



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

**SİYANO KÖPRÜLÜ POLİMERİK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan: İbrahim ÖNAL

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ

2007-TOKAT

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİYANO KÖPRÜLÜ POLİMERİK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

İBRAHİM ÖNAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİMDALI

Bu tez 18.01.2007 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Ünvan	Adı soyadı	imza
Prof. Dr.	Osman SERİNDAG	
Doç. Dr.	Hayati SARI	
Yrd. Doç. Dr.	Ahmet KARADAĞ (Danışman)	

ONAY:

Bu tez 17.01.2007 tarih ve 03 sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Enstitü Müdürü

ÖZET**SIYANO KÖPRÜLÜ POLİMERİK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ****İBRAHİM ÖNAL****Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi, 64 sayfa****Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ****Jüri: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ****Jüri: Doç. Dr. Hayati SARI****Jüri: Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ**

Bu çalışmada, siyano köprülü polimerik kompleksler, $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**Ni-Pt**), $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**Cu-Pt**), $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**Zn-Pt**) ve $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**Cd-Pt**) sentezlendi. Yapı ve özellikleri, elementel analiz, IR spektroskopisi, termik ve X-ışını tek kristal analizleri ile belirlendi. Elementel analiz sonuçları ile bütün komplekslerde M/L [M: Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II); L: N-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*)] oranının 1/2 olduğu belirlendi. Sentezlenen dört heteronükleer kompleks için $[\text{M}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ genel yapısı önerildi. Komplekslerin IR spektrumlarından, siyano ve *hydeten* ligantlarına ait karakteristik piklerdeki değişimler göz önünde bulundurularak yapısal özellikleri hakkında genel bilgi edinildi. Siyano grubuna ait $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme pikinin ikiye yarılması bu anyonik ligantın köprü görevi yaptığını ortaya çıkarmıştır. Komplekslerin termik davranışları TG, DTG ve DTA (DSC) yöntemleri kullanılarak incelendi. Analiz sonuçları ile dört komplekste de yapıdan önce nötral *hydeten* ligantlarının daha sonra anyonik siyano ligantlarının uzaklaştığı görüldü. Termik bozunmanın son ürünleri olarak metaller ele geçti. Uygun tek kristalleri elde edilen Cu-Pt, Zn-Pt ve Cd-Pt komplekslerinin kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlendi. $-\text{M}(\text{hydeten})_2-\text{NC}-\text{Pt}(\text{CN})_2-\text{M}(\text{hydeten})_2-$ genel yapısında siyano köprülü polimerik zincirlerden oluştuğu belirlenen bu komplekslerde *hydeten* ligandının iki N uçları ile merkezi atoma koordine olduğu ortaya çıktı. Ayrıca köprü siyano gruplarının pozisyonlarına bağlı olarak Cu-Pt ve Cd-Pt komplekslerinin 2,2-TT tipi, Zn-Pt kompleksinin ise 2,2-CT tipi zincir yapısına sahip oldukları belirlendi.

Anahtar kelimeler: *Heteronükleer koordinasyon polimerleri, siyano köprülü kompleksler, N-(2-hidroksietil)-etilendiamin kompleksleri, Pt kompleksleri, tek kristal yapılar, termik analiz*

ABSTRACT

SYNTHESIS, DETERMINATION OF SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CYANO BRIDGED POLYMERIC COMPLEXES

İBRAHİM ÖNAL

Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Master Thesis, 64 pages

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

Jury: Prof. Dr. Osman SERİNDAG

Jury: Associate Prof. Dr. Hayati SARI

Jury: Assistant Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

In this study, cyano bridged complexes $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Ni-Pt), $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Cu-Pt), $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Zn-Pt) and $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Cd-Pt) were synthesized. Structure and properties of these complexes were determined by elemental analysis, IR spectrophotometer, thermal and X-Ray single crystal analysis. It was determined from elemental analysis's results that M/L ratio (M: Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II); L: N-(2-hidroksietil)-etilendiamin) is 1/2 in all complexes. $[\text{M}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ general formula was proposed for synthesized four heteronuclear complexes. General information was acquired about structural properties of these complexes from IR spectrums by considering changes at characteristic cyano and *hydeten* peaks. It was understood that cyano group acts as bridge because $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ stretch vibration of cyano groups split into two peaks. Thermal behaviors of complexes were studied using TG, DTG and DTA (DSC) methods. It was seen from analysis's results that at first neutral *hydeten* ligands and then anionic cyano ligands leave from structure at four complexes. Metals were obtained as last product of thermal decomposition. Crystal structures of Cu-Pt, Zn-Pt, and Cd-Pt complexes whose proper single crystals obtained were determined by X-Ray diffraction method.. It was determined that *hydeten* ligands were coordinate to central atom with two N end in these complexes whose structure compose of cyano bridged polymeric chains in $-\text{M}(\text{hydeten})_2-\text{NC}-\text{Pt}(\text{CN})_2-\text{M}(\text{hydeten})_2-$ general structure. It was also established that Cu-Pt and Cd-Pt complexes have 2,2-TT chain structure while Zn-Pt complex has 2,2-CT chain structure according to position of bridged cyano groups.

Key words: *Heteronuclear coordination polymer, cyano-bridged complexes, N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamine complexes, Pt complexes, single crystal structures, thermal analysis*

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, büyük ilgi ve anlayışıyla her türlü problemin üstesinden gelmemde bana yardımcı olan, sabırla beni dinleyip olumlu yönlendirmeleriyle yanımda olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı TÜBİTAK (Proje No:104T205) ve Gaziosmanpaşa Üniversitesine (Proje No:2005/04) teşekkür ederim.

Ders ve tez dönemlerinde bana katkılarını esirgemeyen bölümdeki bütün hocalarıma, araştırma görevlilerine ve öğretim görevlilerine teşekkür ederim.

Gerek laboratuvar gerekse tez hazırlık çalışmalarında büyük desteğini gördüğüm Arş. Gör. Ayşegül ŞENOCAK'a yardımlarından dolayı en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Araştırma laboratuvarlarında birlikte çalıştığımız birçok yardımlarını gördüğüm tüm araştırma görevlisi, doktora ve yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarıma oluşturdukları harika atmosfer için çok teşekkür ederim.

X-ışını tek kristal analiz çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Ondokuzmayıs Üniversitesi Fizik Bölümünden Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Doç. Dr. Ahmet BULUT ve Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Ertan ŞAHİN Beylere çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında, her şartta sevgi, destek ve anlayışlarıyla yanımda olan annem Fadime, Kardeşlerim Hatice ve Samet ÖNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Ve sevgili eşim Gülay ÖNAL'a bana verdiği destek, anlayış, sabır ve motivasyon gücü için minnettarım.

İbrahim ÖNAL

Tokat, 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Siyano Köprülü Polimerik Kompleksler.....	3
1.2. Siyano Ligandının Kimyasal Özellikleri.....	9
1.3. Siyano köprülü polimerik komplekslerin uygulama alanları.....	11
1.4. Siyano Köprülü Polimerik Komplekslerin Hazırlanışı.....	12
1.5. <i>hydeten</i> Ligandı ve Kimyasal Özellikleri.....	12
1.6. Platin Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	14
1.7. Termik Analiz Yöntemleri.....	14
1.7.1. Termogravimetri (TG).....	15
1.7.2. Türevsel Termogravimetri (DTG).....	15
1.7.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA).....	17
1.7.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	17
2. MATERYAL VE METOD.....	18
2.1. Materyal.....	18
2.2. Komplekslerin Hazırlanışı.....	18
2.2.1. [Ni(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	19
2.2.2. [Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	20
2.2.3. [Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	20
2.2.4. [Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	21
2.3. Kullanılan Cihazlar.....	21
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	23
3.1. Elementel Analiz.....	23
3.2. İnfrared (IR) Çalışmaları.....	25
3.2.1. K ₂ [Pt(CN) ₄] Kompleksi ve <i>hydeten</i> Ligandı.....	26
3.2.2. [Ni(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	28
3.2.3. [Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	29
3.2.4. [Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	30
3.2.5. [Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	31
3.3. Termik Analiz Çalışmaları.....	33
3.3.1. [Ni(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	33
3.3.2. [Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	35
3.3.3. [Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	36
3.3.4. [Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	38
3.4. X-Işımları Tek Kristal Çalışmaları.....	41
3.4.1. [Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	41
3.4.2. [Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	45
3.4.3. [Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksi.....	50

4.	ÖNERİLER.....	55
	KAYNAKLAR.....	57
	ÖZGEÇMİŞ.....	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil		
1.1.	Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri	5
1.2.	[Ni(en) ₂ Pd(CN) ₄] Kompleks yapısının 2,2-TT zinciri	6
1.3.	[Ni(cyclen)] ₂ [Pt(CN) ₄] ₂ .6H ₂ O kompleksinin kristal yapısı	6
1.4.	[Zn(hydeten) ₂ Ni(CN) ₄] kompleksinin kristal yapısı	7
1.5.	[Cd(hydeten) ₂ Ni(CN) ₄] kompleksinin kristal yapısı	7
1.6.	[Zn(hydeten) ₂ Pd(CN) ₄] kompleksinin kristal yapısı	8
1.7.	[Cd(hydeten) ₂ Pd(CN) ₄] kompleksinin kristal yapısı	8
1.8.	Siyano ligandının köprü yapıcı olarak farklı bağlanma şekilleri	10
1.9.	Hydten ligandının iki dişli olarak davrandığı [Cd(hydeten) ₂ Pd(CN) ₄] kompleksinin moleküler yapısı	13
1.10.	<i>hydeten</i> ligandının üç dişli olarak davrandığı bir örnek	13
2.1.	Siyano köprülü <i>hydeten</i> polimerik kompleksleri için genel sentez tepkimesi	19
3.1.	Sentezlenen polimerik siyano köprülü heteronükleer metal kompleksleri için önerilen genel yapı	23
3.2.	K ₂ [Pt(CN) ₄] Kompleksinin IR spektrumu	26
3.3.	<i>hydeten</i> ligandının IR spektrumu	27
3.4.	[Ni(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksinin IR spektrumu	28
3.5.	[Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] Kompleksinin IR spektrumu	29
3.6.	[Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksini IR spektrumu	30
3.7.	[Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksini IR spektrumu	31
3.8.	[Ni(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksinin termik analiz eğrileri	33
3.9.	[Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksinin termik analiz eğrileri	35
3.10.	[Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksinin termik analiz eğrileri	36
3.11.	[Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksinin termik analiz eğrileri	38
3.12.	[Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksinin molekül yapısı	42
3.13.	Cu-Pt kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı ve moleküllerarası hidrojen bağlarının gösterimi	44
3.14.	[Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksinin molekül yapısı	46
3.15.	Zn-Pt kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı ve moleküllerarası hidrojen bağlarının gösterimi	49
3.16.	[Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksinin molekül yapısı	51
3.17.	Cd-Pt kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı ve moleküllerarası hidrojen bağlarının gösterimi	54

TABLOLAR LİSTESİ

<u>Tablo</u>		
1.1.	Termik Analiz Teknikleri	16
3.1.	Elementel Analiz Sonuçları	24
3.2.	Bileşiklerin Spektrumlarında Gözlenen Karakteristik Pikler	32
3.3.	Siyano köprülü heteronükleer polimerik komplekslerin TA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar	40
3.4.	Cu-Pt Kompleksine ait kristallografik bilgiler	41
3.5.	Cu-Pt kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	43
3.6.	Cu-Pt kompleksindeki hidrojen bağları (Å , °)	44
3.7.	Zn-Pt kompleksine ait kristallografik veriler	45
3.8.	Zn-Pt kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	48
3.9.	Zn-Pt kompleksindeki hidrojen bağları (Å , °)	49
3.10.	[Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] kompleksine ait kristallografik veriler	50
3.11.	Cd-Pt kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	52
3.12.	Cd-Pt kompleksindeki hidrojen bağları (Å , °)	53

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

IR	Kırmızıötezi titreşim spektroskopisi
TA	Termik analiz
TG	Termogravimetri
DTG	Türevsel termogravimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
<i>hydeten</i>	N-(2-hidroksietil)-etilendiamin

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihi kadar geçmişi olan araştırma merakı, modern bilimle birlikte hayal edilemeyecek gelişmelerin önünü açmıştır. Eğer insanoğlu merak ve araştırma duygularına sahip olmasaydı şüphesiz hala ilkel bir dünyada yaşıyor olacaktık. Bu niteliğimiz bizi 21. yüzyılın bazen inanılması güç teknolojilerine ve uçsuz bucaksız bir evrenin milyarlarca ışık yılı çapındaki sınırlarına kadar getirmiştir. İnsanoğlu hep düşündü, nasıl bir evrende yaşadığını merak etti, kendisini ve çevresini tanımaya çalıştı, yaşam koşullarını geliştirmek için sürekli uğraştı. Tarihimizin birikimleri özellikle 20. yüzyılda bir bilgi patlaması geçirdi. Geçen yüzyılda maddeye dair bir çok bilginin artık ellerimizde olduğunu düşünüyorduk, ama gerçek öyle değildi. Gerçek, önümüzde daha öğreneceğimiz, araştıracağımız, merak edeceğimiz, keşfedeceğimiz bir çok bilginin olduğuydu.

Hızla gelişen modern bilimin en önemli alanlarında birini kimya oluşturmaktadır. Maddenin özellikleri ve etkileşimlerine dair büyük bir sahayı kapsayan kimya araştırmaları önemli gelişmelerin meydana gelmesini sağlamıştır. Kimyanın tarihi oldukça eski olsa da “modern kimya” için 18. y.y.’ın sonları başlangıç kabul edilmektedir. Modern kimyanın babası olarak bilinen Lavoisier 1789’da yazdığı “Temel Kimyaya Giriş” adlı yapıtla kimyada bir devrime yol açmıştır. Artık bilinmektedir ki, hızlı bir gelişme süreci yaşayan kimya, maddenin olduğu her yerde vardır ve hayatın her alanını kapsar.

Kimyanın temel ve önemli bölümlerinden biri de anorganik kimyadır. Anorganik kimya en geniş tanımıyla “organik olmayan her şeyin kimyası” olarak tarif edilebilir. Anorganik kimya son derece geniş bir kapsama sahiptir ve araştırma için sınırsız imkan sağlar. Kimyanın bu alanı özellikle koordinasyon kimyası üzerine yapılan çalışmalarla ön plana çıkmaktadır.

Koordinasyon kimyasının temeli 1895 yılında A. Werner tarafından atılmıştır. Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen değerlik bağ teorisi, nihayet 20. yy.ın başlarında A. Werner tarafından aşılmıştır. Werner’e göre bir katyonun değerlik sayısından başka bir de koordinasyon sayısı vardır. Daha sonra G. N. Lewis tarafından

değerlik bağ ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamaları yapılmıştır. Ayrıca N. V. Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin yapıları açıklanarak koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyası, teorik ve pratik gelişmesini 1945 yılından sonra yapmıştır. Bunun başlıca nedenleri bağ teorilerinin ve enstrümental metodların gelişmesi, susuz ortam tepkimelerinin hız kazanması, çok saf metaller ve bileşikler gerektiren atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılmasıdır.

Metal komplekslerinin doğası ve özellikleri uzun yıllardan beri önemli bir araştırma konusudur. Koordinasyon kimyasının temel kavramlarını geliştirdiği için 1913'te Alfred Werner'e ve 1983'te de anorganik yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin mekanizmalarındaki öncü araştırmalarından dolayı Stanford Üniversitesi'nden Henry Taube'ye Nobel Kimya Ödülü verilmiştir.

Metal komplekslerinin özelliklerini, sentez yöntemlerini, kimyasal bağlanmalarını ve yapılarını inceleyen koordinasyon kimyası bir çok alanda uygulama olanağı bulmaktadır. Koordinasyon bileşikleri kimya endüstrisinde ve canlı hayatında önemli roller oynamaktadır. Metal kompleksleri önemli biyolojik fonksiyonlar üstlenmektedir. Örneğin, bir magnezyum kompleksi olan klorofil ve bitkilerde fotosentez olayında önemli bir role sahipken, demir kompleksleri olan hemoglobin ve miyoglobin oksijen taşınım sisteminde yer almaktadırlar. Kanseri tedavisinde kullanılan *cisplatin* ($\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) kompleksi dünya genelinde kullanılan kemoterapi ilaçlarının üçte birini oluşturmaktadır.

Metal kompleksleri içerisinde özel bir yere sahip olan siyano köprülü polimerik metal komplekslerinin kimya, biyoloji ve materyal bilimi gibi alanlarda farklı uygulamalara sahip oldukları ortaya çıkarılmıştır.

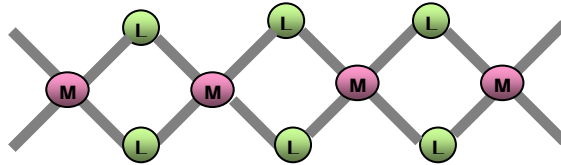
Bu çalışmada, önemli uygulamaları olabileceği bilinen, siyano-köprülü heteronükleer polimerik komplekslerin sentezlenmesi ve elementel analiz, IR spektroskopisi, termik analiz, X-ışını kırınımı yöntemi ile yapısal özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla köprü yapıcı siyano (CN^-) ve şelat yapıcı iki dişli amin türevi

hydeten ligandı kullanarak Ni(II)-Pt(II), Cu(II)-Pt(II), Zn(II)-Pt(II) ve Cd(II)-Pt(II) metal çirtlerinden oluşan yeni heteronükleer polimerik kompleksler literatüre kazandırılmıştır.

1.1. Siyano Köprülü Polimerik Kompleksler

Siyano komplekslerinin on yedinci yüzyıldan günümüze uzanan üç yüzyıllık önemli bir tarihi vardır. Geçiş metallerinin siyano kompleksleri çeşitli bağlanma ve yapısal özelliklerinin yanında birçok kullanım alanına sahip olmasından dolayı materyal kimyasında geniş yer bulmaktadır. Siyano köprülü kompleksler sentezlenerek yapıları aydınlatılan ve kullanım alanları bulunan ilk koordinasyon bileşikleri arasında yer almaktadır (Golub et al., 1979; Hofmann et al., 1897; Sharpe et al., 1976). Son zamanlarda yeni siyano-köprülü homo- ve hetero-nükleer polimerik kompleksler sentezlenip spektral ve yapısal özellikleri belirlenerek kristal yapıları aydınlatılmıştır (Aygün et al., 2005; Efremova et al., 2006; Karadağ et al., 2000; 2004; 2005; Kou et al., 2004; Miroslava et al., 2005; Shek et al., 2002; Smekal et. al., 2001; Zhan et. al., 2000).

Siyano köprülü komplekslerin polimerik yapılar oluşturabilecekleri son 30 yıldır yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Organik polimerlerin aksine anorganik polimerler organik olmayan birçok monomerden (tekrarlayan birimler) oluşan büyük moleküllerdir. Anorganik polimerler genellikle iki metal atomu arasında organik veya anorganik köprüler içermektedir:

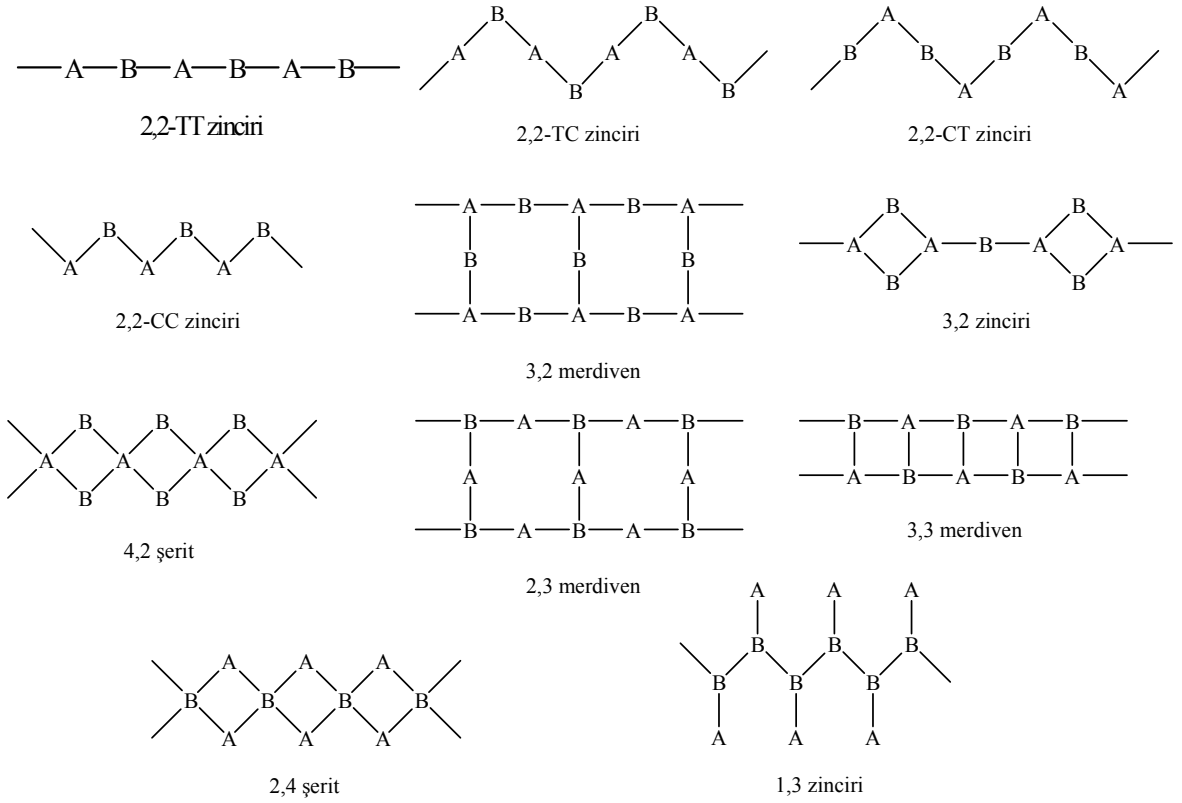


Bu köprüler zincir boyunca metal atomları arasındaki bağlantıyı oluştururlar (Pittman et. al., 1990; Roy, 1995).

