

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**FARKLI DİAMİN TÜREVİ LİGANDLAR İLE DİSİYANAMİD
İÇEREN Cu(II) ve Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

İLKAY ERDURMAZLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Çiğdem HOPA (Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Figen KURTULUŞ
 Doç. Dr. Sema ÇARIKÇI

BALIKESİR, EKİM -2023

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**FARKLI DİAMİN TÜREVİ LİGANDLAR İLE DİSİYANAMİD İÇEREN Cu(II) ve Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

İLKAY ERDURMAZLI

(imza)

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından
(2022/071) no'lu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

FARKLI DİAMİN TÜREVİ LİGANDLAR İLE DİSİYANAMİD İÇEREN Cu(II) VE Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLKAY ERDURMAZLI

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. ÇİĞDEM HOPA)

BALIKESİR, EKİM - 2023

Diamin türevleri, pek çok biyolojik olarak aktif molekülün yapısında yer alan önemli bileşiklerdendir. Bunlar yalnızca doğal ürünlerde önemli motifler olmakla kalmaz, aynı zamanda asimetric kataliz, supramoleküler kimya ve tıbbi kimya gibi pek çok alanda çeşitli yararlı uygulamalara sahiptirler. Örneğin son yıllarda kemoterapide kullanılan çeşitli platin 1,2-diamino kompleksleri üzerinde yapılan çalışmalar, bunların cis-platin bileşiklerine göre daha düşük toksisiteye sahip olduğunu göstermekte ve ilaç direncini azaltmak için bu bileşikler yerine antitümör ajanlar olarak kullanımları değerlendirilmektedir. Pseudohalojenür ligandı olan disiyanamid (dca), supramoleküler kimya ve kristal mühendisliğinde bir yapı taşı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Dca üç potansiyel nitrojen donör bölgesine sahip olduğundan metal iyonlarını çeşitli şekillerde koordine ederek mononükleer, çok çekirdekli ve ayrıca 1D, 2D ve 3D ağlar gibi çeşitli mimarilere sahip bileşiklerin hazırlanmasına olanak tanır:

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında, diamin türevi ligandları (1,3-diaminopropan (DAP), 2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (DAP-DM), 2-hidroksi-1,3-propandiamin (DAP-OH)) yanında yardımcı ligand olarak disiyanamid (dca) ligandını içeren Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin sentez ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. $[Cu_2(CH_3COO)(DAP-OH)(dca)_2]_n$, $[Ni(DAP)_2(dca)_2]$ ve $[Ni(DAP-DM)_2(dca)_2]$ kompleksleri tek kristal olarak elde edilerek yapıları tek kristal X-ışını difraksiyonu analizi ile aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Diamin, disiyanamid, metal kompleksi, tek kristal, koordinasyon polimeri

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DICYANAMIDE CONTAINING Cu(II) AND Ni(II) COMPLEXES WITH DIFFERENT DIAMINE DERIVATIVE LIGANDS

MSC THESIS

ILKAY ERDURMAZLI

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. CIGDEM HOPA)

BALIKESİR, OCTOBER - 2023

Diamine derivatives are very important compounds in many biologically active molecules. They are not only significant motifs in natural products, but also have various useful applications in asymmetric catalysis, supramolecular chemistry and medicinal chemistry. For example, studies on various platinum 1,2-diamino complexes used in chemotherapy in recent years have shown that they have lower toxicity than cis-platinum compounds, and their use as antitumor agents instead of these compounds is being evaluated to reduce drug resistance. The pseudohalide ligand dicyanamide (dca) has been widely used as a building block in supramolecular chemistry and crystal engineering. Since dca has three potential nitrogen donor sites, it can coordinate metal ions in various ways which allows the preparation of compounds with various architectures such as mononuclear, polynuclear, as well as 1D, 2D and 3D (D: Dimensional) networks:

In this Master's thesis, synthesis and characterization studies of Cu(II) and Ni(II) complexes containing diamine derivative ligands (1,3-diaminopropane (DAP), 2,2'-dimethyl-1,3-propandiamine (DAP-DM), 2-hydroxy-1,3-propandiamine (DAP-OH)) and dicyanamide (dca) ligand as co-ligand were carried out. $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$, $[\text{Ni}(\text{DAP})_2(\text{dca})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{DAP-DM})_2(\text{dca})_2]$ complexes were obtained as single crystals and their structures were characterized with single crystal X-ray diffraction analysis.

KEYWORDS: Diamine, dicyanamide, metal complex, single crystal, coordination polymer

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Geçiş Metalleri	2
1.1.1 Geçiş Metallerinin Değerliği	2
1.1.2 Geçiş Metallerinin Renkleri	2
1.2 Aminler	3
1.2.1 Aminlerin Kimyasal Ve Fiziksel Özellikleri	3
1.2.2 Aminlerin Spektral Özellikleri	4
1.2.3 Diaminler.....	4
1.2.3.1 1,3-Diaminopropan (DAP)	5
1.2.3.2 2,2-Dimetil-1,3-propandiamin (DAP-DM)	5
1.2.3.3 2-Hidroksi-1,3-propandiamin (DAP-OH).....	6
1.3 Yalancı Halojenürler.....	7
1.3.1 Disiyanamid İyonu.....	8
1.4 Koordinasyon Polimeri	9
1.5 Literatür Özeti.....	12
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
2.1 Kullanılan Cihazlar.....	14
2.2 Kullanılan Kimyasallar.....	14
2.3 Kullanılan Ligandlar.....	14
2.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi.....	15
2.4.1 İD1 Kompleksinin Sentezi.....	16
2.4.2 İD2 Kompleksinin Sentezi.....	16
2.4.3 İD3 Kompleksinin Sentezi.....	17
3. BULGULAR.....	19
3.1 İnfrared (IR)Spektrumları.....	19
3.1.1 Ligandların IR Spektrumları.....	19
3.1.2 Kompleks Bileşiklerin IR Spektrumları.....	23
3.2 Kompleks Bileşiklerin Kristal Yapıları.....	26
3.2.1 [Cu ₂ (CH ₃ COO)(DAP-OH)(dca) ₂] _n (İD1) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	26
3.2.2 [Ni(DAP-DM) ₂ (dca) ₂] (İD2) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	33
3.2.3[Ni(DAP) ₂ (dca) ₂] (İD3) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	38
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	44
4.1 FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi.....	44
4.2 Tek Kristal X-Işını Verilerinin Değerlendirilmesi.....	46
4.3 Sonuç ve Öneriler.....	48
5. KAYNAKLAR.....	50
7. EKLER.....	54
ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu.....	1
Şekil 1.2: 1,3-diaminopropan (DAP)'ın açık yapısı.	5
Şekil 1.3: 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (DAP-DM)'ın açık yapısı	6
Şekil 1.4: DAP-OH oluşum reaksiyonu.....	6
Şekil 1.5: 2-hidroksi-1,3-diaminopropan (DAP-OH)'ın açık yapısı.....	7
Şekil 1.6: Disiyanamid iyonunun koordinasyon modları.....	9
Şekil 1.7: 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin oluşumu.....	10
Şekil 1.8: Cu(en) ₂ [Mn(dca) ₄] kristalinin yapısı.....	12
Şekil 1.9: [Cu{Pd(CN) ₄ } ₂ (pn)] kristalinin ORTEP çizimi.....	13
Şekil 1.10: [Cu(II)(dca) ₂ (en)] kompleksinin ORTEP çizimi.....	13
Şekil 2.1: [Cu ₂ (CH ₃ COO)(DAP-OH)(dca) ₂] _n Kompleksinin Sentezi.....	16
Şekil 2.2: [Ni(DAP-DM) ₂ (dca) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	17
Şekil 2.3: [Ni(DAP) ₂ (dca) ₂] Kompleksinin Sentezi	17
Şekil 2.4: İD1, İD2 ve İD3 Komplekslerinin genel sentez şeması.....	18
Şekil 3.1: Dca ligandının IR Spektrumu.....	19
Şekil 3.2: 1,3-diaminopropan (DAP) ligandının IR spektrumu.....	20
Şekil 3.3: 2-hidroksi-1,3-diaminopropan (DAP-OH) IR spektrumu.....	21
Şekil 3.4: 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (DAP-DM) IR spektrumu.....	22
Şekil 3.5: İD1 kompleksinin IR spektrumu.....	23
Şekil 3.6: İD2 kompleksinin IR spektrumu	24
Şekil 3.7: İD3 kompleksinin IR spektrumu.....	25
Şekil 3.8: İD1 kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü.....	27
Şekil 3.9: [Cu ₂ (CH ₃ COO)(DAP-OH)(dca) ₂] _n (İD1) Kompleksinin ORTEP çizimi.....	27
Şekil 3.10: İD1 kompleksinin polihedral görünümü.....	28
Şekil 3.11: [Cu ₂ (CH ₃ COO)(DAP-OH)(dca) ₂] _n (İD1) kompleksinin birim hücre görüntüsü.....	27
Şekil 3.12: İD1'de Cu(II) iyonlarının koordinasyon çevresi ve en geniş açı değeri.....	29
Şekil 3.13: [Cu ₂ (CH ₃ COO)(DAP-OH)(dca) ₂] _n (İD1) kompleksinin polimerik zincir yapısı.....	30
Şekil 3.14: [Cu ₂ (CH ₃ COO)(DAP-OH)(dca) ₂] _n (İD1) kompleksinin 3 boyutlu paketlemesi.....	30
Şekil 3.15: İD2 kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü.....	33
Şekil 3.16: [Ni(DAP-DM) ₂ (dca) ₂] (İD2) kompleksinin ORTEP çizimi.....	34
Şekil 3.17: İD2 kompleksinin polyhedral görünümü.....	34
Şekil 3.18: [Ni(DAP-DM) ₂ (dca) ₂] (İD2) kompleksinin birim hücre görüntüsü.....	35
Şekil 3.19: [Ni(DAP-DM) ₂ (dca) ₂] (İD2) kompleksinin paket yapısı.....	35
Şekil 3.20: İD3 kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü.....	38
Şekil 3.21: [Ni(DAP) ₂ (dca) ₂] (İD3) kompleksinin ORTEP çizimi.....	39
Şekil 3.22: İD3 kompleksinin polihedral görünümü.....	39
Şekil 3.23: [Ni(DAP) ₂ (dca) ₂] (İD3) kompleksinin birim hücre görüntüsü.....	40
Şekil 3.24: [Ni(DAP) ₂ (dca) ₂] (İD3) c eksenini boyunca büyümesi.....	40
Şekil 3.25: [Ni(DAP) ₂ (dca) ₂] (İD3) kompleksinin a eksenini boyunca paketlenmesi.....	41
Şekil 4.1: Asetat iyonunun metal atomu ile oluşturduğu yaygın koordinasyon modları.....	46

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Ligandların açık yapısı ve fiziksel özellikleri.....	15
Tablo 2.2: Sentezlenen koordinasyon bileşikleri ve kullanılan kodlar.....	16
Tablo 3.1: $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) kompleksine ait kristal verileri.....	31
Tablo 3.2: İD1 Kompleksi için Cu(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasında seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).....	32
Tablo 3.3: $[\text{Ni}(\text{DAP-DM})_2(\text{dca})_2]$ (İD2) kompleksine ait kristal verileri.....	36
Tablo 3.4: İD2 Kompleksi için Ni(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).....	37
Tablo 3.5: $[\text{Ni}(\text{DAP})_2(\text{dca})_2]$ (İD3) kompleksine ait kristal verileri.....	42
Tablo 3.6: İD3 Kompleksi için Ni(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).....	43
Tablo 4.1: Ligandlara ait karakteristik titreşimler.....	44

SEMBOL LİSTESİ

dca	: Disiyanamid
DAP	: 1,3-diaminopropan
DAP-OH	: 2-hidroksi-1,3-diaminopropan
DAP-DM	: 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan
IR	: İnfrared
EtOH	: Etil alkol
MetOH	: Metil alkol
DMF	: Dimetilformamid
a,b,c	: Hücre parametreleri
α,β,γ	: Hücre parametreleri
V	: Birim hücre hacmi
Z	: Birim hücredeki molekül sayısı
R	: Güvenirlilik faktörü
F	: Yapı faktörü
S	: Yerleştirme fonksiyonu
θ	: Saçılma açısı
WR	: Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
U(izo)	: İzotropik sıcaklık faktörü
U(eq)	: Eşdeğer izotropik sıcaklık faktörü
E.N.	: Erime noktası
K.N.	: Kaynama noktası

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici olan, önerilerini ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışmanım sayın Doç. Dr. Çiğdem HOPA' ya teşekkür ederim..

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans eğitimim süresince de maddi ve manevi hiç bir desteğini esirgemeyen AİLEM'e, bu süreçte beni her zaman motive eden DOSTLARIM'a teşekkürlerimi sunarım.

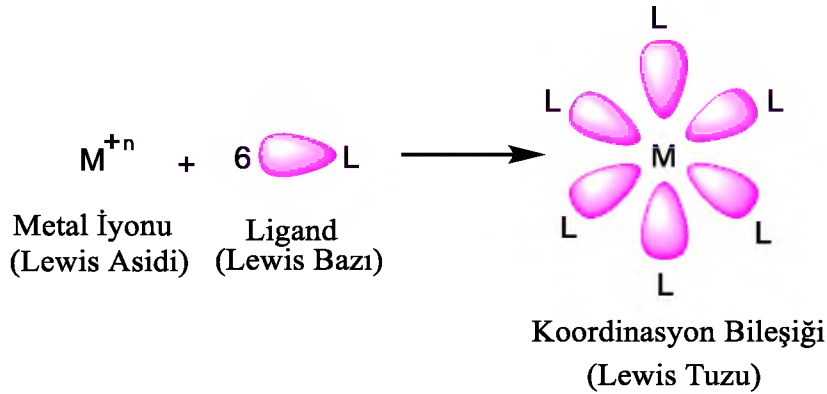
Balıkesir, 2023

İlkay ERDURMAZLI

1. GİRİŞ

Geçmişten günümüze kadar koordinasyon bileşikleri ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu alandaki ilk modern çalışmayı İsviçreli bilim insanları, Alfred Werner ve Sophus Mads Jorgensen yapmıştır. Werner 1893'te yaptığı çalışma ile kendi adıyla bilinen *Werner Teorisi*'ni ortaya attı. Koordinasyon bileşiklerinin o zamana kadar açıklanamayan bazı özellikleri ve yapıları hakkında bilgi verdiğinden, 1913 yılında bu çalışması ile Nobel ödülünü kazanmıştır [1].

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu genel olarak bir Lewis asit-baz reaksiyonudur (Şekil 1.1). Elektronların paylaşıldığı bağda ligandlar elektron çifti verici, merkez atom ise elektron çifti alıcı olarak davranır. Bu şekilde kullanım ile oluşan bağ *Koordine Kovalent Bağ* olarak tanımlanır. Koordinasyon bileşikleri, metal atomunun koordine kovalent bağ ile bir ya da birden fazla ligand ile oluşturduğu bileşiklerdir. Basit olarak kompleks bileşikler olarak da adlandırılırlar [2,3].



Şekil 1.1: Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu.

Birçok alanda kullanılan koordinasyon bileşikleri hem endüstride hem de canlı yaşamında büyük bir öneme sahiptir. Ağır metallerin uzaklaştırılmasında, kağıt kromatografisinde, metallerin saflaştırılmasında, suların sertliğinin giderilmesinde, enzim inhibisyonunda, aminoasitlerin nicel tayinlerinde, C vitaminin ve peroksitlerin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde ve daha pek çok farklı alanda kullanılabilmektedirler. Bu denli fazla uygulama alanına sahip olmalarından dolayı geçmişten günümüze koordinasyon bileşiklerinin sentezi çalışmalarına olan ilgi artarak devam etmektedir [4].

1.1 Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri, periyodik tablonun d bloğunda yer alırlar. Sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş metalleri $[\text{Ar}]3d^n4s^2$ olarak verilen genel elektronik konfigürasyona sahiptir. İç geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla $[\text{Kr}]4d^n5s^2$ ve $[\text{Xe}]4f^{14}5d^n6s^2$ elektron dizilişine sahiptir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde atomlar arası etkileşim birinci sıra geçiş metallerine oranla daha kuvvetlidir. Birinci sıra geçiş metallerine göre ikinci ve üçüncü sıra metallerin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır. Geçiş metalleri bazı karakteristik özelliklerinden dolayı diğer grup elementlerinden ayrılır [1].

Geçiş metallerinin özelliklerinden bazıları şunlardır;

- Geçiş metalleri çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilirler.
- Bileşikleri genellikle renklidir.
- Bileşikleri genellikle paramanyetiktir.
- Geçiş metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
- Geçiş metalleri veya bileşikleri çoğunlukla katalitik aktivite gösterirler.

1.1.1 Geçiş Metallerinin Değerliği

Geçiş metalleri d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden dolayı birden fazla değerlik alırlar. Periyodik tabloda geçiş metallerinin bulunduğu periyotlar incelendiğinde orta bölümde ki d blok elementlerinin oldukça fazla sayıda değişik değerliğe sahip olduğu görülmektedir [1].

1.1.2 Geçiş Metallerinin Renkleri

Elektronik geçişlerin enerjisinin, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine (380-760 nm) gelmesi durumunda bileşikler renkli olarak görülür. Geçiş metallerinin bileşiklerinin genellikle renkli olmalarının nedenlerinden birisi metalin d orbitalleri arasındaki elektron geçişleridir. Bu geçişler başlıca iki türdür:

- Birinci tür elektronik geçişte metalin d orbitallerinin birisindeki bir elektron, metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere *d-d geçişi* denir. Bu tür geçişlerde, atomdan atoma elektron aktarımı söz konusu değildir.

- İkinci tür elektron geçişleri yük aktarım geçişleridir. Bu geçişler iki türdür. İlkinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale elektron geçişi vardır. Bu geçişlerde d-d geçişlerinin aksine atomdan atoma elektron aktarımı olduğundan, bunlar *yük aktarım geçişleri* olarak adlandırılırlar. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur.

Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduklarından olasılıkları fazladır ve dolayısıyla bu geçişlere karşılık gelen ışık soğurması da çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişler olduklarından bunların ışık soğurması zayıftır. Genelleyecek olursak “*d-d geçişleri soluk renklere, yük aktarım geçişleri de belirgin renklere neden olur*” diyebiliriz [1].

1.2 Aminler

Aminler, amonyaktaki bir ya da birden fazla H atomunun alifatik ya da aromatik organik gruplarla yer değiştirmesiyle oluşan bileşiklerdir. Temel grup amino ($-NH_2$) grubudur. IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği “International Union of Pure and Applied Chemistry”) adlandırma sistemine göre aminler türedikleri hidrokarbonun adı kullanılarak “amino-” ön ekiyle veya “-amin” son ekiyle adlandırılırlar. Aminler azot atomuna bağlı alkil ya da aril grubu sayısına göre üçe ayrılırlar; birincil (primer), ikincil (sekonder) ve üçüncül (tersiyer) aminler. Aminlerdeki bağlar, amonyak yapısındaki gibi sp^3 hibritleşmesi yapmış bir azot atomunun üç farklı atom ya da gruba bağlanması şeklindedir. Ancak aminlerin yapıları, bağlı alkil ve aril gruplarına göre amonyak yapısından farklılıklar gösterirler [5,6].

1.2.1 Aminlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Doğada oldukça fazla sayıda amin bulunur. Normal şartlar altında metilamin ve etilaminler gaz halinde bulunurken diğer aminlerin çoğu sıvıdır. Ancak bazı büyük molekülü veya H-bağları oluşturan süstitüentleri içerenler katı halde bulunurlar. Gaz halde bulunan aminler karakteristik amonyak kokusuna sahipken, sıvı halde olanların kendilerine özgü balık kokusuna sahip oldukları söylenebilir. Genel olarak uçuculuğu yüksek olan aminlerin kokuları keskin ve kötüdür. Arilaminler ise alkilaminler gibi kötü kokulu olmayıp, oldukça zehirli ve tahriş edici özelliğe sahiptirler. Küçük molekül kütlelerine sahip olan aminler, su ile hidrojen bağı oluşturabildiklerinden suda kolay çözünürler. Karbon atomu sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır. Kaynama noktaları molekül kütlelerinin artmasıyla artar.

Aminlerde moleküller arası hidrojen bağı yapma yeteneği primer aminlerden tersiyer aminlere gittikçe azalır buna bağlı olarak da molekül kütleleri aynı olan primer, sekonder ve tersiyer aminlerin kaynama noktaları aynı sırayla azalır. Tersiyer aminler N-H bağı içermediklerinden moleküller arası hidrojen bağı oluşturmazlar. Aminler bağ yapmayan elektron çiftlerinden dolayı alkoller ve eterler gibi Lewis bazı olarak kullanılır. Oksijenin elektronegatifliğinden daha küçük elektronegatifliğe sahip olan azot atomu, oksijene kıyasla daha kolay tepkimeye girer. Yani amin grupları alkollere göre çok daha kuvvetli bazdır. Aynı zamanda aminler alkollere göre çok daha zayıf asit özellik gösterir [5-7].

1.2.2 Aminlerin Spektral Özellikleri

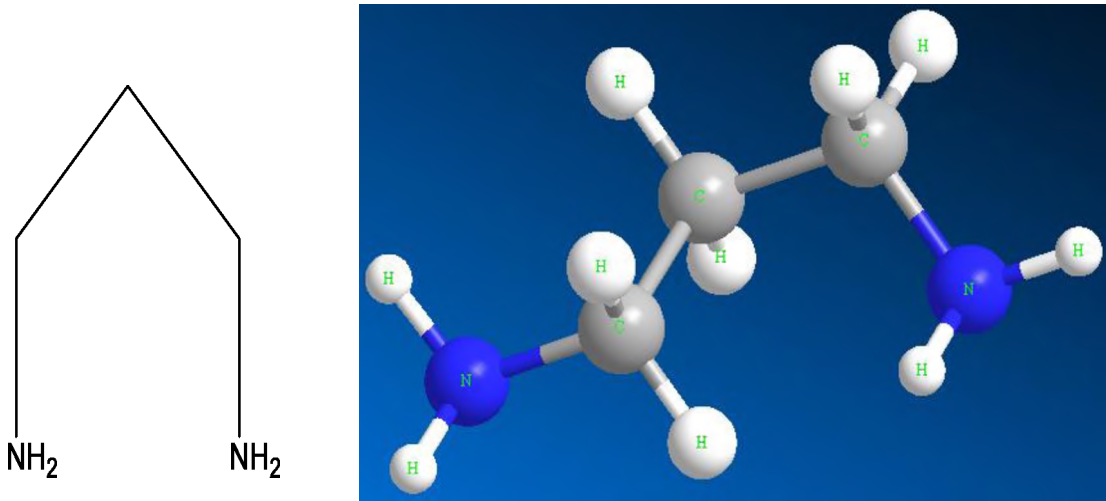
Aminlerin karakteristik IR soğurma bandları C-N ve N-H bağlarıdır. Alifatik aminlerin hepsi parmak izi bölgesinde C-N gerilme bandı verirler. Sadece primer ve sekonder aminler -CH soğurmasının solunda ayırt edici -N-H gerilme soğurması gösterirler. Bu soğurma O-H soğurmasının görüldüğü yer ile aynıdır. O-H ve N-H soğurması birbirinden soğurmanın şiddeti ve genişliği ile ayırt edilir. O-H grubunun H-bağının daha kuvvetli ve polar olmasından dolayı O-H soğurma bandı, N-H soğurma bandından daha yayvan ve şiddetlidir. Alifatik aminlerde N-H gerilmelerinden kaynaklanan bandlar 3000-3400 cm⁻¹'de gözlenirken C-N gerilmelerinden kaynaklanan bandlar yaklaşık 1020-1250 cm⁻¹'de gözlenir [8, 33].

