

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AZİT ANYONU YARDIMI İLE ÇOK ÇEKİRDEKLİ KOORDİNASYON
BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI VE ANALİTİK AMAÇLA
KULLANILABİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

RAİF KURTARAN

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

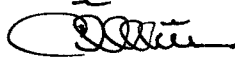
2002

120184

Her hakkı saklıdır.

Prof. Dr. Orhan ATAOL danışmanlığında, Raif KURTARAN tarafından hazırlanan bu çalışma 02 / 07 / 2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından KİMYA Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Dinçer ÜLKÜ



Prof. Dr. Esmâ KILIÇ



Prof. Dr. Adnan KENAR



Doç. Dr. Perihan GÜRKAN



Prof. Dr. Orhan ATAOL



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Metin OLGUN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

AZİT ANYONU YARDIMI İLE ÇOK ÇEKİRDEKLİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI VE ANALİTİK AMAÇLA KULLANILABİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Raif KURTARAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Bu çalışmada, ilk olarak ONNO tipinde bazı Schiff bazları ve terpiridin türevi olan 2,6-bis(3,5-dimetil-pirazoil)piridin gibi ligandlar kullanılarak Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonları ile tek çekirdekli ve iki çekirdekli kompleksleri hazırlandı. Tek çekirdekli kompleksler, N_3^- (azit) iyonu yardımı ile birbirine bağlanarak μ -köprüsü taşıyan iki ve dört çekirdekli kompleksler hazırlandı. Üç çekirdekli komplekslerde ise azit iyonu merkez atoma terminal grup olarak bağlandığı belirlendi.

Hazırlanan komplekslerin yapıları IR spektroskopisi, elementel analiz, erime noktası ve X-ışınları diffraksiyonu yöntemleri ile aydınlatıldı. Analitik amaçlı kullanılabilişliklerinin araştırılması kapsamında, bazı komplekslerin iyon-seçici elektrot olarak azit anyonuna duyarlılığı araştırıldı. Bakırlı komplekslerin dönüşümlü voltametri ile susuz çözücülerdeki davranışları incelendi.

2002, 139 sayfa

ANAHTAR KELİMELEER: Schiff bazları, azit iyonu, heteronükleer kompleks, homonükleer kompleks, iyon seçici elektrot, dönüşümlü voltametri.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PREPARATION OF POLYNUCLEAR COMPLEXES CONTAINING AZIDE ANION AND INVESTIGATION OF THEIR UTILITIES FOR ANALYTICAL PURPOSES

Raif KURTARAN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ATAOL

In this study, mononuclear and dinuclear complexes were prepared with Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Mn(II) ions using ONNO type of Schiff bases and 2,6-bis(3,5-dimethyl-pyrazolyl)pyridine ligand as a terpyridine derivative. Dinuclear and tetranuclear complexes containing μ -azido bridge were synthesized from the mononuclear complexes. In trinuclear complexes, azide ions were bonded to central atom as a terminal group instead of μ -bridging.

The structures of the complexes were determined using IR spectroscopy, melting points and X-ray diffraction analysis methods. Azide-selective electrodes based on some complexes were investigated for analytical purpose. The copper complexes were also investigated using cyclic voltammetry in aprotic solvents.

2002, 139 pages

Key Words: Schiff bases, azide ion, heteronuclear complex, homonuclear complex, ion selective electrode, cyclic voltammetry

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesi esnasında, değerli bilgileri ve önerilerinden sürekli yararlandığım ve bana her zaman destek olan, maddi manevi olarak yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Orhan ATAOL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bazı çalışmaların yapılmasında ve her konuda benden yardımını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Adnan KENAR'a ve Sayın Doç. Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e de içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmada bulunan kristal yapıların aydınlatılmasında yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Dinçer ÜLKÜ, Doç. Dr. Filiz ERCAN ve Cengiz ARICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Elektrokimyasal çalışmalarda tecrübe ve bilgisini esirgemeyen değerli arkadaşım Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteklerini ve yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Sefa DURMUŞ, Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU'ya ve tüm Analitik Kimya personeline sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan değerli eşim Nimet'e de teşekkürü bir borç bilirim.

Raif KURTARAN

Ankara, Temmuz 2002

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
1.2. Çalışmanın Önemi.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1. Kullanılan Ligandlar.....	8
2.1.1. Schiff Bazlarının Özellikleri	8
2.1.2. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri	11
2.1.2.1. Schiff Bazlarının İnfrared Spektrumları.....	11
2.1.2.2. Schiff bazlarının fluorensans özellikleri.....	12
2.1.2.3. Schiff bazları ve komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri.....	14
2.1.3. 2,6-bis(3,5-dimetil-Nipirazoil)piridin özellikleri.....	17
2.2. Azitle yapılmış olan komplekslerin magnetik özellikleri.....	18
2.3. Literatür Verileri.....	21
2.3.1. Tek çekirdekli azit kompleksleri.....	21
2.3.2. İki çekirdekli azit kompleksleri.....	24
2.3.2.1. Baş-son(1,3) azit köprülü iki çekirdekli kompleksler.....	24
2.3.2.2. Baş-baş(1,1) azit köprülü iki çekirdekli kompleksler.....	27
2.3.2.3. Üç çekirdekli azit kompleksleri.....	30
2.3.2.4. Dört ve daha çok çekirdekli kompleksler.....	31
2.3.3. İyon seçici elektrotla ilgili çalışmalar.....	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	35

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	36
3.3. Kullanılan Enstrümental Yöntemler.....	38
3.3.1. IR spektroskopisi (Kırmızı ötesi spektroskopisi).....	38
3.3.2. IR spektrumlarının alınması.....	41
3.4. Dönüştümlü Voltametri (CV).....	41
3.4.1. Dönüştümlü voltametri de kullanılan cihaz ve ekipmanlar.....	44
3.5. İyon Seçici Elektrotlar (İSE).....	45
3.5.1. İyon seçici elektrotların hazırlanması.....	46
3.5.2. Çalışma elektrodunun hazırlanması.....	46
3.5.3. Azit anyonuna duyarlı elektrot yapımı.....	46
3.5.4. Azit seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin hazırlanması ve elektrodun eğiminin belirlenmesi.....	48
3.6. Elementel Analizler.....	48
3.6.1. Yaş yakma analizi	48
3.6.2. Azot tayinleri	49
3.6.3. Nikel ve bakır atomlarının gravimetrik tayini.....	49
3.6.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile metal analizlerinin yapılması	50
4.ARAŞTIRMA BULGULARI	51
4.1. Ligandların Hazırlanması	51
4.2. Komplekslerin Hazırlanması.....	55
4.2.1. Schiff bazı tek çekirdekli bakır kompleksleri.....	55
4.2.2. Bazı geçiş metallerinin azitle yaptığı kompleksler.....	59
4.2.2.1. Homo iki çekirdekli komplekslerin hazırlanması.....	60
4.2.2.2. Hetero üç çekirdekli komplekslerin hazırlanması.....	61
4.2.2.3. Homo dört çekirdekli komplekslerin hazırlanması.....	64
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	67
5.1. Element Analizleri.....	68
5.1.1 Gravimetrik ve AAS ile bulunan metal analizleri.....	69
5.2. IR Spektrumları.....	70
5.3. Dönüştümlü Voltametri Sonuçları.....	72
5.4. İyon Seçici Elektrot Ölçümleri.....	85

5.5. X-ışınları Kırınımı Sonuçları.....	86
5.6. Tartışma.....	113
KAYNAKLAR.....	123
EKLER.....	130
EK 1 IR spektrumları.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	139

SİMGELER DİZİNİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
IR	İnfrared spektroskopisi
UV-vis	Morötesi bölge spektroskopisi
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
NMR	Nükleer magnetik rezonans
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
Me ₄ -bpp	2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin
Terpy	Terpiridin
EtOH	Etanol
MeOH	Metil alkol
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMF	Dimetil formamit
THF	Tetrahidrofuran
E.n.	Erime noktası
B.n.	Bozunma noktası
o-NPOE	orto-Nitrofenil oktil eter
İSE	İyon seçici elektrot
M	Metal veya derişim
pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonun eksi logaritması
PVC	Poli(vinil klorür)
EXAFS	Geliştirilmiş X-ışınları absorpsiyonu ile yapı aydınlatması
K	Kelvin
FTIR	Fourier transform infrared
TBAP	Tetra bütıl amonyum tetra floro borat
rpm	Dakikadaki devir sayısı
CV	Dönüşümlü voltametri
ppm	Milyonda bir kısım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan.....	10
Şekil 2.2. N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan.....	10
Şekil 2.3. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan.....	10
Şekil 2.4. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan.....	11
Şekil 2.5. [N,N'-1,2-fenilenbis(salisilidenimin)] açık formülü.....	15
Şekil 2.6. Robson tipi iki çekirdekli kompleksler.....	16
Şekil 2.7. Çok çekirdekli komplekslerin farklı tiplerde oluşturma şekilleri.....	16
Şekil 2.8. İki çekirdekli [Cu ₂ L]Cl.2H ₂ O kompleksinin DMF çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı (50mV/s tarama hızında).....	17
Şekil 2.9. 2, 2':6', 2''-terpiridinin sentezi ile ilgili şema.....	18
Şekil 2.10. Metal ile azit arasındaki birleşme şekilleri.....	20
Şekil 2.11. [Cu(terpy)(N ₃)Cl] kompleksinin geometrik şekli.....	22
Şekil 2.12. [Mn(terpy)(N ₃) ₃] kompleksinin ortep şekli.....	22
Şekil 2.13. [Co(4-metilpiridin) ₄ (N ₃)]PF ₆ kompleksinin termal bozunması.....	23
Şekil 2.14. Baş-son azit köprüsü kompleks çeşitleri.....	24
Şekil 2.15. [Mn ₂ (bpy) ₄ (μ-N ₃) ₂](ClO ₄) ₂ .bpy kompleksinin ORTEP şekli.....	26
Şekil 2.16. Trigonal bipiramit ve kare düzlem geometrilerin azit ile yaptığı koordinasyon şekilleri.....	27
Şekil 2.17. [Fe(salpn)N ₃] ₂ kompleksinin genel gösterimi.....	28
Şekil 2.18. [Ni(terpy)(N ₃) ₂] ₂ kompleksinin X-ışınları yapısı ve magnetik süsseptibilite eğrisi.....	29
Şekil 2.19. [Ni ₃ (2,2,2-tet) ₃ (μ-N ₃) ₃](PF ₆) ₃ kompleksinin açık gösterim şekli.....	30
Şekil 2.20. Mn(N ₃) ₄ [Ni(en) ₂ (NO ₂) ₂] kompleksinin kristal yapısı.....	31
Şekil 2.21. Dört çekirdekli Ni ₄ (2-oxo-1,3-di-aminopropan) ₂ (2-hidroksi-1,3-diamino propan) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₄](ClO ₄) ₂ kompleksinin kristal yapısı.....	32
Şekil 2.22. Schiff bazı-çinko kompleksi (ZnL).....	33
Şekil 2.23. İyonofor olarak kullanılan Schiff bazı-kobalt kompleksleri.....	34
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği....	42

Şekil 3.2. Dönüştürümlü voltametri de akım potansiyel eğrisi.....	43
Şekil 3.3. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun CV voltamogramının potansiyel tarama hızı ile değişmesi	44
Şekil 3.4. Azit-seçici elektrot olarak kullanılan sıvı membran elektrotların şematik gösterimi.....	47
Şekil 4.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	52
Şekil 4.2 N,N'-bis(salisiliden)- 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	52
Şekil 4.3. N, N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	52
Şekil 4.4. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	53
Şekil 4.5. 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	53
Şekil 4.6. CuL1,3 oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	57
Şekil 4.7. CuLDM oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	57
Şekil 4.8. CuLACP oluşum reaksiyonunun genel gösterimi	58
Şekil 4.9. CuL1,4 oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	59
Şekil 4.10. Me ₄ -bpy ile metallerin azit kullanılarak tek çekirdekli kompleks oluşturma reaksiyonu.....	60
Şekil 4.11. CuLDM ile metallerin azit kullanılarak üç çekirdekli kompleks oluşturma reaksiyonu	62
Şekil 4.12. CuL ile metallerin azit kullanılarak dört çekirdekli kompleks oluşturma reaksiyonu.....	65
Şekil 5.1. 100 mV/s tarama hızında ve 20°C 10 ⁻³ M NaN ₃ in dönüştürümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).....	72
Şekil 5.2. 100 mV/s tarama hızında ve 20°C 10 ⁻³ M CuCl ₂ .H ₂ O'un dönüştürümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).....	74

Şekil 5.3. 100 mV/s ⁻¹ tarama hızında ve 20°C da 10 ⁻³ M CuL'in dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).....	75
Şekil 5.4. 100 mV/s ⁻¹ tarama hızında ve 20°C da 10 ⁻³ M L'in dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).....	76
Şekil 5.5. 100 mV/s ⁻¹ tarama hızında ve 20°C da 10 ⁻³ M CuL'in -0.95 V 'da 1 dakika (kalın çizgi) (b) 2 dakika (kesikli çizgi) polarlandıktan sonra alınan dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).....	78
Şekil 5.6. 100 mV/s ⁻¹ tarama hızında ve 20°C da 10 ⁻³ M CuL'in -1.90 V 'da 2 dakika polarlandıktan sonra alınan dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).....	79
Şekil 5.7. 100 mV/s ⁻¹ tarama hızında ve 20°C da 10 ⁻³ M [CuL1,3Cu(N ₃) ₂]'in dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).....	83
Şekil 5.8. 100 mV/s ⁻¹ tarama hızında ve 20°C da 10 ⁻³ M [CuLDMCu(N ₃) ₂]'in dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt 0.2 elektrotta alınmıştır).....	84
Şekil 5.9. 100 mV/s ⁻¹ tarama hızında ve 20°C da 10 ⁻³ M Cu(N ₃) ₂ 'in dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).....	84
Şekil 5.10. Azit iyonlarına duyarlı grafit esaslı sıvı elektrodun kalibrasyon grafiği.....	85
Şekil 5.11. Azit iyonlarına duyarlı grafit esaslı sıvı elektrodun kalibrasyon grafiği.....	86
Şekil 5.12.NiLDM molekülünün ortep çizimi.....	87
Şekil 5.13.CuLDM molekülünün ortep çizimi.....	88
Şekil 5.14 [Ni(Me ₄ -bpp)(N ₃) ₂] ₂ molekülünün ortep çizimi.....	91
Şekil 5.15 (CuLDM) ₂ Mn(N ₃) ₂ .DMF molekülünün ortep çizimi.....	95
Şekil 5.16 (CuLDM) ₂ Cd(N ₃) ₂ .DMF molekülünün ortep çizimi.....	98

Şekil 5.17. $\text{CuL1,3Cu(N}_3)_2\cdot\text{DMSO}]_2$ molekülünün PLATON çizimi.....	100
Şekil 5.18 $[\text{CuLDMCu(N}_3)_2\cdot\text{THF}]_2$ molekülünün PLATON çizimi.....	105
Şekil 5.19. $[\text{CuL1,4Cu(N}_3)_2\cdot\text{DMF}]_2$ molekülünün ortep çizimi.....	110
Şekil 5.20. Ni (II) ile $\text{Me}_4\text{-bpp}$ arasında olabilecek muhtemel iki çekirdekli yapı.....	118
Şekil 5.21. Ni (II) ile $\text{Me}_4\text{-bpp}$ arasında olabilecek tek çekirdekli yapı.....	119
Şekil 5.22. Bakır (II) iyonlarının fenantrolin ve siyanat iyonları ile oluşturduğu kompleksin genel gösterimi.....	120
Şekil 5.23. Bakır (II) iyonlarının Schiff bazları ile meydana getirdiği iki çekirdekli kompleksin genel gösterimi.....	121
Şekil 5.24. Dört çekirdekli komplekslerdeki kare piramit oluşumunun genel gösterimi.....	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan ligand adları, kimyasal formülleri ve kullanılan kısaltmaları.....	51
Çizelge 4.2. Hazırlanan komplekslerin adları ve kısaltmaları.....	56
Çizelge 5.1 Sentezlenen bazı komplekslerin element analizleri.....	69
Çizelge 5.2. Sentezlenen komplekslerin IR spektrum değerleri.....	70
Çizelge 5.3. NiLDM molekülüne ait seçilmiş geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	86
Çizelge 5.4. NiLDM molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	88
Çizelge 5.5. CuLDM molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	89
Çizelge 5.6 $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksine ait kristal verileri ve veri toplama değerleri.....	90
Çizelge 5.7. $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$ molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	91
Çizelge 5.8 $(\text{CuLDM})_2\text{Mn}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMF}$ kompleksine ait kristal verileri ve veri toplama değerleri.....	94
Çizelge 5.9. $(\text{CuLDM})_2\text{Mn}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMF}$ molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	95
Çizelge 5.10 $(\text{CuLDM})_2\text{Cd}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMF}$ kompleksine ait kristal verileri ve veri toplama değerleri.....	97
Çizelge 5.11. $(\text{CuLDM})_2\text{Cd}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMF}$ molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	98
Çizelge 5.12 $\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMSO}]_2$ kompleksine ait kristalografik sonuçlar.....	101
Çizelge 5.13. $[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMSO}]_2$ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	101
Çizelge 5.14 $[\text{CuLDMCu}(\text{N}_3)_2\cdot\text{THF}]$ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	106

Çizelge 5.15. $[\text{CuLDMCu}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{THF}]_2$ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^\circ$).....	106
Çizelge 5.16 $[\text{CuL1,4Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{DMF}]_2$ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^\circ$).....	110
Çizelge 5.17. $[\text{CuL1,4Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{DMF}]_2$ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^\circ$).....	111
Çizelge 5.18 Sentezlenen komplekslerin koordinasyon küreleri.....	118

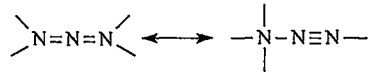
1. GİRİŞ

1.1. Tez Çalışmasının Kapsamı

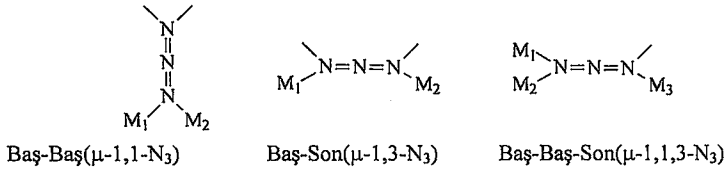
Tez çalışmasının kapsamı içinde, NNN tipinde üç dişli bir ligand olan 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin ve ONNO tipinde dört dişli ligand olan Schiff bazları ile Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonları kullanılarak bir ve iki çekirdekli komplekslerin hazırlanması ve daha sonra bu bir ve iki çekirdekli komplekslerin yalancı halojenür diyebileceğimiz N_3^- (azit) iyonu yardımı ile μ -köprüstü oluşturarak üç ve dört çekirdekli kompleks bileşiklere dönüştürülmesi daha sonra bu komplekslerin yapılarının incelenmesi ve bazı özelliklerinden yararlanılarak analitik kimya alanında kullanılıp kullanılamayacaklarının araştırılması yer almaktadır.

Hazırlanan komplekslerin yapıları, element analizi, çeşitli spektroskopik yöntemler ve X-ışınları kırınımı yöntemleri ile aydınlatıldı. Daha sonraki aşamada hazırlanan bu komplekslerin iyon seçici elektrot (İSE) olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırıldı. Ayrıca bu komplekslerin dönüşümlü voltametri ile susuz çözücülerde incelenmesi yapıldı.

N_3^- iyonu son on yıldır koordinasyon kimyası literatürlerinde sık yer alan iyondur. Bu iyonların elektronik yapısı aşağıdaki gibidir.



Yukarıda rezonans sınır formülleri verilen bu iyon, M_1 ve M_2 metal iyonları olmak üzere üç türlü koordinasyon meydana getirir (Goher 1999):



Bu koordinasyon türlerinden literatürde en sık rastlanılanı baş-baş (μ -1,1- N_3) pozisyonudur (Cortes 1993, De Munno 1998). Bunun yanı sıra çok nadir de olsa μ -1,3- N_3 koordinasyon şekline rastlanmaktadır (Mukherjee 2000).

Bu iyonların böyle μ -köprüstü oluşturması çok çekirdekli komplekslerin meydana gelmesine sebep olmaktadır. Bilindiği gibi çok çekirdekli kompleksler yapısal özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasının son yıllarda üzerinde durduğu en önemli konudur. Çok çekirdeklenme elektrik iletimi, magnetizma, ve enzimatik hidrolizle ilgili olduğundan biyoinorganik kimya ve tüm temel bilimlere direkt olarak ilgilendirmektedir. Azit anyonunun kurduğu μ -köprüleri metal iyonlarını birbirlerine belli mesafelerde yaklaştırabilmektedirler. Bu durum molekülün magnetik özelliklerine yansımaktadır. Literatürlerde görülen çalışmaların büyük bir çoğunluğu çok çekirdekli komplekslerin magnetik özelliklerinin incelenmesini içermektedir.

Bunun yanı sıra N_3^- iyonu ile oluşan μ -köprüleri oldukça ilginç koordinasyonlar ortaya çıkarmaktadır. N_3^- anyonları kolayca yapısına girdikleri her komplekste iki, üç, dört ve hatta beş metal çekirdekli koordinasyon bileşiklerini oluştururlar (Ribas 1993), hatta Cu^{2+} ve Mn^{2+} ile olan çok çekirdekli komplekslere de rastlanmıştır (Cortes 1994, De Biani 2000). N_3^- anyonlarının böyle metal çekirdeklerini birbirine bağlamasından meydana gelen kompleksler bazen “*catena*” sözcüğü ile tanımlanırlar (Diaz 1999). Yani catena,

monomerlerin μ köprüsü veya bir metal köprüsü ile birbirine bağlanması sonucu oluşan sonsuz büyüklükteki koordinatif yapıdır.

1980'li yıllara kadar çok çekirdekli komplekslerin yapıları üzerine fazla veri bulunmuyordu, dolayısıyla magnetik özellikler, çözünürlük, ışık absorpsiyonu, IR özellikleri üzerine ancak varsayımlarla yorumlar yapılabiliyordu. Bu yıllarda elektronik endüstrisindeki hızlı gelişme X-ışını diffraktometrelerinde patlamaya neden olmuş ve bu yıllardan sonra birçok belirtilen özellik moleküler modeller, atomlar arası uzaklıklar dikkate alınarak açıklanabilir hale gelmiştir.

Literatürde çok çekirdekli komplekslerin iyon seçici elektrot yapımında kullanılabileceğine dair çalışmalar ayrıca yer almaktadır. Bilindiği gibi iyon seçici elektrotlar, otoanalizörler ve sensörler üretilmeye başlandığından bugüne kadar gitgide önem kazanmış ancak henüz emekleme devresini yeni atlatmış bir çalışma alanıdır.

Seçilen Schiff bazlarının özellikle fenolik oksijenlerinden μ köprüsü oluşturduğu daha önceki çalışmalardan bilindiğinden, çalışmadan fazla sayıda çok çekirdekli kompleks meydana geleceği düşünülmüştü. Bu meydana gelen komplekslerde birden fazla sayıda kelat halkası oluşacağından dolayı ligandlara oranla komplekslerin spektral özelliklerinin değişeceği ve bu değişimlerden analitik kimyada spektral analizlerde yararlanılabileceği tasarlanmıştır. Bu amaçla, özellikle son on yıldır literatürde yer alan ONNO donör atom sistemine sahip Schiff bazları ve NNN tipinde bir ligand olan 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin hazırlanmış ve yine CuCl_2 , NiCl_2 , CdCl_2 ve MnCl_2 kullanılarak son derece değişik stokiyometrilere bir, iki, üç ve dört çekirdekli kompleksler elde edilmiştir.

Altı tane tek çekirdekli, bir tane iki çekirdekli, sekiz tane üç çekirdekli ve dört tane de dört çekirdekli olmak üzere toplam on dokuz tane kompleks hazırlanmıştır. Bu kompleksler arasında bakır kompleksleri çoğunluktadır. Bütün çok çekirdekli kompleksler arasında homo çok çekirdekli kompleksler olduğu gibi hetero çok çekirdekli Cu-Cd-Cu, Cu-Mn-Cu gibi değişik çekirdek kombinasyonları da elde edilmiştir. Hazırlanan komplekslerin tümtü AAS ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve uygun büyüklüğe ulaştırılabilen sekiz tanesinin X-ışınları kristalografisi yöntemi ile incelenerek molekül modelleri elde edilmiştir.

Elde edilen komplekslerin yapıları kesin belirlendikten sonra analitik kimya alanında bu komplekslerden yararlanılıp yararlanılamayacağı üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bunlar çalışma içerisinde anlatılmıştır.

1.2. Çalışmanın Önemi

Tasarlanan ve gerçekleştirilen çalışma yukarıda açıklandığı gibi μ -köprüsü içeren çok çekirdekli komplekslerin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve bu maddelerden analitik kimya alanında ne ölçüde yararlanılabileceğinin araştırılması üzerinedir. Bilindiği gibi μ -köprülü kompleksler koordinasyon kimyası literatürlerinde 1980'li yılların başından itibaren sayısı artmış maddelerdir. Bu artışın nedeni 1980'li yılların başında ortaya çıkan instrümental analiz yöntemlerindeki atılımdır. Bu yıllarda ortaya çıkan X-ışını diffraktometreleri, Auger, Maldi gibi spektrofotometreler birçok kompleksin sanıldığı kadar basit yapıda olmadıklarını ortaya çıkarmıştır. 1960'lı yıllarda tek çekirdekli olduğu düşünülen bir çok maddenin sanıldığı kadar basit olmadığını anlaşılmıştır. Katı hal yapısında yalancı koordinasyonlar (pseudo koordinasyonlar), katı hal polimerleri bu yıllardan sonra ortaya çıkmış bulgulardır. Bu durum doğal olarak maddenin başka bir deyişle malzemenin magnetik, spektral ve kimyasal özelliklerini ayrıca elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Elektriksel ve termal iletkenlik gibi

özelliklerinin yanında elektrokimyasal özelliklerini de şiddetle değiştirmektedir. Örneğin bu çalışmada hazırlanan komplekslerden bazılarında kullanılan ligandlar döndüşümlü voltametri ile elektrokimyasal incelenmeleri esnasında elektrotlarda hiçbir polimerleşme görülmemiş, ancak bu ligandlar bakır(II) ile tek çekidekli kompleks haline getirildiğinde elektrotlar iletken bir polimer ile kaplanmış, bakır(II) kompleksleri μ -köprüleri ile birleştirilince bu polimerleşme meyli zayıflamıştır.

Bu tür özellikler hemen hemen her yönde görülür. Normalde diamagnetik olması gereken kompleksler, katı hal içinde veya çözelti içinde birden paramagnetik özelliğe sahip olabilirler. Benzer şekilde oksijen, azot gibi elektron donör özelliğe sahip küçük atomlar diamagnetik oldukları halde süper değiş-tokuş (super-exchange) denen magnetik olaya sebep olurlar. Bu tür özellikleri burada tümüyle sıralamak mümkün değildir. Ancak özellikle şu noktalar, μ -köprülü kompleksler için kesinlikle söylenebilir:

- 1) μ -köprüleri magnetik özellikleri, buna paralel olarak elektriksel iletkenlik, empedans gibi özellikleri de etkiler. Magnetik anomalilere sebep olur.
- 2) μ -köprülü komplekslerde, merkez atomlarının ve ligandların spektral özellikleri, çözünürlük gibi fiziksel özellikleri de değişir.

Bu değişiklikler analitik kimyada yeni yöntemlerin doğmasına sebep olur. İşte bu tez çalışmasında μ -köprülü komplekslerin tasarlanmasının temel sebebi bunlardır. Buna uygun olarak literatürde çok az rastlanan, hatta benzeri hemen hemen hiç bulunmayan doğrusal yapılı dört çekirdekli bakır(II) kompleksleri ve tezin içinde göreceğimiz iki çekirdekli, tek çekirdekli kompleksler hazırlanmış daha sonra yapıları iyice aydınlatılmış ve bu maddeler ile iyon seçici elektrot üretimi incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan ana ligand sınıfı Schiff bazlarıdır (aldimin ve ketiminler). Schiff bazları 1869 yılından beri bilinen organik bileşiklerdir. Koordinatif özelliği olan Schiff bazları 1932 yılında ünlü Alman bilim adamı P. Pfeifer tarafından koordinasyon

kimyası alanına sokulmuş ve yaklaşık 70 yıldır literatürlerde var olan bileşiklerdir. Kolay ve istenen geometrik yapılarda hazırlanabilmeleri Schiff bazlarını 70 yıldır koordinasyon kimyası literatürlerinde en önemli ligand sınıflarından birisi olmasını sağlamaktadır. Schiff bazları bu çalışmanın yapıldığı anabilim dalı laboratuvarlarında uzun zamandır araştırılan bir madde grubudur. Buna rağmen Schiff bazları endüstriyel anlamda çok fazla kullanılan bileşikler değildirler, bugün 1000'den fazla Schiff bazı patentli olarak boya ve pigment amaçlı olarak kullanılmakta ve bazı Schiff bazlarından sıvı kristal üretimi gerçekleştirilmektedir. Oysa insan metabolizmasında bazı biyokimyasal reaksiyonların Schiff bazı basamağı üzerinden yürüdüğü kesinlikle bilindiği halde Schiff bazlarının farmakoloji ve tıp alanında kullanılması son birkaç yıldır gerçekleşmiştir. Bugün radyolojide pozitron emisyon termografisi adı verilen yöntemde Schiff bazı metal kompleksleri kullanılmaktadır. Bunun yanında analitik kimyada bu maddelerden anyon ve kation iyon seçici elektrotlar, sensörler üretilmektedir. Bu durum ilk 1994 yılında gözlenmiş daha sonra analitik kimya literatürlerinde daha sıkça rastlanmıştır.

Schiff bazları, bunun yanı sıra HPLC kolonlarında klatelatör materyal olarak kullanılmaktadırlar. 1940'lı yıllarda analitik kimya alanında metal analizlerinde çöktürücü olarak kullanılmışlardır. Sonuçta Schiff bazları yeni uygulama alanları için son derece uygun bileşiklerdir. Yukarıda da belirtildiği gibi, bu çalışmada kullanılan Schiff bazları, çalışmanın yürütüldüğü anabilim dalında uzun zamandır kullanılan maddelerdir. Schiff bazlarının yanında kullanılan yardımcı ligand azit anyonudur. Bu anyon μ -köprüsü oluşturmak amacı ile kullanılmıştır. Bu maddelerin ligand olarak ve μ -köprüsü olarak kullanılmaları 1990'lı yılların başına rastlar, yani son on yıldır bu tür kompleksler literatürde yer almaktadırlar. Literatürde görülen bu tür komplekslerde değişik magnetik özelliklerin bulunmasıdır. Azit anyonu yardımı ile elde edilen köprülü kompleksler magnetizmanın anlaşılmasında önemli rol oynayacaklardır. Bu yardımcı ligandların yanı sıra yine son on yıldır literatürde görülen bis-2,6-(3,5-dimetil pirazolil)piridin ligandı ile yine kompleksler hazırlanmış ve metal çekirdekleri azit iyonu yardımı ile birbirlerine bağlanmışlardır. Literatürde son on yıldır azit ve benzeri

iyonlarda aşırı rağbete sebep olan olay azit iyonunun iki farklı μ -köprüsü teşkil edebilme yeteneğidir. Bu şekilde çok farklı kompleksler ortaya çıkmaktadır. Azit komplekslerinin yeni kompleksler olması nedeniyle adlandırılmasında oluşmuş bir fikir birliğı ve belirlenmiş kurallar yoktur.

Schiff bazları yukarıda belirtildiğı gibi yaklaşık 130 yıldır literatürde yer aldığı halde bu maddelerin ve bu maddelerden elde edilmiş komplekslerin elektrokimyasal incelenmeleri 1990 yılına kadar ge  ekleştirilememiştir. Bu konuda literatürde 1990'dan sonra bazı çalışmalara rastlanmıştır. Tasarladığımız çalışmada bu konuya da yer verilmesi d  ş  n  lm  ş ve d  nt  ş  ml   voltametri yöntemi ile hazırlanan kompleksler incelenmiştir.

İşte yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı çalışmanın son derece güncel olduğı ve bu konuda literatürde bulunan bazı boşlukları doldurduğı açıktır. Hazırlanan komplekslerin magnetik özellikleri, olanaklarımızın yokluğundan dolayı bu çalışmaya eklenememiştir. Ancak, özellikle hazırlanmış lineer dört çekirdekli komplekslerin magnetik özelliklerinin incelenmesinin ilginç sonuçlar doğuracağı ve yeni araştırma alanları a  acağı muhakkaktır.

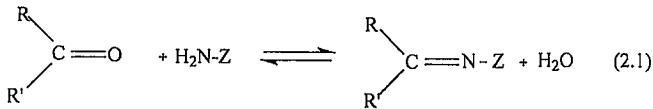
2. KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde, ilk olarak çalışmada kullanılmış olan Schiff bazları ve özelliklerine ait bazı temel bilgiler verilmiştir. Ayrıca, Schiff bazlarından farklı bir ligand olarak bu çalışmada kullanılan bis-2,6-(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (Me₄-bpp) hakkında da kısaca bilgi verilmiştir. Bu bölümün sonunda ise konu ile ilgili bazı literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

2.1. Kullanılan Ligandlar

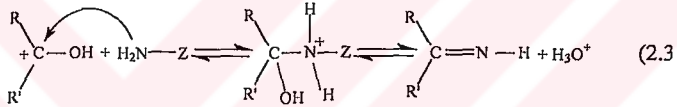
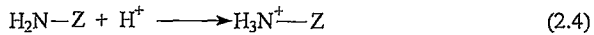
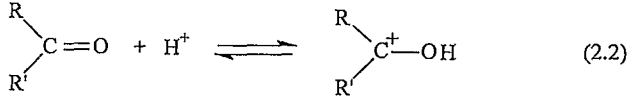
2.1.1. Schiff bazlarının özellikleri

Karbonil bileşikler, primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonu vererek karbon azot çifte bağı meydana getirirler. Bu bağa imin bağı adı verilir. Kondensasyon reaksiyonları, karbonil bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinlerine imkan vermektedir. Kondensasyon reaksiyonuna katılan karbonil bileşiği aldehit ise elde edilen ürün aldimin olarak adlandırılır, kondensasyon reaksiyonuna katılan karbonil bileşiğinin keton olması durumunda ise elde edilen ürün ketimin olarak adlandırılmaktadır. Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması eşitlik 2.1'de verilmiştir.



R, R' ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin

bileşiğı o kadar kararlıdır. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu tzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'sı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağımlılığını gösteren eşitlik 2.2 ve 2.3'de verilmiştir.

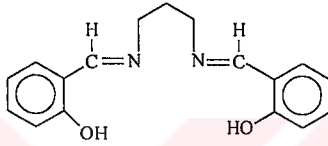


Görüldüğü gibi, bu reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak, aşırısından da çekinmek gerektiği yukarıdaki reaksiyonda da görülmektedir. Eşitlik 2.4'de görüldüğü gibi H^+ iyonu reaksiyonu sağa kaydırır ve verimi düşürür. Bu yüzden susuz ortamlarda çalışılması uygundur (Atakol 1986, Aksu 2001).

