

# Synthesis and Structural Investigations of Selected 1:1 and 1:2 Chrome Dyes Using Certain Schiff Bases

İnci TEZCAN  
Prof. Dr.

Dept. of Textile Marmara Üniv. İSTANBUL

In order to obtain low - chrome and low - temperature methods of dyeing wool and leather 1:1, and 1:2 chromium complexes of tridentate schiff bases are synthesised. Structural investigations are carried out by spectral and magnetic determinations. Also, dye availability and dye - bath requirements are studied.

## 1. INTRODUCTION

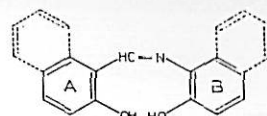
Research has been carried out over a long period of time in an effort to solubilize the 1:2 chrome complexes by using other groups to replace the strongly acid sulphonic groups. Also, the aim has been to reduce the chromium salts in the effluent and on the wool and to develop low - temperature dyeing to avoid fibre damage.

The widespread use of chrome complexes in dyeing various textile fibres [Wellham 1986], suggests that the study of the formation and character of selected relatively, kinetically inert complexes of chromium would be of interest to the synthetic dye chemist. In particular it would be interesting to study Cr (III) - tridentate complexes in which the nature of the ligand [Cotton and Wilkinson,1972] plays a distinguishing role within the structure. This paper describes the preparation and characteristics of Cr (III) complexes of the specific group of azomethines I-IV below [Dikmen and Tezcan,1981].

## 2. EXPERIMENTAL

1-The Schiff bases I-IV were condensed as described previously [Dikmen and Tezcan, 1981].

2-Solutions of Schiff bases (0.01 mol.g) I and II in 15 ml. ethanol and of III and IV in 10 ml pyridine, when refluxed for 3 hrs. with an excess solution of CrCl<sub>3</sub> (saturated in water) on a water - bath, yield the corresponding Cr (III) complexes designated I - Cr to IV - Cr respectively. Each complex was left overnight and filtered. The collected product was washed with ethanol and dried in vacuo at 125 °C



A,B= Phenyl; Schiff base I  
A= Naphthyl, B= Phenyl;  
Schiff base II  
A= Phenyl, B= Naphthyl;  
Schiff base III  
A,B= Naphthyl; Schiff base IV

Formula 1.

Formül 1.

for 6 hrs.

3-The purity of the products was examined on TLC. To purify the I-Cr complex, it was drawn on a silica gel column and eluted with toluene / chloroform (1:1), ethanol and pyridine succesively. The fractions were collected separately, concentrated and dried as well.

4-Ir spectra were recorded on a Perkin - Elmer 577 instrument using KBr disc prepared samples.

5-Mass spectra were taken on an MS - D 100 instrument at 70 eV, and 240-280 °C.

6-Measurements of magnetic susceptibility were carried out using a Gouy Balance system based on a Newport Magnet Povers Supply Type D-104 instrument which had been calibrated with CuSO<sub>4</sub>. Also the Hartshorn bridge method was used at 90 cycles per second with the strength of the magnetic field in the measuring coil of 20 - 100 Oe.

## 3. RESULTS

1. Schiff base, I-Cr Complex: Three different compounds were identified in the same complex medium as labelled I - Cr (A), (B) and (C). I - Cr (A) is the

Table 1. IR Spectra Results

Tablo 1. IR Spektra Sonuçları

Compounds Bileşikler	OH cm <sup>-1</sup>	Pyridine Piridin cm <sup>-1</sup>	Cr-O cm <sup>-1</sup>
I.Cr (B)	3450-3420 Sharp Peaks Geniş Pik 1270	1620, 1485, 775	815 545, 419
I.Cr (C)	3550-3420 3600-2450 Small Peaks Geniş ve Derin Pik	1620 1485 775	570-490 845
II.Cr	3450-2400 Broad and Deep Geniş Pik	1630 1480 775	560, 540 855
III.Cr	3360-2600	1660-1590 1170, 1120 755	560
IV.Cr	3660-2750	-	850 460

Note: Only the specific bands are given which have been used for structural investigations.

Not: Yapı aydınlatılmasında yararlanılan spesifik bantlar verilmiştir.

# Bazı 1:1 ve 1:2 Krom Boyalarının Sentezi ve Yapısal İncelenmesi

İnci TEZCAN  
Prof. Dr.

