

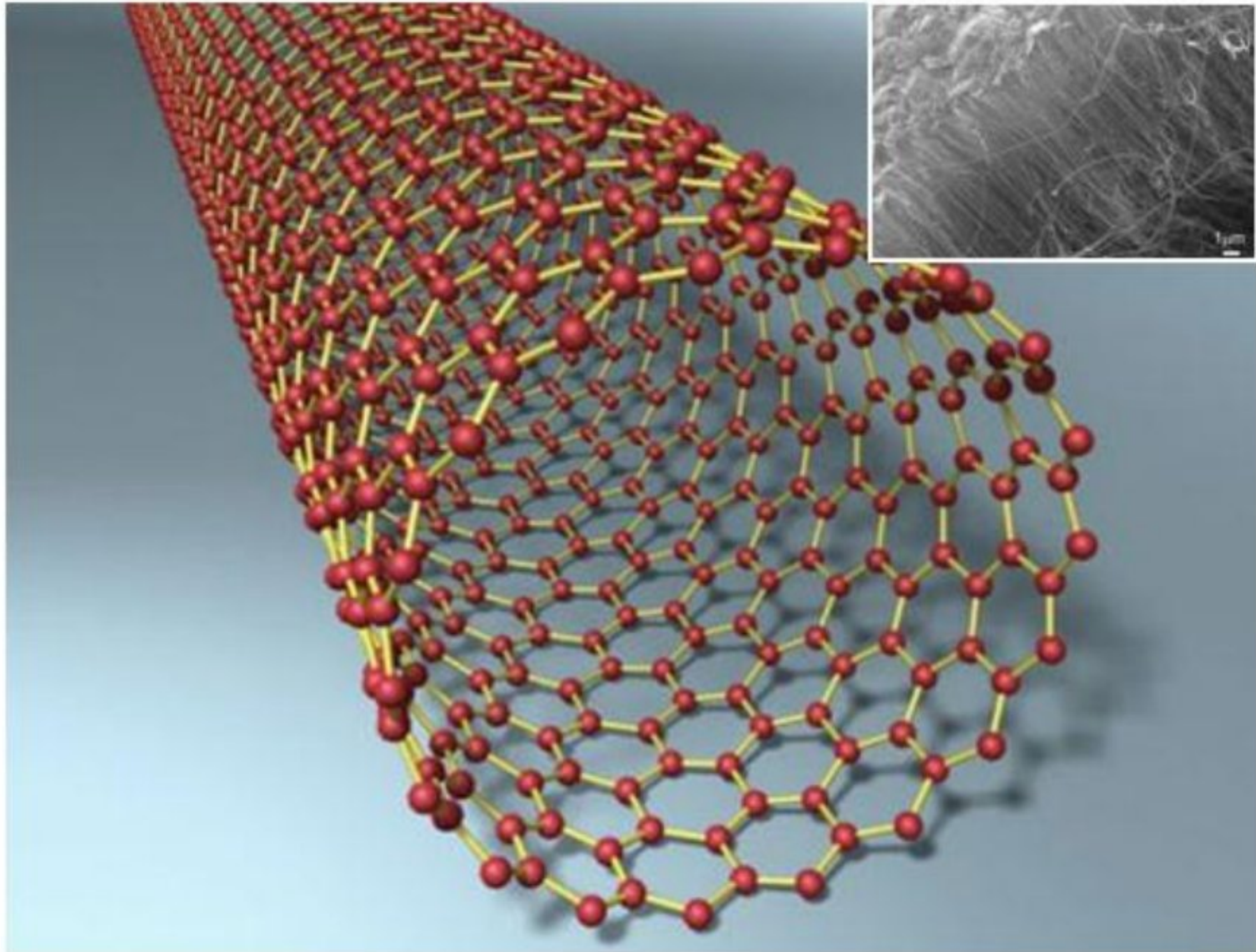
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ

KİMYA BÖLÜMÜ

OMÜ Yayınları No: 26

ANORGANİK KİMYA LABORATUVARI



Prof. Dr. Halis ÖLMEZ

Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK

Doç. Dr. Turan K. YAZICILAR

Prof. Dr. Hümeysra BATI

Doç. Dr. Ömer ANDAÇ

Doç. Dr. Zerrin HEREN

SAMSUN 2009

ÖNSÖZ

Anorganik Kimya Laboratuvarı, Anorganik Kimya dersinde verilen kuramsal bilgilerin uygulandığı bir laboratuvardır ve kimya öğreniminin ilk yıllarında alınan temel ders ve laboratuvarların, edinilen bilgi, deneyim ve beceri düzeyinin üzerine oturur. Bu Laboratuvar Kitapçığı, ilki 1987 yılında basılan ve zamanla güncelleştirilen “Anorganik Kimya Laboratuvar Notları”nın, anorganik kimya alanındaki gelişmeler (kapakta verilen *nanotüpler* gibi) ışığında gözden geçirilerek hazırlanan son şeklidir. Kitapçığın Birinci Bölümünde, tüm deneylerde kullanılabilecek spektroskopik, manyetik ve termik analiz teknikleri özetlenmiş, İkinci Bölüm baş grup elementlerine, Üçüncü ve Dördüncü Bölümler çift tuzlar ve klatrat bileşiklere, Beşinci - Yedinci Bölümler koordinasyon bileşiklerine, Sekizinci Bölüm giderek önemi artan biyoanorganik kimyaya, Dokuzuncu Bölüm molekül modellemeye ve son iki Bölüm ise ekler ve kaynaklara ayrılmıştır. İlgili bölümlerin başında kısa bilgiler verilmiş ve daha sonra deneylere geçilmiştir. Öğrencilerin, deneylerden önce, verilen bu kuramsal bilgilerle yetinmeyerek diğer kaynaklardan ve özellikle sanal ortamdaki bilgilerden de hazırlanmaları önerilir.

Unutulmamalıdır ki iyi bir kimyager, bilgili olduğu kadar bu bilgilerini laboratuvarda başarı ile uygulayabilen, kabul edilebilir sonuçlara ulaşabilen ve sonuçları bilimsel ölçülerde sunabilen kimyacıdır.

Hazırlıklar sırasında değerli katkılarda bulunan Bölümümüz Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlilerine teşekkür eder, bu Anorganik Kimya Laboratuvar kitapçığının öğrencilerimize yararlı olmasını diler, meslektaşlarımızın da değerli görüş ve katkılarını bekleriz.

Mart – 2009

Yazarlar

İÇİNDEKİLER

1	Spektroskopik, Manyetik Duyarlık ve Termik Analiz Teknikleri	1
1.1	Spektroskopik Teknikler.....	1
1.1.1	Enerji ve Geçişler.....	2
	Şekil 1. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(4\text{-pic})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	3
1.1.2	İnfrared (kırmızı ötesi) Spektroskopisi	3
1.1.3	Grup Titreşimleri	4
1.1.4	Koordinasyon Bileşiklerinin Elektronik Spektrumu.....	4
1.1.5	Spektrokimyasal Seri	8
1.2	Manyetik Duyarlık Teknikleri	9
1.2.1	Manyetik Duyarlığın Ölçümü	10
1.3	Termik Analiz (TA)	12
1.3.1	Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	12
1.3.2	Termogravimetri (TG)	13
2	Baş Grup Elementleri Kimyası	14
2.1	II A Grubu Metal Okzalat Hidratlarının Sentezi ve Termik Analizi	14
2.1.1	Giriş	14
2.1.2	Deneyler	16
2.1.2.1	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ve Ba^{2+} okzalatların sentezi	16
	DİKKAT eldiven kullanınız!	16
2.1.2.2	Sentezlenen okzalatların tanımlanması	17
2.2	Bazı Bor Bileşiklerinin Özellikleri ve Hazırlanması.....	18
2.2.1	Giriş	18
2.2.2	Deneyler	19
2.2.2.1	Boraks'dan borik asit eldesi	19
2.2.2.2	Sodyum peroksoborat ve sodyum perborat eldesi	20
2.3	Tetrafloroberilat ve Tetrafloroborat Kompleks Bileşiklerinin Hazırlanması	20
2.3.1	Giriş	20
2.3.2	Deneyler	21
2.3.2.1	Amonyum tetrafloroberilat $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ sentezi	21
2.3.2.2	Amonyum tetrafloroborat (NH_4BF_4) sentezi	22
2.4	IVA Grubu Bileşiklerinin Bağlı Kararlılıkları	23

2.4.1	Giriş	23
2.4.2	Deneyler	23
2.4.2.1	Amonyum heksaklorostannat(IV) sentezi	23
2.4.2.2	Amonyum heksakloroplumbat(IV) sentezi	24
2.4.2.3	Sn(IV) ve Pb(IV)'ün kararlılıklarının karşılaştırılması	25
2.4.2.4	Kurşun(II) klorürün geri kazanımı	25
2.4.2.5	Kurşun(II) iyodür sentezi	26
2.4.2.6	Kalay iyodürler	27
2.4.2.7	Kalay(IV) iyodür sentezi, SnI_4	28
2.4.2.8	Kalay(II) iyodür sentezi, SnI_2	28
3	Örgü Enerjisi ve Çift Tuzlar	30
3.1	Örgü Enerjisi	30
3.2	Çift Tuzlar	34
3.2.1	Deneyler	35
3.2.1.1	Amonyum nikel(II) sülfatın hazırlanışı	35
3.2.1.2	Amonyum bakır (II) sülfatın hazırlanışı	36
4	Moleküller arası etkileşimler ve Klatrat Bileşikler	37
4.1	Moleküller Arası Etkileşimler	37
4.1.1	İyon-Dipol Etkileşimi	37
4.1.2	Dipol-Dipol Etkileşimi:	37
4.1.3	İyon-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi	37
4.1.4	Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi	38
4.1.5	İndüklenmiş Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi (London Kuvvetleri)	38
4.1.6	Hidrojen Bağı	38
4.2	İnklüzyon ve Klatrat Bileşikler	38
4.2.1	Deneyler	41
4.2.1.1	Kükürt dioksit-kinol klatratının hazırlanması	41
4.2.1.2	Disiyanoaminnikel(II) klatratının hazırlanması	42
5	KOORDİNASYON KİMYASI	44
5.1	Koordinasyon Bileşikleri	44
5.1.1	Koordinasyon Bileşikleri İle ilgili Geliştirilen Bazı Teoriler	45
5.1.1.1	Değerlik bağı teorisi (DBT)	45
5.1.1.2	Kristal alan teorisi (KAT)	45
5.1.1.3	Molekül orbitalleri teorisi (MOT)	45

5.1.2	Koordinasyon Bileşiklerinin Bazı Kullanım Alanları	45
5.1.3	Koordinasyon Bileşiklerinde İzomeri	47
5.1.3.1	Yapısal izomerlik.....	47
5.1.3.2	Stereoizomerlik	48
5.1.4	KAYE ($\Delta = 10 Dq$)'nin Hesaplanması ve Renklilik	51
5.1.5	İyonik Kompleks Bileşiklerin Çözeltilerinin İletkenliğinin Bulunması	52
5.2	Co(II) ve Co(III) İyonlarının Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması.....	56
5.2.1	Deneyler	56
5.2.1.1	Karbonatotetraminkobalt(III) nitrat'ın, $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$, sentezi ve tanınması. 56	
5.2.1.2	Kloropentaminkobalt(III) klorür'ün, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, sentezi ve tanınması	56
5.3	DMSO-Metal Kompleksleri ve IR İle Bağlanma Şeklinin Belirlenmesi	57
5.3.1	Deneyler	57
5.3.1.1	$CuCl_2 \cdot 2DMSO$ sentezi	57
5.3.1.2	$PdCl_2 \cdot 2DMSO$ sentezi	57
5.3.1.3	$RuCl_2 \cdot 4DMSO$ sentezi	57
5.4	Cr(III) İyonu Kompleksinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	58
5.4.1	Deneyler	58
5.4.1.1	Tris(etilendiamin)krom(III) kompleksinin hazırlanması, Δ_0 ve manyetik momentinin (μ) belirlenmesi	58
5.5	Geometrik İzomeri.....	59
5.5.1	Deneyler	59
5.5.1.1	Trans- ve cis-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) klorür komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu	59
5.5.1.2	$SnCl_4(DMF)_2$ ve $SnBr_4(DMF)_2$ komplekslerinin sentezi, cis-trans izomerlerinin ayrılması ve karakterizasyonu.....	60
5.5.1.3	Trans- ve cis-potasyum diokzalatodiakuakromat(III) komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu	60
5.6	Optik İzomeri.....	61
5.6.1	Deneyler	61
5.6.1.1	Cis-diklorobis(etilendiamin)krom(III) klorür komplekslerinin hazırlanması ve optik izomerlerinin ayrılması	61
5.6.1.2	Cis-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) klorür'ün optik izomerlerinin ayrılması	62
5.7	Hidrat İzomerlerinin Hazırlanması	63
5.7.1	Deneyler	63
5.7.1.1	Kloropentaakuakrom(III) klorürün hazırlanması:.....	63

5.7.1.2	Hekzaakuakrom(III) klorürün hazırlanması	63
5.8	Bağlanma İzomerleri.....	64
5.8.1	Deneyler	64
5.8.1.1	Nitro- ve nitritopentaaminkobalt(III) klorür'ün sentezleri	64
5.9	Metal-Metal Bağlı Komplekslerin Sentezi ve Manyetik Moment Ölçümü	64
5.9.1	Deneyler	65
5.9.1.1	Rodyum(II) asetat etanolat'ın hazırlanması	65
5.9.1.2	Bakır(II) asetat monohidratın hazırlanması	65
6	KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİ.....	67
6.1	Giriş	67
6.2	Deneyler	75
7	KOMPLEKS BİLEŞİKLERDE LİGANT/METAL ORANININ JOB'S YÖNTEMİ İLE TAYİNİ	77
7.1	Giriş	77
7.2	Deneyin Yapılışı	80
8	BİYOANORGANİK KİMYA.....	82
8.1	Giriş	82
8.2	Biyopolimerler.....	82
8.3	Metalobiyomoleküller	84
8.3.1	Metaloporfirinler	85
8.3.2	Demirin Biyoanorganik Kimyası	86
8.3.2.1	Hem proteinleri	86
8.3.2.2	Hemsiz Demir Proteinleri	90
8.3.3	Kobaltın Biyoanorganik Kimyası.....	90
8.4	Model Sistemler	91
8.5	Deneyler	93
8.5.1	Metal-Sakkarin Kompleksleri	93
8.5.2	Metal-Glisin Kompleksleri.....	97
8.5.3	Metal-Urasil Kompleksleri	100
9	MOLEKÜL MODELLEME	102
9.1	Giriş	102
9.2	Hesaplamalı Kimya' ya Kısa Bir Bakış	102
9.2.1	Moleküler Mekanik Yöntemleri	103
9.2.2	Ab initio Yöntemleri	103
9.2.3	Yarı Denel (semi-empirik) Yöntemler	103

9.3	Molekül Oluşturulması	104
9.4	Hesaplamalar	109
9.4.1	Geometri Optimizasyonu.....	109
9.4.2	IR Titreşimlerinin Hesaplanması.....	113
9.4.3	Geçiş Enerjilerinin Hesaplanması	115
9.4.4	NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Hesaplanması.....	118
10.	EKLER	121
10.1	Ek 1. Bazı Çözücülerde 2, 3, 4 ve 5 Elektrolit İyonu İçeren Yaklaşık 10^{-3} M Çözeltilerin 25 °C'deki Molar İletkenlik (Λ_M) Aralığı Değerleri ($\text{cm}^2\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	121
10.2	Ek 2. Asit ve Bazların Yaklaşık Konsantrasyonları	121
10.3	Ek 3. Bazı Çözücüler ve Özellikleri.....	122
10.4.	Ek 4. Isıtma ve Soğutma Banyoları	123
10.4.1	Soğutma Banyoları.....	123
10.4.2	Isıtma Banyoları ^a	123
10.5	Ek 5. Kurutucu Maddeler	124
10.6	Ek 6. Laboratuvarı Kullanılan Gazların Elde Edilmesi	125
11	KAYNAKLAR.....	127

1 SPEKTROSKOPİK, MANYETİK DUYARLIK VE TERMİK ANALİZ TEKNİKLERİ

1.1 Spektroskopik Teknikler

Spektroskopi, atom ve moleküllerdeki enerji geçişleri ve bu geçişlerin atomik ve moleküler yapıyla ilişkisini inceler. Atom ve moleküller, oda sıcaklığında “temel hal” olarak bilinen en düşük enerjili halde bulunur. Bir atom veya molekül elektromanyetik bir ışınla etkileştiğinde, ışının enerjisi atom veya molekül tarafından soğurulur. Bu durumda atom veya molekül “uyarılmış hal” olarak adlandırılan daha yüksek bir enerjili haldedir. Soğurulan enerji, atom veya molekülün yapısı ve gelen ışının dalga boyu veya frekansı ile değişir. Spektrometre tarafından otomatik olarak kaydedilen ışının dalga boyunun, ışının soğurulan miktarıyla değişimi “soğurma (absorpsiyon) spektrumu” olarak adlandırılır.

Elektromanyetik ışınların çeşitli türleri, dalga boyu ve enerji aralıklarıyla birlikte Tablo 1 de verilmektedir.

Tablo 1. Spektroskopi frekans aralıkları

Bölge	Dalga boyu (m)	Enerji
Gama (γ) ışını	$< 10^{-10}$	$> 10^6$ kJmol ⁻¹
X-ışını	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^4 - 10^6$ kJmol ⁻¹
Mor ötesi (UV)	$4 \times 10^{-7} - 10^{-8}$	$10^3 - 10^4$ kJmol ⁻¹
Görünür (VIS)	$8 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$	$10^2 - 10^3$ kJmol ⁻¹
Kırmızı ötesi (IR)	$10^{-4} - 2,5 \times 10^{-6}$	$1 - 50$ kJmol ⁻¹
Mikro dalga	$10^{-2} - 10^{-4}$	$10 - 100$ Jmol ⁻¹
ESR	10^{-2}	10 Jmol ⁻¹
NMR	10	$0,1$ Jmol ⁻¹

Işıma, dalga boyu (λ) veya frekans (ν , $\tilde{\nu}$) ile tanımlanabilir. Bu iki terim birbiriyle aşağıdaki şekilde ilişkilidir.

$$\nu = c/\lambda; \quad (c = \text{ışık hızı} = 3,00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}, \nu = \text{frekans, s}^{-1}, \lambda = \text{dalga boyu, m})$$

Burada verilen frekans ve dalga boyu birimleri elektromanyetik ışınların bütün türleri için uygun olmayabilir. Bu durumda diğer uygun birimler kullanılır. En sık kullanılanları mikrometre (μm), nanometre (nm) ve SI birimi olmayan Angström (\AA)’dur. Spektroskopide frekans yerine daha çok dalga sayısı ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) kullanılır. Dalga sayısı, dalga boyu, frekans ve enerji (E) arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde verilir:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$E = h\nu \quad (h = \text{Planck sabiti} = 6,626 \times 10^{-34} \text{Js}^{-1}),$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} = h c \bar{\nu}$$

1.1.1 Enerji ve Geçişler

Enerjinin miktarı ışının frekansı ile değişir. Yüksek frekanslı ışın düşük frekanslı ışıdan daha büyük miktarda enerji taşır. Elektromanyetik ışıma türleri için enerji sırası şu şekildedir.

Radyo dalgaları < mikrodalga < kırmızı ötesi (IR) < görünür (VIS) < morötesi (UV)

Kimyacılar başlıca moleküllerin IR ve UV-Vis. ışınlarını soğurmasıyla ilgili spektrumlarla ilgilenir. Bir molekül elektronik ($E_{el.}$), titreşim ($E_{tit.}$) ve dönme ($E_{dön.}$) enerjilerine sahiptir ve yaklaşık olarak bir molekülün toplam enerjisi;

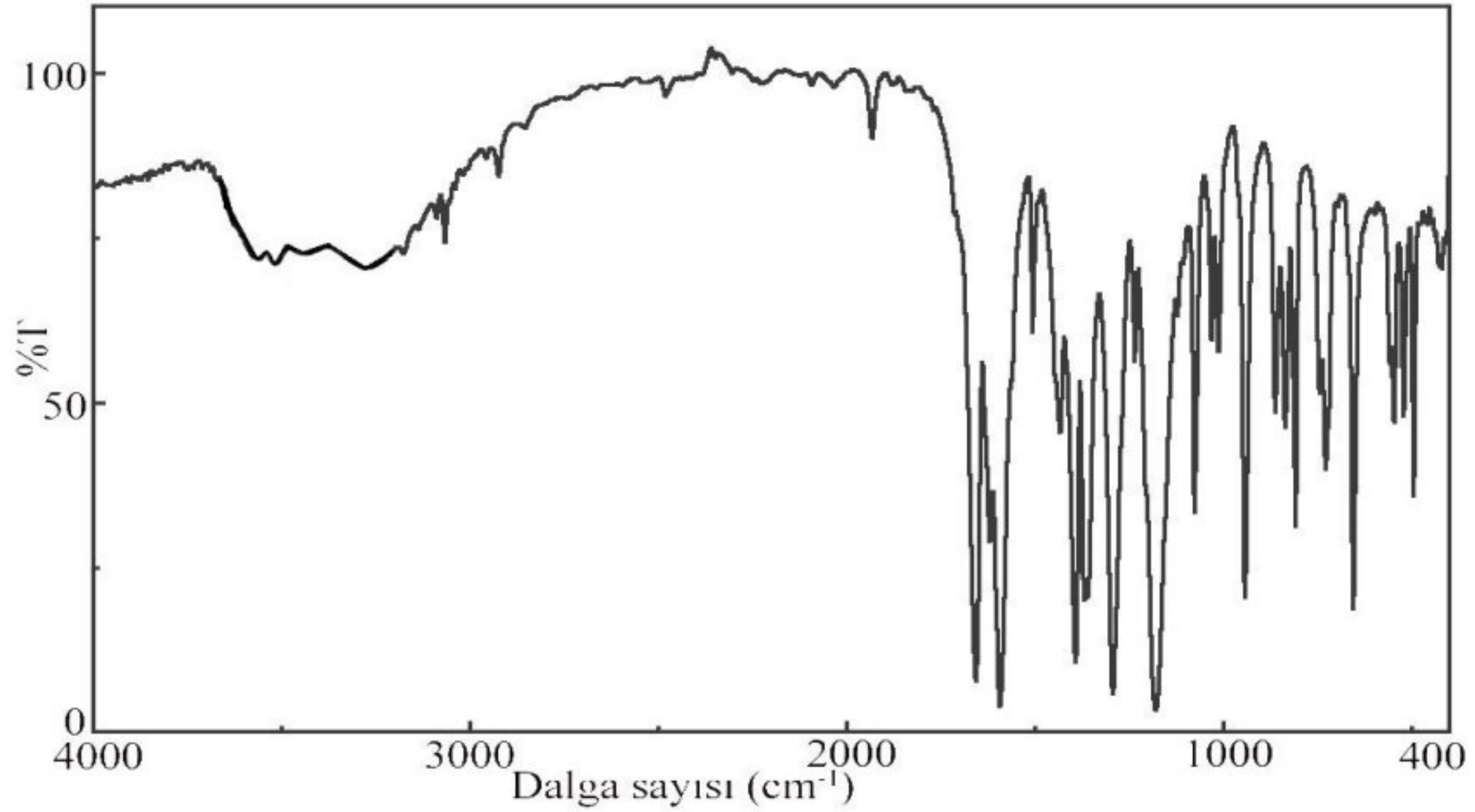
$$E = E_{el.} + E_{tit.} + E_{dön.}$$

şeklinde verilir.

Bir molekülün **dönme enerji seviyeleri** $1-20 \text{ cm}^{-1}$ düzeyinde olup birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle enerjinin çok az bir miktarı düşük enerjili halden yüksek enerjili hale geçiş için yeterlidir. Bu tür geçişler uzak IR ve mikrodalga ışınları ile gerçekleştirilebilir. Bir molekülün **titreşim enerji seviyeleri** yaklaşık $100-4000 \text{ cm}^{-1}$ düzeyinde olup birbirlerinden çok daha uzaktır ve bunlar arasındaki bir geçiş daha yüksek miktarda enerji ister. Yaklaşık $664-6000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı IR ışınları bu maksat için uygundur. Bu enerji aralığı spektrumun analitik amaçlar için en fazla kullanılan bölümüdür. Titreşim geçişlerine daima dönme geçişleri de eşlik eder. Öyle ki spektrum bir seri çizgiler yerine bantlar halinde ortaya çıkar. Her bir bant, molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin var olduğu bir titreşim geçişini gösterir. Şekil 1, $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde elde edilen tipik bir IR spektrumuna aittir.

Görünür (Vis.) ve morötesi (UV) ışıma, infrared (IR) ışınından daha yüksek enerjilidir ve soğurma spektrumu vermek üzere, bir moleküldeki bağ elektronlarının düşük enerjili bir orbitalden daha yüksek enerjili bir orbitale geçişini sağlar. **Elektronik geçişler** daima titreşim ve dönme geçişlerini de içerir ve bu yüzden çizgi yerine bir bant spektrumu oluşur. Atomların

elektronik spektrumu, titreşim ve dönme geçişlerini içermediğinden çizgi spektrumu şeklinde gözlenir.



Şekil 1. [Cu(acs)₂(4-pic)₂] kompleksinin IR spektrumu

1.1.2 İnfrared (kırmızı ötesi) Spektroskopisi

Titreşen bir molekül veya moleküldeki bir grup eğer dipol momentte bir değişim oluştursa sadece IR ışınlarını soğurur. O₂ ve N₂ gibi aynı iki atomlu moleküller, dipol momentlerinde bir değişim olmadığından IR ışınlarını soğuramazlar. HCl ve CO gibi farklı iki atomlu moleküller, titreşim hareketi bağ eksenı boyunca dipol moment değişimi sağladıklarından karakteristik IR spektrumu verirler. Belli bir grubun soğurma frekansı şu faktörlere bağlıdır:

- Titreşen atomların kütleleri
- Bağın kuvvet sabiti
- Grubun kimyasal çevresi

a ve b faktörleri bir grubun soğurma frekansının belirlenmesinde en önemlileridirler. AB gibi bir molekülün basit harmonik osilatör olarak düşünülmesiyle bu durum açıklanabilir.

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ΔE = İki komşu titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı

k = Gerilme bağ sabiti

μ = İndirgenmiş kütle = $(m_A \times m_B) / (m_A + m_B)$

m = Atom kütlesi

$E = hv$ olduğundan soğurma enerjisi,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

şeklinde yazılabilir. Komşu grupların kütle, konjugasyon ve indüktif etkileri gibi diğer faktörler, bir bandın soğurma frekansı için çok daha az önemlidir.

1.1.3 Grup Titreşimleri

Pek çok fonksiyonel grup bulundukları molekülün türünden bağımsız olarak karakteristik bir IR ışını soğurur. Moleküldeki diğer atomlar bir grubun titreşim frekansını çok fazla etkilemez ve bir grubun titreşim frekansındaki değişimi çoğu kez $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$ 'den daha büyük değildir. Bu değişim komşu grupların varlığıyla ilişkilidir. Bu özellik, bilinmeyen bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tanınmasında sıkça kullanılır ve tipik soğurma frekans tabloları grupların tanınmasını kolaylaştırır. Grupların karakteristik soğurma frekanslarının moleküldeki diğer grupların titreşimlerinden bağımsız olduğu kabul edilir. Fakat bir moleküldeki atomlar benzer kütleye sahipse ve benzer bağ sabitli bağlarla bağlanmışsa molekülün tamamı titreşime katkıda bulunur. Birden fazla grubun eşzamanlı titreşimi "kaplink (titreşim çiftlenmesi)" olarak adlandırılır. Böyle bir kaplink HCN molekülüyle gösterilebilir. Bu moleküldeki soğurma bandı C-H ve C-N titreşimlerinin her ikisini de içerir. Bu yüzden anorganik bileşiklerin spektrumları yorumlanıyorken moleküldeki bu özelliklere dikkat edilmelidir ve Tablo 2'de verilen tipik grup frekansları dikkatle kullanılmalıdır.

1.1.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Elektronik Spektrumu

Geçiş elementleri bileşiklerinin karakteristik özelliklerinden biri renkleridir. Gözlenen renkler, elektromanyetik ışımanın görünür (Vis.) bölgesindeki ışınların soğurulmasına bağlıdır. Görünür bölge ışınları d elektronlarının düşük enerjili halden daha yüksek enerjili hale uyarılmasına neden olur. Bunun sonucu elde edilen spektrum "Elektronik Spektrum" olarak

adlandırılır. Unutulmamalıdır ki elektronik geçişler mor ötesi (UV) ışınları tarafından da etkilenebilir. Kullanılan enerji miktarının büyüklüğü nedeniyle titreşim ve dönme hareketleri moleküldeki elektronik geçişlere eşlik eder ve bu yüzden geçiş bir bant spektrumu gözlenir. Genelde bu bantlar IR bantlarından daha yaygın olup molekülün tanınmasında çok az kullanılır.

Tablo 2. Anorganik iyonların karakteristik IR soğurma bandları

İyon	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddeti
OH ⁻	3600–3250	çk
CO ₃ ²⁻	1450–1410	çk
	880–800	k
CN ve CNO ⁻	2200–2000	o
SCN'deki C-N(a)	2086–2120	k
SCN'deki C-S(a)	696–706	z
SCN'deki C-N(a)	2040–2123	k
SCN'deki C-S(a)	844–863	z
NH ₄ ⁺	3335–3030	çk
NO ₂ ⁻	1400–1300	k
	1250–1230	z
	840–800	z
NO ₃ ⁻	1410–1340	çk
	860–800	o
NO ₂ ⁺	1410–1370	k
NO ⁺	2370–2230	k
NO ⁺ (a)	1940–1630	k
NO ⁻ (a)	1170–1045	k
NO	1850–1790	k
SO ₄ ²⁻	1130–1080	çk
	680–610	çk
HSO ₄ ⁻	1180–1160	çk
	1080–1000	k
	880–840	k

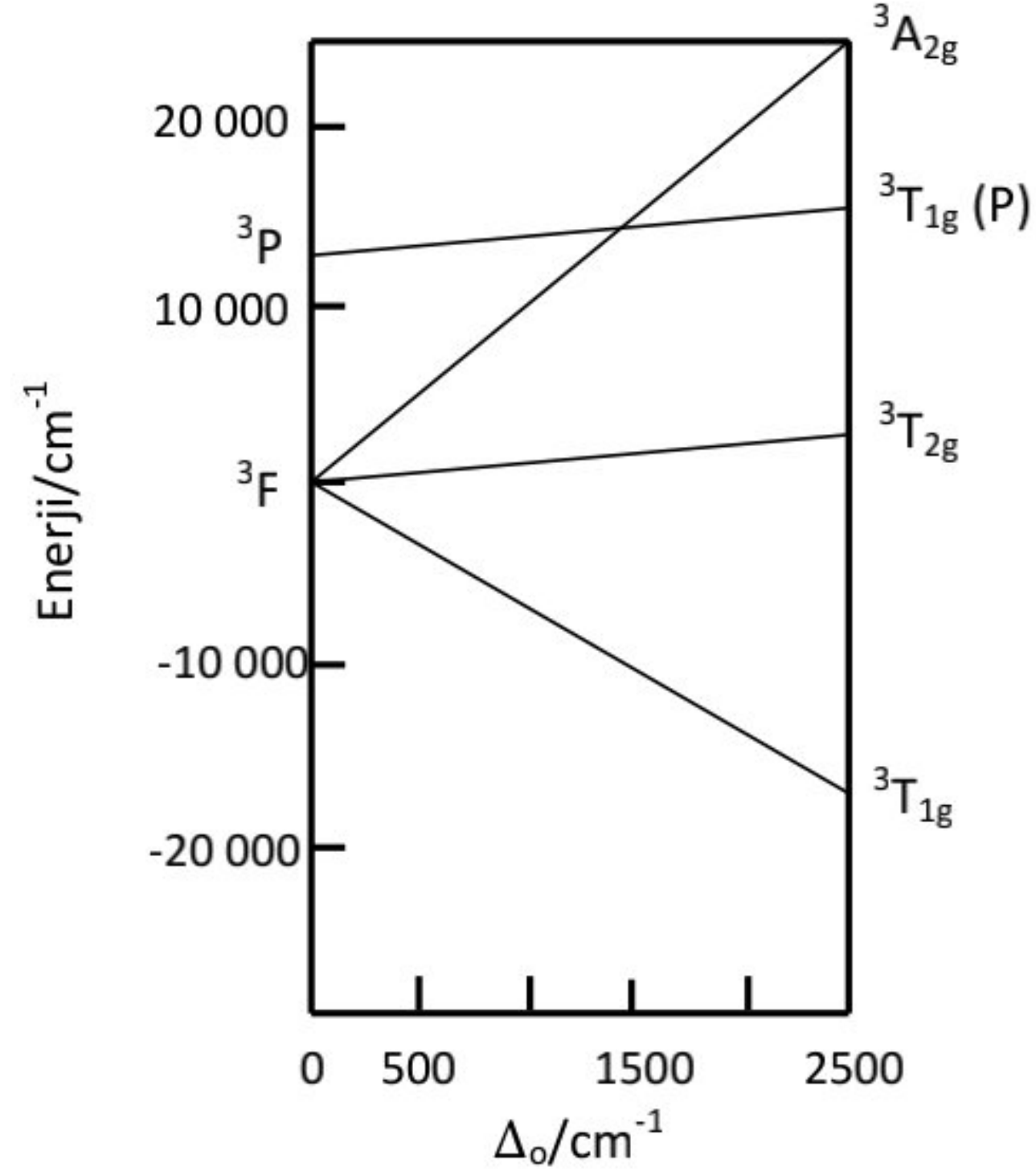
çk: çok keskin, k: keskin, o: orta, z: zayıf, (a): koordinasyon bileşiklerinde

Geçiş metal komplekslerinde bağlanma ile ilgili “Kristal Alan Teorisi (KAT)” kullanılarak bu komplekslerin pek çok fiziksel özellikleri yeterince anlaşılabilir. Öğrenciler ilgili deneylere başlamadan önce bu teoriyle ilgili temel bilgilere sahip olmalıdır. Kristal alan teorisiyle ilgili hesaplamalar için gereken verilerin çoğu geçiş metal

komplekslerinin soğurma spektrumundan elde edilir. Böyle bir spektrumdan hangi verilerin elde edileceğini bilmek bu nedenle önemlidir.

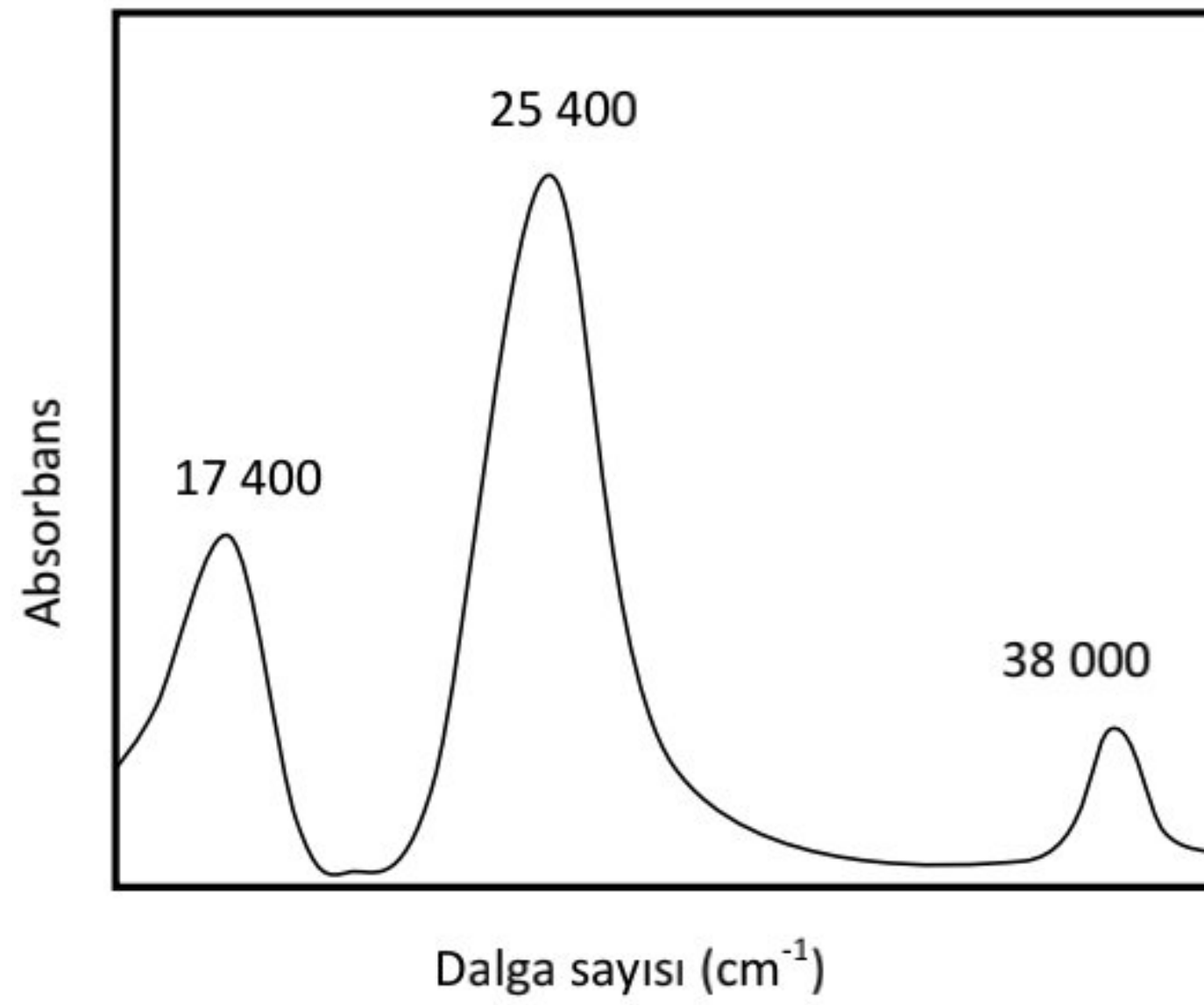
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, hekzaaquatitan(III) kompleks iyonunda olduğu gibi, d orbitallerinde bir elektronun bulunduğu en basit durumu inceleyelim. Gözlenen spektrumun kaynağı KAT ile kolaylıkla açıklanabilir. Spektrum $20\,000\text{ cm}^{-1}$ 'de tek bir soğurma bandı olarak ortaya çıkar. Akua ligantları serbest gaz iyonundaki eşenerjili d orbitallerini t_{2g} ve e_g gibi iki farklı enerji düzeyine ayırır ve temel halde elektron daha düşük enerjili t_{2g} takım orbitallerinde bulunur. Uygun enerjiyle bu kompleksin uyarılması, elektronun t_{2g} enerji düzeyinden daha yüksek enerjili e_g enerji düzeyine geçmesiyle sonuçlanır. Bu komplekste d orbitalleri $20\,000\text{ cm}^{-1}$ kadar bir enerjiyle yarılır ve d^1 elektronunun $t_{2g} \rightarrow e_g$ geçişi için görünür bölgedeki $20\,000\text{ cm}^{-1}$ enerjili ışınları soğurulur. Böylece kompleks soğurulmadan kalan ışınların renginde görülür.

d^1 iyonu gibi d^4 , d^6 ve d^9 iyonları komplekslerinde de sadece bir bant gözleendiğinden benzer yorumlar yapılabilir. Ancak d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 merkezi atomlu komplekslerin spektrumunda teorik olarak 3 bant gözlenmesi gerektiğinden yorumlar daha karmaşıktır ve bir enerji seviyesi diyagramının kullanımı gerekir. Bir kristal alana yerleştirilen serbest iyonun Russell-Saunders halleri farklı enerjili hallere yarılır. Enerji düzey diyagramı, bu yarılmının kristal alan yarıma enerjisi ($\text{KAYE} = \Delta = 10Dq$) ile ilişkisini verir. KAYE, kompleksdeki ligantların yapısıyla değiştiğine göre, enerji düzey diyagramı, kompleksteki ligantların doğasıyla serbest iyonun Russell-Saunders hallerinin nasıl değiştiğini gösterir. Kristal alan halleri Mulliken sembolleriyle verilir. Mulliken sembolleri ($^3T_{1g}$ gibi) grup teoriden çıkarılır ve belli bir enerji düzeyini etiketlemede kullanılır. Bir d^2 iyonu için enerji düzey diyagramı Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Bir d² iyonu için basitleştirilmiş enerji diyagramı

[V(H₂O)₆]³⁺ gibi tipik bir d² iyonunun spektrumu Şekil 3'te verilmiştir. Bu spektrum 17 200 (ν₁), 25 000 (ν₂) ve 38 000 cm⁻¹ (ν₃)'de soğurma bantları gösterir.



Şekil 3. [V(H₂O)₆]³⁺ iyonun elektronik spektrumu

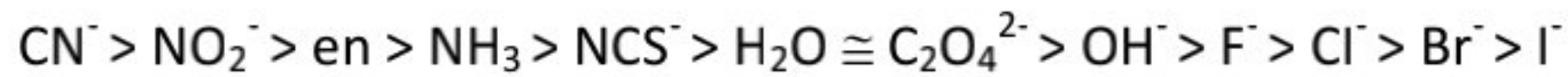
Bu spektrumun yorumu, hangi elektronik geçişlerinin olabileceğini belirten "seçim kurallarıyla" verilir.

Serbest bir atomda, aynı bir enerji düzeyindeki elektronların yeniden düzenlenmesini içeren geçişler yasaktır. Yani “**orbital seçicilik kuralına**” göre, orbital açısal momentum kuantum sayıları arasındaki farkın 1’e eşit olduğu ($\Delta l = \pm 1$) enerji düzeyleri arasındaki geçişler izinli, diğer geçişler yasaktır. Bu sebeple d orbitalleri arasındaki elektron geçişine ($\Delta l = 0$) bağlı olarak hiçbir soğurma gözlenmeyecek demektir. Aynı iyonu içeren bir molekül ise simetri merkezine (i) sahip olmayabilir ve iyonun d ve p orbitalleri belli bir dereceye kadar birbirleriyle karışabilir. Bu durumda elektronik geçiş, saf d orbitalleri arasında gerçekleşemeyeceğinden kısmen izinli olur ve düşük şiddette bir soğurma bandı gözlenir. Molekül simetri merkezine sahip ise d ve p orbitalleri karışmaz. Bununla birlikte moleküller titreşim süresince denge konumundan uzaklaşacağı ve kısa süreli de olsa simetri merkezi ortadan kalkacağı için d ve p orbitalleri yine birbirleriyle kısmen karışabilir ve çok zayıf şiddetli elektronik geçişler gözlenebilir.

“**Spin seçicilik kuralına**” göre ise, spinleri aynı olan enerji düzeyleri ($\Delta S = 0$) arasındaki geçişler izinli, farklı spin çokluğuna ($2S+1$) sahip haller arasındaki geçişler yasaktır. Bundan dolayı d^2 dizilişinde temel hal olan $^3T_1(F)$ düzeyinden 3T_2 , 3A_2 ve $^3T_1(P)$ uyarılmış hallere olan geçişler izinlidir. Şekil 2'deki enerji diyagramını incelersek, x ekseninde bir A konumu seçildiğinde, geçişlerin büyüklüğü yukarıya doğru çıktığında elde edilen soğurma bandlarının frekanslarıyla ilişkilidir. $\Delta_o = 21\,500\text{ cm}^{-1}$ durumunda $17\,300$, $25\,500$ ve $38\,600\text{ cm}^{-1}$ 'de üç geçiş olması beklenir. Buradan tahmin edilen sonuçlar gerçekte gözlenen soğurma bantlarına çok yakındır.

1.1.5 Spektrokimyasal Seri

Belli bir metal iyonu için d orbitallerinin yarılmasının miktarı metal iyonunu koordine eden ligantların yapısıyla değişir. Çok sayıdaki kompleksin spektrumlarının incelenerek ligantlar, d orbitallerini yarma yeteneklerine göre sıralanabilir. En yaygın ligantlar için bu sıra;



şeklindedir. Bu serinin kullanılmasıyla, verilen bir metal iyonunun farklı ligantlarla yaptığı komplekslerin soğurma bant frekansları göreceli olarak tahmin edilebilir.

Deney: Bu laboratuvar notunda verilen komplekslerin elektronik spektrumları alınarak, yukarıda verilen bilgiler ışığında kristal alan yarıma enerjileri karşılaştırılabilir.

1.2 Manyetik Duyarlık Teknikleri

Bir manyetik alana yerleştirilen madde iki tür davranış gösterir. Uygulanan manyetik alanda itilen maddeler “diyamanyetik”, çekilenler ise “paramanyetik” olarak bilinir. Paramanyetiklik maddedeki eşleşmemiş elektronların varlığının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Elektronların spin ve orbital hareketleri birlikte toplam paramanyetikliğe katkıda bulunur. Paramanyetik bir madde manyetik alana yerleştirildiğinde, kalıcı atomik veya moleküler momentler uygulanan alana doğru aynı doğrultuda yönelirler ve böylece manyetik alan tarafından çekilirler. Manyetik momentlerin bu yönelmesi termik hareketle azalacağından manyetik alanın etkisi artan sıcaklıkla azalır. Diyamanyetik özellik ise, uygulanan manyetik alanın elektronlarla dolu, yani eşleşmiş elektronlu bir tabakayla etkileşmesiyle ortaya çıkar. Manyetik momentin doğrultusu sadece uygulanan manyetik alanın yönüne bağlı olduğundan ve diyamanyetik maddeler için manyetik moment sıfır olduğundan diyamanyetik özellik sıcaklıktan etkilenmez. Paramanyetik duyarlığın ölçülmesi, eşleşmemiş elektron sayısının tayin edilmesini mümkün kılar. Koordinasyon bileşikleri durumunda böyle bir ölçüm, merkezi atomun yükseltgenme sayısı, bağ türü ve koordinasyon sayısı için tahminler yapılmasında yardımcı olur.

Bir metal iyonundaki eşleşmemiş elektron sayısı spin manyetik momenti (μ_s) belirler. Eşleşmemiş elektronların spini manyetik momentin yaklaşık ölçümü için aşağıdaki eşitlikte kullanılır.

$$\mu_s = g \sqrt{S(S+1)}$$

g = Spektroskopik yarıma faktörü = 2,0023

S = Her bir eşleşmemiş elektronun spini 1/2 alınarak hesaplanan toplam spin

Ti^{3+} veya Cu^{2+} iyonlarında olduğu gibi tek elektronlu sistemler için;

$$\mu_s = 2 \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} = 1,732 \text{ BM}$$

olarak bulunur.

Manyetik momentin birimi Bohr manyetonudur (BM). Deneysel manyetik momentler, orbital katkısı nedeniyle genel olarak yukarıdaki verilen spin manyetik moment değerlerinden biraz daha büyüktür.

Manyetik momentler doğrudan ölçülemediğinden manyetik duyarlık değerlerinden hesaplanır.

1.2.1 Manyetik Duyarlılığın Ölçümü

Geçiş metal komplekslerinin manyetik duyarlılıklarının tayini için kullanılan bir seri teknik vardır. Bunlar Gouy yöntemi, Faraday yöntemi ve NMR teknikleridir. Bunlardan son ikisi mikroteknikler olarak bilinir ve 50 mg veya daha az örnek ölçüm için yeterlidir. Hafif ve taşınabilir yeni bir manyetik duyarlık terazisi D.F. Evans tarafından geliştirilmiştir. Bu terazi sıvı ve çözeltilerin manyetik ölçümleri için de uygun bir terazidir.

Gouy yönteminde, örnek Şekil 4'de görüldüğü gibi mıknatısın iki kutubu arasına yerleştirilir. Terazi, manyetik alandaki çekme ve itmeye bağlı olarak örneğin kütlesindeki gözlenen değişimi ölçer. Çekim, paramanyetik örnekteki eşleşmemiş elektronların oluşturduğu manyetik alana bağlı olarak gerçekleşirken, diyamanyetik örnekler terazi tarafından itilir. Evans terazisi, Gouy terazisi gibi çalışır. Fakat mıknatısın örnek üzerine uyguladığı kuvveti ölçme yerine, örneğin sabit mıknatısa uyguladığı kuvveti ölçer. Evans terazisi, dengedeki terazinin manyetik alanının örnekle etkileşiminden sonra yine dengede kalması için gerekli olan elektrik akımındaki değişimi ölçer.

