

Bazı Geçiş Metallerinin (Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) 1-Etilimidazol Ligantı ile
Tetrasiyanometalat(II) (Ni(II), Pd(II), Pt(II)) Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal
Özelliklerinin İncelenmesi

Fulya Çetinkaya

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2013

The Syntheses and Investigations of Structural Properties of Some Transition Metals
(Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II)) with 1-Ethylimidazole Ligand of
Tetracyanometallate(II) (Ni(II), Pd(II), Pt(II)) Complexes

Fulya Çetinkaya

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

January 2013

Bazı Geçiş Metallerinin (Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) 1-Etilimidazol Ligantı ile
Tetrasiyanometalat(II) (Ni(II), Pd(II), Pt(II)) Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal
Özelliklerinin İncelenmesi

Fulya Çetinkaya

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Ocak 2013

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Fulya Çetinkaya'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Bazı Geçiş Metallerinin (Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) 1-Etilimidazol Ligantı ile Tetraşyanometalat(II) (Ni(II), Pd(II), Pt(II)) Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Üye : Prof. Dr. Tuncer Hökelek

Üye : Prof. Dr. Ferhunde Atay

Üye : Doç. Dr. Okan Zafer Yeşilel

Üye : Doç. Dr. İdris Akyüz

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (1), $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (3), $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (4), $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (5), $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (6), $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (7), $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (8), $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (9) ve $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (10) formülleri ile verilen siyano kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları titreşim (Kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi ve X-ışını kırınım teknikleri ile belirlenmiştir. Ayrıca element ve ısı analiz yöntemleri ile komplekslerin yapıları desteklenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda sentezlenen komplekslerin $[\text{M}(\text{etim})_2\text{M}'(\mu\text{-CN})_4]_n$ ve $[\text{M}(\text{etim})_4\text{M}'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$ ve $\text{M}' = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ ve Pt(II)) genel formüllerine sahip oldukları anlaşılmıştır. Kristalografik verilere göre, 2,2-TT zincir yapısındaki **1-5** ve **8** komplekslerinin triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubuna, 4,4-merdiven yapısına sahip olan **6, 7** ve **10** komplekslerinin monoklinik kristal sisteminde C2/m, **9** kompleksinin ise C2 uzay grubuna sahip oldukları anlaşılmıştır. Komplekslerde Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının bozulmuş sekiz yüzlü geometriye, dört siyano ligantı ile koordine olan Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) iyonlarının ise kare düzlem geometriye sahip oldukları gözlenmiştir. Komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumlarından yapılarının birbirlerine benzer oldukları anlaşılmıştır. Isıl analiz yöntemi ile komplekslerin bozunma basamakları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Siyano kompleksleri, 1-etilimidazol, tetrasiyanometalat(II), titreşim spektroskopisi, X-ışını kırınım tekniği, ısı analiz.

SUMMARY

In this study, cyano complexes with formulas given by $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**1**), $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**3**), $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**5**), $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**6**), $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**8**), $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**9**) and $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**10**) have been synthesized and the structures have been characterized by vibrational (FT-IR and Raman) spectroscopy and X-ray diffraction techniques. Besides, their structures were supported by elemental and thermal analysis methods.

As a result of the analyses, it was understood that the synthesized complexes have $[\text{M}(\text{etim})_2\text{M}'(\mu\text{-CN})_4]_n$ and $[\text{M}(\text{etim})_4\text{M}'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$ ve $\text{M}' = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ ve Pt(II)) general formula. According to the crystallographic data, it was understood that **1-5** and **8** complexes with chain 2,2-TT structure belong to P-1 space group of triclinic crystal system, while **6, 7** and **10** complexes with 4,4-ladder structure belong to C2/m and complex **9** belongs to C2 space groups monoclinic crystal system. In complexes, it was observed that Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions have distorted octahedral geometries, Ni(II), Pd(II) and Pt(II) with four cyano ligands coordinated have square planar geometries. According to the FT-IR and Raman spectra of the complexes, it was clarified that their structures were similar to each others. Decomposition stages of the complexes were identified by the thermal analyses method.

Keywords: Cyano complexes, 1-ethylimidazole, tetracyanometallate(II), vibration spectroscopy, X-ray diffraction technique, thermal analysis

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarımın, planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, Sayın Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e teşekkür ederim.

Kristalografik verilerin toplanmasında, çözülmesinde ve değerlendirilmesinde emek harcayan Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e ve Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Kristal verilerinin toplanmasındaki katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a, Yrd. Doç. Dr. Yasemin SÜZEN'e ve Gökhan DİKMEN'e, Raman spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Sayın Öğr. Gör. Tülay TIRAŞ'a teşekkür ederim.

Isıl analizlerin alınmasında yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen, Arş. Gör. Hakan ERER, Arş. Gör. Fatih SEMERCİ, Öğr. Gör. Güneş GÜNAY ve Bingül KARAMAHMUT'a teşekkür ederim.

Çalışmanın gerçekleşmesinde maddi destek sağladıkları için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (Proje no: 201219019), Laboratuvar çalışmaları sırasında yardımlarından dolayı arkadaşlarım Kansu GÖR, Elvan SAYIN ve Dursun KARAAĞAÇ'a teşekkür ederim.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, başaracağıma inanarak beni her zaman dinleyen ve sevgileri hiç bitmeyen, dualarıyla hep yanımda olan canım babama ve anneme, sevgili kardeşime sonsuz teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.LİTERATÜR ÖZETİ	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Materyal	24
3.2. Yöntem	24
3.3. Komplekslerin Sentezi	25
3.3.1. $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M'=Ni(II)$, $Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) komplekslerinin sentezi.....	26
3.3.2. $[MM'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M = Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ ve $Cd(II)$; $M'=Ni(II)$, $Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) komplekslerinin sentezi.....	26
3.3.3. Karışık ligantlı komplekslerin sentezi.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Element Analizleri.....	28
4.2. Titreşim (kırmızı-altı ve Raman) Analizleri.....	29
4.2.1. $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II)$, $Pd(II)$ veya $Pt(II)$) polimerik tabaka yapısı titreşimleri	29
4.2.2. 1-etilimidazol ligantının titreşim frekanslarının incelenmesi.....	39

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.3. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	45
4.3.1. $[M(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (M= Ni(II) (1), Cu(II) (2), Zn(II) (3) ve Cd(II) (4)) kompleksleri	45
4.3.2. $[Cu(etim)_4Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (5) ve $[M(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]_n$ (M= Zn(II) (6) ve Cd(II) (7)) kompleksleri	57
4.3.3. $[M(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]_n$ (M=Cu(II) (8) ve Cd(II) (10)) ve $[Zn(etim)_4Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (9) kompleksleri	63
4.4. Isıl Analiz Çalışmaları.....	70
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
5.1. Sonuçlar.....	80
5.2. Öneriler.....	82
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

1.1. (a) Molekül içi ve (b) Moleküler arası hidrojen bağları	3
1.2. F, O, N atomları ile komşu hidrojen atomları arasındaki hidrojen bağları	3
1.3. Aromatik halkalar arasında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ etkileşim örnekleri.....	4
1.4. Aromatik halkaları içeren C-H $\cdots \pi$ etkileşim örnekleri	5
2.1. Boyutlarına göre koordinasyon polimerleri.....	8
2.2. Siyano ligantının Lewis yapısı.....	9
2.3. Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri.....	11
2.4. $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	12
2.5. $[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	12
2.6. $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	13
2.7. $[\text{Cu}(\text{N-Meim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	14
2.8. $[\text{Zn}(\text{N-Meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	14
2.9. $[\text{Cd}(\text{im})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.	15
2.10. $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	15
2.11. $\{[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı	16
2.12. $[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı.....	16
2.13. $[\text{Cd}(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı.....	17
2.14. $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı.....	17
2.15. (a) $[\text{Zn}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı (b) kompleksin birim hücresinin asimetrik kısmı	18
2.16. (a) $[\text{Cd}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı (b) kompleksin birim hücresinin asimetrik kısmı	18
2.17. $[\text{Ni}(\text{dmen})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı	19
2.18. $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı.....	20
2.19. $\{[\text{Mn}(\text{dca})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı.....	20
2.20. $[\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı	21

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.21. $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı	22
2.22. İmidazol ve bazı imidazol türevlerinin açık yapıları: (a) imidazol, (b) N-metilimidazol, (c) 2-metilimidazol, (d) 4(5)-metilimidazol, (e) 1-etilimidazol	22
4.1. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, etim ve 1-4 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	30
4.2. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 1-4 komplekslerinin Raman spektrumları	31
4.3. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, etim ve 5-7 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	32
4.4. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 5-7 komplekslerinin Raman spektrumları	33
4.5. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, etim ve 8-10 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	34
4.6. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 8-10 komplekslerinin Raman spektrumları	35
4.7. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (1) kompleksinin moleküler yapısı	49
4.8. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (1) kompleksinde C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri	49
4.9. $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) kompleksinin moleküler yapısı	50
4.10. $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) kompleksinde (a) hidrojen bağ etkileşimleri (b) C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri	51
4.11. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (3) kompleksinin moleküler yapısı	53
4.12. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (3) kompleksinde (a) C-H $\cdots\text{Ni}$ etkileşimleri (b) C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri	54
4.13. $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinin moleküler yapısı	55
4.14. $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinde hidrojen bağ etkileşimleri	55
4.15. $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinde C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri	56
4.16. $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (5) kompleksinin moleküler yapısı	58
4.17. $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (5) kompleksindeki C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.18. $[Zn(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ (6) kompleksinin moleküler yapısı.	60
4.19. $[Zn(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ (6) kompleksindeki C-H $\cdots$ Pd etkileşimleri.	61
4.20. $[Cd(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ (7) kompleksinin moleküler yapısı.	62
4.21. $[Cd(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ (7) kompleksindeki C-H $\cdots$ Pd etkileşimleri.	62
4.22. $[Cu(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]$ (8) kompleksinin moleküler yapısı.	65
4.23. $[Cu(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]$ (8) kompleksindeki C-H $\cdots$ Pt etkileşimleri.	65
4.24. $[Zn(etim)_4Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (9) kompleksinin moleküler yapısı.	66
4.25. $[Zn(etim)_4Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (9) kompleksinde $\pi\cdots\pi$ ve C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri ...	67
4.26. $[Zn(etim)_4Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (9) kompleksinde (a) C-H $\cdots$ Pt etkileşimleri (b) C-H $\cdots$ N etkileşimleri.	68
4.27. $[Cd(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]$ (10) kompleksinin moleküler yapısı.	69
4.28. $[Cd(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]$ (10) kompleksindeki C-H $\cdots$ Pt etkileşimleri.	69
4.29. $[Ni(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	75
4.30. $\{[Cu(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2] \cdot H_2O\}_n$ (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	75
4.31. $[Zn(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	76
4.32. $[Cu(etim)_4Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	77
4.33. $[Zn(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]_n$ (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	77
4.34. $[Cd(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]_n$ (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	78
4.35. $[Cu(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]_n$ (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	78
4.36. $[Zn(etim)_4Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (9) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	79
4.37. $[Cd(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]_n$ (10) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve element analiz sonuçları	28
4.2. Komplekslerdeki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	36
4.3. Komplekslerdeki $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	37
4.4. Komplekslerdeki $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	38
4.5. 1-5 Komplekslerindeki etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	41
4.6. 6-10 Komplekslerindeki etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	43
4.7. 1-5 Komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri	46
4.8. 6-10 Komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri	47
4.9. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (1) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri	50
4.10. $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri	52
4.11. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (3) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri	53
4.12. $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$)	56
4.13. $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) Kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri	57
4.14. $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (5) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri	59
4.15. $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (6) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri	61
4.16. $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (7) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri	63
4.17. $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]$ (8) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri	66

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.18. $[Zn(etim)_4Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (9) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	67
4.19. $[Cd(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]$ (10) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	70
4.20. Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

ν	Titreşim frekansı
Å	Angström

Kısaltmalar

Açıklama

M	Metal
L	Ligant
1D	Bir boyutlu
2D	İki boyutlu
3D	Üç boyutlu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı
R	Raman
etim	1-etilimidazol
TG	Termogravimetri
DTA	Türevsel Isıl Analiz
DTG	Türevsel Termogravimetri
et. al.	Ve diğerleri

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Koordinasyon bileşikleri bir metal katyonu ve ona bağlı ligant adı verilen bileşiklerden meydana gelmektedir. Ligantlar, bağ yapmamış elektron çiftleriyle metal katyonuna koordine kovalent bağlarla bağlanarak Lewis bazı olarak davranırken metal katyonu ligantın sunduğu elektronları kabul ederek Lewis asiti olarak davranmaktadır. Koordinasyon bileşikleri katyonik, nötral veya anyonik olabilir ve çift tuzlardan farklı olarak özelliklerini hem kristal fazda hem de sulu çözeltide koruyan bileşiklerdir.

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati derecede önemlidir. Hemoglobin, Fe^{+2} iyonunun porfirin ile yaptığı bir kompleksdir (Keskin, 1975). Bu yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir (Köksal, 1996). Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması kompleksler “özellikle vic-dioksim kompleksleri” üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Bilimde, vic-dioksim komplekslerinin vitamin B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini arttırmıştır (Bekaroğlu, 1972).

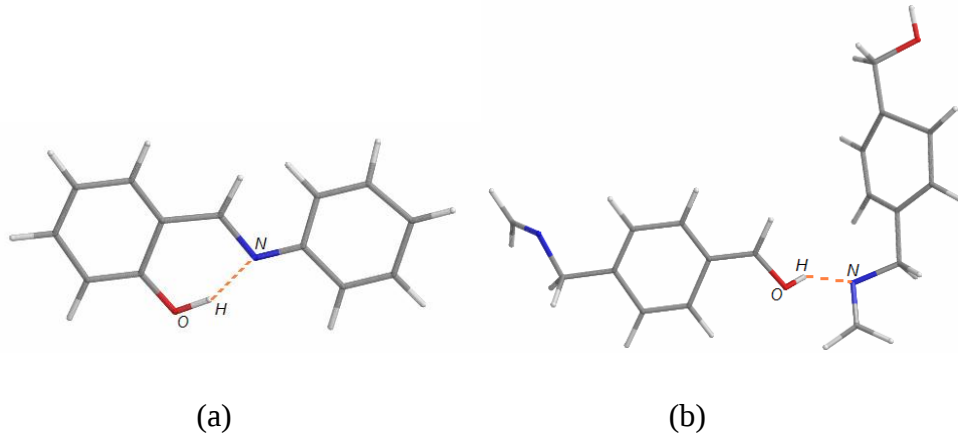
Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Metzler and Snell, 1952;

Meffin, et al., 1977; Fay and Howie, 1979; Pesavento and Soldi, 1983; Zishen et al., 1987).

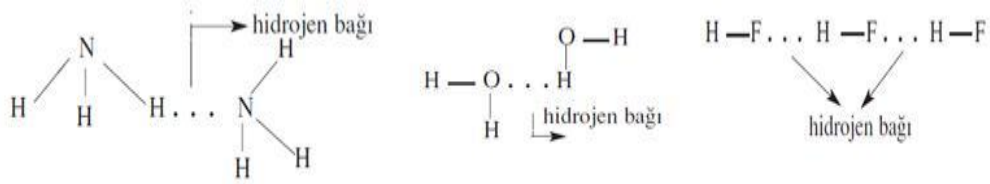
Ligantların çok sayıdaki metal merkezlerini birbirine bağlamasıyla oluşan yapılara koordinasyon polimerleri adı verilmektedir. Koordinasyon polimerleri, metal merkezleri ve ligantların özelliklerine bağlı olarak koordine kovalent bağlarla bağlanabildiği gibi zayıf etkileşimler aracılığıyla bir, iki ve üç boyutlu düzenlenme gösteren ilginç supramoleküler yapılardır. Supramoleküler yapılanma tamamen kovalent olmayan etkileşimlerle oluşur. Moleküller arası etkileşmelere; elektrostatik etkileşmeler (iyon-iyon, iyon-dipol, dipol-dipol), hidrojen bağı etkileşmeleri, π - π etkileşmeleri ve Van der Waals etkileşmeleri örnek olarak gösterilebilir. Moleküller veya atomlarla moleküller arasında oluşan elektrostatik kaynaklı çekici etkileşmeler molekül içi bağlara nazaran kıyaslanamayacak kadar küçük olmasına rağmen molekülleri bir arada tutan kuvvetlerdir ve karmaşık moleküllerin oluşmasında önemli rol oynarlar. Moleküller arası etkileşmeler sonucu sentezlenen metal komplekslerin bir, iki ve üç boyutlu supramoleküler yapıları oluşturduğu bilinen bir gerçektir. Hal değişimleri bu tür etkileşmelerle ilgili olduğu için erime ve kaynama noktaları gibi fiziksel özellikler tamamen bu kuvvetlerin şiddetine bağlıdır. Protein ve DNA gibi büyük biyolojik moleküllerin yapılanmasında moleküller arası etkileşmeler son derece önemlidir (Maheswari and Palaniandavar, 2004). Bu tür etkileşmeler teknolojik açıdan potansiyel uygulama alanlarına sahip olduklarından dolayı oldukça ilgi çekicidir. Hidrojen bağlarının etkili olduğu supramoleküler yapılar daha çok dikkat çekici niteliktedir.

Hidrojen bağları, kısmi bir yüke sahip kovalent bağlı hidrojen atomu ile komşu moleküldeki elektronegatif atom üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti arasında gerçekleşir (Şekil 1.1). Hidrojen bağlarının enerjisi 4-45 kJ/mol aralığında değişir ve genellikle F, O, N ve Cl gibi elektronegatifliği en yüksek olan atomlar ile komşu moleküldeki hidrojen atomları arasında oluşturulabilir (Şekil 1.2). Hidrojen bağı bir çok organik ve inorganik kristallerde önemli bir rol oynar (Berkem ve Baykut, 1980).

Simetrik $O\cdots H\cdots O$ hidrojen bağları çok güçlüdür ve $O\cdots O$ uzaklığı yaklaşık olarak 2,38 Å'dur.



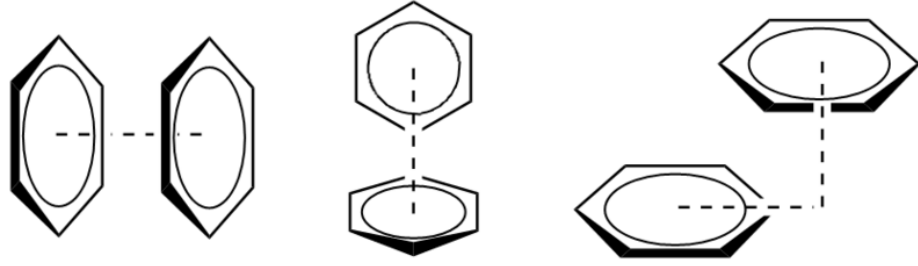
Şekil 1.1. (a) Molekül içi ve (b) Moleküler arası hidrojen bağları



Şekil 1.2. F, O, N atomları ile komşu hidrojen atomları arasındaki hidrojen bağları

Supramoleküler yapılarıdaki aromatik halkalar, hidrojen bağlarının yanı sıra π - π ve $CH\cdots\pi$ etkileşimleriyle de düzenlenir. Bu etkileşimler temelde, bir halkanın π -simetrik delokalize (halkaya yayılmış) elektron bulutu ile diğer bir halkanın σ -simetrik orbitalleri arasında meydana gelen elektrostatik çekim olarak kabul edilmekle beraber bu etkileşimlerin oluşumunda Van der Waals kuvvetleri, Pauli itme kuvvetleri ve London kuvvetlerinin etkili olduğu düşünülür. Aromatik halkaların yüz yüze istiflenmeleriyle gerçekleşen etkileşimlerinin yanı sıra paralel ancak kaymış istiflenmeler de mevcuttur (Şekil 1.3). Farklı halka üzerinde bulunan azot atomu pozitif

yüklü metal iyonuna koordine olduğunda, halka üzerindeki elektron yoğunluğunun bir kısmını metal iyonuna aktararak kısmen pozitif yüklenir. Böylelikle delokalize elektron bulutları ile aromatik etkileşimlere daha uygun hale geldiği düşünülür. Aralarında 3,3-3,8 Å mesafe bulunan π sistemleri, aromatik etkileşimler olarak kabul edilir. $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri; π sistemlerinin birbirine yakın ve paralel olması durumunda gözlenen zayıf etkileşimlerdir ve çoğunlukla paketlenme etkileşmesi olarak kabul edilir. Bağ enerjisi sadece birkaç kcal/mol'dür. $\pi \cdots \pi$ etkileşmelerinin en güçlü olduğu durum π sistemlerinin karşılıklı olduğu durumdur.