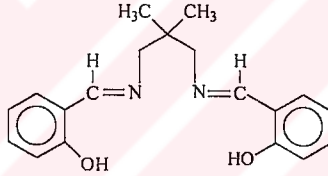
Schiff bazları ilk defa 1869'da Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Çok zayıf bazik özellik gösteren bu Schiff bazları ligand olarak ilk defa Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer, 1932). 1930'lerden 1990'lı yıllara kadar Schiff bazlarını literatürde belli aralıklarla görmek mümkündür, bununla birlikte koordinasyon kimyasında bu konu ile ilgili çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır (Boca, 1998; Ogawa, 1999; Mikuriya, 1998). Yapılan literatür araştırmaları sonucu bu ligandların geçiş metalleri ile olan komplekslerinin elektrokimyasal araştırmalarda

(Carrondo, 1993) ve katalitik reaksiyonlarda (Dahm, 1994) kullanıldığı görülmüştür. Schiff bazları bazı ilaçların yapımında (Reichart, 1999), iyon seçici elektrot yapımında (Yuan, 1993), boya (pigment ve boyar madde) imalinde ve analitik kimyada tıbbi görüntülemeye, mineral yağlara katkı maddesi ve termokromik madde olarak kullanılmaktadır (Atakol 1999, Tatar 1999).

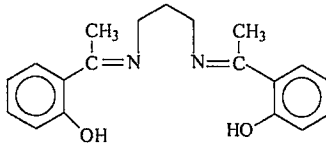
Bu çalışmada kullanılan bazı Schiff bazları şunlardır:



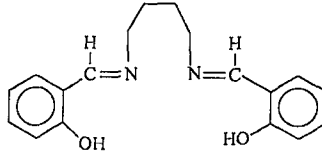
Şekil 2.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan.



Şekil 2.2. N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan.



Şekil 2.3. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan.



Şekil 2.4. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan.

2.1.2. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri

2.1.2.1. Schiff bazlarının infrared spektrumları

Bu tür Schiff bazlarının IR spektrumlarında görülen başlıca karakteristik pikler C=N esneme titreşimi, O-H esneme ve eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşimidir. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan ν_{OH} frekansındaki kaymalar da gözönüne alınması gereken özelliklerdir (Atakol 1986, Aksu 2001).

Schiff bazlarında C=N esneme titreşimleri genellikle $1610-1640\text{ cm}^{-1}$ 'de görülür. Bütün Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik gözlenir. Fakat azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik $1625-1640\text{ cm}^{-1}$ 'de, metilen grubu taşımayanlarda yani doğrudan aromatik halkaya bağlı olanlarda ise $1600-1627\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Schiff bazlarının meydana getirdiği komplekslerin IR spektrumlarından, karakteristik bazı piklerin kaybolduğu ya da yerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Buna göre C=N titreşim piklerinin kompleks oluşumundan 10-25 cm^{-1} dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülmüştür. Bu durum, azometin grubuna ait çifte bağın elektron yoğunluğunun azalması ile ilgilidir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda gözlenemeyen bazı piklerin kompleks oluşumundan sonra gözlenmesi azometin grubundaki azot ile metal arasındaki bağa ait olan titreşim piki olduğu zannedilmektedir (Durmuş 2001).

Genellikle 3500 cm^{-1} 'de görülen O-H titreşimleri, O-H grubunun hidrojen bağı vermeye yatkın olmasından dolayı 2700 cm^{-1} 'de görülür ve bu durum literatür ile uyum halindedir (Freedman 1961, Atakol, 1986). Literatürde halka deformasyon titreşim piklerine de rastlanmıştır. Bu tip titreşimler ilk olarak Nakamoto tarafından bakır ve demir(II)'nin asetilaseton ile verdiği komplekslerde ve asetilasetonun kendisinde gözlenmiştir (Nakamoto 1982). Ayrıca Schiff bazlarına metal bağlanması durumunda ise bu piklerin tamamen ortadan kaybolması kompleksin oluştuğunu gösteren önemli bir kriterdir.

2.1.2.2. Schiff bazlarının floresans özellikleri

Analitik anlamda tek başına Schiff bazlarının spektrofotometrik uygulamalarına literatürde fazla rastlanmamıştır. Fakat fluorimetrik reaktif olarak kullanılmaları sonucunda ise floresant kompleksler oluşturmaktadırlar.

Cimerman vd (1999) Schiff bazlarının floresansı üzerine yaptığı bir çalışmada, floresans şiddetinin yapısal özelliklere, tautomerik dengeye, pH'ya ve çözücüye göre değişiklik gösterdiğini bulmuştur.

Fluoresans şiddetinin yapısal özelliğe bağlı olarak değişmesinden yararlanılarak amino bileşiklerinin tayini için çeşitli metotlar geliştirilmektedir. Bu amaçla amin bileşiklerinin çeşitli aromatik aldehytlerle Schiff bazları elde edilerek fluoresans şiddetleri ölçülmüştür. Bunun için HPLC yardımı ile amino asit analizlerinde o-ftaldehit Schiff bazı oluşturuu aldehyt olarak kullanılmıştır ve fluorimetrik dedektör yardımı ile kolondan çıkan Schiff bazı türevleri tespit edilmiştir.

Bu konu ile ilgili olarak Hayashi vd (1991) Schiff bazlarını fenton reaktifi ($\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$) ile yükseltgemesi ve yayılan ışın şiddetinin ölçülmesi esasına dayanarak amin bileşiklerinin tayininin yapılabileceğini göstermişlerdir. Bu metot kemilüminesans olarak da bilinmektedir. Buna göre, amin bileşiklerinin çeşitli alifatik ve aromatik aldehytlerle verdiği Schiff bazlarının fenton reaktifi ile yükseltgenmesi sonucu yapmış olduğu kuvvetli emisyon şiddeti ölçülerek amin tayinleri yapılmıştır. Buna göre PAA+hekzil aminli Schiff bazının uygun bir oksidant ile yükseltgenmesi sonucu fluoresans şiddetinin arttığı görülmüştür. Bunun sebebi, H_2O_2 'nin parçalanması ile hidroksi radikallerini ortama vermesi sonucu hidroksimetil ve metoksi radikallerini oluşturmasıdır (Aksu 2001, Bilgiç 2001).

Aromatik Schiff bazlarından bazılarının fluoresans özellikleri gözlenememiştir. Bu konu ile yine Cimermen vd (1991) yaptığı çalışmada 2-(3-piridil metiliminometil)fenol Schiff bazının pH=8 ve dioksan/su (1:1), DMF ve MeOH polar protik çözücülerde fluoresans özelliğinin olmadığını bulmuşlardır. Bunun nedenini ise tautomerik değişimle ketoamine dönüşmesi ve enol yapının azalması olarak açıklamışlardır.

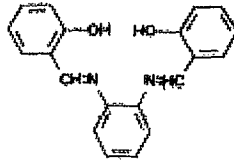
N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin ligandları kullanılarak hazırlanan iki çekirdekli çinko komplekslerinin floresant özellik gösterdiği tespit edilmiştir (Aksu 2001).

2.1.2.3. Schiff bazları ve komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri

Son yıllarda Schiff bazlarının elektrokimyası ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Özellikle Schiff bazlarının bakır ve kobalt gibi geçiş metalleri ile yaptıkları monomer komplekslerinin elektrokimyasal çalışmalarına çok rastlanmaktadır (Isse 1997, Choi 1999, Losada 2001, Zolezzi 2002). Çünkü kobalt ve nikelin meydana getirdiği Schiff bazı kompleksleri birçok elektrokatalitik proseslerde önemli rol oynamaktadır. Buna göre nikel komplekslerinin, alkil halojenürlerin kimyasal ve elektrokimyasal indirgenmesinde çok güçlü bir katalizör etkisinin olduğu gözlenmiştir. Schiff bazı-kobalt komplekslerinin vitamin B₁₂ ye benzemesinden dolayı model bileşik olabileceği hakkında çeşitli çalışmalar vardır. Son zamanlarda Co(salen) ve Co(salophen) gibi komplekslerin karbondioksitin elektrokimyasal aktivasyonunda katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalara rastlanmaktadır. Bütün katalizör proseslerinde, anahtar vazifesi gören en önemli faktör, geçiş metalinin düşük indirgenme basamağına sahip olmasıdır. Katalizörün etkinliği, indirgenmiş metal kompleksinin reaktivitesi kadar metal atomunun indirgenebilme yeteneğine de bağlıdır. Bununla birlikte bazı durumlarda ligandın indirgenmeyi tercih etmesi durumunda indirgenmiş katalizör meydana gelir ya da katalizör etkisini kaybeder. İşte böyle durumlarda, yani etkili katalizör sistemlerin oluşturulmasında ligandın elektrokimyasal davranışı hakkında bazı bilgilere sahip olmak faydalıdır (Isse 1997).

Schiff bazlarının elektrokimyasal davranışı özellikle dipolar aprotik çözücülerde geniş bir şekilde araştırılmaktadır. Bunun sebebi ise bu çözücülerde imin bağının hidroliz olmamasıdır. Bu yöntem, C=N bağının hidrojenlenmesi ile ilgilidir ve bu işlemin sonucunda ise doygun aminler meydana gelir. Fakat bazı durumlarda dimerik diaminlerin olduğu gözlenmiştir. İki elektron aktarımının olduğu bu yöntemde tek indirgenme piki görülmüştür ya da ortamın proton sunma kabiliyetine ve bağlı grupların substratın yapısından kaynaklanan iki tane farklı tek elektron aktarımı piki gözlenir (Isse 1997).

H₂salophen [N,N'-1,2-fenilenbis(salisilidenimin)] (Şekil 2.5) nin dönüşümlü voltametri, kulometri ve kontrollü potansiyel elektroliz davranışı Isse vd (1997) tarafından DMF ortamında elektrokimyasal davranışı incelenerek bununla ilgili bir mekanizma önermişlerdir.

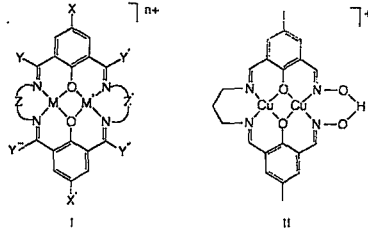


H₂L

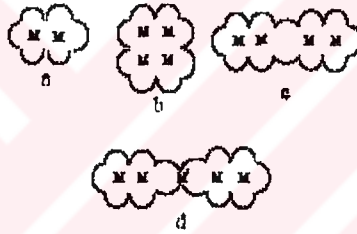
Şekil 2.5. [N,N'-1,2-fenilenbis(salisilidenimin)] (H₂L) açık formülü.

Pirol grubu içeren Schiff bazı bakır(II) kompleksinin aprotik çözücülerdeki elektrokimyasal davranışını dönüşümlü voltametri ve spektroeletrokimya ile inceleyen Losada vd (2001) bu kompleksin elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucu elektrot yüzeyinde iletken polimerik bir film tabakasının oluştuğunu gözlemlemiştir.

Son yıllarda Robson-tipindeki ligandlarla yapılan komplekslere de rastlanmaktadır. Düzlemsel yapıda olan Robson tipi ligandlar, imin veya amin donörleri ile metale bağlanır ve fenolik oksijenleri ile diğer metal atomuna bağlanarak köprü oluşturabilirler. Azit grubu olmaksızın Akimova vd (1997) dört çekirdekli kompleks elde edilmiştir. Bu çalışmadaki dört çekirdekli kompleksin dönüşümlü voltametrisi, bu çalışmadaki dört çekirdekli komplekslerin elektrokimya çalışmalarına yardımcı olmuştur. Şekil 2.6.'da görülen bu liganddaki X, Y ve Z grupları kolaylıkla değiştirilerek simetrik(I) ve simetrik olmayan(II) (Schiff bazı içerir) ligandlara dönüştürülebilir.

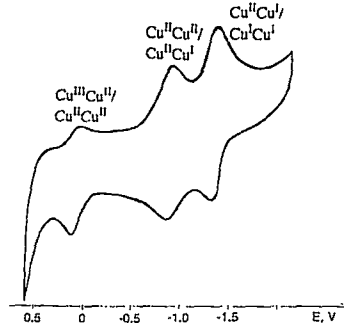


Şekil 2.6. Robson tipi iki çekirdekli kompleksler.



Şekil 2.7. Çok çekirdekli komplekslerin farklı tiplerde oluşturulma şekilleri.

Şekil 2.7.'deki çok çekirdekli komplekslerin elektrokimyasal davranışlarının yanısıra magnetik çalışmaları da yapılmıştır. Buna göre Şekil 2.7 deki (a) tipi iki çekirdekli kompleksin magnetik etkileşim göstermediği, buna karşılık (b) tipi komplekste bir çiftin magnetik etkileşim gösterdiği bir bütün olarak düşünülürse bu etkileşimin yok olduğu gözlenmiştir. Bu tip bir kompleks aynı zamanda dimerin dimeri olarak da adlandırılmıştır. (c) tipi dört çekirdekli komplekslere ise literatürde rastlanamamıştır. Fakat bu tez kapsamında (c) tipinde dört çekirdekli kompleks elde edilmiştir. (d) tipi komplekste ise iki çekirdekli kompleks bir beşinci metal tarafından birbirine bağlanmıştır yani bu tip komplekste ilave bir donör atoma ihtiyaç vardır.



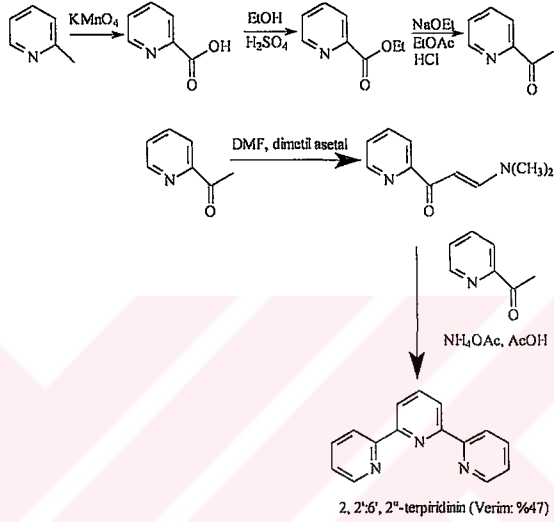
Şekil 2.8. İki çekirdekli $[Cu_2L]Cl.2H_2O$ kompleksinin DMF çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı (50mV/s tarama hızında)

$[Cu_2L]Cl.2H_2O$ kompleksinin DMF çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramından (Şekil 2.8) iki farklı indirgenme piki gözlenmiştir. Daha pozitif bölgedeki pik tersinir ($E_{1/2} = -1.34$ V, $\Delta E = 60$ mV), daha negatif bölgedeki pik ise yarı tersinirdir (kuasi-tersinir) ($E_{1/2} = -1.47$ V, $\Delta E = 100$ mV). Ayrıca bir tane de tersinmez yükseltgenme pikine rastlanmıştır ($E_{1/2} = 0.04$ V, $\Delta E = 90$ mV). Robson tipi iki çekirdekli bakır kompleksleri için iki tane tersinir veya bir tane kuasi-tersinir pikler beklenen bir davranıştır. Birinci pik $Cu^{II}Cu^{II}/Cu^{II}Cu^I$ çifti ile ilgilidir. İkinci pik ise $Cu^{II}Cu^I/Cu^I Cu^I$ çifti ile ilgilidir.

2.1.3. 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin özellikleri

Terpiridin (terpy) üç dişli bir ligandır ve Şekil 2.9.'da görüldüğü gibi sentezlenmesi oldukça zordur. Bu tip sentez güçlüklerinin üstesinden gelmek için son zamanlarda terpy'deki halkalardan iki tanesi azot içeren başka heterosiklik halka ile yer değiştirilerek yeni üç dişli düzlemsel yapıdaki ligandlar sentezlenmektedir. Bu

ligandlardan birisinde terpy'e çok benzer yapıda olan ve sentetik olarak kolaylıkla sentezlenebilen 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin'dir (Bölüm 4.1) (Kurtaran 1997). Bu ligand NNN tipinde, düzlemsel ve non-iyonik bir yapıdadır.



Şekil 2.9. 2,2':6',2''-terpiridin'in sentezi ile ilgili şema.

2.2. Azitle Yapılmış Olan Komplekslerin Magnetik Özellikleri

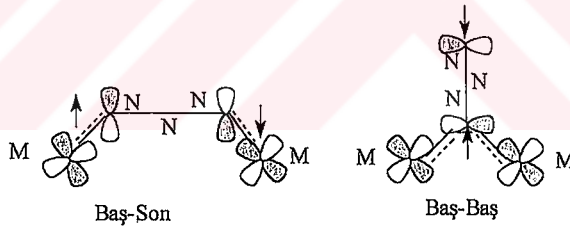
Azit anyonu ile yapılmış olan komplekslerin bir çoğunun farklı farklı magnetik davranış göstermeleri ve literatürde bununla ilgili çalışmaların çokluğu nedeni ile magnetizma hakkında burada kısaca bilgi verilmiştir.

Magnetik süsseptibilite ölçülmesi, yapı aydınlatılmasında kullanılır. Magnetik süsseptibilite ölçülmesi, özellikle koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında çok yararlı ip uçları verir (Shriver 1995).

Elektron spini, atomlar ve moleküller için gözlenen magnetik özelliklerin açıklanmasına yarar. Diyamagnetizma, paramagnetizma ve ferromagnetizma olarak üç türlü magnetik özellik vardır. Diyamagnetik bileşikler, bir magnetik alan tarafından itilirler; çünkü böyle bileşiklerde spini bir yönde olan elektronların sayısı, diğer yönde olan elektronların sayısına eşittir ve dolayısıyla yarattıkları magnetik etkiler birbirini ortadan kaldırır. Paramagnetik bileşikler ise magnetik alan tarafından çekilirler; böyle bileşiklerde spinleri bir yönde olan elektronların sayısı diğer yönde olan elektronların sayısından fazladır. Spinleri aynı yönde olan fazla elektronlar, atom ve moleküllerin bir mıknatıs gibi davranmasına yol açar. Dolayısıyla metal komplekslerinin çoğunda eşleşmemiş d-elektronu bulunduğundan dolayı paramagnetikdirler.

Ferromagnetik ve antiferromagnetik özellikler paramagnetik maddelerde görülür. Koordinasyon kimyasında en önemli olan özellik paramagnetizmadır. Paramagnetik özellik, Curie veya Curie-Weiss kanunlarına uyduğu halde ferromagnetik ve antiferromagnetik davranışlara uymazlar. Curie ve Curie-Weiss kanununa uyan maddelerin magnetik süsseptibiliteleri sadece sıcaklıkla değişir. Buna karşılık ferromagnetik ve antiferromagnetik maddelerinki hem sıcaklıkla hem de alanla değişir. Antiferromagnetik maddelerde, sıcaklığın düşmesiyle örgü içindeki paramagnetik iyonları magnetik momentleri birbirlerinin etkilerini yok edecek şekilde yönlenir ve magnetik süsseptibilite düşer. Ferromagnetik maddelerde ise iyonların magnetik momentleri sıcaklığın düşmesiyle birbirine paralel olacak şekilde yönlenir ve magnetik süsseptibilite şiddetle artar (Shriver 1995).

İki katyon arasında bir azit iyonu olduğunda, katyonların magnetik momentleri zıt da olsalar birbirlerini doğrudan etkisiz hale getiremezler. Çünkü aralarında bir hayli mesafe vardır. Bunların birbirlerine etkileri dolaylı olur. $\text{Cu}^{2+}\text{-N-Cu}^{2+}$ kompleksindeki metal iyonlarında d_{xy} orbitalinde ortaklanmamış tek elektron bulunur. Buna karşılık azit anyonu orbitallerinde çiftleşmemiş elektronlar vardır. Azitin π orbitallerinin birinde bulunan herhangi bir elektron, katyonun d_{xy} orbitaline geçebilir. Bunun gerçekleşmesi için azitten d_{xy} orbitaline geçen elektron spininin daha önce d_{xy} orbitalinde bulunan elektronun spinine zıt olması gerekir. Buna göre azitin π orbitalinde kalan tek elektronun spini metal katyonunda bulunan d_{xy} elektronunun spiniyle aynı yönde olur. Azitin π orbitalinde kalan tek elektron ikinci metal katyonunun d_{xy} orbitalinde bulunan spini kendi spinine zıt olan elektronunun yanına gider. Bu olayların gerçekleşebilmesi için azitin iki tarafında bulunan iyonlardaki tek elektronların zıt spinli olması gerekir. Katyonların d_{xy} orbitalleriyle azitin π orbitali kısmen bindirme yaptıklarından, metaller üzerinde bulunan antiparalel spinli elektronlar kısmen de olsa azitin yardımıyla eşleşirler. Bu olaya süper büyük değiş-tokuş adı verilir. Metal ile azit arasındaki baş-baş ve baş-son birleşme şekilleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Charlot 1986).



Şekil 2.10. Metal ile azit arasındaki birleşme şekilleri.

μ -azit köprüsü, baş-son şeklinde olduğunda çok güçlü antiferromagnetik davranış gösterirken baş-baş şeklinde oluşan köprüde ise kompleks ferromagnetik davranış göstermektedir. Aslında bu komplekslerin magnetik özellikleri M-N-M açısına bağlı

olarak da değişmektedir. Eğer bu açı 108° 'den küçük olursa ferromagnetik özellik, 108° 'den büyük olursa antiferromagnetik davranış gösterdiği gözlenmiştir (Mukherjee 2000).

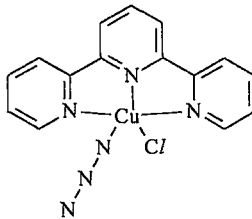
2.3. Literatür Verileri

Azit anyonu ile yapılan çok çekirdekli iki değerlikli birinci sıra geçiş metal kompleksleri (özellikle Ni, Cu, Mn, Fe ve Co) ve magnetik yapı çalışmaları son yıllarda üzerinde durulan önemli konulardan birisi olmuştur. Azit anyonu baş-baş (1,1) pozisyonunda metal atomuna bağlandığında ferromagnetik, baş-son (1,1) pozisyonunda bağlandığında ise antiferromagnetik davranış gösterir. Bu yalancı halojenür iyonları ile yapılan çalışmalarda bir, iki, üç ve dört çekirdekli komplekslerin yanında bir-, iki- ve üç-boyutlu yapılara da rastlanmaktadır. Yalancı halojenür iyonları (N_3^- , SCN^- , OCN^-) bir-, iki- ve üç-boyutlu yapıların gözlenmesi için çok iyi bir ligand vazifesi yapmaktadır. Literatürde azit anyonu ile yapılmış olan bu kompleks tipleri hakkında kısaca bilgiler aşağıda verilmektedir.

2.3.1. Tek çekirdekli azit kompleksleri

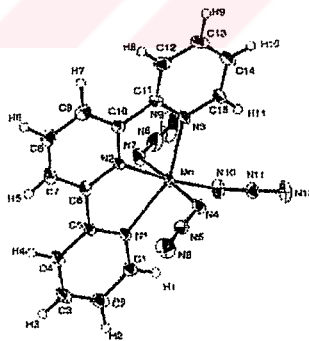
Tek çekirdekli komplekslerde azit anyonu terminal olarak metal atomuna bir uç azot atomundan bağlanır. Literatürlerde bu çeşit komplekslere son yıllarda çok rastlanmaktadır. Cortes vd (1993) yaptığı bir çalışmada tek çekirdekli $[Cu(terpy)(N_3)(H_2O)](NO_3)$ yapı elde edilmiştir. Bakır atomu, kare piramit koordinasyon geometriye sahiptir. Bakır atomuna bir tane terpy, bir azit ve bir su molekülü bağlanmıştır. Azit anyonunun asimetrik titreşim bandı 2050 cm^{-1} de görülmüştür. Yine aynı araştırmacı tarafından 1994 yılında bu komplekse benzer başka bir madde sentezlemiştir. Buna göre yapıdaki su molekülü klor atomu ile yer

değiştirmiştir. $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{N}_3)\text{Cl}]$ kompleksi hem halojen hem de yalancı halojen içeren bilinen ilk ve tek komplekstir (Şekil 2.11). Azit anyonunun asimetrik titreşim bandı bu kompleks için 2070 cm^{-1} dir.



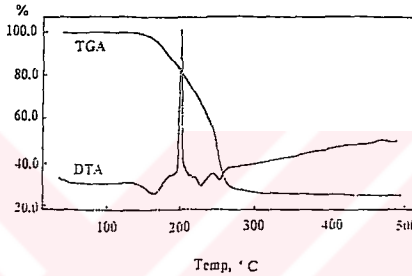
Şekil 2.11. $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{N}_3)\text{Cl}]$ kompleksinin geometrik şekli.

Terpiridin ligandı yardımı ile mangan(III)'ün tek çekirdekli kompleksi (Şekil 2,12) Limburg vd (2001) tarafından yapılmıştır. Bu tek çekirdekli komplekste mangan atomuna üç tane azit anyonu terminal olarak bağlanmıştır. IR spektrumunda azit anyonunun asimetrik gerilim bandı 2035 ve 2072 cm^{-1} de gözlenmiştir. Mangan atomu bozulmuş oktahedron koordinasyona sahiptir.



Şekil 2.12. $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{N}_3)_3]$ kompleksinin orteş şekli.

Goher vd (1999) polimerik kobalt(II)'nin bir seri azit komplekslerini sentezleyerek X-ışınlarını ve termal analizini (TGA ve DTA) çalışmışlardır. Bu bağlamda literatürde azit içeren komplekslerin termal analizi ile ilgili çalışmalar çok azınlıktadır. Çünkü azit kompleksleri patlayıcı özelliğe sahiptirler. $[\text{Co}(\text{4-metilpiridin})_4(\text{N}_3)]\text{PF}_6$ tek çekirdekli kompleksinin termal bozunması ile ilgili TGA ve DTA eğrileri aşağıdaki Şekil 2.13 de görülmektedir.



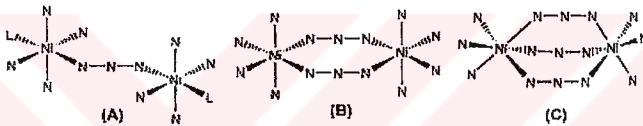
Şekil 2.13. $[\text{Co}(\text{4-metilpiridin})_4(\text{N}_3)]\text{PF}_6$ kompleksinin termal bozunması.

Şekilden açıkça görülmektedir ki kompleks 120°C sıcaklığa kadar sabit kalmakta ve bu sıcaklıktan itibaren 260°C 'a kadar %72.8 kütle kaybına uğramaktadır. Bu değer dört tane 4-pikolin molekülü, bir tane azit ve iki tane de F atomuna aittir ve hesapla bulunan değer ise %73.4'dür. 250°C deki IR spektrumu 4-pikolin maddesinin bulunduğunu fakat azit grubunun ise tamamen uzaklaştığını göstermiştir.

2.3.2. İki çekirdekli azit kompleksleri

2.3.2.1. Baş-son (1,3) azit köprülülü iki çekirdekli kompleksler

Baş-son şeklinde azit köprülülü kompleks olarak üç farklı yapı (Şekil 2.14) elde edilmiştir. Bunlar sadece bir tane azit (A), iki tane azit (B) ve üç tane azit (C) köprüsülü içeren komplekslerdir.



Şekil 2.14 Baş-son azit köprülülü kompleks çeşitleri.

Sadece tek baş-son azit köprüsülü içeren dört tane komplekse literatürde rastlanmaktadır. Bu komplekslerden bir tanesinin kapalı formülü, $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2(\text{Me}_4\text{-cyclam})_2(\mu\text{-N}_3)]\text{I}$ (burada, $\text{Me}_4\text{-cyclam}$ _1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) şeklinde verilmektedir. Bu komplekste ayrıca köprüye trans pozisyonunda bağlanmış iki tane de terminal azit vardır ve nikel(II) iyonlarının oktahedral koordinasyonunu tamamlamaktadır (Ribas 1999).

Homometalik $[\text{M}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]_n$ ($\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}$ ve Ni(II) ; $\text{bipy} = 2,2'$ -bipiridin) formüllü komplekste eğer azit ligandı baş-son şeklinde bağlanmış ise antiferromagnetik, baş-baş şeklinde ise ferromagnetik davranış göstermiştir. İki dişli bipy ligandı yine iki dişli bir ligand olan bpm ile yer değiştirdiğinde elde edilen

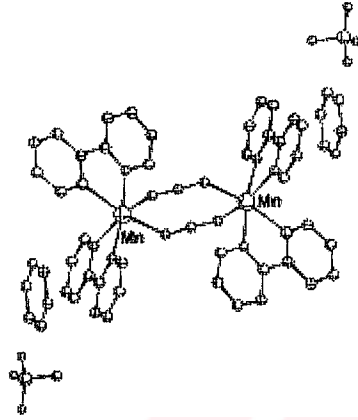
$[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ (bpym= 2,2'-bipirimidin) formüllü bakır(II) zincir kompleksindeki bir tane azit grubu baş-son şeklinde bağlanarak zincir halindeki kompleksi birbirine bağlamıştır. Bu kompleks, görülen ilk tek baş-son azit köprüsü Cu(II) zincir kompleksidir. Terminal olarak bağlanan bir azit ligandı ve iki dişli bpym grubu metal atomu çevresindeki kare piramit geometriyi tamamlamıştır. Beklendiği üzere baş-son şeklinde birbirine bağlanan kompleksin 4,9 K'de antiferromagnetik davranış gösterdiği gözlenmiştir.

Elde edilen bu kompleksin IR spektrumunda ise iki tane güçlü pik gözlenmiştir. Bu pikler 2057 ve 2027 cm^{-1} 'de $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ gerilimi ile ilgilidir ve iki farklı azit ligandının bulunduğunu belirtir. Yüksek frekanstaki (2057 cm^{-1}) pikin köprü yapan azit grubuna, düşük frekanstaki pikin ise terminal olarak bağlanan azit grubuna ait olan piktir (De Munno 1998).

İki tane baş-son azit köprüsü içeren iki çekirdekli mangan(II) kompleksine $\{[\text{Mn}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{bpy}\}$ (Şekil 2.15) literatürde sadece bir tane rastlanmıştır. Mn-N-N ve N-N-Mn köprülerinin açısı sırasıyla 128.6 ve 131.3° dir. $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{-Mn}]^{2+}$ birimi sandalye konfigürasyonundadır ve kompleks antiferromagnetik davranış göstermektedir (Ribas 1999).

Son olarak, literatürde üç tane baş-son azit köprüsü içeren sadece iki çekirdekli kompleks Chaudhuri vd (1985) tarafından yapılmıştır. Ni-N-N bağ açıları 115.6 ve 119.2° arasında bir değerdedir.

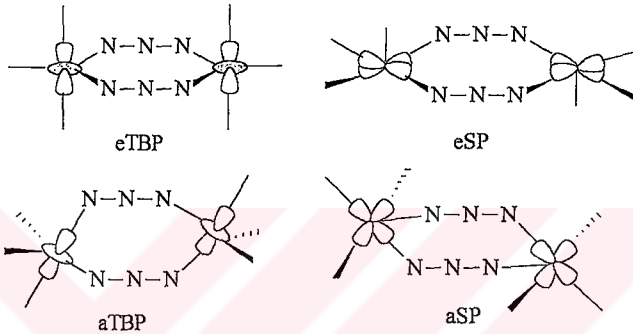
Azit bileşiklerinin magnetik özellikleri çok kapsamlı ve çok yönlü olmasından dolayı diğer anyonlara göre üzerinde daha çok çalışılmıştır (De Biani 2000).



Şekil 2.15. $[\text{Mn}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2.\text{bpy}$ kompleksinin ortep şekli.

Yapılan literatür araştırmalarında, De Biani vd (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, iki çekirdekli baş-son azit köprültü bakır(II) komplekslerinin genelde beşli koordinasyon yaptığı gözlenmiştir. Fakat ligand olarak kullanılan makrosiklik $[\text{24-ane-N}_2\text{S}_4]$ nin yaptığı bakır kompleksinin ise oldukça bozulmuş oktahedral bir koordinasyona sahip olduğu da gözlenmiştir. Azit köprültü iki çekirdekli komplekslerdeki beşli koordinasyon yapan metal atomları farklı pozisyonlarda yapılar oluşturmaktadır (Şekil 2.16). Bununla ilgili yapılan çalışmalar için $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ kompleksi model yapı olarak seçilmiştir. Beşli koordinasyon için en ideal koordinasyon geometrileri kare düzlem (SP) ve trigonal bipiramit (TBP) dir. Bu model kompleks için yapılan hesaplamalar sonucu aSP, eSP ve aTBP izomerlerinin ideal yapıdan 5 kcal/mol daha az olduğu, buna karşılık eTBP nin aSP den 27 kcal/mol daha yüksek olduğu bulunmuştur (a, aksiyal pozisyonu; e ise ekvatoryal pozisyonu belirtmektedir). Bu sonuçlar deneysel veriler ile uyum içindedir ve literatürde şimdiye kadar yapılan çalışmalarda eTBP yapısına rastlanmamıştır. Aynı çalışmada iki tane azit köprültü Ni(II) kompleksleri içinde bazı hesaplamalar yaparak Cu(II) kompleksleri ile karşılaştırmışlardır. Buna göre bakır ve

nikel kompleksleri arasında belirgin bir fark gözlemlenmiştir. Cu(II) komplekslerinin beşli koordinasyon yapmasına karşılık Ni(II) komplekslerinin daima altılı koordinasyon yapmaktadır. Bu doktora çalışması kapsamında sentezlediğimiz komplekslerde de aynı özellikleri rastlanmıştır. Bölüm 5’de Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin kristal yapılarına bakıldığında bu durum belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 2.16. Trigonal bipiramit ve kare düzlem geometrilerin azit ile yaptığı koordinasyon şekilleri.

2.3.2.2. Baş-baş (1,1) azit köprülü iki çekirdekli kompleksler

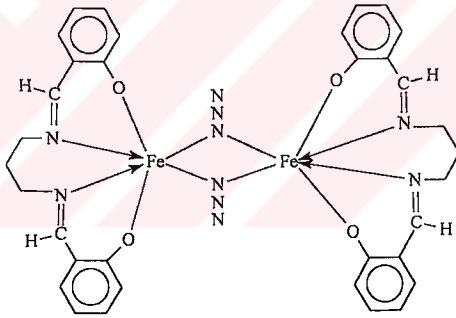
Schiff bazlarının azit köprülü komplekslerine ise literatürde çok sık rastlanmamakla beraber Reddy vd (1998) tarafından Mn(III) ve Fe(III)’ün salpn (N,N’-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan) ile azit köprülü kompleksleri sentezlenerek magnetik çalışmaları incelenmiştir.

Mn(III) kompleksinde mangan atomuna bir tane N,N’-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ekvatoryal olarak bağlanırken, aksiyal pozisyonda da iki tane azit grubu

baş-son köprüsü oluşturarak bir boyutlu polimer kompleksi meydana getirmiştir. Bu polimerik bileşiğin çok zayıf bir antiferromagnetik davranış gösterdiği gözlenmiştir.

Fe(III) kompleksi, Mn(III) kompleksinden farklı olarak dimerik bir yapı oluşturmuştur. Burada demir atomları baş-baş azit köprüsü yardımıyla birbirine bağlanmıştır ve çok zayıf ferromagnetik bir etkileşim içinde olduğu gözlenmiştir. Bu kompleksin genel gösterimi Şekil 2.17'deki gibidir (Reddy 1998).