Marmara Üni. Teknik Eğitim Fak. İSTANBUL

Yün ve deri boyanmasında krom miktarı az ve düşük sıcaklıkta uygulanan metodlar geliştirmek için, üç-dişli schiff bazlarının 1:1 ve 1:2 krom kompleksleri sentez edilmiştir. Yapısal araştırmalar spektral ve manyetik ölçmeler ile yapılmıştır. Boyama uygunluğu ve boya banyosunun gerekleri de araştırılmıştır.

## 1. GİRİŞ

1:2 krom komplekslerinde çözünürlüğü sağlayan kuvvetli sülfonik asit gruplarının yerine başka gruplar geçirmek için uzun zamandan beri araştırmalar devam etmektedir. Aynı şekilde elyafta tahribi önlemek için flottede ve yün üzerinde krom miktarını azaltmak ve düşük sıcaklıkta boyamayı sağlamak amaçlar arasındadır.

Çeşitli tekstil elyafının boyanmasında [Wellham, 1986] krom komplekslerinin geniş bir şekilde kullanılması, boya sentezi ile uğraşan kimyacılar için krom komplekslerinin hazırlanması ve kinetik olarak oldukça inert ve özgün karakterlerinin incelenmesi ilgi çekici olmuştur. Özellikle ligandın yapısal özelliklerinde seçimli etkisinin bulunduğu üç-dişli-Cr (III) komplekslerinin araştırılması ilginçtir.

Bu yayın, aşağıda I-IV ile verilen azometin spesifik bir grubu bulunan [Dikmen ve Tezcan 1981] Cr (III) komplekslerinin hazırlanması ve özelliklerini

incermektedir.

## 2. DENEYSEL KISIM

1- Schiff bazları daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi kondense edilmişlerdir [Dikmen ve Tezcan, 1981].

2- Schiff bazlarının 0.01 mol.g'lık tartımları, I ve II 15 ml etanol de, III ve IV 10 ml piridin içinde ve geri soğutucu altında ve subanyosunda ısıtılarak çözülmüşlerdir (I-IV Cr ile gösterilen Cr (III) komplekslerini hazırlamak üzere sıcak çözeltilere Cr Cl<sub>3</sub>'ün sudaki doymuş çözeltisi damla damla ve karıştırarak 3 saat içinde ilave edilmiştir. Karışım bir gece kendi halinde bekletildikten sonra süzülmüş ve çökelti soğuk etanol ile yıkanmıştır. Önce oda sıcaklığında sonra 10 mm/Hg basıncında, 125 °C'de, 6 saat kurutulmuştur.

3- Ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Saf olmayan I-Cr kompleksi Silika gel ile doldurulmuş bir kolona alınmış ve önce toluen/kloroform (1:1) ve sonra etanol ve nihayet piridin ile elde edilmiştir. Her bir çözelti fraksiyonu ayrı ayrı toplanmış kuruluğa kadar konsantre edilmiştir.

4- Infrared spektra (IR), Perkin - Elmer IR - 577 model aygıtta KBr paletleri hazırlanarak alınmıştır.

5- Mass spektra MS - D 100 aletinde 70 eV'da ve 240 - 280 ° C alınmıştır.

6- Manyetik suseptibilite Gouy Balance sistemi ile Newprot Magnet Powers Supply TYP D - 104 aygıtında ve CuSO<sub>4</sub> ile ayarlanarak ölçülmüştür. Ayrıca ölçme Hartshorn Bridge metodu ile 90 saniye / cycle ve 29-100 Oe güçlü alanda yapılmıştır.

## 3. SONUÇLAR

1. Schiff baz, I-Cr Kompleksi: Aynı kompleks ortamından (A,B,C) ile gösterilen üç ayrı kompleks bileşik şeklinde ele geçmiştir. I-Cr (A) Kompleksi Demir (III) komplekslerinde olduğu gibi aynı yapısal özellikleri göstermiştir [Tezcan 1990].

I-Cr (B) Kompleksi, Mass spektrumunda Cr. L yapısı M+ 263, 262, 261 iyonları ve krom iyonuna ait kuvvetli isotopik pikle tanınmıştır. IR spektra ve mikroanaliz sonuçları Tablo 1 ve 2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre öngörülen yapı Formül 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Mikro Analiz Sonuçları.