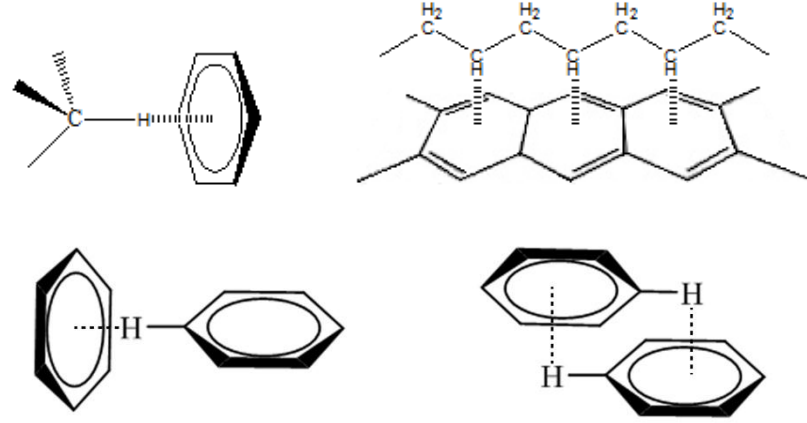


Şekil 1.3. Aromatik halkalar arasında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ etkileşim örnekleri

Supramoleküler yapıdaki halkalı grupların varlığı, bir hidrojen bağı türü olan C-H $\cdots\pi$ etkileşiminin önemini artırır. Buradaki etkileşim, karbona bağlı kısmi pozitif hidrojen atomu ile delokalize negatif elektron bulutu arasında gerçekleşir. Ayrıca iki halka sistemi arasında da C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri görülebilir (Şekil 1.4). Bir aromatik sistemdeki kısmi pozitif yüklü bir hidrojen atomunun başka bir aromatik sistemin aromatik düzleminin ortasına doğru uzanması ile gerçekleşen etkileşimler de C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri olarak kabul edilmekte ve T-istiflenmesi olarak isimlendirilmektedir. C-H $\cdots\pi$ sisteminin oluşturduğu düzlem ile aromatik düzlem arasındaki açı 90° olduğu zaman meydana gelen etkileşim en fazla enerjiye sahip olur.

Bazı hallerde bir hidrojen atomu bir tek atom yerine iki atoma bağlanır. Yani iki atomu birbirine bağlayan bir köprü görevi görür. X-H $\cdots$ M, burada X ve M, yeterli

elektronegatiflik gösteren atom ya da atom gruplarıdır. Kimyasal yönden bakılırsa X-H oldukça asidik, M ise oldukça baziktir. İki bağdan biri kovalent, diğeri genellikle zayıf bir bağ olup buna hidrojen bağı ya da hidrojen köprüsü denir.



Şekil 1.4. Aromatik halkaları içeren C-H... π etkileşim örnekleri

X-ışını kırınımı tekniği ile yapılan çalışmaların yaygın biçimde kullanılmasıyla birlikte yapılan araştırmalar, kovalent bağlı hidrojen ile geçiş metalleri arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini gösterir. Yapabileceğinden daha az koordinasyon bağı yapmış elektronca zengin d orbitallerine sahip metal iyonu ile zayıf kısmi pozitif yüke sahip kovalent bağlı hidrojen atomu arasında meydana gelen etkileşimlere anagostik etkileşimler adı verilir. Genelde karbon, hidrojen ve düşük yükseltgenme basamaklı geçiş metalleri arasında gerçekleşen bu moleküller arası etkileşimler 3Å'dan daha kısa H...M mesafesi, beklenenden daha uzun C-H bağ mesafesi ve çizgisele oldukça yakın C-H...M açısı ile tanımlanır. Bu hidrojen bağına benzer metal-hidrojen etkileşimlerinde geçiş metalleri alışılmışın dışında birer hidrojen bağı alıcısı olarak görev yapar.

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda da moleküller arası etkileşimlerin önemi büyüktür. Koordinasyon bileşiklerinde olan siyano köprülü polimerik metal komplekslerinin kimya, biyoloji ve materyal bilimi gibi alanlarda farklı uygulamalara

sahip oldukları ortaya çıkarılmıştır. Farklı merkez atomlarına bağlanabilme yeteneğine sahip siyano grupları organometalik ve koordinasyon kimyasında çeşitli komplekslerin ve moleküler bileşiklerin yapılanmalarında kullanılmaktadır (Braustein, et al., 1990; Fritz, et al., 1992; Scott and Holm, 1994). Son zamanlarda, siyano köprülü polimerik komplekslerde manyetik çalışmalara da sıkça rastlanır. Siyano grup veya siyano kompleks anyon, yapısal işlevlerine ilave olarak önemli elektronik işlemler de gösterir (Cernak, et al., 2001). Eğer siyano kompleks anyon sıfır olmayan manyetik momente sahipse, bileşiklerin manyetik özelliklerine katkısı bulunur.

Merkez atomunu çevreleyen ligantlar, H_2O , NH_3 gibi nötral moleküller, Cl^- , NO_3^- , CN^- gibi negatif iyonlar ya da NO^+ iyonu gibi katyonik ligantlar olabilirler. Katyonik olan ligantların kompleks oluşumuna katılması çok zordur. Çünkü pozitif yüklüdürler ve elektron vermek istemezler. Kompleks oluşumunda, daha çok yapısında N ve O gibi üzerlerinde çiftlenmemiş elektron bulunduran nötral ve anyonik ligantlar etkilidir. Son yıllarda farklı ligantlar kullanılarak geçiş metal iyonlarıyla hazırlanan polimerik komplekslerin sayısı gittikçe artmaktadır. Azol kompleksleri bu komplekslere örnek olarak verilebilir.

Azoller, gerek cerrahi işlem gerektiren mantar enfeksiyonları gerekse deri hastalıklarına sebep olan mantarların neden olduğu enfeksiyonlarda önemli bileşenler olmuşlardır. Azol halkasındaki azot sayısına göre sınıflandırılmışlardır. Azol halkasında iki azot içeren imidazoller (ketokonazol, mikonazol, klotrimazol), ilk jenerasyon azollerdir. Ardından imidazollerde daha geniş etki spektrumu olan, üç azot içeren ikinci jenerasyon triazoller (flukonazol, itrakonazol) kullanıma girmiştir. Günümüzde klinik uygulamalarda kullanılan mantar önleyici (antifungal) ilaçların yapısında sıklıkla azol türevleri bulunmaktadır ve geniş etki spektrumu olan yeni azoller sürekli gelişim içindedir (Patterson, 1999). İmidazol türevi bileşikler hem yüzeysel hem sistematik mantar enfeksiyonlarının tedavisinde önemli ilaçlardır. İmidazol türevi ligantların farklı kullanım alanları da bulunmaktadır. Örneğin, 4-metilimidazol ligantı asitli içecek üreten büyük şirketler tarafından içeceğe karamel rengini vermek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan 1-etilimidazol ligantı da $C_5H_8N_2$ formülüne sahip imidazol türevidir.

Bu çalışmada siyano köprülü çift çekirdekli polimerik komplekslerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Geçiş metal iyonu olarak sekiz yüzlü düzende bakır(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) metalleri, kare düzlem yapıda nikel(II), paladyum(II) ve pilatin(II) geçiş metal iyonları, köprü yapıcı siyano ligantı ve 1-etilimidazol ligantı kullanılmıştır. 1-Etilimidazol ligantıyla $[M(etim)_2M'(\mu-CN)_4]_n$ ve $[M(etim)_4M'(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ genel formüllerine sahip (M: Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II), M': Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)) $[Ni(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (1), $\{[Cu(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2] \cdot H_2O\}_n$ (2), $[Zn(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (3), $\{[Cd(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2] \cdot H_2O\}_n$ (4), $[Cu(etim)_4Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (5), $[Zn(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]_n$ (6), $[Cd(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]_n$ (7), $[Cu(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]_n$ (8), $[Zn(etim)_4Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (9) ve $[Cd(etim)_2Pt(\mu-CN)_4]_n$ (10) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerde etim ligantının yapısında bulunan bir verici azot atomu ile siyano ligantının yapısında bulunan karbon ve azot atomları vasıtasıyla metal atomlarına bağlandığı belirlenmiştir.

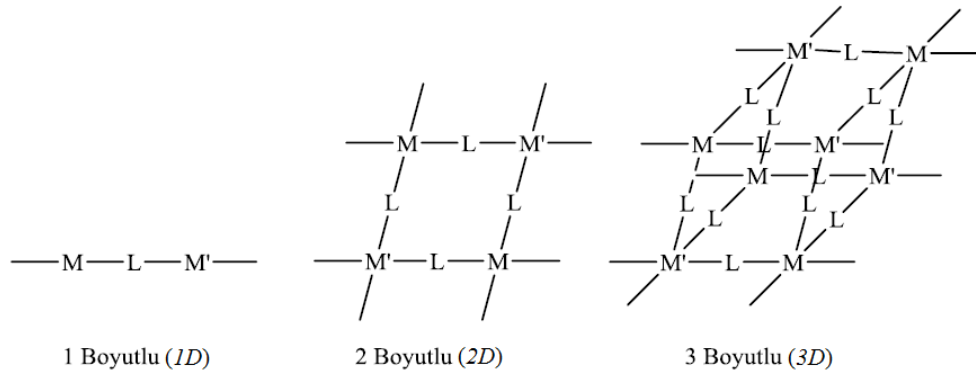
Elde edilen kompleksler element analizi, titreşim spektroskopisi (kırmızı altı ve Raman), X-ışınları kırınımı tekniği ve ısı analiz teknikleri ile incelenmiştir. Element analizi yöntemiyle bileşiklerdeki karbon, hidrojen ve azot elementlerinin yüzde miktarları belirlenerek komplekslerin kapalı formülleri önerilmiştir. Titreşim spektroskopisi ile komplekslerin yapılarında bulunan ligantlara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak ligantların metal iyonuna koordine olup olmadığı hangi donörler üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi gibi özelliklere ulaşılmıştır. X-ışınları kırınımı tekniği ile komplekslerdeki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, komplekslerdeki atomlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları, komplekslerin geometrileri, birim hücrelerinin türleri, birim hücrelerdeki molekül sayıları ve birim hücrelerinin hacmi belirlenmiştir. Ayrıca X-ışınları kırınımı tekniği ile komplekslerin boyutları, moleküler paketlemeleri ve molekül içi etkileşimleri hakkında da bilgilere ulaşılmıştır. Isı analiz teknikleri (TG, DTG ve DTA) ile komplekslerin yapılarından ayrılan gruplar, bozunma basamaklarına ait kinetik veriler, ısı kararlılıklar, bozunma sıcaklığı ve erime noktası gibi veriler belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

Literatür Özeti

Bir metal iyonunun (nadiren metal atomunun), organik veya anorganik molekül veya iyonlarca çevrelendiği bileşikler koordinasyon kimyasının çalışma alanına girer. Koordinasyon kimyası alanında yapılan çalışmalara, 1893’de Alfred Werner’ in koordinasyon bileşiklerinin yapısını çözümüyle ilgi artmıştır. Werner, çalışmalarıyla kobalt amin klorürlerde, koordine ve iyonik klorürlerin ayrımını gerçekleştirmiş ve merkezi geçiş metal iyonunun nötral veya anyonik ligantlarla çevrelendiği koordinasyon bileşikleri için doğru yapıları önermiştir.

Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonlarının, uygun ligantlarla birbirlerine bağlanmasıyla farklı bir bileşik sınıfı olan koordinasyon polimerleri ortaya çıkmıştır. Koordinasyon polimerleri, metallerin siyano veya karboksilat gibi çok atomlu ligantlarla köprülenmesiyle oluşmuştur. Koordinasyon polimerleri, bir, iki veya üç boyutlu olabilirler (Şekil 2.1) (Şenocak, 2010).



Şekil 2.1. Boyutlarına göre koordinasyon polimerleri

Koordinasyon polimerleri katyonik, nötral veya anyonik olabilen ve çift tuzlardan farklı olarak özelliklerini hem kristal fazda hem de sulu çözeltide koruyan bileşiklerdir. Metal içeren polimerler, elektronik malzemelerde (Oyama, et al., 1987), pillerde, anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, katyon değişim reçinelerinde, yanmaz malzemelerde, yapay diş yapımında, metal seçici absorbans yapımında (Hanack, et al., 1988) nükleer kimyada, su vb. kirliliğin kontrolünde, organik sentezlerde, biyoinorganik sistemlerde (Ciardelli, et al., 1989) kullanılmaktadırlar.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan ligantların taşınması gereken en önemli özellik, köprü kurabilme kabiliyetidir. Bu amaçla, iki veya daha fazla elektron verici atoma sahip çok dişli ligantlar veya çift karakterli ligantlar kullanılmalıdır. Genel olarak koordinasyon polimerlerinin oluşturulmasında, elektron verici özelliğe sahip azot ve oksijen atomlarını bulunduran ligantlar kullanılmıştır (Wu, et al., 1999; Munakata, et al., 1999).

Siyano (CN^-), koordinasyon polimerlerinin sentezinde yoğun olarak kullanılan ligantlardan biridir. Bu durumun sebeplerinden biri, çift karakterli CN^- ligantının farklı şekillerde bağlanabilmesidir. Siyano ligantının karbon ve azot atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmaktadır. Bu elektron çiftleri sayesinde ligant, metale bir veya iki dişli olarak koordine olabilmektedir (Şekil 2.2). CN^- ligantı, metal atomuna karbon atomuyla bir terminal ligant olarak bağlanabilirken, hem karbon hem azot atomlarını kullanarak μ -köprü ligantı olarak da davranabilmiştir (Cernak, et al., 2002). Ayrıca CN^- grubunun bazı organometalik bileşiklerde μ_3 -köprü ligantı olarak da davrandığı görülmüştür (Cotton, et al., 1999). CN^- ligantının karbon ucu kuvvetli alan etkisi oluştururken, azot ucu amonyaktan daha düşük ligant alan kuvvetiyle orta kuvvette bir ligant olarak davranır (Sharpe, 1976).



Şekil 2.2. Siyano ligantının Lewis yapısı

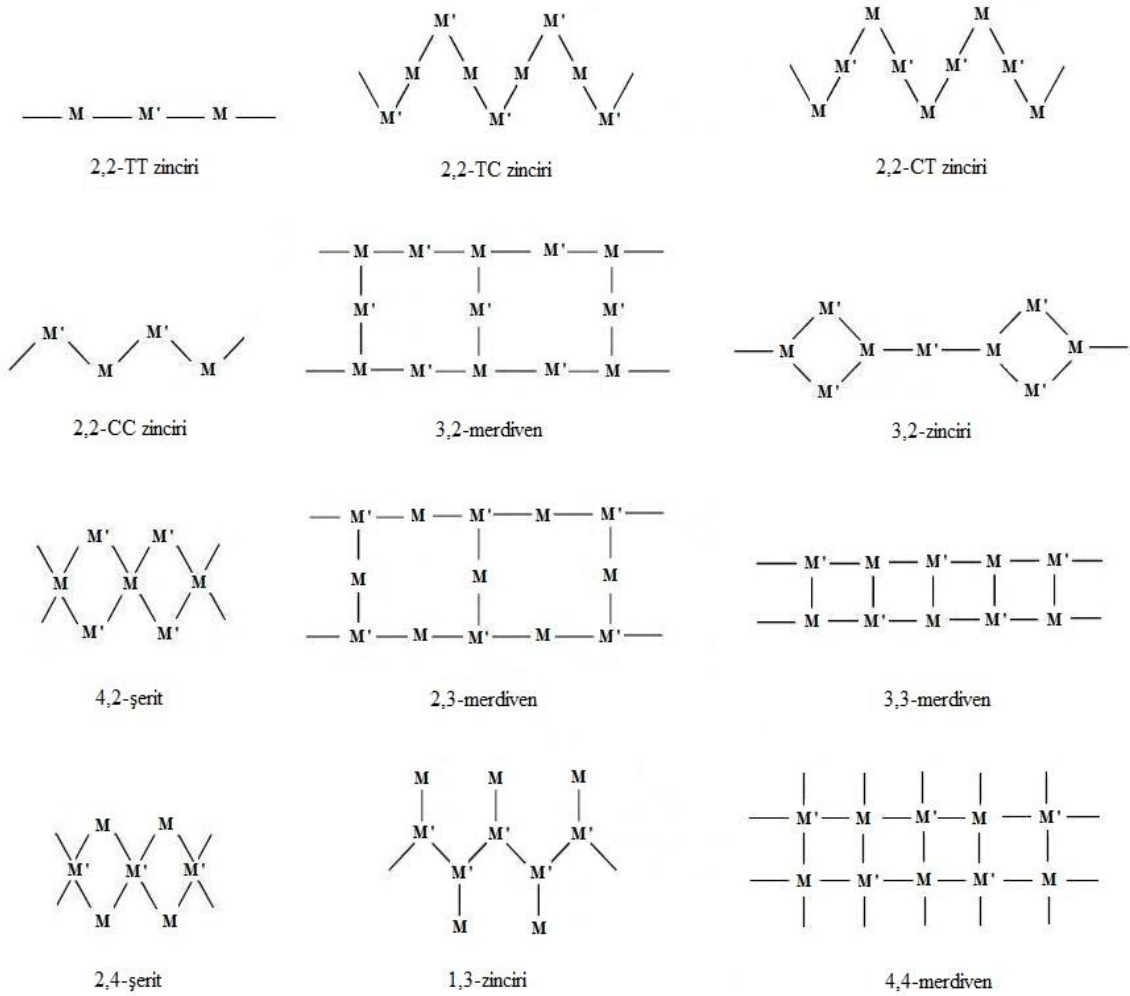
Siyanonun ikinci bir tercih sebebi, paramanyetik metal merkezler arasında köprü kurduğunda oda sıcaklığı mıknatıslarının yapımına imkân veren en uygun ligantlardan biri olmasıdır (Ohba, et al., 1997; Zhong, et al., 2000; Larionova, et al., 2000; Parker, et al., 2001; Coronado, et al., 2002; Kou, et al., 2003).