Evans yöntemiyle manyetik duyarlık ölçümüyle ilgili eşitlikler ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

$$X_g = \frac{C_{ter} l(R - R_o)}{10^9 m}$$

X_g : Gram duyarlık

l : Numunenin yüksekliği (cm)

m : Numunenin ağırlığı (g)

R_o : Boş tüp için okunan değer

R : Numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} : Terazinin kalibrasyon sabiti ($C=0,924$)

$$X_M = X_g M_A$$

M_A : Numunenin molekül ağırlığı

X_M : Molar duyarlık

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_m T}$$

μ : Manyetik moment (Bohr Manyetonu)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda verilen formülle yapılır:

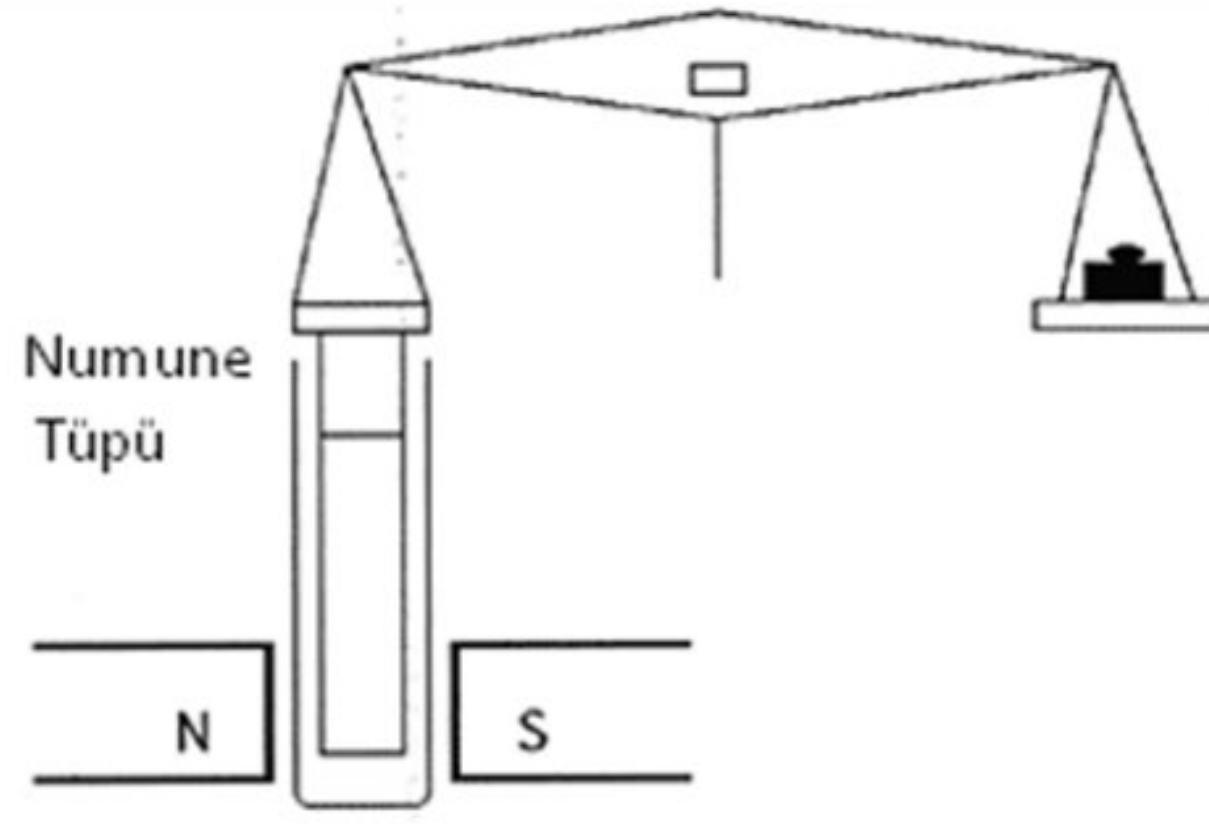
$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad (n: \text{Tek elektron sayısı})$$

Tablo 3. Oktahedral kompleksler için merkez atomları ve manyetik momentler

Metal iyonu	Elektron dizilişi	Tek elektron sayısı	Manyetik moment (BM)
Ti ³⁺	d ¹	1	1,7–1,8
Ti ⁴⁺	d ⁰	0	0
V ³⁺	d ²	2	2,7–2,9
V ⁴⁺	d ¹	1	1,7–1,8
V ⁵⁺	d ⁰	0	0
Cr ²⁺	d ⁴	4 (yüksek spin)	4,8–5,0
Cr ²⁺	d ⁴	2 (düşük spin)	3,0–3,3
Cr ³⁺	d ³	3	3,7–3,9
Mn ²⁺	d ⁵	5 (yüksek spin)	5,7–6,0
Mn ²⁺	d ⁵	1 (düşük spin)	2,0
Mn ³⁺	d ⁴	4 (yüksek spin)	4,8–5,0
Mn ³⁺	d ⁴	2 (düşük spin)	3,0–3,3
Mn ⁴⁺	d ³	3	3,7–3,9
Fe ²⁺	d ⁶	4 (yüksek spin)	4,6–4,7
Fe ²⁺	d ⁶	0 (düşük spin)	0
Fe ³⁺	d ⁵	5 (yüksek spin)	5,7–6,0
Fe ³⁺	d ⁵	1 (düşük spin)	2,2–2,5
Co ²⁺	d ⁷	3 (yüksek spin)	4,3–5,2
Co ²⁺	d ⁷	1 (düşük spin)	2,0–2,7
Co ³⁺	d ⁶	0 (düşük spin)	0
Cu ⁺	d ¹⁰	0	0
Cu ²⁺	d ⁹	1	1,8–2,1

DeneySEL μ değerleri bileşikden bileşiğe az da olsa değişir. Lantanit ve Aktinitlerin manyetik momentleri spin eşitliklerinden (μ_s) hesaplanamaz. Çünkü orbital katkısı ihmal edilemeyecek kadar büyüktür.

Bir kompleksin deneySEL manyetik momenti tayin edilirse eşleşmemiş elektron sayısını ve metalin elektron dizilişini bulmak zor değildir. Böylece moleküldeki bağ ve geometri çıkarılabilir.



Şekil 4. Gouy terazisi

1.3 Termik Analiz (TA)

Termik analiz, bir örneğin bir fiziksel özelliğindeki değişimi, sabit bir ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sürekli ölçen bir grup teknik için verilen genel bir addır. Bir termik ölçümün en tanınmış örneklerinden biri erime noktasının tayinidir. Kaynama noktaları, dehidrasyon sıcaklıkları ve izomer geçiş sıcaklıklarının bulunuşu diğer ölçümlere örnek olarak verilebilir. Burada yaygın olarak kullanılan üç termik analiz tekniği anlatılacaktır. Bunlar Diferansiyel Termik Analiz (DTA), Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)'dir. DTA ve DSC, programlı olarak artan sıcaklık boyunca örnek ile referans madde arasındaki sırasıyla sıcaklık ve enerji farkını ölçer iken TG sıcaklığın fonksiyonu olarak numunenin ağırlık değişimlerini kaydeder. Isıtma sıcaklığı oda sıcaklığından 1200 °C'ye kadar değişebilir. Atmosfer durgun hava olabileceği gibi dinamik hava, saf oksijen, saf azot vd olabilir. Termik değişimler farklı atmosferlerde farklı olur. Örneğin bir örnek, saf oksijen veya hava atmosferinde oksitlenebilirken azot atmosferinde davranışı farklıdır.

1.3.1 Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

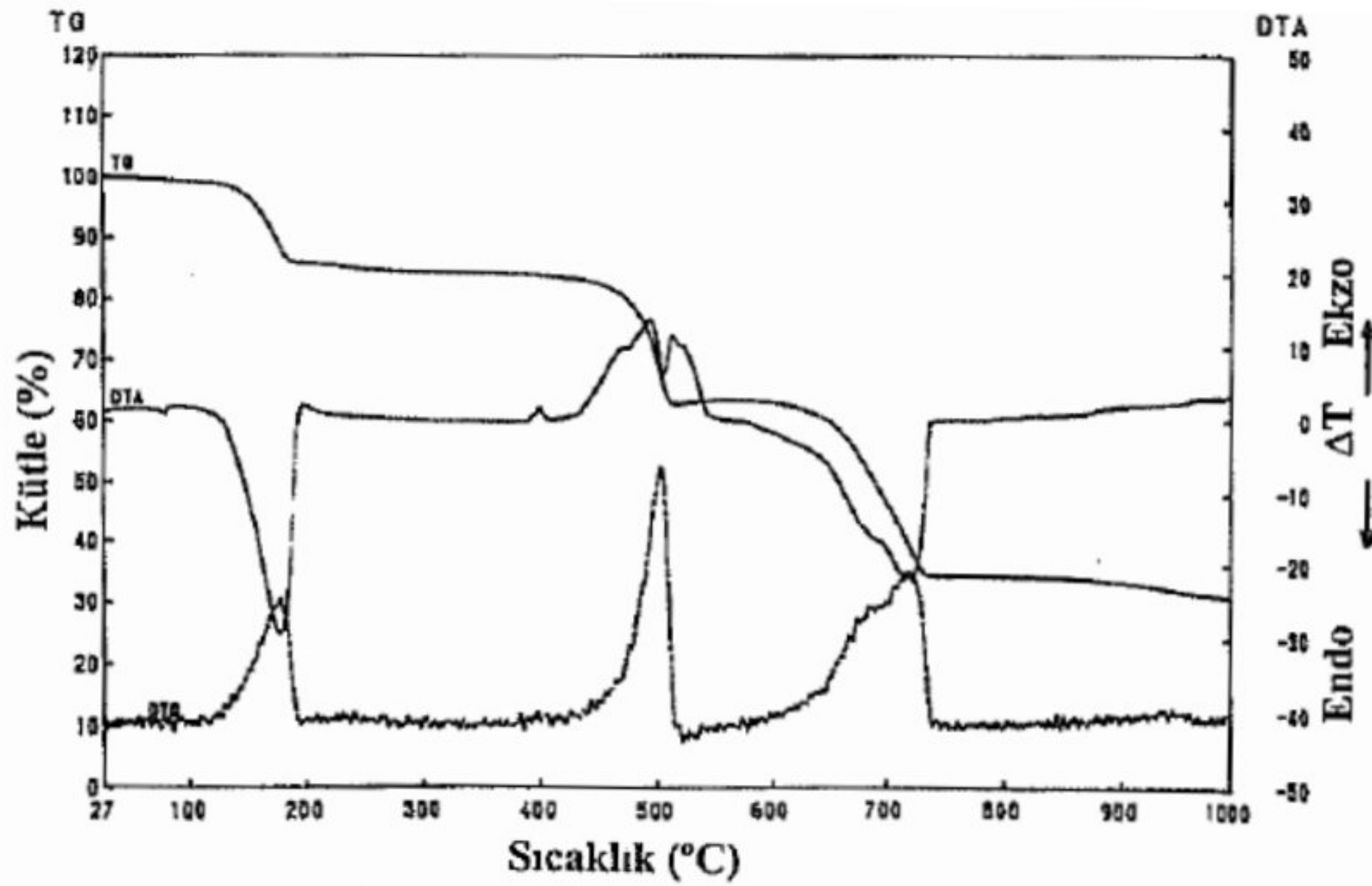
DTA'da örnek inert bir krozede belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Örnek tarafından soğurulan veya yayılan enerji, aynı ısıtma ortamında bulunan alümina (Al_2O_3) gibi bir referansınkiyle karşılaştırılır. DTA eğrisi, örnek ile alümina arasındaki sıcaklık farkını gösterir. Bütün olaylar izole edilmiş bir fırında gerçekleşir. Eğer örnek erir veya kaynarsa, bu faz değişimi boyunca sıcaklık sabit kalacaktır. Fakat bu sırada referans madde ısınmaya devam eder. Bunlar arasındaki sıcaklık farkı ($\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{referans}}$) negatif olacak ve termik analiz cihazı endotermik bir pik verecektir. Erime, kaynama, faz geçiş sıcaklıkları, bozunma sıcaklık aralıkları ve bileşiğin saflığı DTA eğrilerinden elde edilebilir.

DSC'de de DTA'ya benzer bir işlem gerçekleşir. Referans ve örnek aynı sıcaklıkta tutulmak için dışarıdan enerji verilir. DSC eğrisi bunu sağlamak için gerekli ısı miktarını yani örnek ile referans arasındaki enerji farkını gösterir. Bir madde eridiği veya kaynadığında örneği referansla aynı sıcaklıkta tutmak için ilave ısı enerjisi verilir. Böylece DSC eğrisinde bununla ilgili endotermik bir pik gözlenir. DSC eğrilerinden termik olaylara eşlik eden enerjiler (tepkime entalpileri) doğrudan hesaplanabilir.

1.3.2 Termogravimetri (TG)

TG'de örnek bir inert kroyeye yerleştirilir ve belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Bu sırada ağırlık sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir. TG eğrilerinin ayrıntılı incelenmesinde örneğin ısıtılması sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları ve bu ağırlık kayıplarının hangi ürünlere ait olacağı çıkarılabilir. Bazen yakın sıcaklıklarda gerçekleşen birden fazla tepkimenin yol açtığı ağırlık kayıpları türevsel termogravimetri (DTG) ile aydınlatılabilir. TG metallerin oksitlenmesinde olduğu gibi örnekte gözlenen ağırlık artışlarının kaydedilmesinde de kullanılır.

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ya ait eş zamanlı DTA, DTG ve TG eğrileri Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun termik analiz eğrileri

2 BAŞ GRUP ELEMENTLERİ KİMYASI

Bu elementler periyodik cetvelin A gruplarında bulunmakta olup metal ve ametalleri içerirler. Bunlar çok değişik kimyasal davranış ve fiziksel özellik gösterirler. Bu elementlerden bazıları paramanyetik bazıları ise diyamanyetiktir. Fakat bu elementlerden oluşan bileşikler genellikle diyamanyetik ve renksizdirler. Bu elementlerde, en son elektronun ilave edildiği en dış elektron kabuğu dışında kalan bütün elektronik kabuklar ya doludur ya da kararlı $ns^2 np^6$ yapısına sahiptir. Her atom için en dış kabukta bulunan değerlik elektronları sayısı grup numarasına eşittir. Bu elementlerin kimyası bu değerlik elektronlarına bağlıdır.

2.1 II A Grubu Metal Okzalat Hidratlarının Sentezi ve Termik Analizi

2.1.1 Giriş

Bir bileşiğin kararlılığını ölçmenin en genel yollarından birisi ısı uygulamalarına gösterdiği direncin ölçülmesidir. Birçok analitik amaçlı termik analiz tekniği olmasına rağmen en yaygın olarak kullanılanları termogravimetrik analiz (TG), diferansiyel termik analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetridir (DSC).

Bir katının termik kararlılığı, bozunma sıcaklığının büyüklüğü anlamını taşır. Bozunma sıcaklığı ne kadar büyükse katı o derece karardır.

İyonik katıların termik kararlılıkları polarizasyon, yarıçaplar oranı (r^+/r^-) ve termodinamik yaklaşımlar kullanılarak tartışılabilir.

IIA metal karbonatlarının termik kararlılıkları metal iyonunun polarizleme gücüne bağlıdır. Bir katyonun polarizleme gücü, grup içinde, katyon yükü sabit olduğundan, katyon yarıçapının artışına bağlı olarak, aşağıya inildikçe azalır. Buna göre, Be^{2+} 'dan Ba^{2+} 'ya doğru katyonların, büyük hacimli ve kolay polarizlenebilen CO_3^{2-} iyonunu polarizleme gücü azalacaktır. Dolayısıyla, yukarıdan aşağıya iyonik karakter ve katıların bozunma sıcaklıkları önemli ölçüde artacaktır. Bu bileşiklerin bozunma sıcaklıkları aşağıda verilmiştir:

Bileşik	$BeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
Bozunma sıcaklığı ($^{\circ}C$)	100	400	900	1290	1360

Polarizasyon sonucu büyük hacimli CO_3^{2-} iyonu, $CO_{2(g)}$ ve O^{2-} 'e bölünür ve MO gibi daha kararlı bir bileşik meydana gelir.

İyonik bir katıyı oluşturan anyon ve katyonların yarıçap oranları, kristaldeki katyonun koordinasyon sayısını ve geometrisini belirler. Kristalin kararlılığı için zıt yüklü iyonların birbirleriyle temas etmesi gerekir. Eğer r^+/r^- oranı 0,15'den daha küçük ise, zıt yüklü iyonların birbirine dokunmadığı, aksine aynı yüklü iyonların temas durumunda olduğu düşünülebilir. Anyonlararası itme nedeniyle kararlılık azalır. IIA katyonlarının yarıçapları grup içinde yukardan aşağıya arttığından, bu katyonların oluşturdukları MCO_3 bileşiklerinde r^+/r^- oranları da grup içinde aşağı inildikçe artar. Örneğin, BeCO_3 ve BaCO_3 için r^+/r^- oranları sırasıyla 0,17 ve 0,73'dür. Anlaşılabileceği gibi, BeCO_3 'da anyonlararası itme, BaCO_3 'den daha fazladır. r^+/r^- oranlarından, küçük katyon yarıçapına sahip tuzların bozunmasının daha kolay olduğu ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşeceği söylenebilir.

Anorganik katıların termik kararlılığı, onların bozunmasına ilişkin reaksiyonun Gibbs serbest enerjileri dikkate alınarak da tartışılabilir. Çoğu kez termik kararlılıkları karşılaştırılan katıların bozunma entropisi ihmal edilebilir derecede küçük veya aynı grup bileşikler için hemen hemen sabit bir değer olduğundan, sadece bozunma reaksiyonlarının entalpisini almak yeterlidir. Termodinamik açıdan bozunma sıcaklığı, ΔG° 'nin negatif olduğu yani reaksiyonunun istemli olduğu sıcaklıktır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

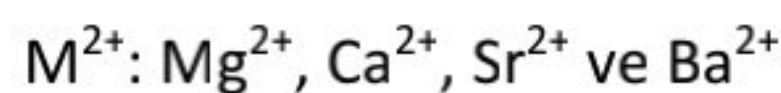
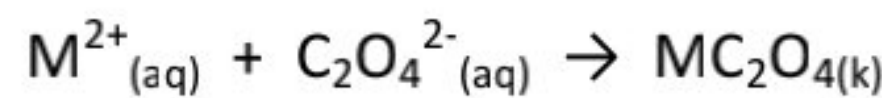
eşitliğinde, endotermik MCO_3 bozunma reaksiyonu dengeye ulaştığı anda $\Delta G^\circ = 0$ olacağından denge sıcaklığı aşağıdaki denklemle ifade edilebilir:

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

T denge sıcaklığının aşıldığı ilk değer bozunma sıcaklığıdır. Bozunma sıcaklığı ΔH° 'ın ve katyon yarıçapının artışıyla artar.

IIA metal iyonları nötral ve zayıf asidik çözeltilerden çözünmeyen okzalatlari oluştururlar. Bu okzalatlari özel bileşimde hidrate beyaz kristaller şeklinde çökerler ve termik analiz çalışmaları için çok uygundurlar.

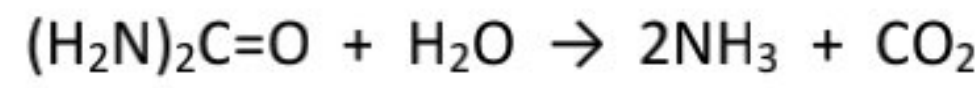
Laboratuvarda, IIA metal iyon okzalatlari pH'ı yaklaşık 5 olan çözeltiden aşağıdaki genel reaksiyona göre çöktürölerek hazırlanacaklardır:



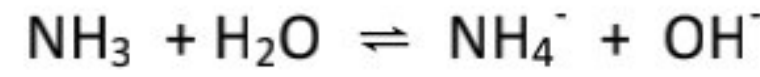
Homojen çöktürme yöntemi

IIA grubu okzalatlari zayıf bir asit olan okzalik asidin tuzları olduklarından çözünürlükleri hidrojen iyonu derişiminin artışıyla artar. Okzalatlariin çöktürülmesi ise çözeltinin pH'ını yükseltip daha fazla bazik yapılmasıyla gerçekleştirilir. Büyük ve tek kristaller elde etmek için de homojen çöktürme yöntemi kullanılır. Bu teknikte, çöktürücü madde (bu deneyde herhangi bir baz) ilave edilmez çözelti içinde yavaşça oluşturulur. Bu yöntemle aşırı doygunluk da minimuma indirilmiş olur.

Üre hidroliz edildiğinde amonyak oluşturur.



Hidrolizle amonyak oluşumu pH'ın yavaşça yükselerek yaklaşık 5 olmasını sağlar. Bu pH metal okzalatlariin çökmesi için yeterlidir.



Ürenin hidrolizi sıcaklığa bağlı olduğundan dikkatli bir sıcaklık kontrolü gerekmektedir.

2.1.2 Deneyler

2.1.2.1 Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ ve Ba²⁺ okzalatlariin sentezi

DİKKAT eldiven kullanınız!

Baryum karbonat: Teneffüs edilmesi, yutulması veya cilde bulaşması halinde öldürücü olabilir. Cildinize bulaşması halinde hemen suyla yıkayınız.

Amonyum okzalat monohidrat: Teneffüs edilmesi, yutulması veya cilde bulaşması halinde öldürücü olabilir. Cildinize bulaşması halinde hemen suyla yıkayınız.

Stronsiyum karbonat: Ağır metal zehirlenmesine neden olabileceğinden dikkatli kullanılmalıdır.

Gerekli Araçlar: Manyetik karıştırıcı, beher, mezür, saat camı, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, su trompu, süzgeç kâğıdı.

Deneyin yapılışı

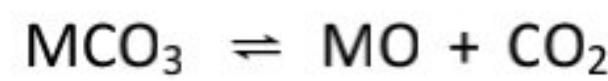
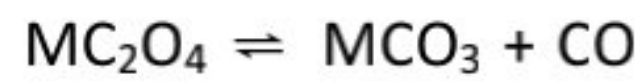
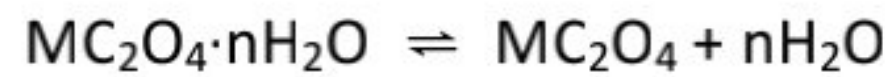
25 mg metal karbonat (magnezyum için, karbonat yerine 40 mg MgO kullanılmalıdır) 25 mL'lik bir behere konur, 2 mL deiyonize su ilave edilir. Manyetik karıştırıcıya konulduktan sonra beherin ağzı bir saat camıyla kapatılır. 6 M HCl damlatılır, manyetik karıştırıcıyla karıştırırken bir yandan da hafifçe ısıtılarak tüm katının çözünmesi sağlanır.

Magnezyum hariç diğer tüm metaller deiyonize suyla 10 mL'ye seyreltilir. Bir damla %1'lik metil kırmızısı indikatörü damlatılır. Bu aşamada çözelti asidik olmalı ve açık kırmızı bir renk gözlenmelidir. Çözeltiye, 1,5 mL doymuş amonyum okzalat çözeltisi ve 1,5 g üre ilave edilir. Magnezyum okzalat hazırlamak için 4,5 g üre kullanılmalıdır.

Sürekli karıştırılan çözelti hafifçe ısıtılarak renginin kırmızıdan sarıya dönmesi sağlanır. Gerekirse, buharlaşma esnasında kaybolan suyu telafi etmek için su eklenir. Bu noktada renksiz metal okzalat kristallerinin çökmeye başlaması gerekmektedir. Eğer çökme oluşmamışsa, birkaç damla 6 M amonyak ilave edilerek asidin fazlası nötralleştirilir. Çözelti oda sıcaklığında soğutulup süzülür. Ürün soğuk suyla yıkanır (klorür iyonu kalmadığından emin olmak için süzöntü %1'lik AgNO₃ çözeltisi ile test edilmelidir). Ürün süzgeç kâğıdı üzerinde kurutulur. Her ürünün verim yüzdesi hesaplanır.

2.1.2.2 Sentezlenen okzalatların tanımlanması

Tüm metal okzalatların TG-DTG ve DTA (veya DSC) eğrileri laboratuvar sorumlusuyla birlikte alınır. Okzalat hidratlar (bazı istisnalar hariç) üç basamakta ayrışırlar.



Ayrışma sıcaklıklarını ve her basamaktaki kütle kayıplarını kesin olarak belirleyiniz. Termik analiz eğrilerinden her bir okzalat hidratın hidrasyon suyunun mol miktarını hesaplayınız.

Sorular

1. Kalsiyum karbonatın HCl ile olan reaksiyonunu açıklayınız, kimyasal eşitliği yazınız.
2. Metil kırmızısı hangi tip indikatördür? Bu indikatörün pH aralığı nedir?

3. Magnezyum okzalat hidrat hazırlarken amonyum okzalatın aşırısından kaçınmak gerekir. Neden?
4. Hidrasyon sularının kaybedildiği sıcaklıkları belirleyiniz.
5. Karbonatın bozunarak oksit oluşturduğu sıcaklığı belirleyiniz.
6. Bakır sülfatta iki farklı bağlı su vardır. Bunlar nelerdir? $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ın yapısını bulmak için bir literatür araştırması yapınız.

2.2 Bazı Bor Bileşiklerinin Özellikleri ve Hazırlanması

2.2.1 Giriş

Bor yaygın olarak boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ya da $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) mineralleri halinde bulunur. Elementel borun birkaç allotropu vardır. Amorf olanı kahverengi toz halinde bulunurken kristal halde bulunanı siyahtır ve oldukça serttir, Mohs sertliği 9,3 tür (elmasınki 10). Elementel bor yarı iletkenlerde aşı malzemesi olarak kullanılır. Bor bileşiklerinin ise çok yaygın kullanım alanları vardır.

Boraks

Boraks sodyum borat, sodyum tetraborat, ya da disodyum tetraborat olarak bilinen oldukça önemli bir bor bileşiğidir. Evaporatik ortamlarda oluşan bir mineraldir. Tuzlu göl sularının buharlaşmasıyla oluşur. Karbonatlar, sülfatlar ve halit gibi diğer evaporasyon mineralleri ile birlikte bulunur.

Kullanım alanları:

Cam sanayii: Isıya karşı dayanıklılık, yüzey sertliği ve dayanıklılık gibi özelliklerin istendiği özel camların üretiminde borik asit ve boraks kullanılmaktadır. Pencere camı, şişe camı sanayilerde ender olarak kullanılır.

Seramik sanayi: Yer karoları gibi seramiklerin yüzeylerindeki kaplamalar emaye fritten yapılır. Bu emayelerin akışkanlıklarını arttırıp yoğunluklarını ve doygunlaşma ısılarını düşürmek için boraks ve borik asit kullanılır.

Temizlik sanayi: Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle, % 10 boraks ve toz deterjanlara da beyazlatıcı etkisini arttırmak için % 10–20 arasında sodyum perborat katılır.

Ahşap sanayi: Ahşap malzemelerin kullanım sürelerinin uzatılması için bor bileşikleri tercih edilir. Borik asit ve borakstan elde edilen % 30 luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele

edilmiş ahşap malzemeler yavaş yavaş kurutulduğunda, bozulmadan ve çürümeden uzun süre kullanılabilir.

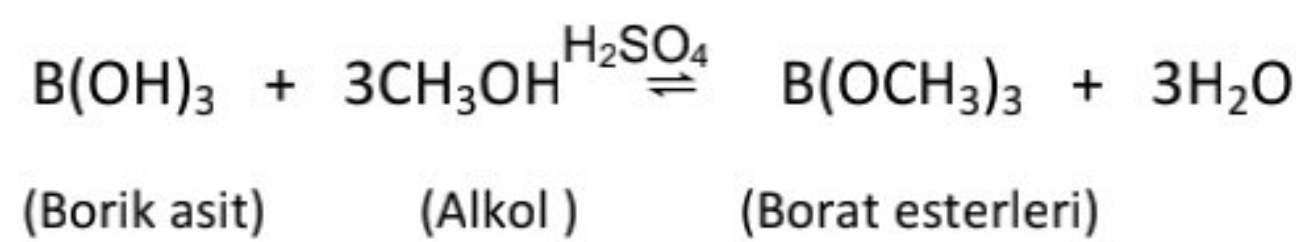
Yanmayı önleyici maddeler: Borik asit ve boratlar, selülozik maddelerin ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Tarım: Bitki örtüsünün geliştirilmesi için gübre sanayiinde, borik asit ve boraksın bileşiminden elde edilen oktaborat yapımında veya istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı (herbisit) üretiminde kullanılır.

Metalurji sanayi: Bor bileşikleri, elektrolitik kaplama sanayiinde elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, floroboratlar ve floroborik asitler kalay, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak, ferrobor ise çeliğin sertliğinin arttırılmasında kullanılır.

Borik asit: Beyaz yaprakçıklar halinde kristallenen bir katıdır. Antiseptik özelliği vardır. Suda az, sıcak suda daha çok çözünür. Bu özelliği ile suda yeniden kristallendirilerek arıtılır. Çok zayıf bir asittir.

Borik asit ortamda su çekici olarak H_2SO_4 bulunması halinde alkollerle borat esterlerini oluşturur:



Borik asidin suda iyonlaşma reaksiyonu aşağıdaki gibi olur:



2.2.2 Deneyler

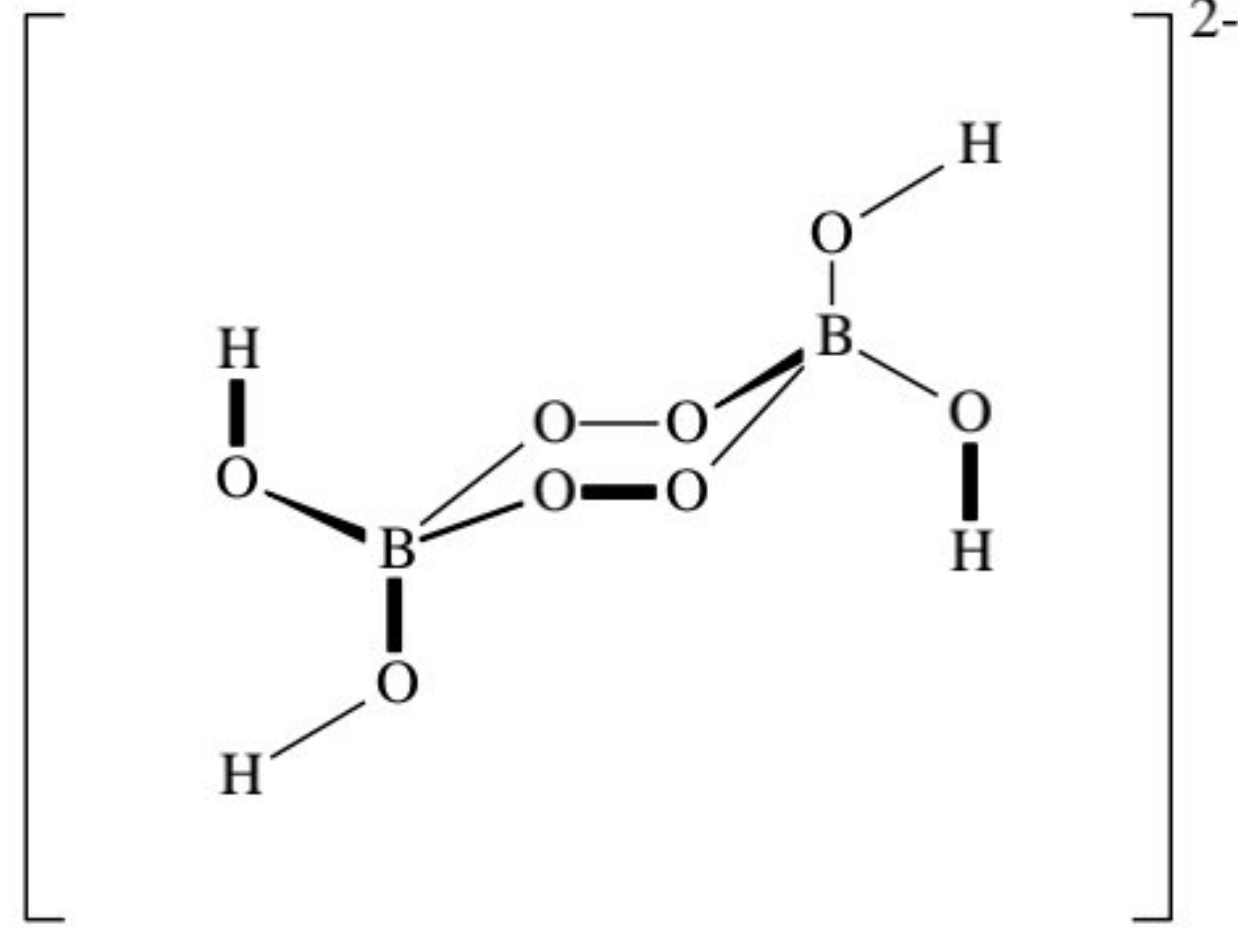
2.2.2.1 Boraks'dan borik asit eldesi

1,25 g boraks alınarak üzerine 5 mL su ilave edilir. Karışımdaki boraks çözününceye kadar yavaş yavaş ısıtılarak karıştırılır. Çözeltinin bazik olup olmadığına turnusol kâğıdı ile bakılır. Derişik 1,0 mL HCl ilave edilir. Çözelti soğutulur. Çöken borik asit kristalleri süzülerek kurutulur.

Sorular

1. Reaksiyon denklemi yazınız ve verimi hesaplayınız.

2.2.2.2 Sodyum peroksoborat ve sodyum perborat eldesi



Şekil 6. Peroksoborat anyonu

Sodyum peroksoborat, $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sodyum perborat, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1 g boraks % 3,3'lük NaOH çözeltisinde (6,6 mL) su banyosunda ısıtılarak çözülür. Çözelti buz banyosunda soğutulur ve üzerine yavaşça % 6'lık H_2O_2 (6,6 mL) çözeltisi eklenir. Kristallenme tamamlanıncaya kadar (yaklaşık 20 dk) karıştırılır. Elde edilen ürün süzülür ve kurutulur.

Sorular

1. Reaksiyon denklemi yazınız ve verimi hesaplayınız.

2.3 Tetrafloroberilat ve Tetrafloroborat Kompleks Bileşiklerinin Hazırlanması

2.3.1 Giriş

IIIA grubu elementleri ve berilyum elektron eksikliği olan kovalent bileşikler oluştururlar. Bunlarda değerlik orbitallerinden daha az sayıda değerlik elektronları olması elektron eksikliğine sebep olmaktadır. Örneğin, borun elektron dizilişi ${}_5\text{B}: [\text{He}]2s^22p^1$ dir. 2s elektronlarından biri kolaylıkla 2p düzeyine geçerek üç tane sp^2 hibrit orbitali oluşturabilir. Basit bileşiklerinin çoğunda bor, üç koordinasyonlu ve üçgen düzlem yapısındadır, BCl_3 ve $\text{B}(\text{OH})_3$ gibi. Bu basit bor bileşiklerinin Lewis yapıları merkez bor atomunun sadece altı değerlik elektronu olduğunu göstermektedir ki, bu da değerlik kabuğunu tamamlamak için

yetersizdir. Bu nedenle üç koordinasyonlu bor bileşikleri nükleofil saldırılarına karşı çok duyarlıdır ve Lewis asitleri olarak davranırlar.

Berilyumun elektron dizilişi ${}_4\text{Be}$: $[\text{He}]2s^2$ 'dir. $2s$ elektronlarından biri kolaylıkla $2p$ düzeyine geçerek iki tane sp hibrit orbitalini oluşturabilir. Fakat bu genel olarak gözlenen koordinasyon değildir. Berilyum atomunun değerlik orbitalini tamamlaması için dört elektronu eksiktir. İki koordinasyonlu berilyum bileşikler güçlü Lewis asitleridir ve nükleofillerle hemen reaksiyona girerler. En basit berilyum bileşikler (BeCl_2 gibi) polimerik olmalarına rağmen Lewis asitleridir.

Bor ve berilyum bileşiklerinin elektron eksikliklerinin giderilme yollarından biri de kompleksler oluşturmaktır. Bir bor bileşiği (Lewis asidi) ve bir nükleofilin (Lewis bazı) oluşturduğu kompleks, dört koordinasyonlu, tetrahedral ve negatif yüklüdür.

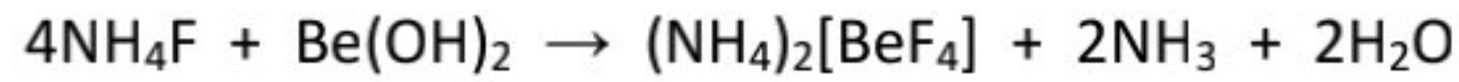


Benzer şekilde, berilyum ve bir nükleofil arasında meydana gelen kompleks de dört koordinasyonludur.



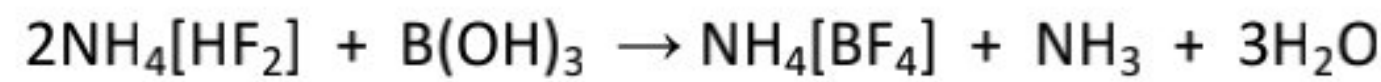
Bu anyonlar değerlik kabuğu elektronlarını tamamlamışlardır ve oldukça kararlıdır.

Amonyum tetrafloroberilat, amonyum florür ve berilyum hidroksit arasındaki bir iyon değiştirme reaksiyonu yardımıyla hazırlanır.



Berilyum hidroksit amfoteriktir ve asidik ortamda kararlı değildir, polimerik bileşikler oluşturmak üzere reaksiyona girer ($[(\text{H}_2\text{O})_3\text{BeOBe}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ gibi). Bu tip bileşikler florür iyonu ile kolaylıkla reaksiyona girerek çok kararlı bileşikler oluştururlar.

Amonyum tetrafloroborat ($\text{NH}_4[\text{BF}_4]$) bir çift bozunma reaksiyonu ile hazırlanır.



Amonyum tetrafloroborat genellikle bor triflorürün (BF_3) hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak kullanılır.

2.3.2 Deneyler

2.3.2.1 Amonyum tetrafloroberilat ($(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$) sentezi

Berilyum hidroksit ve amonyum tetrafloroberilat: Bütün berilyum bileşikler çok zehirlidirler. Cildinize değdirmeyiniz. Kesinlikle eldivensiz çalışmayınız. Tozlarını solumayınız. Etkili bir çeker ocakta çalışınız.

Amonyum florür: Teneffüs edilmesi, yutulması veya cilde bulaşması halinde öldürücü olabilir. Cildinize bulaşması halinde hemen suyla yıkayınız.

Gerekli araçlar: Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, erlen, süzgeç kâğıdı.

Deneyin yapılışı

350 mg NH_4F 2 mL suda 10 mL'lik bir erlen içinde karıştırarak çözülür. Çözelti, manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcının üzerine yerleştirilen bir kum banyosunda kaynama sıcaklığına kadar karıştırılarak ısıtılır. Sıcak çözeltiye yavaşça 100 mg $\text{Be}(\text{OH})_2$ ilave edilip, karıştırılır.

Çözelti karıştırılarak hacmi yarıya düşene kadar ısıtılır. Çözelti önce oda sıcaklığında soğutulup daha sonra buz banyosunda soğutmaya devam edilir. Eğer çökeltme başlamamışsa çözeltinin hacmi tekrar azaltılır ve işlemler yenilenir.

Küçük renksiz iğneler ve prizmalar süzülür ve 0,5 mL % 95'lik etil alkolle yıkanır. Ürün süzgeç kâğıdında kurutulup verim yüzdesi hesaplanır.

2.3.2.2 Amonyum tetrafloroborat (NH_4BF_4) sentezi

Amonyum biflorür: Zehirli bir katıdır, teneffüs etmeyiniz ve elinizi sürmeyiniz. Temas bölgesini bol suyla yıkayınız. Bu bileşik camla reaksiyona girdiğinden sadece plastik kaplar kullanılmalıdır.

Amonyum tetrafloroborat: Zehirli bir katıdır, teneffüs etmeyiniz ve elinizi sürmeyiniz. Temas bölgesini bol suyla yıkayınız.

Gerekli araçlar: Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, santrifüj, plastik santrifüj tüpü, saat camı, fırın.

Deneyin yapılışı

Plastik bir santrifüj tüpüne 1 mL su ve 330 mg NH_4HF_2 konulur. Karıştırarak 130 mg toz $\text{B}(\text{OH})_3$ eklenir. Borik asit çözünene kadar karıştırmaya devam edilir. Çözelti Pastör pipeti yardımıyla başka bir tüpe alınır. Bu tüpe kaynama taşı atılır ve çeker ocakta manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcının üzerindeki kum banyosunda kuruluğa kadar deriştirilir.

Ele geçen katıya birkaç damla sıcak su (kaynama sıcaklığına yakın) katılır. Çözelti önce oda sıcaklığında daha sonra buz banyosunda soğutulur. Santrifüjlenir. Beyaz kristal ürün saat

camı üzerinde toplanır. Saat camı etüvde yaklaşık 100 °C'de bir saat kurutulur. Verim yüzdesi hesaplanır.

Sorular

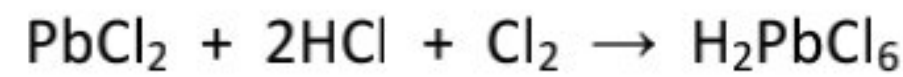
1. BeF_4^{2-} ve BF_4^- ün Lewis nokta yapılarını gösteriniz.
2. Bor triflorür elektron eksikliği olan bir molekül olmasına rağmen kuvvetli bir Lewis asidi değildir (BCl_3 'den çok daha zayıf). Neden? Bor ve flor arasındaki elektronik etkileşimleri açıklayınız. Bu tip bir etkileşim BF_4^- 'de de olabilir mi? Açıklayınız.
3. Berilyum bora benzer şekilde elektron eksikliği olan kovalent moleküller oluşturur. Diğer IIA elementleri ise kesinlikle oluşturmaz. Nedenini açıklayınız.
4. Diğer gruplardan hangi element berilyuma çok benzeyen kimyasal özelliklere sahiptir. Açıklayınız.

2.4 IVA Grubu Bileşiklerinin Bağlı Kararlılıkları

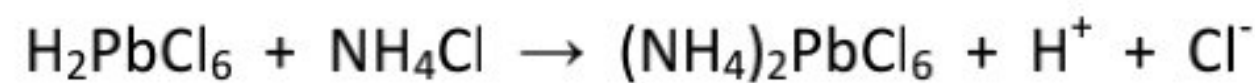
2.4.1 Giriş

Karbon bileşikleri en fazla dört koordinasyonlu olmalarına rağmen IVA grubunun daha ağır üyeleri d orbitallerini de kullanabildiklerinden daha yüksek koordinasyon sayısına ulaşabilmektedirler. Bu grubun tüm ağır üyeleri altı koordinasyon sayısına sahiptirler. Bu deneyde, kalay ve kurşunun altı koordinasyonlu kompleksleri hazırlanacaktır. Kalay(IV) kompleksi $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ tek basamaklı basit bir reaksiyonla hazırlanabilir.

Benzeri kurşun(IV) kompleksini $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ hazırlamak ise daha zordur. Kurşun(IV) klorür kararlı bir madde değildir ve reaksiyon iki basamakta gerçekleştirilebilir. Birinci adım kurşun(II) klorürün kuvvetli bir yükseltgeyici madde olan elementel klor ile reaksiyonudur.



Ürün NH_4Cl ile gerçekleştirilen bir iyon değiştirme reaksiyonuyla elde edilir.



2.4.2 Deneyler

2.4.2.1 Amonyum heksaklorostannat(IV) sentezi

Kalay(IV) klorür: Buharları çok koroziftir, kesinlikle solumayınız. Şişenin kapağını sürekli kapalı tutunuz.

Amonyum klorür: Yutulduğu takdirde tehlikeli olabilir. Ayrıca gözlerde tahrişe yol açar.

Gerekli araçlar: Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, beher, Pastör pipeti, otomatik pipet, huni, süzgeç kâğıdı.

Deneyin yapılışı

100 mg susuz SnCl_4 10 mL'lik bir behere konur. Çeker ocakta otomatik pipetle damla damla 70 μL su ilave edilirken, bir yandan da sürekli karıştırılır. 35 mg NH_4Cl 100 μL suda çözülür ve bu çözelti pastör pipeti ile ilave edilir. Ürün, $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$, hemen çökecektir.

Çözelti süzülür ve kristaller önce 0,5 mL soğuk etil alkol daha sonra da 0,5 mL eterle yıkanır. Ürün süzgeç kâğıdı üzerinde kurutulur. Erime noktası tayin edilir, verim yüzdesi hesaplanır.

2.4.2.2 Amonyum hekzakloroplumbat(IV) sentezi

Kurşun (II) klorür: Bütün kurşun bileşikleri gibi ağır metal zehirlenmesine yol açabilir. Kesinlikle cildinize temas ettirmeyiniz, sürekli eldivenle çalışınız. Tozlarını solumayınız.

Klor: Tehlikeli, tahriş edici ve zehirli bir gazdır. Kesinlikle çeker ocakta çalışınız. Teneffüs etmeyiniz.

Amonyum klorür: Yutulduğu takdirde tehlikeli olabilir. Ayrıca gözlerde tahrişe yol açar.

Gerekli araçlar: Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, 2 adet balonjoje, NaOH kapağı, huni, süzgeç kâğıdı.

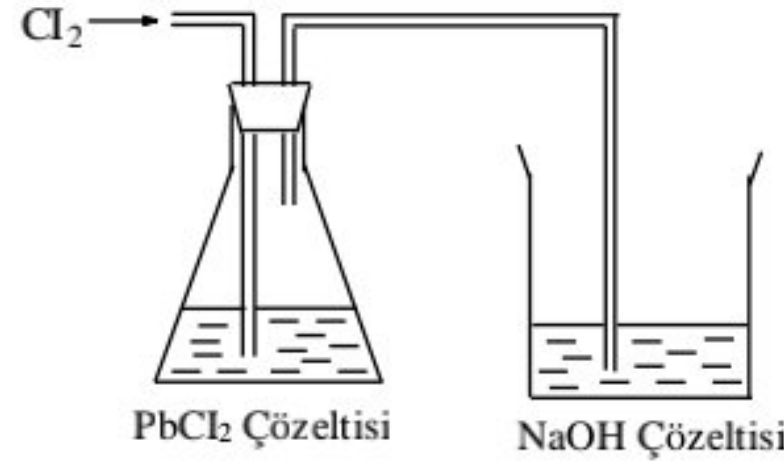
Deneyin yapılışı

10 mL'lik bir balonjojede 100 mg PbCl_2 , 1,5 mL 12 M HCl içinde çözülerek bir süspansiyon hazırlanır.

Balonjoje buz banyosunda soğutulur ve içinden ortalama bir hızla klor gazı geçirilir. Kullanılmayan klor gazı Şekil 7'deki düzenek kullanılarak 6 M NaOH tuzağında tutulur. H_2PbCl_6 oluştuğunda ve çözündüğünde süspansiyon sarı renkli bir çözeltiye dönüşecektir.

PbCl_2 'nin tümü çözündüğünde klor gazı geçirilmesi durdurulur ve çözelti bir Pastör pipeti yardımıyla 10 mL'lik bir balonjojeye aktarılır. Çözelti buz banyosunda soğutulur. 40 mg NH_4Cl 'nin 250 μL sudaki çözeltisi ilave edilip 10 dakika bekletilir. Süzülür. Çökelek önce 0,5

mL soğuk etil alkol daha sonra da 0,5 mL eter ile yıkanır. Ürün süzgeç kâğıdı üzerinde kurutulur. Erime noktası tayin edilip verim yüzdesi hesaplanır.



Şekil 7. Klorlama işlemi için NaOH kapağı

2.4.2.3 Sn(IV) ve Pb(IV)'ün kararlılıklarının karşılaştırılması

İki küçük deney tüpü numaralanır. Birinci tüpe $\frac{1}{2}$ kısım hazırlanan $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$, ikinci tüpe $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ konulur. Her iki tüpe de 100 μL su eklenir. Açığa çıkan kokular kaydedilir.

Tüpler kaynar suda 5 dakika ısıtılır, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilir. Gözlemler kaydedilir.

İkinci grup deney tüpleri bek alevinde dikkatle ısıtılır. Gözlemler kaydedilir.

2.4.2.4 Kurşun(II) klorürün geri kazanımı

Çeker ocakta amonyum hekzakloroplumbat, NH_3 , HCl ve PbCl_2 'ye ayrıştıncaya kadar ısıtılır. Reaksiyonun sonunda rengin sarıdan beyaza dönmesi gerekir. Elde edilen kurşun klorür biriktirilir ve bir sonraki deneyde kullanılır.

Sorular

1. $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ basit bir katılma reaksiyonuyla hazırlanabilmesine rağmen $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ için iki basamaklı bir redoks reaksiyonu gerekmektedir. Farklılığın nedenini açıklayınız.
2. Yaptığınız kararlılık testleri için kimyasal eşitlikleri yazınız.
3. Daha büyük olan kurşun atomunun, sterik etkiler nedeniyle, altı klor atomunu kalay atomuna göre daha iyi koordine edeceği ve kurşun kompleksinin daha kararlı olacağı düşünülebilir. Oysa kalay kompleksi daha karardır. Sebebini açıklayınız.
4. Reaksiyona girmeyen klor, klor tuzunda NaOH çözeltisi ile tepkimeye girer. Tepkime ürünleri nedir? Bu reaksiyonla hangi endüstriyel süreç gerçekleştirilir?
5. Klor gazı ticari olarak nasıl hazırlanır?

