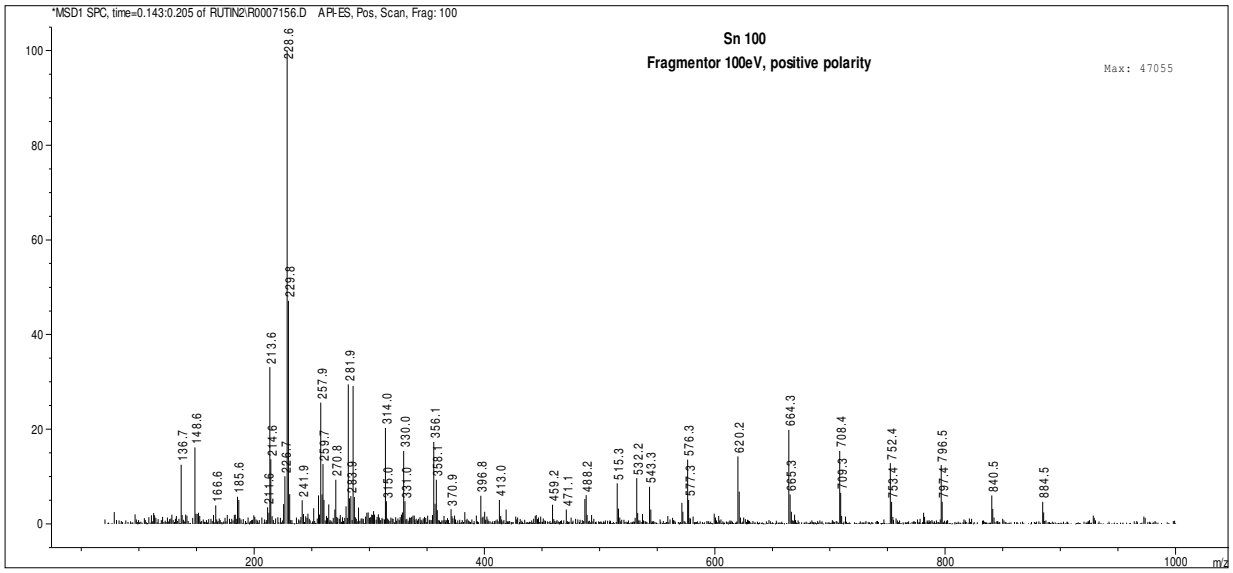
Şema 4.1.3.1.1. [$TiCl_4$FcNN] kompleksinin olası parçalanma ürünleri

4.1.3.2. [$SnCl_4FcNN$] Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

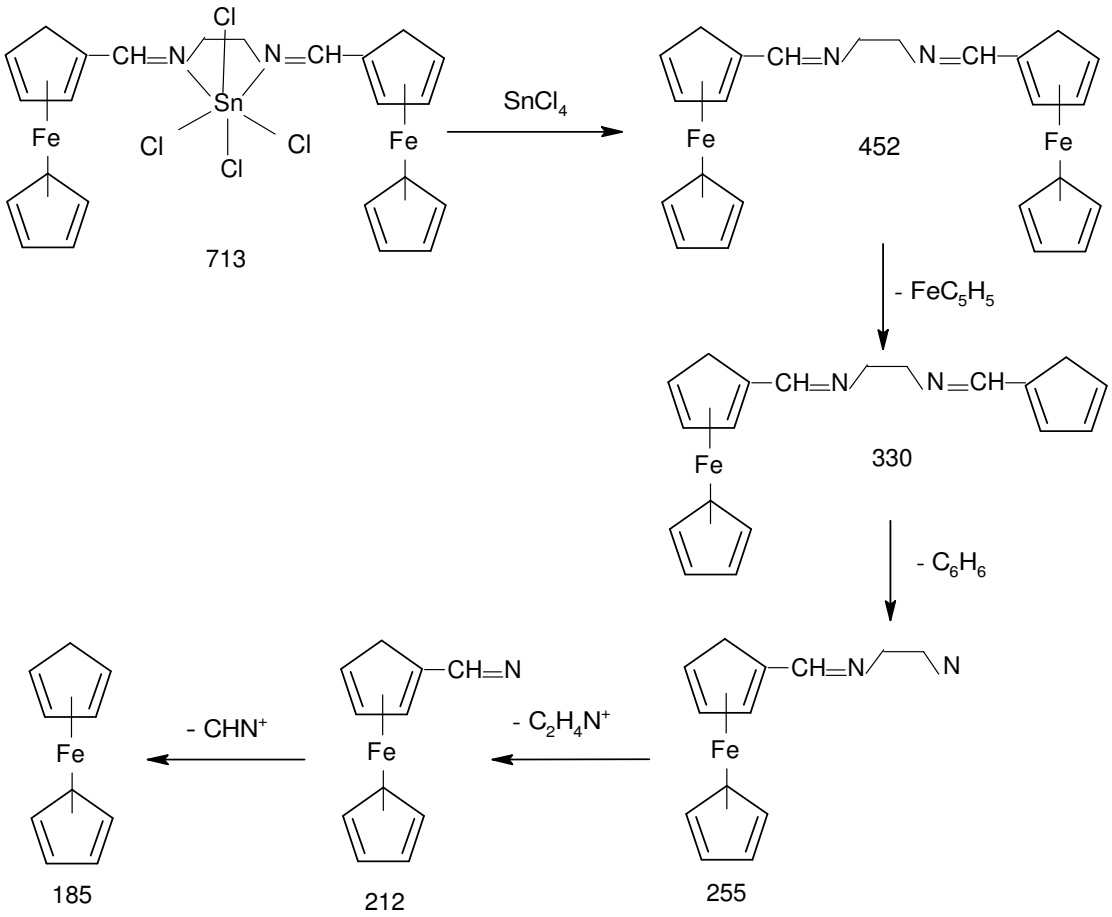
[$SnCl_4FcNN$] kompleksine ilişkin ESI kütle spektrum verileri Tablo 4.1.3.2.'de verilmiştir. Komplekse ilişkin kütle spektrumunda (Şekil 4.1.3.2.1.) m/e 713.0' da görülen $C_{24}H_{24}N_2Fe_2SnCl_4$ birimine ait pikin moleküler pik olduğu düşünülmektedir fakat bağıl şiddeti çok düşüktür. Benzer şekilde m/e 452'de görülen bağıl şiddeti düşük olan pikin liganda; m/e 330'da görülen pikin ise bu birimden karbon hidrojen ve demir atomlarının ayrılmasıyla meydana gelebileceği sonucuna varılmıştır. Diğer parçalanma ürünlerine ilişkin pikler m/e 255, 226, 212 ve 185 olarak saptanmıştır. Bağ kopmasıyla oluşan parçalanma ürünlerinin; sırasıyla $C_{13}H_{14}N_2Fe$, $C_{12}H_{12}NFe$, $C_{11}H_{10}NFe$ ve $C_{10}H_9Fe$ birimlerine ait olabileceği düşünülmektedir. $SnCl_4$ birimine ait pik m/e 260,7 de gözlenmiştir. [$SnCl_4FcNN$] kompleksinin olası parçalanma ürünlerine ilişkin Şema 4.1.3.2.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.1.3.2. [$SnCl_4FcNN$] kompleksine ilişkin kütle spektrum verileri

İyon	m/e	Bağıl Şiddet %
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2SnCl_4$	713	1,9
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2$	452	0,8
$C_{19}H_{19}N_2Fe$	330	11,1
$C_{13}H_{14}N_2Fe$	255	6,6
$C_{12}H_{12}NFe$	226	9,8
$C_{11}H_{10}NFe$	212	2,3
$C_{10}H_9Fe$	185	5,5
$SnCl_4$	260,7	5,3



Şekil 4.1.3.2.1. [$SnCl_4FcNN$] kompleksine ait kütle spektrumu



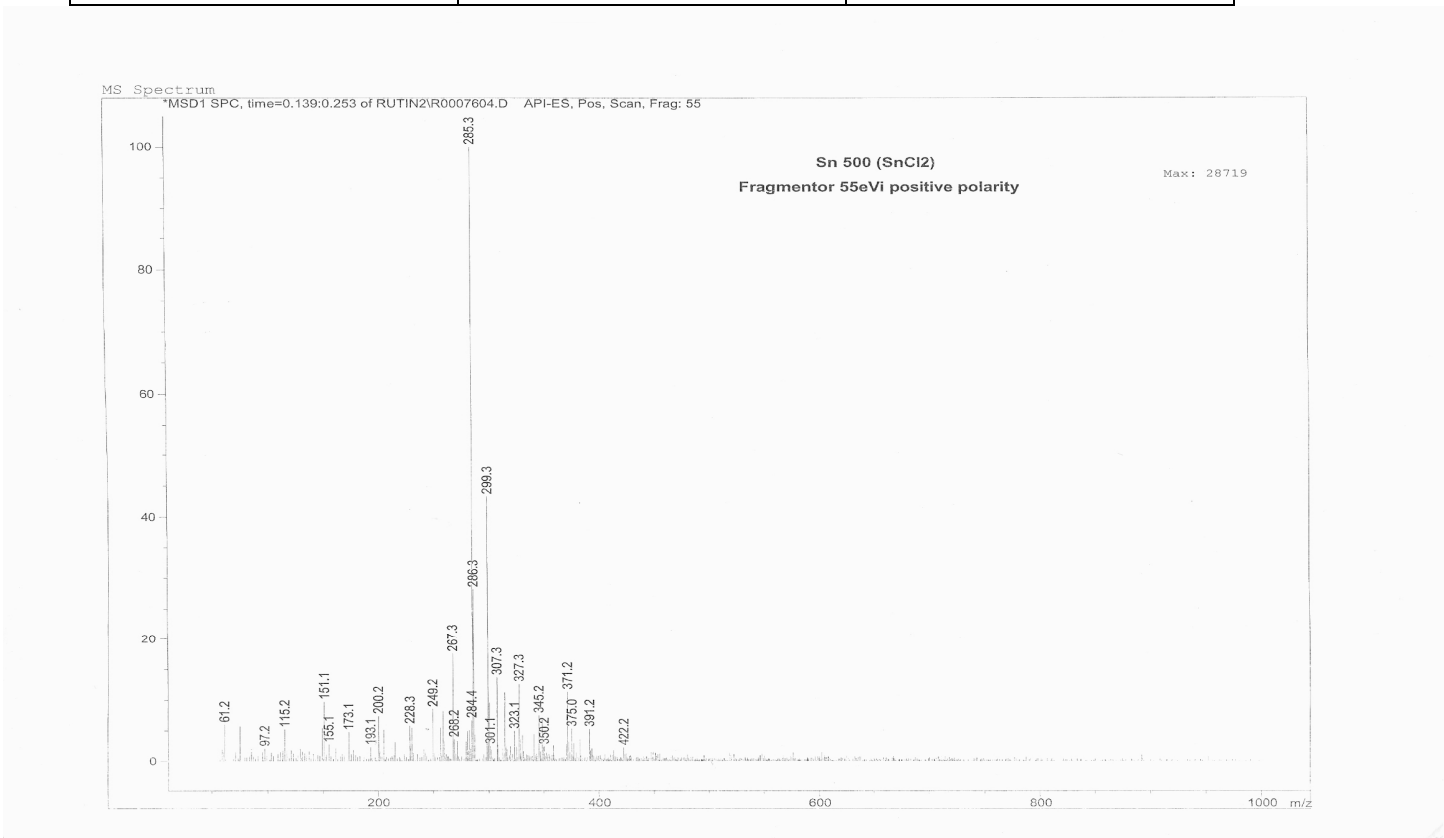
Şema 4.1.3.2.1. [$SnCl_4$FcNN] kompleksinin olası parçalanma ürünleri