1.2.3 Diaminler

Diaminler, H₂N-R-NH₂ genel yapısı ile gösterilirler. Diamin terimi çoğunlukla birincil diaminleri ifade eder, çünkü bunlar en reaktif olanlardır. Biyolojik özelliğe sahip pek çok molekülün yapısında diamin türevleri bulunur. Bunlardan özellikle Vicinal diaminler (1,2-diaminler) birçok biyolojik bileşikte yapısal bir motiftir ve bunun yanında koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Aynı zamanda asimetrik kataliz, supramoleküler kimya ve tıbbi kimya gibi pek çok alanda çeşitli yararlı uygulamalara sahiptirler. Örneğin son yıllarda kemoterapide kullanılan çeşitli platin 1,2-diamino kompleksleri üzerinde yapılan çalışmalar, bunların cis-platin bileşiklerine göre daha düşük toksisiteye sahip olduğunu göstermekte ve ilaç direncini azaltmak için bu bileşikler yerine antitümör ajanlar olarak kullanımları değerlendirilmektedir. Ayrıca diamin metal komplekslerinin farklı pek çok uygulama alanı vardır. Bunlardan bazıları; doğal sulardaki ağır metallerin belirlenmesinde, renkli termoplastik reçinelerin eldesinde, epoksi reçinelerdeki çapraz bağı yapının oluşturulmasında, fotoğrafçılıkta, alerji ilaçlarında ve katalizör olarak kullanımlarıdır [9,10].

1.2.3.1 1,3-Diaminopropan (DAP)

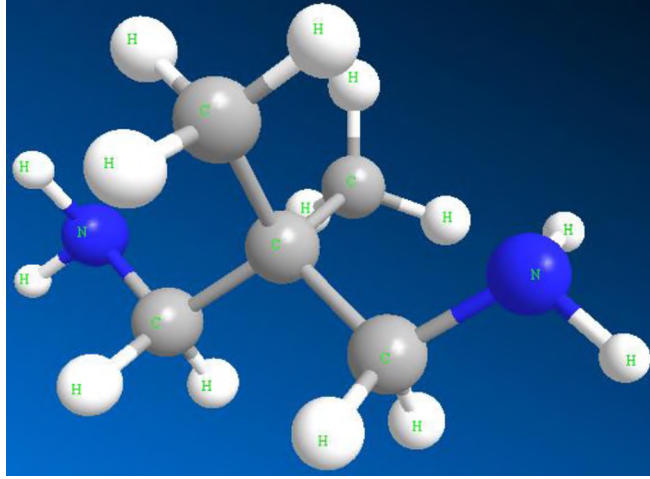
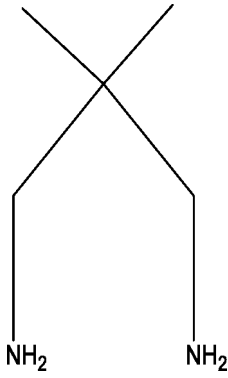
Trimetilendiamin olarak da bilinen DAP, basit bir diamin olup monoalkilaminler sınıfına girer. Monoalkilaminler, primer alifatik amin grupları içeren organik bileşiklerdir. DAP, suda çözünür ve kuvvetli bazik özellik gösterir. Balık kokulu renksiz bir sıvıdır. 1,2-diaminopropan ile izomerdir. Propan-1,3-diaminlerin, etilendiaminlerden daha fazla koordinasyon esnekliğine sahip olduğuna ve koordinasyon oluşturduğuna dair literatürde oldukça fazla bilgi vardır. Propandiaminler ve metal iyonlarının koordinasyonları iki nitrojen atomu aracılığıyla altı üyeli şelat halkası oluştururlar [11].



Şekil 1.2: 1,3-Diaminopropan (DAP)'ın açık yapısı.

1.2.3.2 2,2-Dimetil-1,3-propandiamin (DAP-DM)

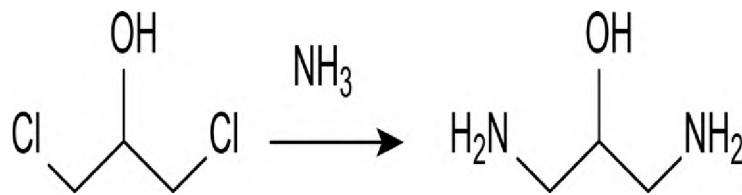
2,2-dimetil-1,3-propandiamin (DAP-DM), çok yönlü iki dişli bir liganttır. Sarımsı berrak görünümündedir. İki azot atomu aracılığıyla metal iyonu ile altı üyeli şelat halkası oluşturan koordinasyonları bilinir [12].



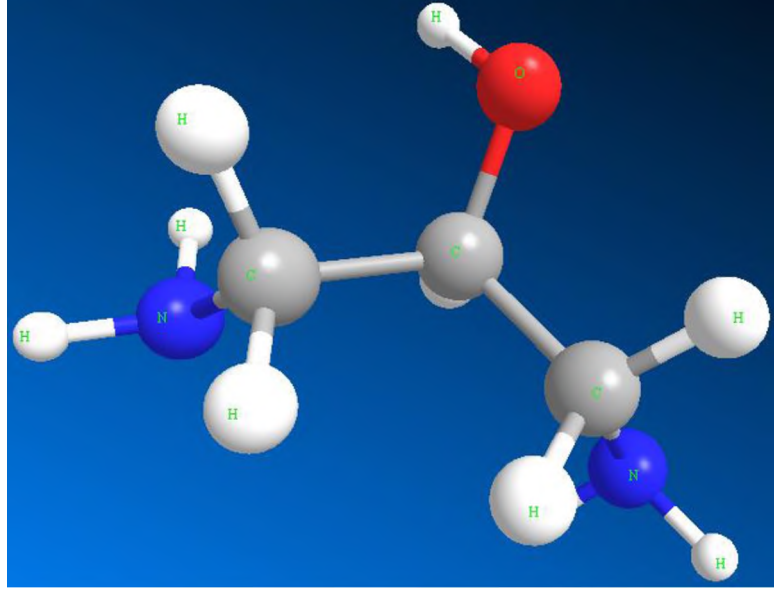
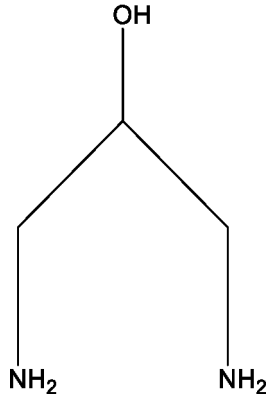
Şekil 1.3: 2,2-Dimetil-1,3-diaminopropan (DAP-DM)'ın açık yapısı.

1.2.3.3 2-Hidroksi-1,3-propandiamin (DAP-OH)

1,3-Diamino-2-propanol olarak da bilinen DAP-OH, iki birincil amino grubu ve bir ikincil alkol grubu olan en basit amino alkoldür. Diaminin sulu çözeltileri alkali özelliğe sahiptir. Amin yıkayıcılardaki dietanolamin, endüstriyel egzoz gazlarından karbondioksit ve hidrojen sülfid gibi asit gazlarını çok verimli bir şekilde giderir. 1873 yılında A. Clous, 1,3-diamino-2-hidroksi propanol'ün (yüksek yoğunlaşma ürünlerine ek olarak) amonyak ile 1,3-dikloro-2-hidroksi propanol reaksiyonundan oluşabildiğini kanıtlamıştır. 1,3-dikloro-2-propanolün 30°C' de asit tutucu olarak kullanılan sodyum hidroksit varlığında fazla amonyak ile reaksiyonundan oluştuğu açıklanmıştır [13].



Şekil 1.4: DAP-OH oluşum reaksiyonu [13].



Şekil 1.5: 2-Hidroksi-1,3-diaminopropan (DAP-OH)'ın açık yapısı.

1.3 Yalancı Halojenürler

Yalancı halojenürler serbest halde halojenlerin belli karakteristik özelliklerini gösteren iki veya daha fazla elektronegatif atomdan oluşan H ile birleştiğinde asit, Ag ile birleştiğinde suda çözünmeyen tuzlar oluşturan bileşiklerdir [2].

Çok çekirdekli kompleksler metal iyonlarının uygun bağlayıcılar ile bağlanması sonucu oluşan koordinasyon bileşiklerinin bir sınıfıdır. Bu yapılar sahip oldukları özelliklerden dolayı sıklıkla çalışılmaya başlanan alanlardan biri haline gelmiştir. Bu alan enzimatik hidroliz, elektrik iletimi, biyoinorganik kimya ve diğer bilimleri direkt ilgilendirmektedir.

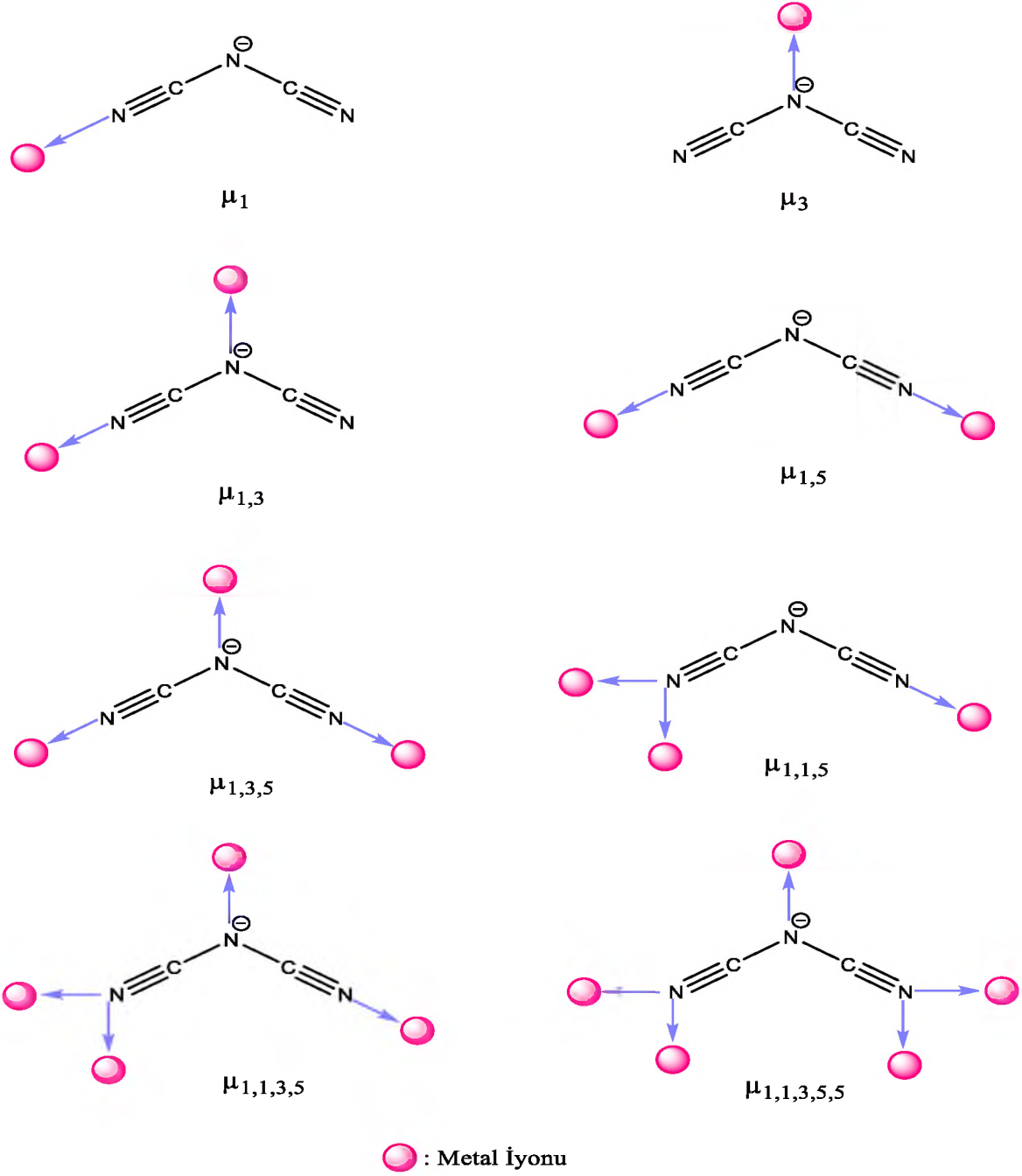
Yalancı halojenürlerin bazı özellikleri halojenlere benzediği için Brown tarafından “halojenoidler” (halojene benzeyenler) olarak adlandırılmışlardır. Birckenbach ve Kellermanise tarafından ise “pseudohalojenler”(yalancı halojenler) olarak isimlendirilmişlerdir. Yalancı halojenürler μ - köprüsü oluşturarak polinükleer kompleksler meydana getirirler. İçerdikleri çoklu bağlar nedeniyle oldukça polarizedirler [2].

Yalancı halojenür anyonların metal merkezlerini birbirine bağlanmasıyla meydana gelen yapılar “katena” olarak adlandırılır. Katena, küçük yapıların bağlayıcı ligandlar ya da metaller arası köprüler ile birbirine bağlanmasıyla oluşan büyük yapılardır. Çok çekirdekli komplekslerin yapıları üzerine 1980’ li yıllara kadar çok çalışma bulunmuyordu, bu sebeple sadece çözünürlük, ışık absorpsiyonu, IR gibi özellikleri hakkında yorumlar yapılabiliyordu.

X-ışını difraktometrelerinin keşfiyle açıklanamayan birçok özellik, moleküler modeller, atomlar arası mesafe gibi özellikler de baz alınarak açıklanabilir hale gelmiştir [14,15].

1.3.1 Disiyanamid İyonu (dca)

Pseudohalojen ligandlarından olan disiyanamid ligandı (dca) oluşturduğu geçiş metal komplekslerinin ilginç üç boyutlu yapılarından kaynaklanan ilgi çekici özelliklere sahip olmasından dolayı artan bir ilgiye sahiptir. Dca ligand olarak çok yönlü bir liganttır. Metale birçok koordinasyon modlarıyla bağlanabilir (Şekil 1.6)[4]. Dca'nın μ 1,5 köprüleri oluşturduğu birçok metal kompleksinde, zayıf manyetik etkileşimler mevcuttur. Dca'nın metal atomuna farklı bağlanma şekilleri sebebi ile farklı ağ örgülerinden farklı nükleoriteye sahip tek çekirdekli ve çok çekirdekli kompleksler oluşabilir. Paramanyetik metal merkezleri arasındaki elektronik etkileşimlerin sonucunda farklı manyetik özelliklere sahip olabilir. Dca'nın metal iyonlarıyla oluşturduğu bileşiklerde monodentat bağlanmadan daha fazla olarak köprü oluşturunca şeklinde bağlanmayı tercih ettiği görülmüştür [16]. Dca, paramanyetik metal merkezleri arasındaki bulunan zayıf etkileşimlere aracılık edebilmesine rağmen; üç boyutlu dca köprüsüne sahip bazı bileşikler çok daha uzun manyetik sıralama sergilerler [17].

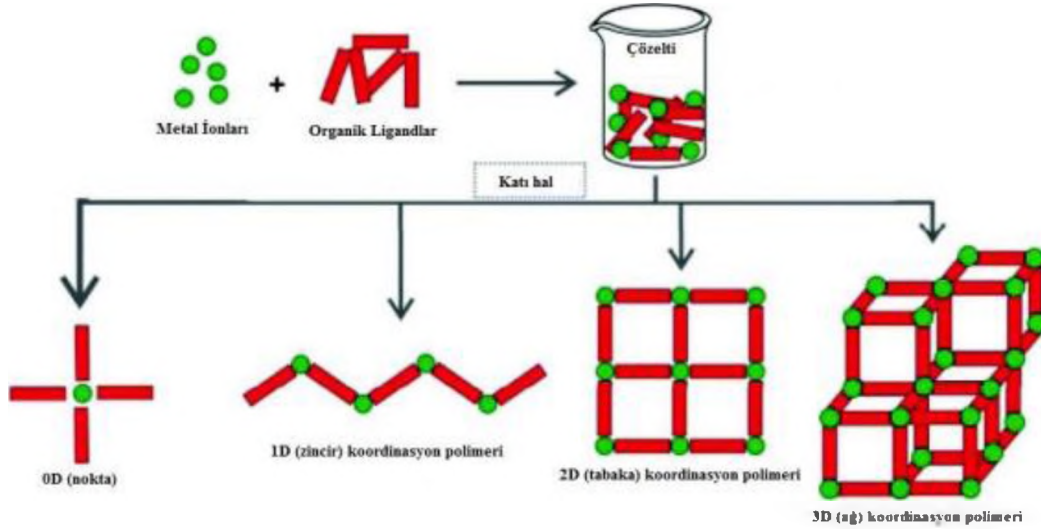


Şekil 1.6: Disiyanamid iyonunun koordinasyon modları.

1.4 Koordinasyon Polimerleri

Berlin’de kumaş boyacılığı yapan Johann Konrad Dippel ve Heinrich Diesbach tarafından 1704’te tesadüf eseri bulunan ilk koordinasyon polimeri Prusya mavisidir [18]. 1960’ ların başında kullanılmaya başlayan koordinasyon polimerleri terimi metal merkezleri çevreleyen ligandların oluşturduğu organometalik ya da inorganik polimerik yapı şeklinde tanımlanabilir [19]. Koordinasyon polimerleri koordine kovalent bağı yoluyla bir, iki veya üç boyutta sonsuz genişleyen metal-ligand bileşikleridir.

Bu yapılarda en az iki dişli ligand üzerinde bulunan verici atomlar, metal atomları ile koordine olabilmektedir. Bununla beraber birbirini tekrar eden bağlanmalar sonucunda oluşan boyutlu yapılar koordinasyon polimeri olarak ifade edilir. Tekrar eden birimlerin bağlanma durumuna göre farklı boyutlara sahip koordinasyon polimerleri oluşmaktadır. Bir doğru boyunca oluşan zincir şeklindeki yapılar (1D), köprü ligandlar aracılığıyla oluşan polimerik yapılar ise iki boyutlu (2D) ya da 3 boyutlu (3D) olarak isimlendirilir [20].



Şekil 1.7: 1D, 2D ve 3D Koordinasyon polimerlerinin oluşumu [21].

Son yıllarda koordinasyon polimerlerinin oluşumu ve hangi alanlarda çalışılabildiği konusu ile ilgili fazlaca araştırma yapılmıştır. Koordinasyon polimeri oluşumunda iki ana bileşen vardır. Bu bileşenler ‘‘Alt Yapı Birimi’’ (AYB) denilen organik ligandlar ya da metal kümelerdir. AYB’ler moleküler/iyonik kompleksler olabildiği gibi metal kümeleri de olabilirler. Bağlayıcı köprü özelliği bulunan organik ligandlar AYB’leri birbirine bağlayarak gözenek oluşmasını sağlarlar [22].

Koordinasyon polimerleri tasarlanırken metal merkezi olarak s ve p blok elementlerinin yanı sıra daha çok d ve f blok elementleri kullanılmaktadır. Elektron dağılımı d^{10} ile biten iyonlar ile sentezlenen koordinasyon polimerleri yüksek luminesans özellik göstermesinden dolayı özellikle merkez iyon olarak seçilmektedir. Homonükleer koordinasyon polimeri oluştururken merkezde bir metal iyonu ve her merkezi metal iyonunu birbirine bağlayarak boyutlu yapıları oluşturan organik köprü ligandlar kullanılmaktadır. Merkezde metal kümeleri ve bu kümeleri çeviren karboksilat grupları kullanıldığında ise polinükleer koordinasyon polimeri oluşur [20].

Kullanılan metal iyonları ve organik ligandların farklı bağlanma durumlarına göre çeşitli geometrilere sahip koordinasyon polimerleri oluşur. Karboksilik asit türevi fonksiyonel ligandlar yük denkliliğini sağlamak amacıyla tercih edilir. Bileşiğin kristal yapısının oluşumunu kolaylaştırmak ve kararlılığını arttırabilmek için nötral yapıda ligandlar kullanılır. Kompleks oluşumunda bükülebilir ligandlar gözenek boyutunu genişletebilmek için önemlidir [20].

Koordinasyon polimerlerinin sentezi için birçok yöntem kullanılır. Daha çok hidrotermal, solvotermal, elektrokimyasal, mikrodalga ve difüzyon yöntemleri kullanılır. Elektrokimyasal sentezde çözünmüş bağlayıcı molekülleri ve reaksiyon ortamındaki iletken tuzlar ile reaksiyon veren metal tuzları yerine metal kaynağı olarak metal iyonları anodik çözeltiden elde edilir. Katottaki metal tortusu çözücüler tarafından uzaklaştırılır ve sonuç olarak da H₂ üretilir. Elektrokimyasal yol normal kesikli reaksiyonlarla karşılaştırıldığında yüksek katı içeren sürekli proseslerin yürütülmesinde de uygulanabilir.

Solvotermal yöntem diğer yöntemlerin daha kapsamlısı olarak düşünebilir. Bu yöntemde diğer sentez yöntemlerindeki spesifik çözücüler yerine tüm çözücüler kullanılabilir. Yüksek sıcaklıkta reaksiyonu gerçekleştirmek amacıyla teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav kullanılır. Reaksiyona girecek olan ligandlar, metal tuzları ve çözücüler otoklav içerisinde reaksiyona sokulur, oluşan kristaller yıkanır ve kurutulur [18,23].

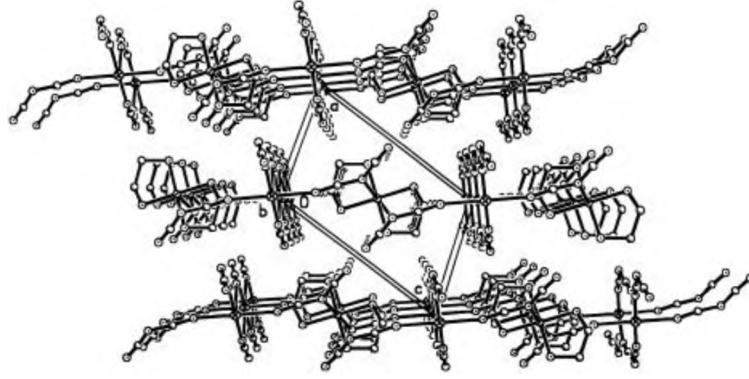
Hidrotermal sentez yöntemi temelde solvotermal sentez yöntemine benzer tek fark bu yöntemde çözücü olarak deiyonize su kullanılmasıdır [16, 24].

Mikrodalga yöntemi kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır, özellikle sentezlerin çok daha kısa sürelerde gerçekleştirilmesine olanak sağladığı için paha biçilemez bir teknik olarak dikkat çekmektedir [25].