6. Bu deneyde, büyük bir çevre kirleticisi olan kurşunu geri kazanmak ve yeniden kullanmak için özen gösterdik. Literatür bilgilerini kullanarak kurşun kirliliğinin yoğun olduğu yerleri ve etkilerini araştırınız. Kurşun kirliliğinin temel kaynakları nelerdir?

2.4.2.5 Kurşun(II) iyodür sentezi

0,25 g toz haline getirilmiş PbS 125 mL'lik erlene konur, üzerine 7,5 mL derişik HCl ilave edilir. Çeker ocak içinde bir spora tutturulur. Üçayak ve amyant tel kullanarak bunsen beki üzerinde ısıtılır. Köpürmenin kontrol altında tutulmasına dikkat edilir. Siyah tozun tamamı gidinceye kadar ısıtmaya devam edilir (yaklaşık 10 dakika), sonra 5 dakika daha kaynatılır. Alevden uzaklaştırıldıktan sonra üzerine dikkatle 11 mL derişik HNO₃ ilave edilir. Köpürme azalınca bunzen beki üzerinde tekrar kaynayınca kadar ısıtılır. Balon içindeki buharlar renksiz oluncaya kadar kaynatılır, bu esnada sıvı açık sarı renk alır, sonra 2 dakika daha kaynatılır. Erlene 7,5 mL H₂O ilave edilir ve soğutulur. Erlene beyaz çökelti elde edilinceye kadar derişik NH₃ yavaşça ilave edilir. Sonra çökelti tamamen çözününceye kadar seyreltilmiş (6 M) HNO₃ çözeltisi ilave edilir. Çözelti süzülür ve süzöntü 250 mL erlende toplanır. Orijinal erlen yıkanır ve 50 mL H₂O ile süzülür, iki süzöntü birleştirilir. Süzöntülere 5 mL H₂O'da çözünmüş 0,75 g KI çözeltisi ilave edilir. Bütün PbI₂ çözününceye kadar karıştırılarak ısıtılır, oda sıcaklığına kadar yavaşça soğutulur. Sonra soğuk su kullanarak daha çok soğuması sağlanır. Ürün süzülür, birkaç kez su ile yıkanır. Fırında 110 °C da 1 saat kurutulur. Ürün tartılır yüzde verim hesaplanır.

II. Yöntem

Laboratuvarda PbS bulunmadığı takdirde bunun yerine Pb(NO₃)₂ kullanılarak PbI₂ sentezlenebilir. Bunun için gerekli miktarda kurşun nitrat ve potasyum iyodürün sudaki çözeltileri karıştırılır, çöken kurşun iyodür süzülür ve 100 °C'de kurutulur.

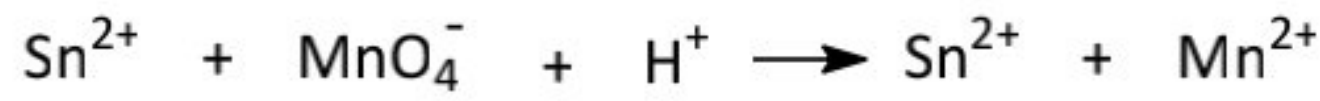
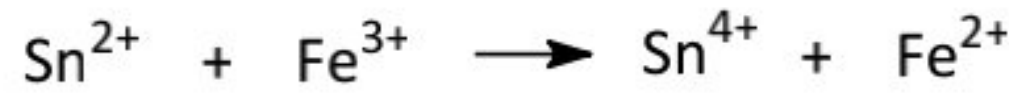
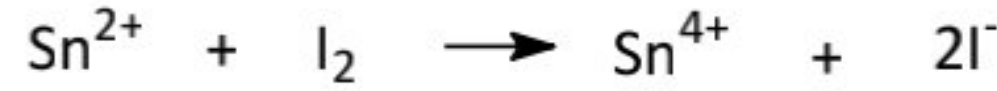
Sorular

1. PbO₂ ve PbF₂ bulunduğu halde, PbBr₂ ve PbI₂ mevcut değildir. Niçin?
2. PbI₂ aseton ve kloroformda çözünür mü? Neden?
3. IR spektroskopisi PbI₂ nin karakterizasyonu için uygun mudur? Açıklayınız.
4. PbCl₂ suda çözünmeyen beyaz renkli bileşiktir. Galen (PbS) derişik HCl de çözündüğünde bir çökelek oluşmaz. Niçin?
5. Galenin HCl çözeltisine derişik HNO₃ ilave edildiğinde hangi çökelti meydana gelir?
6. Aynı adımda köpük oluşumuna neden olan gaz hangisidir?
7. Pb²⁺ çözeltisine aşırı KI ilavesi niçin tavsiye edilmez?

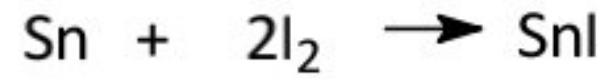
8. Son ürün çözeltisinin buz veya akarsu altında hızlı soğutulması yerine yavaşça soğutulmasının nedeni nedir?

2.4.2.6 Kalay iyodürler

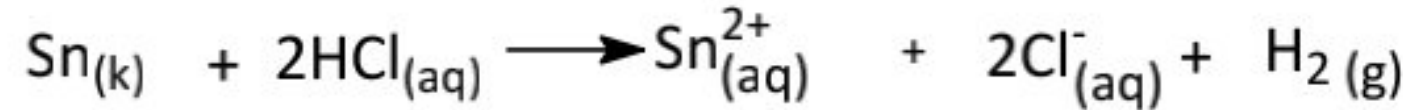
Kalay, SnO_2 filizinin (kasiterit) karbon ile indirgenmesinden elde edilir. Kalayın, Sn^{4+} (stannik) ve Sn^{2+} (stanöz) olarak bilinen iki yükseltgenme sayısı mevcuttur. Sn(II) basamağı **inert elektron çifti etkisi** göstermesine ve daha yaygın olarak bulunmasına rağmen, Sn(IV) daha karardır. Kalay(II) bileşikler kolayca kalay(IV) bileşiklerine dönüşmekte ve Sn^{2+} iyonlarının çözeltide iyi bir indirgen olduğu bilinmektedir.



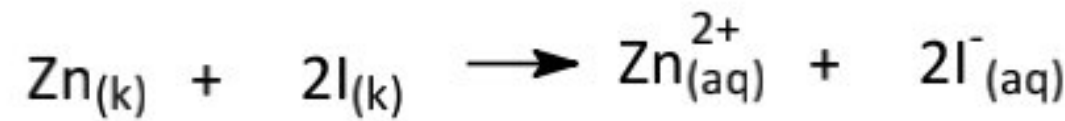
Metalik kalay, halojenlerle doğrudan tepkimeye girerek kalay (IV) bileşiklerini oluşturur. Örneğin kalay, iyot ile doğrudan tepkimeye girdiğinde kısmen daha kararlı olan kalay(IV) iyodür bileşiği meydana gelir.



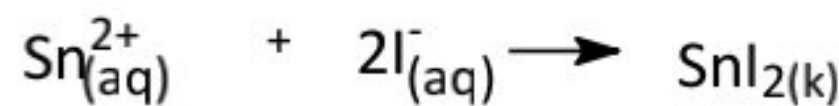
Kalay (II) iyodürü elde etmek için farklı bir yol izlenir. Bu yöntemde önce kalay(II) klorür elde edilir, sonra bu ürün çinko iyodür ile tepkimeye sokulur. Kalay(II) klorür çözeltisi, metalik kalayın derişik hidroklorik asitte çözünmesi ile hazırlanır.



Çinko iyodür çözeltisi, metalik çinkonun iyot ile doğrudan yükseltgenmesi yoluyla elde edilir.



Çinko iyodür ve kalay(II) klorür çözeltileri karıştırıldığı zaman, turuncu renkli kalay(II) iyodür çöker. İyon değişiminin olduğu bu tip tepkimelere **metatez** veya **çift bozunma** tepkimeleri adı verilir.



Kalay bileşikler, hem kalay atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftini vererek Lewis bazı gibi, hem de oktet boşluğuna veya boş 5d orbitallerine bir elektron çifti alarak, Lewis asiti gibi davranabilirler.



$\text{SnX}_2(\text{NMe}_3)$ bileşiği, Sn atomu üzerindeki yalın çifti vererek Lewis bazı gibi davranır ve ikinci bir katılma bileşiği oluşturabilir.



2.4.2.7 Kalay(IV) iyodür sentezi, SnI_4

25 mL lik dibi yuvarlak bir balona 6 mL karbon tetraklorür, 950 mg (3,74 mmol) iyot ve 238 mg (2,00 mmol) kalay konur ve aşırı ısınmayı önlemek için kaynama taşı ilave edilir. Balona geri soğutucu takılır ve su banyosunda yaklaşık 30–40 dakika ısıtılır (aşağıdaki düzeneğe bakınız.) Bu süre sonunda iyodun mavi rengi kaybolur. Turucu renkli sıcak çözelti, daha önceden sıcak çözücü ile ısıtılmış huniye yerleştirilmiş cam pamuğundan süzölür, böylece tepkimeye girmemiş kalay ortamdan uzaklaştırılır. Balon ve hunideki cam pamuğu karbon tetraklorür ile yıkanır, süzöntünün toplandığı erlene ilave edilir. Süzöntü 2 mL'ye kadar deriştirilir ve buz banyosunda soğutulur. Çöken SnI_4 süzölerek ayrılır, süzgeç kâğıdı üzerinde kurutulur. Tartılır ve yüzde verim hesaplanır. SnI_4 hidroliz olabileceği için nemden uzak tutulmalıdır.

2.4.2.8 Kalay(II) iyodür sentezi, SnI_2

Yaklaşık 160 mg (1,36 mmol) kalay küçük parçalar haline getirilerek 10 mL lik bir beher içine konur. Üzerine 1 mL derişik HCl ve 2-3 damla 0,1 M CuSO_4 çözeltisi ilave edilerek karıştırılmaya bırakılır (Bu esnada H_2 gazı açığa çıkar ve hava ile patlayıcı bir karışım oluşturur. Bu nedenle bek alevinden uzak tutulmalıdır). Beherin üzeri bir saat camı ile kapatılarak ısıtıcının üzerine konur, bir magnet ilave edilerek karıştırılmaya bırakılır ve deneyin ikinci kısmına geçilir. Bir başka 10 mL'lik behere 200 mg (3,06 mmol) granül çinko (parlak olmalıdır, değilse zımparalanması gerekir), 1 mL damıtık su ve 200 mg (0,80 mmol) iyot kristalleri konur ve tuz-buz banyosunda soğutulur, çözeltinin rengi bir kaç dakika sonra kahverengi olur. Tepkime sonlarına doğru oluşan çinko(II) iyodür nedeniyle açık sarıya dönen çözelti süzölür, 10 mL lik boş bir behere aktarılır. Isıtmaya bırakılan kalay-HCl karışımı kontrol edilir. Tepkimeye girmemiş metalik kalay varsa bir kaç damla daha HCl ilave edilerek ısıtılır. Bu çözelti bir pipet yardımıyla alınarak damla damla ZnI_2 çözeltisine ilave edilir ve portakal renkli SnI_2 çökmeye başlar, bir süre buz banyosunda bekletilerek tepkime tamamlatılır, huni ile süzerek ayrılır. Ham SnI_2 gerekli ise derişik HCl'den yeniden kristallendirilir.

Tamamlayıcı çalışma:

1. SnI_2 ve SnI_4 bileşiklerinin etanol, benzen, seyreltik hidroklorik asit, derişik sülfürik asit, 2 M sodyum hidroksitteki çözünürlüklerini inceleyiniz. Benzerlikleri ve farklılıkları not ediniz.
2. SnI_4 ün asidik permanganat çözeltisine karşı yükseltgenme kararlılığını inceleyiniz.

3. SnI_2 nin çinko ve seyreltik HCl ile indirgeme kararlılığı inceleyiniz.
4. 2 mL benzen içinde 2,0 g trifenil fosfin çözeltisini, benzende çözünmüş 0,5 g SnCl_4 çözeltisine ilave ediniz. Katılma bileşiğinin oluştuğunu görünüz.

Sorular

1. SnI_4 oldukça kararlı olduğu halde PbBr_4 ve PbI_4 kararlı değildir. Nedenini açıklayınız.
2. Kalay(IV) iyodürün eldesinde hiç SnI_2 oluşmamıştır, ürün tamamen SnI_4 dür. Bu deneysel sonucu yorumlayınız.
3. Kalay(IV) halojenürlerin çözünürlüğünü metal halojenürlerle mukayese ediniz. SnI_4 asetonda çözünür. Niçin? Burada kalay üzerindeki yük gerçekten +4 müdür? Aseton çözeltisine KI eklenmesinin ne gibi bir etkisi olur?
4. IVA (14) grubu elementleri nelerdir? Grup boyunca adlarını, metalik özelliklerini ve kararlı oldukları yükseltgenme basamaklarını yazınız.
5. SnCl_4 trifenilfosfin ile tepkimeye girmesine rağmen CCl_4 girmez. Nedenini izah ediniz.
6. SnF_2 nin yapısı nasıldır? SnF_2 nin yapısını SnCl_2 , SnBr_2 , SnI_2 yapıları ile karşılaştırınız. SnCl_2 , SnCl_4 bileşiklerinin Lewis gösterimlerini, melezleşme ve DETEÇİK'i kullanarak yapılarını tahmin ediniz. (SnCl_2 bileşiğini monomer kabul ediniz).
7. Katılma bileşiği nedir? SnCl_4 bileşiğine trifenilfosfin katıldığında oluşan bileşiğin melezleşme türü ve geometrisi nedir? Trifenilfosfin ekvator ve eksen konumlarından hangisini tercih eder? Açıklayınız.
8. SnCl_2 ve KCl'nin katılma ürünü $\text{K}_2[\text{SnCl}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur. Oluşan anyonik koordinasyon bileşiğinin geometrisini belirleyiniz.

5 KOORDİNASYON KİMYASI

5.1 Koordinasyon Bileşikleri

Bir merkezi atomun (M), ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe **“koordinasyon bileşiği”** veya **“kompleks”** adı verilir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan guruplara bağlı olan atom veya iyon **“merkez atomu”** olarak, merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlar ise **“ligant”** olarak adlandırılır. Ligantlar tek veya çok dişli olabilir. Çok dişli ligantlarda birden çok sayıda verici atom bulunur. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligantların oluşturduğu kısma **“birinci koordinasyon küresi”** denir. Koordinasyon bileşikleri kompleks iyon içeren nötral bileşikler olarak da tanımlanabilir. İki ya da daha fazla kararlı bileşiğin reaksiyona girmesiyle çift tuzlar, klatratlar ve kompleksler gibi yeni kararlı bileşiklerin oluşumu ve oluşan bu yeni bileşiğin kendine has özelliğe sahip olması yıllardır bilinmektedir. Amonyak ve kobalt(II) klorür arasında oluşan kompleksler buna tipik bir örnektir. Kompleksler, çözeltide kompleksleşmemiş ligant ve metal iyonunun karakteristik reaksiyonlarını vermezler.

Değerlik Bağı Teorisi (DBT) ve Molekül Orbitalleri Teorisi (MOT)'ne göre, koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda ligant ve metal iyonu arasında ortaklaşa kullanılmak üzere elektron alış verişi olur. Basite indirgenmiş haliyle liganttan metal iyonuna elektron transferiyle koordinasyon bağı oluşur. Bundan dolayı ligant olarak davranacak iyon ya da moleküllerin bağ yapımına katılmamış uygun enerjide elektron çiftine sahip olmaları gerekir. Komplekslerin kararlılığı ligant ile merkez atomu arasındaki etkileşime, dolayısıyla bağın kuvvetine bağlıdır. Molekül oluşturmak üzere atomik orbital dilimleri **uç uca girişim** yaparlarsa **sigma (σ) bağı** oluşur. σ -bağında elektron yoğunluğu iki atom arasında ve iki atomu birleştiren çizgi (bağ eksen) üzerindedir. Eğer atomik orbitaller **yan yana girişimde** bulunurlarsa **pi (π) bağı** oluşur. π -bağında elektron yoğunluğu yine atomlar arasında fakat bağ eksen üzerinde değil, bu çizginin altında ve üstünde yer alır. Molekülün şekli σ -bağları ve ortaklaşılmamış elektron çiftleri tarafından belirlenir, π -bağı molekül şeklini tayin etmez, ancak bağ uzunluğunu kısaltır ve bağı güçlendirir. Koordinasyon bileşiklerinde normalde organik moleküllerde görülmeyen **delta (δ) bağı** da var olabilir. δ -bağı metalin uygun simetrik d orbitallerinin **yüz yüze girişimi** ile oluşur. Örneğin $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ yapısında Re atomları arasında 1 σ , 2 π ve 1 δ olmak üzere 4 bağ bulunmaktadır.

5.1.1 Koordinasyon Bileşikleri İle ilgili Geliştirilen Bazı Teoriler

5.1.1.1 Değerlik bağı teorisi (DBT)

Değerlik bağı teorisi Linus Pauling Tarafından 1930'lu yıllarda önerilmiş ve geliştirilmiştir. Bu teoriye göre ligantlar ve merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Bağdaki elektron çiftinin ligantlardan geldiği varsayıldığından bağlar koordine kovalent bağlardır. Buna göre ligantlar Lewis bazı, merkez atomu ise Lewis asitidir. Bu teoride değişik sayıda ligantlarla belirli yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomunun farklı türlerde melezleştiği (hibritleşme) varsayılmıştır.

5.1.1.2 Kristal alan teorisi (KAT)

Bu teoriye göre ligantlar eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligantlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Kristal alan teorisinde ligantların hacmi dikkate alınmaz. Bu eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomunun d orbitalleri arasındaki itme, d orbitallerinin eşenerjiliğini bozar, yani d orbitallerini yarar. Farklı geometrili (doğrusal, dörtyüzlü, karedüzlem, sekizyüzlü gibi) elektriksel alanlarda d orbitallerinin yarılmaları da farklı olur. Yarılan orbitaller arasındaki enerji farkı, “**kristal alan yarıma enerjisi (KAYE)**” olarak adlandırılır.

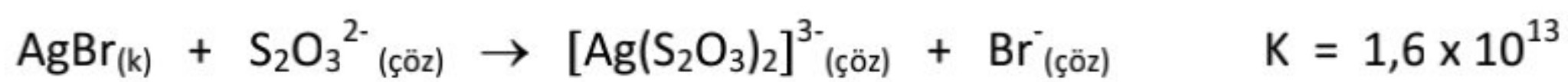
5.1.1.3 Molekül orbitalleri teorisi (MOT)

MOT'ta metal orbitalleri ile ligant orbitalleri arasındaki etkileşimler dikkate alınarak KAT'ın yetersizlikleri giderilmektedir. Bu teoriye göre metal ve ligant orbitalleri girişim yaparak molekül orbitallerini (MO) oluşturur. Bu yeni oluşan MO'lar bağ, karşıt bağ veya bağ yapmayan MO'lar olarak adlandırılır.

5.1.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Bazı Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşiklerinin birçok kullanım alanı mevcuttur. Koordinasyon bileşikleri veya kompleks iyonlarla ilgili uygulama alanlarından birisi, çözünmeyen türlerin çözeltiye alınmasıdır. Aşağıda bu konu ile ilgili bazı örnekler verilmiştir.

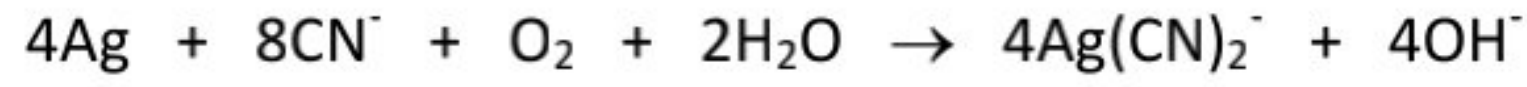
Fotoğraf filmlerinde ışığa duyarlı olan AgBr suda çözünmez. Fakat tespit banyosunda Na₂S₂O₃ ile AgBr ün uzaklaştırılması kompleks oluşumu ile gerçekleştirilir.



Boksitten SiO_2 , demir ve titan bileşiklerinin uzaklaştırılarak saf Al_2O_3 elde etmek için çözelti bazikleştirilerek $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ kompleksi oluşturulur. Boksitteki diğer bileşikler bazın aşırısında çözünmez.



Gümüş ve altın gibi soy metallerin yükseltgen ortamda (havada) CN^- ile çözünmesi, metalurjide bu metallerin üretiminde oldukça önemlidir.

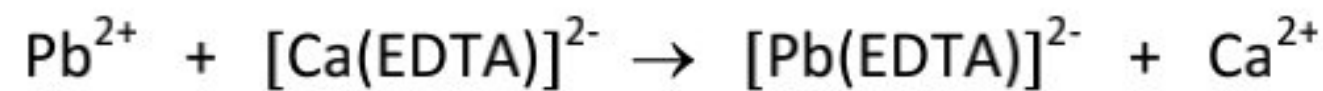


Sulara sertlik veren Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonlar sabunun kesilmesine neden olur. Sertliği önlemek amacıyla şelat yapıcı özellikteki sodyum tripolifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) kullanılır.

Altı dişli EDTA veya $\text{Na}(\text{EDTA})$ tuzunun birçok uygulama yeri vardır. Sıvı sabunlarda bulanıklığı gidermede, H_2O_2 'in katalitik bozunmasını önlemede ve demir eksikliği olan topraklarda kullanılır.

Dimetilglioksim seçimli bir liganttır. Amonyaklı ortamda yalnız Ni^{2+} ve Pd^{2+} ile etkileşir. Bu kompleksleşme, adı geçen metallerin tayini için kullanılabilir.

Vücutta biriken Hg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Cs^+ ve As^{3+} zehirlenmelerinde şelat yapıcılar kullanılır. Bu amaca uygun bileşiklere, EDTA, sodyumdiyo-karbamat, tetraetilentetramin, 2,3-dimerkaptopropanol, D-penisilamin örnek olarak verilebilir. Kurşun, hemoglobin oluşumunu engellediği için zararlı bir elementtir. $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$, kurşun iyonu ile kararlı $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ kompleksine dönüşür. Bu kompleks ise idrarla vücuttan atılarak kurşunun zararlı etkisi giderilmiş olur:



Şelat yapıcılar seçimli ligant olmadıklarından +2 ve +3 yükseltgenme basamaklı bütün katyonlarla kompleks verebilir. Bu sebeple kullanımında dikkat edilmelidir.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$, $[\text{Pt}(\text{hyd})_2\text{Cl}_2]$ gibi bazı platin bileşikleri kemoterapötik özellik taşıdığından kanser tedavisinde kullanılmaktadır.

Metallerin kararlı olmayan yükseltgenme basamakları, kompleksleri oluşturularak elde edilir. $\text{Mn}(\text{III})$ kararlı yükseltgenme basamağı değildir. Asetat, asetilaseton ya da okzalot gibi anyonlarla kompleks oluşturularak sulu ortamda kararlı olabilmektedir.

Canlı organizmalarda proteinler metal içermektedir. Proteinlerin işlevlerinin anlaşılabilmesi ve tedavilerin yapılabilmesi için metallerin bağlanmasının anlaşılması gerekmektedir. Geçiş metal iyonu içeren birçok hem proteinleri oksijen taşıyıcı özelliğe sahiptir. Örneğin N-N'-bis(salisilaldehit)etilendiiminkobalt(III) kompleksi iki forma sahiptir ve bunlardan birisi oksijen taşıyıcı özelliğe sahiptir.

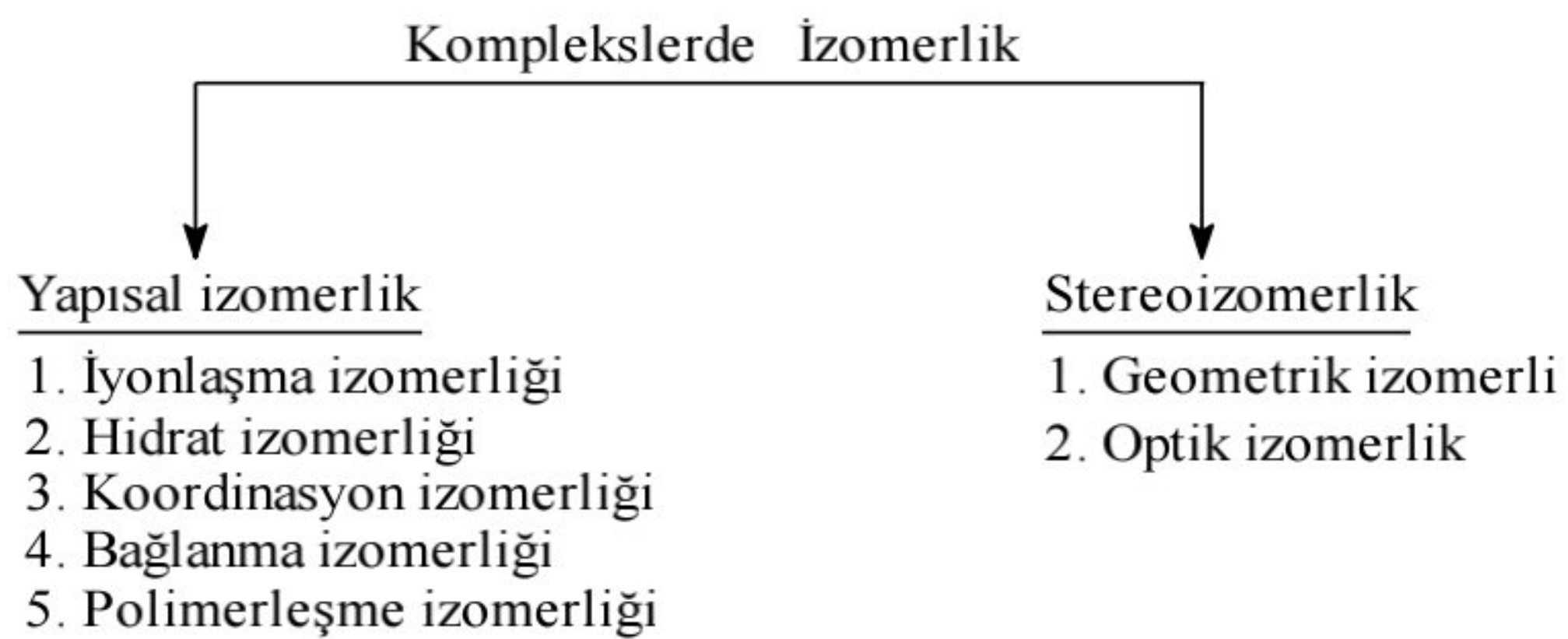
Koordinasyon bileşikleri organik maddelerin sentezinde de önemli rol oynarlar. Genellikle katalizör olarak kullanılırlar. Örnek olarak olefinler, bir koordinasyon bileşiği olan metal karbonilli ortamda CO ve H₂ ile reaksiyona girerek aldehytleri oluştururlar

Ultra saflıkta ürünlerin elde edilmesinde koordinasyon bileşikleri oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf olarak elde edilmek istenen maddenin kompleksleri oluşturulmakta ve kristallendirilmektedir.

Sıcaklıkla bozunan koordinasyon bileşikleri kullanılarak yüksek yüzey alanına sahip ve oldukça saf ürünler elde edilmektedir.

5.1.3 Koordinasyon Bileşiklerinde İzomeri

İzomerlik aynı kimyasal formüle sahip olan bileşiklerin farklı yapısal düzenlenmelerinden oluşur. İzomerlerin özellikleri birbirinden farklıdır. Koordinasyon bileşiklerinde gözlenen çok sayıda farklı izomerliğin sınıflandırılması esas olarak Werner'in önerilerine dayanır.



5.1.3.1 Yapısal izomerlik

Aynı kapalı kimyasal formüle sahip komplekslerde atomların veya atom gruplarının birbirine bağlanmalarındaki farklılıktan kaynaklanır.

5.1.3.2 Stereoizomerlik

Kapalı formülleri ve kimyasal bağları aynı, fakat atomların uzaydaki düzenlenmeleri, yani kimyasal bağların dizilişleri farklı olan bileşiklere stereoizomerler ve bu olaya da stereoizomerlik denir.

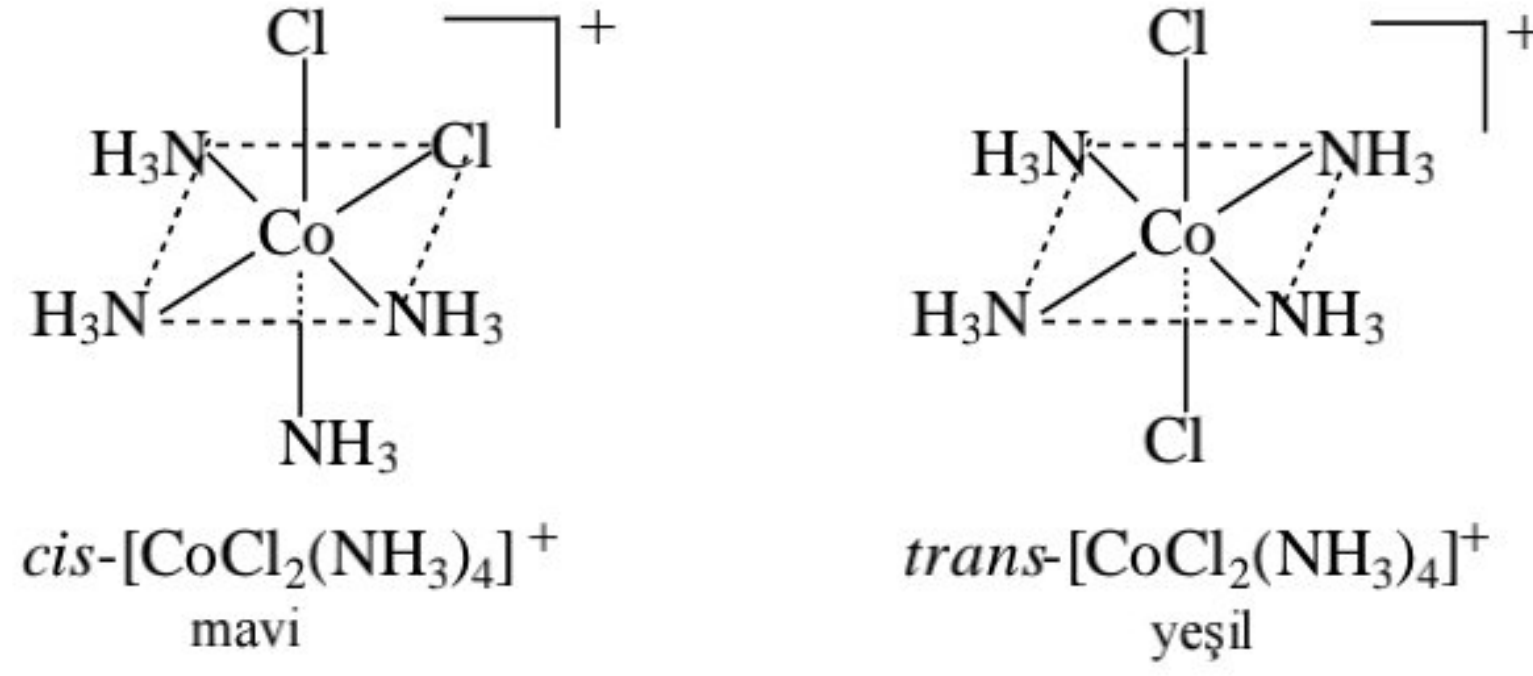
Geometrik izomerlik

Koordinasyon bileşiklerinde en sık rastlanılan koordinasyon sayıları 4 ve 6'dır. Koordinasyon sayısı 4 olan iki geometri sözkonusudur. Bunlar dörtyüzlü (tetrahedron) ve karedüzlem yapılarıdır. Dörtyüzlü yapıda bütün ligantlar birbirine komşu (*cis*) olduğundan geometrik izomerlik bulunmaz. Karedüzlem yapıda da dört konum birbirine eşit olmakla birlikte, iki aynı veya farklı cins ligant birbirine komşu veya karşıt konumlarda bulunabilir. Karedüzlem Ma_2b_2 kompleksinde ligantlar iki şekilde düzenlenebilir: aynı cins iki ligant birbirine komşu ise *cis*- izomer, karşıt konumlarda ise *trans*- izomer sözkonusudur. Örnek olarak $[PtCl_2(NH_3)_2]$ karedüzlem kompleksi *cis*- ve *trans*-diamindikloroplatin(II) kompleksi olmak üzere iki şekilde hazırlanabilir (Şekil 10). Eğer, $[PtCl_4]^{2-}$ iyonu çözeltisine NH_4OH eklenirse *cis*-izomer ele geçer. *cis*-izomerin dipol momenti daha büyüktür. $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ile HCl tepkimeye sokulursa dipol momenti sıfır olan *trans*-izomer ele geçer.



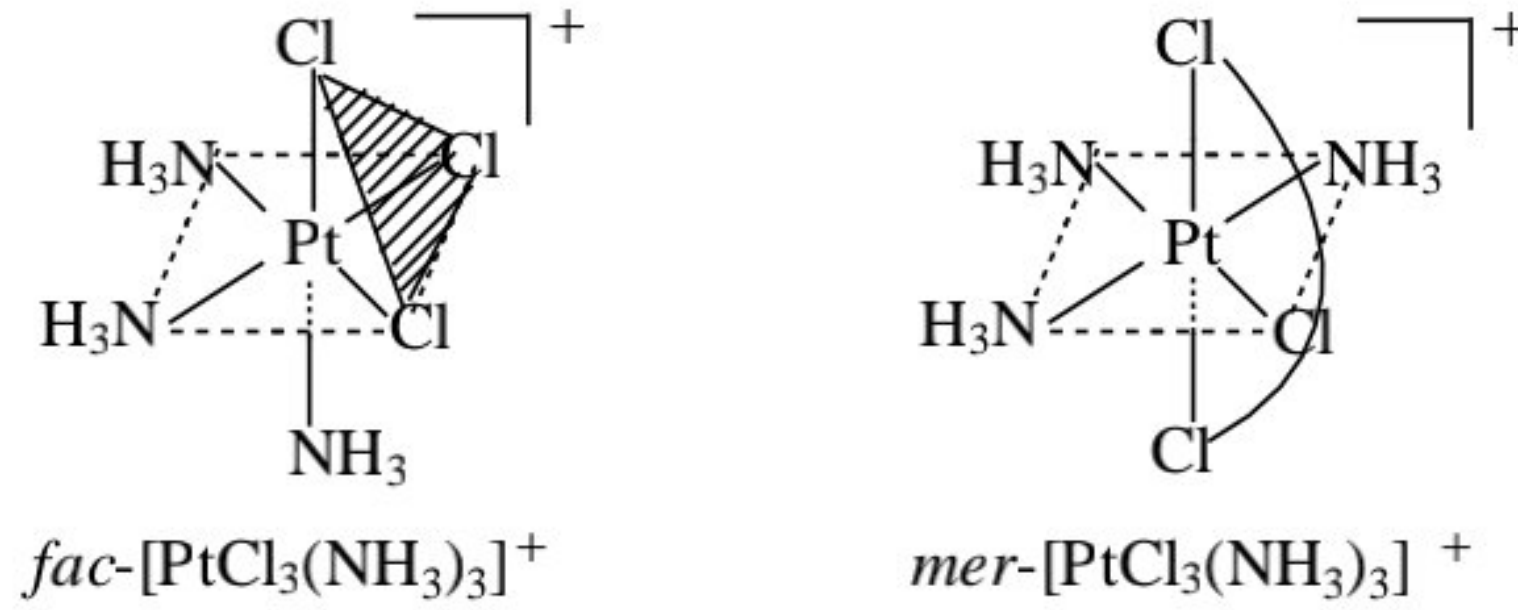
Şekil 10. $[PtCl_2(NH_3)_2]$ kompleksinin geometrik izomerleri

Koordinasyon sayısı altı olan sekizyüzlü komplekslerde de geometrik izomeri sözkonusudur. Bir sekizyüzlüde (oktahedron) bütün konumlar aynı olduğundan, Ma_6 veya Ma_5b yapısındaki oktahedral komplekslerde sadece bir tane düzenlenme var olabilir. Ma_4b_2 yapıları oktahedral komplekslerde ise *cis*- ve *trans*- izomerler ortaya çıkar. Şekil 11'de, $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ kompleks iyonunun *cis*- ve *trans*- izomerleri görülmektedir.



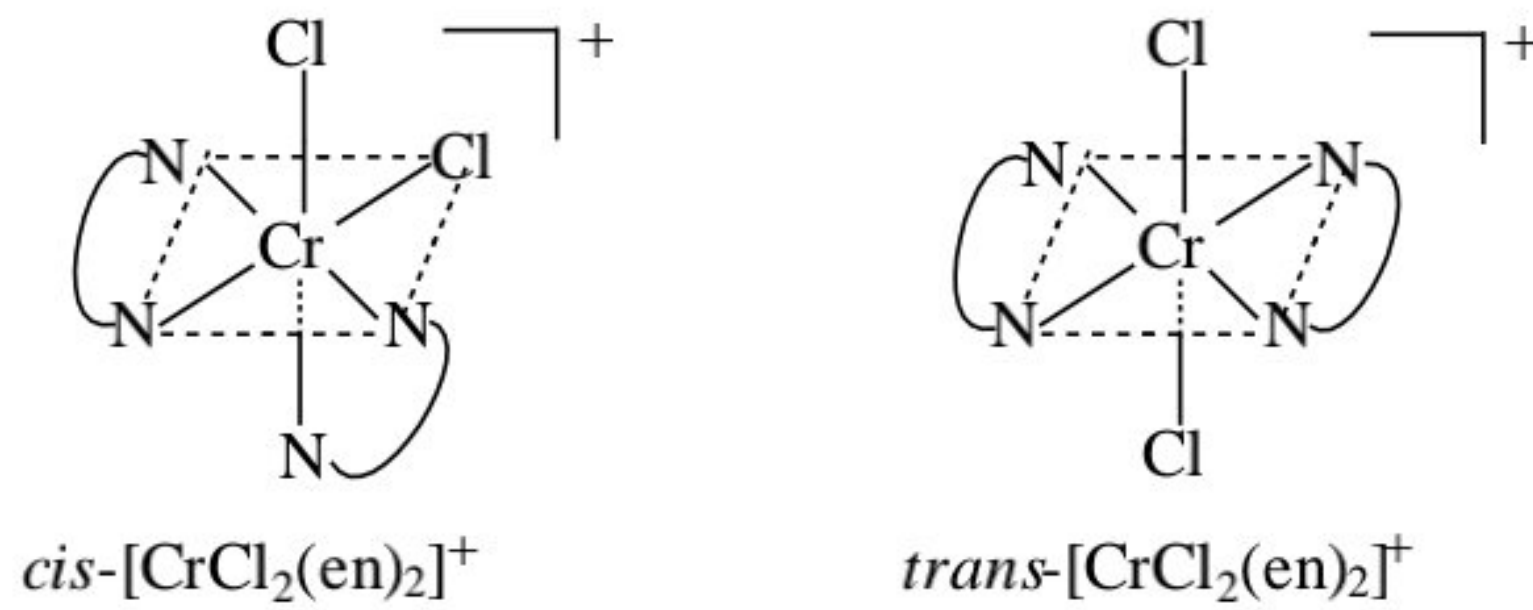
Şekil 11. [CoCl₂(NH₃)₄]⁺ oktahedral kompleksinin geometrik izomerleri.

Ma₃b₃ tipi oktahedral komplekslerde, aynı cins üç ligant birbirine komşu konumda olabilir ve sekizyüzlünün bir üçgen yüzünün köşelerinde yer alabilirler. Bu tür izomerlere, yüzeysel anlamındaki facial'dan kısaltılarak *fac*- ile işaret edilir. Diğer izomerde, aynı cins üç ligantın ikisi birbirine göre karşıt konumda yer alır ve aynı cins üç ligant bir boylam üzerine yerleşir. Bu izomer meridional'dan kısaltılarak *mer*- izomer olarak adlandırılır. Şekil 12'de, sayıları onu geçmeyen *fac*-, *mer*- izomerlere örnek olarak [PtCl₃(NH₃)₃]⁺ oktahedral kompleksinin geometrik izomerleri verilmiştir.



Şekil 12. [PtCl₃(NH₃)₃]⁺ oktahedral kompleksinin geometrik izomerleri

Geometrik izomerler iki dişli ligant taşıyan komplekslerde de gözlenir. Şekil 13'de, [CrCl₂(en)₂]⁺ şelat kompleks iyonunun geometrik izomerleri görülmektedir.



Şekil 13. [CrCl₂(en)₂]⁺ şelat kompleks iyonunun geometrik izomerleri

Geometrik izomerler farklı bileşiklerdir, farklı fiziksel özelliklere sahiptirler ve farklı renktedirler. İzomerlerin ayrılması problem olabilir, fakat izomerlerin farklı çözünürlüğe ve farklı reaktiviteye sahip olmaları nedeniyle ayırma mümkündür.

Optik izomerlik

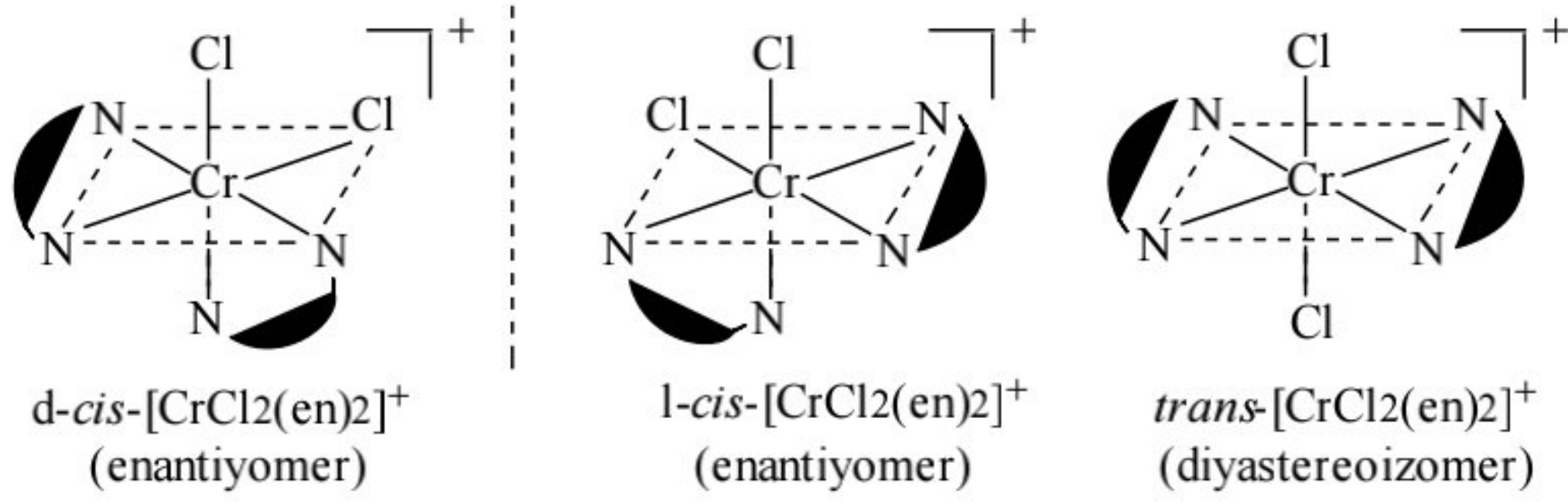
Polarize ışığın titreşim düzlemini farklı yönlerde (sağa veya sola) çeviren izomerlere "**optik izomerler**" adı verilir. Optik izomerlerin polarize ışığı etkilemeleri dışında bütün özellikleri aynıdır. Optik izomerlere "**enantiyomerler**" denir. Enantiyomerler sağ ve sol elde olduğu gibi birbirinin ayna görüntüsüdür ve üstüste çakıştırılmazlar. Bu tür moleküllere "**kiral molekül**" adı verilir. Nokta grupları C_n ve D_n 'dir. Kiral maddeler dönme-yansıma eksenine (S_n), simetri merkezine (i) ve herhangi bir simetri düzlemine (σ) sahip değildir. Enantiyomer olmayan stereoizomerlere "**diyastereoizomer**" adı verilir. Enantiyomerlerden biri polarize ışığın titreşim düzlemini ne kadar sağa çeviriyorsa, diğeri o kadar sola çevirir. Sağ izomere *dekstro*, d , $(+)$ izomer; sol izomere *laevo*, l , $(-)$ izomer adı verilir. d ve l izomerleri eşit miktarda içeren bir karışım optikçe aktiflik göstermez. Bu karışımlara "**rasemik karışım**" denir, (dl) veya (\pm) şeklinde gösterilir.

Bir ve aynı molekülde sağ ve sol merkezler bulunuyorsa, bu molekül de polarize ışığı etkilemez ve "**meso**" adı ile anılır.

Polarize ışığı etkileme yönüne bakılarak enantiyomerlerin mutlak yapısı belirlenemez. Yapı tayini için X-ışını kırınım yöntemi ve uygun optik yöntemlerden faydalanılır.

Stereoizomerler adlandırılırken önce optik izomerliğe sonra geometrik izomerliğe işaret edilir.

İki tane tek dişli ve iki tane de iki dişli ligantı bulunan oktahedral kompleksler hem geometrik hem de optik izomerlere sahiptir. Geometrik izomerlerden *trans*-izomerin simetri düzlemi bulunduğundan kiral değildir ve optikçe aktiflik göstermez. *Trans*-izomer bir diyastereoizomerdir. *cis*- izomer ise kiraldır ve enantiyomerlik gösterir. Şekil 14'de, $[CrCl_2(en)_2]^+$ kompleks iyonunun stereoizomerleri görülmektedir. en 'de olduğu gibi, $acac^-$ ve ox^{2-} gibi iki dişli ligantları taşıyan oktahedral kompleksler de optik izomerlere sahiptir.



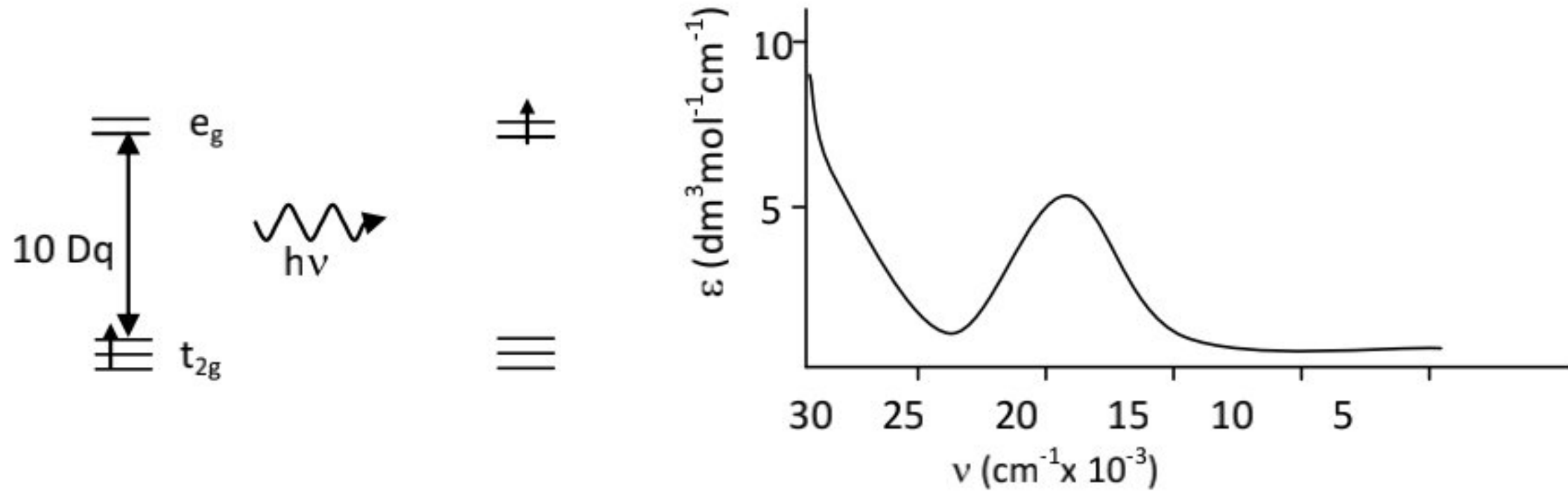
Şekil 14. $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$ kompleks iyonunun stereoizomerleri

5.1.4 KAYE ($\Delta = 10 Dq$)'nin Hesaplanması ve Renklilik

Oktahedral geometrili komplekslerde metalin t_{2g} orbitallerinde bulunan elektronlar uygun enerjili foton veya fotonların absorplanmasıyla e_g orbitallerine geçerler. Meydana gelen absorpsiyon spektrumu (UV-Vis spektrumu) belli dalga sayı veya sayılarında maksimum vermektedir. $d-d$ geçişi olarak adlandırılan bu elektronik geçiş sırasında soğurulan enerjiden yararlanarak koordinasyon bileşiklerinin kristal alan (ligant alan) yarılma enerjileri (Δ_o , Δ_t) hesaplanabileceği gibi renklilikleri de açıklanabilir. Sc^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} gibi sırasıyla d^0 , d^5 ve d^{10} yapılı metal atomu içeren yüksek spinli komplekslerde $d-d$ geçişi olamayacağından renkliliğe de yol açmaz. Ti^{3+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} gibi sırasıyla d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 yapılı merkez atomu içeren yüksek spinli oktahedral komplekslerde ise sadece **bir tane $d-d$ geçişi** ($t_{2g} \rightarrow e_g$) var olabilir. Bu geçiş sırasında soğurulan enerji (ν) Δ_o 'ya eşittir. d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 yapılı sırasıyla V^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} gibi metal atomlarının yüksek spinli oktahedral komplekslerinde ise, enerji düzeyleri yarıldığından **üç tane $d-d$ geçişi** (artan enerjilerine göre sırasıyla ν_1 , ν_2 , ν_3) bulunabilir. d^3 ve d^8 yapılı metal atomlarının yüksek spinli oktahedral komplekslerinde en düşük geçiş enerjisi Δ_o 'yu verir ($\nu_1 = \Delta_o$). d^2 ve d^7 yapılı metal atomlarının zayıf alan-yüksek spinli oktahedral komplekslerinin ligant alan yarılma enerjilerinin ise ilk iki geçiş enerjisi arasındaki farka eşit olduğu söylenebilir ($\nu_2 - \nu_1 = \Delta_o$). Nispeten kuvvetli alan-yüksek spinli d^2 ve d^7 yapılı oktahedral komplekslerde ise $\nu_3 - \nu_1 = \Delta_o$ 'dur. Ligant alanda $d-d$ geçişlerinin hangi terim sembollerinin tanımladığı enerji düzeyleri arasında gerçekleşeceği, Orgel ve Tanabe - Sugano diyagramları kullanılarak bulunur.

