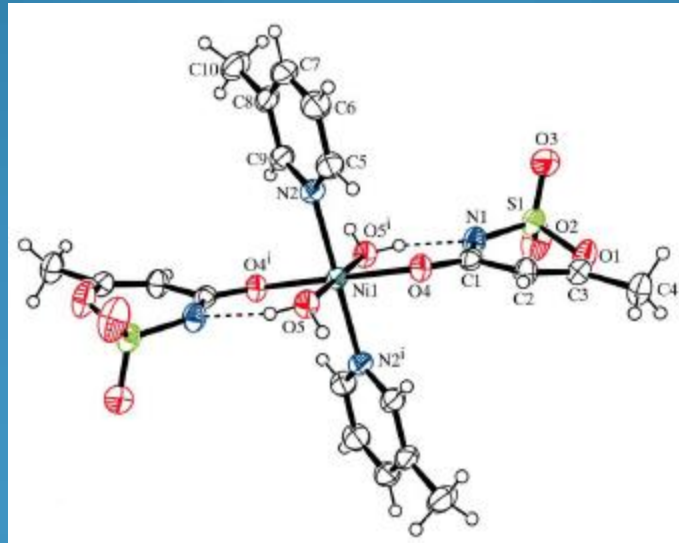
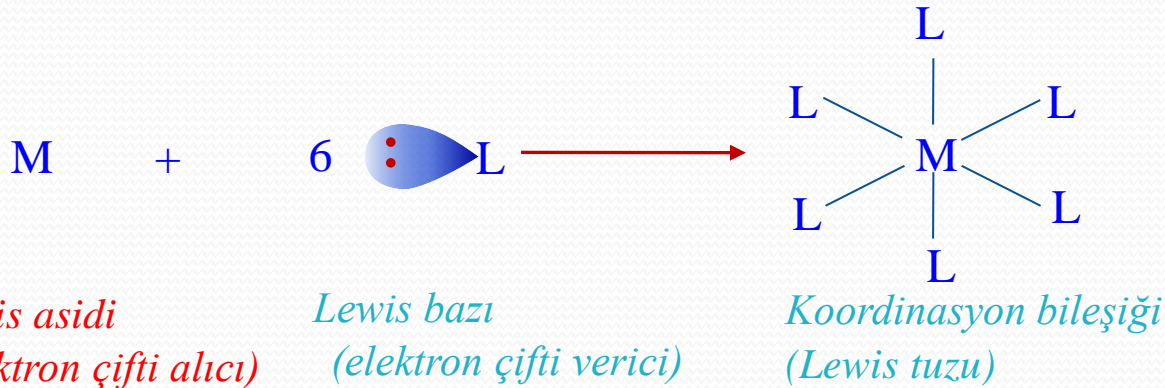


# KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ



- Bir merkezi atomun (M), ligant (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe **koordinasyon bileşiği** veya **kompleks** adı verilir.
- Merkezi atom, ligantlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir.
- Merkezi atom genellikle pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligantlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerlerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur.
- Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu, ortaklaşa kullanmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınırsa, bir *Lewis asit-baz reaksiyonu* olarak düşünülebilir.



- Oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir.
- Çünkü, ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligant tarafından sağlanmıştır.

# Çift Tuzlar ve Koordinasyon Bileşikleri

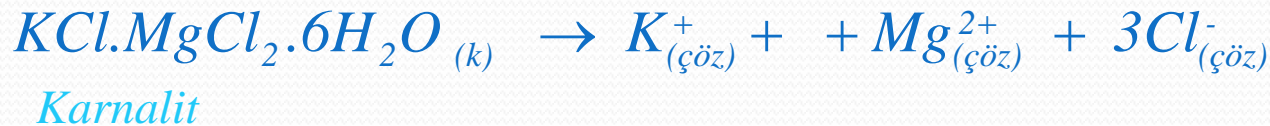
➤ İki veya daha çok sayıda kararlı bileşiğin karıştırılması ile elde edilen katılma bileşikler iki tipte olabilir.

## Çift Tuzlar

➤ Çözeltide özelliklerini kaybeden ve kendisini oluşturan basit tuzların iyonlarına ayrılan tuzlardır.

➤ Çift tuz özelliği sadece kristal fazda geçerlidir.

➤ KCl ve  $MgCl_2$  basit tuzlarının sulu ortamda karıştırılması ile elde edilen karnalit kristalleri suda aşağıdaki şekilde çözünür.



# Koordinasyon Bileşikleri

- Özelliklerini hem kristal fazda ve hem de çözeltide koruyan bileşiklerdir.
- Çözeltilerine, kompleks iyon ile tamamlayıcı iyonu verirler.
- Örnek olarak, sulu ortamda  $\text{CuSO}_4$  ve  $\text{NH}_3$  kararlı bileşiklerinin karıştırılması ile elde edilen tetraaminbakır(II) sülfat monohidrat kristali suda çözündüğünde, tetraaminbakır(II) katyonu ile, elektriksel olarak tamamlayıcı iyon olan sülfata ayrışır.



- Çözelti fazındaki metal iyonlarının, özellikle birçok kararlı kompleks veren geçiş metalleri iyonlarının kimyası, aslında komplekslerinin kimyasıdır.
- Çünkü, çözeltide serbest metal iyonları, çözücü molekülleri veya diğer ligantlarla koordine edilir ve kompleks iyon şeklinde bulunurlar.

- Örnek olarak,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu, sulu ortamda soluk mavi renkli  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  kompleks iyonu şekline dönüşür.
- Bu yapı hidrate kristal tuzda da aynen korunur.
- Bu kompleks iyonun çözeltisine sulu amonyak çözeltisi eklenirse, ligant yer değiştirme reaksiyonu ile bilinen koyu mavi renkli kompleks iyon oluşur.

*Ligant değişimi*



Soluk Mavi

Koyu Mavi

# Werner'in Çalışmaları

- Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar, Danimarkalı Kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir.
- Werner, koordinasyon teorisini elektronun keşfinden (J. J. Thomson, 1896) önce önermiş (1893) ve başarılı çalışmaları kendisine *1913 yılında Nobel ödülü* kazandırmıştır.
- Werner, kararlı bir bileşik olan  $\text{CoCl}_3$  tuzu ile, gene kararlı bir molekül olan  $\text{NH}_3$ 'ü farklı miktarlarda reaksiyona soktuğunda
  - ✓  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{SARI}$
  - ✓  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \rightarrow \text{MOR}$
  - ✓  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{YEŞİL}$
  - ✓  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{MENEKŞE}$
- Bu bileşikler sırası ile sarı, mor ve üçüncü bileşik bazen yeşil, bazen de menekşe renkli idi.

- X-ışını kırınımı gibi modern tekniklerin bilinmediği o yıllarda, basit reaksiyon kimyası bilgileri ile Werner, bu ve benzer kompleks bileşiklerdeki kimyasal bağın niteliğini açıklayabilmek için,
- Komplekslerdeki metal atomunun iki farklı değeriğe sahip olması gerektiğini ileri sürmüştür.

## Birincil Değerlik

- Yöne bağımlı olmayan bu değeriik kompleks iyonun pozitif yük miktarı anlamındadır.
- Normal bileşikler için de aynı şey düşünülebilir.
- $\text{CoCl}_2$  ( $\text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ) bileşiğinde iki tane birincil değeriik (iyonik bağ) vardır.
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  kompleksi gerçekte  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ve  $3\text{Cl}^-$  iyonları şeklinde bulunduğundan birincil değeriik üçtür, yani üç tane iyonik bağ vardır.

## İkincil Değerlik

- Yöne bağımlı olan bu değerlik, metal atomuna koordine olan ligant atomlarının miktarı yani koordinasyon sayısı anlamındadır.
- Ligantlar genel olarak  $\text{Cl}^-$  gibi negatif iyonlar veya  $\text{NH}_3$  gibi nötral moleküllerdir.
- Buna göre  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  kompleks bileşiğinde, üç tane  $\text{Cl}^-$  iyonu sebebi ile Co atomunun birincil değeri üç,
- Altı  $\text{NH}_3$  molekülü sebebiyle ikincil değeri, yani koordinasyon sayısı altıdır.
- *İkincil değerlik yöne bağımlı olduğundan kompleksin geometrisini tayin eder.*



- Werner hazırlamış olduğu kobalt komplekslerinin çözeltisine aşırı miktarda gümüş nitrat çözeltisi ilave etmiştir.



- Buna göre birinci bileşikte üç  $\text{Cl}^-$  birincil değerliği, altı  $\text{NH}_3$  ikincil değerliği doyurmuştur.

- Şimdiki bilgilerimizle bu kompleks formülü aşağıdaki gibi verilir.