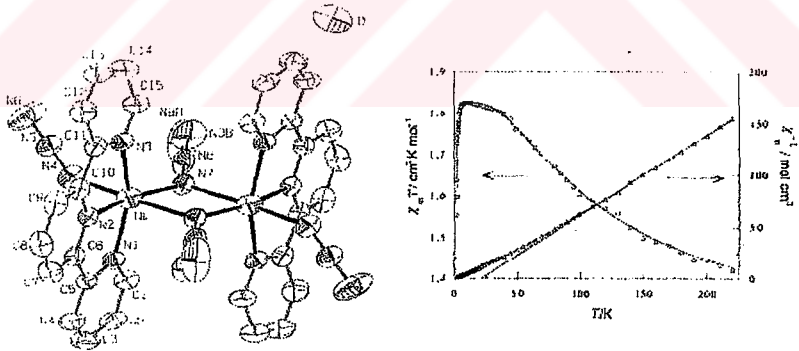
Barandika vd (1999) tarafından yapılan bir çalışmada μ -azit köprüsü yardımıyla nikel(II) iyonunun terpy ile yaptığı ferromagnetik dimer kompleksi sentezlenmiştir. Bu dimer kompleksinin ortep şekli (X-ışınları için molekül çizim programının adı) ve magnetik çalışması aşağıda Şekil 2.18'de görülmektedir.



Şekil 2.17. $[\text{Fe}(\text{salpn})\text{N}_3]_2$ kompleksinin genel gösterimi

Ni(II) iyonları, iki tane baş-baş azit grubu tarafından birbirine bağlanmıştır. Koordinasyondaki her bir metal iyonu çevresinde terpy ligandından gelen üç tane N atomu ve üç tane de azit grubundan gelen N atomları (iki tanesi baş-baş ve bir tanesi de

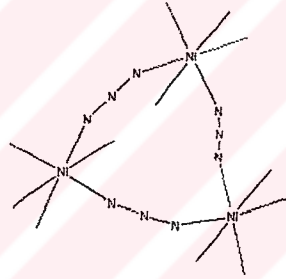
terminal azitten) bulunmaktadır. Üç dişli terpy ve bir tane de baş-baş azit grubu ekvatoryal pozisyonunda bağlanırken terminal azit aksiyal olarak bağlanmıştır. NiN_6 bozulmuş oktahedron koordinasyondadır. Metal katyonları arasındaki köprü, iki farklı uzaklıktadır. Buna göre sırasıyla $\text{Ni-N}(7)$ ve $\text{Ni-N}(7i)$ 2,039(3) ve 2,184(3) Å'dir. $\text{Ni-N}(7)$ -Ni köprü açısı $101,6(1)^\circ$ 'dir. N (4)-N (5)-N (6) açısı ile N (7)-N (8)-N (9) açıları sırasıyla $177,6 (6)^\circ$ ve $172,2 (2)^\circ$ 'dir. $\text{Ni-N}_{\text{terpy}}$ uzaklıkları 1,998 (3) ile 2,113 (1) Å arasında değişmektedir. Bu kompleksin IR spektrumu 2050 (terminal azit) ve 2020 (baş-baş azit) cm^{-1} 'de iki tane keskin pik verdiği gözlenmiştir. Ayrıca yapılan magnetik çalışmalar sonucu kompleksin ferromagnetik bir davranış gösterdiği bulunmuştur (Şekil 2.18). Mukherjee vd (2000) tarafından yapılan ilk tek baş-baş ve baş-son azit köprüsü içeren bakır(II) zincir kompleksi sentezlenmiştir. Dolayısıyla azit köprüsü kompleksler için yeni bir köprü oluşturma türü ortaya çıkmıştır. Cu-N-Cu açısı $129,98 (14)^\circ$ 'dir Bu bağ açısı baş-baş azit köprü türü için oldukça büyük bir bağ açısıdır. Bu kompleks için yapılan magnetik çalışmalar, kompleksin antiferromagnetik davranış gösterdiğini ortaya çıkarmıştır.



Şekil 2.18. $[\text{Ni}(\text{terpy})(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinin X-ışınları yapısı ve magnetik süsseptibilite eğrisi.

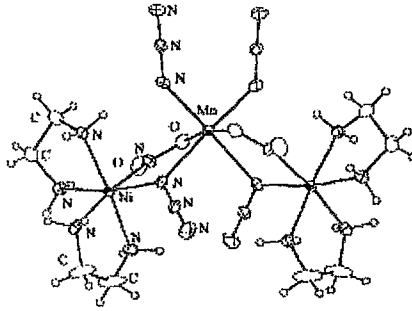
2.3.2.3. Üç çekirdekli azit kompleksleri

Üç çekirdekli azit komplekslerine literatürde çok sık rastlanmamakla beraber 1997 yılında Escuer vd tarafından kapalı formülü $[\text{Ni}_3(2,2,2\text{-tet})_3(\mu\text{-N}_3)_3](\text{PF}_6)_3$ olan kompleks (Şekil 2.19) sentezlenmiştir. Bu tür komplekslerin kristal yapıları aydınlatılamamıştır fakat azit köprülerinin varlığı EXAFS ile ispatlanmıştır. $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ uzaklıkları sırasıyla 5.16 ve 5.12 Å'dur. Her bir nikel(II) iyonu, NiN_6 düzeninde oktahedral bir yapıya sahiptir. Azot atomlarından dört tanesi amin diğer iki tanesi ise iki azit atomundan gelmektedir.



Şekil 2.19. $[\text{Ni}_3(2,2,2\text{-tet})_3(\mu\text{-N}_3)_3](\text{PF}_6)_3$ kompleksinin açık gösterim şekli.

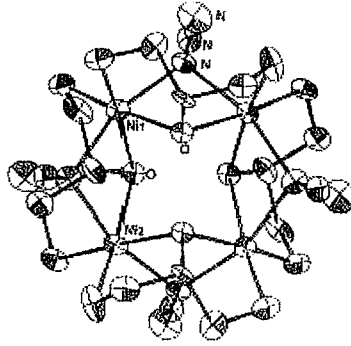
Rajendiran vd. (1998) nitro-nitrito ve baş-baş azit köprülerinin bulunduğu üç çekirdekli bir kompleks olan $\text{Mn}(\text{N}_3)_4[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)]_2$ (en =etilendiamin) bileşiğini sentezleyerek magnetik özelliklerini araştırmışlardır. Bu kompleks $\text{Ni}^{2+}\text{-Mn}^{2+}\text{-Ni}^{2+}$ türünde iki farklı metal içermekte ve ferromagnetik davranış göstermektedir. Şekil 2.20' de görüldüğü gibi Mn ve Ni atomları hem nitro hem de azit grupları tarafından meydana getirilen köprü ile birbirlerine bağlanmışlardır. Bu üç çekirdekli kompleksteki Mn-Ni ve Ni-Ni metal atomları arasındaki uzaklıklar sırasıyla 3.73 ve 6.48 Å'dur. Terminal ve köprü yapan azitler yaklaşık olarak doğrusaldır.



Şekil 2.20. $\text{Mn}(\text{N}_3)_4[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)]_2$ kompleksinin kristal yapısı.

2.3.2.4. Dört ve daha çok çekirdekli kompleksler

Dört çekirdekli baş-baş azit köprülü nikel(II) kompleksi $\{\text{Ni}_4(2\text{-oxo-1,3-di-aminopropan})_2(2\text{-hidroksi-1,3-diaminopropan})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_4\}(\text{ClO}_4)_2$ Ribas vd (1993) tarafından sentezlenmiştir. Dört tane nikel(II) atomu bozulmuş oktahedral koordinasyondadır. Ayrıca amin ligandının oksijen atomu da iki nikel(II) atomu arasında köprü vazifesi yapmaktadır. Yapılan magnetik çalışmalar sonucu kompleksin ferromagnetik davranış gösterdiği anlaşılmıştır. 2040 cm^{-1} de asimetrik azit titreşim bandı, 620 ve 1100 cm^{-1} de ise perklorat anyonuna ait titreşimler IR spektroskopisinde gözlenmiştir. Yine Halcrow vd tarafından küban (cubane) şeklinde ikinci bir dört çekirdekli kompleks (Şekil 2.21) elde edilmiştir (Ribas 1999). Bunun yanı sıra Mikuriya vd (1993) 2,6-bis(salisilidenaminometil)-4-metilfenol pirazol ligandları yardımıyla paramagnetik ve diamagnetik özellik gösteren dört çekirdekli Ni(II) kompleksini elde etmişlerdir.



Şekil 2.21. Dört çekirdekli $\text{Ni}_4(2\text{-oxo-1,3-di-aminopropan})_2(2\text{-hidroksi-1,3-diaminopropan})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin kristal yapısı.

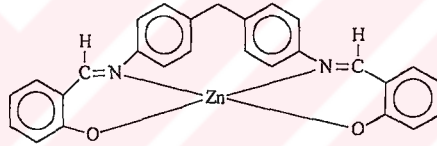
2.3.3. İyon seçici elektrotla ilgili çalışmalar

İyon seçici elektrotlar, günümüzde, uygulama kolaylığı, doğruluk, analiz hızı, cihaz maliyeti ve oldukça etkili ve ucuz bir metot olması nedeniyle bu konuya olan ilgi her geçen gün artmıştır. İyon seçici elektrot yapımıyla ilgili birçok çalışmada Schiff bazlarının ve/veya metal kompleksleri iyonofor olarak kullanılmıştır.

Elmosalamy vd (1987) yalancı halojenür iyonu olan tiyosiyanat anyonuna duyarlı üç tane PVC'li membran elektrot hazırlamıştır. Bu membranlardan bir tanesinin bileşimi nitron tiyosiyanat(30 mg), 2-nitrofenil fenil eter(80 mg) ve PVC(120 mg)'den meydana gelmiştir. Hazırlanan ikinci membranda nitron tiyosiyanat bulunmamakla beraber birinci bileşimle aynıdır. Tiyosiyanat ve perklorat anyonlarına hazırlanan bu her iki elektrodun da cevap verdiği gözlenmiştir. Tetrafenilarsonyum tiyosiyanat iyonoforundan hazırlanan üçüncü PVC'li membran ise periyodat iyonuna duyarlıdır.

Amini vd (1999) tarafından yapılan bir çalışmada demir ve nikel ftalosiyanın komplekslerinin iyonofor olarak kullanıldığı elektrotlar pH=3-10 çalışma aralığında, $5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M arasındaki tiyosiyanat iyonlarına yaklaşık Nernst cevabı göstermiştir.

Shamsipur vd (2001) tarafından yapılan bir çalışmada sülfat iyonlarına oldukça duyarlı olan Zn(II)-Schiff bazı kompleksinden (Şekil 2.22) polimerik membran ve grafit esaslı bir elektrot yapılmıştır. Bu amaçla hazırlanan elektrotlar sülfat iyonlarına (polimerik membran için) $5,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ ve (grafit esaslı) 10^{-7} - 10^{-1} M arasında Nernst cevabı göstermiştir. Çalışmanın pH aralığı 3.0-7.0 arasında bağımsız olarak cevap göstermiştir.

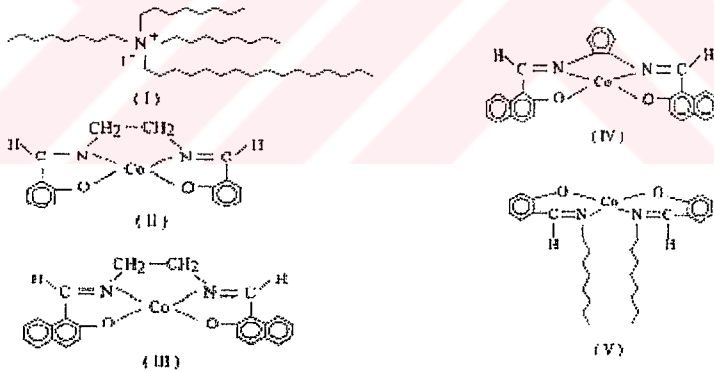


Şekil 2.22. Schiff bazı-çinko kompleksi (ZnL).

Membran çözeltisinin hazırlanması için 2 mg ZnL iyonofor maddesi, 37 mg PVC ve 61 mg plastikleştirici olarak da benzil asetat 3 mL THF içinde çözölmüştür. Bu karışımdaki çözöcünün buharlaşması sonucu yağmsı bir hale gelmesi beklenmiştir. Daha sonra Pyrex bir tüp bu karışıma 10 saniye süre ile daldırılmıştır ve tekrar geri çıkarılarak 0.3 mm kalınlığında bir membran oluşması sağlanmıştır. Oda sıcaklığında yaklaşık olarak bir saat bekletilmiştir ve tübün içine iç çözeltisi olarak $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık sodyum sülfat çözeltisi ilave edilmiştir. Bu elektrodun şartlanması için 48 saat süre ile $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık sodyum sülfat çözeltisinde bekletilmiştir. Ag/AgCl elektrot iç referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Grafit elektrot hazırlamak için 10 mm uzunluğunda 3 mm çapında bir grafit çubuk kullanılmıştır. Bu grafit çubuğun uç kısmına bir tane bakır tel yapıştırıldıktan sonra tübün uç kısmı kapatılmıştır. Hazırlanan elektrot membran çözeltisine daldırılıp çıkarılmıştır. Böylece grafit çubuk yüzeyinde bir membran oluşmuştur. Daha sonra bu elektrot $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık sodyum sülfat çözeltisinde şartlandırılmıştır.

1993 ve 1999 yıllarında Yuan vd çalışmalarında sırasıyla N,N'-bis(salisilaldehit)etilendiimin kobalt(II) ve N,N'-bis(salisilaldehit-n-oktil)diimin kobalt(II)'nin (Şekil 2.23) iyonofor olarak kullanılmasıyla iyodür iyonlarına duyarlı poli(vinil klorür) (PVC) membran elektrodun hazırlanmasından ve performans özelliklerinden bahsetmişlerdir. Membran, 2.5 mg iyonofor, 65.5 mg o-NPOE, 32 mg PVC 4 mL THF'de çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrodun iyodür iyonlarına karşı duyarlılığı 55.7 mV/pI⁻ dur.



Şekil 2.23. İyonofor olarak kullanılan Schiff bazı-kobalt kompleksleri.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Bu çalışmadaki metal analizleri, Hitachi Z-8200 Polarize Zeeman Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanısıra AAS analizlerine ilaveten zaman zaman nikel analizleri gravimetrik olarak dimetilglioksim ile bakır analizleri de yine gravimetrik olarak bakırın CuS halinde çöktürölüp sabit tartıma getirilmesi ile yapılmıştır. Komplekslerin Infrared spektrumları Mattson 1000 FTIR spetrometresi kullanılarak KBr ile disk tekniğı kullanılarak alınmıştır ve FIRST yazılım programı ile değeriendirilmiştir. Komplekslerin erime noktalarının tayini, Gallenkamp Erime Noktası Tayin Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompleksler içinde elde edilen tek kristallerin yapı çözümleri, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliğı Bölümünde bulunan Enraf-Nonius CAD4 diffraktometresi ile Mo K α ve Cu K α ışını kullanarak gerçekleştirilmiştir, diffraktometrenin ve veri toplananın özellikleri Bölüm 5.5’de daha detaylı verilmiştir. Komplekslerin dönüşümlü voltametri ölçümleri VoltaLab 40 Dynamic-EIS voltammetry cihazı ve buna bağılı Pentium 3 bilgisayar ile yapılmıştır. Veri toplanması 29 ve analizleri VoltaLab 4.0 paket program ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri ölçümleri çözeltiden argon gazı geçirildikten sonra yapılmıştır. Deneylerde argon gazını geçirme süresi 30 dakika olarak alınmıştır. Her taramadan önce elektrot alıtına ile temizlenmiştir. Destek elektrolit olarak TBAP 0.1 mol/L olacak şekilde hazırlanmıştır.

Hazırlanan komplekslerin analitik amaçlı yararlanılabilirliklerinin araştırılması kapsamında, kalitatif bir çalışmada bazı komplekslerin anyon duyarlı elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılabilme özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, nitrobenzen çözeltisindeki kompleksin azit iyonlarına karşı cevabı Ag-AgCl referans elektrot kullanılarak değeriendirilmiştir. Potansiyel ölçümleri, Jenway 3040 Ion

Analyser Model pH-iyon metre kullanılarak oda sıcaklığında Ag-AgCl referans elektroda karşı yapılmıştır. Referans iç dolgu çözeltisi olarak gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca, bütün potansiyel ölçümleri deney çözeltisi karıştırılırken ve elektrot denge potansiyeline ulaştıktan sonra kaydedilmiştir.

Söz konusu analiz yöntemlerinde uygulanan işlemler ve teorileri hakkında bilgiler kısaca Bölüm 3.3’de verilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

Adı	Firma adı
Diglime	Merck
2,6-dikloropiridin	Merck
1,4-diaminobütan	Merck
Salisilaldehit	Merck
1,3 diaminopropan	Merck
2,2-dimetil-1,3-diaminopropan	Merck
Asetofenon	Merck
Potasyum metali	Merck
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
K_2SO_4	Analar Anal Reagent
Borik Asit	Merck
NaOH	Merck
Bromofenol	Riedel de H��en

HCl (derişik)	Merck
H ₂ SO ₄ (derişik)	Merck
HNO ₃ (derişik)	Merck
MgSO ₄	Merck
Asetil aseton	Merck
Hidrazin hidrat	Merck
Dietileter	Carlo Erba
Dimetilglioksim	Merck
KBr	Merck
MnCl ₂ . 4H ₂ O	Merck
Cd(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Merck
CdCl ₂ .H ₂ O	Merck
NaN ₃	Merck
Amonyak	Merck
Tetrahidrofuran	Carlo Erba
Metil alkol	Carlo Erba
Etil alkol	Teknik
Asetonitril	Carlo Erba
Trietil amin	Merck
Metilen klorür	Carlo Erba
Hekzan	Carlo Erba
Dimetilsülfoksit	Carlo Erba
Dimetilformamit	Carlo Erba
1,4-Dioksan	Carlo Erba

Bu kimyasal maddelerin tamamı ek bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan çözücülerin H₂O içeriği %0,2'nin altındadır.

3.3. Kullanılan Enstrümental Yöntemler

3.3.1. IR spektroskopisi (Kırmızı Ötesi Spektroskopisi)

Kırmızı ötesi ışıması, elektromagnetik spektrumunda görünür bölge ve mikro dalga arasında bulunur ve dalga boyu $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesine yakın kırmızı ötesi, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesine kırmızı ötesi ve $400-20\text{ cm}^{-1}$ bölgesine uzak kırmızı ötesi denir.

Kırmızı ötesi spektrumları bize iki türlü bilgi vermektedir ve çoğunlukla bu bilgiler kalitatiftir. Bunlardan birincisi organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların tespit edilmesini sağlar. İkinci olarak iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı hakkında bilgi verir. Yani bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir.

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bandları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Titreşme sırasında dipol momenti değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına yol açar.

Sonuç olarak, organik bileşiklerde fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşmeleri vardır ve kırmızı ötesi spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandları vardır. Belirgin soğurma bandlarının görüldüğü $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. $1500-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki soğurma bandları ise tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet) aittir ve

iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir. 2200-3700 X-H bağları bölgesi, 2300-1900 üçlü bağlar bölgesi, 1900-1570 ikili bağlar bölgesi, 1570-700 tekli bağlar bölgesi(parmak izi bölgesi)dir. Bu gruplar hangi molekülde olursa olsun, kırmızı ötesi spektrumunda bu bandlar görülür. Tabii bandların yerini saptarken soğurma frekanslarını etkileyen etkenleri, örneğin hidrojen bağı, alifatik veya aromatik bileşikler vb daima göz önüne almak gerekir (Erdik 1993, Durmuş 2001).

Schiff bazlarının IR spektrumlarında başlıca üzerinde durulması gereken pikler C=N esneme titreşimi, O-H esneme ve eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşim pikleridir. Ayrıca hidrojen bağları sonucu meydana gelen halkaların halka deformasyon titreşimleri sayılabilir.

Schiff bazlarında C=N esneme titreşimleri genellikle 1600-1640 cm^{-1} de görülür. Bütün Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik görülmüştür. Fakat azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik 1625-1640 cm^{-1} de, metilen grubu taşımayanlarda (direkt aromatik halkaya bağlı olanlar) 1600-1627 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Bu titreşimler Schiff bazlarının ortamda bulunduğunu göstermektedir (Atakol 1984, Durmuş 2001).

IR spektrumlarında O-H titreşimlerinin genel olarak 3500 cm^{-1} civarında görülmesi gerekirken üzerinde çalışılan Schiff bazlarının O-H grubu hidrojen bağı vermeye çok uygun olduğundan 3500 cm^{-1} deki pikler yaklaşık 2700 cm^{-1} de görülmektedir. Bu husus literatür bilgileri ile uyum halindedir (Freedman 1961, Atakol 1984, Durmuş 2001).

Koordinasyon bileşiklerinde koordinasyon bağlarına ait titreşimler ilk olarak Nakamoto tarafından bakır(II) ve demir(II) nin asetilaseton ile verdiği komplekslerde ve

asetilasetonun kendisinde görülmüştür. Bu titreşimlerin 600-400 cm^{-1} aralığında olduğu söylenmiştir (Nakamoto 1982).

Schiff bazı komplekslerinin IR spektrumlarının incelenmesi sonucunda bazı karakteristik piklerin kaybolduğu, bazılarının yerlerinin kaydığı ve bazı yeni piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Schiff bazlarının karakteristik C=N titreşim piklerinde kompleks oluşumu ile 10-25 cm^{-1} dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayılarına kayma olduğu görülmüştür. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü kompleks teşekkülü ile azometin grubunun çifte bağının elektron yoğunluğu azalmaktadır. Bu gözlem kompleks teşekkülü için alınan kriterlerden bir tanesidir.

Schiff bazlarında 3500 veya 2700 cm^{-1} de görülen O-H pikleri kompleks oluşumu ile tamamen kaybolmaktadır. Bu da kompleksin teşekkül ettiğini gösteren diğer bir önemli kriterdir. Ayrıca 600-400 cm^{-1} aralığında Schiff bazlarında görülen halka deformasyon piklerinde kompleks teşekkülü ile önemli ölçüde kaymalar görülmüş ve hatta bazılarında kaybolmuştur.

Schiff bazlarında olmayıp da kompleks oluşumu ile ortaya çıkan yeni piklerin, azometin grubundaki azot ile metal arasındaki bağa ait titreşim piki olduğu zannedilmektedir. Schiff bazlarının, metal komplekslerinde meydana gelen M-O bağına ait titreşim pikleri her zaman gözlenememektedir. Literatürde bu piklerin 200-300 cm^{-1} arasında çıktığı söylenmektedir (Nakamoto 1982, Atakol 1984, Durmuş 2001).

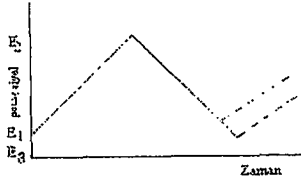
Bazı schiff bazlarının metal komplekslerine amin katılması ile oluşan yeni komplekslerin IR spektrumlarında yeni pikler ortaya çıkmaktadır. Bunlar amine ait N-H titreşim pikleri ve M-N (amin) titreşimine ait piklerdir.

3.3.2. IR spektrumlarının alınması

Hazırlanan kompleksler katı olduğundan KBr ile disk haline getirilerek spektrumları alınmıştır. Bunun için bir miligram veya daha az miktarda çok ince öğütülmüş numune yaklaşık 100 mg kurutulmuş KBr ile karıştırılır. Karışım bir havana konur ve karıştırılarak öğütülür. Bu karışım bir basınç ile sıkıştırılarak yarı saydam bir disk haline getirilir. IR (KBr diskte) spektrumları, FTIR spektrometresine kaydedilir. FIRST yazılım programıyla değerlendirilir. İlgili fonksiyonel gruplar teşhis edilir

3.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

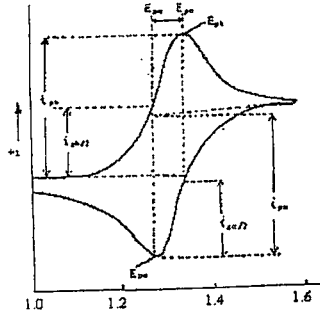
Elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik yöntemlerden bir tanesidir. Potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrot veya çalışma elektrodu adını alır. CV'de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Elektroaktif bir maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelevtroda zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında, elektrot yüzeyinde bir elektron aktarım olayı olursa, akım-potansiyel eğrisi bir pik şeklinde gözlenir. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilmesi olayına dönüşümlü voltametri denir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir maddenin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltildiğini, bu olayların elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot reaksiyonunun bir çözelti reaksiyonu ile birlikte gidip gitmediğini, indirgenme ya da



Şekil 3.1.Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği.

yükseltgenme türlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot reaksiyonunda rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür (Skoog 1998, Durmuş 1998). CV de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir ve 100mV/s den daha düşük ve daha yüksek tarama hızlarında tarama işlemi yapılabilir. Yüksek tarama hızlarında (örneğin 1000mV/s veya daha yüksek gibi) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Bu tür problemler ancak mikroelektrot kullanılarak telafi edilebilir.

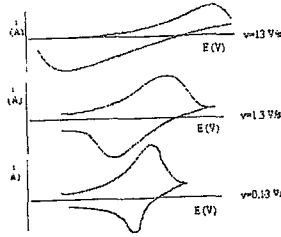
CV de tarama hızı değiştirilerek pik akımlarının tarama hızı ile değişmesinden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir. CV de genellikle katodik ve anodik yöndeki tarama hızları eşit alınır. Ancak özellikle hızlı homojen kimyasal reaksiyonların varlığında anodik ve katodik tarama hızları farklı da alınabilir. Şekil 3.2’de tersinir bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonuna ait bir CV voltamogramı görülmektedir (Durmuş 1998).



Şekil 3.2. Dönüşümlü voltametri de akım potansiyel eğrisi.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar indirgenmiş madde (R) bulunacağından E^0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşma olasılığı vardır. Ters tarama esnasında E^0 değerine kadar yükseltgenmiş madde (O) indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşüncü şekli ile geri taramada oluşan R, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. CV verileri ile bir reaksiyonun tersinir ya da tersinmez olduğuna da büyük ölçüde karar verilebilir. Tersinir reaksiyon olabilmesi için bazı şartları sağlaması gerekir. Bu özelliklerden bazıları şöyledir: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n$ mV, $|E_p - E_{p/2}| = 59/n$ mV, $|I_{pa}/I_{pk}| = 1$, $I_p \propto V^{1/2}$. Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron

aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder. Bu durum Şekil 3.3'deki grafikten görülmektedir.



Şekil 3.3. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun CV voltamogramının potansiyel tarama hızı ile değişmesi.

3.4.1. Dönüşümlü voltametri de kullanılan cihaz ve düzenekler

Elektrokimyasal çalışmalar VoltaLab 4.0 sistem cihazı ile yapılmıştır. Yazılım programı olarak VoltaLab 4.0 Electrochemical Software kullanılmıştır.

Bütün deneyler, oda sıcaklığında ve çözeltinin karıştırılma hızı 500 devir/dak. da yapılmıştır. Çözeltideki oksijen gazını uzaklaştırmak için argon gazı 30 dakika süre ile çözeltiden geçirilmiştir. Çalışmada dönüşümlü voltametri deneyleri, üçlü elektrot sistemi kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak 1 cm² alana sahip platin levha kullanılmıştır. Ölçümlerden önce platin telin yüzeyi 0.05 mikronluk alümina ile temizlenmiştir ve daha sonra sırasıyla bidistile su ve aseton kullanılarak yıkanmıştır. Karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. Elektro aktif bölge olarak -2.0 ile +2.0 V aralığı kullanılmıştır.

3.5. İyon Seçici Elektrotlar (İSE)

İyon seçici elektrotlar, sadece bir türün tayinine müsaade eden katı veya sıvı fazdan oluşan elektrokimyasal membranlardır. Elektrotlar sadece bir iyon türüne cevap vermezler, aynı anda farklı türlere de cevap verirler. Bundan dolayı İSE'larda en önemli olay membranın ölçüm yapılacak türe seçici olma özelliğidir. Bir türün, membranın her iki tarafındaki aktifliğine bağlı olarak bir potansiyel oluşur. Bir İSE, bir analit çözeltisine daldırıldığında membranın dış yüzeyinde bulunan iyon aktivitesi ile analit çözeltisindeki iyon aktifliği az da olsa farklıdır. Bu durumda denge kurulması için membran yüzeyi ile analit çözeltisi arasında iyon geçişi meydana gelir yani iyon yüksek derişimli çözeltiden düşük derişimli çözeltiye geçmek ister. Bu geçiş sonucunda membranla dış çözelti arasında bir yük farkı ve bu yük farkından dolayı da bir potansiyel oluşur. Aynı potansiyel membranın iç yüzeyi ile iç dolu çözeltisi arasında da meydana gelir. Bu yük farkından dolayı, sınır potansiyeli olarak da bilinen bir potansiyel farkı ortaya çıkar. Çözeltideki türe bağlı olan tüm potansiyellerin katkısı sabit olarak kabul edilir ve ölçülen hücre potansiyeli deney çözeltisindeki analitin aktivitesindeki değişime bağlı bir potansiyel olarak bulunur.

İyon seçici elektrotlarda aranan bazı özellikler vardır. Bunları kısaca şöyle özetleyebiliriz. İyon seçici elektrot membranının minimum çözünürlüğe sahip olması istenir. Yani, elektrot membranının deney çözeltisinde çözünürlüğünün sıfıra yaklaşmasıdır. Elektrodu meydana getiren membranda az da olsa bir elektriksel iletkenlik göstermelidir ve bu iletkenlik iyonların göçüyle olmalıdır. Son olarak ise tayin edilecek türe karşı seçici olmalıdır. Yani tayin edilecek iyonla karşı seçici olarak membran matriksinde bulunan türleri bağlama yeteneğine sahip olmalıdır.

Bu tez çalışmasında iyon seçici elektrot olarak sıvı membran elektrot kullanılmıştır. Sıvı membranlar, belli iyonları seçici olarak bağlayabilen iyonofor maddelerin, su ile

karışmayan sıvılardan yapılmışlardır. Bu tip elektrotlar birçok katyon ve anyon aktivitelerinin direkt tayinine imkan tanır. İyon seçici elektrodun hazırlanması ve dizaynı hakkındaki bilgiler aşağıda verilmiştir.

3.5.1. İyon seçici elektrotların hazırlanması

Bu çalışmada azit anyonuna duyarlı iyon seçici elektrot yapımı hedeflenmiş ve bu amaçla sıvı membran elektrot yapılmıştır. 10^{-1} - 10^{-6} M'lık kalibrasyon çözeltileri hazırlandıktan sonra elektrot Ag-AgCl referans elektroduna karşı düşük derişimden yüksek derişime doğru sıra ile okunmuştur.

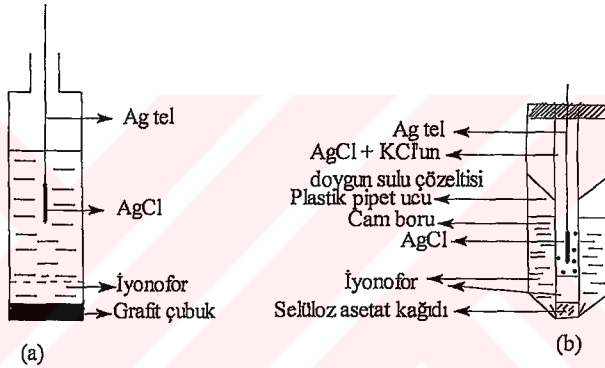
3.5.2 Çalışma elektrodunun hazırlanması

Aktif membran materyali olan $\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})\text{Cl}_2$ ve CuL1,3 kompleksini çözmek için analitik saflıktaki nitrobenzen kullanılmıştır. Aktif membran materyalinin hazırlanışı Bölüm 4.2.2.1'de anlatılmıştır.

3.5.3 Azit anyonuna duyarlı elektrot yapımı

Çalışmanın bu kısmında, $\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})\text{Cl}_2$ ve CuL1,3 kompleksi kullanılarak azit anyonuna duyarlı elektrot yapılması amaçlandı. Bunun için öncelikle sentezlenen bu kompleks nitrobenzen içinde çözülerek $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu organik fazı inert bir yüzeye tutturmak için grafit çubuktan yararlanıldı. Bu amaçla, 0.7 cm çapında ve 0.5 cm boyundaki grafit çubuk, 10 cm yüksekliğinde ve 0.5 cm çapındaki cam bir borunun ucuna sıcakta camın genişleme özelliğinden yararlanarak

sıkıca yerleştirildi. Bu şekilde hazırlanan elektrot gövdesinin ucundaki grafit çubuğa organik faz bir gece bekletilerek emdirildi. Organik faz grafit çubuğun gözeneklerini doldurarak elektrodun alt kısmında devamlı ve düzgün ince bir film tabakası şeklinde bir membran oluşturuldu. Hazırlanan elektrot gövdesinin içine, $\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})\text{Cl}_2$ ve CuL1,3 kompleksinin nitrobenzendeki çözeltisi $1,0 \times 10^{-2}$ M olacak şekilde iç dolgu çözeltisi üst kısımdan ilave edildi. Daha sonra bu çözeltinin üzerine doygun KCl ilave edildi. En son olarak bu çözeltiye gümüş klorür ile kaplanmış gümüş tel daldırıldı (Şekil 3.4a). Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanıldı.



Şekil 3.4. Azit-seçici elektrot olarak kullanılan sıvı membran elektrotların şematik gösterimi.

Grafit esaslı elektrodun yanısıra, plastik pipet uçları kullanılarak başka bir elektrot gövdesi hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, bir cam boru ile plastik pipet arasına bir mantar deleceği yardımı ile yaklaşık 1 cm çapında kesilmiş ve selüloz asetatından yapılmış elektroforez membranı sıkıştırılmıştır. Selüloz asetat kağıdından destek membranı olarak yararlanılmıştır ve bu membrana nitrobenzende hazırlanmış sıvı iyon değiştirici emdirilmiştir. Daha sonra iç dolgu çözeltisi cam boru içine konulmuş ve içine

Ag/AgCl'den oluşmuş bir tel daldırılmıştır. Hazırlanan elektrodun şekli yukarıda Şekil 3.4b'de (Yalçın 2002) görülmektedir.

3.5.4. Azit-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin hazırlanması ve elektrodun eğiminin belirlenmesi

Bölüm 3.5.3'de belirtildiği şekilde hazırlanan azit-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin çizilmesi ve eğiminin belirlenmesi amacıyla $1,0 \times 10^{-1}$ ve $1,0 \times 10^{-6}$ M'lık sodyum azit çözeltileri 1,0 M'lık stok sodyum azit çözeltisinden uygun hacimlerde seyreltmeler yapılarak hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin her birindeki potansiyel değerleri, hazırlanan azit-seçici sıvı membran elektrot ve Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak ölçüldü. Ölçümler 25°C'da ve seyreltik çözeltiden derişığe doğru yapıldı. Her bir çözelti için okunan hücre potansiyeli çözeltilerin derişimine karşı grafiğe geçirilerek azit-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisi elde edildi. Bu eğrinin doğrusal olmaması nedeniyle elektrodun eğimi hesaplanamadı.

3.6. Elementel Analizler

3.6.1. Yaş Yakma Analizi

Kjeldahl metoduyla azot tayini, hem araştırma hem de endüstri laboratuvarlarında çok kullanılır. Metot, bileşik içerisindeki azotun derişik sülfürik asitle amonyağa dönüştürülmesi ve amonyağın ortamda, amonyum sülfat halinde tutulması prensibine dayanır. Sadece sülfürik asit kullanıldığı zaman, reaksiyon yavaş olduğundan ortamın sıcaklığını yükseltmek ve reaksiyon hızını artırmak için potasyum sülfat ilave edilir (Gündüz 1990, Durmuş 2001).