Bağlanma sergileyen moleküler sistemlerin geliştirilmesi, verimli koordinasyon polimerik yapımı için aktif bir bilimsel araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Yalnızca çeşitli ağ topolojisi nedeniyle değil aynı zamanda kataliz, lüminesans, manyetizma, doğrusal olmayan optik, adsorpsiyon ve ayırma gibi genişletilmiş çalışma alanlarına sahip yapılardır. Koordinasyon polimerlerinin sentezi şu anda büyük bir ilgi alanıdır. Kullanılan çekirdek metal iyonları, organik ligandlar v.b bu süreçte önemli rol oynar. Metal-ligand oranı, çözücüler, sıcaklık, pH, karşı iyonlar, şablonlar koordinasyon polimeri sentezinde önemli etkenlerdir.

1.5 Literatür Özeti

Wang ve arkadaşları; etilen diamin ve 1,3-diaminopropan ligandlarını kullanarak iki yeni koordinasyon bileşiği sentezlemiş ve elde ettikleri bileşiklerde üç boyutlu, üç katlı iç içe geçmiş elmas benzeri yapı elde etmişlerdir. Elde ettikleri $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}(\text{dca})_4]$ kristalinin yapısı Şekil 1.8’de verilmiştir [26].



Şekil 1.8: $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}(\text{dca})_4]$ kristalinin yapısı [26].

Behal ve arkadaşları; sonokimyasal yöntem kullanarak daha kısa sürede diaminopropan ligandını kullanarak koordinasyon bileşiklerini sentezlemişlerdir. Elde ettikleri bileşiklerin nonoyapılarını, morfolojisini ve parçacık boyutunu incelemişlerdir [27].

Liu ve arkadaşları; 2-hidroksi-1,3-diaminopropanın $\text{Pt}(\text{II})$ kompleksini sentezleyerek yapısını karakterize etmişler ve bileşiğin potansiyel bir anti-tümör ilaç olarak geliştirilebileceğini belirtmişlerdir [28].

Wisniewski ve arkadaşları; 3,4,5-trimetilpirazol, 1,3,4-trimetil pirazol, ve 1,3,5-trimetilpirazol ligandları ile $\text{Pd}(\text{II})$ komplekslerini sentezleyerek yapılarını elementel analiz X-ışını difraksiyonu, IR, NMR Spektroskopisi, konduktometri, manyetik ve termal ölçümler ile karakterize etmişlerdir [29].

Legendre ve arkadaşları; siyano grubu ve diaminopropan ligandı kullanarak $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Pd}(\text{II})$ merkezlerini köprüleyerek oluşan üç boyutlu bir ağ yapısının oluştuğunu açıklamışlardır (Şekil 1.9) [30].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Cihazlar

- i. Bileşiklerin erime noktalarının tespitinde *STUART Melting Point SMP3* cihazı kullanıldı.
- ii. IR spektrumları, *Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR spektrofotometresi* ile kaydedildi. Bileşiklerin spektrumları pelet hazırlanmadan ATR ünitesi yardımıyla 4000-600 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.
- iii. Tek kristal X-ışını analizleri Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde X ışınları laboratuvarında hizmet alımıyla temin edildi.

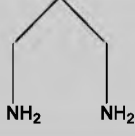
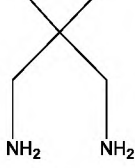
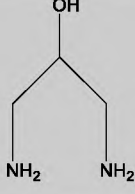
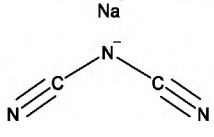
2.2 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler Sigma-Aldrich ve Alfa-Aesar firmalarından satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

2.3 Kullanılan Ligandlar

Çalışmada ligand olarak 1,3-diaminopropan (DAP), 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin (DAP-DM), 2-hidroksi-1,3-propandiamin (DAP-OH) ve yanında ikincil ligand olarak sodyum disiyanamid (dca) kullanılmıştır. Ligandlar hazır olarak satın alınıp kullanılmıştır. Kullanılan ligandların fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Ligandların açık yapısı ve bazı fiziksel özellikleri.

Ligand (Kullanılan Kısaltma)	Kapalı Formül	Açık Yapı	MK (g/mol)	d (g/mL)	E.N. (°C)	K.N. (°C)
1,3-diaminopropan (DAP)	$C_3H_{10}N_2$		74,12	0,89	-12	140
2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (DAP-DM)	$C_5H_{14}N_2$		102,18	0,85	29- 31	152- 154
2-hidroksi-1,3-diaminopropan (DAP-OH)	$C_3H_{10}N_2O$		90,12	1,10	40- 44	235
Sodyum Disiyanamid (dca)	C_2N_3Na		89,03	1,42	300	-

2.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi

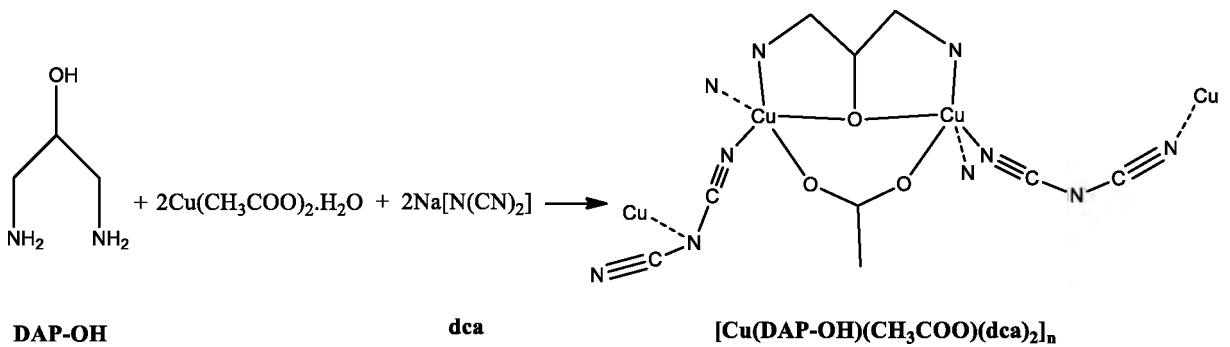
Bu çalışma kapsamında sentezlenen koordinasyon bileşikleri ve kısaltmaları Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Sentezlenen Koordinasyon Bileşikleri ve Kullanılan Kodlar.

Kompleks Bileşiklerin Kodları	Çıkış Maddeleri	Kullanılan Çözücüler
İD1	Ligandlar: DAP-OH ve dca Metal Tuzu: Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	MeOH, H ₂ O
İD2	Ligandlar: DAP-DM ve dca Metal Tuzu: Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	EtOH, H ₂ O
İD3	Ligandlar: DAP ve dca Metal Tuzu: Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	EtOH, H ₂ O

2.4.1 İD1 Kompleksinin Sentezi

3 mmol (0,59895 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O tartılıp 45 mL MeOH’de çözüldü. Çözelti sıcaklığı ~50 °C’de iken 2 mmol (0,180 g) DAP-OH’in MeOH’de ki çözeltisi eklendi. Oluşan karışıma 6 mmol (0,53418 g) dca’nın 10 mL MeOH-H₂O (1:1) karışımın da hazırlanan çözeltisi damla damla ilave edildi. 10 dakika karıştırıldı. Oluşan çözelti oda sıcaklığında 3-4 gün bekletildikten sonra mavi renkli parlak kristaller elde edildi. Oluşan kristaller kurutulup paketlenildi (E.N: 178,8-179,3° C Verim: %65).

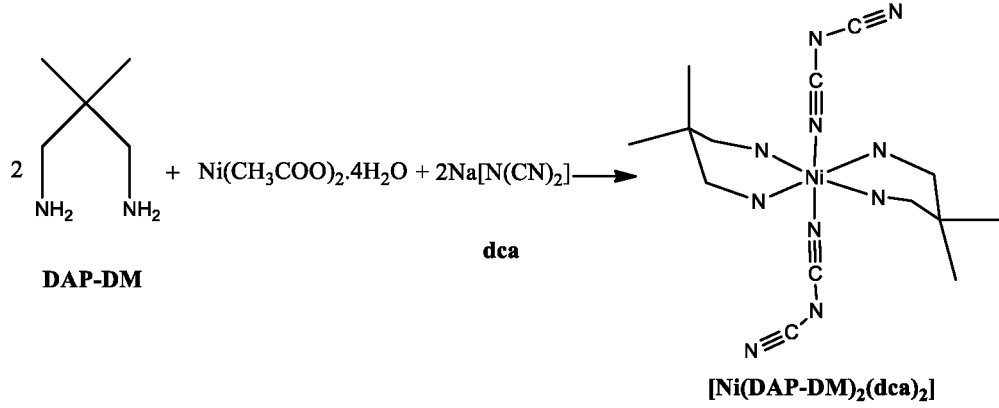


Şekil 2.1: [Cu₂(DAP-OH)(CH₃COO)(dca)₂]_n Kompleksinin Sentezi.

2.4.2 İD2 Kompleksinin Sentezi

1 mmol (0,2490 g) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, 50 °C’de 30 mL EtOH içerisinde çözüldü. Üzerine 2 mmol (0,204 g) DAP-DM’nin 10 mL EtOH’deki çözeltisi eklendi. Oluşan karışıma 2

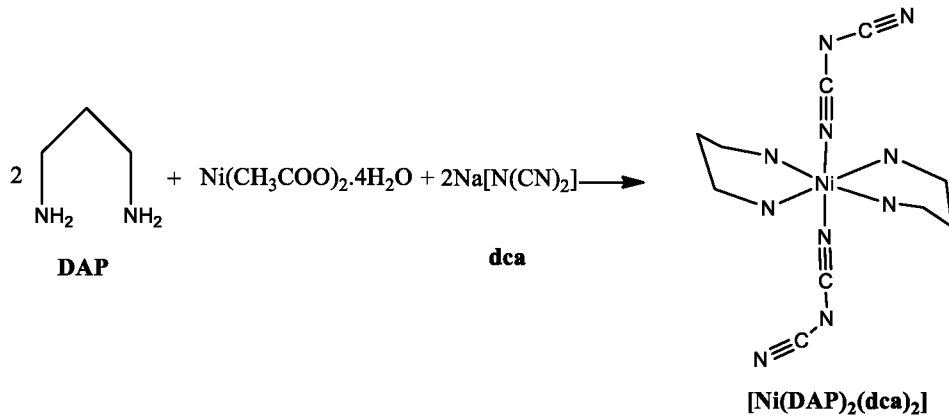
mmol (0,17806 g) dca'nın 5 mL saf sudaki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Yaklaşık 10 dakika ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 3-4 gün sonra elde edilen çubuk şeklinde mor kristaller kurutulup pakatlendi (E.N: 234-237°C Verim: %35).



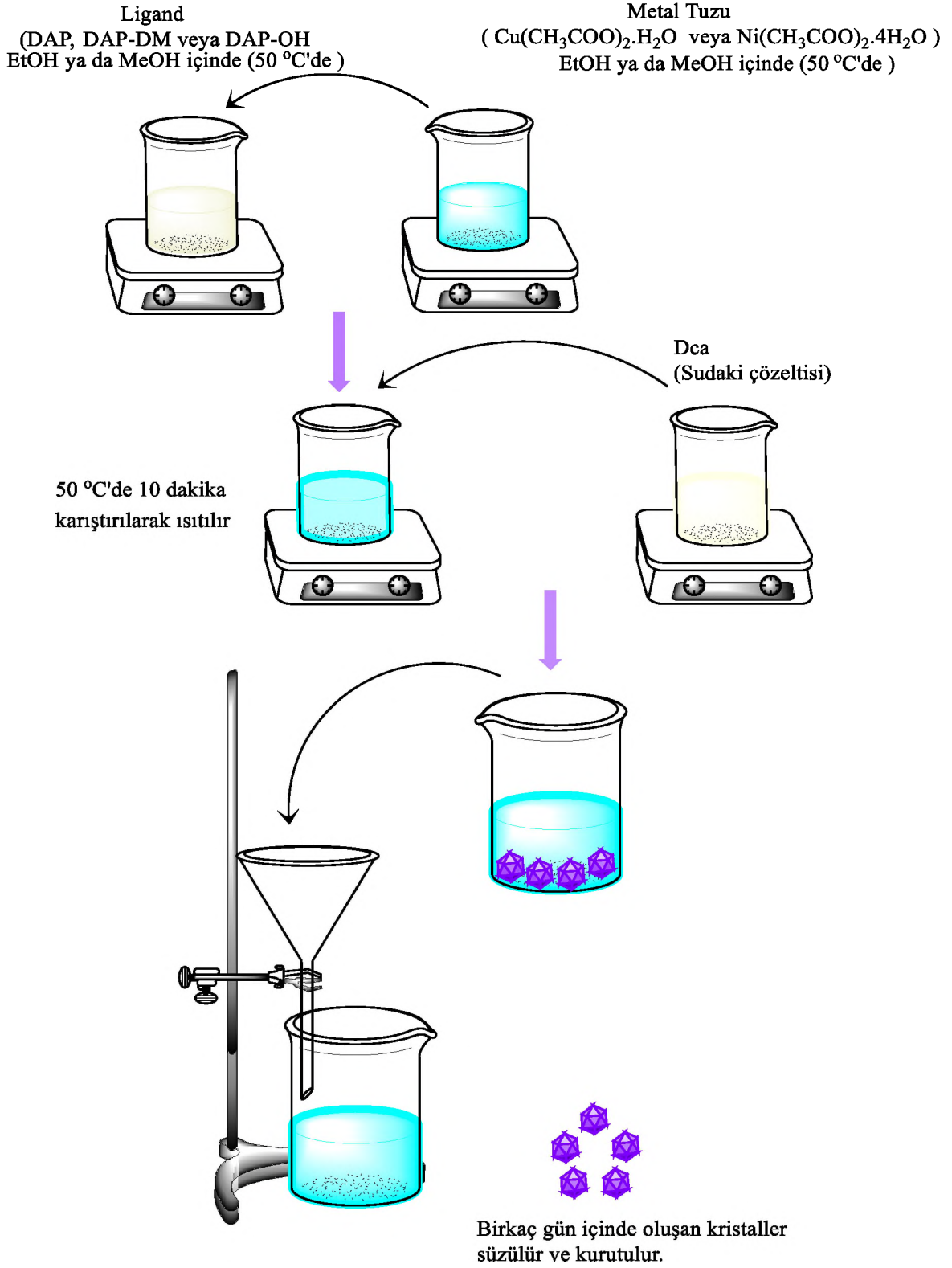
Şekil 2.2: [Ni(DAP-DM)₂(dca)₂] Kompleksinin Sentezi.

2.4.3 İD3 Kompleksinin Sentezi

1 mmol (0,2490 g) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tartılıp 50 °C'de 30 mL EtOH içerisinde çözüldü. Üzerine 2 mmol (0,148 g) DAP'ın, 10 ml EtOH içindeki çözeltisi eklendi. Ayrı bir beherde hazırlanan 2 mmol (0,17806 g) dca'nın 5 mL sudaki çözeltisi karışıma damla damla eklendi ve 50 °C'de ~10 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Elde edilen mor-mavi berrak çözelti 2-3 günde kristallendi ve mor renk kristaller oluştu. Oluşan kristaller kurutulup pakatlendi (Verim: % 45).



Şekil 2.3: [Ni(DAP)₂(dca)₂] Kompleksinin Sentezi.



Şekil 2.4: İD1, İD2 ve İD3 Komplekslerinin genel sentez şeması.

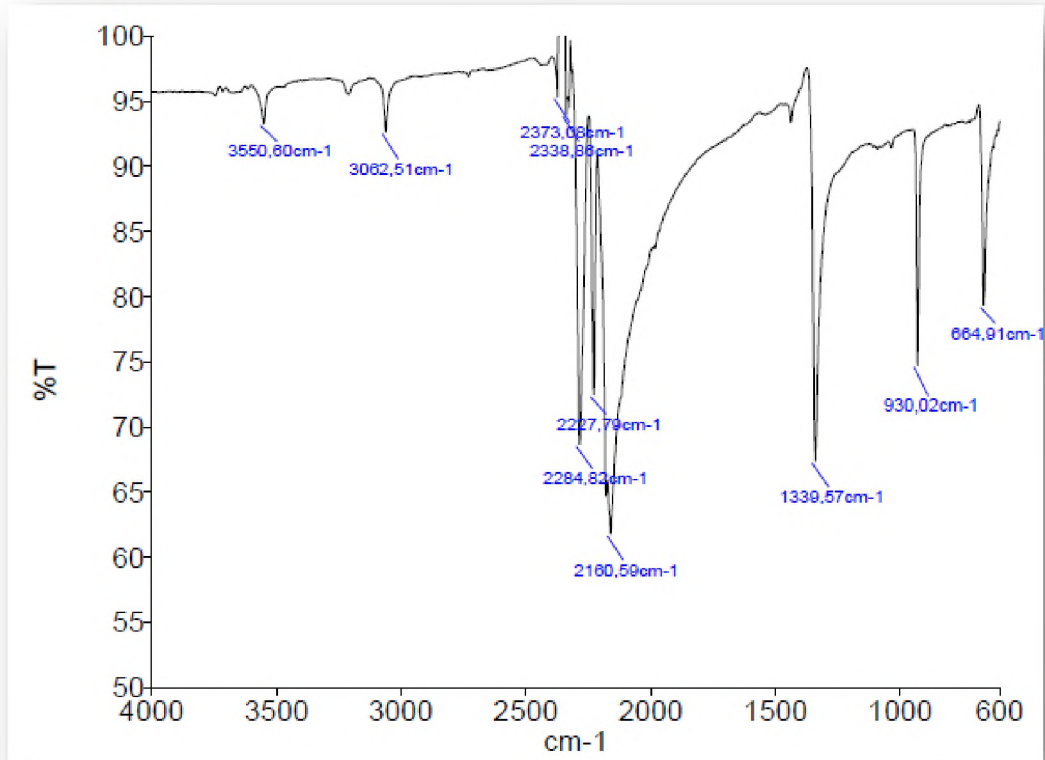
3. BULGULAR

3.1 İnfrared (IR) Spektrumları

Bütün bileşiklerin IR spektrumları 4000-600 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Komplekslerin ve kompleks sentezinde kullanılan ligandların IR spektrumları kaydedilerek kompleks bileşiklerin yapılarıyla karşılaştırma suretiyle ilişki kurulmuştur. Ligandların temel titreşim modlarının kompleks bileşik yapısındaki modlarıyla karşılaştırılarak kaymalar tespit edilmiştir. Şekil 3.1-3.7’de sentezlenen kompleks bileşiklerin ve ligandların IR spektrumları görülmektedir.

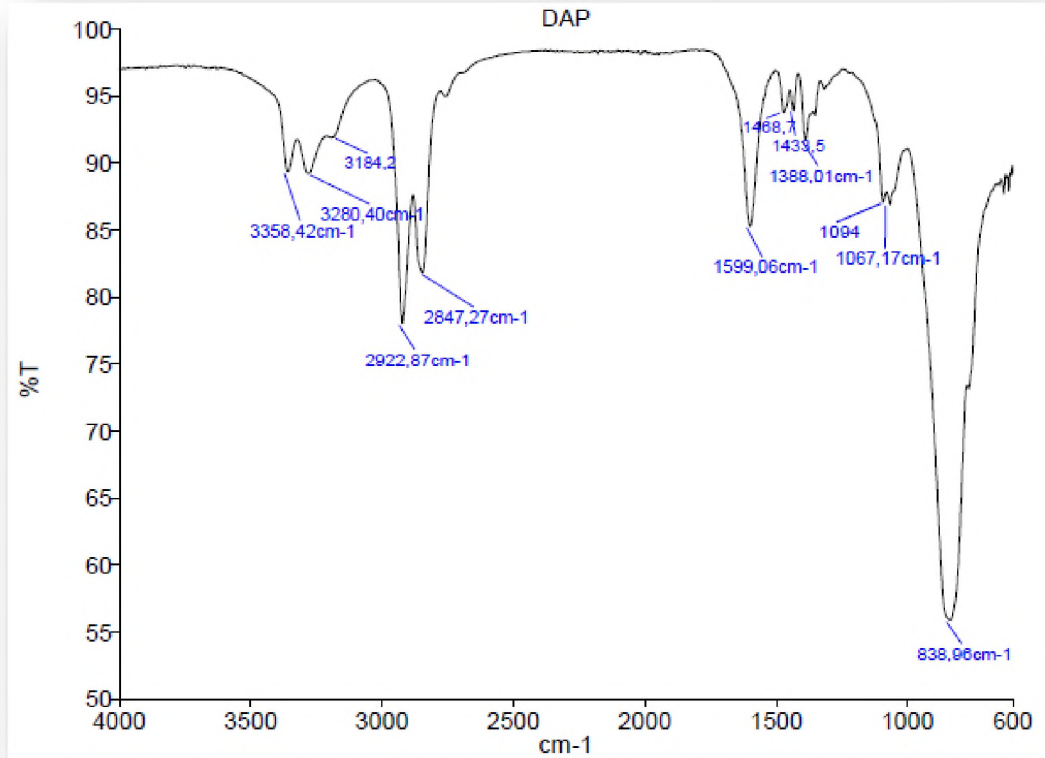
3.1.1 Ligandların IR Spektrumları

Çalışmada ligand olarak kullanılan Sodyum disiyanamid (dca), 1,3-diaminopropan (DAP), 2-hidroksi 1,3-diaminopropan (DAP-OH) ve 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (DAP-DM) bileşiklerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 3.1-3.4 de görülmektedir.



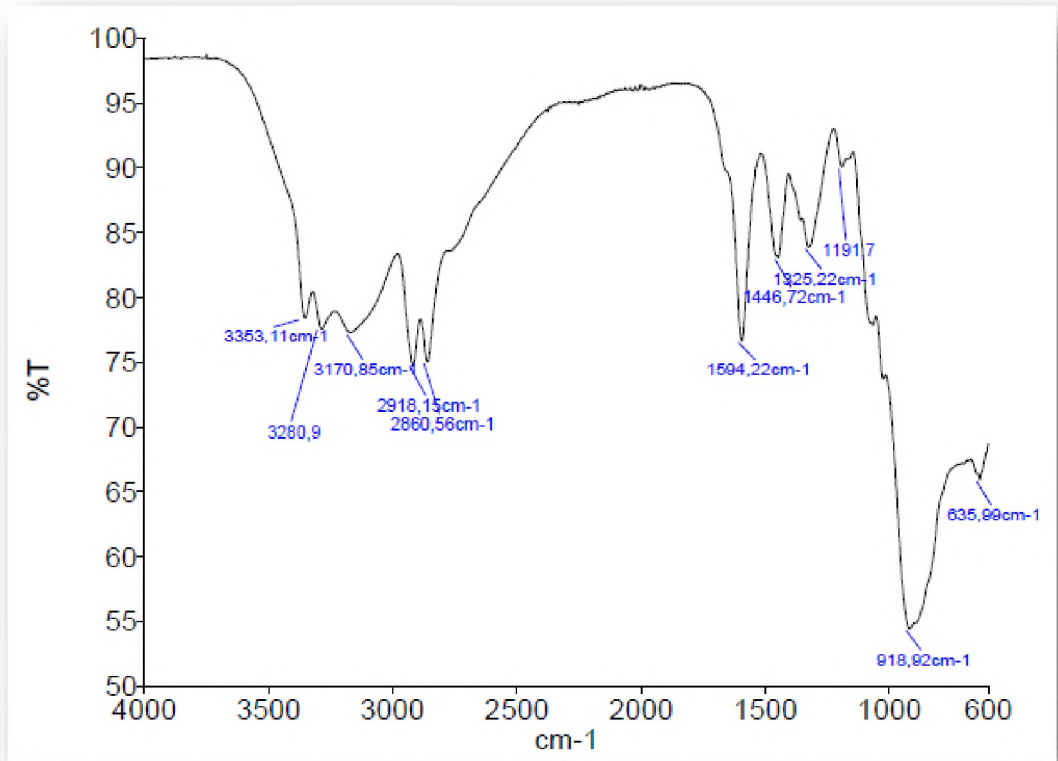
Şekil 3.1: Dca Ligandının IR Spektrumu.