4.1.3.3. $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

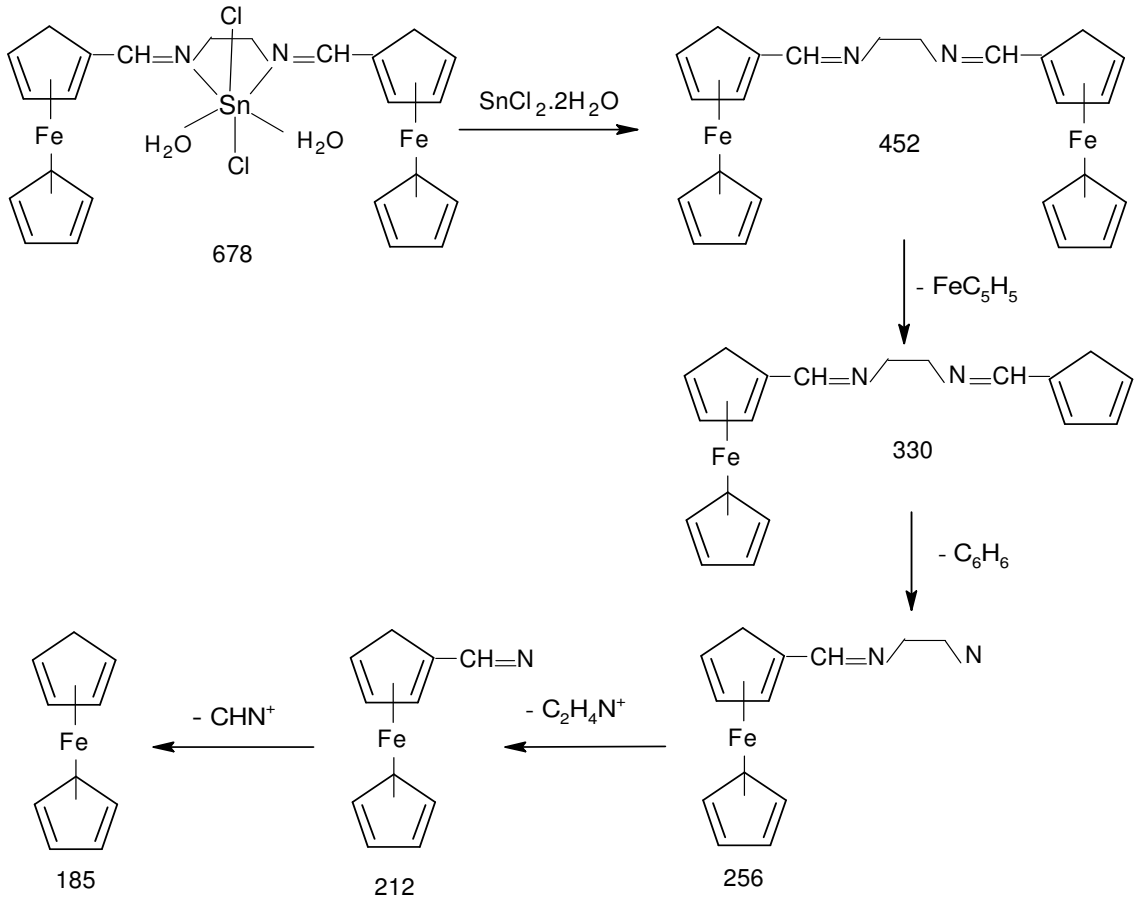
$[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ilişkin ESI kütle spektrum verileri Tablo 4.1.3.3.'de verilmiştir. Komplekse ilişkin kütle spektrumunda (Şekil 4.1.3.3.1.) m/e 678' da görülen $C_{24}H_{28}N_2O_2Fe_2SnCl_2$ birimine ait pikin, moleküler pik olduğu düşünülmektedir fakat bağıl şiddeti çok düşüktür. Benzer şekilde m/e 452'de görülen bağıl şiddeti düşük olan pikin liganda, m/e 330'da görülen pikin ise bu birimden karbon hidrojen ve demir atomlarının ayrılmasıyla meydana gelebileceği sonucuna varılırmıştır. Diğer parçalanma ürünlerine ilişkin pikler m/e 256, 226, 212 ve 185 olarak saptanmıştır. Bağ kopmasıyla oluşan parçalanma ürünlerinin; sırasıyla $C_{13}H_{14}N_2Fe$, $C_{12}H_{12}NFe$, $C_{11}H_{10}NFe$ ve $C_{10}H_9Fe$ birimlerine ait olabileceği düşünülmektedir. $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin olası parçalanma ürünlerine ilişkin Şema 4.1.3.3.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1.3.3. $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ilişkin kütle spektrum verileri

İyon	m/e	Bağıl Şiddet %
$C_{24}H_{28}N_2O_2Fe_2SnCl_2$	678	0,2
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2$	452	0,9
$C_{19}H_{19}N_2Fe$	330	11,1
$C_{13}H_{14}N_2Fe$	256	5,5
$C_{12}H_{12}NFe$	226	9,8
$C_{11}H_{10}NFe$	212	2,3
$C_{10}H_9Fe$	185	5,5



Şekil 4.1.3.3.1. $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu



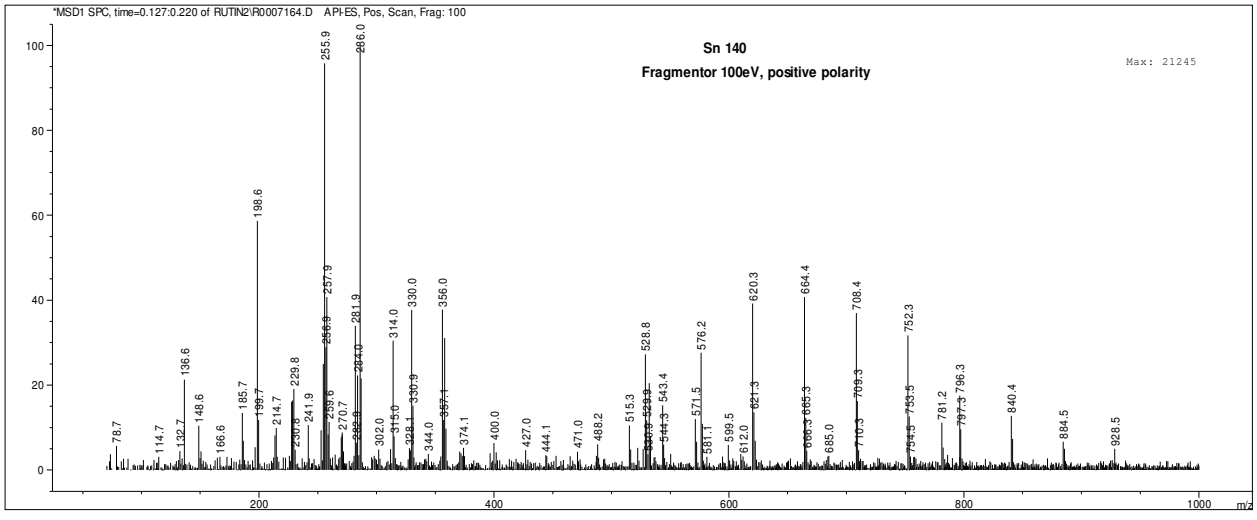
Şema 4.1.3.3.1. $[SnCl_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin olası parçalanma ürünleri

4.1.3.4. $SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyonundan Ele Geçen Ürünün Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

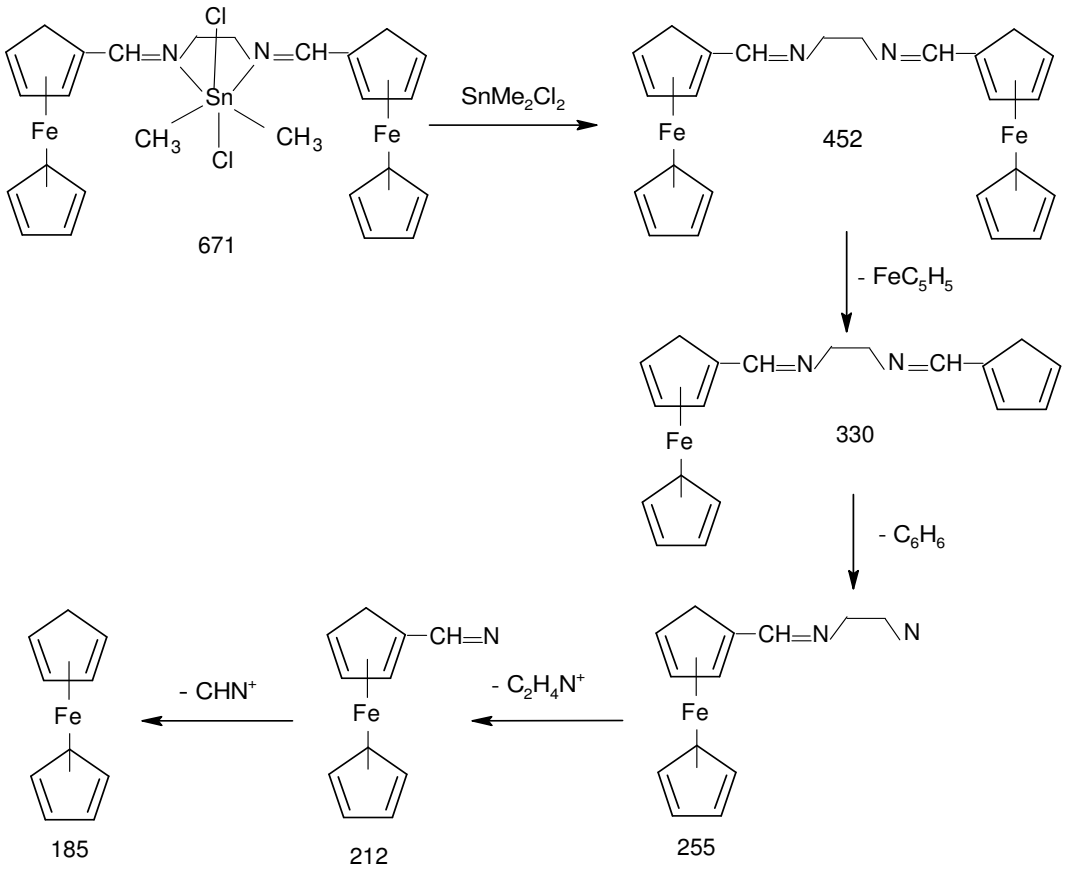
$SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürüne ilişkin ESI kütle spektrum verileri Tablo 4.1.3.4.'de verilmiştir. Reaksiyon ürününe ilişkin kütle spektrumunda (Şekil 4.1.3.4.1) m/e 671' de görülen $C_{26}H_{30}N_2Fe_2SnCl_2$ birimine ait pikin, moleküler pik olduğu düşünülmektedir fakat bağıl şiddeti çok düşüktür. m/e 452'da görülen pik liganda, m/e 330'da görülen pikin ise birimden karbon, hidrojen ve demir atomlarının ayrılmasıyla meydana gelebileceği sonucuna varılırmıştır. Diğer parçalanma ürünlerine ilişkin pikler m/e 255, 226, 212 ve 185 olarak saptanmıştır. Bağ kopmasıyla oluşan parçalanma ürünlerinin; sırasıyla $C_{13}H_{14}N_2Fe$, $C_{12}H_{12}NFe$, $C_{11}H_{10}NFe$ ve $C_{10}H_9Fe$ birimlerine ait olabileceği düşünülmektedir. $SnMe_2Cl_2$ birimine ait pik m/e 220,7 de gözlenmiştir. $SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürünün olası parçalanma ürünlerine ilişkin Şema 4.1.3.3.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1.3.4.$SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürüne ilişkin kütle spektrum verileri