Yaş yakma analiz işlemi metal analizleri için numunenin çözünürleştirilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, kompleksler $H_2SO_4-K_2SO_4$ yaş yakma analiz yöntemi ile çözünürleştirilmiştir. 0,1 mg hassasiyetinde tartılan 100-150 mg örnek Kjeldahl balonuna alınır. Üzerine 2 g K_2SO_4 ve 5 mL H_2SO_4 ilave edilir. Spora belirli bir eğimle tutturulan balon daha sonra ısıtılır, SO_2 gazlarının uçmasını kısmen önleyebilmek için balonun ağzına küçük bir huni yerleştirilir ve köpürme olmaması için alev ayarlanır. Çözelti berraklaşınca kadar beklenir. Çözelti daha sonra 100 mL'lik balon joje içine aktarılır ve üzeri saf su ile 100 mL'ye tamamlanır.

3.6.2. Azot tayinleri

Azot analizleri, Kjeldahl yöntemi ile yapıldığından ve hazırlanan bu komplekslerin yaş yakması esnasında bozunmasından dolayı komplekse bağlı olan azit anyonu azot gazına dönüştürerek kompleksten ayrıldığından sadece liganda ait olan azotların tayini yapılabilmektedir.

3.6.3. Nikel ve bakır atomlarının gravimetrik tayini

Nikel, gravimetrik yöntemlerle de tayin edilebilir. Bunlardan en yaygın olanı dimetilglioksimle yapılanıdır. Nikel'in dimetilglioksim ile gravimetrik tayini yaklaşık yetmiş yıldır kullanılan bir yöntemdir. Yaş yakma yöntemiyle içerisinde nikel ihtiva eden numune derişik H_2SO_4 ile çözülür ve hacmi 100-150 mL'ye tamamlanır. 1-2 mL 1:1 HCl ve 5 g amonyum klorür ilave edilir. Ortamdan hafif amonyak kokusu gelinceye kadar amonyak ilave edilir ve nötrleştirilen çözeltiye çökme sona erinceye kadar %1'lik dimetilglioksim çözeltisi ilave edilir. 15-20 dakika kendi haline bırakılan çökeleğin üstündeki berrak çözeltiye birkaç damla daha dimetilglioksim konarak çökmenin tam olup olmadığı kontrol edilir. Çökme yoksa, çökelek bir saat kadar su

banyosunda bekletilir ve bir cam krozeden süzülür. Çökelek, klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar sıcak suyla yıkanır ve 110-120°C'da sabit tartıma getirilir. Daha önce sabit tartıma getirilen cam kroze yine aynı sıcaklıkta sabit tartıma getirildiğinden, aradaki fark nikel-dimetilglioksim $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ miktarını, bunun da 0,2031 ile çarpımı nikel miktarını verir (Gündüz 1990, Durmuş 2001).

Elde edilen komplekslerin içindeki bakır tayininde gravimetrik yöntem kullanılmıştır ve bakır, bakır sülfür halinde çöktürülerek aynı şekilde sabit tartıma getirilir. Bunun için, içinde bakır bulunduran kompleks yaş yakma yöntemiyle çözünür hale getirildikten sonra ortam yaklaşık 0,3 M asitli olacak şekilde asitlendirilir ve çözeltiye H_2S 'li su eklenerek CuS çöktürülür. G3 gözenek boyutundaki cam krozelerinden süzülerek 110 °C'da etüv'de sabit tartıma getirilir. Bakır miktarı çökeleğin miktarının 0,6650 faktörü ile çarpımından bulunur (Gündüz 1990, Durmuş 2001).

3.6.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile metal analizlerinin yapılması

Bu amaçla, yaş yakma analiz örneği kullanılır. Öncelikle, söz konusu elementin oyuk katot lambası yerleştirildikten sonra slit genişliği, dalga boyu ve alev sıcaklığı parametreleri ayarlanır. 1 ile 5 ppm arasında standart çözeltiler hazırlanır. Hazırlanan bu standart çözeltiler, cihazın oto örnekleyicisine yerleştirilir. Ölçümlerin yapılabilmesi için daha önceden açılan ve gerekli ısınma süresince bekletilen cihaz, standart çözeltilerin okunması için programlanır ve ölçümler yaptırılır. Uygun çalışma eğrisi elde edilir. Daha sonra analiz edilecek olan örnek ardışık seyreltme ile seyreltilir ve oto örnekleyici içine yerleştirilir. Ölçümler en az 5 kez yapılarak ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanır (Aksu 2001).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışma, ligandların hazırlanması, ligand-metal komplekslerinin eldesi ve hazırlanan bu komplekslerin spektral ve klasik analitik yöntemlerle analizi ve analitik yararlanılabilirlik çalışmalarından oluşmaktadır.

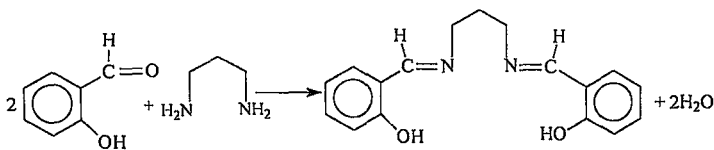
4.1. Ligandların Hazırlanması

Hazırlanan ligandların isimleri ve çalışma içinde kullanılan kısaltmaları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

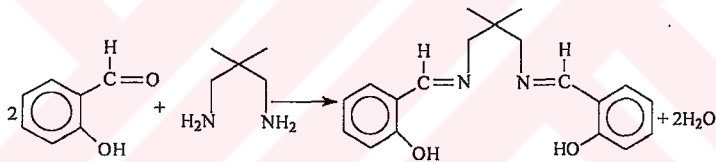
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan ligand adları, kimyasal formülleri ve kullanılan kısaltmaları.

Ligand adı	Formül	Kısaltma
N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Alternatif isim: Bis-2,2'-[1,3-propandiil-bis(nitrilometilidin)]difenol	$C_{17}H_{18}N_2O_2$	L1,3 H ₂
N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan Alternatif isim: Bis-2,2'-[2,2'-dimetil-1,3-propandiil-bis(nitrilometilidin)]difenol	$C_{19}H_{22}N_2O_2$	LDMH ₂
N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Alternatif isim: Bis-2,2'-[1,3-propandiil-bis(nitrilometilidin)]difenol	$C_{19}H_{16}N_2O_2$	LACPH ₂
N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Alternatif isim: Bis-2,2'-[1,4-bütandiil-bis(nitrilometilidin)]difenol	$C_{18}H_{24}N_2O_2$	L1,4 H ₂
2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoi)piridin	$C_{13}H_{17}N_5$	Me ₄ -bpp

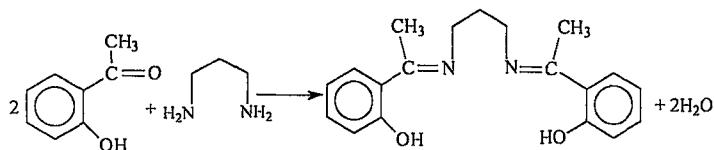
Çalışma kapsamında, toplam 4 adet Schiff bazı ve terpiridin benzeri olan 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin hazırlanmıştır. Hazırlanan bu ligandların elde edilme yöntemleri ve reaksiyon şemaları aşağıda verilmiştir. Ligandlardan Schiff bazları ile ilgili aldehit(salisilaldehit) ve keton(2-hidroksi asetofenon) bileşiklerinin diaminlerle(1,3-propandiamin, 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan 1,4-bütandiamin) etanol ortamında kondensasyonundan elde edilmişlerdir. Me4-bpp ise 2,6-dikloropiridin potasyum pirazolat ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.



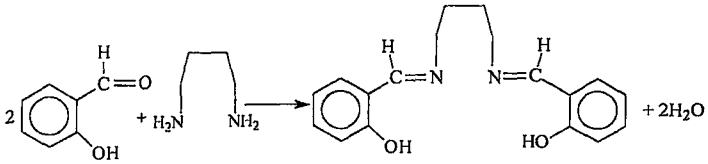
Şekil 4.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.



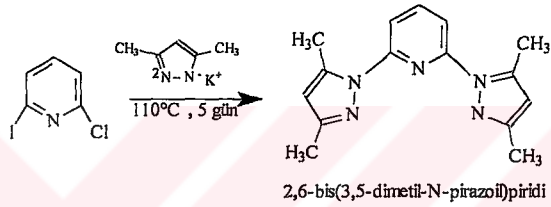
Şekil 4.2. N,N'-bis(salisiliden)- 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.



Şekil 4.3. N, N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.



Şekil 4.4. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.



Şekil 4.5. 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazolil)piridin oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.

N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan hazırlanması :

4,88 g salisilaldehit (0,04 mol) 50 mL sıcak metanolde çözülür. Bu çözeltiye 1,48 g 1,3-diaminopropanın (0,02 mol) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve kendi halinde bir gün bekletilir. Oluşan sarı renkli kristalin maddeler nuçe hunisinden süzülür ve havada kurutulur. E.n=59°C, verim=%92.

N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan hazırlanması :

4,88 g salisilaldehit (0,04 mol) 50 mL sıcak metanolde çözülür. Bu çözeltiye 2,04 g 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (0,02 mol) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve kendi halinde bir gün bekletilir. Oluşan sarı renkli kristalin maddeler nuçe hunisinden süzülür ve havada kurutulur. E.n = 60°C, verim= %90.

N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan hazırlanması :

4,32 g asetofenon (0,04 mol) 50 mL sıcak metanolde çözülür. 1,48 g 1,3-diaminopropan (0,02 mol) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve kendi halinde bir gün bekletilir. Oluşan sarı renkli kristalin maddeler nuçe hunisinden süzülür ve havada kurutulur. E.n =61°C, verim= %83.

N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan hazırlanması :

4,88 g salisilaldehit (0,04 mol) 50 mL sıcak metanolde çözülür. 1,76 g 1,4-diaminobütan (0,02 mol) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve kendi halinde bir gün bekletilir. Oluşan sarı renkli kristalin maddeler nuçe hunisinden süzülür ve havada kurutulur. E.n =59°C, verim= %80.

2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazol)piridin'in hazırlanması :

İlk olarak asetilasetonun hidrazin hidratla etkileşmesi sonucu 3,5-dimetilpirazol elde edilir (Erdik 1997). Bunun için asetilasetonun (2,0 g, 20 mmol) 30 mL etanoldeki çözeltisine, hidrazin hidratın (1,0 g, 20 mmol) 20 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ve karıştırılarak eklenir. Gerçekleşen reaksiyon çok ekzotermik olduğundan patlamalar olabilir, bu yüzden dikkatle çalışılmalıdır. Karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılır ve 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulmuş karışım doymuş tuz çözeltisine (20 mL) dökülür. Daha sonra bir ayırma hunisine alınarak sarı yağmsı tütün eterle çekilir. Eterli çözeltiye susuz $MgSO_4$ ilave edilerek kurutulur ve daha sonra ortamdan eter uçurulur.

14,9 g (0,162 mol) 3,5-dimetilpirazol 200 mL susuz diglime içinde 6,0 g potasyum (0,153 mol) ile 70°C' ye kadar metal tamamen reaksiyona girinceye kadar ısıtılır. Bu çözeltiye 7,3 g 2,6-dikloropiridin (0,0496 mol) ilave edilir. 110°C da beş gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra, yağmsı sıvıya su ilave edilmesi sonucu beyaz bir çökelek elde edilir. Elde edilen bu beyaz çökelek ilk olarak metanol/su ve daha sonra metilenklorür-hekzan karışımından yeniden kristallendirilerek beyaz kristaller elde edilir. E.n=107°C, verim= %75 (Jameson 1990).

4.2. Komplekslerin Hazırlanması

4.2.1. Schiff bazı tek çekirdekli bakır kompleksleri

Komplekslerin sentezi iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada Schiff bazının, metal ile tek çekirdekli kompleksleri hazırlanır. Hazırlanan bu tek çekirdekli komplekslerden yola

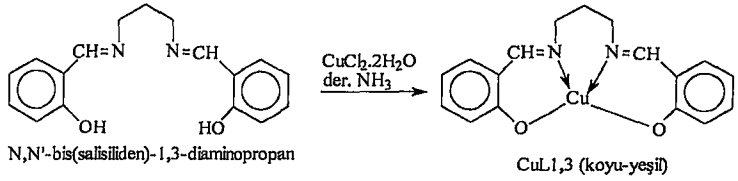
çıkılarak üç ve dört çekirdekli bakır kompleksleri elde edilir. Sentezlenen dört çeşit Schiff bazının metal atomları ile meydana getirdiği tek çekirdekli bakır komplekslerinin elde yöntemleri ve reaksiyon şemaları aşağıda verilmiştir. Hazırlanan komplekslerin adları ve çalışma içinde kullanılan kısaltmaları Çizelge 4.2'de verilmiştir

Çizelge 4.2. Hazırlanan komplekslerin adları ve kısaltmaları.

Kompleksin Adı	Kısaltma
N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato bakır(II)	CuL1,3
N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiaminatobakır(II)	CuLDM
N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-propandiaminato bakır(II)	CuLACP
N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminatobütan bakır(II)	CuL1,4
N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiaminato nikel(II)	NiLDM
Ni(Me ₄ -bpp) Cl ₂	Ni(Me ₄ -bpp) Cl ₂
Bis{[μ-bis(azido)-2,6-Bis(3,5-dimetilpirazoil) piridinnikel(II)]}	[Ni(Me ₄ -bpp)(N ₃) ₂] ₂
Bis{[μ-bis(salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiaminato (N,N'-dimetil-formamido)(azido)bakır(II)]kadmium(II)}	(CuLDM) ₂ Cd(N ₃) ₂ (DMF) ₂
Bis{[μ-bis(salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiaminato (N,N'-dimetil-formamido)(azido)bakır(II)]mangan(II)}	(CuLDM) ₂ Mn(N ₃) ₂ (DMF) ₂
Bis{[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato bakır(II)](N,N'-dimetil-stilfoksido)azido-(μ-azido)bakır(II)}	[CuL1,3Cu(N ₃) ₂ DMSO] ₂
Bis{[μ-bis(salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiaminato bakır(II)](N,N'-dimetil-stilfoksido)azido-(μ-azido)bakır(II)}	[CuLDMCu(N ₃) ₂ DMSO] ₂
Bis{[μ-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-propandiaminato bakır(II)](N,N'-dimetil-stilfoksido)azido-(μ-azido)bakır(II)}	[CuLACPCu(N ₃) ₂ DMSO] ₂
Bis{[μ-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminato bakır(II)]azido-(μ-azido)bakır(II)}	[CuL1,4Cu(N ₃) ₂ DMSO] ₂

CuL1,3 kompleksinin hazırlanması :

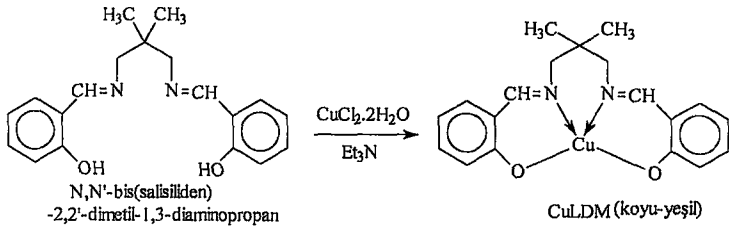
0,282 g N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (1 mmol) 75 mL sıcak metanolde çözülür. Bu çözeltiye 0,171 g CuCl₂·2H₂O (1 mmol) 30 mL sıcak metanol içindeki çözeltisi eklenir. Bu iki çözelti birleştirilir ve üzerine %30'luk amonyak çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp bir gün beklemeye bırakılır. Bu süre sonunda oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülür ve açık havada kurutulur. E.n=>330°C (bozularak) verim =%72.



Şekil 4.6. CuL1,3 oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.

CuLDM kompleksinin hazırlanması:

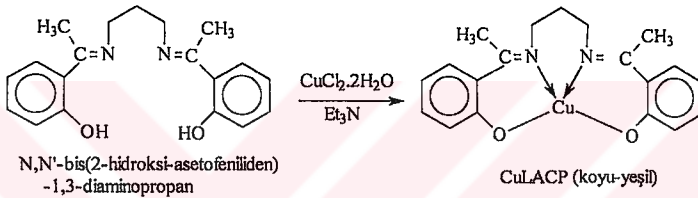
0,310 g N,N'-bis(salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (1 mmol) 75 mL sıcak metanolde çözülür ve 1 mL Et₃N ilave edilir. Bu çözeltiye 0,171 g CuCl₂.2H₂O (1 mmol) 30 mL sıcak metanol içindeki çözeltisi eklenir. Bu iki çözelti birleştirilir ve karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp bir gün beklemeye bırakılır. Bu süre sonunda oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülür ve açık havada kurutulur. E.n=314 (bozunarak) °C verim =%69.



Şekil 4.7. CuLDM oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.

CuLACP kompleksinin hazırlanması:

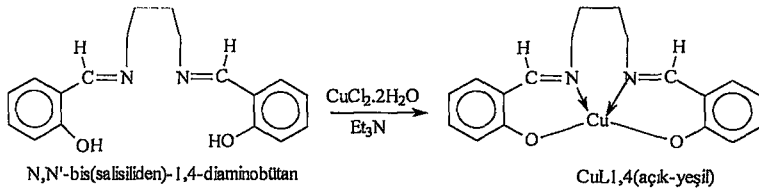
0,310 g LACP H_2 (1 mmol) 75 mL sıcak metanolde çözülür ve 1 mL Et $_3$ N ilave edilir. Bu çözeltiliye 0,171 g CuCl $_2$.2H $_2$ O (1 mmol) 30 mL sıcak metanol içindeki çözeltisi eklenir. Bu iki çözelti birleştirilir ve karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp bir gün bekleme bırakılır. Bu süre sonunda oluşan çökelek nüçe hunisinden süzülür ve açık havada kurutulur. E.n=253°C (bozunarak) verim =%67.



Şekil 4.8. CuLACP oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.

CuL1,4 kompleksinin hazırlanması:

0,296 g L1,4H $_2$ (1 mmol) 75 mL sıcak metanolde çözülür ve 1 mL Et $_3$ N ilave edilir. Bu çözeltiliye 0,171 g CuCl $_2$.2H $_2$ O (1 mmol) 30 mL sıcak metanol içindeki çözeltisi eklenir. Bu iki çözelti birleştirilir ve karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp bir kaç gün bekleme bırakılır. Bu süre sonunda oluşan çökelek nüçe hunisinden süzülür ve açık havada kurutulur. E.n=286°C (bozunarak) verim =%67.



Şekil 4.9. CuL1,4 oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.

Tek çekirdekli bakır komplekslerinden bağımsız olarak ayrıca tek çekirdekli bir tane de nikel kompleksi hazırlanmıştır. Bu Schiff bazı nikel kompleksinin X-ışınları yapısı aydınlatılarak tez kapsamına alınmıştır. NiLDM kompleksinin hazırlanması CuLDM kompleksinin hazırlanması ile aynıdır.

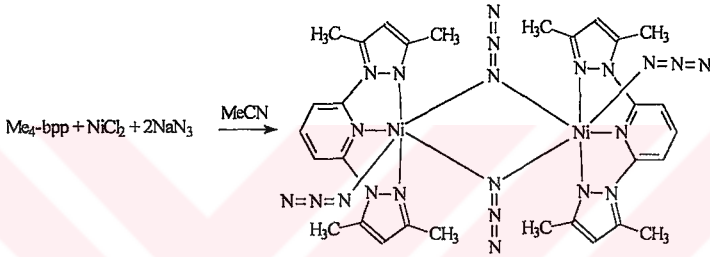
4.2.2. Bazı geçiş metallerinin azitle yaptığı kompleksler

Bu anlamda farklı geçiş metallerinin çeşitli tipteki kompleksleri sentezlenmiştir. Üç çekirdekli komplekslerde azit anyonunun sadece tek dişli olarak bağlanmasına karşılık iki ve dört çekirdekli komplekslerde ise azit anyonu μ -köprüsü oluşturarak metal atomlarını birbirine bağlamıştır.

UYARI! Metal iyonlarının azit ile yaptığı kompleksler potansiyel patlayıcıdır. Dolayısıyla yalnızca az miktarlarda madde ile çalışılmalı ve dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır.

4.2.2.1. Homo iki çekirdekli komplekslerin hazırlanması:

Homo iki çekirdekli kompleks olarak sadece nikel kompleksinin kristal yapısı aydınlatılabildi. Hazırlanan iki çekirdekli kompleksin oluşum reaksiyonunun genel gösterimi Şekil 4.10'daki gibidir.



Şekil 4.10. Me₄-bpp ile nikelin azit kullanılarak iki çekirdekli kompleks oluşturma reaksiyonu.

[Ni(Me₄-bpp) Cl₂] kompleksinin hazırlanması:

0,266 g Me₄-bpp (1 mmol) 50 mL sıcak asetonitrilde çözülür. Bu çözeltiye 0,238 g NiCl₂.6H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 275°C (bozunarak), verim= %80.

[Ni(Me₄-bpp) (N₃)₂]₂ kompleksinin hazırlanması:

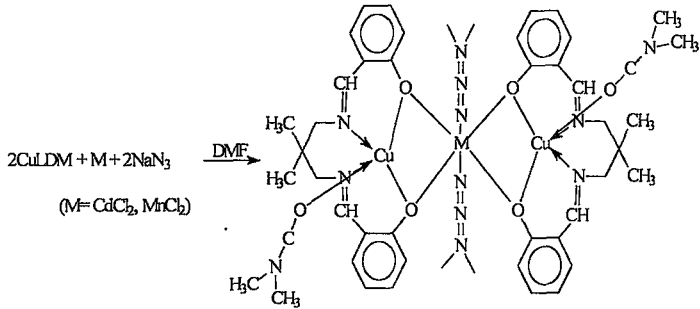
0,266 g Me₄-bpp (1 mmol) 50 mL sıcak asetonitrilde çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,238 g NiCl₂.6H₂O 'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 293°C (bozularak), verim= %74

4.2.2.2. Hetero üç çekirdekli komplekslerin hazırlanması:

Bölüm 4.2.1'de sentezi açıklanan tek çekirdekli bakır komplekslerinin üzerine farklı bir metal tuzunun ilavesi sonucu hetero üç çekirdekli bakır komplekslerinin hazırlanma yöntemleri Şekil 4.11'de verilmiştir.

(CuL1,3)₂Mn(N₃)₂(DMF)₂ kompleksinin hazırlanışı:

0,688 g CuL1,3 (2 mmol) 75 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,198 g MnCl₂.4.H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n=278°C (bozularak), verim= %58.



Şekil 4.11. CuLDM ile metallerin azit kullanılarak üç çekirdekli kompleks oluşturma reaksiyonu.

(CuL1,3)₂Cd(N₃)₂(DMF)₂ kompleksinin hazırlanması:

0,688 g CuL1,3 (2 mmol) 30 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,201 g CdCl₂.H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nüçe hunisinden süzülür. E.n=287,°C (bozunarak), verim= %69.

(CuLDM)₂Mn(N₃)₂(DMF)₂ kompleksinin hazırlanışı:

0,744 g CuLDM (2 mmol) 75 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiyesırasıyla 0,198 g MnCl₂.4.H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına

kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 290°C (bozularak), verim= %67.

(CuLDM)₂Cd(N₃)₂(DMF)₂ kompleksinin hazırlanması:

0,744 g CuLDM (2 mmol) 30 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,201 g CdCl₂.H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n=275°C (bozularak), verim= %65.

(CuLACP)₂Mn(N₃)₂(DMF)₂ kompleksinin hazırlanması:

0,372 g CuLACP (2 mmol) 75 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,198 g MnCl₂.4H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 277°C (bozularak), verim= %82.

(CuLACP)₂Cd(N₃)₂(DMF)₂ kompleksinin hazırlanması:

0,372 g CuLACP (2 mmol) 75 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,201 g CdCl₂.H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına

kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 281°C (bozunarak), verim= %78.

(CuL1,4)₂Mn(N₃)₂(DMF)₂ kompleksinin hazırlanışı:

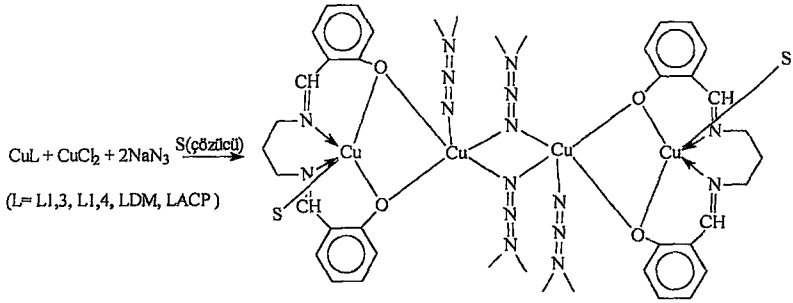
0,358 g CuL1,4 (2 mmol) 75 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,198 g MnCl₂.4H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n=284°C (bozunarak), verim= %73.

(CuL1,4)₂Cd(N₃)₂(DMF)₂ kompleksinin hazırlanması:

0,358 g CuL1,4 (2 mmol) 75 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,201 g CdCl₂.H₂O'nun (1 mmol) 30 mL sıcak metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 277°C (bozunarak), verim= %73.

4.2.2.3. Homo dört çekirdekli komplekslerin hazırlanması

Daha önce hazırlanmış olan Schiff bazı-bakır kompleksleri, dört çekirdekli komplekslerin sentezlenmesinde (Şekil 4.12) kullanılır. Bu amaçla hazırlanan komplekslerden üç tanesinin kristal yapısı aydınlatılabildi.



Şekil 4.12. CuL kompleksi ile metallerin azit yardımı ile dört çekirdekli kompleks oluşturma reaksiyonu.

[CuL1,3Cu(N₃)₂DMSO]₂ kompleksinin hazırlanması:

0,344 g CuL1,3 (1 mmol) 75 mL sıcak DMSO'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,171 g CuCl₂.2H₂O'nun (1 mmol) 20 mL metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 228, °C (bozunarak), verim= %68.

[CuLDMCu(N₃)₂THF]₂ kompleksinin hazırlanması:

0,372 g CuLDM (1 mmol) 75 mL sıcak THF'de çözülür Bu çözeltiye sırasıyla 0,171 g CuCl₂.2H₂O'nun (1 mmol) 20 mL metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 230°C (bozunarak), verim= %58.

[CuLACPCu(N₃)₂DMSO]₂ kompleksinin hazırlanması:

0,372 g CuLACP(1 mmol) 75 mL sıcak DMSO'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,171 g CuCl₂.2H₂O'nun (1 mmol) 20 mL metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 198°C (bozularak), verim= %77.

[CuL1,4Cu(N₃)₂DMF]₂ kompleksinin hazırlanması:

0,358 g CuL1,4 (1 mmol) 75 mL sıcak DMF'de çözülür. Bu çözeltiye sırasıyla 0,171 g CuCl₂.2H₂O'nun (1 mmol) 20 mL metanoldeki çözeltisi ve 0,130 g NaN₃'ün (2 mmol) 5 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Elde edilen karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve çözelti beklemeye bırakılır. Üç-dört gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülür. E.n= 181°C (bozularak), verim= %65.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışma, daha öncede belirtildiği gibi, terpiridin türevi olan NNN tipinde üç dişli bir ligand olan 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin ve ONNO tipli Schiff bazı-metal komplekslerinin eldesi ve hazırlanan komplekslerin çeşitli spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması ve analitik yararlanılabilirlik çalışmalarından oluşmaktadır.

Çalışmada bakır(II), nikel(II), kadmiyum(II) ve mangan(II) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen bu kompleksler iki, üç ve dört çekirdekli komplekslerdir. Nikel atomlarının azit iyonları yardımıyla $\text{Me}_4\text{-bpp}$ ligandı ile meydana getirdiği iki çekirdekli kompleksin yapısı X-ışınları diffraksiyonu yardımıyla aydınlatılmıştır. Üç çekirdekli komplekslerden ise sadece iki tanesinin X-ışınları yapısı aydınlatılabilmektedir. Bu kompleksler CuLDM gibi tek çekirdekli komplekse mangan ve kadmiyum tuzlarının ilave edilmesi sonucu elde edilmişlerdir. Bakırın çeşitli ligandlarla hazırlanmış olan tek çekirdekli komplekslerinden yola çıkarak üç tane dört çekirdekli kompleksin kristal yapısı aydınlatılmıştır.

İki çekirdekli kompleks olarak sadece nikel kompleksi elde edilmiştir. Bakır kompleksinde olduğu gibi Ni^{2+} için beşli koordinasyon yeterli gelmez ve Ni^{2+} de azit iyonlarından bir tanesi nikel atomuna terminal olarak, diğeri ise baş-baş düzeninde μ -köprüsü teşkil ederek iki çekirdekli kompleks oluşturur. Ni^{2+} kare düzlem ya da oktahedral koordinasyonu tercih etmektedir.

Metal analizleri AAS ile yapılmıştır. Daha sonra, IR spektroskopisi ile fonksiyonel grupları tespit edilmiş ve erime noktaları tayin edilmiştir.

Analitik yararlanılabilirlik kapsamında yürütülen çalışmalarda ise hazırlanan komplekslerin anyon değiştirici elektrot olarak anyonlara cevapları incelenmek üzere sıvı iyon değiştirici elektrot tasarımı ve PVC membranlı elektrot yapılarak iyon seçici elektrot özellikleri araştırılmıştır.

5.1. Element Analizleri

Sentezlenen komplekslerin C ve H tayinleri element analizörü ile, azot tayinleri ise Kjeldahl metoduyla, bakır ve nikel tayini ise gravimetrik olarak yapılmıştır. Metal tayinlerinden bazıları ise AAS ile tayin edilmiştir ve gravimetrik olarak elde edilen sonuçla uyum içinde olduğu bulunmuştur.

Çizelge 5.1.'de verilen komplekslerin azot analizleri hesaplanan değerden uzak çıkmaktadır. Azot analizlerinin klasik Kjeldahl yöntemi ile yapmamızdan kaynaklanmaktadır. Kjeldahl yöntemine göre azot analizlerinde kompleks önce tartılıp ardından sıcak derişik sülfürik asit içine atılır. Ancak bu esnada azit anyonu parçalandığından dolayı bu komplekslerdeki azotlar sadece organik liganda ait olan azotlardır. Hazırlanan komplekslerin beklenen ve bulunan element miktarları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1 incelenecek olursa beklenen ve bulunan sonuçların birkaç istisna dışında uyum içinde olduğu görülr. Bu komplekslerin tahmin edilen yapılarda olduklarını bir noktaya kadar kanıtlamaktadır. Element analizi sonuçlarından iki çekirdekli ve dört çekirdekli simetrik yapıları kanıtlamak mümkün olmamaktadır. Bilindiğı gibi element analizi ile ulaşılacak sonuç kompleksin en basit formülü veya tekrarlanan birimidir. Bu konuda IR spektroskopisi ve X-ışınları diffraksiyonu çok daha yararlı olabilmıştır.

5.1.1 Gravimetrik ve AAS ile bulunan metal analizleri

Yaş yakma metodu ile çözeltisi hazırlanan komplekslerin element analizleri AAS’de yapılmıştır. AAS sonuçları Çizelge 5.1.’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Sentezlenen bazı komplekslerin element analizleri.

Kısaltılmış Formül	Elementel Analiz				
	C	H	N	M	
	Bul. (Hes.)	Bul. (Hes.)	Bul. (Hes.)	M ₁ Bul. (Hes.)	M ₂ Bul. (Hes.)
CuL1,3	58.11 (59.38)	4.01 (4.66)	7.57 (8.15)	17.26 (18.49)	
CuLDM	60.33 (61.37)	4.97 (5.38)	7.29 (7.54)	16.53 (17.09)	
CuLACP	59.87 (61.37)	5.08 (5.38)	7.35 (7.54)	16.89 (17.09)	
CuL1,4	60.11 (60.42)	4.76 (5.03)	7.66 (7.83)	17.61 (17.76)	
NiLDM	61.89 (62.11)	5.36 (5.45)	7.51 (7.63)	15.84 (15.98)	
[Ni(Me ₄ -bpp)(N ₃) ₂] ₂	42.24 (43.92)	3.98 (4.15)	36.87 (37.58)	13,38 Ni (14,33 Ni)	
(CuL1,3) ₂ Cd(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	44,11 (46,72)	3,90 (4,28)	8,27 (16,35)	5,88 Cu (6,19 Cu)	9,87 Cd (10,95 Cd)
(CuL1,3) ₂ Mn(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	47,19 (49,48)	3,83 (4,53)	8,36 (17,32)	6,05 Cu (6,36 Cu)	4,98 Mn (5,49 Mn)
(CuLDM) ₂ Cd(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	47,65 (48,74)	4,71 (4,79)	7,38 (15,50)	10,87 Cu (11,6 Cu)	10,43 Cd (10,24 Cd)
(CuLDM) ₂ Mn(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	50,96 (51,31)	4,76 (5,25)	8,11 (16,33)	10,05 Cu (12,35 Cu)	5,15 Mn (5,34 Mn)
(CuLACP) ₂ Mn(N ₃) ₂ .(dioksan) ₂	52.01 (52,17)	4.79 (5,29)	12.88 (13,23)	11.48 Cu (12,01)	4.69 Mn (5,19)
(CuL1,4) ₂ Cd(N ₃) ₂ .(DMF) ₂				5,79 Cu (6,11 Cu)	10,27 Cd (10,80 Cd)
(CuL1,4) ₂ Mn(N ₃) ₂ .(DMF) ₂				5,88 Cu (6,27 Cu)	5,24 Mn (5,42 Mn)
[CuL1,3Cu(N ₃) ₂ .DMF] ₂	41.59 (42,55)	3.64 (4,08)	7,24 (22,34)	21,10 Cu (22,53 Cu)	
[CuLDM.Cu(N ₃) ₂ .DMF] ₂	44.13 (44,59)	4.08 (4,56)	6,87 (21,28)	21,10 Cu (21,44 Cu)	
[CuLACP.Cu(N ₃) ₂ .DMSO] ₂	44.24 (44,83)	3.68 (4,09)	6,51 (19,93)	22.18 (22,61)	
[CuL1,4.Cu(N ₃) ₂ .DMF] ₂	43.14 (43,59)	4.11 (4,32)	7,10 (21,79)	20,56 Cu (21,96 Cu)	

Cu direkt alev atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile Cd, Ni ve Mn ise elektrotermal atomik abs. spektroskopisi ile tayin edilmişlerdir (ETAAS). AAS ile yapılan metal analizlerinde, teorik olarak beklenen değer ile bulunan değerler birbiri ile uyum içindedir.

5.2. IR Spektrumları

Sentezlenen komplekslere ait IR spektrumlarında bulunan bazı önemli titreşimlerin dalga sayıları Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Sentezlenen komplekslerin IR spektrum değerleri.

Kompleks	ν_{C-N}, ν_{C-O}	$\nu_{C-H}(alif.)$ $\nu_{C-H}(arom.)$	$\delta_{C-H}(arom.)$ $\delta_{C-H}(alif.)$	$\nu_{C-O}(fenol)$	$\nu_{N_3^-}$
Li_3H_2	1619	2926	761	1212	
$LDMH_2$	1630-1581	2961	761	1203	
LH_2	1615	2943 2920	760	1267	
LH_2	1632	2943 2864	755	1207	
CuL	1615	2922 3025	733 1353-1398	1199	
$CuLDM$	1623	2908 2958	760 1319-1391	1195	
$CuLACP$	1596	2918 2972	743 1342	1138	
$CuL1,4$	1621	2900 3015	757 1328-1340	1203	
$[Ni(Me_4-bpp)(N_3)_2]_2$	1612	3131	790 1364-1380	1182	2061
$(CuLDM)_2Cd(N_3)_2.(DMF)_2$	1653-1615	2960 2919	755 1308	1205	2058- 2031
$(CuLDM)_2Mn(N_3)_2.(DMF)_2$	1653-1621	2960 2920	756 1307	1156	2067- 2042
$[CuL1,3Cu(N_3)_2.DMF]_2$	1654-1619	2942 2917	768 1296	1210	2064- 2048
$[CuLDM.Cu(N_3)_2.DMF]_2$	1614	2960 2923	759 1298	1212	2067- 2030
$[CuLACP.Cu(N_3)_2.DMF]_2$	1598	2933	766 1313	1245	2064- 2045

Not: IR spektrumları Ek-1'de verilmiştir.