Polimerik metal kompleksleri özellikle metal-metal veya metal-ligant-metal köprü bağlantılarından oluşan makromoleküler yapılar olup bir, iki veya üç boyutlu yapıda olabilir. Bu tür kompleksler kimya, biyoloji ve materyal bilimi gibi farklı alanlarda uygulama alanlarına sahip olmalarından dolayı son zamanlarda bir çok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Böyle yapılar çok işlevli olarak katalizör, doğrusal olmayan optik, moleküler mıknatıs, moleküler elek, moleküler tanıyıcı ve iyon değiştirici materyaller gibi bir çok uygulama alanı bulmuştur (Kumar et al., 1998; Keller et al., 1999; Lin et al., 1998; Groeneman et al., 1998).

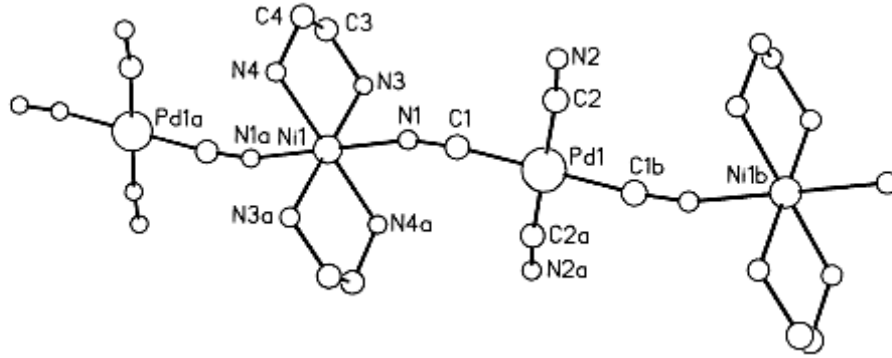
Fonksiyonel polimerik siyano kompleksleri iki veya çok dişli ligantlar kullanılarak hazırlanabilmektedir. Bu tür maddeler köprü gruplarla ve moleküller arası etkileşimlerle istiflenip kristal yapıları oluştururlar. Bu üç boyutlu yapılar çeşitli boyutlarda örgü boşlukları ve kanallar içerirler. Kullanılan ligantın türüne ve bağlanma şekline göre değişik yapılarda polimerler elde edilebilmektedir. Bu tür boşlukların yapısına ve büyüklüğüne bağlı olarak elde edilecek kompleksler konuk-konak davranışı gösterebilmekte ve bunun sonucunda çeşitli kimyasal maddelerin tutulmasında kullanılabilirler (Cram, 1988; Iwamoto, 1996; Kim et al., 1996).

Yapısal olarak bakıldığında siyono köprülü polimerik komplekslerin tek boyutlu sistemleri bir yönde uzayan zincirler içerir. Bu yapılar doğrusal, zigzag, merdiven, şerit ve boru benzeri düzenlerde zincirler oluşturabilirler (Şekil 1.1.). Bu zincirlerde yapı taşları μ_2 -köprülü siyano grupları tarafından bağlanır. $-A-B-A-B-A-B-$ olarak gösterilen değişken bloklu basit zincir bir 2,2 zinciri olarak belirtilir. Bu gösterimde A harfi katyonik bloğu (tuğla), B harfi siyano kompleks anyonunu (harç) gösterir. Bloğun merkez atomuna bağlı olan köprü siyano gruplarının pozisyonlarını göstermek için T (*trans*), C (*cis*), F (*fac*) veya M (*mer*) sembolleri kullanılmaktadır.



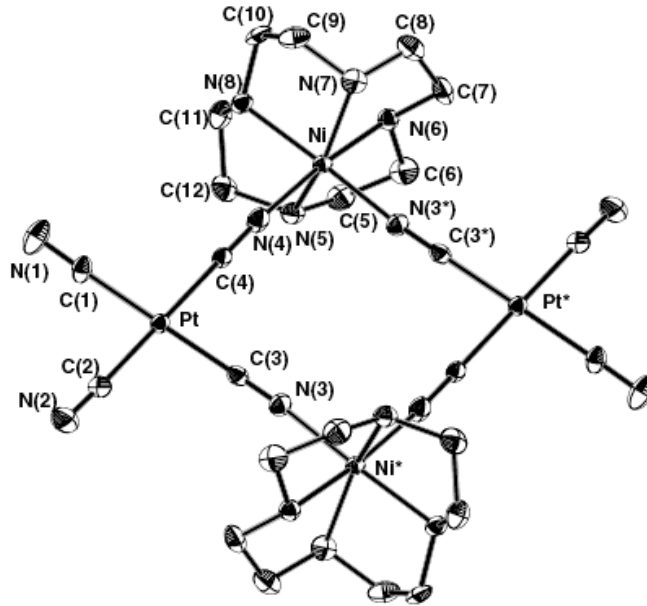
Şekil 1.1. Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri

Siyano köprülü polimerik komplekslerde kullanılan $[M(CN)_4]^{2-}$ yapısındaki anyonlarda bulunan dört siyano grubunun köprü oluşturabilme özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Ancak iki siyano grubunun köprü karakterde olması daha sık rastlanan bir durumdur. Bu tür yapıların doğrusal 2,2-TT veya -CT, -TC, -CC biçimindeki zigzag benzeri zincirler oluşturduğu görülmüştür. Bu yapılardan daha yaygın olan 2,2-TT zinciri ilk kez $[Ni(en)_2Pd(CN)_4]$ 'de bulunmuştur (Şekil 1.2.; Rugg et al., 1971). 2,2-CT şeklindeki zincire ise $[Ni(bpy)_2Ni(CN)_4]$ kompleksinde rastlanmıştır (Černák et al, 2000). Bu kompleks hacimli bpy (bipiridin) ligantlarının köprü siyano grupları üzerine oluşturduğu baskıdan dolayı *cis*- düzenlemede meydana gelmiştir.



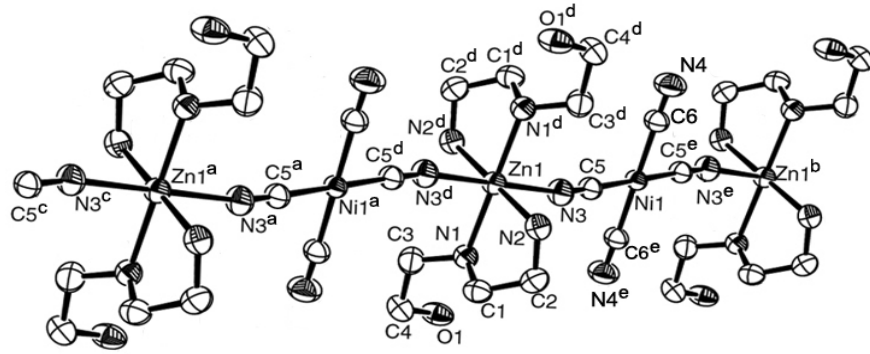
Şekil 1.2. $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ Kompleks yapısının 2,2-TT zinciri

$[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ siyano köprülü kompleksinde her bir Ni(II) atomu cyclen ligandının dört azot atomu ve *cis*- şeklindeki siyano gruplarının iki azot atomu tarafından oktahedral olarak koordine edilmiştir. 2,2-CC zincirine sahip olan kompleksin kristal yapısı Şekil 1.3.'de görülmektedir (Yeung et al., 2006).

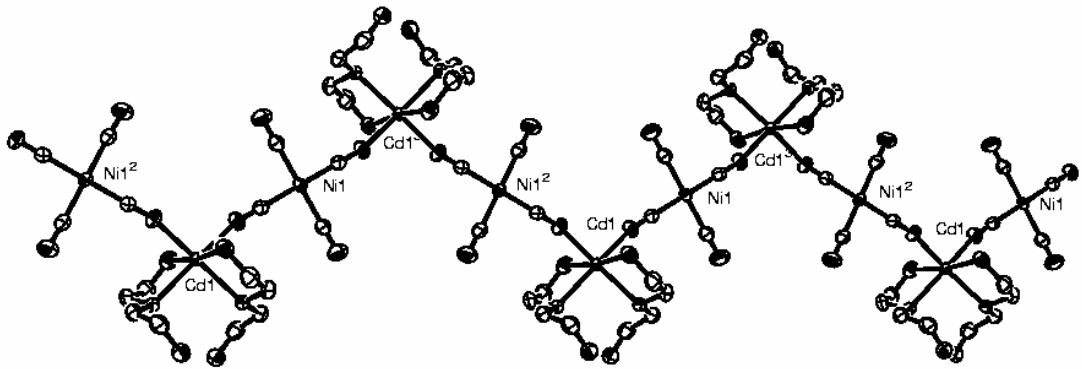


Şekil 1.3. $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı

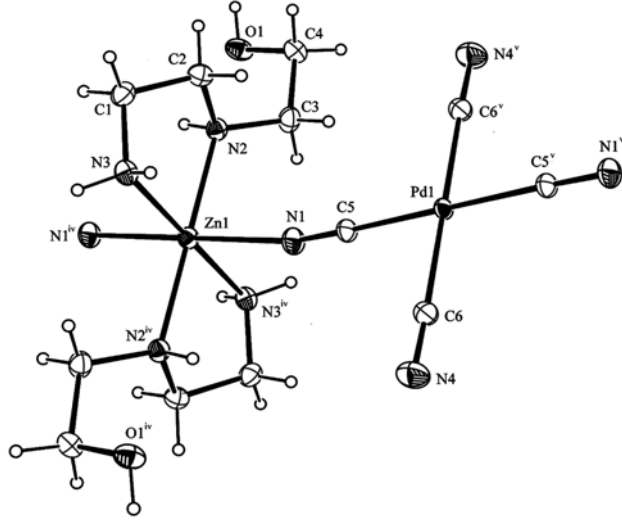
Sentezlenerek yapıları aydınlatılan dört polimerik siyano kompleksinin molekül yapıları Şekil 1.4. ve Şekil 1.5.'de gösterilmiştir. *hydeten* ligandı kullanılan bu kompleksler yapı ve kullanılan ligantlar bakımından, bu çalışmada sentezlenen komplekslere benzemektedirler. $[Zn(hydeten)_2Ni(CN)_4]$ kompleksi 2,2-TT (Şekil 1.4.), $[Cd(hydeten)_2Ni(CN)_4]$ kompleksi 2,2-CT (Şekil 1.5.), $[Zn(hydeten)_2Pd(CN)_4]$ kompleksi 2,2-TT (Şekil 1.6.) ve $[Cd(hydeten)_2Pd(CN)_4]$ kompleksi 2,2-CT (Şekil 1.7.) şeklindeki polimerik zincirlerden oluşmaktadır.



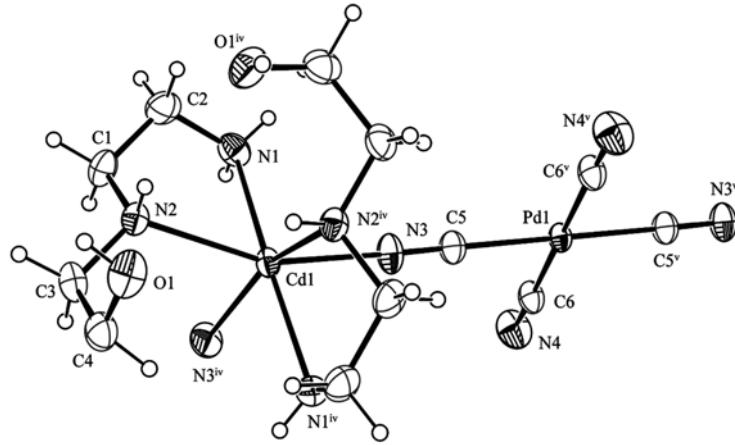
Şekil 1.4. $[Zn(hydeten)_2Ni(CN)_4]$ kompleksinin kristal yapısı (Karadağ et. al, 2004)



Şekil 1.5. $[Cd(hydeten)_2Ni(CN)_4]$ kompleksinin kristal yapısı (Karadağ et al., 2005)



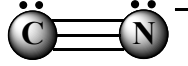
Şekil 1.6. $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin kristal yapısı



Şekil 1.7. $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin kristal yapısı

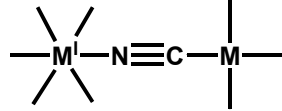
1.2. Siyano Ligandının Kimyasal Özellikleri

Siyano grubunun çeşitli merkez atomlara bağlanma yeteneği, organometalik ve koordinasyon kimyasında, çeşitli büyük moleküllerin sentezinde ve supramoleküler kimya alanında bir, iki veya üç boyutlu yapıların sentezinde kullanılmaktadır.



Siyano ligandı hem σ -verici ($L \rightarrow M$) hem de π -alıcı ($M \rightarrow L$) olarak davranması, negatif yükü ve çift karakterli (ambidant) özelliğinden dolayı çok yönlü bir liganttır. Spektrokimyasal seride CO'den sonra en kuvvetli liganttır.

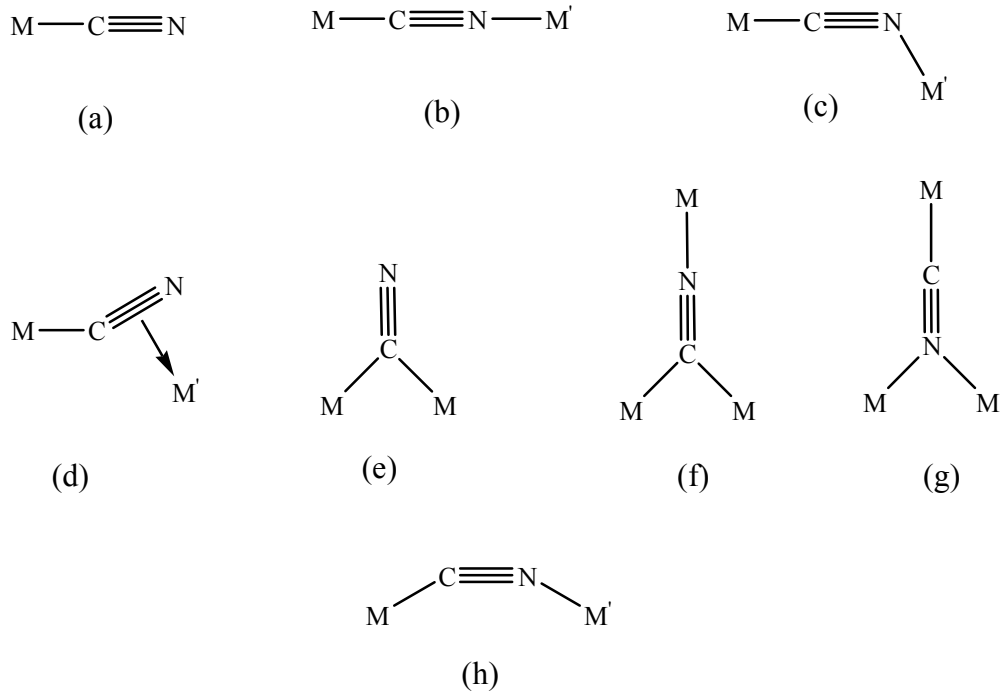
Farklı potansiyel verici atomlara sahip olan bir liganda çift karakterli denilmektedir. Siyano ligandı hem karbon hem de azot ucundan metale koordine olabildiği için ambidanttır. Bu özelliğinden dolayı da polimerik kompleks sentezinde köprü yapıcı ligant olarak kullanılmaktadır.



Siyano ligandının tek boyutlu siyano komplekslerinde karşımıza çıkan en yaygın iki bağlanma şekli vardır. Siyano grubu karbon atomuyla bir uç ligant olarak veya hem karbon hem de azot atomlarıyla bağlanarak μ_2 -köprü ligantı olarak davranabilmektedir. Siyano grubunun C ucu kuvvetli alan etkisi oluştururken, N ucu ile amonyaktan daha düşük ligant alan kuvvetiyle orta kuvvette ligant olarak davranır (Sharpe, 1976). $M-C \equiv N$ açısı neredeyse doğrusaldır veya kristal paketlenme kuvvetlerinden dolayı doğrusallıktan küçük miktarda sapar. Diğer yandan, köprü ligant olarak davranması durumunda $C-N \equiv M'$ açısının değeri yaklaşık $120^\circ C$ 'den $180^\circ C$ 'ye kadar geniş bir aralık üzerinde değişebilmektedir (Černák et al., 2000). Bu durum için Vahrenkamp tarafından bir açıklama ileri sürülmüştür: $M-C \equiv (N)$ bağında π bağlanması önemli bir rol oynarken, $M-$

$N\equiv(C)$ bağında bu yoktur (Vahrenkampf et. al., 1997). Bu tür açılmal bağların kısmi iyonik karakter sergilediği ileri sürülebilir.

Diğerlerine göre daha çok gözlenen uç C-bağlı köprü şekli (a) ve doğrusal köprülü yapılar (b) ve bunlara göre daha az rastlanan (d)- (h) köprü yapıları Şekil 1.6'da verilmiştir. Köprü geometrisinde doğrusallıktan sapmalar yaygın bir şekilde gözlenmektedir (c) (Pilkington et al., 2003).



Şekil 1.8. Siyano ligandının köprü yapıcı olarak farklı bağlanma şekilleri

Siyano grupları, bahsedilen koordine bağlardan başka hidrojen bağı da oluşturabilir. Uç ligant olarak siyano grubu $CN\cdots H-X$ tipi ikili veya basit hidrojen bağına katılabilir. Bu durum hidrojen bağı oluşturulan yapıların paketlenmesi ve kararlılığı artırması açısından önemli bir rol oynar (Orendac et. al., 1995).

1.3. Siyano köprülü polimerik komplekslerin uygulama alanları

a. Siyano komplekslerin canlı-taklit (bio-mimic) modeller, katalizörler, absorpsiyon maddeleri ve doğrusal-olmayan (nonlinear) optikler olarak kullanımları araştırılmış ve uygulamaları gerçekleştirilmiştir (Iwamoto et al., 1993; 1995; Kim et al., 1996; Kitazawa et al., 1994).

b. Siyano köprülü kompleksler zeolit tipi doğal minerallere benzer (mineralomimetik yapılar) ve konak-konuk ilişkisine sahip çeşitli yapılar oluşturabildiklerinden; iyon değiştiriciler, molekül elekler veya gaz depolama materyalleri olarak kullanılırlar. Örneğin, hekzasiyano- ve pentasiyanonitrosil kompleksleri gazları ayırmada, hekzasiyanoferratlar da sulu çözeltilerden gümüş iyonu birikimi veya radyoaktif atık sulardan radyoaktif sezyum absorpsiyonu için kullanılırlar (Abrahams et al., 1990; Iwamoto et al., 1996; Kämper et al., 1979; Soma et al., 1996).

c. Siyano komplekslerinin homo- ve heterobimetallik katalizörler, nano-boyutlu tozlar ve ışık-algılayıcılar olarak kullanımları da rapor edilmiştir (Boellaard et al., 1994; Brahmi et al., 1998; 1999; Ferrere et al., 2000; Sadaoka et al., 1998).

d. İki boyutlu siyano kompleksleri çok tabakalı ince filmler oluşturabilirler (Bell et al., 1994; Kimizuki et al., 1994).

e. $[M(CN)_6]^{n-}$ (M=Geçiş metali) ve metal iyonlarından (örneğin; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) türetilen siyano-köprülü iki metalli bileşikler moleküler mıknatısların eldesinde kullanılmaktadır (Ferlay et al., 1999; Ohba et al., 1997).

f. Siyano-köprülü iki çekirdekli kompleksler; yapısal, redoks, spektroskopik ve yük transferi özelliklerinden dolayı elektrokromik cihazlar, güneş enerjisi çevrimi, manyetizma v.b. elektronik özellikler için potansiyel uygulama alanlarına sahiptir (Laidler et al., 1993; Vahrenkamp et al., 1997).

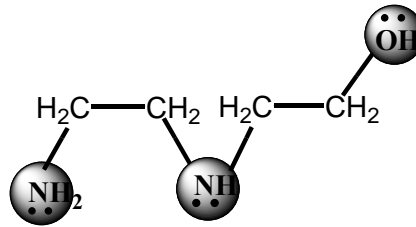
1.4. Siyano Köprülü Polimerik Komplekslerin Hazırlanışı

Siyano köprülü polimerik komplekslerin sentezi için genelde “tuğla (brick) ve harç (mortar)” yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemin işleyişi biri uygun ligantlarla koordine olan merkez metal atomu (tuğla), diğeri siyano ligandları ile koordine olan kompleks anyonu (harç) olan iki moleküler öncü yapı taşının kullanımına dayanır. Yapının bir yönde polimerleşmesi için tuğladaki merkez atomun koordinasyonunun doymamış olması ve boş koordinasyon merkezleri içermesi gerekmektedir. Bu yöntemin kullanıldığı ilk sentezlerden biri olarak oda sıcaklığında sentezlenen $[\text{Fe}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_3$ ve $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleksleri örnek verilebilir (Colacio et al., 1998).