İyon	m/e	Bağıl Şiddet %
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2SnMe_2Cl_2$	671	0,9
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2$	452	3.3
$C_{19}H_{19}N_2Fe$	330	14.7
$C_{13}H_{14}N_2Fe$	255	95,4
$C_{12}H_{12}NFe$	226	2.0
$C_{11}H_{10}NFe$	212	1.9
$C_{11}H_{10}Fe$	198	53,0
$C_{10}H_9Fe$	185	10.3
$SnMe_2Cl_2$	220,7	2,9



Şekil 4.1.3.4.1. $SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürüne ait kütle spektrumu



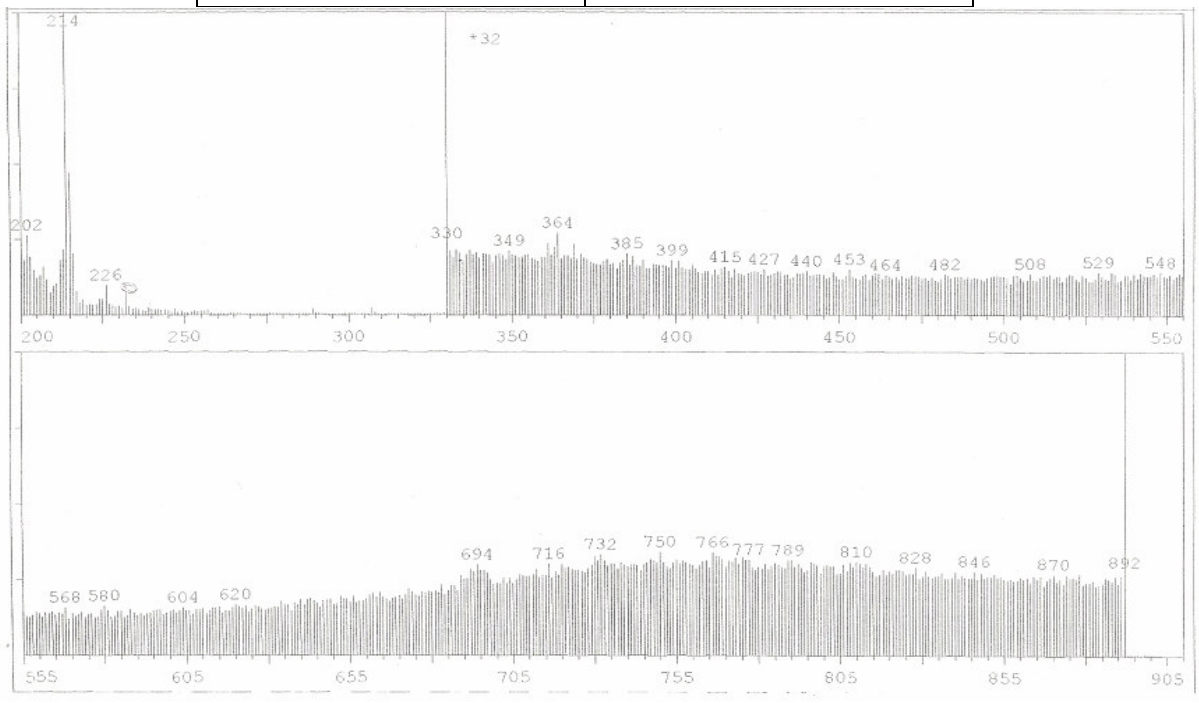
Şema 4.1.3.4.1. $SnMe_2Cl_2$' nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürünün olası parçalanma ürünleri

4.1.3.5. $MoCl_4(THF)_2$' ün FcNN Schiff Bazıyla Reaksiyonundan Ele Geçen Ürünün Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

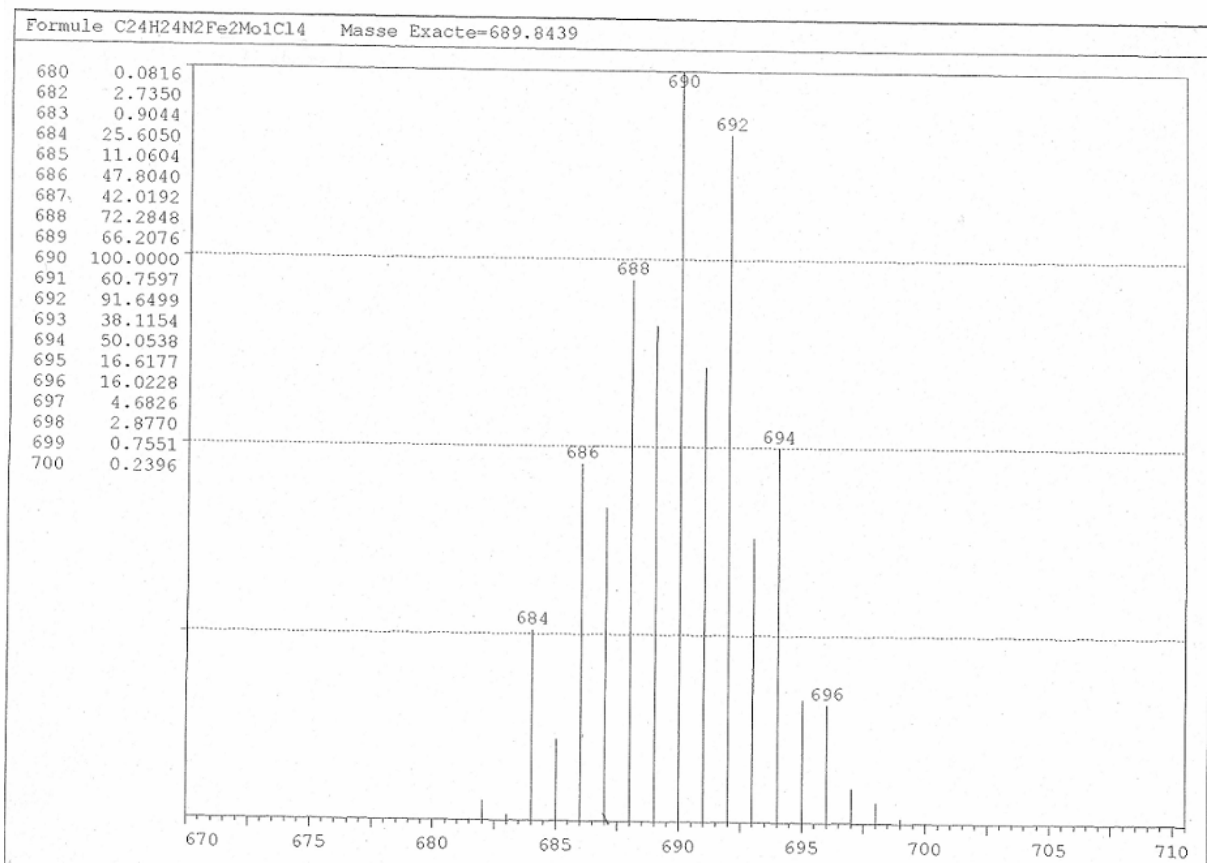
$MoCl_4(THF)_2$' ün FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürüne ilişkin FAB kütle spektrum verileri Tablo 4.1.3.5.'de verilmiştir. Reaksiyon ürününe ilişkin kütle spektrumunda (Şekil 4.1.3.5.1.) m/e 690' da görülen $C_{24}H_{24}N_2Fe_2MoCl_4$ birimine ait pikin, moleküler pik olduğu düşünülmektedir fakat bağıl şiddeti çok düşüktür. FAB kütle spektrumunda reaksiyon ürününün, olası yapısına karşılık gelen m/e 690' bölgesi açıldığında bağıl şiddetinin 100 olduğu gözlenmiştir. Bu değerdeki bağıl şiddetide içeren ilgili spektrum Şekil 4.1.3.5.2' de verlmiştir. Benzer şekilde m/e 452'de görülen bağıl şiddeti düşük olan pikin liganda; m/e 330'da görülen pikin ise bu birimden karbon hidrojen ve demir atomlarının ayrılmasıyla meydana gelebileceği sonucuna varılırmıştır. Diğer parçalanma ürünlerine ilişkin pikler m/e 226 ve 212 olarak saptanmıştır. Bağ kopmasıyla oluşan parçalanma ürünlerinin; sırasıyla $C_{12}H_{12}NFe$ ve $C_{11}H_{10}NFe$ birimlerine ait olabileceği düşünülmektedir. $MoCl_4(THF)_2$' ün FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürünün olası parçalanma ürünlerine ilişkin Şema 4.1.3.5.1.' de verilmiştir.

