

**KARIŞIK LİGANTLI BAKIR, NİKEL,
ÇİNKO VE KADMIYUM KOMPLEKSLERİN
SPEKTROSKOPİK ve KRİSTALOGRAFİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

KAMBER AKDAĞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALI**

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARIŞIK LİGANTLI BAKIR, NİKEL,
ÇİNKO VE KADMIYUM KOMPLEKSLERİN
SPEKTROSKOPİK ve KRİSTALOGRAFİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

KAMBER AKDAĞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Hümevra PAŞAOĞLU**

SAMSUN - 2007

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 21/02/2007 tarihinde yapılan sınav ile Fizik
Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN

Üye: Doç. Dr. Hümeyra PAŞAOĞLU

Üye: Doç. Dr. Zerrin HEREN

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2007

Prof. Dr. A. Nur ONAR

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Karışık Ligantlı Bakır, Nikel, Çinko ve Kadmiyum Komplekslerin Spektroskopik ve Kristalografik Yöntemlerle İncelenmesi

Bu çalışmada $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$, $(chaH)_2[Cu(HOr-N,O)_2(cha)] \cdot 2H_2O$, $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ ve $mer-CdHOr(H_2O)_3(QX) \cdot 2H_2O$ kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bu komplekslerin yapıları, sırasıyla kırmızı-altı spektroskopisi, X-ışınları analiz ve termal analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Zn(II), Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal komplekslerinin karakteristik özellikleri kırmızı-altı (IR) spektroskopisiyle belirlendi. Komplekslerin IR spektrumlarından, ligantların fonksiyonel gruplarına ait titreşim bandları incelendi. Ligantların metale hangi donör atomları üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi hakkında önemli sonuçlar çıkarıldı. IR spektrumlarından komplekslerin yapısında bağlı ya da kristal suyun olup-olmadığı O-H' in titreşim frekanslarından anlaşılmaktadır.

X-ışınları yapı analizi tekniği ile Zn(II), Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal komplekslerinin yapı parametreleri belirlendi.

$[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ kristali monoklinik ve $P2_1/c$ uzay grubundadır. Zn(II) metal kompleksi bozulmuş oktahedral bir geometriye sahiptir. Sakkarin (sac) anyonlarından bir tanesi proton kaybedip N atomu üzerinden koordine olurken diğeri tamamlayıcı iyon olarak yapıya katılmaktadır. Trishidroksilaminometan (tham) ligantların ise bir tanesi O ve N atomu üzerinden çift dişli, diğeri O-N-O atomları üzerinden üç dişli davranarak koordine olmaktadır. Kristal paketlenmesi önemli ölçüde hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. Ayrıca sac ligantı ve sac iyonu arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimi de kristal paketlenmeye katkı sağlamaktadır.

Cu(II) iyonu monoklinik yapıya ve $P2_1/c$ uzay grubuna sahiptir. $(chaH)_2[Cu(HOr)_2(cha)] \cdot 2H_2O$ kompleksi $[Cu(HOr)_2(cha)]^{2-}$ anyonu, protonlanmış iki sikloheksilamin (chaH) katyonu ve iki su kristali içermektedir. Yapıdaki chaH anyonları farklı koordinasyon özellikleri sergilemektedir. Cha' lardan bir tanesi koordine olurken iki tanesi tamamlayıcı iyon olarak yapıya katılmışlardır. Ayrıca orotat ligantları (HOr) iki tane proton kaybedip çift dişli koordine olmaktadır. Bu çalışmada Cu(II) metal

kompleksi bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. Kristal örgüyü hidrojen bağları bir arada tutmaktadır.

$mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ kompleksi triklinik ve $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Ni(II) iyonu bir HOr, iki aminotiazol (ata) ligantı ve iki su molekülünün koordine olmasıyla, bozunmuş oktahedral geometrik yapı oluşturmaktadır. Orotat ligantı (HOr), N ve O atomları üzerinden şelat halkası biçiminde metale bağlanmaktadır. $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ kompleksinin kristal örgüsü hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır.

$mer-CdHOr(H_2O)_3(QX)].2H_2O$ kompleksi triklinik ve $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kompleks; Cd(II) metal iyonuna bir HOr, bir kinokzalin (QA) ve üç su ligantının koordine olmasıyla oluşmaktadır. Ayrıca iki kristal su molekülü tamamlayıcı iyon olarak yapıya katılmaktadır. QA ligantı tek dişli davranırken, HOr ligantı diğer çalışmalarda olduğu gibi çift dişli davranmaktadır. Cd(II) iyonunun çevresindeki bağ açıları ve bağ mesafeleri dikkate alındığında, bu kristalin bozunmuş oktahedral geometride olduğu söylenebilir. $mer-CdHOr(H_2O)_3(QX)].2H_2O$ kompleksinin kristal paketlenmesi büyük ölçüde hidrojen bağlarıyla sağlanırken $\pi\cdots\pi$ etkileşimi de paketlenmeye katkı sağlamaktadır.

Termal analiz tekniği ile adı geçen komplekslerin bozunmaları açık havada 700 veya 1000 °C ye kadar incelenmiştir. Komplekslerin termal bozunma eğrilerinden; ilk aşamada su içeren komplekslerde kristal su moleküllerin bozunduğu, ikinci aşamada ilgili ligantların kısmen veya tamamen bozunduğu, daha sonraki aşamada ise organik kalıntının ekzotermik olarak yandığı gözlenmiştir. Son bozunma ürünü metal oksitlerdir.

Anahtar Kelimeler: IR, X-ışını, termik analiz, sakkarin, orotat kompleksi, sikloheksilamin, aminotiazol, kinokzalin.

ABSTRACT

Spectroscopic and Crystallographic Investigation of Mixed-Ligand Copper, Zinc, Nickel and Cadmium Complexes

In this work $[\text{Zn}(\text{sac})(\text{tham})_2](\text{sac})$, $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HOr}-N,O)_2(\text{cha})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$, and $\text{mer}-\text{CdHOr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{QX})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complexes have been synthesized. The structures of these complexes have been characterized by using infrared spectroscopy (IR), X-Ray diffraction and thermal analysis techniques.

The characteristic properties of Zn(II), Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal complexes have been determined by Infrared spectroscopy. The coordination types of the ligands were determined by investigating the stretching bands of functional groups in the ligands. The existence of water molecules of solvation are confirmed by investigating the OH vibration frequencies in the IR spectrums.

The crystal structure parameters of metal complexes Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) have been determined by single crystal XRD technique. $[\text{Zn}(\text{sac})(\text{tham})_2](\text{sac})$ complex crystallizes in the monoclinic crystal system with space group of $P 2_1/c$. It is determined from the work that the Zn(II) metal ion has a distorted octahedral coordination geommetry. One of the sac anions in the structure is coordinated to the metal cation through its deprotonated N-atom whereas the other remains outside the coordination sphere as a counter-anion. It is observed that one of the two tham ligands is bonded to the metal ion through two oxygen and one nitrogen atoms whereas the other ligand is bonded to the metal ion through one nitrogen and two oxygen atoms indicating two types of coordination modes of tham ligands as bidentate and tridentate ligands in the same structure. The crystal packing is mainly stabilized by hydrogen bonds. There is also $\pi \cdots \pi$ interaction between the sac ligand and sac anion.

The $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HOr}-N,O)_2(\text{cha})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex crystallizes in the monoclinic crystal system, space group of $P 2_1/c$. The $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{cha})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex consists of discrete $[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{cha})]^{2-}$ anion, two protonated chaH cations and two crystal water molecules. One of the interesting features of this structure is that the chaH molecules exhibit different coordination modes. While they coordinate to copper cation in one form, they act as counter-ions in the other form. In addition to that, there are also bis(deprotonated) HOr ligands coordinated to Cu(II) ion. The geometry around Cu(II)

metal ion has a distorted square-pyramidal. The crystal packing in this structure is stabilized by hydrogen bonds.

The *mer*-[Ni(HOr) (H₂O)₂(ata)₂] complex crystallizes in the triclinic crystal system, space group of P $\bar{1}$. The coordination of Ni(II) ion in *mer*-[Ni(HOr) (H₂O)₂(ata)₂] complex has a distorted octahedral configuration with a bidentate HOr ligand, two aqua ligands and two ata ligands. N and O atoms of orotate are bonded to metal to form a five-membered chelate ring. The crystal packing is stabilized by hydrogen bonds.

The *mer*-CdHOr(H₂O)₃(QX)].2H₂O complex crystallizes in the triclinic crystal system, space group of P $\bar{1}$. The Cd(II) ion in the complex is coordinated by one orotate, one quinoxaline and three aqua ligands together with two crystal water molecules. Dianionic orotate ligand is coordinated to the metal cation as bidentate form, while the quinoxaline ligand is coordinated monodentate. The crystal analysis indicated that the Cd(II) metal has a distorted octahedral coordination geometry. The crystal packing of *mer*-CdHOr(H₂O)₃(QX)].2H₂O complex is mainly stabilized by hydrogen bonds. Nevertheless, there is also $\pi \cdots \pi$ interaction that contribute the stabilization of the structure.

The thermal decompositions of the complexes have also been studied up to 700 or 1000 °C by using thermal analysis techniques. It has been observed from the thermal decomposition curves of the complexes containing water molecules that the first stage is the liberation of crystal water molecules, the ligands are decomposed completely or partly in the second stage and the organic residue is exothermically burned in the third phase. The last product was mainly metal oxides.

Key words: IR, X-ray, Thermal Decomposition, Saccharinate, Orotate complex; cyclohexylamine, Aminothiazole, Quinoxaline.

TEŞEKKÜR

Tüm Yüksek Lisans Eğitimim boyunca benden bilgi, yardım ve hayat tecrübelerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU' na tüm içten saygılarımla,

Kristallografik verilen alınmasında emek harcayan ana bilim dalı başkanımız Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e,

Spektroskopik verilerin alınmasında yardımcı olan ve tezimin yazılışı sırasında kimya bilgilerinden faydalandığım Sayın Doç. Dr. Zerrin HEREN' e, Doç. Dr. Hasan İÇBUDAK' a ve Yrd. Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e,

Her zaman bilgilerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Ahmet BULUT' a

Bilgisayar ve ingilizcede yardımlarını çok gördüğüm, güler yüzüyle, esprileriyle bana yardım eden Sayın Arş. Gör. Gökhan KAŞTAŞ'a

Bu aşamaya gelmemde emeği geçen Sayın Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL' a, Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ' a, Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN' e, Yrd. Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT' a ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet KÖROĞLU'na,

Tüm fizik çalışanlarına,

Sabır ve özveriyle yanımda olan sevgili eşim Nursel' e teşekkür ederim.

Kamber AKDAĞ

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Moleküler Spektroskopisi	6
2.2. IR Spektroskopisi	6
2.2.1. Moleküler Titreşimler	7
2.2.1.1. Gerilme Titreşimleri	7
2.2.1.2. Bükülme Titreşimleri	8
2.2.2. İki Atomlu Bir Molekülün Titreşimi	10
2.2.3. Normal Titreşimler ve Normal Koordinatlar	13
2.2.4. Simetri Koordinatları	16
2.2.5. Moleküler Simetri	16
2.2.6. Kırmızı-Altı Spektroskopisinde Seçim Kuralları	17
2.3. X-ışınlarının Bir Kristalden Kırınımı	18
2.3.1. Bragg Yansımalarının Şiddeti ve Kristal Yapı Faktörü	21
2.3.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ve Fourier Sentezi	23
2.3.3. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	24
2.4. Termal Analiz Metodları	27
2.4.1. Termogravimetri (TG)	28
2.4.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)	29
2.4.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)	29
3. MATERYAL ve METOD	30
3.1. Bileşiklerin Hazırlanması	30
3.1.1. $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ Kompleksinin Hazırlanması	30
3.1.2. $(chaH)_2[Cu(HOr-N,O)_2(cha)] \cdot 2H_2O$ Kompleksinin Hazırlanması	30
3.1.3. $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ Kompleksinin Hazırlanması	30
3.1.4. $[CdHO_r(QA)(H_2O)_3]$ Kompleksinin Hazırlanması	30
3.2. Kırmızı-Altı Spektrometresi	30
3.2.1. Optik Sistem	31
3.2.2. Kırmızı-Altı Kaynak	32
3.2.3. Monokromatör	32
3.2.4. Filtreler	32

3.2.5. Tarama Sistemi	33
3.2.6. Detektör	33
3.3. Stoe IPDS Difraktometresi	33
3.3.1. X-ışını Kaynağı	34
3.3.2. İki Eksenli Gonyometre	34
3.3.3. Görüntü Tabakaları	36
3.4. Termal Analiz Cihazı	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	38
4.1. Sentezlenen Komplekslerin IR Spektroskopisi, X-Işınlari Kırınımı Tekniğı ve Termik Analiz Tekniğı ile İncelenmesi	38
4.1.1. $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ Kompleksinin IR Spektroskopisiyle İncelenmesi	38
4.1.2. $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ Kompleksinin Kristal Yapı Analizi	40
4.1.3. $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ Kompleksinin Termal Analizi	46
4.1.4. $(chaH)_2[Cu(HOr-N,O)_2(cha)] \cdot 2H_2O$ Kompleksinin IR Spektroskopisiyle İncelenmesi	47
4.1.5. $(chaH)_2[Cu(HOr-N,O)_2(cha)] \cdot 2H_2O$ Kompleksinin Kristal Yapı Analizi	50
4.1.6. $(chaH)_2[Cu(HO_r)_2(cha)] \cdot 2H_2O$ Kompleksinin Termal Analizi	56
4.1.7. $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ Kompleksinin IR Spektroskopisiyle İncelenmesi	57
4.1.8. $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ Kompleksinin Kristal Yapı Analizi	58
4.1.9. $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ Kompleksinin Termal Analizi	65
4.1.10. $[CdHO_r(QA)(H_2O)_3]$ Kompleksinin IR Spektroskopisiyle İncelenmesi	66
4.1.11. $[CdHO_r(QA)(H_2O)_3]$ Kompleksinin Kristal Yapı Analizi	67
4.1.12. $[CdHO_r(QA)(H_2O)_3]$ Kompleksinin Termal Analizi	74
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	75
6. KAYNAKLAR	78
7. ÖZGEÇMİŞ	84

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

χ_c	Anharmoniklik sabiti
a	Aşırı ince yapı yarılmaması
f	Atomik yapı faktörü
β	Bohr manyetonu
I	Çekirdeğin spin açısall momentumu
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz
H	Durgun manyetik alan
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
S	Elektronun spin açısall momentumu
FDD	Faz duyarlı detektör
κ	Fermi temas terimi
IP	Görüntü Plakası (Imaging Plate)
\mathcal{H}	Hamiltonien
IPDS	Imaging Plate Diffraction System, Model II
Γ	İndirgenemez temsil
IR	İnfrared (Kırmızı-altı)
μ	Manyetik moment
AFK	Otomatik frekans kontrolü
g_e	Serbest elektron g faktörü
D_e	Spektroskopik ayrışma enerjisi
g	Spektroskopik yarıllma faktörü
λ	Spin yörünge çiftlenim sabiti
TG	Termogravimetri
DTG	Türevsel termogravimetri
F	Yapı faktörü
L	Yörüngesel açısall momentum
Sac	Sakkarin
Tham	Trishidroksilaminometan

<i>HOr</i>	Orotik asit
<i>Ata</i>	Aminotiazol
<i>Cha</i>	siklohegzilamin
<i>QA</i>	Kinokzalin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Sakkarin molekülü	2
Şekil 1.2	Trishidroksilamiometan	2
Şekil 1.3	Orotik asit	4
Şekil 1.4	Siklohegzilamin molekülü	4
Şekil 1.5	Aminotiazol molekülü	5
Şekil 1.6	Kinokzalin molekülü	5
Şekil 2.1	a. Simetrik Gerilme	8
	b. Asimetrik Gerilme	8
	c. Açık Bükülmesi	8
	d. Makaslanma	8
	e. Sallanma	9
	f. Dalglanma	9
	g. Kıvrırma	9
	h. Burulma	10
	I. Şemsiye	10
Şekil 2.2	İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi	12
Şekil 2.3	Bragg yasasının şematik açıklaması	20
Şekil 2.4	Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi	20
Şekil 2.5	Atomik yapı faktörünün $\sin\theta/\lambda$ ile değişim grafiği	22
Şekil 3.1	Kırınıcı-altı spektrometresinin optik diyagramı	31
Şekil 3.2	(a) STOE IPDS II cihazı ve (b) cihazın üstten iç kesitine ait çizimi	34
Şekil 3.3	İki eksenli gonyometre	35
Şekil 3.4	Optik uyarımlı ışıldaama mekanizması	36
Şekil 4.1	[Zn (sac)(tham) ₂](sac) kompleksinin IR spektrumu	39
Şekil 4.2	[Zn (sac)(tham) ₂](sac) kompleksinin ORTEP(III) çizimi.	43
Şekil 4.3	[Zn (sac)(tham) ₂](sac) kompleksine ait bazı hidrojen bağları.	43
Şekil 4.4	[Zn (sac)(tham) ₂](sac) molekülünün kristal paketlenmesi	45
Şekil 4.5	[Zn (sac)(tham) ₂](sac) kompleksinin termal bozunma eğrileri	46
Şekil 4.6	(chaH) ₂ [Cu(HOr-N,O) ₂ (cha)]·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	48
Şekil 4.7	(chaH) ₂ [Cu(HO _r) ₂ (cha)]·2H ₂ O kompleksinin ORTEP(III) çizimi	53

Şekil 4.8	$(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO}_r)_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait önemli hidrojen bağları	53
Şekil 4.9	$(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO}_r)_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ molekülünün kristal paketlenmesi	55
Şekil 4.10	$(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO}_r)_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal bozunma eğrileri.	56
Şekil 4.11	$\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HO}_r)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	58
Şekil 4.12	$\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HO}_r)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ kompleksinin görüntüsü	61
Şekil 4.13	$\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HO}_r)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ kompleksi ve bu komplekse ait bazı molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağları.	61
Şekil 4.14	$\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HO}_r)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ molekülünün kristal paketlenmesi	64
Şekil 4.15	$\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HO}_r)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ kompleksinin termal bozunma eğrileri.	65
Şekil 4.16	$\text{mer}-[\text{CdHO}_r(\text{H}_2\text{O})_3(\text{QX})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.	67
Şekil 4.17	$\text{mer}-[\text{CdHO}_r(\text{H}_2\text{O})_3(\text{QX})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin görüntüsü.	70
Şekil 4.18	$\text{mer}-[\text{CdHO}_r(\text{H}_2\text{O})_3(\text{QX})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bazı hidrojen bağları	71
Şekil 4.19.	$\text{mer}-[\text{CdHO}_r(\text{H}_2\text{O})_3(\text{QX})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesi.	73
Şekil 4.20.	$\text{mer}-[\text{CdHO}_r(\text{H}_2\text{O})_3(\text{QX})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal bozunma eğrileri	74

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri	6
Tablo 2.2.	Termal Analiz Yöntemleri	27
Tablo 2.3.	Isıtma sonucu meydana gelen genel termik olaylar	28
Tablo 4.1	[Zn (sac)(tham) ₂](sac) kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri	42
Tablo 4.2.	[Zn (sac)(tham) ₂](sac) kompleksine ait seçilmiş geometrik parametreler	44
Tablo 4.3	[Zn (sac)(tham) ₂](sac) kompleksi için hidrojen bağları	45
Tablo 4.4	(chaH) ₂ [Cu(HOr-N,O) ₂ (cha)]·2H ₂ O Kompleksine ait seçilmiş IR bandları	49
Tablo 4.5.	(chaH) ₂ [Cu(HOr)(cha)]2H ₂ O kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.	52
Tablo 4.6	(chaH) ₂ [Cu(HOr) ₂ (cha)].2H ₂ O kompleksinin HO _r ve cha ligantlarının bağ mesafeleri ve açılarının karşılaştırılması	54
Tablo 4.7	(chaH) ₂ [Cu(HOr) ₂ (cha)].2H ₂ O kompleksi için hidrojen bağları	55
Tablo 4.8.	<i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (ata) ₂] Kompleksine ait seçilmiş IR bandları	57
Tablo 4.9	<i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (ata) ₂] kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri	60
Tablo 4.10	<i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (ata) ₂] kompleksinin HO _r ve ata liganlarının bağ mesafeleri ve açılarının karşılaştırılması	62
Tablo 4.11.	<i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (ata) ₂] kompleksine ait seçilmiş geometrik parametreler	63
Tablo 4.12	<i>mer</i> -[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (ata) ₂] kompleksinin hidrojen bağları	64
Tablo 4.13	<i>mer</i> -[CdHOr(H ₂ O) ₃ (QX)].2H ₂ O kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri	69
Tablo 4.14	<i>mer</i> -[CdHOr(H ₂ O) ₃ (QX)].2H ₂ O kompleksinin seçilmiş geometrik parametreler	72
Tablo 4.15	<i>mer</i> -[CdHOr(H ₂ O) ₃ (QX)].2H ₂ O kompleksinin hidrojen bağları	72

1.GİRİŞ

Gıda, tıp, biyokimya, ilaç kimyası , boya sanayisi gibi geniş bir alana hizmet eden ve şimdiye kadar önemini yitirmeyen koordinasyon bileşikleri: çeşitli ligantların metal atomuna koordine olmasıyla oluşurlar. Koordinasyon bileşikleri, IR (Kırmızı-altı) spektroskopisi, EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans), Termal analiz, X-ışınları kırınımı tekniği gibi yöntemler kullanılarak analiz edilmeye çalışılmaktadır.

IR spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan ligantlara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak ligantların metal iyonuna koordine olup olmadığı, hangi donörler üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi gibi özelliklere ulaşılabilmektedir. Yapıda kristal su molekülünün ya da su ligantının var olup olmadığı da bu teknikte anlaşılabilir.

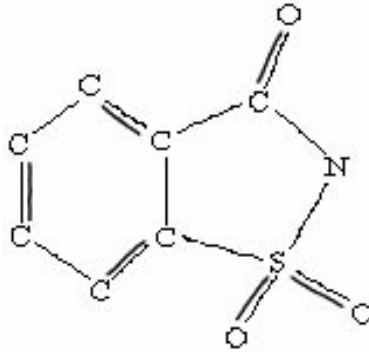
X-ışınları kırınım tekniği ile kompleksteki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksteki atomlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreler belirlenir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da bilgiler vermektedir.

Koordinasyon komplekslerinin, bozunma sıcaklıklarını, termik kararlılıklarını, erime noktalarını ve bozunma basamaklarına ait kinetik verileri termal analiz tekniği ile belirlemek mümkündür.

Bu çalışmada IR spektroskopisi, X-ışınları kırınım tekniği ve termal analiz kullanılarak, Çinko(II), Bakır(II), Nikel(II) ve Kadmiyum(II) geçiş metal komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır. Sakkarin (sac), Trishidroksilaminometan (tham), Orotik asit, Sikloheksilamin (Cha), Aminotiazol (ata), Kinokzalin (QA) ligantları, adı geçen geçiş metalleriyle kompleks oluşturmaktadır.

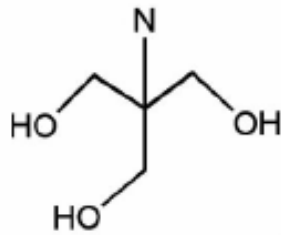
Sakkarin (O- Sülfobenzimid Hsac) (Şek. 1.1) yaygın bir şekilde kalorisiz yapay tatlandırıcı ve gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (D.J.Ager ve ark.1998). Aminoazot, karbonil ve sulfonil oksijeni gibi donör atomlarına sahip olması nedeniyle sakkarin tuzu anyonları, koordinasyon kimyasında ilginç ve çok fonksiyonlu bir öneme sahiptir. Son yıllarda bu ligantı içeren çok sayıda farklı metal kompleksleri çalışılmış ve yayınlanmıştır (H. İçbudak ve ark. 2002; H. İçbudak ve ark.2003; C.A.Johns ve ark.

2001). Sakkarin (Sac) anyonları aminoazot üzerinden yada karbonil oksijeni üzerinden tek dişli koordine olduğu gibi aynı anda bu iki atom (N,O) üzerinden çift dişli , hatta bunlara sülfonil oksijeni atomu da katılarak üç dişli olarak koordine olabilmektedirler (Naumov ve ark.2001; İçbudak ve ark. 2001) Bunlar dışında sakkarin molekülü herhangi bir metale koordine olmadan serbest iyon halinde (Castellano ve ark. 2002; Çakır ve ark. 2003) ya da nötr olarak (Deng ve ark. 2000) da bulunmaktadır.



Şekil 1.2. Sakkarin molekülü (Sac)

İmin/amin içeren hidroksil bakımından zengin geçiş metal komplekslerinin kimyası biyomimetik kimyada önemlidir (Cornman ve ark.,1992). Trishidroksilaminometan' (tham) ın (Şek. 1.2) benzeri çalışmaları (Asgedom ve ark., 1996; Dey, 2002; Dey ve ark., 2002) rapor edilmiştir. Benzer yapıda N-[Tris(hidroksilmetil)metil]gilisin(trisin) kompleksi kloroplast reaksiyonlarda tampon olarak ve proteinleri birbirinden ayırmak için ve jel elektroforezlerinde kullanmak için hazırlanmıştır (Silva ve ark., 2001; Schager ve ark., 1987). Şimdiye kadar sakkarin iyonlarıyla çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen bu çalışma, tham ligantlarını içeren ilk metal kompleksi olması açısından, diğer sakkarin metal kompleksleri çalışmalarından farklı ve özgün bir öneme sahiptir.

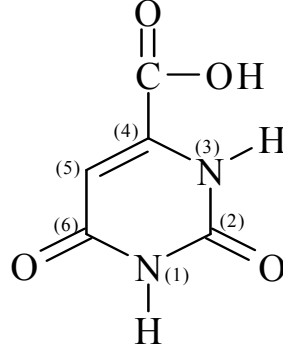


Şekil 1.2. Trishidroksilaminometan (Tham)

Orotik asit (1,2,3,6-tetrahidro-2,6-dioxo-4-primidin karboksilik asit, vitamin B₁₃, H₃Or) (Şek. 1.3.) metal kompleksleri ve bunların türevleri, biyoorganik kimyada çok dişli davranma özelliğinden ve pivotsal rolünden dolayı dikkat çekmektedir (Lehninger ve ark. 1970; Leberman ve ark. 1955). Primidin tabanlı biyosentezlerde ve canlı organizmalardaki nükleik asitlerde belirteç olarak rol alırlar (Lehninger ve ark. 1970; Leberman ve ark. 1955). Orotik asitlerin metal kompleksleri bakteriyostatik ve sitostatik özellikler gösterdiği gibi tıbbi ilaçlarda kullanımı da yaygınlaşmaya başlamıştır (Leberman ve ark. 1955; Castan ve ark. 1990). Orotik asitlerin koordinasyon kimyası oldukça ilgi çekicidir. Metal iyonuna azot atomları, karbonil oksijenleri ve karboksilat oksijeni üzerinden tek, çift ya da çok dişli koordine olabilmektedir. Bazı kompleksler de ise tamamlayıcı ligant olarak katılmaktadır (Falvello ve ark. 2003; Yeşilel ve ark. 2006). HOR'nin en yaygın koordinasyon şekli pridinin azot atomu ve karboksildeki oksijen atomu üzerinden metale koordine olup, şelat halkası oluşturmasıdır. Bu çalışmadaki komplekslerde orotik asitin bu koordinasyon biçimi görülmektedir. Bu biçimde koordine olan birçok metal kompleksi rapor edilmiştir (Darenbourg ve ark. 1998; James ve ark. 1998; Mutikainen ve ark. 1980; Ha ve ark. 1999; Li, ve ark. 2003; İçbudak ve ark. 2003; Olmez ve ark. 2004; Plater ve ark. 2002; Yeşilel ve ark. 2005; G. Maistralis ve ark. 2000). Orotik asitlerin metal kompleksleri çok moleküllü sistemlerin içine girebilmesi açısından da önemli yer tutmaktadırlar. Bazı oratat kompleksleri çok moleküllü sistemlerin oluşumunda iyi bir yapı bloğu olma özelliği taşırlar (Darenbourg ve ark. 1998; James ve ark. 1998). Protonlanmış karboksil grubu ve yakın azot atomu üzerinden koordine olan birçok metal kompleksi çalışmaları (Darenbourg ve ark. 1998; James ve ark. 1998; Mutikainen ve ark. 1980; Ha ve ark. 1999; Li, ve ark. 2003; İçbudak ve ark. 2003; Olmez ve ark. 2004; Yeşilel ve ark. 2005; Plater ve ark. 2002; Yeşilel ve ark. 2005; O. Z. Yeşilel ve ark. 2005; G. Maistralis ve ark. 2000) yapılmıştır. Ancak bu çalışmamız iki tane HOR ligantının aynı metal atomuna koordine olması açısından bir ilk olma özelliği taşımaktadır.