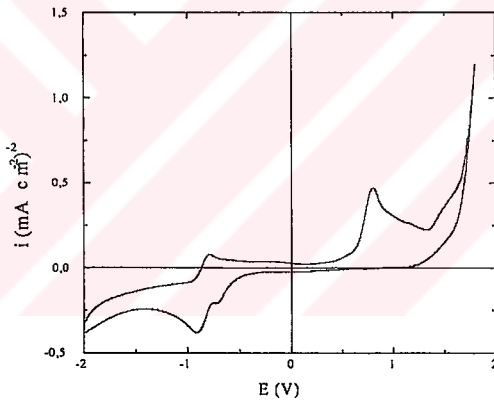
Schiff bazılarının spektrumunda en belirgin olanı $C=N$ ve fenil halkasına bağlı olan ortohidroksi gruplarına ait olan titreşimlerdir. Bu titreşimlerden azometin titreşiminin frekansı $1620-1640\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kuvvetli bir band olarak verir, ayrıca fenil halkasına bağlı olan ortohidroksi grubuna ait olan titreşim frekansı ise $2750-2900\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmektedir. Bu titreşim bandı, azometin frekansının kuvvetinden farklı olarak daha geniştir. Ortohidroksi grubu ile azometin grupları arasında oluşan hidrojen bağı OH esneme frekansını daha düşük dalga boylarına kaydırabilmektedir. Örneğin, N,N' -bis(salisiliden)-1,3-propandiamin Schiff bazında OH esneme bandının 2900 cm^{-1} bölgesine kadar düştüğü gözlenmiştir. Ayırt edici olmamakla birlikte 800 cm^{-1} bölgesinde karbon halojen gerilimi gözlenmektedir (Freedmann 1961, Aksu 2001). DMF bulunan moleküllerde, 1615 cm^{-1} in yanında 1653 cm^{-1} de bir band gözlenir. Bu bandın DMF'deki $C=O$ esnemesine aittir ve literatür ile uyum halindedir (Durmuş 2001, Skoog 1998). DMSO bulunan komplekste 1037 cm^{-1} de orta şiddette bir pik gözlenmiştir. Bu pik saf DMSO'nun $S=O$ bandına aittir ve literatür ile uyum halindedir (Pavia 1972, Durmuş 2001).

Schiff bazı-metal komplekslerinde ise koordinasyona katılan grupların titreşimleri Schiff bazındaki yerlerinden $15-25\text{ cm}^{-1}$ 'lik kadar kaymalar gözlenebilir. Yukarıda belirtildiği gibi bu kaymanın mevcudiyeti koordinasyonun varlığının bir göstergesidir. Söz konusu kaymalar koordine olan fonksiyonel grupların indüktif etkilerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, çalışmada hazırlanan Schiff bazı-metal komplekslerinin bazılarında μ -köprüleri oluşturarak koordine olmak suretiyle çok çekirdekli komplekslerin hazırlanmasını sağlayan azit iyonlarının varlığı tespit edilmiştir. Azit iyonu koordine olduğunda $2040-2100\text{ cm}^{-1}$ arasında ikiye yarılmış asimetrik gerilme bandı görülür. Bu asimetrik gerilme bandlarından daha düşük frekansta olanı baş-baş, yüksek frekanstaki band ise terminal olarak bağlanan azit anyonuna aittir. Bu durum literatür ile uyum halindedir (Barandika 1999). $C=O$ titreşim frekansları $1650-1700\text{ cm}^{-1}$, $C-H$ esneme titreşimleri $3000-3070\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve $C-H$ makaslama titreşimleri ise $1470-1480\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmiştir. Bu tür değişiklikler azit iyonlarının Schiff bazı metal komplekslerinde μ -köprüleri oluşturduğunu

göstermektedir (Aksu 2001). Azit iyonu tek bir formda ise iki farklı band gözlenmemektedir.

5.3. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

Komplekslerin elektrokimyasal davranışları, 100 mV/s tarama hızında Pt elektrot kullanılarak yapılmıştır. 10^{-3} M'lık Cu^{2+} komplekslerinde destek elektrolit olarak TBAP kullanılmıştır. Çözeltinin oksijeni argon gazı ile uzaklaştırılarak DMF içinde hazırlanan çözeltiler ile çalışmalar yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları,



Şekil 5.1. 100 mV/s tarama hızında ve 20°C 10^{-3} M NaN_3 'ün dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).

(-2.0)-(+2.0) potansiyel aralığında Ag/AgCl referans elektroduna karşı yapılmıştır. Çalışmada yardımcı olması bakımından CuCl₂, organik ligandların ve NaN₃'ünde (Şekil 1) aynı şartlarda döndüşümlü voltammogramları alınmış ve komplekslerin voltammogramları ile karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal olarak sadece bakırlı kompleksler çalışılmıştır. Hetero-çok çekirdekli komplekslerin voltammogramları çok karışık olduğundan henüz tam anlamıyla açıklanamamıştır. Bu yüzden de bu tez metni içinde yer almamıştır. Ancak bu konudaki çalışmalarımız sürmektedir.

Döndüşümlü voltametri yorumları bilindiği gibi güç açıklanabilir, dolayısıyla açıklamalar çoğunlukla spekülatif sayılabilecek açıklamalardır. Aşağıda verilen açıklamalar literatür verileri ışığı altında kısmen kanıtlanmış, kısmen de literatüre dayanılarak verilmiş açıklamalardır. Literatürde de bu konuda çok fazla açıklık ve kanıt bulunmamaktadır.

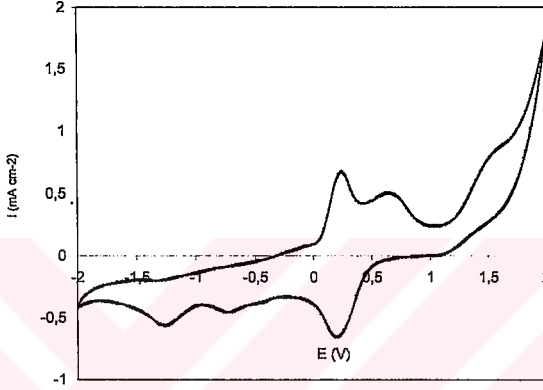
Şekil 5.2, CuCl₂.2H₂O ve destek elektrolitin yarı-tersinir piklerinin elektrokimyasal davranışını gösterir. Sırasıyla 0.21 ve 0.658 V'da görülen bakırın yükseltgenme piklerine ait reaksiyonlar eşitlik 5.1 ve 5.2 de gösterilmiştir.



Cu²⁺ iyonlarının metalik bakıra ait indirgenmesi sırasıyla 0.184 ve -1.241 V'da gözlenmiştir. Bu indirgenme reaksiyonları eşitlik 5.3 ve 5.4 deki gibidir.



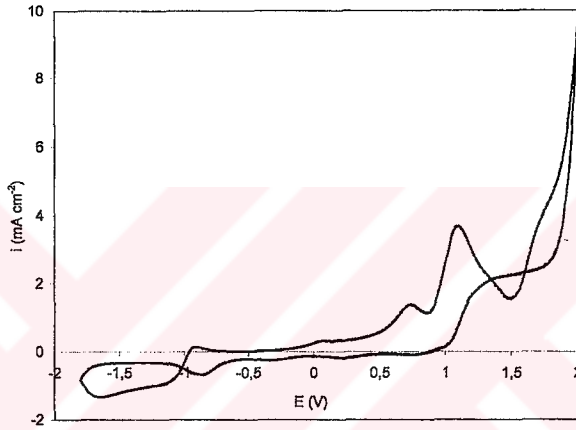
1.50 V'da gözlenen üçüncü tersinmez akım piki ise muhtemelen bakırın üçüncü yükseltgenme basamağına aittir, bu reaksiyon eşitliği 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.2. 100 mV/s tarama hızında ve 20°C 10⁻³ M CuCl₂.H₂O'un döndüştürülmüş voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).

CuCl₂.H₂O çözeltisinin kontrollü potansiyel elektrolizi, 50 mV daha negatif bölgede yapılmıştır ve birinci indirgenme piki her bir molekül için bir elektrondur (n=0.95). Buna karşılık ikinci indirgenme piki ise 100 mV'dan daha negatif bölgede yapılmıştır ve her bir molekül için bu sefer iki elektron (n=1.88) bulunmuştur. Aynı deney, birinci ve ikinci anodik pikler için 100 mV daha pozitif bölgede yapılmıştır ve her bir molekül için sırasıyla bir ve iki elektron olarak bulunmuştur. Yeteri kadar katodik bölgelerde elektrot yüzeyinde belirgin olarak metalik bakır gözlenmiştir.

DMF+TBAP karışımı içinde CuL'nin -2.0 ve +2.0 V arasındaki dönüşümlü voltametriresi şekil 5.3.'de görülmektedir. Burada anodik ve katodik pikler -2.0 ve 1.0 V arasındadır ve ayrıca 1.08 V'da görülen tersinmez anodik pik, ligandın (L= N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan) yükseltgenmesine ait piktir. Bu liganda ait yükseltgenme piki DMF+TBAP içinde alınan dönüşümlü voltametri ile ispatlanmıştır (Şekil 5.4).

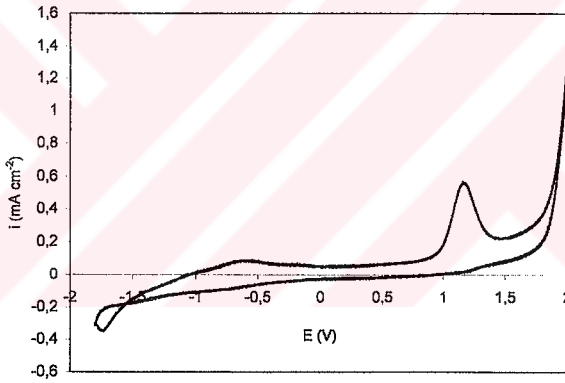


Şekil 5.3. 100 mV/s tarama hızında ve 20°C da 10^{-3} M CuL'in dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).

+2.0 V'a kadar olan taramalarda, oksijen çıkış potansiyeline müteakip Pt elektrodun yüzeyinde kahverengi kalın bir film tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Bu film tabakasının metalik bakırın aksine -2.0 V'a kadar olan taramalarda indirgenmediği ve ancak derişik HNO_3 ve derişik HCl asit içinde parçalanabildiği gözlemlenmiştir. Bu durum, bize oluşan bu filmin polimerik yapıda olduğunu göstermektedir. Bakır kompleksinin +1.5 ile +2.0 V arasında polimerik yapıda iletken filmler oluşturduğu literatürde verilmektedir (Losada 2001).

Dört dişli Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri için, sadece Cu(II)'nin stabilizasyonu bulunmuştur (Costamagna 1992). Sakura vd (1980) yaptığı çalışmaya göre Cu(II) sadece beş üyeli halka ile stabilize edilebilmiştir.

$[Cu^{2+}L]/[Cu^{+}L]^+$ ne ait bir elektron indirgenme reaksiyonu 0-0.50 V arasında, yeniden oksitlenme ile doğrudan ilgili olan basamak ise 0.50-0.60 V potansiyel aralığında gerçekleşir. -0.879 V 'da gözlenen ikinci indirgenme piki ise Cu^{+}/Cu^0 indirgenmesine aittir. Bir çok koordinasyon komplekslerindeki $[Cu^{2+}L]/[Cu^{+}L]^+$ ne ait reaksiyonun yarıtersinir olduğu ve bunun $[Cu^{+}L]^+$ türünün kimyasal olarak bakır iyonuna bozunduğu ve daha sonra ise metalik bakıra indirgendigi gözlenmiştir (Patterson 1975).



Şekil 5.4. 100 mV/s tarama hızında ve 20⁰C da 10⁻³ M L'in dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).

Kontrollü potansiyel elektrolizi bir elektrot reaksiyonunda yürüten toplam e^- sayısını belirlemede kullanılır. Ayrıca klasik analitik teknikler ile ürün analizine olanak sağlayacak yeterlilikte ürün oluşturmada da kullanılır. Hücre cam sinter ile birbirinden ayrılmış anot-katot hücrelerinden oluşur. Çalışma elektrodunun konacağı bölüm karıştırmaya uygun olmalıdır. Referans genelde bir Haber-Luggin kapileri yardımıyla çalışma elektrodunun yanına yerleştirilir. Dönüşümlü voltametri tekniği ile önceden belirlenen bir potansiyelde elektroliz edilir. Akım ve integrali olan yük miktar zamana karşı grafiğe alınır. Sabit karıştırma koşullarında $\log i-t$ ile lineer azalmaktadır.

$$q(t)=\int_0^t i dt$$

denkleminde göre yük q , t ile lineer azalmalıdır. $\log i/t$ veya $q(t)/i(t)$ grafiklerinde görülecek sapmalar kompleks reaksiyonların yürüttüğünü göstermektedir.

$$Q(\infty)= nFcV$$

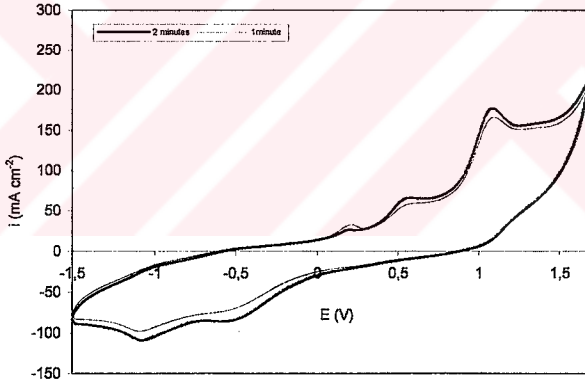
olduğunda sistemdeki toplam n (elektron) sayısı belirlenir. Burada c , derişimi, F , faraday sayısını, V , çözeltinin toplam hacmini, Q ise toplam yük miktarını göstermektedir.

-0879 V'daki indirgenme potansiyelinden (Şekil 5.3) 50.0 mV daha negatif bir potansiyelde CuL kompleksi için 1 ve 2 dakika kontrollü potansiyel elektroliz deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler (Şekil 5.3.) 0.160 V'daki pikin (Şekil 5.5.), kompleksteki metalik bakırın, bakır(I) iyonlarına yükseltgendiğini göstermektedir. Yapılan elektroliz deneyleri ile, 0.160 V'daki pikin elektroliz süresine bağlı olarak şiddetlendiği Şekil 5.5'den görülmektedir. Bu durum, daha önceden de açıklandığı gibi kompleksteki metalik bakırın yükseltgenerek Cu (I) iyonları haline yükseltgendiğini göstermektedir.

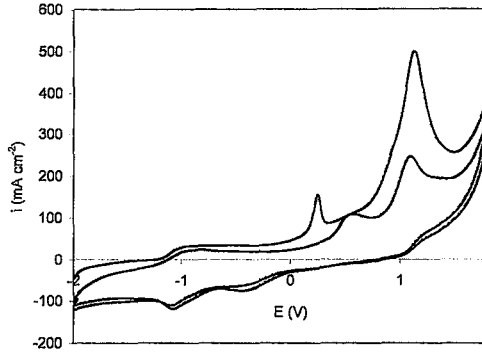
Katodik bölge civarında TBAP/DMF sisteminde (-2000 mV), kompleks(CuL), -1.882 V'da diğer katodik adımı gösterir ve bu adım $[\text{Cu}^0\text{L}]^{2-}$ nin hızlı bir demetalizasyonuna ait bir basamaktır.



Yaklaşık -1.90 V'da kontrollü potansiyel elektrolizi takiben dönüşümlü voltametri, 0.160 V'daki piki daha iyi açıklamaktadır. Birinci döngüde akım şiddetindeki büyüme, metalik bakırın Cu(I) 'e yükseltgenmesini gösterir (Şekil 5.6). İkinci döngüdeki $\text{Cu(m)}/\text{Cu(I)}$ yükseltgenmesi ile ilgili olan pik şiddetinde azalma olurken $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ yükseltgenmesindeki pik şiddetinde ise artış gözlenir. Bunun sebebi ise birinci döngü ve polarizasyondan sonra elektrot yüzeyinde toplanan Cu(I) iyonlarının yükseltgenmesidir.



Şekil 5.5. 100 mV/s tarama hızında ve 20°C da 10^{-3} M CuL 'in -0.95 V 'da (a) 1 dakika (kalın çizgi) (b) 2 dakika (kesikli çizgi) polarlandıktan sonra alınan dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).



Şekil 5.6. 100 mV/s tarama hızında ve 20⁰C da 10⁻³ M CuL'in -1.90 V 'da 2 dakika polarlandıktan sonra alınan dönüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).

Sonuç olarak DMF+TBAP içindeki CuL kompleksi için aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

1. Ligand (L), yaklaşık olarak 1.10 V'da tersinmez bir yükseltgenmeye uğrar.
2. 0.160 V'da gözlenen pik Cu⁰ in Cu⁺ ya yükseltgenmesi ile ilgilidir.
3. Yaklaşık olarak 0.71 V'da gözlenen pik Cu⁺ in Cu²⁺ ya dönüşmesidir.
4. Ligand yükseltgenmesini takip eden adımda, 1.60 V dolaylarında gözlenen pik Cu²⁺/Cu³⁺ yükseltgenme basamağından kaynaklanmaktadır.
5. Ters tarama işleminde -0.25 V ve -0.88 V'da gözlenen pulsar, sırasıyla Cu²⁺ nin Cu⁺ ya ve Cu⁺ in indirgenmesine aittir. -1.0 V un ilerisinde ve DMF+TBAP'ın katodik bölgesi dolaylarında sistemde, hızlı bir demetalizasyon gözlenmektedir.

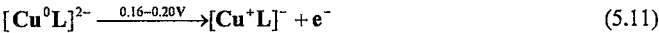
CuCl₂.2H₂O için gözlenen Cu²⁺/Cu⁺ nin indirgenme potansiyelinden 0.18 V luk daha negatif potansiyele kayma, CuL kompleksindeki Cu²⁺ nin daha kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu olay Şekil 5.4.'de açık bir şekilde görülmektedir ve burada 0.95

V da elektrot 2 dakika polarlandıktan sonra Cu^+/Cu^0 indirgenme işlemi yapılmıştır. Polarizasyon işleminden sonra, yaklaşık olarak 1.10 V da ligand yükseltgenmesinden önce, iki tane yükseltgenme piki görülmektedir. Voltamogramdaki demetalizasyon işlemi bu potansiyelden geri dönülerek engellenir ve anodik bölgedeki -0.90 V dolaylarında akım basamağının yok olmasına neden olur. Bu durum bizim bilgilerimize göre tamamen L'nin tek başına yeniden metal kompleksi oluşturma basamağıdır (yükseltgenme basamağını tercih etmemektedir). Metal merkezinin indirgenmesi ile ilgili bu reaksiyon daha önce gözlenmiştir (Samide 1998, Bhadbhade 1993). Elektrot yüzeyinde açık bir şekilde görülen demetalizasyon, -1.90 V dolaylarında gözlenmiştir. -1.90 V da iki dakikalık polarizleme işlemi takiben -0.90 V'da akım basamağı tekrar ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.6.) Burada belirtilmesi gereken önemli bir diğer olay ise $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için yapılan bu işlemler sonrasında -0.90 V dolaylarında pik yada bir basamağa rastlanmamakla beraber burada demetalizasyona rastlanmamıştır. CuL kompleksi için -2.0 ve 1.0 V arasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:

Geri tarama (1.0'dan 2.0 V'a)

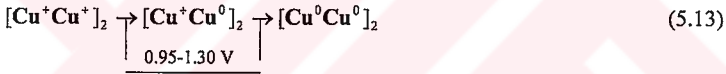


İleri Tarama (-2.0 dan 1.0 V'a)



Dört çekirdekli komplekslerden $[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2]_2$ ve $[\text{CuLDMCu}(\text{N}_3)_2]_2$ nin elektrokimyasal davranışları ile ilgili şekiller sırasıyla Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir. Dört çekirdekli kompleksin terminal bakır iyonları şelat yapı özelliğine sahiptir. İç tarafta kalan bakırlar ise tetrahedral yapı ise N_3^- μ -bağı ile bağlanmıştır. Dolayısıyla dört çekirdekli yapıyı iki farklı iki çekirdekli yapı gibi düşünebiliriz. Dört çekirdekli Cu(II) komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını, bütün yapıyı iki tane farklı iki çekirdekli kompleks sistemi gibi düşünerek açıklamaya çalıştık.

$[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksi için alınan voltamogramda üç indirgenme ve dört yükseltgenme pikine rastlanmıştır. İndirgenme ve yükseltgenme pikleri sırasıyla -0.06, -0.20, -1.15 ve 0.18, 0.47, 0.68 V'dur. Ligand yükseltgenmesinden dolayı 1.30 V'da bir tane yükseltgenme akım piki gözlenmiştir.



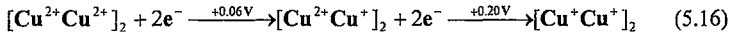
Kontrollü potansiyel elektroliz, 0.060 V daki birinci indirgenme basamağından 50 mV daha negatif bir bölgede yapılmıştır ve kompleksin tamamı için iki elektron, bir çifti için ise bir elektron bulunmuştur. Buna ait reaksiyon eşitlik 5.14'de verilmiştir.



Ayrıca, kontrollü potansiyel elektroliz bu kompleks için -0.20 V'dan 50 mV daha negatif bir bölgede yapıldı. Kompleksin tamamı için dört elektron bir çifti için ise iki elektron olarak bulundu. İlgili reaksiyon eşitlik 5.15'dedir.

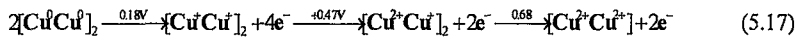


Kontrollü potansiyel deneylerinde belirtilen potansiyellerde iki indirgenme piki, dört çekirdekli kompleksdeki Cu(II) iyonlarının basamak indirgenmesi ile ilgilidir ve reaksiyon eşitlik 5.16'da gösterildiği gibidir.

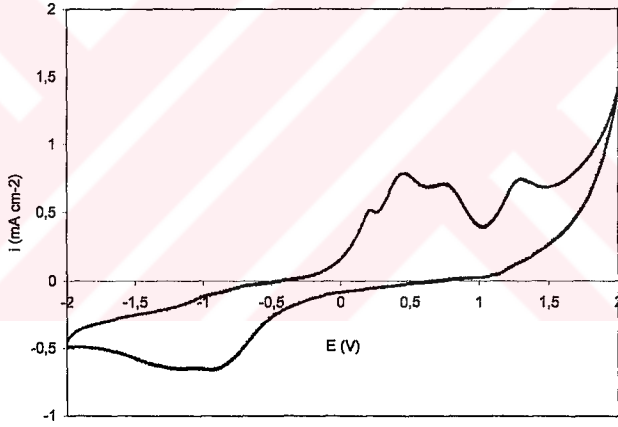


-1.10 V dolaylarında ilgili indirgenme piki, aslında iki farklı basamak etkileşimini gösterir. Negatif potansiyelden 150 mV daha negatif bir potansiyelde kontrollü potansiyel deneyi dört e⁻ transferini açıklamaktadır.

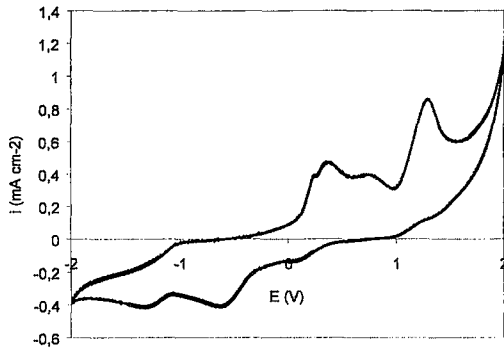
Tek çekirdekli (CuL) kompleksindeki demetalizasyon basamağının aksine, dört çekirdekli komplekslerde yeteri kadar katodik potansiyellere gidilmesine karşılık demetalizasyon basamağına rastlanamamıştır. Bakır atomları demetalize olsa bile ortamdaki azit iyonları ile etkileşerek Cu(N₃)₂ yapısını meydana getirir. Cu(N₃)₂ ün DMF içindeki voltamogramı Şekil 5.9'da görülmektedir. Kontrollü potansiyel elektrolizi, 0.18, 0.47 ve 0.68 V'daki üç yükseltgenme pikinden 25 mV daha pozitif bölgede yapılmıştır ve sırasıyla 4, 2 ve 2 elektron transferi bulunmuştur. Yükseltgenme işlemine ait basamaklar aşağıdaki eşitlik 5.17 deki gibidir:



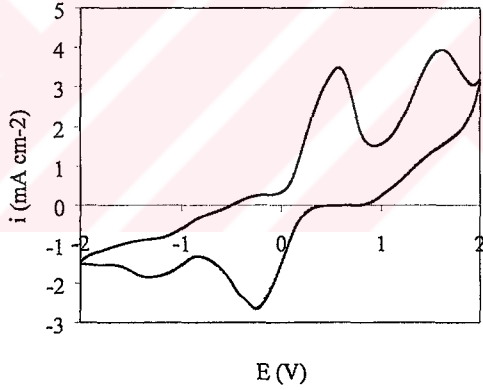
1.30 V'da gözlenen yükseltgenme akım piki ligand yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. $[\text{CuLDMCu}(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinin elektrokimyasal davranışı (Şekil 5.8), $[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksininkinden (Şekil 5.7) indirgenme işlemi haricinde çok farklı değildir. Kontrollü potansiyel elektrolizi birinci, ikinci ve üçüncü indirgenme basamaklarından 50 mV daha negatif bölgede yapılmıştır ve sırasıyla 2, 2 ve 4 elektron tüketimini açığa çıkarmıştır. Dolayısıyla bu indirgenme işlemi diğer komplekse benzer bir şekilde indirgenme basamağını takip etmiştir. Burada belirtilmesi gereken bir diğer husus ise, $[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinde tek indirgenme piki gözlenmiştir. $[\text{CuLDMCu}(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinde bulunan iki metil grubu metal üzerindeki elektron yoğunluğunu artırır, dolayısıyla bakır iyonundan elektron transferi daha kolay gerçekleştirilmektedir.



Şekil 5.7. 100 mV/s tarama hızında ve 20°C da 10^{-3} M $[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2]$ 'in döñtüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).



Şekil 5.8. 100 mV/s tarama hızında ve 20⁰C da 10⁻³ M [CuLDMCu(N₃)₂]'in döñüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).

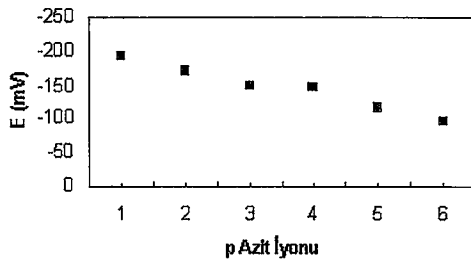


Şekil 5.9. 100 mV/s tarama hızında ve 20⁰C da 10⁻³ M Cu(N₃)₂'in döñüşümlü voltamogramı (Voltamogram 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren DMF çözeltisinde Pt elektrotta alınmıştır).

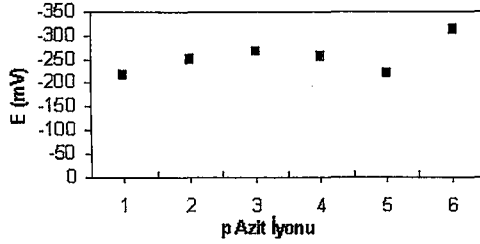
5.4. İyon Seçici Elektrot Ölçümleri

Daha önce Bölüm 2.4 de belirtildiği gibi yalancı halojenürlerden tiyosiyanat anyonuna duyarlı iyon seçici elektrot, Amini vd (1999) nikel ve demir ftalosiyanın kompleksleri kullanılarak yapılmıştır. Yapılan literatür araştırması sonucu yalancı halojenürlerden azit anyonuna duyarlı elektrot tasarımına rastlanamadı. Bu eksikliği tamamlamak için sentezlediğimiz maddelerin azit iyonlarına duyarlı olup olmadığı araştırıldı. Bunun için grafit esaslı sıvı membran elektrot tasarımı yapıldı. Elektrodun cevap verimliliği iyon ve iyonofor arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Bundan dolayı sentezlediğimiz komplekslerden uygun olanları, tek çekirdekli $Ni(Me_4-bpp)Cl_2$ ve CuL kompleksleridir. Azit anyonunun bu tek çekirdekli komplekslerle etkileşimi daha kolaydır.

Yaptığımız çalışmada, iyon seçici elektrot yapımında kullanılmak suretiyle azit iyonlarının tayininin yapılabilmesi amacıyla tasarlanan grafit esaslı (Şekil 5.10 ve Şekil 5.11) elektrotlarla $Ag-AgCl$ referans elektroduna karşı 10^{-1} - 10^{-6} M aralığındaki azit iyonlarına karşı ölçümler yapılmıştır. Ölçümler esnasında derişim sıralaması düşükten yükseğe doğrudur Ancak elde edilen cevap eğimlerinin Nernst denklemine uygun olmayışı ve hatta biraz kararsız olması nedeniyle bu komplekslerin azit anyonuna duyarlı iyon seçici elektrot yapımında başarılı sonuçlar elde edilememiştir.



Şekil 5.10. Azit iyonlarına duyarlı grafit esaslı sıvı elektrodun kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.11. Azit iyonlarına duyarlı grafit esaslı sıvı elektrodun kalibrasyon grafiği.

5.5. X-ışınları Kırınımı Sonuçları

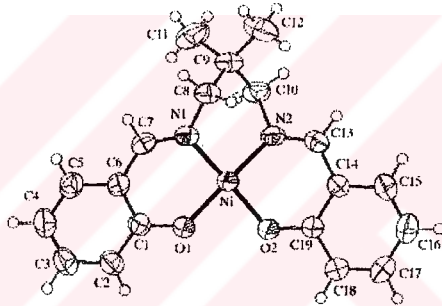
NiLDM ve CuLDM komplekslerine ait kristallografik sonuçlar

Çalışmada yapısı incelenen NiLDM ve CuLDM komplekslerine ait kristal verileri ve yapının artırılmasına ait kristallografik bilgiler aşağıdaki Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 NiLDM ve CuLDM komplekslerine ait kristal verileri ve veri toplama değerleri.

Kristal, veri ve artırım parametreleri	NiLDM	CuLDM
Formül	[Ni(C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂)]	[Cu(C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂)]
Molekül ağırlığı	367.08	371.91
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Monoklinik/ P2 ₁ /n	Monoklinik/ P2 ₁ /n
a	9.9329 (12) Å	9.7452(12) Å
b	15.8778 (11) Å	17.2276(14) Å
c	11.8793 (10) Å	11.3606(10) Å
β	112.200 (3)°	112.981(3)°
Birim hücre hacmi (V)	1734.6 (3) Å ³	1755.9(3) Å ³

Molekül sayısı (Z)	4	4
D_x (Mg/m^3)/ μ (mm^{-1})	1.406 /1.72	1.407 /1.86
Radyasyon	Cu K_{α}	Cu K_{α}
θ_{min} - θ_{max} ($^{\circ}$)	4.9-74.2	5.0-74.2
T	301 (2) K	301 (2) K
Kristal boyutları	0.35 x 0.30 x 0.25 mm	0.30 x 0.20 x 0.20 mm
Renk/Biçim	Koyu-kahverengi/prizmatik	Koyu-yeşil/prizmatik
θ_{max} ($^{\circ}$)	74.2	74.2
Ölçülen yansıma sayısı	3704	3591
Bağımsız yansıma sayısı	3503 [R(int)=0.036]	3419
h,k,l aralığı	-12 $\rightarrow$ 0, -19 $\rightarrow$ 0, -13 $\rightarrow$ 14	-11 $\rightarrow$ 12, 0 $\rightarrow$ 21, -14 $\rightarrow$ 0
Geçirgen. Fak. T_{min} , T_{max} (%)	0.585 ve 0.673	0.606 ve 0.707
R-wR	0.036-0.106	0.038-0.106
S	1.01	1.04
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	0.29 ve -0.28	0.47 ve -0.28



Şekil 5.12. NiLDM molekülünün ortep çizimi.

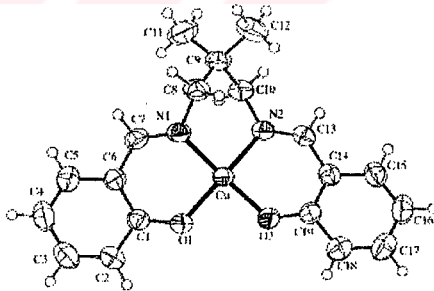
Bilindiği gibi N_2O_2 donor atomları sisteminde ligandın geometrisi izin verdiği sürece nikel (II) iyonu için en uygun koordinasyon şekli kare düzlem, bakır (II) iyonu için ise en uygun koordinasyon deforme olmuş kare düzlem, CuLDM kompleksi bozunmuş kare düzlem veya bastırılmış tetrahedral diyebileceğimiz bir koordinasyon geometrisinde bulunmuştur.

Kare düzlem koordinasyona sahip olan nikel atomunu (Şekil 5.12) iki tane oksijen ve iki tane azot atomu koordine etmiştir. Ni-N1, Ni-N2, Ni-O1 ve Ni-O2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,8764 (17), 1,8660 (17), 1,8463 (14) ve 1,8461 (15) Å'dir. Koordinasyon çevresine ait bazı büyüklükler Çizelge 5.4'de verilmiştir. Nikel atomu en uygun koordinasyon düzlemine göre 0,013 (3) Å uzaklıkta bulunmaktadır. İki Ni/N/O düzlemleri arasındaki dihedral açısı ise 17,20 (6)° dir

Bu çalışmada yapısı belirlenen tek çekirdekli komplekslere benzer olarak Drew vd tarafından yapılan çalışmada (1985) kare düzlem koordinasyonda NiL1,3 kompleksi sentezlenmiştir. Her iki çalışmadaki değerler birbiriyle uyum içindedir (Arıcı 2001).

Çizelge 5.4. NiLDM molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler(Å,°)

Ni-N (1)	1.8764 (17)	N (2)-Ni-O (1)-C (1)	109.6 (3)
Ni-N (2)	1.8660 (17)	N (1)-Ni-O (1)-C (1)	9.43 (19)
Ni-O (1)	1.8463 (14)	O (1)-Ni-O (2)-C (19)	-162.7 (2)
Ni-O (2)	1.8461 (15)	N (2)-Ni-O (2)-C (19)	29.6 (2)
O (2)-Ni-O (1)-C (1)	175.94 (19)	N (1)-Ni-O (2)-C (19)	-78.4 (4)



Şekil 5.13.CuLDM molekülünün ortep çizimi

Şekil 5.13'deki bakır atomunu iki tane O ve iki tane N atomu koordine etmiştir ve bakır atomunun geometrisi bozulmuş tetrahedraldır. O ve N atomlarının bakır atomuna olan uzaklıkları literatür değerleri ile uyum içindedir. Cu-N1, Cu-N2, Cu-O1, Cu-O2 sırasıyla 1,929 (2), 1,9518 (19), 1,8967 (17) ve 1,8956 (17) Å'dir. Cu/N/O düzlemleri arasındaki tetrahedral bozulma 35,13 (7)°'dir. Koordinasyon çevresine ait bazı açı ve uzunluklar Çizelge 5.5'de verilmiştir (Arıcı 2001).

Çizelge 5.5. CuLDM molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler(Å,°).