Tablo 4.1.3.5. $MoCl_4(THF)_2$' ün FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürüne ilişkin kütle spektrum verileri

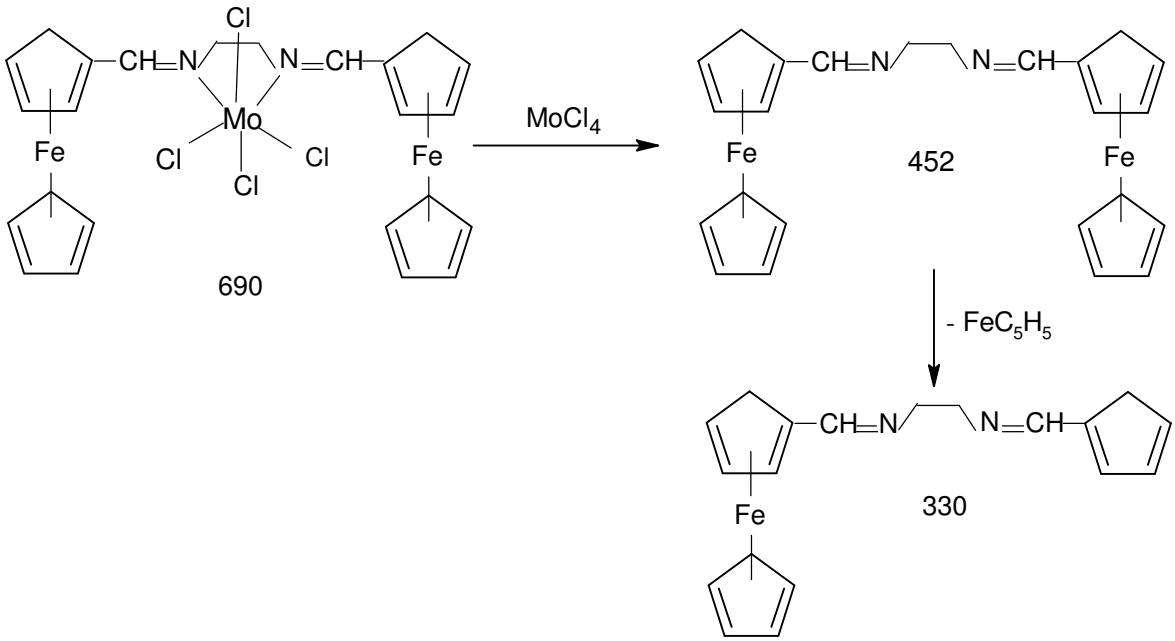
İyon	m/e
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2MoCl_4$	690
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2$	452
$C_{19}H_{19}N_2Fe$	330
$C_{12}H_{12}NFe$	226
$C_{11}H_{10}NFe$	212



Şekil 4.1.3.5.1. $MoCl_4(THF)_2$' ün FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürüne ait FAB kütle spektrumu



Şekil 4.1.3.5.2. $MoCl_4(THF)_2$' ün FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürüne ait FAB kütle spektrumu



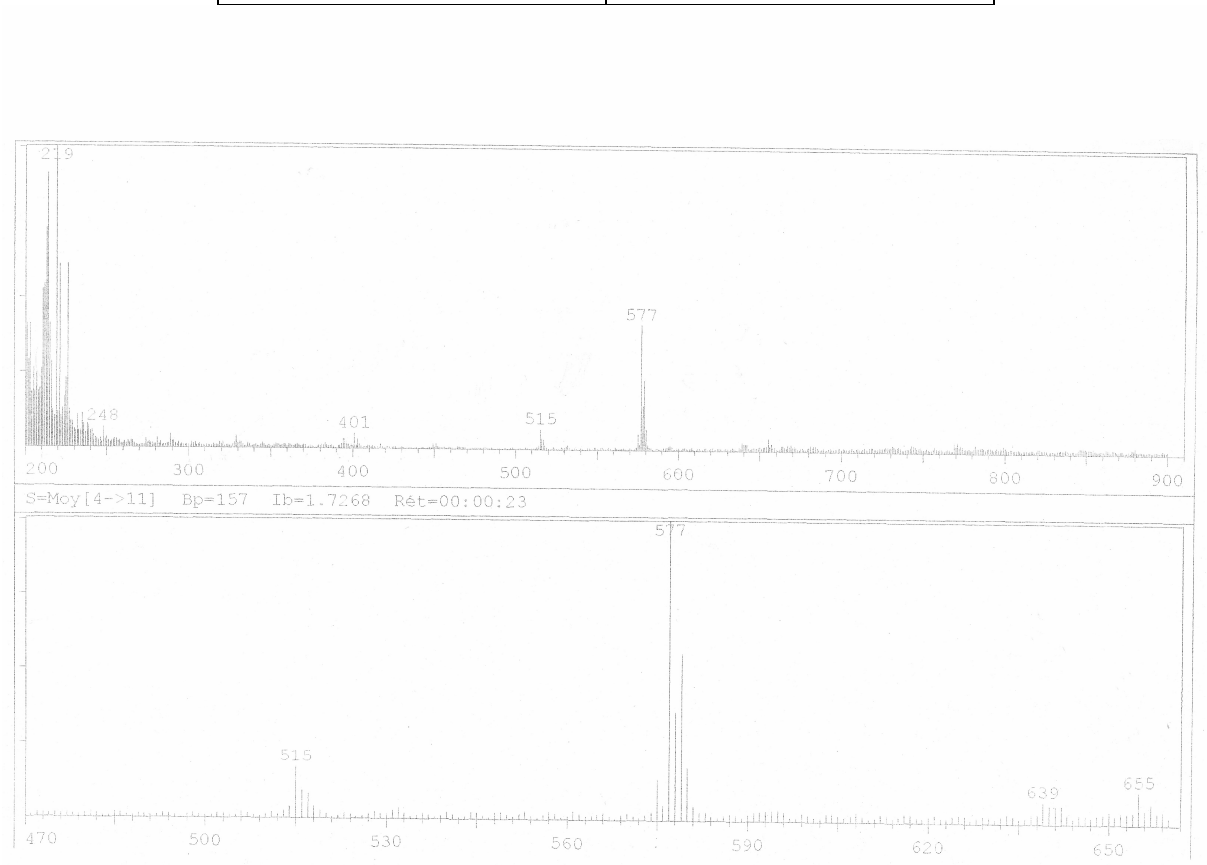
Şema 4.1.3.5.1. $MoCl_4(THF)_2$' ün FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan ele geçen ürünün olası parçalanma ürünleri

4.1.3.6. $[Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

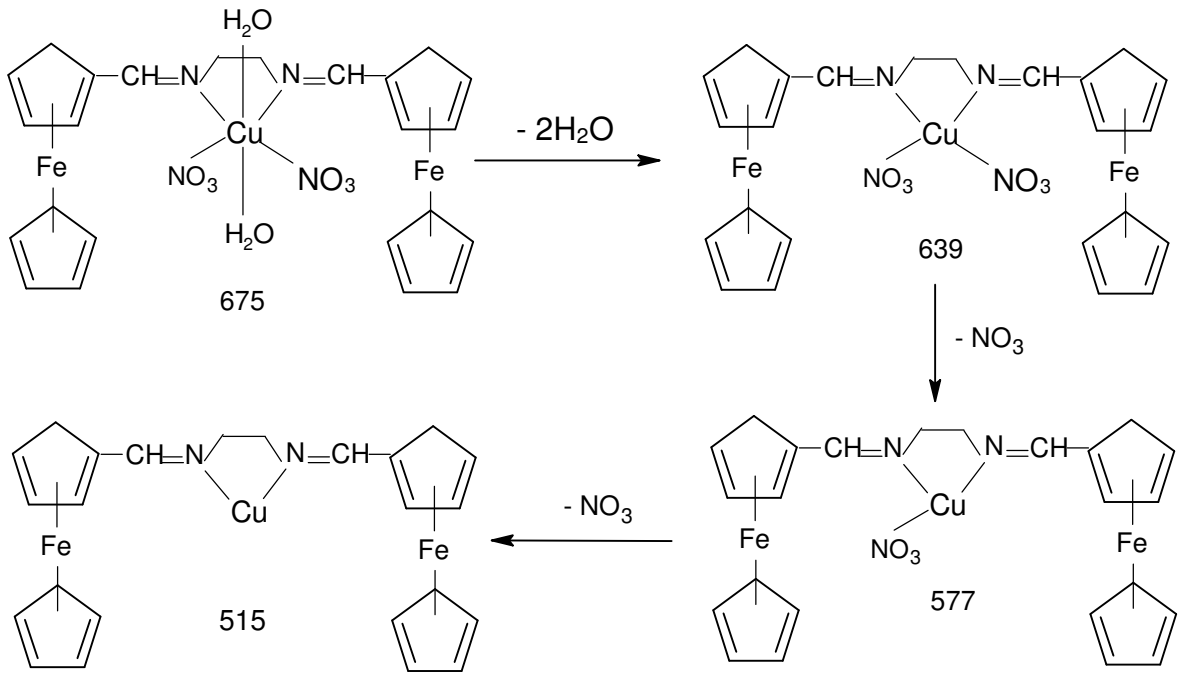
$[Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ilişkin FAB Kütle spektrum verileri Tablo 4.1.3.7.'de verilmiştir. Komplekse ilişkin kütle spektrumunda (Şekil 4.1.3.6.1.) m/e 675' de $C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cu$ birimine ait pikin, moleküler pik olduğu düşünülmektedir. m/e 639'da görülen pikin, $C_{24}H_{24}N_4O_6Fe_2Cu$ birimine ait olduğu düşünülmektedir fakat bağıl şiddeti çok düşüktür. Bu birimden bir nitrat iyonunun ayrılması sonucu m/e 577' de ve ikinci nitrat iyonunun ayrılmasıyla m/e 515' de sırasıyla $C_{24}H_{24}N_2O_3Fe_2Cu$ ve $C_{24}H_{24}N_2Fe_2Cu$ parçalanma ürünlerine ilişkin pikler gözlenmiştir. $[Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin parçalanma ürünlerine ilişkin Şema 4.1.3.6.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1.3.6. $[Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ilişkin FAB Kütle spektrum verileri

İyon	m/e
$C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cu$	675
$C_{24}H_{24}N_4O_6Fe_2Cu$	639
$C_{24}H_{24}N_3O_3Fe_2Cu$	577
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2Cu$	515



Şekil 4.1.3.6.1. $[Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu



Şema 4.1.3.6.1 $[Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin olası parçalanma ürünleri

4.1.3.7. $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ Kompleksinin Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