Kompleksin kabaca rengi, görünür bölgede soğurulan rengin tamamlayıcısı renktir. Diğer bir ifadeyle kompleksin rengi, görünür bölgede minimum soğurmanın gerçekleştiği renktir (*spektrumun penceresi*). Görünür bölgede birden çok pencere varsa, bu pencerelerin karşılık geldiği renklerin karması bileşiğin yaklaşık rengini verir.

Örneğin, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, hekzaakuatitan(III) kompleks iyonunun UV-Vis spektrumunda 20300 cm^{-1} 'de oluşan bir tane maksimum vardır. Çünkü Ti^{3+} 'nin değerlik tabakası elektron dizilişinin $3d^1$ 'dir (Şekil 15).



Şekil 15. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

Buradan, kompleks için kristal alan yarılama enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir. 20300 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen dalga boyu, $\lambda = 1/20300 = 493 \times 10^{-7} \text{ cm} = 493 \text{ nm}$ 'dir. Bu dalga boyu görünür bölgedeki mavi-yeşil ışığa karşılık gelir, kompleks ise mavi-yeşil rengin tamamlayıcısı olan menekşe renklidir.

$$\Delta_o = 10 Dq = h\nu = hc/\lambda$$

$$10 Dq = 6,626 \times 10^{-27} \text{ ergs} \times 3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1} / 493 \times 10^{-7} \text{ cm} = 4,05 \times 10^{-12} \text{ erg} = 4 \times 10^{-5} \text{ J}$$

$$10 Dq = 4,05 \times 10^{-5} \text{ J} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ tan. / mol}^{-1} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_o = 10 Dq = 243 \text{ kJmol}^{-1}$$

olarak bulunur.

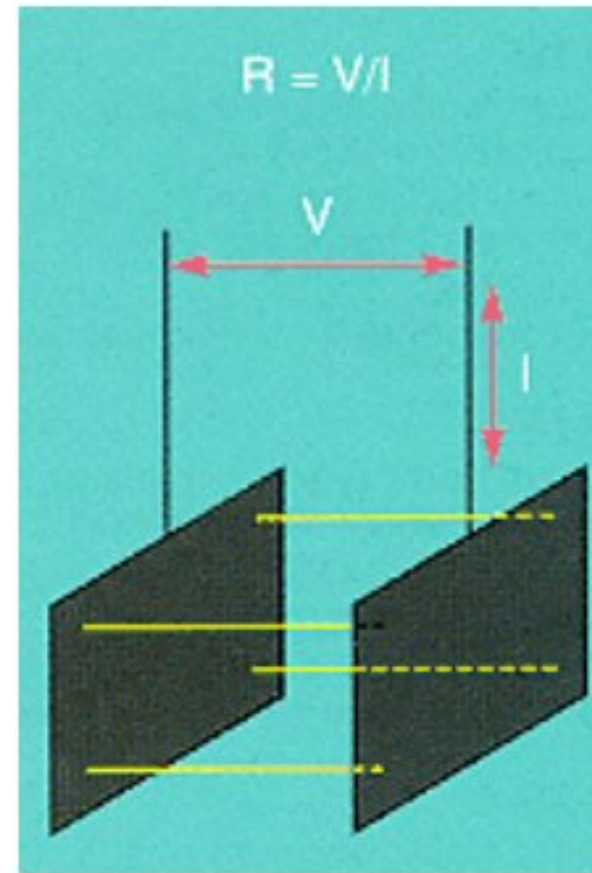
5.1.5 İyonik Kompleks Bileşiklerin Çözeltilerinin İletkenliğinin Bulunması

İyonik bileşiklerin karakterizasyonunda önemli metotlardan birisi çözeltilerinin iletkenliğinin belirlenmesidir. Çözelti içinde bulunan iyonlar iletkenlik sağlarlar. Bir bileşiğin çözeltiye verdiği iyon sayısı arttıkça iletkenliği de artar. Örneğin çözeltisine 3 mol iyon veren $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 'ün 1 M'lık çözeltisinin iletkenliği, 2 mol iyon veren 1 M'lık $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ 'dan daha fazladır. Böylece iyonlaşabilen bileşiklerin çözeltilerinin iletkenlikleri ölçülerek çözeltiye verdikleri iyon sayısı belirlenebilir. Bir bileşiğin içerdiği iyon sayısı belirlenirken, bileşiğin iletkenliği ile standart bir maddenin iletkenliği karşılaştırılır.

Deneysel olarak iletkenlik yerine direnç ölçümü alınır ve iletkenliğe geçilir. Çözeltiye daldırılmış plakalara gerilim uygulanır ve oluşan akım ölçülür (Şekil 16). Ohm kanununa göre direnç (R), uygulanan gerilimin (V) ölçülen akıma (I) oranıdır:

$$R = \frac{V}{I}$$

Özgül direnç (ρ , ρ), çözelti içinde birbirlerinden 1 cm uzaklıktaki 1 cm²'lik elektrotların (standart hücre) arasındaki direncin ohm biriminden değeridir. Öz iletkenlik (L), $1/\rho$ 'dur ve birimi siemens (S)' dir. Her zaman standart hücre kullanmak pratik açıdan mümkün olmayacağı için standart olmayan hücrelerin düzeltme faktörü (k), öz iletkenliği bilinen çözeltiler kullanılarak bulunur. Standart olmayan bir hücreyle, öz iletkenliği bilinen çözeltinin direnci (R) ölçülür. $R = k\rho$ 'dur. Buradan da $R = k/L$ formülünden hücre sabiti (k) bulunur:



Şekil 16. İletkenlik hücresi

Hücre sabiti bulunmasında yaygın olarak KCl çözeltisi kullanılmaktadır. 0,01 M'lık KCl çözeltisinin 25 °C'deki öz iletkenliği 1413 μScm^{-1} 'dir. Çözeltilerin iletkenliği derişimi ile değişeceği için standart şartlardaki iletkenlikler karşılaştırılabilir. Karşılaştırmalarda, aşağıdaki eşitlikle verilen molar iletkenlik (Λ_M) kullanılır:

$$\Lambda_M = \frac{1000 \times L}{M}$$

Burada L öz iletkenlik, M çözeltinin molaritesidir. Molar iletkenlikler karşılaştırılarak bir iyonik bileşik içindeki iyon sayısı belirlenir. Su içinde, 25 °C'de 2, 3, 4 ve 5 iyonun molar iletkenliği Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. 25 °C'de su için molar iletkenlikler

İyon sayısı	Λ_M
2	118–131
3	235–273
4	408–435
5	~560

Sudan başka çözücü kullanıldığında çözücünün dielektrik sabiti farklı olacağından molar iletkenlikleri de farklı olacaktır. Bazı yaygın çözücülerdeki molar iletkenlik değerleri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. 25 °C'de, $\sim 10^{-3}$ M çözeltilerde beklenen molar iletkenlikler

Çözücü	Dielektrik Sabiti	Maddenin verdiği iyon sayısı			
		2	3	4	5
Su	78,4	118-131	235-273	408-435	~560
Nitrometan	35,9	75-95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenzen	34,8	20-30	50-60	70-82	90-100
Aseton	20,7	100-140	160-200		
Asetonitril	36,2	120-160	220-300	340-420	
Dimetilformamit	36,7	65-90	130-170	200-240	
Metanol	32,6	80-115	160-220		
Etanol	24,3	35-45	70-90		

5.1.6. Kondüktometre ile molar iletkenliğin ölçümü

İletkenlik ölçümlerinde kondüktometre kullanılmaktadır. Cihazdan okuyacağınız değer milisiemens ya da mikrosiemens biriminden çözeltinin öz iletkenliğidir. Aşağıda CRISON 522 model kondüktometrenin kullanışı verilmiştir.

0,01 M KCl çözeltisi kullanarak hücre sabitinin doğru olup olmadığını, okuma yapılan sıcaklıktaki iletkenlikle Tablo 8'de verilen değerleri karşılaştırarak kontrol ediniz. Elektrotlar değişmedikçe veya yeni bir ayarlama yapılmadıkça hücre sabitinin yeniden ayarlanması gerekmez. Hücre sabitini yeniden belirlemeyecekseniz cihazın arkasındaki 'cell constant' düğmesine **ASLA** dokunmayınız. Hücre sabitini yeniden belirleyecekseniz:

- Elektrodu cihaza bağlayınız,
- Cihazı çalışır duruma getiriniz,
- Seçme düğmesini 'Stand by' pozisyonuna getiriniz,

- Sıfır ayar düğmesiyle göstergede 000 görünecek şekilde ayarlama yapınız,
- 50 mL'lik behere 0,01 M KCl çözeltisinden alınız ve elektrodu çözeltiye daldırınız. Elektrodun çözeltiye tamamen daldığından ve elektrot yüzeyinde hava kabarcığı kalmadığından emin olunuz,
- Çözeltinin sıcaklığını ve Tablo 8'den bu sıcaklıktaki öz iletkenliği okuyunuz,
- Seçici düğmeyi 'read' pozisyonuna getirerek hücre sabiti ayar düğmesi 'cell constant' yardımıyla çözelti sıcaklıktaki öz iletkenliği okuyana kadar ayarlama yapınız,
- Seçme düğmesini 'constant' pozisyonuna getiriniz. Okunan hücre sabiti değeridir. Bu andan itibaren cihaz bu sabiti hafızasına kaydeder. Sonraki ölçümlerde bu değer kullanılacaktır.

İletkenlik ölçümleri için sentez ettiğiniz maddelerin 0,001 M, 100 mL'lik çözeltilerini hazırlayınız. Elektrodu çözeltiye daldırdıktan sonra seçme düğmesini 'read' pozisyonuna getiriniz ve öz iletkenliği okuyunuz. Yukarıda verilen eşitliğe göre molar iletkenliklerini hesaplayınız.

Hazırlık Soruları:

1. Formal yük ve yükseltgenme basamağı nedir?
2. Hibritleşme nedir? DBT' ye göre renkliliği açıklayınız.
3. Geçiş metallerinin değerlik orbitalleri ve uzaydaki yönelimi hakkında bilgi edininiz.
4. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ve $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ kompleks iyonlarının geometrik yapıları, kararlılıkları ve spin manyetik momenti hakkında bilgi veriniz.
5. $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]$ kompleksinin stereoizomerlerini yazarak adlandırınız.

Tablo 8. 0,01 M KCl çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki öziletkenliği

Sıcaklık, (°C)	Öz iletkenlik	Sıcaklık, (°C)	Öz iletkenlik
20,0	1278	25,0	1413
20,5	1292	25,5	1427
21,0	1305	26,0	1440
21,5	1319	26,5	1453
22,0	1332	27,0	1467
22,5	1346	27,5	1481
23,0	1359	28,0	1494
23,5	1373	28,5	1508
24,0	1386	29,0	1522
24,5	1400		

5.2 Co(II) ve Co(III) İyonlarının Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması

Komplekste bulunan katyonun kararlılığı liganta bağımlı olarak değişebilir. Sulu ortamda Co^{2+} kararlı iken, ortamda NH_3 bulunması halinde Co^{3+} daha kararlı olur.

5.2.1 Deneyler

5.2.1.1 Karbonatotetraminkobalt(III) nitrat'ın, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$, sentezi ve tanınması

Bir beherde, 60 mL su içinde 20 g (0,21 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'ü çözünüz ve 60 mL derişik amonyak ilave ediniz. 500 mL'lik beherde, 30 mL suda 15 g (0,052 mol) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ 'ü çözünüz ve karıştırarak bu iki çözeltiyi birleştiriniz. Yavaşça 8 mL % 30'luk H_2O_2 ilave ediniz. Çeker ocak içinde ısıtarak hacim 90–100 mL oluncaya kadar buharlaştırınız. Çözeltiyi kaynatmayınız. Buharlaşma esnasında birkaç defada 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ilave ediniz. Sıcak çözeltiyi vakumda süzünüz ve süzüntüyü buzlu su banyosunda soğutunuz. Vakum uygulayarak kırmızı kristal ürünü, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$, süzünüz, birkaç mL soğuk suyla ve sonra da aynı miktar etanolle yıkayınız. Havada kurumaya bırakınız.

5.2.1.2 Kloropentaminkobalt(III) klorür'ün, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, sentezi ve tanınması

50 mL suda 5 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ çözünüz ve karıştırarak 5–10 mL derişik HCl ilave ediniz. Derişik NH_3 çözeltisi ile nötralleştiriniz ve nötral çözeltiye 5 mL fazladan derişik NH_3 ilave ediniz. Kaynatmadan 20 dakika ısıtınız. Oluşan ürün $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 'dır. Çözeltiyi hafifçe soğutunuz ve 75 mL derişik HCl ilave ediniz. 20–30 dakika yeniden kaynatmadan ısıtınız. Bu esnada renk değişir. Oda sıcaklığına kadar soğutunuz, süzünüz, soğuk suyla ve sonra da birkaç mL etanolle yıkayınız. 120°C 'de kurutunuz. Oluşan ürün $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 'dir.

Sorular

1. Her iki ürünün IR piklerini karakterize ediniz ve bir yapı öneriniz.
2. Optik izomeri gösterirler mi? Tartışınız.
3. Molar absorpsiyon katsayılarını hesaplayınız.
4. İletkenliklerinden çözeltiye kaç tane iyon verdiklerini hesaplayınız.
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ 'in asitle reaksiyonu için mekanizma öneriniz.
6. Komplekslerin manyetik momentlerini hesaplayınız.
7. Sentezlenen komplekslerin 10^{-3} M'lık çözeltilerini hazırlayarak aldığınız UV-Vis. spektumlarından molar absorpsiyon katsayılarını (ϵ) hesaplayınız. 10^{-4} M'lık çözeltilerin UV-Vis. spektumlarını aldığınızda ϵ ve $\lambda_{\text{maks.}}$ değerleri ne olur? Yorumlayınız.

5.3 DMSO-Metal Kompleksleri ve IR İle Bağlanma Şeklinin Belirlenmesi

DMSO metale koordine olurken S ya da O üzerinden bağlanabilir. S üzerinden bağlandığında, metalin π orbitallerindeki elektronlar (t_{2g}) DMSO'nun boş π orbitaline geçer. S-O bağının bağ derecesi ve dolayısıyla S=O absorpsiyon frekansı artar. Metale O üzerinden bağlandığında, O atomunun elektronları vasıtasıyla bağ oluşur ve O üzerindeki elektron yoğunluğu azalır. O üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması S=O bağ derecesinin azalmasına ve S=O absorpsiyon frekansının düşmesine neden olur.

5.3.1 Deneyler

5.3.1.1 CuCl₂.2DMSO sentezi

10 mL'lik erlene 150 mg CuCl₂ (susuz) ve 1mL susuz etanol ilave ediniz ve CuCl₂'nin tamamı çözünene kadar karıştırınız. Yavaşça 250 μ L DMSO ilave edip karıştırmaya devam ediniz. Açık yeşil ürünü süzünüz, 500 μ L'lik soğuk etanolle iki defa yıkayınız ve süzgeç kâğıdı üzerinde kurutunuz (süre 0,5 saat).

5.3.1.2 PdCl₂.2DMSO sentezi

10 mL'lik erlene 1,25 mL DMSO koyunuz ve karıştırarak yüzey alanı yüksek 135 mg PdCl₂ (susuz) ilave ediniz. Çözelti koyu-kahverengi renge döner. 2,5 saatlik karıştırmadan sonra turuncu kristal ürün oluşur. Reaksiyona girmemiş PdCl₂ koyu kahverengi renkte dipte çökelek olarak kalır. Turuncu süspansiyon çözeltiyi süzünüz, reaksiyona girmemiş PdCl₂'yi kompleksle karıştırmayınız. Kompleksi 500 μ L'lik eterle iki defa yıkayınız (Süre 3 saat).

5.3.1.3 RuCl₂.4DMSO sentezi

10 mL'lik bir balona 100 mg RuCl₂.3H₂O koyunuz. Balona geri soğutucu bağlayınız. Kum banyosuna yerleştirdiğiniz düzeneği manyetik karıştırıcıya oturtunuz. Soğutucu üzerinden balona 1 mL DMSO ilave ediniz. Karışımı karıştırarak 5 dakika ısıtınız. Kırmızı çözelti hızlıca turuncu-sarı renge döner. Çözeltiyi soğutunuz ve 10 mL'lik behere aktarınız. Çözelti üzerinden N₂ gazı geçirerek hacmi 0,5 mL'ye indiriniz. Bu aşamada sarı kristaller oluşumu gözlenmelidir. Çözeltiye 2 mL kuru aseton ilave ediniz. İki tabaka oluşmalıdır. Karışımı buz banyosunda 10–15 dakika bekletiniz. Sarı kristalleri süzünüz, 500 μ L'lik asetonla, sonra da eterle ikişer defa yıkayınız (Süre 2 saat)

Sorular:

1. Her üç ürünün IR bantlarını karakterize ediniz. Metallerin hangi atom üzerinden DMSO'ya bağlandıklarını belirleyiniz.
2. Pt, Hg, Fe ve Zn holejenleri hangi atom üzerinden DMSO'ya bağlanırlar?
3. Metallerin S ya da O'den bağlanmasının sebebi ne olabilir? Sert-yumuşak asit baz kavramıyla ilişkisini bulunuz.
4. Her üç maddenin yüksek sıcaklıkta bozunmalarını karşılaştırınız. Bozunma mekanizması öneriniz. Erime noktaları hakkında ne söyleyebilirsiniz?

5.4 Cr(III) İyonu Kompleksinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**5.4.1 Deneyler****5.4.1.1 Tris(etilendiamin)krom(III) kompleksinin hazırlanması, Δ_0 ve manyetik momentinin (μ) belirlenmesi**

50–100 mg granüle çinko (yüzeyde oluşmuş çinko oksiti 6M HCl ile temizleyiniz) ve 266 mg (1 mmol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'yu bir behere koyarak üzerine 1 mL (15 mmol) etilendiamin ve 1 mL metanol ilave ediniz. Beheri, bir manyetik karıştırıcı üzerinde kum banyosuna yerleştiriniz ve 1 saat karıştırarak ısıtınız. Karışımı oda sıcaklığında soğutunuz ve oluşan sarı kristal ürünü süzünüz. Reaksiyona girmeyen çinko parçalarını bir pens yardımıyla alınız. Kristal ürünü % 10'luk etilendiamin-metanol çözeltisi ve az miktarda eterle birkaç kez yıkayınız ve ürünü kurutunuz.

Sorular:

1. *Tris*(etilendiamin)krom(III) klorür ve hekzaaquakrom(III) klorür komplekslerinin Δ_0 ve manyetik momentlerini (μ) belirleyiniz.
2. Her iki kompleksin açık yapısını yazarak aralarındaki farkı belirtiniz.
3. *Tris*(etilendiamin)krom(III) klorür ve hekzaaquakrom(III) klorür komplekslerinin ligant alan yarıma enerjilerini renklerine bağlı olarak karşılaştırınız.
4. *Tris*(etilendiamin)krom(III) klorür ve hekzaaquakrom(III) klorür komplekslerinin ligant alan kararlılık enerjilerini, en uzun dalga boyundaki bantlarını kullanarak (neden?) hesaplayınız ve karşılaştırınız.
5. Teorik ve deneysel manyetik momentleri karşılaştırınız ve sonuçları yorumlayınız.
6. Her iki kompleksin molar absorbansını karşılaştırınız.

5.5 Geometrik İzomeri

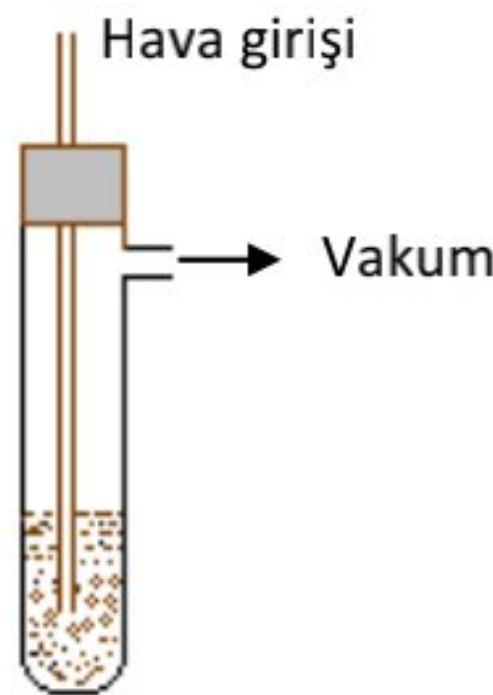
5.5.1 Deneyler

5.5.1.1 *Trans*- ve *cis*-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) klorür komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

DİKKAT: Bu deney çeker ocakta yapılmalıdır

Tüp içerisine 600 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 mL su ve 2 mL % 10'luk etilendiamin koyunuz. Vakum uygulayarak hava akışı sağlayınız, tüpü 90–95 °C deki su banyosu içine daldırınız ve 1 saat bekletiniz (çözeltini rengi mor kalmalıdır). Su azaldığında hava giriş borusundan su ilave ediniz. 1 saat sonunda vakumu kapatınız, 50–60 °C'ye kadar soğutunuz ve 1,2 mL derişik HCl'yi hava giriş borusundan ilave ediniz. Elinizle hafifçe 5–6 dakika çalkalayınız ve vakuma bağlayarak su banyosuna koyunuz. Kristal oluşumu gözlenene kadar bekleyiniz. Kristal oluşumu gözlendikten sonra tüpü buz banyosuna koyunuz. Ürünü süzünüz, tüpte kalan kısımlarını kazıyınız. Bir defa 2 mL soğuk metanol ile sonra da iki defa 2 mL soğuk dietileter ile yıkayınız. Güzel yeşil kristaller istenen maddenin hidroklorür tuzudur. *Trans*-diklorobis(etlendiamin)kobalt(III) klorür kompleksinin elde edilmesi için ürünü 100 °C de 1,5 saat ısıtınız.

20 mg *trans*-diklorobis(etlendiamin)kobalt(III) klorürü saat camı üzerine koyunuz, 600 µL suda çözünüz ve oda sıcaklığında 10 dakika bekletiniz. Daha sonra saat camını 90 °C su ile dolu beher üzerine koyunuz ve kuruluğa kadar bekleyiniz. Menekşe renkli, camsı *cis*-diklorobis(etlendiamin) kobalt(III) klorür kompleksini elde ediniz.



1. Elde ettiğiniz ürünlerde bağlanmanın hangi atom üzerinden olduğunu IR ile belirleyiniz.
2. *Trans*- ve *cis*-diklorobis(etlendiamin)kobalt(III) klorür izomerlerinde IR aktif bağ sayılarını bulunuz ve titreşimlerin hangi bağa ait olduklarını belirleyiniz.
3. Bağlanma izomerleri neler olabilir? IR ile bağlanma izomerlerini nasıl karakterize edersiniz?

4. Her iki izomerin şeklini çiziniz.

5.5.1.2 $\text{SnCl}_4(\text{DMF})_2$ ve $\text{SnBr}_4(\text{DMF})_2$ komplekslerinin sentezi, *cis-trans* izomerlerinin ayrılması ve karakterizasyonu

DİKKAT: Deney çeker ocakta yapılmalıdır!

İki boyunlu 100 mL'lik balonun bir boynuna CaCl_2 tüpü ve diğer boynuna ayırma hunisi bağlayınız. Balona 7,42 g (16,9 mmol) SnBr_4 ve 20 mL *n*-hekzan ilave ediniz ve manyetik karıştırıcı ile karıştırınız. 2,55 g (34,9 mmol) DMF'yi 20 mL CHCl_3 'de çözünüz ve ayırma hunisinden balona ilave ediniz. 1 saat karıştırdıktan sonra oluşan beyaz katıyı süzünüz, *n*-hekzan ile iki defa yıkayınız ve vakumda ya da hava akımında kurutunuz. İki boyunlu 100 mL'lik balonun bir boynuna N_2 girişi sağlayınız. Balona 40 mL CHCl_3 ve 1,31 g (17,9 mmol) DMF ilave ediniz ve manyetik karıştırıcıda karıştırınız. Karışma esnasında şırınga ile 1 mL, 2,23 g (8,5 mmol) SnCl_4 ilave ediniz (**DİKKAT**, SnCl_4 buharından sakınınız!). 0,5 saat karıştırınız, oluşan beyaz katıyı süzünüz, CHCl_3 ile iki kere yıkayınız, vakumda ya da hava akımında kurutunuz. Elde ettiğiniz katı *cis*- ve *trans*- izomerlerinin karışımıdır. Vakumda süblimasyon ya da MeCN içinde kristallendirme ile saf *cis* izomerini elde edebilirsiniz. (**DİKKAT**, MeCN zehirlidir!). *Cis*-izomerinden *trans*-izomerini elde etmek için cam boru içerisine ~1 g maddeyi koyunuz ve borunun ucunu kapatınız, 140 °C'de sabaha kadar bekletiniz.

1. Elde ettiğiniz ürünlerde bağlanmanın hangi atom üzerinden (N ya da O) olduğunu IR ile belirleyiniz.

2. *Cis*- ve *trans*- $\text{SnCl}_4(\text{DMF})_2$ izomerlerinde IR aktif bağ sayılarını bulunuz ve titreşimlerin hangi bağa ait olduklarını belirleyiniz.

3. Bağlanma izomerleri neler olabilir? IR ile bağlanma izomerlerini nasıl karakterize edersiniz?

4. Her iki izomerin şeklini çiziniz.

5.5.1.3 *Trans*- ve *cis*-potasyum diokzalatodiakuakromat(III) komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

300 mL'lik beher içerisinde 12 g okzalik asit dihidratı minimum miktarda sıcak suda çözünüz. Ayrı bir beherde 4 g potasyum dikromatı minimum miktarda sıcak suda çözünüz ve yavaşça okzalik asit çözeltisiyle karıştırınız. Buharlaştırarak çözelti hacmini yarıya kadar indiriniz ve sonra da oda sıcaklığında hızlı bir şekilde çözelti hacminin 1/3 üne kadar

buharlaştırınız. Kristalleri süzünüz, soğuk su ve alkol ile yıkayınız. *Trans*-izomerinin çözünürlüğü az olduğu için elde ettiğiniz ürün *trans*-izomeridir.

Çözelti içinde *cis*- ve *trans*- izomerleri arasında denge vardır. Bundan dolayı sadece *cis*- formunu elde etmek için çözelti oluşumu engellenmelidir. İyice öğütülmüş 12 g okzalik asit dihidratı ve 4 g potasyum dikromatı iyice karıştırarak 15 cm çapında saat camına koyunuz ve 1 damla su ilave ediniz. Buhar ve CO₂ çıkışı olmalıdır. Bir süre bekledikten sonra pembe viskoz sıvıyı 20 mL etanole ilave ediniz ve katı ürün oluşana kadar karıştırınız. Katı oluşumu yavaş ise oluşan katıyı ayırıp yeniden 20 mL'lik etanolde karıştırınız.

Elde ettiğiniz ürünlerin saf *cis*- ve *trans*-izomeri olup olmadığını şu şekilde araştırınız: Filtre kâğıdı üzerine elde ettiğiniz ürünün birkaç kristalini koyunuz ve seyreltik NH₃ çözeltisinden birkaç damla ilave ediniz. *Cis*-izomeri koyu yeşil çözelti oluşturur ve kâğıtta yayılır, hiç katı kalmaz. *Trans*-izomeri ise açık kahverengi renkte çözünmeden kalır. Bu değişikliklerin sebebi *cis*- ve *trans*-diokzalatohidroksoaquakromat (III) iyonudur.

Elde ettiğiniz ürünlerdeki okzalat miktarını belirlemek için 0,3 g ürünü 20 mL %5 'lik KOH çözeltisine ilave ediniz. Oluşan krom(III)oksit çökeleğini süzünüz, sıcak su ile yıkayınız ve analitik metotlarla çözeltideki okzalat miktarını belirleyiniz. Krom miktarını belirlemek için 0,03 g ürünü 50 mL suda çözünüz ve 0,5 g potasyum peroksodisulfat ilave ediniz. Yarım saat hafifçe kaynatınız, soğutunuz ve oluşan sarı renkli çözeltiyi 100 mL'lik dereceli silindire boşaltınız, hacim 100 mL olana kadar su ilave ediniz. Spektroskopik yöntemlerle krom miktarını belirleyiniz.

Sorular:

1. Okzalat ligant oluşumunun yanısıra başka etkide bulunur mu?
2. Reaksiyonu yazınız.
3. *cis*- ve *trans*-izomerlerini belirlemek için başka hangi metot kullanılabilir?

5.6 Optik İzomeri

5.6.1 Deneyler

5.6.1.1 *Cis*-diklorobis(etilendiamin)krom(III) klorür komplekslerinin hazırlanması ve optik izomerlerinin ayrılması

250 mL'lik balonda iyice öğütülmüş, 110 °C'de 1 gece bekletilmiş 25 g krom(III) sülfatı ve 25 mL % 99'luk etilendiamini karıştırınız. Balona hava geri soğutucusu bağlayınız ve buhar

banyosunda 1 saat ısıtınız. Bu zaman zarfında krom(III) sülfat açık yeşil rengini kaybetmelidir. Eğer kaybetmediyse reaksiyonu katalizlemek için 1 damla su ilave ediniz. Reaksiyon esnasında balonu çalkalayınız. Elde ettiğiniz kahverengi ürünü buhar banyosunda 12 saat bekletiniz. Oluşan ürün tris(etilendiamin)krom(III) sülfattır. Klor formunu elde etmek için, elde ettiğiniz üründen 16 g alınız ve seyreltik HCl ilave ediniz (15 mL su + 3 mL derişik HCl) ve 60 °C'de çözünüz. Çözeltiyi süzünüz, süzüntüye 20 mL etanol + 14 mL derişik HCl karışımı ilave ediniz ve buz banyosunda soğutunuz. Oluşan sarı kristaller tris(etilendiamin)krom(III) klorür'dür. Bu ürünün ısıtılmasıyla *cis*-diklorobis(etilendiamin)krom(III)klorür elde edilir. Prolizi hızlandırmak için tris(etilendiamin)krom(III) klorürün her 1 g'ını 1 mL % 1'lik amonyum klorürde 60 °C'de ısıtınız, çözeltiyi soğutunuz, süzünüz, alkol ve eterle yıkayınız. Önceden 210–215 °C'ye ısıtılmış etüvde 2 saat ısıtınız ve kırmızı-menekşe renkli *cis*-diklorobis(etilendiamin)krom(III) klorür'ü elde ediniz. *cis*-diklorobis(etilendiamin)krom(III) klorür'ün saflığını artırmak için derişik soğuk HCl ile yıkayınız ve etüvde kurutunuz.

Cis-diklorobis(etilendiamin)krom(III) klorür'ün optik izomerlerini ayırmak için 1 g *cis*-diklorobis(etilendiamin)krom(III) klorür'ü 15 mL suda çözünüz ve iyice karıştırarak 2 g amonyum *d*- α -bromocamphor- π -sulfonat ilave ediniz. *I*-şekli, diyasteroizomeri ayrılincaya kadar bekleyiniz. Diyasteroizomeri süzerek ayırınız, alkol ve eterle yıkayınız. Diyasteroizomerin her 1 g'ını 4 mL derişik HCl'de çözünüz, hacminin iki katı alkol ilave ediniz. Koyu kırmızı renkli *I* şekli çöker. Çökeleği süzünüz, alkol ve sonrada eterle yıkayınız ve desikatörde kurutunuz.

5.6.1.2 *Cis*-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) klorür'ün optik izomerlerinin ayrılması

Yukarıda belirtildiği gibi *cis*-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) klorür'ü sentez ediniz. 10 mL'lik erlende 2 mL suda 167 mg (0,5 mmol) potasyum antimon-*d*-tartarat hidratı çözünüz. 10 mL'lik beherde 4 mL suda 145 mg *cis*-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) klorür'ü çözünüz. Bu çözeltiyi erlene karışım halindeyken ilave ediniz. Karışımı 70–80 °C sıcaklıkta karıştırarak 45 dakika ısıtınız. Oda sıcaklığına soğutunuz. Elde ettiğiniz bileşiği sıcak suda çözünüz ve hızlıca polarimetrede ölçüm alınız.

Sorular:

1. Klorlu bileşiklerdeki iyonik klor (klorür) miktarını analitik metotla tayin ediniz. İletkenliğinden iyon sayısını bulunuz.

2. Bir maddenin optik olarak aktif olabilmesi için hangi yapıya sahip olması gereklidir.
3. % 0,075'lik çözeltilerin optik aktivitesini ölçünüz.
4. *trans*-diklorobis(etilendiamin)krom (III) klorür ya da *trans*-diklorobis(etilendiamin)kobalt (III) klorür'ün optik izomeri gösterip gösteremeyeceğini tartışınız.
5. tris(etilendiamin)krom(III) tiyosiyanat'ın prolizi ile hangi ürün elde edilir?

5.7 Hidrat İzomerlerinin Hazırlanması

5.7.1 Deneyler

Laboratuvarda bulacağınız diklorotetraakuakrom(III) klorürü, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pentaakua izomerini elde etmekte kullanabilirsiniz. Krom alum, [potasyum krom(III) sulfat], ya da krom(III) nitrat da hekzaakuakrom(III) klorür hazırlanmasında kullanılabilir.

DİKKAT: Deney çeker ocakta yapılmalıdır!

5.7.1.1 Kloropentaakuakrom(III) klorürün hazırlanması:

300 mL eteri buz banyosunda soğutunuz ve HCl ile doyurunuz. 14 g diklorotetraakuakrom(III) klorürü 20 mL suda çözünüz ve 10 dakika refluks ediniz. Çözeltiyi buz banyosunda soğutunuz ve HCl gazı ile doyurunuz. Bu çözeltiye HCl ile doyurulmuş eter çözeltisinden 200 mL ilave ediniz, karışımı buz banyosunda soğutunuz ve 30 dakika karıştırınız. Çöken tuzu ayırınız, HCl ile doyurulmuş eterle yıkayınız.

5.7.1.2 Hekzaakuakrom(III) klorürün hazırlanması

Krom alumun 50 mL'lik doymuş çözeltisini hazırlayınız. Bu çözeltinin 25 mL'sini buz banyosunda soğutunuz ve üstteki çözeltiyi çökelekten ayırınız. Ayırdığınız çözeltiyi buza koyunuz, HCl gazıyla doyurunuz. Oluşan mavi kristalleri süzünüz, sırayla asetonla ve eterle yıkayınız, havada kurutunuz.

Sorular

1. Diklorotetraakuakrom(III) klorür, kloropentaakuakrom(III) klorür ve hekzaakuakrom(III) klorür'deki iyonik ve toplam kloru tayin ediniz. İletkenliklerini karşılaştırınız.
2. Her bir izomerden 3 farklı kaba bir miktar alınız, sülfürik asitli desikatörde 3 gün bekletiniz ve ağırlık azalmalarını belirleyiniz. Sonucu yorumlayınız.
3. İzomerlerin renk farklılığını açıklayınız.
4. İzomerlerin 350–700 nm aralığında spektrumunu alınız ve Δ_o 'larını belirleyiniz.

5.8 Bağlanma İzomerleri

5.8.1 Deneyler

5.8.1.1 Nitro- ve nitritopentaaminkobalt(III) klorür'ün sentezleri

15 mL derişik HCl içinde 5 g kobalt(III) karbonatı çözünüz, 35 mL su ilave ediniz, çözünmeyen kısımları süzerek ayırınız. Süzüntüye 5 g amonyum klorür ve 50 mL derişik amonyak ilave ediniz ($d = 0,88$). Çözeltiyi soğutunuz, yavaşça, karıştırarak % 8 lik H_2O_2 'den 80 mL ilave ediniz. Yükseltgenme tamamlandığında çözelti üzerinden 1 saat hava akımı geçirerek fazla amonyağı uzaklaştırınız. Derişik HCl ile çözeltiyi nötralleştiriniz. Akuapentaaminkobalt(III) klorür nötralleşme noktasında çökelir. Kloropentaaminkobalt(III) klorürü elde etmek için 20 mL daha derişik HCl ilave ediniz, su banyosunda iki saat bekletiniz, çökeleği süzünüz, su ile yıkayarak reaksiyona girmeyen akuapentaaminkobalt(III) klorür!ü uzaklaştırınız, alkolle yıkayınız ve $110^\circ C$ de kurutunuz.

Nitropentaaminkobalt(III) klorür için:

20 mL, 2M'lık amonyak içinde 1,5 g kloropentaaminkobalt(III) klorürü su banyosunda ısıtarak çözünüz. Soğutunuz, 4 M'lık HCl ile pH 4'e kadar asitlendiriniz. 2 g Sodyum nitrit ilave ediniz ve kırmızı çökelek çözünene kadar ısıtınız. Çözeltiyi soğutunuz, dikkatlice 20 mL derişik HCl ilave ediniz. Buzbanyosunda soğutunuz, oluşan sarı-kahverengi kristalleri süzünüz ve alkol ile yıkayınız.

Nitritopentaaminkobalt(III) klorür için

1,5 g kloropentaaminkobalt(III) klorürü 30 mL su ve 10 mL derişik NH_3 çözeltisinde çözünüz. Gerekirse ısıtınız. 4 M'lık HCl ile pH'4 e kadar asitlendiriniz ve soğutunuz. 1,5 g sodyum nitrit ilave ediniz ve çözeltiyi 1–2 saat bekletiniz. Buzda soğutunuz, pembe ürünü süzünüz, buzlu soğuk su ve alkolle yıkayınız. Oda sıcaklığında kurutunuz.

Sorular

1. Bileşiklerin IR spektrumlarını açıklayınız.
2. Nitrito kompleksini $150^\circ C$ de 2 saat ısıtınız, IR spektrumunu alınız ve olan olayı açıklayınız.

5.9 Metal-Metal Bağlı Komplekslerin Sentezi ve Manyetik Moment Ölçümü

$2+$ yükseltgenme basamağına sahip Rh ve Ir'un kompleksleri metal-metal bağına sahiptir. Tetrakis(asetato)dirodyum(II) kompleksinde rodyum(II)'nin eşleşmemiş elektronları

eşleşmekte ve kompleks diyamanyetik olmaktadır. Bu komplekste metal-metal bağı uzunluğu 2,386 Å'dur. Benzer şekilde diğer metallerin asetat komplekslerinde metal-metal bağı bulunabilir.

Bakır(II) asetat dihidrat Cu-Cu bağı içerebilir. Bu komplekste Cu üzerindeki tek elektronlar zayıf bir şekilde eşleşmektedir. Cu(II) kompleksi temel halde diamanyetik olduğu halde, düşük enerjiyle uyarılmış hale geçtiğinden kompleks düşük paramanyetik özellik gösterir. Sıcaklık arttıkça paramanyetiklik artmaktadır. Bu paramanyetikliğin sıcaklıkla artışı eşleşmemiş elektronların antiferromanyetik çiftleşmesi olarak da açıklanmaktadır. Kompleks içinde Cu-Cu uzunluğu 2,64 Å, metalik Cu-Cu bağı uzunluğunda 2,54 Å'dur.

5.9.1 Deneyler

5.9.1.1 Rodyum(II) asetat etanolat'ın hazırlanması

10 mL'lik geri soğutucu takılabilen balon içinde, 1 mL buzluasetik asit ve 1 mL mutlaketanolda 100 mg (0,73 mmol) sodyumasetat trihidrat ve 50 mg (0,19 mmol) rodyum(III) klorür hidratı çözünüz. Geri soğutucunun çıkış ucundan hava girişini engellemek için N₂ gazı bağlayınız. Karışımı oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırınız. 1 saat içinde kırmızı renk oluşur. Azot atmosferi altında karışımı 1 saat refluks ediniz. Bu aşamada çözelti yeşil olmalıdır. Ürünü süzünüz. Oluşan yeşil ürün [Rh(OCOCH₃)₂]₂.2C₂H₅OH'dır. Rodyum(II) asetat etanolat'ı 6 mL kaynayan metanolde çözünüz, çözünmeyen kısmı süzerek ayırınız, süzüntü hacmini azot atmosferinde 4 mL'ye kadar azaltınız. Çözeltiyi bir gece buzdolabında bekletiniz, oluşan kristalleri süzerek ayırınız. Çözücüsüz Rodyum(II) asetat'ı, [Rh(OCOCH₃)₂]₂, elde etmek için kompleksi 45 °C de vakumda ısıtınız.

5.9.1.2 Bakır(II) asetat monohidratın hazırlanması

10 mL'lik beher içinde 250 mg (1 mmol) bakır(II)sulfat pentahidrat'ı 5 mL suda çözünüz. Çözeltiyi karıştırınız, kum banyosunda 40–45 °C'ye ısıtınız. Çözelti karışım halinde iken çözeltinin rengi koyu mavi renk oluncaya kadar derişik NH₃ çözeltisi ilave ediniz. NH₃ ilavesi esnasında ilk önce çökelek meydana gelebilir. Bu çökelek NH₃ ilavesine devam edildiğinde tekrar çözülür. Çözeltiyi 80 mg NaOH ilave ediniz ve 55–65 °C'de 15–20 dakika ısıtınız. Bu aşamada açık mavi renkli bakır(II) hidroksit çökelir. Çökeleği süzünüz, 2 mL sıcak su ile iki defa yıkayınız. Katı Cu(OH)₂'yi 10 mL'lik behere koyunuz ve minimum miktarda % 10'luk asetik asitte çözünüz. Çözünmeyi hızlandırmak için kum banyosunda ısıtınız ve

karıştırınız. Azot atmosferi altında kum banyosunda kurumaya az kalana kadar ısıtmaya devam ediniz. Mavi kristalleri ayırınız, süzgeç kâğıdında kurutunuz.

Sorular:

1. Elde ettiğiniz ürünlerin IR spektrumlarını açıklayınız.
2. Her iki üründe manyetik özelliklerini açıklayınız.
3. Her iki ürünün elde edilmesi esnasındaki reaksiyonları yazınız.
4. Bir komplekste metal-metal bağının olduğunu gösteren fiziksel özellikler nelerdir?

yerine yazılıp tekrar düzenlenirse

$$\log[H^+] = -pH - \log \gamma_{\pm} \quad (9)$$

ifadesi elde edilir. Hidroksit iyonu derişimi suyun iyonlaşma sabiti $K_{su}=[OH^-][H^+]$ kullanılarak pH ölçümlerinden hesaplanabilir. (25 °C'de 0,01 M iyonik şiddetteki $K_{su}=1,615 \times 10^{-14}$)

$$\log[OH^-] = pH - pK_{su} + \log \gamma_{\pm} \quad (10)$$

glisin için K_a 'yı belirlemek için 0,1 M KNO_3 içindeki glisin çözeltisi NaOH ile titre edilir. NaOH'ın her ilavesinden sonra çözeltinin pH'ı ölçülür. Bu çözeltilerde

1- Pozitif yüklerin derişimi negatif yüklere eşit olmalıdır. Yani

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

2- Hazırlanan çözeltideki toplam glisin derişimi (A_{top}) $A_{top} = [HA] + [A^-]$ 'dir

3- Asidin ayrışma sabiti 7 eşitliği ile verilmiştir. Bu ifadenin –logaritması alınıp yukarıdaki ifade ile birleştirilirse glisin için pK_a ($-\log K_a$) ifadesi elde edilir.

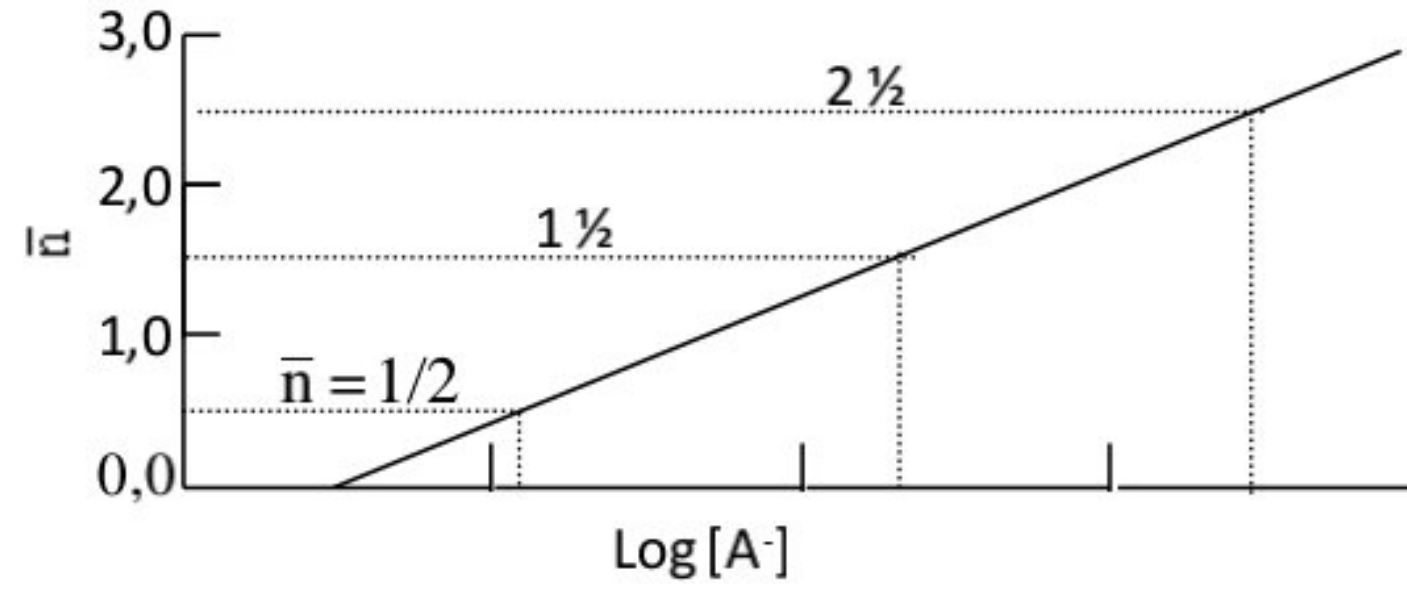
$$pK_a = -\log[H^+] + \log \left\{ \frac{A_{top} - ([Na^+] + [H^+] - [OH^-])}{([Na^+] + [H^+] + [OH^-])} \right\} \quad (11)$$

ifadenin sağ tarafındaki miktarların hepsi hem bilinir hem de (9) ve (10) eşitliklerinden hesaplanarak glisinin K_a 'sı belirlenir.