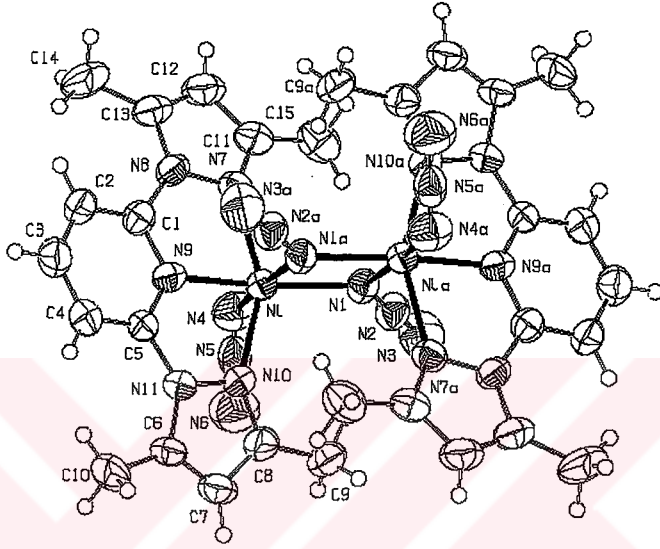
Cu-N (1)	1.929 (2)	N (2)-Cu-N (1)-C (8)	-34.88 (19)
Cu-N (2)	1.9518 (19)	N (1)-Cu-N (2)-C (13)	162.3 (2)
Cu-O (1)	1.8967 (17)	O (1)-Cu-N (2)-C (10)	74.2 (2)
Cu-O (2)	1.8956 (17)	O (2)-Cu-N (2)-C (10)	174.41 (16)
N (2)-Cu-N (1)-C (7)	147.9 (2)	N (1)-Cu-N (2)-C (10)	-30.13 (17)
O (2)-Cu-N (1)-C (8)	68.8 (3)	O (1)-Cu-O (2)-C (19)	153.4 (2)
O (1)-Cu-N (1)-C (8)	170.30 (18)	N (1)-Cu-O (2)-C (19)	-104.2 (3)

[Ni(Me₄-bpp)(N₃)₂]₂ kompleksine ait kristallografik sonuçlar

Çalışmada yapısı incelenen [Ni(Me₄-bpp)(N₃)₂]₂ kompleksine ait kristal verileri ve yapının antılmasına ait kristallografik bilgiler aşağıdaki Çizelge 5.6'de verilmiştir. Bu komplekse ait ortep çizimi Şekil 5.14'dedir. Koordinasyon çevresine ait geometrik parametreler çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.6 $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksine ait kristal verileri ve veri toplama değerleri.

Kristal, veri ve arıtım parametreleri	$[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$
Formül	$\text{Ni}_2\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_{22}$
Molekül ağırlığı	820.17
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Monoklinik/ $P2_1/n$
a	8.9780 (11) Å
b	12.4585 (12) Å
c	17.7636 (13) Å
α	90.00
β	100.603 (3)°
γ	90.00
Birim hücre hacmi (V)	1953.0 (3) Å ³
Molekül sayısı (Z)	2
D_x (Mg/m ³)/ μ (mm ⁻¹)	1.395/1.643
Radyasyon	Cu K α
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	4.36-74.22
T	293 (2) K
Kristal boyutları	0.25 x 0.20 x 0.15 mm
Renk/Biçim	Koyu yeşil/prizmatik
θ_{max} (°)	74.22
Ölçülen yansımalar sayısı	3317
Bağımsız yansımalar sayısı	1857
h, k, l aralığı	0 $\rightarrow$ 11, -15 $\rightarrow$ 0, -22 $\rightarrow$ 21
Geçirgen. Fak. $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$ (%)	0.6841, 0.7907
R-wR	0.071-0.222
S	1.03
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0.573-0.447



Şekil 5.14 $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$ molekülünün ortep çizimi.

Çizelge 5.7. $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$ molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler($\text{\AA}$, $^\circ$).

C (1)-N (9)	1.336 (14)	N (10)-N (11)	1.403 (12)
C (1)-C (2)	1.408 (15)	N (10)-Ni	2.082 (9)
C (1)-N (8)	1.407 (14)	Ni-N (1)	2.163 (9)
C (2)-C (3)	1.355 (16)	N (9)-C (1)-C (2)	121.4 (11)
C (2)-H (2)	0.9300	N (9)-C (1)-N (8)	113.6 (10)
C (3)-C (4)	1.363 (16)	C (2)-C (1)-N (8)	125.0 (10)
C (3)-H (3)	0.9300	C (3)-C (2)-C (1)	118.0 (11)
C (4)-C (5)	1.399 (15)	C (3)-C (2)-H (2)	121.0

C (4)-H (4)	0.9300	C (4)-C (3)-C (2)	121.2 (12)
C (5)-N (9)	1.321 (13)	C (4)-C (3)-H (3)	119.4
C (5)-N (11)	1.1410 (13)	C (2)-C (3)-H (3)	119.4
C (6)-C (7)	1.317 (16)	C (3)-C (4)-C (5)	117.7 (12)
C (6)-N (11)	1.391 (13)	N (9)-C (5)-C (4)	122.3 (10)
C (6)-C (10)	1.507 (16)	N (9)-C (5)-N (11)	113.0 (9)
C (7)-C (8)	1.429 (16)	N (2)-N (1)-Ni	128.4 (8)
C (7)-H (7)	0.9300	Ni-N (1)-Ni	102.0 (4)
C (8)-N (10)	1.331 (14)	N (3)-N (2)-N (1)	179.0 (13)
C (8)-C (9)	1.538 (16)	N (5)-N (4)-Ni	132.8 (11)
C (9)-H (9A)	0.9600	N (4)-N (5)-N (6)	178.5 (15)
C (9)-H (9B)	0.9600	C (11)-N (7)-Ni	139.5 (8)
C (9)-H (9C)	0.9600	N (8)-N (7)-Ni	113.8 (7)
C (10)-H (10A)	0.9600	N (7)-N (8)-C (13)	111.4 (10)
C (11)-C (12)	1.408 (14)	N (9)-Ni-N (1)	166.8 (4)
C (11)-C (15)	1.489 (17)	N (9)-Ni-N (7)	76.7 (4)
C (12)-C (13)	1.336 (18)	N (1)-Ni-N (7)	103.1 (4)
C (12)-H (12)	0.9300	N (9)-Ni-N (10)	76.4 (4)
C (13)-N (8)	1.380 (14)	N (1)-Ni-N (10)	104.4 (4)
C (13)-C (14)	1.496 (18)	N (7)-Ni-N (10)	152.5 (4)
C (14)-H (14A)	0.9600	N (9)-Ni-N (4)	97.6 (4)
N (1)-N (2)	1.182 (12)	N (1)-Ni-N (4)	95.6 (4)
N (1)-Ni	2.048 (9)	N (7)-Ni-N (4)	87.7 (4)
N (2)-N (3)	1.134 (13)	N (10)-Ni-N (4)	90.3 (4)
N (4)-N (5)	1.066 (15)	N (9)-Ni-N (1)	88.8 (3)
N (4)-Ni	2.115 (12)	N (1)-Ni-N (1)	78.0 (4)
N (5)-N (6)	1.245 (16)	N (7)-Ni-N (1)	92.4 (3)
N (7)-N (8)	1.382 (12)	N (10)-Ni-N (1)	92.6 (4)
N (7)-Ni	2.093 (9)	N (4)-Ni-N (1)	173.5 (4)

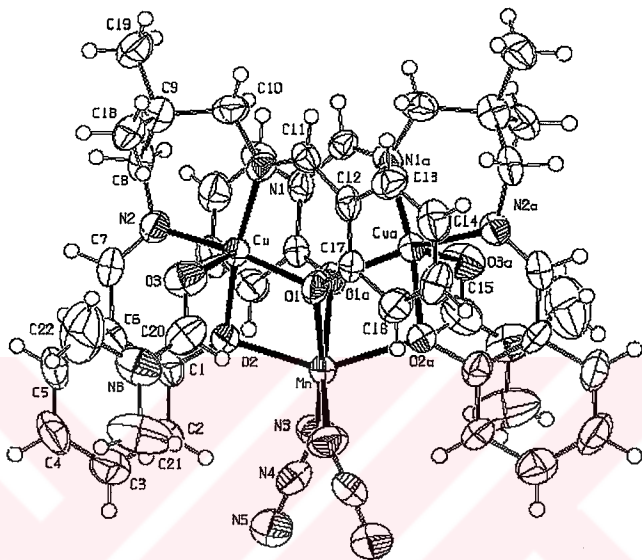
Şekil 5.14'deki nötral iki çekirdekli $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksindeki nikel atomları, iki tane baş-baş azit anyonu tarafından birbirine μ -köprüsü ile bağlanmıştır. Ayrıca nikel atomlarına birer tane de terminal anyonu bağlanmıştır. Terminal olarak bağlanan azit grupları köprü düzlemine göre aşağıya ve yukarıya doğru yönelmiştir. İki çekirdekli bu kompleks Barandika vd (1999) tarafından sentezlenen kompleks ile benzerlikler içerisindedir. Burada terpy yerine onun bir türevi olan $\text{Me}_4\text{-bpp}$ ligandı kullanılmıştır. Koordinasyondaki her bir metal iyonu çevresinde $\text{Me}_4\text{-bpp}$ ligandından gelen üç tane N atomu ve üç tane de azit grubundan gelen N atomları (iki tanesi baş-baş ve bir tanesi de terminal azitten) bulunmaktadır. Üç dişli bir ligand olan $\text{Me}_4\text{-bpp}$ ve bir tane de baş-baş azit grubu ekvatoryal pozisyonda bağlanırken, terminal azit aksiyal olarak bağlanmıştır. Ni atomunun koordinasyonu bozulmuş oktahedraldir. Ni-N(1)-Ni köprü açısı 102° dir. N(1)-N(2)-N(3) ve N(4)-N(5)-N(6) açıları sırasıyla 179° ve 178.5° dir. Bu değerler literatür ile uyum içerisindedir. IR spektrumunda 2060 ve 2040 cm^{-1} de keskin bir pik gözlenmiştir. Barandika vd (1999) tarafından sentezlenen kompleksin ferromagnetik bir davranış göstermesi ve her iki kompleksin birbirine çok benzemesinden dolayı sentezlediğimiz kompleksin de buna benzer bir davranış göstermesi beklenmektedir.

$(\text{CuLDM})_2\text{Mn}(\text{N}_3)_2$.DMF kompleksine ait kristallografik sonuçlar

Çalışmada yapısı incelenen $(\text{CuLDM})_2\text{Mn}(\text{N}_3)_2$.DMF (Şekil 5.15) kompleksine ait kristal verileri ve yapının arıtılmasına ait kristallografik bilgiler aşağıdaki Çizelge 5.8'de, koordinasyon çevresine ait geometrik parametreler ise Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.8 (CuLDM)₂Mn(N₃)₂.DMF kompleksine ait kristal verileri ve veri toplama değerleri.

Kristal, veri ve arıtım parametreleri	(CuLDM) ₂ Mn(N ₃) ₂ .DMF
Formül	Cu ₂ MnC ₄₄ H ₅₄ N ₁₂
Molekül ağırlığı	1029.01
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Ortorombik/ P _{cen}
a	13.9278 (12) Å
b	15.3027 (13) Å
c	22.3371 (13) Å
α	90.00
β	90.00°
γ	90.00
Birim hücre hacmi (V)	4760.8 (6) Å ³
Molekül sayısı (Z)	4
D _x (Mg/m ³)/ μ (mm ⁻¹)	1.436/1.206
Radyasyon	Mo K _α
θ _{min} -θ _{max} (°)	2.18-21.94
T	293 (2) K
Kristal boyutları	0.25 x 0.20 x 0.15 mm
Renk/Biçim	Koyu yeşil/prizmatik
θ _{max} (°)	21.94
Ölçülen yansıma sayısı	7959
Bağımsız yansıma sayısı	2630
h,k,l aralığı	0→14, -16→0, -23→12
R-wR	0.051-0.122
S	1.038
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-0.589-0.455



Şekil 5.15 (CuLDM)₂Mn(N₃)₂.DMF molekülünün ortep çizimi.

Çizelge 5.9. (CuLDM)₂Mn(N₃)₂.DMF molekülüne ait koordinasyon çevresinden seçilmiş geometrik parametreler(Å, °).

O(3)- Cu	2.386(7)	N(2)- Cu- O(3)	92.8(3)
Cu-O(1)	1.929(6)	N(3)- Mn- N(3)	98.7(6)
Cu- O(2)	1.960(6)	N(3)- Mn- O(2)	101.0(3)
Cu- N(1)	1.972(8)	N(3)- Mn- O(2)	101.9(3)
Cu- N(2)	1.980(8)	N(3)- Mn- O(2)	101.9(3)
Mn- N(3)	2.150(10)	N(3)- Mn- O(2)	101.0(3)

Mn- O(2)	2.160(6)	O(2)- Mn- O(2)	144.5(3)
Mn- O(2)	2.160(6)	N(3)- Mn- O(1)	166.1(3)
Mn-O(1)	2.294(7)	N(3)- Mn- O(1)	93.4(3)
Mn- O(1)	2.294(7)	C(11)- N(1)- Cu	121.9(7)
Mn- N(3)	2.150(10)	C(10)- N(1)- Cu	122.5(6)
N(3)- N(4)	1.105(11)	C(7)- N(2)- C(8)	117.6(9)
N(4)- N(5)	1.191(12)	C(7)- N(2)- Cu	120.5(7)
O(1)- Cu- O(2)	80.9(3)	C(8)- N(2)- Cu	121.6(7)
O(1)- Cu- N(1)	92.3(3)	N(4)- N(3)- Mn	135.0(9)
O(2)- Cu- N(1)	170.4(3)	N(3)- N(4)- N(5)	176.8(13)
O(1)- Cu- N(2)	170.5(3)	C(17)- O(1)- Cu	126.4(6)
O(2)- Cu- N(2)	90.1(3)	C(17)- O(1)- Mn	135.1(6)
N(1)- Cu- N(2)	96.2(3)	Cu- O(1)- Mn	98.4(3)
O(1)- Cu- O(3)	90.6(3)	C(1)- O(2)- Cu	123.6(6)
O(2)- Cu- O(3)	91.6(3)	C(1)- O(2)- Mn	133.2(6)
N(1)- Cu- O(3)	95.3(3)	Cu- O(2)- Mn	102.1(3)

(CuLDM)₂Cd(N₃)₂.DMF kompleksine ait kristalografik sonuçlar

Çalışmada yapısı incelenen (CuLDM)₂Cd(N₃)₂.DMF (Şekil 5.16) kompleksine ait kristal verileri ve yapının arıtılmasına ait kristalografik bilgiler aşağıdaki Çizelge 5.10'da koordinasyon çevresine ait geometrik parametreler ise Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.10 (CuLDM)₂Cd(N₃)₂.DMF kompleksine ait kristal verileri ve veri toplama değerleri.

Kristal, veri ve arıtım parametreleri	(CuLDM) ₂ Cd(N ₃) ₂
Formül	Cu ₁₂ CdC ₄₄ H ₃₄ N ₁₂ O ₄
Molekül ağırlığı	1054.47
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Ortorombik/P _{cen}
a	13.8382(12)Å
b	15.3944(11)Å
c	22.5753(13)Å
α	90.00
β	90.00
γ	90.00
Birim hücre hacmi (V)	4809.2(6)Å ³
Molekül sayısı (Z)	4
D _x (Mg/m ³)/ μ (mm ⁻¹)	1.436/1.206
Radyasyon	Mo K _α
θ _{min} -θ _{max} (°)	2.24-25.61
T	293 (2) K
Kristal boyutları	0.25x0.20x0.20
Renk/Biçim	Koyu yeşil/prizmatik
θ _{max} (°)	25.61
Ölçülen yansımalar sayısı	4230
Bağımsız yansımalar sayısı	3005
h,k,l aralığı	-16→0, -18→0, -26→0
Geçirgen. Fak. T _{min} , T _{max} (%)	0.726-0.772
R-wR	0.028-0.066
S	0.92
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-0.269-0.270

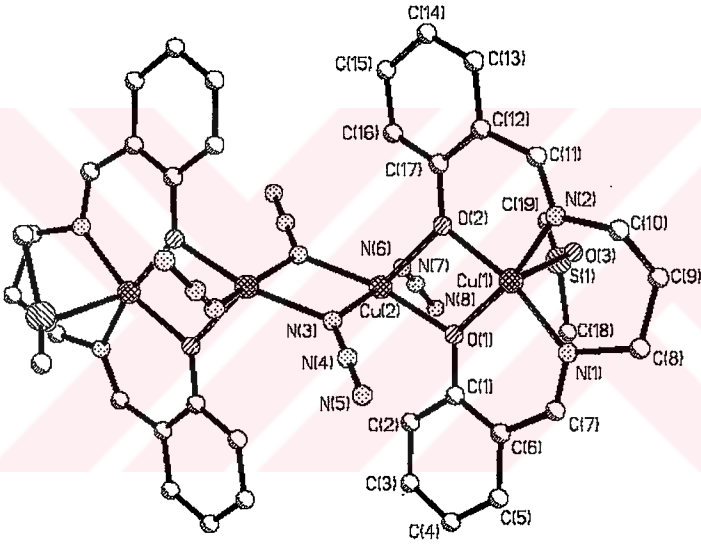
Cu-N(1)	1.985(2)	C(20)-O(3)-Cu	114.9(2)
Cu-O(3)	2.388(2)	N(5)-N(4)-Cd	126.9(3)
N(4)-N(5)	1.169(4)	N(6)-N(5)-N(4)	176.3(4)
N(5)-N(6)	1.148(4)	O(1)-Cd-O(1)	139.37(9)

Üç çekirdekli bu komplekslerin $\{(\text{CuLDM})_2\text{Mn}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMF}$ ve $(\text{CuLDM})_2\text{Cd}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMF}\}$ elde edilmesinde tek çekirdekli CuLDM kompleksi başlangıç madde olarak kullanılmıştır. CuL kompleksinde fenolik oksijenlerin μ -köprüsü teşkil etme eğilimi bilindiğinden CuL molekülünün fenolik oksijenlerinin Cd, Mn gibi geçiş elementlerini koordine edebileceği düşünüldü ve sonuçta bir açılı hetero üç çekirdekli kompleks oluşabileceği tahmin edilmiştir. Gerçekte bu iki kompleks Cu-Mn-Cu ve Cu-Cd-Cu açılı teşkil edecek şekilde bulunmuştur.

Liganda ait olan fenolik oksijen atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri, ortama ilave edilen ikinci metal atomuna verilir ve şelat halkası oluşturulur. Bu esnada tek çekirdekli çıkış maddesindeki bakır atomu üzerinde elektron yoğunluğu azalır. Dolayısıyla Cu(II) üzerinde azalmış olan elektron yoğunluğunu ortamda bulunan çözücü moleküllerini koordinatif olarak bağlayarak temin eder. Bu şekilde üç çekirdekli kompleks elde edilmesi için DMF, DMSO, Dioksan ve THF gibi oksijen içeren çözücülerin kullanılması gereklidir. Cu-Mn-Cu ve Cu-Cd-Cu kombinasyonları şeklinde elde edilen bu üç çekirdekli komplekslerde merkez atomlarına (Mn ve Cd) iki tane baş-baş şeklinde azit anyonları bağlanmıştır. Ayrıca bakır atomlarına koordinatif olarak DMF molekülleri bağlanmıştır. Mangan ve kadmiyum atomlarının koordinasyonları bozulmuş oktahedraldir.

[CuL1,3Cu(N₃)₂DMSO]₂ kompleksine ait kristalografik sonuçlar

[CuL1,3Cu(N₃)₂DMSO]₂ kompleksine ait kristal verileri ve yapının artılmasına ait kristalografik bilgiler Çizelge 5.12’de, koordinasyon çevresine ait geometrik parametreler ise Çizelge 5.13’de verilmiştir. Bu moleküle ait orteç çizimi Çizelge 5.16’dadır.



Şekil 5.17. CuL1,3Cu(N₃)₂.DMSO]₂ molekülünün PLATON çizimi (Spek 2000).

Çizelge 5.12 CuL1,3Cu(N₃)₂.DMSO]₂ kompleksine ait kristallografik sonuçlar.

Kristal, veri ve arıtım parametreleri	CuL1,3Cu(N ₃) ₂ .DMSO] ₂
Formül	C ₃₈ H ₂₀ Cu ₄ N ₁₆ O ₆ S ₂
Molekül ağırlığı	1114.98
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Monoklinik/ P2 ₁ /n
a	10.305(2)Å
b	13.969(3)Å
c	16.029(3)Å
α	90.00
β	92.76(2)°
γ	90.00
Birim hücre hacmi (V)	2304.7(8)Å ³
Molekül sayısı (Z)	2
D _x (Mg/m ³)/ μ (mm ⁻¹)	1.607/1.974
Radyasyon	Mo K _α
θ _{min} -θ _{max} (°)	2.30-22.49
T	293 (2) K
Kristal boyutları	0.12 X 0.42 X 0.18 mm
Renk/Biçim	Koyu-yeşil/Prizmatik
θ _{max} (°)	22.49
Ölçülen yansıma sayısı	3956
Bağımsız yansıma sayısı	3010
h,k,l aralığı	-1→11, -15→1, -17→17
Geçirgen. Fak. T _{min} , T _{max} (%)	0.466 ve 0.423
S	1.04
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0.530 ve -0.455

Çizelge 5.13. [CuL1,3Cu(N₃)₂.DMSO]₂ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler(Å,°).

Cu (1)-O (2)	1.922 (5)	C (1)-O (1)-Cu (1)	128.8 (5)
Cu (1)-N (1)	1.968 (7)	C (1)-O (1)-Cu (2)	121.3 (5)
Cu (1)-O (1)	1.978 (5)	Cu (1)-O (1)-Cu (2)	107.9 (2)
Cu (1)-N (2)	1.982 (7)	C (17)-O (2)-Cu (1)	129.0 (5)
Cu (1)-O (3)	2.332 (7)	C (17)-O (2)-Cu (2)	128.9 (5)
Cu (2)-O (1)	1.996 (5)	Cu (1)-O (2)-Cu (2)	101.5 (2)
Cu (2)-N (6)	2.000 (15)	C (7)-N (1)-C (8A)	112.3 (10)
Cu (2)-N (3)	2.002 (8)	C (7)-N (1)-C (8)	108.6 (9)

Cu (2)-N (3)#1	2.012 (7)	C (8A)-N (1)-C (8)	25.9 (9)
Cu (2)-O (2)	2.219 (5)	C (7)-N (1)- Cu (1)	125.2 (7)
O (1)-C (1)	1.352 (9)	C (8A)-N (1)-C (8)	121.0 (9)
O (2)-C (17)	1.325 (9)	C (8)-N (1)-Cu (1)	121.0 (9)
N (1)-C (7)	1.285 (11)	C (11)-N (2)-C (10)	114.2 (8)
N (1)-C (8A)	1.52 (2)	C (11)-N (2)-Cu (1)	123.5 (6)
N (1)-C (8)	1.59 (2)	C (10)-N (2)-Cu(1)	122.2 (6)
N (2)-C (11)	1.276 (11)	N (4)-N (3)-Cu (2)	129.8 (6)
N (2)-C (10)	1.489 (11)	N (4)-N (3)-Cu (2)#1	126.4 (6)
N (3)- N (4)	1.201 (9)	Cu (2)-N (3)-Cu (2)#1	103.7 (3)
N (3)-Cu (2)#1	2.012 (7)	N (5)-N (4)-N (3)	179.3 (10)
N (4)-N (5)	1.125 (10)	N (7)-N (6)-Cu (2)	135 (3)
N (6)-N (7)	0.756 (16)	N (6)-N (7)-N (8)	178 (3)
N (7)-N (8)	1.24 (2)	O (1)-C (1)-C (6)	122.0 (7)
C (1)-C (6)	1.371 (11)	O (1)-C (1)-C (2)	119.2 (8)
C (1)-C (2)	1.382 (12)	C (6)-C (1)-C (2)	118.8 (8)
C (2)-C (3)	1.373 (12)	C (3)-C (2)-C (1)	120.3 (9)
C (3)-C (4)	1.350(13)	C (4)-C (3)-C (2)	122.8 (10)
C (4)-C (5)	1.392 (14)	C (3)-C (4)-C (5)	117.7 (9)
C (5)-C (6)	1.411 (12)	C (4)-C (5)-C (6)	120.4 (9)
C (6)-C (7)	1.461 (13)	C (1)-C (6)-C (5)	120.0 (9)
C (8)-C (9)	1.64 (2)	C (1)-C (6)-C (7)	124.5 (8)
C (9)-C (8A)	1.44 (2)	C (5)-C (6)-C (7)	115.5 (9)
C (9)-C (10)	1.475 (14)	N (1)-C (7)-C (6)	127.6 (9)
C (11)-C (12)	1.454 (12)	N (1)-C (8)-C (9)	102.0 (12)
C (12)-C (17)	1.377 (12)	C (8A)-C (9)-C (10)	125.3 (13)
C (12)-C (13)	1.405 (12)	C (8A)-C (9)-C (8)	25.0 (10)
C (13)-C (14)	1.335 (13)	C (10)-C (9)-C (8)	106.8 (11)
C (14)-C (15)	1.389 (13)	C (9)-C (10)-N (2)	111.4 (8)
C (15)-C (16)	1.361 (12)	N (2)-C (11)-C (12)	127.6 (8)

C (16)-C (17)	1.374 (11)	C (17)-C (12)-C (13)	119.4 (9)
S (1)-C (19)	1.31 (4)	C (17)-C (12)-C (11)	124.0 (8)
S (1)-O (3)	1.481 (10)	C (13)-C (12)-C (11)	116.5 (9)
S (1)-C (18)	1.745 (14)	C (14)-C (13)-C (12)	121.1 (10)
S (1)-C (19A)	1.78 (3)	C (13)-C (14)-C (15)	120.1 (10)
C (19)-S (1A)	2.16 (4)	C (16)-C (15)-C (14)	118.9 (9)
C (18)-S (1A)	1.722 (13)	C (15)-C (16)-C (17)	122.5 (9)
O (3)-S (1A)	1.501 (10)	O (2)-C (17)-C (16)	120.1 (7)
S (1A)-C (19A)	1.53 (2)	O (2)-C (17)-C (12)	121.8 (8)
O (2)-Cu (1)-N (1)	167.0 (3)	C (16)-C (17)-C (12)	118.2 (8)
O (2)-Cu(1)-O (1)	78.8 (2)	C (19)-S (1)-O (3)	127.2 (16)
N (1)-Cu (1)-O (1)	91.5 (3)	C (19)-S (1)-C (18)	123.1 (16)
O (2)-Cu(1)-N (2)	92.0 (3)	O (3)-S (1)-C (18)	109.7 (8)
O (1)-Cu (1)- N (2)	168.2(3)	C (19)-S (1)-C (19A)	68.3 (17)
O (2)-Cu (1)-O (3)	99.4 (3)	O (3)-S (1)-C (19A)	107.5 (11)
N (1)-Cu (1)-O (3)	90.9 (3)	C (18)-S (1)-C (19A)	96.3 (10)
O (1)-Cu (1)-O (3)	99.9 (3)	S (1)-C (19)-S (1A)	24.3 (10)
N (2)-Cu (1)-O (3)	88.7 (3)	S (1A)-C (18)-S (1)	37.4 (4)
O (1)-Cu (2)-N (6)	99.2 (5)	S (1)-O (3)-S (1A)	43.8 (4)
O (1)-Cu (2)-N (3)	91.6 (3)	S (1)-O (3)-Cu (1)	125.9 (7)
N (6)-Cu (2)-N (3)	160.4 (6)	S (1A)-O (3)-Cu (1)	144.5 (5)
O (1)-Cu (2)-N (3)#1	166.9 (3)	O (3)-S (1A)-C (19A)	120.9 (11)
N (6)-Cu (2)-N (3)#1	91.0 (5)	O (3)-S (1A)-C (18)	109.9 (7)
N (3)-Cu (2)-N (3)#1	76.3 (3)	C (19A)-S (1A)-C (18)	107.6 (11)
O (1)-Cu (2)-O (2)	71.7 (2)	O (3)-S (1A)-C (19)	83.9 (11)
N (6)-Cu (2)-O (2)	101.6 (6)	C (19A)-S (1A)-C (19)	54.3 (12)
N (3)-Cu (2)-O (2)	97.3 (3)	C (18)-S (1A)-C (19)	87.0 (11)

Şekil 5.17'deki nötral dört çekirdekli $[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2\cdot\text{DMSO}]_2$ kompleksindeki bakır dimeri, iki tane baş-baş azit grubu tarafından köprü ile birbirine bağlanmıştır. Ayrıca bakır atomlarına birer tane de terminal azit grubu bağlanmıştır. Terminal olarak bağlanan azit grupları köprü düzlemine göre zıt yönlerde yerleşmişlerdir. Azit iyonları yaklaşık olarak birbirine simetriktir.

İki farklı azit olduğu IR spektrumundan anlaşılabilmektedir. IR spektroskopisinde bu kompleks için 2048 ve 2064 cm^{-1} 'de iki tane keskin N-N ν_{asim} gerilim pikleri görülmüştür. 2048 cm^{-1} 'deki keskin pik baş-baş azit ligandına, 2064 cm^{-1} 'de görülen pik ise terminal azit grubuna aittir.

Literatür araştırmalarında Schiff bazları ile yapılan ve μ -köprüstü içeren dört çekirdekli bakır komplekslerine rastlanmamıştır. Ancak aynı ligand ile Reddy vd tarafından (1998) yapılan çalışmada azit köprülü iki çekirdekli demir kompleksi sentezlenmiştir. Söz konusu bileşikte demir atomu bozulmuş oktahedral koordinasyonuna sahiptir.

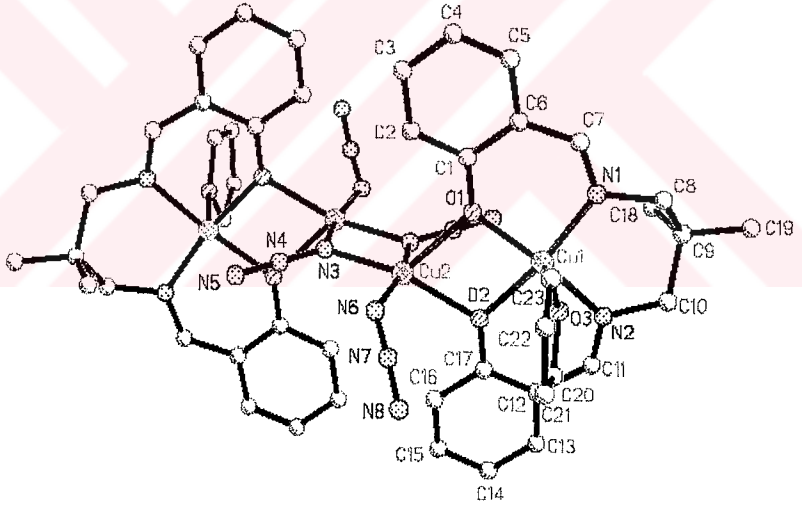
Monoklinik sistemin $P2_1/n$ uzay grubunda kristalleşmiş olan bu bileşiğin birim hücresinde, birbiriyle simetri merkezi ilişkili iki adet çift çekirdekli $[\text{Cu}_2\text{L1,3}(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksi yer almıştır. Asimetrik birimi oluşturan bu iki çekirdekli molekül kendi simetriğindeki metal iyonlarına bağlı azit gruplarının N_3 atomlarıyla da bağ yaptığından, dört çekirdekli bir yapı ortaya çıkmıştır.

Dört çekirdekli komplekste ligandın ortasında bulunan bakır atomları L1,3 ligandının iki O, iki N atomu ve DMSO çözücüsünün O atomu ile kare pramit şeklinde koordine edilmektedir. Köprü düzlemi içinde bulunan bakır atomları ise bozulmuş kare pramit geometridedir. Koordinasyon çevresine ait Cu1-O1, Cu1-O2, Cu1-N1, Cu1-N2 ve Cu1-O3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,978 (5); 1,922 (5); 1,968 (7); 1,982 (7) ve 2,332 (7) Å dır.

Bazı koordinasyon bağ açıları ise şöyledir: N6-Cu2-O2= 101,6 (6); N3-Cu2-O2= 97,3 (3); Cu2-N3-Cu2#1= 103,7 (3); N3-N4-N5= 179,3 (10)° dir.

[CuLDMCu(N₃)₂THF]₂ kompleksine ait kristalografik sonuçlar

[CuLDMCu(N₃)₂THF]₂ kompleksine ait kristal verileri ve yapının arıtılmasına ait kristalografik bilgiler Çizelge 5.14’de, koordinasyon çevresine ait geometrik parametreler ise Çizelge 5.15’de verilmiştir.



Şekil 5.18 [CuLDMCu(N₃)₂.THF]₂ molekülünün PLATON çizimi (Spek 2000).

Çizelge 5.14 [CuLDMCu(N₃)₂.THF] molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler(Å,°).

Kristal, veri ve arıtım parametreleri	[CuLDMCu(N ₃) ₂ .THF]
Formül	C ₄₆ H ₄₆ Cu ₄ N ₁₆ O ₆
Molekül ağırlığı	1183.22
Kristal sistemi/ Uzak grubu	Monoklinik/ P2 ₁ /n
a	9.901(2) Å
b	11.7892(10) Å
c	21.632(5) Å
α	90
β	90.931(16)°
γ	90
Birim hücre hacmi (V)	2524.7(8) Å ³
Molekül sayısı (Z)	4
D _x (Mg/m ³)/ μ (mm ⁻¹)	1.556/1.726
Radyasyon	Mo K _α
θ _{min} -θ _{max} (°)	2.25-22.50
T	293 (2) K
Kristal boyutları	0.24 X 0.42 X 0.34 mm
Renk/Biçim	Koyu-yeşil/Prizmatik
θ _{max} (°)	22.50
Ölçülen yansıma sayısı	4456
Bağımsız yansıma sayısı	3311
h,k,l aralığı	-1→10, -1→12, -23→23
Geçirgen. Fak. T _{min} , T _{max} (%)	0.453 ve 0.385
R-wR	0.056-0.091
S	1.00
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0.369 ve -0388

Çizelge 5.15. [CuLDMCu(N₃)₂.THF]₂ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler(Å,°).