$[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin ESI Kütle spektrum verileri Tablo 4.1.3.7.1.'de verilmiştir. Komplekse ilişkin kütle (ESI) spektrumunda (Şekil 4.1.3.7.1.) m/e 725 ' deki bağıl çokluğu düşük olan pikin, $C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cd$ birimine ait molekülere pik olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.1.3.7.1.'de verilmiş ESI kütle spektrumunda m/e 330'da görülen pikin ise birimden karbon, hidrojen ve demir atomlarının ayrılmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir. Diğer parçalanma ürünlerine ilişkin pikler m/e 256, 226, 212 ve 185 olarak saptanmıştır. Bağ kopmasıyla oluşan parçalanma ürünlerinin; sırasıyla $C_{13}H_{14}N_2Fe$, $C_{12}H_{12}NFe$, $C_{11}H_{10}NFe$ ve $C_{10}H_9Fe$ birimlerine ait olduğu düşünülmektedir. $Cd(NO)_3$ birimine ait pik m/e 237 de gözlenmiştir $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin parçalanma ürünlerine ilişkin Şema 4.1.3.7.1.'de verilmiştir

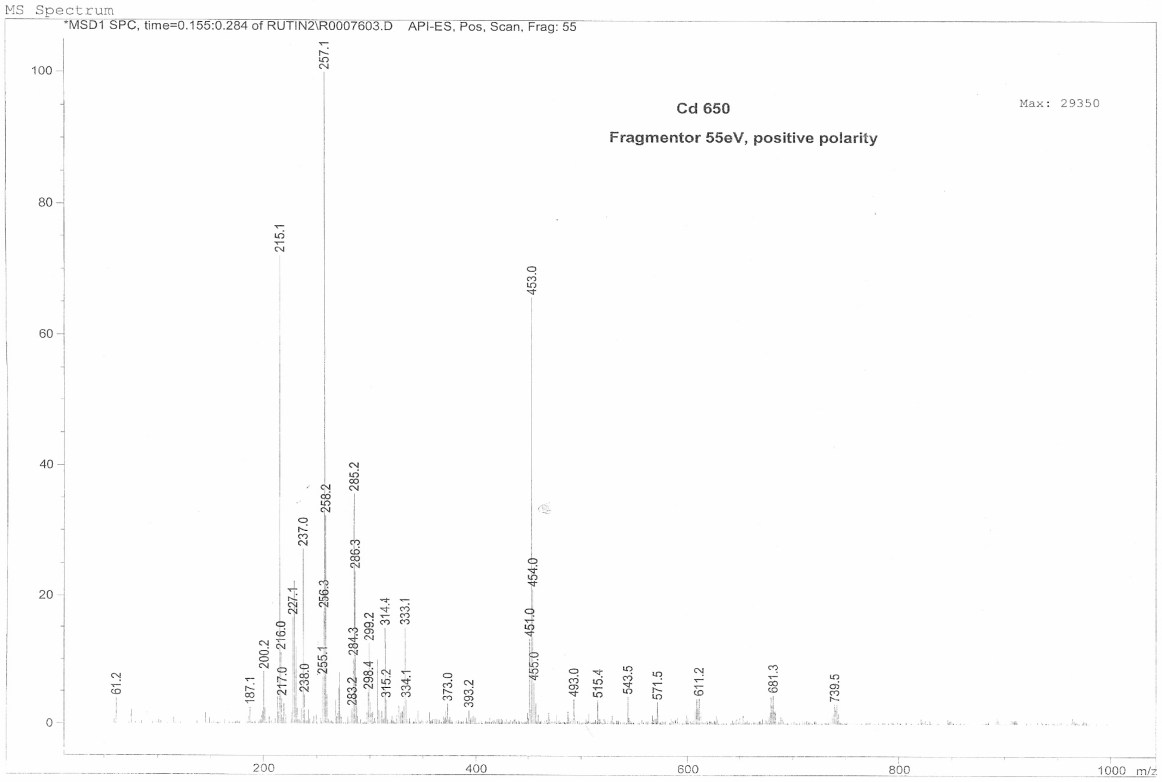
$[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin FAB Kütle spektrum verileri Tablo 4.1.3.7.2.'de verilmiştir Komplekse ilişkin kütle (ESI) spektrumunda (Şekil 4.1.3.7.2) m/e 725 ' deki bağıl çokluğu düşük olan pikin, $C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cd$ birimine ait molekülere pik olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.1.3.7.2.'de verilmiş FAB kütle spektrumunda benzer şekilde m/e 689'da görülen bağıl şiddeti düşük olan pikin, $C_{24}H_{24}N_4O_6Fe_2Cd$ birimine ait olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu birimden bir nitrat iyonunun ayrılmasıyla m/e 628' de ve ikinci nitrat iyonunun ayrılmasıyla m/e 565'de, sırasıyla $C_{24}H_{24}N_2O_3Fe_2Cd$ ve $C_{24}H_{24}N_2Fe_2Cd$ parçalanma ürünlerine ilişkin pikler gözlenmiştir. m/e 453'de görülen pik ligandın ortamdan hidrojen kapmasıyla oluşabileceği düşünülmüştür,

Tablo 4.1.3.7.1. $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ilişkin ESI kütle spektrum verileri

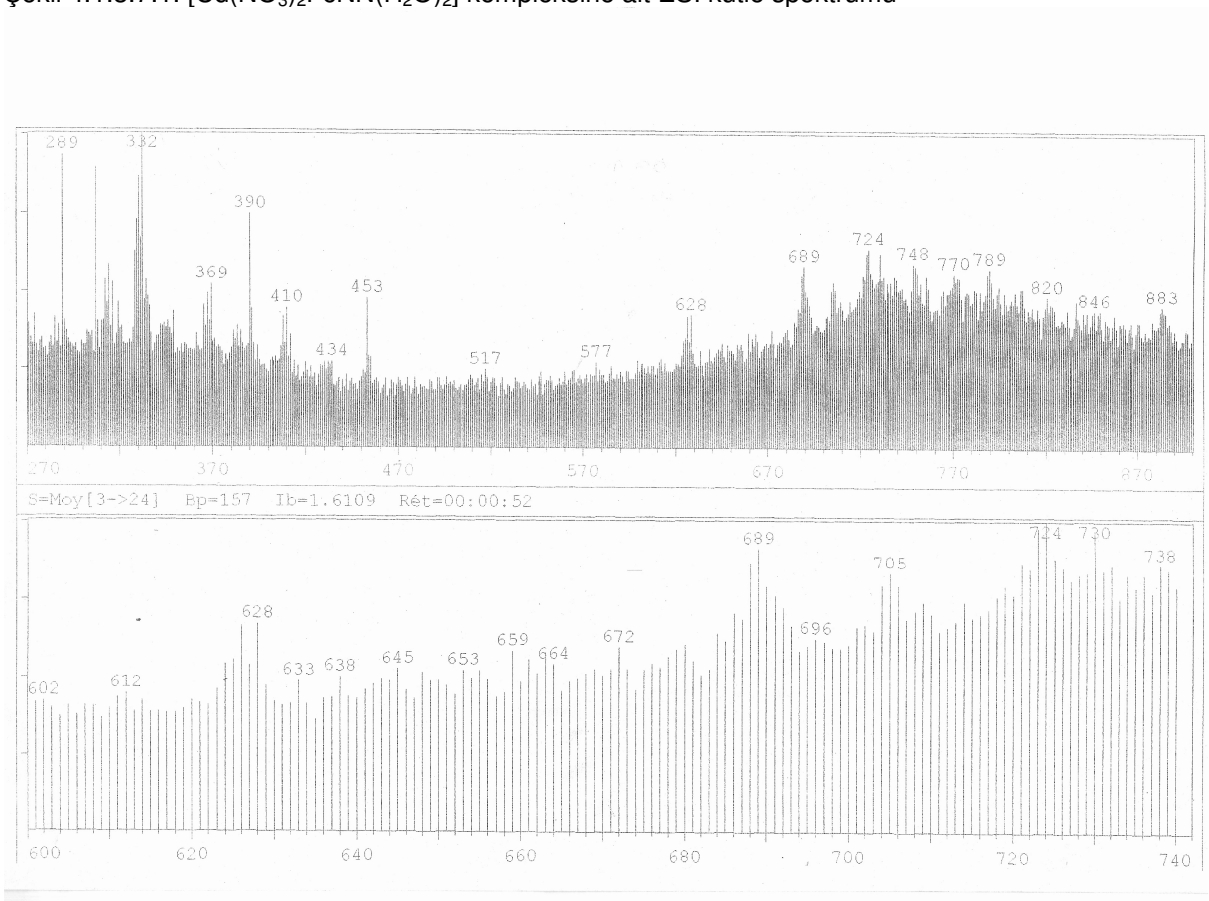
İyon	m/e	Bağıl Şiddet %
$C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cd$	725	0,3
$C_{24}H_{24}N_4O_6Fe_2Cd$	689	1,2
$C_{24}H_{25}N_2Fe_2$	453	70
$C_{19}H_{19}N_2Fe$	330	14.7
$C_{13}H_{14}N_2Fe$	256	100
$C_{12}H_{12}NFe$	226	2.0
$C_{11}H_{10}NFe$	212	1.9
$C_{10}H_9Fe$	185	10.3
$Cd(NO)_3$	237	27,2

Tablo 4.1.3.7.2. $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ilişkin FAB kütle spektrum verileri