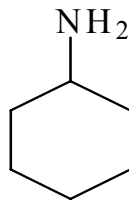
İlk bakır(II)-oratat kompleksi , [Cu(HOR)(NH₃)₂] 1980 yılında Mutikainen ve arkadaşları (Mutikainen ve ark. 1980) tarafından çalışılmıştır. Diğer Cu(II)-oratat kompleksler, [Cu(HOR)(H₂O)₂]_n (Ha ve ark. 1999), [Cu(HOR)(phen)] (Li ve ark. 2003), [Cu(HOR)(H₂O)(en)]·H₂O (İçbudak ve ark. 2003), [Cu(HOR)(tea)]·H₂O (Olmez ve ark.

2004), [Cu(HOr)(bipy)(H₂O)]·H₂O (Yeşilel ve ark. 2005), (phen = 1.10–fenantrolin, en = etilendiamin, tea = trietanolamin, bipy = 2,2'–bipiridin) X-ışını kırınım tekniği kullanılarak yapı analizleri yapılmışlardır.



Şekil 1.3. Orotik asit (HOR)

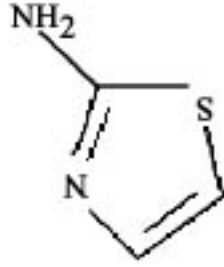
Sikloheksilamin (cha) sentetik bir maddedir (Şek. 1.4) Cha organik bileşen içermediği gibi yapay olarak da sentezlenemez. Cha, zehirli olan anilin maddesinden elde edilir. Bu madde organik yiyeceklerde sentetik madde reaksiyonuna girerek, uzun bir zaman diliminde bilinmeyen sağlık implikasyonları yaratabilir. Cha molekülleri bir tane donör atomuna sahip olması sebebiyle; metal komplekslerinde fazla çeşitlilik göstermemektedir. Karbonil azotu üzerinden tek dişli koordine (Li ve ark.2006; Li ve ark.2005; Yun ve ark. 2004) olma özelliği gösterirken, bazı yapılara tamamlayıcı iyon (Moon ve ark. 2004) olarak da katılır.



Şekil 1.4. Sikloheksilamin molekülü (Cha)

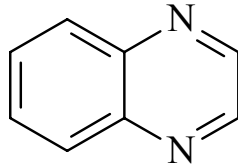
Aminotiazol (ata) antioksidant, antitümör ve antianoksik gibi geniş ölçüde aktiviteye sahip önemli biyolojik bileşiklerdir (Şek. 1.5) (Ohkubo ve ark. 1995; Uchikawa ve ark. 1996). Bu konuda daha önce rapor edilmiş çalışmalar, aminotiazol' inin antioksidant aktivitesine ve yağ peroksitleri inhibitörü özelliğine sahip olduğunu göstermektedir (Uchikawa ve ark. 1996; K. Aruna ve ark. 2004). 2- Aminotiazol

ligantları temelde geniş aktiviteye sahip biyolojik bileşikler ve antibiyotik sentez ortamı olarak bilinirler (Ibatullin ve ark. 1993; Nam ve ark. 1990). Ata' nın anti-iltihaplanmaya karşı özelliği de araştırılmıştır (Satsangi ve ark. 1983; Geronikaki ve ark. 1993; Hadjipavlou-litina ve ark. 1993).



Şekil 1.5. Aminotiazol molekülü (Ata)

Kınokzalin (QA)' nın (Şek. 1.6) türevleri biyolojik aktiviteleri nedeniyle faydalı bileşiklerdir ve hidrojen içeren heterosikliklerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Boya alanındaki uygulamalar (Brock ve ark. 1999) ve ilaç sanayi (Gazit ve ark. 1996; Shelstedt ve ark. 1998) alanındaki uygulamaları rapor edilmiştir. Ayrıca organik yarı iletkenlerin sentezinde yapıtaşı olarak kullanılmaktadır (Dailey ve ark. 2001). QA' nın birçok türevleri kanser hücrelerine karşı katı-tümör seçiciliği göstermektedirler (Gao ve ark. 1999). QA tek dişli (Markowitz ve ark 2006; Landee ve ark. 2003), ve köprü (Lindroos ve ark. 1990; Kogane ve ark. 2007; Chen ve ark. 2006) gibi çoklu koordinasyon özelliğine sahip olmasına rağmen monomerik kompleksleri oldukça azdır.



Şekil 1.6. Kinokzalin molekülü (QA)

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Spektroskopi

Maddeyi oluşturan moleküllerle elektromanyetik dalganın etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişlere sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Chang, 1971). Gönderilen elektromanyetik dalganın dalga boyuna, dalga sayısına ve molekülün değişen enerjisine bağlı olarak ayrılan elektromanyetik spektrum bölgeleri Tablo 2.1. de verilmiştir.

Moleküler Spektroskopi bu geçişlerle ilgilenir. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığı bu yöntemle incelenir.

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

λ (Dalgaboyu)	Bölgesi	Spektroskopisi	Frekans(Hz)
300m-3m	Radyo Frekans	NMR ve NQR	10^6 - 10^8
30m-0.3m	Mikrodalga	ESR ve Moleküler Dönme	10^{10} - 10^{12}
300 μ m-1 μ m	Kırmızı- altı	Moleküler Dönme ve Titreşim	10^{12} - 3.10^{14}
1 μ m-300Å	Görünür veya Morötesi	Elektronik Geçişler (Dış e ⁻)	3.10^{14} - 10^{16}
100 Å-0.3 Å	X-Işınları	Elektronik Geçişler (İç e ⁻)	3.10^{16} - 10^{19}

2.2. IR Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi ($12000 \text{ cm}^{-1} - 20 \text{ cm}^{-1}$) arasında yer alan kırmızı-altı bölgesi; yakın, orta ve uzak kırmızı-altı olmak üzere üç bölgeye ayrılır (Erdik, 1998).

a) Yakın kırmızı-altı (12000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}): Moleküllerin harmonikleri, üst tonlar ile bileşim ve fark bandları bu bölgede gözlenir.

- b) Orta kırmızı-altı ($4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$): Çoğunlukla kırmızı-altı bölge olarak adlandırılır ve moleküllerin normal titreşimleri bu bölgede gözlenir.
- c) Uzak kırmızı-altı ($400 \text{ cm}^{-1} - 20 \text{ cm}^{-1}$): Ağır atom titreşimleri ve saf dönü hareketleri bu bölgede incelenir. Düşük frekansların gözlenmesi teknik açıdan zor olduğu için kullanılmaz.

Kırmızı-altı spektroskopisi, daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır (Dikmen, 1985). Her maddenin kendine özgü bir kırmızı-altı spektrumu vardır. Kırmızı-altı bölgesindeki soğurma, moleküllerin titreşim ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı-altı ışımının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmediği gibi elektronik bir uyarma da yapamaz; ancak atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır. Böylece titreşim enerji düzeyleri, molekülün titreşim frekansına uyan bir elektromanyetik dalgayla uyarılmış olur. Elektromanyetik dalga kaynağının yaydığı uygun frekanstaki ışın molekül tarafından soğurulur. Bu soğurma molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana getirir. Meydana gelen bu geçişlerden sadece titreşim uyarması seçim kurallarına uyan kırmızı-altı soğurma bandları gözlenebilir. Gözlenebilen geçişlere izinli, gözlenemeyen geçişlere izinsiz (şiddeti sıfır) geçişler denir (Wilson, 1955).

2.2.1.Moleküler Titreşimler

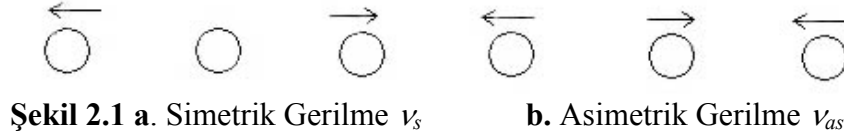
Bir molekül içinde atomların birbirine göre yerleri kesin değildir. Çeşitli titreşmeler sonucu devamlı değişir. İki ve üç atomlu moleküllerde bu titreşimlerin türü ve sayısı bellidir. Ancak çok atomlu moleküllerde bunların türünü ve sayısını hesaplamak güçtür. Bir molekülün titreşim hareketleri en basit olarak iki türdedir.

1. Gerilme titreşmesi
2. Bükülme titreşmesi

2.2.1.1. Gerilme Titreşimleri

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketi yani ritmik hareket şeklinde ifade edilmektedir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi vermektedir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketi simetrik gerilme, bağların biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısılması asimetric

gerilme hareketi olarak bilinmektedir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir. Şekil 2.1a ve b'de gerilme titreşimleri verilmektedir. N atomlu bir molekülün gerilme titreşimi sayısı $3N-6$ dir.

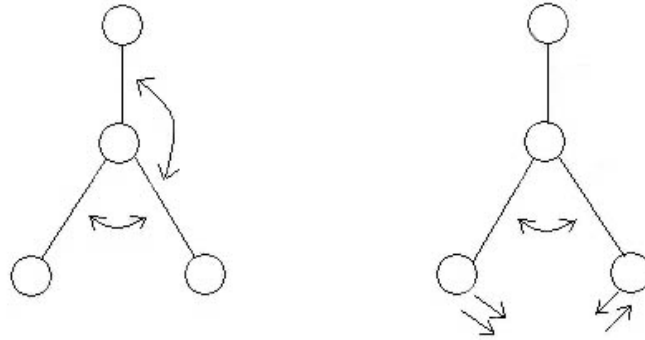


2.2.1.2. Bükülme Titreşimleri

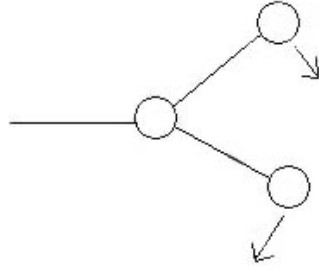
Aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketi bükülme titreşimi olarak tanımlanır (Wilson, 1955). Açık bükülme titreşimleri, iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketi şeklinde ifade edilmektedir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri ile gösterilmektedir. Bükülme titreşimleri, düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir.

A. Düzlem İçi Açık Bükülme Titreşimleri:

a. Makaslama: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketi şeklinde tanımlanabilir. δ_s ile gösterilir. (Şekil 2.1d)

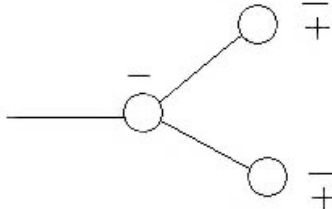


b. Sallanma: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yönde olup iki bağ arasındaki yada bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu titreşim tipinde bağın uzunluğu ve açının değeri değişmez. δ_r ile gösterilir. (Şekil 2.1e)



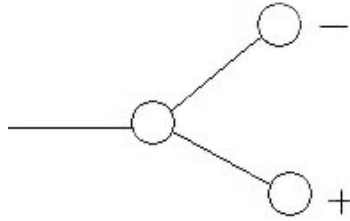
Şekil 2.1e. Sallanma δ_r

c. Dalgalanma: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Bir başka ifadeyle molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir. (Şekil 2.1f)



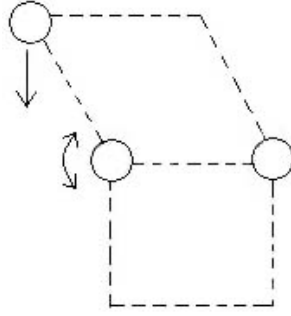
Şekil 2.1f. Dalgalanma w

d. Kıvrırma: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi hareketidir. Bağ deformasyona uğramaz ve yer değiştirme vektörü bağın doğrultusuna diktir. t ile gösterilir. (Şekil 2.1g)



Şekil 2.1g. Kıvrırma t

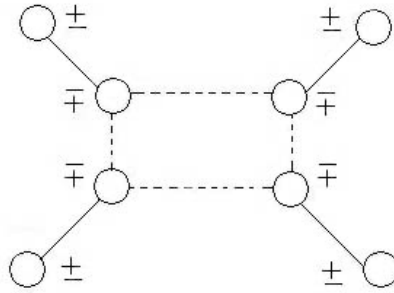
e. Burulma: İki düzlem arasındaki açının bir bağ yada deforme açısı bozarak periyodik olarak hareket etmesidir. τ ile gösterilir. (Şekil 2.1h).



Şekil 2.1h. Burulma τ

B. Düzlem Dışı Açık Bükülme Titreşimleri:

Düzlem dışı açık bükülme titreşimleri ise atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketi olarak ifade edilmektedir ve genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülmekte ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi denilmektedir. γ ile gösterilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1i. Şemsiye γ

2.2.2. İki Atomlu Bir Molekülün Titreşimi

Kuantum mekaniğinde m_1 ve m_2 çekirdek kütleli iki atomlu bir molekülün dalga denklemini çözmek için; denge noktasından yer değiştirmesi (q) çekirdekler arasındaki mesafenin değişimine eşit olan, μ (indirgenmiş kütle) kütleli tek bir parçacığın hareketi olarak düşünülebilir. İndirgenmiş kütle

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.2.1)$$

ile verilir. Bu durumda sistemin kinetik enerjisi

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 = \frac{1}{2\mu} P^2 \quad (2.2.2)$$

ile verilir. Burada P momentum eşleniğidir .Eğer sistemin potansiyel enerji fonksiyonu bir parabol ise sistem harmonik osilatör olarak düşünülebilir. Harmonik osilatörün potansiyel enerjisi

$$V = \frac{1}{2} K q^2 \quad (2.2.3)$$

olarak verilir. K kuvvet sabitidir.

Titreşim problemi için Schrödinger dalga denkleminin çözümü gereklidir.

$$\frac{d^2 \Psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} K q^2 \right) \Psi = 0 \quad (2.2.4)$$

Bu denklemde (Ψ) dalga fonksiyonu tek değerli, sonlu ve sürekli olması gerektiğinden, çözümü enerji özdeğerlerini verir.

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (2.2.5)$$

biçimindedir ve titreşim frekansı ν , kuvvet sabiti ve indirgenmiş kütle cinsinden

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2.2.6)$$

olarak ifade edilir. Burada v titreşim kuantum sayısıdır ve 0,1,2....değerlerini alır.

(2.2.5) denklemi ile verilen enerji özdeğerlerine karşılık gelen özfonksiyonlar;

$$\Psi_v = \frac{(\alpha/\pi)^{1/4}}{\sqrt{2^v v!}} e^{-\alpha q^2/2} H_v(\sqrt{\alpha} q) \quad (2.2.7)$$

olarak ifade edilir. $\alpha = 2\pi\sqrt{\mu K}/h = 4\pi^2 \mu\nu/h$ olarak verilir. $H_v(\sqrt{\alpha} q)$ ise v . dereceden hermite polinomudur. Özdeğerler ve karşılık gelen özfonksiyonlar;

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} h\nu & \Psi_0 &= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha q^2/2} \\ E_1 &= \frac{3}{2} h\nu & \Psi_1 &= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} 2^{1/2} q e^{-\alpha q^2/2} \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

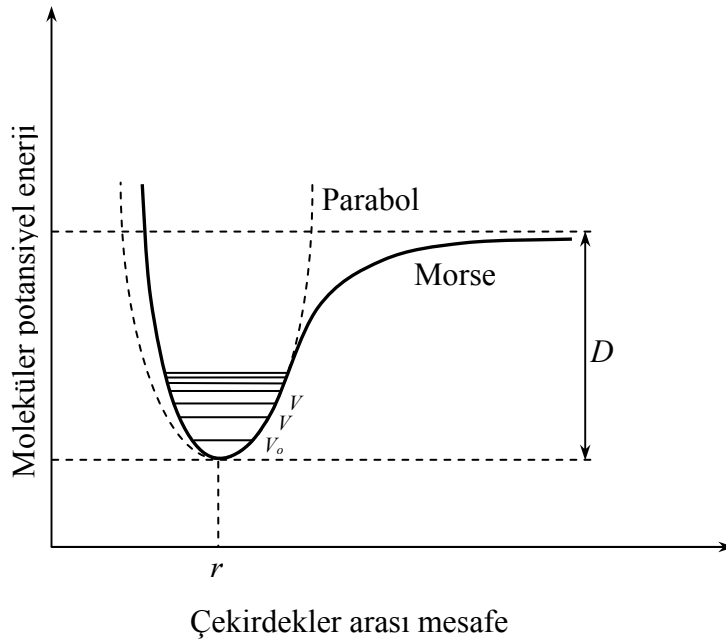
Her ne kadar iki atomlu moleküllerin titreşim potansiyel enerji eğrisi bir parabol olarak düşünülse de gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik hareket yapmazlar. Bu durumda potansiyel enerji eğrilerine en iyi uyan ifade P.M. Morse tarafından verilen

$$V(q) = D_e (1 - e^{-bq})^2 \quad (2.2.9)$$

Morse potansiyelidir (Nakamoto, 1978). Burada D_e spektroskopik ayrışma enerjisidir. Şek. 2.2 den görüldüğü gibi iki atomlu moleküllerin titreşimlerinde anharmoniklik söz konusudur ve anharmonik titreşicinin enerji özdeğerleri

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right) - \chi_e h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (2.2.10)$$

ifadesi ile verilir. İkinci terim anharmoniklik terimi ve χ_e anharmoniklik sabiti olarak adlandırılır. Morse eğrisi ve Denk. 2.2.10 den anharmonik osilatörde enerji seviyeleri arasındaki uzaklığın eşit aralıklı olmadığı söylenebilir. Titreşim kuantum sayısı arttıkça enerji seviyeleri arasındaki aralık azalır. Bu nedenle anharmoniklik kombinasyon titreşimleri ve üst tonlar ortaya çıkar (Nakamoto, 1978).



Şekil 2.2. İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi

Küçük moleküllerde kuantum mekaniği ile kuvvet sabitlerini hesaplamak için düzenlemeler yapılmıştır. Düzenlemeler için uygulanan metodun esası bir molekülün toplam enerjisini denge konumu yakınlarında , parçacıkların yer değiştirmelerinin bir fonksiyonu olarak ifade etmek ve bir (q_i) koordinatı için onun ikinci dereceden türevi olan $\partial^2 V / \partial q^2$ ' yı hesaplamaktır. Şimdiye kadar kuvvet sabitlerinin kuantum mekaniksel 'ab initio' hesaplamaları HF, H₂O ve NH₃ vb. moleküller için yapılmıştır. Bu şekilde hesaplanmış kuvvet sabitleri, titreşim spektrumunun analizinden elde edilen kuvvet sabiti değerleri ile uyumuştur.

Ancak çok atomlu moleküllerde Schrödinger denkleminin çözümü bugün için imkansız olduğundan; klasik mekanik içinde küçük titreşimlerin dikkate alınarak çözülmesi gerekmektedir.

2.2.3. Normal Titreşimler ve Normal Koordinatlar

Bir molekülün tüm atomlarının aynı faz ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleri **normal titreşim**, titreşim frekansına da **normal** ya da **temel frekans** denir. Titreşim hareketi, normal koordinat adı verilen ve söz konusu atomların bağlı hareketleri ve kütlelerinden türetilen bir koordinat sistemi ile tanımlanmaktadır. Normal titreşim modları, aşağıdaki koşulların sağlanmasıyla belirlenir:

- Molekülün tüm atomları genelde aynı fazda ve aynı frekansta hareket eder. Diğer bir deyişle, hepsi de denge noktasını aynı anda geçmektedir. Buna karşılık titreşimin genliği kütlelere bağlıdır.
- Titreşim hareketi molekülde öteleme ve dönmeye yol açmaz.
- Her bir normal mod titreşimi birbirinden bağımsız uyarılabilirler.

N atomlu bir molekül $3N$ serbestlik derecesine sahiptir ve $3N-6$ serbestlik derecesi molekülün normal titreşimlerine karşılık gelir. Ancak lineer moleküllerin bir ötelenme ile bir moleküler dönme hareketi üst üste geldiğinden $3N-5$ normal modu vardır. N atomlu bir molekülün titreşim hareketi $3N-6$ normal titreşimin lineer bir bileşimidir.

Kinetik ve potansiyel enerji ifadeleri yazılarak molekülün normal titreşim frekansları hesaplanabilir. Δx , Δy ve Δz moleküldeki atomların kartezyen koordinatlardaki yer değiştirmesi olmak üzere kinetik enerji

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (2.2.11)$$

ifadesi ile verilir. Kolaylık sağlanması açısından kütle ağırlıklı koordinat tanımı

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \dots \quad (2.2.12)$$

yapıldığında kinetik enerji;

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.2.13)$$

olarak ifade edilebilir. Molekülün potansiyel enerjisinin küçük yer değiştirmeler için denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}) = V_o + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_o q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_o q_i q_j + \dots \quad (2.2.14)$$

biçimindedir. $q_i = 0$ denge konumundaki potansiyel referans alındığında $V_o = 0$ yazılabilir. Denge noktasında potansiyel minimumdan geçtiği için ikinci terim daima sıfırdır. Böylece ilk üç terim dikkate alındığında (harmonik yaklaşım) molekülün potansiyel enerjisi;

$$2V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_o q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (2.2.15)$$

olarak yazılabilir. Burada f_{ij} terimleri kuvvet sabitleridir. Kinetik enerji (2.2.13) ve potansiyel enerji (2.2.14) ifadeleri

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (2.2.16)$$

şeklinde yazılan Lagrange denkleminde yerine yazıldığında

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad (j=1,2,\dots,3N) \quad (2.2.17)$$

denklemini elde edilir. $i \neq j$ için $f_{ij}=0$ ise denklemin en uygun çözümü

$$q_i = q_i^o \cos(\sqrt{f_{ii}} t + \delta_i) \quad (2.2.18)$$

biçimindedir. Burada q_i^o genliği, δ_i fazı göstermektedir. q_i koordinatları Q_i normal koordinat sistemi ile ilişkilendirilmelidir. Çünkü q_i koordinat sistemi sadeleştirmeye uygun değildir.

$$\begin{aligned} q_1 &= \sum_i F_{1i} Q_i \\ q_2 &= \sum_i F_{2i} Q_i \\ &\vdots \\ q_k &= \sum_i F_{ki} Q_i \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

Normal koordinatlar tüm titreşimlerin aynı faz ve frekansta olduğu koordinatlardır. F_{ki} katsayılarının keyfi seçimi ile kinetik ve potansiyel enerji

$$T = \frac{I}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \quad (2.2.20)$$

$$V = \frac{I}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (2.2.21)$$

biçiminde yazılabilir. Bu eşitlikler Lagrange denkleminde yerine yazıldığında

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \quad (2.2.22)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadenin çözümü yine

$$Q_i = Q_i^o \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \quad (2.2.23)$$

biçimindedir ve frekans

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad (2.2.24)$$

ile verilir. Normal titreşimler bu frekans değerlerine sahiptir. Asıl yer değiştirme koordinatlarıyla normal koordinatlar arasındaki bağıntı

$$q_k = \sum_i F_{ki} Q_i \quad (2.2.25)$$

şeklindedir. Normal titreşimler birbirinden bağımsız oldukları için sadece bir normal titreşim göz önüne alındığında ($Q_1^o \neq 0, Q_2^o = Q_3^o = \dots = 0$)

$$q_k = F_{k1} Q_1 = F_{k1} Q_1^o \cos(\sqrt{\lambda_1} t + \delta_1) = A_{k1} \cos(\sqrt{\lambda_1} t + \delta_1) \quad (2.2.26)$$

yada daha genel bir ifadeyle

$$q_k = A_k \cos(\sqrt{\lambda}t + \delta) \quad (2.2.27)$$

yazılabilir. Bu eşitlik Lagrange denkleminden elde edilen

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad (2.2.28)$$

ifadesinde yerine yazıldığında

$$-\lambda A_k + \sum_j f_{kj} A_j = 0 \quad (2.2.29)$$

elde edilir. λ 'nın değerleri katsayılar determinanı

$$|F - E\lambda| = \begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & f_{13} & \cdots \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & f_{23} & \cdots \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} - \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0 \quad (2.2.30)$$

çözülerek bulunabilir. Burada F katsayıları f_{ij} olan kuvvet matrisi, E birim matristir. Köklerden birinin λ olduğunu düşünürsek A_{k1}, A_{k2}, \dots her parçacık için elde edilir. Bu diğer kökler için de geçerlidir. Bu nedenle en genel çözüm

$$q_k = \sum_l F_{kl} Q_l^0 \cos(\sqrt{\lambda_l}t + \delta_l) \quad (2.2.31)$$

şeklindedir (Nakamoto, 1978).

2.2.4. Simetri Koordinatları

Simetri koordinatları, simetri temeline dayanan iç koordinatların uygun doğrusal bileşimleridir. Bir molekülün bazı simetrilere sahip olması halinde, simetri koordinatları Denklem 2.2.30 eşitliğinin çözümünde kullanılabilir. Bir titreşim belirli bir simetri türüne sahip iken, bu simetrinin her koordinatı aynı simetri türündeki normal koordinatın genliği ile orantılı bir şekilde titreşir. Bu simetri koordinatları veri sayılarını azaltarak hesaplamalarda kolaylık sağlar.

2.2.5. Moleküler Simetri

Molekülü oluşturan atomların geometrik düzeni molekülün simetrisini belirler. Bir moleküle uygulandığında onun ilk geometrik görünüşünü değiştirmeyen koordinat dönüşümlerine simetri işlemleri denir. Böylece molekül bu simetri işlemcisine karşılık gelen bir simetri elemanına sahiptir denir. Bir molekül birden fazla simetri işlemcisine

sahip olabilir. Molekölün sahip olduğu bu simetri işlemcileri bir grup oluştururlar ve bu gruba nokta grubu adı verilir. Simetri işlemleri sonunda molekülün geometrisi değişmediği için enerjisi de değişmez. Bu durum bize molekülün titreşim frekansını bulurken kolaylık sağlar. Çok atomlu moleküllerde molekülün simetri özellikleri kullanılarak çözüm basitleştirilebilir. Her simetri işlemine bir simetri elemanı karşılık gelir. Simetri elemanları nokta, doğru veya düzlem olabilir. Bir molekülün tüm simetri işlemleri bir grup oluşturur ve bir gruptaki tüm simetri işlemcileri ortak bir noktaya sahiptirler bu nedenle bu gruba da nokta grubu denir. Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Bu tablolardan molekülün hangi titreşimlerinin IR aktif olduğu kolayca bulunur (Cotton, 1963).

Simetri işlemi sonunda molekül ilk konumuna göre değişmez kaldığında molekülün fiziksel gözlenebilirleri ve böylece enerji Hamiltonieni değişmeyecektir. Bu nedenle molekülün titreşim frekanslarının hesaplanmasında molekülün nokta grubunun göz önüne alınması büyük kolaylık sağlar. Ayrıca molekülün simetri özelliklerinden yararlanarak hazırlanan karakter tablolarından bir molekülün $3N-6$ temel titreşiminden hangilerinin kırmızı-altında gözlenebileceği belirlenebilir.

2.2.6. Kırmızı-Altı Spektroskopisinde Seçim Kuralları

Molekülün m ve n titreşim enerji düzeyleri arasındaki elektriksel dipol geçiş olasılığı μ_{nm} geçiş dipol momentinin karesiyle orantılıdır. m ve n düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentinin beklenen değeri;

$$\mu_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (2.2.32)$$

ile verilir. Burada ψ_m ve ψ_n sırasıyla m ve n enerji düzeylerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. m ve n düzeyleri arasında geçişin olabilmesi için Denk. 2.2.32 ile verilen integralin sıfırdan farklı olması gerekir. Titreşen molekülün dipol momenti denge konumu etrafında seriye açıldığında

$$\mu_{mn} = \mu_o + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_o q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_o q^2 + L \quad (2.2.33)$$

elde edilir. Burada μ_o molekülün denge konumundaki dipol momenti, r herhangi bir titreşim anında atomlar arasındaki uzaklık ve r_d denge konumunda atomlar arasındaki

uzaklık olmak üzere $q = r - r_d$ dir. Denk. 2.2.33 un ilk iki terimi dışındaki terimleri ihmal edilip Denk. 2.2.32 da yerine yazıldığında geçiş dipol momentini

$$\mu_{mn} = \int \psi_n^* (\mu_o + (\frac{\partial \mu}{\partial q})_o q) \psi_m d\tau = \int \psi_n^* (\frac{\partial \mu}{\partial q})_o q \psi_m d\tau \quad (2.2.34)$$

olarak elde edilir. Titreşim hareketi sırasında molekülün dipol momentinde değişme olmuyorsa geçiş olmayacaktır. Bu durum tüm homo-nükleer molekülleri kırmızı-altı çalışmalarının dışında tutacaktır. Basit harmonik hareket için seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ dir. Molekülün simetrisi ve grup tabloları kullanılarak 2.2.32 integrali irdelenebilir ve geçişlerin kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenip gözlenemeyeceği belirlenebilir. En olası moleküler titreşim geçişleri taban düzeyinden birinci uyarılmış düzeye olan ($\Delta v = \pm 1$) geçişleridir. Buna göre Denk. 2.2.34:

$$\mu_{1 \leftarrow 0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^{(1)} \mu \psi_i^{(0)} d\tau \quad (2.2.35)$$

biçiminde yazılabilir. Burada i indisi i . normal titreşimi temsil etmektedir. İntegralin içindeki üçlü çarpım tamamen simetrik olduğunda integral sıfırdan farklı olabilir. Taban titreşim düzeyi dalga fonksiyonu $\psi_i^{(0)}$ tüm titreşimler için tamamen simetriktir. Bu nedenle integralin sıfırdan farklı olabilmesi için $\psi_i^{(1)} \mu$ çarpımının tamamen simetrik olması gerekir. $\psi_i^{(1)}$ dalga fonksiyonu bu titreşime karşılık gelen Q_i normal koordinatı ile aynı simetridedir. Eğer Q_i normal koordinatı μ dipol moment bileşenleri x , y ve z den en az biriyle aynı simetride ise Denk. 2.2.35 deki üçlü çarpım tamamen simetrik olur ve $\mu_{1 \leftarrow 0}$ geçiş dipol momentini sıfırdan farklı değer alır. Böylece titreşim kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenir. Normal koordinatı x , y ve z den herhangi biriyle aynı simetride olmayan titreşimler kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenemez (Paşaoğlu, 1993).