Siyano grupları polar karakter sergiler ve bu yüzden hidrojen bağı yapabilirler. Bunun bir sonucu olarak siyano köprülü kompleksler kolaylıkla suda çözünür ve sentezler çoğunlukla sulu ortamda yapılır. Sulu bir çözeltiyeye bazen metanol, etanol veya asetonitril çözücülerinin eklenmesi kullanılan organik ligandın daha iyi çözünmesi için gerekebilir.

1.5. hydeten Ligandı ve Kimyasal Özellikleri

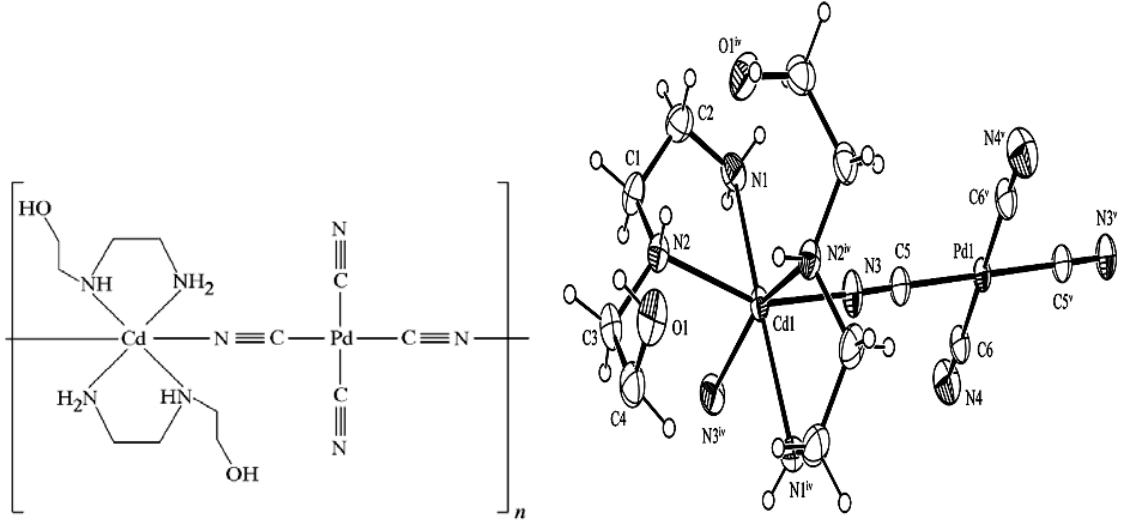
N-(2-hidroksietil)-etilendiamin [2-(2-aminoetilamino)-etanol] (*hydeten*) molekülü potansiyel olarak üç farklı atomu ile metale koordine olabilecek yapıda bir liganttır:



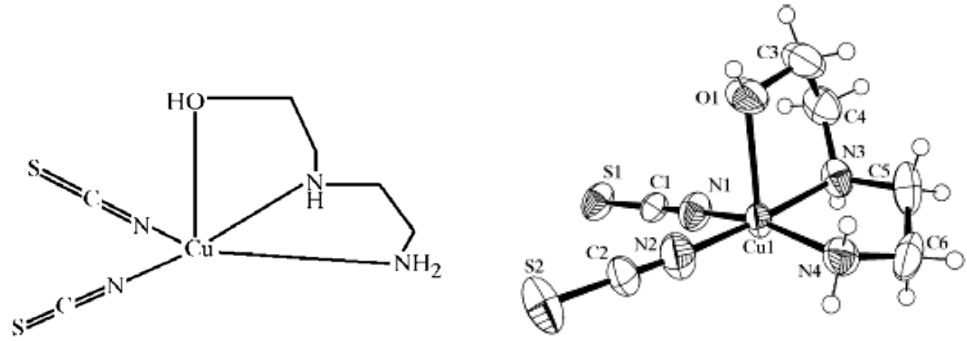
hydeten

Ligandın iki azot atomu üzerinden metale koordine olması en olası durumdur ve böylece ikidışli bir ligant olarak davranarak şelat kompleksler oluşturur. Bilindiği gibi bir ligandın

metale birden fazla atomu ile koordine olması kompleksin kararlılığını artırır. *hydeten* için nadir görülen bir durum ise, üç dişli ligant olarak davranmasıdır. Bu ligandın iki ve üç dişli olarak davrandığı iki farklı kompleks Şekil 1.7. ve 1.8.'de verilmiştir.



Şekil 1.9. *hydeten* ligandının iki dişli olarak davrandığı $[Cd(hydeten)_2Pd(CN)_4]$ kompleksinin moleküler yapısı (Karadağ et. al., 2006)

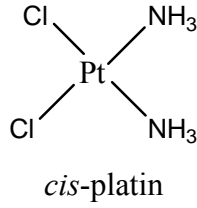


Şekil 1.10. *hydeten* ligandının üç dişli olarak davrandığı bir örnek (Paşaoğlu and Karadağ et. al., 2005).

Ayrıca literatürde *hydreten* ligandının kanser tedavisinde kullanılan Pt(II) komplekslerinde önemli işlevlere sahip olabileceğine ilişkin çalışmalar bulunmaktadır (Sharma ve Mclaughlin, 2004; Joley et al., 2001)

1.6. Platin Komplekslerinin Kullanım Alanları

Pt(II) komplekslerinin antitümör özellikleri 1960'lı yıllardan beri bilinmektedir (Rosenberg, 1965; 1969; 1970). Ticari bir bileşik olan *cisplatin* ($\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) kompleksi hala en yaygın kullanılan kemoterapi ilacıdır.



Trevor W. Hambley yayınladığı bir makalede Pt komplekslerinin kimyasal yapısının ilaçlarının aktivitesi üzerine etkilerini incelemiştir (Hambley, 1997). Yapılan başka bir araştırmada ise *cis-platin*'deki NH_3 ligandının primer aminlerle (özellikle halkalı aminler) yerdeğiştirmesi sonucu kompleksin antitümör özelliğinin artabildiği gösterilmiştir (Cleara, 1978; Rochon ve Melanson, 1986). Antitümör özelliği olan Pt(II)-aromatik amin bileşikleri, $\text{trans-Pt}(4\text{-EtPhNH}_2)_2$ ve $\text{trans-Pt}(4\text{-iso-PrPhNH}_2)_2$ Rochon ve Bonnier tarafından çalışılmıştır (Rochon ve Bonnier, 2006).

1.7. Termik Analiz Yöntemleri

Kontrollü bir program ile sıcaklığı artırılan numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin (kütle, enerji, boyut, iletkenlik, magnetik özellik vs.) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknikler topluluğuna termik analiz (TA) denir. Isıtmayla numunede meydana gelen faz geçişi, erime, süblimleşme, termik bozunma, camsı geçiş,

oksidlenme, buharlaşma, heterojen kataliz, katılma ve çift bozunma gibi olaylar TA teknikleri kullanılarak aydınlatılabilir.

Tablo 1.1.'de ölçülen özelliğe göre sınıflandırılmış TA teknikleri gösterilmektedir. En yaygın kullanılan termik analiz teknikleri termogravimetri, türevsel termogravimetri, diferansiyel termik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri olarak sıralanabilir. Bu tekniklerin özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

1.7.1. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri, bir numunenin sıcaklığı artırılıyorken, kütlesinin kontrollü bir program ile sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Termogravimetrik eğri numune kütlesindeki değişimin sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilir.

Bir numunenin kütlesi, sıcaklık artarken aynı kalır veya azalır (atmosferle etkileşime girmediği sürece). Numune kütlesindeki değişim kalan kütle, yüzde veya fraksiyonel kütle kaybı olarak gösterilebilir.

Genellikle ısıtma sonucunda maddede ayrışma tepkimeleri ile uçucu ürünler oluşur ve kütle kaybı meydana gelir. Programlı bir sıcaklık artışı sırasında maddenin bozunmasıyla oluşan uçucu ürünler TG eğrisinde kütle kaybı basamakları ile belirlenir.

1.7.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)

Türevsel termogravimetri, numunenin kütle kaybı hızının numune sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedildiği bir yöntemdir. DTG eğrisi yakın sıcaklıklarda meydana gelen iki veya daha fazla olayın ayrımını TG'den daha iyi gösterir. Ayrıca DTG eğrilerinin diğer TA teknikleri ile yapılan ölçüm sonuçları ile kıyaslanması daha kolaydır. DTG

eğrisinde pikler farklı basamaklardaki kütle değişimlerine denk gelir. Pik sıcaklığı TG eğrisindeki gözlemlenen kütle değişimin dönüm noktasını gösterir.

Tablo 1.1. Termik Analiz Teknikleri

Özellik Tipi	Ölçülen Fiziksel Özellik	Teknik İsmi ve Kısaltma	
Ağırlık	Örnek Ağırlığı	Termogravimetri*	TG*
	Ağırlık Kaybı Oranı	Türevsel Termogravimetri*	DTG*
Termal	Örnek Sıcaklığı	Isınma (veya Soğuma) Eğrisi*	-
	Örnek ve Standart Arasındaki Sıcaklık Farkı	Diferansiyel Termal Analiz*	DTA*
	Örnek ve Standart Arasındaki Enerji Farkı	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi*	DSC*
	Özel Isıtma	Dinamik Adyabatik Kalorimetri	DAC
Boyutsal	Örneğin Boyut ve Hacmi	Dilatometri*	-
Mekaniksel	Bastırılabilirlik, Uzayabilirlik	Termomekanik Analiz	TMA
	Katılık, İslanabilirlik	Burulma Örgüsü Analizi	-
Elektriksel	Direnç, İletkenlik	Elektro termal Analiz	ETA
Magnetik	Magnetik Suseptibilite, Kuvvet	Termomagnetometri	-
Uçucu Ürünler	Uçucu Ürünlerin Toplam Miktarı	Salınan Gaz Belirlenmesi*	EGD*
	Özel Uçucu Ürünlerin Doğası ve Miktarı	Salınan Gaz Analizi*	EGA*
	Uçucu Ürünlerin Basıncı	Termal Uçuculuk Analizi	-
	Yoğunlaşan Taneciklerin Miktarı	Termopartiküler Analiz	-

* ICTA tarafından tavsiye edilen isim ve kısaltmalar

1.7.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)

Aynı şartlar altında ısıtılan (veya soğutulan) numune ve inert referans madde arasındaki sıcaklık farkının, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği tekniğe Diferansiyel Termik Analiz denir.

Isıtma işlemi esnasında ısı açığa çıkaran fiziksel veya kimyasal bir olay meydana geliyorsa, numune sıcaklığı referans madde sıcaklığına göre geçici bir süre yükselir ve bu durum DTA eğrisinde ekzotermik bir pik olarak gözlenir. Bunun tersine olay ısı alarak gerçekleşiyorsa, numune sıcaklığı referansa göre geçici olarak düşer ve bu durumda DTA eğrisinde endotermik bir pik gözlenir.

1.7.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Numune ve referans madde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutuluyorken numune ve referans madde arasındaki enerji farklarının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü TA tekniğidir. DSC’de numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını sıfır yapmak için verilen veya alınan enerji miktarı ölçülür. Bu teknikte DTA’da olduğu gibi numune ve referansın termik özelliklerinin tamamen uyması da gerekmez.

DSC’de pik alanları dönüşüm ısısı ile doğrudan orantılı olduğu için tepkime ısısı, dönüşüm ısısı ve özgül ısı gibi kantitatif ölçümlerde daha kullanışlıdır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

Yapılan çalışmalarda polimerik kompleks yapıları oluşturan geçiş metallerinin aşağıda belirtilen tuzları kullanılmıştır.

Ni(II): NiCl₂.6H₂O (Surchem)

Pt(II): PtCl₂ (Merc, Aldrich)

Cu(II): CuCl₂.2H₂O (Merc)

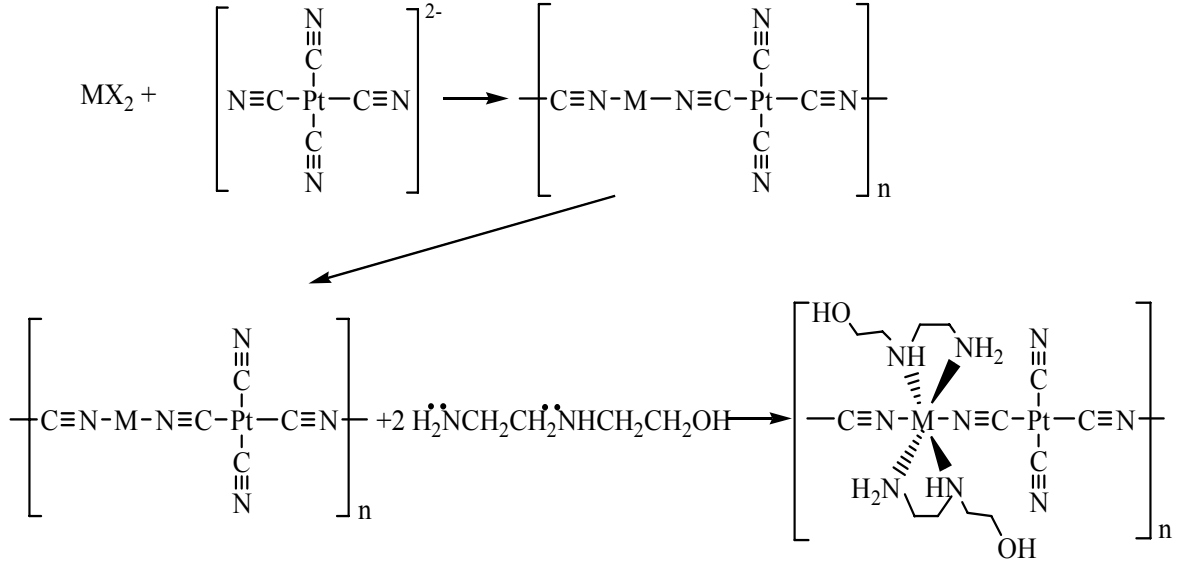
Zn(II): ZnCl₂ (Panreac)

Cd(II): CdSO₄.8/3H₂O (Sigma)

Köprü yapıcı ligant olarak siyano anyonunun potasyum tuzu: KCN (Merc); şelat yapıcı ligant olarak N-verici iki dişli amin türevi: 2-(2-aminoetilamino)etanol (*hydeten*) (Aldrich, Fluka); çözücü olarak deiyonize su, etanol (Merc) ve metanol (Merc) kullanılmıştır.

2.2. Komplekslerin Hazırlanışı

Siyano köprülü heteronükleer polimerik komplekslerin sentezinde kullanılan “tuğla ve harç yöntemi” ile ilgili bilgi Bölüm 1.4.’te verilmişti. Yapılan sentezlerde bu yöntem kullanılmıştır. Harç olarak [Pt(CN)₄]²⁻ kompleks iyonu ve tuğla olarak ta [M(*hydeten*)₂]⁺ katyonu kullanılarak elde edilen komplekslerin sentezi için genel bir tepkime mekanizması Şekil 2.1.’de gösterildiği gibi önerilmiştir.



Şekil 2.1. Siyano köprülü *hydeten* polimerik kompleksleri için genel sentez tepkimesi

2.2.1. [Ni(*hydeten*)₂Pt(CN)₄] Kompleksi

Su-etanol karışımında süspansiyonu oluşturulan PtCl₂ (0.106 g, 0.39 mmol) üzerine KCN (4 emol, 0.104 g) eklendi. Açık kahverengine dönüşen ve berraklaşan çözeltiliye suda çözülen NiCl₂.6H₂O (1 emol, 0.095 g) eklendi. Bu işlemin ardından bulanık açık mavi renge dönüşen karışım, behere tartılan *hydeten* (2 emol, 0.083 g) üzerine bir baget yardımıyla eklendi. Oluşan pembe bulanık karışım 10–15 dakika karıştırıldıktan sonra bol su ve etanol ile yıkanarak süzüldü ve çökelek oda şartlarında kurumaya bırakıldı. Daha sonra ürün tartıldı ve yüzde verim hesaplandı.

Ürün miktarı: 51 mg

Verim: % 22.6

2.2.2. [Cu(*hydeten*)₂Pt(CN)₄] Kompleksi

PtCl₂ tuzu (0.1 g, 0.38 mmol) su-etanol karışımında çözülerek üzerien KCN (4 emol, 0.098 g) eklendi. Açık kahverengiye dönüşen ve berraklaşan çözeltiye suda çözülen CuCl₂.2H₂O (1 emol, 0.064 g) eklendi. Bu işlemin ardından oluşan bulanık açık yeşil renkli karışım behere tartılan *hydeten* (2 emol, 0.078 g) üzerine bir baget yardımıyla eklendi. Oluşan koyu mavi berrak çözelti 10–15 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Bir-iki hafta içerisinde mavi kristaller elde edildi. Kristaller toplanarak tartıldı ve yüzde verim hesabı yapıldı.

Ürün miktarı: 71 mg

Verim: %29.68

2.2.3. [Zn(*hydeten*)₂Pt(CN)₄] Kompleksi

Su-etanol karışımında çözülen PtCl₂ tuzu (0.077 g, 0.29 mmol) üzerine KCN (4 emol, 0.075 g) eklendi. Açık kahverengine dönüşen ve berraklaşan çözeltiye alkolde çözülen ZnCl₂ (1 emol, 0.039 g) eklendi. Bu işlemin ardından bulanık sarı-krem renkli karışıma dönüşen çözelti behere tartılan *hydeten* (2 emol, 0.061 g) üzerine bir baget yardımıyla eklendi. Oluşan açık sarı berrak çözelti 10–15 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Bir hafta içerisinde renksiz tek kristaller elde edildi ve kristaller toplanarak su ve etanolde yıkandı, oda şartlarında kurutulup tartılarak yüzde verim bulundu.

Ürün miktarı: 153 mg

Verim: %92.26

2.2.4. [Cd(*hydeten*)₂Pt(CN)₄] Kompleksi

PtCl₂ tuzunun (0.089 g, 0.33 mmol) su-etanol karışımındaki süspansiyonu üzerine KCN (4 emol, 0.087 g) eklendi. Açık kahverengine dönüşen ve berraklaşan çözeltiliye suda çözülen CdSO₄.8/3H₂O (1 emol, 0.086 g) eklendi. Bu işlemin ardından bulanık sarı-krem rengi karışıma dönüşen çözelti behere tartılan *hydeten* (2 emol, 0.069 g) üzerine bir baget yardımıyla eklendi. Oluşan krem rengi berrak çözelti 10–15 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Bir hafta içerisinde elde edilen renksiz tek kristaller süzülerek ayrıldı ve yüzde verim hesabı yapıldı.

Ürün miktarı: 154 mg

Verim: %74.25

2.3. Kullanılan Cihazlar

1. Elementel analizler standart yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (TÜBİTAK Ankara Test and Analiz Laboratuvarı).

2. Komplekslerin IR spektrumları KBr diskleri hazırlanarak “Jasco FT/IR 340 spektrofotometre cihazı” (Gaziosmanpaşa Üniv. Kimya Bölümü, Tokat) ile 4000-200 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

3. Komplekslerin termik analiz çalışmaları “Perkin-Elmer Diamond TG/DTA termik analiz” (Gaziosmanpaşa Üniv. Kimya Bölümü, Tokat) cihazı kullanılarak; TG, DTG, DTA ve DSC (DTA sinyallerinin dönüşümü ile) eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

Referans : α -Al₂O₃

Isıtma Hızı : 10 °C/dak.

Kroze : Platin kroze

Atmosfer	: İnerit azot atmosferi
Gaz akış hızı	: 200 ml/dak.
Numune miktarı	: ~10 mg
Sıcaklık aralığı	: 35-1000 °C

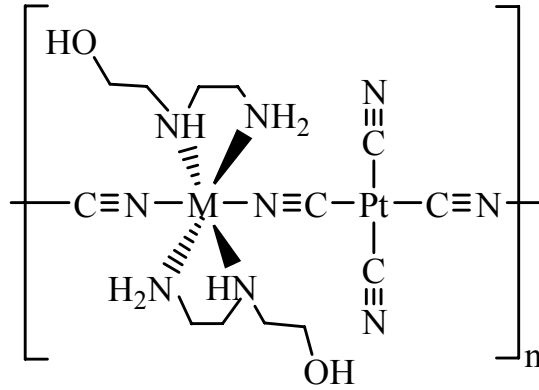
4. Cu-Pt kompleksinin X-ışınları tek kristal analizi için “Rigaku R–AXIS RAPID–S” difraktometresi kullanıldı. Veri toplamak için grafit-monokromatize MoK_α ışınması ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ve tek görüntü için salınım taramaları tekniği kullanıldı. Yoğunlukların integrasyonu, Lorentz ve polarizasyon etkileri için düzeltme ve hücre arıtması CrystalClear yazılımı ile gerçekleştirildi (Rigaku, 2005). Yapılar doğrudan yöntemlerle çözüldü (SHELXS–97) (Sheldrick, 1997).