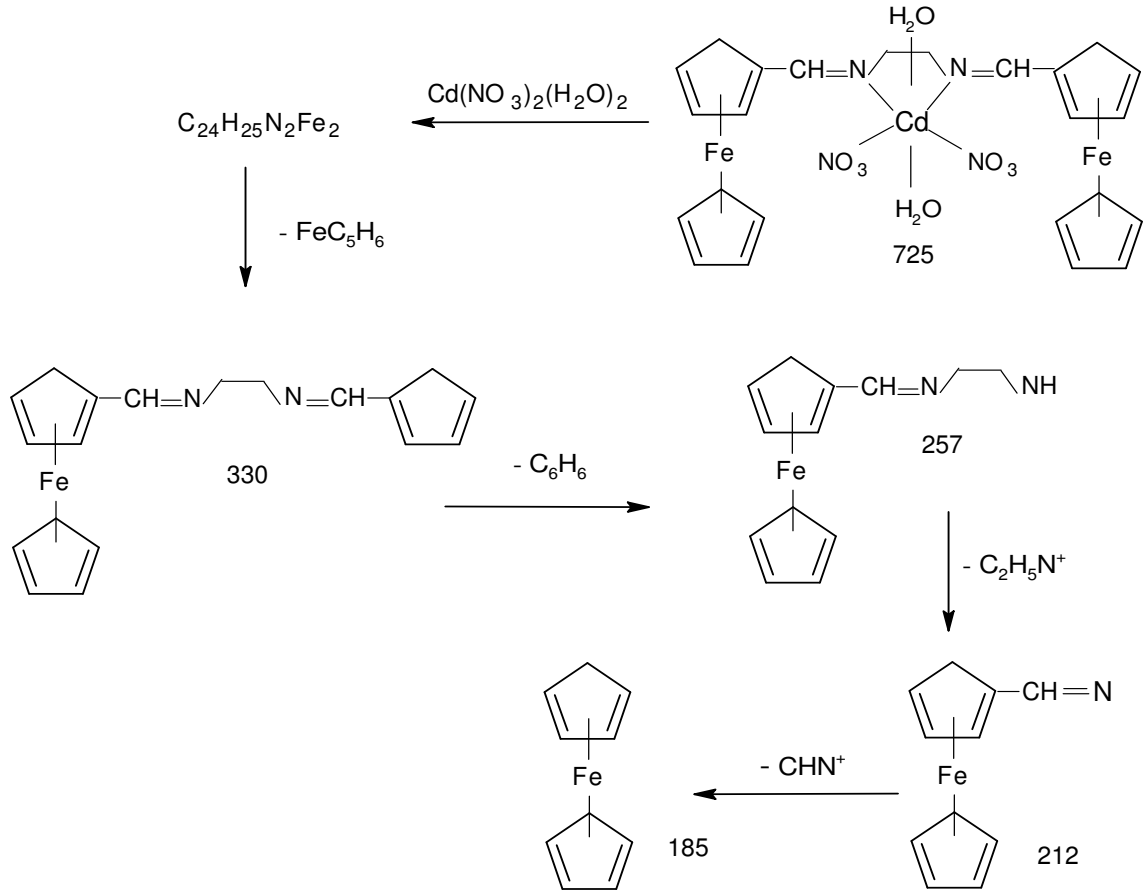
İyon	m/e
$C_{24}H_{28}N_4O_8Fe_2Cd$	725
$C_{24}H_{24}N_4O_6Fe_2Cd$	689
$C_{24}H_{24}N_3O_3Fe_2Cd$	628
$C_{24}H_{24}N_2Fe_2Cd$	565
$C_{24}H_{25}N_2Fe_2$	453



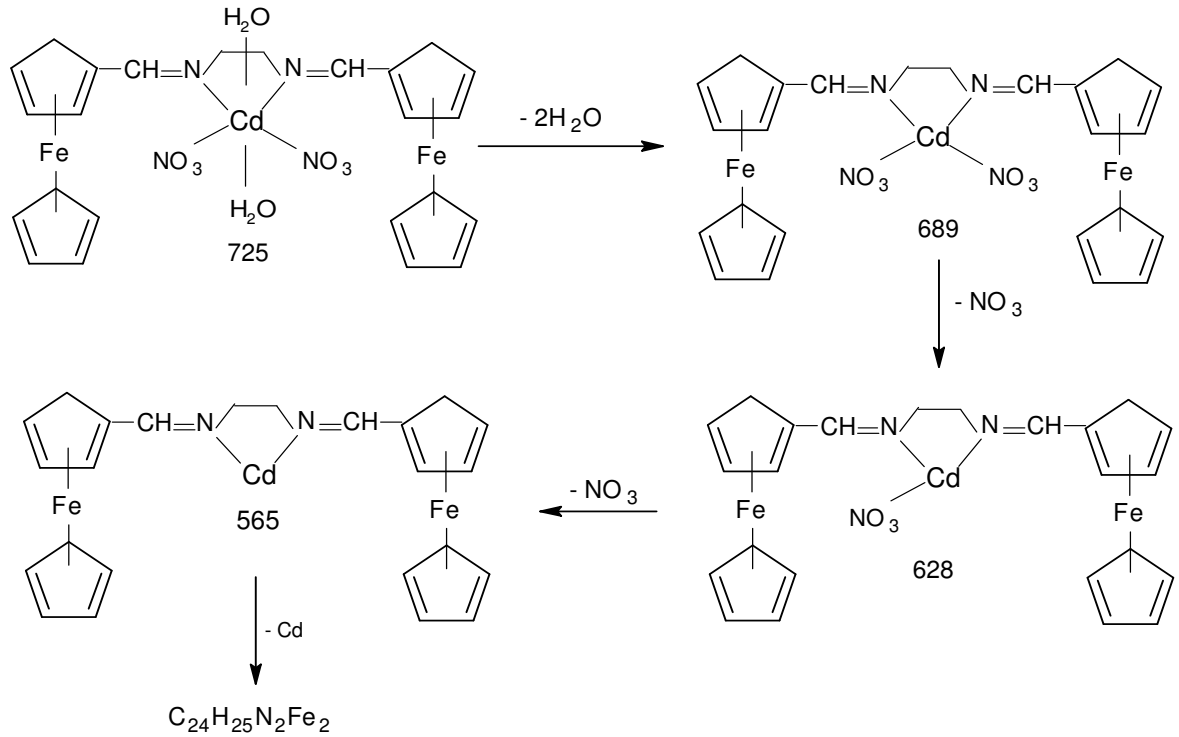
Şekil 4.1.3.7.1. $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ait ESI kütle spektrumu



Şekil 4.1.3.7.2. $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksine ait FAB kütle spektrumu



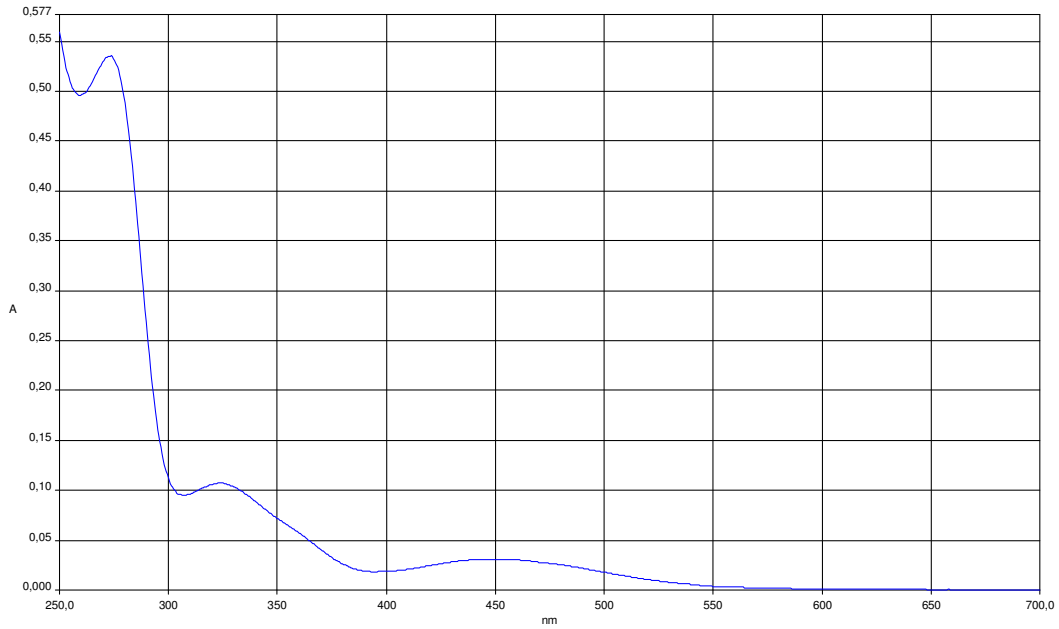
Şema 4.1.3.7.1 $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin ESI kütle değerlerine göre olası parçalanma ürünleri



Şema 4.1.3.7.1 $[Cd(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2]$ kompleksinin FAB kütle değerlerine göre olası parçalanma ürünleri

4.1.4. UV Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi

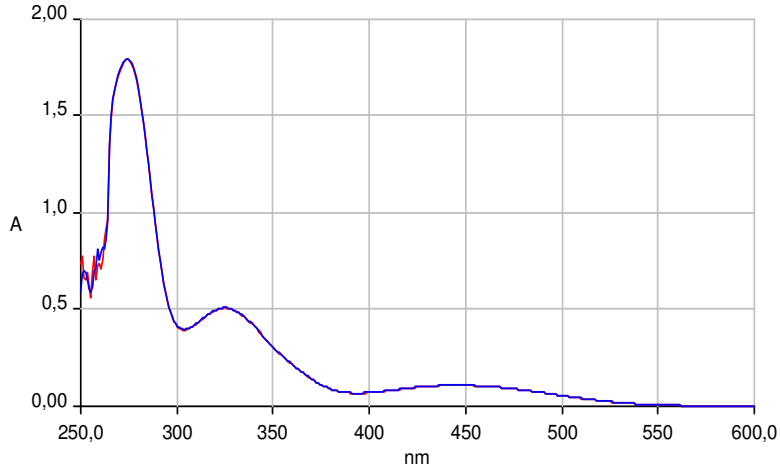
FcNN ligandının UV spektrumu; hem CH_2Cl_2 hemde DMF çözgenlerinde alınmıştır. Ligandının Şekil 4.1.4.'de verilen CH_2Cl_2 'da alınan, UV spektrumunda 274, 375, 451 nm' de üç geçiş olduğu gözlenmiştir. Ligandın UV-vıs spektrumunun önemli absorpsiyon piklerinin değerleri tablo 4.1.4 'de verilmiştir. UV-vıs spektrumunda FcNN ligandındaki; C=N ve siklopentadienin $\pi \longrightarrow \pi^*$ geçişleri 274 ve 451 nm' de gözlenmiştir. Siklopentadien halkasının bağ yapmayan yada karşıt bağlayıcı orbitalleriyle Fe' in 3d elektronlarına geçişinden kaynaklanan FcNN ligandının UV spektrumunda 450 nm civarında geniş ve zayıf bir band gözlenmiştir. Komplekslerin hiçbiri CH_2Cl_2' da çözünmediği için ligandın ve komplekslerin DMF içinde çözgenleri hazırlanıp UV'si alınmıştır. $MoCl_4$FcNN kompleksi haricinde diğer komplekslerin UV spektrumundan sonuç alınamamıştır. Ligandın ve $MoCl_4$FcNN (5) kompleksinin UV spektrumları, Şekil 4.1.4.2. ve 4.1.4.3.' de ve UV spektrumlarının değerlendirilmesine ilişkin Tablo 4.1.4.1.ve 4.1.4.2.' de verilmiştir. DMF çözgeni içinde UV' si alınan FcNN ligandında absorbans değerleri 274, 325 nm'de iken $MoCl_4$FcNN (5) kompleksinde bu değerler 266, 311 nm' ye kaymıştır (Zhang et al, 2001; Koçak et al, 2006).