Siyano anyonunun bir diğer avantajı da polar karakter sergilemesi ve hidrojen bağı (HB) yapabilmesidir. HB, yapıların paketlenmesi, kararlı kılınması ve bazen de manyetik etkileşmeler oluşturulmasında önemli rol oynamaktadır (Orendac, et al., 1995). Siyano grubunun polar karakterinden dolayı, siyano kompleksleri suda kolaylıkla çözünür ve bu sebeple sentezler çoğunlukla sulu ortamda yapılır (Cernak, et al., 2002). Sadece, organik ligantlar kullanıldığında, ligandı çözebilmek için veya bazı özel durumlarda metanol, etanol, asetonitril, N,N'-dimetilformamid (DMF) veya N,N'-dimetilasetamid (DMA) gibi sudan farklı çözücülerin kullanımına gerek duyulabilmektedir (Knoeppel, et al., 1998; Cernak and Abboud, 2000 a). Bazı durumlarda da yapı tayininin gerçekleştirilmesi amacıyla tek kristal eldesi için çözücü karışımları kullanılmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı siyano grubu, birçok geçiş metali için en etkili ligant olarak kabul edilmektedir.

Siyano ligantında, karbon ve azot atomları arasındaki mesafenin genellikle 1,12-1,16 Å aralığında olduğu bulunmuştur (Cernak, et al., 2002). Bu uzaklığa bakılarak siyano grubunun terminal ya da köprü ligantı olarak davranıp davranmadığı hakkında bilgi edinmek mümkün değildir. $M-C\equiv N$ açısı hemen hemen doğrusaldır veya kristal paketlemeden ortaya çıkan kuvvetlerden dolayı doğrusallıktan biraz sapar. Ayrıca, köprü ligantı olarak davrandığında $C\equiv N-M'$ açısının değeri neredeyse 120° den 180° ye geniş bir aralıkta değişebilir. Vahrenkamp tarafından bu gözlem için bir açıklama önerilmiştir; $M-C(\equiv N)$ bağında π -bağlanması önemli bir rol oynarken, $M-N(\equiv C)$ bağı için durum böyle değildir. Bu durum kısmen iyonik karakter gösteren eğimli bağlar gibi de kabul edilebilir (Vahrenkamp, et al., 1997).

Yapısal olarak bakıldığında siyano köprülü polimerik komplekslerin tek boyutlu sistemleri bir yönde uzayan zincirler içerir. Bu yapılar doğrusal, zigzag, merdiven, şerit

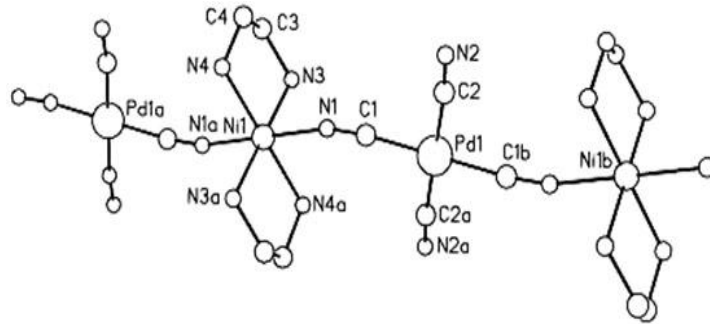
ve boru benzeri düzenlerde zincirler oluşturabilirler (Şekil 2.3) (Cernak, et al., 2002). Bu yapı taşları μ -köprülü siyano gruplar tarafından bağlanır.



Şekil 2.3. Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri

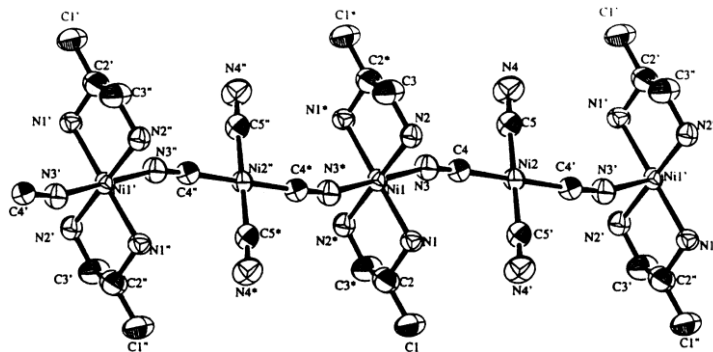
Siyano köprülü polimerik komplekslerde $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonlarında bulunan dört siyano grubu köprü oluşturabilme özelliğine sahiptir. Ancak iki siyano grubunun köprü karakterde olması daha sık rastlanan bir durumdur. Bu tür yapılar doğrusal 2,2-TT veya -CT, -TC, -CC biçiminde zigzag benzeri zincirler şeklindedir. Daha çok yaygın olanı

2,2-TT zincir şeklindedir ve ilk kez $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (en=etilendiamin) kompleksinde bulunmuştur (Şekil 2.4) (Ruegg and Ludi., 1971).



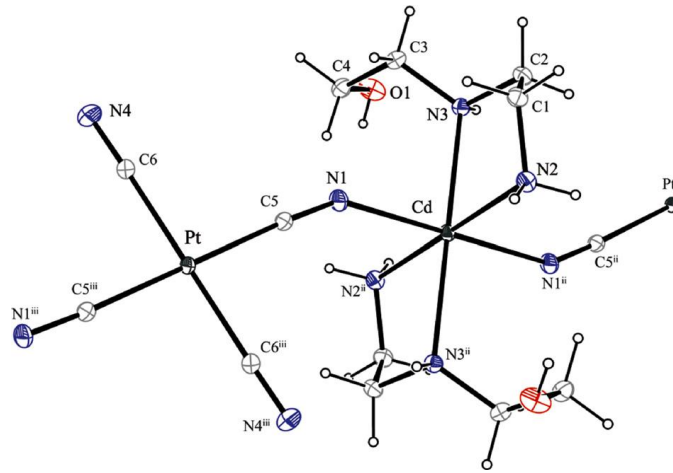
Şekil 2.4. $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ (pn=1,2-diaminopropan) kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir. Bu kompleksin yapısının $[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{NC-Ni}(\text{CN})_2\text{CN-Ni}(\text{pn})_2]_n$ şeklinde bir boyutlu 2,2-TT zincir tipinde olduğu belirlenmiştir. Bu komplekste nikel(II) iyonları ekvatorial düzlemde 1,2-diaminopropan ligantının dört azotuyla ve aksiyel durumda köprülü siyano gruplarının iki azot atomuyla altı koordineli bir kompleks oluşturmuştur (Zhan, et al., 2000).



Şekil 2.5. $[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

Bir boyutlu polimerik siyano köprülü $-\text{Cd}(\text{hydeten})_2-\text{NC}-\text{Pt}(\text{CN})_2-\text{CN}-\text{Cd}(\text{hydeten})_2-$ (hydeten=2-(2-aminoethylamino)-ethanol) kompleksi Şekil 2.6’da verilmiştir. Bu komplekste Pt(II) iyonu siyano grubunun dört karbon atomuyla (iki siyano grubu terminaldir ve diğer trans konumundaki iki siyano grubu köprülüdür) kare düzlemsel bir geometriye sahip olduğu bulunmuştur (Karadağ, et al., 2008).

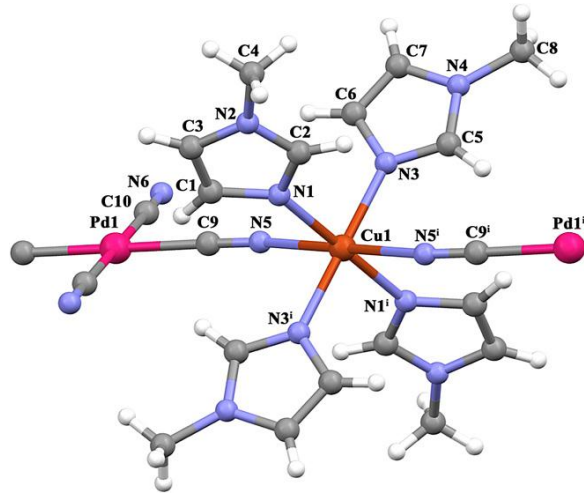


Şekil 2.6. $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

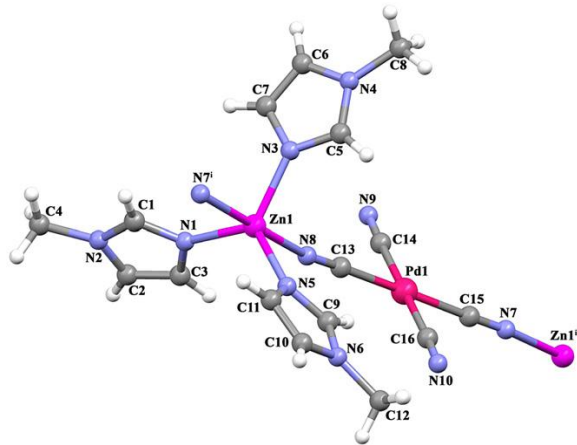
2,2-TT yapısına diğer bir örnek olarak, $[\text{Cu}(\text{N-Meim})_4\text{Pd}(\mu-\text{CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (N-Meim=1-metilimidazol) kompleksi verilmiştir (Şekil 2.7). Komplekste bakır(II) iyonu ekvatorial düzlemdeki 1-metilimidazol ligantının dört azot atomuyla ve eksenel konumdaki köprülü siyano gruplarının iki azot atomuyla birlikte altı koordinelidir. Paladyum(II) iyonları ise, dört siyano grubunun azot atomu ile çevrelenmiş kare düzlemsel bir geometriye sahiptir (Çaylı, et al., 2012).

Şekil 2.8’de $[\text{Zn}(\text{N-Meim})_3\text{Pd}(\mu-\text{CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (N-Meim=1-metilimidazol) polimerik kompleksinin moleküler yapısı gösterilmiştir (Çaylı, et al., 2012). Komplekste çinko(II) iyonu, 1-metilimidazol ligantının azot atomuyla ve trans konumundaki siyano gruplarının iki azot atomuyla beş koordinasyonlu bağ yapmıştır.

Kompleksin bozulmuş trigonal-bipiramit geometrisine sahip ve 2,2-TT zincir tipinde olduğu belirlenmiştir.



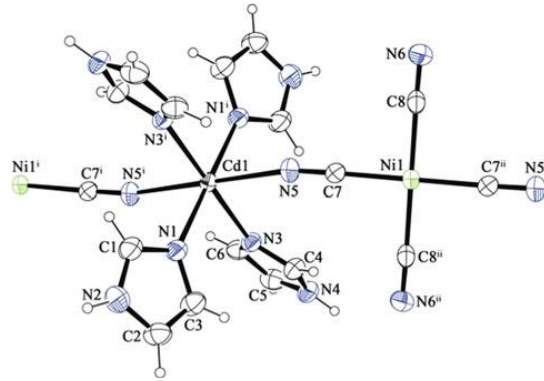
Şekil 2.7. $[\text{Cu}(\text{N-Meim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 2.8. $[\text{Zn}(\text{N-Meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

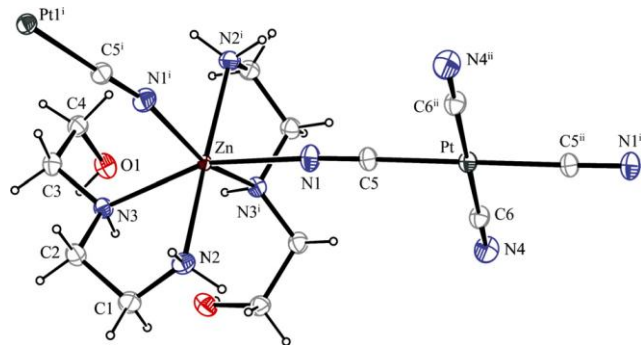
Şekil 2.9’da $[\text{Cd}(\text{im})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (im=imidazol) kompleksinin moleküler yapısı verilmiştir. Kompleksin 2,2-TT zincir yapısına sahip olduğu ve kadmiyum(II) nikel(II) metallerinin siyano köprüleri ile birbirine bağlanmış yapıda ve kadmiyum(II)

metallerinin koordinasyonunun imidazol ligantı ile tamamlandığı bulunmuştur (Kürkçüoğlu, et al, 2011).



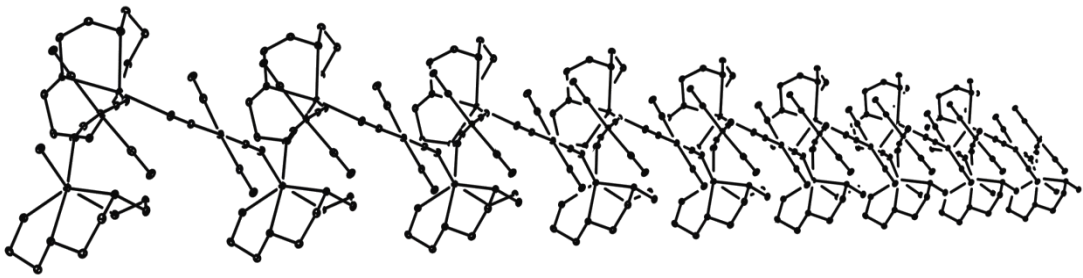
Şekil 2.9. $[Cd(im)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

$[Ni(bpy)_2Ni(CN)_4]$ (bpy=2,2'-bipiridin) kompleksinin 2,2-CT zincir tipine sahip olduğu bulunmuştur (Cernak and Abboud, 2000 a). Bu kompleks büyük hacimli bpy ligantlarının köprü siyano grupları üzerine oluşturduğu baskıdan dolayı cis-düzenlemede meydana gelmiştir. $[Zn(hydeten)_2Pt(CN)_4]_n$ (hydeten=2-(2-aminoethylamino)-ethanol) siyano köprülü kompleksi cis- ve trans- konumundaki siyano gruplarıyla 2,2-CT zincir tipini oluşturmuştur. Kompleksin yapısı Şekil 2.10' da gösterilmiştir (Karadağ, et al., 2008).

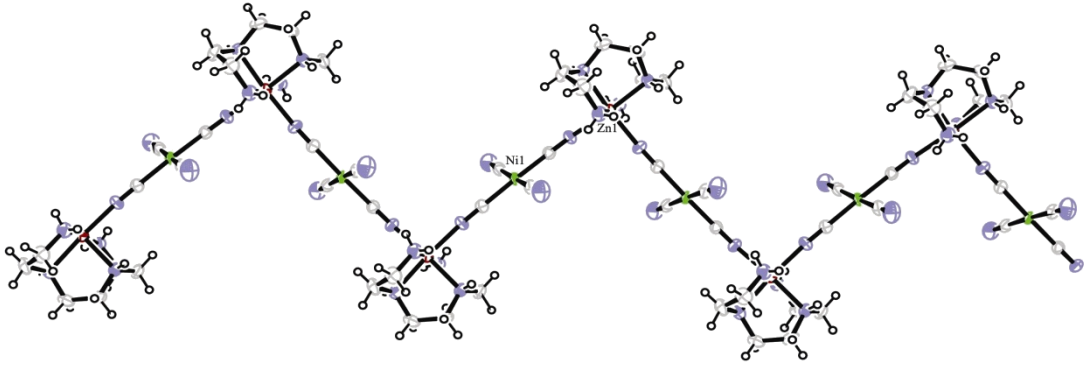


Şekil 2.10. $[Zn(hydeten)_2Pt(CN)_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (teta= trietilentetraamin) komplekslerinin bir boyutlu zincir yapıları Şekil 2.11 ve Şekil 2.12’de verilmiştir. Bu komplekslerde iki siyano grubu karbon ucundan nikel(II) atomuna köprülenmiştir (Kürkçüoğlu, et al., 2008 a; Kürkçüoğlu, et al., 2009 a). Kompleksler 2,2-CT zincir tipindedir.



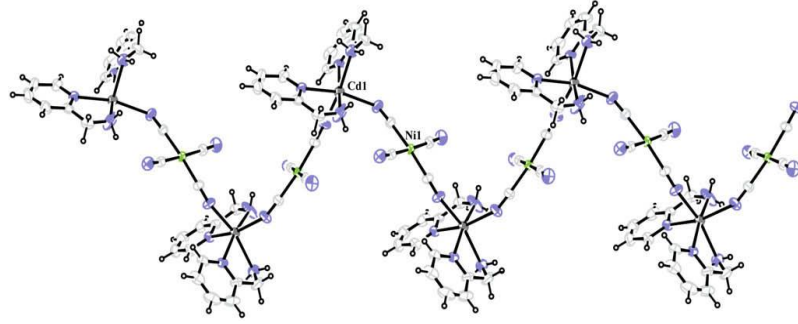
Şekil 2.11 $\{[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı (su molekülleri gösterilmemiştir)



Şekil 2.12. $[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı

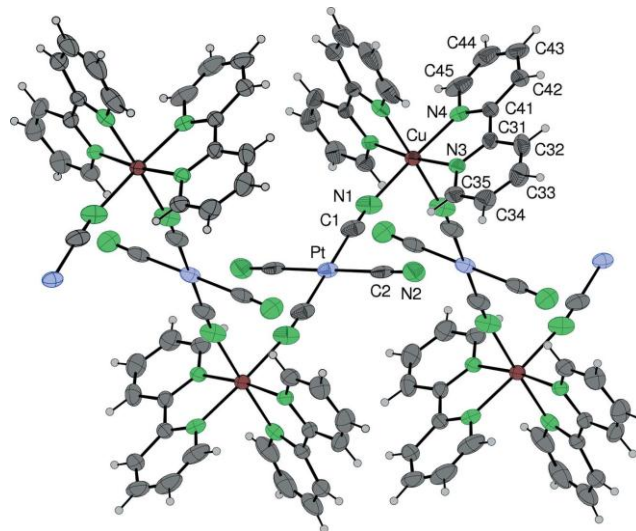
2,2-CT zincir tipine sahip $[\text{Cd}(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (ampy=2-aminometilpridin) kompleksinin moleküler yapısında kadmiyum(II) merkez atomu, etrafındaki koordinasyon geometrisinin yüksek derecede bozulmuş sekiz yüzlü bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.13). Tetraşiyanonikelat(II) iyonlarının

siyano köprülü zincirleri kadmiyum(II) atomlarına bağlanırken, nikel(II) atomları dört siyano ligantı ile kare düzlem geometri oluşturmuştur (Kürkçüoğlu, et al., 2009 b).



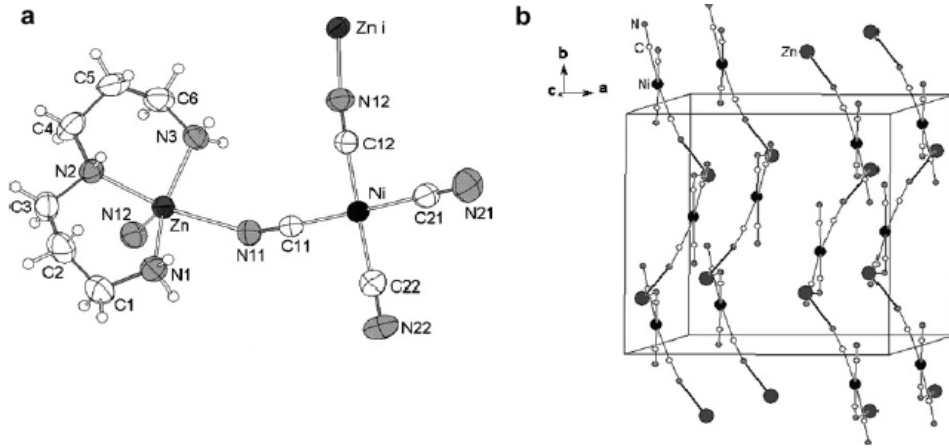
Şekil 2.13. $[\text{Cd}(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı

2,2-CT zincir yapısına sahip $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ (bpy=2,2'-bipiridin) kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı Şekil 2.14'te gösterildiği gibi katyonik birimlerin trans pozisyonundaki $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarının köprülenmesiyle oluşmuştur (Vavra, et al., 2006).