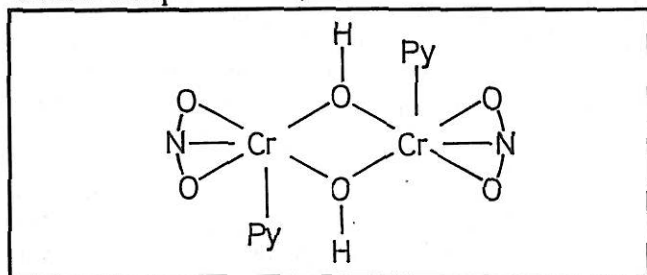
Table 2. Micro Analytical Results and Empirical Formula

Bileşikler / Compounds	Hesaplanan (%) / Calculated (%)			Bulunan (%) / Found (%)		
	C	N	Cr	C	N	Cr
I-Cr (B) Cr.C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N.(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .Py.Cl	52.33	6.77	12.57	52.52	6.45	11.84
I-Cr (C) Cr.C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N.OH.Py	60.16	7.79	14.48	59.56	7.56	14.02
II-Cr Cr.C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N.OH.Py	64.54	6.84	12.71	65.00	6.32	12.16
III-Cr Cr.C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N.OH.Py	64.54	6.84	12.71	64.98	6.97	12.32
IV-Cr Cr.C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N.OH	55.26	3.68	13.68	55.33	3.35	13.37

same oxide prepared as that reported previously for similarly iron III complex.

I - Cr (B) has a mass spectrum in which the Cr. L structure appears with  $M^+263, 262, 261$  and with an intensive isotropic pattern belonging to the chromium (III) ion. From the IR spectra and micro analyses as given in Tables 1 and 2, the proposed structure for the brown crystalline compound would be as shown below in Formula 2.

For I - Cr (C), the results of the IR and micro analyses are given in Tables 1 and 2. The mass spectrum follows the same fragmentation pattern as in I-Cr (B) with, in addition, a weak intensity  $M^+ 526, 525$  response. Magnetic determinations confirm that  $\mu_{\text{eff}} = 1.24$  BM which is low for Cr (III) systems. Table 3 contains the data relating to the temperature dependence of magnetic susceptibility for a binuclear complex of  $s = 3/2$ .



Formula 3.

Formül 3.

The magnetic determinations, the IR spectra and micro analytical studies suggest that a dimeric structure may be postulated for this dark red crystalline complex having the structure as in Formula 3.

2. Schiff base, II -Cr Complex. The mass spectrum indicates the Cr. L structure where the strong  $M^+313, 312, 311$  peaks belong to the chromium isotope. Also  $M^+ 526 - 625$  is observed with very weak intensity. Magnetic determinations give  $\mu_{\text{eff}} = 1.06$  BM which is low for a Cr  $+3$  system.

The magnetic susceptibilities were also measured over the temperature range 98 - 300 °C and results are given in Table 4. The presence of pyridine has been recorded during TGA and elemental analyses. In accordance with the elemental microanalyses and IR, mass, and magnetic determinations of the brown-red crystalline product, the structure would be given by the Formula 4.

3. Schiff base III- Cr Complex: The microanalysis and IR data are given in Table 1 and two pyridine atoms have been detected (by TGA and elemental analyses).

The value  $\mu_{\text{eff}} = 1.16$  BM is low for the Cr $+3$  system. Reduced temperature magnetic susceptibility determinations are given in Table 5. In the mass spectra only  $M^+ 315, 313$  ions are detected but at low intensity.

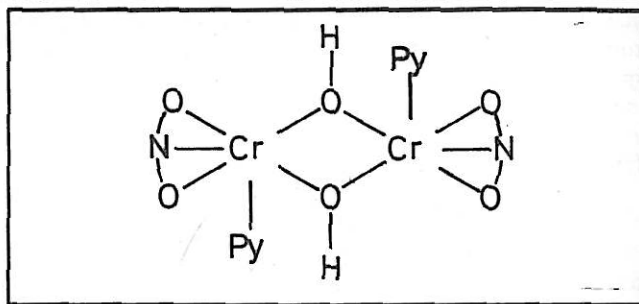
With regard to magnetic determinations, IR and mass spectral studies the structure of the scarlet coloured complex would be given as Formula 5.

4. Schiff base, IV-Cr Complex: After preliminary analytical examinations, it was established that this

Table 4. The Temperature and Magnetic Susceptibility Relations of the II - Cr Complex

Tablo 4. II-Cr (C) Kompleksinin Temperatur-Magnetik Suseptibilite Bağıntısına ait Data.