Serbest dca ligandının IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), liganda ait karakteristik bandlar 2160-2284 cm^{-1} aralığında şiddetli bandlar olarak görülmektedir. 2227 cm^{-1} 'de gözlenen band $\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilimlerine aittir. $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilimlerine ait bandlar ise 2160 ve 2227 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2284 cm^{-1} 'de gözlenen band ise $\nu_a + \nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır [22,33].



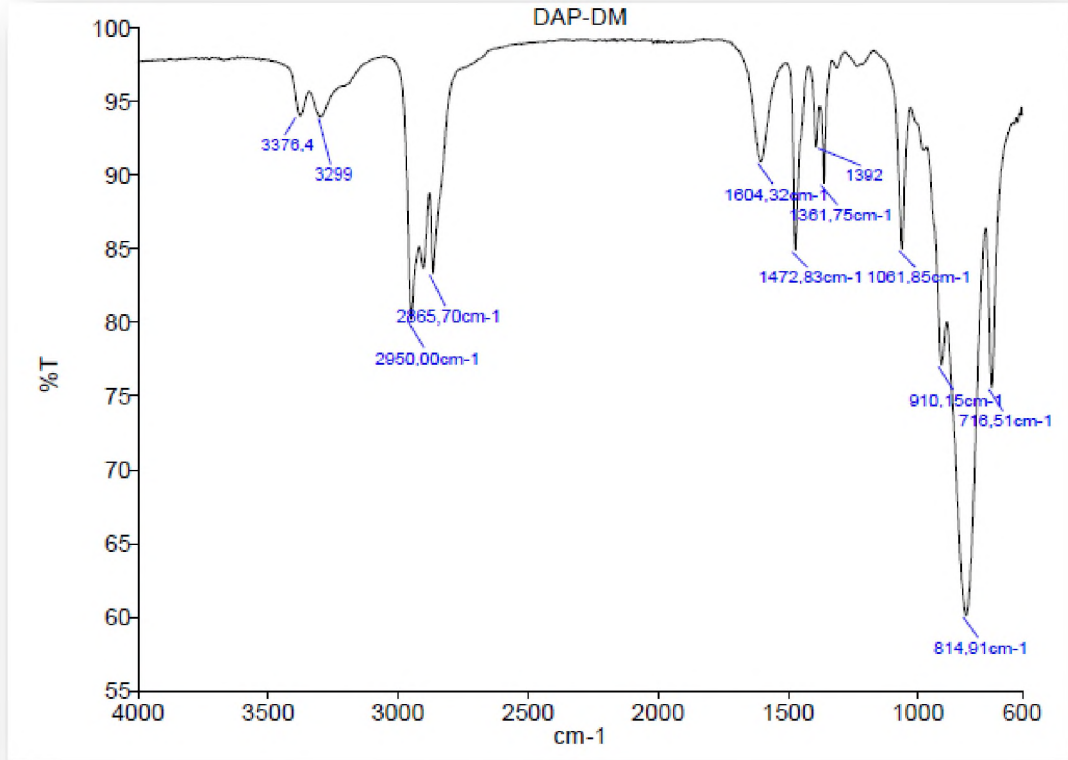
Şekil 3.2: 1,3-diaminopropan (DAP) ligandının IR spektrumu.

DAP ligandının IR spektrumu Şekil 3.2'de görülmektedir. 2847 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} de görülen bandlar sırasıyla $\nu_s(\text{CH}_2)$ ve $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ gerilimlerine aittir. 3280 cm^{-1} ve 3358 cm^{-1} 'de görülen bandlar ise sırasıyla $\nu_s(\text{NH})$ ve $\nu_{as}(\text{NH})$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. 1599 cm^{-1} 'de gözlenen band NH bükülme titreşimlerinden kaynaklanır. 838 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik ise NH eğilme titreşimlerinden kaynaklanır [33].



Şekil 3.3: 2-hidroksi-1,3-diaminopropan (DAP-OH) Ligandının IR spektrumu.

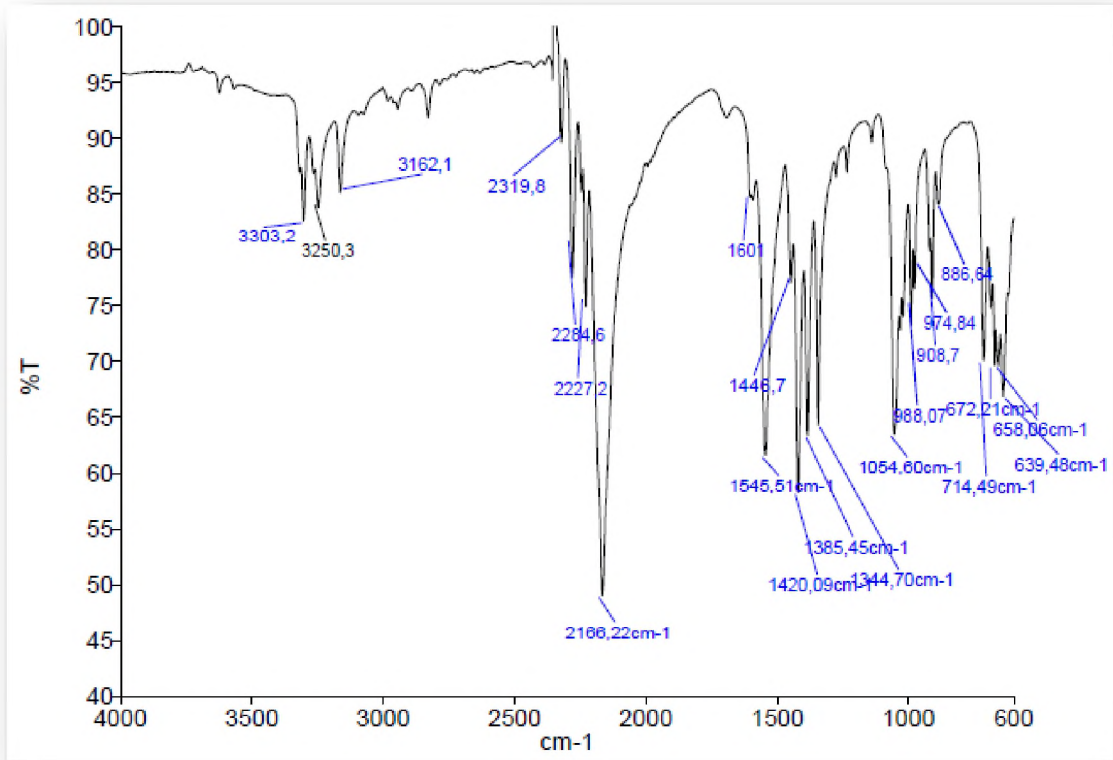
DAP-OH ligandının IR spektrumu şekil 3.3’de görülmektedir. 2860 cm^{-1} ve 2918 cm^{-1} ’de görülen bandlar sırasıyla $\nu_s(\text{CH}_2)$ ve $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ gerilimlerine aittir. 3280 cm^{-1} ve 3353 cm^{-1} ’de görülen bandlar ise sırasıyla $\nu_s(\text{NH})$ ve $\nu_{as}(\text{NH})$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. 3170 cm^{-1} ’de gözlenen band $\nu(\text{OH})$ geriliminden kaynaklanmaktadır. NH bükülme titreşimlerinden kaynaklanan band ise 1594 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. 918 cm^{-1} ’de gözlenen şiddetli pik ise NH sallanma titreşimlerinden kaynaklanır [33].



Şekil 3.4: 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (DAP-DM) ligandının IR spektrumu.

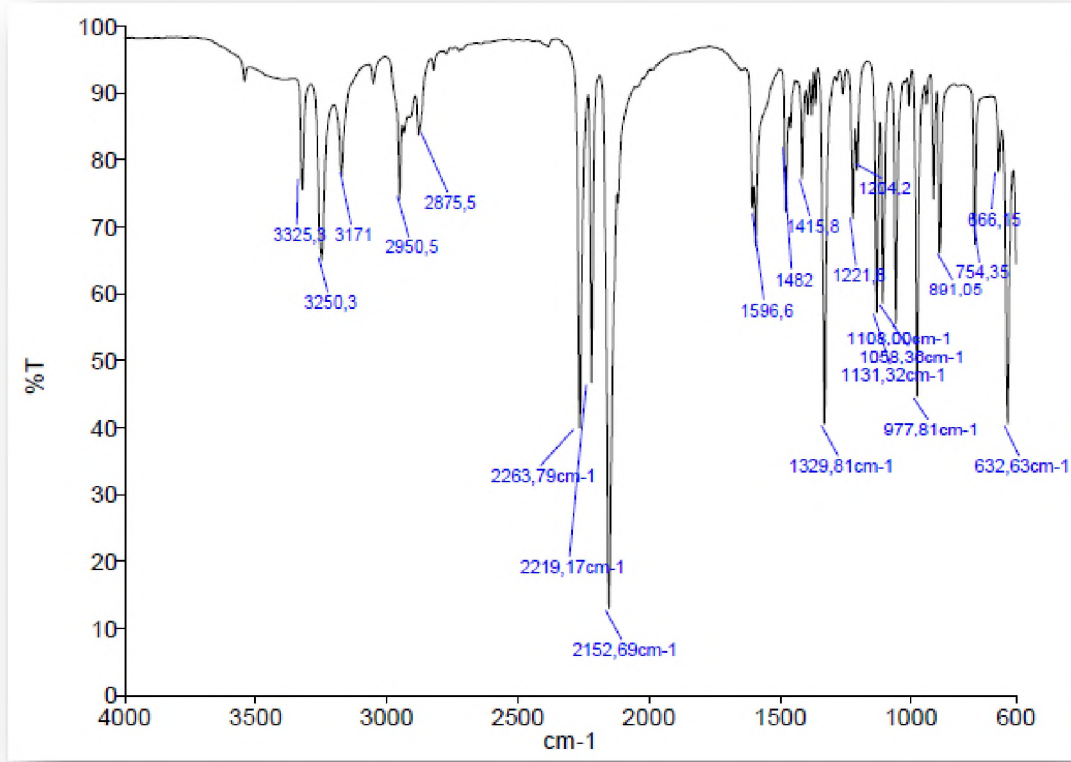
DAP-DM ligandının IR spektrumu şekil 3.4'te görülmektedir. 2865 cm⁻¹ ve 2950 cm⁻¹'de görülen bandlar sırasıyla $\nu_s(\text{CH}_2)$ ve $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ gerilimlerine aittir. 3299 cm⁻¹ ve 3376 cm⁻¹'de görülen bandlar ise sırasıyla $\nu_s(\text{NH})$ ve $\nu_{as}(\text{NH})$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. 1604 cm⁻¹'de gözlenen band NH bükülme titreşimlerinden kaynaklanır. 814 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pik ise NH sallanma titreşimlerinden kaynaklanır [33].

3.1.2 Kompleks Bileşiklerin IR spektrumları



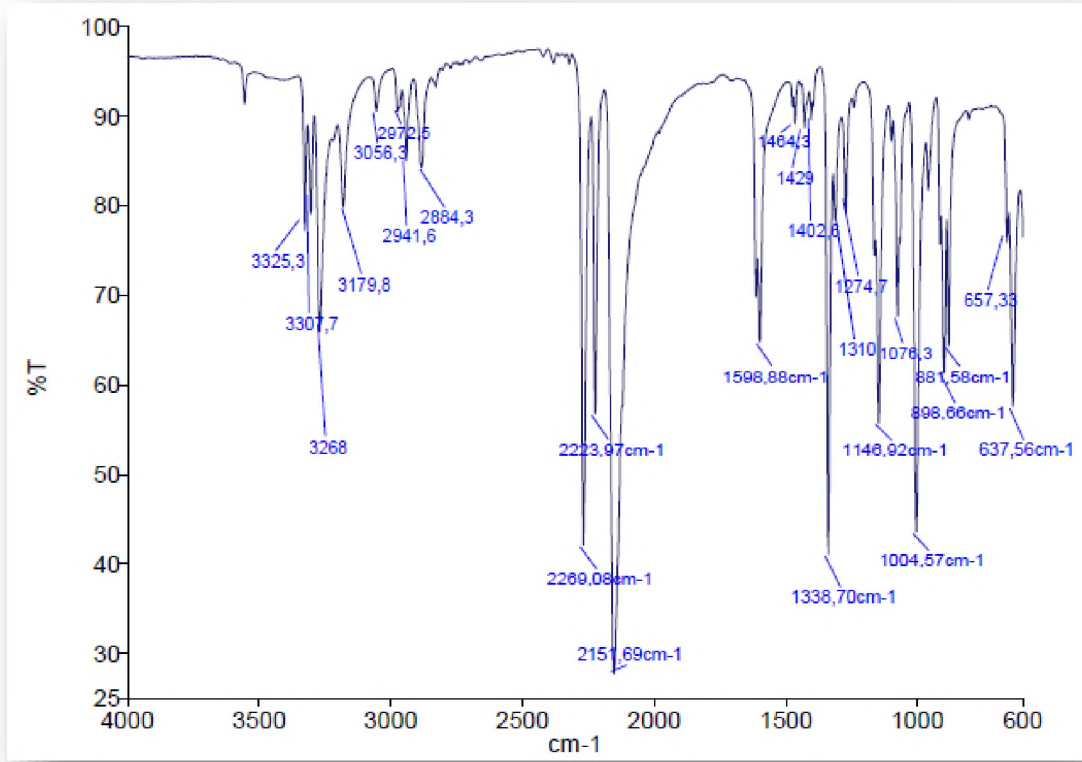
Şekil 3.5: ID1 Kompleksinin IR spektrumu.

İD1 kompleksinin IR spektrumu (Şekil 3.5) incelendiğinde 2166-2284 cm⁻¹ aralığında gözlenen çoklu bandlar dca grubuna ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3250 ve 3303 cm⁻¹'de gözlenen bandlar ise yapıdaki DAP-OH ligandının NH gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. DAP-OH ligandına ait v(OH) gerilimi ise 3160 cm⁻¹ de gözlenmiştir.



Şekil 3.6: ID2 kompleksinin IR spektrumu.

ID2 kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6) 2152-2263 cm⁻¹ aralığında görülen belirgin keskin pikler dca ligandının karakteristik gerilim titreşimleridir. 3250 ve 3325 cm⁻¹'de görülen bandlar ise yine yapıdaki DAP-DM ligandının NH gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.7: ID3 Kompleksinin IR spektrumu.

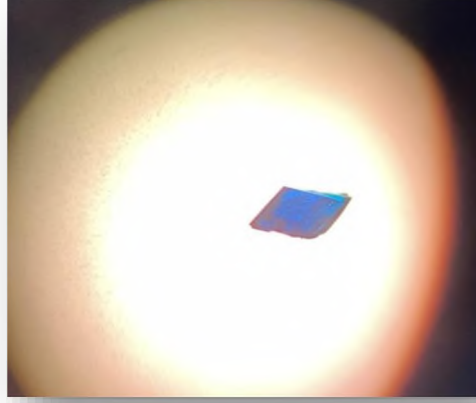
ID3 Kompleksinin IR spektrumu (Şekil 3.7) incelendiğinde diğer komplekslere benzer şekilde 2151-2223 cm⁻¹ aralığında dca ligandına ait karakteristik gerilim titreşimleriyle ilgili bandlar gözlenmiştir. 3100-3300 cm⁻¹ aralığında gözlenen bandlar ise yapıdaki DAP ligandının karakteristik NH gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.

3.2 Kompleks Bileşiklerin Kristal Yapıları

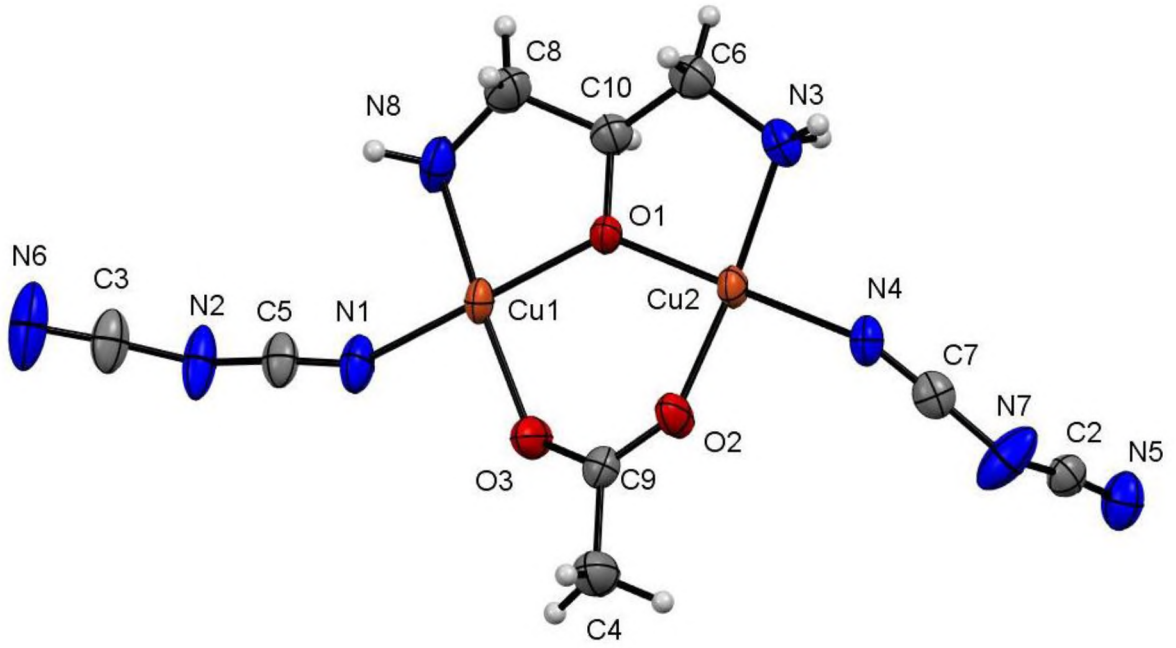
X-ışını kırınımı analizine gönderilmek için seçilecek kristalin morfolojisinin düzgün olması çok önemlidir. Kristal yüzeyinde çizik, çatlak gibi deformasyonları olmayan, birbirine yapışmamış, simetrik şekle sahip olan ve analiz için uygun boyutta olan kristallerin seçilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında sentezlenen ve tek kristal olarak elde edilebilen koordinasyon bileşiklerinin analize gönderilmeden önce mikroskop altındaki görüntüleri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında kristal yapısı uygun olan 3 adet koordinasyon bileşiğinin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile analiz edilmiştir. Yapıların çözümünde SHELXT 2018/2, SHELXL 2016/6, Olex2 1.5 bilgisayar programları kullanılmıştır [34,35]. Komplekslerin kristal yapılarıyla ilgili görseller ise Mercury 4.2.0 grafik programı ile oluşturulmuştur [36].

3.2.1. $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) Kompleksinin Kristal Yapısı

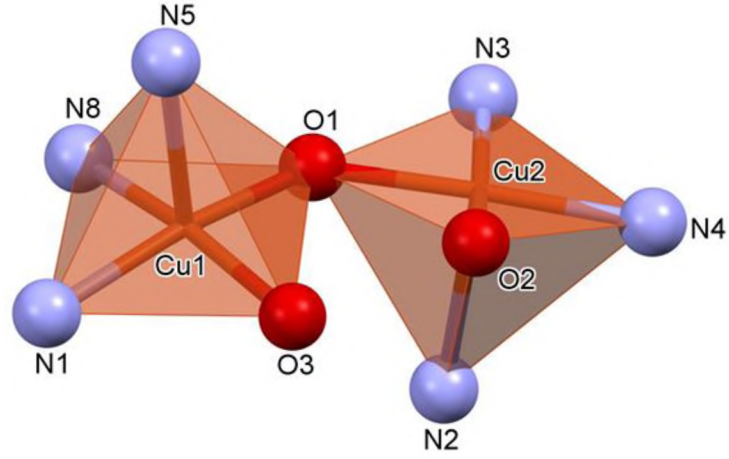
$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 3.1’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.2’de verilmiştir. Atomlara ait tüm bağ uzunluk ve açıları ile anizotropik ısıl yer değiştirme parametreleri EK-A’da verilmiştir. Kristalin mikroskop altındaki görüntüsü Şekil 3.8 de görülmektedir. İD1 kompleksi $a = 8,1702(2) \text{ \AA}$, $b = 8.8085(3) \text{ \AA}$, $c = 10.8977(3) \text{ \AA}$ olup $\alpha=75.6440(10)^\circ$, $\beta=76.4640(10)^\circ$ ve $\gamma=74.3180(10)^\circ$ birim hücre parametreleri ile triklinik kristal sistemine ve P-1 uzay grubuna sahiptir. Tek kristal X-ışını sonuçları kompleksin, DAP-OH ligandının O1 atomu ve asetat ligandının O2 ve O3 atomlarıyla köprülenen iki çekirdekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3.9). Her bir Cu(II) iyonuna bir dca grubu bağlanmıştır.



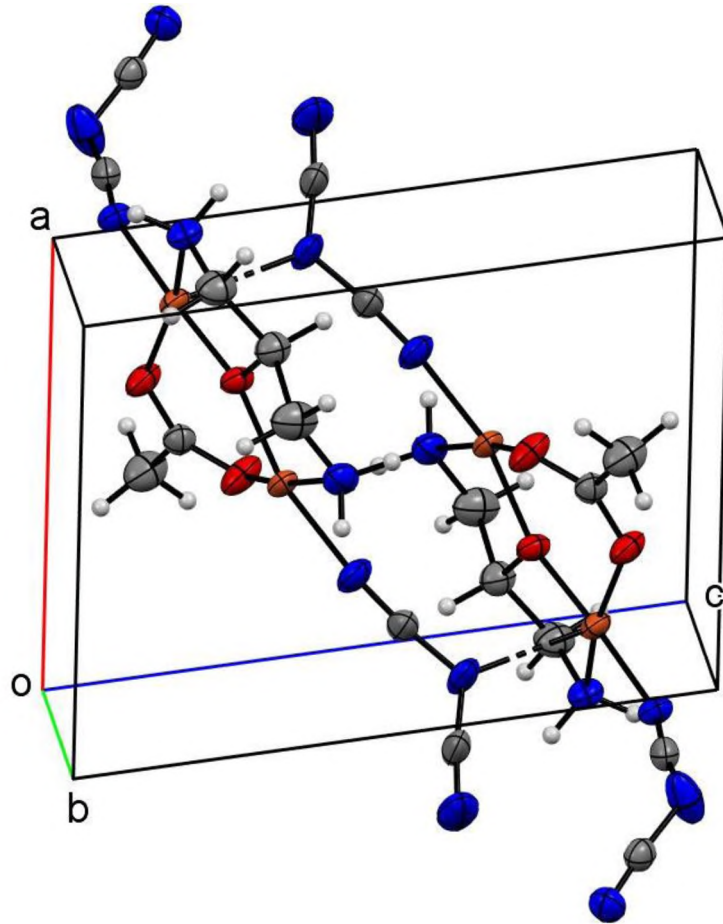
Şekil 3.8: İD1 kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü.