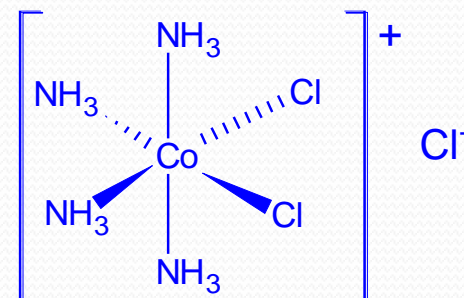
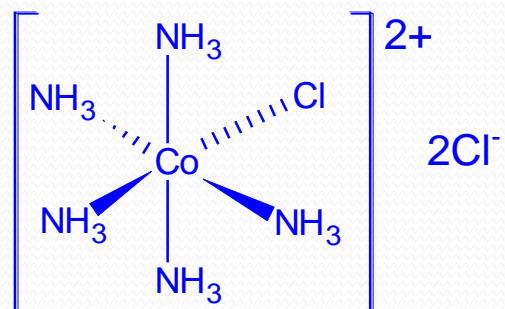
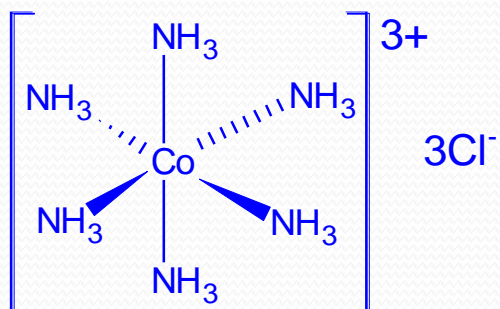


- $3\text{Cl}^-$  iyonik bağlı olduğundan üç mol  $\text{AgCl}$  çökelir.
- Altı  $\text{NH}_3$  ligantı, koordine bağlarla  $\text{Co}^{3+}$ 'e bağlanır ve  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleks iyonunu oluşturur.
- Benzer şekilde ikinci bileşik için,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
- Üçüncü bileşik için,  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  formülleri yazılabilir .

### Werner's Data\*

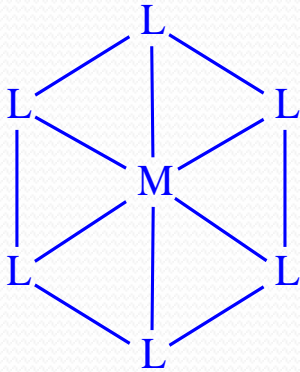
Traditional Formula	Total Ions	Free $\text{Cl}^-$	Modern Formula	Charge of Complex Ion
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	4	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3+
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	3	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	2+
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	2	1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1+
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	—

\*Moles per mole of compound.

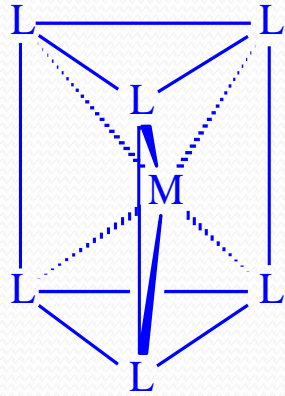


➤ Her üç komplekste de ikincil değerlik altıdır.

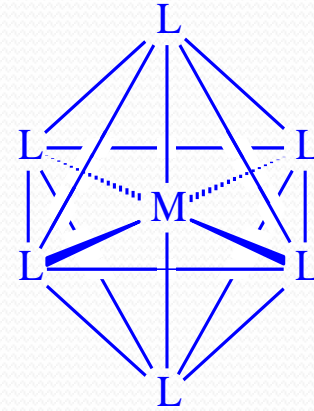
- Werner daha sonra bu komplekslerin şeklini bulmak istemiştir.
- Bir merkez atomunun etrafına altı yan grup üç simetrik geometride yerleşebilir.
- Bu Geometriler
  - ✓ *Altıgen düzlem*
  - ✓ *Üçgen prizma*
  - ✓ *Düzgün sekizyüzlüdür*



*Altıgen düzlem*

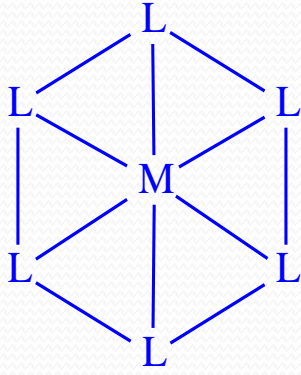


*Hizalı Üçgen prizma*

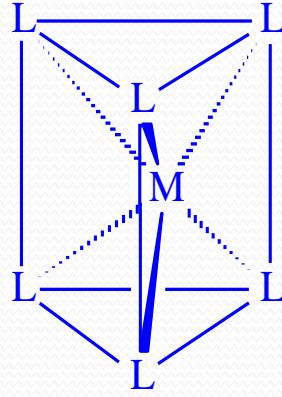


*Düzgün sekizyüzlü*

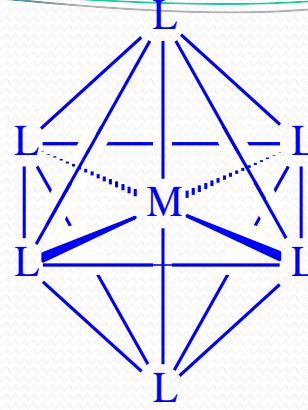
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  ve  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  bileşiklerindeki  $\text{NH}_3$  ve  $\text{Cl}$  yan grupları, her üç geometride de farklı şekilde düzenlenemezler, yani sadece birer izomer verirler.
- Gerçekten de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  ve  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  'nin sadece bir tane izomeri sentez edilebilmiştir.



*Altıgen düzlem*



*Hizalı Üçgen prizma*

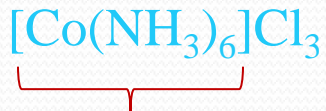


*Düzgün sekizyüzlü*

- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  bileşiğinde ise  $\text{NH}_3$  ve  $\text{Cl}$  ligantları, altıgen düzlem ve üçgen prizma yapılarında üç,
- *Düzgün sekizyüzlü yapıda ise iki farklı şekilde düzenlenebilir ve sırası ile üç ve iki izomer verebilir.*
- Deneylerle  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  bileşiğinin *yeşil* ve *menekşe* renkli iki izomeri elde edilmiştir.
- *Buna göre teorik ve deneysel sonuçlar düzgün sekizyüzlü yapı için uyumludur ve temel yapı düzgün sekizyüzlüdür (oktahedron).*
- Gerçekten de elektriksel iletkenlik, donma noktası alçalması (kriyoskopi), manyetik moment ve dipol moment ölçümleri, mor ötesi ve görünür bölge elektronik spektroskopisi ve X-ışın kırınımı gibi modern tekniklerle de aynı sonuçlara ulaşılmıştır.

# Ligantlar

- Merkez atomunu kuşatan ligantlar genel olarak
- Negatif iyonlar ( $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $CN^-$ )
- Nötral moleküller ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ) olabilir.
- *Etilendiaminyum*,  $NO^+$  iyonu gibi katyonik ve kararsız ligantlara az rastlanır.
- *Merkez atomuna bağlı ligant atomlarının sayısına **koordinasyon sayısı (KS)** denir.*
- Bu sayıdaki ligant atomları, merkez atomu etrafında koordine olarak birinci koordinasyon küresini oluştururlar.

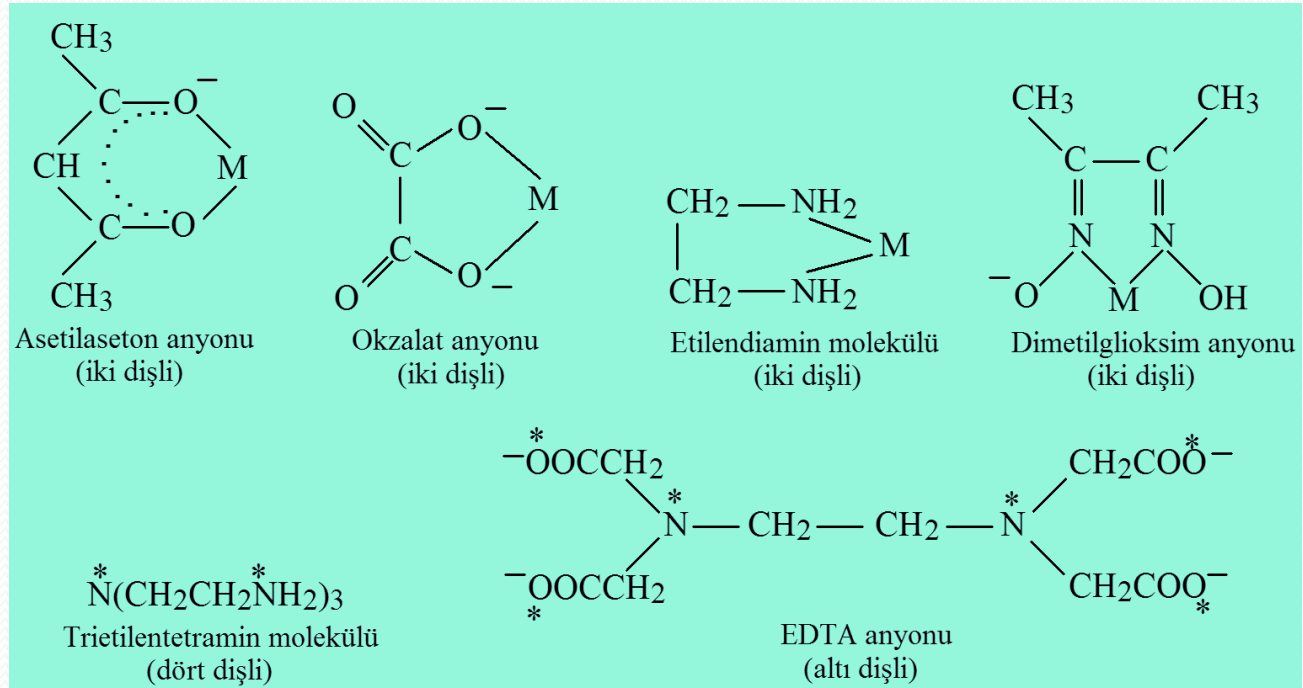


*Birinci koordinasyon küresi*

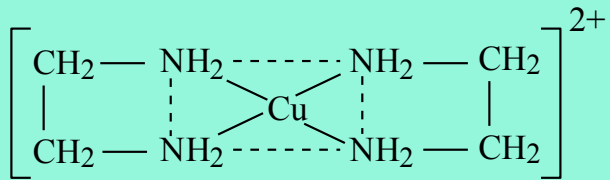
- Çözeltilerde, birincil koordinasyon küresinin dışında, çözücü molekülleri tarafından ikinci, üçüncü ... koordinasyon küreleri oluşturulur.