Cu (1)-O (1)	1.942 (4)	N (6)-Cu (2)-O (1)	98.7 (3)
Cu (1)-O (2)	1.960 (4)	N (3)-Cu (2)-O (1)	126.5 (2)
Cu (1)-N (1)	1.974 (5)	N (3)#1-Cu (2)-O (1)	93.4 (2)
Cu (1)-N (2)	1.991 (5)	O (2)-Cu (2)-O (1)	72.07 (16)
Cu (1)-O (3)	2.326 (5)	C (1)-O (1)-Cu (1)	129.8 (5)
Cu (2)-N (6)	1.957 (7)	C (1)-O (1)-Cu (2)	128.5 (4)

Cu (2)-N (3)	1.958 (6)	Cu (1)-O (1)-Cu (2)	101.50 (18)
Cu (2)-N (3)#1	2.004 (6)	C (17)-O (2)-Cu (1)	129.8 (4)
Cu (2)-O (2)	2.037 (4)	C (17)-O (2)-Cu (2)	122.1 (4)
Cu (2)-O (1)	2.198 (4)	Cu (1)-O (2)-Cu (2)	106.89 (19)
O (1)-C (1)	1.321 (7)	C (20)-O (3)-C (23)	111.2 (7)
O (2)-C (17)	1.332 (7)	C (20)-O (3)-Cu (1)	120.8 (5)
O (3)-C (20)	1.349 (8)	C (23)-O (3)-Cu (1)	123.5 (6)
O (3)-C (23)	1.374 (9)	C (7)-N (1)-C (8)	114.2 (6)
N (1)-C (7)	1.273 (7)	C (7)-N (1)-Cu (1)	124.9 (5)
N (1)-C (8)	1.475 (8)	C (8)-N (1)-Cu (1)	120.8 (4)
N (2)-C (11)	1.274 (7)	C (11)-N (2)-C (10)	115.1 (6)
N (2)-C (10)	1.482 (7)	C (11)-N (2)-Cu (1)	123.6 (5)
N (3)-N (4)	1.209 (7)	C (10)-N (2)-Cu (1)	121.3 (4)
N (3)-Cu (2)#1	2.004 (6)	N (4)-N (3)-Cu (2)	128.3 (5)
N (4)-N (5)	1.131 (7)	N (4)-N (3)-Cu (2)#1	125.6 (5)
N (6)-N (7)	1.086 (8)	Cu (2)-N (3)-Cu (2)#1	104.3 (3)
N (7)-N (8)	1.165 (8)	N (5)-N (4)-N (3)	179.0 (10)
C (1)-C (2)	1.385 (8)	N (7)-N (6)-Cu (2)	125.8 (7)
C (1)-C (6)	1.407 (9)	N (6)-N (7)-N (8)	175.7 (10)
C (2)-C (3)	1.386 (9)	O (1)-C (1)-C (2)	119.6 (7)
C (3)-C (4)	1.373 (10)	O (1)-C (1)-C (6)	122.2 (7)
C (4)-C (5)	1.345 (9)	C (2)-C (1)-C (6)	118.1 (7)
C (5)-C (6)	1.415 (9)	C (1)-C (2)-C (3)	121.5 (7)
C (6)-C (7)	1.434 (9)	C (4)-C (3)-C (2)	120.0 (8)
C (8)-C (9)	1.524 (9)	C (5)-C (4)-C (3)	120.1 (8)
C (9)-C (10)	1.510 (8)	C (4)-C (5)-C (6)	121.6 (8)
C (9)-C (18)	1.519 (9)	C (1)-C (6)-C (5)	118.7 (7)
C (9)-C (19)	1.524 (8)	C (1)-C (6)-C (7)	122.7 (7)
C (11)-C (12)	1.435 (8)	C (5)-C (6)-C (7)	118.4 (7)
C (12)-C (17)	1.394 (8)	N (1)-C (7)-C (6)	128.4 (7)

C (12)-C (13)	1.397(8)	N (1)-C(8)-C (9)	115.1 (6)
C (13)-C (14)	1.358 (9)	C (10)-C (9)-C (18)	111.2 (6)
C (14)-C (15)	1.363 (9)	C (10)-C (9)-C (19)	107.5 (6)
C (15)-C (16)	1.358 (9)	C (18)-C (9)-C (19)	110.7 (6)
C (16)-C (17)	1.400 (8)	C (10)-C (9)-C (8)	108.6 (6)
C (20)-C (21)	1.532 (11)	C (18)-C (9)-C (8)	111.4 (6)
C (21)-C (22)	1.431 (13)	C (19)-C (9)-C (8)	107.2 (6)
C (22)-C (23)	1.369 (12)	N (2)-C (10)-C (9)	115.0 (5)
O (1)-Cu (1)-O (2)	79.49 (17)	N (2)-C (11)-C (12)	129.8 (6)
O (1)-Cu (1)-N (1)	91.1 (2)	C (17)-C (12)-C (13)	118.7 (7)
O (2)-Cu (1)-N (1)	170.3 (2)	C (17)-C (12)-C (11)	123.3 (6)
O (1)-Cu (1)-N (2)	166.4 (2)	C (13)-C (12)-C (11)	118.1 (6)
O (2)-Cu (1)-N (2)	91.5 (2)	C (14)-C (13)-C (12)	122.7 (7)
N (1)-Cu (1)-N (2)	97.3 (2)	C (13)-C (14)-C (15)	117.7 (7)
O (1)-Cu (1)-O (3)	100.0 (2)	C (16)-C (15)-C (14)	122.3 (8)
O (2)-Cu (1)-O (3)	95.5 (2)	C (15)-C (16)-C (17)	120.6 (7)
N (1)-Cu (1)-O (3)	88.3 (2)	O (2)-C (17)-C (12)	122.1 (6)
N (2)-Cu (1)-O (3)	91.0 (2)	O (2)-C (17)-C (16)	119.9 (7)
N (6)-Cu (2)-N (3)	92.2 (3)	C (12)-C (17)-C (16)	118.0 (7)
N (6)-Cu (2)-N (3)#1	166.5 (3)	O (3)-C (20)-C (21)	107.4 (8)
N (3)-Cu (2)-N (3)#1	75.7 (3)	C (22)-C (21)-C (20)	101.5 (9)
N (6)-Cu (2)-O (2)	98.3 (2)	C(23)-C (22)-C (21)	111.3 (10)
N (3)-Cu (2)-O (2)	157.1 (2)	C (22)-C (23)-O (3)	108.3 (9)
N (3)#1-Cu (2)-O (2)	91.2 (2)		

Nötral dört çekirdekli $[\text{CuLDMCu}(\text{N}_3)_2.\text{THF}]_2$ kompleksi (Şekil 5.18), $[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2.\text{DMSO}]_2$ kompleksinde olduğu gibi bakır dimeri, iki tane baş-baş azit grubu tarafından köprü ile birbirine bağlanmıştır. Ayrıca bakır atomlarına birer tane de terminal azit grubu bağlanmıştır. Terminal olarak bağlanan azit grupları köprü

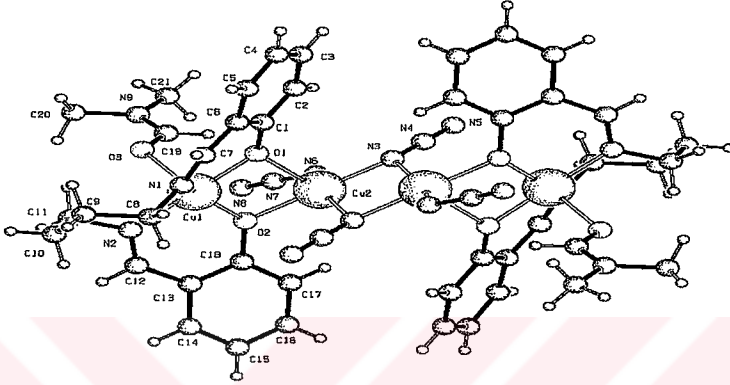
düzlemine göre zıt yönlerde yerleşmişlerdir. Azit iyonları yaklaşık olarak birbirine simetriktr.

IR spektroskopisinde bu kompleks için 2033 ve 2080 cm^{-1} 'de iki tane keskin N-N ν_{asim} gerilim pikleri görülmüştür. 2033 cm^{-1} 'deki keskin pik baş-baş azit ligandına, 2080 cm^{-1} 'de görülen pik ise terminal azit grubuna aittir.

Monoklinik sistemin $P2_1/n$ uzay grubunda kristalleşmiş olan bu komplekste çözücü olarak koordinasyonu THF tamamlamıştır. Cu1 atomu, LDM ligandının iki O, iki N atomu ve THF çözücüsü tarafından bozulmuş kare piramit şeklinde koordine edilmiştir. Cu2 atomu ise ligandın iki O atomu, iki baş-baş ve bir terminal azit grubu olmak üzere beşli koordinasyona sahiptir ve koordinasyon geometrisi Cu1 atomunda olduğu gibi bozulmuş kare piramit geometrisi şeklindedir.

Koordinasyon çevresine ait Cu1-O1, Cu1-O2, Cu1-N1, Cu1-N2 ve Cu1-O3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,942 (4); 1,960 (4); 1,974 (5); 1,991 (5) ve 2,326 (5) Å dır. Bazı koordinasyon bağ açıları ise şöyledir: N6-Cu2-O2= 98.3 (2); N3-Cu2-O2= 157.1 (2); Cu2-N3-Cu2#1= 104,3 (3); N3-N4-N5= 179,0 (10)° dır.

[CuL1,4Cu(N₃)₂DMF]₂ kompleksine ait kristalografik sonuçlar



Şekil 5.19. [CuL1,4Cu(N₃)₂.DMF]₂ molekülünün ortep çizimi.

Çalışmada yapısı incelenen [CuL1,4Cu(N₃)₂.DMF]₂ kompleksine ait kristal verileri ve yapının artılmasına ait kristalografik bilgiler aşağıdaki Çizelge 5.16'da, koordinasyon çevresine ait geometrik parametreler ise Çizelge 5.17'de verilmiştir.

Çizelge 5.16 [CuL1,4Cu(N₃)₂.DMF]₂ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler(Å,°).

Kristal, veri ve arıtım parametreleri	[CuL1,4Cu(N ₃) ₂ .DMF] ₂
Formül	CuCl ₂ C ₂₀ H ₂₀ N ₁₂ O ₄
Molekül ağırlığı	626.9
Kristal sistemi/ Uzak grubu	Monoklinik/ P2 ₁ /n
a	9.8583 (12) Å
b	10.1539 (11) Å
c	24.1382 (13) Å

α	90.00
β	93.127 (3)
γ	90.00
Birim hücre hacmi (V)	2412.6 (4) Å ³
Molekül sayısı (Z)	4
D_x (Mg/m ³)/ μ (mm ⁻¹)	1.726/1.184
Radyasyon	MoK α
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	2.18-26.30
T	293 (2) K
Kristal boyutları	0.25 x 0.20 x 0.15 mm
Renk/Biçim	Koyu yeşil/prizmatik
$\theta_{\max}$ (°)	26.30
Ölçülen yansımalar sayısı	4771
Bağımsız yansımalar sayısı	2580
h, k, l aralığı	-12→0, -12→0, -30→29
Geçirgen. Fak. $T_{\min}$, $T_{\max}$ (%)	0.756, 0.842
R-wR	0.055-0.157
S	0.99
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	-0.562-0.599

Çizelge 5.17. [CuL1,4Cu(N₃)₂.DMF]₂ molekülüne ait koordinasyon çevresindeki geometrik parametreler(Å,°).

C(1)-O(1)	1.315(10)	N(7)- N(8)	1.100(12)
C(1)-C(2)	1.398(12)	O(1)- C(1)- C(2)	120.0(6)
C(1)-C(6)	1.417(12)	O(1)- C(1)- C(6)	122.0(6)
C(2)-C(3)	1.381(14)	C(2)- C(1)- C(6)	118.1(6)
C(2)-H(2).	0.9500	C(3)- C(2)- C(1)	120.8(7)
C(3)-C(4)	1.370(17)	C(3)- C(2)- H(2)	119.6
C(3)-H(3)	0.9500	C(1)- C(2)- H(2)	119.6
C(4)-C(5)	1.363(11)	C(4)- C(3)- C(2)	120.8(8)
C(4)-H(4)	0.9500	C(4)- C(3)- H(3)	119.6
C(5)- C(6)	1.396(12)	C(2)- C(3)- H(3)	119.6
C(5)- H(5)	0.9500	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(7)
C(6)- C(7)	1.436(12)	C(5)-C(4)- H(4)	120.1
C(7)- N(1)	1.284(11)	C(3)- C(4)- H(4)	120.1
C(7)- H(7)	0.9500	C(4)- C(5)- C(6)	120.8(8)

C(8)- N(1)	1.490(11)	C(4)- C(5)- H(5)	119.6
C(8)- C(9)	1.517(10)	C(6)- C(5)- H(5)	119.6
C(8)- H(8A)	0.9900	C(5)- C(6)-C(1)	119.6(7)
C(8)- H(8B)	0.9900	C(5)- C(6)- C(7)	116.5(7)
C(9)- C(10)	1.13(10)	C(1)- C(6)- C(7)	123.8(6)
C(9)- H(9A).	0.9900	N(1)- C(7)- C(6)	126.3(6)
C(9)- H(9B)	0.9900	N(1)- C(7)- H(7)	116.9
C(10)- C(11)	1.491(10)	C(6)- C(7)- H(7)	116.9
C(10)- H(10A)	0.9900	N(1)- C(8)- C(9)	114.6(6)
C(10)- H(10B)	0.9900	N(1)- C(8)- H(8A)	108.6
C(11)- N(29)	1.485(8)	C(9)- C(8)- H(8A)	108.6
C(12)- N(2).	1.269(8)	H(8A)-C(8)- H(8B)	107.6
C(12)- C(13)	1.452(9)	C(10)- C(9)- C(8)	117.0(6)
C(12)- H(12)	0.9500	C(10)- C(9)-H(9A)	108.0
C(13)- C(18)	1.398(8)	C(8)- C(9)- H(9A)	108.0
C(13)- C(14)	1.397(9)	C(10)-C(9)- H(9B)	108.0
C(14)- C(15)	1.364(10)	H(9A)-C(9)- H(9B)	107.3
C(14)- H(14)	0.9500	C(11)-C(10)- C(9)	116.6(6)
C(15)- C(16)	1.374(10)	C(11)-C(10)-H(10)	108.1
C(15)- H(15)	0.9500	O(1)- Cu(1)- N(2)	170.5(2)
C(16)- C(17)	1.362(9)	O(1)- Cu(1)- N(1)	93.2(2)
C(16)- H(16)	0.9500	N(2)- Cu(1)- N(1)	96.0(2)
C(17)- C(18)	1.401(9)	O(1)- Cu(1)- O(2)	82.24(17)
C(17)- H(17)	0.9500	N(2)- Cu(1)- O(2)	92.01(18)
C(18)- O(2)	1.342(7)	N(1)- Cu(1)- O(2)	142.03(18)
C(19)- O(3)	1.235(8)	O(1)- Cu(1)-O(3)	88.33(19)
C(19)- N(9)	1.315(8)	N(2)- Cu(1)- O(3)	85.26(19)
C(19)- H(19)	0.9500	N(1)- Cu(1)- O(3)	116.88(19)
C(20)- N(9)	1.459(9)	O(2)- Cu(1)- O(3)	100.71(17)
C(20)- H(20A)	0.9800	O(2)- Cu(2)- N(3)	168.9(2)

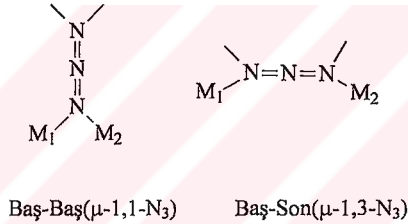
C(20)- H(20B)	0.9800	O(2)- Cu(2)- N(6)	96.87(19)
C(20)- H(20C)	0.9800	N(3)- Cu(2)- N(6)	93.8(2)
C(21)- N(9)	1.436(9)	O(2)- Cu(2)- N(3)	92.67(18)
C(21)- H(21A)	0.9800	N(3)- Cu(2)- N(3)	78.8(2)
C(21)- H(21B)	0.9800	N(6)- Cu(2)- N(3)	154.7(3)
C(21)- H(21C)	0.9800	O(2)- Cu(2)- O(1)	73.65(15)
Cu(1)- N(2)	1.937(5)	N(3)- Cu(2)- O(1)	99.3(2)
Cu(1)- N(1)	1.984(5)	N(6)- Cu(2)- O(1)	113.4(3)
Cu(1)- O(2)	2.013(4)	N(3)- Cu(2)- O(1)	91.7(2)
Cu(1)- O(3)	2.270(4)	C(7)- N(1)- Cu(1)	122.5(5)
Cu(2)- O(2)	1.985(4)	C(8)- N(1)- Cu(1)	121.4(4)
Cu(2)- N(3)	1.987(5)	C(12)- N(2)- Cu(1)	123.6(4)
Cu(1)- O(1)	1.898(4)	C(11)- N(2)- Cu(1)	119.0(4)
Cu(2)- N(6)	2.042(6)	N(4)- N(3)- Cu(2)	127.8(4)
Cu(2)- N(3)	2.025(5)	N(4)- N(3)- Cu(2)	122.4(4)
Cu(2)- O(1)	2.298(4)	Cu(2)- N(3)- Cu(2)	101.2(2)
N(3)- N(4)	1.204(7)	N(5)- N(4)- N(3)	178.1(6)
N(3)- Cu(2)	2.025(5)	N(7)- N(6)- Cu(2)	124.3(8)
N(4)- N(5)	1.133(7)	N(6)- N(7)- N(8)	173.6(11)

5.6. Tartışma

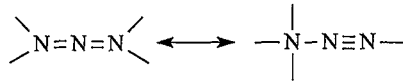
Giriş bölümünde de belirtildiği gibi, bu çalışma Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında uzun süredir çalışılmakta olan μ -köprülü komplekslere yeni bir boyut kazandırmak, çekirdek metal sayısını artırmak amacı ile tasarlanmış bir çalışmadır. 1975 ve 1996 yıllarındaki iki çalışmanın birleştirilmesinden ortaya çıkan koordinasyon tasarımlarının deneysel gerçekleştirilmesi ile bu çalışma ortaya çıkmıştır (Sinn 1976, Parker 1996).

μ -köprüsü oluşturabilen kompleksler iyon seçici elektrotların geliştirilmesinde oldukça önemli maddeler olduklarından hazırlanan kompleksler ile sıvı membranlar oluşturularak İSE'ler yapılmış ancak iyi bir optimizasyon sağlanamadığından bu çalışma süresi içinde İSE için çok iyi sonuç alınamamıştır. Aynı şey elektroanalitik dönüşümlü voltametri çalışmaları için de geçerlidir. Dönüşümlü voltametri çalışmaları sadece kalitatif sonuç olarak kalmış gibi görünmektedir. Ancak dikkat edilirse bu maddeler ile analitik amaçlar dahilinde çalışabilecek pek çok yol ortaya çıkmıştır. Örneğin dönüşümlü voltametride dört ve beşinci döngülerden sonra elektrodun yüzeyi metal içeren ve iletken olan bir polimer film ile kaplanmaktadır. Bu filmin, İSE çalışmalarında kullanılabileceği fikri doğmuştur. Bunun dışında çalışmanın bütünü koordinasyon kimyası kapsamındadır. Tez metninin içinde belirtildiği gibi iki, üç ve dört çekirdekli azit iyonu tarafından μ -köprüsü ile bağlanmış kompleksler elde edilmiş, yapıları büyük ölçüde X-ışınları kırınımı yöntemleri ile aydınlatılmıştır. X-ışınları yöntemleri koordinasyon kimyası ve elektrot kimyasında bilinen yöntemler arasında en yararlı olan yöntemlerdir. Hatta bazı literatürlerde biyoinorganik kimya alanında enzimatik reaksiyon mekanizmalarında bile en açıklayıcı spektroskopi yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Lippard 1994). Sonuçlar bölümünde görüldüğü gibi iki ve dört çekirdekli kompleksler ayna simetrik, üç çekirdekli olanlar ise nokta simetriktrir. Element analizi sonuçları bize sadece bu simetrik birimlerin her birindeki stokiyometriyi yansıtmaktadır. Element analizi sonuçlarından yola çıkarak μ -köprülerinin varlığını savunabilmek mümkün değildir. Bu çalışma için sadece üç çekirdekli kompleksler için belli bir Cu/Mn veya Cu/Cd oranına bakılarak μ -köprüsü olabileceği sadece tahmin edilebilir, ama kesin vardır şeklinde ifade hatalı olur. Element analizi, koordinasyon kimyasında X-ışını kırınım yöntemlerine destek olabilecek bir yardımcı gibi kalmaktadır. Zaten koordinasyon kimyası ve anorganik kimya literatürlerine dikkatle kronolojik olarak bakılırsa 1980 öncesi ile 1980 sonrası arasında çok net bir sınır ortaya çıkmaktadır. 1980 öncesinde kompleks bileşikler element analizi, NMR, UV-görünür alan ve IR spektroskopisi ile açıklanıyorlardı, ancak bu arada gözlenen bazı magnetik ve spektroskopik anomaliler açıklanamadan kalıyordu. Dolayısıyla komplekslerin beklenen yapıda olmadıklarına dair bazı şüpheler ortaya çıkmıştır (Kato 1963). 1980'den sonra bilgisayar ve elektronik endüstrisindeki hızlı

gelişmeden enstrümental analiz de payını almış olduğundan 1980 sonrası üretilen X-ışını diffraktometreleri hızlı çalışma ve veri toplayabilme özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyası ve stereokimya alanında adeta devrim yapmışlardır. IR spektrumları da bu konuda yeterli değildir. IR spektrumlarından μ -köprüsünün oluştuğuna dair kalitatif sonuçlar alınabilmekte ama μ -köprüsünün mahiyeti hakkında hiçbir sonuç bulunamamaktadır. Bu konuda IR spektroskopisinin verdiği sonuçlar μ -köprüsü yapmış veya yapmamış azit iyonunun elektronik yapısının farklı olmasına dayanmaktadır. Bölüm 1.1'de açıklandığı gibi azit iyonu iki tipte μ -köprüsü oluşturmaktadır:



Ayrıca azit iyonunun rezonans sınır formülleri,



şeklinde birbirine dönüşebilen iki farklı elektronik yapıyı ortaya koymaktadır. Komplekslerde μ -köprüsü ister baş-baş (1,1) ister baş-son (1,3) şeklinde olsun μ -köprüsü oluşturabilecek elektronik yapı çifte bağlı yapıdır, bu yüzden μ -kompleksi yapmış azit iyonunda spesifik titreşimler çifte bağlar bölgesine, yani düşük enerjiye kaymalıdır, gerçekten de μ -köprüsü yapmış azit iyonlarında (katı hal IR spektrumlarında intermoleküler bağlanmadan dolayı da kısmen görülebilir) azit

grubunun spesifik titreşim bandı ikiye yarılmış olarak görülmektedir. X-ışınlarıyla μ -köprüsü yapmış hem de μ -köprüsü yapmamış azit iyonları bulunduran komplekslerde azit iyonuna ait 2048 ve 2063 cm^{-1} de spesifik iki $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ esneme bandı gözlenirken μ -köprüsü yapmamış komplekslerde 2060-2100 cm^{-1} arasında tek bir esneme bandı gözlenmiştir. Bu konuda literatürde de bazı yayınlar vardır (Vicente 1993).

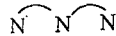
IR spektroskopisinin verdiği bu sınırlı bilgi yanında daha önce belirtildiği gibi en önemli yararı X-ışınları kristallografisi gösterir, bu tartışılmaz bir durumdur. Gerçekten de dikkat edilirse iki ve dört çekirdekli ayna simetrik komplekslerde μ -köprülerini diğer spektroskopik yollarla saptamamız mümkün değildir, mantıken ^{15}N -NMR spektroskopisi de azit iyonu durumunda yardımcı olabilirdi ama yakın çevremizde böyle bir kullanımımıza açık cihaz bulunamamıştır. X-ışınları kristallografisi, bir nevi molekülün ve komşularının fotoğrafını çekmek gibidir. Sadece molekülü değil, molekülün komşu moleküllerle ilişkileri de bu yöntemle ortaya çıkar.

Kristallografik sonuçlar, yani bulunan molekül modellerdeki azit atomlarına bakılırsa, ortaya çıkan bağ uzunluklarından neden azit iyonunun iki farklı IR bandı verdiği de görülebilir. μ -köprüsü teşkil etmemiş olan azit iyonlarında azot-azot uzunlukları 1.201 ve 0.756 Å bulunmuşlardır. 0.756 Å luk bir mesafe $\text{N}=\text{N}$ bağı için de kısadır ama bu durum bize bu azit iyonunda elektronik yapıda $-\text{N}-\text{N}=\text{N}-$ formunun ağırlıkta olduğunu göstermektedir. μ -köprüsü yapmış azit iyonlarına bakılırsa bunlarda azot-azot uzaklıklarının 1.201 (9) ve 0.756 (16) Å olduğu görülür. Bu değerler birbirine daha yakın ve neredeyse çifte bağ uzunluğu derecesindedir. Bu ise bize μ -köprüsü yapmış azotun $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ formunda olduğunu bildirmektedir. $\text{N}-\text{N}-\text{N}$ açıları 178 ve 179.3° olarak bulunmuşlardır. Azit iyonunda bu açıyı idealde 180° bulmamız gerekirdi, ama 180° den biraz farklılaşmıştır. Bu farklılığın sebebi μ -köprüsüdür. μ -köprüsü baş-son şeklinde kurulduğunda bu açı 175° ye kadar kırılır, ama baş-baş μ -köprüsünde bu değer 180° ye

daha yakındır (Escuer 1996, Chaudhuri 1996). Metal iyonlarının koordinasyon çevreleri de X-ışını kristallografik yöntemleriyle daha iyi görülebilmektedir.

Sentezlenen komplekslerin koordinasyonları arasında anormal bir koordinasyon bulunmamaktadır. Çizelge 5.18 de bu çalışma kapsamında hazırlanan komplekslerin metal çekirdeklerinin koordinasyonları verilmiştir. Bakır(II) iyonu tek çekirdekli dörtlü koordinasyonlarda bozulmuş tetrahedral veya bozulmuş kare düzlem, çok çekirdekli tüm bakır(II) koordinasyonları ise kare piramittir. Nikel(II) iyonu ise dörtlü koordinasyon yaptığı NiLDM kompleksinde kare düzlem, beşli koordinasyon yaptığı tek çekirdekli $\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})\text{Cl}_2$ kompleksinde ve iki çekirdekli $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinde ise oktahedral bir koordinasyon çevresine sahiptir. Diğer Cd(II) ve Mn(II) iyonları bulundukları hetero üç çekirdekli komplekslerde Cd ve Mn atomları oktahedral koordinasyon çevresi içinde yer almışlardır.

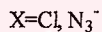
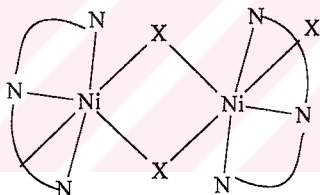
Bu koordinasyonlar arasında beklenmedik bir koordinasyon şekli yoktur. Bakır(II) için literatürde en sık rastlanan koordinatif şekil ya bozulmuş kare düzlem yada kare piramittir (Greenwood 1994). Nikel(II) için ise beşli koordinasyon rastlanan bir koordinasyon şekli değildir. Bu yüzden $\text{Me}_4\text{-bpp}$ ile nikel(II) arasında tek çekirdekli bir kompleks elde edilememiştir ya da tek çekirdekli olduğu kanıtlanamamıştır. $\text{Me}_4\text{-bpp}$ basitçe



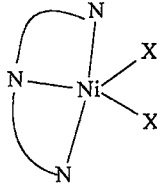
şeklinde gösterilebilir. Ni(II) ile $\text{Me}_4\text{-bpp}$ arasında Şekil 5.19 daki gibi bir kompleks oluşur.

Çizelge 5.18 Sentezlenen komplekslerin koordinasyon küreleri.

Sentezlenen Kompleksler	Metal atomlarına ait koordinasyon küreleri
CuL1,3	Bozulmuş tetrahedral (Drew 1985)
CuLDM	Tetrahedral (Arıcı 2002)
CuLACP	
CuL1,4	Bozulmuş tetrahedral (Yao 1997)
NiLDM	Kare düzlem (Arıcı 2002)
Ni(Me ₄ -bpp)Cl ₂	Muhtemelen dimerik yapı
[Ni(Me ₄ -bpp)(N ₃) ₂] ₂	Oktahedral
(CuL1,3) ₂ Cd(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	Cu: Kare piramit Cd: Oktahedral
(CuL1,3) ₂ Mn(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	Cu: Kare piramit Mn: Oktahedral
(CuLDM) ₂ Cd(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	Cu: Kare piramit Cd: Oktahedral
(CuLDM) ₂ Mn(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	Cu: Kare piramit Mn: Oktahedral
(CuLACP) ₂ Cd(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	Cu: Kare piramit Cd: Oktahedral
(CuLACP) ₂ Mn(N ₃) ₂ .(dioxan) ₂	Cu: Kare piramit Mn: Oktahedral
(CuL1,4) ₂ Cd(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	Cu: Kare piramit Cd: Oktahedral
(CuL1,4) ₂ Mn(N ₃) ₂ .(DMF) ₂	Cu: Kare piramit Mn: Oktahedral
[CuL1,3Cu(N ₃) ₂ .DMF] ₂	Kare piramit
[CuLDM.Cu(N ₃) ₂ .DMF] ₂	Kare piramit
[CuLACPCu(N ₃) ₂ .DMSO] ₂	Kare piramit
[CuL1,4Cu(N ₃) ₂ .DMF] ₂	Kare piramit



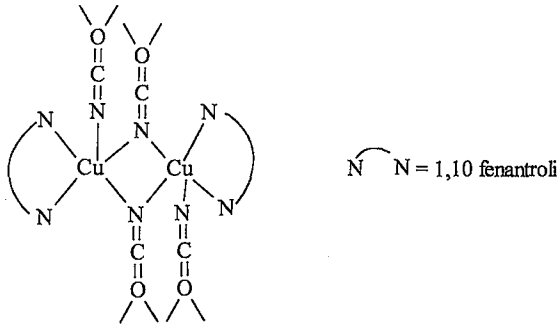
Şekil 5.20. Ni (II) ile Me₄-bpp arasında olabilecek muhtemel iki çekirdekli yapı.



Şekil 5.21. Ni (II) ile Me₄-bpp arasında olabilecek tek çekirdekli yapı.

Şekil 5.21 deki gibi tek çekirdekli kompleks oluşmaz. Çünkü nikel(II) iyonları beşli koordinasyonu nadiren tercih eder (Greenwood 1994). Eğer X, μ -köprüstü oluşturabilecek bir grup ise ikinci bir nikel çekirdeğini de simetrik olarak koordine ederek iki çekirdekli yapı meydana gelir.

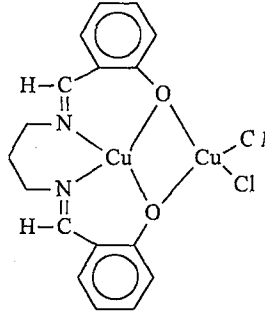
Dört çekirdekli komplekslerde Cu(II) ile N_3^- iyonu arasında gözlenen bu tür bir özellikten yararlanılarak hazırlanmışlardır. Literatürde bakır(II), 1,10-fenantrolin ve OCN^- arasında Şekil 5.21 deki gibi yapısı kanıtlanmış olan bir komplekse rastlanmıştır. OCN^- iyonları iki tane bakır (II) iyonunu μ -köprüstü ile birleştirmeyi sağlamıştır. Diğer yandan OCN^- veya daha etkili μ -köprüstü yapabilen N_3^- iyonu yardımıyla 1973 den beri bilinen ve Şekil 5.22 de gösterilen iki çekirdekli kompleksin iki tanesinin birleştirilmesi düşünüldü ve bu konuda da başarı sağlandı. Dolayısıyla dört çekirdekli bakır kompleksleri elde edildi.



Şekil 5.22. Bakır(II) iyonlarının fenantrolin ve siyanat iyonları ile oluşturduğu kompleksin genel gösterimi.

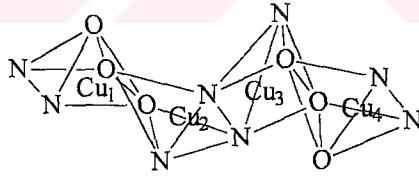
Beşli koordinasyon kompleksleri literatürde çok tartışılan bir koordinasyondur. Beşli koordinasyon ya kare piramit ya da üçgen bipiramit koordinasyonunu gerektirir. İdeal hallerde iki koordinatif şekil arasında belirgin bir fark vardır ama bozunmuş, deforme olmuş beşli koordinasyonlarda koordinasyon küresinin hangisi olduğuna karar vermek zordur. Bu yüzden karar vermek için bir τ geometrik faktörü kullanılır. τ , merkez atomu etrafındaki açılardan hesaplanan bir değerdir ve eşitlik 5.18’de verilmiştir (Addison 1984). α ve β bir koordinasyon küresi içinde merkez atomu etrafındaki en büyük iki açı değeridir. Eğer $\tau=0$ ise koordinasyon ideal kare piramit, $\tau=1$ ise koordinasyon ideal üçgen piramittir.

$$\tau = (\alpha - \beta) / 60 \quad (5.18)$$



Şekil 5.23. Bakır(II) iyonlarının Schiff bazları ile meydana getirdiği iki çekirdekli kompleksin genel gösterimi.

Burada komplekslerdeki dört bakır için τ değerleri, 1 ve 4 nolu bakır(II) için 0.020, 2 ve 3 nolu bakır(II) için ise 0.108 olarak bulunmuştur. Bu değerler sıfıra daha yakın olduklarından koordinasyonlar kare piramittir. Kare piramit koordinasyon Cu(II) için en sık rastlanan koordinasyon şekillerinden birisidir (Greenwood 1994). Bu koordinasyon kürelerinin bir kenarı ortak dört kare piramit oluşturmaktadır (Şekil 5.23).



Şekil 5.24. Dört çekirdekli komplekslerdeki kare piramit oluşumunun genel gösterimi.

X-ışınlarından elde edilen veriler, bazı analitik sonuçların açıklanabilmesinde de kullanılır. Örneğin $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})(\text{N}_3)_2]_2$ ve benzeri $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-bpp})\text{Cl}_2]_2$ (tahmin) ve dört

çekirdekli bakır komplekslerinden neden iyi bir İSE membranı üretilemediğini de açıklar. Bu kompleksler tüm koordinasyonlarını tamamlamış olduklarından anyonlar veya katyonlar karşısında inerttirler, bu yüzden de iyi sonuçlar alınamamıştır (Oysa Şekil 5.22 de görülen kompleksten, anyona duyarlı başarılı İSE ler yapılabilmiştir, ancak sonuçlar henüz yayınlanmamış olup bu konuda çalışmalar sürmektedir). Ancak tek çekirdekli komplekslerle yapılan İSE çalışmaları bir parça ümit vericidir ve bu konuda çalışmalarımız halen sürmektedir.

X-ışınları kristallografisi kompleks yapısının aydınlatılmasında eşsiz bir yöntemdir., ancak elektrokimyasal dönüşümlü voltametri çalışmalarında voltamogramların açıklanmasında pek yarar sağlayamamıştır. Fakat unutulmamalıdır ki X-ışınları kristallografisi her özelliği açıklamak zorunda da değildir. Elektrokimyasal dönüşümlü voltametri, komplekslerde yeni bir analitik yararlanılabilecek özelliğin keşfedilebilmesi amacıyla tasarlanmıştır. Bu çalışmanın tasarlandığı 1998 yılı içerisinde hemen hemen tüm dünyada benzer paralel çalışmalar neredeyse patlama derecesinde ortaya çıkmıştır. Bizim çalışmamızdaki amaç, bu komplekslerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanarak anodik sıyırma, katodik sıyırma, dönüşümlü voltametri gibi tekniklerle yeni tayin yöntemleri ortaya çıkarmaktır. Ama bu konuda tüm dünyadaki literatürlerde birkaç ortak nokta dışında bütün açıklamalar spekülatifir. Sadece bir yayındaki yorum ile diğer yayındaki yorum birbirini tutmamaktadır. Bizim elektrokimyasal deneylerimizin açıklamaları ile literatürde tıpatıp benzeyen örnek vardır (Aguilar-Martinez 2001). Elektrokimyasal çalışmalardan özetle bahsedebileceğimiz husus şudur. Katodik bölgede elektron transferi ile bakır (II) iyonları indirgenmelerine rağmen kelat halkalarını kolay kolay terketmemektedirler. Ancak -1.90 V gibi aşırı negatif sayılabilecek potansiyellerde çalışma elektrodu üzerinde birikebilmektedirler. Bu durum kompleksin kararlılığının bir ölçüsüdür. Ayrıca anodik bölgedeki taramadan sonra elektrot yüzeyinde oluşan polimer tabakası henüz tam net olarak aydınlatılamamıştır. Bu konuda çalışmalarımız hala sürmektedir. Bu polimerin yapısı hakkındaki ilk bulgularımız ve tahminlerimiz polimerin bakır içeren oligomerik kompleks şeklinde olduğudur.