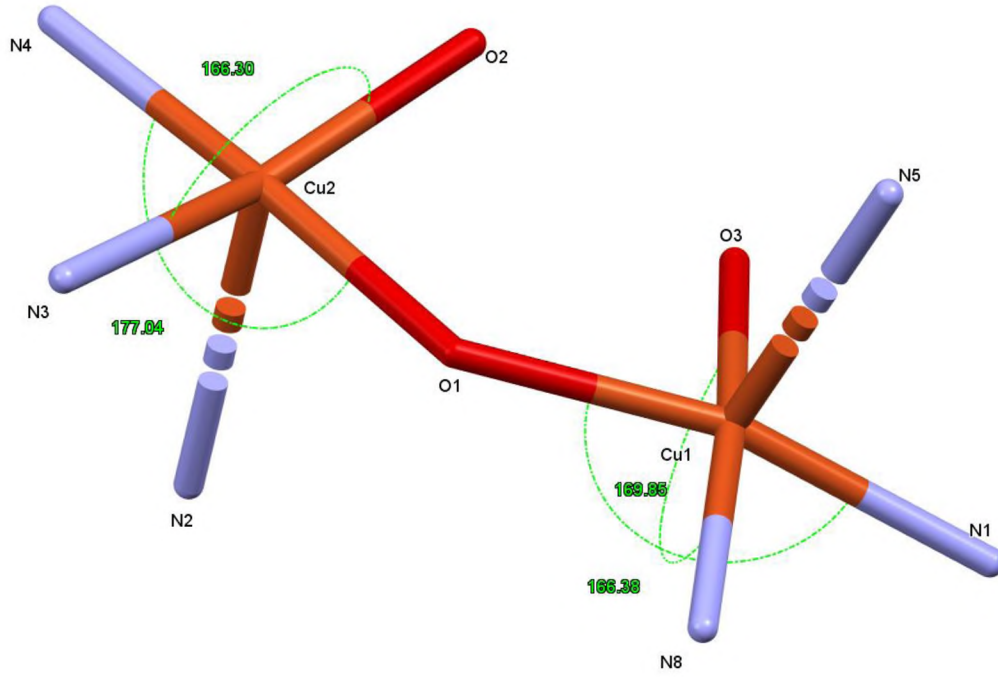
Şekil 3.9: $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) kompleksinin ORTEP çizimi (%40 olasılıkla).



Şekil 3.10: İD1 kompleksinin polihedral görünümü.



Şekil 3.11: $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) kompleksinin birim hücre görüntüsü.

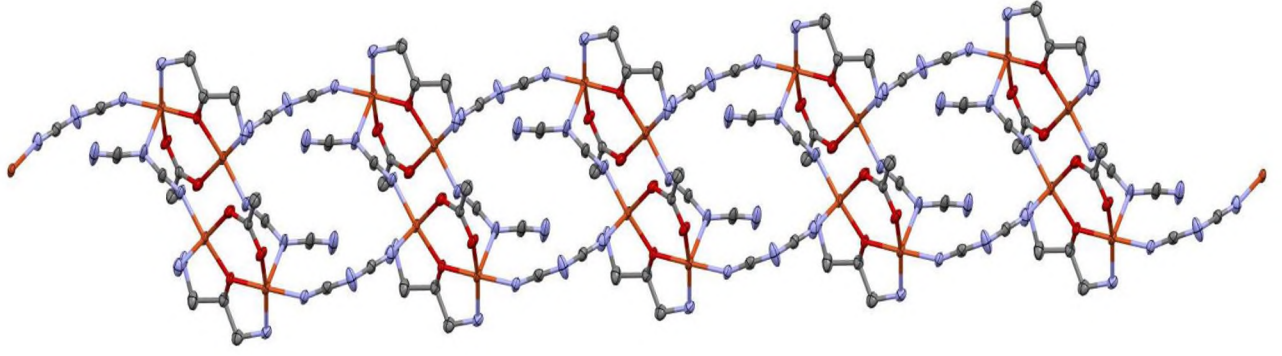


Şekil 3.12: 1D1’de Cu(II) iyonlarının koordinasyon çevresi ve en geniş iki açı değeri.

$$\text{Cu1 için } \tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{169,85 - 166,39}{60} = 0,058$$

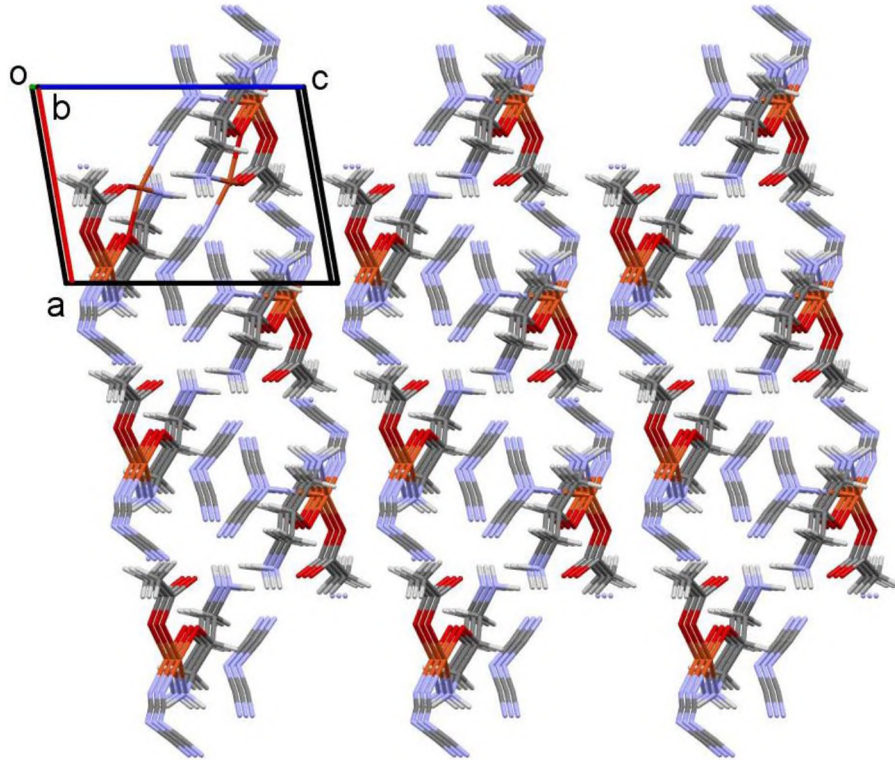
$$\text{Cu2 için } \tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{177,94 - 166,30}{60} = 0,194$$

Şekil 3.10’da görüldüğü gibi Cu(II) iyonları beşli koordinasyona sahiptir. Metal atomlarının çevresindeki geometrinin üçgen çift piramit geometri ve kare piramit geometriden hangisi olduğu Addison bozulma indeksi (trigonalite indeksi) ile belirlenmektedir. Trigonalite indeksi $\tau = (\alpha - \beta) / 60$ olarak tanımlanır ve burada α ve β , metal atomunun koordinasyon çevresindeki en geniş iki açıdır. Genellikle ideal kare piramit geometri için $\tau=0$ ve ideal üçgen çift piramit yapı için $\tau=1$ ’dir [37,38]. 1D1 kompleksinde Cu1 için $\tau=0,058$ ve Cu2 için $\tau=0,194$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.12). Bu durumda yapıdaki her iki Cu(II) iyonunun bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 3.13: $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) kompleksinin polimerik zincir yapısı.

$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde bileşiğin dca köprüleri üzerinden 2D polimerik zincir yapı oluşturduğu görülmektedir. Şekil 3.13’de bileşiğin a ekseni boyunca polimerik büyümesi görülmektedir. Zincirdeki Cu(II) iyonlarının çevresi DAP-OH ligandından gelen O ve N atomu ile asetat iyonundan gelen O ve dca ligandından gelen N atomu ile sarılmıştır. Dca ligandları μ -1,5 ve μ -3 köprüleri ile polimerik zinciri oluşturmuştur. Şekil 3.14’de görüldüğü gibi, moleküller arası hidrojen bağlarıyla bağlanan moleküller bc düzleminde a ekseni boyunca sıralanan 3 boyutlu bir paketlenme oluşturmaktadır.



Şekil 3.14: $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) kompleksinin 3 boyutlu paketlenmesi.

Tablo 3.1: $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAP-OH})(\text{dca})_2]_n$ (İD1) kompleksine ait kristal verileri.

Kimyasal Formül	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_3$
CCDC No	2295164
Molekül kütlesi (g.mol^{-1})	407.35
Difraktometre	Bruker APEX-II CCD
X-ışını ve dalgaboyu ($\text{MoK}\alpha$), ($\text{\AA}$)	0.71073
Sıcaklık (K)	273.15
Kristal rengi	Mavi
Kristal şekli	Blok
Kristal boyutu	$0.13 \times 0.12 \times 0.1 \text{ mm}$
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Birim hücre parametreleri	$a = 8.1702(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.6420(10)$ $b = 8.8085(3) \text{ \AA}$ $\beta = 76.4640(10)$ $c = 10.8977(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 74.3180(10)$
Birim hücre hacmi, $V (\text{\AA}^3)$	719.67(4)
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	2
$\rho_{\text{calc}} (\text{g/cm}^3)$	1.880
Soğurma katsayısı, $\mu (\text{mm}^{-1})$	2.981
$F(000)$	408.0
Kristal boyutları (mm)	$0.13 \times 0.12 \times 0.10$
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}} (^\circ)$	3.922 -56.668
h,k,l aralığı	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$
Ölçülen/Bağımsız ve Gözlenen Yansımalar [$I \geq 2\sigma(I)$]	28531, 3584, 2714
R_{int}	0.047
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} (\text{\AA}^{-1})$	0.668
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0.031, 0.064
S	1.03
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e \AA}^{-3})$	0.45/-0.40

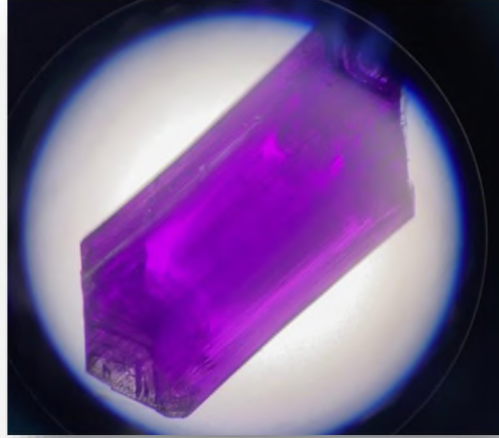
Tablo 3.2: İD1 Kompleksinde Cu(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları			
Cu2-O1	1.8896(16)	Cu1-N8	2.009(2)
Cu2-O2	1.9670(18)	Cu1-N51	2.239(2)
Cu2-N4	1.965(2)	O1-C8	1.423(3)
Cu2-N3	2.024(2)	O2-C4	1.252(3)
Cu2-N3	2.024(2)	N3-C10	1.476(3)
Cu1-O1	1.9272(16)	N1-C3	1.148(3)
Cu1-O3	1.9696(19)	N8-C9	1.481(4)
Cu1-N1	2.000(2)	N5-C00C	1.136(3)
C6-N7	1.281(4)	C4-C5	1.492(4)
C00C-N7	1.305(4)	N2-C3	1.295(3)
N2-C1	1.309(4)	C8-C10	1.495(4)
C8-C9	1.496(4)	C1-N6	1.140(4)
O3-C4	1.259(3)	N4-C6	1.151(3)
Bağ açıları			
O1-Cu2-O2	93.42(7)	O1-Cu1-N8	84.05(8)
O1-Cu2-N4	177.03(8)	O1-Cu1-N51	97.37(8)
O2-Cu2-N3	166.30(9)	O3-Cu1-N1	88.72(9)
N4-Cu2-O2	88.05(8)	O3-Cu1-N8	169.85(9)
N4-Cu2-N3	94.24(9)	O3-Cu1-N51	97.56(9)
O1-Cu1-O3	94.44(7)	N1-Cu1-N8	90.50(10)
O1-Cu1-N1	166.39(9)	N1-Cu1-N51	95.33(9)
O1-Cu2-N3	84.93(8)	N8-Cu1-N51	92.59(10)

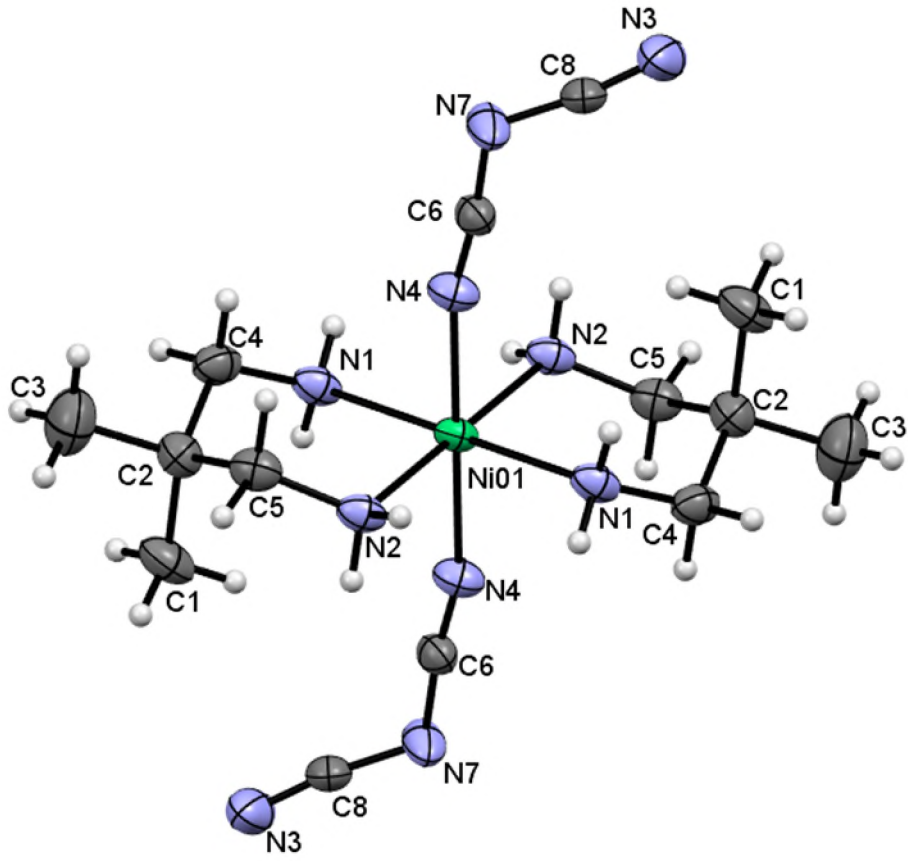
Simetri Kodları: ¹1+x,-1+y,+z ; ²-1+x,1+y,+z

3.2.2. [Ni(DAP-DM)₂(dca)₂] (İD2) Kompleksinin Kristal Yapısı

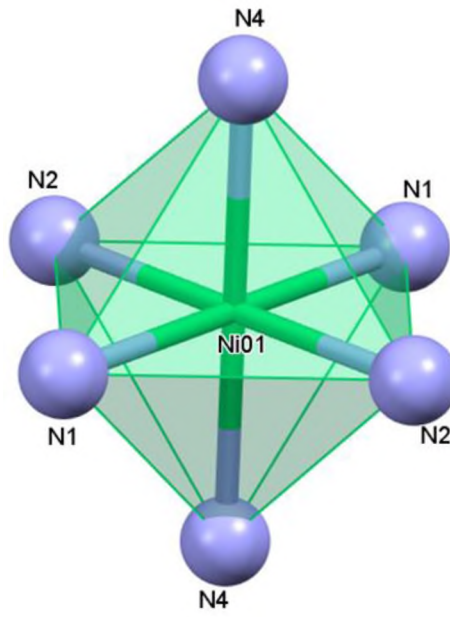
[Ni(DAP-DM)₂(dca)₂] (İD2) kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 3.3’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.4’de verilmiştir. Atomlara ait tüm bağ uzunluk ve açıları ile anizotropik ısı yer değiştirme parametreleri EK-A’da verilmiştir. Kristalin mikroskop altındaki görüntüsü Şekil 3.15’de görülmektedir. Kompleks Trigonal kristal sisteminde olup, uzay grubu R-3’dür ve $a = 24.9187(10) \text{ \AA}$, $b = 24.9187(10) \text{ \AA}$, $c = 8.4728(5) \text{ \AA}$ olup $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 120^\circ$ ’dir. Şekil 3.16’de görüldüğü gibi [Ni(DAP-DM)₂(dca)₂] (İD2) kompleksinin moleküler yapısının asimetrik biriminde merkezi Ni(II) iyonuna 2 DAP-DM ve 2 dca ligandı bağlanmıştır. Ni(II) iyonunu, altılı koordinasyona sahip olup, düzgün sekiz yüzlü (O_h) geometri oluşturmuştur (Şekil 3.17). Birim hücre içindeki molekül sayısı ise 9’dur (Şekil 3.18). Molekülün c eksenı boyunca paketlenmiş yapısı Şekil 3.19 da görülmektedir.



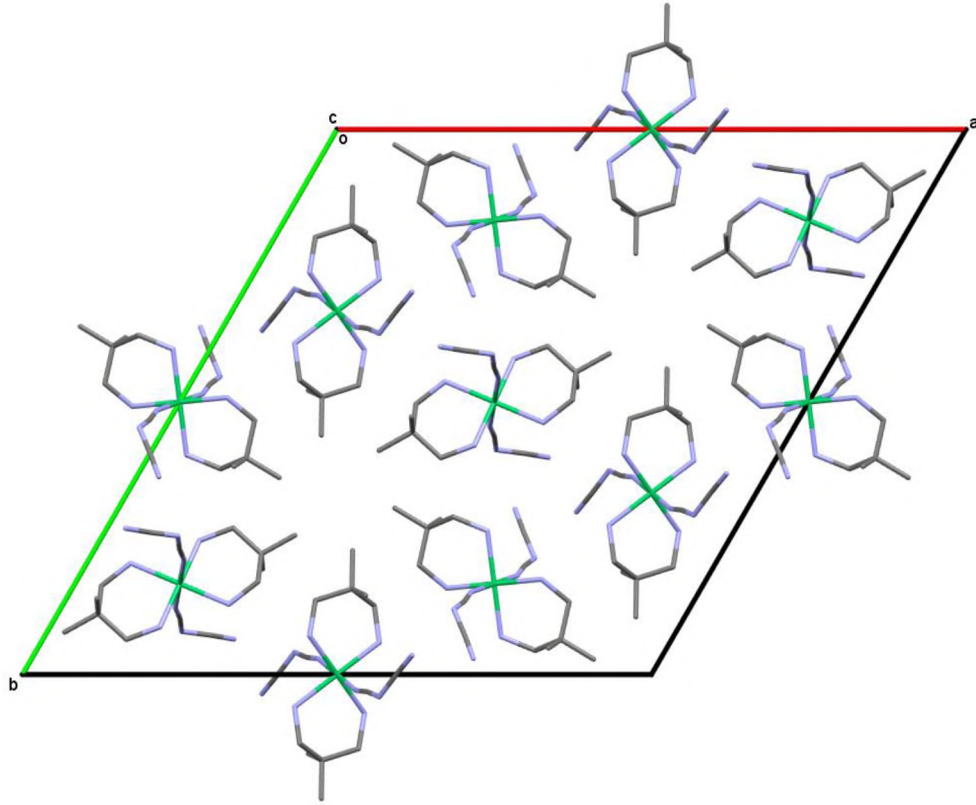
Şekil 3.15: İD2 kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü.



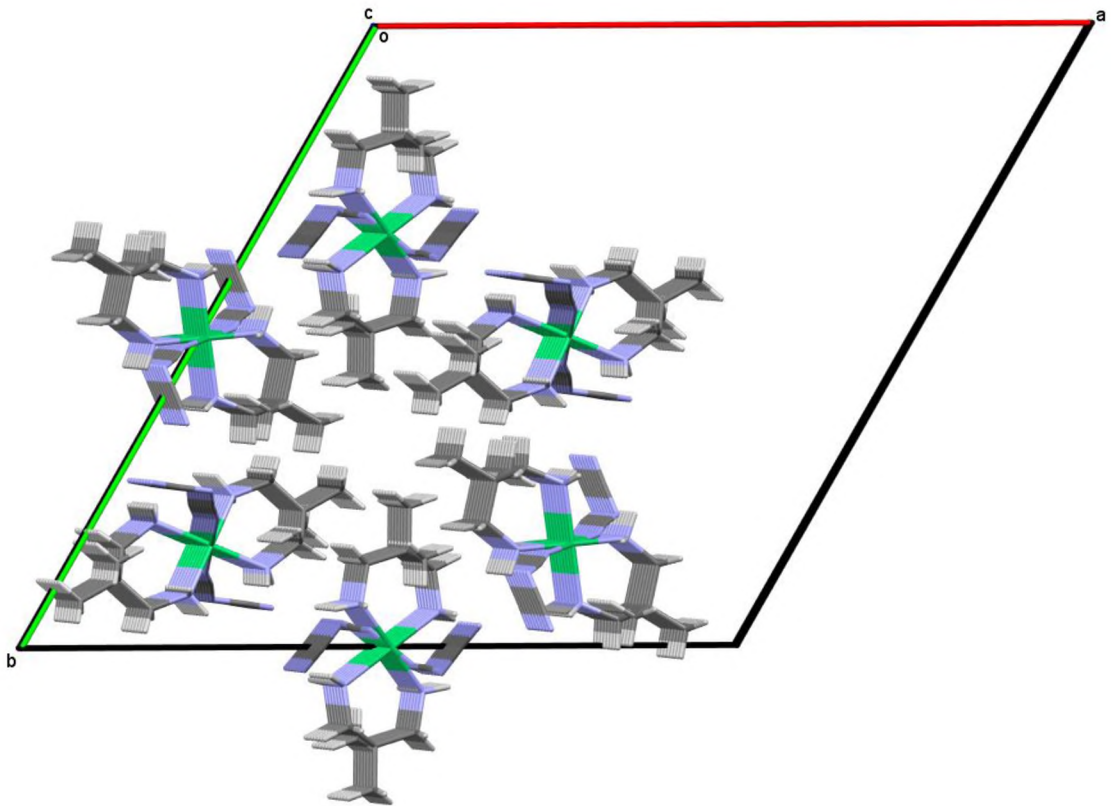
Şekil 3.16: $[\text{Ni}(\text{DAP-DM})_2(\text{dca})_2]$ (İD2) kompleksinin ORTEP çizimi (%40 olasılıkla).



Şekil 3.17: İD2 kompleksinin polihedral görünümü.



Şekil 3.18: $[\text{Ni}(\text{DAP-DM})_2(\text{dca})_2]$ (İD2) kompleksinin birim hücre görüntüsü.