- Ligantlar tek atomlu ise doğrudan merkez atomuna bağlanır.
- Çok atomlu ise ligantın bir veya daha çok sayıda verici atomu bulunabilir ve metale değişik sayıda verici atomla bağlanabilir.
- Merkez atomuna bir atomu ile bağlanan ligantlara **bir dişli ligant**,
- İki atomu ile bağlanan ligantlara **iki dişli ligant**,
- Üç atomu ile bağlananlara **üç dişli ligant**... adı verilir.
- *Çok dişli ligantların oluşturdukları halkalı komplekslere de şelat veya şelat kompleksi denir.*
- Şelat kompleksleri daha kararlıdır.
- Çünkü tek dişli ligantları uzaklaştırmak için sadece bir bağın kırılması gerekirken, çok dişli ligantları uzaklaştırmak için iki veya daha çok koordine bağın kırılması gerekir.

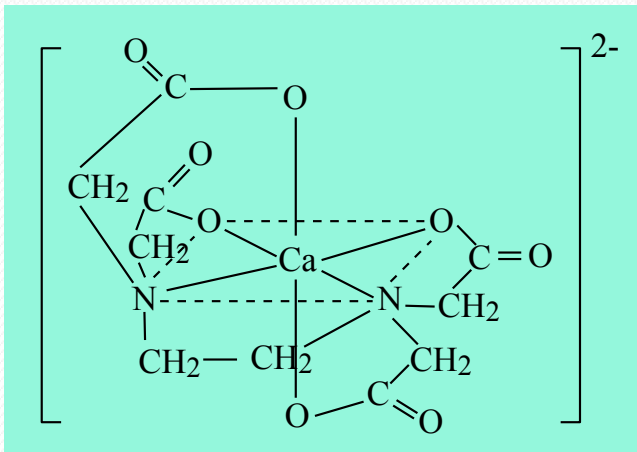
## Bazı yaygın çok dişli ligantlar



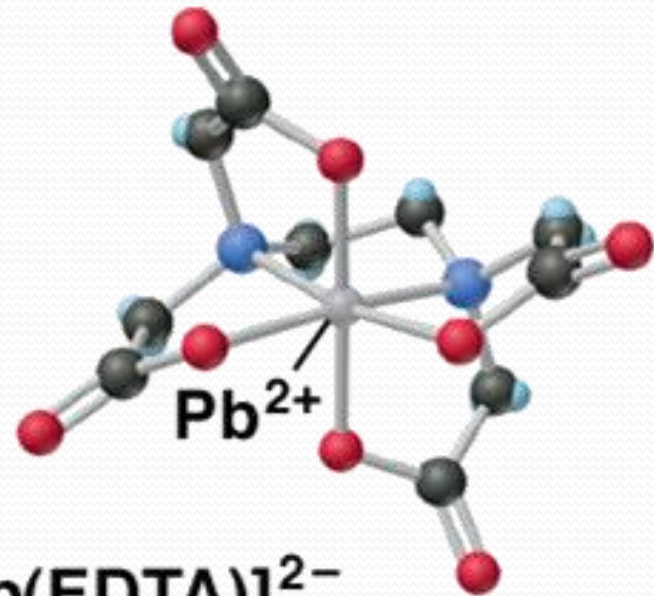




Etilendiamin Cu(II) kompleksi (karedüzlem)



[Ca(EDTA)]<sup>2-</sup> kompleksi (sekizyüzlü)



[Pb(EDTA)]<sup>2-</sup>

# Koordinasyon Bileşiklerinin Adlandırılması

➤ Sayıları günden güne artan koordinasyon bileşiklerinin formüllerinin yazılmasında ve adlandırılmasında, herhangi bir karışıklığa imkan vermemek için, bileşiğin bileşimini ve yapısını açık olarak temsil edecek şekilde, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (*IUPAC*) belirlediği kurallar kullanılır.

➤ Bu ana kurallar aşağıda verilmiştir:

➤ *Bir koordinasyon bileşiğinin formülü:*

*[merkez atomu → negatif ligantlar → nötral ligantlar → (varsa pozitif ligantlar)]*

alfabetik sırayla yazılarak verilir.

✓ Alternatif olarak, tüm ligantların alfabetik sıralaması da kullanılmaktadır.

✓ Köşeli parantez içine alınan kompleks,

✓ anyonik ise, tamamlayıcı pozitif iyon formülün başına,  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$

✓ katyonik ise, tamamlayıcı negatif iyon formülün sonuna yazılır  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

✓ Kristal suyu gibi kristal örgü bileşenleri varsa en sona ilave edilir.

[merkezi atom(negatif L)(nötral L)(pozitif L)](tamamlayıcı iyon).örgü bileşenleri

(tamamlayıcı iyon)[merkezi atom(negatif L)(nötral L)(pozitif L)]

[merkezi atom(negatif L)(nötral L)(pozitif L)].örgü bileşenleri

- Ligantların alfabetik sıralamasında ligantın orijinal adı esas alınır,
- Ligantın miktarını bildiren önekler dikkate alınmaz.
- Sözelimi dimetilamin "**d**" ile, diamin "**a**" ile başlar.

- Bir koordinasyon bileşiğinin adı verilirken,  
✓ Yükleri ne olursa olsun, önce alfabetik sırada ligantların ismi belirtilir sonra metal atomunun ismi eklenir.

(alfabetik sırada ligantların ismi)→(merkezi atomun ismi)

- Negatif ligantların adının sonuna, aşağıda verildiği şekilde "-o" eki getirilir:

F <sup>-</sup>	floro	N <sup>3-</sup>	nitrido	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	klorato
Cl <sup>-</sup>	kloro	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	imido	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	klorito
Br <sup>-</sup>	bromo	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	azido	OCN <sup>-</sup>	siyanato
H <sup>-</sup>	hidrido (=hidro)	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	amido	SCN <sup>-</sup>	tiyosiyanato
OH <sup>-</sup>	hidrokso	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nitrato	NCS <sup>-</sup>	isotiyosiyanato
O <sup>2-</sup>	okso	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitro	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	karbonato
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	perokso	ONO <sup>-</sup>	nitrito	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	okzalato
HS <sup>-</sup>	merkaptto	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sülfato	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	asetato
S <sup>2-</sup>	tiyo	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	sülfito	NHOH <sup>-</sup>	hidroksilamido
CN <sup>-</sup>	siyano	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	tiyosülfato	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	dimetilamido

➤ Nötral ligantlar:

- ✓ *fenil*
- ✓ *metil*
- ✓ *etilendiamin*
- ✓ *piridin*
- ✓ *trifenilfosfin*
- ✓ *etilen*
- ✓  $N_2$  (*diazot*)
- ✓  $O_2$  (*dioksijen*)

kendi moleküler adlarıyla verilir

➤ Pozitif ligantlar, hidrazinyumda ( $NH_2-NH_3^+$ ) olduğu gibi "*-ium (-yum)*" soneki alırlar.

➤ İstisna olarak:

- ✓  $NH_3$  (*amin*)
- ✓  $H_2O$  (*akua*)
- ✓  $CO$  (*karbonil*)
- ✓  $NO$  (*nitrosil*)

isimleri kullanılır

- Aynı cins basit ligantların miktarı Grekçe rakam isimleri ile verilir.
- Ancak bu rakam isimlerini adlarında bulunduran ligantlar paranteze alınır ve miktarları aşağıda verilen alternatif örneklerle belirtilir

Ligant sayısı	Basit ligantlar için örnek	Alternatif örnek
1	Mono-	-
2	Di-	Bis-
3	Tri-	Tris-
4	Tetra-	Tetrakis-
5	Penta-	Pentakis-
6	Hekza-	Hekzakis-
7	Hepta-	Heptakis-
8	Okta-	Oktakis-
9	Nona- (veya ennea-)	Nonakis-
10	Deka-	Dekakis-
11	Undeka- (veya hendeka-)	Undekakis-
12	Dodeka-	Dodekakis-

- Bu örnekler ile ligant adı arasına (-) konmaz, ara bırakılmaz. Ligant sayısı bir tane ise mono kullanılmayabilir.