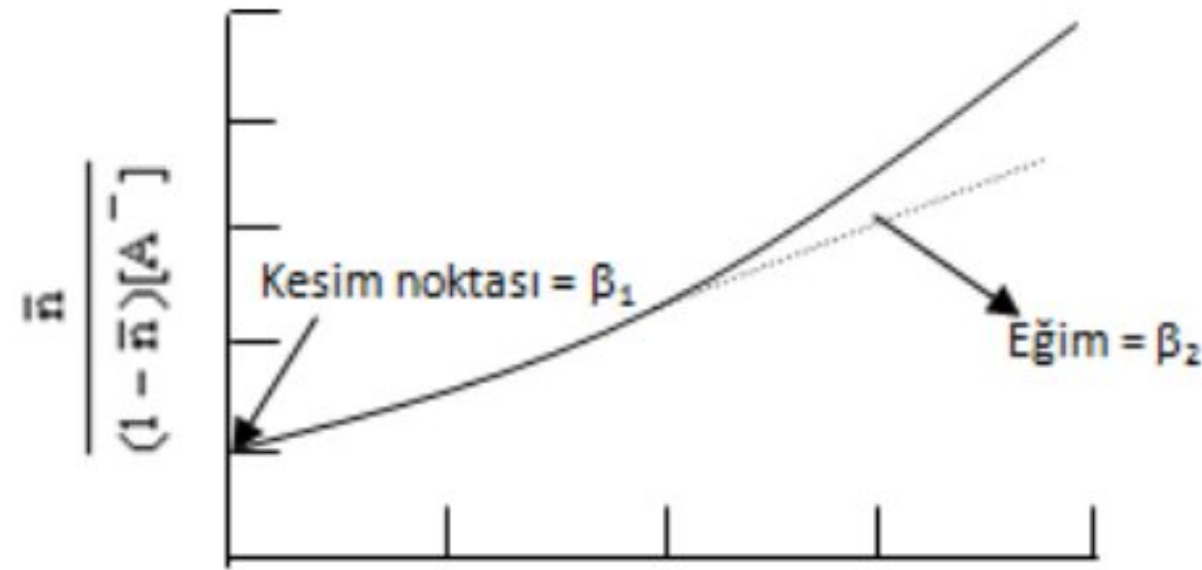
Ni-glisin sisteminde K_1 , K_2 ve K_3 'ü bulmak için, 1 mmol Ni^{2+} ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) ve 1 mmol H^+ (HNO_3) içeren bir çözelti, NaOH ve glisin n tralleşmesinden elde edilen $NH_2CH_2CO_2^-Na^+$ ile titre edilir. Denge karışımında H^+ , OH^- , Na^+ , A^- , Ni^{2+} , NiA^+ , NiA_2 ve NiA_3^- iyonları bulunur. pH ölçümlerinden ve ilave edilen NaOH, HA, H^+ , ve Ni^{2+} 'nin bilinmesiyle kararlılık sabitinin hesaplanması mümkündür. J. Bjerrum tarafından geliştirilen metoda göre; K' 'nin belirlenmesini kolaylaştırmak için \bar{n} , her metal iyonunun bağlayabileceği ligant moleküllerinin ortalama sayısının bir fonksiyonu olarak alınır.

$$\bar{n} = \frac{\text{Bağlanan } A^- \text{'nin mol sayısı}}{Ni^{2+} \text{'nin toplam mol sayısı}}$$

(4), (5) ve (6) yerine konarak



Şekil 1. Metal iyonunun bağlayabileceği ligantların ortalama sayısının, (\bar{n}), serbest ligant derişimine, $[A^-]$, bağı olarak değişimi



Şekil 2. β_1 kararlılık sabitinin bulunmasına ilişkin grafik

K_1 , K_2 ve K_3 'ün belirlenmesi için daha kesin bir metot Rosetti ve Rosetti tarafından geliştirilmiştir ve bu deneyde kullanılacaktır. (12) eşitliği β kararlılık sabiti için (17) eşitliğine dönüştürülür.

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[A^-] + 2\beta_2[A^-]^2 + 3\beta_3[A^-]^3}{1 + \beta_1[A^-] + \beta_2[A^-]^2 + \beta_3[A^-]^3} \quad (17)$$

$\beta_1 = K_1$, $\beta_2 = K_2 \times K_3$ ve $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$ olup, bu eşitliğin yeniden düzenlenmesiyle,

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[A^-]} = \beta_1 + \frac{(2 - \bar{n})[A^-]}{(1 - \bar{n})} \beta_2 + \frac{(3 - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} [A^-]^2 \beta_3 \quad (18)$$

eşitliği elde edilir. Şekil 18'deki gibi $\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[A^-]}$ 'ya karşı $\frac{(2 - \bar{n})[A^-]}{(1 - \bar{n})}$ grafiği çizilerek β_1 ve β_2

bulunabilir. β_2 'nin daha kolay bulunabilmesi için Şekil 19'daki gibi $\frac{\bar{n} - (1 - \bar{n})[A^-]\beta_1}{(2 - \bar{n})[A^-]^2}$ 'ye karşı

$\frac{(3 - \bar{n})[A^-]}{(2 - \bar{n})}$ grafiği çizilir. Grafiğin ordinat eksenini kestiği nokta β_2 ve eğimi ise β_3 değerini

verir.

8 BİYOANORGANİK KİMYA

8.1 Giriş

Biyorganik kimya, anorganik kimyanın canlı sistemlere uygulanması anlamını taşır ve günümüzde büyük öneme sahiptir. Konu yalnız anorganik kimyanın değil, diğer kimya bilim dallarının da ilgi alanına giren özel alanlardan biridir. Örneğin organometalik kimya, organik kimya ve anorganik kimyayı; biyorganik kimya ise anorganik kimya ve biyokimyayı birbirine bağlar.

8.2 Biyopolimerler

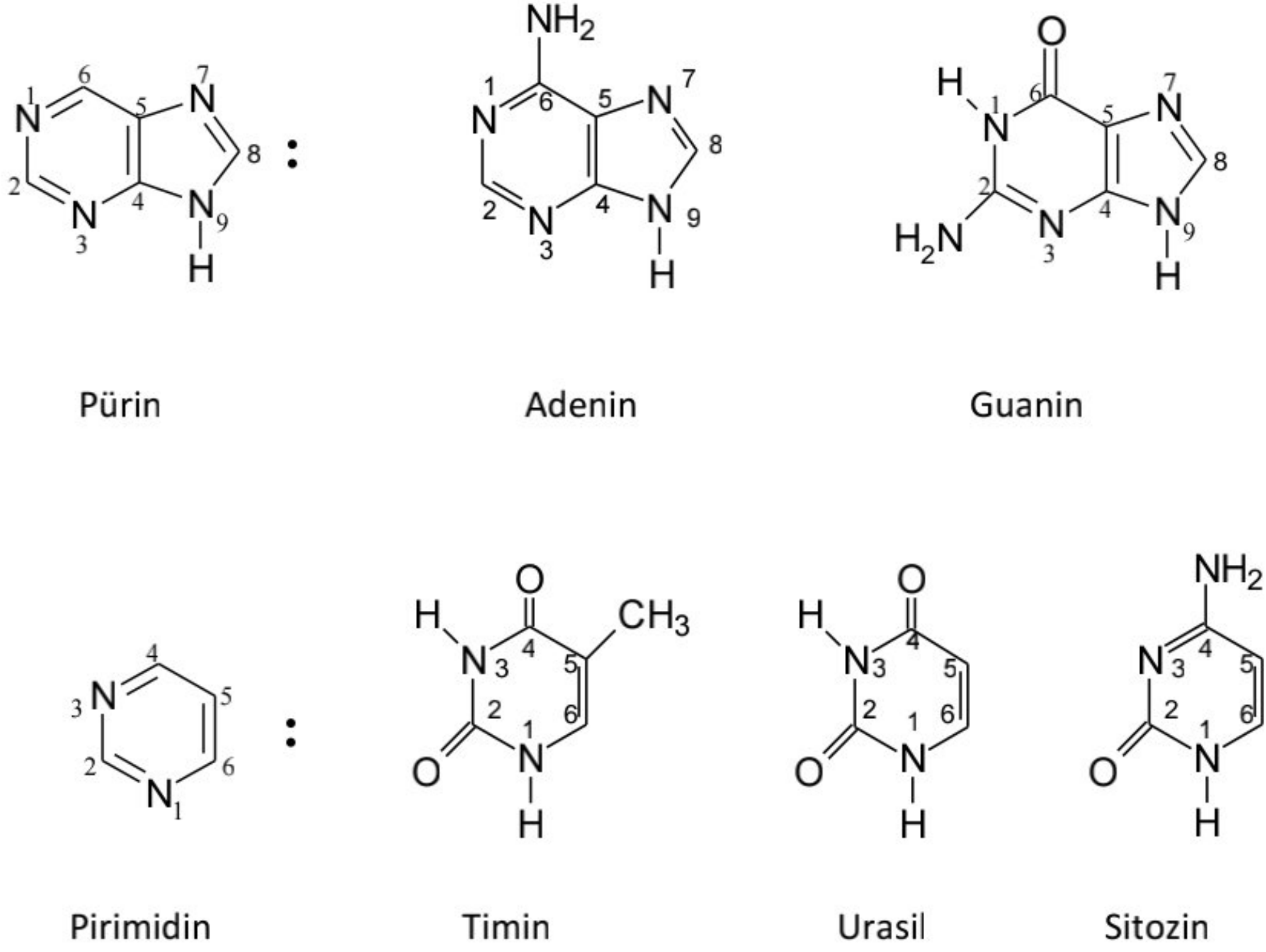
Canlı hayatı için önemi büyük olan biyopolimerler, makromolekül yapısındadırlar ve metal atomlarına koordine olarak biyoligant davranışı gösterirler. Biyometallerle etkileşen iyon ve moleküllere “**biyoligant**” denir. Yaşam için önemli olan makromoleküller, polisakkaritler, polipeptitler ve nükleik asitlerdir.

Polisakkaritler, glukoz ve fruktoz gibi çok sayıda benzer birimin tekrarı ile oluşur. En önemli polisakkaritler glikojen, nişasta ve sellülozdur. Glikojen hayvansal organizmalarda, nişasta ve sellüloz ise bitkilerde oluşur.

Polipeptitler 21 amino asitin birleşmesi ile oluşur, temel yapı taşı α -aminoasittir $[RCH(NH_2)-COOH]$. İki amino asit arasından 1 mol su ayrılması ile “**dipeptit**”, çok sayıda amino asit arasından bir eksik mol sayısında su ayrılması ile de “**polipeptit**” ele geçer. Polipeptitlerde tekrarlanan birim $[-NH-RCH-CO-]$ birimidir. Dizilme düz ise “**ikincil yapı (sekonder yapı)**” ele geçer veya hidrojen bağları aracılığı ile “**sarmal yapı**” da oluşabilir.

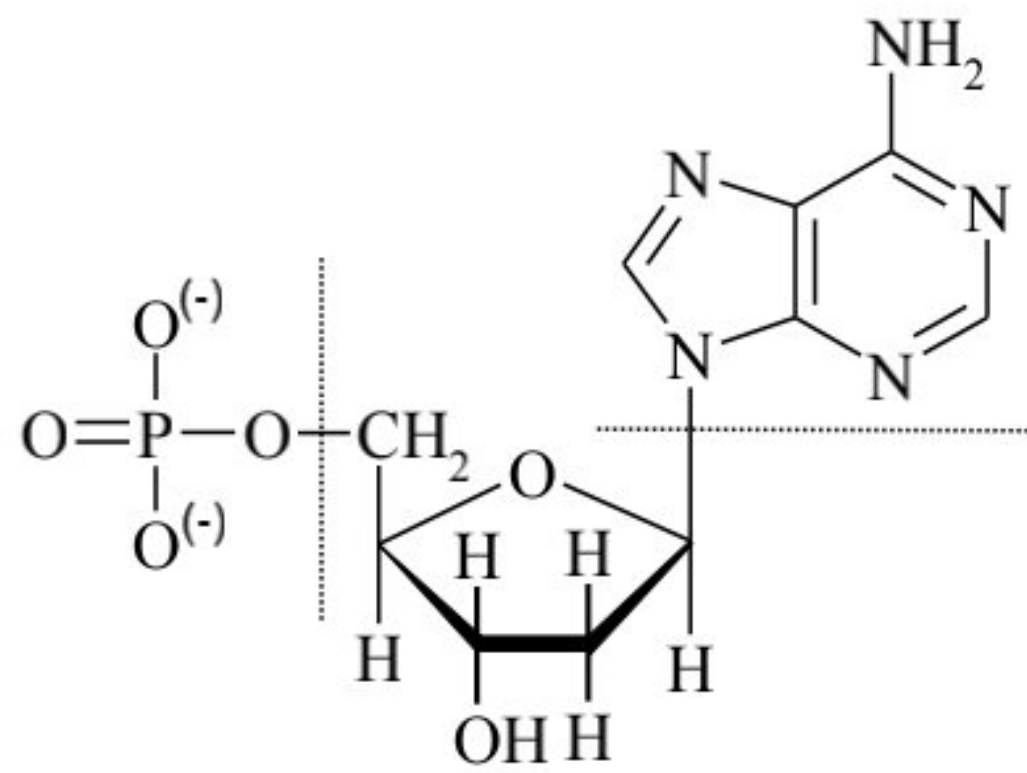
“**Nükleik asitler**”, kalıtsal özelliklerin sonraki kuşaklara bağımsız birimler halinde aktarılmasını sağlayan yapılardır. Nükleik asitler “**nükleotitlerden**” oluşan dev polimerlerdir, yani nükleik asitlerin yapı taşları nükleotitlerdir. Bir nükleik asit, 80-1000000 tane nükleotitin zincir şeklinde bağlanması ile oluşur. Örnek olarak, sarmal zincir yapılı “**RNA (ribonükleik asit)**” ve “**DNA (deoksiribonükleik asit)**” verilebilir. Bir nükleotit, azotlu heterosiklik bir baz (pürin veya pirimidin bazı), bir monosakkarit (riboz veya deoksiriboz) ve bir veya daha fazla fosfat grubundan oluşur. Yapısında riboz bulunan nükleik asitlere RNA, deoksiriboz bulunan nükleik asitlere de DNA denir.

Nükleotitlerde bulunan bazlar, başlıca **pürin** ve **pirimidin bazları** olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Pürin bazları adenin ve guanin; pirimidin bazları ise urasil, timin ve sitozin'dir (Şekil 20). Diğer bütün bazlar bunların türevleridir. RNA; adenin, guanin, sitozin ve urasil, DNA ise; adenin, guanin, sitozin ve timin bazlarını içerir.



Şekil 20. Nükleotitlerde bulunan başlıca azotlu bazlar

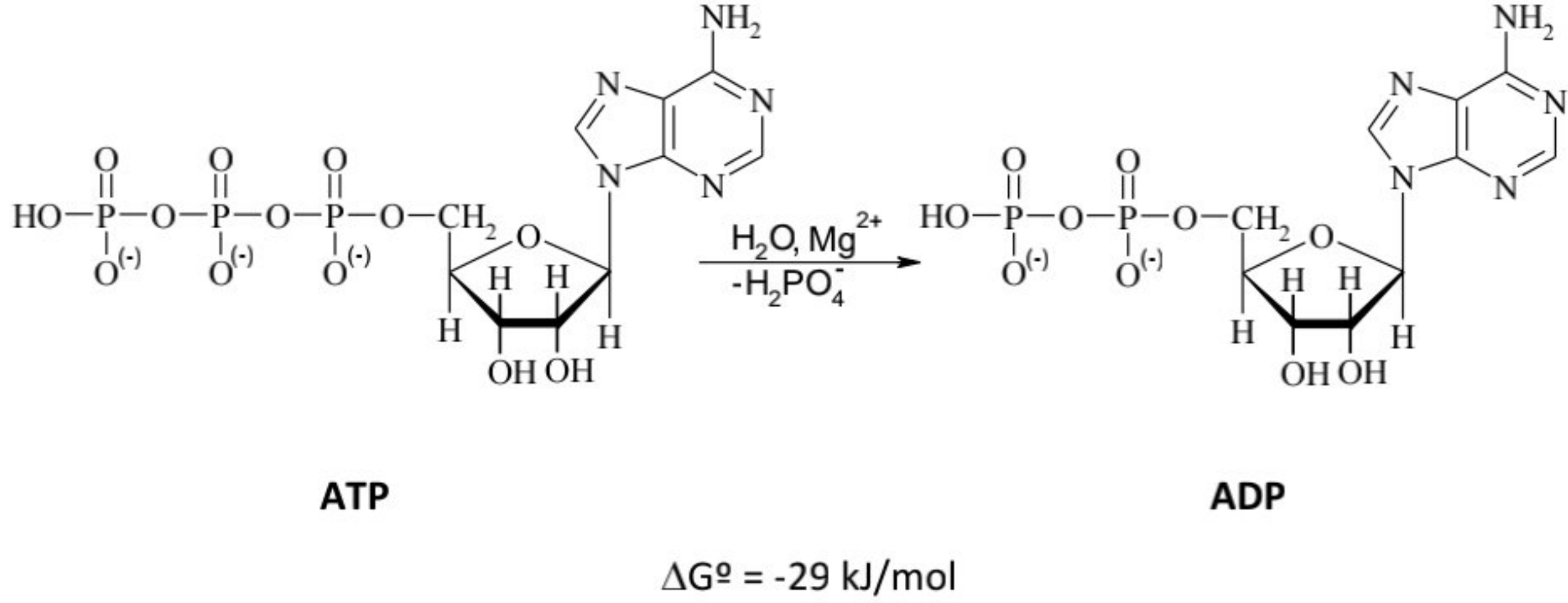
Şekil 21'de bir nükleotitin yapısı verilmiştir:



Şekil 21. Bir nükleotitin yapısı

Nükleotitler ve nükleik asitler metallerle koordinasyon bileşikleri oluştururlar.

Adenosintrifosfat (ATP) da önemli bir nükleotit olup etkin şekli, Mg^{2+} veya Mn^{2+} ile kompleks oluşturur. ATP, endotermik olarak yürüyen biyolojik reaksiyonlar için enerji sağlayarak **adenosindifosfata (ADP)** dönüşür. Bu olay Şekil 22’de verilmiştir.

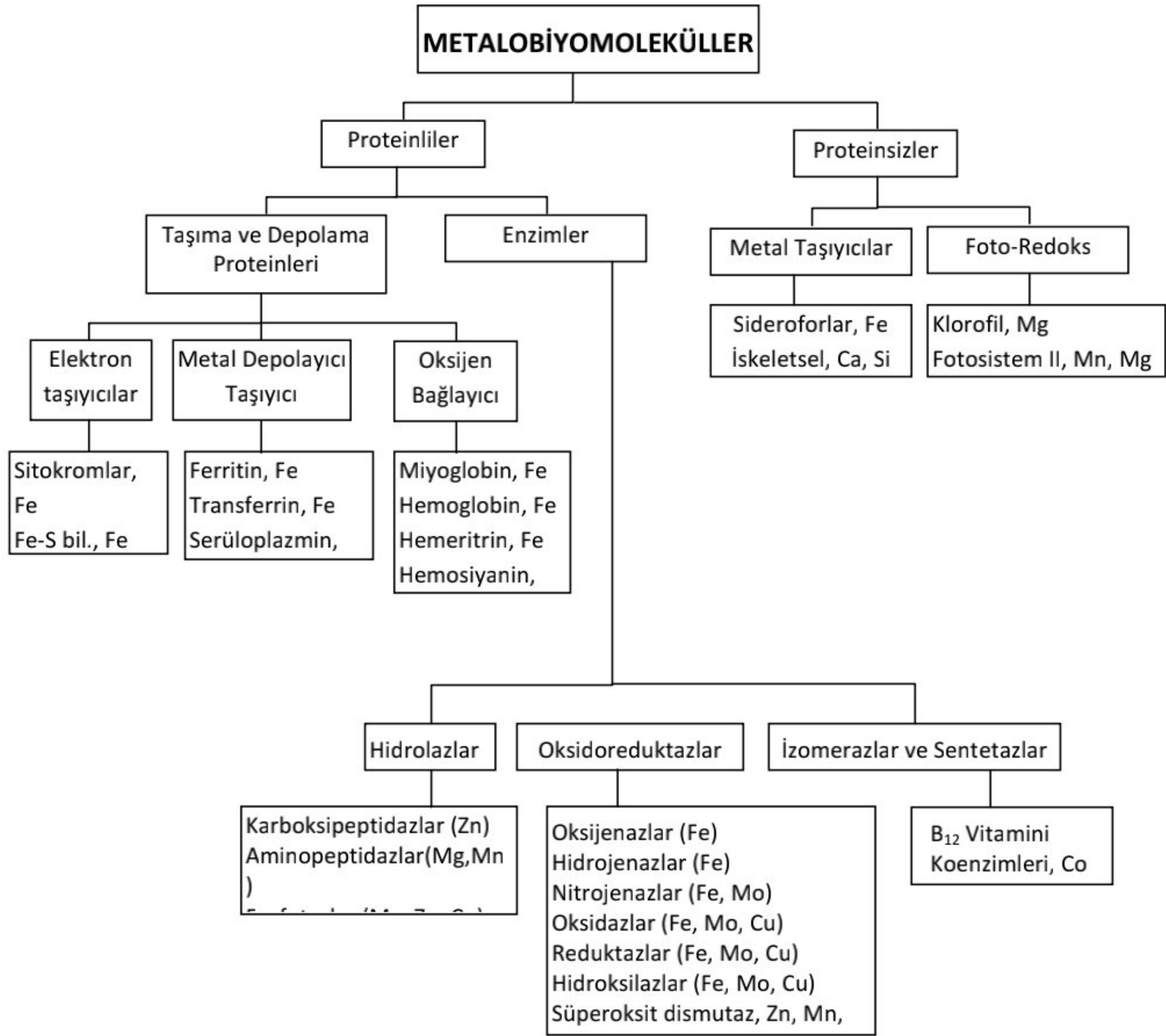


Şekil 22. ATP’nin ADP’ye dönüşümü

Bunlardan başka askorbik asit, riboflavin, nikotinamid, piridoksin, biotin gibi vitaminler ile gliserofosfatlar (lipidler) da biyoligantlardır ve biyokimyasal olaylarda önemli görevler yaparlar.

8.3 Metalobiyomoleküller

Biyokimya sadece organik kimya ile ilişkili bir bilim dalı değildir. Canlılar kimyası kimyasal elementlerin, özellikle metallerin çoğu ile de ilgilidir. Biyometaller adı verilen sodyum, kalsiyum ve demirin önemi uzun yıllardan beri bilinmektedir. Cu, Zn, Mn, Mo ve Co gibi diğer birçok metal de hayat için gereklidir. Metal-biyomolekül bileşikleri anlamına gelen metalobiyomoleküller, bir veya daha çok metalik element içeren doğal ürünlerdir. Metalobiyomoleküllerden daha kapsamlı olarak araştırılanların bir kısmı Şekil 23’de sınıflandırılmıştır. Bu moleküller karmaşık koordinasyon bileşikleridir, metal atomlarının bulunduğu yerler etkindir ve elektron aktarılması, kataliz ve çeşitli moleküllerin bağlanması gibi olaylar bu etkin kısımlarda gerçekleşir. Bu etkin yerler ile sentetik koordinasyon bileşiklerinin benzer kısımlarının karşılaştırılması, biyoanorganik kimyanın ana çalışma alanını oluşturur. Aşağıda, son zamanlarda çalışılan çok sayıda biyoanorganik sistemden sadece bir kaç tanesi açıklanmıştır.



Şekil 23. Biyolojik görevlerine göre metalobiyomoleküllerin sınıflandırılması

8.3.1 Metaloporfirinler

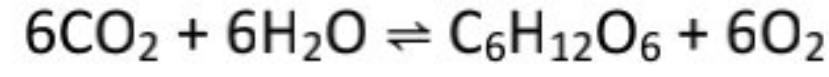
Canlı sistemlerde metal iyonları, “**porfirin**” olarak adlandırılan makrosiklik bir ligant türü ile kompleks oluştururlar, yani bağlanırlar. Porfirinler, **porfin**’in çevresine farklı grupların bağlanması ile oluşan türevlerdir. Porfin molekülü Şekil 24. a’da verilmiştir. Porfirin ligantlarının en önemli metal komplekslerinden ikisi **klorofil** ve **hem**’dir (Şekil 24. b ve c). Bu komplekslerde, porfirinlerin halka içi hidrojenleri metal iyonları ile yer değiştirmiştir.

Klorofil

Birbirine çok benzeyen fakat özdeş olmayan çeşitli klorofil molekülleri vardır. Yeşil bitkiler, Şekil 24. b’nin II, çeşitli su yosunları ise diğer klorofil yapılarını içerirler. Şekil 24. b’de verilen klorofil yapısında ana porfin sistemi iki açıdan değişiktir. Bunlardan biri, IV no’lu pirrol halkasındaki çifte bağlardan birinin trans konumda hidrojenlenmesi, diğeri de bir

siklopentanon halkasının, III no'lu pirrol halkasının kenarına bağlanmış olmasıdır. Bununla birlikte porfin sisteminin ana özellikleri korunmuştur.

Fotosentez karmaşık bir süreçler dizisidir. Başlangıçta güneş enerjisi soğurulur ve sonra bu enerji, su ve karbon dioksitin bağlanarak glukozun üretildiği, aynı anda moleküler oksijenin serbest bırakıldığı ve bazılarının karanlıkta gerçekleştiği bir seri toplam endotermik redoks reaksiyonunda kullanılır:



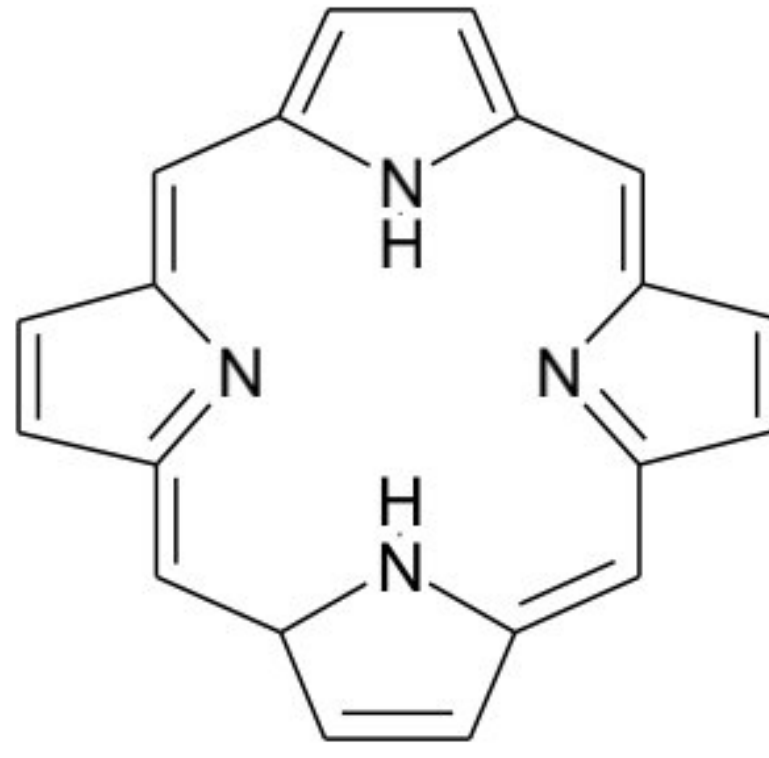
Kloroplast içinde bulunan klorofil molekülünün görevi, görünür spektrumun kırmızı bölgesindeki (yaklaşık 700 nm) fotonları soğurmak ve bu uyarma enerjisini zincirdeki diğer türlere nakletmektir. Işığın soğurulması, esas olarak porfin halkasındaki konjuge polien yapısından kaynaklanır.

8.3.2 Demirin Biyoanorganik Kimyası

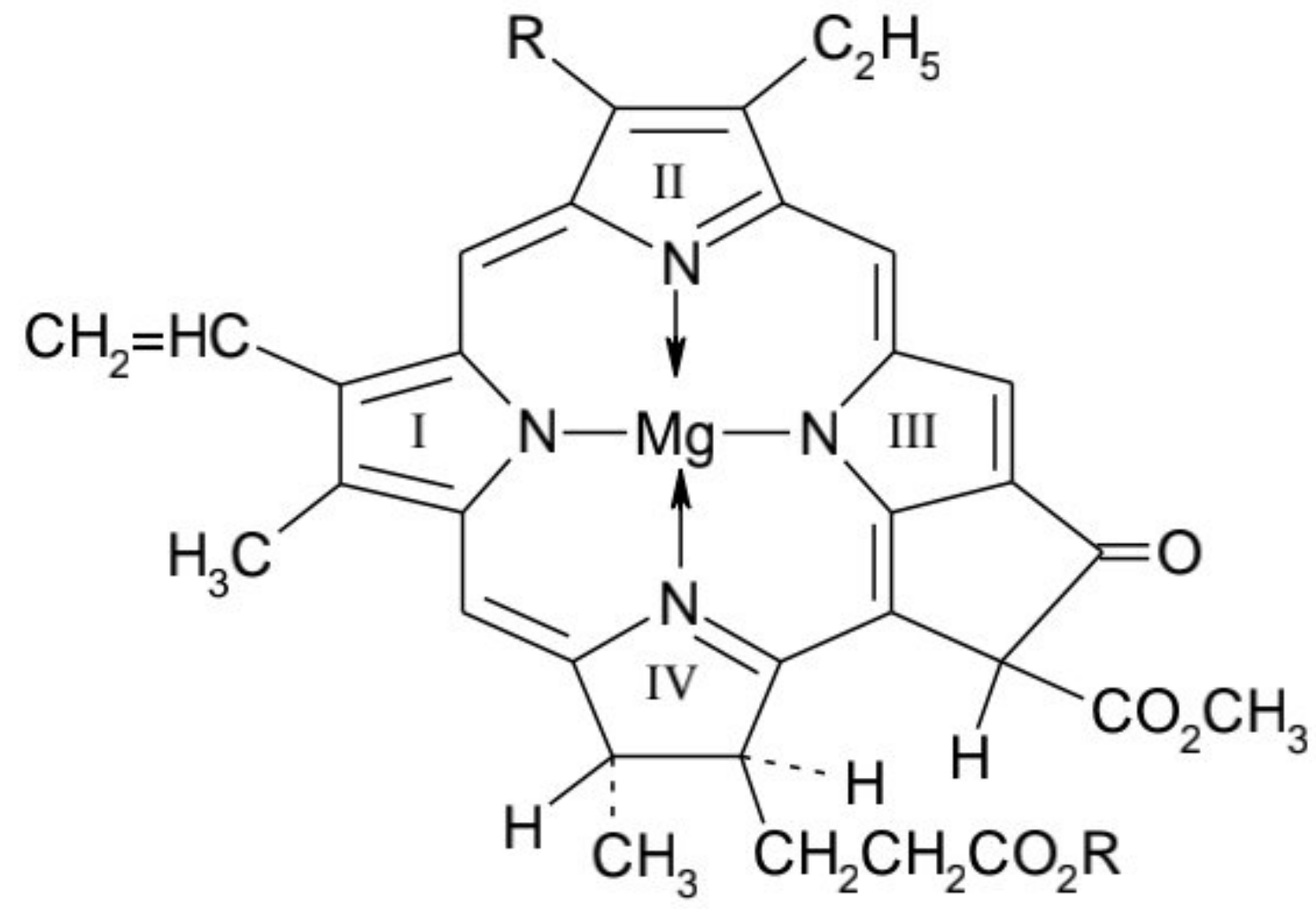
Demir canlı sistemlerde çok yaygın olarak bulunan bir geçiş metalidir. Demir bileşikler çeşitli etkinlikleri ile canlılarda gerçekleşen olaylara katkıda bulunur. Demirli maddelerin iki ana görevi, oksijen taşıma ve elektron aktarımına aracılık etmektir. Ayrıca kimyasal sistemler de demir depolar ve taşır.

8.3.2.1 Hem proteinleri

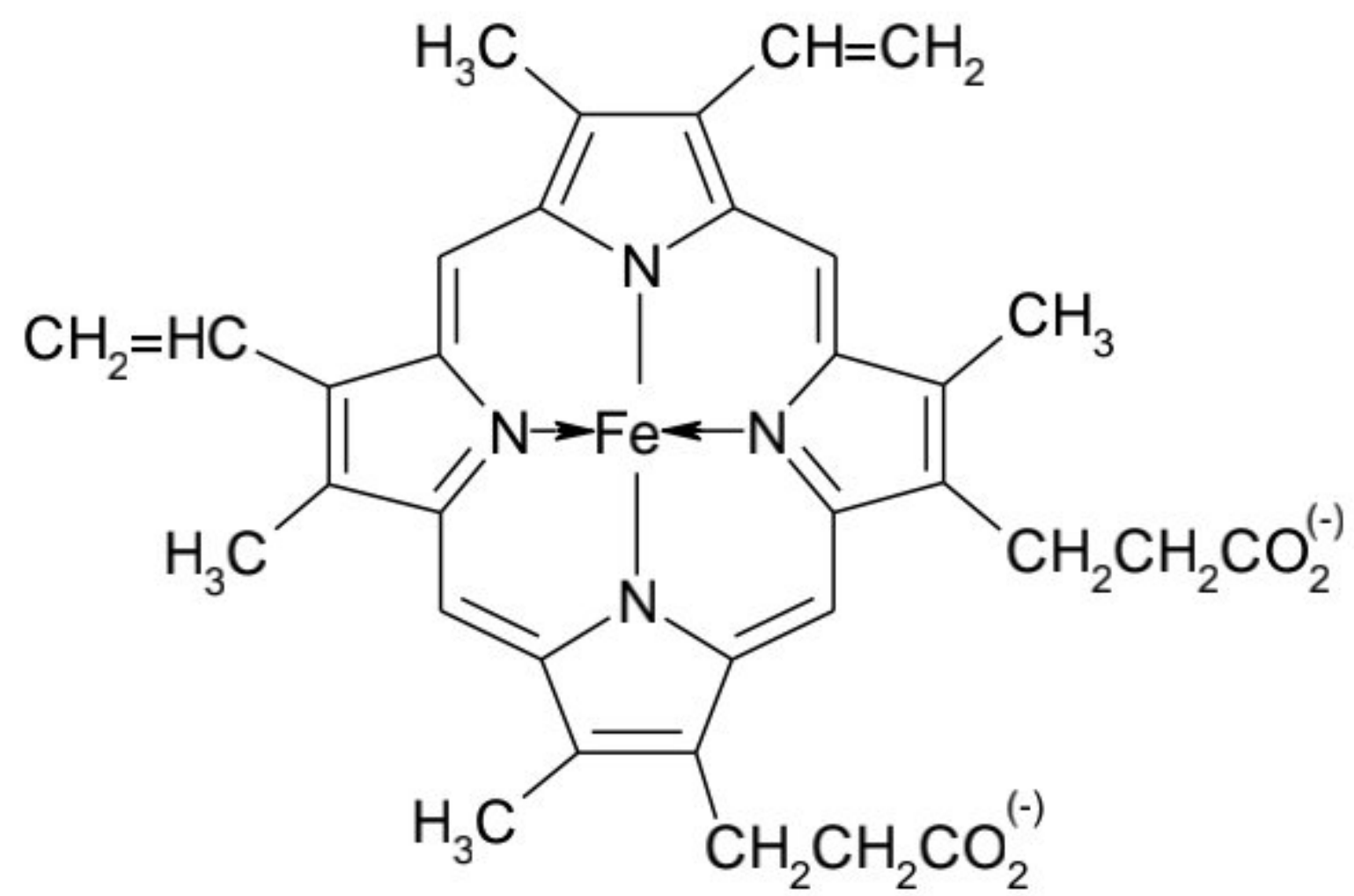
Hem grubu, daima bir protein molekülü ile yakın bir işbirliği içinde görev yapar. Ana hem proteinleri hemoglobinler, miyoglobinler, sitokromlar ile katalaz ve peroksidaz gibi enzimlerdir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 24. (a) Porfin molekülü, (b) Bir klorofil molekülü, (c) Hem grubu

Hemoglobin (Hb) ve Miyoglobin (Mb)

Bu hem proteinlerinin her ikisi de birbirleriyle ilişkilidir. Hemoglobinin molekül ağırlığı 64500'dür ve her biri bir hem grubu içeren dört alt birimden oluşur. Miyoglobin, hemoglobinin bir alt birimine çok benzer. Bu alt birimlerden biri Şekil 25'de görülmektedir. Hemoglobinin iki görevi vardır: (1) Moleküler oksijeni demir atomlarına bağlar ve akciğerden kaslara taşır, kaslarda miyoglobin moleküllerine devreder. Miyoglobinler, metabolik olaylar için oksijeni depolar. (2) Hemoglobin bazı amino gruplarını kullanarak karbon dioksidi bağlar ve dokulardan akciğere taşır.

Hemoglobin ve miyoglobinin her ikisinde de hem grubu, bir koordine histidin azot atomu ile proteine bağlanır (Şekil 25, F8). Deoksi hemoglobin türünde, histidin azot atomuna göre karşıt yerde su molekülü, oksijenli türde ise O₂ bağlanmıştır. Fe-O₂ gruplaşma yapısı hala bilinmemektedir. Fakat demirin yükseltgenme basamağındaki değişiklikler, O₂ ve diğer ligantların bağlanması, aşağıda açıklandığı şekilde hemin yapısında önemli değişimlere yol açar.

Hemoglobin basit bir oksijen depolayıcısı değildir, aktif ve karmaşık bir moleküler makinedir. Hemoglobinin bu özelliği, Hb'in oksijen ilgisi, miyoglobinin oksijen ilgisi ile karşılaştırılarak anlaşılabilir. Mb için aşağıdaki basit denge yazılırsa,



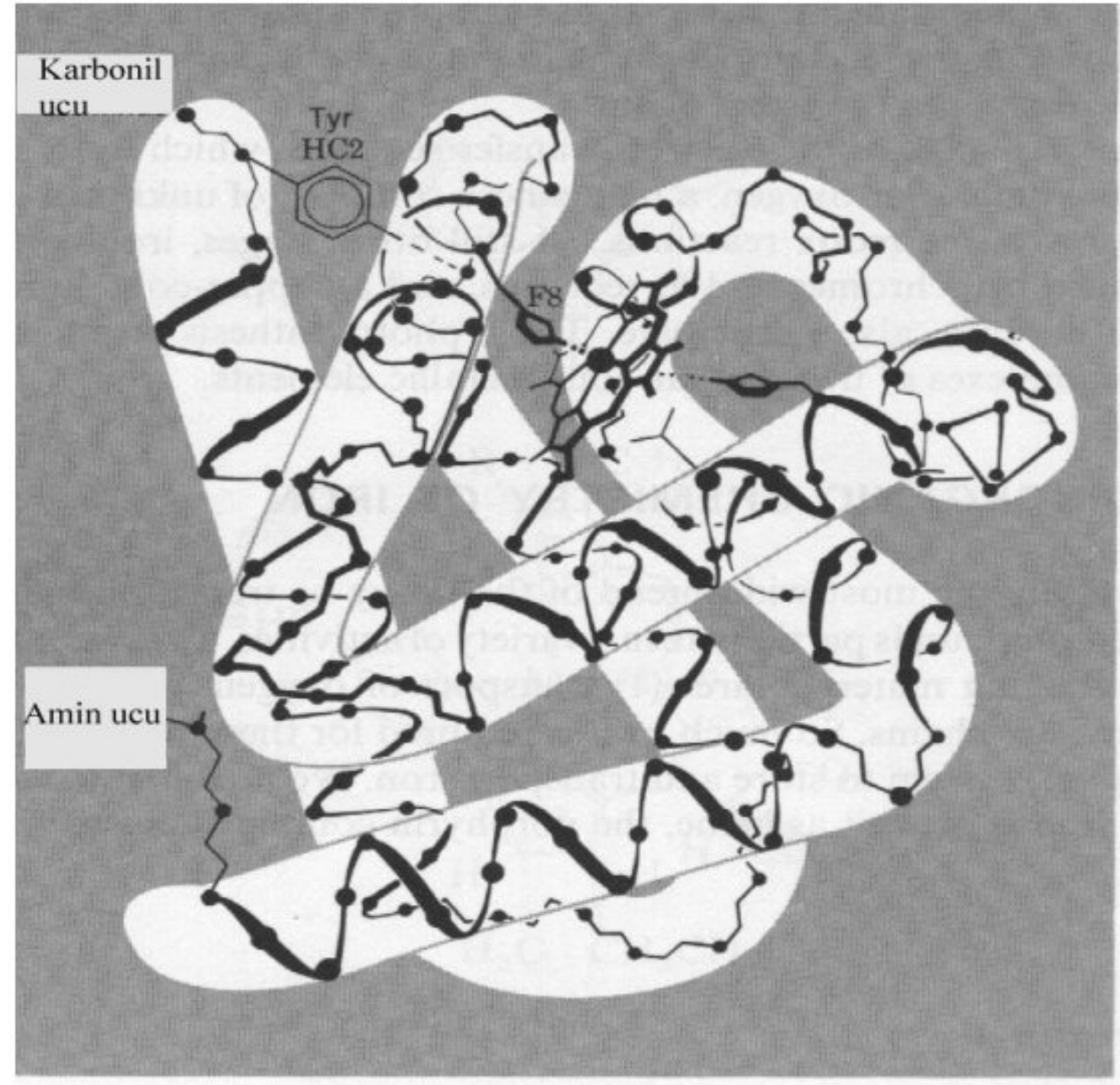
elde edilir. f, oksijen taşıyan Mb moleküllerinin kesri ve P, oksijenin kısmi denge basıncı ise,

$$K = \frac{f}{(1-f)P} \quad \text{ve} \quad f = \frac{KP}{1+KP}$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitlik, Şekil 26'de Mb için verilen hiperbolik eğrinin eşitliğidir. Hemoglobin ise, dört alt birimi ile aşağıda verilen daha karmaşık davranışa sahiptir:

$$f = \frac{KP^n}{1+KP^n} ; \quad n \approx 2,8$$

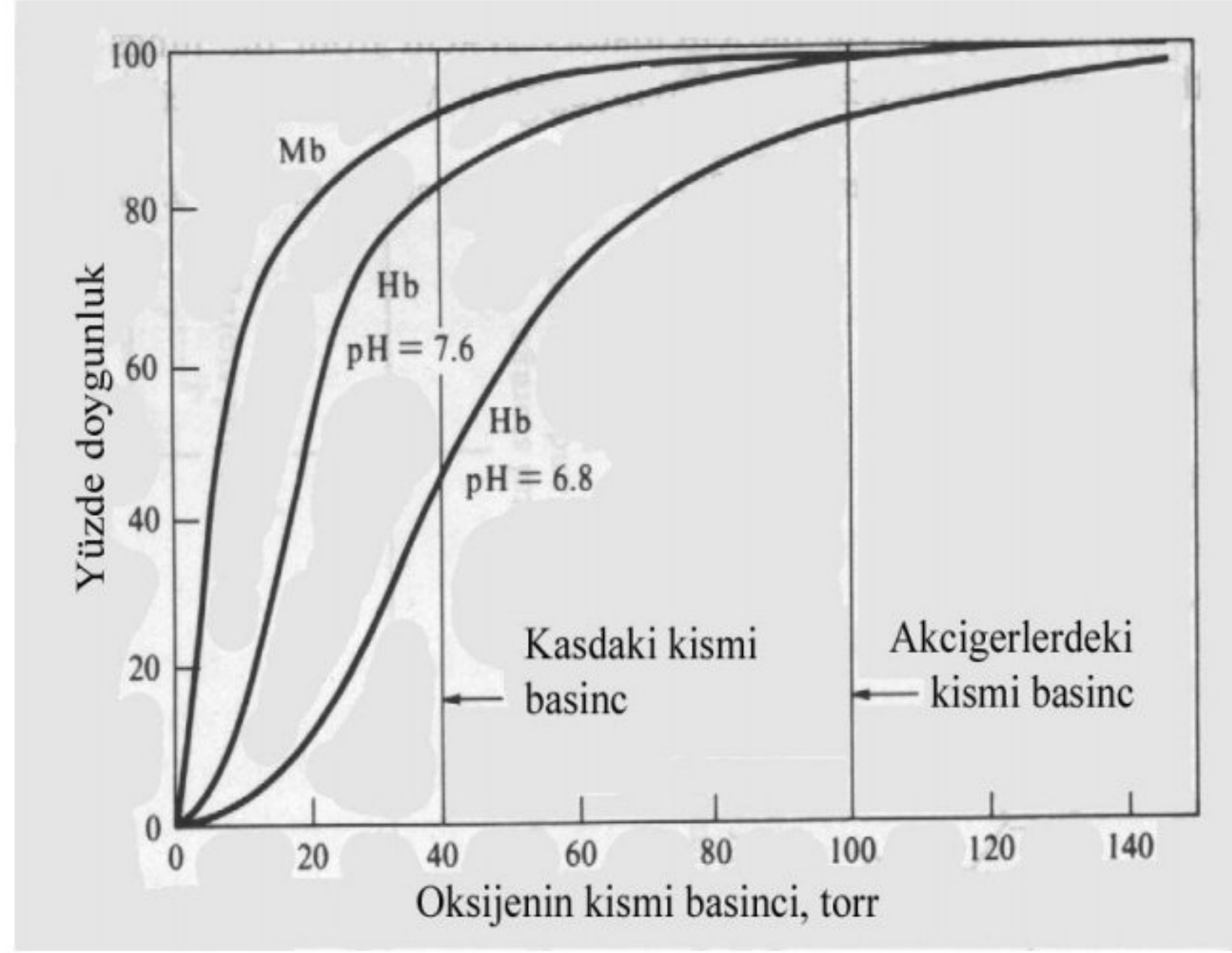
n'in tam değeri pH'a bağlıdır. Bu değer birden büyük olmasının sebebi, O₂'in bir hem grubuna bağlanmasının, gelecek O₂'in bağlanma sabitini artırmasıdır. Hb'in oksijen bağlama eğrisi S şekillidir (Şekil 26).



Şekil 25. Hemoglobinin dört alt biriminden birinin şematik gösterimi

Devamlı siyah şerit peptit zincirini ve zincir üzerindeki noktalar da α -karbon atomlarını gösterir. Hem grubu sağ üst kısımdadır ve merkezindeki büyük siyah nokta demiri temsil eder. Koordine histidin zinciri F8 ile işaretlenmiştir (F sarmalının 8. kısmı).

Şekil 26'e göre, yüksek O_2 basınçlarında Hb'in O_2 bağlama yeteneği Mb'inki kadar yüksektir. Bu nedenle, O_2 'in kısmi basıncı yüksek olan akciğerlerde O_2 Hb'e bağlanır ve oluşan oksihemoglobin (HbO_2) kan dolaşımı ile dokulara taşınır. Ancak düşük basınçlarda Mb'in O_2 bağlama yeteneği daha yüksek olduğundan, O_2 'in kısmi basıncının daha düşük olduğu kaslarda Hb'in O_2 'i Mb'e geçer, MbO_2 oluşur, oksihemoglobin de deoksihemoglobine(Hb) dönüşür. Kaslarda O_2 harcanarak CO_2 olduğundan pH düşer ve Hb, Mb'e bağlanmak üzere daha çok O_2 'i serbest bırakır. CO_2 de Hb'e bağlanarak akciğerlere taşınır ve olaylar tekrarlanır. CO, PF_3 ve CN^- gibi bazı maddelerin zehirli olmalarının sebebi, bu molekül ve iyonların Hb'in demir atomuna O_2 'den daha kuvvetli bağlanmaları ve daha kararlı kompleksler oluşturmalarıdır. Örnek olarak Hb-CO kompleksi Hb- O_2 kompleksinden yaklaşık 300 kat daha karardır.



Şekil 26. Miyoglobin (Mb) ile hemoglobinin (Hb) oksijen bağlama eğrileri ve Hb'inkinin pH'a bağımlılığı

Sitokromlar

Sitokromlar bitki ve hayvanların her ikisinde de bulunan hem proteinleridir. Elektron taşıyıcı görev yaparlar. Daha indirgen maddelerden elektron alır ve daha yükseltgen maddelere taşırlar. Sitokromlarda hem demiri, bir porfirin halka düzlemindeki imidazol halkasının azot atomu ile de koordine olmuştur. Karşıt tarafta da metionin'in bir koordine kükürt atomu bulunmaktadır. Zıt yönlerde (5. ve 6. konumlar) koordine olmuş bu azot ve kükürt atomları sitokromların oksijen taşıma yeteneklerini ortadan kaldırır.

8.3.2.2 Hemsiz Demir Proteinleri

Bu proteinler bağlı demir atomu içerdikleri halde porfirinleri ihtiva etmezler. Dört yüzlü yapıda bulunan demir atomları, kükürt atomlarıyla bağlanmıştır. Bu proteinlerin tümü elektron taşıma serilerine katılırlar. **Rubredoksinler** ve **ferrodoksinler** örnek olarak verilebilir.

8.3.3 Kobaltın Biyoanorganik Kimyası

B₁₂ Vitamini

Kobaltın en iyi bilinen biyolojik fonksiyonu, B₁₂ vitamini ile ilişkili koenzimlerdeki görevidir. X ligantı ihmal edilirse **kobalamin** adını alır. Ana yapısı Şekil 27'de verilmiştir. Dört ana bileşenden oluşmuştur:

1. Bir kobalt atomu,

2. Çeşitli grupları taşıyan ve korrin halkası olarak adlandırılan bir makrosiklik ligant. Şekil 26'da korrin halkası koyu siyah çizgilerle gösterilmiştir. Bu halka porfin halkasına benzerse de çeşitli yönlerden farklıdır. Özellikle bir çift pirrol halkası arasında köprü görevi yapan metin grubu ($=CH-$) bulunmamaktadır.