2.3. X-ışınlarının Bir Kristalden Kırınımı

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Roentgen, gazların içinden elektrik yolunu araştırmak amacıyla, katot ışın tüpüyle deney yaparken, baryum platin siyanürü levhasından yayılan radyasyonun şeffaf olmayan cisimlerin içinden geçebildiğini fark etti. Araştırmalarına devam ederken radyasyonun 15 mm kalınlığındaki alüminyumdan daha indirgenmiş

yoğunlukta geçebildiğini gördü ve bu radyasyona, ‘X-ışınları’ adını verdi. O zamanlar doğası tam olarak bilinmediğinden dolayı bu ışınım X-ışınları ismi verilmiştir. Bilinen ışıktan farklı olarak bu ışınlar görünmüyordu. Fakat doğrusal olarak yayılıyor ve fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkiliyordu.

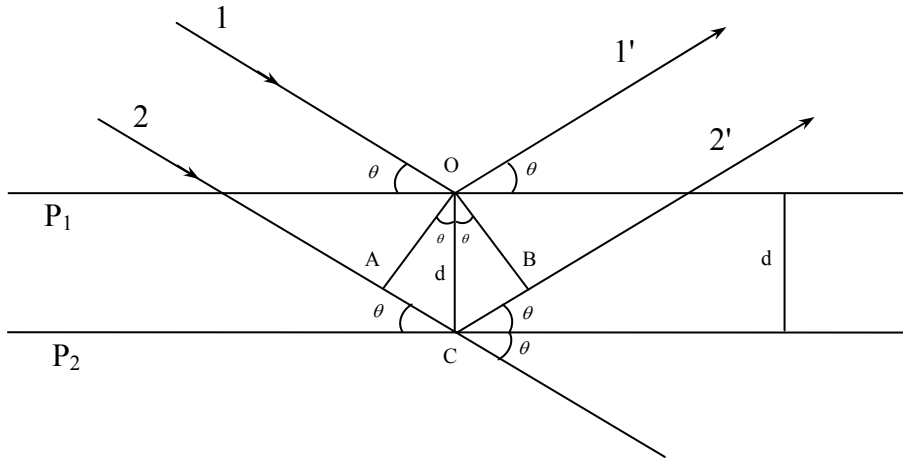
X-ışınları ışıkla tamamen aynı tabiatta ancak daha kısa dalga boylu ve daha yüksek enerjili bir elektromanyetik radyasyondur. X-ışınları normal bir ışıkta olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma özelliklerinin yanı sıra, gazları iyonlaştırmakta, flüoresans ve fotoelektrik olaylar oluşturabilmektedir. Oldukça kalın, katı ve sıvı ortamlardan geçebilmektedirler. Geçtikleri maddesel ortamlarda, atom numarasının artışıyla orantılı olarak soğurulurlar. X-ışını kırınımında kullanılan ışınlarının dalga boyu aralığı 0.5-2.5 Å dur. X-ışınları elektromanyetik spektrumda mor ötesi ışın ile gama ışını arasındaki bölgede yer almaktadır.

Tek kristalden saçılan X-ışınları Bragg yasasına uygun olarak kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetleri ve doğrultuları birim hücre içindeki atomların konumlarına ve elektron sayılarına bağlıdır. Bu şiddet verilerinin işlenerek moleküllerin yapıları aydınlatılabilir. Yani kristal yapıya ait birim hücre parametreleri (a, b, c, α, β, γ), kristal sistemi, uzay grubu, atomların konumları, bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları ve atomların sıcaklık titreşim hareketleri belirlenir.

X-ışınlarının kristalden kırınımı 1912 de Max von Laue tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları 1895 de Röntgen tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen kırınım deneyine kadar doğaları anlaşılamamıştı. Fakat X-ışınlarının bir kristalden kırınıma uğratılması deneyi ile hem dalga hem de parçacık karakterleri de anlaşılmış oldu. 1912’nin başında X-ışını kırınımı deneysel gözlemlerinin sonunda, von Laue bu olayın üç boyutlu bir örgüden kırınıma göre tanımlanabileceğini gösterdi. Bununla birlikte aynı yıl W.L. Bragg kırınımın sıradan yansımayla benzerliğinin farkına vardı. Kırınımı örgüdeki düzlemlerden yansıma gibi düşünerek Bragg kanunu olarak adlandırılan:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.3.1)$$

ifadesini elde etti (Stout ve ark. 1989). Bu eşitlikte n=1,2,3,... gibi bir tam sayı, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık (Şek. 2.3), λ ışının dalga boyudur. Dalgaboyu λ ’nın tam katları olan n sayılarına yansıma derecesi de denir.



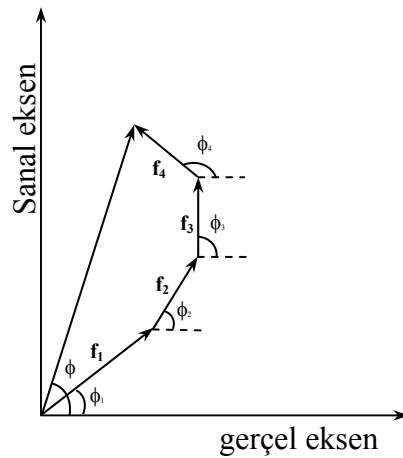
Şekil 2.3. Bragg yasasının şematik açıklaması

Bragg yansıması sadece, $\lambda \leq 2d$ olması halinde söz konusudur. 10-50 keV arasındaki enerjilere sahip X-ışını fotonları, 1 Å mertebesinde dalgalı boylarına sahip olduklarından örgü sabitleri bu mertebede olan kristallerin yapı tayininde kullanılırlar.

X-ışınları N atomlu bir yapıda kırınımına uğradığında saçılan dalgaların toplamı f atomik saçılma faktörleri cinsinden

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_N e^{i\phi_N} \quad \text{veya} \quad F(hkl) = \sum_j f_j e^{i\phi_j} \quad (2.3.2)$$

olur. Son eşitlikte birim hücredeki j . atom üzerinden toplam alınmıştır ve toplamın vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi Şek. 2.4 de verilmiştir.



Şekil 2.4. Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi

Vektörel faz diyagramından toplam dalga

$$F = |F|e^{i\phi} \quad (2.3.3)$$

olarak ifade edilebilir. Kristal yapı faktörü olarak da bilinen bu ifade reel ve sanal bileşenler cinsinden

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (2.3.4)$$

olarak yazılabilir. Buna göre dalganın genliği

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.3.5)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadede A ve B sırasıyla

$$\begin{aligned} A(hkl) &= \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \\ B(hkl) &= \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

şeklinde verilir. ϕ , $F(hkl)$ yapı faktörüne karşılık gelen faz açısıdır ve

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B(hkl)}{A(hkl)} \right) \quad (2.3.7)$$

ile verilir. Birim hücre içinde, kesirsel koordinatları x_j, y_j, z_j ($j=1,2,3,\dots,N$) olan genel bir yapı göz önüne alındığında j . atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı ve bu yol farkından kaynaklanan faz farkı sırasıyla

$$\begin{aligned} \delta_j &= \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \\ \Phi_j &= \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \delta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

şeklindedir (Ladd ve ark. 1985).

2.3.1. Bragg Yansımalarının Şiddeti ve Kristal Yapı Faktörü

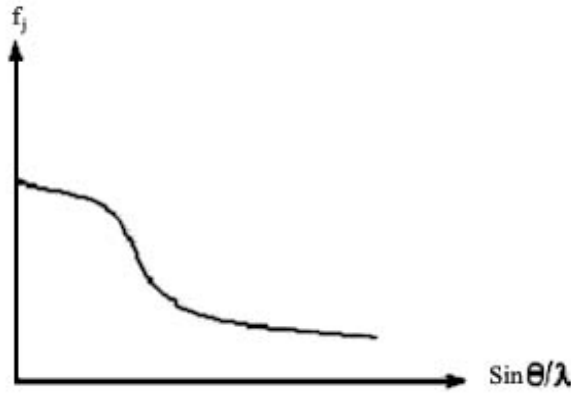
Birim hücrede bulunan atomların koordinatları, mümkün olduğu kadar fazla sayıda Bragg yansımalarının ölçülen şiddetleri yardımıyla saptanır. X-ışını kırınım şiddeti yapı faktörüne bağlı olarak

$$I \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.3.9)$$

şeklinde verilir. Elde edilen faz değeri Denk. 2.3.2 de yerine yazıldığında kristal yapı faktörü daha açık olarak

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.3.10)$$

biçiminde yazılabilir. Yapı faktörü ifadesindeki f_j çarpanı birim hücredeki j . atomun atomik saçılma gücünün bir ölçüsüdür. Atomik saçılma faktörü f_j nin değeri atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışınının dalgaboyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma faktörü, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin noktasal bir elektrondan saçılan genliğine oranı olarak tanımlanır (Kittel, 1986). Bir atom için atomik saçılma faktörü f_j nin $\sin\theta/\lambda$ ile değişim grafiği Şek. 2.5' da verilmiştir.



Şekil 2.5. Atomik yapı faktörünün $\sin\theta/\lambda$ ile değişim grafiği

Saçılma açısının artması veya gelen ışınların dalgaboyunun azalması durumunda girişim artar ve f_j azalır. $\sin\theta/\lambda$ nın bir fonksiyonu olarak f_j nin azalması verilen bir kristal için hkl nin bir fonksiyonudur. Kristal yapı faktörü olarak isimlendirilen ve Denk. 2.3.10 ile ifade edilen $F(hkl)$, birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır.

2.3.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ve Fourier Sentezi

Kristal yapıda (x_j, y_j, z_j) noktalarındaki atomların elektronları, birim hücre içinde devamlı olarak değişen elektron yoğunluğu $\rho(x, y, z)$ olarak düşünülebilir. Yani elektronların atomların etrafındaki dağılımı elektron yoğunluğu fonksiyonu ile tanımlanabilir. Bu durumda saçılan dalganın toplam genliği, çeşitli atomlar üzerinden toplama yerine birim hücre boyunca alınan bir integralle temsil edilebilir.

$$F(hkl) = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (2.3.11)$$

Kristal içinde atomlar üç boyutlu periyodik bir düzene sahip olduğundan, kristal içinde herhangi bir x, y, z noktasındaki $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğu 2.3.11 eşitliğini ters Fourier dönüşümü ile üç boyutta;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.3.12)$$

Burada V birim hücrenin hacmi, $F(hkl)$ ise yapı faktörüdür. Kırınım desenlerinin simetri merkezli olduğunu ortaya koyan Fridel yasası, $F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ veya $\Phi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -\Phi(hkl)$ şeklinde yazılıp Denk. 2.3.3 ve Denk. 2.3.12 birleştirildiğinde elektron yoğunluğu fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) e^{-i[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi(hkl)]} \quad (2.3.13)$$

elde edilir. Bu ifade Denk 2.3.6 trigonometrik fonksiyonlarıyla yazılırsa elektron yoğunluk fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi(hkl)] \quad (2.3.14)$$

olarak elde edilir. Bu eşitlikten de görüleceği gibi $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu her zaman pozitif olup $F(hkl)$ kristal yapı faktörlerinin bilinmesiyle elektron yoğunlukları hesaplanabilir. Elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerin yerleri atomların konumlarını saptamak için kullanılır. Deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetleri, kristal yapı faktörlerinin sadece genliklerini verdiği için, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasının çıkartılabilmesi için $\Phi(hkl)$ fazlarının da bulunması gerekir. Denk. 2.3.11 ile

Denk. 2.3.14 ile karşılaştırıldığında, gerçek uzaydaki elektron yoğunluklarının ters örgü uzayındaki yapı faktörlerine karşılık geldiği görülmektedir. Dolayısıyla elektron yoğunluğu ve yapı faktörünün birbirlerinin Fourier dönüşümü olduğu söylenebilir.

2.3.3. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Bir kristalin (hkl) Miller indisli düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddeti kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır.

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.3.15)$$

Bu orantı bir eşitliğe dönüştürülürken, kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetini etkileyen bazı geometrik ve fiziksel faktörler göz önünde tutulmalıdır. Düzeltme terimleri ilave edildiğinde Bragg yansıma şiddetini veren ifade

$$I(hkl) = K.L.P.T.A.E.|F(hkl)|^2 \quad (2.3.16)$$

olur. Bu ifadede K ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki skala faktörünü, L Lorentz faktörünü, P Kutuplanma faktörünü, T Debye-Waller sıcaklık faktörünü, A Soğurma faktörünü ve E Sönüm katsayısını temsil etmektedir. Ölçülen $I(hkl)$ kırınım şiddetlerinin kristal yapı tayininde kullanılabilmesi için ölçülen şiddetlere bu düzeltmeler uygulanarak $F(hkl)$ değerlerinin elde edilmesi gerekir.

Skala Faktörü, deneysel olarak kristalin (hkl) düzlemlerinden toplanan şiddet ölçüm değerleri ile hesaplama yoluyla bulunan mutlak şiddet değerlerini aynı sakalaya getirmek için kullanılan faktördür. Skala faktörü;

$$I_{(hes)} = K \cdot I_{(ölç)} \quad (2.3.17)$$

$$|I_{hes}| = K \cdot |F_{ölç}|^2 \quad (2.3.18)$$

Lorentz faktörü, ters örgü noktasının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Farklı hkl düzlemlerinden yansıyan ışınların sayaç tarafından kaydedilme süreleri $\theta(hkl)$ açısına bağlı olarak değişir. Bu yüzden cihazdan veri toplama süresi boyunca açısal hız sabit olmasına rağmen, düzlemlerde yansıma konumlarında kalma sürelerinin farklı olmaları şiddet değerlerinin de farklı algılanmasını sağlar. Bunun sonucunda ortaya çıkan şiddet farklılıkları Lorentz

düzeltilme terimi ile düzeltilir. Bir hkl düzleminden yansıyan X-ışını için bu faktör şöyle verilmektedir (Giacovazzo ve ark. 1992).

$$L_{hkl} = 1/2 \sin \theta \cos \theta = (\sin 2\theta)^{-1} \quad (2.3.19)$$

Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi: Kristal üzerine X-ışınları kutuplanmamış olduğu halde kristalden yansırken kısmen kutuplanmış halde yansır. Ölçme yöntemlerinden bağımsız olan bu kutuplanma X-ışınlarının şiddetinde azalmaya neden olur. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi X-ışınlarının şiddetindeki bu azalmayı düzeltmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu faktör aşağıdaki ifadeyle verilmektedir.

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.3.20)$$

şeklinde verilen terime kutuplanma faktörü denir. Bu faktör sadece Bragg yansıma açısına (2θ) bağlıdır. Bu yüzden her (hkl) düzlemi için farklı bir kutuplanma faktörü etkisi vardır.

Soğurma Faktörü Düzeltmesi: X-ışınları bir kristalden geçerken bir kısmı kristal tarafından soğrulur. Işınlardan soğrulma miktarları, ışınların içinde kaldığı (t) yola ve çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlı olup Lambert yasası

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.3.21)$$

ile verilir. Burada I_0 kristale gelen, I ise geçen ışınların şiddettir. Soğurma kristalin kalınlığı ile doğru orantılı olduğundan, yansıyan ışınların şiddeti kalınlık azaldıkça azalır. Ancak kalınlık arttıkça aynı zamanda yansıtıcı düzlem sayısı da artacağından, yansıma da artar. Bu çelişki, maksimum bir yansıma elde etmek için optimum kalınlıkta

$$t_{opt} = 2/\mu \quad (2.3.22)$$

bir kristal seçmek zorunluluğunu ortaya çıkarır. Bu çalışmada $[\text{Zn}(\text{sac})(\text{tham})_2](\text{sac})$ kristali için $(0.780\text{mm} \times 0.353\text{mm} \times 0.120\text{mm})$, $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HOr}-N, O)_2(\text{cha})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristali için $0.520 \times 0.417 \times 0.260$, $\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ kristali için $0.220 \times 0.157 \times 0.070$ ve $\text{mer}-[\text{CdHOr}(\text{QA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ kristali için ise $(0.590\text{mm} \times 0.397\text{mm} \times 0.260\text{mm})$ boyutlarında kristaller seçilmiştir. Çizgisel soğurma katsayısı μ , moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları (μ/ρ), kristalin yoğunluğu (d) ve atomların moleküldeki ağırlık yüzdeleri (P) olmak üzere

$$\mu = d \sum_n P_n(\mu / \rho)_n \quad (2.3.23)$$

ile verilir. Çizgisel soğurma katsayılarına bakılarak, Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmayacağı kararı verilebilir. Ağır atom bulundurmeyen yapılarda çizgisel soğurma katsayısı 10 cm^{-1} den küçükse soğurma düzelmesi uygulanmayabilir. Bu çalışmada kristale ait soğurma katsayıları $[\text{Zn}(\text{sac})(\text{tham})_2](\text{sac})$ kristali için $1,132 \text{ mm}^{-1}$, $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HOR}-N, O)_2(\text{cha})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristali için $0,699 \text{ mm}^{-1}$, $\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HOR})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ kristali için $1,436 \text{ mm}^{-1}$ ve $\text{mer}-[\text{CdHO}_t(\text{QA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ kristali için ise $1,130 \text{ mm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kristallerde soğurma düzeltmesi integrasyon yöntemiyle yapılmıştır.

Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi: X-ışınları kırınımında şiddet hesaplamaları yapılırken kristal yapı içerisindeki atomlar durgun kabul edilir. Halbuki gerçekte sıcaklık her bir atomu termal titreşime uğratar. dolayısıyla hesaplamalarla belirlenen durum değişecektir (Buerger, M., 1962). Bu titreşimler sıcaklığa atomun kütlesine ve çevresindeki atomlarla olan etkileşim kuvvetlerine bağlıdır. Sıcaklığın artması kristal içerisindeki atomların termal titreşimlerinin artmasına bu da saçılma açısının artmasına dolayısıyla şiddetin azalmasına neden olur. Sıcaklık titreşiminin şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü düzeltmesi ile yapılır (Stout ve ark. 1989).

Sönüm Faktörü Düzeltme Faktörü, kristalin yapısına bağlıdır. Sönüm etkisi birincil ve ikincil sönüm olmak üzere iki bileşene sahiptir. Birincil sönüm, düzenli örgü düzlem bölgeleri içerisinde meydana gelen bir girişimden kaynaklanmaktadır. İkincil sönüm ise blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmı yansır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların çok az bir kısmı düşer.

Anormal Saçılma Etkisi: Elektronların çekirdeklere, atomik alan şiddeti ve elektronların kuantum durumlarına göre bağlandığı bilinmektedir. Bu yüzden elektronlar doğal frekanslı titreşkenler olarak göz önüne alınmak zorundadır. Eğer gelen demetin frekansı, bu doğal frekans bölgesindeyse rezonans oluşacaktır. Bu şartlar altındaki saçılma anormal saçılma olarak isimlendirilir. Faz kaymalarına neden olan

anormal saçılmalar, atomik saçılma faktörünün değerini değiştirdiğinden Fridel yasası $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ geçersiz kalmaktadır (Giagovazzo ve ark. 1992).

2.4 Termal Analiz Metodları

Isıtma yada soğutma şeklinde kontrollü bir sıcaklık programı altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemede kullanılan metotlar topluluğuna, termal analiz metotları (TA) denir. Bilinen termal analiz yöntemleri Tablo 2' de gösterilmiştir. Bu metotların bir kısmında sıcaklık uygulamaları, bir kısmında ise ölçülen özellikler farklıdır.

Tablo 2.2. Termal Analiz Yöntemleri

Özellik	Yöntem	Kısa Gösterim
Kütle	Termogravimetri	TG
	Derivatif Termogravimetri	DTG
Sıcaklık	Diferansiyel Termal Analiz	DTA
Entalpi	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	DSC
Boyut	Termodilatometri	
Mekanik Özellikler	Termomekanometri	TMA
	Dinamik Mekanik Analiz	DMA
Optik Özellikler	Termoopometri veya Termomikroskopi	
Magnetik Özellikler	Termomagnetometri	TM
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri	
Akustik Özellikler	Termosinometri veya Termoakustometri	TS
Radyoaktif Gaz Yayılımı	Çıkan Gaz Termal Analizi	ETA
Tanecik Yayılımı	Termopartikül Analizi	TPA

Termal analiz metotları özellikle polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, incelenmesinde ve ayrıca kalite kontrollerinde kullanılır. Termal metotlardan bir maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemeye yarayan genel metotlar,

- 1) Termogravimetri
- 2) Diferensiyel taramalı kalorimetri
- 3) Diferensiyel termal analiz
- 4) Termometrik titrasyonlardır

Isıtma sonucu meydana gelen erime, süblimleşme, buharlaşma, faz geçişi, termik bozunma, oksitlenme gibi olaylar TA tekniklerinin tek tek veya eş zamanlı numuneye uygulanmasıyla aydınlatılabilir. Isıtma sonucu oluşan genel termik olaylar Tablo 2.10 de verilmektedir.

Tablo 2.3. Isıtma sonucu meydana gelen genel termik olaylar

$A_{(k1)}$	→	$A_{(k2)}$	Faz geçişi
$A_{(k)}$	→	$A_{(s)}$	Erime
$A_{(k)}$	→	$A_{(g)}$	Süblimleşme
$A_{(k)}$	→	$B_{(k)}+gaz$	Termik bozunma
Amorf katı	→	Plastik katı	Camsı geçiş
$A_{(k)}+B_{(g)}$	→	$C_{(k)}$	Oksitlenme
$A_{(k)}+B_{(g)}$	→	Gaz	Buharlaşma
$A_{(k)}+(gaz)_1$	→	$A_{(k)}+(gaz)_2$	Heterojen kataliz
$A_{(k)}+B_{(k)}$	→	$AB_{(k)}$	Katılma
$AB_{(k)}+CD_{(k)}$	→	$AD_{(k)}+CD_{(k)}$	Çift bozunma

2.4.1. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri Yöntemi; örnek maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Termogravimetrik analiz metotlarında (TG) programlı olarak artırılan (bazen de azaltılan) bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen değişiklik sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen

azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe *termogravimetri eğrisi* denir. Isıtma ile ayrılan bir maddenin uçucu ürünlerini kaybetmesi sonucu ağırlığında bir azalma meydana gelir. Uçucu reaksiyon ürünlerinin uzaklaşmasıyla meydana gelen numune ağırlığındaki azalma bir maddedeki kimyasal değişikliklerin belirlenmesinde önemli bir değişken olarak kullanılmaktadır. Bir TG eğrisi, farklı sıcaklık aralıklarında meydana gelen ve birbirini izleyen reaksiyonlarla oluşan, bir seri ağırlık kaybı basamağı olarak gösterir. Numune ısıtılırken, etrafındaki atmosferle etkileşmediği sürece kütlesi aynı kalır veya azalır. Bazı durumlarda ağırlık artışı da gözlenebilir. Ağırlık artışı çok sık rastlanan bir durum olmayıp, genellikle yükseltgen bir atmosfer varsa meydana gelir (Keatch ve ark. 1975). Numune ağırlığındaki değişim, kalan ağırlık veya ağırlık kaybı gram, miligram cinsinden verildiği gibi, yüzde veya kesirsel ağırlık kaybı olarak da ifade edilir.

2.4.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)

Bu teknikte numunenin ağırlık kaybetme hızı, numune sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. DTG eğrisi yakın sıcaklıklarda meydana gelen iki veya daha fazla olayın çözümünü, TG eğrisine göre daha iyi gösterir. Aynı zamanda DTG eğrilerinden elde edilen sonuçların diğer termik analiz teknikleriyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması daha kolaydır. Bir DTG eğrisi, farklı basamaklara karşılık gelen bir seri piklerden ibarettir. DTG eğrisinin pik sıcaklığı, TG eğrisinin dönüm noktası sıcaklığına karşılık gelir.

2.4.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)

Diferansiyel termik analiz metodunda, numuneye bir standart, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Sıcaklık programı, numune ve standardın bir arada ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu uygulamada cihazın sıcaklığı düzenli bir şekilde artırılır. Bundan sonra numunenin sıcaklığıyla (T_n), standardın sıcaklığı (T_s) arasındaki ΔT farkı, devamlı olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline getirilir. Böylece diferansiyel *DTA eğrisi* elde edilir.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Komplekslerin Hazırlanması

3.1.1. [Zn(sac)(tham)₂](sac) Kompleksinin Hazırlanması

[Zn(sac)(H₂O)₄]₂H₂O (2 mmol) bileşiği 50 ml suda ve 70 °C'de eritildi. Etanol ile hazırlanan tham çözeltisi damlatılarak çözeltiliye ilave edildi. Elde edilen çözeltili oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı.

3.1.2. (chaH)₂[Cu(HOr-N,O)₂(cha)]·2H₂O Kompleksinin Hazırlanması

Cha ligantı (1.00 g, 10mmol) CuCl₂·2H₂O (0.43 g, 2.5 mmol) çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. 30 ml suda çözülen H₃Or·H₂O (0.87 g, 5 mmol) 60 °C sıcaklıkta 10 saat karıştırıldı. Reaksiyon daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak kristallenmesi sağlandı. Oluşan kristaller süzülüp 10 ml su ile yıkandıktan sonra havada kurutuldu.

3.1.3. mer-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] Kompleksinin Hazırlanması

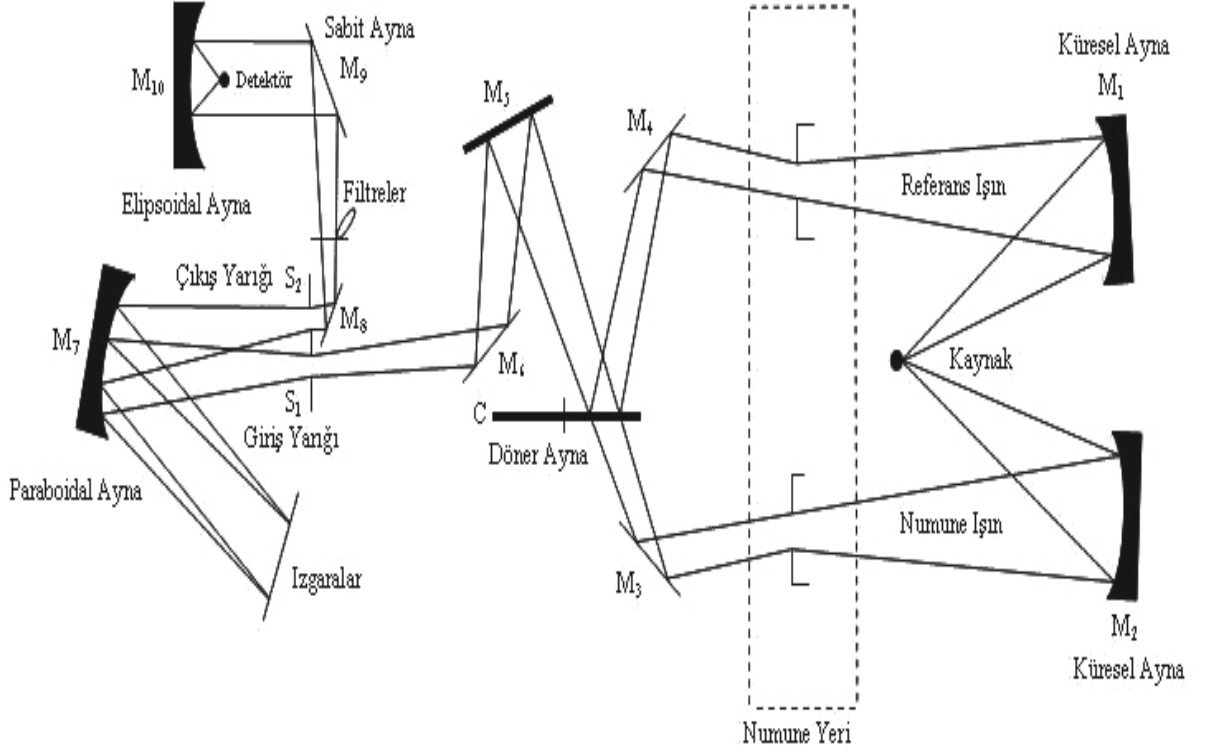
Etanol ile hazırlanan 2-ata çözeltisi 30 ml saf suda çözülen [Ni(HOr)(H₂O)₄]₂·H₂O [24] karışımına dikkatlice ilave edildi ve 60°C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülüp metanol ve su ile yıkanarak kurutuldu.