- Merkez atomunun yükseltgenme basamağı (**Stock sayısı**) Roma rakamı ile; birinci koordinasyon küresinin (köşeli parantez içine yazılan kompleks iyonun) toplam yükü (**Ewens-Bassett sayısı**) Arap rakamı ile, merkez atomunun sembolünden hemen sonra parantez içinde verilir.
- Pozitif ve nötral kompleksler özel sonek almadıkları halde, negatif iyon halindeki komplekslerde merkez atomunun Latince adının sonuna **"-at"** eki getirilir.
- Kompleks (iyon) için tek kelimelik isim verilir.

Al	Alüminyum	Alüminat	Sn	Kalay	Stannat
Fe	Demir	Ferrat	Pb	Kurşun	Plumbat
Zn	Çinko	Çinkat	Hg	Civa	Merkürat
Ag	Gümüş	Arjentat	Mn	Mangan	Manganat
Au	Altın	Aurat	Cr	Krom	Kromat
Cu	Bakır	Kuprat	Os	Osmiyum	Osmat

➤ Bir ligant farklı atomları ile merkez atomuna bağlanıyorsa, bağlanan atomlar belirtilmelidir.

✓ *M-NO<sub>2</sub> nitro*

✓ *M-ONO nitrito*

✓ *M-SCN tiyosiyanato (tiyosiyanato-S)*

✓ *M-NCS isotiyosiyanato (tiyosiyanato-N)*

➤ Kristal suları veya kristal çözücü molekülleri varsa miktarları Arap rakamları ile belirtilerek ismin sonuna eklenir.

➤ Polinükleer (çok merkezli) komplekslerde iki veya daha çok merkez atomu bulunur.

✓ *İki merkez atomunu birbirine bağlayan köprü ligantlar " $\mu$ -" öneki ile belirtilir.*

✓ *Aynı cins köprü liganttan çok sayıda varsa miktarları Grekçe rakamlarla verilir, di- $\mu$ -, tri- $\mu$ - gibi.*

✓ *Köprü grupları, diğer gruplarla birlikte alfabetik olarak sıralanır:*

✓ *Köprü grubu ikiden çok metali birbirine bağlıyorsa, bağladığı merkez atomlarının sayısı,  $\mu_3$ ,  $\mu_4$ , ... şeklinde belirtilir.*

✓ *Bu örnekler (-) ile ayrılır.*



➤ Bir ligant farklı atomları ile merkez atomuna bağlanıyorsa, bağlanan atomlar belirtilmelidir.

✓ *M-NO<sub>2</sub> nitro*

✓ *M-ONO nitrito*

✓ *M-SCN tiyosiyanato (tiyosiyanato-S)*

✓ *M-NCS isotiyosiyanato (tiyosiyanato-N)*

➤ Kristal suları veya kristal çözücü molekülleri varsa miktarları Arap rakamları ile belirtilerek ismin sonuna eklenir.

➤ Polinükleer (çok merkezli) komplekslerde iki veya daha çok merkez atomu bulunur.

✓ *İki merkez atomunu birbirine bağlayan köprü ligantlar "μ-" öneki ile belirtilir.*

✓ *Aynı cins köprü liganttan çok sayıda varsa miktarları Grekçe rakamlarla verilir, di-μ-, tri-μ- gibi.*

✓ *Köprü grupları, diğer gruplarla birlikte alfabetik olarak sıralanır:*

✓ *Köprü grubu ikiden çok metali birbirine bağlıyorsa, bağladığı merkez atomlarının sayısı, μ<sub>3</sub>, μ<sub>4</sub> ... şeklinde belirtilir.*

✓ *Bu önekler (-) ile ayrılır.*

10. *Formül ve isimlerde varı ile ilgili bilgiler:*

➤ *Formül ve isimlerde yapı ile ilgili bilgiler*

✓ *cis-, trans-*

✓ *fac-, mer-*

✓ *d-, l-*

➤ *Özellikle formüller yazılıyorken, isimleri uzun olan ligantlar için aşağıda verilen kısaltılmış şekilleri kullanılır*

Etilendiamin	<i>en</i>	Glisinato	<i>gly</i>
2,2'-Bipiridin	<i>bipy</i>	Dietilentriamin	<i>dien</i>
1,10-Fenantrolin	<i>phen</i>	Trietilentetraamin	<i>tren</i>
Asetilasetonato	<i>acac-</i>	Etilendiamintetraasetato	<i>EDTA<sup>4-</sup></i>
Oksalato	<i>Ox<sup>2-</sup></i>	Dimetilgliksimato	<i>DMG-</i>
Benzen	<i>bz</i>	Siklopentadienil	<i>Cp</i>
Aril	<i>ar</i>	Piridin	<i>Py</i>

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Hekzaaminkobalt(III) klorür veya Hekzaaminkobalt(3+) klorür
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	Pentaaminklorokobalt(III) kompleks iyonu veya Pentaaminklorokobalt(2+) kompleks iyonu
$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$	Tetraaminsülfatokobalt(III) nitrat veya Tetraaminsülfatokobalt(1+) nitrat
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$	Triamintrinitrokobalt(III)
$[\text{CoClNO}_2\text{CN}(\text{NH}_3)_3]$	Triaminkloronitrosiyanokobalt(III)
$[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$	Tetratiyosiyanato( <i>N</i> )çinkat(II) kompleks iyonu
$\text{Li}[\text{AlH}_4]$	Lityum tetrahidridoalüminat(III)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Potasyum hekzasiyanoferrat (II)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	Potasyum nitrosilpentasiyanoferrat(II)
$\text{K}_2[\text{OsCl}_5\text{N}]$	Potasyum pentakloronitridoosmat(VI)
$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	Sodyum bis(tiyosülfato)arjentat(I)
$\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CN})_2\text{O}_2(\text{O}_2)\text{NH}_3]$	Potasyum amindioksoperoksodisiyanokromat(VI)
$[\text{Pt}(\text{Py})_4][\text{PtCl}_4]$	Tetrapiridinplatin(II) tetrakloroplatinat(II)

$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	<i>d</i> - veya <i>l</i> -Tris(etilendiamin)krom(III) klorür
$[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$	Diklorobis(metilamin)bakır(II)
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	Bis(siklopentadienil)demir(II) veya ferrosen
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	Bis(benzen)krom(o)
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NH}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_5$	$\mu$ -amidobis[pentaaminkobalt(III)] nitrat
$[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3]$	Tri- $\mu$ -karbonil-bis[trikarbonildemir(o)] veya didemirenneneakarbonil
$[\text{Be}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]$	Hekza- $\mu$ -asetato( <i>o,o'</i> )- $\mu_4$ -okso-tetraberilyum(II) veya bazik berilyum asetat
<i>Cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$	<i>Cis</i> -diklorobis(trietilfosfin)platin(II)
$[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$	Etilendiamintetraasetatokromat(III) kompleks iyonu
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tetraaquadiklorokrom(III) klorür 2-su
$[\text{Br}_2\text{Pt}(\text{SMe}_2)_2\text{PtBr}_2]$	Bis( $\mu$ -dimetilsülfit)bis[dibromoplatin(II)]

## Di- $\mu$ -acesulfamato- $\kappa^3 N, O:O; \kappa^3 O:-$ $N, O$ -bis[(acesulfamato- $\kappa^2 N, O$ )bis(3- methylpyridine)cadmium(II)]

Zarife Sibel Şahin,<sup>a\*</sup> Hasan İçbudak<sup>b</sup> and Şamil Işık<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Kurupelit, TR-55139 Samsun, Turkey, and <sup>b</sup>Department of Chemistry, Arts and Sciences Faculty, Ondokuz Mayıs University, TR-55139 Samsun, Turkey  
Correspondence e-mail: sgul@omu.edu.tr

Received 15 July 2009

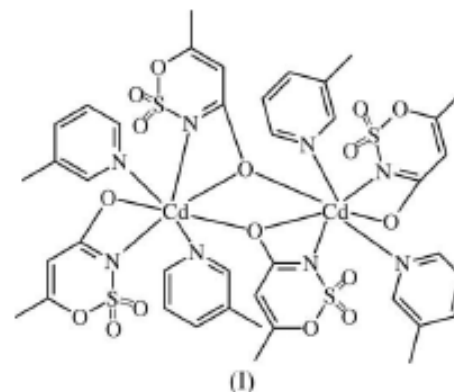
Accepted 26 October 2009

Online 7 November 2009

In the structure of the title compound,  $[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N})_4]$ , the dinuclear  $\text{Cd}^{\text{II}}$  complex is located on a twofold

## metal-organic compounds

*et al.*, 2006),  $N, O$ -coordination through imino N and oxide O as a bidentate ligand (Bulut *et al.*, 2005), and the acesulfamate ion remaining outside the coordination sphere when the secondary ligand has strong chelating properties (İçbudak, Heren *et al.*, 2005). Compound (I) is the first complex containing the bridging acesulfamate ligand.