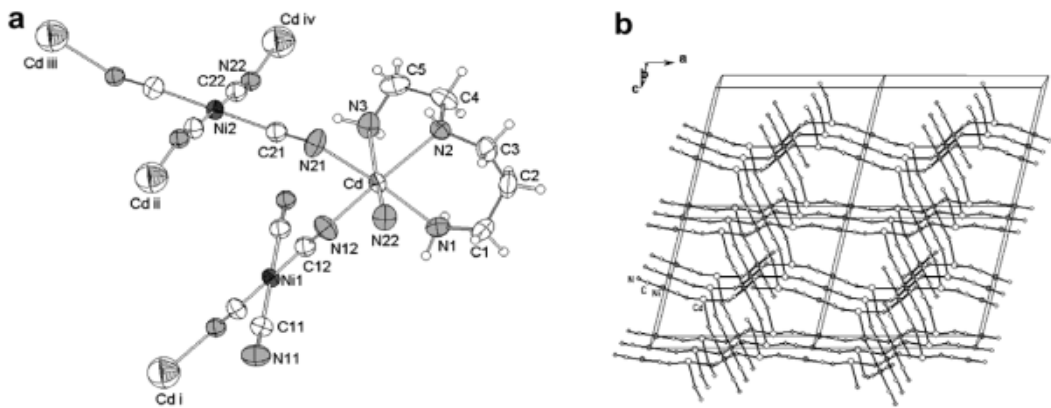


Şekil 2.14. $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı

2,2-CT zincir yapısına sahip $[\text{Zn}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ve $[\text{Cd}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($\text{aepn}=[\text{N}-(2\text{-aminoethyl})-1,3\text{-propanediamin}]$) komplekslerinin moleküler yapıları Şekil 2.15 ve 2.16'da verilmiştir. Komplekslerde tetrasiyanonikelat(II) iyonlarının siyano köprülü zincirleri çinko(II) ve kadmiyum(II) atomlarına bağlanırken, nikel(II) atomları dört siyano ligantı ile kare düzlem geometri oluşturmuştur (Paharova, et al., 2007).

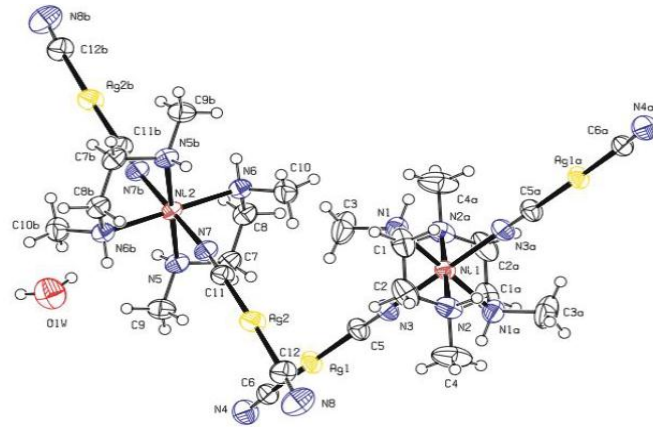


Şekil 2.15. (a) $[\text{Zn}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (b) kompleksin birim hücresinin asimetric kısmı



Şekil 2.16. (a) $[\text{Cd}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (b) kompleksin birim hücresinin asimetric kısmı

2,2-TC zincir yapısına sahip $[\text{Ni}(\text{dmen})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (dmen=N,N'-dimetiletilediamin) kompleksinin moleküler yapısında $[\text{Ni}(\text{dmen})_2]^{2+}$ katyonları ile $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ anyonlarının bağlandığı görülmüştür (Şekil 2.17). Terslenme merkezine yerleşmiş nikel(II) iyonları, N,N'-dimetiletilediamin ligantının dört azot atomu ve koordinasyon küresini tamamlayan siyano grubuna ait azot atomları ile bozulmuş sekiz yüzlü yapı oluşturmuştur (Ahmad, et al., 2007).

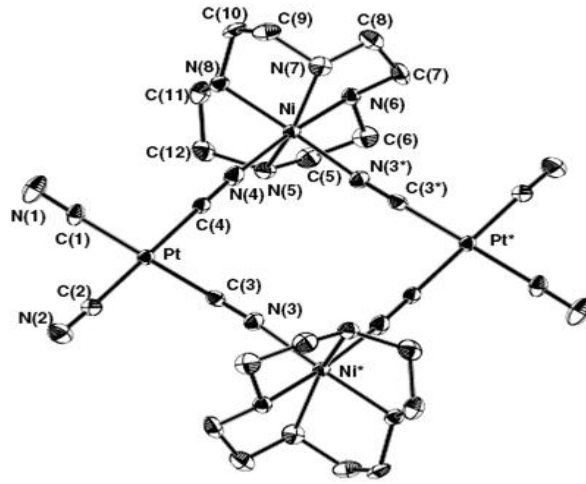


Şekil 2.17. $[\text{Ni}(\text{dmen})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı

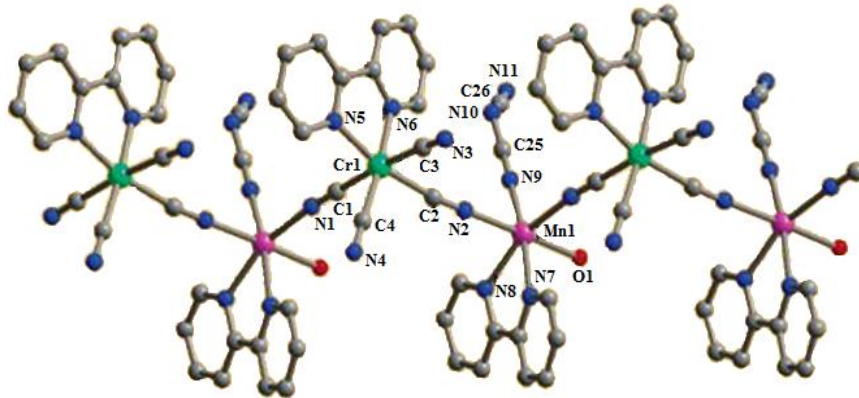
$[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cyclen=1,4,7,10-tetraazasiklododekan) siyano köprülü kompleksinde her bir Ni(II) atomu 1,4,7,10-tetraazasiklododekan ligantının dört azot atomu ve cis- şeklindeki siyano gruplarının iki azot atomu tarafından sekiz yüzlü olarak koordine edilmiştir. 2,2-CC zincir yapısında olan kompleksin bir boyutlu zincir yapısı Şekil 2.18’de gösterilmiştir (Yeung, et al., 2006).

Şekil 2.19’da verilen $\{[\text{Mn}(\text{dca})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (dca= $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ve bpy=2,2'-bipiridin) kompleksi, $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^-$ anyonları ve $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})]^+$ katyonlarının cis- konumunda bulunan siyano grupları tarafından köprülenmesiyle oluşmuştur.

Komplekste mangan(II) iyonları, siyanür gruplarının ve 2,2'-bipiridin ligantının azot atomlarıyla, su molekülünün oksijen atomu ve terminal konumdaki $\text{N}(\text{CN})_2^-$ anyonunun azot atomuyla sekiz yüzlü koordinasyon geometrisine sahip ve 2,2-CC zincir tipinde olduğu belirlenmiştir (Zhang, et al., 2005).

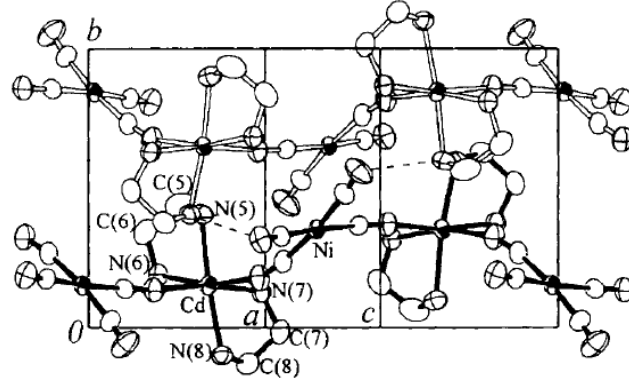


Şekil 2.18. $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı



Şekil 2.19. $\{[\text{Mn}(\text{dca})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı

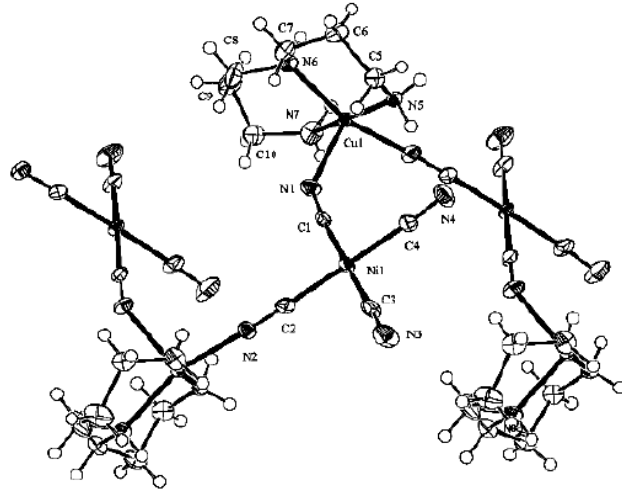
2,2-CC zincir tipine sahip $[\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (en = etilendiamin) kompleksi Şekil 2.20’de verilmiştir. Kompleks sonsuz cis- $[\text{Cd}(\text{en}), \text{-cis-NC-Ni}(\text{CN}), \text{-CN-}]_\infty$ zincirlerinden oluşmuştur. Bis(en)-şelatlı kadmiyum(II) atomu $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonuyla bağlanmıştır (Yuge, et al., 1995).



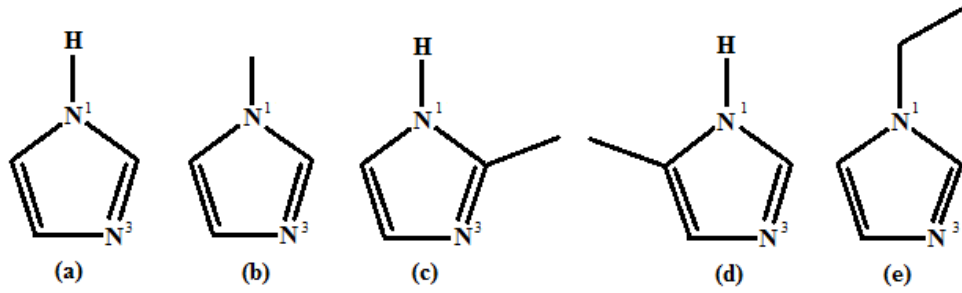
Şekil 2.20. $[\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı

Bir boyutlu polimerik bir zincir oluşturan ve 2,2-CC zincir tipine sahip $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ (dpt = dipropilentrüamin) kompleksinde nikel(II), iki terminal siyano ve cis- konumda iki köprü siyano grubuyla kare düzlem bir yapı oluşturmuştur (Şekil 2.21). Bakır (II) atomu ise cis- konumda iki siyano azot atomu ile köprülenmiş ve üç dişli olarak davranan dipropilentrüamin ligantının azot atomları ile bozulmuş kare piramitsel düzende bulunmuştur (Smekal, et al., 2001).

Bu çalışmada siyano komplekslerinin sentezinde elektron verici atomu azot olan nötral 1-etilimidazol ligantı kullanılmıştır. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ molekül formülüne sahip olan 1-etilimidazol ligantı, imidazol molekülünün ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) azot atomlarından birine hidrojen yerine etil ($-\text{C}_2\text{H}_5$) grubunun bağlanmasıyla oluşmuştur. İmidazol ve bazı imidazol türevlerinin açık yapıları Şekil 2.22’de verilmiştir.



Şekil 2.21. $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı



Şekil 2.22. İmidazol ve bazı imidazol türevlerinin açık yapıları: (a) imidazol, (b) N-metilimidazol, (c) 2-metilimidazol, (d) 4(5)-metilimidazol, (e) 1-etilimidazol

Literatürde imidazol, N-metilimidazol, 2-metilimidazol ve 4(5)-metilimidazol ligantları kullanılarak bazı siyano kompleksleri sentezlenmiş, yapı ve özellikleri incelenmiştir (Kürkçüoğlu, et al., 2009 c; Kürkçüoğlu, et al., 2009 d; Kürkçüoğlu, et al., 2011; Çaylı, et al., 2012). Bu çalışmada daha önce literatürde olmayan 1-etilimidazol ligantıyla siyano kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda $[\text{M}(\text{etim})_2\text{M}'(\mu\text{-CN})_4]_n$ ve $[\text{M}(\text{etim})_4\text{M}'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ genel formüllerine sahip kompleksler sentezlenmiştir. Burada M sekiz yüzlü düzende çevrili iki değerlikli geçiş metalleri olan Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II), M' kare düzlem

düzende iki değerlikli geçiş metalleri olan Ni(II), Pd(II) veya Pt(II) ve ligant olarak da iki ya da dört tane tek dişli (tek verici atomlu) ligant molekülü olan 1-etilimidazol (etim) kullanılmıştır.

Elde edilen kompleksler $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**1**), $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**3**), $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**5**), $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**6**), $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**8**), $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**9**) ve $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**10**) formülleriyle verilmiş ve yapıları titreşim (kızılaltı ve Raman) spektroskopisi, X-ışını kırınımı tekniği, ısı (TG, DTG ve DTA) ve element analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

BÖLÜM 3

MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (% 97, Riedel-de Haen), PdCl_2 (% 99, Aldrich), PtCl_2 (% 99, Alfa-Aesar), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (% 99, Sigma-Aldrich), ZnCl_2 (% 98, Merck), $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (% 98, Alfa-Aesar) tuzları kullanılmıştır.

Köprü yapıcı ligant olarak yüksek safsızlıklara sahip, potasyum siyanür KCN (% 96, Sigma-Aldrich); ligant olarak N-verici tek dişli 1-etilimidazol ($\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$) (% 99, Aldrich); çözücü olarak saf su ve etanol (%99,8, Merck) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

- Element analizleri standart yöntemler kullanılarak *LECO CHNS-932 Analyzer* cihazı yardımıyla elde edilmiştir (Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı).
- Komplekslerin kırmızı altı spektrumları *Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi* kullanılarak elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr disk basma tekniği kullanılarak $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgesi aralığında 2 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fizik Bölümü).
- Komplekslerin Raman spektrumları *Brucker Senterra Dispersive Raman spektrometresi* kullanılarak $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında 785 nm uyarılma enerjisindeki lazer ile elde edilmiştir (Anadolu Üniversitesi, Fizik Bölümü).
- Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Analizler, Anadolu ve Ondokuz Mayıs Üniversitelerinde bulunan sırasıyla *Bruker*

Kappa APEXII ve *Stoe IPDS-II* difraktometreleri kullanılarak yapılmıştır. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak Mo K_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışıması kullanılmış ve Φ ve ω taramalarıyla belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirilmiştir. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELXS-97 ve SIR97 verilerin arıtılmasında SHELXL-97 bilgisayar programları kullanılmıştır. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür ve F^2 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemiyle arıtılmıştır (Sheldrick, 1997; Altomare, et al., 1999). Moleküler grafikler ise Ortep ve Mercury grafik programları kullanılarak çizilmiştir (Farrugia, 1997; Macrae, et al., 2006).

- Isıl analiz çalışmalarında *Perkin Elmer Diamond TG/DTA Isıl Analiz Cihazı* kullanılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü).

<i>Referans</i>	: Sinterleşmiş α - Al_2O_3 ,
<i>Isıtma hızı</i>	: $10 \text{ }^\circ\text{C/dak.}$,
<i>Kroze</i>	: Platin,
<i>Atmosfer</i>	: Durgun hava,
<i>Numune Miktarı</i>	: 9-12 mg,
<i>Sıcaklık aralığı</i>	: $30\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3. Komplekslerin Sentezi

Üç aşamada sentezlenen komplekslerde, ilk aşamada başlangıç maddesi olan $\text{K}_2[\text{M}'(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'=\text{Ni(II)}$, Pd(II) ya da Pt(II)), ikinci aşamada $[\text{MM}'(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'=\text{Ni(II)}$, Pd(II) ya da Pt(II) , $\text{M}=\text{Cu(II)}$, Zn(II) ya da Cd(II)) ve son aşamada da nötral ligant olan 1-etilimidazol'ün ilavesiyle; $[\text{Ni(etim)}_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (1), $\{[\text{Cu(etim)}_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $[\text{Zn(etim)}_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (3), $\{[\text{Cd(etim)}_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (4), $[\text{Cu(etim)}_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (5), $[\text{Zn(etim)}_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (6), $[\text{Cd(etim)}_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (7), $[\text{Cu(etim)}_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (8),

$[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (9) ve $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (10) kompleksleri sentezlenmiştir.

3.3.1. $\text{K}_2[\text{M}'(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'=\text{Ni(II)}$, Pd(II) ya da Pt(II)) komplekslerinin sentezi

1 mmol $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,237$ g, $\text{PdCl}_2 = 0,177$ g veya $\text{PtCl}_2 = 0,266$ g) 100 mL saf su içinde çözülmüştür. Elde edilen çözelti suda çözülmüş 4 mmol KCN (0,260 g) çözeltisine damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. Karışan çözelti süzölmüş ve oda sıcaklığında birkaç gün bekletildikten sonra turuncu renkte $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, berrak ve renksiz $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri elde edilmiştir.

3.3.2. $[\text{MM}'(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni(II)}$, Cu(II) , Zn(II) ve Cd(II) , ($\text{M}'=\text{Ni(II)}$, Pd(II) ya da Pt(II)) komplekslerinin sentezi

1 mmol $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,258 g), 1 mmol $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,306 g) veya 1 mmol $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,395 g) kompleksleri ayrı ayrı 50 mL saf suda çözünerek, manyetik karıştırıcılarda 4-5 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan komplekslere 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,237 g), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,170 g), ZnCl_2 (0,136 g) veya $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,228 g) tuzlarının sulu çözeltileri, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltilerine damla damla ilave edilmiştir. Çözeltiler manyetik karıştırıcılarda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılmış, süzölmüş ve kurumaya bırakılmıştır.