Zn-Pt ve Cd-Pt komplekslerinin X-ışınları tek kristal analizleri ise Stoe IPDS 2 difraktometresi ile MoK_α ışınması ($\lambda = 0.712019 \text{ \AA}$) kullanılarak yapıldı. Veri toplamada Stoe X-AREA, hücre arıtılmasında Stoe X-AREA, veri indirgemedede Stoe X-RED, yapı çözümü SHELXS97 programları kullanılarak yapıldı. Moleküler grafikler ORTEP-3 (Farrugia, 1997) ve PLATON (Spek, 2005), yayınlamak için materyal hazırlamak için WinGX (Farrugia, 1999) yazılımı kullanıldı.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Elementel Analiz

Komplekslerin molekül kütleleri, elementel analiz sonuçları, verimleri ve renkleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Ni-Pt ve Cu-Pt kompleksleri renkli, Zn-Pt ve Cd-Pt kompleksleri ise renksiz olarak elde edilmiştir. Zn-Pt ve Cd-Pt kompleksleri yüksek verimde, Ni-Pt ve Cu-Pt kompleksleri ise düşük verimde elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçları dikkate alındığında metal:*hydeten* oranının bütün kompleksler için 1:2 olduğu, olduğu görülmüştür. Bulunan bu metal:lignat oranları hem TA tekniği hem de X-ışınları tek kristal çalışmaları ile de doğrulanmıştır. Elde edilen bu sonuçlardan *hydeten* ligandının iki dişli olarak davrandığı ve komplekslerin genel yapısının $[M(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ $[M= \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}) \text{ ve } \text{Cd}(\text{II})]$ şeklinde olduğu söylenebilir. Bu kompleksler için önerilen yapı Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Sentezlenen polimerik siyano köprülü heteronükleer metal kompleksleri için önerilen genel yapı

Tablo 3.1. Elementel Analiz Sonuçları

Kompleks	MA (g/mol)	%C		%H		%N		% Verim	Renk
		Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.		
[Ni(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] C ₁₂ H ₂₄ N ₈ O ₂ NiPt	566.16	25,46	26,35	4,27	4,18	19,79	20,73	22.6	lila
[Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] C ₁₂ H ₂₄ N ₈ O ₂ CuPt	571.02	25,24	25,64	4,24	4,07	19,62	19,64	29.68	mavi
[Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] C ₁₂ H ₂₄ N ₈ O ₂ ZnPt	572.86	25,16	25,31	4,22	3,94	19,56	19,6	92.26	beyaz
[Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄] C ₁₂ H ₂₄ N ₈ O ₂ PtCd	619.88	23,25	23,39	3,90	3,10	18,08	18,10	74.25	beyaz

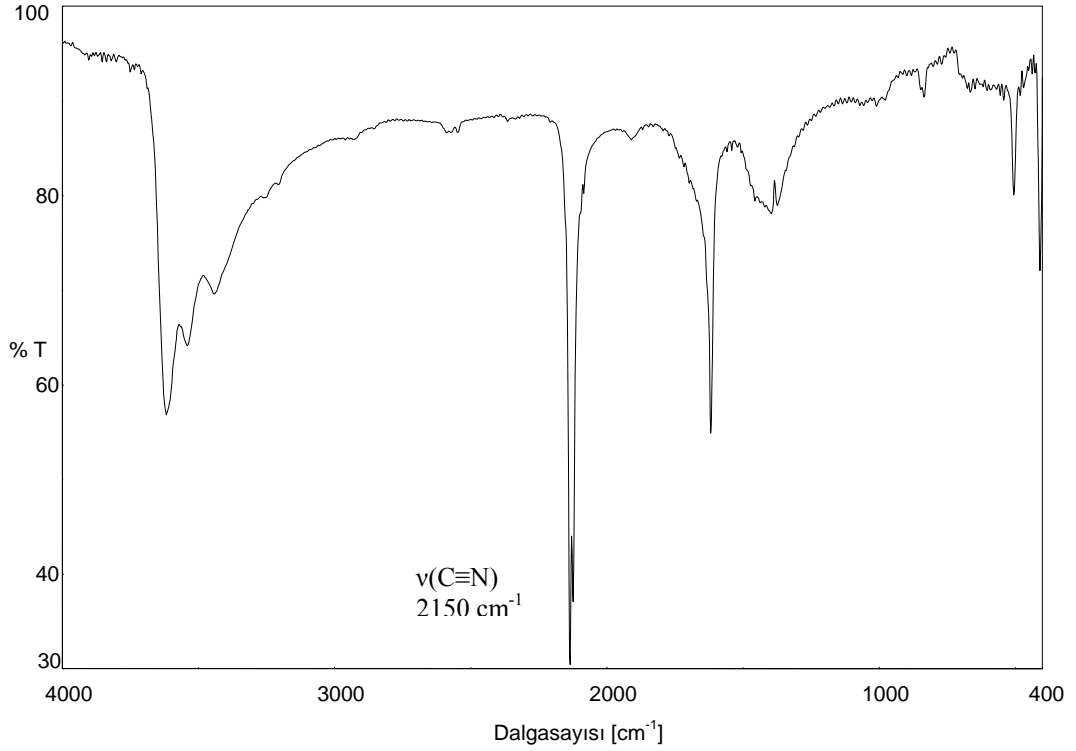
3.2. İnfıred (IR) Çalışmaları

Bu çalışmada sentezlenen heteronükleer siyano köprülü polimerik komplekslerin IR spektrumları alınıp bu yapılaraya ait karakteristik pikler belirlenmiştir. Ayrıca sentezlerde öncü yapı olarak kullanılan $K_2[Pt(CN)_4]$ kompleksinin ve *hydeten* ligandının spektrumları da alınarak karşılaştırma amacı ile kullanılmıştır.

IR spektrumlarının incelenmesi ile yapı hakkında genel bilgi edinilebilmektedir. Spektrumlarda gözlenen titreşim piklerinin frekanslarından, şiddetinden ve şekillerinden komplekslerde hangi grupların bulunduğu, ligantların merkezi metal atomlarına ne şekilde koordine oldukları, köprülü yapı oluşup oluşmadığı, kristal suyu ve hidrojen bağının olup olmadığı tespit edilmeye çalışıldı.

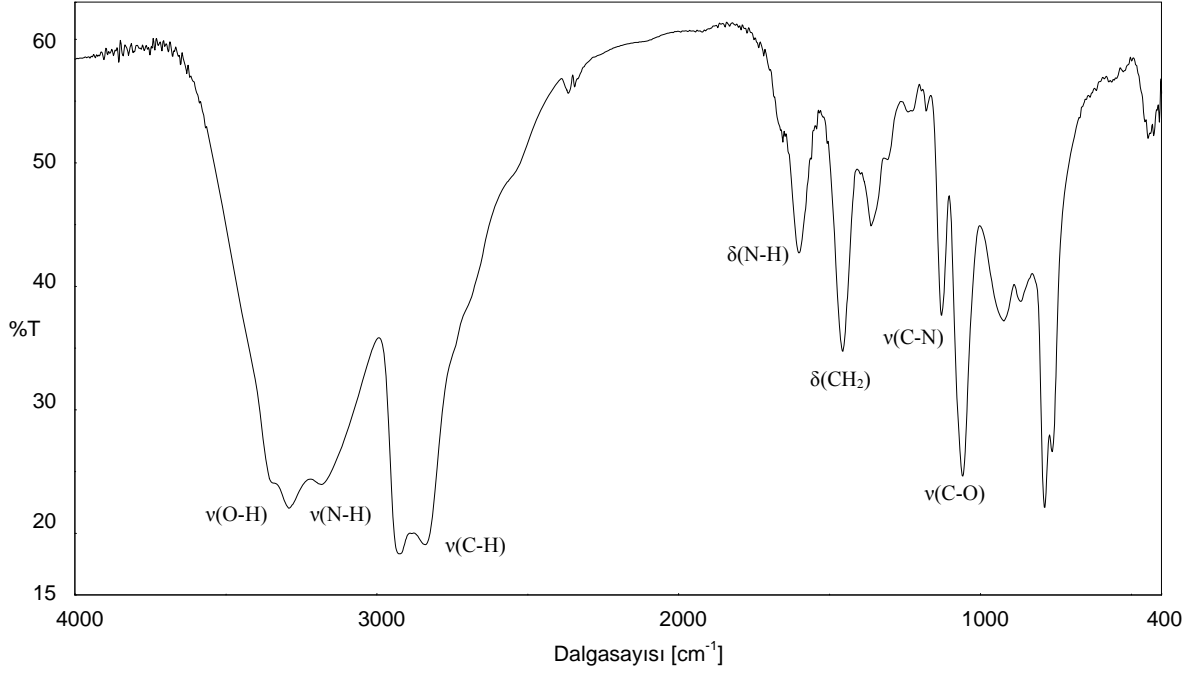
Ligandların ve sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarındaki önemli titreşim frekansları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

3.2.1. $K_2[Pt(CN)_4]$ Kompleksi ve *hydeten* Ligandı



Şekil 3.2. $K_2[Pt(CN)_4]$ Kompleksinin IR spektrumu

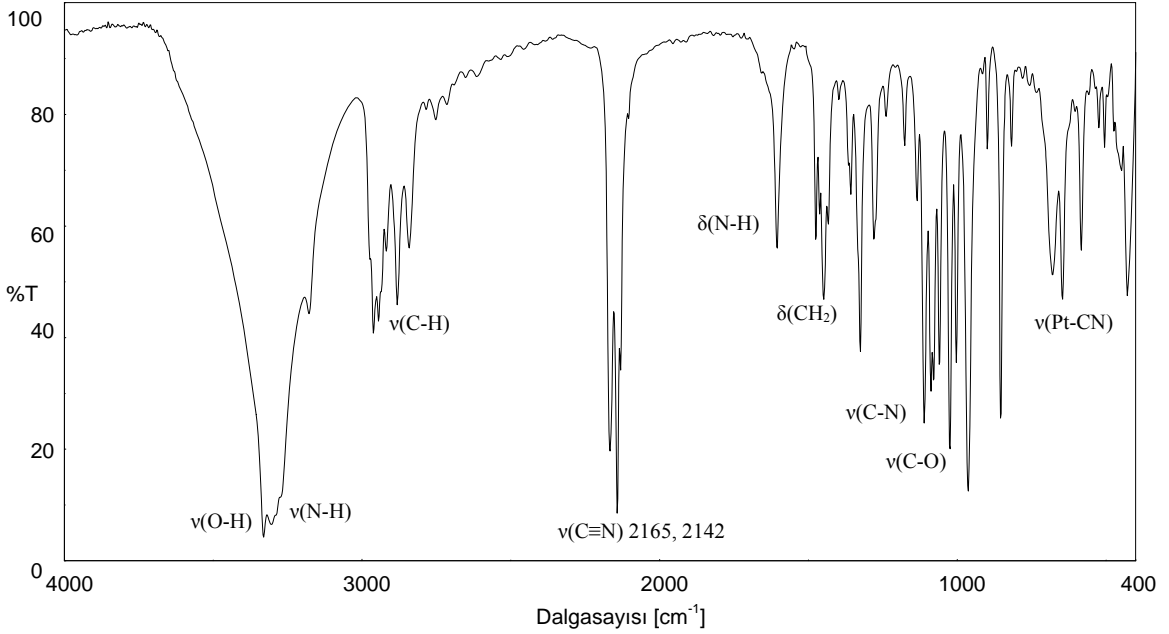
Şekil 3.2.'de de görüldüğü gibi $K_2[Pt(CN)_4]$ kompleksi 2150 cm^{-1} 'de karakteristik keskin bir $\nu(C\equiv N)$ gerilme piki vermektedir (Şekil 3.2.). Serbest siyanür söz konusu olduğunda 2080 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\nu(C\equiv N)$ titreşiminin, siyanür bir metale koordine olduğunda daha yüksek frekanslara kayması beklenen bir durumdur (Nakamoto, 1978). $[Pt(CN)_4]^{2-}$ yapısının gösterdiği $\nu(C\equiv N)$ ile, sentezlenen polimerik komplekslerin siyanür piklerinin karşılaştırılması sonucu polimerik kompleksin yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir.



Şekil 3.3. *hydeten* ligandının IR spektrumu

hydeten ligandının IR spektrumundaki karakteristik pikler Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Sentezlenen komplekslerin spektrumlarında bu piklerin varlığı bize komplekslerin yapısında *hydeten* ligandının bulunduğunu gösterir. Bu ligandın IR spektrumunda karakteristik $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-O})$ gerilme titreşim pikleri ve $\delta(\text{N-H})$, $\delta(\text{CH}_2)$ eğilme pikleri sırasıyla 3349, 3289, (2923, 2838), 1128, 1058, 1600, 1455 cm^{-1} ’de görülmektedir. 3300 cm^{-1} civarındaki geniş ve şiddetli pik H-bağlı O-H gerilme titreşimine işaret etmektedir. Bununla birlikte 3289 cm^{-1} ’deki N-H pikinin yayvan O-H gerilme piki ile çakıştığı görülmektedir. Komplekslerin $\nu(\text{O-H})$ titreşim frekansının yukarı alana kayması daha zayıf hidrojen bağı oluşumu ile açıklanabilir.

3.2.2. [Ni(hydeten)₂Pt(CN)₄] Kompleksi

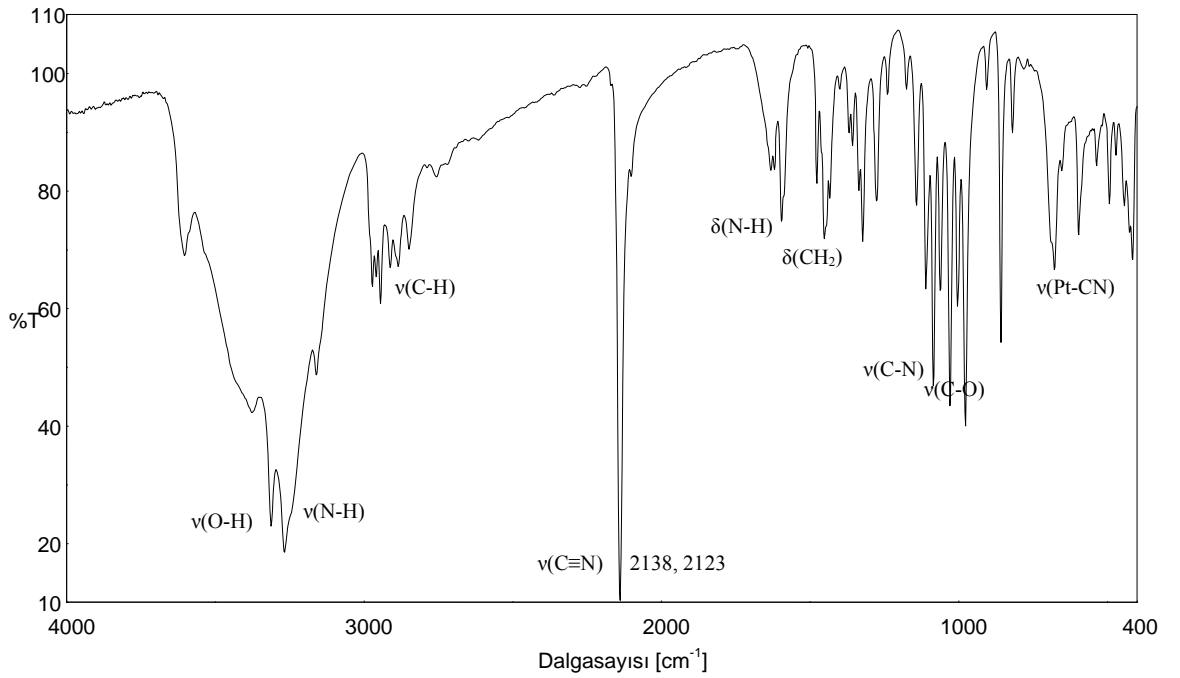


Şekil 3.4. [Ni(hydeten)₂Pt(CN)₄] kompleksinin IR spektrumu

Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarında en karakteristik pik $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme titreşimine ait piktir. Serbest siyanürün 2080 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ titreşim piki verdiği bilinmektedir (Nakamoto, 1978). Bir siyano ligandı metale koordine olduğunda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ titreşim frekansı metalin elektronegatifliğine, yükseltgenme basamağına ve koordinasyon sayısına bağlı olarak yüksek alana kaymaktadır. Ni-Pt kompleksinin spektrumuna bakıldığında siyano gerilme titreşiminin yarıldığı ve 2165 ve 2142 cm^{-1} frekanslarında iki ayrı pik olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bu bulgu ise beklendiği gibi kompleks oluşumuyla siyano gerilme titreşiminin daha yüksek frekanslara kaydığını göstermektedir. $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun, $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'$ tipi köprü oluşturması durumunda, siyanür pikinin daha da yüksek frekansa kayacağı bilinmektedir (Nakamoto, 1978). Siyano pikinin yarılması sonucu ortaya çıkan iki pikten daha yüksek frekansta (2165 cm^{-1}) olan köprü siyano ligandlarına, daha düşük frekansta (2142 cm^{-1}) olan ise uç siyano ligandlarına aittir. 3330 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{O}-\text{H})$; 3305 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{N}-\text{H})$; $2962, 2944, 2881\text{ cm}^{-1}$ 'deki $\nu(\text{C}-\text{H})$ pikleri ve spektrumda $1650-400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen diğer karakteristik pikler yapıda *hydeten*

ligandının varlığını göstermektedir. 1604 cm^{-1} 'de görülen orta şiddetdeki pik N-H gerilme titreşimlerinden ve 1448 cm^{-1} 'de görülen orta şiddetdeki pik ise CH_2 eğilmelerinden kaynaklanmaktadır. NH gerilme titreşimlerindeki yarıma, *hydeten* ligandının azot atomlarından metale koordine olması ile açıklanabilir. OH gerilme pikindeki kaymanın ise daha zayıf hidrojen bağı oluşmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. $\nu(\text{CH})$ bandlarının yarılması da *hydeten* ligandının Ni(II) iyonuna koordinasyonu sonucu CH_2 gruplarının kimyasal çevrelerinin farklılaşması ile açıklanabilmektedir. Spektrumda 1111 ve 1061 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin sırasıyla C-N ve C-O gerilmelerine, 579 cm^{-1} 'deki orta şiddetdeki pikin ise Pt-C bağına ait olduğu tahmin edilmektedir.

3.2.3. $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ Kompleksi

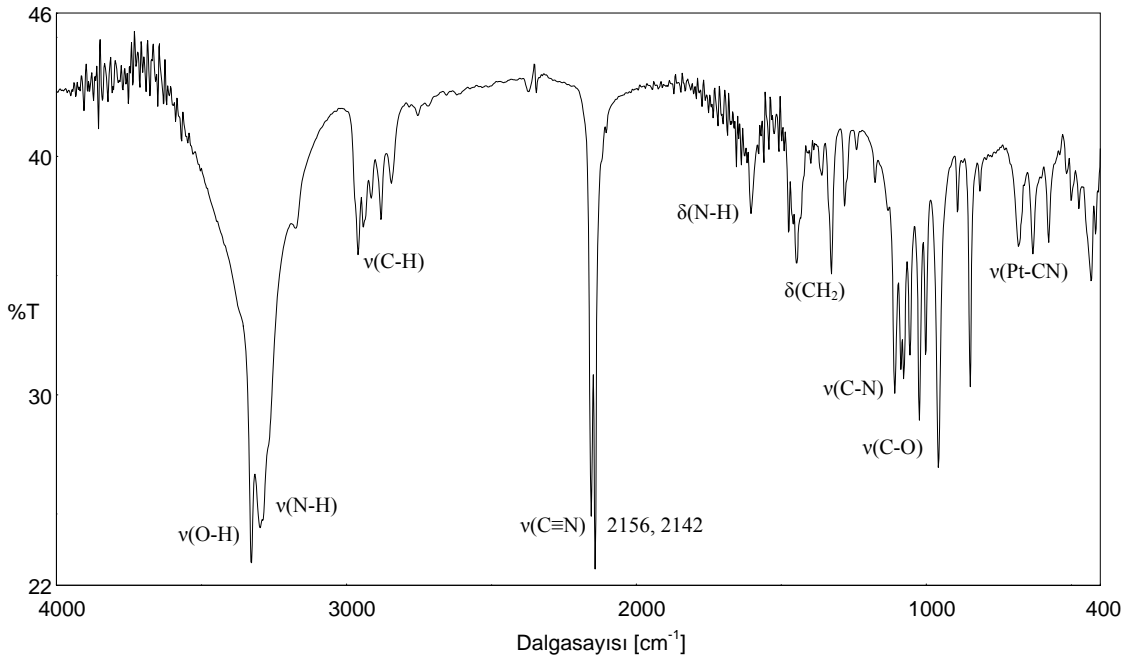


Şekil 3.5. $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ Kompleksinin IR spektrumu

Cu-Pt polimerik kompleksinin IR spektrumunda karakteristik pik olarak $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme titreşimleri 2138 ve 2123 cm^{-1} frekanslarında yarılmış olarak görülmektedir. Siyano pikinin yarılmış olması bize, yapının köprülü olduğunu, siyano ligandlarından

ikisinin uç konumda, ikisinin ise köprü konumda olduğunu göstermektedir. 3316 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{O-H})$, 3313 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{N-H})$, 2971 , 2944 , 2884 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C-H})$ pikleri ve Tablo 3.2.'de verilen diğer karakteristik piklerden yapıda *hydeten* ligandı varlığı belirlenmiştir. Pt-C bağına ait titreşim frekansının ise 595 cm^{-1} 'de görüldüğü düşünülmektedir.

