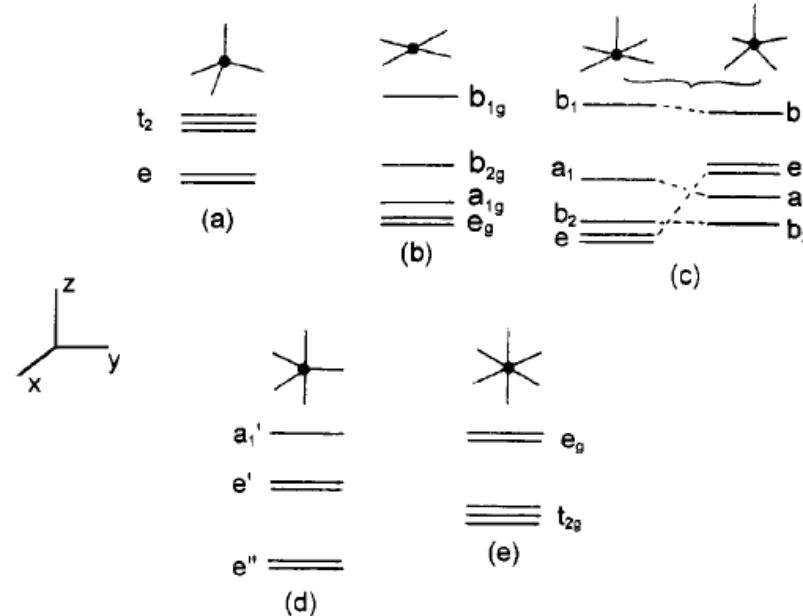


## I., II. ve III. Sıra Geçiş Elementleri Komplekslerinin Elektrokimyasal Davranışları

- Muazzam sayıdaki ligant ve türevlerin mono-/poli- nükleer komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek pratikçe imkansızdır. Dolayısıyla –bazı kısıtlamalarla– mono-nükleer komplekslerin redoks özellikleri üzerinde durulacaktır.
- Metaller birden fazla kararlı yükseltgenme basamağına sahiptir. Dolayısıyla komplekslerin genel özelliklerinin belirlenmesine yönelik elektrokimyasal çalışmalar genellikle kararlı oldukları yükseltgenme basamaklarında yapılır.
- Bazı ligantlar metallerle yüksek potansiyellerde bazı ligantlar da düşük potansiyellerde kararlı kompleksler vermektedir.
- Bir metal kompleksin redoks kabiliyeti molekül orbitallerinin bileşimiyle ve koordinasyon merkezinin geometrik yapısıyla ilgilidir. Şekilde komplekslerin çok bilinen geometrik yapıları için «frontier orbital» diyagramları verilmiştir.
- Komplekslerin redoks potansiyellerini karşılaştırırken elektrokimyasal hücrelerinin aynı çözücüler ile hazırlanmış olmasına ve çalışma elektrotlarının da aynı biçimde hazırlanmış olmasına dikkat edilmelidir.



**Şekil -** (a) tetrahedral; (b) kare düzlem; (c) kare piramid, (d) trigonal pibiramid (e) oktahedral komplekslerin «frontier orbital» diyagramları.

### Kaynaklar:

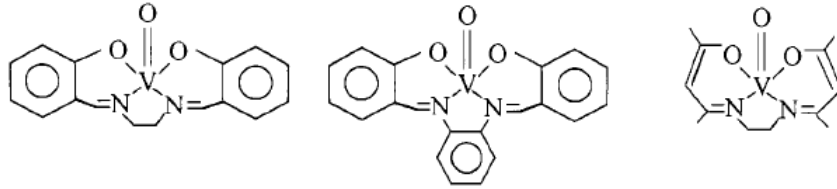
Inorganic Electrochemistry - theory, practice and application; Piero Zanello, The Royal Society of Chemistry 2003. ISBN 0-85404-661-5.

## - Vanadyum, V

Vanadyum'un inorganik kompleksleri genellikle:

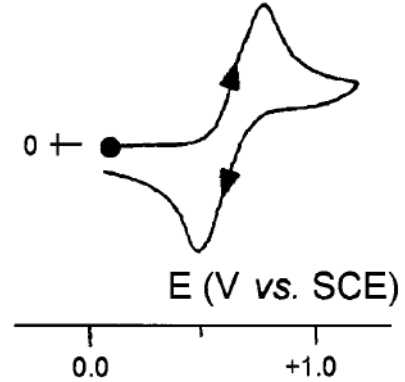
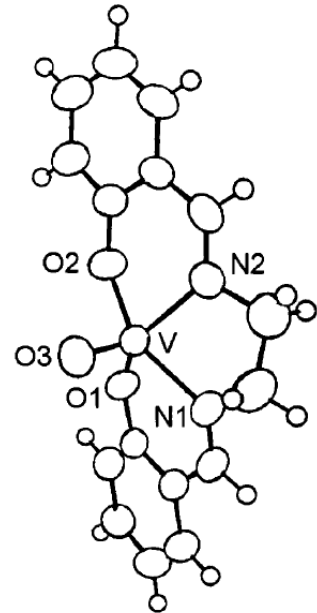
- Okso- kompleksleri:  $V^{IV}$  ve  $V^V$  yükseltgenme basamaklarına karşılık gelen  $VO^{2+}$  ve  $VO^{3+}$  (veya  $VO_2^+$ )
- Diğerleri:  $V^{IV}$ ,  $V^{III}$  ve  $V^{II}$  (elektronik konfigürasyonları sırasıyla,  $d^1$ ,  $d^2$  ve  $d^3$ ) kararlı yükseltgenme basamakları formlarında bulunur.