In complex (I), located across a twofold axis, one of the crystallographically independent acesulfamate ligands shows bidentate behaviour and coordinates to a  $\text{Cd}^{\text{II}}$  ion both

# Koordinasyon Bileşiklerinde İzomerlik

- 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.*

# KOMPLEKSLERDE İZOMERLİK

## YAPISAL İZOMERLİK (Farklı bağlar)

İyonlaşma  
izomerliği

Hidrat  
izomerliği

Koordinasyon  
izomerliği

Bağlanma  
izomerliği

Polimerleşme  
izomerliği

## STEREOİZOMERLİK (Aynı bağlar, uzayda farklı düzenlenme)

Geometrik  
izomerlik

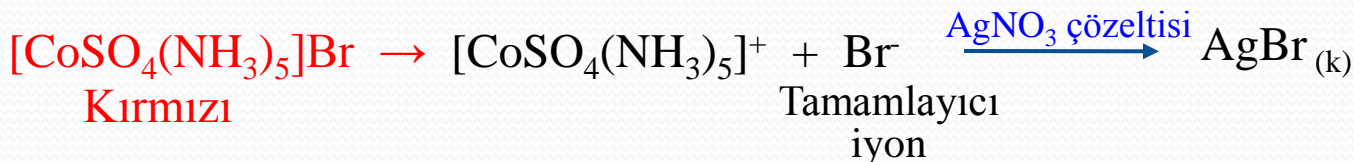
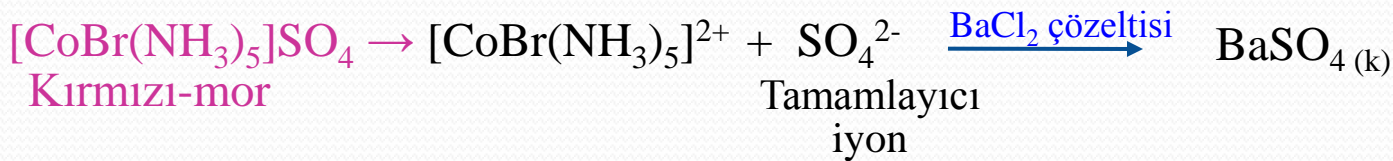
Optik  
izomerlik

# Yapısal İzomerlik

- Aynı kapalı kimyasal formüle sahip komplekslerde atomların veya atom gruplarının birbirine bağlanmalarındaki farklılıktan kaynaklanan izomerliktir
- Genel olarak beş guruba ayrılır

## ✓ İyonlaşma İzomerliği

- İyonlaşma izomerliği, birinci koordinasyon küresinde bulunan ligantlarla daha dıştaki koordinasyon küresinde yer alan iyonların yer değiştirmesi ile ortaya çıkar.
- Böylece kimyasal yolla izomerler tanınabilirler.



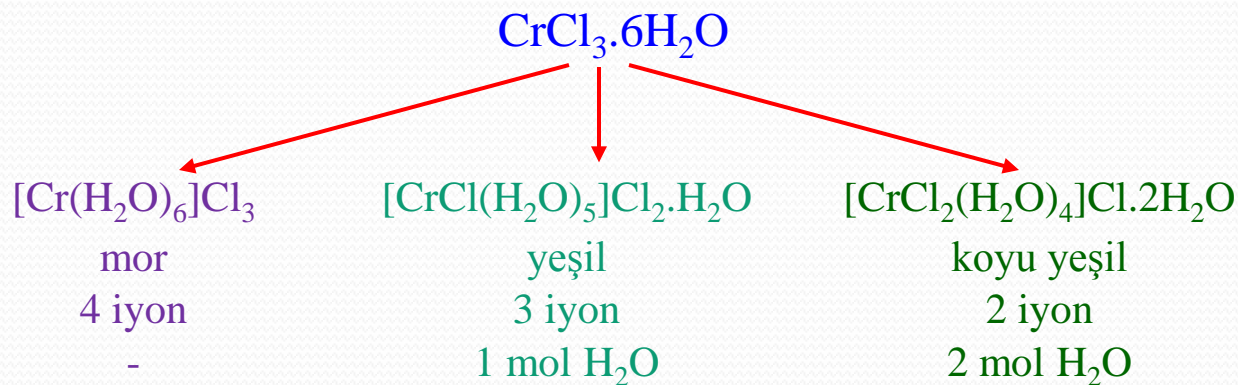


## ✓ İyonlaşma İzomerleri



## ✓ Hidrat İzomerliği

- Aynı mol sayısında su ihtiva ettikleri halde, uygun bir kurutucu ile karşılaştıklarında farklı mol sayısında su molekülü kaybeden bileşikler birbirinin hidrat izomerleridir.
- Koordinasyon bileşiklerinde hidrat izomerliği, su moleküllerinin birincil koordinasyon küresinin içinde veya dışında olmasından kaynaklanır.
- $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin, iletkenlik ölçümlerinden, klorür iyonlarının kantitatif olarak çöktürülmesinden ve termik analiz çalışmalarından aşağıda formülleri verilen üç izomeri olduğu görülmüştür.



## ✓ Koordinasyon İzomerliği

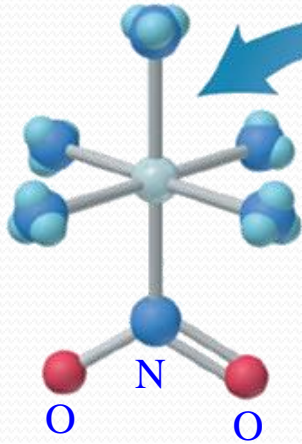
- Birden çok koordinasyon merkezi bulunan, yani hem anyonu hem de katyonu kompleks iyon olan koordinasyon bileşiklerinde, ligantların merkez atomları etrafında farklı dağılmasından kaynaklanır.



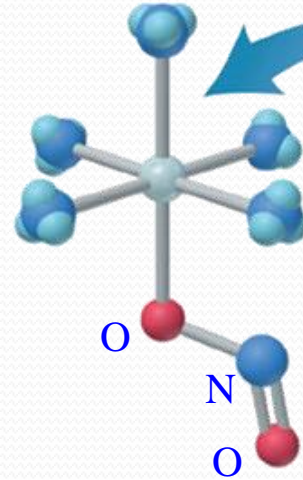
- Ligantların kısmen yer değiştirmeleriyle başka izomerler de ortaya çıkar.

## ✓ Bağlanma İzomerliği

- Merkez atomu ile farklı iki atomu üzerinden koordinasyon yapabilen ligantları taşıyan komplekslerde rastlanır.
- $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  asidik ortamda kararlı sarı bir kompleks iken,
- $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  kompleksi asidik ortamda kararsız kırmızı renklidir.

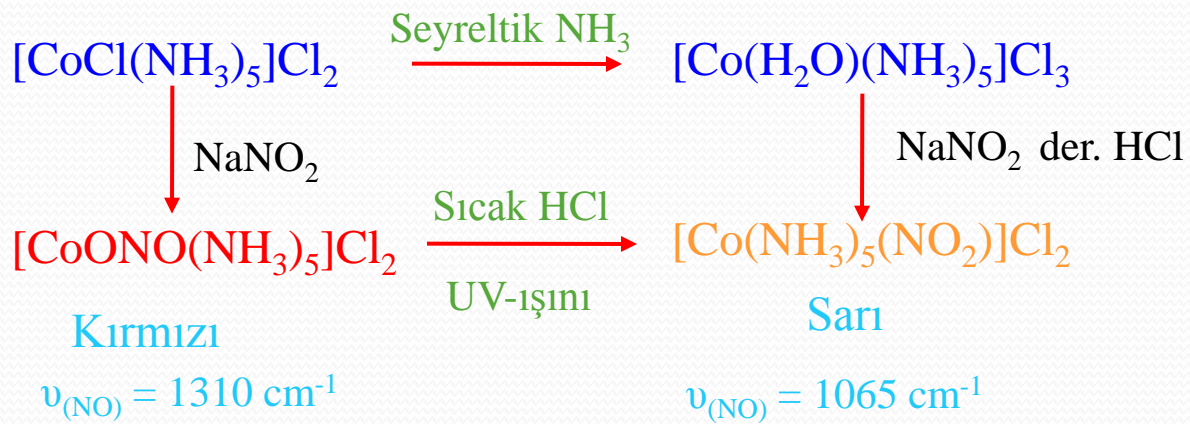


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$   
Pentaamin**nitro**kobalt (III) klorür



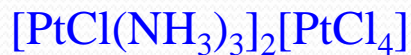
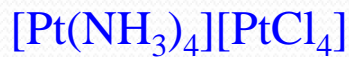
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$   
Pentaamin**nitrito**kobalt (III) klorür

- Bu tip izomerleri,  $\text{NO}_2^-$  ile benzer özellikte olan  $\text{SCN}^-$  gibi diğer ligantlar da oluşturur.

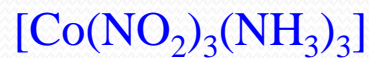


## ✓ Polimerleşme İzomerliği

- Aynı yüzde bileşimli fakat farklı molekül ağırlıklı formüle sahip olan izomerlerdir.
- Bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşmadıklarından polimerleşme adı tam doğru değildir.