3.3.3. Karışık liganlı komplekslerin sentezi

Elde edilen toz halindeki 1 mmol $[\text{NiNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,239 g), $[\text{CuNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,244 g), $[\text{ZnNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,246 g), $[\text{CdNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,340 g), 1 mmol $[\text{ZnPd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,293 g), $[\text{CdPd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,340 g), 1 mmol $[\text{CuPt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,381 g), $[\text{ZnPt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,383 g), $[\text{CdPt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,430 g) komplekslerin sulu

  zelteleri beş dakika s reyle manyetik kar  t rıcıda kar  t rıldıktan sonra 10 mL etil alkolde   z len 4 mmol etim (0,385 g) ligantı   zeltelere damla damla ilave edilmiştir.   zelteler 3 saat karıştırıldıktan sonra s z l p oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakılmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR ve TARTIŞMA

Elde edilen komplekslerin yapıları, element analizi, kırmızı altı ve Raman spektroskopileri ve X-ışını tek kristal kırınım tekniği ile belirlenmiştir. Komplekslerin ısı kararlılıkları ve ısı bozunma mekanizmaları ısı analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4.1. Element Analizleri

Elde edilen komplekslerin molekül ağırlıkları, karbon, hidrojen ve azot yüzdeleri, element analizi sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve element analiz sonuçları*

Kompleksler	M _A (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
[Ni(etim) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ NiNi (1)	606,00	47,72 (47,57)	5,34 (5,32)	27,86 (27,74)	Pembe
{[Cu(etim) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]·H ₂ O} _n C ₂₄ H ₃₄ N ₁₂ ONiCu (2)	628,87	45,94 (45,88)	4,97 (5,45)	27,05 (26,73)	Mavi
[Zn(etim) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ NiZn (3)	612,70	40,09 (40,00)	3,94 (3,84)	26,74 (26,65)	Renksiz
{[Cd(etim) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]·H ₂ O} _n C ₂₄ H ₃₄ N ₁₂ NiCdO (4)	677,73	42,08 (42,53)	4,98 (5,06)	24,35 (24,80)	Sarı
[Cu(etim) ₄ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ NiCu (5)	658,57	43,62 (43,77)	4,53 (4,90)	25,65 (25,53)	Mavi
[Zn(etim) ₂ Pd(μ-CN) ₄] _n C ₁₉ H ₂₄ N ₁₀ PdZn (6)	468,12	36,09 (35,92)	3,82 (3,44)	24,28 (23,94)	Renksiz
[Cd(etim) ₂ Pd(μ-CN) ₄] _n C ₁₄ H ₁₆ N ₈ PdCd (7)	515,15	32,64 (32,64)	3,23 (3,13)	21,87 (21,75)	Renksiz
[Cu(etim) ₂ Pt(μ-CN) ₄] _n C ₁₄ H ₁₆ N ₈ PtCu (8)	554,98	30,12 (30,30)	2,29 (2,91)	20,24 (20,19)	Mavi
[Zn(etim) ₄ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ PtZn (9)	749,08	38,07 (38,48)	3,92 (4,31)	22,02 (22,44)	Renksiz
[Cd(etim) ₂ Pt(μ-CN) ₄] _n C ₁₄ H ₁₆ N ₈ PtCd (10)	603,84	27,70 (27,85)	2,78 (2,67)	18,58 (18,56)	Renksiz

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Element analizi sonuçları, X-ışınları kırınımı tekniği ve ısı analiz yöntemleriyle elde edilen analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında hesaplanan metal:ligant oranlarının birbiriyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

4.2. Titreşim (kırmızı altı ve Raman) Analizleri

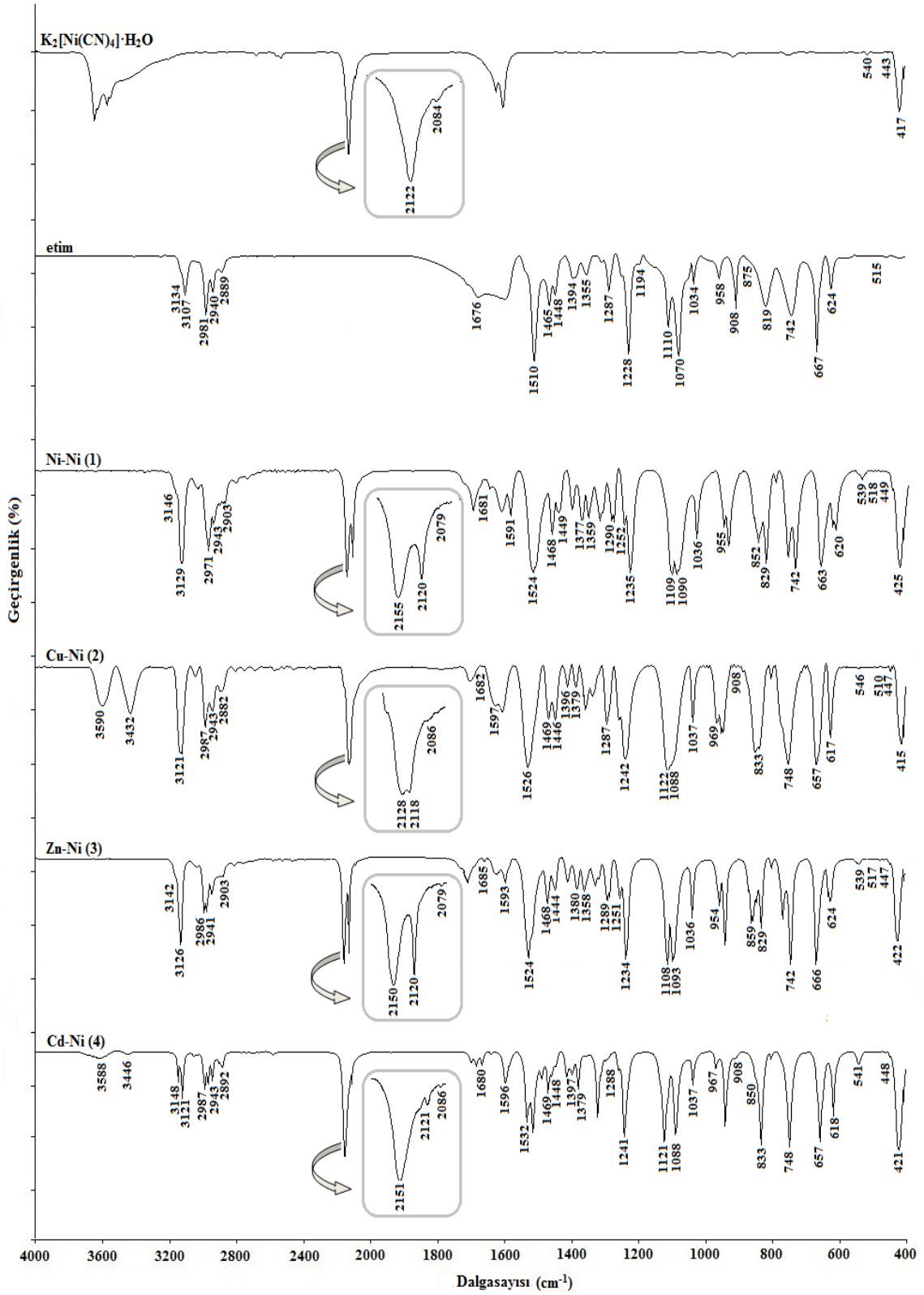
Bu çalışmada sentezlenen çift çekirdekli siyano köprülü polimerik komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumları alınıp ligantlara ait karakteristik titreşim bandları belirlenmiştir. Ayrıca potasyum tetra-siyanometalat(II) $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) kompleksleri ile serbest 1-etilimidazol (etim) ligantının spektrumları kompleks oluşumunu açıklama amacıyla, komplekslerin spektrumlarıyla birlikte verilmiştir.

4.2.1. $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) polimerik tabaka yapısı titreşimleri

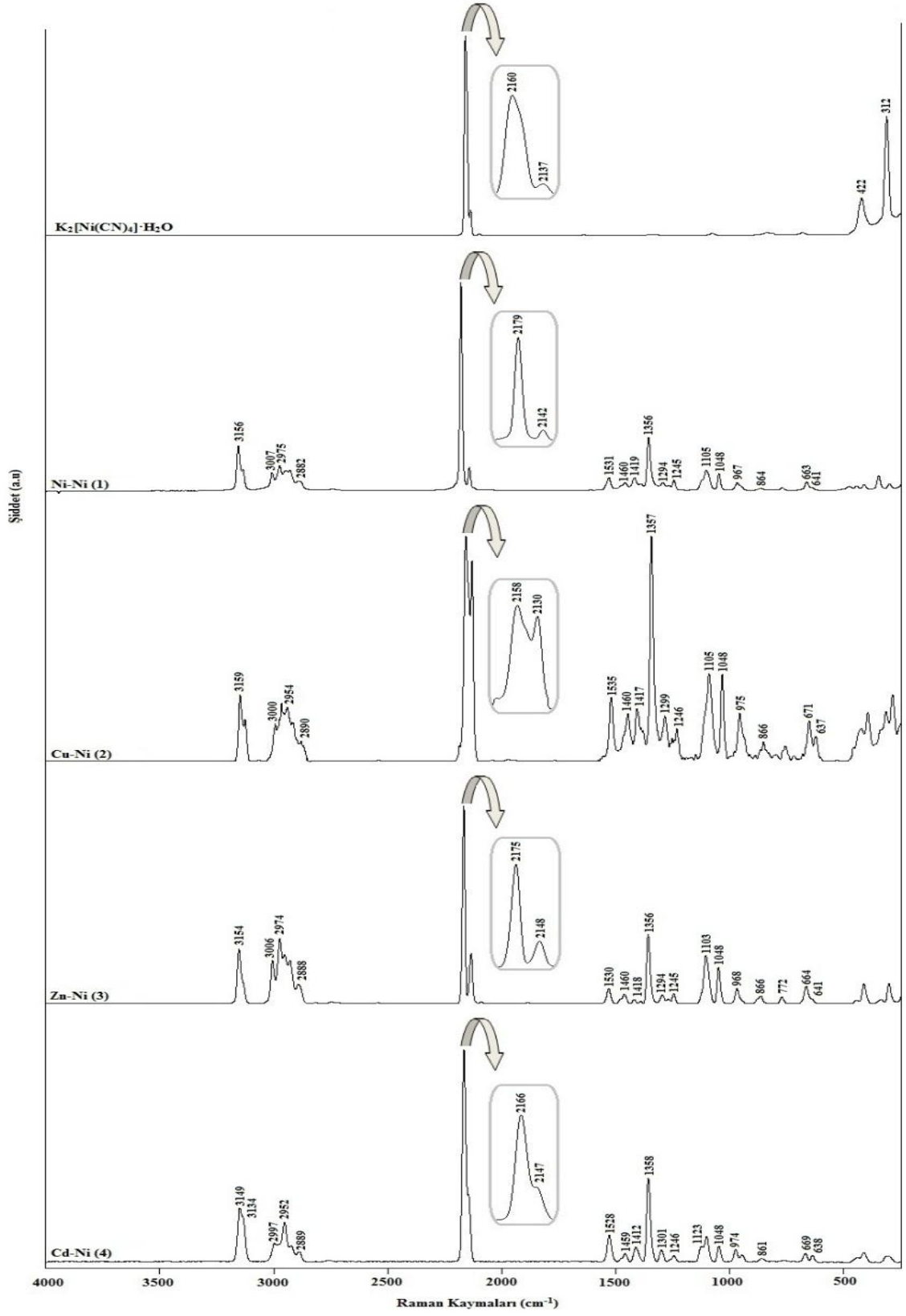
Hazırlanan komplekslerin tabaka yapılarını oluşturan $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) ile birlikte etim ligantının ve **1-10** komplekslerinin titreşim (kırmızı-altı ve Raman) spektrumları Şekil 4.1- 4.6'da gösterilmiştir.

Komplekslerdeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) grupları için titreşim frekans ve modları, $Na_2[Ni(CN)_4]$ (McCullough, et al., 1960), $[Pd(CN)_4]^{2-}$ (Jones, et al., 1971) ve $[Pt(CN)_4]^{2-}$ (Sweeny, et al., 1956) titreşim frekans ve modları ile karşılaştırılarak Çizelge 4.2-4.4'de verilmiştir.

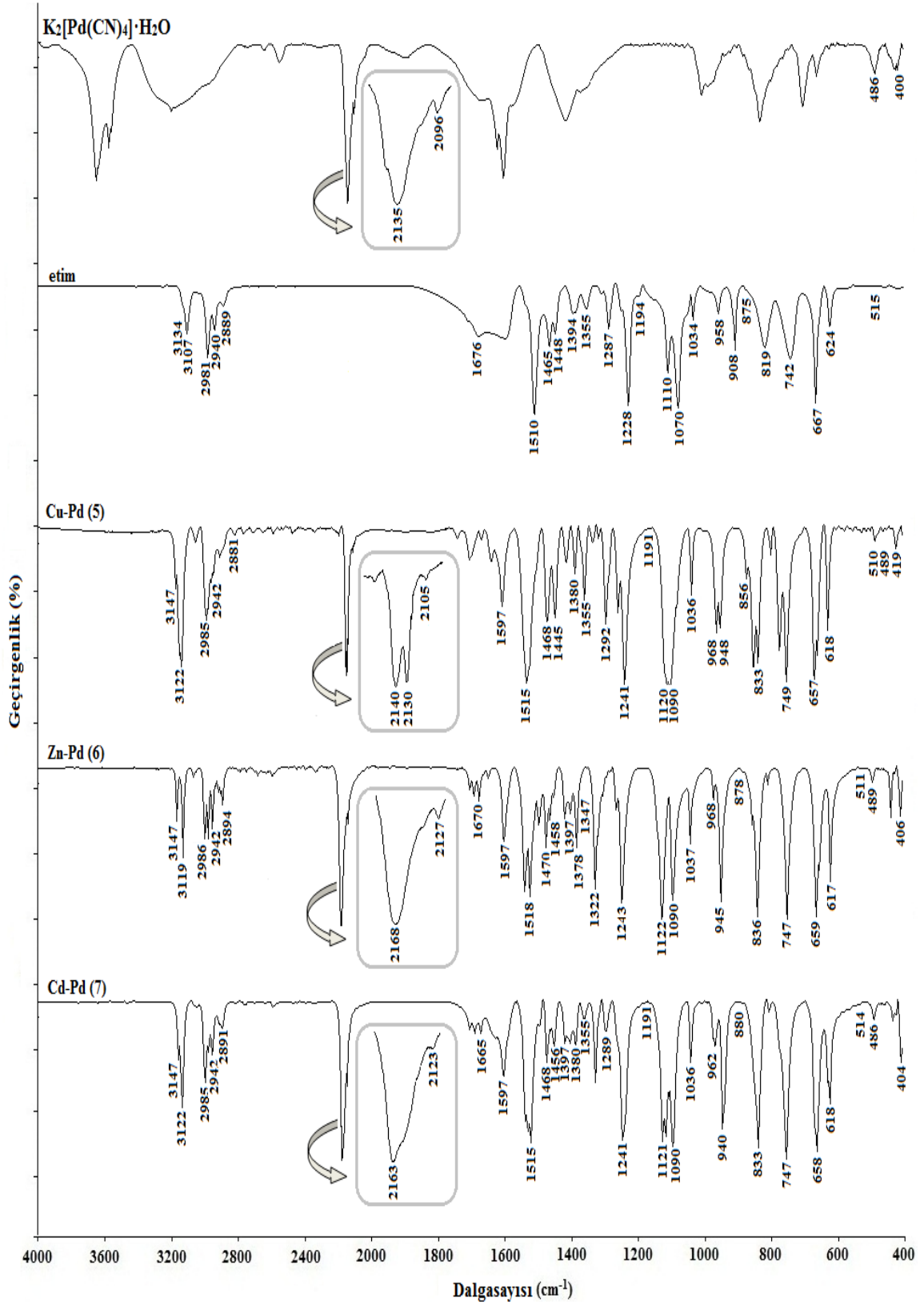
$[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) anyonları K^+ katyonu ile bağlı olmadığından, D_{4h} simetrisinde izole birimler olarak düşünülebilirler. $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) iyonları izole birimler olarak düşünüldüğünden $M-N \equiv C$ etkileşmesi sonucunda titreşim frekanslarında metale bağlı kaymalar gözlenmiştir.



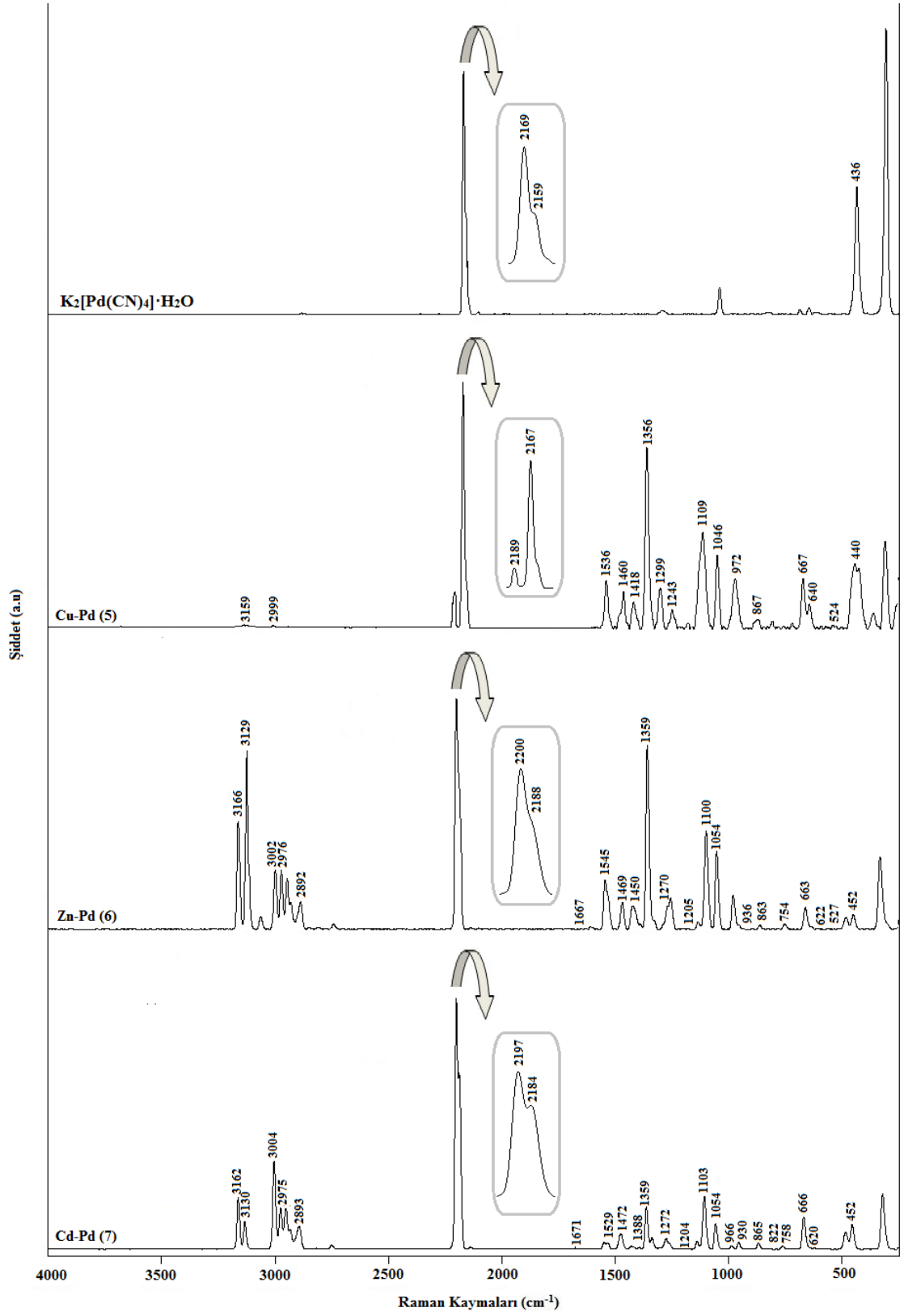
Şekil 4.1. K₂[Ni(CN)₄]·H₂O, etim ve 1-4 komplekslerinin kızılötesi spektrumları