Şekil 3.19: $[\text{Ni}(\text{DAP-DM})_2(\text{dca})_2]$ (İD2) kompleksinin paket yapısı.

Tablo 3.3: [Ni(DAP-DM)₂(dca)₂] (ID2) kompleksine ait kristal verileri.

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₂₈ N ₁₀ Ni
CCDC No	2295163
Molekül kütlesi (g.mol ⁻¹)	395.17
Difraktometre	Bruker APEX-II CCD
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073
Sıcaklık (K)	273.15
Kristal rengi	Mor
Kristal şekli	Blok
Kristal boyutu	0.14 × 0.11 × 0.10
Kristal sistemi	Trigonal
Uzay grubu	R-3
Birim hücre parametreleri	a = 24.9187(10) Å $\alpha=90^\circ$ b = 24.9187(10)Å $\beta=90^\circ$ c = 8.4728(5) Å $\gamma=120^\circ$
Birim hücre hacmi, V (Å ³)	4556.3(5)
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	9
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.296
Soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0.977
F(000)	1890.0
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	5.166-56.488
h,k,l aralığı	-33 ≤ h ≤ 33, -33 ≤ k ≤ 33, -11 ≤ l ≤ 11
Ölçülen/Bağımsız ve Gözlenen Yansımalar [$I > 2\sigma(I)$]	23769, 2511, 2118
R _{int}	0.034
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.666
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, wR(F ²)	0.030, 0.077
S	1.09
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.30/-0.37

Tablo 3.4: ID2 Kompleksinde Ni(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları			
Ni01-N2 ¹	2.1073(13)	N4- C6	1.149(2)
Ni01-N2	2.1073(13)	N7- C6	1.303(2)
Ni01-N1	2.1178(12)	N7 -C8	1.304(2)
Ni01- N1 ¹	2.1180(12)	C8- N3	1.144(2)
Ni01-N4 ¹	2.1223(13)	C2 -C4	1.527(2)
Ni01-N4	2.1222(13)	C2 -C1	1.533(3)
N2 -C5	1.472(2)	C2 -C5	1.526(2)
N1-C4	1.475(2)	C2 -C3	1.539(3)
Bağ açıları			
N2 ¹ -Ni01-N2	180.00(8)	N2-Ni01-N4	89.45(5)
N2 ¹ -Ni01-N1	89.34(5)	N11-Ni01-N1	180.0
N2-Ni01-N1	90.66(5)	N11-Ni01-N41	89.10(5)
N2-Ni01-N1 ¹	89.34(5)	N1-Ni01-N41	90.90(5)
N2 ¹ -Ni01-N1 ¹	90.66(5)	N1-Ni01-N4	89.10(5)
N2-Ni01-N4 ¹	90.55(5)	N11-Ni01-N4	90.90(5)
N2 ¹ -Ni01-N4 ¹	89.45(5)	N41-Ni01-N4	180.0
N2 ¹ -Ni01-N4	90.55(5)		

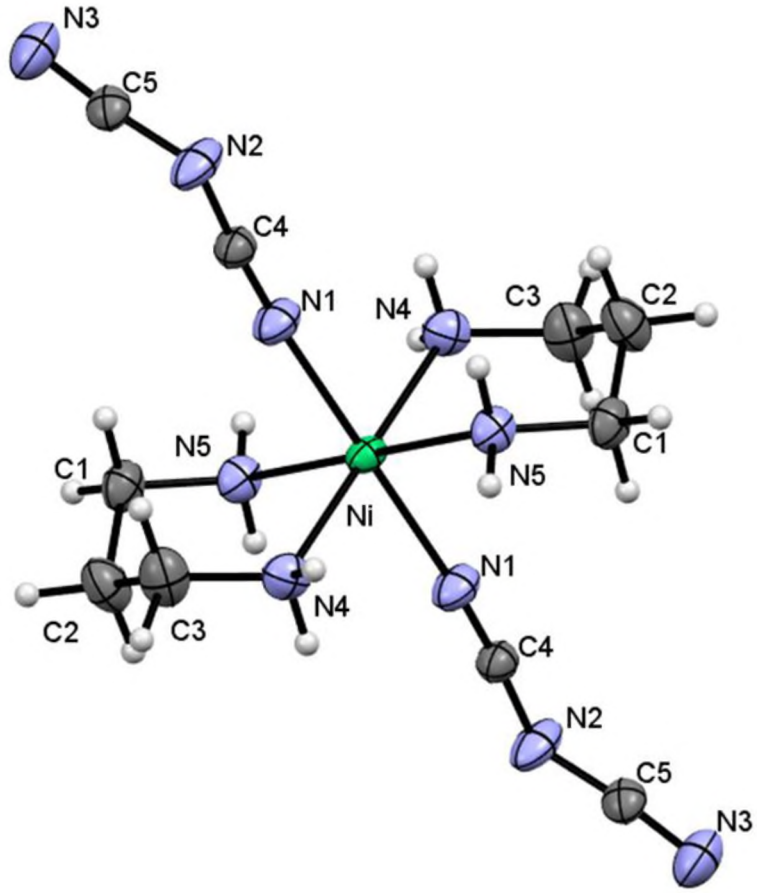
Simetri Kodları: ¹1/3-x,2/3-y,2/3-z

3.2.3. [Ni(DAP)₂(dca)₂] (İD3) Kompleksinin Kristal Yapısı

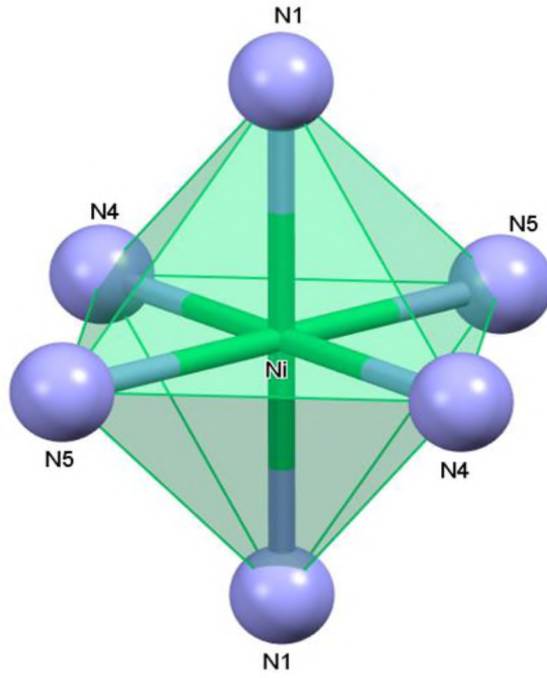
[Ni(DAP)₂(dca)₂] (İD3) kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 3.5’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.6’da verilmiştir. Atomlara ait tüm bağ uzunluk ve açıları ile anizotropik ısıl yer değiştirme parametreleri EK-A’da verilmiştir. Kristalin mikroskop altındaki görüntüsü Şekil 3.20’de görülmektedir. Kompleks Monoklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu P21/c’dir ve $a = 7.1291(17)\text{\AA}$, $b = 14.779(4)\text{\AA}$, $c = 7.759(2)\text{\AA}$ olup $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.796^\circ$ ve $\gamma = 90^\circ$ ’dir. [Ni(DAP)₂(dca)₂] (İD3) kompleksinin moleküler yapısının asimetrik biriminde merkezi Ni(II) iyonuna 2 DAP ve 2 dca ligandı bağlanmıştır (Şekil 3.21). Merkezi Ni(II) iyonu O_h geometriye sahiptir (Şekil 3.22). Birim hücre içindeki molekül sayısı ise 2’dir (Şekil 3.23). Molekülün c eksenine boyunca büyümesi Şekil 3.24’de, paketlenmiş yapısı Şekil 3.25’de görülmektedir.



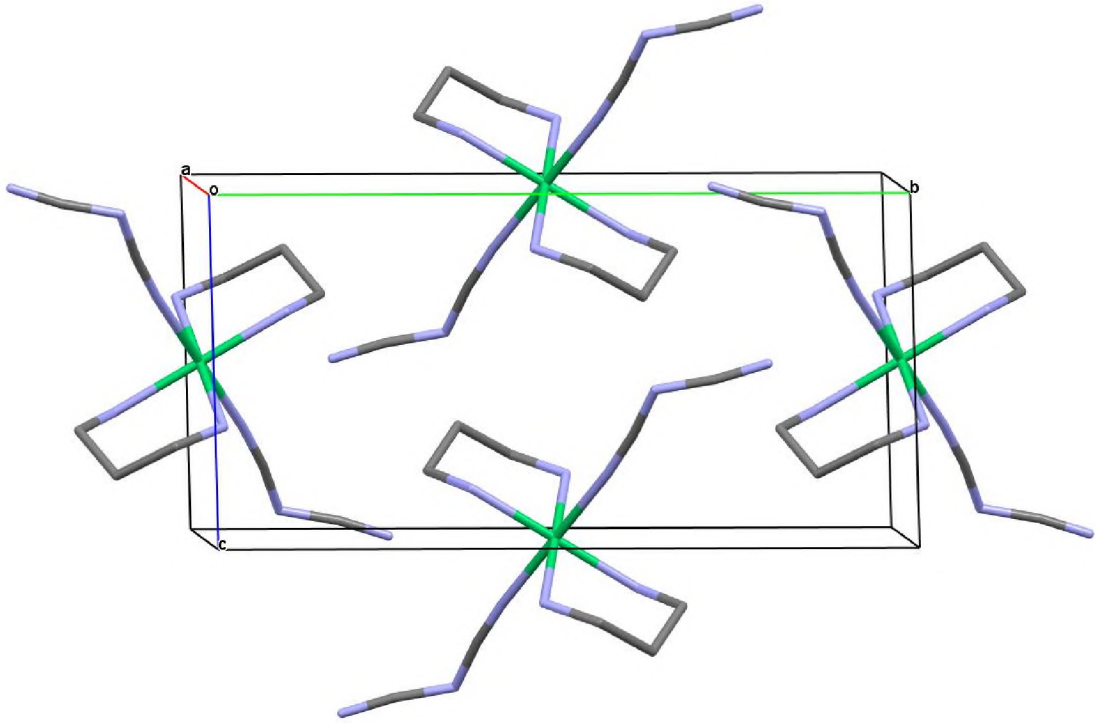
Şekil 3.20: İD3 kristalinin mikroskop altındaki görüntüsü.



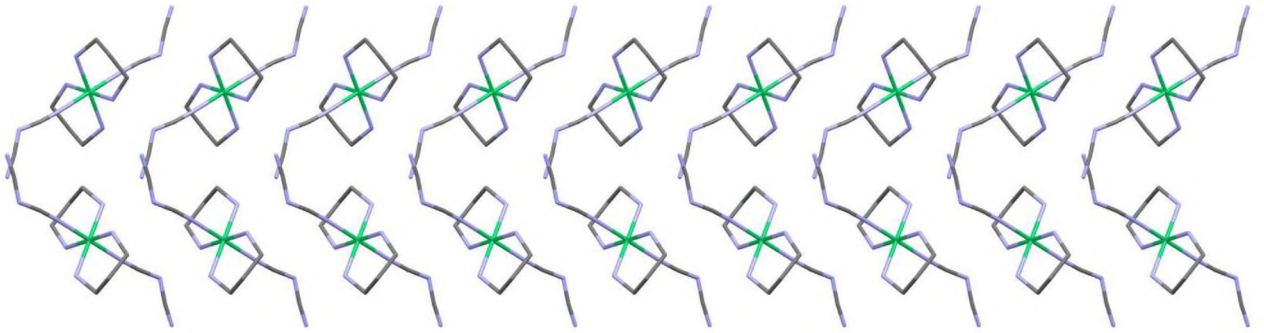
Şekil 3.21: $[\text{Ni}(\text{DAP})_2(\text{dca})_2]$ (İD3) kompleksinin ORTEP çizimi (%40 olasılıkla).



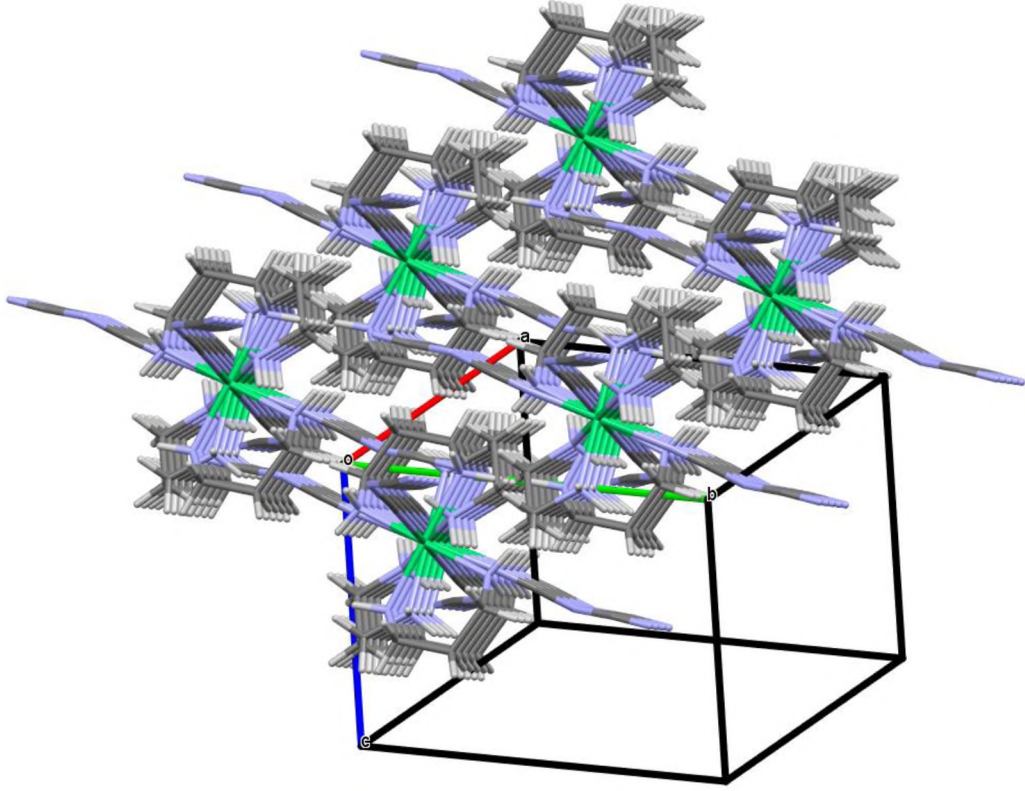
Şekil 3.22: İD3 kompleksinin polihedral görünümü.



Şekil 3.23: $[\text{Ni}(\text{DAP})_2(\text{dca})_2]$ (İD3) kompleksinin birim hücre görüntüsü.



Şekil 3.24: $[\text{Ni}(\text{DAP})_2(\text{dca})_2]$ (İD3) kompleksinin c eksenı boyunca büyümesi.



Şekil 3.25: $[\text{Ni}(\text{DAP})_2(\text{dca})_2]$ (İD3) kompleksinin a eksenı boyunca paketlenmesi.

Tablo 3.5: [Ni(DAP)₂(dca)₂] (ID3) kompleksine ait kristal verileri.

Kimyasal Formül	C ₁₀ H ₂₀ N ₁₀ Ni
CCDC No	2295165
Molekül kütlesi (g.mol ⁻¹)	339.07
Difraktometre	Bruker APEX-II CCD
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073
Sıcaklık (K)	273.15
Kristal Rengi	Mor
Kristal Şekli	Blok
Kristal Boyutu	0.19 × 0.16 × 0.14
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P21/c
Birim hücre parametreleri	a = 7.1291(17) $\alpha=90^\circ$ b = 14.779(4) $\beta=109.796^\circ$ c = 7.759(2) $\gamma=90^\circ$
Birim hücre hacmi, V (Å ³)	769.225
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.464
Soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	1.272
F(000)	356
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	3.335-29.197
h,k,l aralığı	-9 ≤ h ≤ 8, -19 ≤ k ≤ 19, -9 ≤ l ≤ 10
Ölçülen/Bağımsız ve Gözlenen Yansımalar [$I > 2\sigma(I)$]	10883, 1684, 1520
R _{int}	0,023
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,686
En büyük dif. pik/dip / e Å ⁻³	0.30/-0.37
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$	0.072, 0.196
S	1.480
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.61+ -2.01

Tablo 3.6: ID3 Kompleksinde Ni(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları			
Ni-N1	2.1253(6)	Ni-N1a	2.1253(6)
Ni-N4	2.1323(6)	Ni-N4a	2.1323(6)
Ni-N5	2.1078(6)	Ni-N5a	2.1078(6)
Bağ açıları			
N1-Ni-N4	87.50(2)	N2-C5-N3	171.90(1)
N1-Ni-N5	88.30(2)	N1a-Ni-N4	92.50(2)
N1-Ni-N1a	180.00	N4-Ni-N5a	91.87(1)
N1-Ni-N4a	92.50(2)	N4a-Ni-N5	91.87(1)
N1-Ni-N5a	91.70(2)	Ni-N1-C4	175.38(1)
N4-Ni-N5	88.13(1)	N1-C4-N2	173.62(1)
N4-Ni-N4a	180.00	N4-C3-C2	112.63(2)
N1a -Ni-N5	91.70(2)	N5-C1-C2	111.83(2)
N5-Ni-N5a	180.00	Ni-N5-C1	117.36(1)
N1a -Ni -N4a	87.50(2)	Ni-N4-C3	119.68(1)
N1a-Ni -N5a	88.30(2)	C4-N2-C5	121.18(1)
N4a-Ni-N5a	88.13(1)		

Simetri Kodları: a: 1-x,-y,1-z

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

4.1 FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi

Kompleks bileşiklerin IR spektrumları ile serbest ligandların IR spektrumları karşılaştırılarak ligandların kompleks yapısındaki bağlanma modları açıklanmaya çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan ligandların karakteristik titreşimlerine ait veriler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Ligandlara ait karakteristik pikler [33,39].

dca IR band (cm ⁻¹)	DAP IR band (cm ⁻¹)	DAP-DM IR band (cm ⁻¹)	DAP-OH IR band (cm ⁻¹)	Titreşimler
2285	-	-	-	$\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})+\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$
2228	-	-	-	$\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})$
2161,2177	-	-	-	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$
	3358	3376	3353	$\nu_a(\text{NH})$
	-	-	3170	$\nu(\text{OH})$
	3280	3299	3280	$\nu_s(\text{NH})$
	2923	2950	2918	$\nu_a(\text{CH}_2)$
	2847	2865	2860	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	1599	1604	1594	NH bükülme.
	1468	1472	1446	CH ₂ makaslama
	1433	1392	1325	CH ₂ makaslama
	1388	1361	-	CH ₂ makaslama
	1067	1061	1191	$\nu(\text{C-N})$
	838	814	918	NH sallanma

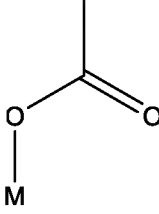
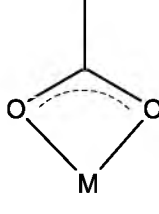
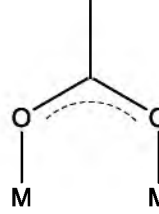
Her üç kompleksin IR spektrumunda 3325-3250 cm⁻¹ aralığında gözlenen bandlar yapılarında bulunan DAP, DAP-DM ve DAP-OH ligandlarının amin grubunun asimetric ve simetric NH gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. İD1 kompleksinde $\nu_a(\text{NH})$ gerilimine ait band 3303 cm⁻¹’de gözlenirken, $\nu_s(\text{NH})$ gerilimine ait band 3250 cm⁻¹’de gözlenmiştir. İD2 kompleksinde bu bandlar sırasıyla 3250 ve 3325 cm⁻¹’de görülürken İD3 kompleksinde 3268 ve 3325 cm⁻¹’de görülmektedir. Serbest ligandların karakteristik NH gerilimleri ile karşılaştırdığımızda her üç kompleks için de bu gerilimlerin daha düşük dalga sayısına kayması ligandların N atomları üzerinden koordinasyona girdiğinin kanıtıdır.

Bütün komplekslerin IR spektrumlarında 2100-2300 cm⁻¹ aralığında şiddetli çoklu bandlar görülmüştür. Bu bandlar bütün kompleks bileşiklerin yapılarında dca molekülünün varlığını

göstermektedir. dca ligandının kompleks bileşik içindeki bağlanma modunun belirlenmesi amacıyla serbest dca ligandının IR spektrumu kompleks bileşiklerin IR spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Dca ligandı metal ile monodentat olarak ya da çeşitli şekillerde köprü yapıcı ligand olarak koordinasyona girebilir (Şekil 1.6). Dca'nın merkez atom ile terminal olarak koordinasyona girmesi durumunda serbest dca iyonuna ait karakteristik $\nu_s + \nu_a$ ($C\equiv N$), $\nu_a(C\equiv N)$ ve $\nu_s(C\equiv N)$ gerilimlerine ait bandların (2286 , 2228 ve 2177 cm^{-1}) daha düşük frekans bölgesine kayması beklenir. Dca'nın merkezi metal iyonu ile köprü yapıcı modlarda bağlanması durumunda ise aynı bandların daha yüksek frekans bölgesine kayması beklenir [40]. İD1 kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde dca'ya ait gerilim bandlarının 2166 , 2227 , 2284 ve 2318 cm^{-1} 'de olduğu görülmektedir. Serbest dca'nın karakteristik titreşimleriyle karşılaştırıldığında düşük ve yüksek frekansta gözlenen bu bandların varlığı kompleksin yapısındaki farklı bağlanma modları ile merkez atoma bağlanan dca gruplarının varlığını gösterir. İD2 kompleksinin spektrumunda ise dca ligandına ait bandlar 2152 , 2219 ve 2263 cm^{-1} 'de görülmektedir. İD3 kompleksinde de bu bandlar İD2 kristaline benzer şekilde sırasıyla 2151 , 2223 ve 2269 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Gözlenen bu bandların tamamının düşük serbest dca ligandına göre daha düşük frekansa kayması her iki yapı içinde de dca'nın Ni(II) merkezine monodentat terminal bağlanma yaptığının kanıtıdır. Bu sonuç komplekslerin X-ışını Kırınımı analizi sonuçları ile de uyumludur.

İD1 kompleksinin kristalografik bulguları yapıda asetato ligandının da varlığını göstermiştir. Asetat iyonu metal merkezi ile farklı şekillerde koordinasyona girebilir, bunlardan bazıları Şekil 4.1'de görülmektedir. Bu farklı koordinasyon modları spektroskopik verilerden tahmin edilebilir. Serbest asetat iyonunun iki temel titreşim bandı vardır. 1578 cm^{-1} ve 1414 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar sırasıyla $\nu_a(\text{COO})$ and $\nu_s(\text{COO})$ gerilimlerinden kaynaklanır. $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$ değeri metal-karboksilat bağının yapısını tahmin etmemize olanak sağlar. Eğer $\Delta\nu_{\text{serbest}} > \Delta\nu_{\text{kompleks}}$ ise karboksilat grubunun bağlanma modunun bidentat şelat oluşturuşu şekilde olduğunu söyleyebiliriz. $\Delta\nu_{\text{serbest}} < \Delta\nu_{\text{kompleks}}$ ise monodentat bağlandığını, $\Delta\nu_{\text{serbest}} \cong \Delta\nu_{\text{kompleks}}$ ise bidentat köprü yapıcı olarak bağlandığını ifade edebiliriz. Bunun yanında asetato ligandının metal merkezine monodentat olarak bağlanması durumunda $\nu_a(\text{COO})$ yüksek frekans değerine, $\nu_s(\text{COO})$ ise düşük frekans değerine kayar [33]. Tüm bu bilgiler ışığında İD1 kristalinin IR spektrumunu incelediğimizde $\nu_a(\text{COO})$ gerilimine ait bandın 1545 cm^{-1} 'de ve $\nu_s(\text{COO})$ geriliminden kaynaklanan bandın ise 1385 cm^{-1} 'de olduğu görülmektedir. Bu durumda yapıdaki asetat iyonunun bağlanma modunun bidentat köprü oluşturuşu şeklinde olması beklenir. Bu durum

kristalin X-ışını kırınımı analizi ile çözülen yapısı ile son derece uyum içindedir (Şekil 3.9) [33,41].