3.1.4. [CdHO_r(QA)(H₂O)₃] Kompleksinin Hazırlanması

4 mmol (0,52 g) Kinokzalin (QX) etanol çözeltisine, 2 mmol (0.72 g) [Cd(HOr)(H₂O)₄]₂·H₂O bileşiğinin 25 mL sulu çözeltisi eklenip, 60 °C'de 4 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığında soğutuldu. Elde edilen kristaller su ve etanolla yıkandıktan sonra havada kurutuldu.

3.2. Kırmızı-Altı Spektrometresi

Bu çalışmada incelenen [Zn(sac)(tham)₂](sac), mer-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂], (chaH)₂[Cu(HOr-N,O)₂(cha)]·2H₂O ve mer-[CdHO_r(QA)(H₂O)₃] komplekslerinin IR spektrumları, Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde bulunan Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometresi tarafından kaydedildi. Bir kırmızı-altı spektrometre, optik sistem, tarama sistemi, dedektörler ve kaydedici sistemden oluşmaktadır. Spektrometrenin optik diyagramı Şek. 3.1 de verilmektedir.



Şekil 3.1. Kırmızı-altı spektrometresinin optik diyagramı

3.2.1. Optik Sistem

Kırmızı-altı frekans bölgesinde kaynaktan yayılan kırmızı-altı enerji örnek ve referans ışın demetleri olmak üzere iki ışın demetine yarılr. Her iki ışın örnek bölgesinden geçer. Örnek ışın, örneğin içinden geçerken karakteristik moleküler titreşimlere karşılık gelen frekanslarda soğurur. Diğer ışın ise soğurulan ışına referans görevi yapar. İki ışın demetinin enerji miktarı mikro işlemci tarafından matematiksel olarak bölünür.

3.2.2. Kırmızı-Altı Kaynak

İnfrared ışın kaynakları, elektrikle 1600-2200 K ne kadar ısıtılabilen sert katı maddelerdir. Bunlar, bir *siyah cismin* yaydığı devamlı ışınlar benzer ışınlar yayarlar. Başlıca infrared ışın kaynakları şunlardır;

Nernst Çubuğu, nadir toprak oksitleri karışımından yapılan silindir şeklinde 1-2 mm çapında ve 20 mm uzunluğunda bir çubuktur.

Globar Çubuğu, 5 mm çapında, 500 mm uzunluğunda, bir silindir olup, silisyum karbürden (SiC) yapılmıştır .

Tungsten Flaman Lambası, daha çok yakın infrared bölgesinde, 780-2500 nm dalgaboyları arasında şiddetli ışınlar verir.

Akkor haline getirilmiş nikel-krom teli sargısı da infrared ışın kaynağı olarak kullanılabilir. 1200 K' ne kadar ısıtılabilir.

Karbondioksit Lazeri, daha çok atmosfer ve su kirleticilerin tayininde kullanılır. Böyle bir lazer 900-1100 cm^{-1} lik ışınlar verirler. Bu ışınlar sürekli değil kesiklidir. Lazer kaynaklarının en önemli özellikleri, bunların siyah cisim özelliği taşıyan ışınlardan yüzlerce defa daha şiddetli olmalarıdır.

3.2.3. Monokromatör

C döner aynası vasıtasıyla M_5 ve M_6 aynalarından alternatif olarak alınan örnek ve referans ışın demetleri M_5 ve M_6 aynaları ile monokromatöre yansıtılır. Monokromatör S_1 , giriş yarığını, paraboloidal M_7 , aynasını, dört optik ağı ve S_2 çıkış yarığını ihtiva eder. S_1 yarığından geçen ışınlar M_7 aynası vasıtasıyla optik ağa gönderilir. Optik ağda ışın frekanslarına ayrılır ve M_7 aynasına geri dönerler. M_7 aynası vasıtasıyla ışınlar S_2 çıkış yarığına yansıtılır. Optik ağların dönme durumu ve çıkış yarığının yarık aralığına bağlı olarak referans veya örnek ışınlarının belirli frekans aralığındaki kısmı yarıktan geçerek dedektöre ulaşır.

3.2.4. Filtreler

Filtreler ışınımın istenmeyen kısmını süzme işlevini yapmaktadırlar. Bir motor sürücü tekerlek üzerine monte edilmişlerdir.

3.2.5. Tarama Sistemi

Tarama motoru, optik ağırları örnek geçirgenliğinin ölçüldüğü seçilen kırmızı-altı frekanslara döndürür. Dalga boyu seçicisi istenilen dalga boyundaki ışını seçerken, yazıcıda aynı hızla hareket ederek dalga boyunda görülen soğurma değişimlerini çizer.

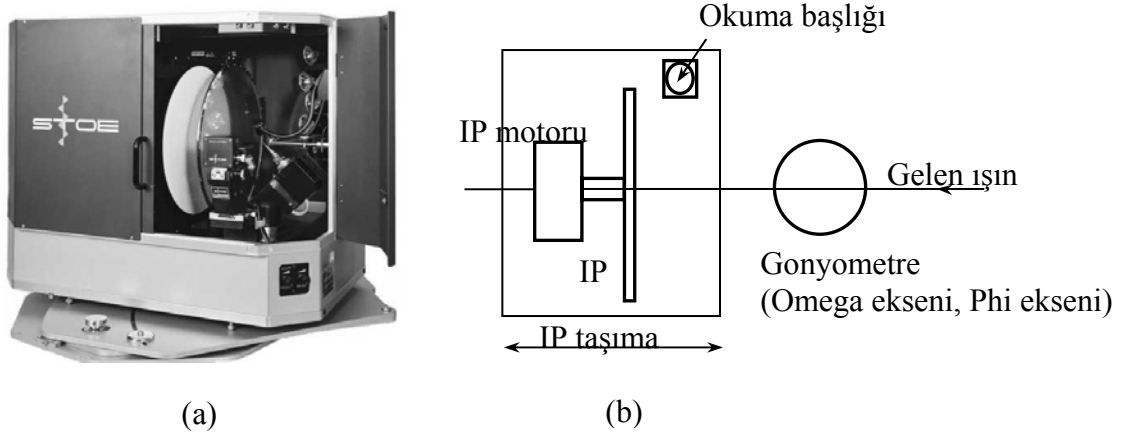
3.2.6. Dedektör

Dedektöre gelen ışınım enerjisi bir elektriksel potansiyele dönüştürülür. Dedektör tarafından elektriksel sinyale çevrilen ışın aynı zamanda mekanik olarak kontrol edilen bir yazıcıyla çizdirilir. Infrared dedektörleri, piroelektrik dedektörler, foto iletken dedektörler ve termal dedektörler olarak üçe ayrılır.

3.3. Stoe IPDS Difraktometresi

Stoe IPDS (II) (Stoe Imaging Plate Diffraction System II) tek kristal difraktometresini diğer kristal difraktometrelerinden ayıran en önemli özellik; dedektör olarak görüntü plakasının kullanımıyla 2-3 dakikada yüzlerce hkl şiddet verisinin toplanmasına imkan sağlamasıdır. Bu difraktometre ile MoK_α X-ışınının kullanılması durumunda küçük molekülü kristal yapılar çalışılabildiği gibi CuK_α X-ışını kullanılarak büyük molekülü kristal yapılar da çalışılabilir.

Stoe IPDS (II) (Stoe Imaging Plate Diffraction System II) katı örneklerin hızla tanımlanması için geliştirilmiş bir difraktometredir. 34 cm çaplı görüntü plakası (IP) ve iki eksenli gonyometreye sahiptir. Cihazda organik iyonik bileşikler, organik ve organo-metalik kristaller gibi küçük moleküler yapıları belirlemek amacıyla MoK_α radyasyonu kullanılmaktadır. STOE IPDS difraktometresi ve difraktometrenin üstten iç kesitine ait çizimi Şekil 3.2 de verilmektedir (Stoe&Cie, 2002).



Şekil 3.2. (a) STOE IPDS II cihazı ve (b) cihazın üstten iç kesitine ait çizimi

Difraktometrenin ana kısımları X-ışını kaynağı, iki çemberli gonyometre ve x-ışını dedektörüdür.

Bu çalışmada incelenen. $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$, $(chaH)_2[Cu(HOr-N,O)_2(cha)] \cdot 2H_2O$, $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ ve $[CdHO_r(QA)(H_2O)_3]$ metal komplekslerinin X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesindeki *Stoe IPDS* difraktometresi ile toplandı. Kristal yapıları SHELXS97 (Sheldrick, 1997) programı kullanılarak çözüldü. Moleküler grafiklerin elde edilmesinde ORTEP-3 for Windows (Farrugia; 1997) ve mercury (Macrae ve ark. 2006) programları kullanıldı.

3.3.1. X-ışını Kaynağı

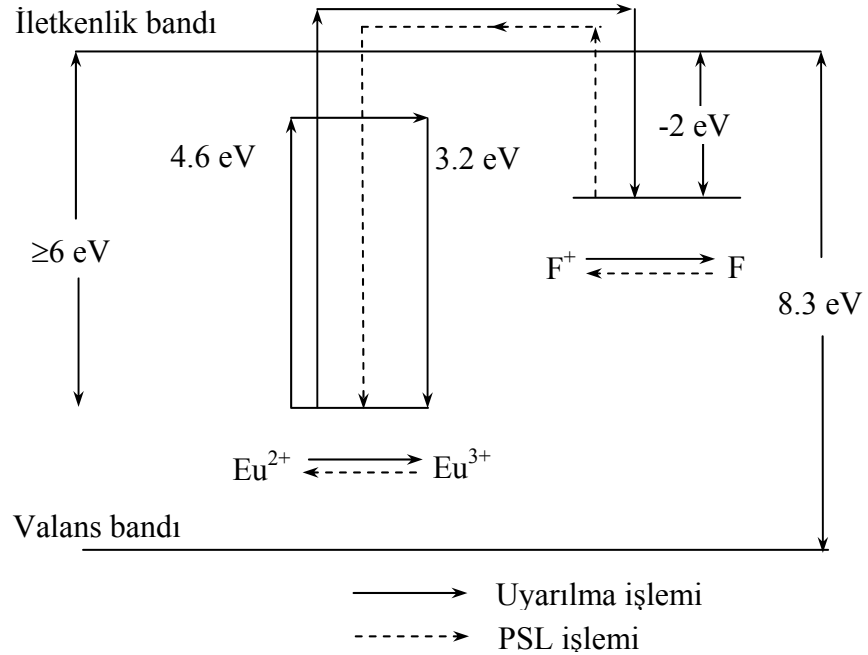
X-ışını kırınımında kullanılan karakteristik X-ışınları, X-ışını tüplerinden elde edilir. Katotta yer alan bir flaman elektrik akımı ile ısıtılır. Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilim etkisi altında ivmelenip yüksek hızlara ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anda çarptıklarında, anot hedef X-ışını kaynağı haline gelir.

3.3.2. İki Eksenli Gonyometre

Gonyometre; kristalin yönlendirilmesine, kırınım odağına merkezlenmesine ve veri ölçümünde gerekli dönme hareketlerine imkan sağlar. 2, 3 ya da 4 eksenli olmak üzere çeşitleri vardır.

3.3.3. Görüntü Tabakaları

Kristal üzerine X-ışını düşürüldüğünde oluşacak yansımaların bu tabakada görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. Burada kullanılan fosfor, Eu^{2+} iyonu katkılandırılmış BaFBr dür. Görüntülerin elde edilmesini sağlayan fiziksel olay “optik uyarımlı ışıldama”dır. Optik uyarımlı ışıldama mekanizması Şek.3.4 deki enerji seviye diyagramıyla açıklanabilir. Fosfor X-ışınına maruz kaldığında soğurulan X-ışını enerjisinin bir kısmını geçici olarak depolar. X-ışını ile aydınlatılmasıyla Eu^{2+} iyonları iletkenlik bandına elektron salar ve Eu^{3+} iyonlarına dönüşür. İletkenlik bandında 10^{-8} sn gibi kısa bir süre kalabilen elektronlar, yarı kararsız durumun F merkezleri tarafından tutulur. F merkezleri; yani renk merkezleri, elektronların halojen iyonunun boş örgüsüne sıkışmasıyla oluşur. Şu ana kadar olan işlemler sonucunda görüntü tabakasında görüntüler oluşur. Tabakadaki görüntüler He-He lazeriyle okunur. Görüntü tabakası kendi eksenini etrafında dönerken, lazer okuma başlığı yukarıdan aşağıya doğru bir hareketle tabakadaki bütün görüntüleri okur ve unları bir foto-çoğaltıcı tüpe gönderir. Foto-çoğaltıcı tüpte bu veriler dijitalleştirilip bilgisayar sistemine gönderilir. Buradan da veriler kartezyen koordinatlara dönüştürülür.



Şekil 3.4. Optik uyarımlı ışıldama mekanizması

Görüntülerin tabaka üzerinden silinmesi işlemi görünür ışıkla yapılır. Görüntü tabakası görünür ışıkla aydınlatıldığında F merkezlerindeki elektronlar tekrar iletkenlik bandına çıkar ve burada fazla durmaz, Eu^{2+} iyonuna dönüşürler. Eu^{2+} iyonlarındaki elektronların 5d enerji seviyesinden 4f enerji seviyesine geçişinde bir ışıldama meydana gelir. Bu olaya “optik uyarımlı ışıldama” denir.

3.4. Termal Analiz Cihazı

Termik analiz çalışmalarında, $[\text{Zn}(\text{sac})(\text{tham})_2](\text{sac})$ kompleksinin termal analiz eğrileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde bulunan *Rigaku Marka TG 8110 Termik Analizörlü TAS 100 Model* Termal Analiz Cihazı kullanıldı. $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HOr}-N, O)_2(\text{cha})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ ve $\text{mer}-[\text{CdHO}_1(\text{QA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ komplekslerinin termal eğrileri ise Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde bulunan *Perkin Elmer Diamond TG/DTA* cihazı tarafından kaydedildi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

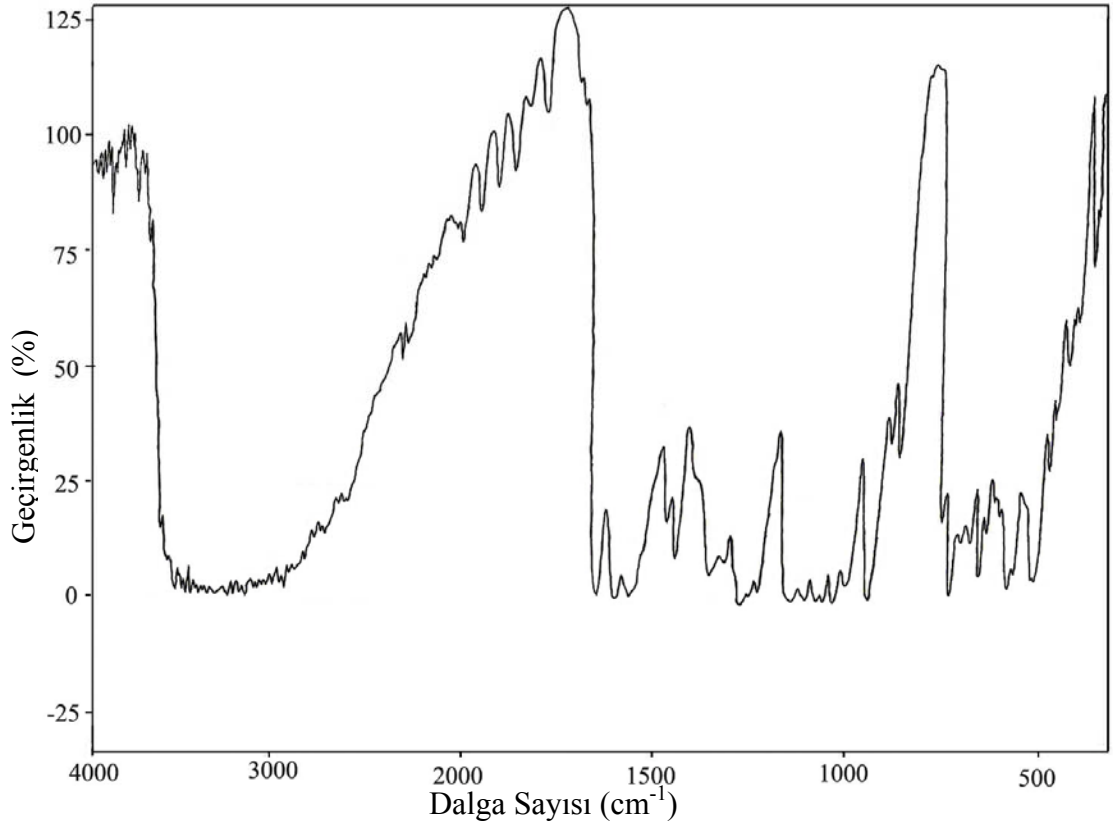
4.1. Sentezlenen Komplekslerin IR Spektroskopisi, X-Işınları Kırınımı Tekniği ve Termik Analiz Tekniği ile İncelenmesi

Bu bölümde sentezlenen $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$, $(chaH)_2[Cu(HOr-N,O)_2(cha)] \cdot 2H_2O$, $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ ve $mer-[CdHO_t(QA)(H_2O)_3]$ metal kompleksleri IR spektrumları ile incelenip, karakteristik titreşimler belirlendi. Komplekslerin kristal yapıları X-ışını kırınım tekniğiyle aydınlatıldı. Son olarak da metal komplekslerin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal değişimleri termal analiz tekniği ile incelendi.

4.1.1. $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ Kompleksinin IR Spektroskopisiyle İncelenmesi

$[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ kompleksinin (Şek. 4.1) IR spektrumundaki 3300-3000 cm^{-1} ' deki şiddetli ve geniş band aralığı *tham* ligantına ait hidroksil grubunun $\nu(OH)$ titreşimlerine karşılık gelmektedir. Kompleksin IR spektrumunda N-H bandı ile OH gerilme bandları üst üste bindiklerinden dolayı birbirinden ayırt edilememişlerdir. Karbonil ve sülfonil gruplarının titreşim pikleri çeşitli sakkarin tuzlarının yapısal çalışmalarında çok kullanılmıştır (Naumov ve ark.2001; İçbudak ve ark. 1997; Naumov ve ark. 1997). Karbonil grubunun gerilme frekanslarından *sac* ligantının hangi atom üzerinden koordine olduğu anlaşılabilir. Eğer karbonil grubunun gerilme frekanslarında maviye kayma varsa *sac* ligantı N atomu üzerinden, kırmızıya kayma varsa O atomu üzerinden koordine olmuştur (Naumov ve ark.2001). Spektrumdaki birden fazla karbonil gerilme bandının varlığı, yapı içerisinde farklı koordine olmuş sakkarin türlerinin var olduğunu gösterir. Spektrumdaki 1993 cm^{-1} gerilim titreşimleri karbonil grubunun N atomu üzerinden metale koordine olmasından kaynaklanmaktadır (Naumov ve ark.2001). 1612 cm^{-1} ' de gözlenen gerilme titreşimi ise tamamlayıcı *sac*'ın sonucudur. 1286 cm^{-1} ve 1155 cm^{-1} ' deki güçlü bandlar sırasıyla kompleksteki *sac*'ın $\nu_{as}(SO_2)$ ve $\nu_s(SO_2)$ ' nin frekanslarıdır. 1578 cm^{-1} ve 1458 cm^{-1} civarındaki şiddetli

bandlar sac'ın fenil halkasının ν (CC) titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Kompleksteki sac'ın CNS grubuna ait titreşim pikleri ise 1334 cm^{-1} ve 959 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Tham ligantındaki CH_2 grubunun titreşim frekansları 900 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1. $[\text{Zn}(\text{sac})(\text{tham})_2](\text{sac})$ Kompleksinin IR spektrumu.

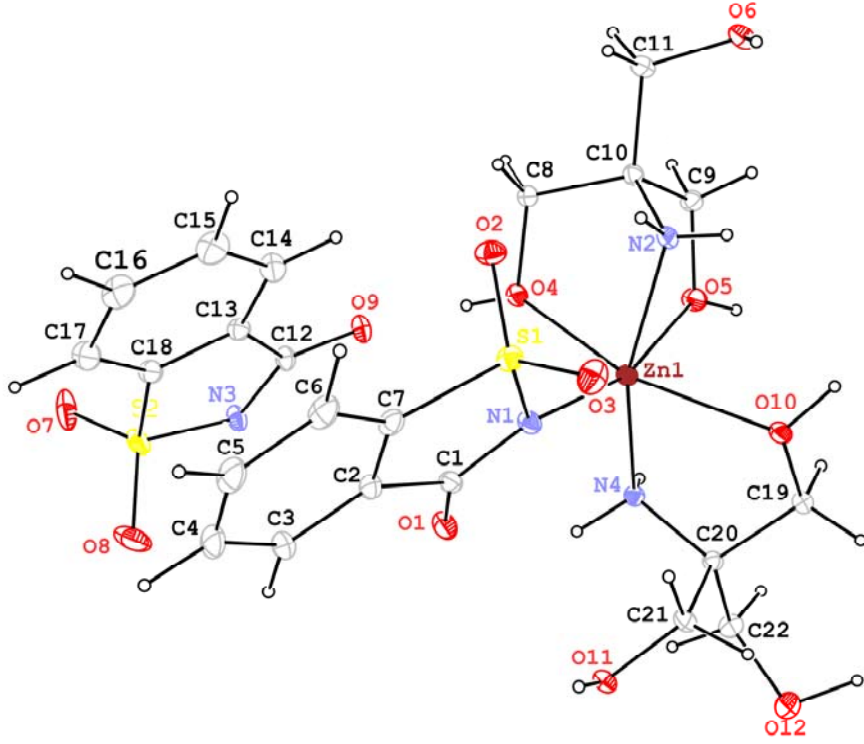
4.1.2. [Zn (sac)(tham)₂](sac) Kompleksinin Kristal Yapı Analizi

[Zn (sac)(tham)₂](sac) kristaline ait kristal, veri toplama ve yapı arıtım verileri Tablo 4.1' de, kompleksin molekül yapısı Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Komplekse ait önemli bağ mesafeleri ve bağ açıları tablo 4.2' de verilmektedir. Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup $P2_1/c$ uzay grubundadır. Kristal yapısı, bir tane [Zn (sac)(tham)₂]⁺ iyonu ile bir tane sakkarin anyonu içermektedir. Sac anyonlarından bir tanesi proton kaybedip azot atomu üzerinden koordine olurken, diğeri tamamlayıcı iyon olarak yapıya katılmıştır. Yapıda farklı sakkarin türlerinin varlığı IR spektrumundan alınan sonuçları doğrulanmıştır. Tamamlayıcı sakkarin karbonil oksijeni üzerinden tham ligantıyla hidrojen bağı yapmıştır. Yapıda tham ligantlarından birisi iki oksijen ve bir azot atomu üzerinden üç dişli davranarak Zn(II) iyonuna koordine olurken, diğeri tham ligantı oksijen ve azot atomu üzerinden aynı Zn(II) iyonuna çift dişli olarak koordine olmuştur. Çift dişli ve üç dişli davranan tham ligantlarının bağ mesafeleri ve bağ açıları (Tablo 4.2) arasında önemli bir fark görülmemiştir. Zn-N_{tham} bağ mesafeleri Zn-N_{sac} bağ mesafesinden da kısa olup, Zn-N_{sac} mesafesi daha önceden rapor edilen (Haider ve ark. 1999; Grupce ve ark. 2001) değerlerinden daha kısadır. Tamamlayıcı sac' ın N-C bağ mesafesi sac ligantın N-C bağ mesafesinden kısadır. Tham ligantının N-C bağ mesafeleri 1,484(5) Å -1,490(5) Å arasında değişmektedir. N-C_{tham} bağ mesafeleri önceden rapor edilen [Odabaşı ve ark. 2003; Ross ve ark. 2001; Yüce ve ark. 2006) bağ mesafelerinden daha uzundur. Bu da çalışmamızdaki azotun çinko ile yapmış olduğu bağı diğer çalışmalardaki azot atomunun yapmış olduğu bağlardan daha kuvvetli olduğunu göstermektedir. Zn-N_{sac} ligantına ve tamamlayıcı sac iyonuna ait C1-C2-C3-C4 [-178,8(5)°], N1-C1-C2-C3 [174,9(5)°], C3-C2-C7-S1 [179,9(4)°], C12-C13-C14-C15 [-179,5(5)°], N3-C12-C13-C14 [-177,2(5)°], O9-C12-C13-C18[-177,9°] torsiyon açılarından ve bu ligantlara ait r.m.s sapmalarından 0,0037 Å (bağlı sac için) ve 0,0044 Å (tamamlayıcı sac için) bu ligantların hemen hemen düzlemsel olduğu görülmektedir. Şekil 4.4' den görüldüğü gibi her iki sac molekülü de tabakalar içinde *bc* düzlemine paraleldir. Merkez metal atomunun çevresine ait bağ mesafeleri ve bağ açıları (Tablo 4.2) dikkate alındığında, çinko iyonunun bozunmuş oktahedral geometriye sahip olduğu görülür. Tham ligantlarının O4, O10 atomları ile N2 ve N4 atomları bozunmuş oktahedral geometrinin ekvatoriyal düzlemini oluştururlar. N1 ve O5 atomları ise oktahedral geometriyi tamamlamaktadır.

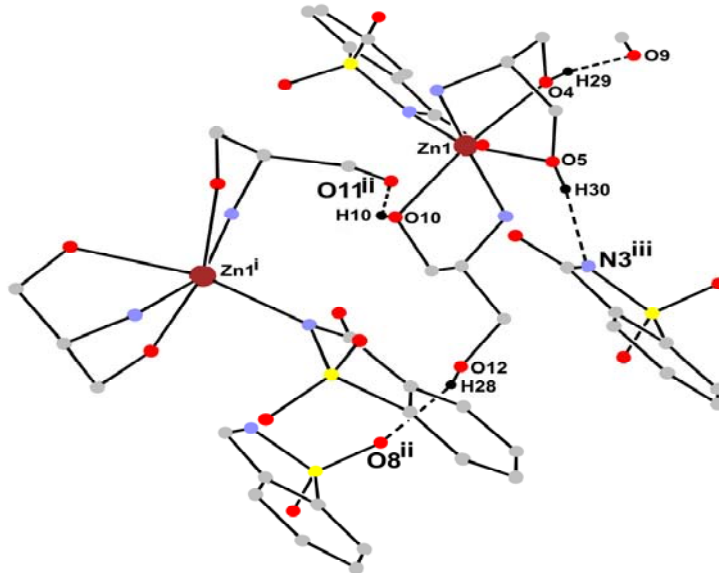
Kristal paketlenme önemli ölçüde hidrojen bağlarıyla sağlanmıştır. Sac ligandı ile tamamlayıcı sac arasındaki $\pi\cdots\pi$ etkileşimi de [3,882(3)Å] paketlenmede rol oynamaktadır. Hidrojen bağlarına ait detaylı bilgiler tablo 4.3' te verilmiştir. Tham ligantının hidroksil-azot grupları, sac ligantının ve tamamlayıcı sac' ın sulfonil-karbonil oksijenleriyle molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağı yapmaktadır. Ayrıca tham ligantları kendi aralarında da moleküler arası hidrojen bağları yapmaktadırlar. Molekül içi N(4)-H(4) \cdots O(1) ve O(4)-H(29) \cdots O(9) bağlarının H \cdots O mesafeleri sırasıyla 2,21(8) Å ve 1,85(6) Å' dır. Tamamlayıcı sac' a ait O(4)-H(29) \cdots O(9)' un hidrojen bağı rapor edilmiş [Zn(H₂O)(bpy)₂(sac)](sac) (Grupce ve ark. 2001) kompleksinin hidrojen bağından daha kuvvetlidir. N2 atomu sakkarin iyonunun sulfonil grubu ile çatalı hidrojen bağı yapmaktadır. Komplekse ait hidrojen bağlarının bazıları şekil 4.3' te gösterilmiştir.

Tablo 4.1. [Zn (sac)(tham)₂](sac) kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.