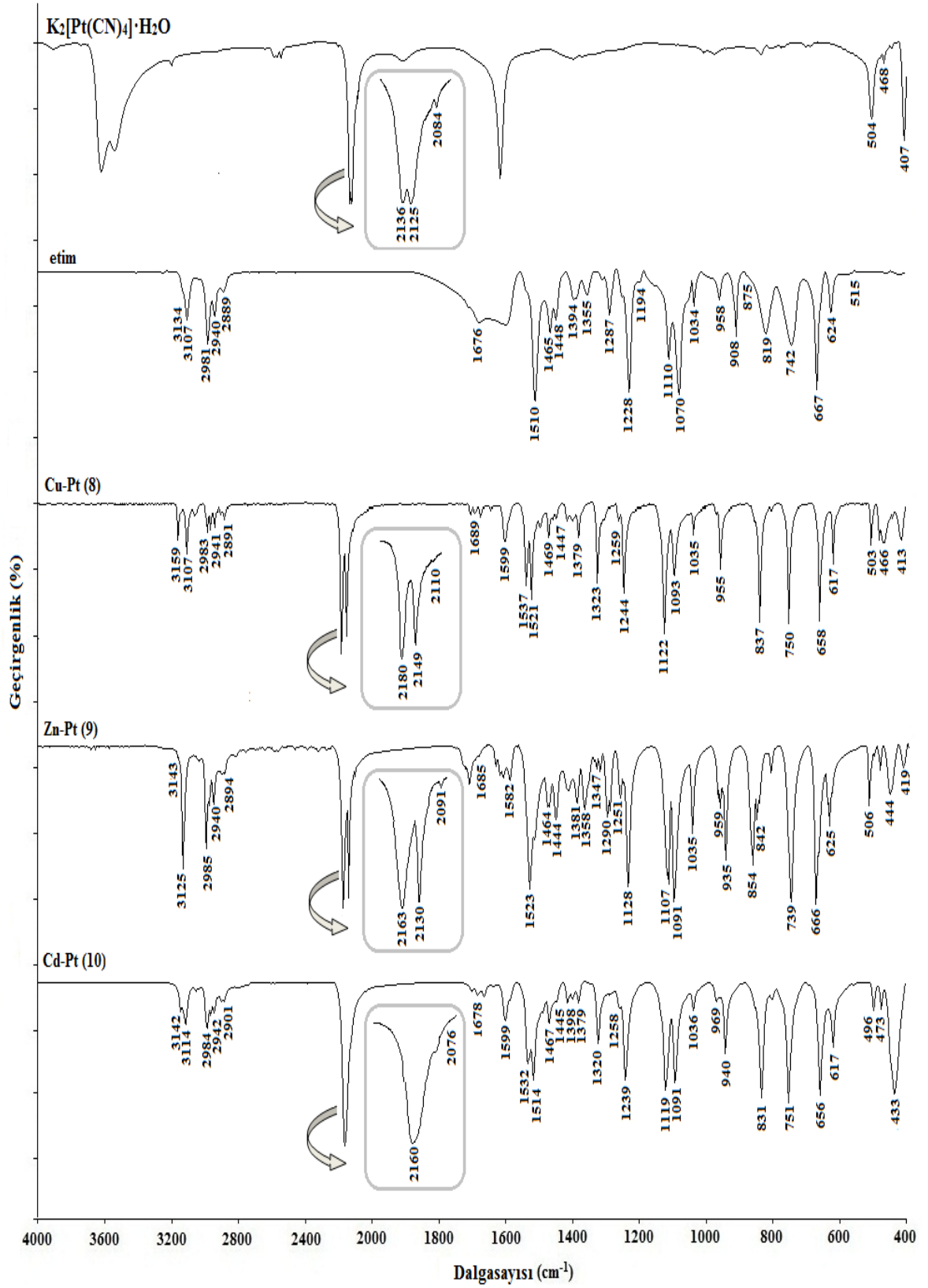
Şekil 4.2. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 1-4 komplekslerinin Raman spektrumları



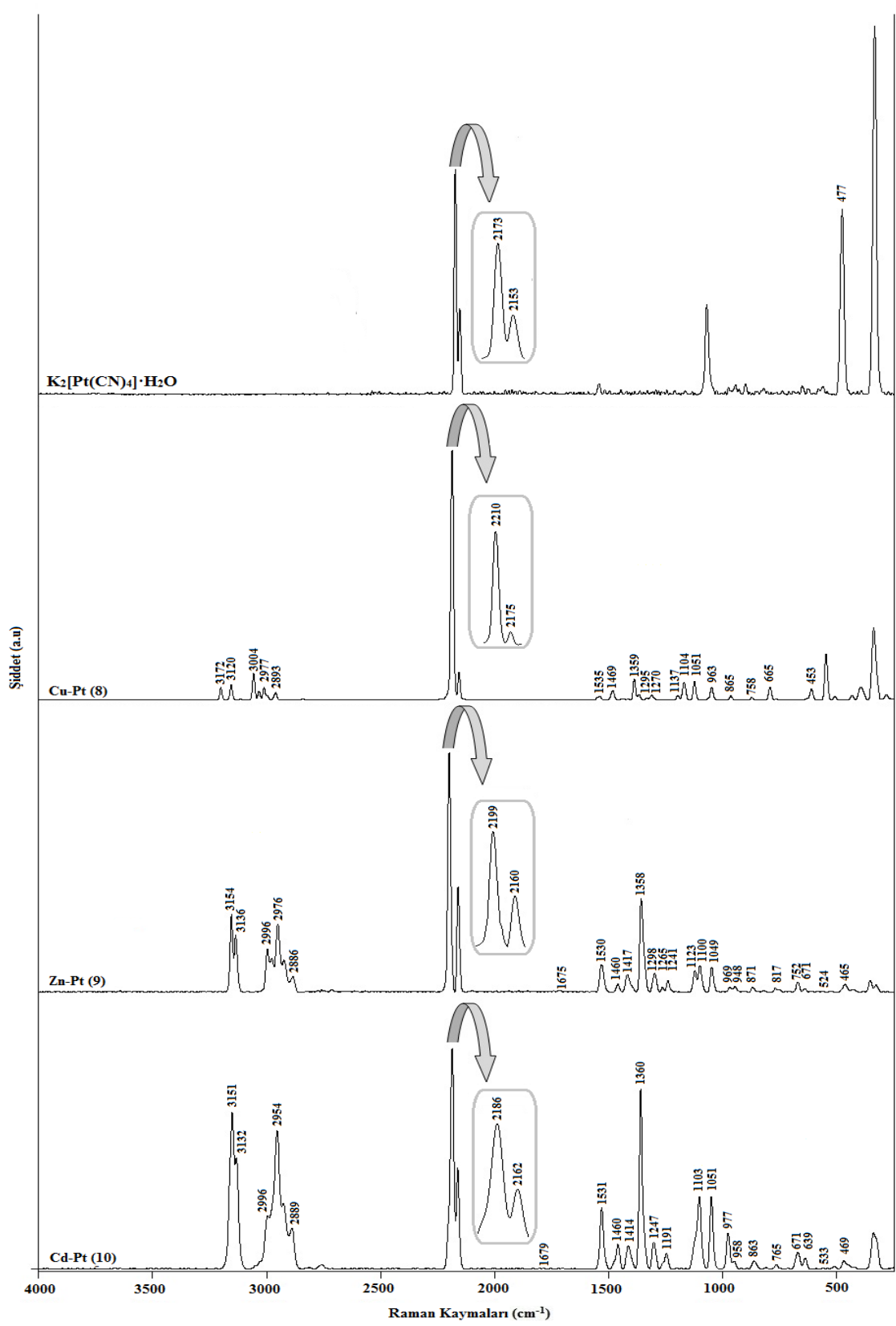
Şekil 4.3. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$, etim ve 5-7 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları



Şekil 4.4. K₂[Pd(CN)₄]·H₂O ve 5-7 komplekslerinin Raman spektrumları



Şekil 4.5. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$, etim ve 8-10 komplekslerinin kızılötesi spektrumları



Şekil 4.6. K₂[Pt(CN)₄]·H₂O ve 8-10 komplekslerinin Raman spektrumları

Kırmızı altı ve Raman spektrumlarında siyano köprülü komplekslerin oluşumunun en belirgin göstergesi, 2000-2200 cm^{-1} aralığında gözlenen keskin ve şiddetli siyanür bantlarıdır. CN^- grubu bir metale koordine olduğunda σ -verici karakteriyle metale elektron verirken geri bağlanmayla (π -alıcılık) da tekrar elektron kabul eder. Metale sunulan elektron çifti karbonun bağ yapmayan (az da olsa zayıf karşıt bağ karakterli) σ orbitalinden uzaklaştığından, σ -vericilik $\nu(\text{CN})$ 'nin frekansının artmasına neden olurken, geri bağlanmayla gelen elektronlar ise karşı bağ π^* molekül orbitaline yerleştiği için π -geri bağlanması $\nu(\text{CN})$ 'nin frekansının düşmesine sebep olmaktadır. İyonik siyanürler için 2080 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{CN})$ frekansı, CN^- grubunun σ -verici karakteri, π -alıcı karakterinden daha baskın olduğu için koordine siyano gruplarında daha yüksek frekanslara kaymıştır. Kırmızı altı spektrumlarında siyano gerilme titreşimleri $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi için 2122 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için sırasıyla 2135 ve 2136 cm^{-1} 'de görülmüştür.

Çizelge 4.2. Komplekslerdeki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretlemeler ^a	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	2	3	4
$A_{1g}, \nu(\text{CN})$	(2160) çk	(2179) çk	(2158) çk	(2175) çk	(2166) çk
$B_{1g}, \nu(\text{CN})$	(2137) o	(2142) o	(2130) çk	(2142) o	(2147) o
$E_u, \nu(\text{CN})$	2122 çk	2155 çk, 2120 k	2128 çk, 2118 k	2150 çk, 2120 k	2151 çk, 2121 k
$E_u, \nu(\text{C}^{13}\text{N})$	2084 z	2079 z	2086 z	2079 z	2086 z
$E_u, \nu(\text{NiC})$	540 z	539 z	546 çz	539 z	541 z
$A_{2u}, \pi(\text{NiCN})$	443 z	449 z	447 çz	447 z	448 çz
$E_u, \delta(\text{NiCN})$	417 k	425 k	415 k	422 k	421 k

*Kısaltmalar: ν , gerilme; π , düzlem dışı açılı bükülmesi; δ , düzlem içi açılı bükülme; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çok.

^a(McCullough, et al., 1960)

Polimerik komplekslerde $M-C\equiv N-M'$ tipinde köprü oluştuğunda ise siyano gerilme titreşimi tek dişli davranan CN^- grubuna nispeten daha yüksek frekanslara kaymaktadır. Bu sebeple, yapıda hem köprü hem de terminal siyano gruplarının var olması durumunda, $\nu(CN)$ titreşim bandı ikiye ayrılmaktadır. Oluşan piklerden daha yüksek dalga sayısında olanlar köprü siyano grubuna aitken, köprü oluşumuna katılmayan siyano grubu ise daha düşük dalga sayısında gözlenmektedir (Nakamota, 1978). $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) iyonları izole birimler olarak düşünüldüğünden, $M-NC$ ($M=Ni(II), Cu(II), Zn(II)$ veya $Cd(II)$) etkileşmesi sonucunda titreşim frekanslarında metale bağlı kaymalar meydana gelmiştir. Çizelge 4.1-4.3 incelendiğinde, komplekslerdeki $[M'(CN)_4]$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) grubuna ait titreşim frekanslarının izole iyonla göre daha yüksek veya düşük frekans bölgesine kaydığı görülmüştür. Özellikle kompleksler için belirleyici olan $\nu(CN)$ gerilme titreşimleri komplekslerde 32 cm^{-1} civarında yukarı frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. $\delta(M'-CN)$ düzlem içi bükülme titreşim bandı, $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandını destekleyici şekilde daha yüksek frekanslara kaymıştır. Bu tür frekans kaymaları diğer birçok siyano köprülü komplekslerde de görülmüştür (Cernak, et al., 2000 b; Kürkçüoğlu, et al., 2008 a, b; Kürkçüoğlu et al., 2009 a, b, c).

Çizelge 4.3. Komplekslerdeki $[Pd(CN)_4]^{2-}$ titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^b	$K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$	5	6	7
$A_{1g}, \nu(CN)$	(2169) çk	(2189) k	(2201) çk	(2197) çk
$B_{1g}, \nu(CN)$	(2159) k	(2167) çk	(2188) om	(2184) o
$E_u, \nu(CN)$	2135 çk	2140 çk, 2130 çk	2168 çk	2163 çk
$E_u, \nu(C^{13}N)$	2096 z	2105 z	2129 z	2123 z
$E_u, \nu(PdC)$	486 z	497 z	489 z	486 z
$A_{1g}, \nu(PdC)$	(436) o	(440) o	(452) o	(452) o
$E_u, \delta(PdCN)$	400 o	419 o	407 o	404 o

*Kısaltmalar: ν , gerilme; π , düzlem dışı aç bükülmesi; δ , düzlem içi aç bükülme; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çok.

^b(Jones, 1971)

$K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M' = Ni(II)$, $Pd(II)$ veya $Pt(II)$) kompleksinin kırmızı altı spektrumunda tek ve keskin bir band olarak gözlenen $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandının, **1-5** ve **9** komplekslerinde siyano grubunun hem terminal hem de köprülü ligant olarak davranmasından dolayı ikiye yarıldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. Komplekslerdeki $[Pt(CN)_4]^{2-}$ titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretlemeler ^c	$K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$	8	9	10
$A_{1g}, \nu(CN)$	(2174) $\checkmark$	(2210) $\checkmark$	(2199) $\checkmark$	(2186) $\checkmark$
$B_{1g}, \nu(CN)$	(2153) o	(2175) $\checkmark$	(2160) o	(2162) o
$E_u, \nu(CN)$	2136 $\checkmark$	2180 $\checkmark$	2163 $\checkmark$, 2130 $\checkmark$	2160 $\checkmark$
$E_u, \nu(C^{13}N)$	2084 z	2110 z	2091 z	2076 z
$E_u, \nu(PtC)$	504 k	503 o	506 o	497 o
$A_{2u}, \pi(PtCN)$	428 $\checkmark$	453 $\checkmark$	457 om	450 $\checkmark$
$A_{1g}, \nu(PtC)$	(477) z	(453) $\checkmark$	(465) z	(469) z
$E_u, \delta(PtCN)$	407 k	413 k	444 k	434 k

*Kısaltmalar: ν , gerilme; π , düzlem dışı aç bükülmesi; δ , düzlem içi aç bükülme; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; $\checkmark$, çok.

^c(Sweeny et al., 1956)

Titreşim analizi sonucunda, $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II)$, $Pd(II)$ veya $Pt(II)$) grubundan gelen $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandında ve $\delta(M'-CN)$ bükülme titreşim bandında meydana gelen kaymalar, $[M'(CN)_4]^{2-}$ iyonunun azot uçlarından metal ($M = Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ veya $Cd(II)$) atomlarına bağlandıkları ve **6-8** ve **10** komplekslerinde $[MM'(CN)_4]_n$ ($M=Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ ya da $Cd(II)$; $M'=Ni(II)$, $Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) polimerik tabakalarını oluşturduklarını göstermiştir. Bölüm 4.3'te verilen komplekslerin X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda elde edilen yapı analizleri kırmızı altı ve Raman spektrumundan elde edilen sonuçları desteklemiştir.

4.2.2. 1-etilimidazol ligantının titreşim frekanslarının incelenmesi

Serbest halde etim ligantının ve komplekslerin kırmızı altı spektrumları Şekil 4.1, 4.3 ve 4.5'te, komplekslerin Raman spektrumları ise Şekil 4.2, 4.4 ve 4.6'da gösterilmiştir. Serbest haldeki etim molekülünün $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında titreşim modları komplekslerdeki titreşim modları ile karşılaştırılarak incelenmiş ve karakteristik titreşim bandları Çizelge 4.5 ve 4.6'da özetlenmiştir (Baranska, et al., 2000).

2 ve **4** komplekslerinin kırmızı altı spektrumlarından, komplekslerin yapısında su moleküllerinin bulunduğu gözlenmiş ve komplekslerde bulunan su moleküllerinin kristal suyu olarak davrandığı belirlenmiştir. Komplekslerde su moleküllerinin simetrik ve asimetrik $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleri **2** kompleksi için 3590 ve 3432 cm^{-1} 'de, **4** kompleksi için 3588 ve 3446 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca komplekslerdeki $\delta(\text{OH})$ bükülme titreşimleri yaklaşık olarak 1650 cm^{-1} 'de bulunmuştur. Element analizi ve ısı analiz sonuçları **2** ve **4** komplekslerinde su moleküllerinin varlığını desteklemiştir.

Komplekslerin titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektrumlarında imidazol halkasının C–H gerilme titreşimleri 3100 ile 3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. Çizelge 4.5 ve 4.6'da görüldüğü gibi, etim ligantının spektrumunda $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki titreşimler, $\nu(\text{CH}_3)$ ve $\nu(\text{CH}_2)$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri olarak bulunmuştur. Komplekslerde $\nu(\text{CH}_3)$ ve $\nu(\text{CH}_2)$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri $2987-2760\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmiş ve gerilme titreşim frekanslarının serbest liganta göre önemli ölçüde düşük veya yüksek frekans bölgelerine kaydıkları görülmüştür. İmidazol halkası $1700-1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında asimetrik C=C, $1400-1300\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında simetrik C=N gerilme titreşimleri ile $1460-1400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında C–H bağ deformasyon titreşimlerini içerir. Etim ligantına ait $1676-1392\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{halka})$, $\delta(\text{CH}_2)_{\text{makaslama}}$ ve $\delta(\text{CH}_3)_{\text{makaslama}}$ gerilme ve makaslama titreşim frekansları, komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında yüksek

Raman spektrumunda ise düşük frekans bölgesine doğru kaymıştır. $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki bölgede, C–C gerilme titreşimleri, etim ligantının halka titreşimleri ve C–H bozulma titreşimleri bulunmuştur. Komplekslerde gözlenen bu titreşim frekanslarına karşılık gelen bantlar serbest ligantla karşılaştırıldığında yüksek frekans bölgesine doğru kaymıştır. Komplekslerin titreşim spektrumlarında ortaya çıkan bu kaymalar, kompleks oluşumu sonucu etim ligantının azot atomundan metal atomlarına bağlandığını desteklemiştir. Serbest moleküle göre meydana gelen bu kaymaların nedeninin, M-N titreşimleri ile ligantın iç titreşim modlarının çiftleniminden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Titreşim spektroskopisi kullanılarak komplekslerdeki etim ligantı ile $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ ya da Pt(II)) tabaka yapısı titreşimleri karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır. Titreşim spektroskopisinden elde edilen sonuçlar tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile elde edilen sonuçlarla desteklenmiştir.

Çizelge 4.5. 1-5 Komplekslerindeki etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler ^d	etim	1		2		3		4		5	
		FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R
v _s (CH)	3134 om	3140 om	3156 o	3148 o	3159 o	3142 om	3154 o	3148 o	3149 o	3147 o	3159 çz
v _{as} (CH)	3107 o	3129 o	3135 o	3121 o	-	3126 o	3134 o	3121 o	3134 z	3122 o	-
v _{as} (CH ₃), v _{as} (CH ₂)	2981 k	2971 o	3007 o	2987 o	3000 z	2986 o	3006 o	2987 o	2997 z	2985 o	2999 çz
v _s (CH ₃), v _s (CH ₂)	2940 o	2943 o	2975 o	2943 o	2954 o	2941 o	2974 o	2943 o	2952 z	2942 o	2955 çz
v _s (CH ₂)	2889 z	2903 z	2882 z	2882 o	2890 z	2903 z	2888 z	2892 z	2889 z	2881 o	-
v(C=C) v(C=N)	1676 z	1681 om	-	1682 z	-	1685 z	1663 çz	1680 z	-	1684 z	-
v(R), kombinasyonu	1596 z	1591 o	1531 o	1597 o	1535 z	1593 o	1530 o	1596 o	1528 o	1597 o	1536 o
v(R), kombinasyonu	1510 çk	1524 k	-	1514 k	-	1524 k	-	1532 k	-	1515 k	-
δ(CH ₂) _{makaslama}	1465 o	1468 o	1460 z	1469 o	1460 z	1468 o	1460 z	1469 o	1459 o	1468 o	1460 z
δ(CH ₃) _{makaslama}	1448 o	1449 o	1419 z	1446 o	1417 z	1444 o	1418 z	1448 o	1412 z	1445 o	1418 z
v(R), kombinasyonu	1394 o	-	1390 z	1396 o	-	-	1390 z	1397 o	-	1397 o	-
δ(CH), v(R)	1385 o	1377 o	-	1379 o	-	1380 o	-	1379 o	-	1380 o	-
δ(CH), v(R)	1355 o	1359 o	1356 o	-	1357 o	1358 o	1356 k	1356 o	1358 o	1355 o	1356 k
v(R), δ(CH ₂) _{bükülme}	1287 o	1290 o	1294 z	1287 z	1299 z	1289 o	1294 z	1288 o	1301 z	1292 o	1299 z
Kombinasyon	1250 z	1252 o	1267 çz	1259 o	-	1251 o	1267 çz	1257 z	-	1255 om	-
Kombinasyon	1228 çk	1235 k	1245 z	1242 k	1246 z	1234 k	1245 z	1241 k	1246 z	1241 k	1243 z

Kullanılan kısaltmalar: R, halka; v, gerilme; δ, makaslama; γ, bükülme; ρ, sallanma; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çok; -, gözlenemedi.