T (K)	$\chi_A 10^6$	$\mu_{\text{eff}}(\text{BM})$
293.5	2990	2.74
211	4331	2.62
242	5935	2.49
225	7425	2.31
201.5	8997	2.20
102	10532	1.83
161.5	12325	1.61
142	14527	1.39
129	15995	1.17
98	16987	0.97



Formula 5.

Formül 5.

compound has a dimeric structure. The appearance of a large and diffuse band in its IR spectra in the region 3660 - 2760  $\text{cm}^{-1}$  favors this formulation (see Table 1) The magnetic susceptibility  $\mu_{\text{eff}} = 0.96$  BM is nearly diamagnetic. On the basis of structural examinations, (see Table 2) this brown crystalline complex can be presented as the a dimeric structure, in which the chromium ion should be penta - coordinated Formula 6.

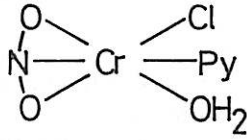
#### 4.DISCUSSION

So far, it has been suggested that the complexing reaction would occur with the given pathway by Formula 7.

In case of complexing with schiff base I, while the initial ligand is oxidized to a cyclic structure [Lacey and Shanon 1972; Charalambous, 1976] two other different compounds are formed in the same media successively namely I - Cr (B) and I - Cr (C). All the complexes I - Cr (B) and I - Cr (C), II - Cr, III - Cr and IV - Cr may be formed with the presented reaction pathway.

As the theory predicts [Selwood, 1967] the magnetic moment of chromium  $+3$  complexes should be very close to the spin-only value of 3.88 BM. However, I - Cr (C), II - Cr and III - Cr complexes possess similar magnetic behaviours of 1.24, 1.08 and 1.16 BM respectively.

To study spin-orbit or spin-spin interactions in binuclear complexes, the variation of the atomic susceptibility,  $\chi_A$ , with temperature for the metal is determined as given by Figgis and Lewis (1964). In the case of I - Cr (C), II - Cr and III - Cr complexes, the plots



**Formül 2.**

**Formula 2.**

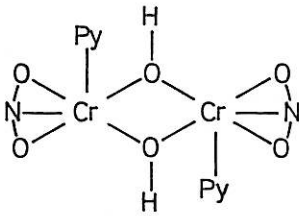
I-Cr (C) kompleksi, IR ve mikroanaliz sonuçları Tablo 1 ve 2'de verilmiştir.

Mass spektrum aynen I-Cr (B)'deki fragmentasyon şemasını izlemiştir. Ancak, M<sup>+</sup> 526, 525 iyonunun intensitesi zayıftır. Magnetik ölçülerden  $\mu_{\text{eff}} = 1.24$  BM bulunmuş olup Cr (III) sistemi için düşük bir değerdir.

Tablo 3'de S = 3/2 binuclear kompleksini ifade eden temperatur magnetik suseptibilite datası verilmiştir. Magnetik ölçüler, IR ve mikro analiz sonuçlarına göre Formül 3, dimerik yapıda olan kırmızı kristalize bileşik için önerilmiştir.

2. Schiff bazı, II-Cr Kompleksi: Mass spektrum Cr. L yapısını M<sup>+</sup> 313, 312, 311 kuvvetli piklerini ve krom atomuna ait isotopunu belirtmiştir. İlave olarak düşük intensite ile dimer yapıya ait 526, 624 pikleri de görülmüştür. Magnetik ölçmelerden Cr (III) sistemi için düşük bir değer olan  $\mu_{\text{eff}} = 1.06$  BM bulunmuştur. Magnetik suseptibilite 98-300 °C aralığında ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir.

Piridin varlığı TGA ve elementel analiz ile tespit edilmiştir. Elementel mikroanaliz, IR, mass spektra ve magnetik ölçmelerden kızıl-kahve renkli kristalize maddenin Formül 4'de verilen yapıya sahip olduğu, anlaşılmıştır.



**Formül 4.**

**Formula 4.**

3. Schiff bazı, III-Cr Kompleksi: Mikroanaliz ve IR'e ait data Tablo 1 ve 2 de verilmiştir. İki piridin molekülü TGA ve elementel analiz ile teşhis edilmiştir.  $\mu_{\text{eff}} = 1.16$  BM, Cr (III) sistemi için düşük bir değerdir. Azalan temperatur - magnetik suseptibilite ölçmeleri Tablo 5'de verilmiştir. Mass spektrada sadece M<sup>+</sup> 315, 313 ionları bulunmuştur.