Deneyisel Formül	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O ₁₂ S ₂ Zn
Formül Ağırlığı	657,90
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K _α
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	7,5954(3); 13,0532(6); 27,7777(10)
α, β, γ (°)	90,00; 100,539(3); 90,00
V (Å ³)	2707,54(19)
Z	4
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,132
D _{hes} (Mg m ⁻³)	1,649
Kristal boyutu (mm)	0.780×0.353×0.120
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	1,49-27,25
Ölçülen yansımalar	36556
Bağımsız yansımalar	6013
Soğurma düzeltmesi	integrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Son R indisleri [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> ₁ =0,0575, <i>wR</i> ₂ =0,0575
Goof değeri	1,059
Δρ _{mak} .ve Δρ _{min} (e Å ⁻³)	2,279;-0,786



Şekil 4.2 [Zn (sac)(tham)₂](sac) kompleksinin ORTEP(III) çizimi.



Şekil 4.3. [Zn (sac)(tham)₂](sac) kompleksine ait bazı hidrojen bağları.

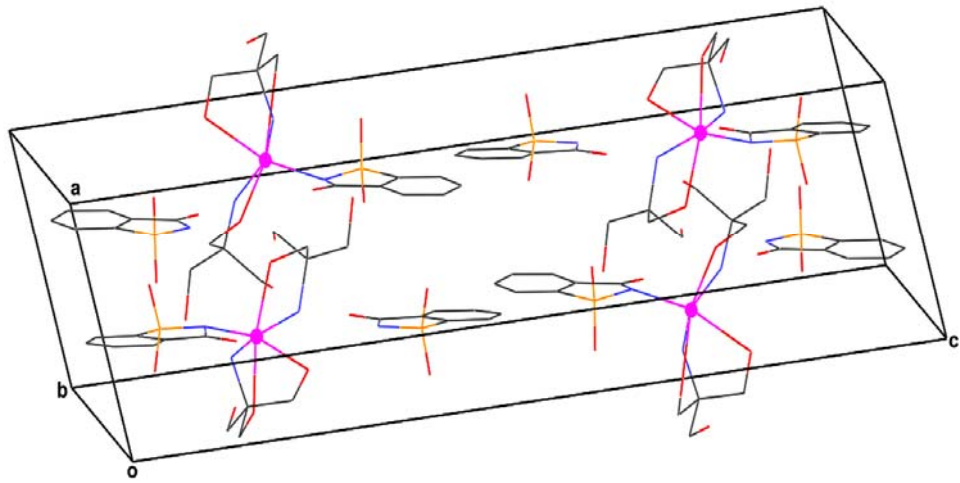
Tablo 4.2. [Zn (sac)(tham)₂](sac) kompleksine ait seçilmiş geometrik parametreler.

Bağ uzunlukları(Å)			
Zn(1)-N(1)	2,099(3)	Zn(1)-N(2)	2,064(3)
Zn(1)-N(4)	2,050(3)	Zn(1)-O(4)	2,127(3)
Zn(1)-O(5)	2,373(3)	Zn(1)-O(10)	2,292(3)
N(1)-C(1)	1,370(5)	N(1)-S(1)	1,623(3)
N(2)-C(10)	1,490(5)	N(3)-C(12)	1,333(5)
N(4)-C(20)	1,484(5)	N(3)-S(2)	1,607(3)
C(10)-C(8)	1,525(5)	C(10)-C(9)	1,528(5)
C(10)-C(11)	1,527(5)	C(20)-C(19)	1,527(5)
O(4) -C(8)	1,425(5)	O(10) -C(19)	1,439(5)
O(5) -C(9)	1,429(5)	O(11) -C(21)	1,426(5)
Bağ açıları (°)			
N(4)-Zn(1)-N(2)	157,00(14)	N(4)-Zn(1)-N(1)	100,07(13)
N(2)-Zn(1)-N(1)	102,13(13)	N(4)-Zn(1)-O(4)	105,03(13)
N(2)-Zn(1)-O(4)	80,63(13)	N(1)-Zn(1)-O(4)	90,90(14)
N(4)-Zn(1)-O(10)	78,21(12)	N(2)-Zn(1)-O(10)	89,72(12)
N(1)-Zn(1)-O(10)	106,58(13)	O(4)-Zn(1)-O(10)	161,53(12)
N(4)-Zn(1)-O(5)	86,82(12)	N(2)-Zn(1)-O(5)	73,21(12)
N(1)-Zn(1)-O(5)	164,40(14)	O(4)-Zn(1)-O(5)	73,74(13)
O(5)-Zn(1)- O(10)	88,45(12)	C(19)-C(20)-C(22)	109,8(3)
C(21)-C(20)-C(22)	110,7(3)	C(19)-C(20)-C(21)	109,6(3)
C(8)-C(10)-C(11)	107,3(3)	C(8)-C(10)-C(9)	112,1(3)
C(11)-C(10)-C(9)	111,2(3)	C(1)-N(1)-S(1)	112,0(3)
C(12)-N(3)-S(2)	111,7(3)	C1-C2-C3-C4	-178,8(5)
N1-C1-C2-C3	174,9(5)	C3-C2-C7-S1	179,9(4)
C12-C13-C14-C15	-179,5(5)	N3-C12-C13-C14	-177,2(5)
O9-C12-C13-C18	-177,9		

Tablo 4.3. [Zn (sac)(tham)₂](sac) kompleksi için hidrojen bağları (Å, °).

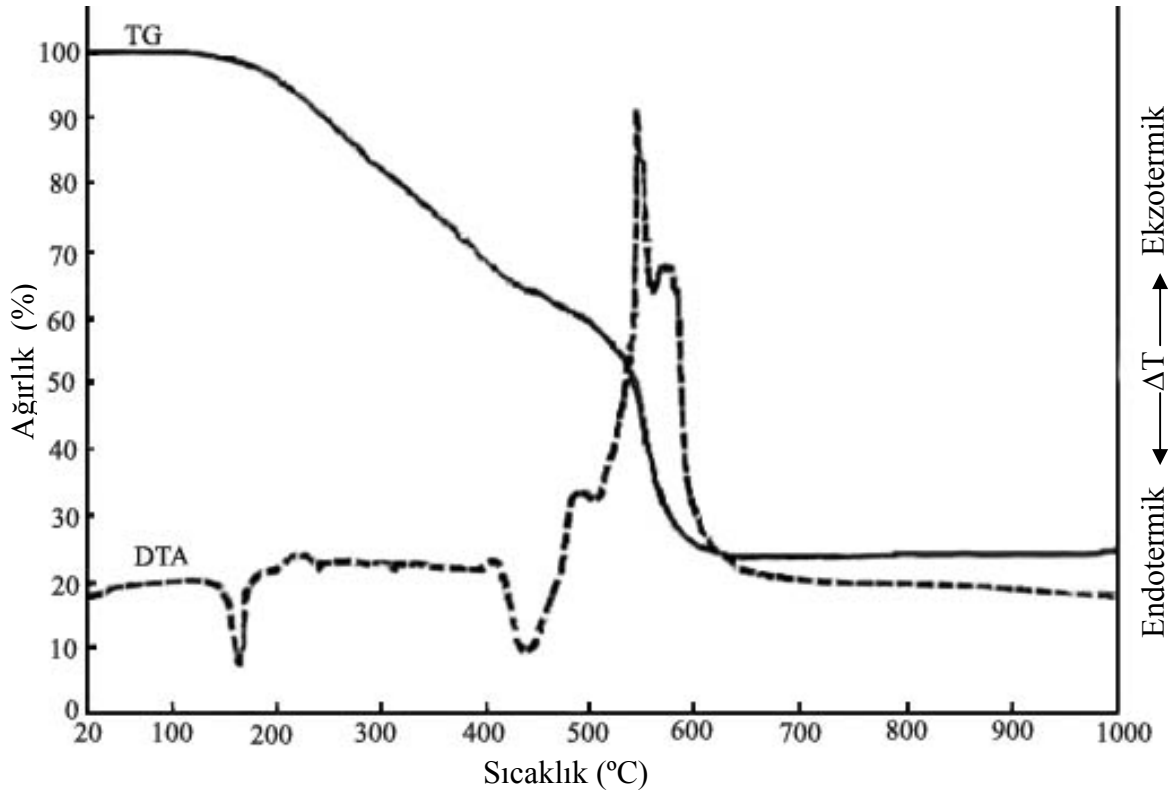
D-H...A	<i>d</i> (D-H), Å	<i>d</i> (H...A) Å	<i>d</i> (D...A) Å	<(DHA),deg
N4-H3...O6 ⁱ	0,92(9)	2,10(9)	2,971(5)	158(7)
N2-H2...O11 ⁱⁱ	0,81(9)	2,25(9)	3,016(4)	159(8)
N2-H2...O12 ⁱⁱ	0,81(9)	2,65(8)	3,145(5)	121(7)
O10-H10...O11 ⁱⁱ	0,97(8)	1,96(8)	2,840(4)	151(7)
O12-H28...O8 ⁱⁱ	1,06(7)	1,92(7)	2,663(6)	125(5)
O5-H30...N3 ⁱⁱⁱ	0,79(6)	1,97(6)	2,755(5)	171(6)
O6-H27...O12 ⁱⁱ	0,81(8)	2,15(8)	2,923(5)	160(8)
O6-H27...O8 ^{iv}	0,81(8)	2,64(8)	3,236(7)	132(7)
O11-H26...O9 ^v	0,69(5)	2,05(5)	2,727(4)	165(6)
N4-H4...O1	0,96(8)	2,21(8)	2,958(5)	134(6)
N2-H6...O2	0,91(8)	2,32(8)	3,046(5)	136(7)
O4-H29...O9	0,78(6)	1,85(6)	2,618(4)	168(6)

Simetri Kodları: i) -x, y+1/2, -z+3/2; ii) -x+1, y-1/2, -z+3/2; iii) -x, y-1/2, -z+3/2;
iv) x, y-1, z; v) x+1, y, z

**Şekil 4.4.** [Zn (sac)(tham)₂](sac) molekülünün kristal paketlenmesi (mercury çizimi).

4.1.3. [Zn (sac)(tham)₂](sac) kompleksinin Termal Analizi

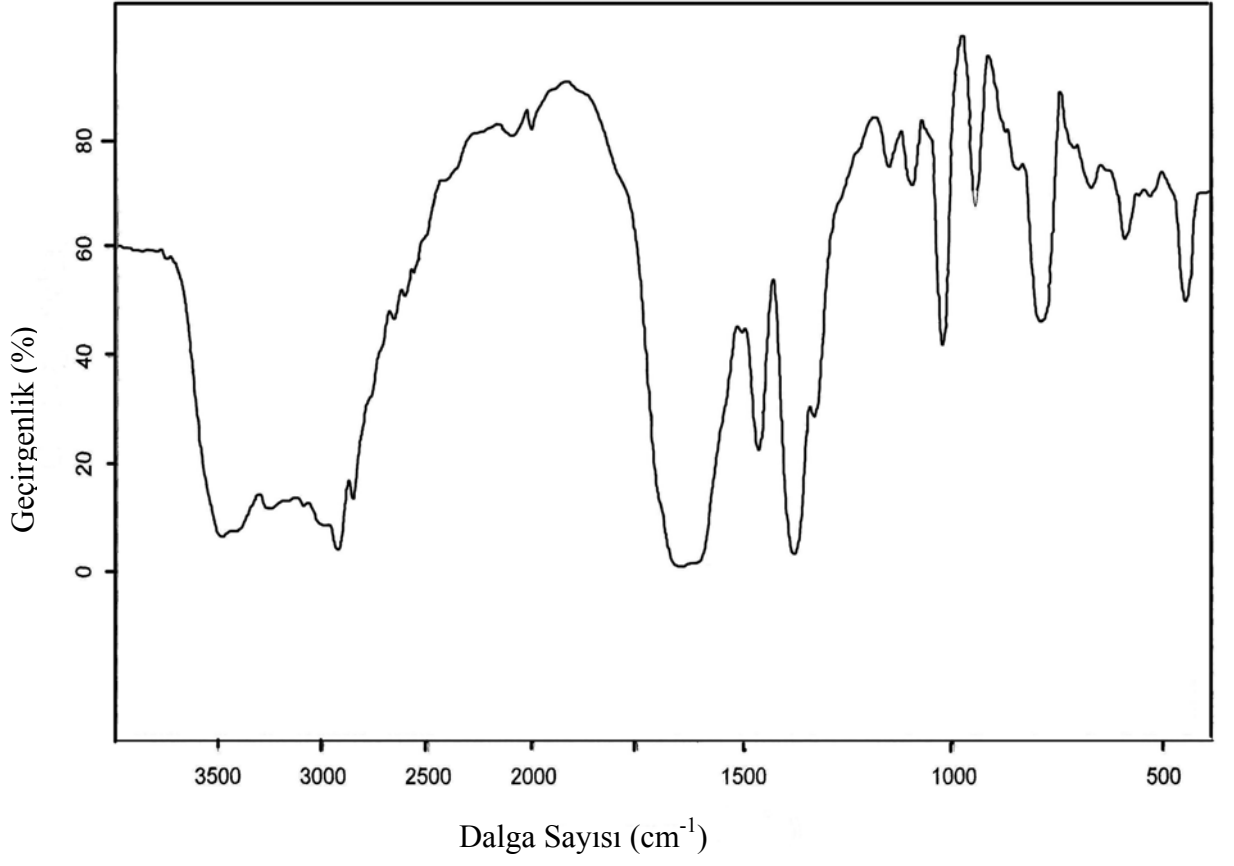
160 °C' ye kadar termal olarak kararlı olan kompleksin (TG-DTA) termal analiz eğrileri şekil 4.5' de gösterilmiştir . Kompleksin termal bozunması 169 °C' de erimeyle başlar. 160–469 °C aralığında %39,5 kütle kaybı meydana gelmektedir. 160–469 °C arasında sürekli azalan TG eğrisi tham ligantının bozunması ile alakalıdır. Sakkarinat iyonlarının bozunması ise daha yüksek sıcaklıklarda (496–585)°C ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. 562 ve 571°C' deki şiddetli ekzotermik pikler organik kalıntıların yanmasıyla ve sac kompleksinin bozunmasıyla ilgilidir ki; bu sac iyonunun karakteristik özelliğidir (İçbudak ve ark. 1998). Son bozunma ürünü ZnO dır. (Bulunan %86,4; hesaplanan %87,6)



Şekil 4.5. [Zn (sac)(tham)₂](sac) kompleksinin termal bozunma eğrileri.

4.1.4. (chaH)₂[Cu(HOr–N,O)₂(cha)]·2H₂O Kompleksinin IR Spektroskopisiyle İncelenmesi

(chaH)₂[Cu(HOr–N,O)₂(cha)]·2H₂O kompleksinin IR spektrumu şekil 4.6 ve IR bandları tablo 4.4’ de verilmektedir. Kompleksin IR spektrumunda gözlenen 3487 cm⁻¹’ deki güçlü gerilim bandları su moleküllerinin O-H grubunun titreşiminden, 3271-3397 cm⁻¹ aralığındaki şiddetli bantlar ise cha molekülünün ve protonlanmış cha molekülünün NH₂ grubunun ν(NH) titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 2862 ve 2995 cm⁻¹ aralığındaki göreceli zayıf bağlar HOr ligantı ile cha moleküllerinin CH ve CH₂ gruplarının gerilim titreşimlerine atfedilebilir. Oratat ligantının karbonil ve NH karakteristik gerilim titreşimlerinin konumu bu ligantın metal iyonuna koordinasyonunun karakterini belirlemekte kullanılır. Orotik asitin karbonil gerilmeleri [ν_{C=O(asit)}+ν_{C(2)=O}] 1729 ;1719 ve1690 cm⁻¹’ de ,amonyum oratat’ın karbonil gerilim ise [ν_{C(6)=O}+ν+ν_{C=C}] 1700, 1653,1650 cm⁻¹’ de gözlenmektedir (Hernanz ve ark. 2000). İki proton kazanmış oratat ligantı için karbonil gerilmeleri 1701 ve 1639 cm⁻¹’ de iki band şeklinde (Kose ve ark. 2006), tek proton kazanmış oratat ligantının spektrumunda ise bu iki band üst üste çakışarak 1632 cm⁻¹’ de kuvvetli ve geniş bir band şeklinde gözlenir (İçbudak ve ark. 2003). Kompleksin IR spektrumunda 1654 ve 1605 cm⁻¹ civarında gözlenen eşit ve şiddetli ν_{C=O} bandları iki proton kazanmış oratat ligantlarındaki karbonil grubunun gerilim titreşimleriyle uyum içindedir. Karbonil grubuna ait gerilim titreşim bandındaki yarıлма; halkadaki bu grupların çevrelerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. 450 ve 593 cm⁻¹ deki zayıf bantlar sırasıyla M-N ve M-O’ nun gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Nakamoto, 1978). IR spektrumundan elde edilen sonuçlar, kompleksde HOr’ nin pimidin halkasındaki azot ve karboksil oksijen atomları üzerinden çift dişi olarak bakır(II) iyonuna koordine olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HOr}-N,O)_2(\text{cha})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.4. (chaH)₂[Cu(HOr–N,O)₂(cha)]·2H₂O Kompleksine ait seçilmiş IR bandları (cm⁻¹).

Gerilme titreşim türü	H ₃ Or	cha	
		(Kürkçüoğlu ve ark. 2003)	Bu çalışma
v(OH) _{su}	–	–	3487 k
v(NH ₂)	–	3353 k, 3320 o	3422 o
v(NH ₃)	–	–	3271, 3253 o
v(N ₍₃₎ H)	3154 o	–	–
v(N ₍₁₎ H)	3137 o	–	3095 o
v(CH) , v(CH ₂)	3099 k	2926 z, 2897 o, om	2995, 2935, 2862 om
v(OH) _{asit}	2500 o, g	–	–
v(C=O _{asit} +C ₍₂₎ =O)	1729 çk, 1719 çk	–	1655 çk
v(C ₍₆₎ =O+halka)	1700 çk	–	1605 çk
v(C=C)	1653 çk	–	–
v(C–N), δ(N ₍₁₎ H)	1435 k, g	1173 z	1466o, 1162 z
M–N, M–O	–	–	450, 593 z

z = zayıf; o = orta; k = kuvvetli; çk = çok kuvvetli; om = omuz; g = geniş

4.1.5. (chaH)₂[Cu(HOr–N,O)₂(cha)]·2H₂O Bileşiğinin Kristal Yapı Analizi

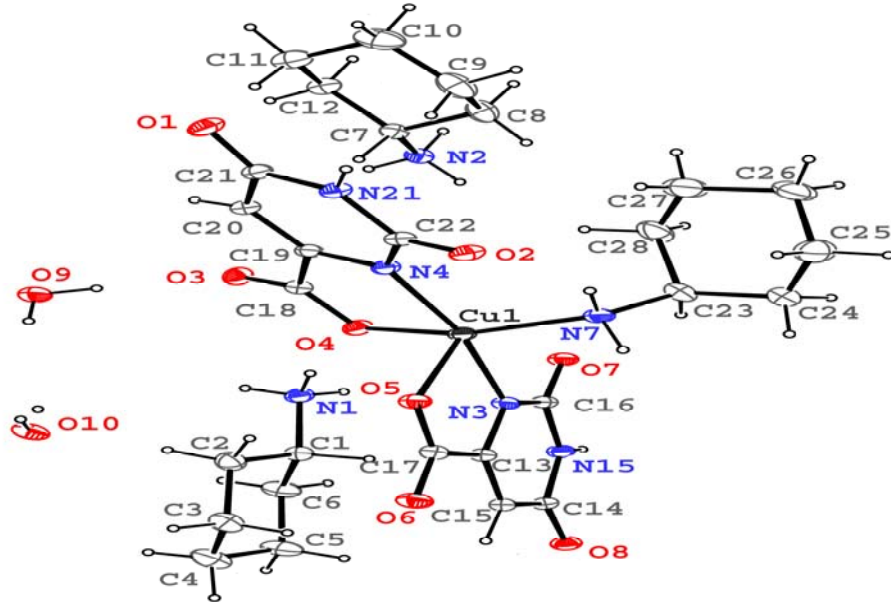
(chaH)₂[Cu(HOr)₂(cha)]·2H₂O kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri Tablo 4.5’ de verilmektedir. (chaH)₂[Cu(HOr)₂(cha)]·2H₂O kompleksi şekil 4.7’ de görüldüğü gibi [Cu(HOr)₂(cha)]²⁻ anyonu, protonlanmış iki chaH katyonu ve iki su kristali içermektedir. Yapıdaki chaH ligantları farklı kimyasal özellikler sergilemiştir. Bu anyonlardan bir tanesi merkez bakır atomuna koordine olurken diğer ikisi merkez dışında kalmışlardır. HO_r ligantları ise azot ve oksijen atomları üzerinden şelat halkası oluşturarak merkez metal atomuna çift dişli koordine olmuşlardır. Bu çalışmanın en önemli özelliği; iki tane HO_r ligantının aynı merkez metal atomuna çift dişli davranarak koordine olmasıdır. Bu özellik literatürdeki çalışmalarda yer almaktadır. Ligantların merkez metal atomuna koordinasyonları ve koordinasyon biçimleri IR spektrumundan alınan sonuçlarla da uyum içindedir. Merkez atomun çevresindeki atomların bağ mesafelerine ve bağ açılarına dikkat edildiğinde; Cu(II) iyonu geometrisinin bozunmuş kare piramid olduğu görülür. Şekil 4.7’ den görüldüğü gibi piramidin ekvatoryal düzlemine N3, N4, N7 ve O4 atomları yerleşmiş, O5 atomu da bu simetriyi tamamlayıcı olarak yer almıştır. Cu–O5, Cu–O4 bağ mesafeleri ve N3–Cu–O5, N4–Cu–O4 bağ açıları arasında çok az bir farklılık gözlenmiştir. Bu farklılık N(1)–H(1A)···O(4) hidrojen bağından kaynaklanmış olabilir. Cu–N_{HO_r} ligantlarının bağ mesafeleri Cu–N_{cha} ligantının bağ mesafesinden daha kısadır. Cu–N_{HO_r} bağ mesafeleri daha önce yapılan çalışmalardaki (Li ve ark. 2003; İçbudak ve ark.2003) değerlerle uyum içindeyken, Cu–O_{HO_r} mesafeleri rapor edilmiş bu mesafelerden daha uzun ölçülmüştür. Cha ligantına ait bağ mesafeleri daha önce literatürde yer almış (Yun ve ark. 2004; Moon ve ark. 2004; Tahir ve ark. 1996) değerlerden biraz daha kısa iken, liganta ait bağ açıları da yine çok az farklılık göstermektedir. Bunun nedeni ilgili ligantın molekül içi ve moleküller arası farklı hidrojen bağları içermesidir. ChaH iyonlarının bağ mesafeleri ve açıları da daha önce çalışılmış (Yun ve ark. 2004; Moon ve ark. 2004) değerlerle uyum içindedir. M–O_{HO_r}, M–N_{HO_r}, M–N_{cha} ve O_{HO_r}–M–N_{HO_r} orotik asit ve sikloheksil metal bileşikleri bağ mesafelerinin ve açılarının karşılaştırıldığı bazı literatür çalışmaları tablo 4.6’ da gösterilmiştir. Orotik asit ligantlarının r.m.s sapmaları (0,0218 Å ve 0,0257 Å) göz önüne alındığında bu ligantların hemen hemen düzlemsel olduğu görülmektedir. Bu

ligantların N3-Cu-O5 [78,73(12)°] ile N4-Cu-O4 [81,16(13)°] açıları birbirine yaklaşık olarak eşittir.

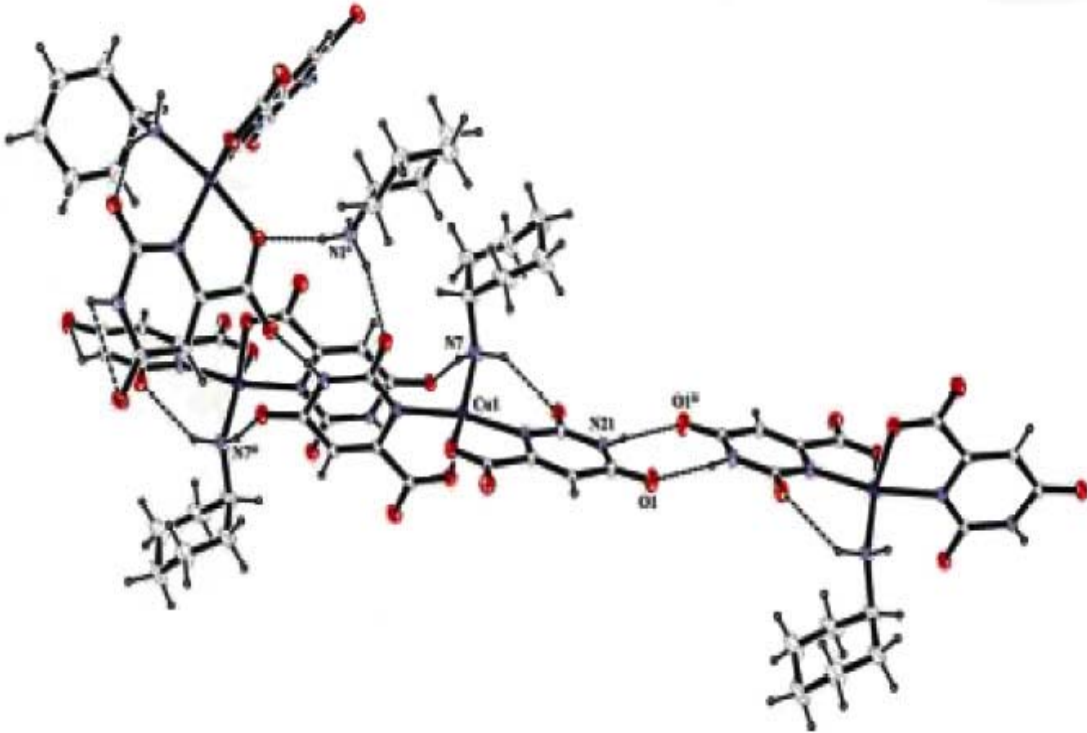
(chaH)₂[Cu(HOr)₂(cha)]·2H₂O kompleksinin üç boyutlu kristal örgüsünün (şekil 4.9) oluşumuna hidrojen bağları önemli katkı sağlarken, $\pi \dots \pi$ etkileşimleri zayıf da olsa katkıda bulunmaktadır. Cha ligantı karbonil ve hidroksil grubuyla molekül içi ve molekül arası hidrojen bağlarına katılırken, Orotik asit ligantı azot grubu ile sadece moleküller arası hidrojen bağlarına katılmaktadır. Komplekse ait hidrojen bağları tablo 4.7’ de gösterilmektedir. Bu bağlardan bazılarının gösterildiği şekil 4.8’ de HOr ligantlarının kendi aralarında yaptıkları çift hidrojen bağının yanı sıra HOr ligantının cha ligantlarıyla yaptığı bağlar da görülmektedir.

Tablo 4.5. (chaH)₂[Cu(HO_r)(cha)]2H₂O kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.

Deneysel Formül	C ₂₈ H ₂₉ Cu N ₇ O ₁₀
Formül Ağırlığı	687,12
Sıcaklık (K)	293 (2)
Dalgaboyu (Å)	0,71069 Mo-K _α
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	16,352 (5); 11,533 (5); 18,553 (5)
α, β, γ (°)	90,00; 101,771 (5); 90,00
<i>V</i> (Å ³)	3425 (2)
<i>Z</i>	4
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,699
<i>D</i> _{hes} (Mg m ⁻³)	1,332
Kristal boyutu (mm)	0,520 × 0,417 × 0,260
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	1,86– 27,17
Ölçülen yansımalar	51857
Bağımsız yansımalar	7465
Soğurma düzeltmesi	integrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Son <i>R</i> indisleri [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> ₁ =0,0630, <i>wR</i> ₂ =0,1822
Goof değeri	0,960
Δρ _{mak} .ve Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,473; -0,865



Şekil 4.7. $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO})_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ORTEP(III) çizimi.



Şekil 4.8. $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO})_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait bazı hidrojen bağları.

i) $-x+1, y-1/2, z+1/2$, ii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$, iii) $-x, -y+1, -z$

Tablo 4.6. (chaH)₂[Cu(HO_r)₂(cha)].2H₂O kompleksinin HO_r ve cha ligantlarının bağ mesafeleri ve açılarının karşılaştırılması .