3. Bir fosfat grubu, bir şeker ve kobalt atomuna koordine olan bir organik bazdan oluşan karmaşık bir organik bileşen.

4. Kobalt atomuna koordine olabilen altıncı bir ligant, X. Bu ligantın cinsi farklı olabilir ve kobalt atomu 1+ yükseltgenme basamağına indirgendiğinde bağlanamaz.

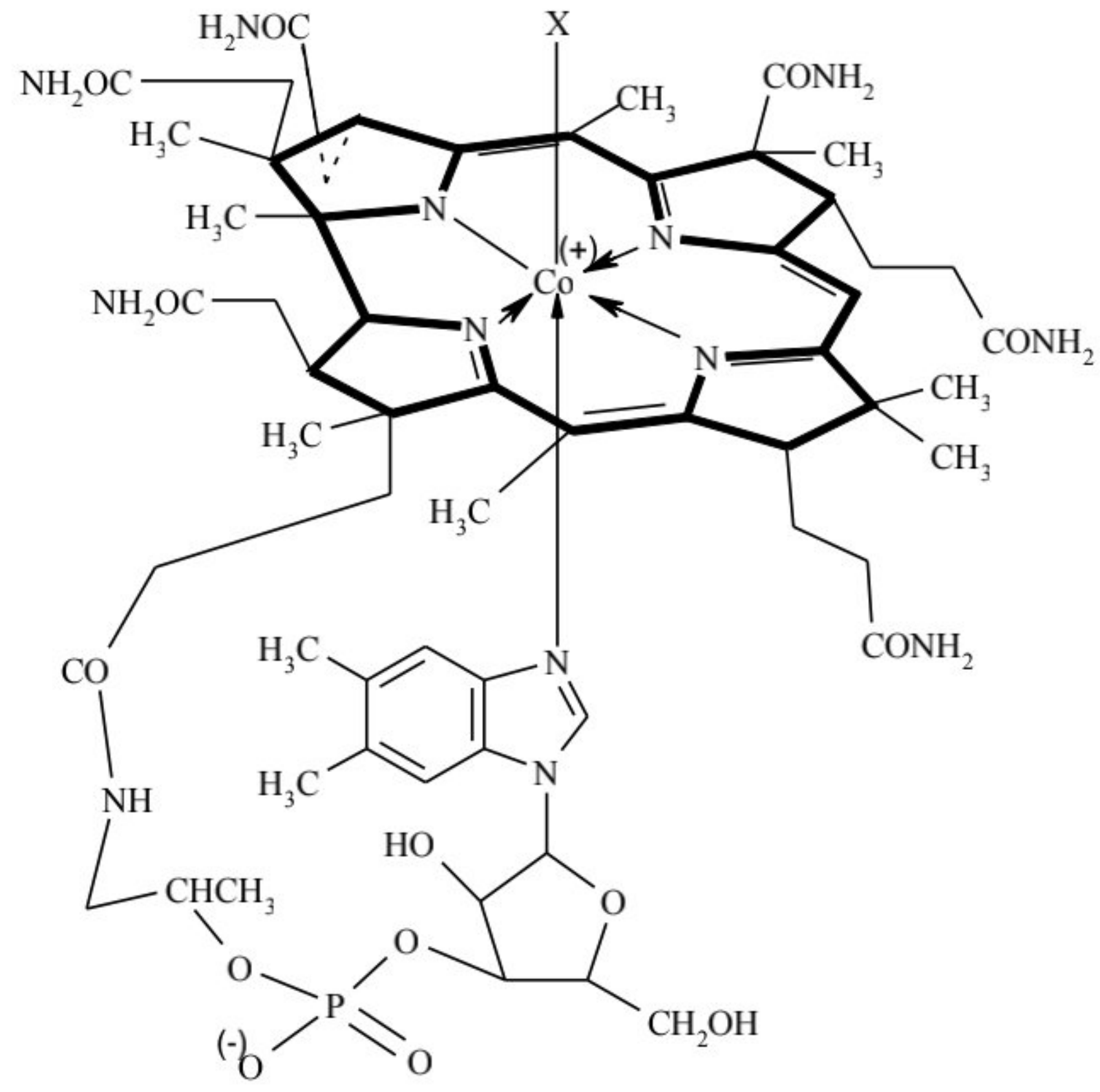
B₁₂ vitamini **siyanokobalamin** olarak adlandırılır. Kobalt, 3+ yükseltgenme basamağındadır ve X ligantı CN⁻ ligantıdır. Vitaminin aktif şekillerinde bu ligant bulunmaz. Biyolojik sistemlerde X ligantı daha çok H₂O veya bir şekerin $-CH_2$ grubudur. Bu vitamin özellikle mikroorganizmalar tarafından sentez edilir. Bitkilerde genellikle bulunmaz, hayvanlarda karaciğerde depo edilir. Yetmezliğinde kansızlık görülür.

8.4 Model Sistemler

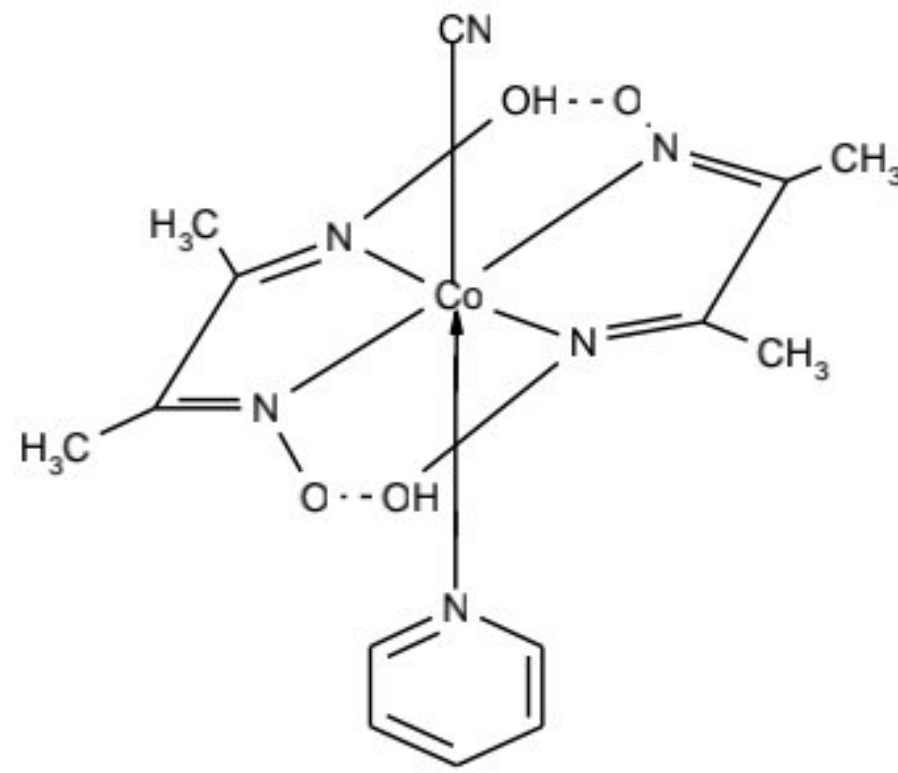
Canlı sistemler daima karmaşıktır ve çalışılması zordur. Kimyacılar daha basit kimyasal sistemlerle çalışabilir ve sonuçları yorumlayabilir. Bu yüzden, biyosistemin ana özelliklerini taşıyan, fakat çalışmalar için daha uygun olan basit model sistemler geliştirilmesi konusunda daima bir arzu vardır. Biyoanorganik kimyada basit model sistemlerin oluşturulması giderek yaygınlaşmaktadır.

Kobalamin Modelleri

Bis(dimetilglioksimato)kobalt kompleksleriyle, kobalamin kobaltının birçok kimyasal reaksiyonunun taklit edilebileceği konusundaki ilk çalışmalar 1964 yılında yayımlanmaya başlamıştır. Bu model kobalt komplekslerine bir örnek Şekil 28'de verilmiştir. Bu modelle siyanokobalaminin yakın benzerliği açıktır. Kobalaminlere benzer olarak bu dimetilglioksimato komplekslerine kısaca **kobaloksimler** adı verilir. Sulu ortamda kobaloksimlerdeki Co(II), Co(I)'e indirgenebilir. Co(I) kompleksleri, birçok açılardan B₁₂ vitaminleri gibi davranırlar ve B₁₂ vitamini koenzimlerinin anlaşılmasına katkıda bulunurlar



Şekil 27. Kobalaminin yapısı

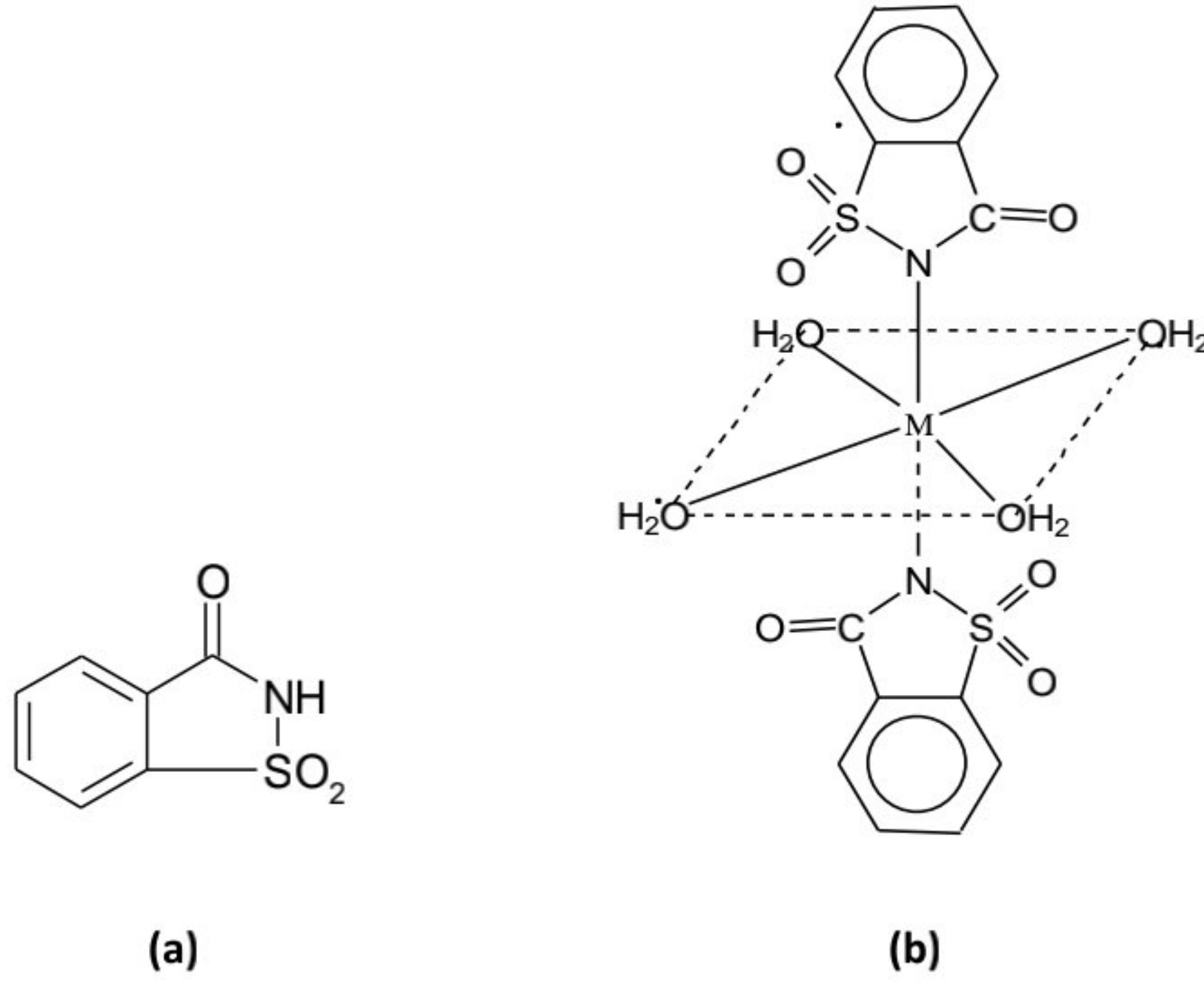


Şekil 28. Siyanokobalamin (B12 vitamini) için bir model bileşik olarak bis(dimetilglioksimato)kobalt kompleksi (bir kobaloksim)

8.5 Deneyler

8.5.1 Metal-Sakkarin Kompleksleri

Sakkarin (Şekil 29-a) ve aspartam gibi sentetik tatlandırıcılar, karbon hidrat şekerlerine ilişkin diyetle kalori miktarını azaltmak amacıyla kullanılmak üzere yıllar önce geliştirilmiştir. 1879'da keşfedilen sakkarin, farelerde mesane kanseri yaptığı anlaşıncaya kadar yapay tatlandırıcı olarak yoğun bir şekilde kullanılmıştır. 1957'den beri sakkarinin insan metabolizması üzerine etkisini incelemek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

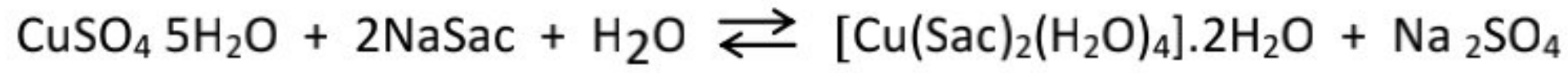


Şekil 29. (a) Sakkarin, (b) Sakkarin kompleksi

Sakkarinin çözünürlüğü az olduğundan tatlandırıcı olarak genellikle sodyum veya kalsiyum tuzu kullanılır. Sakkarin sindirilmez ve yiyecek değeri taşımaz. Sakkarinin kullanımı son bir kaç yıl içinde hızla azalmışsa da meşrubatlarda kullanımı devam etmektedir. İnsan sağlığı için ciddi bir tehdit olup olmadığı ise halen tartışmalıdır.

Bu deneyde basitçe, insan metabolizmasında rol oynayan sakkarin-Co (II) ve Cu (II) komplekslerinin (Şekil 29-b) sentezi gerçekleştirilecektir. Fe (II), Ni (II) ve Zn (II) gibi diğer metal kompleksleri de benzer şekilde hazırlanabilir.

Cu(II) kullanılarak, metal-sakkarin komplekslerinin hazırlanmasına ilişkin genel reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:



Sac(o-sülfobenzoimido)=[NSO₃H₄C₇]⁻'dir. Deneyde sakkarinin çözünür sodyum tuzları kullanılır. Sakkarindeki azotun p orbitalinde bulunan ortaklaşmamışelektron çiftinin metale verilmesi güç olduğundan, sakkarin doğrudan metal sakkarinatların hazırlanmasında kullanılmaz. Sakkarin tuzunda ise azotun ikinci ortaklaşmamışelektron çifti koordinasyon için oldukça uygundur ve kolaylıkla metal sakkarinatlar oluşur.

Kimyasal veriler:

Bileşik	MA(g/mol)	Miktar(mg)	mmol	EN (°C)
NaNSO ₃ H ₄ C ₇ ·H ₂ O	205,17	100	0,49	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,65	52	0,21	
CoCl ₂ ·6H ₂ O	237,93	48	0,20	86

a. Tetraaqua-bis(o-sülfobenzoimido)bakır(II)'nin hazırlanışı

10 ml behere 52 mg (0,2 mmol) bakır(II) sülfat pentahidrat, 100 mg (0,49 mmol) sodyum sakkarinat hidrat ve 6 mL su ilave edilir. Bu karışım bir manyetik karıştırıcıda tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Çözünmeyi hızlandırmak için hafifçe ısıtılır. Sonra bu açık mavi çözelti, sıcaklığı yaklaşık 140 °C olan bir kum banyosuna yerleştirilir ve çözeltinin hacmi ~ 2,5- 3 mL kalıncaya kadar karıştırılır. Bu işlemi hızlandırmak için çözeltinin yüzeyine azot akımı verilir. Beher kum banyosundan uzaklaştırılarak yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu esnada açık mavi kristaller oluşur. Buz banyosunda 30 dak. süre ile soğutulur ve oluşan kristaller süzülerek 1 mL buzlu su ile yıkanır. Kristaller süzgeç kâğıdında kurutulur. Daha ileri kurutma desikatörde yapılır.

Ürünün Tanınması

1. KBr ile disk yapılarak kompleksin IR spektrumu alınır. Görünür bölge spektrumları, kompleksler DMF'de çözülerek kaydedilir. Literatür verileri aşağıya çıkarılmıştır:

Kompleks	$\lambda_{\text{mak}}(\text{nm})$
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	525; 280
$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	784; 355

2. Ürünün 25–450 °C arasında TGA eğrisi alınır. Dehidrasyon ve oksit oluşumu bu sıcaklık aralığının üstünde gerçekleşir.

b. Tetraaqua-bis(o-sülfobenzoimido)kobalt(II)'nin hazırlanışı

Bu kompleks, bakır(II) kompleksinin hazırlanması için (a)'da verilen yöntemle hazırlanır. 48 mg (0,2 mmol) kobalt(II) klorür heksahidrat ve 100 mg (0,49 mmol) sodyum sakkarinat hidrat 6 mL suda çözülür. Ürün yukarıda verildiği şekilde tanımlanır.

Sorular:

1. Sakkarinin tatlandırıcı bir madde olarak önceleri yoğun bir şekilde kullanılmasına karşın sonradan yasaklanmasının sebebi nedir?
2. Tatlandırıcı olarak önerilen formos şekerleri niçin kalori alımına sebep olmaz ve günlük kullanımda bulunmaz?
3. Biyoanorganik kimyada çok önemli bir rolü olan çinkonun enzimatik reaksiyonlarındaki katalitik etkisini açıklayınız.
4. Ticari kullanımda olan aspartamın yapısını ve ticari adını bulunuz.

c. Geçiş metalleri ile karışık ligantlı sakkarin komplekslerinin sentezi

$[\text{M}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tipinde elde edilen geçiş metalleri $[\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}]$ -sakkarin komplekslerinden çıkılarak, karışık ligantlı sakkarin kompleksleri (Şekil 30) de sentezlenebilmektedir. Bu amaçla, koordinasyon küresi içinde bulunan aqua ligantıyla yer değiştirebilecek daha kuvvetli ligantlar [etilendiamin (en), 1–10 fenantrolin (phen) gibi], spektrokimyasal seri dikkate alınarak seçilmelidir.

Deneyin yapılışı

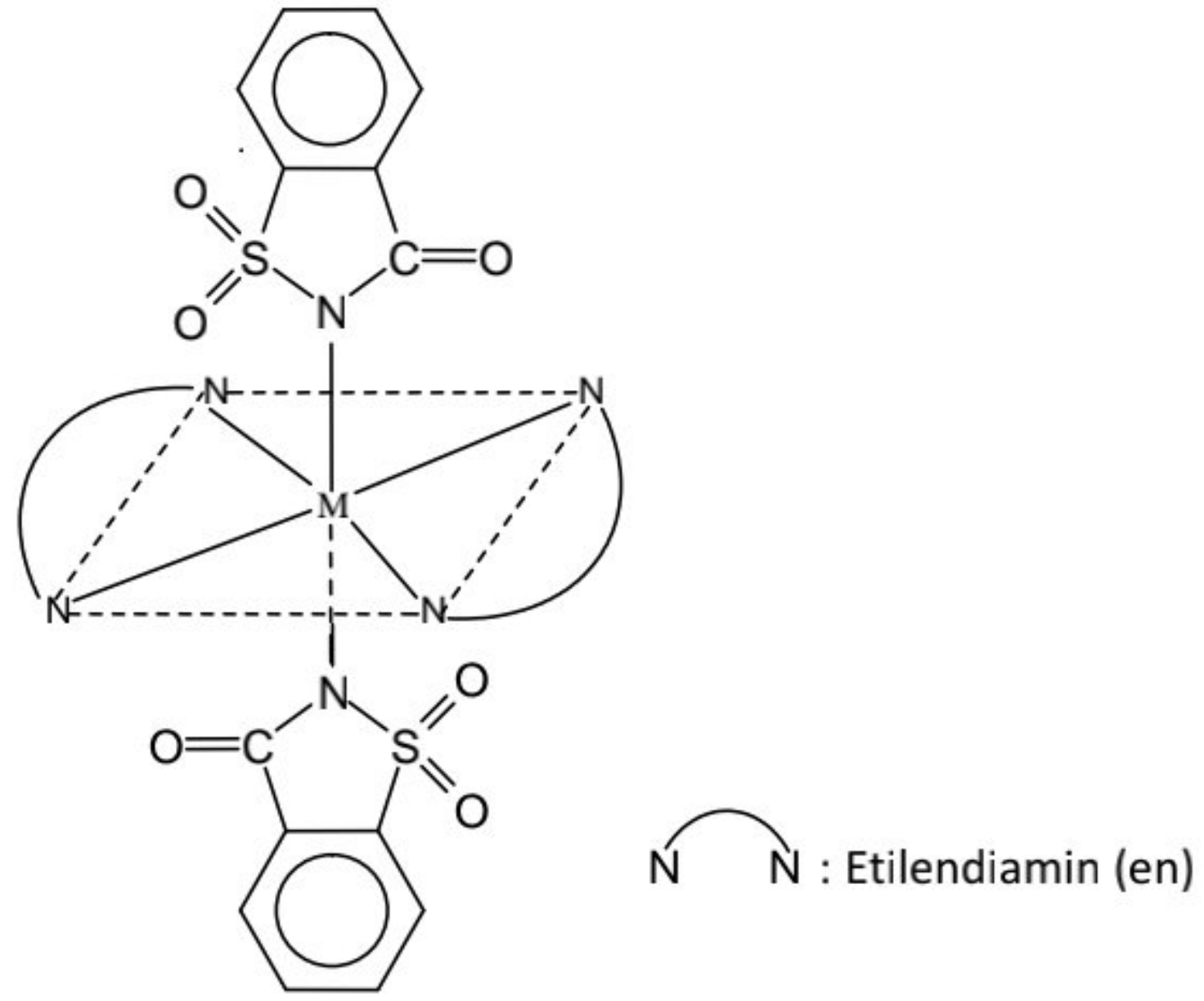
Karışık ligantlı sakkarin kompleksleri aşağıda verilen her iki yolla da sentezlenebilir:

a. 100 mL'lik bir behere 1,0 mmol $[M(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 25 ml su ilave edilir. Bu karışım bir manyetik karıştırıcıda 80–90 °C'de tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Kullanılacak ikinci ligant pridin gibi tek dişli ise 1:4 mmol, etilendiamin gibi çift dişli ise 1:2 mmol oranında alınarak bu çözeltiye yavaş yavaş ilave edilir. Elde edilen çözelti 40–50 °C'deki kum banyosuna yerleştirilir ve çözeltinin hacmi ~ 10–15 mL kalıncaya kadar karıştırılır. Bu işlemi hızlandırmak için çözeltinin yüzeyine azot akımı verilir. Beher kum banyosundan alınır ve yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu esnada kristaller oluşur. Buz banyosunda 30 dak. soğutulur ve oluşan kristaller süzülerek 1 mL buzlu su ile yıkanır. Kristaller süzgeç kâğıdında kurutulur. Daha ileri kurutma desikatörde yapılır.

b. 100 mL'lik bir behere 0,5 g (2 mmol) bakır(II) sülfat pentahidrat, 1,02 g (5 mmol) sodyum sakkarinat hidrat ve 25 ml su ilave edilir. Bu karışım bir manyetik karıştırıcıda tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Çözünmeyi hızlandırmak için hafifçe ısıtılır. Üzerine 0,24 g (4 mmol) etilendiamin (en) ilave edilir. Sonra bu mavi çözelti ~40 °C'deki kum banyosuna yerleştirilir ve çözeltinin hacmi ~ 10 mL kalıncaya kadar karıştırılır. Bu işlemi hızlandırmak için çözeltinin yüzeyine azot akımı verilebilir. Beher kum banyosundan uzaklaştırılarak yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu esnada kristaller oluşur. Buz banyosunda 30 dak. soğutulur ve oluşan kristaller süzülerek 1 mL buzlu su ile yıkanır. Kristaller süzgeç kâğıdında kurutulur. Daha ileri kurutma desikatörde yapılır.

Kompleksin tanınması ve sorular:

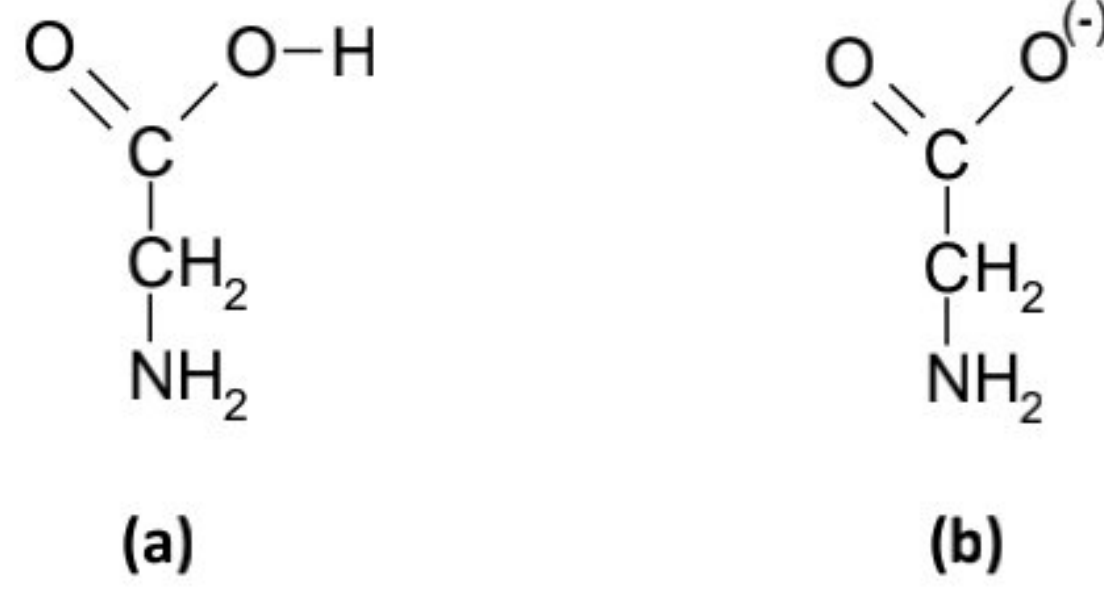
1. IR spektrumu (KBr ile disk yapılarak) alınarak karakteristik titreşimler belirlenir.
2. UV spektrumlarından d-d geçişlerine ait dalga boyları belirlenerek sakkarin kompleksi ile karşılaştırılır.
3. TA eğrilerinden komplekslere ait bozunma basamakları belirlenir.
4. Manyetik momentler ile komplekslere ait eşleşmemiş elektron sayıları hesaplanır.
5. Ligant değişimiyle (aynı geometri) bir geçiş metali kompleksinin renginin nasıl değişeceğini örneklerle açıklayınız.
6. Hangi tür ligantlarla ligant değişimi yapılabilir?



Şekil 30. Karışık ligantlı(en'li) metal-sakkarin kompleksi

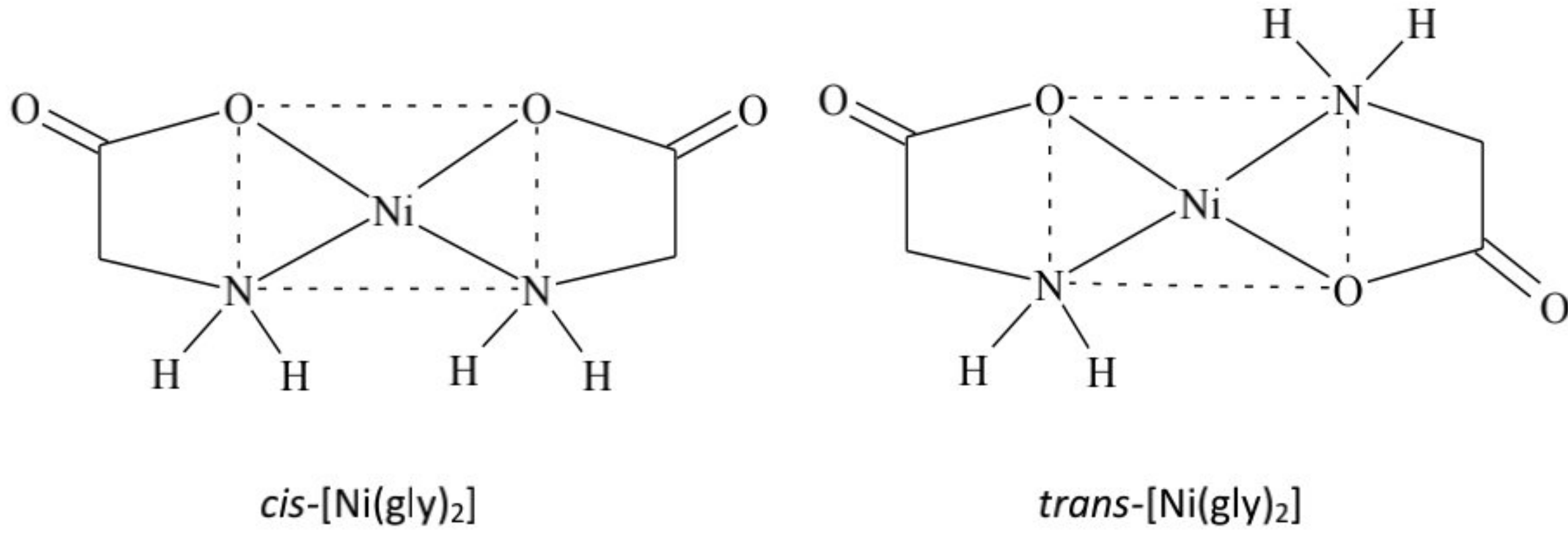
8.5.2 Metal-Glisin Kompleksleri

Asetilasetona ailesine benzer bir amino asit olan glisin, anyon (gly) oluşturarak çok sayıda kompleks meydana getirebilir. Şekil 31'de glisin ve anyonu verilmiştir.



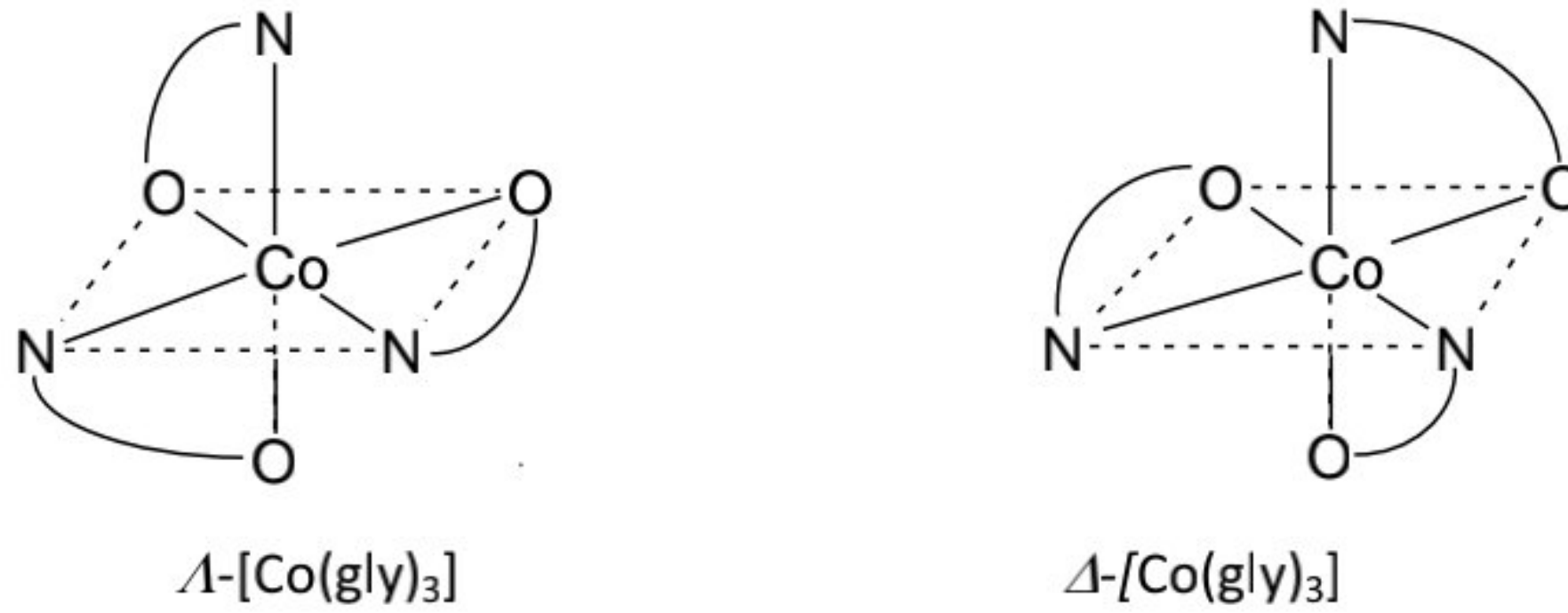
Şekil 31. (a) Glisin, (b) Glisin anyonu(glisinat, gly)

Glisin anyonu simetrik olmadığından, ligantların bağıl yerleşimine bağlı olarak çeşitli izomerler ele geçer. Glisin ligantı, M(II) metal iyonları (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} gibi) ile metal-ligant oranı 1:2 olan kompleks verir. Bu tür komplekslerde geometrik (*cis-trans*) izomeri görülür (Şekil 32).



Şekil 32. Nikel-glisin kompleksinde geometrik izomeri

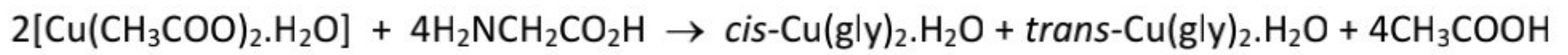
M(III) metal iyonlarıyla da (Cr^{3+} , Co^{3+} gibi) metal-ligant oranı 1:3 olan kompleksler meydana getirir. Metal-ligant oranı 1:3 olan bu oktahedral komplekslerde Δ (delta) ve Λ (lamda) optik izomerler gözlenir (Şekil 33).



Şekil 33. Kobalt-glisin kompleksinde optik izomeri

Bu bölümde *cis*- ve *trans*- bakır glisinatlar hazırlanacaktır.

Bakır(II) asetat monohidrat ve glisinin doğrudan reaksiyonuyla *cis*- ve *trans*-izomerlerin dengedeki bir karışımı oluşur.



Cis izomeri *trans* izomerinden daha hızlı çöker, denge kayar ve böylece sadece *cis* izomeri oluşur. Kinetik olarak *cis* izomeri, termodinamik olarak da *trans* izomeri daha kararlıdır. *Cis* izomeri 180 °C'de 15 dak. bekletilirse *trans* izomerine dönüştürülebilir.

a. *Cis*-bis(glisinato)bakır(II) monohidrat kompleksinin hazırlanması

Kimyasal veriler:

Bileşik	MA (g/mol)	Miktar (mg)	mmol	EN(°C)
Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	199,65	100	0,5	
Glisin	75,07	75	1,0	245 (bozunur)

Deneyin yapılışı:

10 mL'lik bir beherde 100 mg (0,5 mmol) bakır(II) asetat monohidrat 1,5 mL sıcak saf suda çözülerek üzerine 1 mL % 95'lik sıcak alkol ilave edilir. Beher bir manyetik karıştırıcıya yerleştirilerek karışımın sıcaklığı 70 °C'de korunur. Daha sonra bu karışıma 1 mL sıcak saf suda çözülmüş 75 mg (1 mmol) glisin eklenir. Karışımın miktarına bağlı olarak 70 °C'de karıştırılmaya devam edilir. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 10 dak. buz banyosunda bekletilir. Oluşan kristaller süzülür, 100 µL soğuk etanolle yıkanır ve süzgeç kâğıdı arasında kurutulur. Diğer metal-glisin kompleksleri de benzer yolla hazırlanabilir.

b. *Trans*-bis(glisinato)bakır(II) kompleksinin hazırlanması

(a)'da elde edilen *cis* izomerin ~35 mg'ı bir test tüpüne konur ve manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan alüminyum blokta karıştırarak 15 dak. süre ile 220 °C'de ısıtılır. Tüp uzaklaştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutulur. Sonuçta *cis* izomer *trans* izomere dönüştürülmüş olur.

Ürünlerin tanınması

1. *Cis* ve *trans* izomerlerin IR spektrumları alınarak karakteristik titreşimler belirlenir. Cu-N titreşimleri 450–500 cm⁻¹ ve Cu-O titreşimleri 250–350 cm⁻¹'de gerçekleşir.
2. Ürünlerin termogravimetri (TG) ve diferansiyel termik analiz (DTA) eğrileri alınarak *cis*, *trans* dönüşümüne ilişkin sıcaklık kolaylıkla gözlenebilir.

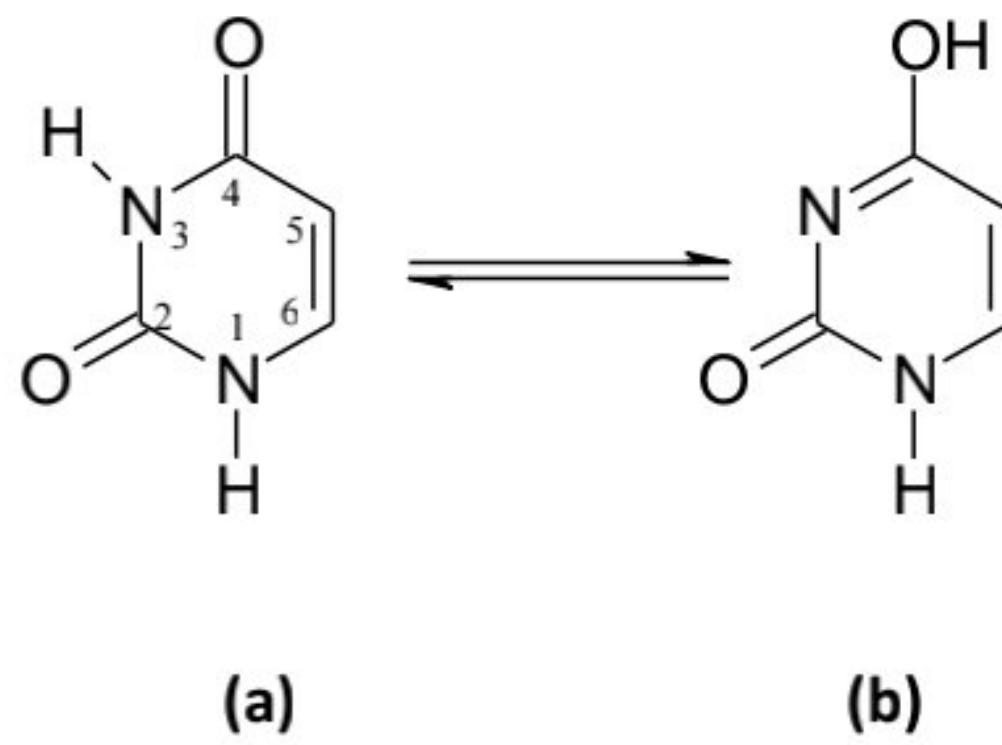
Sorular:

1. *Cis*-bis(glisinato)bakır(II) kompleksinin açık yapısını gösteriniz. Bu kompleks sentezinde çıkış maddesi olarak niçin bakır asetat kullanılır? Açıklayınız.
2. % 95 verimle 0,12 g glisin kullanarak kaç gram bis(glisinato)bakır(II) monohidrat sentezlenebilir? Hesaplayınız.
3. 2+ ve 3+ yüklü metal iyonlarının oluşturacağı komplekslerin geometrileri hakkında bilgi veriniz.

4. Niçin özellikle parmak izi bölgesinde ($800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) trans bileşiğin IR spektrumu *cis* bileşikten daha basittir?

8.5.3 Metal-Urasil Kompleksleri

Serbest pürin ve pirimidin bazları (Şekil 20) suda iyi çözünmezler ve pH'a bağlı olarak keto-enol tautomerisi gösterirler. Pürin ve pirimidinler ayrıca laktam ve laktim şeklinde de bulunabilirler. Fakat guanin ve timin daha çok laktam şeklindedir. Urasil, pH=7'de laktim şeklinde bulunur (Şekil 34).



Şekil 34. Urasilin (a) laktam, (b) laktim şekli

Urasil, iğne kristaller şeklinde kristallenir ve $338\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de erir. Sıcak suda, NH_4OH ve diğer alkali çözücülerde çözünmesine rağmen alkol ve eterde çözünmez. Urasilde bulunan 1 ve 3 numaralı hidrojenler oynak hidrojenlerdir ve şartlara bağlı olarak azot ve oksijen atomuna bağlanabilirler. UV ve IR çalışmalarıyla urasilin daha kararlı diketo şeklinde olduğu belirlenmiştir. Sulu çözeltide diketo tautomerinin kararlı olması, halka azotlarının proton içermesinden kaynaklanır. Buna bağlı olarak urasilin metallere oksijen atomu üzerinden koordine olabileceği belirtilmektedir.

Pirimidin, pürin ve nükleotitlerin metal komplekslerinin çoğu biyokimyasal sistemlerde önemli roller oynarlar.

a. Diklorodiaquaurasilnikel(II) monohidrat polimerik kompleksinin hazırlanması

Kompleksler, metal-ligant oranı 1:1 mol alınarak hazırlanır. 0,001 mol metal asetat (veya metal klorür) ve 0,001 mol ince toz haline getirilmiş urasil karıştırılır. Üzerine 50 mL etil asetat ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında iki saat süreyle karıştırılarak kaynatılır. Kompleks oluşumuyla renk değişimi gözlenir. Kompleks oluşumu

tamamlanınca karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak vakumda süzülür. Oluşan kristaller iki defa 5 mL' lik etilasetat ile yıkanarak kurutulur ve analizleri yapılmak üzere desikatörde saklanır.

Kompleksin tanınması:

1. Komplekslerin manyetik momentleri ile eşleşmemiş elektron sayıları hesaplanır.
2. IR spektrumu (KBr ile disk yapılarak) alınarak karakteristik titreşimler belirlenir.

9 MOLEKÜL MODELLEME

(Gaussian 03W Paket Programı Kullanılarak Elektronik Yapının Çıkarılması)

9.1 Giriş

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı ve kimyası denel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde bu tür öngörüler yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyacılar bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgiye sahip olurlar, ilaçta istenen özellikleri belirlerler, sonra bu özelliklere uygun sentezleri gerçekleştirirler. Bu da para ve zaman kaybını önler.

Molekül Modelleme yazılımları, kimyacılar için çok yardımcıdır. Bu programlar vasıtasıyla moleküller bilgisayar ekranında döndürerek değişik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları çizilebilir, MO enerji şemaları elde edilebilir.

Bu deneyde, Gaussian 03W paket programı kullanılarak moleküllerin üç boyutlu (3D) şekli oluşturulacak, geometri optimizasyonu ile moleküllerin geometrisi ve enerjisi belirlenecek, moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, teorik IR, UV ve NMR frekansları hesaplanacaktır. Ayrıca moleküllerin MO şemaları elde edilecek, Dolu En Yüksek Enerjili (DEYMO = HOMO) ve Boş En Düşük Enerjili (BEDMO = LUMO) Molekül Orbitallerinin şekli belirlenecektir.

9.2 Hesaplamalı Kimya'ya Kısa Bir Bakış

Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. **Hesaplamalı kimya** ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar, böylece deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de çalışmak mümkün olur. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu

hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar.

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır: Moleküler Mekanik Yöntemi (MM), *Ab initio* Yöntemi ve Yarı-Denel (semiampirik) Yöntem.

9.2.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

Bu yöntem bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. AMBER, CHARM ve HYPERCHEM, moleküler mekanik programlarından bazılarıdır. Bu yöntem oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Ancak, bu yöntemle elektronik yapıya bağıli olan özellikler elde edilemez.

9.2.2 *Ab initio* Yöntemleri

Kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağıli özellikler hesaplanabilir; bir tepkime mekanizması tam olarak modellenenebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE v.s. *ab initio* yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlardır.

Ab initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu yöntem MM ve yarı denel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanmaz. *Ab initio* hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron ihtimaliyet yoğunluğu (ρ) hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

9.2.3 Yarı Denel (semi-empirik) Yöntemler

ab initio ve MM yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceğı parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim entegralleri için yaklaşık fonksiyonların

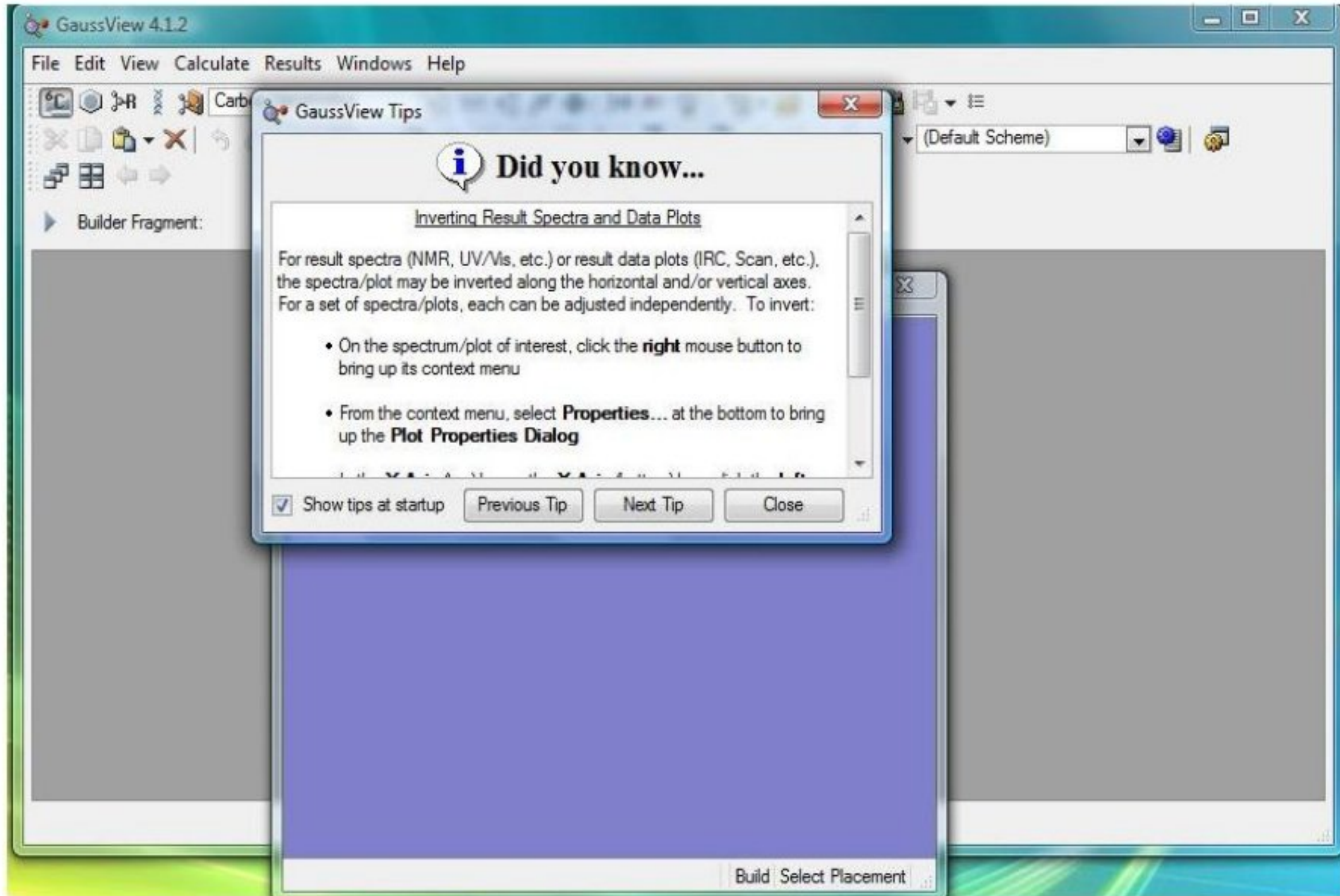
kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab initio* yöntemlerinden çok daha kısadır. Yarı denel bazı yöntemler şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1(Austin Model), PM3 (Parametric Method). Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM vs. dir.

9.3 Molekül Oluşturulması

Gaussian ile yapılan hesaplamaları daha çabuk ve pratik hale getirmek için **Gaussview 4.1** grafiksel arayüz programı kullanılır. Termokimyasal çalışmalar, izomer dönüşümleri, geçiş halleri vs. gibi spesifik çalışmalar için ekstra kodlama işlemleri yapılmalıdır.