Magnetik ölçmeler, IR, ve mass spektra incelemelerinden dikkate alındığında kızıl renkli kompleksin yapısı Formül 5'de verildiği gibi olmalıdır.

4. Schiff bazı, IV - Cr kompleksi: Yapılan ilk analitik işlemlerden sonra bu kompleksin dimer bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur. IR spektrada 3660 - 2750 cm<sup>-1</sup> de görülen geniş ve yaygın bant verilen formülü doğrular (Tablo 1 ve 2). Magnetik suseptibilite  $\mu_{\text{eff}} = 0,96$  BM değeri diamagnetik özelliğe

**Tablo 3.** I-Cr (C) kompleksinin temperatur magnetik suseptibilite bağıntısına ait data.

**Table 3.** The Temperature and Magnetic Susceptibility Dependence of the I-Cr (C) Complex.

T (K)	$\chi_{A10^6}$	$\mu_{\text{eff}}$ (BM)
296	3580	2.92
262	4925	2.74
231	5531	2.63
202	7925	2.42
164	9835	2.11
161	11501	2.04
112	13922	1.92
91	15725	1.6
83	16631	1.21

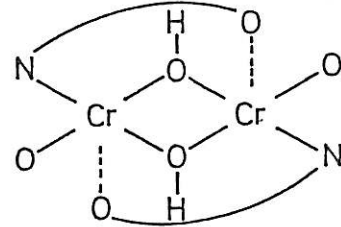
yakındır. Yapı ile ilgili incelemelere dayanarak, kahve renkli kristalize kompleks dimerik bir yapı arzettiği ve bu durumda da krom iyonunun koordinasyon sayısının 5 olduğu söylenebilir (Formül 6).

**4. TARTIŞMA**

Elde edilen sonuçlara göre, kompleksleşme reaksiyonu Formül 7 ile verilen şekilde olmalıdır.

Schiff bazı 1 ile aynı kompleksleşme ortamından başlangıç ligandının oksitlenmesi ile siklik bir bileşik [Lacey ve Shannon, 1972, Charalambous, 1976] ve iki ayrı bileşik I-Cr (B) ve I-Cr (C) elde edilmiştir. Tüm kompleksler I-Cr (B), I-Cr (C), II-Cr, III-Cr, IV - Cr bileşiklerinin yapıları Formül 7 ile verilen reaksiyona uygun olarak meydana gelmişlerdir.

Teoriye göre, [Selwood, 1976], Cr (III) iyonunun magnetik momenti 3.88 BM'a yakın olmalıdır. Buna rağmen I-Cr (C), II-Cr ve III-Cr kompleksleri benzer



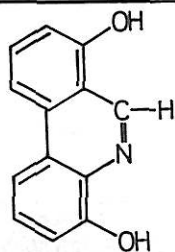
**Formül 6.**

**Formula 6.**

**Tablo 5.** III-Cr Kompleksinin Magnetik Suseptibilite Temperatur Bağıntısına Ait Data.

**Table 5.** Temperature and Magnetic Susceptibility Relations for the III-Cr Complex.

T (K)	$\chi_{A10^6}$	$\mu_{\text{eff}}$ (BM)
295.5	2462	2.61
282	2939	2.48
271	3579	2.31
251	5065	2.19
109	7163	1.87
181	8537	1.63
163	9320	1.40
141	11120	1.19
129	12962	1.02
110	13867	0.92



Formula 8.

Formül 8.

of  $1/\chi_A$  against  $T$  are given in Figure 1. The susceptibilities however, fall gradually as the temperature is reduced and give typical results observed for these species. Schaffer and Graff have noted, for some basic chromo and rhodocomplexes ( $\mu_{\text{eff}} = 1.3 \text{ BM}$ ) that the large reduction in magnetic behaviour may be associated with the presence of  $\pi$ -bonding between the chromium ion and the oxygen in the bridge. They have also reported that, in addition to this  $\pi$ -bonding mechanism, there must be a further interaction leading to the reduction in magnetic moment as the direct application of Dunitz and Orgel's theory which gives a moment corresponding to one unpaired electron per chromium atom. For the ten electrons of the chromium-oxygen system (three from each chromium atom and four from the oxygen) the non-bonding  $E_g$  orbital would be thus doubly occupied, with the resultant moment of one unpaired electron per chromium [Barraclough and Nyholm 1959]. In agreement with the suggested system, we have observed the appearance of the bands in the IR spectra at  $815 - 855 \text{ cm}^{-1}$ . This is in the absorption range found for complexes containing oxygen atoms double-bonded to metals [Mellor and Roy, 1943].