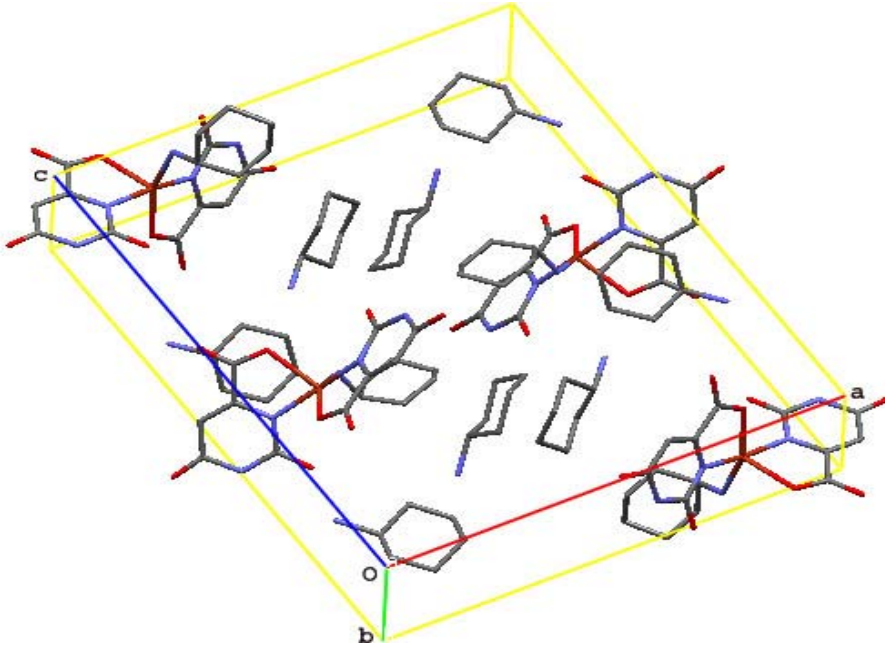
Bileşikler	Koordinasyon Biçimi	M–O ₄ _{HO_r} / M–N ₄ _{HO_r} (Å)	C–O ₁ _{asit} / C–O ₂ _{asit} (Å)	M–N _{cha} (Å)	C–N _{cha} / C–N _{chaH} (Å)	O ₁ –Cu–N ₃ (°)
(chaH) ₂ [Cu(HO _r –N, O) ₂ (cha)]·2H ₂ O <i>Bu çalışma</i>	A Çift dişli– (N3, O1) B	2,013(3) / 1,980(3) 2,208(3) / 1,982(3)	1,277(5) / 1,239(5) 1,262(5) / 1,256(4)	2,031 (4)	1,483 (7) / 1,511 (5), 1,484 (6)	78,73(12); 81,16(13)
[Cu(HO _r)(en)(H ₂ O)]·H ₂ O (İçbudak ve ark. 2003)	Çift dişli– (N3, O1)	1,990(2) / 1,986(3)	1,270(4) / 1,240(4)	–	–	81,9(1)
[Cu(HO _r)(H ₂ O) ₂] _n (Ha ve ark. 1999)	Çift dişli– (N3, O1)	1,948(2) / 1,975(2)	1,278(2) / 1,232(2)	–	–	83,57(6)
[Cu(HO _r)(NH ₃) ₂] (Mutikainen ve ark. 2003)	Çift dişli– (N3, O1)	1,962(3) / 2,005(3)	1,285(4) / 1,227(4)	–	–	82,5(1)
[Co(HO _r)(H ₂ O) ₄]·H ₂ O (İçbudak ve ark. 2003)	Çift dişli – (N3, O1)	2,057(2) / 2,094(2)	1,256(3) / 1,245(3)	–	–	78,9(1)
[UO ₂ (H ₂ O _r) ₂ (H ₂ O) ₃]·2H ₂ O O	tekdişli– (O1)	2,360(3) / –	1,275(5) / 1,221(6)	–	–	–
[Li(H ₂ O _r)(H ₂ O)] (Lutz ve ark. 2001)	μ ³ –üçdişli– (O1, O3, O4)	1,881(3) / –	1,250(2) / 1,252(2)	–	–	–
[Co(H ₂ O) ₂ (phen) ₂](H ₂ O _r) ₂ ·2.25H ₂ O (Bulut ve ark. 2003)	Tamamlayıcı iyon	–	1,242(2) / 1,234(2)	–	–	–
[Ni(cha)(tpimp) ₂] (Tahir ve ark. 1996)	–	–	–	1,948(5)	1,527, 1,472 / -	–
(chaH) ₂ [CrO ₄] (Yun ve ark.2004)	–	–	–	–	- / 1,475(4); 1,488(4)	–

en = Etilendiamin, phen = 1,10–fenantrolin, tpimp = 2-[(2 tiyofenil)iminometil]fenelat

Tablo 4.7. (chaH)₂[Cu(HO_r)₂(cha)].2H₂O kompleksi için hidrojen bağları.

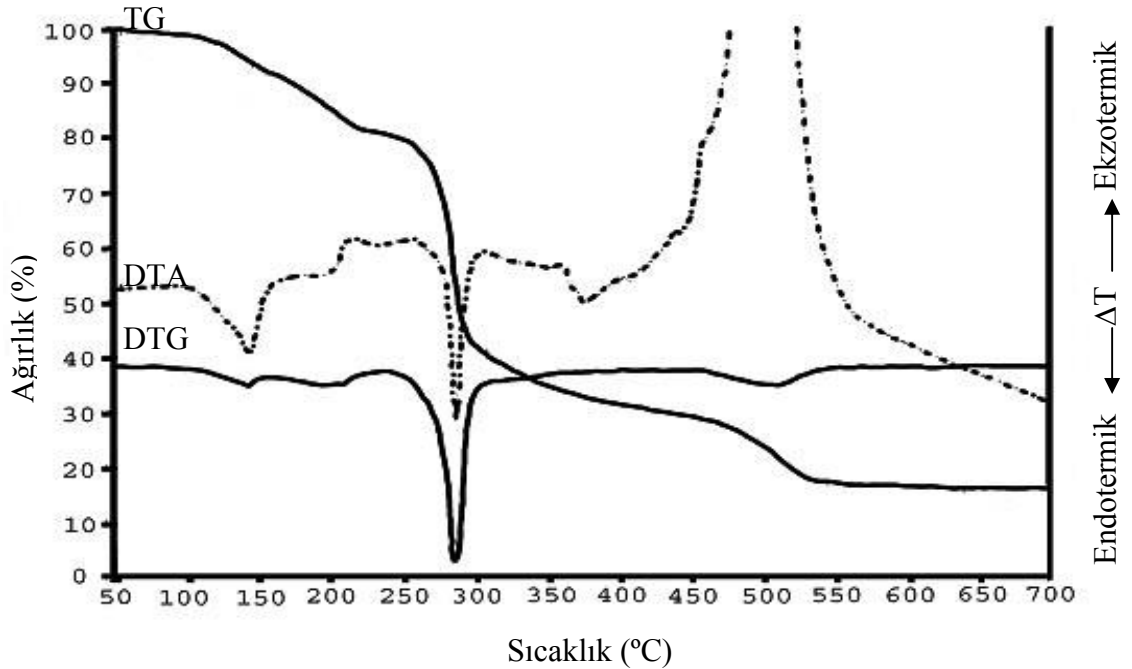
	$d(D-H)$, Å	$d(H...A)$ Å	$d(D...A)$ Å	$\angle(DHA)$, derece
N15-H15... O3 ⁱ	0,860	2,130	2,948 (5)	158,76
N21-H21...O1 ⁱⁱ	0,860	1,990	2,832 (5)	166,07
N1-H1A...O4	0,890	1,936	2,816(5)	169,69
N1-H1B...O7 ⁱⁱⁱ	0,890	1,989	2,838(5)	158,88
N1-H1C...O9 ⁱ	0,890	1,917	2,787(6)	165,03
N7-H7A...O2	0,900	2,195	2,955(5)	141,86
N7-H7B...O8 ^{iv}	0,900	2,138	3,026(4)	168,74
N2-H02...O10 ⁱ	0,890	1,961	2,757(5)	148,14
N2-H33... O2 ^v	0,890	2,000	2,884(5)	172,95
N2-H2C...O8 ⁱⁱⁱ	0,890	1,972	2,849(5)	168,03
O10-H1W...O6 ^{vi}	1,089(8)	1,716(8)	2,789(6)	167,39(6)
O10-H1W...O5 ^{vi}	1,089(8)	2,595(7)	3,243(6)	117,37(5)
O10-H2W...O7 ⁱⁱⁱ	0,613(7)	2,337(7)	2,850(6)	142,95(5)
O9-H3W...O6 ^{vi}	0,665(7)	2,091(7)	2,743(5)	166,50(6)
O9-H4W...O3	0,889(9)	2,061(9)	2,879(7)	152,67(7)

Simetri kodları: i) $-x, y-1/2, 3/2-z$; ii) $1-x, 1-y, 2-z$; iii) $-x, 1/2+y, 3/2-z$; iv) $-x, -y, 2-z$ v) $x, 1/2-y, z-1/2$; vi) $-x, 1-y, 2-z$.

**Şekil 4.9.** (chaH)₂[Cu(HO_r)₂(cha)].2H₂O molekülünün kristal paketlenmesi (mercury çizimi).

4.1.6. $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO}_r)_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Termal Analizi

$(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO}_r)_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal davranışı açık havada 700 °C' ye kadar ısıtılarak takip edilmiştir (Şekil 4.10). $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO}_r)_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksin termal bozunması sabit atmosfer basıncı altında 600 °C' ye kadar devam etmektedir. Termal analiz eğrilerinden, kompleksteki kütle kaybının dört adımda gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamak, 87-141 °C aralığında ($\text{DTG}_{\text{max}}=138$ °C) kristal su moleküllerinin endotermik uzaklaşmasına karşılık gelir. Deneysel kütle kaybı (%5,34) hesaplanan değerle (%5,09) çok iyi uyuşmaktadır. İkinci adımda sikloheksilaminyum iyonu ekzotermik ($\text{DTG}_{\text{max}}=211$ °C) olarak 142-273 °C aralığında kütle kaybına uğramaktadır (Bulunan %13,94; hesaplanan %14,16). 228 ve 443 °C aralığındaki endotermik adımda, sikloheksilaminyum iyonu ile sikloheksilamin ligandı uzaklaşmıştır. Orotat dianyonlar ise eşzamanlı olarak ayrılmışlardır. Son adımda, kütle kaybı tek basamakta ekzotermik olarak meydana gelmektedir. Bu adım esnasında, geri kalan organik kısım tamamen yanmıştır ($\text{DTG}_{\text{max}}=507$ °C). En son ayrışan CuO ürünü IR spektrometresi ile belirlenmiştir. Toplam kütle kaybı %88,16 (hesaplanan %88,75) düşünülen yapıyla uyuşmaktadır.



Şekil 4.10. $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO}_r)_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal bozunma eğrileri.

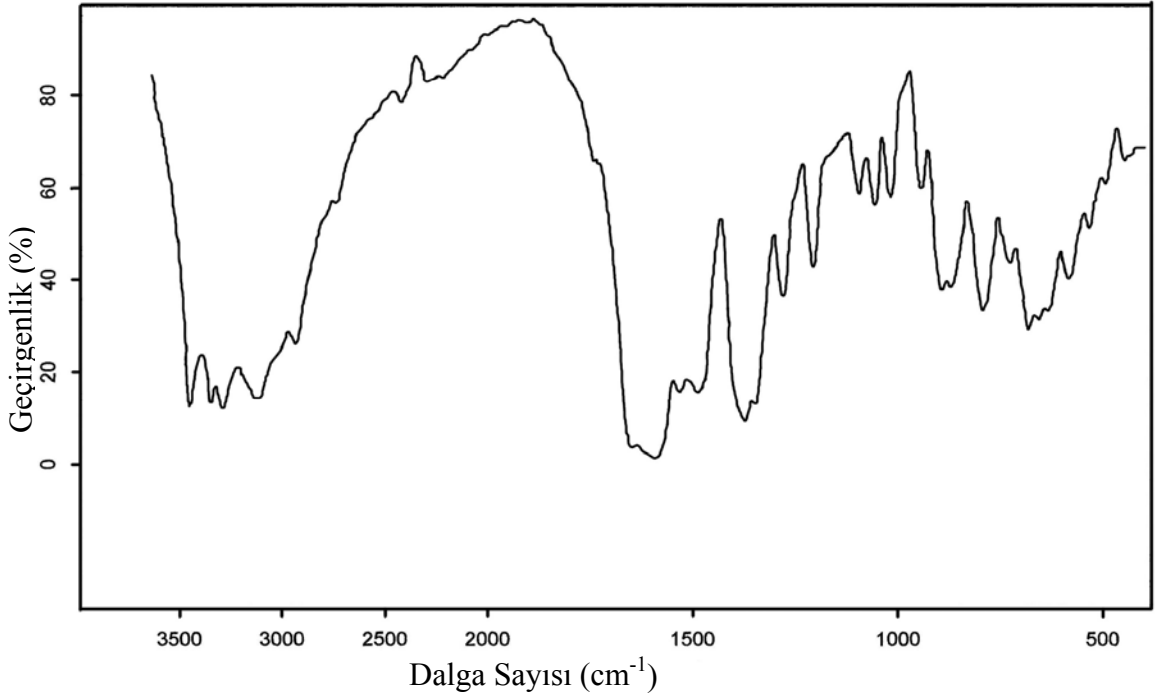
4.1.7. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] Kompleksinin IR Spektroskopisiyle İncelenmesi

mer-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] kompleksinin IR spektrumu şekil 4.11’ de, titreşim bandları ise Tablo 4.3’ de verilmektedir. Spektrumdaki 3453 cm⁻¹’ deki güçlü band su ligantlarından, 2937 cm⁻¹’ deki zayıf band ise $\nu(\text{CH})$ ’ nin titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3349 ve 3292 cm⁻¹’ deki bandlar ata ligantına ait NH₂ grubunun gerilim titreşimine denk gelmektedir. Serbest orotik asit molekülü için daha önce IR spektrumundan rapor edilen değerler ($\nu_{\text{C=O(asit)}} + \nu_{\text{C(2)=O}}$): 1700 cm⁻¹, [$\nu_{\text{C(6)=O}} + \nu_{\text{halka}}$]: 1729 ve 1719 cm⁻¹ (Hernanz ve ark. 2000) iken, bu çalışmada 1650 cm⁻¹ ve 1625 cm⁻¹’de geniş ve şiddetli band olarak gözükmemektedir. Bu değişim orotat ligantının pridin halkasının azot atomu ve karboksil grubunun oksijen atomu üzerinden dianyonik ve çift dişli koordine olduğunu gösterir. 1592 cm⁻¹’ deki kuvvetli-keskin bandlar orotat’ın pridin halkasının $\nu(\text{CC})$ ’ nin titreşimlerine karşılık gelirken, $\nu(\text{CS})$ ve $\nu(\text{CN})$ ’ nin titreşimleri sırasıyla 1534 cm⁻¹ ve 1492 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir.

Tablo 4.8. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] Kompleksine ait seçilmiş IR bandları (cm⁻¹)

Gerilme titreşim türü	Orotik asit	
	(Hernanz ve ark. 2000)	Bu çalışma
νOH	3241 om	3453 k
νNH_2	–	3350, 3292 k
$\nu\text{N}_{(3)}\text{H}$	3154 o	3139 k
$\nu\text{N}_{(1)}\text{H}$	3137 o	–
νCH	3099 k	2937 z
$\nu\text{C=O}_{\text{asit}} + \nu\text{C}_{(2)=\text{O}}$	1729, 1719 çk	1650 çk
$\nu\text{C}_{(6)=\text{O}} + \nu_{\text{halka}}$	1700 çk	1625 çk
$\nu\text{C=C} + \nu_{\text{halka}}$	1653 çk	1592 çk
$\nu\text{C=N}$	1435 k	1492, 1535 o
$\nu\text{C=S}$	–	1209 o

z = zayıf; o = orta; k = kuvvetli; çk = çok kuvvetli; g = geniş; om = omuz



Şekil 4.11. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] Kompleksinin IR spektrumu

4.1.8. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] Kompleksinin Kristal Yapı Analizi

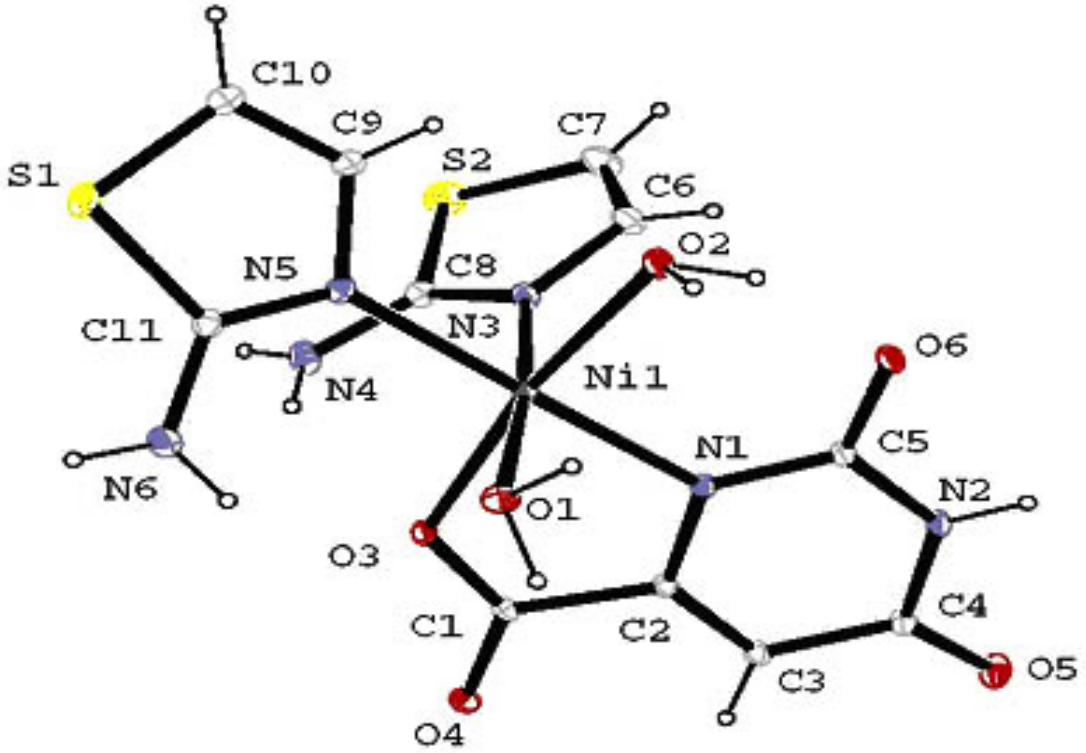
mer-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri tablo 4.9’ da, bazı önemli bağ uzunlukları ile bağ açıları tablo 4.11’ de ve kompleksin görüntüsü şekil 4.12’ de verilmektedir. Kompleks; Ni(II) iyonuna HOR ligantın çift dişli, iki su molekülünün ve iki ata ligantının koordine olması ile oluşmuştur. Bu sonuç IR spektrumundan alınan sonuçlarla da uyuşmaktadır. Ni(II) iyonun çevresindeki bağ mesafeleri ve bağ açıları (Tablo 4.11) göz önüne alındığında, Ni(II) iyonu çevresinin bozunmuş oktahedral geometriye sahip olduğu görülür. Oktahedral geometrinin düzlemini HOR’ nin azot ve oksijen atomları, bir ata ligantının azot atomu ve bir su molekülünün oksijen atomu oluştururken, eksenlerini diğer ata ligantının azot atomu ile diğer su molekülünün oksijen atomu oluşturmaktadır. Metale azot ve oksijen atomları üzerinden koordine olan orotik asitin bağ mesafeleri Ni(1)–N(1) = 2,055 (2) Å ve Ni(1)–O(1) = 2,049(2) Å olup, tüm N–Ni–N, N–Ni–O ve O–Ni–O açıları önemli oranda 90 ve 180 dereceden sapsmışlardır. Orotat anyonuna ait C–O bağ mesafeleri birbirlerinden çok az farklılık göstermektedir. HOR’ nin 1,254(3) Å–

1,244(3) Å arasında değişen C-O bağ mesafeleri, tamamlayıcı iyon olarak katıldığı Ni(II) ve Li(I) komplekslerindeki (M. Lutz , 2001; Falvello ve ark 2003) bağ mesafeleri ile hemen hemen aynıdır. Ayrıca tablo 4.10' da merkez metale koordine olan orotat ve ata ligantlarının Ni-O_{Hor}, Ni-N_{Hor}, Ni-N_{ata} bağ mesafeleri ve O_{Hor}-Ni-N_{Hor}, N_{ata}-M-N_{ata} bağ açıları, rapor edilmiş benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Tablo 4.10' da görülen bağ mesafelerindeki ve bağ açılarındaki farklılıklar kuvvetli hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Orotat ligantının r.m.s sapmaları (0,0593Å) göz önüne alındığında bu ligantın hemen hemen düzlemsel olduğu söylenebilir.

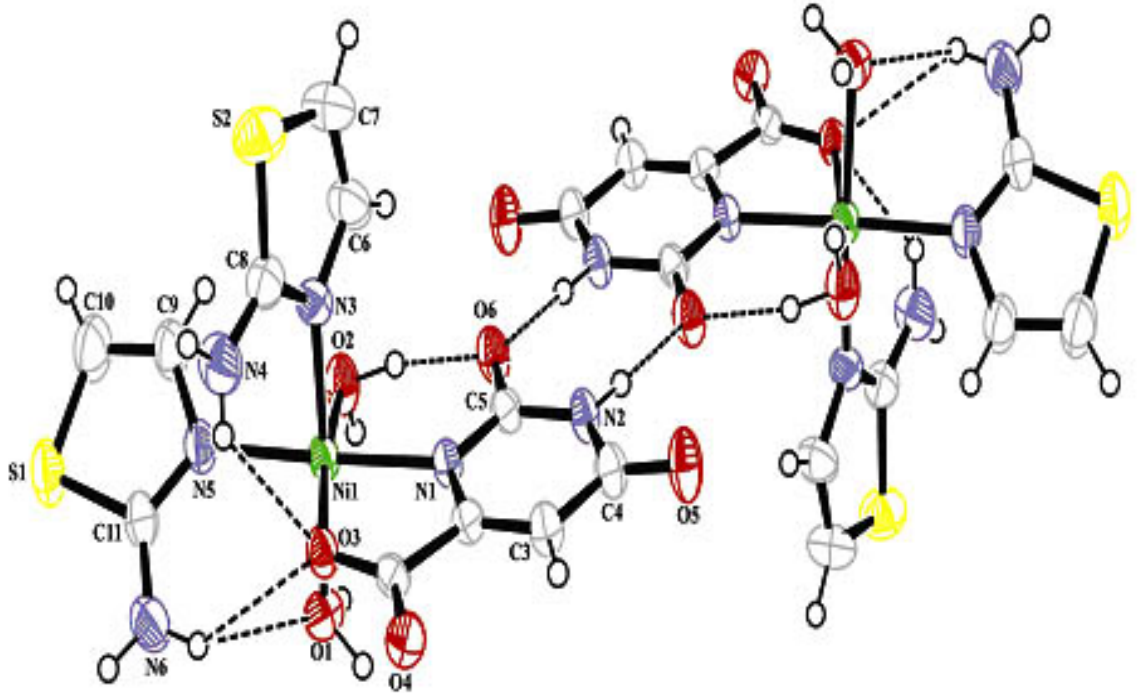
Kompleksin kristal paketlenmesi kuvvetli molekül içi ve moleküler arası N-H...O, O-H...O v.b. hidrojen bağlarıyla sağlanmıştır. Kristalin paketlenmesinde önemli katkılar sağlamış hidrojen bağlarının tamamı tablo 4.12' de verilmiştir. Orotat ligantı azot ve oksijen atomları üzerinden komşu orotat ligantı ve su molekülleriyle hidrojen bağı yapmaktadır. Şekil 4.13 ve şekil 4.14' den görüldüğü gibi HOr ligantının her biri kendi aralarında çift hidrojen bağı yapmışlardır. Bu DA:AD hidrojen bağları pridin halkasının karbonil oksijenini ve amid N-H grubunu [N(2)...O(6)ⁱ 2,826(3) Å, H...O(6)ⁱ 1,98 Å, N(2)-H...O(6)ⁱ 170,1°; i: 2-x, 1-y, 1-z] içermektedir. Bu etkileşimlerden bazılarının gösterildiği şekil 4.13' de ata ligantlarının N4 ve N6 atomları üzerinden orotat ligantıyla ve su molekülleriyle yaptığı hidrojen bağları görülmektedir. Bunlar dışında ayrıca ata ligantlarının su kristalleriyle de yaptığı hidrojen bağları mevcuttur.

Tablo 4.9. *mer*-[Ni(HO_r)(H₂O)₂(ata)₂] kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.

Deneysel Formül	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₆ S ₂ Ni
Formül Ağırlığı	449,11
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K _α
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P $\bar{1}$
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	8,294(1); 8,710(1); 12,060(1)
α, β, γ (°)	97,422(7); 99,00(7); 95,778(7)
V (Å ³)	846,8(1)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,436
D _{hes} (Mg m ⁻³)	1,761
Kristal boyutu (mm)	0,220 × 0,157 × 0,070
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	2,51– 28,01
Ölçülen yansımalar	13465
Bağımsız yansımalar	3990
Soğurma düzeltmesi	integrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Son R indisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R ₁ = 0,0469; wR ₂ = 0,1826;
Goof değeri	0,974
Δρ _{mak.} ve Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,725; -0,962



Şekil 4.12. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] Kompleksinin görüntüsü.



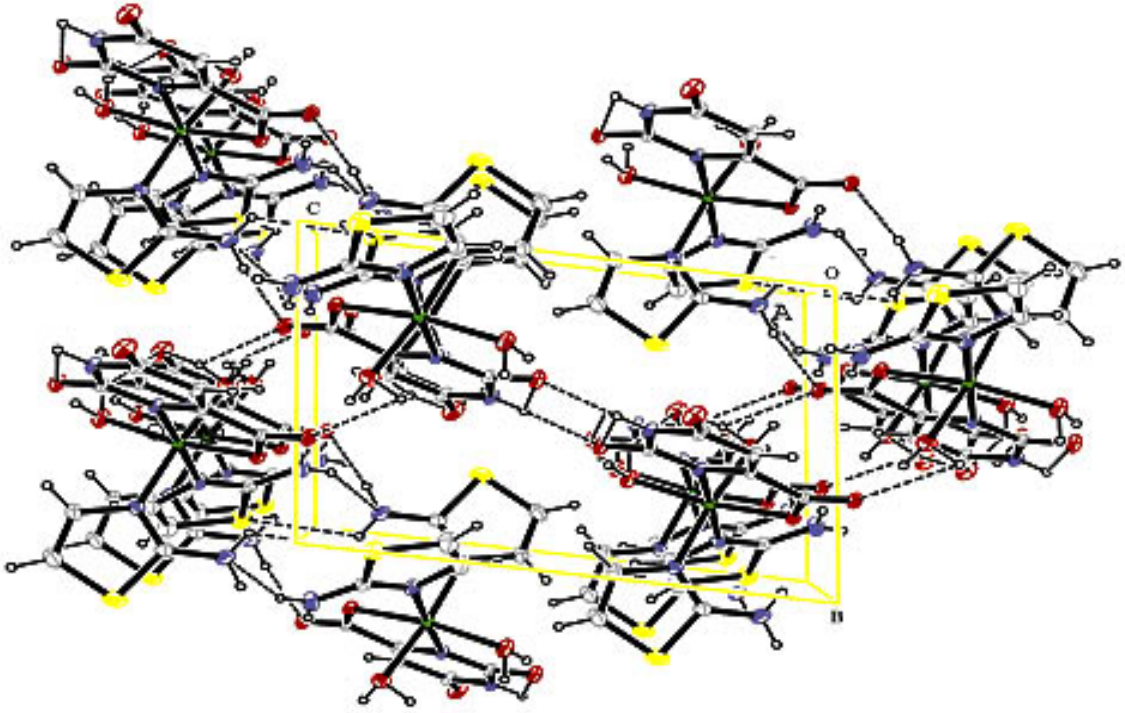
Şekil 4.13. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] kompleksi ve bu komplekse ait bazı molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağları.

Tablo 4.10. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] kompleksinin HO_r ve ata ligantlarının bağ mesafeleri ve açılarının karşılaştırılması.

Bileşikler	Ni–O1 (Å)	Ni–N3 (Å)	O1–Ni–N3(°)	M–N _{ata} (Å)/ N _{ata} –M–N _{ata} (°)
[Ni(HOr)(H ₂ O) ₄]·H ₂ O (Mutikainen ve ark.1980)	2,023(3)	2,049(3)	80,0(1)	–
[Ni(HOr)(H ₂ O) ₃] _n (Sun ve ark. 2002)	2,064(2)	2,056(2)	79,41(7)	–
[Ni(HOr)(H ₂ O) ₃ (na)]·2H ₂ O (Kose ve ark.2006)	2,073(1)	2,048(2)	80,21(6)	–
[Ni(HOr)(H ₂ O)(4–mim) ₃] ₂ ·5H ₂ O (Yeşilel ve ark. 2006)	2,078(2) / 2,061(2)	2,084(2) / 2,118(2)	79,66(6) / 79,92(6)	–
[Ni(HOr)(H ₂ O) ₂ (im) ₂] (Ucar ve ark . 2004)	2,064(1)	2,072 (2)	80,12 (5)	–
[Ni(HOr)(bipy)(H ₂ O) ₂]· 2H ₂ O (Xing ve ark. 2002)	2,053(3)	2,067(3)	79,47(11)	–
[Ni(HOr)(NH ₃)(H ₂ O) ₂] _n (Mutikainen, 1985)	2,08(1)	2,08(1)	78,7(5)	–
[Ni(HOr)(H ₂ O)(tea)]·H ₂ O (Yeşilel ve ark. 2005)	2,029(1)	2,085(2)	80,08(6)	–
[ZnCl ₂ (ata) ₂] (Josef ve ark. 1993)	–	–	–	2,024(2); 2,011(2) / 109,59(2)
[NiHOr(H ₂ O) ₂ (ata) ₂] (<i>Bu çalışma</i>)	2,100(2)	2,108 (2)	83,89 (9)	2,080 (3); 2,108(3) / 87,57 (10)

Tablo 4.11. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] kompleksine ait seçilmiş geometrik parametreler (Å, °).