		
Monodentat ($\mu_1\text{-}\eta^1\text{:}\eta^0$)	Bidentat şelat ($\mu_1\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$)	Bidentat köprü ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$)

Şekil 4.1: Asetat iyonunun metal atomu ile oluşturduğu yaygın koordinasyon modları.

4.2 Tek Kristal X-Işını Kırınım Verilerin Değerlendirilmesi

[Cu₂(CH₃COO)(DAP-OH)(dca)₂]_n (İD1) kompleksinin molekül yapısı Şekil 3.9’da görülmektedir. İD1’in tek kristal X-ışını analizi sonuçları, bileşiğin homometalik iki çekirdekli yapıda olduğunu ve Cu(II) merkezlerinin DAP-OH ligandından gelen O1 atomu ve asetato ligandından gelen O2 ve O3 atomları üzerinden köprülenerek şelat halkası oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca her bir Cu(II) iyonuna 1 dca ligandı koordine olmuştur. İki çekirdekli yapı içindeki her iki Cu(II) iyonunun geometrisi bozulmuş kare piramit geometri olup, Cu1 için $\tau=0,058$ ve Cu2 için $\tau=0,194$ olarak hesaplanmıştır. Kare piramitin tabanını DAP-OH ligandının 1 azotu N8, 1 oksijeni O1 ile dca ligandının 1 azot atomu N1 ve asetato ligandının 1 oksijeni O3 oluşturmaktadır. Bozulmuş kare piramit yapının ekseninde ise dca ligandının azotu N5 bulunmaktadır. Kare piramitin tabanında Cu–O ve Cu–N bağ uzunlukları sırasıyla 1,8896(16)–1,991(2) Å ve 2,000(2)–2,024 (2) arasında iken eksen konumunda Cu–N bağ uzunluğu daha büyüktür (2,239 (2) ve 2,511(2)) (Tablo 3.2). Cu–N ve Cu–O bağ uzunlukları literatürde benzer bileşikler için verilen bağ uzunlukları ile uyumludur [32,42,43]. Cu(1) ve Cu(2) atomları N₂O₂ düzlemlerinden sırasıyla 0,198 Å ve 0,095 Å dışarıdadır. Kompleks, μ -1,5 ve μ -3 dca köprüleri üzerinden 2D polimerik zincir yapı oluşturmaktadır. Bu zincir yapılar moleküller arası hidrojen bağlarıyla bc düzleminde a eksenini boyunca sıralanan 3 boyutlu bir paketlenme oluşturmaktadır.

[Ni(DAP-DM)₂(dca)₂] (İD2) kompleksinin kristalografik bulgularına göre merkezi Ni(II) iyonunun çevresi DAP-DM ligandlarından gelen N1, N1¹, N2 ve N2¹ atomları ile 2dca ligandından gelen N4 ve N4¹ atomlarının oluşturduğu altılı koordinasyona sahiptir. Kompleks bileşiğin asimetrik birimi Şekil 3.16'da görülmektedir. Buna göre asimetrik birimi tek çekirdekli olan İD2 bileşiğinde Ni(II) merkez iyonu NiN₆ kromoforuna sahip olup molekül geometrisi düzgün sekiz yüzlü geometridir. DAP-DM ligandlarından gelen 4 azot atomu (N1, N1¹, N2 ve N2¹) ekvatorial konumda yer alırken oktahedronun eksen konumları ise dca ligandlarından gelen azot atomları (N4 ve N4¹) tarafından doldurulmuştur. Trans aksiyal bağ açısı [N4-Ni01-N4=180,0 olup idealde beklenen değerdedir, bunun yanında ekvatorial düzlemdeki açılar da aynı şekilde ideal değerdedir [(N2¹-Ni01-N2=180,00(8), N1¹-Ni01-N1=180,00]. Eksen konumundaki Ni-N bağ uzunlukları (2,1073(13)-2,1178(12) Å) ve ekvator konumundaki Ni-N bağ uzunlukları (2,1222(13)- 2,1223(13) Å)) neredeyse birbirine eşit değerlerde olup tüm bağ açı ve uzunluk değerleri literatürdeki benzer yapılar ile uyumludur [44,45]. Ni (II) merkezine monodentat olarak bağlanan dca grupları için N≡C bağları 1,144(2) ve 1,149(2) Å , C-N bağları 1,303(2) ve 1,304(2) Å'dur. Yaygın olarak dca anyonunda gözlenen bağ uzunlukları C-N bağı için ortalama 1,304 Å ve N≡C için ortalama 1,132 Å'dur [46]. Ni-N≡C bağ açıları 165,31 (4) olup lineerlikten sapmıştır. Dca ligandının CNC bağ açıları sp² hibritleşmesine uygun şekilde 121,03 °'dir.

[Ni(DAP)₂(dca)₂] (İD3) kompleksine ait tek kristal X-ışını analizi sonuçlarına göre asimetrik biriminin merkezi Ni(II) iyonuna 2DAP ligandının ve 2 dca grubunun N atomları üzerinden koordine olduğu görülmektedir (Şekil 3.21). İD3 yapısında, İD2 ile benzer şekilde Ni(II), NiN₆ kromoforuna sahip olup düzgün sekiz yüzlü geometri oluşturmuştur. Oktahedronun ekvatorial konumunda DAP ligandından gelen N atomları (N4, N4^a, N5 ve N5^a) yer alırken, eksen konumunda Dca grubunun N atomları (N1 ve N1^a) bulunmaktadır. Trans aksiyal bağ açısı [N1-Ni-N1¹=180,0 olup idealde beklenen değerdedir. Ekvatorial düzlemdeki açılar da aynı şekilde ideal değerdedir [N4^a-Ni-N4=180,00; N5^a-Ni-N5=180,00]. Eksen konumundaki Ni-N bağ uzunlukları 2,1253(6) Å ve ekvator konumundaki Ni-N bağ uzunlukları 2,1078(6)- 2,1323(6) Å'dur. Ni (II) merkezine monodentat olarak bağlanmış olan dca ligandları için N≡C bağları 1,144(4) ve 1,145(4) Å, C-N bağları 1,305(4) ve 1,309(4) Å'dur. Ni-N≡C bağ açıları 175,35(4) olup lineere yakındır. Dca ligandının CNC bağ açıları sp² hibritleşmesine uygun şekilde 121,18(3)°'dir. Tüm bağ açı ve uzunlukları literatürdeki ilgili bileşikler için verilen değerlerle uyumludur [44,45].

4.3 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Cu(II) ve Ni(II) geçiş metallerinin dca ve diamin türevi ligandlar içeren $[Cu_2(CH_3COO)(DAP-OH)(dca)_2]_n$, $[Ni(DAP-DM)_2(dca)_2]$, $[Ni(DAP)_2(dca)_2]$ kompleksleri sentezlendi. Tek kristal olarak elde edilen 3 bileşiğin yapısı tek kristal X-ışını difraksiyonu yöntemi ile tamamen aydınlatıldı. Elde edilen tek kristaller, Cambridge Kristalografik Data Merkezi tarafından sırasıyla “CCDC 2295164, 2295163, 2295165 numaraları ile uluslararası kayıt altına alındı. Kompleks bileşiklerin *.cif uzantısına sahip kristal data verilerine <https://www.ccdc.cam.ac.uk> adresinden ilgili CCDC numaraları ile ulaşılabilir.

Bundan sonraki süreçte kullanılan ligand ve metallerin özellikleri göz önüne alınarak aşağıda önerilen çalışmalar gerçekleştirilebilir.

-Şelat komplekslerinde bulunan şelatlayıcı ligandın geometrisi ve konformasyonu tıbbi uygulamalarda oldukça önemlidir, özellikle yan etkilerde ve antiviral aktivitede belki de en önemli faktördür. Bu çalışmada ligand olarak kullanılan diamin türevleri pek çok geçiş metali ile kararlı 6 üyeli şelat halkası oluşturabilmektedir ve bu yapılar için koltuk, kayık vb. konformasyonlar mümkündür. Bu çalışmada elde edilen Ni(II) komplekslerinin izomerleri ve bunların antiviral etkileri üzerine daha ileri çalışmalar gerçekleştirilebilir. İzomerlerin farklı çözeltilerden yeniden kristallenmesi ile birbirlerine dönüşümü, sıcaklığa bağlı faz geçişleri ve termal bozunmalarının detaylı bir şekilde incelenmesi çalışmaları yapılabilir.

-Patojen bakterilerin antibiyotik direncinden dolayı son yıllarda antimikrobiyal aktivite gösteren yeni bileşiklerin sentezi daha fazla önem teşkil etmektedir. Dca ve diamin türevlerinin antimikrobiyal özellikleri bilindiğinden bunların komplekslerinin daha zengin antimikrobiyal aktivite göstermesi beklenmektedir.

-Diamino komplekslerinin kataliz çalışmalarında yaygın kullanılmalarından dolayı bu çalışmada elde edilen kompleks bileşiklerle ilgili katalitik aktivite çalışmaları yapılabilir.

-1,3-diaminopropan farmasötiklerde öncü olarak kullanılan çift dişli bir liganttır. Son yıllarda çeşitli Pt(II)-diamino kompleksleri üzerinde yapılan çalışmalar, bunların cis-platin bileşiklerine göre daha düşük toksisiteye sahip olduğunu göstermektedir. Yine son yıllarda dca içeren koordinasyon polimerlerinin DNA etkileşimleri ve antikanser çalışmaları da bildirilmiştir. Bu nedenlerle çalışmada elde edilen kompleks bileşiklerin DNA etkileşimi ve antikanser aktivitelerinin incelenmesi ilgi çekici olabilir.

-Dca ligandı hem homo- hem de heteroleptik komplekslerde tek, çift ya da üç dişli bağlanma sergileyerek zengin topolojik ve magnetik özelliklere sahip komplekslerin eldesine olanak vermektedir. Dca'nın bu özelliklerinden dolayı çalışmada elde edilen bileşiklerin magnetik özellikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] N.K. Tunalı ve S. Özkâr, Anorganik Kimya. Ankara, Gazi Kitabevi, 5. Baskı, 2005.
- [2] J.E. Huheey, E.A. Keith, R.L. Keith, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Fourth Edition, 1993.
- [3] T. Gündüz, Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitapevi, 3.Baskı, 2005.
- [4] Ç. Hopa, “Bazı pirazol bileşikler ile tek ve çok çekirdekli metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, 2007.
- [5] P. Atkins, Genel Kimya İlkeler ve İçyüzünü Kavrama, Palme Yayıncılık, 5. Baskı, Ankara, 2013.
- [6] A.Selçuk, “Aromatik diamin ligandlarının komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, 2006.
- [7] C. Tüzün, Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 1999.
- [8] R.J. Fessenden, and J.S. Fessenden, Organik Kimya, Çev. Ed. T. Uyar, Güneş Kitabevi, Ankara, 1993.
- [9] Wikipedia The Free Encyclopedia, URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Diamine>. Erişim Tarihi: 10 Haziran 2023.
- [10] E. Canel, ‘‘N-N’-Bis(salisilisiliden)-2,2’-dimetil-1,3-diamino propan esaslı Bakır(II)-iyon seçici elektrot’’, Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 22,123-131, 2002.
- [11] FooDB, URL: <https://foodb.ca/compounds/FDB031131>. Erişim Tarihi: 10 Haziran 2023.
- [12] Chemicaland21, URL: <http://chemicalland21.com/specialtychem/finechem/NEOPENTANEDIAMINE.html>. Erişim Tarihi: 10 Haziran 2023.
- [13] Wikipedia The Free Encyclopedia, URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/1,3-Diamino-2-propanol>, Erişim Tarihi: 10 Haziran 2023.
- [14] İ. Kitmür, “Yeni prazol esaslı NNN tipi ligand ve siyanat(OCN-) iyonu içeren Co(II) koordinasyon bileşiğinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 2015.
- [15] R. Kurtaran, “Azit Anyonu Yardımı İle Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002.

- [16] F.A. Mautner, C.N. Landry, A.A. Gallo, S.S. Massoud, *J Mol. Struc.*, 837, 72, 2007.
- [17] L. Váhovská, I. Potocnák, S. Vitushkina, M. Dušek, J. Titiš and R. Boca, “Low-dimensional compounds containing cyanido groups. XXVI. Crystal structure, spectroscopic and magnetic properties of Co(II) complexes with non-linear pseudohalide ligands”, *Polyhedron*, 81, 396- 408, 2014.
- [18] S.R. Batten, S.M. Neville and D.R. Turner, “Coordination polymers: design, analysis and application”, RSC Publishing (1 ed.), 2009.
- [19] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, “Functional porous coordination polymers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2334-2375, 2004.
- [20] S. Demir, “Furan-2,5-dikarboksilik Asit ve Bazı Bis(imidazol) Türevleri Kullanılarak Çinko (II) ve Kadmiyum (II) ile Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2022.
- [21] J. Abdusalamov, “Vanadyum Dipikolinat İyonu İle Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2020.
- [22] B. Karaman, “Simetrik Tetrakarboksilat ve Bis(triazol) Türevi Ligandlarla Kobalt(II) ve Çinko(II) Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2022.
- [23] D. Saha, S. Deng, “Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177”, *J. Colloid Interface Sci.*, 348, (2), 615–620, 2010.
- [24] O.M. Yaghi, H. Li, “Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels”, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10401- 10402, 1995.
- [25] L.N. Jin, Q. Liu and W.Y. Sun, “An introduction to synthesis and application of nanoscale metal-carboxylate coordination polymers”, *Cryst. Eng. Comm.*, 16, 19, 2014.
- [26] Z. Wang, B. Sun, J. Luo, S. Gao, “Bimetallic sheet and 3D threefold interpenetrating diamond-like network constructed by chelate Cu cations and Mn dicyanamide polymeric chains. Synthesis, crystal structure, and magnetism of [Cu(L)2] [Mn(DCA)4] (L=ethylenediamine or 1,3-diaminopropane; DCA=dicyanamide N(CN)₂⁻)”, *Inorg. Chim. Acta*, 332, 127-134, 2002.
- [27] J. Behal, A. Ravalia, R. Khunt, “Microscopic, Spectroscopic and Charge Transport Investigations of Sonochemically Synthesized 1,3Diaminopropanecobalt (III) Complexes”, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 42, 2023.

- [28] W. Liu, X. Chen, M. Xie, L. Lou, Q. Ye, S. Hou, "Synthesis and anticancer activity of [2-hydroxy-1,3-diaminopropane-kappa 2N,N'] platinum(II) complexes", *J. Inorg. Biochem.*, 102, 1942–1946, 2008.
- [29] M. Wisniewski, W. Surga, E. Opozda, "Palladium (II) methylpyrazole complexes", *Transit. Met. Chem.*, 19, 353- 354, 1994.
- [30] A. Legendre, A. Mouro, M. Oliveira, M. Gambardella, "A three-dimensional network constructed from the assembly of 1,3-diaminopropane-copper (II) and tetracyanopalladate(II) moieties", *Inorg. Chem. Commun.*, 11, 896–898, 2008.
- [31] Ş. Olur, "Pirazol Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli, 2021.
- [32] S.P. Devi et al. "Spectroscopic and DNA interaction studies on mixed ligand copper(II) complexes of dicyanamide with ethylenediamine or 1,3-diaminopropane", *Inorg. Nano-Met. Chem.*, 47, 223-233, 2017.
- [33] N. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2009 (sixth ed.), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.].
- [34] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* 71, 3–8, 2015.
- [35] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann *J. Appl. Cryst.*, 42, 339–341, 2009.
- [36] L. J. Farrugia, "ORTEP-III. Program for molecular drawing", *Journal Applied Crystallographica*, 30, 565, 1997.
- [37] C. Arıcı, D. Ülkü, R. Kurtaran, K. C Emregül, and O. Atakol, "Synthesis, crystal structure and electrochemical behaviour of [2,6-bis(3,5-dimethylpyrazolyl)pyridine] (dithiocyanato)cobalt(II)", *Z Kristallogr*, 218, 497, 2003.
- [38] M.A. Ali, A.H. Mirza, M. Nazimudin, R. Ahmed, L.R. Gahan and P.V. Bernhardt, "Synthesis and characterization of mono- and bis-ligand zinc(II) and cadmium(II) complexes of the di-2-pyridylketone Schiff base of S-benzyl dithiocarbazate (Hdpksbz) and the X-ray crystal structures of the [Zn(dpksbz)₂] and [Cd(dpksbz)NCS]₂ complexes", *Polyhedron*, 22, 1471, 2003.
- [39] N. Öztürk, S. Bahçeli, "FT-IR Spectroscopic study of 1,3-diaminopropane adsorbed on type A, X and Y zeolites", *Z. Naturforsch.*, 339-401, 2006.
- [40] S. Biswas, C. Diaz and A. Ghost, "The First Triple Phenoxido-bridged Triangular Ni(II) and Cu(II) Complexes With a Donor Di-Schiff Base and Pseudohalide (N(CN)₂- or NCS-) Ligands: Structural Analyses and Magnetic Properties", *Polyhedron*, 51, 96-101, 2023.

- [41] R. Lynn Rardin, William B. Tolman and Stephen J. Lippard, "Monodentate Carboxylate Complexylate Shift: Implications For Polymetalloprotein Structure and Function", *New J. Chem.*, 15, 417-430, 1991.
- [42] M. Azam, S. Al-Resayes, M. Alam, A. Kruszynska, R. Kruszynski, M.R. Siddiqui, "A New Ladder -Type Dichloro (2,2-dimethyl-1,3-diaminopropane) Copper Complex Synthesis, Structural Studies and Selective Sensing Behavior Towards a Ketone Molecule", *Polyhedron* 170, 287–293, 2019.
- [43] M. Jamil, N. Sultana, R. Ashraf, M. Bashir, M. Fayyaz, "Bis (Diamines) Cu and Zn Complexes of Flurbiprofen as Potential Cholinesterase Inhibitors: In Vitro Studies and Docking Simulations.", *Crystals*, 11, 208, 2021.
- [44] S. Ghosh, M. Mukherjee, K. Mukherjee, N. Chaudhuri, "Bis(N,N-dimethyl-1,3-propanediamine) Bis(thiocyanato-N) Nickel(II), $\text{NiLe}(\text{NCS})_2$, and Its Solid-State Isomer $[\text{L} = \text{NHe}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ ", *Acta Cryst*, C53, 1561-1564, 1997.
- [45] W. Dong, Q.L. Wang, Z.Q. Liu, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, S.P. Yan, P. Cheng, "Syntheses, Structures and Magnetic Properties of 1-D Complex $\{[\text{Ni}(\text{11;5-Dca})(\text{pn})_2](\text{ClO}_4)\}_n$, 2-D Complex $[\text{Mn}(\text{11;5-Dca})_2(\text{phen})]_n$ and 3-D Complex $[\text{Mn}(\text{11;5-Dca})_2\text{L}]_n$ (Dca $\frac{1}{4}$ dicyanamide, $\text{N}(\text{CN})_2$; pn $\frac{1}{4}$ 1,3-propane Diamine; phen $\frac{1}{4}$ phenanthroline; L $\frac{1}{4}$ 4,40-ditriazole Methane", *Polyhedron*, 22, 3315–3319, 2003.
- [46] I. Dasna, S. Golhen, L. Ouahab, O. Peña, J. Guillemin and M. Fétouhi, "1-D Mixed Stack of Coordinated and Uncoordinated Radicals in $\text{MnII}(\text{NITpPy})_4[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ (NITpPy = nitronyl Nitroxide Radical", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2, 129-132, 2000.