The magnetic and structural properties of the IV-Cr complex are markedly different from the others. It is nearly diamagnetic [Mellor and Roy, 1943] and contains elongated external Cr-O-N bridges in the dimeric form. The bond angle of OH bridge in this compound and in the former as well, is not exactly  $180^\circ$ , because there is a hydrogen atom attached to the oxygen of the bridge. Particularly in case of the external bridge, it is assumed that the orbital angular momentum of each  $\text{Cr}^{+3}$  ion is quenched and only the spin angular momentum remains free and so the  $\text{Cr}^{+3}$  ion is only effectively in the  $S = 3/2$  state. However, the direct application of the molecular orbital theory analogous to the treatment by Dunitz and Orgel (1953) suggests that each chromium ion should have a moment nearly corresponding to one electron. The removal of the two electrons from the degenerate nonbonding set would be expected to lead to a triplet rather than a singlet term. It seems probable, indeed, that the "nonbonding set" of orbitals is not entirely nonbonding and, consequently, is not degenerate. If the bonding-antibonding energy separation is larger than the interelectronic repulsion of the electrons in the set, then the ground level could be a singlet with the triplet lying higher.

So the reduction in moment at room tempera-

ture involves a further interaction between two atoms as occurs in rhenium complexes [Mellor and Roy, 1943; Ezowska and Majda 1954].

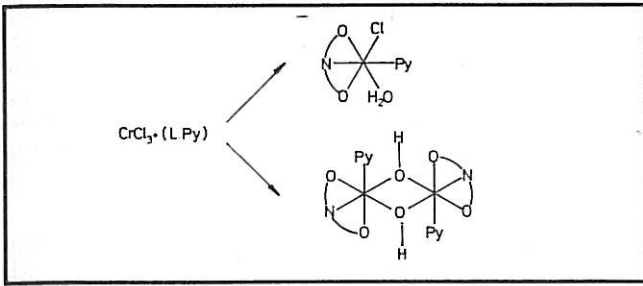
Also, Watson and Waser (1958), have reported that, in a tungsten complex, where distortion of the molecule by a similar bonding system occurs, X-ray data indicate a very short tungsten-tungsten distance. In this complex, the resultant diamagnetism has been explained by the formation of a direct tungsten-tungsten bond. Although the distortion of the molecule by bending of Cr-OH-Cr bond possibly weakens the  $\pi$ -bonding, spin-spin interaction seems to increase by shortening the distance between chromium ions [Nikolov and Mutsulov, 1985]. The preparative difficulties in producing a single crystal for X-ray [Rovette, 1981] investigations, also the low solubility of the compounds prohibit UV [Milicevic, 1971] studies and molecular-weight determinations.

## 5. CONCLUSIONS

1:1 and 1:2 asymmetric metal complexes are prepared by azomethine containing ligands and can be used as dyestuffs due to their inert, selective and heat resisted structure. It has been determined that the bright colour of these species gives rise to their application as pigments. The ease of washing out from the surface and regaining from the dyeing media predominate their importance. Inevitably certain problems arise with solvent systems. The difficulty of low solubility can be avoided by using alcohol which effects synergetically [Bellamy, 1954] with water and other ordinary solvents.