<i>Bağ uzunlukları</i>			
Ni1–O2	2,107 (2)	Ni1–N1	2,055 (2)
Ni1–O3	2,049 (2)	Ni1–N5	2,080 (3)
N5–C11	1,307 (4)	S1–C10	1,719 (4)
N3–C8	1,313 (4)	S2–C7	1,714 (5)
N6–C11	1,339 (4)	C9–C10	1,332 (5)
N4–C8	1,346 (4)	C7–C6	1,343 (5)
S1–C11	1,735 (3)	N5–C9	1,385 (4)
S2–C8	1,728 (3)	N3–C6	1,374 (4)
<i>Bağ açıları</i>			
O3–Ni1–N3	92,03 (9)	O3–Ni1–O1	83,89 (9)
N1–Ni1–N3	90,10 (10)	N1–Ni1–O1	93,65 (9)
N5–Ni1–N3	87,57 (10)	N5–Ni1–O1	88,67 (10)
O2–Ni1–N3	95,00 (10)	O1–Ni1–O2	89,61 (10)
C11–N5–C9	110,4 (3)	C9–C10–S1	110,0 (3)
C8–N3–C6	110,9 (3)	C6–C7–S2	110,2 (3)
N3–C8–N4	125,1 (3)	N3–C8–S2	113,7 (2)
N5–C11–N6	124,4 (3)	N5–C11–S1	113,9 (2)
N4–C8–S2	121,2 (2)	C10–C9–N5	116,3 (3)
N6–C11–S1	121,7 (3)	C7–C6–N3	115,7 (3)
C10–S1–C11	89,45 (17)	C7–S2–C8	89,54 (17)



Şekil 4.14. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] molekülünün kristal paketlenmesi.

Tablo 4.12. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] kompleksi için hidrojen bağları (Å, °).

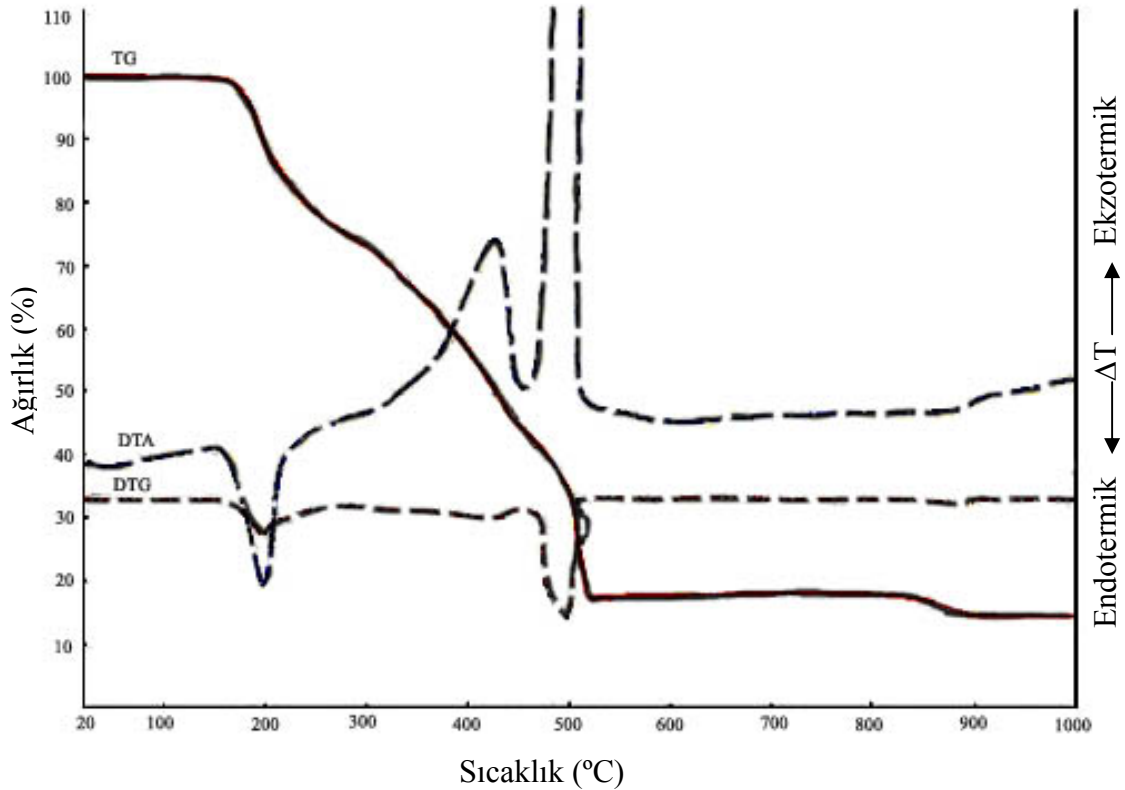
D-H...A	<i>d</i> (D-H), Å	<i>d</i> (H...A) Å	<i>d</i> (D...A) Å	∠(DHA), °
N2-H2...O6 ⁱ	0,86	1,98	2,826(3)	170,1
N4-H4A...S1 ⁱⁱ	0,86	2,80	3,292(3)	118,1
N4-H4B...O4 ⁱⁱⁱ	0,86	2,03	2,861(3)	162,8
N6-H6B...N4 ⁱⁱ	0,86	2,54	3,320(4)	151,0
O1-H1A...O5 ^{iv}	0,92(2)	1,90(5)	2,682(3)	141(6)
O1-H1B...O4 ^v	0,93(2)	1,79(2)	2,714(3)	173(6)
O2-H2B...O5 ^{iv}	0,93(2)	2,20(6)	2,953(4)	137(7)
N4-H4A...O3	0,86	2,18	2,867(3)	136,1
N6-H6A...O1	0,86	2,55	3,090(4)	121,3
N6-H6A...O3	0,86	2,58	3,246(4)	135,6
O2-H2A...O6	0,93(2)	1,77(3)	2,633(3)	153(5)

Simetri kodları: i: 2-x,1-y,1-z; ii: 1-x,-y,2-z; iii: 2-x,-y,2-z; iv: x-1,y,z;

v: 2-x,1-y,2-z.

4.1.9. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] Kompleksinin Termal Analizi

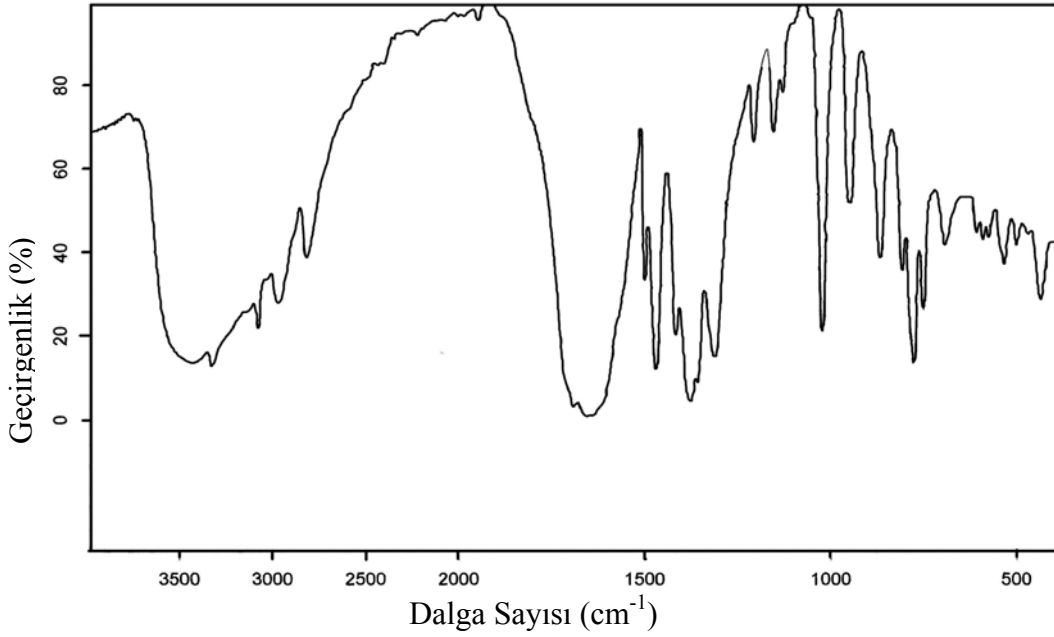
mer-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] kompleksinin termal davranışı açık havada 1000 °C' ye kadar ısıtılıp takip edilmiştir. Şekil 4.15 kompleksin termel eğrilerini göstermektedir. Kompleksin yapısındaki iki mol su 147–200 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (DTG_{max} = 197 °C, bulunan: %9,12; hesaplanan: %8,03). Ni(II) kompleksinin 199–448 °C aralığında takip eden ikinci evresinde ata ligantı ve orotat ligantının yanmasıyla ilgili olduğu tahmin edilmektedir. En son kuvvetli ekzotermik basamak organik kısmın yanmasıyla ilgilidir (DTG_{max} = 498 °C). Son bozunma ürünü NiO'dur. Bütün bozunma sürecinin kütle kaybı %82,79 (hesaplanan: %83,37)' dir.



Şekil 4.15. *mer*-[Ni(HOr)(H₂O)₂(ata)₂] kompleksinin termal bozunma eğrileri.

4.1.10. *mer*-[Cd(HOr)(H₂O)₃(QX)].2H₂O Kompleksinin IR Spektroskopisiyle İncelenmesi

mer-[Cd(HOr)(H₂O)QX].2H₂O kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.16) su ligantının ve kristal su molekülünün OH titreşimleri sırasıyla 3443 cm⁻¹, 3331 cm⁻¹ olarak görünmektedir. Su ligantının daha düşük frekansta olması karakteristik bir özelliktir (Nakamoto, 1986). Orotik asitin rapor edilen 3137cm⁻¹ (Hernanz, 2000) civarındaki NH gerilim bandı, *mer*-[Cd(HOr)(H₂O)QX].2H₂O kompleksin spektrumunda 3080 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. 2975 - 2820 cm⁻¹ frekans aralığındaki soğurma bandları, HOr ve QX ligantlarının $\nu(\text{CH})$ ile $\nu(\text{CH}_2)$ ' nin titreşimlerine aittir. Orotik asitin 3154 cm⁻¹ (Hernanz, 2000) civarındaki N(3)H gerilim bandları, N(3) atomunun proton kaybedip, kadmiyum(II) iyonuna koordine olduğunu gösterir. Serbest orotik asitin karbonil grubunun titreşim bandları ($\nu_{\text{C=O(asit)}} + \nu_{\text{C(2)=O}}$) 1729, 1719 cm⁻¹ ve ($\nu_{\text{C(6)=O}} + \nu_{\text{halka}}$) 1700 cm⁻¹ olarak rapor edilmiştir (Hernanz, 2000). Bu değerler *mer*-[Cd(HOr)(H₂O)QX].2H₂O kompleksinin spektrumunda 1659 cm⁻¹ ve 1656 cm⁻¹ olarak görülmüştür. Gerilim bandlarındaki bu değişim orotik asitin (dianyonik ve çift dişli davranarak) primidin halkasının karboksil oksijeni ve azotu üzerinden koordine olduğunu gösterir. 1622 cm⁻¹' deki kuvvetli band $\nu_{\text{C=N}}$ titreşimlerine karşılık gelmektedir. 534 ve 438 cm⁻¹' deki zayıf bandlar M-O ve M-N' den kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.16. *mer*-[CdHOR(H₂O)₃(QX)].2H₂O Kompleksinin IR spektrumu.

4.1.11. *mer*-[CdHOR(H₂O)₃(QX)].2H₂O Kompleksinin Kristal Yapı Analizi

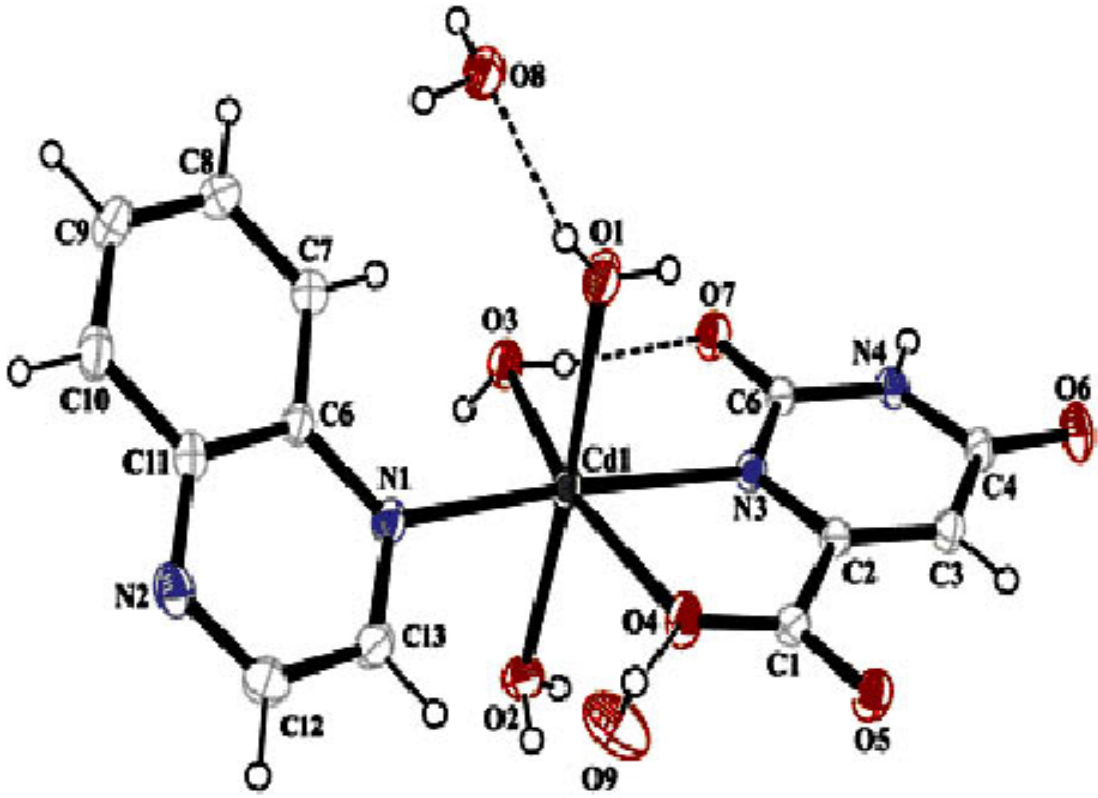
mer-[CdHOR(H₂O)₃(QX)].2H₂O kristaline ait kristal, veri toplama ve yapı arıtım verileri Tablo 4.13’ de, kompleksin molekül yapısı ise Şekil 4.17’ da gösterilmiştir. Kompleks bir HOR ligantı, bir QA ligantı ve üç su ligantının Cd(II) iyonuna koordine olmasıyla oluşmuştur. QA ligantı N atomu üzerinde tek dişli koordine olurken, HOR ligantı primidin halkasının karboksilin O ve N atomları üzerinden dianyonik ve çift dişli davranarak Cd(II) iyonuna koordine olmuştur. Bu sonuç kompleksin IR spektrumu tarafından da desteklenmektedir. Altılı koordinasyonu su ligantları tamamlamaktadır. Cd(II) iyonun çevresindeki bağ mesafelerine ve bağ açılarına (Tablo 4.14) dikkat edildiğinde, kompleks çevresinin bozunmuş oktahedral geometride olduğu görülmektedir. Cd–O_{HOR} (2,287(2)Å) ve Cd–N_{3HOR} (2,260(2)Å)’ nin bağ mesafeleri daha önceden çalışılmış [Cu(HOR)(H₂O)₂]_n (1,948(2)Å), (1,975(2)Å) (Ha ve ark.1999), [Cu(HOR)(NH₃)₂] (1,962(3)Å), (2,005(3)Å) (Mutikainen ve ark.1980), [Co(HOR)(H₂O)₄].H₂O (2,057(2)Å), (2,094(2)Å) (İçbudak ve ark.) ve [Ni(HOR)(H₂O)₄].H₂O (2,023 Å), (2,049 Å) (Sabat ve ark 1980) kompleksindeki bağ mesafelerinden daha uzundur. HOR ve QX ligantlarının r.m.s sapmalarından (sırasıyla: 0,0292 Å ve 0,0099 Å), bu ligantların hemen hemen düzlemsel olduğu anlaşılmaktadır.

QA ligantının N1–C13 (1,308 (3) Å ve N2–C12 (1,308 (4) Å bağ uzunlukları N1–C6 (1,381 (3)Å) ve N2–C11 (1,365 (3)Å) bağ uzunluklarından daha kısadır. QA için bulunan bu değerler literatürde yer alan $[ZnCl_2(QX)_2]$ kompleksine ait N1–C13 (1,320 Å), N2–C12 (1,311 Å), N1–C6 (1,376 Å) ve N2–C11 (1,363 Å) (Rong ve ark.2006; Dinesh ve ark. 2006; Chowdhury ve ark. 2001) bağ mesafeleriyle uyumludurlar. C13–N1–C6 ve C11–N2–C12 açıları yaklaşık olarak birbirine eşit olup, literatürlerde yer alan (Rong ve ark.2006; Dinesh ve ark. 2006; Chowdhury ve ark. 2001) değerlerle karşılaştırılabilir büyüklükte dirler. Cd–O_{su} bağ mesafeleri de birbirine eşit (Tablo 4.14) iken, bu değerlerin Cd–O_{Hor} bağ mesafesinden (Tablo 4.14) biraz uzun olduğu görülmektedir. HOr ligantına ait C1–O4 bağ mesafesinin C1–O5 bağ mesafesinden daha uzun olmasının nedeni; ligantın O4 atomu üzerinden metale koordine olmasıyla ilgili olabilir. HOr ligantının diğer (C–O)_{HOr} bağ mesafeleri birbirleriyle uyum içindedirler. Komplekse ait bazı önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları tablo 4.14’ de verilmiştir.

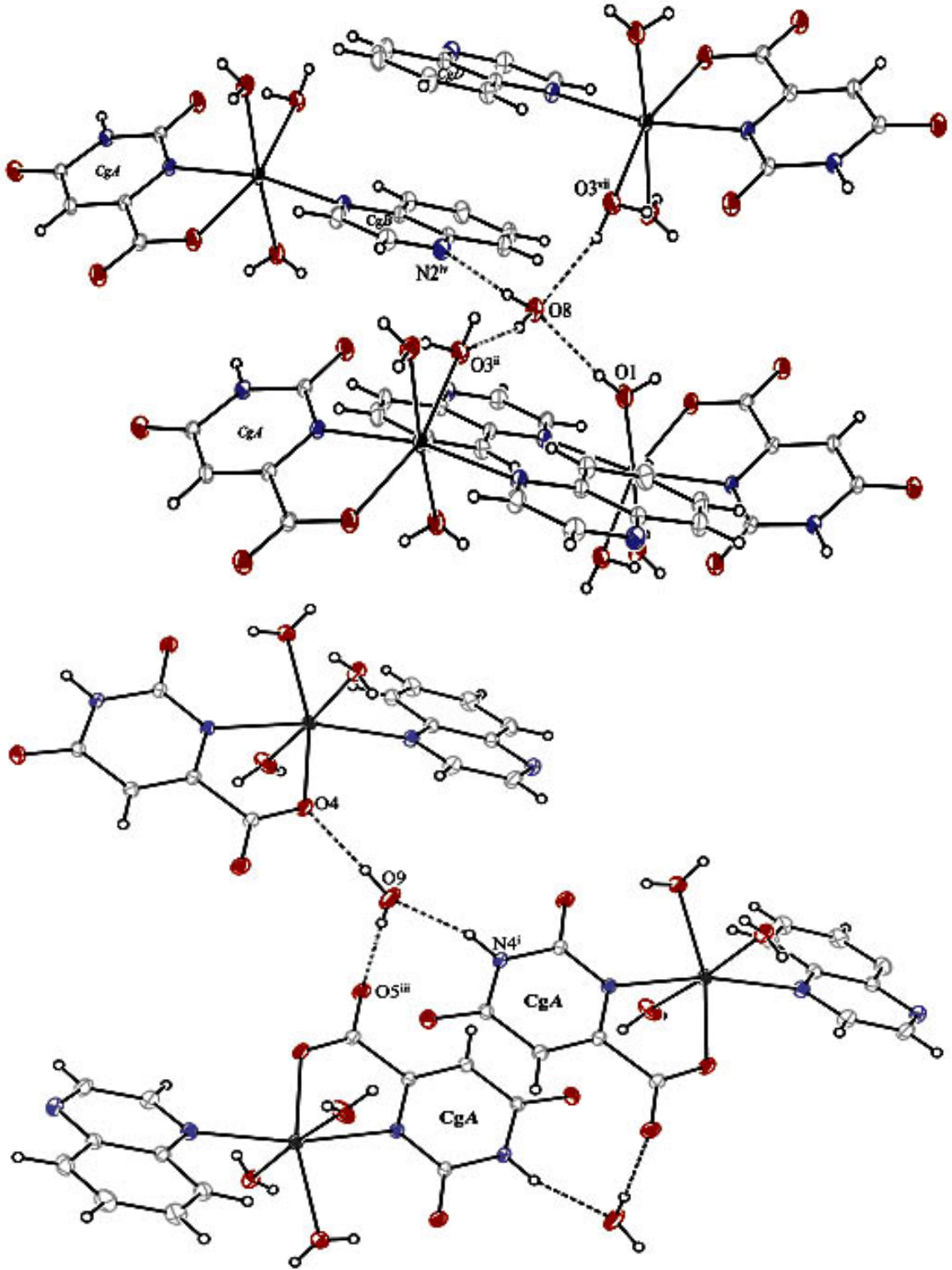
Kristalin üç boyutlu paketlenmesine hidrojen bağları önemli ölçüde katkı sağlamaktadır (Şekil 4.19). Ayrıca CgA–CgA^{vi} [3,6141(13) Å] (CgA: N3–C2–C3–C4–N4–C5, vi: $-x, 1-y, 1-z$) ve CgB–CgD^{iv} halkaları arasındaki [3,7124(16) Å] (CgB: N1–C6–C11–N2–C12–C13, CgD: C6–C7–C8–C9–C10–C11, iv: $-x, -y, -z+1$) $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri de paketlenmeye katkı sağlamaktadır. Kristalin paketlenmesinde kristal su molekülleri taşıyıcı olarak önemli katkılarda bulunmaktadırlar. Orotat ligantının N ve O atomları üzerinden komşu su ligantları ile hidrojen bağları yaptığı görülmektedir (Şekil 4.18). Komplekse ait hidrojen bağlarının tamamı tablo 4.15 de verilmektedir.

Tablo 4.13. *mer*-[CdHO_r(H₂O)₃(QX)].2H₂O kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.

Deneysel Formül	C ₁₃ H ₁₈ CdN ₄ O ₉
Formül Ağırlığı	486,71
Sıcaklık (K)	293 (2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P $\bar{1}$
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	7,2109 (5) ; 10,0958 (8); 12,6633 (9)
α, β, γ (°)	98,468(6); 97,218 (6); 104;008(6)
V (Å ³)	872,13 (11)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,310
D _{hes} (Mg m ⁻³)	1,853
Kristal boyutu (mm)	0,590 × 0,397 × 0,260
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	2,91– 27,84
Ölçülen yansımalar	14672
Bağımsız yansımalar	4073
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler Yöntemi
Son R indisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R ₁ =0,0290 ; wR ₂ =0,0768
Goof değeri	1,036
$\Delta\rho_{\text{mak.}}$ ve $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,595, -1,100



Şekil 4.17. *mer*-[CdHOr(H₂O)₃(QX)].2H₂O kompleksinin görüntüsü.



Şekil 4.18. *mer*-[CdHOr(H₂O)₃(QX)].2H₂O kompleksinin bazı hidrojen bağları i: $x, 1+y, z$; ii: $1-x, 1-y, 1-z$; iii: $1-x, -y, -z$; iv: $1-x, -y, 1-z$; vii: $x-1, y, z$; viii: $1-x, 1-y, -z$).

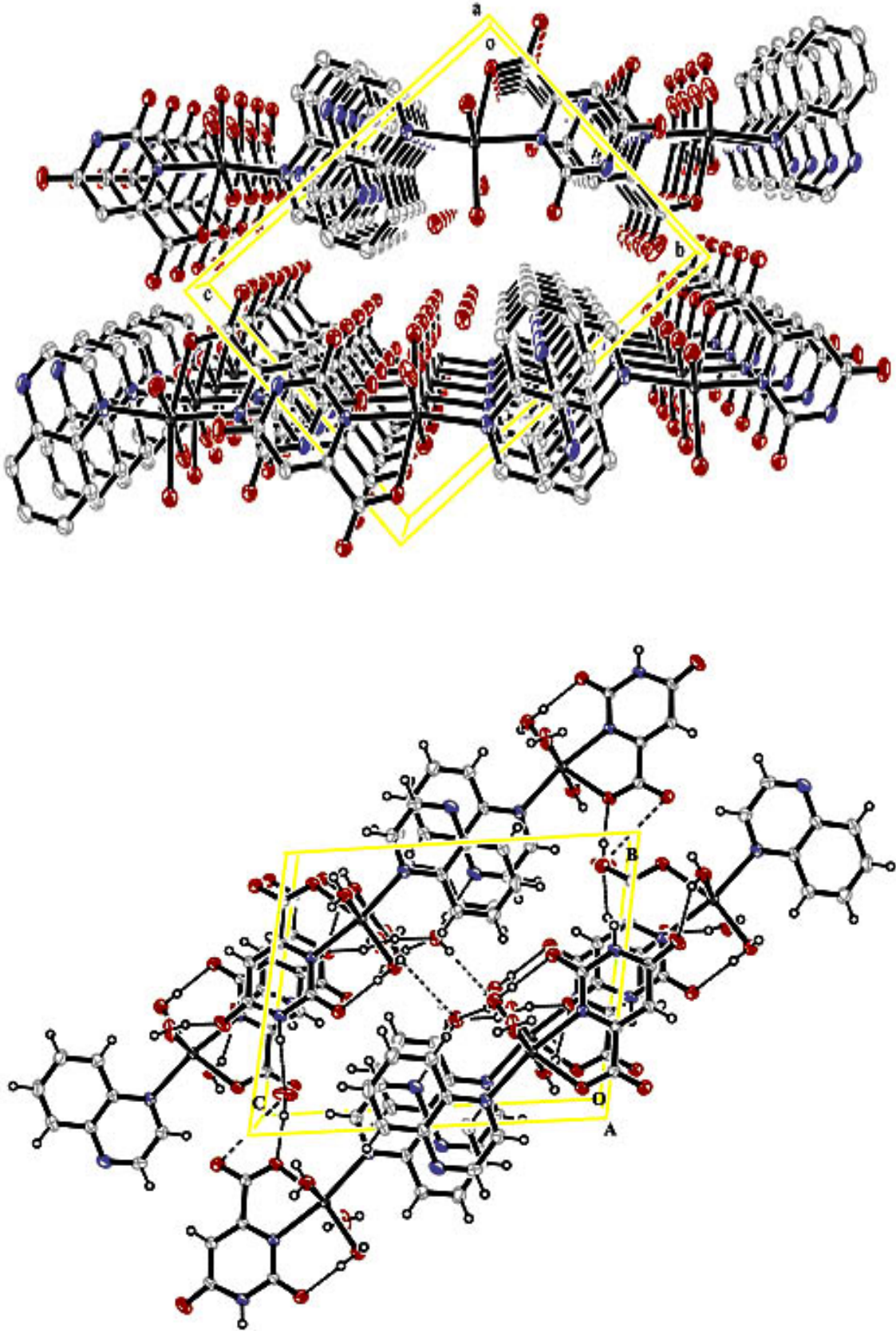
Tablo 4.14. *mer*-[CdHOr(H₂O)₃(QX)].2H₂O kompleksinin seçilmiş geometrik parametreler(Å °).