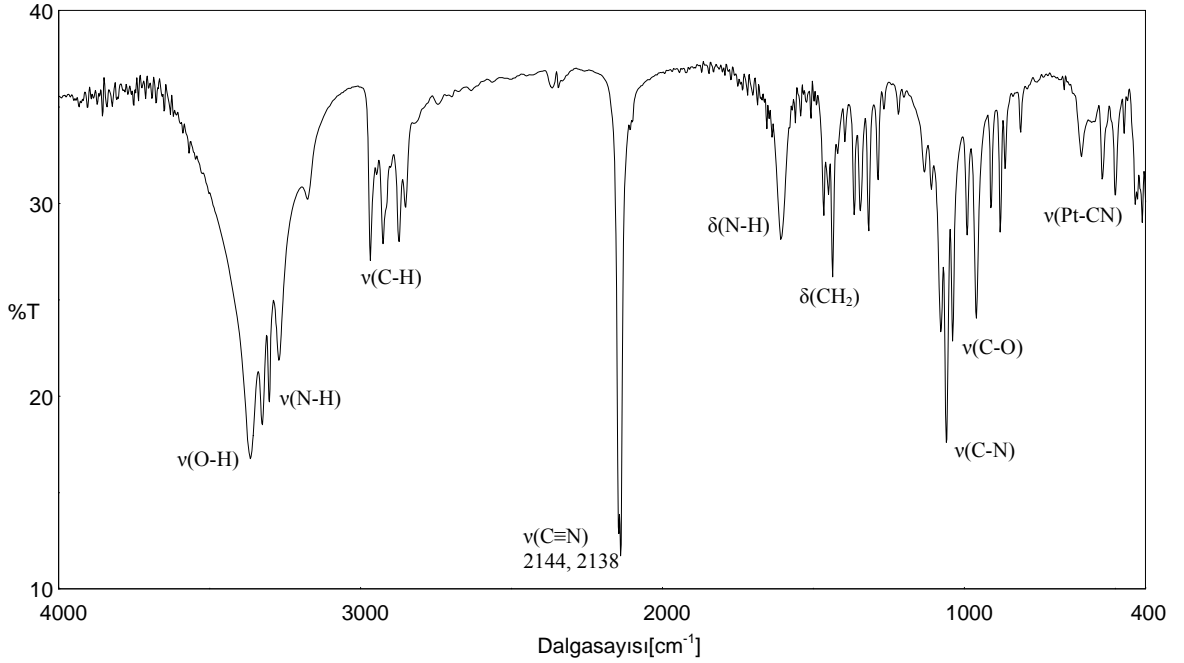
3.2.4. $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ Kompleksi



Şekil 3.6. $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ kompleksini IR spektrumu

Zn-Pt polimerik kompleksinin IR spektrumunda 2156 ve 2142 cm^{-1} frekanslarında siyano gerilmelerine ait pikler belirlenmiştir. Beklendiği gibi ikiye yarılmış siyano pikinin varlığı bize Pt-C≡N-Zn tipi siyano köprülü yapının oluştuğunu göstermektedir. 3326 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{O-H})$; 3297 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{N-H})$, 2960 , 2940 , 2911 , 2877 , 2842 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C-H})$ pikleri ve Tablo 3.2.'de verilen diğer karakteristik pikler yapıda *hydeten* ligandı varlığını göstermektedir.

3.2.5. [Cd(*hydeten*)₂Pt(CN)₄] Kompleksi



Şekil 3.7. [Cd(*hydeten*)₂Pt(CN)₄] kompleksini IR spektrumu

Şekil 3.7.'de IR spektrumu görülen Cd-Pt polimerik kompleksinin $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme titreşimleri 2144 ve 2138 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Keskin siyano pikinin yarılmış olması diğer komplekslere benzer şekilde $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'$ tipi köprülü yapının oluştuğu şeklinde yorumlanmaktadır. Sentezlenen kompleksin yapısında olmasını beklediğimiz şelat yapıcı *hydeten* ligandına ait karakteristik pikler ise 3365 cm^{-1} 'de $\nu(\text{O-H})$; $3324, 3301, 3266 \text{ cm}^{-1}$ 'de $\nu(\text{N-H})$; $2971, 2920, 2869, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de $\nu(\text{C-H})$, 1608 cm^{-1} 'de $\delta(\text{N-H})$ ve 1436 cm^{-1} 'de $\delta(\text{CH}_2)$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar bizi ligandın komplekste yer aldığı sonucuna götürmektedir.

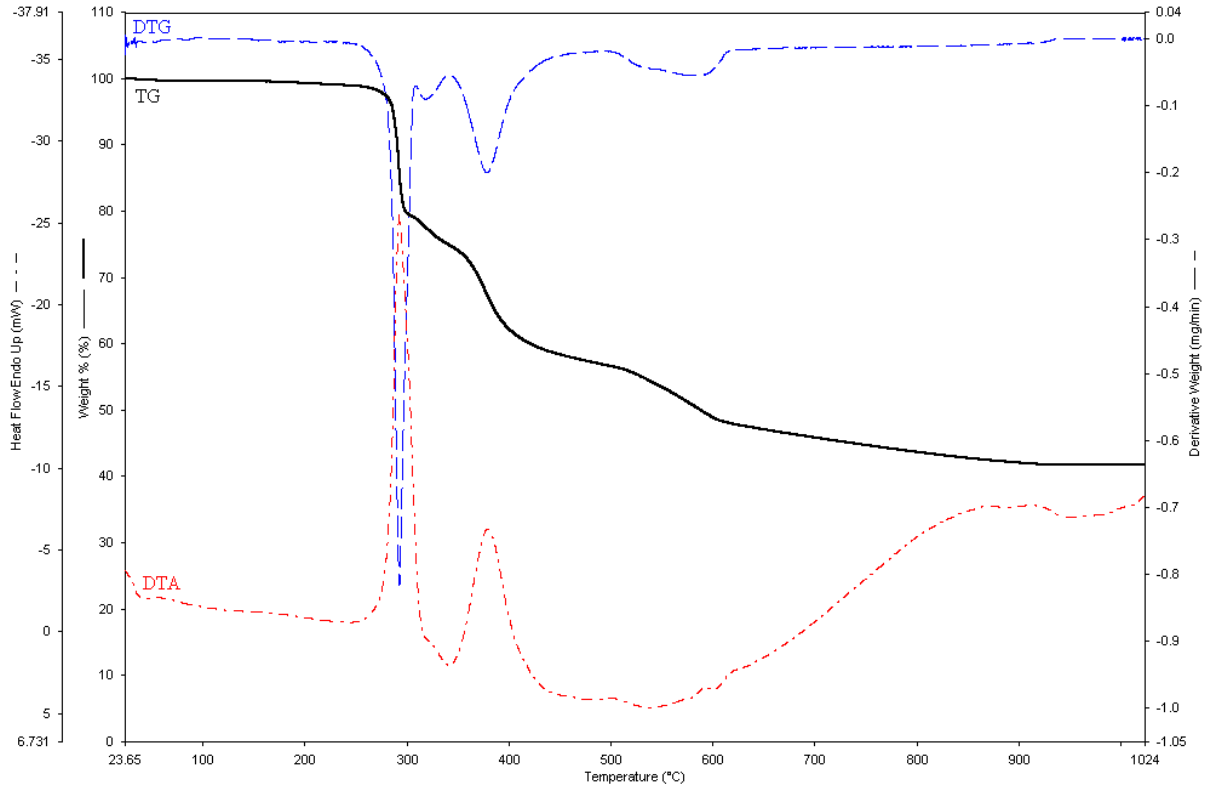
Tablo 3.2. Bileşiklerin Spektrumlarında Gözlenen Karakteristik Pikler

Bileşikler	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)								
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{N-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-C})$
<i>hydeten</i>	3349	3289	2923, 2838		1600	1455	1128	1058	
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$				2150					
$[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$	3330	3305	2962, 2944, 2881	2165, 2142	1604	1448	1110	1024	582
$[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$	3376	3313	2971, 2944, 2884	2138, 2123	1596	1452	1085	1029	595
$[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$	3326	3297	2960, 2940, 2911, 2877, 2842	2156, 2142	1604	1446	1108	1024	578
$[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$	3365	3324, 3301, 3266	2971, 2920, 2869, 2850	2144, 2138	1608	1436	1060	1039	543

3.3. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen Ni-Pt, Cu-Pt, Zn-Pt ve Cd-Pt komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri Bölüm 2.3.'te belirtilen şartlarda eş zamanlı olarak alınmıştır. Yapılan hesaplamalarla bozunma davranışları incelenmiştir. Bu komplekslerin termik analiz sonuçları aşağıda ilgili başlıklar altında yorumlanmıştır.

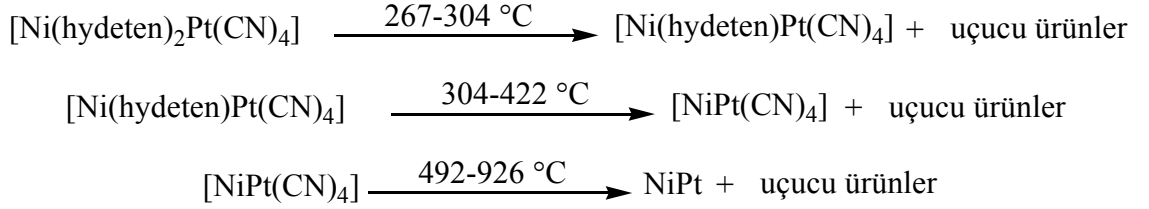
3.3.1. [Ni(hydeten)₂Pt(CN)₄] Kompleksi



Şekil 3.8. [Ni(hydeten)₂Pt(CN)₄] kompleksinin termik analiz eğrileri

Ni-Pt kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. Kompleksin bozunması ile elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 3.3.'de verilmektedir.

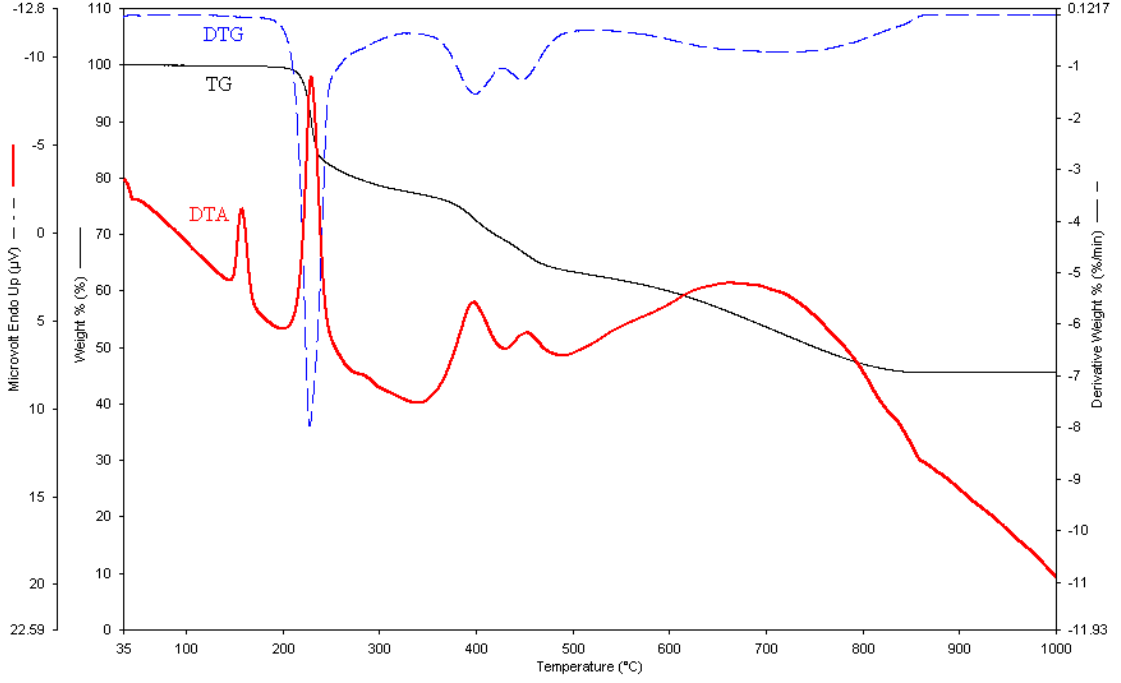
Termik analiz eğrileri incelendiğinde 267 °C'ye kadar termik olarak kararlı olan kompleksin dört basamaklı bir bozunmaya uğradığı görülür. İlk basamakta 267 - 304 °C sıcaklık aralığında yapıdan % 19,17'lik kütle kaybı (teorik: % 19.37) ile nötral *hydeten* ligantının bir molünün endotermik olarak uzaklaştığı tespit edilmiştir. 304 - 422 °C arasında meydana gelen ikinci ve üçüncü basamakta yapıdan 1 mol daha *hydeten* ligandının uzaklaştığı anlaşılmaktadır. 492 - 926 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen dördüncü ve son basamakta ise geriye kalan [NiPt(CN)₄] yapısından anyonik siyano ligantlarının ayrıldığı belirlenmiştir. Bu dört basamaklı ayrışmanın sonucunda geriye % 43.36'lık (teorik: % 44.82) bir kütleye karşılık gelen Pt-Ni metal karışımı ele geçmiştir. Ni-Pt kompleksinin termik bozunma mekanizması,



olarak önerilebilir.

Eşzamanlı olarak kaydedilen DTA sinyallerinden elde edilen DSC verilerinden bozunma basamaklarının entalpileri (ΔH , J/g) sırasıyla 541.00, 395.94 ve 653.43 J/g olarak belirlenmiştir.

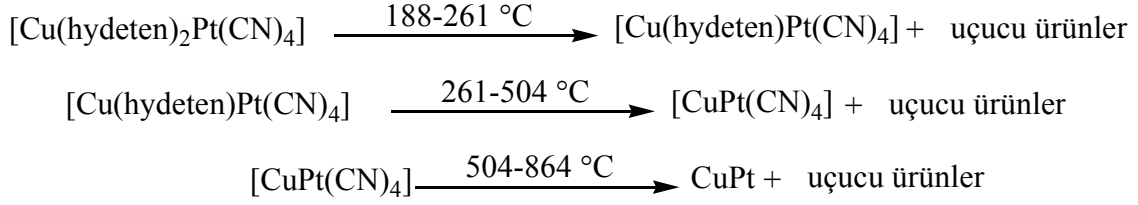
3.3.2. [Cu(hydeten)₂Pt(CN)₄] Kompleksi



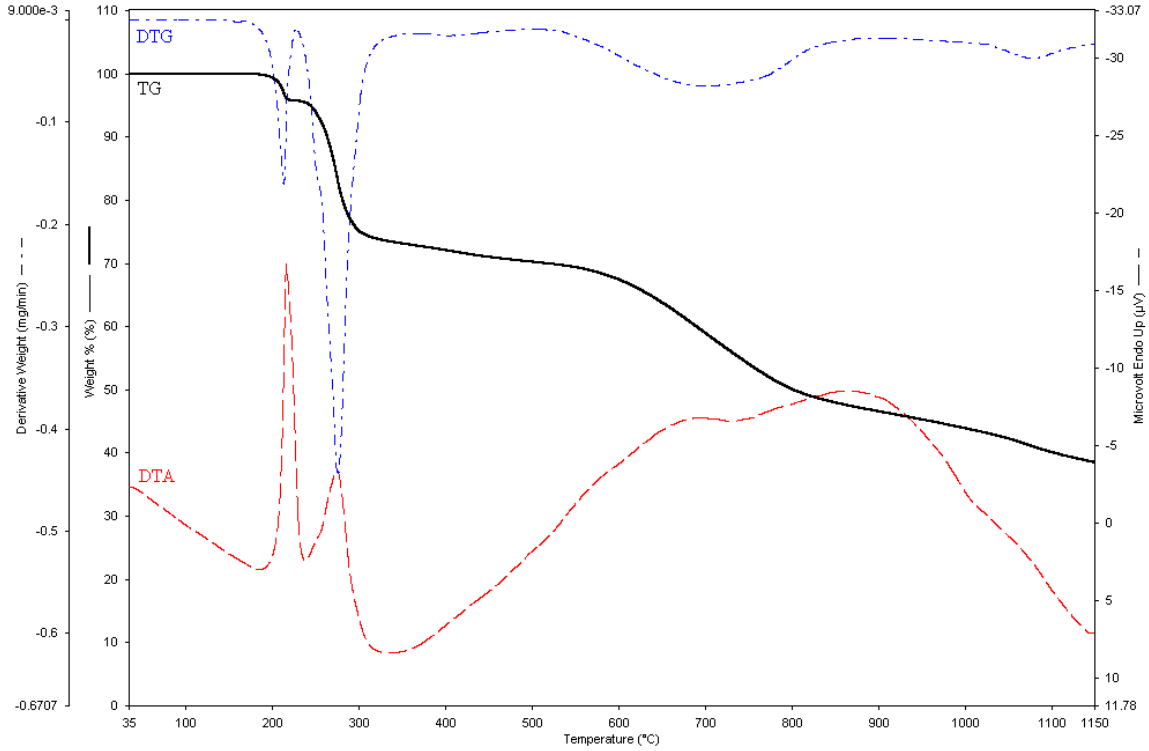
Şekil 3.9. [Cu(hydeten)₂Pt(CN)₄] kompleksinin termik analiz eğrileri

Polimerik Cu-Pt kompleksinin termik analiz eğrileri Bölüm 2.3'te belirtilen şartlarda kaydedilmiştir. Komplekse ait termoanalitik veriler Tablo 3.3.'de verilmektedir. Cu-Pt kompleksinin DTA analizinden 157 °C'de eridiği anlaşılmaktadır. Polimerik yapının üç basamaklı bir bozunmaya uğradığı TG eğrisindeki kütle kayıplarından belirlenmiştir. 188 – 261 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşen ilk bozunma basamağında % 18.24'lük bir kütle kaybı (teorik: % 18.61) ile *hydeten* ligandının bir molünün uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu basamak için DTG_{max} 228 °C olarak ve DTA sinyallerinin DSC sinyallerine dönüştürülmesi sonucu elde edilen bozunma entalpisi değeri 304,98 j/g'lık elde edildi. DTG_{max} 399 °C olan 261-504 °C aralığında gerçekleşen ikinci bozunma basamağı için kütle kaybı % 18.24 olarak (teorik: %17.80) bulundu. Endotermik olarak gerçekleşen bu basamak için bozunma entalpisi (ΔH) 276,39 J/g olarak belirlendi. Geriye kalan [CuPt(CN)₄] yapısından 504 – 864 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen üçüncü basamaktaki bozunma ile dört mol siyano ligandının ayrıldığı tespit edilmiştir. Bu basamak için DTG

maksimumu ve bozunma entalpisi sırasıyla 720 °C ve 9314.17 J/g olarak belirlendi. Bu kompleks için bozunmanın aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir:



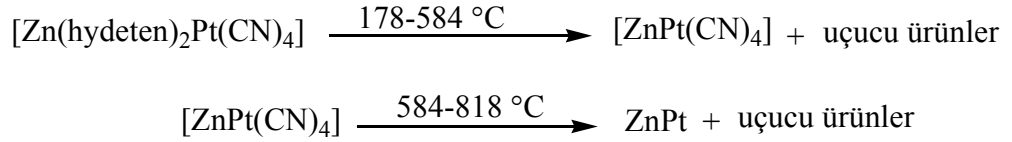
3.3.3. $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ Kompleksi