## REFERENCES

- BARRACLOUGH, L. and NYHOLM, R.S., J. Chem. Soc., (1953)
- BELLAMY, L., "The Infrared spectra of Complex Molecules" (London, Methuen, 1954).
- CHARALAMBOUS, J. Inorg. Chmi Acta, 18 (1976), 241.
- COTTON, A.F. and WILKINSON, G., Advanced Inorganic Chemistry (Interscience Publ. London, 1967), 1972, 823.
- DIKMEN, C. and TECZAN, I., Chim. Acta. Turc. 9. (1981) 217. And investigation of the Hydrogen bonding in o,o'- dihydroxy azomethine compounds by infrared spectroscopy I.
- DUNITZ, J. and ORGEL, L.E., J. Chem. Soc., (1953), 2594.
- EZOWSKA - TRZEBIATOWSKAR, J. and MAJDA, Bull. Acad. Palon.Sci., Cl. 111 2 (1954) 249
- FIGGES, B.N. and LEWIS, J., Progress in Inorganic Chemistry 6 (Interscience Publ. John Wiley, New York, 1964).
- GRAFF, W. and GUSTIN, G., J. Amer. Chem. Soc., 78 (1958), 2683.
- LACEY, M.J. and SHANNON, Y.S. Org. Mass. Spectrometer, 16 (1972), 931.
- MELLOR, D.P. and ROY, J., Soc. M.J.W., 77 (1943) 145.
- MILICEVIC, B., J. S.D.C., 87 (1971) 803.
- NIKOLOV, G. and MUTSULOV, A., C.A., 102 No. 26 (1985) 222052
- ROVETTE, H.K. Textilveredlung, 10, no. 6, (1981) 246.
- SCHIAFFER, J., Inorg. Nuclear Chem., 8 (1958), 149.
- SELWOOD, P.W., Magnetochemistry (Interscience Pub. New York 1965) 202.
- SNEEDEN, R.P.A., Organochromium Compounds (Organometallic Chemistry, Academic Press, London 1975) 135.
- TEZCAN, I.; Turc. Chim Acta. (Yayınlanacak)
- WATSON and WASER, Acta Cryst., 11 (1958) 689.
- WELLIHAM, A.C. J.S.D.C., 102 (1986) 126. Sandoz Colour Chronicle, 1-4 (1985) 16. E, Kanchev and G. Nikolov, Testilna Promishlenost 29 (1980) 308. Chemical and Finishing Processes, 59, 348, 445, 447, 484, 559.



Formül 7.  
Formula 7.

magnetik değerler 1.24, 1.08 ve 1.16 BM vermişlerdir.

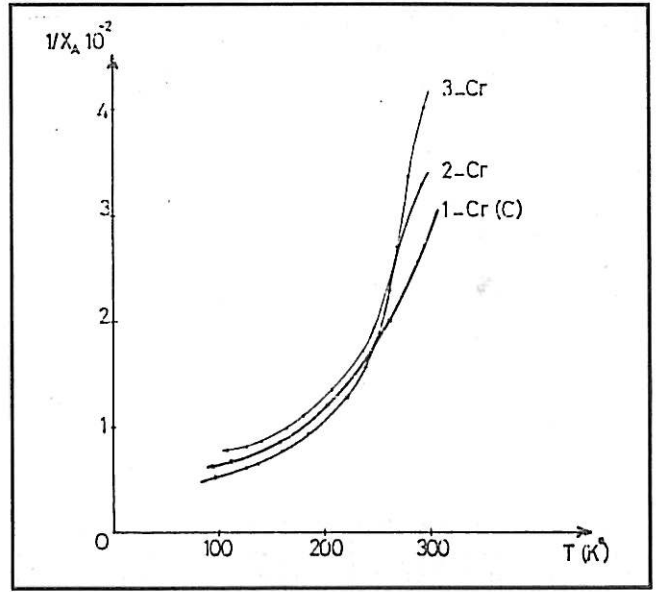
Figgis ve Lewis'e (1964)'e göre, binükleer bir komplekste spin-orbital veya spin-spin etkileşimi, atomik suseptibilite  $X_A$ 'ının temperature göre değişimi incelenerek anlaşılabilir. I-Cr (C), II-Cr ve III - Cr komplekslerinde  $1/X_A$  ile bağıntısı Şekil 1'de verilmiştir.

Suseptibilite temperaturün düşmesi ile azalır ve bu komplekslerde görülen tipik sonuçları verir.

Schaffer (1958) ve Graff (1958) bazı bazik krom ve Rhodo kompleksleri için ( $\mu_{eff}$ : 1.3 BM) belirttiği gibi, magnetik özellikte azalmanın fazlalığı krom iyonu ile oksijen arasındaki  $\pi$  bağı mevcudiyeti ile ilişkilidir. Hatta bu  $\pi$  bağı mekanizmasına ilave olarak, magnetik momentteki azalma için daha geniş girişimler olmalıdır. Dunitz ve Orgel (1953) teorisi uygulandığında, her krom atomu için tek bir ortaklanmamış elektron için moment bulunacağını belirtmiştir. Krom - oksijen sisteminin on elektronunda (her bir krom atomu için üç ve oksijen için dört) non-bonding Eg orbitalleri ikiye eşleşmiş olmalı ve sonuçta her krom için tek eşleşmemiş elektrona ait momenti vermelidir. Önerilen sistemle uygun olarak IR spektrada  $815-855 \text{ cm}^{-1}$ 'de bantlar görülmüştür. Bu alan metalin oksijen atomunun çift bağla bağlandığı alanın absorpsiyon bölgesidir [Mellor ve Roy, 1943].