*Aynı ampirik formüle sahip molekül ağırlıkları farklı*

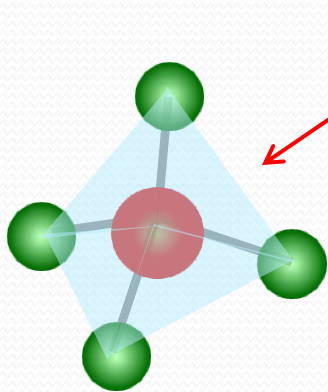


# Stereoizomerlik

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

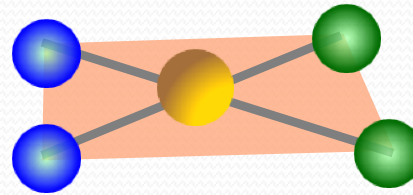
## ✓ Geometrik İzomerlik

Koordinasyon bileşiklerinde en sık rastlanılan koordinasyon sayıları 4 ve 6'dır.



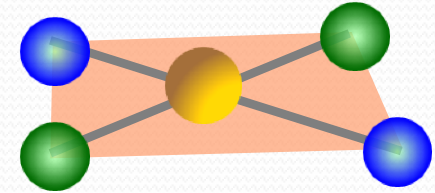
Düzgün dörtyüzlü ( $\alpha = 109'28^0$ )

KS = 4



**cis- izomer**

(aynı cins iki ligant  
birbirine komşu )



**trans- izomer**

(aynı cins iki ligant karşıt  
konumlarda)

Karedüzlem ( $\text{Ma}_2\text{b}_2$ )

➤ Düzgün dörtyüzlü yapıda bütün ligantlar birbirine komşu (cis) ve eşdeğer olduğundan geometrik izomerlik bulunmaz.

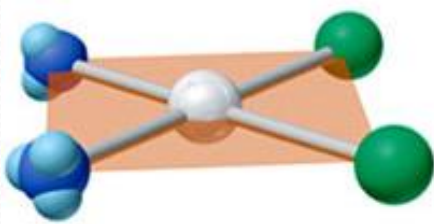
➤ Karedüzlem yapıda da dört konum birbirine eşit olmakla birlikte, iki aynı veya farklı cins ligant birbirine komşu veya karşıt konumlarda bulunabilir.

## ✓ $\text{Ma}_2\text{b}_2$ Tipi Karedüzlem Kompleksler

➤  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  karedüzlem kompleksi *cis*- ve *trans*-diamindikloroplatin(II) kompleksi olmak üzere iki şekilde hazırlanabilir.

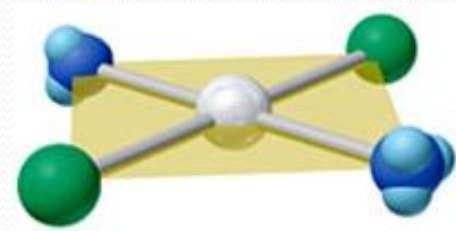
➤  $[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \textit{cis}\text{-} [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

➤  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{HCl} \rightarrow \textit{trans}\text{-} [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



*cis*-  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

$\mu > 0$  (polar)



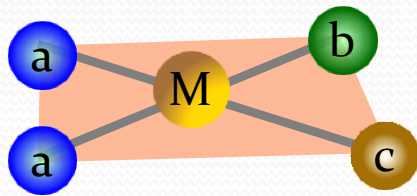
*trans*-  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

$\mu = 0$  (apolar)

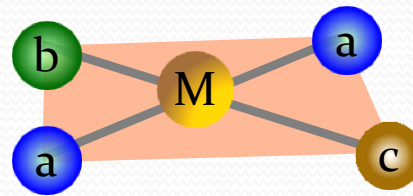


## ✓ $\text{Ma}_2\text{bc}$ Tipi Karedüzlem Kompleksler

➤  $\text{Ma}_2\text{bc}$  türü karedüzlem komplekslerde de *cis*- ve *trans*- izomerlik mevcuttur.



*cis*- izomer

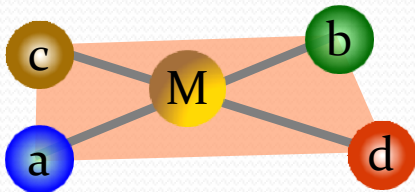


*trans*- izomer

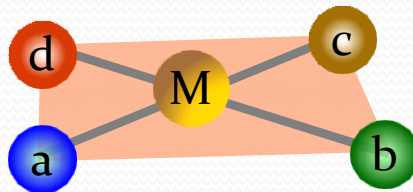
## ✓ $\text{Mabcd}$ Tipi Karedüzlem Kompleksler

➤  $\text{Mabcd}$  tipi kare düzlem komplekslerin üç farklı geometrik izomeri vardır.

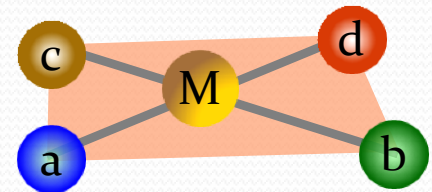
➤ Bu komplekslerde birbirine *trans*- konumda bulunan iki ligantın belirtilmesi gerekir.



*trans*- a-b

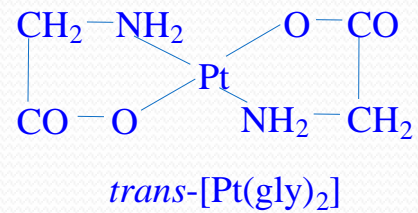
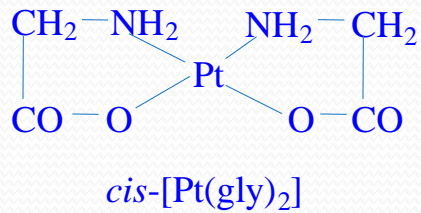


*trans*- a-c



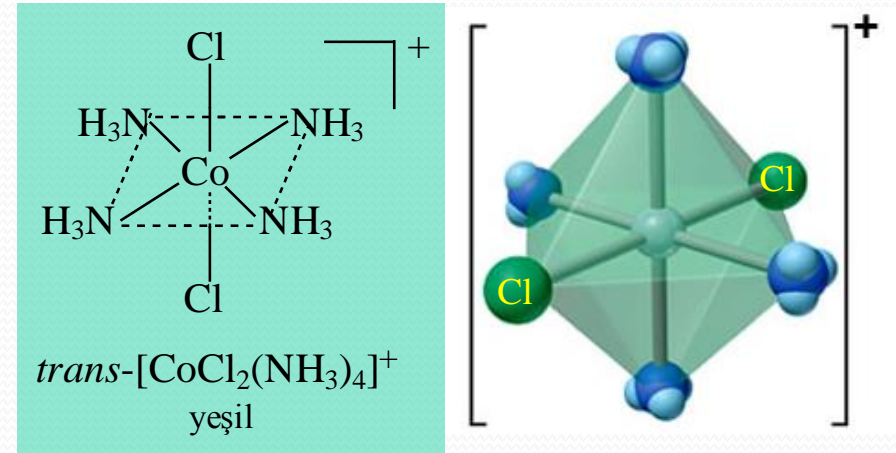
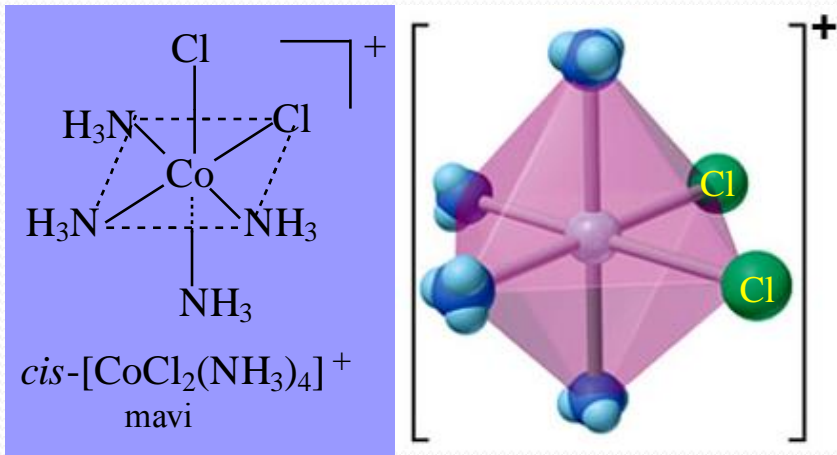
*trans*- a-d

➤ Şelat grubunun simetrik olmadığı karedüzlem şelat komplekslerinde de geometrik izomeri gözlenir.



*cis*- ve *trans*- bis(glisinato)platin (II) kompleksleri

- Koordinasyon sayısı altı olan düzgün sekizyüzlü komplekslerde de geometrik izomeri söz konusudur.
- Bir oktahedronda bütün konumlar aynı olduğundan,  $Ma_6$  veya  $Ma_5b$  yapısındaki oktahedral komplekslerde sadece bir tane düzenlenme var olabilir.
- $Ma_4b_2$  yapılı oktahedral komplekslerde ise
  - ✓ *cis*-
  - ✓ *trans*-izomerler ortaya çıkar.