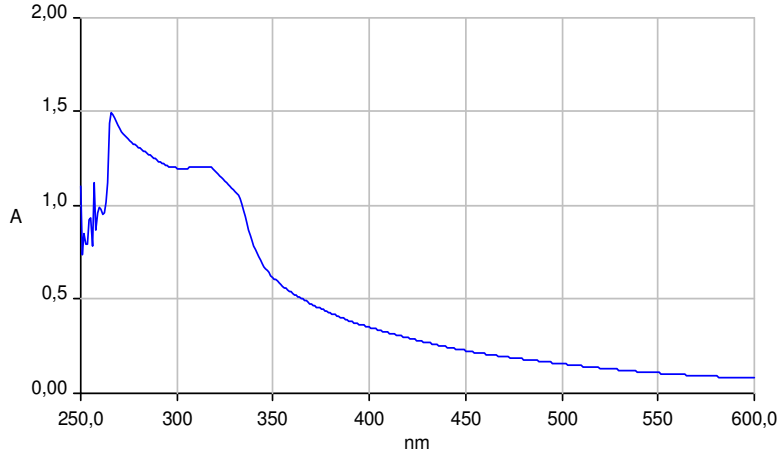
Şekil 4.1.4.1. FcNN ligandının UV Spektrumu (CH_2Cl_2)

	$\pi \longrightarrow \pi^*$ (Fc)*		$\pi \longrightarrow \pi^*$ (C=N)		CT^b	
		ε_{max}		ε_{max}		ε_{max}
Bileşik	λ_{max}	($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)	λ_{max}	($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)	λ_{max}	($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)
FcNN	274	1565	325	5360	451	1535

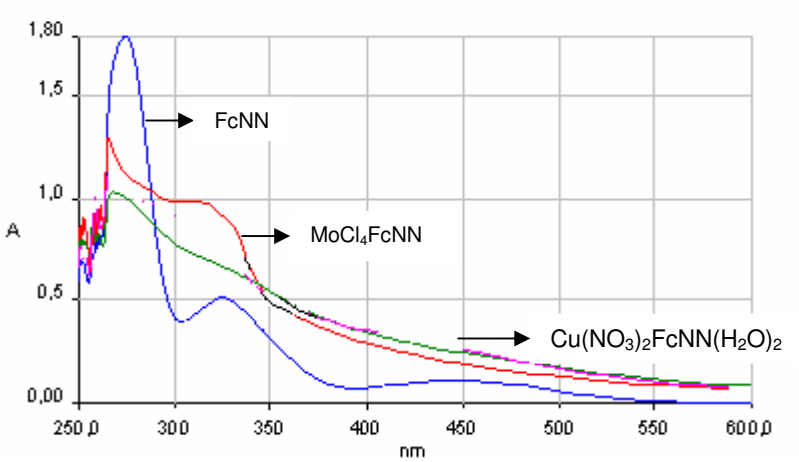
Tablo 4.1.4.1. FcNN ligandının UV Spektrumundaki önemli absorpsiyon değerleri (λ_{max} (CH_2Cl_2), nm)



Şekil 4.1.4.2. FcNN ligandının UV Spektrumu (DMF)

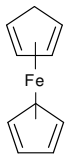


Şekil 4.1.4.3. $MoCl_4(THF)_2$'nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan elde edilen ürünün UV Spektrumu (DMF)



Şekil 4.1.4.4. FcNN ligandının, $MoCl_4(THF)_2$'nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan elde edilen ürünün (5) ve $Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ (6) komplekslerinin UV Spektrumu (DMF)

	π ⟶ π* (Fc)[a]		π ⟶ π* (C=N)		CT[b]	
		ε_{max}		ε_{max}		ε_{max}
Bileşik	λ_{max}	($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)	λ_{max}	($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)	λ_{max}	($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)
FcNN	274	1565	325	5360	451	1535
$MoCl_4$FcNN(5)	266	1519	311	5129	-	

(Fc)[a]= 

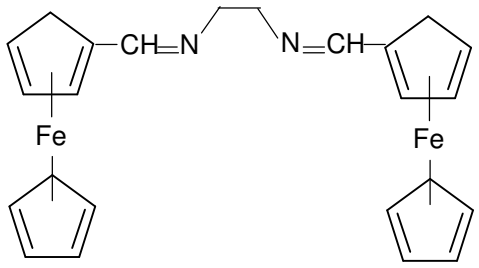
CT[b]= Yük transfer geçişi

Tablo 4.1.4.2. FcNN ligandının ve $MoCl_4(THF)_2$' nin FcNN Schiff bazıyla reaksiyonundan elde edilen ürünün (5) UV Spektrumundaki önemli absopsiyon değerleri (λ_{max} (DMF), nm)

5. SONUÇ

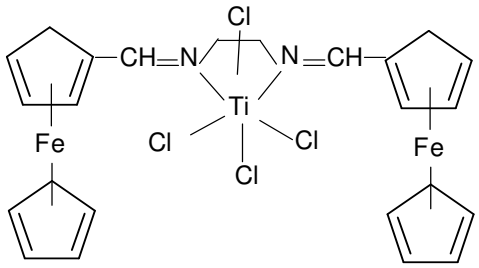
Bu çalışmada öncelikle, N'N-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (FcNN) Schiff bazı ligandı etilendiaminin ferroksenkarboksialdehitle kondenzasyon reaksiyonundan hazırlanmıştır.

FcNN Schiff baz ligandının yapısı, e.n., elementel analiz verileri ve IR, ^{1}H-NMR ^{13}C-NMR UV spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmış ve literatürlerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir, FcNN ligandının yapısı şekil 5.1.' de gösterilmiştir.



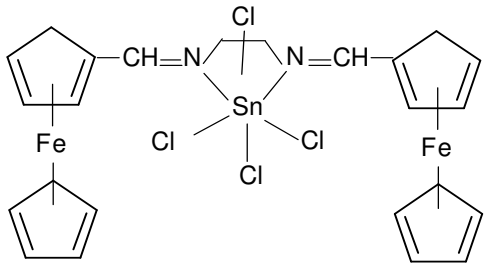
Şekil 5.1. FcNN Schiff baz ligandının molekül yapısı

FcNN Schiff bazı ile $TiCl_4$ arasındaki reaksiyon sonucu ele geçen ürünün yapısı e.n., elementel analiz verileri ve Kütle (ESI), IR ve ^{1}H-NMR ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elementel analiz sonuçlarında C ve N değerleri beklenenin altında çıkmıştır. (Bkn Tablo 4.1.2.) Bu durum, ürünün havaya ve neme hassas olmasından kaynaklanabilir. Ürüne ilişkin spektroskopik verilerinin önerdiğimiz yapıyı (Şekil 5.2) desteklediği sonucuna varılmıştır. İki dişli FcNN ligandıyla çevrelenen Ti atomunun oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Bu yapıda FcNN ligandı ve iki klor atomu ekvatoriyel konumda, diğer Cl atomlarının ise aksiyel pozisyonda yer alması olasıdır. $FcNNTiCl_4$ kompleksinin önerilen molekül yapısı şekil 5.2.' de verilmiştir.



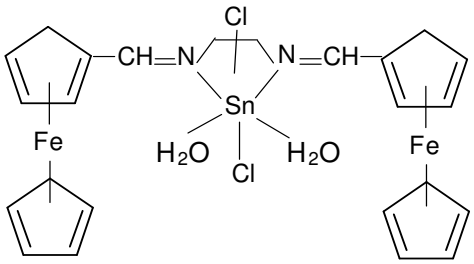
Şekil 5.2. $TiCl_4$FcNN kompleksinin önerilen molekül yapısı

FcNN Schiff bazı ile $SnCl_4$ arasındaki reaksiyon sonucu ele geçen ürünün yapısı e.n., elementel analiz verileri ve Kütle (ESI), IR ve ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ürüne ilişkin elementel analiz değerleri ve spektroskopik veriler önerdiğimiz yapıyı (Şekil 5.3.) desteklemektedir. İki dişli FcNN ligandıyla çevrelenen Sn atomunun oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Bu yapıda FcNN ligandı ve iki klor atomu ekvatoriyel konumda, diğer Cl atomlarının ise aksiyel pozisyonda yer alması olasıdır. $FcNNSnCl_4$ kompleksinin önerilen molekül yapısı şekil 5.3.' de verilmiştir.



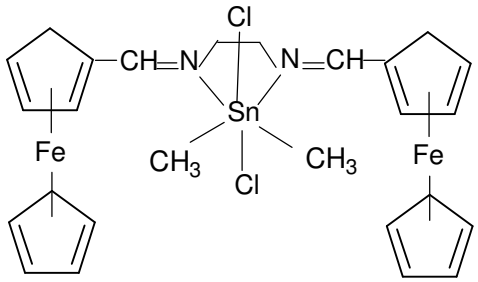
Şekil 5.3. $SnCl_4FcNN$ kompleksinin önerilen molekül yapısı

FcNN Schiff bazı ile $SnCl_2$ arasındaki reaksiyon sonucu ele geçen ürünün yapısı e.n., elementel analiz verileri ve Kütle, IR ve ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elementel analiz sonuçlarında C ve H değerleri beklenenin altında çıkmıştır. (Bkn Tablo 4.1.2.) Ürüne ilişkin spektroskopik verilerin önerdiğimiz yapıyı (Şekil 5.4) desteklediği sonucuna varılmıştır. İki dişli FcNN ligandıyla çevrelenen Sn atomunun oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Bu yapıda FcNN ligandı ve iki klor atomu ekvatoriyel konumda, H_2O atomlarının ise aksiyel pozisyonda yer alması olasıdır. $SnCl_2FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin önerilen molekül yapısı şekil 5.4.' de verilmiştir.



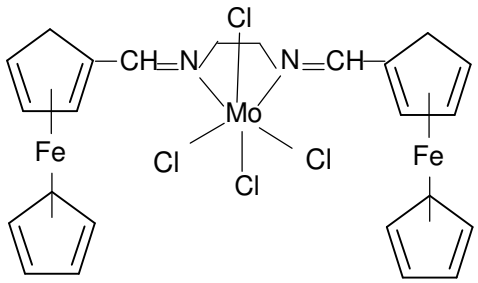
Şekil 5.4.$SnCl_2FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin önerilen molekül yapısı

FcNN Schiff bazı ile $SnMe_2Cl_2$ arasındaki reaksiyon sonucu ele geçen ürünün yapısı e.n., elementel analiz verileri ve Kütle, IR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elementel analiz sonuçlarında H ve N değerleri beklendiği gibi fakat C değeri beklenenin altında çıkmıştır.(Bkn Tablo 4.1.2.) Kütle spektrumu verileri önerdiğimiz yapıyı (Şekil 5.5.) kısmen desteklemektedir. İki dişli FcNN ligandıyla çevrelenen Sn atomunun oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Bu yapıda FcNN ligandı ve iki klor atomu ekvatoriyel konumda, CH_3 gruplarının ise aksiyel pozisyonda yer alması olasıdır. $SnMe_2Cl_2$kompleksinin önerilen molekül yapısı kesin olmamakla birlikte şekil 5.5.' de verilmiştir.