<i>Bağ uzunlukları</i>			
Cd1–O1	2,303 (2)	N1–C6	1,381 (3)
Cd1–O2	2,328 (2)	N1–C13	1,308 (3)
Cd1–O3	2,3346 (19)	N2–C11	1,365 (3)
Cd1–O4	2,2865 (17)	N2–C12	1,308 (4)
Cd1–N1	2,315 (2)	C1–O4	1,252 (3)
Cd1–N3	2,2601 (18)	C1–O5	1,246 (3)
C4–O6	1,244 (3)	C5–O7	1,250 (3)
<i>Bağ açıları</i>			
O1–Cd1–O3	87,64 (8)	O2–Cd1–N1	87,83 (8)
O1–Cd1–O4	94,62 (8)	O2–Cd–N3	96,16 (7)
O1–Cd1–N1	91,59 (8)	C6–N1–C13	116,7 (2)
O1–Cd–N3	85,52 (8)	C11–N2–C12	116,9 (2)
O2–Cd1–O3	87,17 (8)	O4–C1–C2	117,57 (19)
O2–Cd1–O4	90,80 (8)	O5–C1–C2	117,08 (19)

Tablo 4.15. *mer*-[CdHOr(H₂O)₃(QX)].2H₂O kompleksi için hidrojen bağları (Å, °).

D–H...A	<i>d</i> (D–H), Å	<i>d</i> (H...A) Å	<i>d</i> (D...A) Å	<(DHA), derece
N4–H4...O9 ⁱ	0,86	1,97	2,786(3)	157,9
O8–H2...O3 ⁱⁱ	0,71 (4)	2,18 (4)	2,871 (3)	166 (4)
O9–H5...O5 ⁱⁱⁱ	0,76 (5)	2,13 (5)	2,890 (4)	177 (5)
O8–H1...N2 ^{iv}	0,88 (5)	1,95 (5)	2,822 (3)	170 (4)
O2–H15...O5 ^v	0,73 (3)	2,08 (4)	2,789 (3)	162 (3)
O2–H16...O6 ^{vi}	0,69 (5)	2,18 (5)	2,806 (3)	153 (4)
O3–H11...O8 ^{vii}	0,82 (4)	1,97 (4)	2,762 (3)	161 (4)
O1–H17...O6 ^{viii}	0,77 (4)	1,94 (4)	2,686 (3)	164 (4)
O9–H6...O4	0,83 (6)	1,91 (6)	2,733 (3)	174 (5)
O3–H14...O7	0,77 (4)	1,85 (4)	2,598 (3)	162 (4)
O1–H18...O8	0,70 (4)	2,05 (4)	2,736 (3)	165 (4)

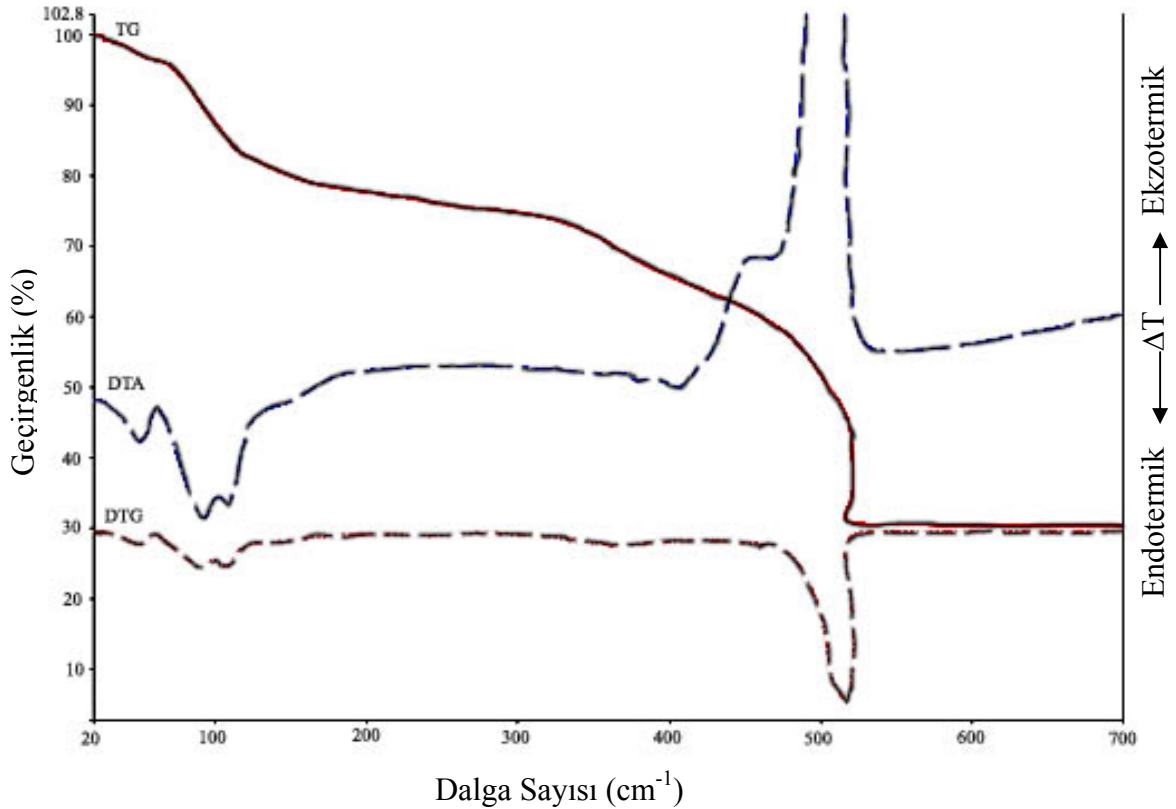
Simetri operatörleri: (i) $x, 1 + y, z$; (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $1 - x, -y, -z$; (iv) $1 - x, -y, 1 - z$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $-x, 1 - y, -z$; (vii) $x - 1, y, z$; (viii) $1 - x, 1 - y, -z$.



Şekil 4.19. $mer-[CdHOr(H_2O)_3(QX)].2H_2O$ kompleksinin paketlenmesi.

4.1.12. *mer*-[CdHOr(H₂O)₃(QX)].2H₂O kompleksinin Termal Analizi

mer-[Cd(HOr)(H₂O)QX].2H₂O kompleksinin termal bozunması açık havada 1000 °C' ye kadar takip edilmiştir (Şekil 4.20). Kompleksin termal analizi, bozunmanın dört aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. Birinci aşama 74 ve 116 °C' de tüm su moleküllerinin endotermik olarak kütle kaybını göstermektedir (DTG_{max.}= 111 °C). Deneysel kütle kaybının %18,80; hesaplanan kütle kaybının %18,49 olduğu anlaşılmaktadır. İkinci ve üçüncü aşamalarda 117–211 °C ile 292–419 °C aralığında QX ve oratat ligantları bozunmaktadır (DTG_{max.}= 152 ve 309 °C). Son bozunma ürünü CdO' dur (Bulunan %73,98; hesaplanan %73,62).



Şekil 4.20. *mer*-[CdHOr(H₂O)₃(QX)].2H₂O kompleksinin termal bozunma eğrileri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hazırlanan $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$, $(chaH)_2[Cu(HO_r)_2(cha)].2H_2O$, $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ ve $mer-[CdHOr(H_2O)_3(QX)].2H_2O$ komplekslerin kırmızı-altı spektrumları kaydedildi. Spektrumlardan ligantların karakteristik titreşim frekansları belirlendi.

$[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ ' ın spektrumunda birden fazla karbonil gerilme bandının varlığı yapıda farklı tipte bağlanmış sac iyonun olduğunu gösterir. Yapıdaki tamamlayıcı sac' ın frekansı ve koordine olan sac' ın mavi ile kırmızıya kayan bandların titreşim değerlerinin literatürdeki (Zhang, 1994) değerlerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Tham ligantına ait şiddetli, geniş NH ve OH bandları üst üste çakıştıklarından birbirinden ayırt edilememiştir.

$(chaH)_2[Cu(HO_r)_2(cha)].2H_2O$ kompleksinin kırmızı-altı spektrumunda gözlenen N-H bandları, cha ligantlarından ikisinin hidrojen kazandığı ve metale koordine olmadığını, üçüncü cha ligantının ise metale koordine olduğunu göstermektedir. Değişik literatürlerde tek, çift, üç dişli davranan ya da yapıya tamamlayıcı iyon olarak katılan orotik asitin çalışmamızı oluşturan üç kompleksde de çift dişli davrandığı görülmüştür.

Çalıştığımız komplekslerin kırmızı-altı spektrumlarında O-H titreşim frekanslarının incelenmesi sonucunda; $(chaH)_2[Cu(HO_r)_2(cha)].2H_2O$ kompleksinde metale bağlı H_2O bulunmazken yapıda kristal suyun olduğu, $mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ kompleksinde H_2O ' nun metale bağlı olduğu ve $mer-[CdHOr(H_2O)_3(QX)].2H_2O$ kompleksinde ise hem H_2O ' nun metale koordine halde hem de kristal suyun olduğu önerilmektedir

Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal komplekslerinin kırmızı-altı spektrumlarında; orotik asit titreşim frekansları, üç kompleksde de bu ligantın çift dişli davrandığını göstermektedir.

X-ışını kırınım tekniği analizinden $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ ve $(chaH)_2[Cu(HO_r)_2(cha)].2H_2O$ komplekslerinin uzay grupları $P2_1/c$, kristal sistemleri monoklinik ve birim hücrelerinde dört molekül olduğu saptanmıştır.

$mer-[Ni(HOr)(H_2O)_2(ata)_2]$ ve $mer-[CdHOr(H_2O)_3(QX)].2H_2O$ komplekslerinin uzay grupları $P\bar{1}$, kristal sistemleri triklinik ve birim hücrelerinde ise iki molekülden oluştuğu görülmüştür. Zn(II), Ni(II), Cd(II) iyonlarının altılı koordineye

sahip ve çevresinin bozunmuş oktahedral geometride olduğu, Cu(II) iyonu ise beşli koordinasyona sahip, çevresinin bozunmuş kare pramit geometride olduğu belirlenmiştir.

Zn(II) iyonuna tham ligantlarından biri çift (N ve O atomları üzerinden), diğeri üç dişli davranarak (N,O,N atomları üzerinden) koordine olmuştur. Sac ligantlarından biri altılı koordineyi tamamlamakta, diğer sac molekülü ise tamamlayıcı iyon olarak yapıya katılmaktadır. Tham ligantlarının $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ kompleksinin yapısına katılmaları bu çalışmanın özgünlüğü açısından son derece önemlidir. Çünkü şimdiye kadar çeşitli sac ligantlarıyla çok sayıda metal kompleksleri çalışması olmasına rağmen, değişik koordinasyonlu tham ligantlarının metal komplekslerine rastlayamadık. Yapıdaki her iki tham ligantının da koordine olması ve bu ligantların koordine biçimleri (çift dişli ve üç dişli) bu önemi daha da arttırmaktadır.

Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal komplekslerinde (N ve O atomları üzerinden) çift dişli davranan HO_r ligantının yaptığı bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürde yer almış bazı çalışmalarla karşılaştırılmış ve bunlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca aynı metal iyonuna iki tane HO_r ligantının koordine olduğu Cu(II) metal kompleksi, şimdiye kadar yapılan ilk metal kompleksi çalışması olduğu kanısındayız. Bu çalışmada vardığımız başka önemli bir sonuçlardan ise; HO_r ligantlarının kendi aralarında DA:AD tipi hidrojen bağları yapmalarındadır. Bu tür hidrojen bağları protein sentezi için RNA'nın urasil organik bazı ile DNA'nın adenin organik bazı arasında yapılır. Protein sentezinde gerekli şifrelerin DNA'dan RNA'ya aktarılabilmesi için bu hidrojen bağları büyük önem taşımaktadır.

Cd(II) iyonuna HO_r ligantının yanı sıra iki tane QX ligantı N atomu üzerinden ve üç su ligantı koordine olmuş, iki tane kristal su molekülü ise tamamlayıcı iyon olarak yapıya katılmışlardır.

Ni(II) iyonuna ise yine N ve O atomları üzerinden HO_r ligantı, N atomu üzerinden iki tane ata ligantı ve iki tane su ligantı koordine olmaktadır.

Cu(II) iyonuna ise HO_r ligantları dışında bir tane cha ligantı koordine olurken diğer cha ligantları tamamlayıcı iyon olarak yapıya katılmışlardır.

X-ışını kırınım tekniğiyle ulaşılan sonuçlar IR spektroskopisi sonuçlarıyla da uyuşmaktadır.

Komplekslerin kristal paketlenmeleri büyük oranda hidrojen bağlarıyla ve kısmende $\pi \dots \pi$ etkileşimleri ile sağlanmıştır. Özellikle kristal su molekülleri bu paketlenmelerde hidrojen bağı taşıyıcısı olarak önemli katkılar sağlamaktadır.

Üçüncü kısımda $[\text{Zn}(\text{sac})(\text{tham})_2](\text{sac})$ ve $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HO}_r)_2(\text{cha})].2\text{H}_2\text{O}$, $\text{mer}-[\text{Ni}(\text{HO}_r)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ata})_2]$ ve $\text{mer}-[\text{CdHO}_r(\text{H}_2\text{O})_3(\text{QX})].2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal değişimleri incelendi. $[\text{Zn}(\text{sac})(\text{tham})_2](\text{sac})$ kompleksinde önce tham ligandı (160–469°C) aralığında, sonra sac ligandı (496–585)°C aralığında ekzotermik olarak uzaklaşmaktadır. Diğer komplekslerde ilk olarak su ligantları endotermik olarak, sonraki ikinci basamakta ilgili ligantlar bozunmaktadır. Tüm komplekslerde ortak olan üçüncü ve dördüncü basamaklarda önce organik kalıntı ve en son basamakta ise M-O bozunması egzotermik olarak gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada kırmızı-altı spektroskopisi, x-ışınları kırınımı ve termal analiz tekniğiyle incelenen kompleksler daha farklı spektroskopik yöntemlerle de incelenebilir. Kullanılan ligantlar başka geçiş metalleriyle hazırlanıp, yapılarının aydınlatılması, bu ligantların ve geçiş metallerin kullanım alanları için son derece önemlidir. Bu nedenle burada bahsi geçen ligantların değişik geçiş metalleri kullanılarak, literatüre farklı geçiş metal komplekslerinin kazandırılması ve bunların aydınlatılmasında farklı spektroskopik yöntemlerin kullanılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

Ager, D. J., Pantaleone, D. P., Henderson, A., Katritzky, L., Prakash, I., Walters, D. E., Angew., 1998. Chem. Int. Ed. 37, 1802.

Aruna, K., Rajagopalan, R., Penumathsa, S. V., and Menon, V. P., 2004.

Fundamental and Clinical Pharmacology 18, 565.

Asgedom, G. & Rao, C. P. 1996. Inorg. Chem. 35, 5674–5683.

Brock, E. D., Lewis, D. M., Yousaf T. I., and Harper, H. H., 1999. The Procter and Gamble Company, USA, World Patent WO 9951688.

Buerger, M., 1962. X-ray Crystallography, John Wiley&Sons Inc., New York.

Bulut, A., İçbudak, H., Yeşilel, O. Z., Olmez, H., Büyükgüngör, O., 2003. Acta Crystallogr. E59, m736.

Castan, P., Colacio E. –Rodriguez, Beauchamp, A. L., Cros, S., Wimmer, S., 1990. J. Inorg. Biochem. 38, 225.

Castellano, E. E., Piro, O. E., Parajon-Costa, B. S., ve Baran, E. J., 2002. Z. Naturforsch. Teil B, 57, 657-660.

Chang, R., 1971. Basic Principles of Spectroscopy, Mc Graw- Hill, New York.

Chen, L. J., Lu, C. Z., He, X., Zhang, Q. Z., Yang, W. B., and Lin, X. H., 2006. J. Solid State Chem. 179, 2541.

Chowdhury, K., Mukhopadhyay, R., Mukherjee, M., Broderic, C. K., and Kundub, N. G., 2001. Acta Crystallogr. E57, o794.

Cornman, C. R., Colpas, G. J., Hoeschele, J. D., Kampf, J. & Pecoraro, V. L. (1992). J. Am. Chem. Soc. 114, 9925–9933.

Cotton, F. A., 1963. Chemical Application of Group Theory: Interscience, New York.

Cullity, B. D., 1956. X-Ray Diffraction. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Pub. Com., USA.

Çakır, S., Bulut, İ., ve Aoki, K., 2003. J. Chem. Crystallogr. 33, 875-883.

Dailey, S., Feast, J. W., Peace, R. J., Sage, I. C., Till, S., and Wood, E. L., 2001. J. Mater. Chem. 11, 2238.

Daniels, T., 1973. Thermal Analysis. Kogan Page Ltd., London, 272p.

- Darenbourg, D. J., Larkins, D. L., Reibenspies, J. H., 1998.** Inorganic Chemistry 37 6125.
- Deng, R. M. K., Bilton, C., Dillon, K. B., 2000.** Acta Crystallogr. C. C56, 142.
- Dey, M., Rao, C. P., Saarenketo, P. K. & Rissanen, K. 2002.** Inorg. Chem. Comm. pp. 380–383.
- Dey, M., Rao, C. P., Saarenketo, P., Rissanen, K. & Kolehmainen, E. 2002.** Eur. J. Inorg. Chem. pp. 2207–2215.
- Dikmen, E., 1985.** Enstrümental Analiz. İstanbul: Çağlayan Kitabevi. 320-364]
- Dinesh, R., Deshmukh, M. B., Jadhav, S., and Kanwala, P., 2006.** Acta Crystallogr. E62, o2356.
- Erdik, E., 1998.** Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Ankara: Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti. 82-91
- Falvello, L., R., Ferrer, D., Soler, T. ve M. Tomás, M., 2003.** Acta Crstallogr. C59, m149)
- Farrugia, L. J., 1997.** J. Appl. Cryst., 30, 565.
- Falvello, L. R. , Ferrer, D., Soler, T., and Tomás, M. , 2003.** Acta Crstallogr. C59, m149.
- Gao, H. L., Huang, K. C., Yamasaki, E. Y., Cham, K. K., Chohan, L., and Snapka, R. M. , 1999.** Proc. Natl Acad. Sci. USA, 96, 12168.
- Gazit, A., App, H., McMahon, G., Chen, J., Levitzki, A., and Bohmer, F. D. 1996.** J. Med. Chem. 39, 2170.
- Geronikaki, A.A., Hadjipavlou J.D.-litina, 1993.** Pharmazie, 48, 948.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Vitrobo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 1992.** Reprinted 1995, Fundamentals of Crystallography. International Union of Crystallography Oxford University Press.
- Grupce, O., Javanovski, G., Kaitner B., and Naumov, P., 2001.** 42 ,926-934.
- Ha, T. T. B., Larsonneur A.M. –Galibert, Castan, P., Jaud, J., 1999.** J. Chem. Crystallogr. 29, 565.
- Hernanz, A., Billes, F., Bratu, I., Navarro, R., 2000.** Biopolymers 57, 187.

- Ha, T.T.B., Larssonneur A.M. –Galibert, Castan, P., Jaud, J., 1999.** J. Chem. Crystallogr. 29, 565.
- Hadjipavlou-litina, J.D., Geronikaki, A.A., E. D. Sotiropoulou, 1993.** Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol., 79, 355.
- Haider, S. Z., Malik, K. M. A., Das and Hurthause, 1999.** Acta Crystallogr, C40, 1147. 14.
- Ibatullin, U. G., Petrushina, T. F., Leitis, L. Y., Minibaev, I. Z., and Logvin, B. O., 1993.** Khim. Geterotsikl. Soedin 715.
- İçbudak, H., Yılmaz, V. T., Olmez, H., 1998.** J. Therm. Anal. Calorimetry, 53, 843.
- İçbudak, H., Olmez, H., Yeşilel, O. Z., Arslan, F., Naumov, P., Jovanovski, G., Ibrahim, Usman, A. R., Fun, A., Chantrapromma, H., S., Ng J., S. W., 2003.** Mol. Struct. 657, 255. **İçbudak, H., Naumov, P. , Ristova, M. ve Jovanovski, G., 2001.** J. Mol. Struct. 606, 77-86).
- İçbudak, H., Yılmaz, V. T., 1997.** Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. 27, 1517.
- İçbudak, H., Olmez, H., Yeşilel, O. Z., Arslan, F., Naumov, P., Jovanovski, G., Ibrahim, Usman, A. R. , Fun, H. K., Chantrapromma, S., Ng, S. W., 2003.** J. Mol. Struct. 657, 255.
- James, S. T., Mingos, D. M. P., Xu, X., White, A. J. P., Williams, D. J. 1998.** J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1335.
- JASCO Corporation 1996-1997** Version 1.27.00 (Build 1).
- Johns, C. A., Hossain, G. M. g., Malik, K. M. A., Haider, S. Z., Roman, U. K. R., 2001** Polyhedron 20, 726.
- Josef, M., and D. Kiril, 1993.** Acta Crystallogr. C49, 592.
- Karipides, A., and Thomas, 1986.** B. Acta Crystallogr. C42, 1705.
- Keatch, C. J. and Dollimore, D., 1975.** An Introduction to Thermogravimetry. 2nd E., Heyden-Son Ltd., london, 194p.
- Kittel, C., 1986.** Introduction to Solid State Physics, 6th edition, John Willey & Sons, Inc.
- Kogane, T., Koyama, N., Ishida, T., and Nogami, T., 2007.** Polyhedron *in pres.*

- Kose, D. A., Zumreoglu B.–Karan, Unaleroglu, C., Şahin, O., and Büyükgüngör, O., 2006.** J. Coord. Chem. 59, 2125.
- Kose, D. A., Zümreoğlu B.–Karan, Şahin, O., Büyükgüngör, O., 2006.** J. Mol. Struct. 789, 147.
- Kürkçüoğlu, G. K., Kantarcı, Z., Coşkun, R., Şenyel, M., 2003.** Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 45, 129.
- Ladd, M. F. C., & Palmer, R. A., 1985,** Structures Determination by X-ray Crystallography, Plenum Press, New York
- Landee, C. P., Delcheva, A., Galeriu, C., Pena, G., Turnbull, M. M., and Willett, R. D., 2003.** Polyhedron 22, 2325.
- Lindroos, S., and Lumme, P., 1990.** Acta Crystallogr. C46, 2039.
- Lutz, M., 2001.** Acta Crystallogr. E57, m103.
- Li, W., Zeng, T. ve Li, Y., 2006.** Acta Cryst., E62, 3432-3433
- Li, Z.-X. ve Zhang, X.-L., 2005.** Acta Cryst., E61,1755-1756
- Lehninger, A., 1970.** Biochemistry, Worth Publishers Inc., New York, p. 661.
- Leberman, J., Kornberg, A., Simms, E. S. , 1955.** J. Biol. Chem. 215, 403.
- Li, X., Cao, R., Bi, W., Sun, D., Hong, M., 2003.** Acta crystallogr. E59, m228
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R.,**
- Maistralis, G. Koutsodimou, A., Katsaros, N., 2000.** Trans. Met. Chem. 25, 166.
- Markowitz, B. M. E., Turnbull M. M., and Awwadi, F. F., 2006.** Acta Crystallogr. E62, m1278.
- Mentzafos, D., Katsaros, N., Terzis, A., 1987.** Acta Crystallogr. C43, 1905.
- Moon, H.-S., Kim, C.-H. ve Lee, S.-G., 2004.** J. Coord. Chem. 57, 1425-1430.
- Mutikainen, I., Lumme, P., 1980.** Acta Crystallogr. B36, 2233.
- Mutikainen, I., 1985.** Finn. Chem. Lett. 193.
- Nakamoto, K., 1978,** Infrared And Raman Spectra of Inorganic And Coordination Compounds, John Willey And Sons, New York , p. 448.
- Nakamoto, K., 1986.** Infrared and raman spectra of Inorganic and Co-ordination Compounds, Wiley&Sons, New York, pp.150.
- Nam, G., Lee, J. C., Chi, D. Y., and Kim, J.–H., 1990.** Bull. Kor. Chem. Soc. 11, 383.

- Naumov, P., Ristova, R., Jovanovski, G., 2002.** J. Mol. Struct. 606, 77 ().
- Naumov, P., Jovanovski, G., B. Drew, M. G., Weng, Ng, 2001.** Inorg. Chim. Acta, 314, 154.
- Naumov, P., Jovanovski, G., Jordanovska, V., Boyanov, B., 1999.** J. Serb. Chem. Soc. 64, 609.
- Odabaşı, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngör O., and Lönnecke, P. 2003.** Acta Crystallogr. C, C59, o616-o619.
- Ohkubo, M., Kuno, A., Nakanishi, I., and Takasughi, H., 1995.** Chem. Pharm. Bull. 43, 1497.
- Olmez, H. , Icbudak, H., Yeşilel, O. Z., Arici, C., Ulku, D., 2004.** Z. Kristallogr. 219, 300.
- Paşaoğlu, H., 1993.** Geçiş Metallerinin Bazı Tetrasiyanonik Bileşiklerinin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Saptanması, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 72 s.
- Plater, M. J., J. Foreman, M. R., Skakle, J. M. S., and Howie, R. A., 2002.** Inorg. Chim. Acta 332, 135.
- Rong, L. C., Li, X. Y., Yao, C. S., Wang, H. Y., and Shi, D. Q., 2006.** Acta Crystallogr. E62, o1959.
- Ross, J. N., Low, J. N., Fernandes, C., Wardell J. L., and Glidewell, 2001.** Acta Crystallogr. C, C57, 949-951.
- Sabat, M., Zglinska, D., and Jezowska B. –Trzebiatowska, 1980.** Acta Crystallogr. B36, 1187.
- Satsangi, K., Misra, V.S., 1983.** Pharmazie, 38, 341.
- Schager, H. & von Jagow, G. 1987.** Anal. Biochem. 166, 368±379.
- Sehlstedt, U., Aich, P., Bergman, J., Vallberg, H., Norden, B., and Graslund, A. 1998.** J. Mol. Biol. 278, 31.
- Sheldrick, G. M., 1997.** SHLEXS-97 and SHELXL-97. Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
- Silva, M. R., Paixao, J. A. , Beja A. M. ve Veiga, L. A., (2001).** Acta Cryst. C57, 421±422
- Sun, D., Cao, R., Liang, Y., Hong, M., Zhao, Y., and Weng, J., 2002.** Aust. J. Chem. 55, 681.

- Stout, G. H. & Jensen, L. H., 1989.** X-ray Structure Determination. John Willey and Sons, 453 p., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Tahir, M. N., Ülkü, D., Atakol, O., Kenar, A., 1996.** Acta Crystallogr. C52, 2178.
- Towler, M., ve Streek, V., J. , 2006.** J. Appl. Cryst., 39, 453-457.
- Ucar, I. , Bulut, A., Yesilel, O.Z. , Olmez, H., and Büyükgüngör, O., 2004.** Acta Crystallogr. C60, m563.
- Uchikawa, O., Fukatsu, K., Suno, M., Aono T., and Doi, T., 1996.** Chem. Pharm. Bull. 44, 2070.
- Wilson, Jr. E. B., Decius, J. C. Cross, P. C., 1955.** Moleküler Vibrations, The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Mc-Graw-Hill Book Company.
- Xing, L., Rong, C., Dao S. –Feng and Mao H.–Chun, Chinese, 2002.** J. Struct. Chem. 21, 374.
- Xing, L., Rong, C., Dao. S. –Feng, and Mao, H.–Chun, Chinese, 2002.** J. Struct. Chem. 21, 374.
- Yeşilel, O. Z., Ölmez, H., Uçar, İ., Bulut, A., Kazak, C., 2005.** Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 3100.
- Yeşilel, O.Z., Soylu, M. S. , Ölmez, H., and Büyükgüngör, O., 2006.** Polyhedron 25, 2985.
- Yeşilel, O. Z., Ölmez H., 2006.** J. Ther. Anal. Calorim. 86, 211)
- Yeşilel, O. Z., Olmez, H., İçbudak, H., Büyükgüngör, O., 2005.** Z. Naturforsch. 60b, 1138.
- Yeşilel, O. Z., Tezcan, F., Olmez, H., Paşaoğlu, H., Büyükgüngör, O., 2005.** Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 2497.
- Yun, S. S., Moon, H. S., Kim, C. H., Lee, S. G., 2004.** J. Coord. Chem. 57, 17.
- Yun, S.-S., Moon, H.-S., Kim, C.-H. ve Lee, S.-G., 2004.** J. Coord. Chem., 57, 17-23)
- Yüce, S., Albayrak, Ç., Odabaşı, M., Büyükgüngör, O., 2006.** Acta Crystallogr C. C62, o389-o393.
- Zhang, 1994.** Transition Met. Chem. 19, 446-448

7. ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Adıyaman İli, Kuştepe Köyünde doğdum. Kuştepe Köyü İlkokulu ve M. Akif ERSOY İlköğretim Okulunda ilköğretimimi tamamladım. Orta öğretimimi Adıyaman Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamladım. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünden 2001 yılında mezun oldum. 2002 yılında Şanlıurfa\ Siverek İlçesi Mustafa Kemal Lisesinde Öğretmenlik hayatıma başladım. Halen Samsun\ Bafra ilçesinde öğretmenliğe ve Yüksek Lisans Eğitimime devam etmekteyim.

Kamber AKDAĞ