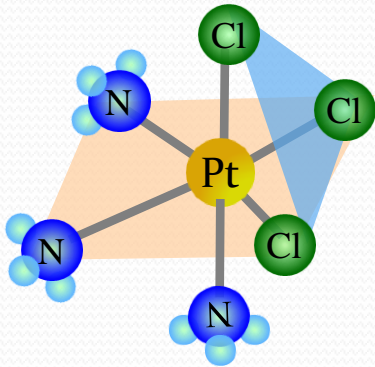


$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$  oktahedral kompleksinin geometrik izomerleri

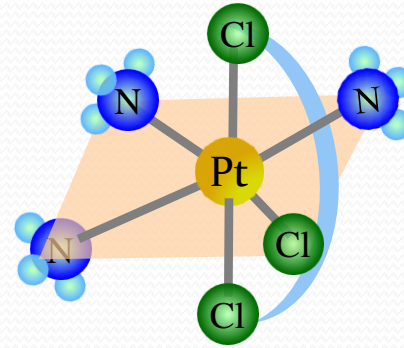
- $Ma_2b_2c_2$  yapılı oktahedral komplekslerde beş geometrik izomer söz konusu olabilir.
- Bunlardan birincisinde aynı cins ligantların tümü birbirine göre *cis*,
- Diğerinde *trans* konumunda,
- Diğer üç izomerde de aynı cins iki ligant birbirlerine göre *trans* konumundadır.
- $Ma_2b_2c_2$  yapısındaki kompleksler için beş tane geometrik izomer vardır.

## ➤ $\text{Ma}_3\text{b}_3$ Tipi oktahedral kompleksler

- $\text{Ma}_3\text{b}_3$  tipi oktahedral komplekslerde, aynı cins üç ligant birbirine komşu konumda olabilir ve düzgün sekizyüzlünün bir üçgen yüzeyinin köşelerinde yer alabilir.
- Bu tür izomere, yüzeysel anlamındaki facial'dan kısaltılarak **fac-izomer** denir.
- Diğer izomerde, aynı cins üç ligantın ikisi birbirine göre karşıt konumda yer alır ve üç ligant bir boylam üzerine yerleşir.
- Bu izomer meridional'dan kısaltılarak **mer-izomer** olarak adlandırılır.
- Örnek olarak  $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^+$  oktahedral kompleksinin geometrik izomerleri şekilde verilmiştir.

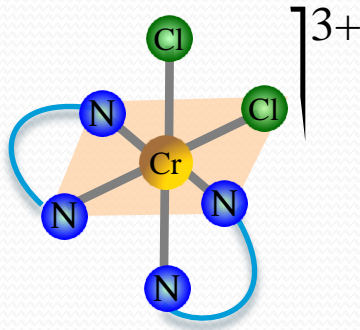


*fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^+$

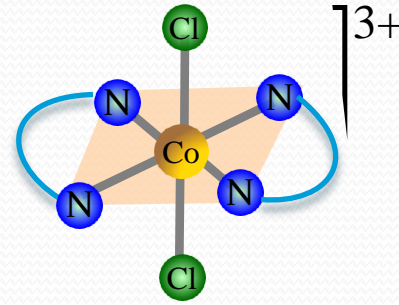


*mer*- $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^+$

- Geometrik izomerler iki dişli ligant taşıyan komplekslerde de gözlenir.
- Aşağıda  $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$  şelat kompleks iyonunun geometrik izomerleri görülmektedir.



*cis*- $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$



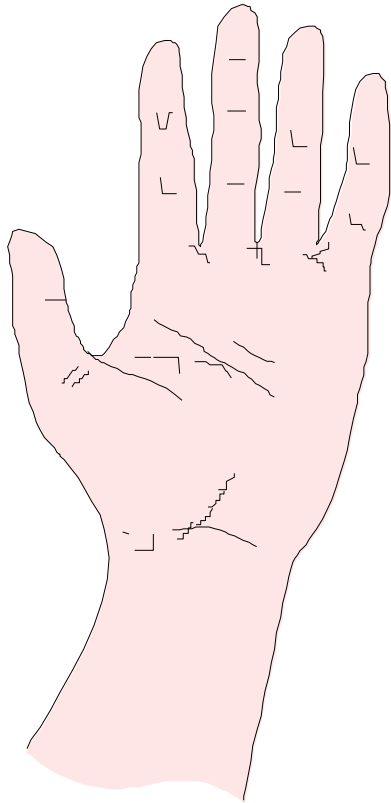
*trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$

$[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$  şelat kompleks iyonunun geometrik izomerleri

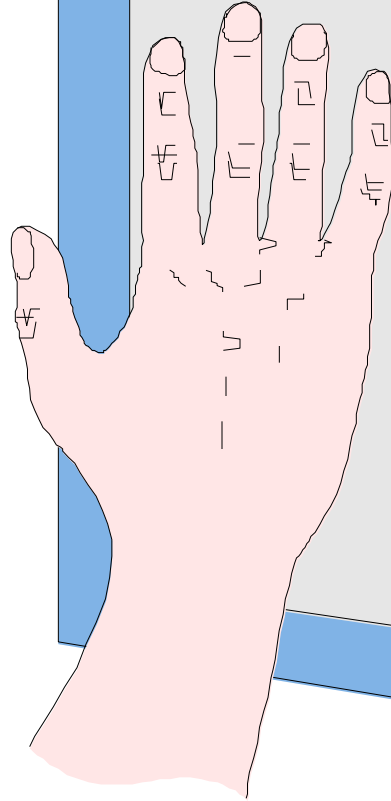
## ✓ Optik İzomerlik

- 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 üst üste çakıştırılamazlar.
- Sağ elin eldiveni sol ele uymaz.
- *Kiral moleküller enantiyomerlik gösterir.*
- Bir molekülün kiral olabilmesi için asimetrik veya dissimetrik olması gerekir.
- Buna göre  $C_1$  nokta grubunda bulunan asimetrik moleküllerin hiçbir simetri elemanı yoktur.

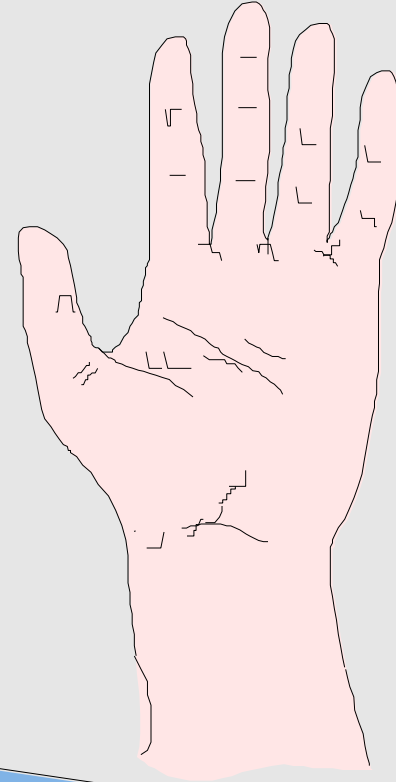
Sol el



Sağ el



Sağ elin ayna görüntüsü





- Nokta grubu  $C_n$  veya  $D_n$  olan dissimetrik moleküller ise *dönme-yansıma eksenine* ( $S_n$ ) sahip değildir.
- Dissimetrik moleküllerde,  $S_1$  simetri elemanının özel hali olan yansıma düzlemi ( $\sigma$ ) ile  $S_2$  elemanının eşdeğeri olan simetri merkezi (i) de yoktur.
- Genel olarak dissimetrik moleküllerde sadece dönme eksenini ( $C_n$ ) veya dönme eksenleri ( $C_n$  ve  $C_2$ ) bulunur.
- Bütün asimetric moleküller aynı zamanda dissimetriktir.
- Ancak tersi doğru değildir.
- Yani bütün dissimetrik moleküller asimetric 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.