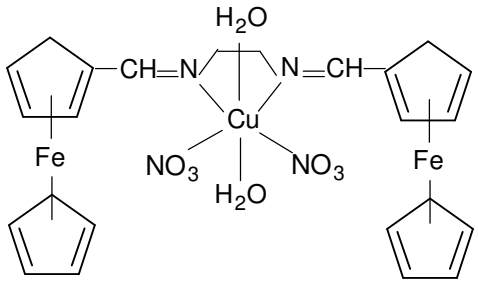
Şekil 5.5.$SnMe_2Cl_2$ ile FcNN Schiff baz ligandının reaksiyon ürününe ilişkin önerilen tahmini yapı

FcNN Schiff bazı ile $MoCl_4(thf)_2$ arasındaki reaksiyon sonucu ele geçen ürünün yapısı e.n., elementel analiz verileri ve Kütle (FAB), IR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu farklılığın ürünün havaya hassas olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçlarında H ve N değerleri beklendiği gibi fakat C değeri beklenenin altında çıkmıştır.(Bkn Tablo 4.1.2.) Ürünün UV ve IR verileri önerdiğimiz yapıyı (Şekil 5.6.) desteklemektedir. Kütle verileri ise kısmen desteklemektedir. İki dişli FcNN ligandıyla çevrelenen Mo atomunun oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmüştür. Bu yapıda FcNN ligandı ve iki klor atomu ekvatoriyel konumda, diğer Cl atomlarının ise aksiyel pozisyonda yer alması olasıdır. $MoCl_4$FcNN kompleksinin kesin olmamakla birlikte önerilen molekül yapısı şekil 5.6.' de verilmiştir



Şekil 5.6. $MoCl_4(thf)_2$ ile FcNN Schiff baz ligandının reaksiyon ürününe ilişkin önerilen tahmini yapı

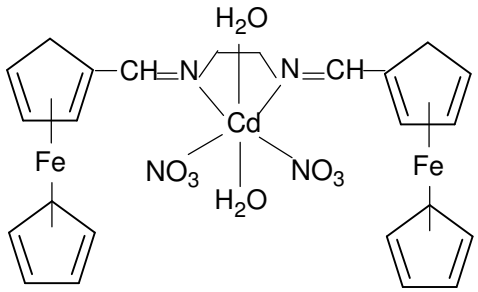
FcNN Schiff bazı ile $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ arasındaki reaksiyon sonucu ele geçen ürünün yapısı e.n., elementel analiz verileri ve Kütle, IR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elementel analiz sonuçlarında H ve N değerleri beklendiği gibi fakat C değeri beklenenin altında çıkmıştır. (Bkn Tablo 4.1.2.) Ürünün kütle (FAB) ve IR spektrumu verileri önerdiğimiz yapıyı (Şekil 5.7.) desteklemektedir. İki dişli FcNN ligandıyla çevrelenen Cu atomunun oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmüştür. Bu yapıda FcNN ligandı ve iki klor atomu ekvatoriyel konumda, H_2O atomlarının ise aksiyel pozisyonda yer alması olasıdır. $Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin önerilen molekül yapısı şekil 5.7.' de verilmiştir



Şekil 5.7. $Cu(NO_3)_2FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin önerilen molekül yapısı

FcNN Schiff bazı ile $Cd(NO)_3$ $4H_2O$ arasındaki reaksiyon sonucu ele geçen ürünün yapısı e.n., elementel analiz verileri ve Kütle, IR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elementel analiz sonuçlarında H ve N değerleri beklendiği gibi fakat C değeri beklenenin altında çıkmıştır. (Bkn Tablo 4.1.2.) Ürünün kütle (ESI, FAB), IR spektrumu verileri önerdiğimiz yapıyı (Şekil 5.8.) desteklemektedir. İki dişli FcNN ligandıyla çevrelenen Cd atomunun oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmüştür. Bu yapıda FcNN ligandı ve iki klor atomu ekvatoriyel konumda, H_2O atomlarının ise aksiyel pozisyonda yer alması olasıdır. $Cd(NO)_3FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin önerilen molekül yapısı şekil 5.8.' de verilmiştir

.



Şekil 5.8. $Cd(NO)_3FcNN(H_2O)_2$ kompleksinin önerilen molekül yapısı

Sonuç olarak, bu çalışmada FcNN Schiff bazının bazı metal bileşikleri($TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnCl_2$, $SnMe_2Cl_2$, $MoCl_4(THF)_2$, $Cu(NO_3)_2$ $2{,}5H_2O$, $Cd(NO_3)_2$ $4H_2O$) ile reaksiyonu incelenmiş ve reaksiyon ürünlerinin yapıları e.n., elementel analiz verileri ve çeşitli spektroskopik yöntemlerden (IR, Kütle, NMR) yararlanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Spektroskopik verilerin değerlendirilmesiyle ürünlere ilişkin yapılar önerilmiştir. Oluşan ürünlerin çözünürlük probleminin olması, yapılarının aydınlatılmasında ve kristal elde etme çalışmalarında zorluk yaratmıştır.

KAYNAKLAR

1. Barranco E. M., Gimeno C., Laguna A., Villacampa M. D., Inorganica Chemica Acta, 358, 4177-4188, (2005)
2. Benito A., Cano J., Martinez R., Soto J., Paya J., Lloret F., Julve M., Faus J., Marcos D., Inorg. Chem., 32, 1197-1203, (1993)
3. Bildistein B., Malaun M., Kopacka H., Fontani M., Zanello P., Inorganica Chemica Acta, 300-302, 16-22, (2000)
4. Bıradar N. S. ,Kulkarni V. H., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3781-3786, (1971)
5. Coles S. J., Hursthouse M. B., Kelly D. G., Toner A., Polyhedron 19 177-183, (2000)
6. Çelebier M., Schiff bazlarının orgonokalay(IV) komplekslerinin sentezi ve spektroskopik olarak incelenmeleri Ankara üniversitesi 2004
7. Dilworth J. R. and Richards R. L., Inorg. Synt., 20, 121, (1980)
8. Garnovskii D. A., Nivorozhkin L. A. and Minkin J. V., Coordination Chemistry Rev., 126, 1-69, (1993)
9. Gibson B., Hahn J. M., Parkin G., J. Chem.Soc., Dalton Trans., 3559-3563, (1999)
10. Hobday M. D. and Smith D. T., Coordination Chemistry Rev., 9, 311-337, (1972-1973)
11. Holm R. A., Everett W. G., Prog. Inorg. Chem., 7, 83, (1966)
12. Knosen O., Görls H., Lotz S., Journal of Organometallic Chemistry, 598, 108-115, (2000)
13. Knosen O.,Wessels P. L., Görls H., Lotz S., Inorg. Chem 40, 1199-1205 (2001)
14. Koçak F. S., Kavakli C., Akyol C., Önal M. A., Özkar S., Journal of Organometallic Chemistry 691 5030-5037 (2006)
15. Li P., Scowen I. J., Davies E. J., Halcrow M. A., J.Chem. Soc., Dalton Trans., 3791-3799, (1998)
16. Lloris M. J., Martinez R., Pardo T., Soto J., Padilla M. E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2635-2641,(1998)
17. Lloris M. J., Benito A., Martinez R., Pardo T., Soto J., Padilla M. E., Tendero M.J.L., Helvetica Chim. Acta 81 2024-2030 (1998).
18. Lloris M. J., Martinez R., Pardo T., Soto J., Tendero M.J.L., Journal of Organometallic Chemistry 637-639, 151-158 (2001)
19. Lloris M. J., Benito A., Martinez R., Pardo T., Soto J., Padilla M. E., Tendero M.J.L., Marcos M.D., Polyhedron 18 3689-3694 (1999)
20. Mederos A., Domiguez S. Hernandez-Molina R., Sanchız Joaquin, Brito F., Coordination Chemistry Rev., 193-195, 857-911, (1999)
21. Miessler G. L., Tarr D. A., Inorganic Chemistry, prentice Hall, Newjersey, (1991)
22. Neuse E. W., Meirim M. G., Bloom N. F., Organometallics 7, 2562-2565, (1988)
23. Petrovski Z., Braga S. S., Rodrigues S. S., Pereira C. C. L:; Gonçalves I. S., Pillinger M., Freire C., Romao C.C., New J. Chem. 29, 347-354, (2005)
24. Petrovski Z., Braga S. S., Santos M. A., Rodrigues S. S., Gonçalves I. S., Pillinger M., Kühn E. F., Romao C.C., Inorg. Chim. Acta 358 981-988 (2005)
25. Rebolledo A. P., Lima G. M., Speziali N. L., Piro O. E., Castellano E. E., Ardisson J. D., Beraldo H., Journal of Organometallic Chemistry 691 3919-3930 (2006)
26. Sallomi J. I., Shaheen A. J., Polyhedron, 17, No. 9, 1429-1433, (1998)

27. Sinn E., Haris M. C., Coordination Chem. Rev., 4, 391-422, (1969)

28. Shafir A., Fiedler D., Arnold J., J.Chem.Soc., Dalton Trans., 555-560 (2002)

29. Shriver D. F., Atkins P. W., Inorganik Chemistry, Oxford University Pres, First Published, (1990)

30. Smith K., Liu C. H., Chem. Commun., 886-887, (2002)

31. Tanak J. A, Suib S. L., Experimental Methods in Inorganic Chemistry, Prentice Hall, Newjersey, (1999)

32. Tendero M. J. L., Benito A., Martinez R., Soto J., Paya J., Edwards A. J., Raithby P. R., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 343-351, (1996)

33. TorrezD., Balkow D., Sinn E., Inorg. Chem., 41, 1949-1953, (2002)

34. Vigato P.A.tamburuni S Coordination Chemistry Rev., 248,2071-2077 , (2004)

35. Yamada S., Coordination Chemistry Rev., 1,415, (1966)

36. Yamada S., Ohno E., Kuge Y., TAkeuchi A., Yamanouchi and Iwasaki K., Coordination Chem. Rev., 3, 247-254, (1968)

37. Yearwood B., Parkin S., Atwood D. A, Inorg. Chim. Acta, 333, 124-131, (2002)

38. Zhang H., Lei J., Chen Y., Lin L., WU Q., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 31(6), 1053-1061, (2001)