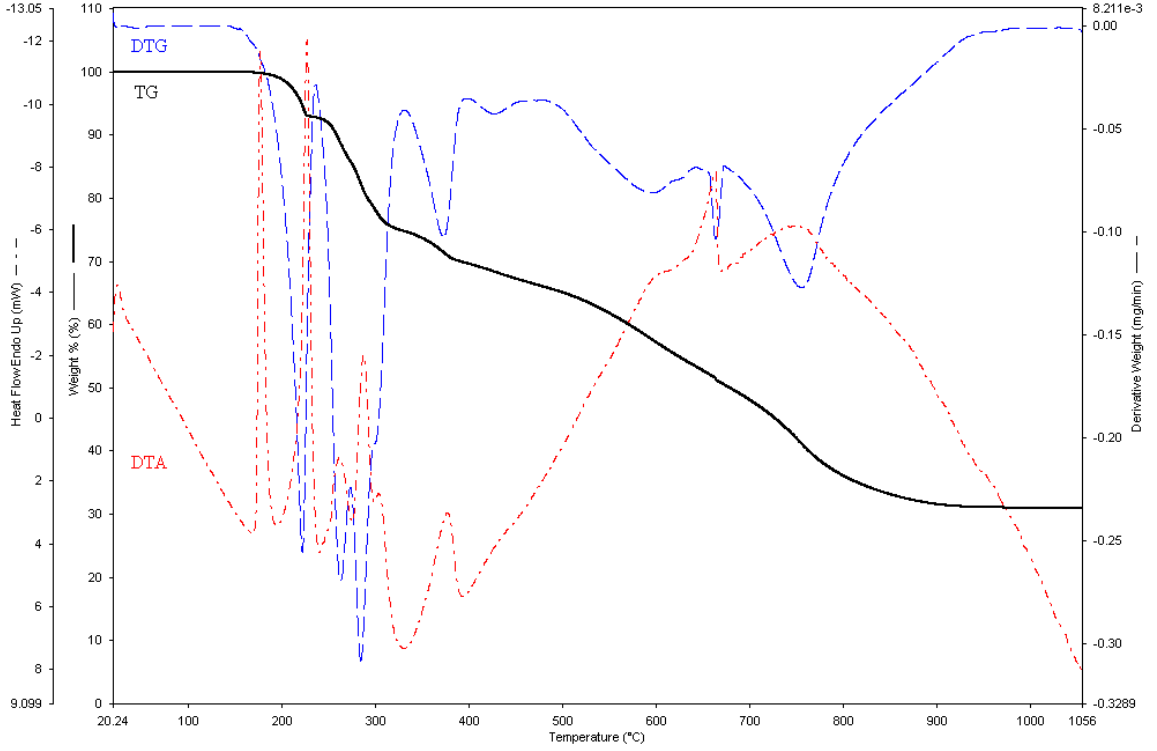
Şekil 3.10. $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Bölüm 2.3'te belirtilen şartlarda kaydedilen Zn-Pt kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 3.10.'da görülmektedir. Örgü suyu içermediği TG eğrisinden belirlenen Zn-Pt kompleksi 178 °C'ye kadar termal olarak kararlı olup bu sıcaklıktan sonra Ni-Pt ve Cu-Pt komplekslerindeki benzer üç basamaklı bir bozunmaya uğramaktadır. 178 – 584 °C

sıcaklık aralığında gerçekleşen ilk iki basamak sonunda kompleksten 2 mol *hydeten* ligandının ayrıldığı tahmin edilmektedir (teorik: % 35,80; deneysel: % 36,36). Son basamakta ise geriye kalan $[\text{ZnPt}(\text{CN})_4]$ yapısından 4 mol siyano grubunun ayrıldığı tahmin edilmiştir (teorik: % 45,31; deneysel: % 45,47). 818 °C'den sonrada kütle kaybının devam ettiği TG eğrisinden görülmektedir. Bunun sebebinin, kaynama noktası 907 °C olan Zn metalinin buharlaşarak uzaklaşması olduğu tahmin edilmektedir. Bozunma basamaklarının entalpileri (ΔH , J/g) sırasıyla 308.97, 120.33 ve 119.39 J/g olarak belirlenmiştir. Zn-Pt kompleksine ait bozunma mekanizması aşağıdaki gibi önerilmiştir:

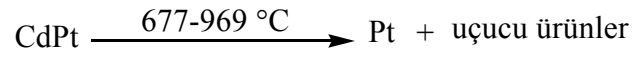
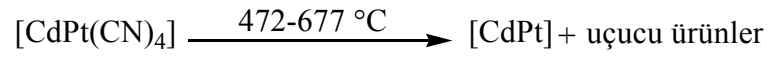
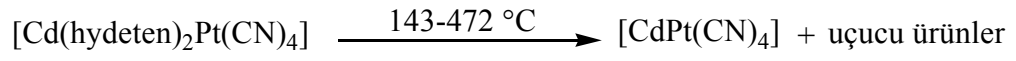


3.3.4. $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ Kompleksi



Şekil 3.11. $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Cd-Pt kompleksinin 143 °C'ye kadar termik olarak kararlı olduğu ve bundan sonra 143-969 °C aralığında sekiz basamaklı bozunmaya uğradığı belirlenmiştir. Ni-Pt, Cu-Pt ve Zn-Pt komplekslerinden farklı olarak daha karmaşık bir mekanizma ile bozunduğu anlaşılmaktadır. 143-472 °C sıcaklıkları arasındaki ilk beş bozunma basamağı sonucunda yapıdan 2 mol *hydeten* ligandının tamamen uzaklaştığı tespit edilmiştir (deneysel kütle kaybı: % 33.53, teorik kütle kaybı: % 33.60). Bozunmanın altıncı ve yedinci basamaklarındaki kütle kayıplarının ise toplamda 4 mol siyano ligandına denk geldiği görülmüştür. Son basamakta ise 677-969 °C aralığında kalan Cd-Pt yapısından kaynama noktası düşük olan ($K_{N_{\text{Cd}}}$: 767 °C) Cd metalinin buharlaştığı ve geriye Pt metalinin kaldığı anlaşılmıştır (deneysel: % 31.18, teorik: % 31.30). Bu kompleks için termik bozunma mekanizması aşağıdaki gibi önerilmiştir:



Tablo 3.3. Siyano köprülü heteronükleer polimerik komplekslerin TA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı(°C)	DTG _{max} (°C)	ΔH (J/g)	Kütle kaybı, Δm (%)		Toplam kütle kaybı, Δm (%)		Kalan kütle (%)		Kalan Ürün
					Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	
[Ni(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄]	1	267-304	293	476,60	18,39	19,17	18,39	19,17	81,61	80,83	[Ni(<i>hydeten</i>)Pt(CN) ₄]
	2	304-342	319	4,09		4,43		23,60		76,40	
	3	342-422	379	355,55		14,95	36,78	38,55	63,22	61,45	[NiPt(CN) ₄]
	4	422-887	583	546,86	18,38	17,72	55,16	56,18	44,84	43,82	Ni-Pt
[Cu(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄]	1	188-261	228	304,98	18,61	18,24	18,61	18,24	81,39	81,76	[Cu(<i>hydeten</i>)Pt(CN) ₄]
	2	261-504	399	276,39	17,80	18,24	36,41	36,48	63,59	63,52	[CuPt(CN) ₄]
	3	504-864	720	9314,17	17,73	18,23	54,14	54,71	45,86	45,29	Cu-Pt
[Zn(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄]	1	178-238	214	308,97		7,86		7,86		92,14	
	2	238-584	280	120,33	28,01	28,50	35,80	36,36	64,20	63,64	[ZnPt(CN) ₄]
	3	584-818	646	1119,39	18,89	18,17	54,69	54,53	45,31	45,47	Zn-Pt
[Cd(<i>hydeten</i>) ₂ Pt(CN) ₄]	1	143-239	222	125,32		7,26		7,26		92,74	
	2	239-276	263	26,03		7,24		14,50		85,50	
	3	276-334	284	75,42		10,72		25,22		74,78	
	4	334-398	373	55,91		4,97		30,19		69,81	
	5	398-472	427	3,37		3,34	33,60	33,53	66,40	66,47	[CdPt(CN) ₄]
	6	472-644	597	59,77		13,04		46,57		53,43	
	7	644-677	665	24,32	16,79	3,17	50,39	49,74	49,61	50,26	Cd-Pt
	8	677-969	756	392,09	18,31	19,08	68,70	68,82	31,30	31,18	Pt

3.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

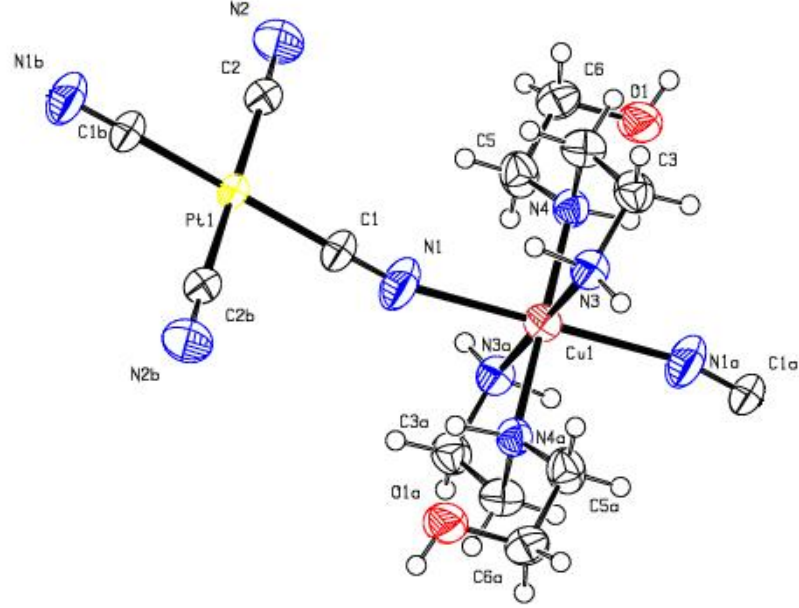
3.4.1. [Cu(hydeten)₂Pt(CN)₄] Kompleksi

Uygun tek kristalleri elde edilen Cu-Pt kompleksinin kristal yapısı X-ışınları kırınımı yöntemi ile aydınlatılmaya çalışıldı. Bunun için sentezlenen kompleksin çözeltisi oda sıcaklığında bekletilerek elde edilen kristaller arasından tek kristal çalışması için uygun olanlar kullanıldı. İncelenen kristalden elde edilen kristallografik veriler Tablo 3.4.'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Cu-Pt Kompleksine ait kristallografik bilgiler

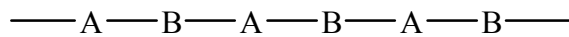
Molekül formülü	C ₁₂ H ₂₄ N ₈ O ₂ PtCu
Formül kütlesi	571.02
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (MoK α)	0.71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	7.1850 (5); 7.9340(6); 9.7400 (6)
α , β , γ (°)	104.035(9); 100.026(10); 09.605(9)
Birim hücre hacmi (Å ³)	487.34(10)
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	2
Hesaplanan yoğunluk (g cm ⁻³)	1.95
μ (mm ⁻¹)	8.281
Kristal boyutu (mm)	0.11×0.18×0.15
θ aralığı (°)	2.2 – 30.5
Toplanan yansımalar	14741
Bağımsız yansımalar	2974
Absorbsiyon düzeltmesi	Multi-scan
Arıtma yöntemi	Full-matrix least-squares on F^2
F^2 'deki uyumluluk	1.065
Son R indeksleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.026$ $wR_2 = 0.063$
Enbüyük dif. pik ve dip (Å ⁻³)	0.872 ; - 1.554

X-ışını tek kristal yapı analizi ile Cu-Pt kompleksinde Pt(II) iyonuna dört siyano ligandının koordine olduğu, Cu(II) iyonuna ise iki *hydeten* ve iki köprü siyano ligandının koordine olduğu belirlenerek siyano-köprülü polimerik zincir yapısı ortaya çıkarılmıştır. Şekil 3.12.'de kompleksin Ortep yapısı görülmektedir.



Şekil 3.12. $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $\{\textit{catena-poly}[\mu\text{-cyano-1:2}\kappa^2\text{C:N-dicyano-1}\kappa^2\text{C-trans-bis [N-(2-hydroxyethyl)ethane-1,2-diamine-2}\kappa^2\text{N,N'}\text{copper(II) platinum(II)]-}\mu\text{-cyano-1:2'}\kappa^2\text{C:N}]\}$, kompleksinin molekül yapısı

Cu(II)-Pt(II) atomlarının köprü CN grupları ile bağlandığı tek boyutlu $-\text{Cu}(\text{hydeten})_2-\text{NC}-\text{Pt}(\text{CN})_2-\text{CN}-\text{Cu}(\text{hydeten})_2$ zincirleri polimerik yapıyı oluşturmaktadır. Dört siyano-karbon koordineli Pt(II) iyonu [iki siyano grubu terminal, diğer iki siyano grubu (*trans* konumda) ise köprü pozisyonundadır] kare-düzlemsel geometriye sahiptir ve $\text{Pt}(\text{CN})_4$ kısmında Pt-C bağ uzunlukları [1.988(4)-1.990(5) Å] tetrasiyanoplatinat kompleksleri için rapor edilen değerlerle uyum içerisindedir (Gable et al., 1990; Mühle et al., 2004; Falvello et al., 1999). Polimerik zincirler her iki köprü siyano gruplarının *trans* pozisyonunda olduğu 2,2-TT tipinde oluşmaktadır.



2,2-TT zinciri

Cu(II) iyonunun koordinasyon çevresi bozulmuş oktahedral olarak belirlenmiştir. İki siyano N atomu apikal pozisyonlardayken, iki *hydeten* ligandının dört N atomu bazal düzlemde konumlanmışlardır. Aksiyel konumdaki Cu-N bağ uzunluğu 2.441(4) Å iken, bazal düzlemdeki Cu-N mesafelerinin 2.029(4) ve 2.070(4) Å'dur. Cu(II) iyonu çevresindeki bozunmuş oktahedral geometrinin oluşmasına neden olan bu durum Jahn-Teller bozunmasının bir göstergesidir (Tablo 3.5.). *hydeten* ligantlarının ikincil amin tarafındaki Cu-N bağlarının [2.070(4) Å] birincil amin tarafındaki Cu-N bağlarından [2.029(4) Å] daha uzun olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin ise N atomları arasındaki sterik farklılıklar olduğu tahmin edilmektedir. Bu uzunluklar daha önceden rapor edilen heteronükleer [Zn(*hydeten*)₂Pd(CN)₄], [Cd(*hydeten*)₂Pd(CN)₄] (Karadağ et al., yayın aşamasında) ve [Cd(*hydeten*)₂Ni(CN)₄] (Karadağ et al., 2004) kompleksleri ile benzer bulunmuştur.

Tablo 3.5. Cu-Pt kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları(Å)	
C1-N1	1.136(6)
C2-N2	1.141(7)
C1-Pt	1.988(4)
C2-Pt	1.990(5)
N4-Cu	2.070(4)
N1-Cu	2.441(4)
N3-Cu	2.029(4)
Bağ açıları(°)	
C1-N1-Cu1	167.0(5)
N4-Cu1-N3	84.2(5)
N4-Cu1-N1	95.0(2)
N3-Cu1-N1	91.5(2)
N1-C1-Pt	179.0(5)
N2-C2-Pt	177.8(4)
C1-Pt-C2	89.2(2)

N-Cu-N bağ açılarının tamamında ligantların şekillerinden meydana geldiği tahmin edilen sterik baskıların sonucunda 90° ve 180°'den sapmalar görülmektedir. Cu(II) atomunun *hydeten* ligandı ile yaptığı bağ açıları, 84.2(5)°, diğer *hydeten* içeren kompleksler için önceden rapor edilen değerler (Yılmaz et al., 2002; Karadağ et al., 2004)

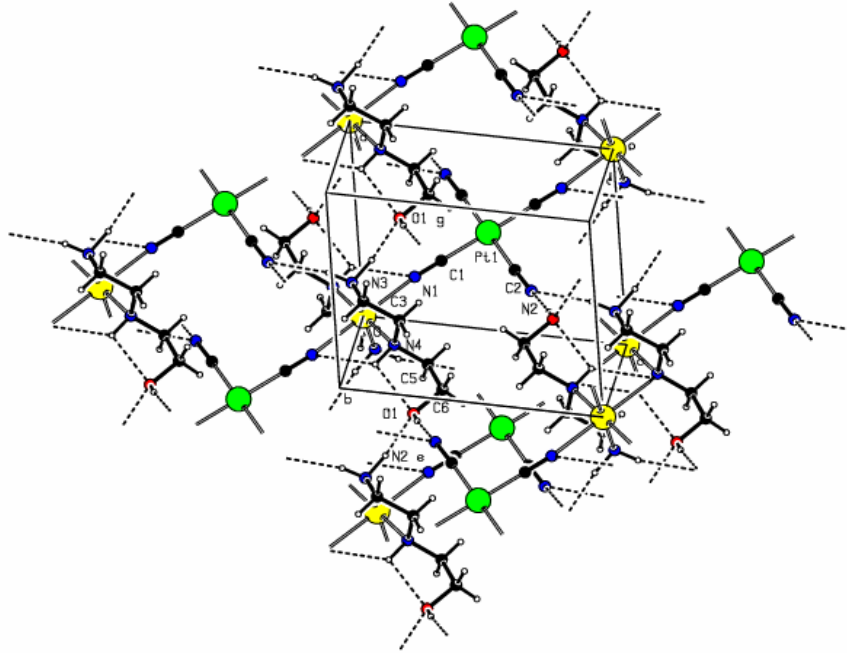
ile uyum içerisinde. Pt–C1≡N1 açısı [179.0(5)°] doğrusalken, C1≡N1–Cu bağ açısı tek-boyutlu zig-zag zincir yapısından dolayı doğrusal değildir [167.0(5)°]. Pt–C2≡N2 açısı [177.8(4)°] beklendiği gibi doğrusallığa çok yakındır.

Cu-Pt kompleksinde kristal paketlenme NH, NH₂ ve OH grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağı etkileşimleri ile gerçekleşmiştir. Her bir polimerik birim ikinci bir polimerik birime zincirler arası zayıf N–H...N, N–H...O ve O–H...N hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla bağlanmaktadır (Şekil 3.13.). Bu etkileşimler aynı zamanda tabakalı yapının oluşmasında da etkilidir ve etkileşimlerle ilgili veriler Tablo 3.6.'da verilmiştir.

Tablo 3.6. Cu-Pt kompleksindeki hidrojen bağları (Å , °)

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	<(DHA)
N(3)-H(1)..N(2) ^a	0.92	2.41	3.277(6)	157
O(1)-H...N(2) ^b	0.82	1.97	2.779(5)	169
N(3)-H...O(1) ^c	1.01	2.05	3.043(5)	149

Simetri kodları: (a) x,y,-1,+z, (b) -x,1-y,1-z, (c) 1+x,y,z,



Şekil 3.13. Cu-Pt kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı ve moleküllerarası hidrojen bağlarının gösterimi

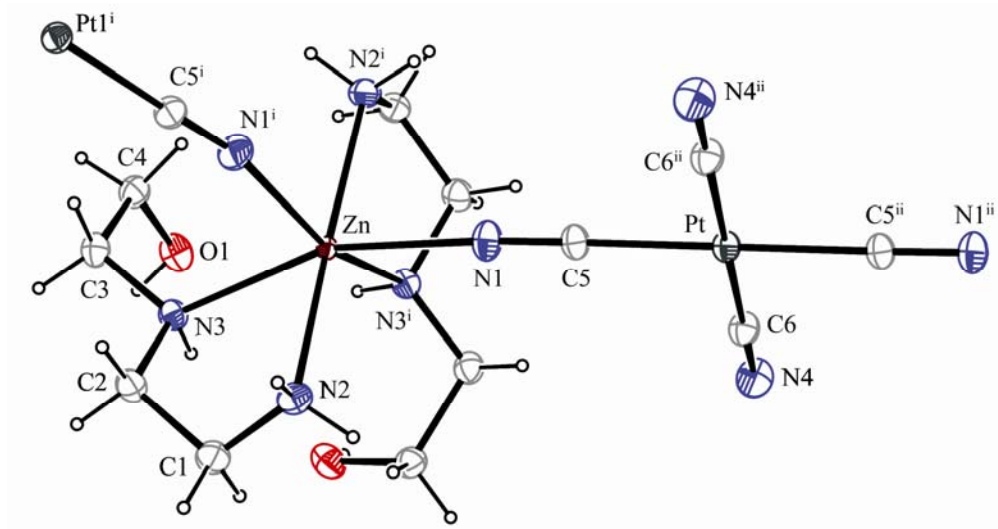
3.4.2. [Zn(hydeten)₂Pt(CN)₄] Kompleksi

Uygun tek kristalleri elde edilen Zn-Pt kompleksinin kristal yapısı X-ışınları kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. İncelenen kristalden elde edilen kristallografik veriler Tablo 3.7.'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Zn-Pt kompleksine ait kristallografik veriler

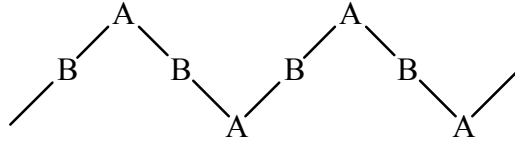
Molekül formülü	C ₁₂ H ₂₄ N ₈ O ₂ PtZn
Formül kütlesi	572.86
Sıcaklık (K)	297(2)
Wavelength (MoK α)	0.71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	9.9710(7), 11.3644(8), 17.8190(10)
β (°)	98.085(5)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1999.10(2)
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	4
Hesaplanan yoğunluk (g cm ⁻³)	1.9034(2)
μ (mm ⁻¹)	8.211
F(000)	1104
Kristal boyutu (mm)	0.21 x 0.15 x 0.27
θ range (°)	2.15, 28.19
İndeks aralıkları	-13 \leq h \leq 13 -14 \leq k \leq 14 -21 \leq l \leq 23
Toplanmış yansımalar	13702
Bağımsız yansımalar	2343 [R _{int} = 0.060]
Gözlenen yansımalar (>2 σ)	2200
Absorbsiyon düzeltme	İntegrasyon
Aritma yöntemi	Full-matrix least-squares on F ²
Veriler/sınırlamalar/parametreler	2343/0/113
F ² 'deki en iyi uyumluluk	1.100
Son R indeksleri [I>2 σ (I)]	0.0718
En büyük dif. pik ve dip (Å ⁻³)	0.72, -0.47

Şekil 3.14.'de görülen $[Zn(hydeten)_2Pt(CN)_4]$ kompleksinin X-ışını yapı analizi ile elde edilen Ortep yapısından, Pt(II)'ye dört siyano ligandının koordine olduğu görülmektedir. Ayrıca Cd(II) iyonuna iki N-(2-hidroksietil)etilendiamin ve iki köprü siyano ligandının koordine olduğu siyano-köprülü polimerik zincir yapısının varlığı, X-ışını analizi ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.14. $[Zn(hydeten)_2Pt(CN)_4]$, {catena -poly[μ -cyano- 1:2 κ^2 C:N-dicyano-1 κ^2 C-trans- bis [N-(2-hydroxyethyl)ethane-1,2-diamine-2 κ^2 N,N'] zinc(II) platinum(II)]- μ -cyano-1:2' κ^2 C:N]}, kompleksinin molekül yapısı

Kompleks, Zn(II)-Pt(II) iyonlarının köprü CN grupları ile bağlandığı bir boyutlu polimerik $-Zn(hydeten)_2-NC-Pt(CN)_2-CN-Zn(hydeten)_2$ zincirinden oluşmaktadır. Dört siyano ligandının karbon ucuyla koordine olduğu Pt(II) iyonu [iki siyano grubu terminal ve diğer iki siyano grubu (*cis* konumda) köprü pozisyonunda] kare-düzlemsel geometriye sahiptir ve $Pt(CN)_4$ kısmında Pt-C bağ uzunlukları [1.963(13)-1.982(13) Å] tetrasiyanoplatinat kompleksleri için rapor edilen değerlerle uyum içerisindedir (Gable et al., 1990; Mühle et al., 2004; Falvello et al., 1999). Polimerik zincirler köprü siyano gruplarının *cis* pozisyonunda ve diğer siyano gruplarının *trans* pozisyonunda olduğu 2,2-CT tipinde oluşmaktadır.