Polarizasyon filtresi

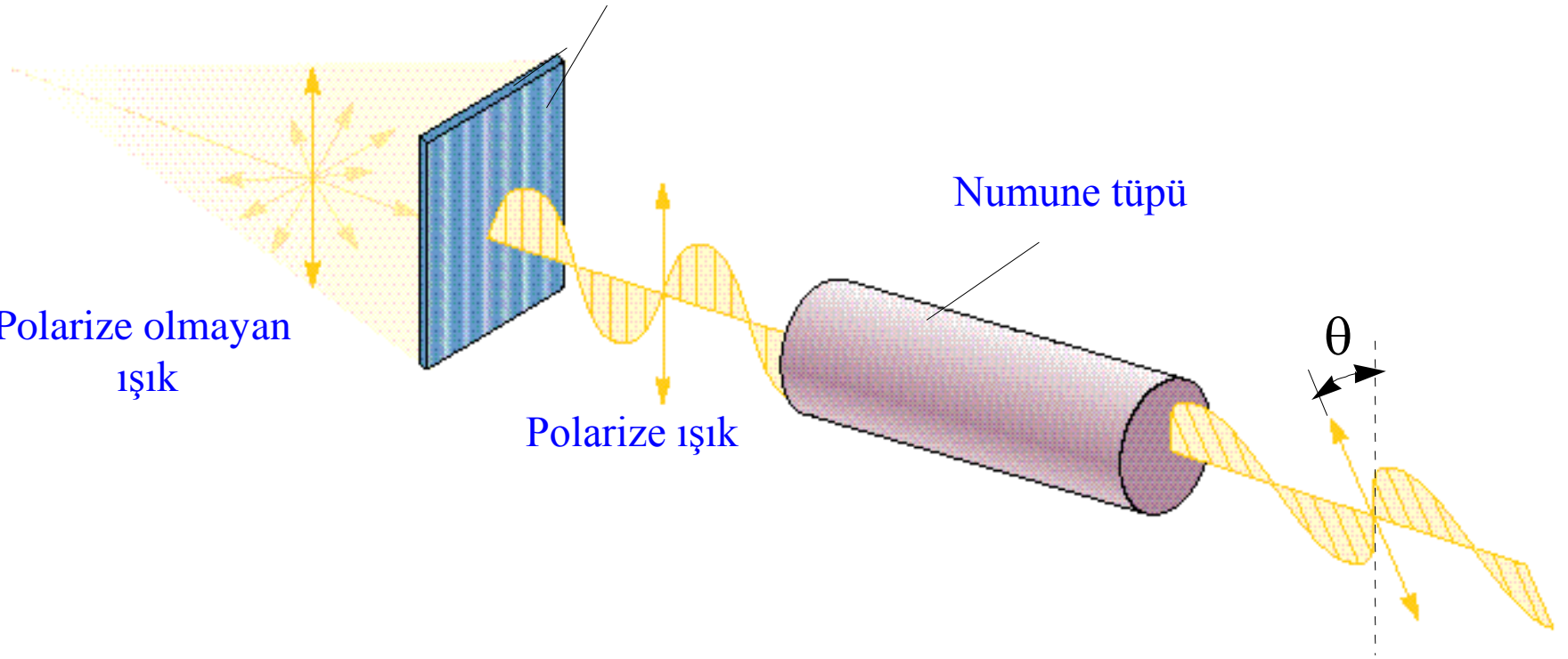
Polarize olmayan  
ışık

Polarize ışık

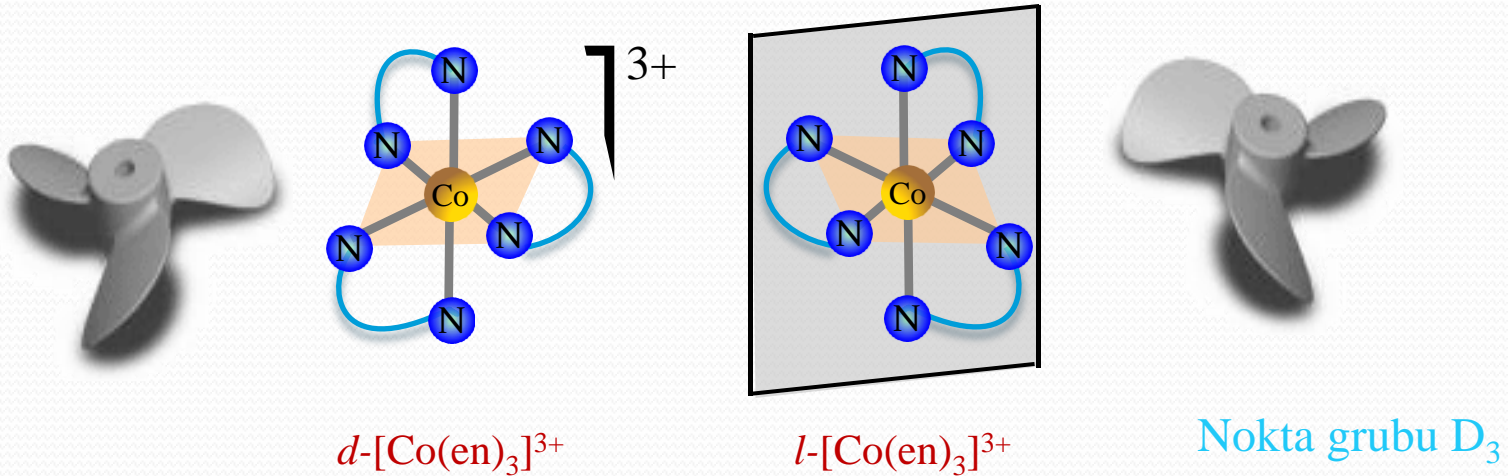
Numune tüpü

$\theta$

Dönmüş polarize ışık

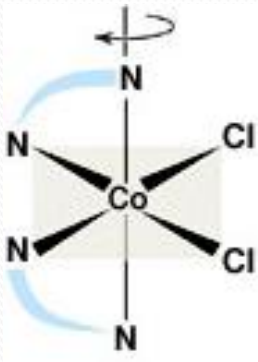


- Optik izomerlik iki dişli ligant taşıyan oktahedral komplekslerde yaygındır.
- Üç tane iki dişli ligant taşıyan her oktahedral kompleks iki optik izomer oluşturur.
- Şekilde, nokta grubu  $D_3$  olan (simetri elemanları  $C_3$  ve 3 tane  $C_2$ )  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  kompleksinin optik izomerleri verilmiştir.
- Bu yapıdaki kompleksler, ligantların yerleşme şekilleri ile sağ ve sol cıvataların dönme yönleri arasında ilişki kurularak  $d$ - ve  $l$ - izomerler yerine  $\Delta$ - ve  $\Lambda$ - izomerler olarak da adlandırılabilir.

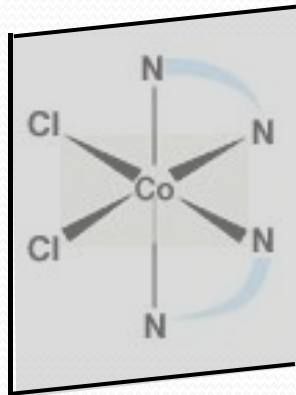


$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  kompleks iyonunun enantiyomerleri

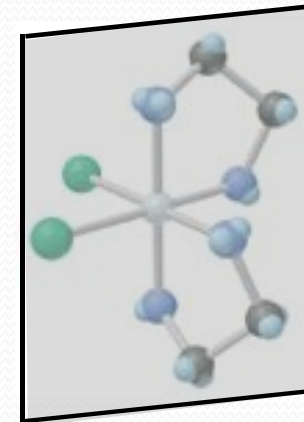
- İki tane tek dişli ve iki tane de iki dişli ligantı bulunan oktahedral kompleksler hem geometrik hem de optik izomerlere sahiptir.
- $C_2$  nokta grubuna ait olan *cis*- izomer ise kiraldır ve enantiyomerlik gösterir.
- en yerine,  $acac^-$  ve  $ox^{2-}$  gibi iki dişli ligantları bulunan oktahedral kompleksler de optik izomerlere sahiptir.



*d-cis*- $[CoCl_2(en)_2]^+$   
(enantiyomer)

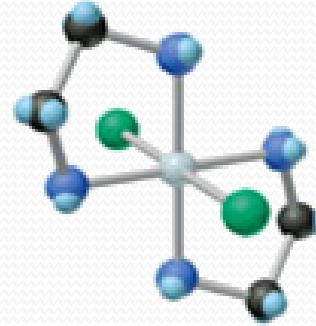
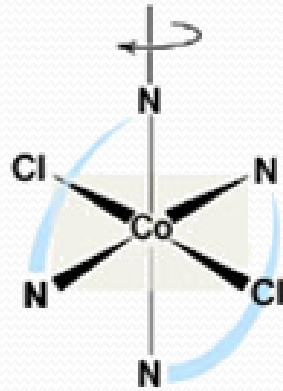


*l-cis*- $[CoCl_2(en)_2]^+$   
(enantiyomer)



Nokta grubu  $C_2$

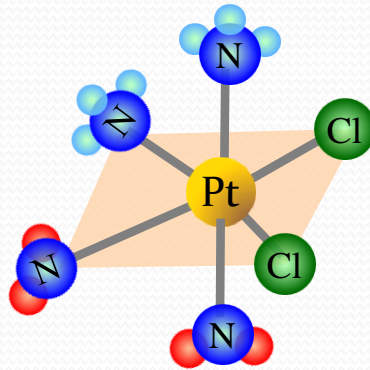
$[CoCl_2(en)_2]^+$  kompleks iyonunun stereoizomerleri



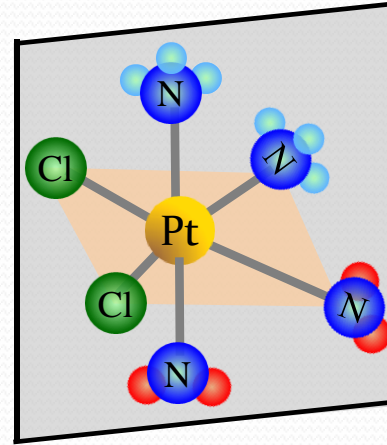
$trans-[CoCl_2(en)_2]^+$  (diastereoizomer)

- Nokta grubu  $D_{2h}$  olan *trans*-izomerin simetri düzlemi ve simetri merkezi bulunduğundan kiral değildir
- Optikçe aktiflik göstermez.
- *Trans*-izomer bir diastereoizomerdir.

- Enantiyomerlik için çift dişli ligantların bulunması şart değildir.
- $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$  yapısında, 6 tane tek dişli liganta sahip olan oktahedral komplekslerin 5 geometrik izomerinden,
- Aynı cins tüm ligantları komşu konumda bulunan ve nokta grubu  $\text{C}_1$  olan *cis*- izomer kiraldır ve enantiyomerlik gösterir.



*d-cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$



*l-cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$

$[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$  kompleksinin optik izomerleri