EKLER

1. EKLER

EK A. Kristallerin Atomlarının Kesirsel Koordinatları ve Isısal Titreşim Parametrelerine Ait Bilgiler

Tablo A.1: Kompleks İD1'in yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu2	0.08151 (4)	0.52527 (4)	0.83249 (3)	0.02737 (9)
Cu1	0.48444 (4)	0.36499 (4)	0.66610 (3)	0.02756 (9)
O1	0.2438 (2)	0.3769 (2)	0.74008 (16)	0.0281 (4)
O2	0.2609 (2)	0.6041 (2)	0.87480 (17)	0.0377 (5)
O3	0.4935 (2)	0.5591 (2)	0.72086 (19)	0.0419 (5)
N4	−0.0921 (3)	0.6850 (3)	0.9204 (2)	0.0342 (5)
N3	−0.0912 (3)	0.4019 (3)	0.8257 (2)	0.0359 (5)
H3A	−0.155266	0.379816	0.903204	0.043*
H3B	−0.160894	0.460019	0.770978	0.043*
N1	0.7125 (3)	0.3733 (3)	0.5503 (2)	0.0417 (6)
N8	0.4570 (3)	0.1945 (3)	0.5844 (2)	0.0419 (6)
H8A	0.442715	0.234971	0.503292	0.050*
H8B	0.549903	0.113601	0.585066	0.050*
N5	−0.4058 (3)	1.1832 (3)	0.8271 (2)	0.0444 (6)
C6	−0.1640 (3)	0.8146 (4)	0.9296 (2)	0.0323 (6)
C00C	−0.3283 (3)	1.0700 (3)	0.8819 (3)	0.0321 (6)
C4	0.4078 (3)	0.6212 (3)	0.8153 (2)	0.0288 (6)
N2	0.9521 (3)	0.2917 (3)	0.3814 (2)	0.0522 (7)
N7	−0.2385 (4)	0.9535 (3)	0.9559 (3)	0.0600 (8)
C3	0.8278 (3)	0.3261 (3)	0.4757 (3)	0.0360 (7)
C8	0.1666 (3)	0.2836 (3)	0.6905 (3)	0.0349 (6)
H8	0.132677	0.347015	0.609129	0.042*
C5	0.4891 (4)	0.7241 (4)	0.8616 (3)	0.0488 (8)
H5A	0.402157	0.813547	0.887790	0.073*
H5B	0.574902	0.762990	0.793319	0.073*
H5C	0.542578	0.661843	0.933390	0.073*

C1	1.0830 (4)	0.1684 (4)	0.3959 (3)	0.0434 (8)
N6	1.2043 (4)	0.0673 (4)	0.3964 (3)	0.0735 (10)
C10	0.0069 (4)	0.2514 (4)	0.7825 (3)	0.0419 (7)
H10A	−0.063088	0.214274	0.740577	0.050*
H10B	0.037766	0.168531	0.855892	0.050*
C9	0.3021 (4)	0.1380 (4)	0.6619 (3)	0.0493 (8)
H9A	0.329382	0.066253	0.741358	0.059*
H9B	0.261497	0.080327	0.614214	0.059*

Tablo A.2: Kompleks İD1’de ki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2$).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu2	0.01975 (15)	0.03186 (19)	0.02758 (17)	-0.00189 (13)	0.00197 (12)	-0.01072 (14)
Cu1	0.02104 (16)	0.03156 (19)	0.02546 (17)	0.00175 (13)	0.00096 (12)	-0.01047 (14)
O1	0.0204 (8)	0.0310 (10)	0.0342 (10)	-0.0021 (7)	-0.0019 (7)	-0.0154 (8)
O2	0.0260 (9)	0.0530 (13)	0.0380 (11)	-0.0124 (9)	0.0068 (8)	-0.0241 (10)
O3	0.0345 (10)	0.0461 (13)	0.0468 (12)	-0.0163 (9)	0.0137 (9)	-0.0240 (10)
N4	0.0247 (11)	0.0382 (14)	0.0332 (13)	0.0017 (10)	-0.0004 (9)	-0.0097 (11)
N3	0.0256 (11)	0.0442 (15)	0.0358 (13)	-0.0076 (10)	-0.0022 (10)	-0.0073 (11)
N1	0.0332 (13)	0.0426 (15)	0.0339 (13)	0.0041 (11)	0.0088 (10)	-0.0074 (11)
N8	0.0345 (13)	0.0494 (16)	0.0402 (14)	0.0094 (11)	-0.0090 (11)	-0.0243 (12)
N5	0.0425 (14)	0.0459 (16)	0.0373 (14)	0.0056 (12)	-0.0116 (11)	-0.0074 (12)
C6	0.0320 (14)	0.0405 (18)	0.0225 (13)	-0.0074 (13)	-0.0050 (11)	-0.0036 (12)
C00C	0.0311 (14)	0.0368 (17)	0.0299 (14)	-0.0060 (13)	-0.0024 (12)	-0.0142 (13)
C4	0.0287 (13)	0.0263 (14)	0.0291 (14)	-0.0019 (11)	-0.0042 (11)	-0.0065 (11)
N2	0.0423 (14)	0.0534 (17)	0.0281 (13)	0.0177 (12)	0.0113 (11)	0.0036 (12)
N7	0.097 (2)	0.0341 (16)	0.0448 (16)	0.0142 (15)	-0.0339 (16)	-0.0115 (13)
C3	0.0314 (14)	0.0356 (16)	0.0288 (15)	0.0039 (12)	-0.0031 (12)	0.0011 (12)
C8	0.0326 (14)	0.0368 (16)	0.0380 (16)	-0.0074 (12)	-0.0059 (12)	-0.0133 (13)
C5	0.0410 (17)	0.054 (2)	0.058 (2)	-0.0156 (15)	-0.0006 (15)	-0.0263 (17)
C1	0.0398 (16)	0.0502 (19)	0.0235 (14)	0.0067 (15)	0.0031 (12)	-0.0038 (13)
N6	0.0562 (18)	0.080 (2)	0.0476 (17)	0.0338 (17)	0.0003 (14)	-0.0087 (16)
C10	0.0351 (15)	0.0465 (19)	0.0491 (18)	-0.0104 (14)	-0.0087 (13)	-0.0158 (15)
C9	0.0435 (18)	0.047 (2)	0.065 (2)	-0.0039 (15)	-0.0128 (16)	-0.0299 (17)

Tablo A.3: Kompleks ID1 için geometrik parametreler (Å, °)

Cu2—O1	1.8896 (16)	N8—C9	1.481 (4)
Cu2—O2	1.9670 (18)	N5—C00C	1.136 (3)
Cu2—N4	1.965 (2)	C6—N7	1.281 (4)
Cu2—N3	2.024 (2)	C00C—N7	1.305 (4)
Cu1—O1	1.9272 (16)	C4—C5	1.492 (4)
Cu1—O3	1.9696 (19)	N2—C3	1.295 (3)
Cu1—N1	2.000 (2)	N2—C1	1.309 (4)
Cu1—N8	2.009 (2)	C8—H8	0.9800
Cu1—N5 ⁱ	2.239 (2)	C8—C10	1.495 (4)
O1—C8	1.423 (3)	C8—C9	1.496 (4)
O2—C4	1.252 (3)	C5—H5A	0.9600
O3—C4	1.259 (3)	C5—H5B	0.9600
N4—C6	1.151 (3)	C5—H5C	0.9600
N3—H3A	0.8900	C1—N6	1.140 (4)
N3—H3B	0.8900	C10—H10A	0.9700
N3—C10	1.476 (3)	C10—H10B	0.9700
N1—C3	1.148 (3)	C9—H9A	0.9700
N8—H8A	0.8900	C9—H9B	0.9700
N8—H8B	0.8900		
O1—Cu2—O2	93.42 (7)	C00C—N5—Cu1 ⁱⁱ	161.3 (2)
O1—Cu2—N4	177.03 (8)	N4—C6—N7	171.9 (3)
O1—Cu2—N3	84.93 (8)	N5—C00C—N7	171.6 (3)
O2—Cu2—N3	166.30 (9)	O2—C4—O3	126.2 (2)
N4—Cu2—O2	88.05 (8)	O2—C4—C5	116.8 (2)
N4—Cu2—N3	94.24 (9)	O3—C4—C5	117.1 (2)
O1—Cu1—O3	94.44 (7)	C3—N2—C1	122.6 (2)
O1—Cu1—N1	166.39 (9)	C6—N7—C00C	124.8 (3)
O1—Cu1—N8	84.05 (8)	N1—C3—N2	172.2 (3)
O1—Cu1—N5 ⁱ	97.37 (8)	O1—C8—H8	108.1
O3—Cu1—N1	88.72 (9)	O1—C8—C10	109.3 (2)
O3—Cu1—N8	169.85 (9)	O1—C8—C9	107.5 (2)
O3—Cu1—N5 ⁱ	97.56 (9)	C10—C8—H8	108.1
N1—Cu1—N8	90.50 (10)	C10—C8—C9	115.6 (3)
N1—Cu1—N5 ⁱ	95.33 (9)	C9—C8—H8	108.1

N8—Cu1—N5 ⁱ	92.59 (10)	C4—C5—H5A	109.5
Cu2—O1—Cu1	131.19 (9)	C4—C5—H5B	109.5
C8—O1—Cu2	113.48 (14)	C4—C5—H5C	109.5
C8—O1—Cu1	113.36 (14)	H5A—C5—H5B	109.5
C4—O2—Cu2	132.45 (17)	H5A—C5—H5C	109.5
C4—O3—Cu1	130.89 (17)	H5B—C5—H5C	109.5
C6—N4—Cu2	153.0 (2)	N6—C1—N2	173.2 (3)
Cu2—N3—H3A	110.2	N3—C10—C8	108.5 (2)
Cu2—N3—H3B	110.2	N3—C10—H10A	110.0
H3A—N3—H3B	108.5	N3—C10—H10B	110.0
C10—N3—Cu2	107.68 (16)	C8—C10—H10A	110.0
C10—N3—H3A	110.2	C8—C10—H10B	110.0
C10—N3—H3B	110.2	H10A—C10—H10B	108.4
C3—N1—Cu1	152.8 (3)	N8—C9—C8	107.2 (2)
Cu1—N8—H8A	110.5	N8—C9—H9A	110.3
Cu1—N8—H8B	110.5	N8—C9—H9B	110.3
H8A—N8—H8B	108.6	C8—C9—H9A	110.3
C9—N8—Cu1	106.38 (17)	C8—C9—H9B	110.3
C9—N8—H8A	110.5	H9A—C9—H9B	108.5
C9—N8—H8B	110.5		
Cu2—O1—C8—C10	−34.4 (3)	Cu1—N8—C9—C8	42.9 (3)
Cu2—O1—C8—C9	−160.61 (19)	O1—C8—C10—N3	44.2 (3)
Cu2—O2—C4—O3	−16.0 (4)	O1—C8—C9—N8	−50.1 (3)
Cu2—O2—C4—C5	164.4 (2)	O2—Cu2—O1—Cu1	−18.66 (13)
Cu2—N3—C10—C8	−33.3 (3)	O2—Cu2—O1—C8	178.68 (17)
Cu1—O1—C8—C10	159.71 (18)	N3—Cu2—O1—Cu1	174.98 (13)
Cu1—O1—C8—C9	33.5 (3)	N3—Cu2—O1—C8	12.32 (17)
Cu1—O3—C4—O2	−24.1 (4)	C10—C8—C9—N8	−172.4 (2)
Cu1—O3—C4—C5	155.4 (2)	C9—C8—C10—N3	165.6 (2)
Symmetry codes: (i) $x+1, y-1, z$; (ii) $x-1, y+1, z$.			

Tablo A.4: Kompleks İD2'nin yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Ni01	0.166667	0.333333	0.333333	0.03153 (10)
N2	0.24584 (6)	0.40432 (6)	0.44587 (15)	0.0384 (3)
H2A	0.238083	0.401178	0.549013	0.046*
H2B	0.276601	0.396446	0.431118	0.046*
N1	0.12896 (6)	0.39256 (6)	0.31060 (16)	0.0404 (3)
H1A	0.103298	0.379267	0.228373	0.049*
H1B	0.105964	0.387205	0.395904	0.049*
N4	0.12266 (6)	0.30435 (7)	0.55639 (16)	0.0443 (3)
N7	0.07897 (9)	0.29258 (7)	0.82140 (18)	0.0607 (5)
C6	0.10292 (7)	0.30189 (7)	0.68048 (19)	0.0382 (3)
C8	0.07220 (8)	0.33515 (8)	0.89297 (18)	0.0423 (4)
C2	0.22138 (8)	0.49053 (8)	0.4150 (2)	0.0455 (4)
C4	0.17057 (8)	0.45985 (8)	0.2904 (2)	0.0458 (4)
H4A	0.145758	0.479892	0.291667	0.055*
H4B	0.189981	0.467083	0.187442	0.055*
N3	0.06502 (10)	0.36862 (9)	0.9706 (2)	0.0695 (5)
C1	0.19376 (9)	0.47855 (10)	0.5816 (2)	0.0580 (5)
H1C	0.165147	0.493639	0.589001	0.087*
H1D	0.226400	0.499658	0.657239	0.087*
H1E	0.172423	0.434858	0.602774	0.087*
C5	0.26898 (7)	0.46930 (8)	0.4009 (2)	0.0441 (4)
H5A	0.283450	0.475028	0.292608	0.053*
H5B	0.304278	0.495648	0.466997	0.053*
C3	0.25541 (12)	0.56067 (10)	0.3824 (3)	0.0809 (7)
H3A	0.273148	0.568574	0.278499	0.121*
H3B	0.287714	0.581670	0.458958	0.121*
H3C	0.226604	0.575530	0.389301	0.121*

Tablo A.5: Kompleks İD2’de ki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2$).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni01	0.03032 (14)	0.04689 (17)	0.02307 (15)	0.02357 (12)	-0.00182 (9)	-0.00363 (10)
N2	0.0353 (6)	0.0552 (8)	0.0306 (6)	0.0270 (6)	-0.0039 (5)	-0.0043 (6)
N1	0.0396 (7)	0.0585 (8)	0.0329 (7)	0.0318 (6)	-0.0073 (5)	-0.0083 (6)
N4	0.0450 (7)	0.0565 (8)	0.0314 (7)	0.0255 (7)	0.0028 (6)	-0.0028 (6)
N7	0.0984 (13)	0.0409 (8)	0.0377 (8)	0.0309 (8)	0.0272 (8)	0.0050 (6)
C6	0.0412 (8)	0.0339 (7)	0.0342 (8)	0.0149 (6)	0.0003 (6)	-0.0034 (6)
C8	0.0575 (10)	0.0448 (9)	0.0263 (8)	0.0268 (8)	0.0006 (7)	0.0037 (7)
C2	0.0506 (9)	0.0461 (9)	0.0419 (9)	0.0257 (8)	0.0009 (7)	-0.0029 (7)
C4	0.0553 (10)	0.0592 (10)	0.0366 (9)	0.0388 (9)	-0.0004 (7)	0.0035 (7)
N3	0.1192 (16)	0.0770 (12)	0.0419 (9)	0.0713 (12)	0.0005 (9)	-0.0027 (8)
C1	0.0632 (11)	0.0772 (13)	0.0427 (10)	0.0420 (11)	-0.0059 (9)	-0.0208 (9)
C5	0.0373 (8)	0.0527 (9)	0.0379 (9)	0.0193 (7)	0.0002 (7)	-0.0009 (7)
C3	0.0862 (16)	0.0516 (12)	0.1008 (19)	0.0314 (12)	-0.0023 (14)	0.0017 (12)

Tablo A.6: Kompleks ID2 için geometrik parametreler (Å, °)

Ni01—N2 ⁱ	2.1073 (13)	C8—N3	1.144 (2)
Ni01—N2	2.1073 (13)	C2—C4	1.527 (2)
Ni01—N1	2.1178 (12)	C2—C1	1.533 (3)
Ni01—N1 ⁱ	2.1180 (12)	C2—C5	1.526 (2)
Ni01—N4 ⁱ	2.1223 (13)	C2—C3	1.539 (3)
Ni01—N4	2.1222 (13)	C4—H4A	0.9700
N2—H2A	0.8900	C4—H4B	0.9700
N2—H2B	0.8900	C1—H1C	0.9600
N2—C5	1.472 (2)	C1—H1D	0.9600
N1—H1A	0.8900	C1—H1E	0.9600
N1—H1B	0.8900	C5—H5A	0.9700
N1—C4	1.475 (2)	C5—H5B	0.9700
N4—C6	1.149 (2)	C3—H3A	0.9600
N7—C6	1.303 (2)	C3—H3B	0.9600
N7—C8	1.304 (2)	C3—H3C	0.9600
N2 ⁱ —Ni01—N2	180.00 (8)	C4—C2—C1	111.07 (15)
N2—Ni01—N1	90.66 (5)	C4—C2—C3	107.01 (16)
N2 ⁱ —Ni01—N1	89.34 (5)	C1—C2—C3	108.99 (17)
N2—Ni01—N1 ⁱ	89.34 (5)	C5—C2—C4	111.46 (14)
N2 ⁱ —Ni01—N1 ⁱ	90.66 (5)	C5—C2—C1	110.84 (15)
N2—Ni01—N4 ⁱ	90.55 (5)	C5—C2—C3	107.29 (16)
N2 ⁱ —Ni01—N4 ⁱ	89.45 (5)	N1—C4—C2	115.13 (13)
N2 ⁱ —Ni01—N4	90.55 (5)	N1—C4—H4A	108.5
N2—Ni01—N4	89.45 (5)	N1—C4—H4B	108.5
N1 ⁱ —Ni01—N1	180.0	C2—C4—H4A	108.5
N1 ⁱ —Ni01—N4 ⁱ	89.10 (5)	C2—C4—H4B	108.5
N1—Ni01—N4 ⁱ	90.90 (5)	H4A—C4—H4B	107.5
N1—Ni01—N4	89.10 (5)	C2—C1—H1C	109.5
N1 ⁱ —Ni01—N4	90.90 (5)	C2—C1—H1D	109.5
N4 ⁱ —Ni01—N4	180.0	C2—C1—H1E	109.5
Ni01—N2—H2A	107.4	H1C—C1—H1D	109.5
Ni01—N2—H2B	107.4	H1C—C1—H1E	109.5
H2A—N2—H2B	107.0	H1D—C1—H1E	109.5
C5—N2—Ni01	119.59 (10)	N2—C5—C2	114.61 (13)

C5—N2—H2A	107.4	N2—C5—H5A	108.6
C5—N2—H2B	107.4	N2—C5—H5B	108.6
Ni01—N1—H1A	107.4	C2—C5—H5A	108.6
Ni01—N1—H1B	107.4	C2—C5—H5B	108.6
H1A—N1—H1B	106.9	H5A—C5—H5B	107.6
C4—N1—Ni01	119.85 (10)	C2—C3—H3A	109.5
C4—N1—H1A	107.4	C2—C3—H3B	109.5
C4—N1—H1B	107.4	C2—C3—H3C	109.5
C6—N4—Ni01	165.31 (13)	H3A—C3—H3B	109.5
C6—N7—C8	121.03 (15)	H3A—C3—H3C	109.5
N4—C6—N7	173.54 (17)	H3B—C3—H3C	109.5
N3—C8—N7	172.39 (18)		
Ni01—N2—C5—C2	55.93 (17)	C1—C2—C5—N2	54.66 (19)
Ni01—N1—C4—C2	−53.15 (17)	C5—C2—C4—N1	68.14 (18)
C4—C2—C5—N2	−69.60 (18)	C3—C2—C4—N1	−174.84 (16)
C1—C2—C4—N1	−55.99 (19)	C3—C2—C5—N2	173.55 (16)
Symmetry code: (i) $-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3$.			

Tablo A.7: Kompleks İD3'ün yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Ni	0.500000	0.500000	0.000000	0.0290 (4)
N1	0.7394 (5)	0.43155 (18)	0.1977 (4)	0.0442 (8)
N5	0.5997 (4)	0.62068 (17)	0.1473 (3)	0.0381 (7)
H5A	0.693686	0.606375	0.252835	0.046*
H5B	0.657201	0.654378	0.084161	0.046*
N4	0.3278 (5)	0.4749 (2)	0.1724 (4)	0.0427 (7)
H4A	0.238652	0.432438	0.118487	0.051*
H4B	0.409253	0.451150	0.276255	0.051*
C4	0.8692 (5)	0.3995 (2)	0.3121 (3)	0.0353 (7)
C5	1.0610 (6)	0.2858 (2)	0.4802 (4)	0.0384 (8)
N2	1.0231 (5)	0.3721 (2)	0.4486 (4)	0.0522 (9)
N3	1.1111 (6)	0.2136 (2)	0.5266 (4)	0.0585 (10)
C1	0.4490 (6)	0.6772 (2)	0.1891 (4)	0.0424 (8)
H1A	0.345038	0.693603	0.075672	0.051*
H1B	0.511413	0.732578	0.248596	0.051*
C2	0.3572 (7)	0.6287 (3)	0.3114 (5)	0.0535 (10)
H2A	0.281085	0.672038	0.354718	0.064*
H2B	0.463506	0.606133	0.417513	0.064*
C3	0.2203 (7)	0.5495 (3)	0.2215 (6)	0.0545 (10)
H3A	0.155994	0.527237	0.305169	0.065*
H3B	0.117012	0.570891	0.112007	0.065*

Tablo A.8: Kompleks İD3’de ki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2$).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni	0.0287 (5)	0.0246 (5)	0.0274 (5)	−0.00172 (16)	0.0013 (3)	0.00095 (12)
N1	0.0412 (17)	0.0394 (14)	0.0404 (12)	0.0057 (12)	−0.0015 (11)	0.0028 (9)
N5	0.0372 (16)	0.0316 (12)	0.0403 (12)	−0.0067 (10)	0.0063 (10)	−0.0041 (9)
N4	0.0468 (18)	0.0384 (14)	0.0425 (14)	−0.0066 (14)	0.0149 (13)	−0.0008 (12)
C4	0.0368 (17)	0.0318 (13)	0.0329 (12)	0.0020 (12)	0.0060 (11)	−0.0013 (9)
C5	0.0311 (15)	0.0421 (17)	0.0355 (13)	0.0041 (14)	0.0029 (11)	−0.0031 (10)
N2	0.050 (2)	0.0370 (15)	0.0477 (13)	0.0064 (12)	−0.0128 (13)	0.0015 (12)
N3	0.055 (2)	0.0402 (15)	0.0693 (19)	0.0106 (15)	0.0064 (16)	0.0040 (12)
C1	0.044 (2)	0.0306 (13)	0.0478 (15)	−0.0029 (13)	0.0100 (13)	−0.0072 (11)
C2	0.066 (3)	0.050 (2)	0.0517 (17)	−0.0091 (18)	0.0283 (17)	−0.0148 (13)
C3	0.056 (3)	0.0473 (19)	0.069 (2)	−0.0094 (18)	0.0320 (19)	−0.0088 (16)

Tablo A.9: Kompleks İD3 için geometrik parametreler (Å, °)

Ni—N1 ⁱ	2.125 (3)	N4—C3	1.465 (6)
Ni—N1	2.125 (3)	C4—N2	1.305 (4)
Ni—N5 ⁱ	2.108 (2)	C5—N2	1.309 (4)
Ni—N5	2.108 (2)	C5—N3	1.144 (4)
Ni—N4	2.132 (3)	C1—H1A	0.9700
Ni—N4 ⁱ	2.132 (3)	C1—H1B	0.9700
N1—C4	1.145 (4)	C1—C2	1.504 (6)
N5—H5A	0.8900	C2—H2A	0.9700
N5—H5B	0.8900	C2—H2B	0.9700
N5—C1	1.482 (5)	C2—C3	1.533 (5)
N4—H4A	0.8900	C3—H3A	0.9700
N4—H4B	0.8900	C3—H3B	0.9700
N1—Ni—N1 ⁱ	180.0	C3—N4—Ni	119.7 (3)
N1 ⁱ —Ni—N4 ⁱ	87.50 (14)	C3—N4—H4A	107.4
N1—Ni—N4 ⁱ	92.50 (14)	C3—N4—H4B	107.4
N1—Ni—N4	87.50 (14)	N1—C4—N2	173.6 (3)
N1 ⁱ —Ni—N4	92.50 (14)	N3—C5—N2	171.9 (3)
N5 ⁱ —Ni—N1 ⁱ	88.30 (10)	C4—N2—C5	121.2 (3)
N5—Ni—N1	88.30 (10)	N5—C1—H1A	109.2
N5 ⁱ —Ni—N1	91.70 (10)	N5—C1—H1B	109.2
N5—Ni—N1 ⁱ	91.70 (10)	N5—C1—C2	111.8 (3)
N5—Ni—N5 ⁱ	180.0	H1A—C1—H1B	107.9
N5 ⁱ —Ni—N4	91.87 (12)	C2—C1—H1A	109.2
N5 ⁱ —Ni—N4 ⁱ	88.13 (12)	C2—C1—H1B	109.2
N5—Ni—N4 ⁱ	91.87 (12)	C1—C2—H2A	108.5
N5—Ni—N4	88.13 (12)	C1—C2—H2B	108.5
N4 ⁱ —Ni—N4	180.0	C1—C2—C3	115.0 (3)
C4—N1—Ni	175.4 (3)	H2A—C2—H2B	107.5
Ni—N5—H5A	108.0	C3—C2—H2A	108.5
Ni—N5—H5B	108.0	C3—C2—H2B	108.5
H5A—N5—H5B	107.2	N4—C3—C2	112.6 (4)
C1—N5—Ni	117.4 (2)	N4—C3—H3A	109.1
C1—N5—H5A	108.0	N4—C3—H3B	109.1

C1—N5—H5B	108.0	C2—C3—H3A	109.1
Ni—N4—H4A	107.4	C2—C3—H3B	109.1
Ni—N4—H4B	107.4	H3A—C3—H3B	107.8
H4A—N4—H4B	106.9		
Ni—N5—C1—C2	63.2 (3)	N5—C1—C2—C3	−69.8 (5)
Ni—N4—C3—C2	−55.8 (4)	C1—C2—C3—N4	65.6 (5)
Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z$.			