IV - Cr kompleksinin magnetik ve yapısal özellikleri diğerlerinden önemli şekilde farklıdır. Diamagnetikliğe yakın olup dimerik biçimde dıştan uzanarak oluşan Cr - O - N köprülerine sahiptir. Bu bileşik ve daha önceki maddelerde OH köprülerinin bağ açısı tam  $180^\circ \text{ C}$  değildir, zira dış köprüdeki oksijen atomu azota bağlıdır. Bu durumda Cr (III) iyonu sıkışık durumda olup yalnız spin açılal momenti serbest kaldığından Cr - (III) iyonu efektif olarak S:3/2 spin durumundadır. Bununla beraber, Dunitz ve Orgel (1953) uygulamalarına benzer şekilde Moleküler Orbital teori tatbik edildiğinde her bir krom için moment yaklaşıklıkla bir elektrona tekabül eder. İki elektronun dejenere nonbonding düzenden çıkması ile singlet durumdan ziyade triplet sistemine çıkmaları beklenir. Gerçekten de bu durumda nonbonding düzenedeki orbitallerin ne tam nonbonding olmadığı ve ne de dejenere olmadıkları ihtimali ortaya çıkar. Bir elektronik sistemde bonding - antibonding enerji ayrımı, elektronlar arası itmeden daha fazla ise, bu durumda temel düzen bir singlet ve üzerindeki bir tripletten oluşabilir.

Bu durumda Rhonium komplekslerinde [Ezowska ve Majda, 1954] olduğu gibi, oda temperaturünde momentin azalması iki atom arasındaki daha geniş



Şekil 1. I-Cr (C) Komplekslerinde  $1/X_A$ -T Bağıntısı

Figure 1.  $1/X_A$  Versus T (K) for I-Cr (C), II-Cr and III-Complexes.

girişim olmasından meydana gelir. Aynı şekilde Watson ve Waser, (1958) Tungsten komplekslerindeki benzer bağ sistemi ile molekülün büküldüğünü ve x-ray data ile tungsten-tungsten mesafesinin çok kısaldığını göstermişlerdir.

Bu komplekste, diamagnetizm doğrudan bir tungsten - tungsten bağının oluşması ile açıklanmıştır.

Araştırılan komplekslerde hernekadar Cr-OH - Cr bağının bükülmesi,  $\pi$  bağı zayıflatıyor ise de spin-spin girişimi krom iyonları arasındaki mesafeyi kısaltır [Nikolov ve Mutsulov, 1985].

Preparatif zorluklar x-ray incelemeleri için tek kristal elde etmeyi engellemiş ve aynı şekilde çözünürlüğün az olması UV ve molekül ağırlığı araştırmalarını da güçleştirmiştir.

1:1 ve 1:2 asimetrik metal kompleksleri azometin ihtiva eden ligandlardan hazırlanmış ve inert, seçimli ve ısıya dayanıklı yapılarından dolayı boya maddesi olarak kullanma olasılığı araştırılmıştır. Bu bileşiklerin parlak renklerinden dolayı pigment olarak kullanılabilecekleri tespit edilmiştir. Yıkama ile yüzeyden uzaklaştırılmaya dirençleri ve boyama ortamından geri alınabilmeleri önemlerini artırmıştır. Solvent sistemleri ile bazı problemlerin ortaya çıktığı da kaçınılmaz bir gerçektir. Az çözünme sorunu, su ve diğer çözücülerle sinergetik etki gösteren alkolün kullanılması ile giderilmiştir.

## 5. SONUÇ

Krom boyalarının geniş kullanma alanları olması fakat çevre kirlenici özelliğinden dolayı, ziyansız yapıların bulunması açısından yeni sentezler önem taşır.

Bu amaçla 1:1 ve 1:2 krom kompleksleri sentez edilmiş ve yapıları araştırılmıştır.

Tespit edildiği gibi, pigment boya olarak, inert, temperature dayanıklı ve seçimli strüktürleri üstünlük sağlar. Ayrıca, uygulama kolaylığı ve ortamdan kolay ayrılmaları da avantajlarıdır. Çözünürlük zorluklarını da sinergetik etkilerinden dolayı alkol kullanılarak giderilmiştir.