2,2-CT zinciri

Zn(II) iyonunun koordinasyon çevresi bozulmuş oktahedral olarak tanımlanmıştır. Bu komplekste bazal düzlem çift dişli *hydeten* ligandının üç N atomunun ve siyano grubunun N1ⁱ [simetri kodu (i): 1-x, y, 0.5-z] atomu koordinasyonu ile oluşurken N1 ve N3 atomları aksiyel pozisyonlarda bulunmaktadır. Zn-N bağ uzunlukları Zn-N₄ düzleminde küçük bir tetragonal bozulmayı göstermektedir (Tablo 3.8.). Bu durumun sebebi olarak *hydeten* ligantlarının ikincil amin tarafındaki Zn-N bağlarının [2.39(1) Å] birincil amin tarafındaki Zn-N bağlarından [2.36(1) Å] daha uzun olması gösterilebilir. Bunun nedeninin ise N atomları arasındaki sterik farklılıklar olduğu tahmin edilmektedir. Bu uzunluklar daha önceden rapor edilen heteronükleer [Zn(*hydeten*)₂Pd(CN)₄], [Cd(*hydeten*)₂Pd(CN)₄] (Karadağ et al., yayın aşamasında) ve [Cd(*hydeten*)₂Ni(CN)₄] (Karadağ et al., 2004) komplekslerindeki bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir.

Bütün N–Zn–N bağ açıları, ligantların şekillerinden kaynaklandığı tahmin edilen sterik baskıların sonucu, 90° ve 180°’den önemli derecede sapma göstermektedir. Zn(II) atomunun *hydeten* ligandları ile yaptığı bağ açısı, 73.8(4)°, diğer *hydeten* içeren komplekslerin literatür değerleri (Yılmaz et al., 2002; Karadağ et al., 2004) ile uyum içerisindedir. Pt–C₅≡N1 açısı [178.7(15)°] yaklaşık olarak lineerken, C₅≡N1–Zn bağ açısı tek-boyutlu zig-zag zincir yapısından dolayı 147.1(3)°’dir. C₅≡N1–Zn açısı heteronükleer [Zn(*hydeten*)₂Pd(CN)₄], [Cd(*hydeten*)₂Pd(CN)₄] ve [Cd(*hydeten*)₂Ni(CN)₄] kompleksleri için bulunanlarla [C≡N–Zn: 168.70(2)° (Karadağ et al., yayın aşamasında), C≡N–Cd: 167.9(2)° (Karadağ et al., yayın aşamasında) ve 167.3(1)° (Karadağ et al., 2004)] karşılaştırılabilir. Lineerlikten bu sapma belirtilen bu komplekslerdeki gözlenenenden daha büyüktür (Mukherjee et al., 2001; Smekal et al., 2001). Pt–C₆≡N4 açısı ise [177.4(17)°] beklendiği gibi hemen hemen lineer olarak bulundu.

Tablo 3.8. Zn-Pt kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

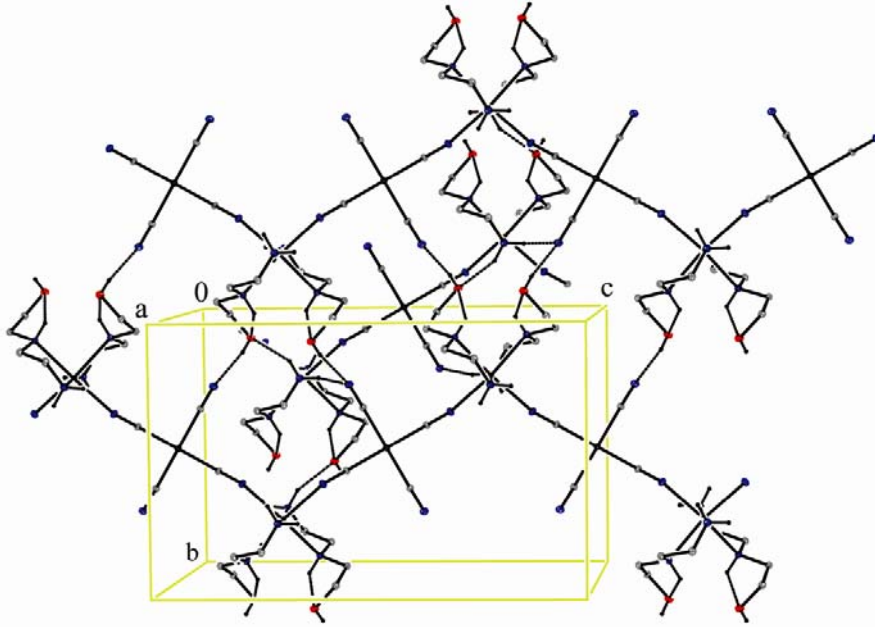
Bağ uzunlukları(Å)	
C5–N1	1.16(2)
C6–N4	1.16(2)
C5–Pt	1.96 (1)
C6–Pt	1.98(2)
N3–Zn	2.39(1)
N1–Zn	2.33(1)
N2–Zn	2.36(1)
Bağ açıları(°)	
C5–N1–Zn1	166.4(15)
N3–Zn1–N2	73.8(4)
N3–Zn1–N1	159.3(5)
N2–Zn1–N1	86.6(6)
N1–C5–Pt	178.7(15)
N4–C6–Pt	177.4(17)
C5–Pt–C6	90.5(6)

Bu komplekste kristal paketlenme, NH, NH₂ ve OH grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağları ile gerçekleşmiştir. Her bir polimerik birim ikinci bir polimerik birime zincirler arası zayıf N–H···N, N–H···O ve O–H···N hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla bağlanmaktadır (Şekil 3.15.). Bu etkileşimler aynı zamanda tabakalı yapının oluşmasında da etkilidir ve Tablo 3.9.'da etkileşimlerin geometrik verileri bulunmaktadır. En kısa zincirler arası Zn···Zn^{iv} mesafesi 7.559(1) Å iken moleküller arası Zn···Znⁱⁱ mesafesi 10.826(1) Å'dur [simetri kodları (ii) 1-x, 1-y, 1-z, (iii) -x, 1-y, -z, (iv) x-0.5, y-0.5, z, (v) -x, 1-y, 1-z].

Tablo 3.9. Zn-Pt kompleksindeki hidrojen bağları (\AA , $^\circ$)

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
N3—H3...O1	0.91	2.41	2.80(2)	106
N2—H2D...O1 ^a	0.90	2.24	3.06(2)	152
N2—H2C...N4 ^b	0.90	2.49	3.27(2)	145
O1—H1...N4 ^c	0.82	2.06	2.87(2)	169

Simetri kodları: (a) $x, -y+2, z-0.5$, (b) $-x+1.5, -y+1.5$, (c) $-z+1, x, -y+2, z-0.5$ (d) $-x+1, y-0.5, -z+1.5$, (e) $-x, y-0.5, -z+0.5$, (f) $-x+1, y+0.5, -z+1.5$



Şekil 3.15. Zn-Pt kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı ve moleküllerarası hidrojen bağlarının gösterimi

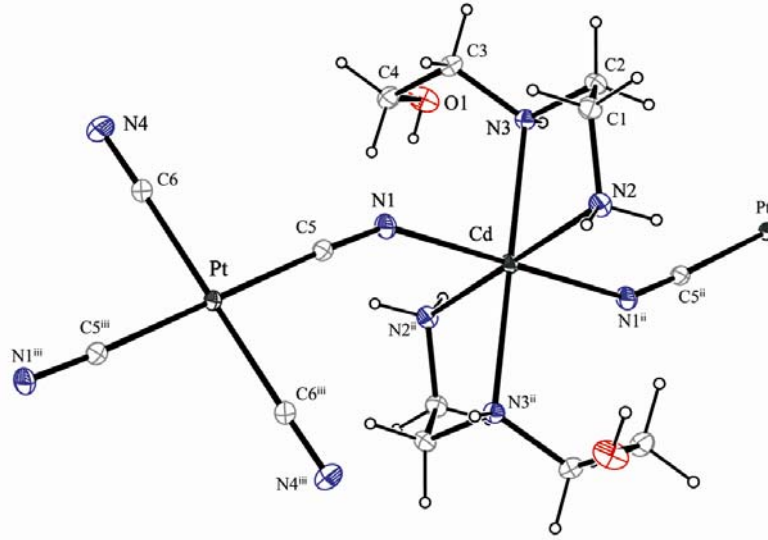
3.4.3. [Cd(hydeten)₂Pt(CN)₄] Kompleksi

[Cd(hydeten)₂Pt(CN)₄] kompleksinin kristal yapısı, uygun tek kristalleri kullanılarak X-ışınları kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı. Elde edilen kristallografik veriler Tablo 3.10.'da verilmiştir.

Tablo 3.10. [Cd(hydeten)₂Pt(CN)₄] kompleksine ait kristallografik veriler

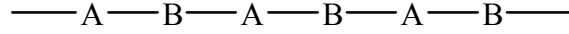
Molekül formülü	C ₁₂ H ₂₄ N ₈ O ₂ PtCd
Formül kütlesi	619.88
Sıcaklık (K)	297(2)
Wavelength (MoK α)	0.71073
Kristal sistemi	Monoclinic
Uzay grubu	P21/c
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	7.7081(7), 13.6534(9), 10.1106(8)
β (°)	109.153(6)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1005.16(14)
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	2
Hesaplanan yoğunluk (g cm ⁻³)	2.0481(2)
μ (mm ⁻¹)	8.030
F(000)	588
Kristal boyutu (mm)	0.18 x 0.21 x 0.14
θ range (°)	2.18, 28.75
İndeks aralıkları	-10 \leq h \leq 10 -17 \leq k \leq 17 -13 \leq l \leq 13
Toplanmış yansımalar	14506
Bağımsız yansımalar	2370 [R _{int} = 0.042]
Gözlenen yansımalar (>2 σ)	1756
Absorbsiyon düzeltme	Integration
Aritma yöntemi	Full-matrix least-squares on F ²
Veriler/sınırlamalar/parametreler	2370/0/113
F ² 'deki en iyi uyumluluk	1.046
Son R indeksleri [I>2 σ (I)]	0.0201
En büyük dif. pik ve dip (Å ⁻³)	0.81, -0.37

Gerçekleştirilen X-ışını yapı analizleri sonucunda $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ kompleksinde Pt(II)'ye ikisi köprü ve ikisi uç pozisyonda dört siyano ligandı koordine olurken Cd(II) iyonuna iki N-(2-hidroksietil)etilendiamin ve iki köprü siyano ligandının koordine olduğu görülmüştür. Siyano-köprülü polimerik kompleksin x-ışını tek kristal yapısı Şekil 3.16'de verilmiştir.



Şekil 3.16. $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $\{catena-poly[\mu\text{-cyano-}1:2\kappa^2\text{C:N-dicyano-}1\kappa^2\text{C-trans-bis [N-(2-hydroxyethyl)ethane-1,2-diamine-}2\kappa^2\text{N,N'}\text{cadmium(II) platinum(II)]-}\mu\text{-cyano-}1:2'\kappa^2\text{C:N}]\}$, kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin Cd(II)-Pt(II) atomlarının CN grupları ile bağlandığı tek boyutlu polimerik $-\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{-NC-Pt}(\text{CN})_2\text{-CN-Cd-Cd}(\text{hydeten})_2\text{-}$ zincirinden oluştuğu belirlenmiştir. Dört siyano-karbon koordineli Pt(II) iyonu [iki siyano grubu terminal ve diğer iki siyano grubu (*trans* konumda) köprü pozisyonundadır] kare-düzlemsel geometriye sahiptir ve $\text{Pt}(\text{CN})_4$ bölümünde Pt-C bağ uzunlukları $[1.981(3)\text{-}1.987(3)\text{ \AA}]$ tetrasiyanoplatinat kompleksleri için rapor edilen değerlerle uyum içerisindedir (Gable et al., 1990; Mühle et al., 2004; Falvello et al., 1999). Polimerik zincirler her iki köprü siyano gruplarının *trans* pozisyonunda olduğu 2,2-TT tipinde oluşmaktadır.



2,2-TT zinciri

Cd(II) iyonunun koordinasyon çevresi bozulmuş oktahedral olarak tanımlanmıştır. İki siyano N atomu apikal pozisyonlardayken, iki *hydeten* ligandının dört N atomu bazal düzlemde konumlanmışlardır. Cd-N bağ uzunlukları Cd-N₄ düzleminde küçük bir tetragonal bozulmasını göstermektedir (Tablo 3.11.). Bu durumun sebebi olarak *hydeten* ligantlarının ikincil amin tarafındaki Cd-N bağlarının [2.43(3) Å] birincil amin tarafındaki Cd-N bağlarından [2.28(3) Å] daha uzun olması gösterilebilir. Bunun nedeninin ise N atomları arasındaki sterik farklılıklar olduğu tahmin edilmektedir. Bu uzunluklar daha önceden rapor edilen heteronükleer [Zn(*hydeten*)₂Pd(CN)₄], [Cd(*hydeten*)₂Pd(CN)₄] (Karadağ et al., yayın aşamasında) ve [Cd(*hydeten*)₂Ni(CN)₄] (Karadağ et al., 2004) kompleksleri ile benzer bulunmuştur.

Tablo 3.11. Cd-Pt kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları(Å)	
C5-N1	1.14(4)
C6-N4	1.12(4)
C5-Pt	1.98(3)
C6-Pt	1.99(3)
N3-Cd	2.43(3)
N1-Cd	2.38(3)
N2-Cd	2.28(3)
Bağ açıları(°)	
C5-N1-Cd	147.1(3)
N3-Cd-N2	76.7(1)
N3-Cd-N1	90.7(1)
N2-Cd-N1	89.7(1)
N1-C5-Pt	176.9(3)
N4-C6-Pt	177.1(4)
C5-Pt-C6	92.2(1)

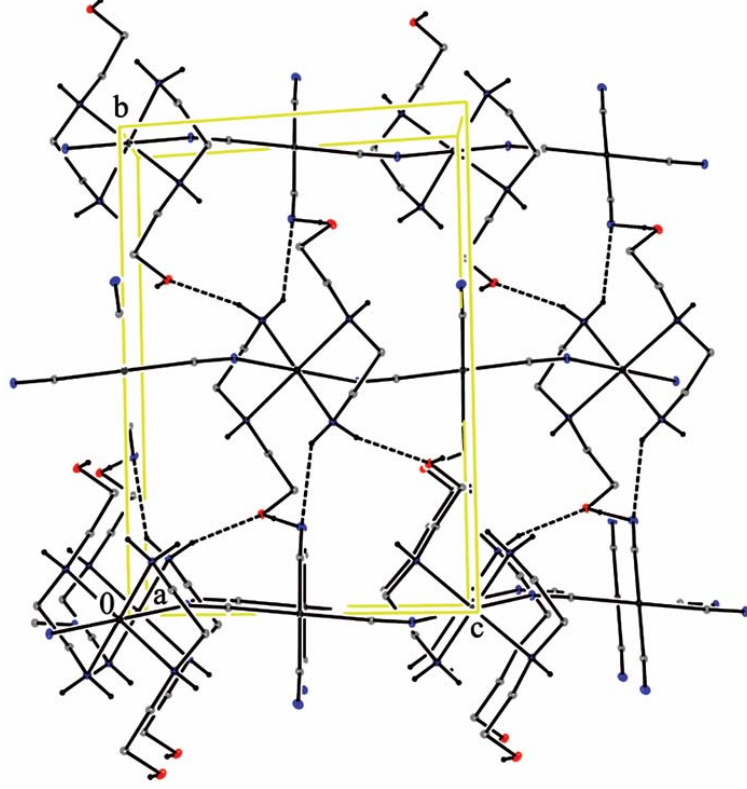
N-Cd-N bağ açıları, tahminen ligantların sterik baskılarından dolayı, 90° ve 180°'den önemli derecede sapmaktadır. Cd(II) atomunun hyedet-en ligandları ile yaptığı bağ açıları, 76.65(10)°, diğer *hydeten* içeren kompleksler için önceden rapor edilen değerler (Yılmaz et al., 2002; Karadağ et al., 2004) ile uyum içindedir. Pt-C5≡N1 açısı [176.9(3)°] yaklaşık olarak lineerken, C5≡N1-Cd bağ açısı tek-boyutlu zig-zag zincir yapısından dolayı 147.1(3)°'dir. C5≡N1-Cd açısı Cd-N bağının iyonik karakterinden dolayı C5≡N1-Zn açısından oldukça küçüktür. Pt-C6≡N4 açısı [177.1(4)°] beklendiği gibi lineer olarak bulundu.

Cd-Pt kompleksinde kristal paketlenmesi NH, NH₂ ve OH grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağı etkileşimleri ile gerçekleşmiştir. Her bir polimerik birim ikinci bir polimerik birime zincirler arası zayıf N-H...N, N-H...O ve O-H...N hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla bağlanmaktadır (Şekil 3.17.). Bu etkileşimler aynı zamanda tabakalı yapının oluşmasında da etkilidir ve etkileşimlerin geometrik verileri Tablo 3.12'de görülmektedir. En kısa zincirler arası Cd...Cd^v mesafesi 7.708(1) Å iken moleküller arası Cd...Cdⁱⁱⁱ mesafesi 10.512(2) Å'dur [Simetri kodları (ii) 1-x, 1-y, 1-z, (iii) -x, 1-y, -z, (iv) x-0.5, y-0.5, z, (v) -x, 1-y, 1-z].

Tablo 3.12. Cd-Pt kompleksindeki hidrojen bağları (Å , °)

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	<(DHA)
N3—H3...O1	0.91	2.41	2.80(2)	106
N2—H2D...O1 ^a	0.90	2.24	3.06(2)	152
N2—H2C...N4 ^b	0.90	2.49	3.27(2)	145
O1—H1...N4 ^c	0.82	2.06	2.87(2)	169

Simetri kodları: (a) x, -y+2, z-0.5, (b) -x+1.5, -y+1.5, (c) -z+1, x, -y+2, z-0.5 (d) -x+1, y-0.5, -z+1.5, (e) -x, y-0.5, -z+0.5, (f) -x+1, y+0.5, -z+1.5



Şekil 3.17. Cd-Pt kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı ve moleküllerarası hidrojen bağlarının gösterimi

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, potansiyel olarak canlı taklit modeller, kataliz, adsorbsiyon, lineer olmayan optikler ve moleküler mıknatıs materyaller, antikanserojen ilaçlar gibi uygulama alanları bulunan, yeni siyano-köprülü hetero-nükleer polimerik kompleksler sentezlendi ve elementel analiz, IR spektroskopisi, termik analiz, X-ışını kırınımı yöntemi ile yapısal özellikleri belirlendi. Köprü yapıcı siyano ve şelat yapıcı iki dişli amin türevi N-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*) ligandı kullanarak Ni(II)-Pt(II), Cu(II)-Pt(II), Zn(II)-Pt(II) ve Cd(II)-Pt(II) metal çiftlerinden oluşan heteronükleer yeni polimerik kompleksler elde edilmiştir.

Siyano köprülü polimerik komplekslerin elementel analiz sonuçlarından metal:ligant oranları belirlendi. Komplekslerin IR spektrumları alınarak karakteristik titreşim pikerinden komplekslerin yapısı aydınlatılmaya çalışıldı. Özellikle CN⁻ grubuna ait pik değerleri ve şekliinden yapıların beklendiği gibi köprülü olduğu anlaşıldı. Ayrıca IR spektrumlarındaki $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-O})$ gerilme ve $\delta(\text{N-H})$, $\delta(\text{CH}_2)$ eğilme titreşimlerine ait piklerden *hydeten* ligandının varlığı belirlendi.