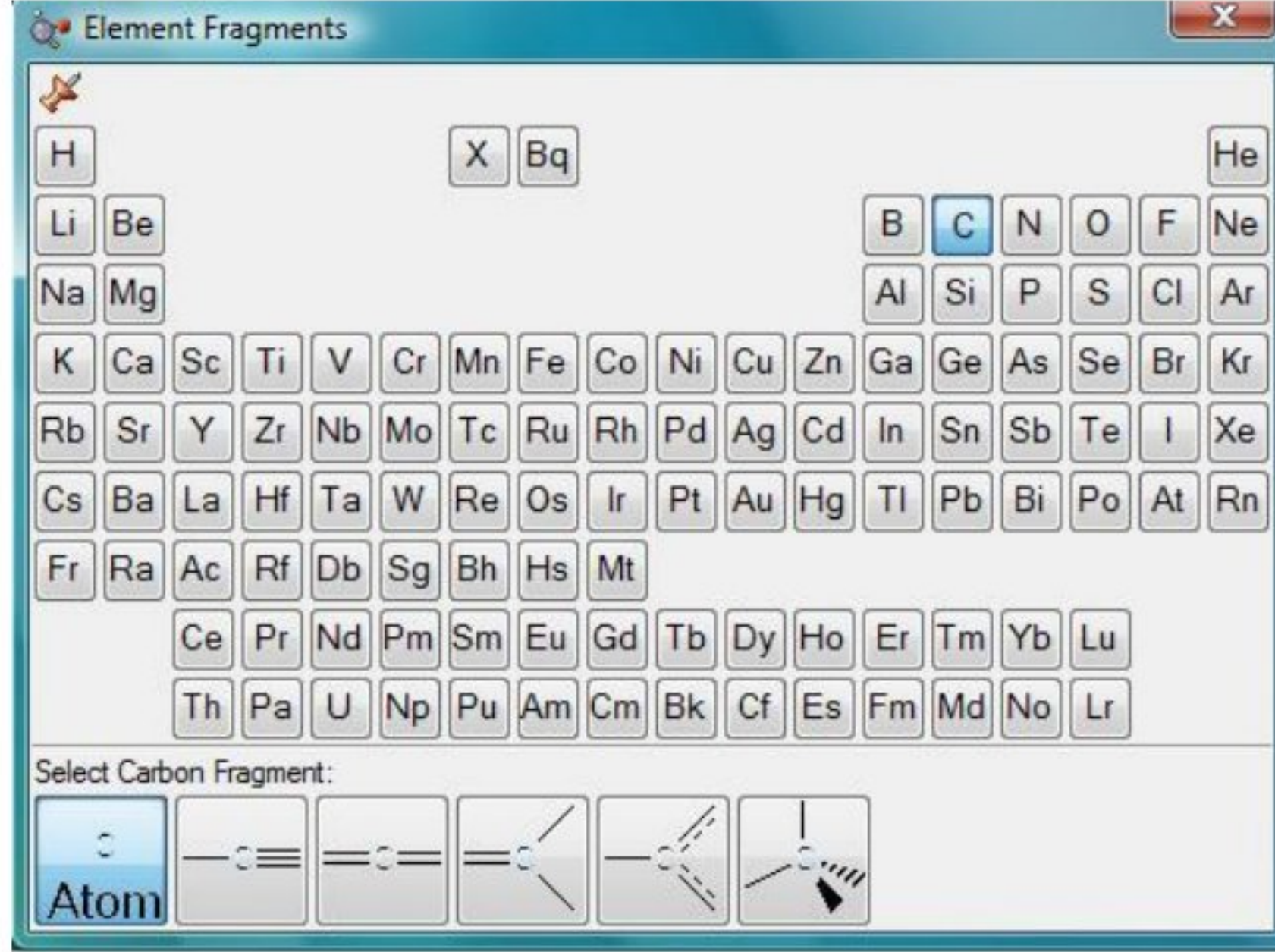
Hesaplamalara başlamadan önce işlemleri kolaylaştırmak açısından masaüstüne herhangi bir isimde çalışma klasörü oluşturulur. Oluşturulan girdi dosyaları ve elde edilen çıktı dosyaları bu klasöre kaydedilir.

- Masaüstünde Gaussview 4.1 simgesine çift tıklanarak gaussview çalıştırılır. **Gaussview Tips** penceresinin alt çubuğundaki **show tips at startup** yazısının işareti kaldırılır ve pencere kapatılır. Öndeki eflatun renkli pencere çizim alanı (Build Select Fragment), arkadaki pencere ise Gaussview ana penceresidir.



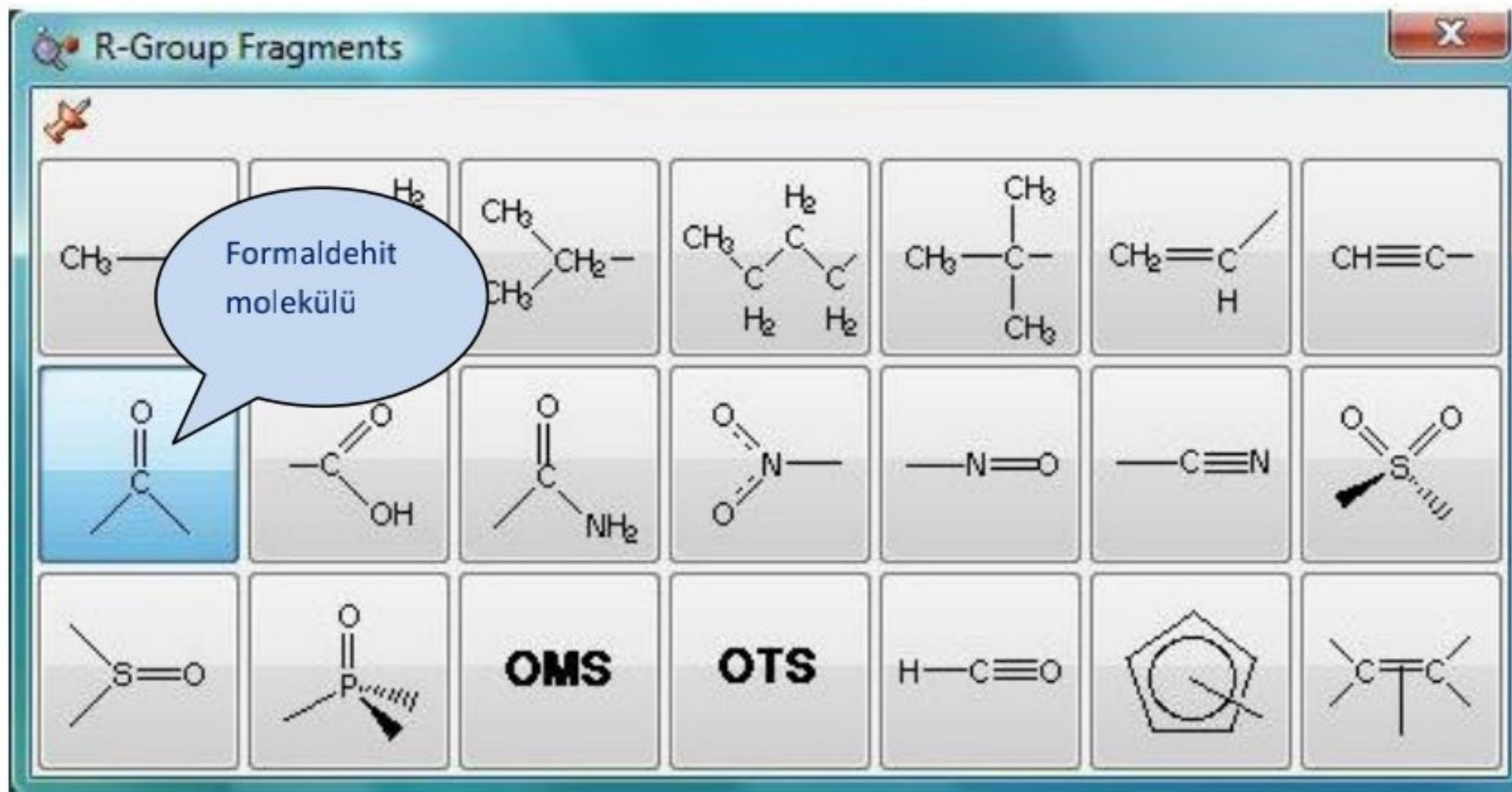
Şekil 35. Gaussview açılışında çıkan ekran

- Ana pencerede sol üst köşede yer alan **Element Fragments** araç düğmesine çift tıklanır (araç düğmelerinin hangi işlevi yaptığını görmek için farenin imleci ilgili düğmenin üzerine getirildiğinde altta görev çubuğunda o düğmenin işlevini gösteren bir yazı çıkar). Açılan **Element Fragments** penceresinde element olarak karbon seçilir ve alttaki **Select Carbon Fragment** bölümünde “C Atom” düğmesi tıklanır.

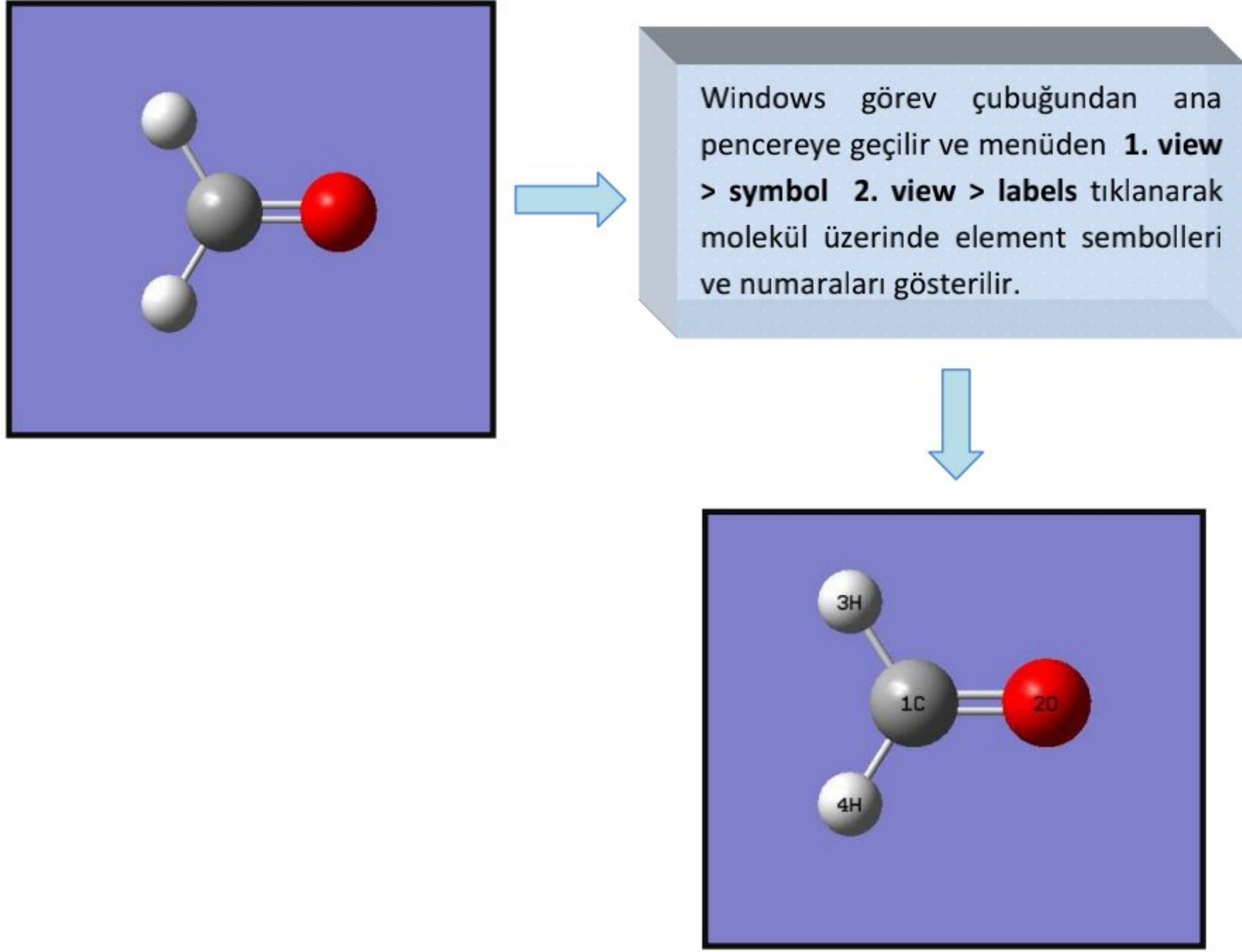


Şekil 36. Element Fragments penceresi

- Yine sol üstte yer alan **R-Group Fragments** araç düğmesi çift tıklanır. Açılan pencerede “formyl” grubu düğmesi tıklanır ve daha sonra çizim alanına tıklandığında formaldehit molekülü çizim alanına eklenmiş olur. Çizim alanının “ekranı kapla” düğmesine basılarak ekran büyütülür.

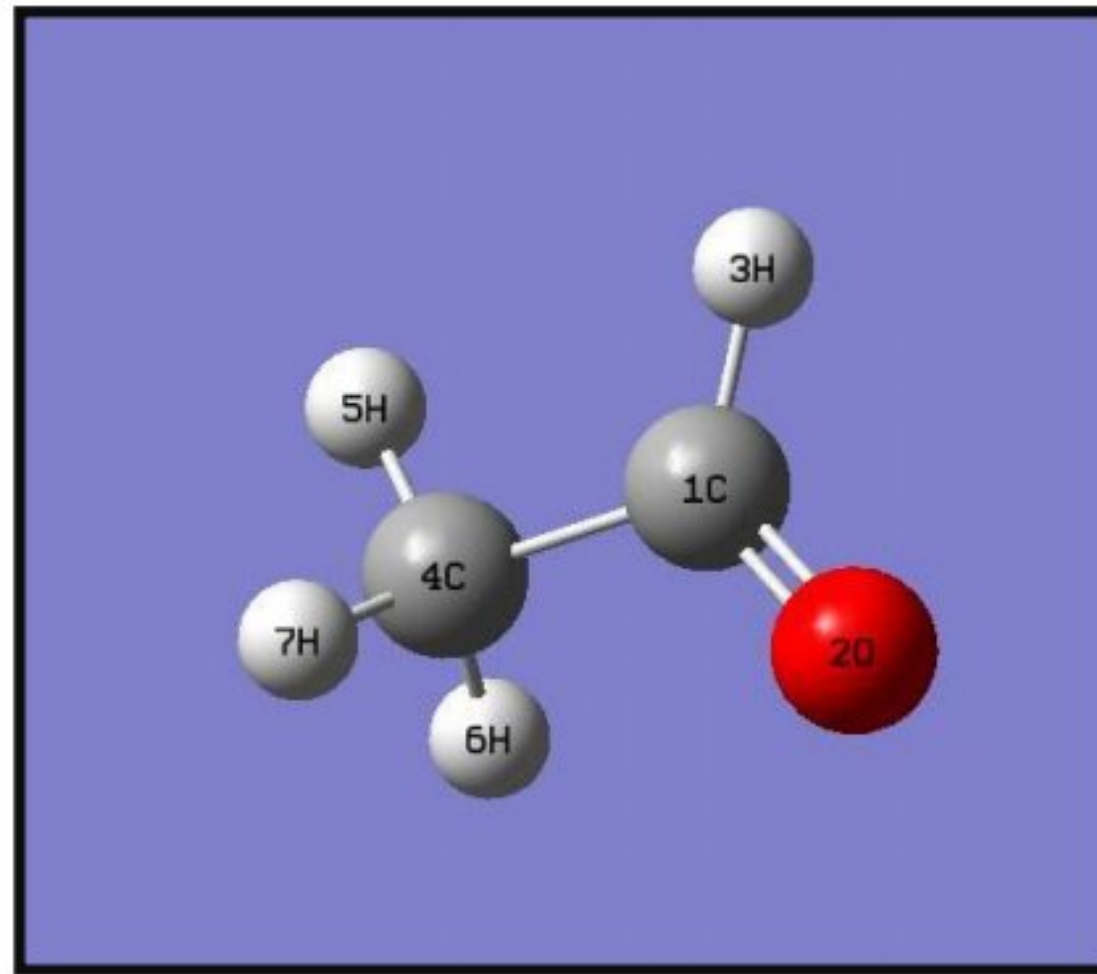


Şekil 37. R-group Fragments penceresi



Şekil 38. Çizim alanına molekülün eklenmesi ve sembollerin yerleştirilmesi

- Tekrar **Element Fragments** penceresi açılır ve bu sefer fragment olarak “Carbon Tetrahedral” seçilir.
- Çizim alanına gelinerek molekül üzerinde herhangi bir hidrojen üzerine tıklanır ve böylece o hidrojen atomu ile tetrahedral karbon yer değiştirmiş olur. Bu aşamada çalışma molekülümüz hazırlanmış oldu.



Şekil 39. Asetaldehit molekülü

Molekülü ya da herhangi bir atomu silmek için araçlar menüsünden **Delete Molecule** ya da **Delete Atom** düğmeleri kullanılabilir. Ana penceredeki araç düğmeleri kullanılarak istenilen yapıyı oluşturmak mümkündür. Molekülü döndürme işlemi fare ya da yön tuşları ile yapılabilir. Taşıma işlemi; yuvarlama tuşuna basarak, sağ-sol klik aynı anda kullanarak ya da **Alt + Üst Karakter** tuş kombinasyonu ile beraber fare ile tutarak çeşitli şekillerde yapılabilir. İstenilirse yeniden çizim alanı oluşturmak için **File > New > Create Molecule Group** tıklanır.

Bu esnada hesaplama işlemi için girdi (input) dosyası oluşturulmuş oldu. Girdi dosyaları *.gjf (gaussian job file) uzantılı dosyalardır. Hesaplama işlemi başlatıldığında ilgili molekülle ilgili tüm bilgilerin yer aldığı *.chk (checkpoint) uzantılı ikinci bir dosya program tarafından otomatik olarak kaydedilir. Hesaplama işlemi bittiğinde ise özet olarak sonuçları gösteren *.log ya da *.out uzantılı çıktı (output) dosyası diğer dosyaların yer aldığı klasöre program tarafından kaydedilir.

Dosyaların uzantılarını görebilmek için;

Windows XP kullanılıyorsa; **Bilgisayarım > Araçlar > Klasör Seçenekleri > Görünüm > Bilinen dosya türleri için uzantıları gizle** seçeneğinin işareti kaldırılır.

Windows Vista kullanılıyorsa; **Bilgisayarım > Düzenle > Klasör ve Arama Seçenekleri > Görünüm > bilinen dosya türleri için uzantıları gizle** seçeneğinin işareti kaldırılır.

Gaussian ile çalışırken uzantıların gösterilmiş olması zorunludur. Çünkü oluşturulan dosyalar aynı isimli, ancak farklı uzantılı olacaktır. Örneğin bu çalışmada geometri optimizasyonu işlemi için girdi dosyası çalışma klasörü içerisine **Asetaldehit_opt.gjf** olarak kaydedildiğinde, checkpoint dosyası **Asetaldehit_opt.chk** ve çıktı dosyası **Asetaldehit_opt.log** olarak aynı klasör içerisine program tarafından kaydedilir.

Dosyaların içeriği görüntülenmek istenirse üzerine sağ tıklanarak özellikler menüsünden not defteri ile açılabilir. Girdi dosyasının içeriğinde, ilk satırda checkpoint dosyasının adı ve kaydedileceği klasör, ikinci satırda hesaplama işlemi için seçilen yöntemi

belirten komut kısmı (**route section**) , dördüncü satırda hesaplama işleminin adı, (üçüncü satır (blank line) boş bırakılmıştır) yer alır. Şayet ad belirtilmemişse başlık gerekli anlamına gelen **Title Card Required** ifadesi yer alır. Bu kısmın adlandırılması tercihe kalmıştır. Beşinci satır yine boştur. Altıncı satırda ise ilgili molekülün yükü ve spin çokluğu yer alır. Yedinci satırdan itibaren molekülün kordinatları yer alır ve istenirse ekstra komutlar eklenebilir. Yani gjf dosyasının içeriği genel olarak 5 bölümden oluşur. Bunlar sırasıyla:

1) Checkpoint dosyasının adı ve kaydedildiği klasörün yolunu gösteren *sistem kaynağı bölümü* (Bu kısma ayrıca kullanılacak hafıza miktarı işlemci sayısı gibi sistemle ilgili parametreler tercihli olarak girilebilir)

2) Hesaplama yönteminin türünün yer aldığı komut Bölümü (bir veya birkaç satırdan oluşabilir)

3) Başlık satırı bölümü

4) Yük ve spin çokluğu bölümü

5) Bağ açıları ve uzunlukları gibi geometrik parametrelerin ve molekül kordinatlarının yer aldığı **molecule specification** bölümü (bu kısımda koordinatlar isteğe bağlı olarak Kartezyen koordinatlar ya da *Z-matrisleri* şeklinde girilebilir)

Normalde girdi dosyası bu şekilde text formatında oluşturulur ve programa hesaplama için gönderilir. Ancak bu yöntem genellikle karmaşık çalışmalarda kompleks bileşiklerin optimizasyonu, geçiş halleri, izomer ve konformasyon dönüşümleri, termokimyasal hesaplamalar vs.. gibi hesaplamalar için Gaussview ile girilmesi mümkün olmayan ve ilgili çalışma için gerekli olan extra parametrelerin ve komutların ilştirilmesinde kullanılır. (Daha ayrıntılı bilgi için http://www.gaussian.com/g_ur/g03mantop.htm adresine bakılabilir) Ayrıca çalışılan sistemin büyüklüğüne ve kompleksliğine göre hesaplamaların tamamlanması günler ve hatta haftalar alabilmektedir. Bu yüzden bu çalışmada örnek olarak basit bir molekül olan asetaldehitin geometri optimizasyonu yapılarak bağ açıları, uzunlukları, toplam enerjisi bulunacak ve bu optimize yapıdan yola çıkarak IR, UV ve NMR frekansları hesaplanacaktır.

Not: Bu çalışmada asetaldehit molekülü ile ilgili Optimizasyon, IR ve NMR hesaplamalarında molekülün varsayılan fiziksel hali gaz fazıdır. İstenirse calculation (hesaplama) penceresinde Solvation sekmesinde herhangi bir yöntem ve çözücü seçilerek çözelti fazında hesaplama yapılabilir. UV hesaplaması çözelti ortamında PCM (Polarizable Continuum Model) metodu kulalnılarak yapılacaktır.

9.4 Hesaplamalar

Çalışmaya başlamadan önce ilk iş olarak masaüstünde dosyaların kaydedilmesi için herhangi isimde bir çalışma klasörü oluşturulmalıdır. Yazılım İngilizce formatta hazırlanmış olduğu için klasörün adında Türkçe karakterler bulunmamalıdır (örneğin “çalışma” değil “calisma” şeklinde isimlendirilmelidir).

9.4.1 Geometri Optimizasyonu

Yukarıda anlatıldığı şekilde molekül oluşturulduktan sonra sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanır.

- **Calculate > Gaussian Calculation Setup** tıklanır.
- Açılan pencerede **Job Type** olarak **Optimization** seçilir.
- **Method** sekmesine geçilir ve Yöntem;

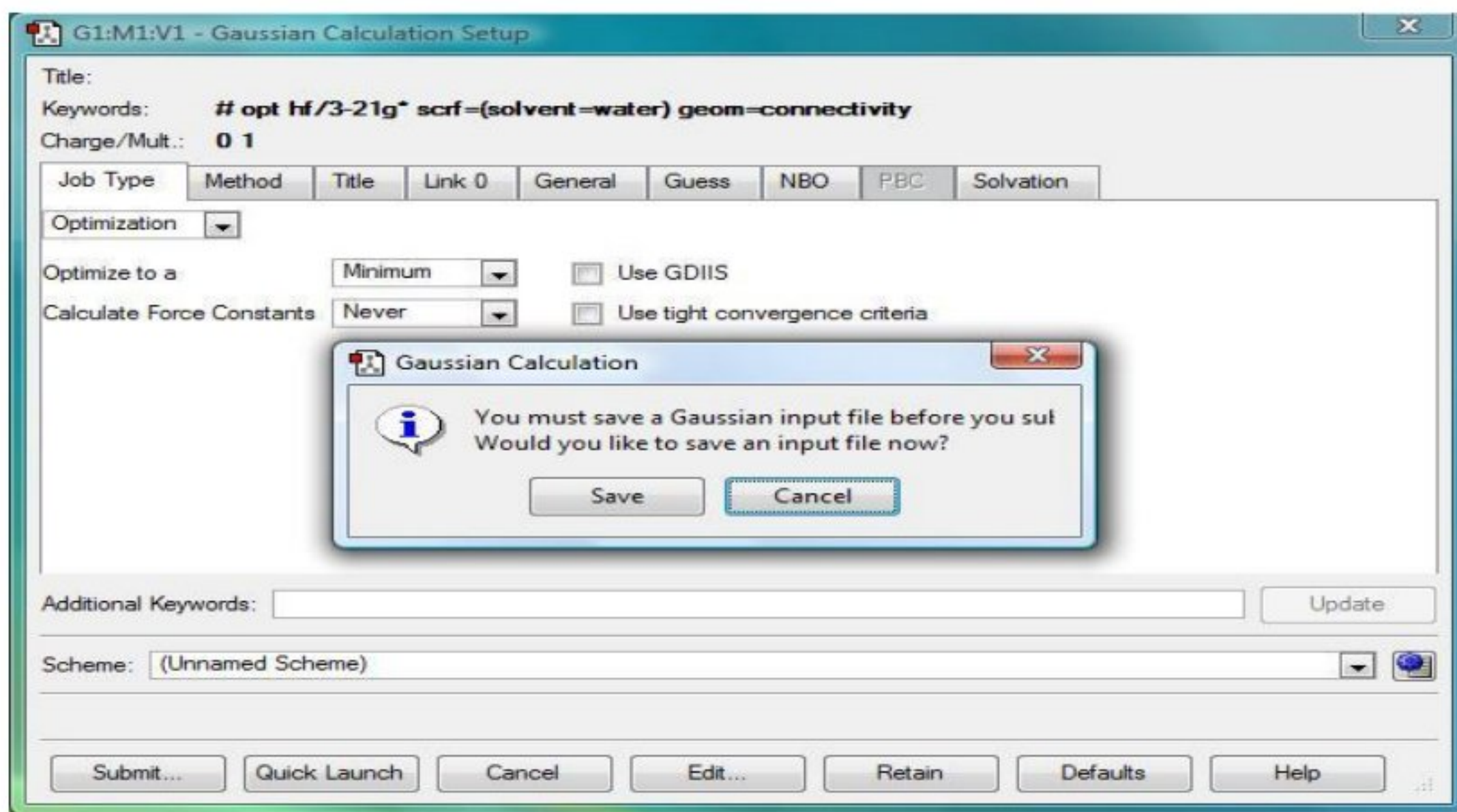
Ground State ↔ Hartree-Fock ↔ Restricted

Basis Set = 3-21G*

Charge (yük) = 0 Spin = 1 (singlet) olarak ayarlanır.

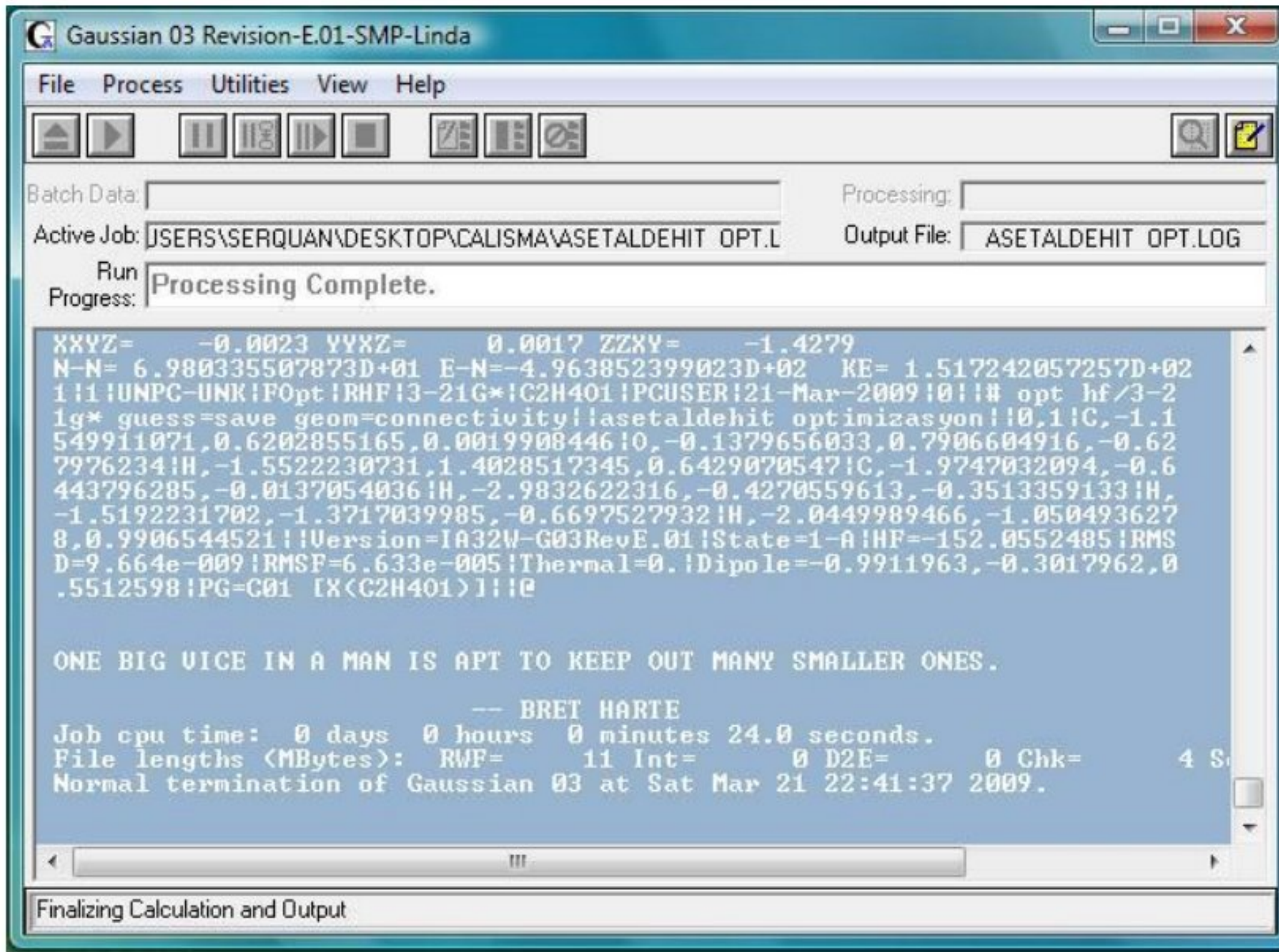
*Not: Asetaldehit molekülü kapalı kabuk (tam dolu) elektron yapısına sahip olduğu için kapalı anlamına gelen **Restricted** seçeneği seçilmiştir. Bazı katyonlar, anyonlar ve radikaller gibi açık kabuk (tam dolu olmayan) elektron yapı sistemler için **Unrestricted** seçeneği işaretlenmeli, doğru yük ve spin çokluğu değerleri girilmelidir. Bizim molekülümüz nötral olduğu için **yük = 0** ve **spin çokluğu da 1 (singlet)** olarak girilmiştir.*

- **Title** sekmesine geçilir ve başlık olarak “Asetaldehit Optimizasyon” yazılır.
- **Guess** sekmesinde **Save orbitals to checkpoint** seçeneği işaretlenir (Molekül orbitallerinin hesaplanması için bu seçenek işaretlenir).



Şekil 40. Gaussian Hesaplama Penceresi

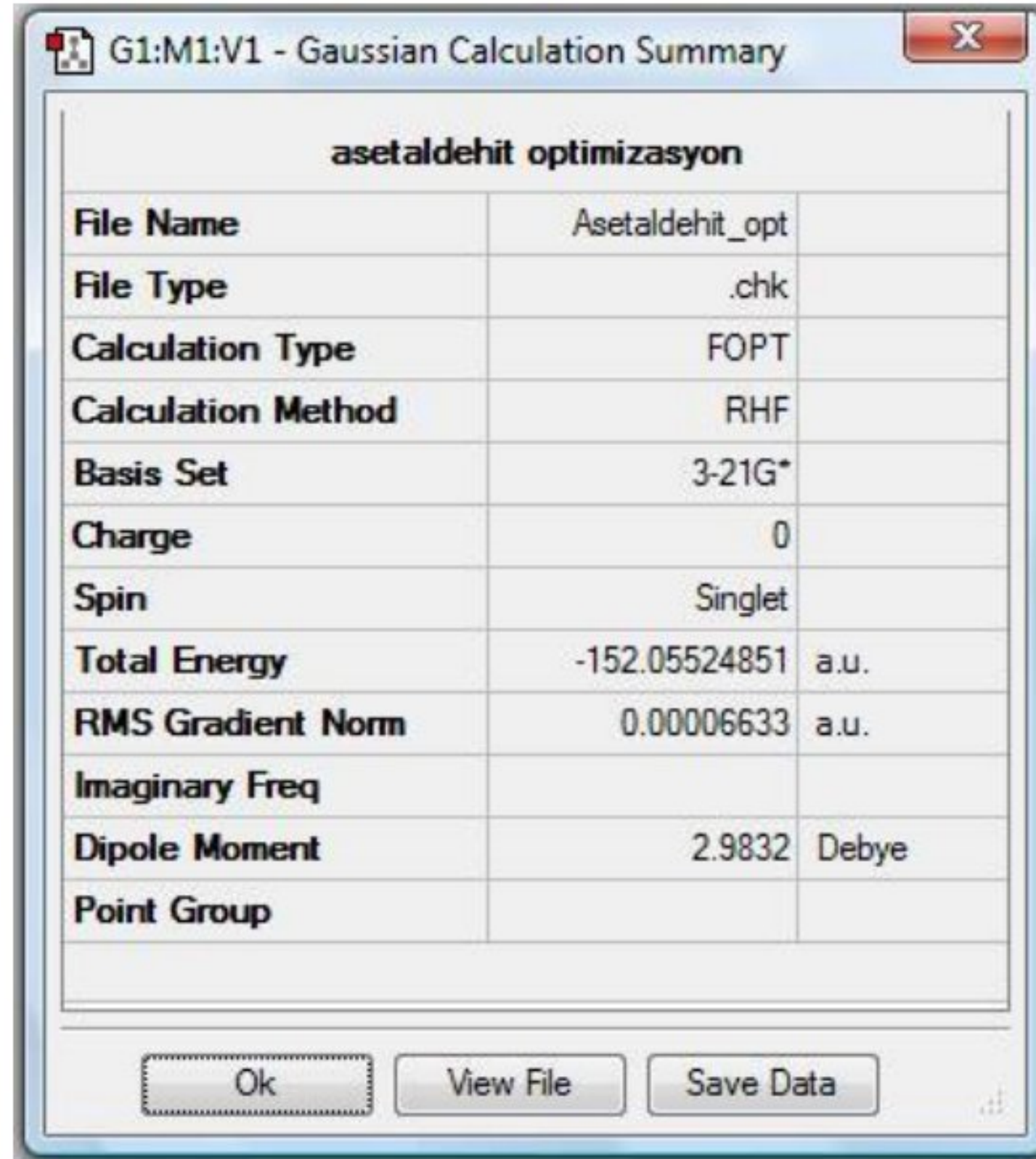
- **Submit (gönder)** düğmesine tıklandığında Gaussian' a hesaplamayı yapmak üzere girdi dosyasının gönderilmesi için komut verilmiş olur. Çıkan uyarı penceresi girdi dosyasının öncelikle kayıt edilmesi gerektiğini belirtmektedir.
- **Save (kaydet)** tıklanır ve açılan pencerede dosya adına **Asetaldehit_opt** yazılır. Dosya türü olarak *.gjf seçilir ve masaüstündeki "calisma" klasörüne kaydedilir.
- Çıkan pencerede **Submit the following file to Gaussian** ekranında **OK'** e tıklanır. ve program kendiliğinden açılarak hesaplama işlemine başlar.
- Hesaplama bittiğinde **Evet** tıklanarak Gaussian kapatılır. Çıkan pencerede **Cancel** tıklanır.



Şekil 41. Gaussian çalışma ekranı

- Calisma klasörü içersinde **Asetaldehit_opt.chk** dosyası çift tıklanarak Gaussview ile açılır. **Results > Summary** tıklandığında hesaplama işleminin özetini veren küçük bir tablo açılır. Burada molekülün toplam enerjisi ve dipol momentleri yer alır. Nokta grubu hesaplamada istenmediği için **Point Group** kısmı boştur.
- Enerji ifadesi **Hartree (a.u)** olarak verilmiştir. **Hartree** enerjisi, **Douglas Hartree** tarafından *temel haldeki hidrojen atomunun elektriksel potansiyel enerjisinin mutlak değeri* olarak tanımlanır. Joule ve eV değeri olarak karşılığı aşağıda verilmiştir.

1 Hartree ya da 1 a.u (atomik birim) = 2625,5 KJ/mol = 27,212 eV

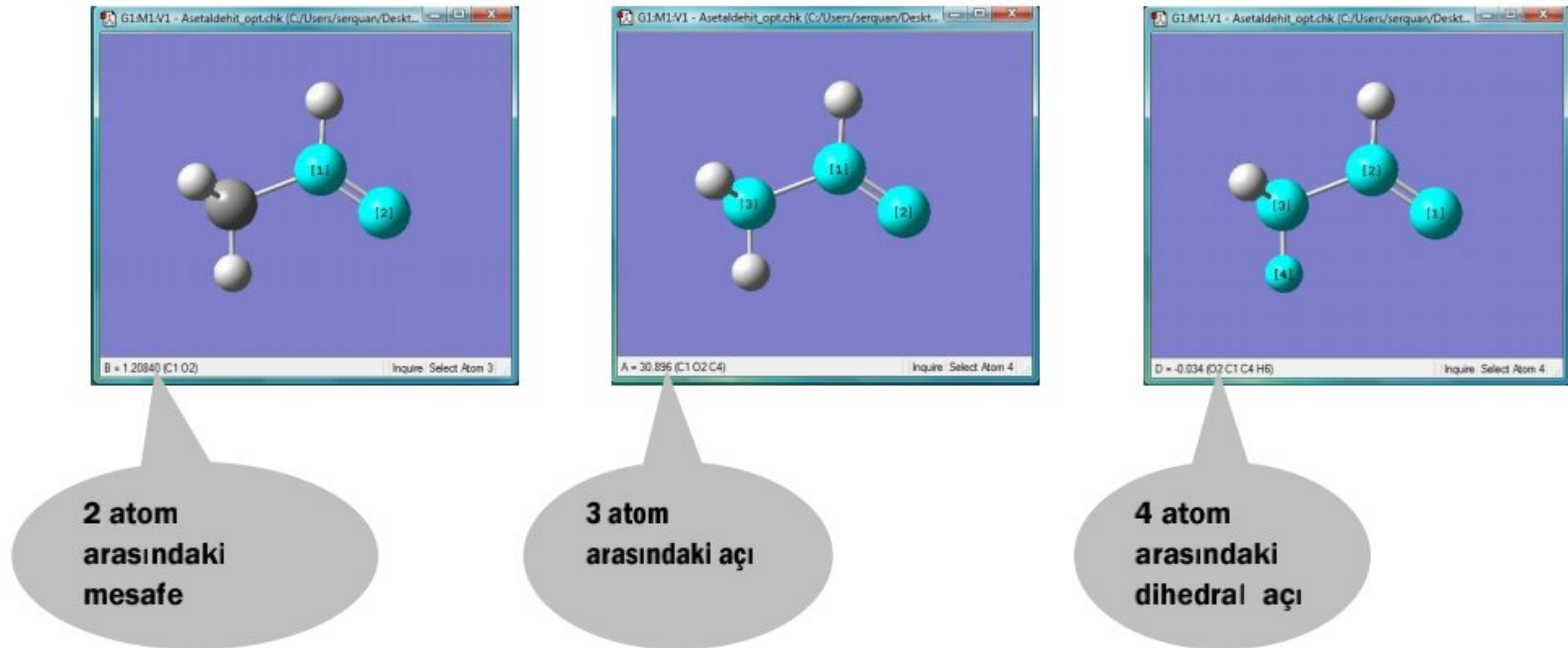


asetaldehit optimizasyon		
File Name	Asetaldehit_opt	
File Type	.chk	
Calculation Type	FOPT	
Calculation Method	RHF	
Basis Set	3-21G*	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Total Energy	-152.05524851	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00006633	a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	2.9832	Debye
Point Group		

Ok View File Save Data

Şekil 42. Optimizasyon özeti

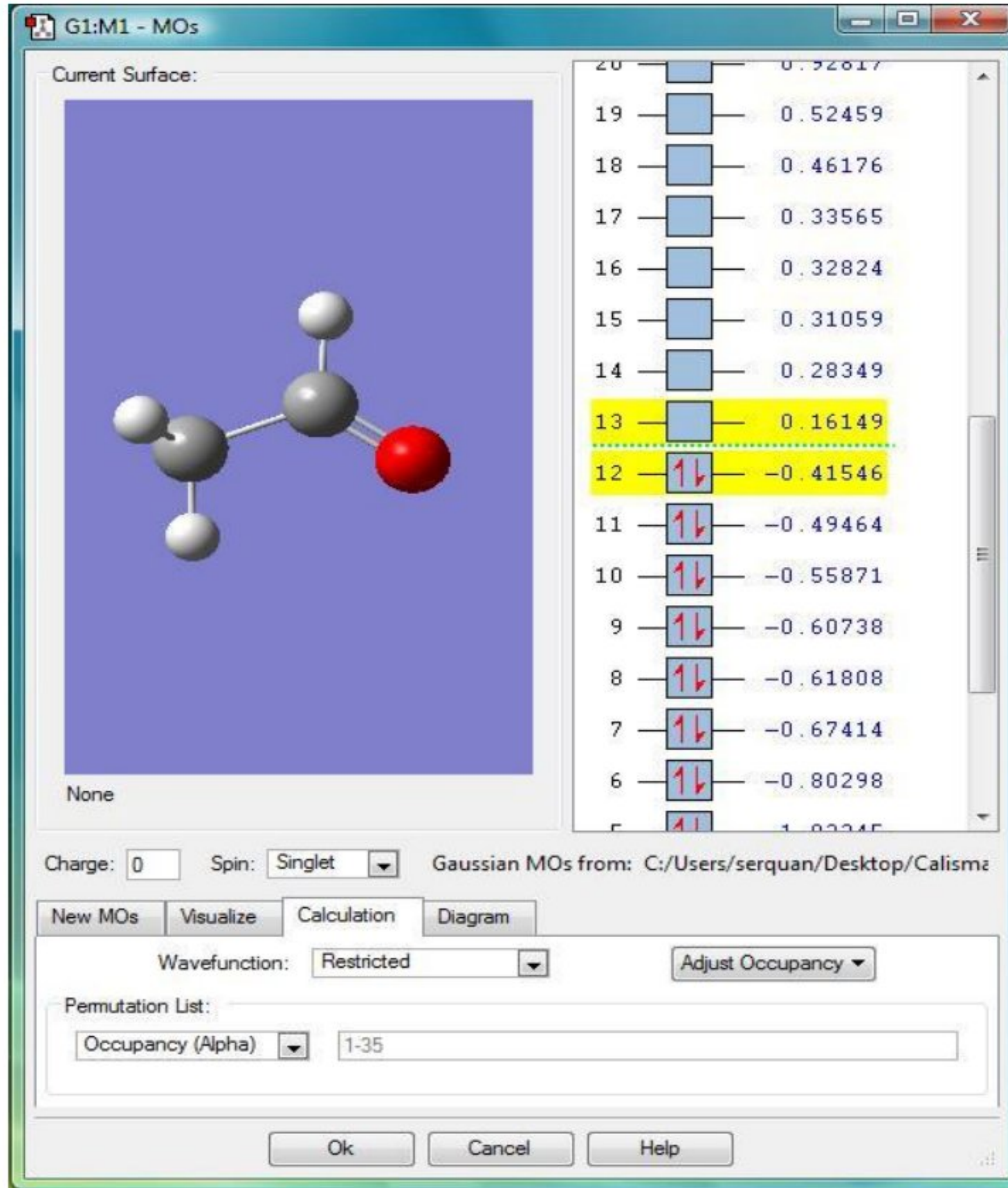
- Araç çubuklarında **Inquire** düğmesine tıklanır. Fare ile herhangi iki atom seçilir. Bu esnada görev çubuğunda yeşil renk ile seçili bu iki atom arasındaki mesafe verilir. Üçüncü bir atom seçilirse bu üç atom arasındaki açı, 4 atom seçilirse bu sefer atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki açı (dihedral açı) verilir.



Şekil 43. Seçili atomlar arasındaki bağlar ve açılar

DEYMO ve BEDMO'nun şekillerini ve molekül orbital şemasını göstermek için sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanır.

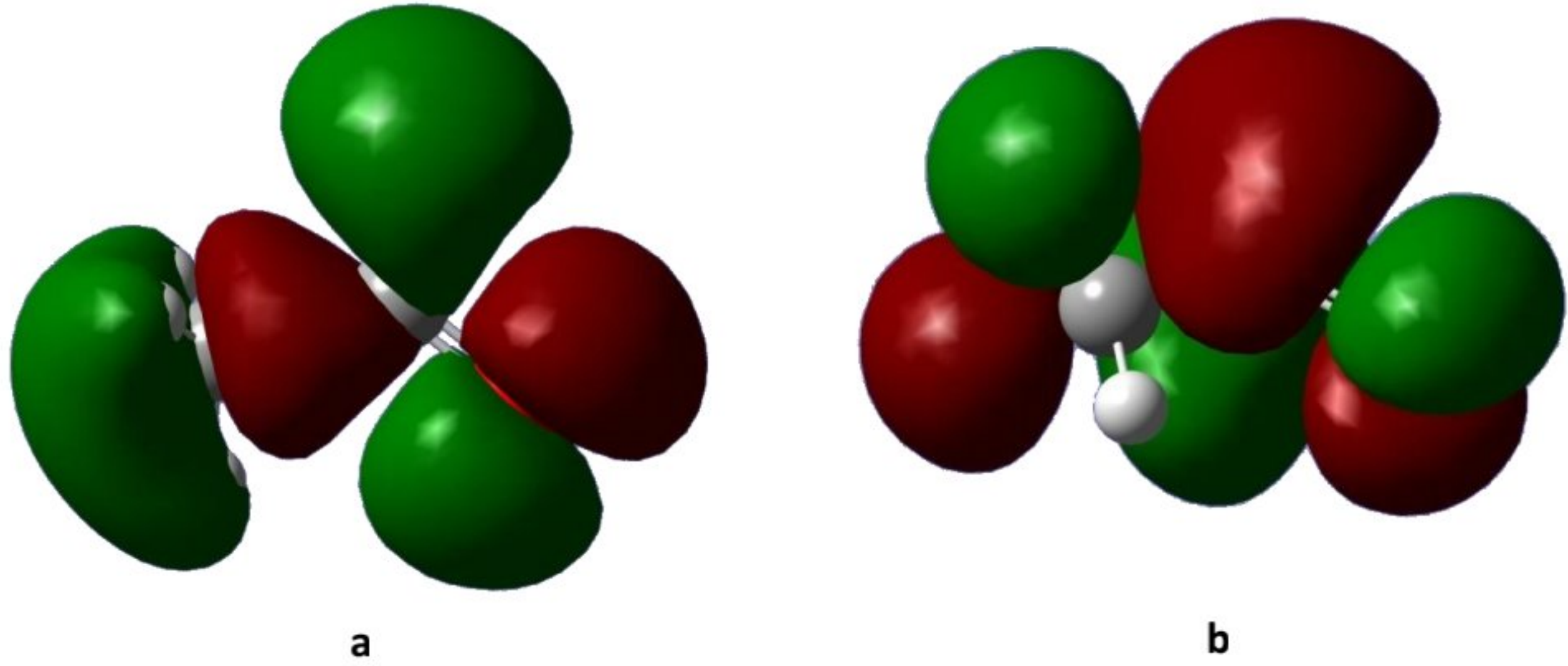
- **Edit > MOs...** ya da araç çubuklarından direk olarak **MO Editor** düğmesi tıklanır.



Şekil 44. Molekül orbital diyagramı

Sarı renkle işaretli olan orbitallerden 12 nolu orbital Dolu En Yüksek Enerjili Molekül Orbitali (DEYMO), 13 nolu orbital ise Boş En Düşük Enerjili Molekül Orbitalini (BEDMO) göstermektedir. Orbitallerin sağındaki rakamlar Hartree cinsinden enerji değerleridir.