^d(Baranska, et al., 2000).

Çizelge 4.5. (Devam ediyor) **1-5** Komplekslerindeki etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler ^d	etim	1		2		3		4		5	
		FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R
$\rho(\text{CH}_3), \rho(\text{CH}_2), \nu(\text{R})$ kombinasyonları	1194 om	-	-	1191 z	-	-	-	-	-	1191 çz	-
$\rho(\text{CH}_3), \rho(\text{CH}_2), \nu(\text{R})$ kombinasyonları	1110 k	1109 k	1105 o	1122 k	1105 z	1108 k	1103 o	1121 k	1123 z	1120 k	1109 z
$\rho(\text{CH}_3), \rho(\text{CH}_2), \nu(\text{R})$ kombinasyonları	1078 çk	1090 k	-	1088 k	-	1093 k	-	1088 k	-	1090 k	-
$\delta(\text{R})$	1034 o	1036 o	1048 o	1037 o	1048 o	1036 o	1048 o	1037 o	1048 o	1036 o	1046 o
$\gamma(\text{CH})$	958 o	955 o	967 o	969 o	975 z	954 o	968 o	967 o	974 o	968 z	972 z
$\gamma(\text{CH})$	908 k	-	-	908 z	-	-	-	908 z	-	908 çz	-
$\gamma(\text{CH}), \nu(\text{C}-\text{C})$	875 om	852 o	864 z	851 om	866 çz	859 o	866 z	850 om	861 çz	856 om	867 çz
$\gamma(\text{CH}), \nu(\text{C}-\text{C})$	819 k	829 k	-	833 k	-	829 k	-	833 k	-	833 k	-
$\gamma(\text{CH}), \nu(\text{C}-\text{C})$	742 k	742 k	-	748 k	-	742 k	771 çz	748 k	-	749 k	-
$\nu(\text{CH}_2-\text{N}), \nu(\text{C}-\text{CH}_2)$	667 çk	663 o	663 z	657 k	671 z	666 k	664 z	657 k	669 z	657 k	667 z
$\delta(\text{C}-\text{H})$	624 o	620 o	641 z	617 k	637 z	624 o	641 z	618 k	638 z	618 o	640 z
$\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{C}-\text{C})$	515 çz	518 çz	-	510 çz	-	517 çz	-	-	-	510 çz	524 çz

Kullanılan kısaltmalar: R, halka; ν , gerilme; δ , makaslama; γ , bükülme; ρ , sallanma; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çok; -, gözlenemedi.

^d(Baranska, et al., 2000).

Çizelge 4.6. 6-10 Komplekslerindeki etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler ^d	etim	6		7		8		9		10	
		FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R
$\nu_s(\text{CH})$	3134 om	3147 o	3166 o	3147 z	3162 o	3159 o	3172 o	3143 z	3154 k	3142 z	3151 k
$\nu_{as}(\text{CH})$	3107 o	3119 o	3129 k	3122 o	3130 o	3107 o	3120 o	3125 o	3136 o	3114 o	3132 k
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2981 k	2986 o	3002 o	2985 o	3004 o	2983 o	3004 o	2985 o	2996 o	2984 o	2996 o
$\nu_s(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$	2940 o	2942 o	2976 o	2942 o	2975 o	2941 o	2977 o	2940 o	2976 o	2942 o	2954 k
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2889 z	2894 z	2892 o	2891 z	2893 o	2891 z	2893 o	2894 z	2886 o	2901 z	2889 o
$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{C}=\text{N})$	1676 z	1670 z	1667 çz	1665 z	1671 çz	1689 z	-	1685 z	1675 çz	1678 z	1679 çz
$\nu(\text{R})$, kombinasyonu	1596 z	1597 o	1545 z	1597 o	-	1599 o	1535 z	1588 z	-	1599 o	-
$\nu(\text{R})$, kombinasyonu	1510 çk	1518 k	-	1515 k	1529 z	1521 k	-	1523 k	1530 o	1514 k	1531 o
$\delta(\text{CH}_2)_{\text{makaslama}}$	1465 o	1470 o	1469 z	1468 o	1472 z	1469 o	1469 z	1464 o	1460 z	1467 o	1460 o
$\delta(\text{CH}_3)_{\text{makaslama}}$	1448 o	1458 o	1450 çz	1456 z	-	1447 z	-	1444 z	-	1445 o	-
$\nu(\text{R})$, kombinasyonu	1394 o	1397 o	1391 çz	1397 o	-	1405 z	-	1408 o	1417 z	1398 z	1414 o
$\delta(\text{CH})$, $\nu(\text{R})$	1385 o	1378 o	-	1380 o	1388 z	1382 z	-	1381 o	-	1379 z	-
$\delta(\text{CH})$, $\nu(\text{R})$	1355 o	1347 z	1359 o	1355 o	1359 o	1379 o	1359 o	1358 o	1358 k	1354 z	1360 k
$\nu(\text{R})$, $\delta(\text{CH}_2)_{\text{bükülme}}$	1287 o	1288 z	-	1289 z	-	1290 z	1295 z	1290 z	1298 o	1292 o	-
Kombinasyon	1250 z	1259 z	1270 çz	1255 om	1272 z	1259 o	1270 z	1251 o	1265 z	1258 o	-
Kombinasyon	1228 çk	1243 k	-	1241 k	-	1244 k	-	1228 k	1241 z	1239 k	1247 z

Kullanılan kısaltmalar: R, halka; ν , gerilme; δ , makaslama; γ , bükülme; ρ , sallanma; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çok; -, gözlenemedi.

^d(Baranska, et al., 2000).

Çizelge 4.6. (Devam ediyor) **6-10** Komplekslerindeki etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler ^d	etim	6		7		8		9		10	
		FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R
ρ(CH ₃),ρ(CH ₂),ν(R) kombinasyonları	1194 om	-	1205 çiz	1191 çiz	1204 çiz	-	-	-	-	-	1191 çiz
ρ(CH ₃),ρ(CH ₂),ν(R) kombinasyonları	1110 k	1122 k	1100 o	1121 k	1103 o	1122 k	1104 o	1107 k	1123 o	1119 k	1103 o
ρ(CH ₃),ρ(CH ₂),ν(R) kombinasyonları	1078 çiz	1090 k	-	1090 k	-	1093 k	-	1091 k	1100 o	1091 k	1051 o
δ(R)	1034 o	1037 o	1054 z	1036 o	1054 z	1035 o	1051 o	1035 o	1049 o	1036 o	-
γ(CH)	958 o	968 o	-	962 o	966 çiz	963 z	963 o	959 o	969 z	969 o	977 o
γ(CH)	908 k	945 k	936 çiz	940 k	930 çiz	955 k	-	935 k	948 z	940 k	958 z
γ(CH), ν(C-C)	875 om	878 çiz	863 çiz	880 çiz	865 z	881 çiz	865 z	854 z	871 çiz	-	863 z
γ(CH), ν(C-C)	819 k	836 k	-	833 k	822 çiz	837 k	-	842 k	817 çiz	831 k	-
γ(CH), ν(C-C)	742 k	747 k	754 çiz	747 k	758 z	750 k	758 z	739 k	752 çiz	751 k	765 z
ν(CH ₂ -N), ν(C-CH ₂)	667 çiz	659 k	663 z	658 k	666 o	658 k	665 z	666 k	671 z	656 k	671 z
δ(C-H)	624 o	617 o	622 çiz	618 o	620 z	617 o	-	625 k	-	617 o	639 z
δ(CH ₂), ν(C-C)	515 çiz	511 çiz	527 çiz	514 çiz	-	519 çiz	-	517 çiz	524 çiz	516 çiz	533 çiz

Kullanılan kısaltmalar: R, halka; ν, gerilme; δ, makaslama; γ, bükülme; ρ, sallanma; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; çiz, çok; -, gözlenemedi.

^d(Baranska, et al., 2000).

4.3. X-Işınlari Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal çalışması ile aydınlatılmıştır. Tek kristal X-ışınları kırınım verilerinden kompleks oluşumlarında ikinci metal olarak kullanılan Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) atomlarının kare düzlem geometrisine sahip olduğu ve komplekslerin siyano köprülü polimerik yapıda oldukları bulunmuştur. Elde edilen kristalografik veriler Çizelge 4.7 ve 4.8’ de özetlenmiştir.

4.3.1. $[M(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (M= Ni(II) (1), Cu(II) (2), Zn(II) (3) ve Cd(II) (4)) kompleksleri

$[M(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ Formülüne sahip komplekslerinin (M = Ni(II) (1), Cu(II) (2), Zn(II) (3) ve Cd(II) (4)) moleküler yapıları sırasıyla Şekil 4.7, 4.9, 4.11 ve 4.13’te, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.9 - 4.13’te verilmiştir. Tek kristal X-ışınları kırınım çalışmalarından komplekslerin triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubuna sahip oldukları belirlenmiştir. Komplekslerin tetrasiyano metalat(II) ile tetrakis(1-etilimidazol)metal(II) gruplarından oluştukları ve 2,2-TT zincir tipine sahip oldukları bulunmuştur. Ayrıca 1 ve 3 komplekslerinden farklı olarak 2 ve 4 komplekslerinin yapılarında kristal sularının olduğu belirlenmiştir. Komplekslerde, nikel(II) iyonuna dört siyano liganının (iki siyano grubu terminal, iki siyano grubu köprü pozisyonundadır) karbon atomlarıyla koordine olması ile kare düzlem geometrilili yapılar oluşmuştur. Komplekslerde Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) atomlarının, iki siyano ve dört etim liganlarına ait altı azot atomuyla koordine edilmesiyle sekiz yüzlü geometriye sahip bir yapı oluşmuştur.

Çizelge 4.9 - 4.12’de görüldüğü gibi komplekslerde $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarına ait ortalama Ni-C ve $[M(\text{etim})_4]^{2+}$ kationuna ait M-N bağ uzunlukları 1 kompleksi için sırasıyla 1,859(12) Å ve 2,089(9) Å, 2 kompleksi için 1,861(3) Å ve 2,005(2) Å, 3 kompleksi için 1,893(8) Å ve 2,158(7) Å iken 4 kompleksi için bu değerler sırasıyla 1,862(4) Å ve 2,335(3) Å olarak bulunmuştur. Komplekslere ait bağ uzunlukları

Çizelge 4.7. 1-5 Komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri

Kompleks	1	2	3	4	5
Formülü	C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ Ni ₂	C ₂₄ H ₃₄ N ₁₂ OCuNi	C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ ZnNi	C ₂₄ H ₃₄ N ₁₂ OCdNi	C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ CuPd
M _A (g mol ⁻¹)	606,00	628,87	612,70	677,73	658,57
Sıcaklık (K)			100(2)		
Dalga boyu (Å)			Mo K _α / 0,71073		
Kristal sistemi			triklinik		
Uzay grubu	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a (Å)	8,7716 (2)	8,6717 (2)	8,7719 (3)	8,8761 (3)	8,5606 (2)
b (Å)	9,1245 (3)	10,3082 (2)	9,1325 (3)	10,2853 (3)	8,9656 (2)
c (Å)	10,0392 (4)	17,7374 (4)	10,1557 (4)	18,2557 (5)	10,5456 (3)
α (°)	104,915 (3)	79,638 (2)	105,284 (2)	78,977 (3)°	112,878 (3)
β (°)	106,582 (2)	79,641 (2)	105,898 (2)	78,797 (3)°	101,431 (3)
γ (°)	102,859 (2)	68,700 (3)	102,946 (3)	67,424 (2)°	96,338 (2)
V (Å ³)	705,11 (5)	1441,76 (5)	715,26 (4)	1497,03 (8)	715,00 (4)
Z	2	2	1	2	1
Soğurma katsayı (mm ⁻¹)	1,37	1,431	1,53	1,38	1,409
D _{hes.} (Mg m ⁻³)	1,427	1,449	1,422	1,503	1,529
θ _{maks} (°)	28,50	28,42	28,30	28,38	28,43
Ölçülen yansımalar	12401	26221	25730	26021	12737
Bağımsız yansımalar	3531	7226	3557	7402	3578
Soğurma düzeltmesi			multi-scan		
Aritma yöntemi			en küçük kareler yöntemi		
R [I > 2σ(I)]	0,0211	0,0415	0,0361	0,0412	0,0227
wR [I > 2σ(I)]	0,0586	0,1065	0,1039	0,1167	0,0661
S	1,045	1,031	1,034	1,065	1,127
Δρ _{max} (eÅ ⁻³)	0,299	0,732	0,723	1,839	1,034
Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-0,420	-0,484	-0,772	-1,055	-0,840

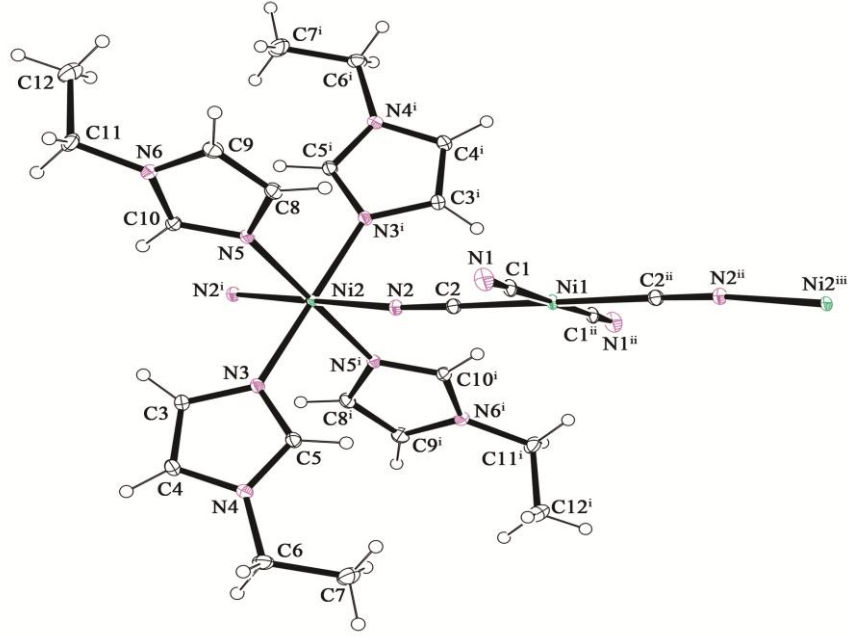
Çizelge 4.8. 6-10 Komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri

Kompleks	6	7	8	9	10
Formülü	C ₁₄ H ₁₆ N ₈ PdZn	C ₁₄ H ₁₆ N ₈ PdCd	C ₁₄ H ₁₆ N ₈ PtCu	C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ PtZn	C ₁₄ H ₁₆ N ₈ PtCd
M _A (g mol ⁻¹)	468,12	515,15	554,98	749,08	603,84
Sıcaklık (K)	296	296	296	293	293
Dalga boyu (Å)	Mo K _α / 0,71073				
Kristal sistemi	monoklinik		triklinik	monoklinik	
Uzay grubu	C2/m	C2/m	P-1	C2	C2/m
a (Å)	16,2957 (14)	16,6188 (16)	7,4461 (4)	8,5176 (7)	16,6352 (11)
b (Å)	7,4062 (6)	7,5863 (8)	7,7228 (5)	17,7840 (11)	7,5773 (5)
c (Å)	7,6595 (8)	7,8533 (8)	8,7564 (6)	10,5243 (9)	7,8434 (5)
α (°)	90	90	103,472 (5)	90	90
β (°)	105,591 (7)	108,472 (8)	113,289 (5)	113,672 (6)	108,165 (5)
γ (°)	90	90	94,669 (5)	90	90
V (Å ³)	890,40 (14)	939,09 (17)	441,21 (5)	1460,1 (2)	939,39 (11)
Z	2	2	1	2	2
Soğurma katsayı (mm ⁻¹)	2,37	2,10	9,14	5,64	8,58
D _{hes.} (Mg m ⁻³)	1,746	1,822	2,089	1,704	2,135
θ _{maks} (°)	27,9	28,3	28,0	26,5	26,5
Ölçülen yansımalar	4651	2881	6389	5359	7141
Bağımsız yansımalar	1005	1044	1661	2649	1053
Soğurma düzeltmesi	integrasyon				
Arıtma yöntemi	en küçük kareler yöntemi				
R [I > 2σ(I)]	0,0327	0,0176	0,0156	0,0224	0,0180
wR [I > 2σ(I)]	0,0921	0,0421	0,0440	0,0667	0,0419
S	1,139	1,066	1,075	1,139	1,065
Δρ _{max} (eÅ ⁻³)	0,635	0,483	0,956	0,819	1,036
Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-0,892	-0,392	-0,536	-0,854	-1,294

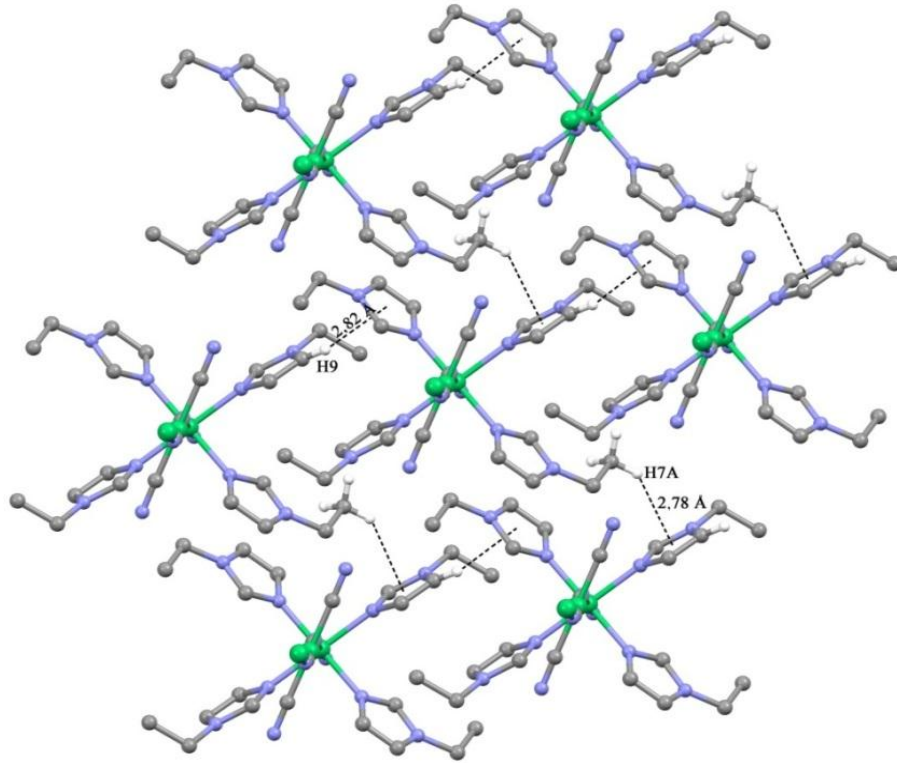
karşılaştırıldığında bazı farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Bu farklılıkların sebebi kullanılan metal atomlarının farklı yarıçaplarından kaynaklanmıştır. Kompleksler için bulunan Ni-C bağ uzunlukları değerlerinin daha önce yayımlanan tetraşiyanonikelat(II) komplekslerinde verilen Ni-C bağ uzunlukları değerleriyle yakın oldukları belirlenmiştir (Kou, et al., 2000; Yeung, et al., 2006; Kürkçüoğlu et al., 2009 c, d; Kürkçüoğlu et al., 2011). 2 kompleksinde Cu-N bağ uzunlukları Cu1-N1 [2,033(2) Å], Cu1-N3 [2,041(2) Å], Cu1-N5 [2,370(3) Å], Cu2-N7 [2,043(2) Å], Cu2-N9 [2,016(2) Å] ve Cu2-N11 [2,500(3) Å], olarak bulunmuştur. Bağ uzunluklarında gözlenen bu fark “Jahn-Teller etkisi” ile açıklanmıştır (Cernak, et al., 2001; Hanko, et al., 2007; Kürkçüoğlu et al., 2009 c, d; Cernak, et al., 2010).