Hetero-nükleer Ni-Pt, Cu-Pt, Zn-Pt ve Cu-Pt komplekslerinin termik özellikleri TG, DTG ve DTA teknikleri kullanılarak incelendi ve bozunma ürünleri belirlenmeye çalışıldı. Komplekslerden önce *hydeten* ligatlarının, daha sonra siyano ligantlarının uzaklaştığı, son ürün olarak ise metal karışımların kaldığı tespit edildi. Ni-Pt, Cu-Pt, Zn-Pt ve Cu-Pt komplekslerinin termik kararlılıklarının periyot boyunca düzgün bir şekilde azaldığı gözlemlendi.

X-ışınları tek kristal çalışmasına uygun kristalleri elde edilen Cu-Pt, Zn-Pt ve Cd-Pt komplekslerinin tek kristal çalışmaları yapılarak polimerik molekül yapıları aydınlatıldı. Siyano köprülü zincirlerden oluştuğu belirlenen bu komplekslerde *hydeten* ligandında iki dişli olarak koordine olduğu tespit edildi. Cu-Pt ve Cd-Pt komplekslerinin 2,2-TT tipi, Zn-Pt kompleksinin ise 2,2-CT tipi zincir yapısına sahip olduğu X-ışını kırınımı yöntemiyle

belirlendi. Komplekslerde Pt(II) iyonu çevresinin karadüzlem, diğer metal çevrelerinin ise bozunmuş oktahedral geometriye sahip oldukları açığa çıktı.

Bu yapılarla ilgili olarak şunları önermek mümkündür:

1. Siyano köprülü polimerik komplekslerin en önemli özelliği geniş uygulama alanlarına sahip olmalarıdır. Bu komplekslerin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasının yanı sıra uygulama alanlarının da araştırılmasının oldukça önemli olduğu görülmektedir.

2. Bir boyutlu siyano köprülü polimerik komplekslerin manyetik duyarlılık çalışmaları son zamanlarda yaygın bir şekilde yapılmaktadır (Kou et al., 2000; 2001; Ouyang et al., 2006). Bir boyutlu yeni Cu-Pt ve Ni-Pt komplekslerini, düşük sıcaklık manyetik duyarlılık çalışmalarının yapılması ve bunların moleküler mıknatıs kullanımlarının ortaya çıkarılması önemli sonuçlar meydana getirebilir.

3. Son zamanlarda Zn(II) veya Cd(II) metal merkezli çeşitli *hydeten* komplekslerine Cu(II) iyonu dop edilerek Elektro Paramanyetik Rezonans (EPR) çalışmaları yapılmıştır (Paşaoğlu et al., 2006; Yerli et al., 2002). Bu çalışmada elde edilen yeni Zn-Pt ve Cd-Pt komplekslerinin bakır katkılı kristallerinin EPR spektrumları incelenebilir.

KAYNAKLAR

- ABRAHAMS, B. F., HOSKINS, B. F., ROBSON, R., 1990.** J. Chem. Soc. Chem. Commun., 60
- AYGÜN, M., UTLU, G., GÜRHAN, A., AKYÜZ, G. S., ÖZBEY, S., 2005.** The two-dimensional coordination polymer poly[[bis(3-methylpyridine)-cadmium(II)]-tetra-*l*-cyano-nickel(II)]. Acta Cryst., C61, m117-m118
- BELL, C. M., ARENDT, M. F., GOMEZ, L., SCHMEL, R. H., MALLOUK, T. E., 1994.** J. Am. Chem. Soc., 116, 8374
- BROWN, M. E., 1988.** Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications. Chapman-Hall, New York
- BOELLAARD, E., KRAAN, A. M. VAN DER, GEUS, J. W., 1994.** Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, vol. 3, Elsevier, Amsterdam
- BRAHMI, R., KAPPENSTEIN, C., ČERNÁK, J., DUPREZ, D., IN: B. DELMON, ET AL. (EDS.), 1998.** Preparation of Catalysts, Elsevier, Amsterdam
- BRAHMI, R., KAPPENSTEIN, C., ČERNÁK, J., DUPREZ, D., SADEL, A., 1999.** J. Chim. Phys., 96
- ČERNÁK, J., ABOUD, K.A., 2000.** Acta Crystallogr., C 56, 783
- CERNAK, J., LIPKOWSKI, J., POTOČNAK, I., AND HUDAK, A., 2001.** Bis-(bis-(1,3-diaminopropane)-copper(II) Tetracyanonickellate(II)) Tetrahydrate: Preparation, Characterization, and Crystal Structure of a Novel Molecular Tetracyanonickellate. Monatshefte für Chemie, 132, 193-202
- CERNAK, J., SKORSEPA, J., ABOUD, K. A., MEISEL, M. W., ORENDAC, M., ORENDACOVA, A., FEHER, A., 2001.** Preparation, Crystal Structure and magnetic Properties of Cu(en)₂Pd(CN)₄. Inorg. Chim. Acta, 326, 3-8.
- ČERNÁK, J., ORENDÁČ, M., POTOČNÁK, I., CHOMIČ, J., ORENDÁČOVÁ, A., SKORŠEPA, J., FEHER, A., 2002.** Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties. Coordination Chemistry Reviews, 224, 51-66
- ČERNÁK, J., LIPKOWSKI, J., ČIŽMÁR, E., ORENDÁČOVÁ, A., ORENDÁČ, M., FEHER, A., MEISEL, M. W., 2003.** Magneto-Structural Correlations in One-Dimensional Ni(en)₂Pd(CN)₄: Magnetic Properties and Redetermination of The Crystal Structure at Two Temperatures. Solid State Sciences, 5, 579-585.

- CLEMENTE-LEON, M., CORONADA, E., GALAN-MASCAROS, J.R., GOMEX-GARCIA, C.J., WOIKE, T.H., CLEMENTE-JUAN, J.M., 2001.** Bimetallic Cyanide-Bridged Complexes Based on the Photochromic Nitroprusside Anion and Paramagnetic Metal Complexes. *Inorg. Chem.*, 40 87-94.
- CRAM, D. J., 1988.** The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 1009-1020.
- DANIELS, T., 1973.** Thermal Analysis. Kogan Page Ltd., London
- EFREMOVA, O. A., MIRONOV Y. V., AND FEDOROV V. E., 2006.** Design of Cyano-Bridged Coordination Polymers Based on Tetrahedral Rhenium Cluster Cyanide Complexes and 3d Transition Metals. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2533–2549
- FALVELLO, L. R., THOMÁS, M., 1999.** *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 273-274
- FARRUGIA, L.J., 1997.** ORTEP-III. Program For Molecular Drawing. *J. Appl. Cryst.* 30, 565
- FARRUGIA, L.J., 1999.** WinGX Suite for Single Crystal Small Molecule Crystallography. *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838
- FERLAY, S., MALLAH, T., OUAHES, R., VEILLET, P. AND VERDAGUER, M., 1999.** *Inorg. Chem.*, , 38, 229
- FERRERE, S., 2000.** *Chem. Mater.*, 12, 1083
- GABLE, R. W., HOSKINS, B. F. AND ROBSON, R., 1990.** *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 762-763.
- GROENEMAN, R. H., MACGILLVRAJ, L. R., ATWOOD, L., 1998.** Aromatic Inclusion Within A Neutral Cavity-Containing Rectangular Grid. *Chem. Commun.*, 2735-2736
- HAMBLEY, W. T., 1997.** The influence of structure on the activity and toxicity of Pt anti-cancer drugs. *Coordination Chemistry Reviews*, 166, 181-223
- HOFMANN, K. A., KÜSPERT, F., 1897.** *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 15, 204
- HONG, C. S., YOU, Y. S., 2004.** Cyano-bridged Fe(II)–Cu(II) bimetallic assemblies: honeycomb-like and pentanuclear structures, *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 3271–3278
- IWAMOTO, T., KITAZAWA, T., NISHIKIORI, S., KURODA, R., IN: P. BERNIER, AL. (EDS.), 1993.** *Chemical Physics of Intercalation II.* Plenum Pres, New York, p. 325.

- IWAMOTO, T., 1996.** *J. Incl. Phenomena*, 24, 61
- JOLLEY, J. N., YANOVSKY, A. I., KELLAND, L. R., NOLANA, K. B., 2001.** Synthesis and antitumour activity of platinum(II) and platinum(IV) complexes containing ethylenediamine-derived ligands having alcohol, carboxylic acid and acetate substituents. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 83, 91–100
- KÄMPER, M., WAGNER, M., WEISS, A., 1979.** *Angew. Chem.*, 91, 517
- KARADAG, A., YILMAZ, V. T., 2000.** Preparation and Infrared Spectroscopic Examination of Hofmann-Type Di- and Triethanolamine Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30(2), 359-368
- KARADAG, A., PASAOGLU, H., KASTAS, G. AND BUYUKGUNGOR, O., 2004.** Polymeric μ -cyano-dicyano nickelate(II)- μ -cyano- trans- [N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine] cadmium(II). *Acta Cryst.*, C60, m581-m583.
- KARADAG, A., BULUT, A. AND BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2004.** *Acta Cryst.*, C60, m402-m404
- KARADAG, A., PASAOGLU, H., KASTAS, G., BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2005.** Synthesis, IR Spectrum, Thermal Behaviour and Crystal Structure of A Novel One-Dimensional Cyano-bridged Zinc(II)/Nickel(II) Complex. *Z. Kristallogr.* 220, 74-78.
- KELLER, S. W., LOPEZ, S. J., 1999.** A Two-Dimensional Geomimetic Coordination Polymer Containing Pentagonal Cavities. *Am. Chem. Soc.*, 121 6306-6307.
- KIM, C.-H., YUGE, H., NISHIKIORI, S., IWAMOTO, T., 1996.** Quoted in Iwamoto, *J. Incl. Phenom.*, 24, 61
- KIMIZUKI, N., HANDA, T., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., 1994.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 2483
- KITIZAWA, T., FUKUNAGA, M., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M., 1994.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, 244, 331-336
- KNOEPEL, D. W., SHORE, S.G., 1996.** Unusual One-Dimensional Ladder Structures Containing Divalent Europium and The Tetracyanometalates $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ and $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$. *Inorg. Chem.* 35, 5328-5334.
- KOU, H.-Z., GAO, S., MAA, B.-QING, LIAO, 2000.** A cyano-bridged molecular magnet with a novel two-dimensional brick wall Structure, *Chem. Commun.*, 1309–1310

- KOU, H.-Z., GAO, S., BAI, O., WANG, Z.-M., 2001.** Magnetic Characteristics of New Cyano-Bridged Two-Dimensional Honeycomb-Like Bimetallic Assemblies Containing Ni(II)-N₂C-Cr(III) or Ni(II)-N₂C-Cr(I) Linkages. *Inorg. Chem.*, 40, 6287-6294
- KOU, H.-Z., JIANG Y.-B., ZHOU B. C., AND WANG, RU-JI, 2004.** Cyano-Bridged 2D CuII-CrIII Coordination Polymers: Structural Evidence for Formation of a Polymeric Macrocyclic Metallic Compound. *Inorganic Chemistry*, Vol. 43, No. 10, 3271
- KUCHAR, J., ČERNÁK, J., ABBOUD, K., 2004.** The One-Dimensional Structure of Cu(dmen)₂Pd(CN)₄, *Acta Cryst.* C60, m492-m494
- KUMAR, R.K., GOLDBERG, I., 1998.** Supramolecular Assembly of Heterogeneous Multiporphyrin Arrays-Structures of [$\{Zn(tpp)\}_2(tpyp)$] and The Coordination Polymer [$\{[Mn(tpp)]_2(tpyp)(ClO_4)_2\}_n$]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37, 3027
- LAILLER, W.M., DENNING, R.G., VERBIEST, T., CHAUCHARD, E., PERSOONS, A., 1993.** *Nature*, 363, 58
- LEHN, J. M., 1988.** Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 27, 89-112
- LIN, W., EVANS, O.P., XIONG, R.G., WANG, Z., 1998.** Supramolecular Engineering of Chiral and Acentric 2D Networks, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 13272-13273
- MALÁROVA, M., CERNAK, J., KUCHARA, J., VARRETB, F., MASSA, W., 2006.** Polymeric [$\{Cd(en)\}_3\{Fe(CN)_6\}_2$] $\cdot 4H_2O$: Preparation, Crystal Structure and Characterization. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632, 495-500
- MONDAL N., SAHA M. K., MITRA S., 2000.** Synthesis, characterization and crystal structure of cyano-bridged dinuclear copper-iron complexes. *Polyhedron* , 19, 1935-1939
- MUKHERJEE, P.S., MAJI, T.K., MALLAH, T., ZANGRANDO, E., RANDACCIO, L., CHAUDHURI, N.R.: A NOVEL BIMETALLIC ALTERNATING CHAIN, 2001.** Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Study. *Inorg. Chim. Acta*, 315, 249-253
- MÜHLE, C., KARPOV, A., NUSS, J. AND JANSEN, M., 2004.** *Z. Naturforsch.* 59b, 567-572

- NAKAMOTO, K., 1978.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley and Sons., New York
- OHBA, M., USUKI, N., FUKITA, N., OKAWA, H., 1998.** Structure and magnetic properties of one-dimensional $\text{PPh}_4[\text{Ni}(\text{pn})_2][\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Fe, Cr, Co) bimetallic assemblies. *Inorg. Chem.*, 37 3349-3354
- OHBA, M., OKAWA, H., FUKITA, N. AND HASHIMOTO, Y., 1997.** *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1011
- ORENDAC M., ORENDACOVA A., ČERNÁK J., FEHER A., SÍGNORE P.J.C., MEISEL M.W., MERAH S., VERDAGUER M., 1995.** *Phys. Rev.*, B52, 3535
- OUYANG, L., AGUIAR, P. M., BATCHELOR, R. J., KROEKER, S. AND LEZNOFF D. B., 2006.** A paramagnetic Cu(I)/Cu(II)/Zn(II) coordination polymer with multiple CN-binding modes and its solid-state NMR characterization. *Chem. Commun.*, 744–746
- PAHAROVÁ, J., ČERNÁK, J., BOČA, R., ŽÁK, Z., 2003.** Preparation, Structure and Magnetic Properties of Two Tetracyanonickelates, *Inorg. Chim. Acta*, 346, 25-31
- PAŞAOĞLU H., KARADAĞ A. ET. AL., 2005.** *Acta Cryst.*, C61, m93-m94
- PILKINGTON, M., DECURTINS, S., 2003.** *Comprehensive Coordination Chemistry II, From The Molecular To The Nanoscale: Synthesis, Structure, And Properties High Nuclearity Clusters: Clusters and Aggregates with Paramagnetic Centers: Cyano And Oxalato Bridged Systems. Vol. 7, 177-229*
- PITTMAN, C. U., JR., CARRAHER, C. E., JR., SHEATS, J. E., TIMKEN, M. D., ZELDIN, 1990.** M. In *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials*; Sheats, J. E., Carraher, C. E., Jr., Pittman, C. U., Jr., Zeldin, M. and Currell, B., Ed., Plenum Press: NY, pp 1–27.
- RIGAKU, 2005.** Crystal Clear, Version 1.3.6. Rigaku American Corporation, 9009 New Trails Drive, The woodlands, TX 77381–5209, USA
- ROCHON, F. D., MELANSON, R., 1986.** *Acta Crystallogr.*, Sect., C 42, 1291
- ROCHON, F. D., BONNIER, C., 2006.** Study of Pt(II)-aromatic amines complexes of the types *cis*- and *trans*- $\text{Pt}(\text{amine})_2\text{I}_2$, $[\text{Pt}(\text{amine})_4]\text{I}_2$ and $\text{I}(\text{amine})\text{Pt}(\mu\text{-I})_2\text{Pt}(\text{amine})\text{I}$. *Inorganica Chimica Acta*, (Article In Press)
- RONALD, D. A., 2001.** *Inorganic and Organometallic Polymers.*, Wiley-VCH Inc.
- ROSENBERG, B., CAMP, L. V., 1965.** *Nature*, 205, 698

- ROSENBERG, B., CAMP, L. V., TROSKO, J. E. MANSOUR, V. H., 1969.** *Nature*, 222, 385
- ROSENBERG, B., CAMP, L. V., 1970.** *Canc. Res.*, 30, 1799
- ROY, A. K. 1995.** In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Kroschwitz, J. I. and Howe-Grant, M., Ed., John Wiley & Sons: New York,; Vol. 14, pp 504–23.
- RUEGG, M., LUDI, A., 1971.** *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, 20, 193
- SADAOKA, Y., AONO, H., TRAVERSA, E., SAKAMOTO, M., 1998.** *J. Alloys Comp.*, 278, 135
- SHARMA, S. K., MCLAUGHLIN, L. W., 2004.** Triplex mediated delivery of a platinum complex to a specific DNA target site. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98, 1570–1577
- SHARPE A.G., 1976.** *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London
- SHEK I. P. Y., WONG W.-T., GAO S. AND LAU T.-C., 2002.** A novel one-dimensional Ni(II)–Fe(II) polymer containing μ_3 -cyanides. *New J. Chem.*, 26, 1099–1101
- SHELDRICK, G. M., 1997.** SHLEXS-97 and SHELXL-97. Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany
- SHENA X.-P., LIA YI-ZHI, YUAN AI-HUA , XU Z., 2005.** A novel three-dimensional mixed bridging–ligand complex $[\text{Cu}_2(\text{tn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ with an unexpected 1,3-diaminopropane bridge. *Journal of Molecular Structure*, 1–5
- SMÉKAL, Z., CÍSAŘOVÁ, I., MROZIŃSKI, J., 2001.** Cyano-Bridged Bimetallic Complexes of Copper(II) with Tetracyanonickelate(II). Crystal Structure of $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]$, *Polyhedron*, 20, 3301-3306.
- SMEKAL, Z., TRÁVNÍČEK, Z., MROZINSKI, J., MAREK, J., 2003.** Synthesis, Structure and Magnetic Properties of A Trinuclear Cyano-Bridged Complex $[\text{Cu}(\text{bappz})(\square\text{-NC})\text{Ni}(\text{CN})_2(\square\text{-CN})\text{Cu}(\text{bappz})](\text{ClO}_4)_2\{\text{bappz}=1,4\text{-bis}(\text{aminopropyl})\text{piperazine}\}$. *Inorg. Chem., Commun.*, 6, 1395-1399.
- SOMA, T., IWAMOTO, T., 1996.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 276, 19
- SOPKOVA A. AND SINGLIAR M. IN ATWOOD J.L., J.E.D., 1984.** *The Sorptive Abilities of Tetracyanocomplexes, Inclusion Compound*, Vol. 3, Academic Press., New York

- SPEK, A. L., 2005.** PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands
- STOE AND CIE, 2001.** X-AREA and X-RED. Darmstadt , Germany
- VAHRENKAMPF, H., GEISS, A., RICHARDSON, G.N., 1997.** J. Chem. Soc. Dalton Trans, 3643
- VOGLER, A., KUNKELY, H., 1988.** Optical outer-sphere metal to metal charge transfer in the ion pairs $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ with M = Fe, Ru and Os. Inorg. Chim. Acta, 150, 3-4.
- WILLETT, R.G., WANG, Z., MOLNAR, S. BREWER, K., LANDEE, C.P., TURNBULL, M.M., ZHANG, W. 1993.** Synthetic Design Of Ferrimagnetic Materials - One-Dimensional Bimetallic Coordination Polymers Mol. Cryst. Lid. Cryst., 232, 637-642.
- YEUNG, W.-F., KWONG, H.-K., LAU, T.-C., GAO, S., SZETO, L., WONG, W.-T., 2006.** Cyano-bridged molecular squares: Synthesis and structures of $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}(\text{cyclen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Polyhedron, 25, 1256–1262
- YILMAZ, V. T., KARADAĞ, A. AND THONE, C., 2002.** J. Coord. Chem., 55, 609-618.
- YUGE, H., KIM, C. H., IWAMOTO, T., KITAZAWA, T., 1997.** Hofmann-H₂O-type and Hofmann-H₂O-Td-type host structures accommodating 1,4-dioxane, Inorg. Chim. Acta, 257 217-224.
- ZHAN, S.Z., GUO, D., ZHANG, X.Y., DU, C.X., ZHU, Y.Z., YANG, R.N., 2000.** The Design, Assembly, Properties and Crystal Structure of One-Dimensional Polymeric Cyanide-Bridged Nickel(II)/Nickel(II) Complexes. Inorg. Chim. Acta, 298, 57-62.
- ZHANG, H.X., TONG, Y.X., CHEN, Z.N., YU, K.B., KANG, B.S., 2000.** Cyano-Bridged Extended Heteronuclear Supramolecular Architectures with Hexacyano ferrates(II) as Building Blocks, J. Organomet. Chem., 598, 63-70.
- ZHOUA H.-BO, DONGA W., ET AL., 2004.** New assembly of a cyanide-bridged one-dimensional nickel(II) complex with alternating $[\text{Ni}(\text{hto})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ions. Journal of Molecular Structure, 104, 703, 103–106

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Yozgat'ın Akdağmadeni ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Akdağmadeni'nde tamamladı. 2002 yılında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümünde yüksek öğrenimini tamamladı. Bir süre özel dershanelerde Kimya öğretmenliği yaptı. 2004 yılında Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesinde Anorganik Kimya alanında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2004 ve 2005 yıllarında Tokat'ta TÜBİTAK projesi kapsamında burslu yüksek lisans öğrencisi olarak çalıştı. 2006 yılından itibaren Elazığ'da Fırat Üniversitesinde görev yapmaktadır.