Schiff bazı türevlerinden hazırlanmış birçok okso-vanadyum kompleksi vardır. İnsülin artırıcı ajan gibi davranmaktadırlar (Şekil 1). X-ışınları yapısı, Şekil 2.



**Şekil 1** – N,N'-etilenbis(salisildenimin), N,N'-disalisiliden-o-fenilendiamin ve N,N'-etilenbis(asetilasetonatoimin) Schiff bazlarının kare piramit okso-V kompleksleri.

**Şekil 2** –  $[VO(salen)]$ 'nin X-ışınları yapısı.  
Bağ uzunlukları:  $VO1 = VO2 = 1.92\text{Å}$ ;  
 $V-O3 = 1.59\text{Å}$ ;  $V-N1 = V-N2 = 2.05\text{Å}$

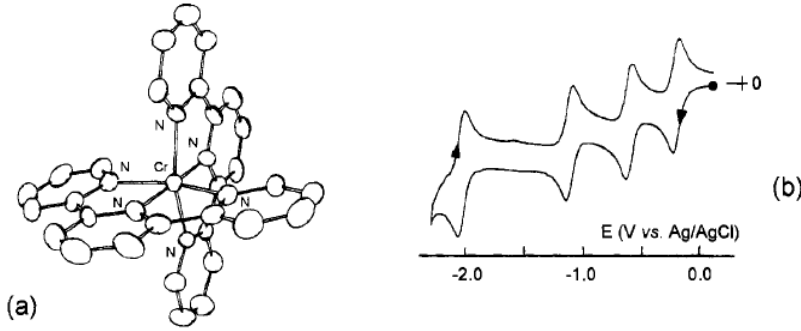


$3d^1$  kompleksleri  $1e^-$ 'na karşılık gelen yarı tersinir özellik göstermektedir,  $[VO^{IV}L]/[VO^{V}L]^+$ .

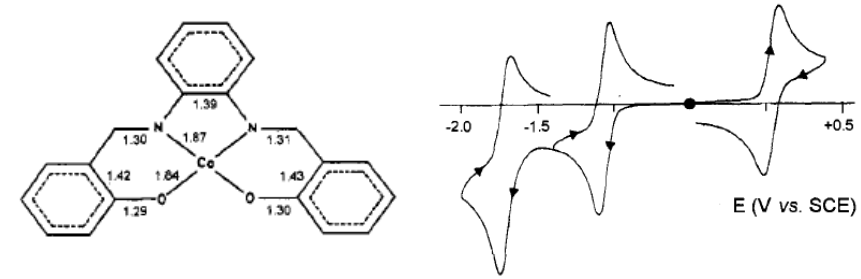
$[VO(asen)]$  kompleksinin dönüşümlü voltamogramı; Pt elektrot, Çözücü MeCN, Tarama hızı  $0.2Vs^{-1}$

## - Krom, Cr ; Kobalt, Co ; Nikel Ni

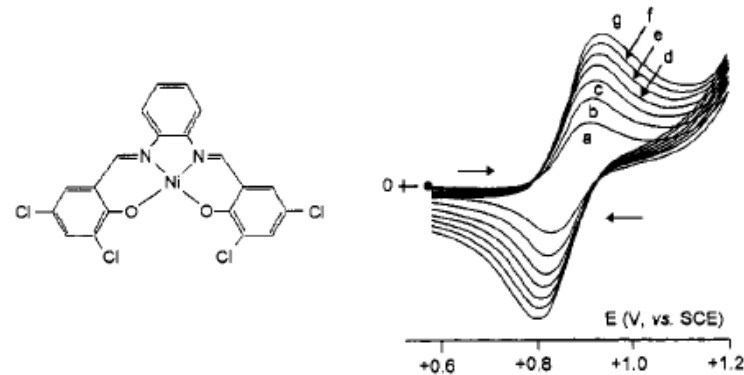
- Krom ve komplekslerinin bilinen en kararlı yükseltgenme basamakları III ve II (elektronik konfigürasyon sırasıyla  $d^3$  ve  $d^4$ ) dir.
- Kobalt komplekslerinde Co, II ( $d^7$ ) ve III ( $d^6$ ) kararlı yükseltgenme basamaklarındadır.
- Nikelin en çok bilinen kararlı yükseltgenme basamağı II ( $d^8$ ) dir. Diğer yükseltgenme basamaklarında da {III ( $d^7$ ) ve I ( $d^9$ )} incelemeye yetecek kadar çalışma vardır.



Cr'un 2,2'-6',2''-6'',2''-kuaterpiridin ile Cr(III) kompleksi;  $[Cr(terpy)_2]^{3+}[ClO_4]_3^-$  (a) X-ışınları yapısı (b) Dönüşümlü voltamogramı. Çözücü MeCN, vs. SCE;  $E^{\circ}_{3+/2+} = -0.15$ ,  $E^{\circ}_{2+/+} = -0.56$ ,  $E^{\circ}_{+/0} = -1.33$  V.



$[Co^{II}(\text{salofen})]$  kompleksinin yapısı düzlemseldir. Düşük spinli bir komplekstir ve  $\mu_{\text{eff}} = 2.74 \mu_B$  dir. Ortaklanmamış bir elektron içerir ( $d^7 - d_{vz}^2 d_{xz}^2 d_{z^2}^2 d_{xy}^1$ ).



Düşük spinli bir kompleks ve Ni(III) tür.  $[Ni(\text{salofen})]$  yarı tersinir bir voltamogram vermektedir. Spekülatif bakış yarı tersinir özelliğin Ni'in koordinasyonunun kare düzlem yapıdan oktahedral yapıya dönmesinden kaynaklandığını söylemektedir.