KAYNAKLAR

- Aguilar-Martinez, M., Saloma-Aguilar, R.; Macias-Ruvalcaba, N., Cetina-Rosado, R., Navarette-Vasquez, A., Gomez-Vidales, V., Zentella-Dehesa, A., Toscano, R. A., Hernandez-Ortega, S., Fernandez, J. M. 2001. Synthesis, crystal structures, spectroscopic and electrochemical properties of homologous series copper(II) complexes of schiff bases derived from cycloalkylamines. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2346-2352.
- Aksu, M., 2001. Çinko(II), kadmiyum(II) ve çinko(II) iyonları ile schiff bazları arasında mono-,di- ve trinitükleer komplekslerin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması. Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara.
- Amini, M. K., Shahrokhian, S., Tangestaninejad, 1999. Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines. *Analytica Chimica Acta*, 402, 137-143.
- Arıcı, C., Ercan, F., Kurtaran, R., Atakol, O., 2001. N,N'-bis(salicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propandiaminato)nickel(II), N,N'-bis(salicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propandiaminato)copper(II). *Acta Cryst.*, C57, 812-814.
- Atakol, O., 1986. O,O'-dihidroksi schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi. Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara.
- Atakol, O., Tatar, L., Akay, M. A., Ülkü, D. 1999. Crystal structure of [μ -N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminatozinc(II)]dichlorozinc(II) homodinuclear complex metanol solvate. *Analytical Sciences*, 15, 199-200.
- Barandika, M. G., Cortes, R., Lezama, L., Urtiaga, M. K. Arriortua, and Rojo, T., 1999. Synthesis and magnetostuctural characterization of two ferromagnetic nickel (II) dimers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2971-2976.
- Bhadbade, M. M., Srinivas, D. 1993. Effects on molecular association, chelate conformation and reactivity toward substitution in Cu(5-X-salen) complexes. *Inorg. Chem.*, 32, 6122.
- Bilgiç, 2001., Schiff bazlarının spektrofotometrik özellikleri. Seminer, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara.

- Boca, R., Elias, H., Hoase, W., Hüker, M., Klement, R., Müller, K., Paulue, H., Svoboda, I., Valko, M., 1998. Spectroscopic and magnetic properties and structures of five coordinate O₂-binding Co(II) schiff base complex and of the Cu(II) analogue. *Inorg. Chim. Acta.*, 278, 127-135.
- Carrondo, M. A. A., Castro, B., Coelho, A. M., Demingues, D., Freire, C., Morais, J., 1993. Electrochemical and structural studies of nickel(II) complexes with N₂O₂ schiff base ligands. *Inorg. Chim. Acta.*, 205, 157-166.
- Chaudhuri, P., Guttman, M., Ventur, D., Wieghardt, K., Nuber, B., Weiss, J., 1985. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1618.
- Chaudhuri, P., Weyhermüller, T., Bill, E., 1996. Linkage isomerism in exchange coupled dinuclear Ni (II) complexes with three azide bridges. *Inorg. Chim. Acta*, 252, 195-202.
- Charlot, M., Kahn, O., Chaillet, M. and Larrieu, C., 1986. Interaction between copper (II) ions through the azido bridge: Concept of spin polarization and ab initio calculations on model systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2574-2581.
- Choi, Y., Park, J. and Jeon, S. 1999. Electrocatalytic reduction of dioxygen at carbon electrodes modified with Co(II)-Schiff base complexes in various pH solutions. *Electroanalysis*, 11, 134-138.
- Cimerman, Z., Miljanic, S. and Antolic, J. 1999. Fluorescence characteristics of schiff bases derived from amino and aminoalkylpyridines. *Spectroscopy letters.*, 32, 181-196.
- Cortes, R., Pizarro, J. L., Lezama, L., and Rojo, T., 1994. Ferromagnetic interactions in the first bis(μ -end-on-azido)manganese(II) dinuclear compound: [Mn(terpy)(N₃)₂]₂·H₂O. *Inorg. Chem.*, 33, 2697-2700.
- Cortes, R., Urtiaga, K., Lezama, L., Ignacio, J., and Rojo, T., 1993. Synthetic strategy, magnetic and spectroscopic properties of the terpyridine complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3685-3694.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alverato, A. and Mena, G. 1992. Coordination compounds of copper, nickel and iron with schiff base derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coord. Chem. Revs.*, 119, 67-88.

- Dahm, C. E., Peters, D. G., 1994. Catalytic reduction of iodomethane and 2-iodopropane at carbon electrodes coated with anodically polymerized films of nickel(II)salen. *Anal. Chem.*, 66, 3117-3123.
- De Biani, F. F., Ruiz, E., Cano, J., Novoa, J. J., and Alvarez, S., 2000. Magnetic coupling in end-to-end azido-bridged copper and nickel binuclear complexes: A theoretical study. *Inorg. Chem.*, 39, 3221-3229.
- De Munno, G., Lombardi, M. G.; Paoli, P., Lloret, F., Julve, M., 1998. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the first single azido-bridged copper(II) chain $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ (bpym=2,2'-bipyrimidine). *Inorg. Chim. Acta*, 282, 252-256.
- Diaz, C., Ribas, J., Sanz, N., Solans, X. and Font-Bardia. 1999. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of catena-poly[(2,2'-bipyridylcopper)-di- μ thiocyanato] and bis(2,2'-bipyridyl)thiocynatocopper(II) perchlorate. *Inorg. Chim. Acta*, 286, 169-174.
- Durmuş, S., 2001. Heterotrinitikler geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi. Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara.
- Durmuş, Z. Y., 1998. Benzo[C]cinnolin-N-oksit ve bazı türevlerinin çeşitli voltametik metotlarla elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara.
- Drew, M. G. B., Prasad, R. N., Sharma, R. P. 1985. Structures of (N,N'-trimethylenedisalicylideneaminato)nickel(II) and (N,N'-trimethylene disalicylideneaminato)copper(II). *Acta Cryst.*, C41, 1755-1758.
- Elmosalamy, M. A. F., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., and Hassan, S. S. M. 1987. Poli(vinil chloride Matrix Membrane Electrodes Responsive to Thiocyanate. *Analytical Letters*, 20 (10), 1541-1555.
- Erdik, E., 1993. Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi büro kitabevi, 82-181.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N. Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. 1997. Denel organik kimya, A:Ü Fen Fak. Döner sermayesi, 2. Baskı, 615.
- Escuer, A.; Vicente, R.; El Fallah, M. S., Solans, H., Bardia, M. F., 1996. Synthesis, structure and magnetic properties of several nickel (II) azido complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 247, 85-91.

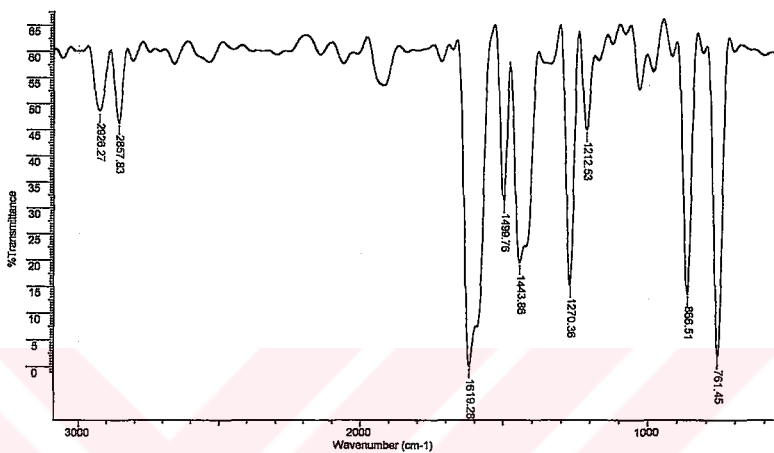
- Escuer, A.; Vicente, R.; Mautner, F. A.; and Goher, M. A. S., 1997. Structure and magnetic behavior of a new 1-D compound with simultaneous end-on azido and carboxylato bridges. Unexpected strong ferromagnetic coupling for a Cu-N-Cu bond angle of 111.9° as a consequence of ligand HOMOs countercomplementarity. *Inorg. Chem.*, 36, 1233-1236.
- Escuer, A.; Castro, I., Mautner, F. A. , El Fallah, M. S., Vicente, R., 1997. *Inorg. Chem.*, 36, 4633.
- Freedman, H. H. 1961. Intramolecular H-bonds. I. Spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 2900-2905.
- Goher, M. A. S. and Mautner, F. A., 1999. Synthesis and characterization of a new series of 1D cobalt(II) complexes of pyridine derivative ligands with a single azido bridge and X-ray crystal structure of catena-(μ -N₃)[Co(4-methylpyridine)₄](PF₆). *Polyhedron* 18, 2339-2344.
- Goher, M. A. S. and Mautner, F. A., 1999. A novel polymeric copper(I) complex with an unusual azide bridge. Synthesis and crystal structure of [Cu(pyza)(μ -1,1,3-N₃)]_∞ (pyza=pyrazinecarboxamide). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1535-1536.
- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. Chemistry of the Elements, Copper, Silver and Gold, Pergamon Press: 1994; 1364-1394.
- Gündüz, T., Kantitatif analiz laboratuvar kitabı, 1990. Bilge yayıncılık, 4. Baskı, 61-62.
- Hayashi, J., Yamada, M., Hobo, T., 1991. Schiff base chemiluminescence with fenton's reagent for the determination of primary amines and amino acids, *Anal. Chim. Acta.*, 247, 27-35.
- Isse, A. A., Gennaro, A. and Vianello, E. 1997. Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂salen and H₂salophen. *Electrochim. Acta*, 42, 2065-2071.
- Jameson, D. L.; Goldsby, K. A., 1990. 2,6-bis(N-pyrazolyl)pyridines: The convenient synthesis of a family of planar tridentate N₃ ligands that are terpyridine analogues. *J. Org. Chem.*, 55, 4992-4994.
- Johnson, C. K. 1965, ORTEP. Program for molecular drawing report ORNL-3794 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kato, M., Jonassen, B., and Fanning, I. 1963. Copper(II) complexes with subnormal magnetic moments, *Chem. Rev.*, 99-127.

- Kurtaran, R., 1997. Redox properties and electrocatalytic activity of ruthenium polypyridyl complexes, Yüksek lisans tezi, University of Nevada, Reno.
- Limburg, J., Vrettos, J. S., Crabtree, R. H., 2001. High frequency EPR study of a new mononuclear manganese (III) complex, *Inorg. Chem.*, 40, 1698-1703.
- Lippard, S. J., Berg, J. M., 1994. Principles of bioinorganic chemistry, University science books.
- Losada, J., Del Peso, I., Beyer, L. 2001. Electrochemical and spectrochemical properties of copper(II) Schiff-base complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 321, 107-115.
- Mikuriya, M., Nakadera, K., and Kotera, T., 1993. Novel tetranuclear nickel(II) complex with a mixed-spin state generated by pairing of dimers, *Chem. Lett.*, 637-640.
- Mikuriya, M., Ikemi, S., İkenare, S., 1998. High nuclearity in a zinc(II) complex with mixed 1,3-bis(salicylamino)-2-propanol, *Chem. Lett.*, 879-880.
- Mukherjee, P. S.; Maji, T. P.; Mostafa, G.; Mallah, T.; and Chaudhuri, N. R., 2000. The first structurally alternating single end-on and end-to-end azido bridging: A synthesis, crystal structure, and low-temperature magnetic study. *Inorg. Chem.*, 39, 5147-5150.
- Nakamoto, K., 1982. The infrared spectra of inorganic and complex molecules. J. Wiley and Sons. Inc., first edition.
- Ogawa, K., 1999. A crystallographic study of on salicylidineanilines, 28th Course, 18-27.
- Parker, O.J.; Walther, M.P.; Breneman, G.L.; 1996. Di- μ -isocyanato-bis[isocyanato (1,10-phenantroline)copper(II)]. *Acta Cryst.*, C52, 1089-1091.
- Patterson, G. S. And Holm, R. H., 1975. *Bioinorg. Chem.*, 4, 257.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., 1972. Introduction to spectroscopy, Saunders Golden Publishing.
- Pfeiffer, A., 1932. Tricyclische orthokondensierte nebenvalevzringe, *Liebigs Annalen der Chemie.*, 492, 81-127.
- Rajendiran, T. M.; Mathoniere, C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; and Kahn, O., 1998. Ferromagnetic interactions in the $\text{Mn}(\text{N}_3)_4[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]$ trinuclear compound. Crystal structure and physical properties. *Inorg. Chem.*, 37, 2651-2654.

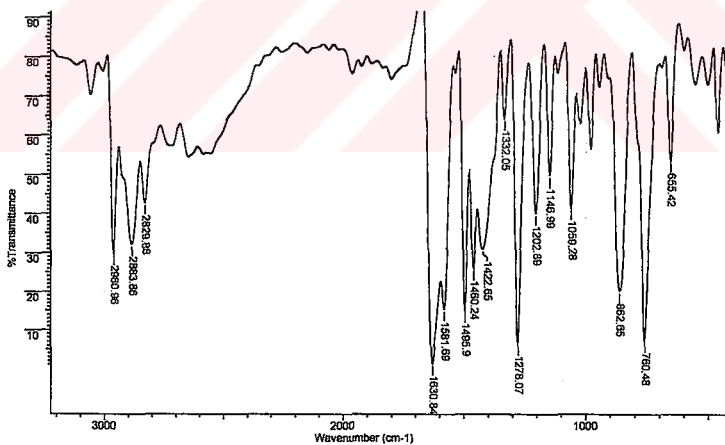
- Reddy, K. R.; Rajasekharan, M. V.; Tuchagues, J. P., 1998. Synthesis, structure, and magnetic properties of $\text{Mn}(\text{salpn})\text{N}_3$, a helical polymer, and $\text{Fe}(\text{salpn})\text{N}_3$, a ferromagnetically coupled dimer ($\text{salpnH}_2=\text{N},\text{N}'\text{-bis}(\text{salicylidene})\text{-1,3-diaminopropane}$). *Inorg. Chem.*, 37, 5978-5982.
- Reichart, D. E., Lewis, S., Anderson, C. J., 1999. Metal complexes as diagnostic tools, *Coord. Chem. Rev.*, 184, 3-66.
- Ribas, J.; Monfort, M.; Costa, R.; and Solans, X., 1993. The first ferromagnetic tetranuclear nickel (II) complex with a μ -azido bridge. Structure and magnetic properties of $[\text{Ni}_4(\mu\text{-N}_3)_4(2\text{-oxo-1,3-diaminopropane})_2(2\text{-hydrido-1,3-diaminopropane})_2](\text{ClO}_4)_2$. *Inorg. Chem.*, 32, 695-699.
- Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M., Vicente, R., Cortes, R., Lezama, L., Rojo, T. 1999. Polynuclear Ni (II) and Mn (II) azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behaviour. *Coord. Chem. Rev.*, 193-195, 1027-1068
- Ribas, J.; Monfort, M.; Diaz, C.; Bastos, C.; and Solans, X., 1993. New antiferromagnetic dinuclear complexes of nickel(II) with two azides as bridging ligands. Magneto-structural correlations. *Inorg. Chem.*, 32, 3557-3561.
- Rylak-Akimova, E.V., Busch, D.H.P., Kahol, K., Pinto, N., Alcock, N.W. and Clase, H.J. 1997. Dicopper complexes with a disymmetric dicompartmental schiff base-oxime ligand: synthesis, structure and magnetic interactions. *Inorg. Chem.*, 36, 510-520.
- Sakura, T., Hongo, J. And Nakoltora, A. 1980. Copper(III) and nickel(III) complexes of tripeptides, dipeptide schiff bases and related ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 46, 205.
- Samide, M. J., Peter, D. G., 1998. Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dmf. *J. Electroanal. Chem.*, 443, 95-102.
- Schiff, H., 1869. *Liebigs Annalen der Chemie*, 150, 197.
- Shamsipur, M.; Yousefi, M.; Hosseini, M.;Ganjali, M. R.;Shaerghi, H.; and Naeimi, H., 2001. A schiff base complex of Zn(II) as a neutral carrier for highly selective PVC membrane sensors for the sulfate ion. *Anal. Chem.*, 73, 2869-2874.
- Sheppard, C. L.; Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Bridson, J. N.; Miller, D. O.; Handa, M.; Lloret, 1996. Polynuclear copper (II) complexes with μ_2 -1,1-azide bridges. Structural and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta*, 250, 227-239.

- Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., 1995. Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 763, Oxford.
- Sinn, E., and Butcher, R. J. 1976. Relation between magnetic, spectroscopic and structural properties of bis[chloro(N-isopropyl-2-hydroxybenzylidene)aminato- μ -O-copper(II)], Inorg. Chem., 15, 1604-1608.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Neimann, T.A. 1998. Principles of instrumental analysis, Saunders College Publishing, Türkçe çeviri, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim yayıncılık, 2000, s. 225.
- Spek, A. L., 2000. PLATON. Program for crystal molecular drawing, University of Utrecht, The Netherlands
- Tatar, L., Tek çekirdekli, iki çekirdekli, üç çekirdekli ve dört çekirdekli çinko komplekslerinin X-ışınları kırınımı ile kristal ve molekül yapı araştırmaları, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fizik müh. Ankara.
- Vicente, R., Escuer, Ribas, A.J., Al Falah, M.S., Solans, X., Bardia, M.C. 1993. New dinuclear penta- and hexacoordinated Nickel(II) complexes with μ -azido bridges. Inorg. Chem., 32, 1920-1924.
- Yalçın, N., 2002. Bortetraflörite duyarlı iyon seçici elektrot geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara.
- Yao, H., Lo, J., Chen, B. and Lu, T., 1997. [N,N'-bis(salicylidene)-1,4-diimino-butane]copper(II). Acta Cryst., C53, 1012-1013.
- Yuan, R.; Chai, Y.; Liu, D.; Gao, D.; Li, J.; and Yu, R., 1993. Schiff base complexes of cobalt (II) as neutral carriers for highly selective iodide electrodes. Anal. Chem., 65, 2572-2575.
- Yuan, R., Song, Y. Chai, Y., Xia, S., Zhong, Q., 1999. Design of Schiff base complexes of Co(II) for the preparation of iodide-selective polymeric membrane electrodes, Talanta, 48, 649-657.
- Yılmaz, N., 2000. Çeşitli iyon seçici elektrotların hazırlanması, nitrat-, rodantür-, iyodür-, ve perklorat-seçici elektrotlar, Doktora tezi, A. Ü. Kimya Bölümü, Ankara.
- Zolezzi, S., Spodine, E., Decinti, A. 2002. Electrochemical studies of copper(II) complexes with Schiff-base ligands.

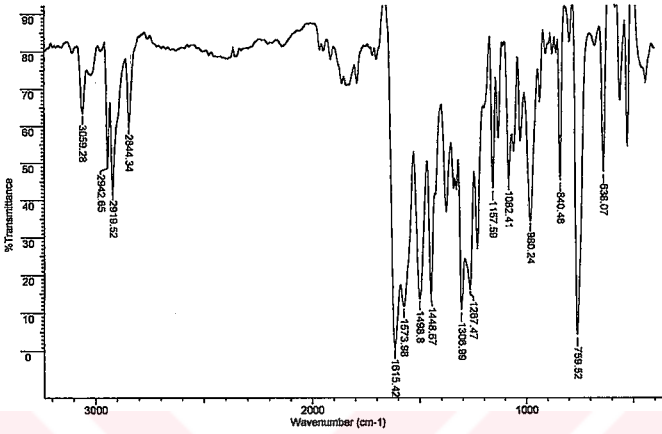
EK 1: IR SPEKTRUMLARI



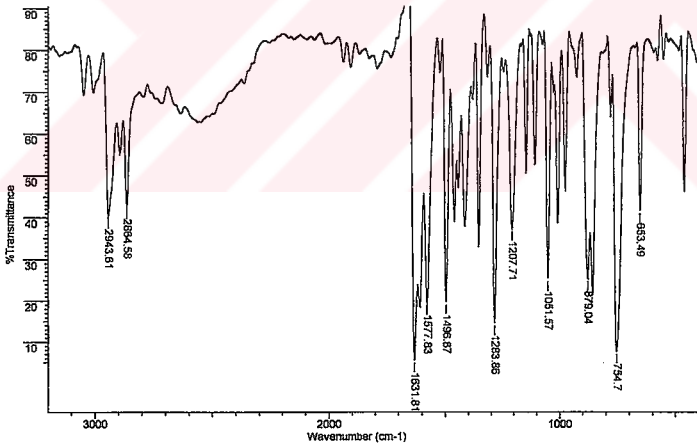
L1,3H₂ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



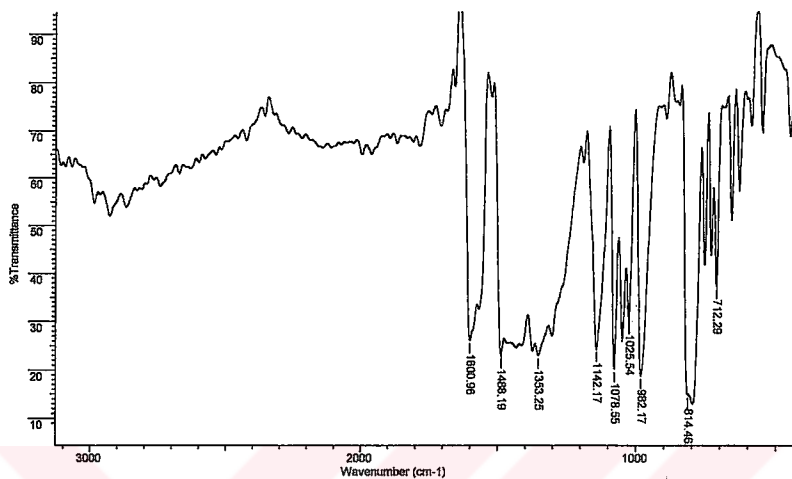
LDMH₂ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



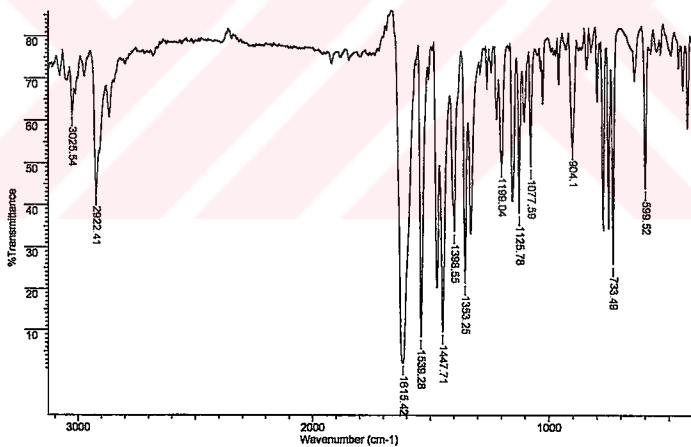
LACPH₂ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



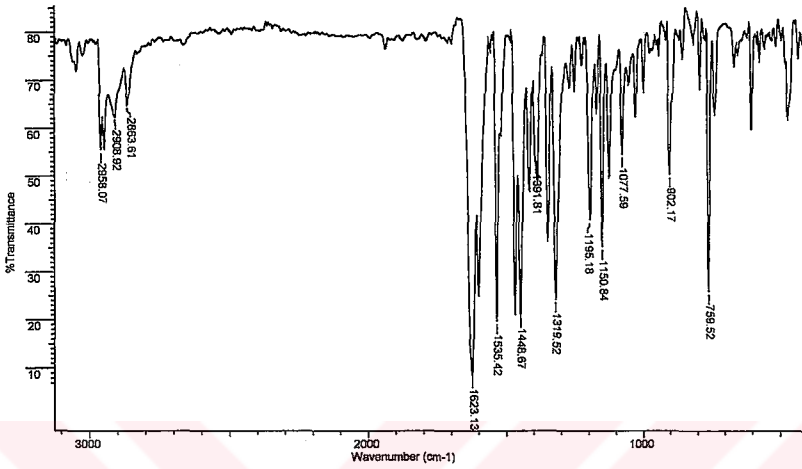
L1,4H₂ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



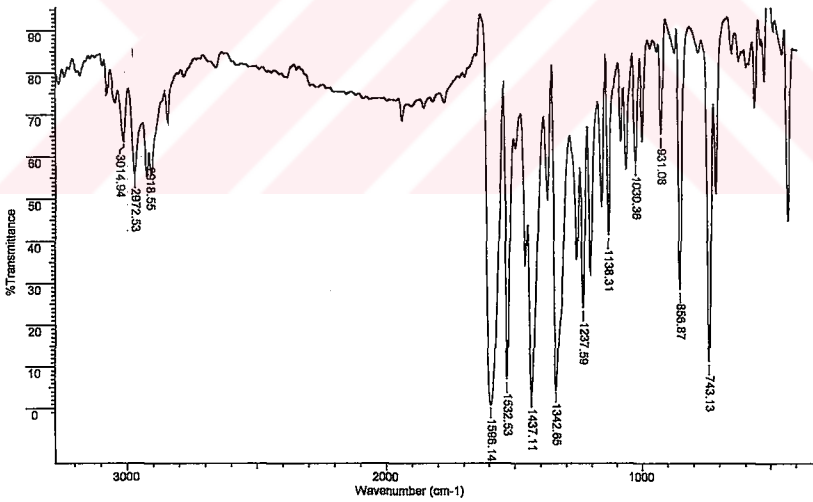
Me₄-bpp molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



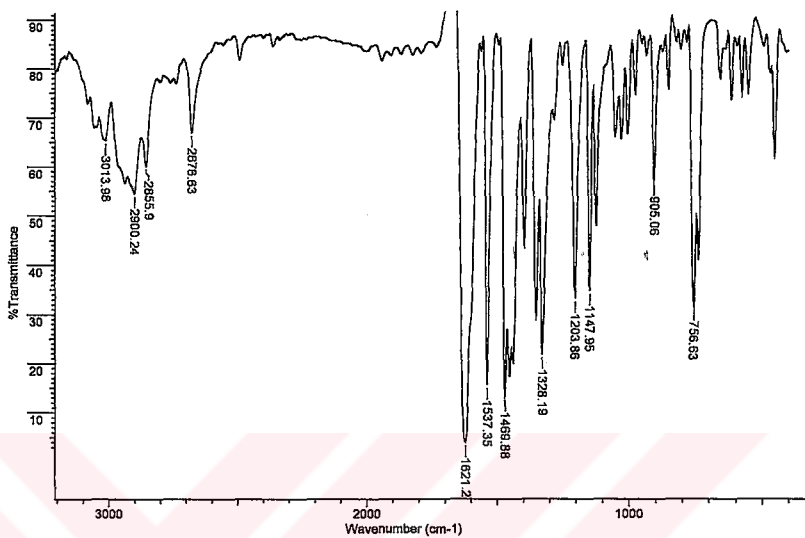
CuL1,3 molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



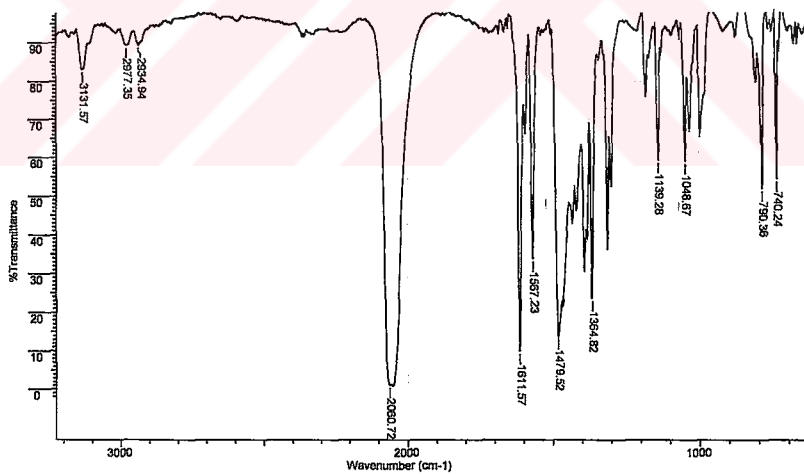
CuLDM molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



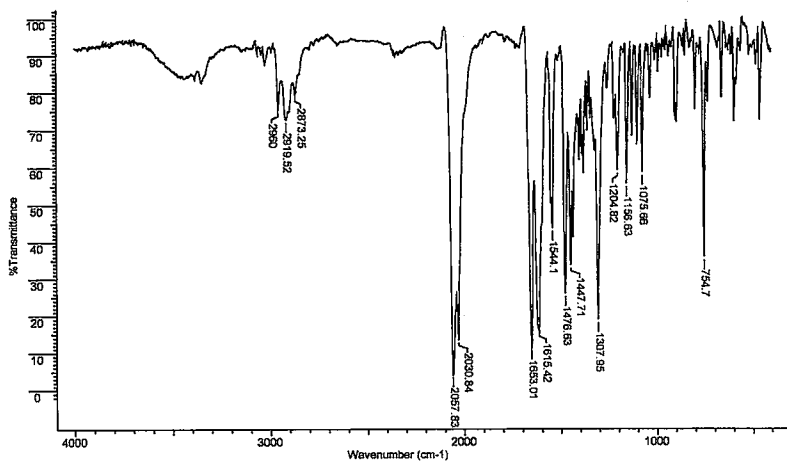
CuLACP molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



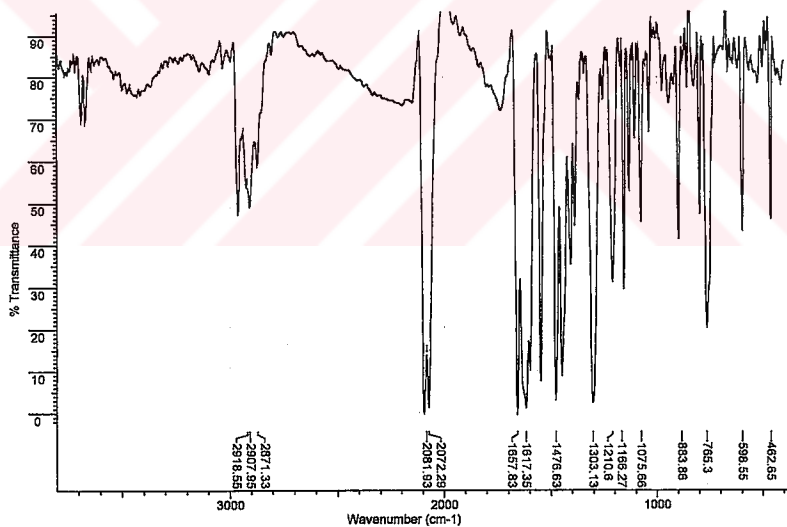
CuL1,4 molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



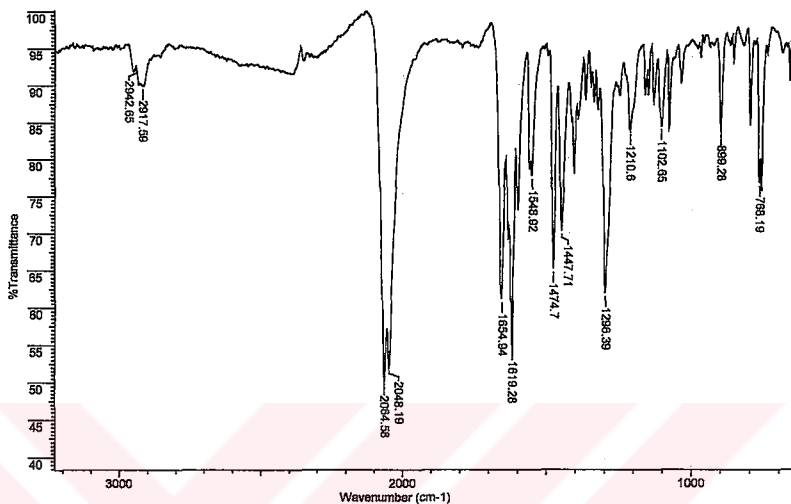
[Ni(Me4-bpp)(N3)2]2 in MeCN molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



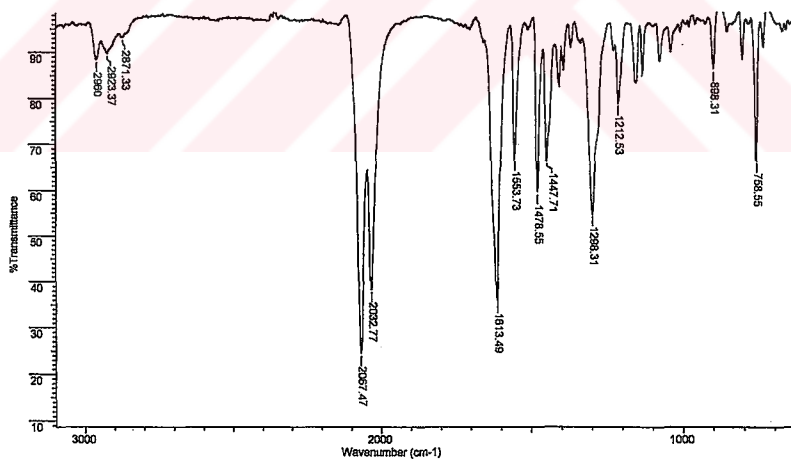
$(\text{CuLDM})_2\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{DMF})_2$ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



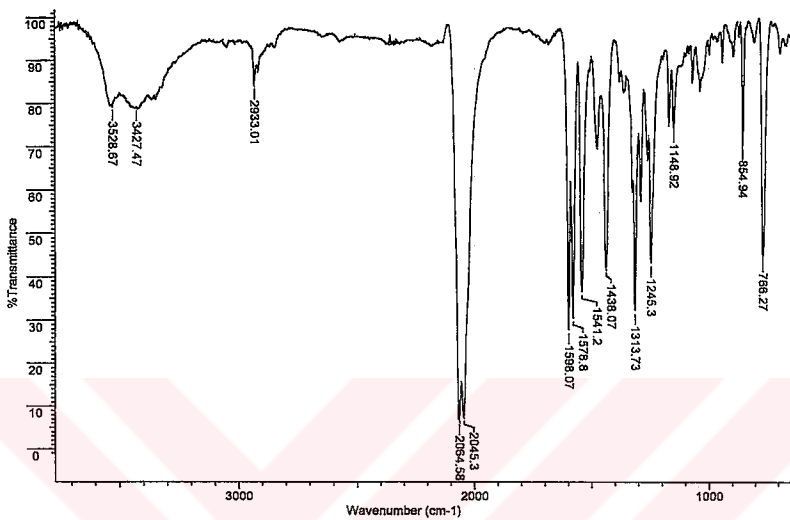
$(\text{CuLDM})_2\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{DMF})_2$ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



$[\text{CuL1,3Cu}(\text{N}_3)_2\text{DMF}]_2$ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



$[\text{CuLDMCu}(\text{N}_3)_2\text{DMF}]_2$ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)



$[\text{CuLACPCu}(\text{N}_3)_2\text{DMSO}]_2$ molekülünün IR spektrumu (KBr diskte)

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Savaştepe/Balıkesir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Savaştepe/Balıkesir’de tamamladı. 1988 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1992 yılında mezun oldu. 1993 yılında Balıkesir Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 1994-1997 yılları arasında University of Nevada, Reno’da yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2547 sayılı YÖK kanununun 35. maddesine göre Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne geçici kadro nakli ile atandı. 1998 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı’nda doktora öğrenimine başladı. Evli ve iki çocuk babasıdır.