Visualize sekmesine geçilir. **Add Type** olarak HOMO,LUMO seçilir ve **Update'** e basılır. Birkaç saniye beklendiğinde molekül orbitalin şekli gösterilir. Diyagramda orbital yanında bulunan kırmızı kutucuk şu anda o orbitalin (HOMO) gösterildiğini belirtmektedir. Diğer kutucuğa işaretlenirse diğer orbital (LUMO) görüntülenir. Bu şekilde **Add List** kısmına istenen numaralar yazılarak o orbitaller gösterilebilir.



Şekil 45. Asetaldehitin molekül orbitalleri (a: DEYMO, b: BEDMO)

- Tekrar ana menüden **Results > Charge Distribution** tıklandığında yük dağılımını gösteren bir pencere açılır. Burada görüldüğü gibi kırmızı renk negatif, yeşil renk pozitif yük yoğunluğunu işaret eder.

Diyagrama bakıldığında DEYMO orbitalinin enerjisi Bari merkezine göre 0,41546 a.u kadar düşük, BEDMO orbitalinin enerjisi 0,16149 a.u kadar yüksektir.

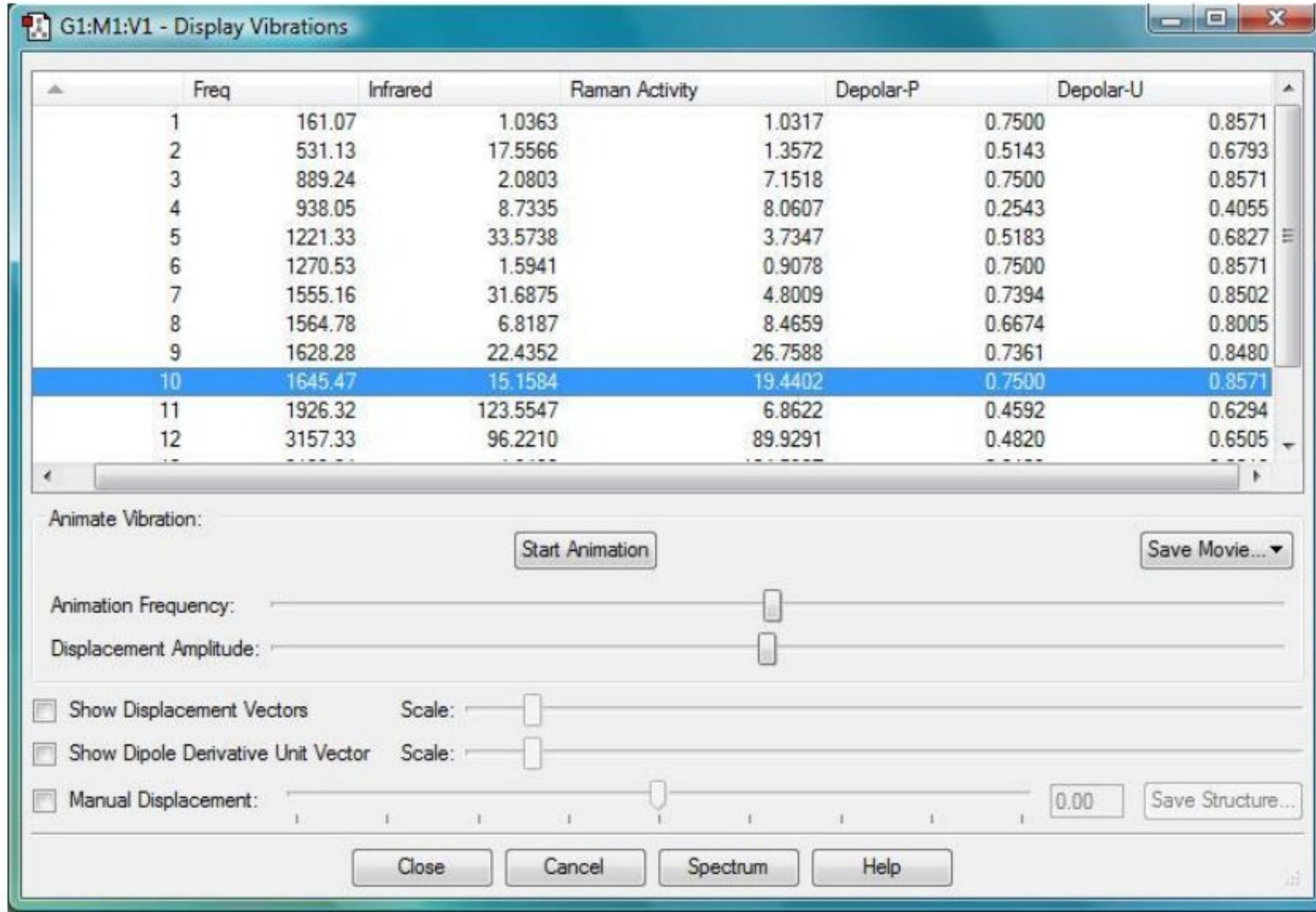
Diagram sekmesine geçip **Export Picture** tıklayarak diyagram resim dosyası olarak kaydedilebilir.

9.4.2 IR Titreşimlerinin Hesaplanması

Temel Setlerin (Basis Sets) kullanılmasının bir sonucu olarak, frekans hesaplamaları molekülün potansiyel enerji yüzeyinde **Stationary Points** (Durağan Noktalar) dediğimiz enerjinin minimum olduğu bölgelerde geçerlidir. Bu yüzden frekans hesaplamaları optimize geometrilerden çıkılarak yapılmalıdır. Bu nedenle, bu hesaplamaları yapmak için öncelikle aynı yöntemi kullanarak geometri optimizasyonu yapılmalıdır. Bununla birlikte yukarıda asetaldehit molekülü için geometri optimizasyonu yapılmıştır. Şimdi bu optimize yapıdan çıkarak aynı yöntemle (aynı teori seviyesinde ve aynı temel setler kullanılarak) asetaldehitin IR frekans değerleri teorik olarak bulunacaktır. Bunun için aşağıdaki adımlar izlenir.

- Masaüstünde Calisma Klasörü içersindeki **Asetaldehit_opt.log** ya da **Asetaldehit_opt.chk** dosyası açılır.
- Optimizasyon işleminde yapılanlar takip edilir. Sadece **Job Type** olarak **Freq.** seçilir. Diğer seçenekler aynıdır.

- **Submit** tıklandığında bu sefer dosya **Asetaldehit_freq.gif** olarak **calisma** klasörü içersine kaydedilir.
- Hesaplama işlemi bittiğinde **Asetaldehit_freq.chk** dosyası açılır.
- **Results > Vibrations** tıklanır.



	Freq	Infrared	Raman Activity	Depolar-P	Depolar-U
1	161.07	1.0363	1.0317	0.7500	0.8571
2	531.13	17.5566	1.3572	0.5143	0.6793
3	889.24	2.0803	7.1518	0.7500	0.8571
4	938.05	8.7335	8.0607	0.2543	0.4055
5	1221.33	33.5738	3.7347	0.5183	0.6827
6	1270.53	1.5941	0.9078	0.7500	0.8571
7	1555.16	31.6875	4.8009	0.7394	0.8502
8	1564.78	6.8187	8.4659	0.6674	0.8005
9	1628.28	22.4352	26.7588	0.7361	0.8480
10	1645.47	15.1584	19.4402	0.7500	0.8571
11	1926.32	123.5547	6.8622	0.4592	0.6294
12	3157.33	96.2210	89.9291	0.4820	0.6505

Şekil 46. Frekans değerleri tablosu

İlgili frekans değeri seçilip **Start Animation** düğmesine basıldığında o titreşim animasyonla gösterilir. Ancak bunun için bilgisayarınızda *Quick Time Player* yazılımının yüklü olması gerekmektedir. **Save Movie** düğmesine basılarak animasyon film dosyası olarak kaydedilebilir. **Spectrum** düğmesine basıldığında teorik spektrumu görmek mümkündür.

Frekans değerlerinin uyumsuz çıkmasının sebebi elektron korelasyonunun önemsenmemesinden dolayı yöntemden kaynaklanan sistematik hatalardan ileri gelir ve gerçek (deneysel) değerden yaklaşık % 10-12 lik bir sapmaya neden olur. Bununla birlikte Hartree-Fock seviyesinde hesaplanan frekansları 0,8929 gibi bir empirik faktörle ölçeklemek mümkündür. Bu faktörün kullanımıyla elde edilen değerlerin çok sayıda molekül üzerindeki deneysel sonuçlarla uyum içersinde olduğu gösterilmiştir.

Hartree-Fock' dan başka diğer yöntemlerle elde edilen frekansları da ölçeklemek mümkündür. **Tablo 9** birkaç önemli hesaplama tipi için bulunan ölçekleme faktörlerini göstermektedir.

Tablo 9. Çeşitli yöntemler için ölçekleme faktörleri

Yöntem	Ölçekleme Faktörü
HF/3-21G	0,9085
HF/6-31G(d)	0,8929
MP2(full)/6-31G(d)	0,9427
MP2(FC)/6-31G(d)	0,9434
SVWN/6-31G(d)	0,9833
BLYP/6-31G(d)	0,994
B3LYP/6-31G(d)	0,9613

Tablodan görüldüğü gibi kullanılan yöntemin seviyesi arttıkça ölçekleme faktörleri 1 e yaklaşmakta, yani hesaplanan değerlerin doğruluğu artmaktadır. Örneğin Bauschlicher ve Partridge B3LYP/6-311+G(3df,2p) teori seviyesi için ölçekleme faktörünü 0,989 olarak hesaplamışlardır. Bu değer kabaca 1'e eşit kabul edilebilir büyüklüktedir ve deneysel Frekans değerleri ile örtüşmektedir.

Hesaplama ile elde edilen titreşim değerleri karmaşık yapıli moleküllerin deneysel spektrumlarında karakterize edilemeyen frekansların belirlenmesinde oldukça yararlıdır. Çünkü hesaplama sonucu elde edilen çıktı dosyasında titreşimlerin koordinatları XYZ Kartezyen koordinatlar cinsinden verilmektedir. Yüksek teori seviyesinde yapılan hesaplama sonucu elde edilen değerler uygun ölçekleme ile gerçek değerlere oldukça yaklaşır ve deneysel değerlerle mukayese edilerek deneysel titreşim frekansının türü belirlenebilir.

9.4.3 Geçiş Enerjilerinin Hesaplanması

Titreşim enerjilerinde olduğu gibi geçiş enerjilerinin hesaplanmasında optimize yapıdan yola çıkmak şart değildir. Ancak sonuçların doğruluğunun yüksek olması için optimize yapıdan çıkmakta fayda vardır.

Bu noktaya kadar yapılan hesaplamalar molekülümüzün temel hali için gerçekleştirilmiştir. Uyarılmış hal ise, daha yüksek enerjili elektronik moleküler sistem olarak basitçe tanımlanabilir. Bu hal, örneğin moleküler sistem UV-Görünür bölgedeki bir radyasyonla etkileşime maruz kaldığında kısa süreli olarak meydana gelir.

Bu bölümde Asetaldehit molekülü için ilk 3 birli (singlet) uyarılmış halin enerjisi hesaplanacak, bundan faydalanarak geçiş enerjileri bulunacak ve orbitaller arası geçişler gösterilecektir.

Yine calisma klasörü içersindeki **Asetaldehit_opt.log** dosyası çift tıklanarak Gaussview ile açılır. Burada görüntülenen geometri IR hesabında olduğu gibi optimize geometridir. Aşağıdaki adımlar sırayla izlenir:

- Optimizasyon işleminde kullanılan yöntem burada da kullanılır. Ancak **Job Type** olarak **Energy, Method** kısmında da **Ground State** (Temel Hal) değil **CIS** komutu seçilir. Birli haller arasındaki geçişlerle ilgilenildiğinden **States = Singlet Only** seçilir. İlk üç uyarılmış halin enerjisi istendiğinden **Solve for more states** seçeneği işaretlenir ve **N = 3** yazılır.
- **Title** sekmesine geçilir ve başlık olarak “Asetaldehit uyarılmış hal” yazılır.
- Asetaldehit için geçiş enerjileri çözelti fazında hesaplanacağından **Solvation** sekmesine geçilir ve **Model = CPCM , Solvent (Çözücü) = Water** seçilir.
- **Submit** tıklanır ve gjf dosyasının adı **Asetaldehit_CIS.gjf** olarak girilip kaydedilir. **OK** tıklandığında hesaplama işlemi başlamış olur.
- Hesaplama işlemi bittiğinde **Asetaldehit_CIS.log** dosyası çift tıklanarak açılır.
- **Results > View File** tıklanır ve dosya text belgesi olarak görüntülenmiş olur.
- Text ekranında iken klavyeden **Ctrl + F** tıklanır. Açılan **Bul** penceresine **Excitation energies (uyarılma enerjileri)** yazılır ve **Enter** tuşuna basılır.
- Dosya içersinde *Excitation energies and oscillator strenghts* başlıklı bölüm bulunmuş olur.

```
Excitation energies and oscillator strenghts:

Excited State  1:  Singlet-A      4.8259 eV  256.91 nm  f=0.0000
   12 -> 13      0.68814
This state for optimization and/or second-order correction.
Copying the excited state density for this state as the 1-particle
RhoCI density.

Excited State  2:  Singlet-A      9.8507 eV  125.86 nm  f=0.0001
   7 -> 13      -0.29229
   8 -> 13       0.50766
  10 -> 13       0.37331

Excited State  3:  Singlet-A     10.4680 eV  118.44 nm  f=0.3612
   9 -> 13       0.12157
  11 -> 13       0.65459
  12 -> 18      -0.11439
DoAtom=TTTTTTT
```

Şekil 47. Asetaldehit_CIS.log dosyası (text olarak açılmış) içersinde yer alan uyarılma enerjilerine ait bilgiler

Şekilde görüldüğü gibi birinci uyarılmış birli halin enerjisi 4,8259 eV ve dalga boyu 256,91 nm'dir. İkinci ve üçüncü uyarılmış hallerin enerjisi ve dalga boyu da ayrıca görülmektedir.

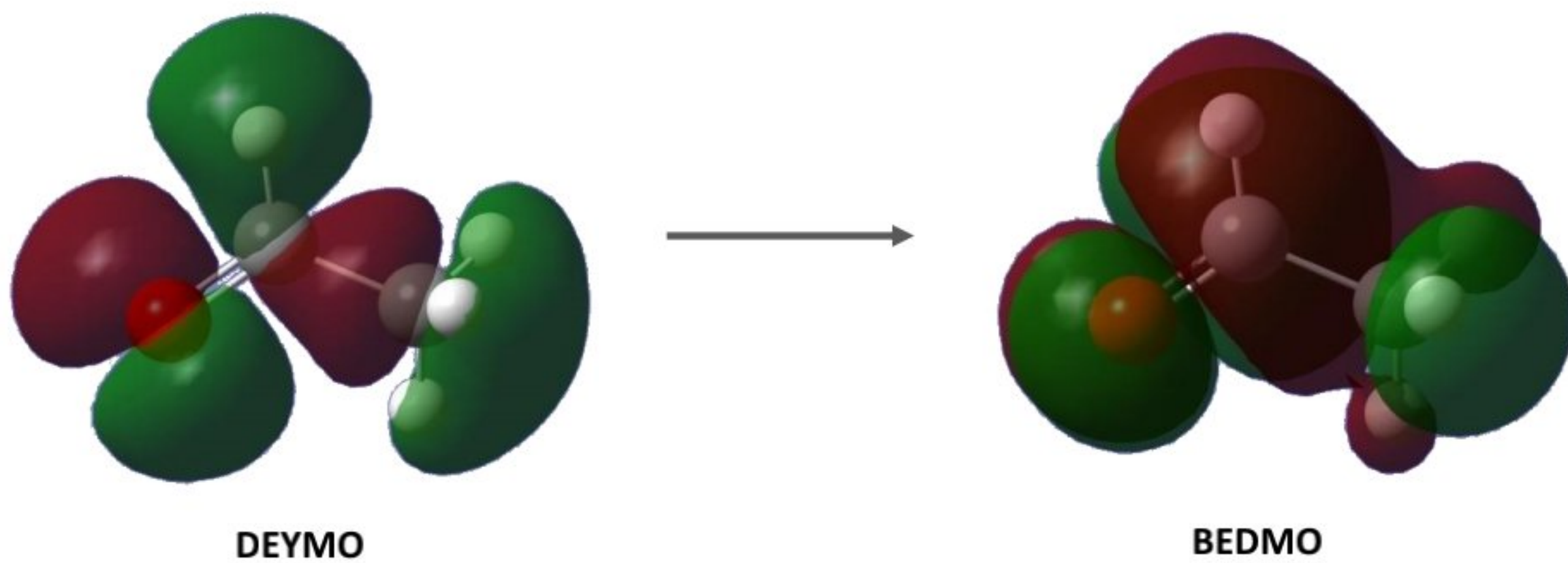
Üçlü (triplet) hallere olan geçişler spin yasaklı geçişler olduğundan bu çalışma için dikkate alınmamıştır.

Ayrıca rakamlarla, ilgili geçişlerin hangi molekül orbitalleri arasında olduğu da gösterilmektedir.

Birinci geçiş 12 ile 13 no'lu, yani DEYMO ve BEDMO arasındaki geçiştir. Aynı zamanda bu molekül için en düşük enerjili geçiştir. Daha önceki bilgilerimizden faydalananarak bu geçişin $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olduğu söylenebilir. İkinci geçiş (Excited State 2) $\pi \rightarrow \pi^*$ ve üçüncü geçiş (Excited State 3) ise $\sigma \rightarrow \pi^*$ geçişidir.

Birinci geçişin enerjisi 4,8259 eV = 0,1773 Hartree dir.

Burada akla şu soru gelebilir. 12 ve 13 nolu orbitaller arasındaki enerji farkı ilk optimizasyon hesabından $0,16149 + 0,41546 = 0,57695$ Hartree olmalıdır ve ikinci hesaptan tamamen farklıdır. Ancak unutulmaması gereken, buradaki hesaplamanın çözelti fazında yapılmış olduğudur. Ayrıca CalcFC, CalcAll ve Tight gibi optimize edilmesiyle elde edilen bir sonuçtur. Gerçekte optimizasyon işlemi **Global minimum** olarak adlandırılan gerçek en düşük enerjili noktayı bulana kadar programa tekrarlamalı olarak yaptırılır. Bu ise oldukça zaman alıcıdır ve bu çalışmada dahil edilmemiştir.



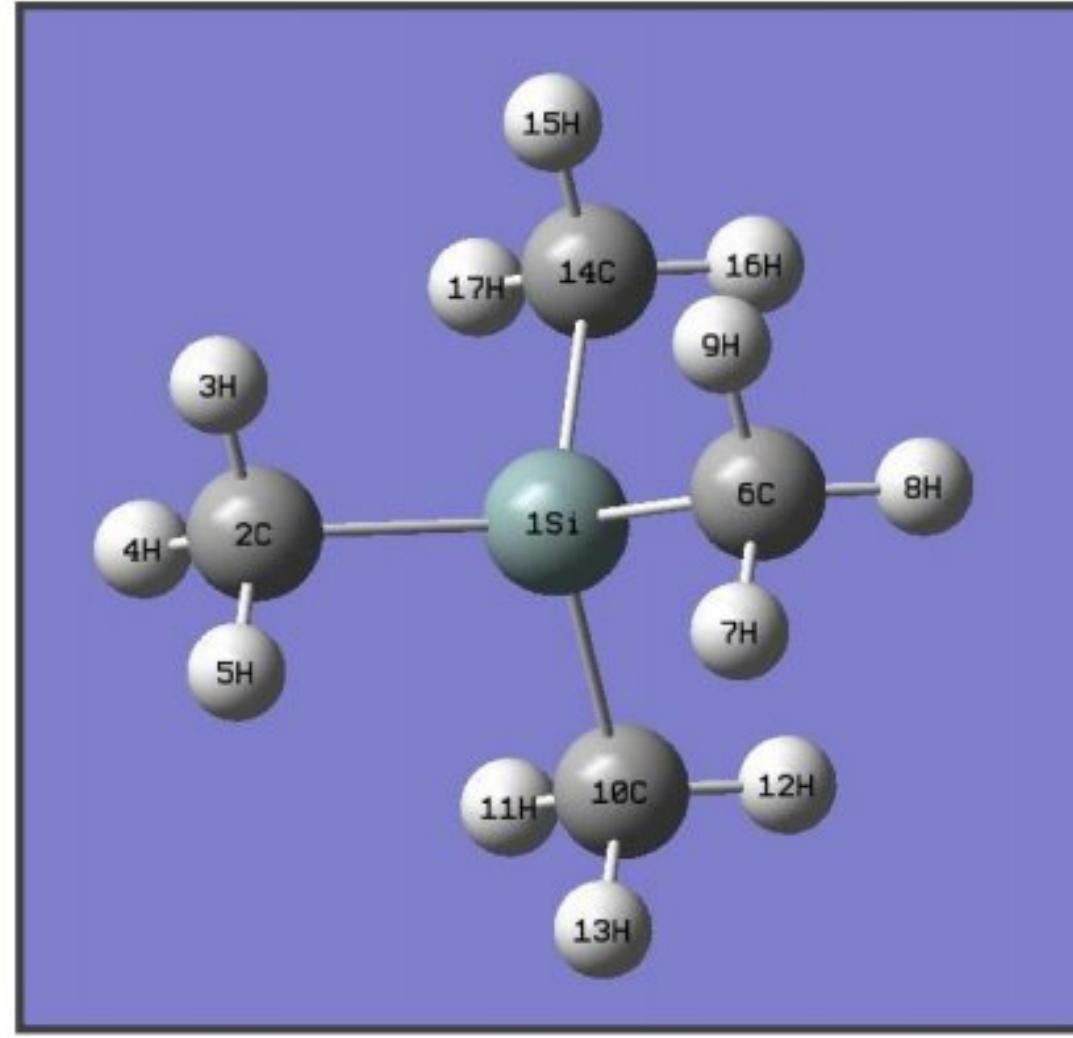
Şekil 48. DEYMO ve BEDMO orbitalleri arasında meydana gelen $n \rightarrow \pi^*$ geçişi

İlk optimize yapıya göre enerjilerin farklı olmasından dolayı orbitallerin (özellikle BEDMO) şekli de farklıdır.

Deneysel değerlerle uyuşan sonuçlar elde etmek için Daha yüksek teoride çalışılmalıdır. Ardışık olarak enerji hesabı ve optimizasyon hesabı yapılmalı, son iki hesaplamada elde edilen enerji değerleri arasındaki fark 10^{-8} den daha küçük oluncaya kadar, yani pratik olarak iki değer aynı oluncaya kadar işleme devam edilmelidir. Final (global minimum) yapıyı elde ettikten sonra diğer hesaplamalarda bu yapıdan çıkılarak yapılmalıdır.

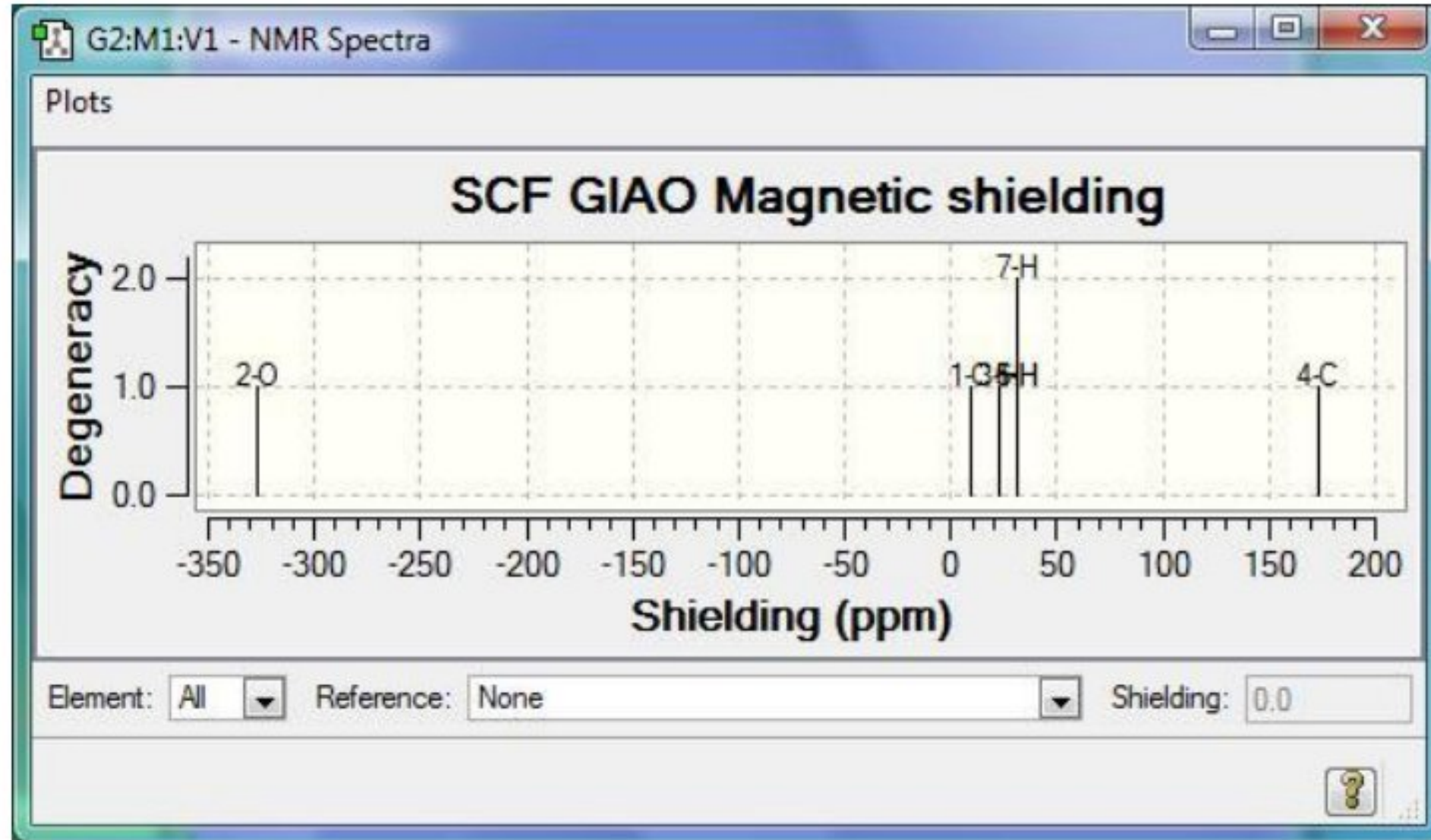
9.4.4 NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Hesaplanması

Bu yöntem ile herhangi bir element için NMR değerleri ve manyetik duyarlık hesaplanabilmektedir. NMR izotropik kimyasal kayma değerlerinin doğru olarak hesaplanabilmesi için önceki hesaplamalarda kullanılan yöntemlerden daha yüksek seviyede çalışılması gerekir. Hesaplama için diğerlerinde olduğu gibi yine optimize yapıdan yola çıkılır. Bağlı kimyasal kaymanın bulunabilmesi için tetrametilsilan (TMS) için de aynı işlemler yapılır ve aradaki fark alınmalıdır. Ancak Gaussview içersinde Referans madde (TMS) için HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-311G(2d,p) yöntemleri kullanılarak hesaplanmış kimyasal kayma değerleri mevcuttur. Bu yüzden ayrıca hesaplama yapmaya gerek yoktur.



Şekil 49. TMS molekülü

- Hesaplama işlemi bittikten sonra **Asetaldehit_NMR.log** dosyası açılır.
- **Results > NMR** tıklanır.



Şekil 50. Asetaldehit molekülünün NMR spektrumu

- **Element** kısmında **H** seçilir
- **Reference** kısmında **TMS HF/6-31G(d)** seçilir.
- İmleç ile sinyaller üzerine tıklanarak altta **shift (kayma)** değerleri okunur.
- Aynı işlemler **Element** bölümünde diğer elementler için de yapılabilir.

Sorular:

Yukarıda anlatılanlardan faydalanarak Aşağıdaki moleküllerin geometri optimizasyonlarını yapıp, toplam enerji, dipol moment, molekül orbital diyagramı, IR, UV, NMR spektrumlarını, bağ açıları ve bağ uzunluklarını hesaplayınız.

1. Metanol
2. Fosfin
3. Diboran
4. Asetaldehit
5. Kloroform
6. Hidrojen siyanür
7. Formaldehit
8. Asetilen
9. Etilen
10. Asetonitril
11. Aseton
12. Metan
13. Azot dioksit
14. Nitrat anyonu
15. Hidrojen sülfür
16. Bortriflorür

17. Karbonat anyonu
18. Etan
19. Hidrojen florür
20. Hidrojen klorür
21. Berilyum hidrür
22. Karbon dioksit
23. Amonyak
24. Azot triflorür
25. Karbon monoksit
26. Fosfor pentaklorür
27. Su
28. Kükürt dioksit
29. Lityum hidrür
30. Dimetil eter
31. Kükürt trioksit
32. Diazot oksit
33. Fosfor triklorür
34. Hidrojen peroksit
35. Metilamin
36. Silisyum dioksit
37. Karbon disülfür
38. Tiyosiyanat anyonu
39. İzotiyosiyanat anyonu
40. Siyanat anyonu
41. Fulminat anyonu
42. İzosiyanat anyonu
43. Etilendiamin
44. Fosfor pentahidrür
45. Hipokloröz asit
46. Sülfürik asit
47. Nitrozil katyonu
48. Etilendiamin
49. Siklopentadienil katyonu
50. Benzoik asit
51. Anilin
52. Etil asetat
53. Cis-maleik asit
54. Trans-maleik asit
55. Nitrobenzen
56. Mellitik asit
57. Nikotinik asit
58. Asetik anhidrit

10. EKLER

10.1 Ek 1. Bazı Çözücülerde 2, 3, 4 ve 5 Elektrolit İyonu İçeren Yaklaşık 10^{-3} M Çözeltilerin 25 °C'deki Molar İletkenlik (Λ_M) Aralığı Değerleri ($\text{cm}^2\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

Çözücü	Dielektrik Sabiti, ϵ	Elektrolit Tipleri			
		1:1	2:1	3:1	4:1
Su	78,4	118–131	235–273	408–435	~560
Nitrometan	35,9	75–95	150–180	220–260	290–330
Nitrobenzen	34,8	20–30	50–60	70–82	90–100
Aseton	20,7	100–140	160–200		
Asetonitril	36,2	120–160	220–300	340–420	
Dimetilformamit	36,7	65–90	130–170	200–240	
Metanol	32,6	80–115	160–220		
Etanol	24,3	35–45	70–90		

10.2 Ek 2. Asit ve Bazların Yaklaşık Konsantrasyonları

Asit veya baz	% Ağırlık	Molarite
Asetik asit (saf)	99,8	17,4
Amonyak (sulu)	29	14,8
Hidroklorik asit	37	12,0
Nitrik asit	70	15,9
Perklorik asit	70	11,7
Fosforik asit	85	14,7
Sülfürik asit	96	18

10.3 Ek 3. Bazı Çözücüler ve Özellikleri

İsim	Formül	KN (°C)	EN (°C)	Dielektrik Sabiti(a), ε
Asetik asit	CH ₃ COOH	118	16,6	6,2
Aseton	(CH ₃) ₂ CO	56,2	-95,4	20,7
Asetonitril	CH ₃ CN	81,6	-45,7	36,2
Amonyak	NH ₃	-33,4	-77,7	27 (-60)
Benzen	C ₆ H ₆	80,1	5,5	2,3 (20)
Karbon sülfür	CS ₂	46,2	-111,5	2,6
Karbon tetraklorür	CCl ₄	76,5	-23	2,2
Klorobenzen	C ₆ H ₅ Cl	132	-46	5,6
Kloroform	CHCl ₃	61,7	-63,5	4,7
Sikloheksan	C ₆ H ₁₂	80,7	6,5	2,0
Cis-Dekalin		196	-43	2,2 (20)
Trans-Dekalin		187	-30	2,2 (20)
1,2-Dikloroetan	ClH ₂ CCH ₂ Cl	83,5	-35	10,4
o-Diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	180	-17	9,9
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	40	-95	8,9
Dietileter	(C ₂ H ₅) ₂ O	34,5	-116	4,3 (20)
Diglim	(CH ₃ OCH ₂ C	160		
Dimetilformamit	HCON(CH ₃)	152	-61	36,7
Dimetilsülfoksit	(CH ₃) ₂ SO	189	18,4	49
Diazot tetraoksit	N ₂ O ₄	21,3	-12,3	2,4 (18)
1,4-Dioksan	O(CH ₂ CH ₂) ₂	102	11,8	2,2
Etanol	C ₂ H ₅ OH	78,3	-114	24,3
Etil asetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H	77,1	-83,6	6,0
Formamit	HCONH ₂	193	2,6	110
Glim	CH ₃ O(CH ₂) ₂	83	-58	
Hekzametilfosforamit	[(CH ₃) ₂ N] ₃ P	233	7,2	30 (20)
n-Hekzan	CH ₃ (CH ₂) ₄ C	69	-95	1,9 (20)
Hidrojen siyanür	HCN	26	-14	115 (20)
Hidrojen florür	HF	19,5	-89,4	84 (0)
Metanol	CH ₃ OH	64,5	-97,5	32,6
Nitrik asit	HNO ₃	82,6	-41,6	
Nitrobenzen	C ₆ H ₅ NO ₂	211	5,8	35 (30)
Nitrometan	CH ₃ NO ₂	101	-28,5	38,6
n-Pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ C	36,1	-130	1,8
Fosforik asit	H ₃ PO ₄	213	42,4	
Piridin	C ₅ H ₅ N	116	-42	12,3
Kükürt dioksit	SO ₂	-10,1	-75,5	15,4 (0)
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	~305	10,4	101
1,1,2,2-Tetrakloroetan	Cl ₂ HCCHCl ₂	146	-36	8,2 (20)
Tetrakloroetilen	Cl ₂ C=CCl ₂	121	-19	2,5
Tetrahidrofuran	(CH ₂) ₄ O	66	-65	7,3
Tiyonil klorür	SOCl ₂	80	-105	9,2 (20)
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	111	-95	2,4
Su	H ₂ O	100,0	0	78,5

^a Dielektrik sabitleri için parantez içinde belirtilmeyen sıcaklıklar 25 °C'dir.

10.4. Ek 4. Isıtma ve Soğutma Banyoları

10.4.1 Soğutma Banyoları

a. Kuru buz (katı CO₂) - Organik Çözücü Banyoları ^a

Çözücü	Banyo Sıcaklığı (°C)
Karbon tetraklorür	-23
Asetonitril	-42
Sikloheksanol	-46
Kloroform	-61
Aseton	-78

^aÇözücü üzerinde bir miktar kuru buz kalana kadar küçük parçalar halinde katı CO₂ eklenmelidir. Değişik konsantrasyonlardaki CaCl₂-H₂O çözeltilerine katı CO₂ eklenerek de -50 °C'den 0 °C'ye kadar kullanışlı banyolar hazırlanabilir.

b. Sıvı Azot-Organik Çözücü Banyoları ^a

Çözücü	Banyo Sıcaklığı (°C)
Karbon tetraklorür	-23
Klorobenzen	-45
Kloroform	-63
Etil asetat	-84
Toluen	-95
Metanol	-98
Karbon sülfür	-112
Etil alkol	-116
n-Pentan	-131
İzopentan	-160

^aSıvı azot, organik çözücü içeren bir dewar kabına yavaşça dökülürken kabın aniden soğuyup kırılmasını önlemek için sürekli karıştırılmalıdır.

10.4.2 Isıtma Banyoları^a

Kullanılan Madde	EN (°C)	KN (°C)
Su	0	100
Mineral yağ ^b	-	-
Silikon yağları ^c	-	-
Dibutil ftalat	-	340
%40 NaNO ₂ + %7 NaNO ₃ + %53 KNO ₃ ^d	142	-
%51,3 KNO ₃ + %48,7 NaNO ₃ ^d	219	-

^aIsıtmalar dışardan bir güç uygulanarak (örneğin elektrikli ısıtıcılarla) yapılmaktadır.

^bYaklaşık 180°C' ye kadar uygundur.

^cPahalı ancak kararlılığı yüksektir. 30-280 °C arası fraksiyonları elde edilebilir.

^dYaklaşık 180°C' ye kadar uygundur.

10.5 Ek 5. Kurutucu Maddeler

Madde	Özellik
Al_2O_3 veya SiO_2	Kurutma kapasitesi yüksek ve hızlıdır. Çözücüler ve gazlar için uygundur. Yüksek sıcaklıkta vakum altında tekrar kullanılabilir. Denge su buharı basıncı $\sim 10^{-3}$ mmHg'dır.
BaO veya CaO	Yavaş fakat etkili olup $\text{Ba}(\text{OH})_2$ veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluştururlar. Bazlara duyarlı çözücülerle kullanılamazlar. BaO ve CaO üzerindeki su buhar basınçları sırasıyla 7×10^{-4} ve 3×10^{-3} mmHg'dır.
CaCl_2	Çok hızlı fakat az etkilidir. Su buharı basıncı 0,2 mmHg'dır.
CaH_2	H_2 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşturur. Oldukça etkilidir ($< 10^{-5}$ mmHg su buhar basıncı). Halojenli veya aldehytler gibi aktif grublu çözücülerle kullanılmaz. Yavaş fakat LiAlH_4 kadar etkilidir.
CaSO_4	Kapasitesi düşük olmasına rağmen etkisi hızlıdır. Üzerindeki denge buhar basıncı 5×10^{-3} mmHg. Geri dönüştürülebilir.
H_2SO_4 (derişik)	Hızlı ve kapasitesi yüksektir. Su buhar basıncı 3×10^{-3} mmHg'dır. Bazik bileşiklerle kullanılamaz.
KOH	Kurutma kapasitesi yüksek ve hızlıdır. Su buhar basıncı 2×10^{-3} mmHg'dır. Özellikle aminler için uygundur.
LiAlH_4	H_2 , LiOH ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşturur. Çeşitli organik fonksiyonel gruplarla reaksiyon verdiğinden sadece inert çözücülerle kullanılabilir. Çok etkilidir.
MgSO_4	Kapasitesi iyi ve hızlıdır. İyi bir genel kurutucudur.
Moleküler elekler (Tip 3A ve 4A)	Hızlı ve kapasitesi yüksektir. Çok etkili olup (su buhar basıncı 1×10^{-3} mmHg) vakumda 350 °C'de geri dönüştürülebilir.
Na	H_2 ve NaOH oluşturur. Sadece inert çözücülerle kullanılabilir. Halojenli organik çözücülerle patlayıcıdır.
Na_2SO_4	Kapasitesi yüksek olmasına rağmen etkinliği düşüktür. Ön kurutucu olarak kullanılabilir. 150°C'de geri dönüştürülebilir.
P_4O_{10}	Suyla fosforik asit oluşturur. Hızlı ve çok etkilidir (su buhar basıncı 2×10^{-5} mmHg).

10.6 Ek 6. Laboratuvar da Kullanılan Gazların Elde Edilmesi



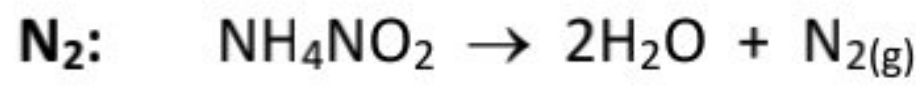
(6N HCl ve arseniksiz Zn kullanılır.)



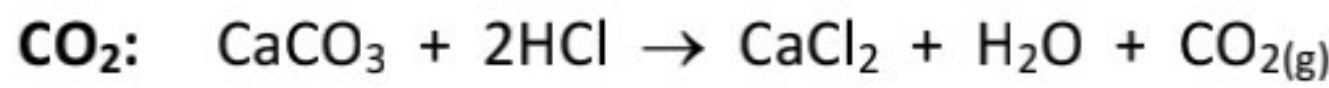
(Alüminyum tozu veya parçaları ile KOH çözeltisi (1/3) kullanılır. Dikkat: şiddetli köpürme!)



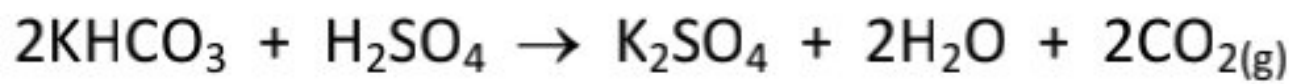
(KClO₃ ve MnO₂ iyi kurutulmalıdır (10:1). Isıtmayla oluşan Mn₃O₄ katalizör görevi görür. Gaz çıkışı sıcaklık yardımıyla iyi ayarlanmalıdır)



(Gaz çıkışı oluncaya kadar derişik (NH₄)₂SO₄ ve NaNO₂ çözeltileri karışımı dikkatle ısıtılmalıdır. Bundan sonra gaz çıkışı ısıtmaya gerek olmadan devam eder. Gazın içinde NO ve NH₃ gibi safsızlıklar vardır.)

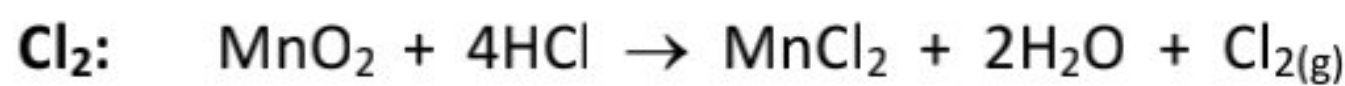


(Ceviz büyüklüğünde mermer parçalarına 6N HCl etki ettirilir.)

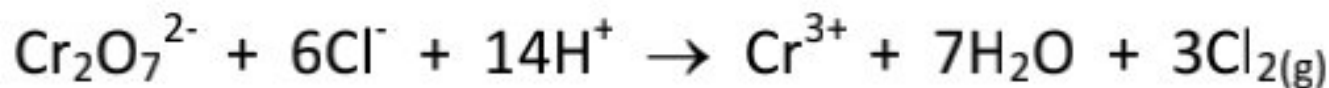


(Doymuş KHCO₃ çözeltisine % 50'lik H₂SO₄ etki ettirilir.)

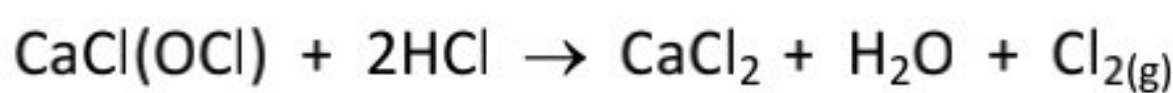
Aşağıdaki gazların elde edilişı çok iyi çeken ocaklarda yapılmalıdır.



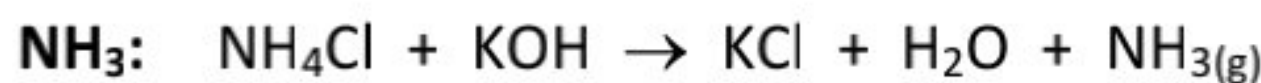
(Çöktürülmüş MnO₂.x H₂O'ya derişik HCl etki ettirilir ve klor çıkışı sıcaklık ile ayarlanır.)



(4N HCl kullanılır ve klor çıkışı sıcaklık ile ayarlanır.)



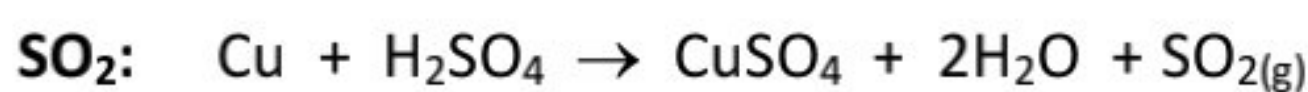
(Kireç kaymağı 7N HCl ile muamele edilir, çıkan gaz CO₂ içerir.)



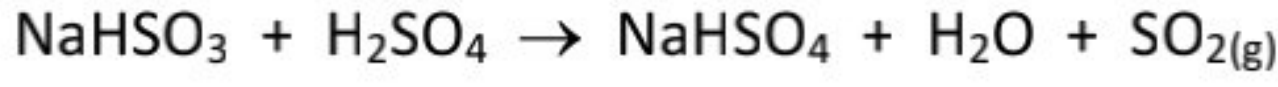
(%60'lık KOH ile yeterli derecede ısıtılır.)



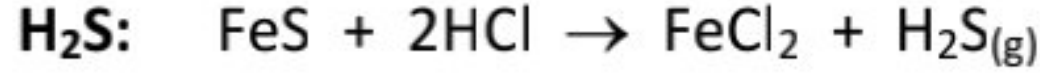
(Sönmüş kireç ve NH₄Cl karışımı ısıtılır.)



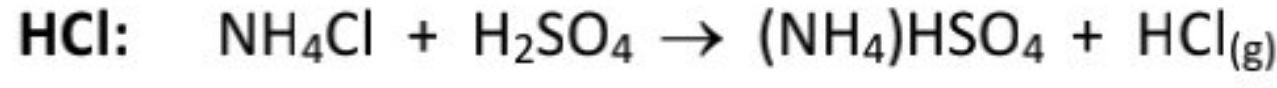
(Derişik H₂SO₄ kendi ağırlığının üç katı Cu ile ısıtılır ve bazen biraz Hg katılır.)



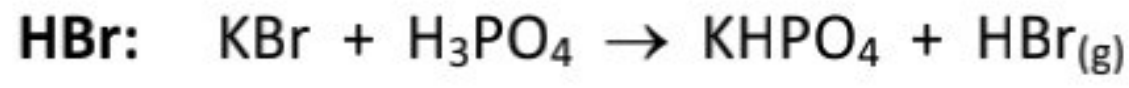
(Derişik NaHSO₃ çözeltisine % 50'lik H₂SO₄ damlatılır.)



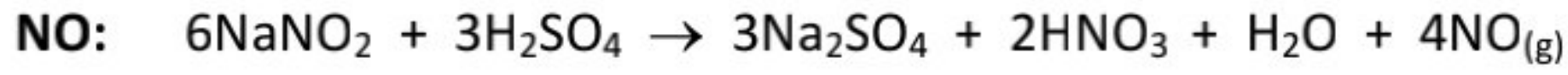
(Parçalar halindeki FeS üzerine 5N HCl etki ettirilir. Çıkan gaz H₂S ihtiva eder.)



(% 50'lik H₂SO₄ kullanılır ve çalkalanmaz, çünkü köpürme olur.)



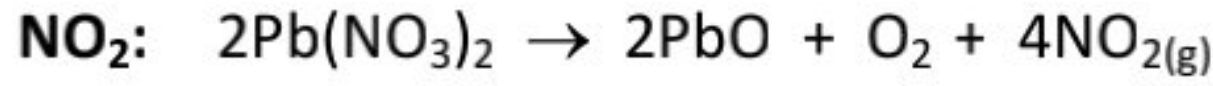
(Şurup kıvamında H₃PO₄, KBr üzerine damlatılır ve hafifçe ısıtılır.)



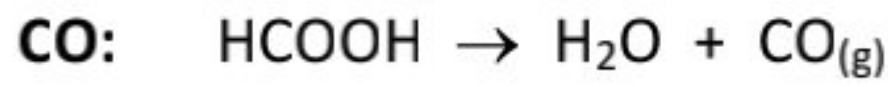
(Seyreltik H₂SO₄ kullanılır.)



(Doymuş K₄[Fe(CN)₆] ve KNO₂ çözeltisi karışımına seyreltik asetik asit damlatılır)



(İyi kurutulmuş Pb(NO₃)₂ dikkatle ısıtılır.)



(Derişik formik asit üzerine derişik sülfürik asit veya derişik H₃PO₄ 70–80 °C'de damlatılır.)



(Okzalik asit dihidrat ile derişik sülfürik asit karışımı (1/5) CO₂ gazı çıkmaya başlayıncaya kadar dikkatlice ısıtılır. Çıkan gaz karışımı % 50'lik KOH çözeltisinden geçirilir. CO₂ absorplanır, CO ise geçer.)

11 KAYNAKLAR

1. **H. Ölmez, V. T. Yılmaz**, Anorganik Kimya, Temel Kavramlar, **4. baskı, Marmara Yayın ve Dağıtım Ltd. Şti., Bursa, 2008. B. Çetinkaya**,
2. Kavramlarla Anorganik Kimya, **İnönü Ün. FEF Yay., Malatya, 1993.**
3. **Z. Szafran, R. M. Pike, M. M. Singh**, Microscale Inorganic Chemistry, A Comprehensive Laboratory Experience, **John Wiley and Sons, Inc., USA, 1991.**
4. **G. Pass and H. Sutcliffe**, Practical Inorganic Chemistry; preparations, reactions and instrumental methods, **2nd Ed. Chapman and Hall, USA, 1998.**
5. **R. J. Angelici**, Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, **2nd Ed. W.B. Saunders Company, USA, 1977.**
6. **James B. Foresman, Aileen Frisch**, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, **Second Edition. USA, 1996.**
7. <http://www.nscs.ac.uk/GaussianWorkshop2007/> **Imperial College London 19-21 September 2007**
8. <http://www.cenapad.unicamp.br/parque/manuais/Gaussian/g94.htm> **Gaussian98 Technical Information**