1, 2, 3 ve 4 Komplekslerinin moleküler yapılarının oluşumunda hidrojen bağı, C-H $\cdots$ Ni ve C-H $\cdots$ π etkileşimlerinin önemli rol oynadıkları görülmüştür. 1 ve 3 Komplekslerinde, C7-H7A ve C9-H9 ile etim halkaları arasında meydana gelen C-H $\cdots$ π etkileşimleri 1 kompleksi için C7-H7A $\cdots$ Cg2 = 2,780 ve C9-H9 $\cdots$ Cg1 = 2,820 Å (Cg1 = N3, C3, N4, C4, C5 ve Cg2 = N5, C8, N6, C9, C10) olarak, 3 kompleksi için C7-H7A $\cdots$ Cg2 = 2,791 ve C9-H9 $\cdots$ Cg1 = 2,922 Å (Cg1 = N3, C3, N4, C4, C5 ve Cg2 = N5, C8, N6, C9, C10) olarak bulunmuştur (Şekil 4.8 ve Şekil 4.12). 3 Kompleksinde gözlenen C-H $\cdots$ Ni etkileşimleri ise etim ligantının etil grubunun H12 atomları ve Ni(II) metalleri arasında meydana gelmiştir [C12-H12C $\cdots$ Ni1 = 2,948(1) Å] (Şekil 4.12).

Şekil 4.10’da 2 kompleksine ait hidrojen bağı ve C-H $\cdots$ π etkileşimleri, Şekil 4.14’te 4 kompleksine ait hidrojen bağ etkileşimleri gösterilmiştir. Komplekslerde, O-H $\cdots$ N hidrojen bağları 2 kompleksi için, O1 $\cdots$ N6 = 2,782 (6) Å ve O1 $\cdots$ N12^v = 3,294 (6) Å (Çizelge 4.10), 4 kompleksi için, O1 $\cdots$ N6^v = 2,796 (8) Å ve O1 $\cdots$ N12 = 3,294 (8) Å (Çizelge 4.13) olarak bulunmuştur ve komşu bir boyutlu zincirler hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak iki boyutlu tabakayı oluşturmuştur. 2 Kompleksinde gözlenen C-H $\cdots$ π etkileşimleri Şekil 4.10’da görüldüğü gibi C5-H5A, C14-H14 ve imidazol halkaları arasında gözlenmiştir (C5-H5A $\cdots$ Cg4 = 2,627; C14-H14 $\cdots$ Cg1 = 2,728; Cg1 = C1, N2, C2, C3, N1; Cg4 = C18, N9, C19, C20, N10). 4 Kompleksinde gözlenen C-H $\cdots$ π etkileşimleri ise C10-H10A, C17-H17A, C22-H22B ve imidazol halkaları arasında gözlenmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.7. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (1) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $x, y, -1+z$)

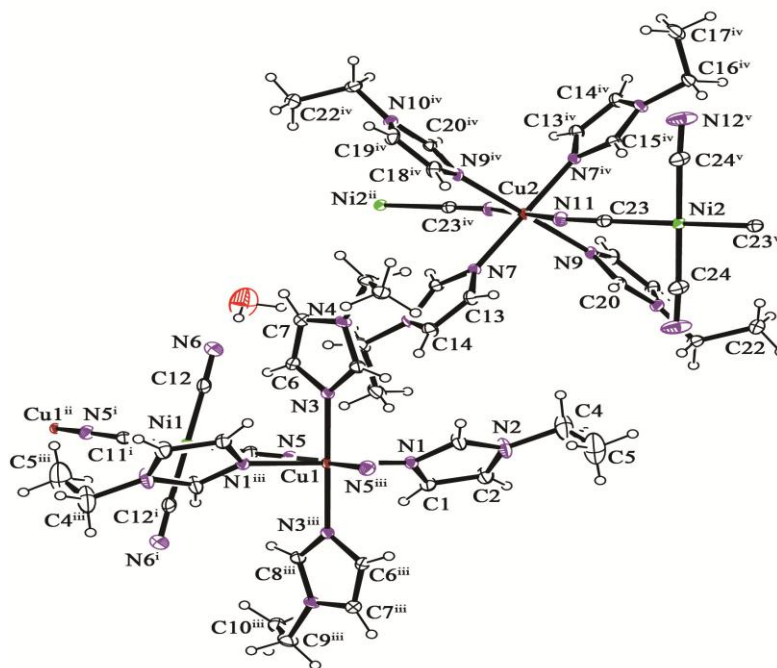


Şekil 4.8. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (1) kompleksinde C-H... π etkileşimleri

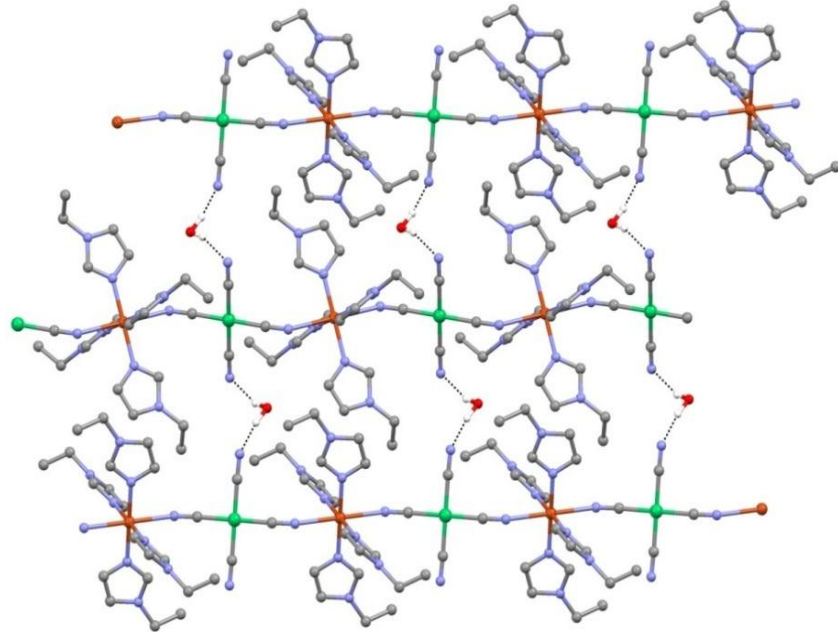
Çizelge 4.9. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**1**) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Ni2-N2	2,068 (9)	Ni1-C1	1,863 (12)	
Ni2-N3	2,098 (9)	Ni1-C2	1,855 (11)	
Ni2-N5	2,102 (9)			
Bağ açıları (°)				
N2-Ni2-N3	91,33 (4)	N3-Ni2-N5	91,93 (4)	
N2 ⁱⁱ -Ni2-N3	88,67 (4)	N3 ⁱⁱ -Ni2-N5	88,07 (4)	
N2-Ni2-N5	90,63 (4)	C2-Ni1-C1	91,32 (5)	
N2 ⁱⁱ -Ni2-N5	89,37 (4)	C2 ⁱ -Ni1-C1	88,68 (5)	
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H ...A (°)
C7-H7A...Cg2 ⁱⁱⁱ	0,96	2,78	3,578 (2)	142
C9-H9...Cg1 ^{iv}	0,93	2,82	3,738 (1)	170

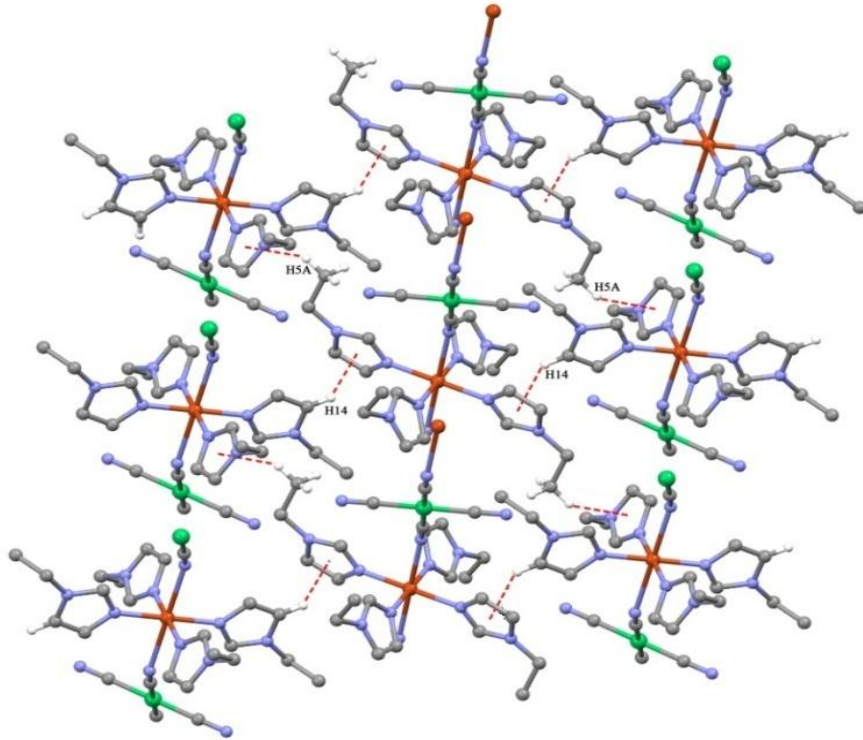
Simetri kodları: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, -y, 1-z$; (iii) $1-x, -y, 1-z$; (iv) $x, 1+y, z$ Cg1= (N3/N4/C3-C5); Cg2=(N5/N6/C8-C10)



Şekil 4.9. $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $1-x, -y, -z$, (iv) $-x, 1-y, 1-z$, (v) $-x, 1-y, 1-z$)



(a)



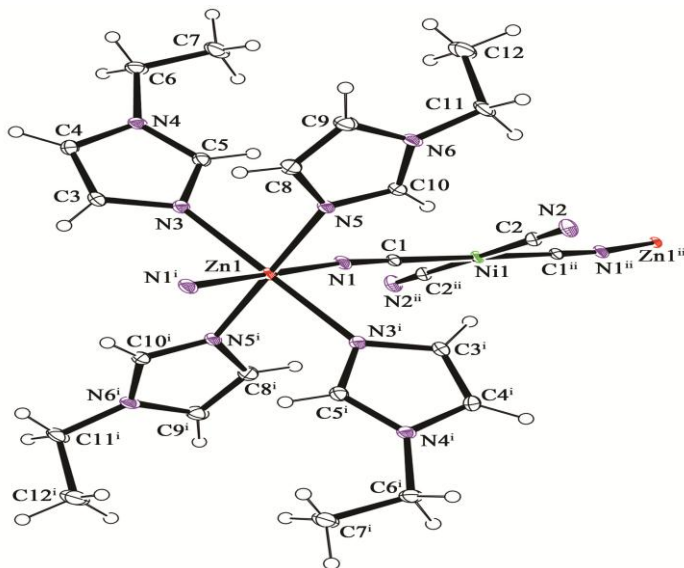
(b)

Şekil 4.10. $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) kompleksinde (a) hidrojen bağ etkileşimleri
(b) C-H... π etkileşimleri

Çizelge 4.10. $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Cu1–N1	2,033 (2)	Cu2–N11	2,500 (3)	
Cu1–N3	2,038 (2)	Ni1–C11	1,858 (3)	
Cu1–N5	2,370 (3)	Ni1–C12	1,858 (4)	
Cu2–N7	2,043 (2)	Ni2–C23	1,867 (3)	
Cu2–N9	2,016 (2)	Ni2–C24	1,861 (3)	
Bağ açıları (°)				
N1–Cu1–N3 ⁱ	88,51 (9)	N9–Cu2–N7	89,98 (9)	
N1–Cu1–N3	91,49 (9)	N9–Cu2–N7 ⁱⁱⁱ	90,02 (9)	
N1–Cu1–N5	91,32 (9)	C12–Ni1–C11	91,57 (13)	
N1–Cu1–N5 ⁱ	88,68 (9)	C12–Ni1–C11 ⁱⁱ	88,43 (13)	
N3–Cu1–N5 ⁱ	89,98 (9)	C24–Ni2–C23	89,33 (12)	
N3–Cu1–N5	90,02 (9)	C24–Ni2–C23 ^{iv}	90,67 (12)	
D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
O1–H11···N12 ^v	0,91 (5)	2,41 (5)	3,294 (6)	164 (5)
O1–H12···N6	0,93 (6)	1,87 (6)	2,782 (6)	169 (5)
C13–H13···O1 ^{vi}	0,93	2,41	3,242 (5)	150
C5–H5A···Cg4	0,96	2,627	3,430 (3)	142
C14–H14···Cg1 ^{vii}	0,93	2,828	3,356 (4)	128

Simetri kodları: (i) 1-x, -y, -z; (ii) 1-x, -1-y, -z; (iii) -x, -y, 1-z; (iv) -x, 1-y, 1-z; (v) x, y-1, z; (vi) x, y+1, z; (vii) 1+x, y, z; Cg1= (N1/N2/C1-C3); Cg4= (N9/N10/C18-C20)

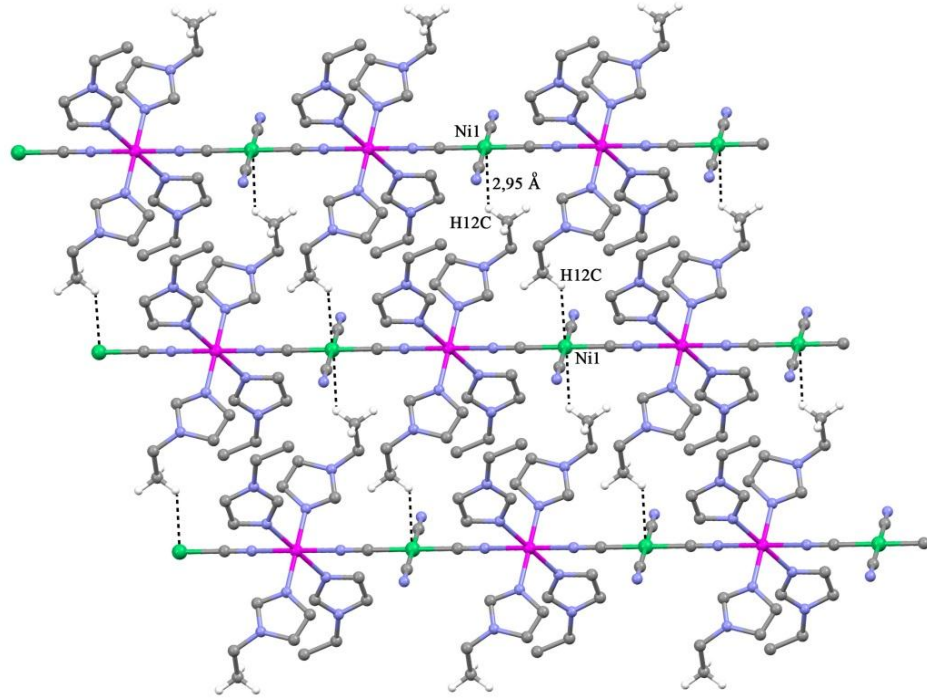


Şekil 4.11. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**3**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) -x, 1-y, -z; (ii) 1-x, 2-y, 1-z; (iii) 1+x, 1+y, 1+z)

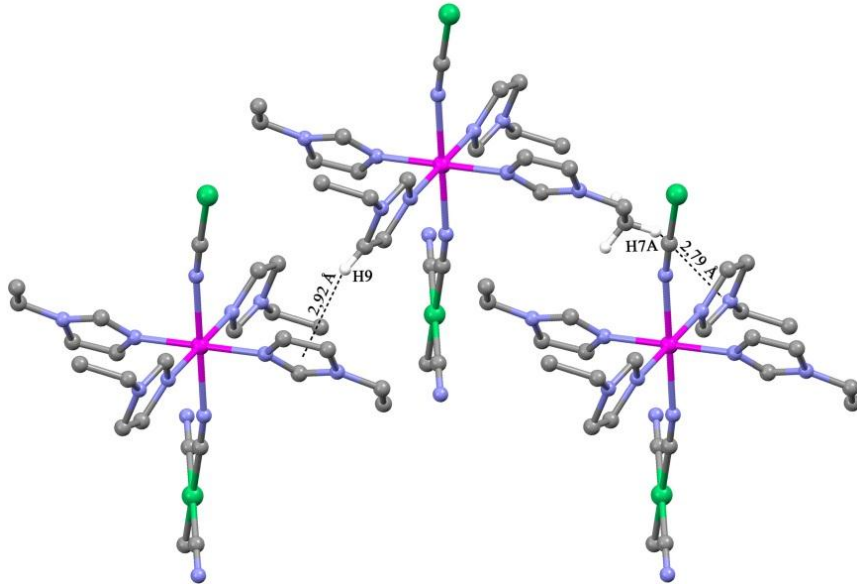
Çizelge 4.11. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**3**) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Zn1-N1	2,425 (8)	Ni1-C1	2,056 (8)	
Zn1-N3	2,125 (6)	Ni1-C2	1,730 (8)	
Zn1-N5	1,926 (6)			
Bağ açıları (°)				
N1-Zn1-N3	93,10 (3)	N3-Zn1-N5	82,80 (2)	
N1-Zn1-N3 ⁱ	86,90 (3)	N3-Zn1-N5 ⁱ	97,20 (2)	
N1-Zn1-N5	93,60 (3)	C2-Ni1-C1	78,30 (3)	
N1-Zn1-N5 ⁱ	93,10 (3)	C2 ⁱⁱ -Ni1-C1	101,70 (3)	
N1-Zn1-N3	86,40 (3)			
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C7-H7A...Cg2 ⁱⁱⁱ	0,96	2,791	3,610 (13)	144
C9-H9...Cg1 ^{iv}	0,93	2,922	3,821 (11)	163
C-H...Ni	C-H (Å)	H...Ni (Å)	C...Ni(Å)	C-H...Ni (°)
C12-H12C...Ni1	0,96	2,948 (1)	3,462	114,8

Simetri kodları: (i) -x, 1-y, -z; (ii) 1-x, 2-y, 1-z; (iii) 1+x, y, z; (iv) -x, -y, -z, Cg1= (N3/N4/C3-C5); Cg2= (N5/N6/C8-C10)

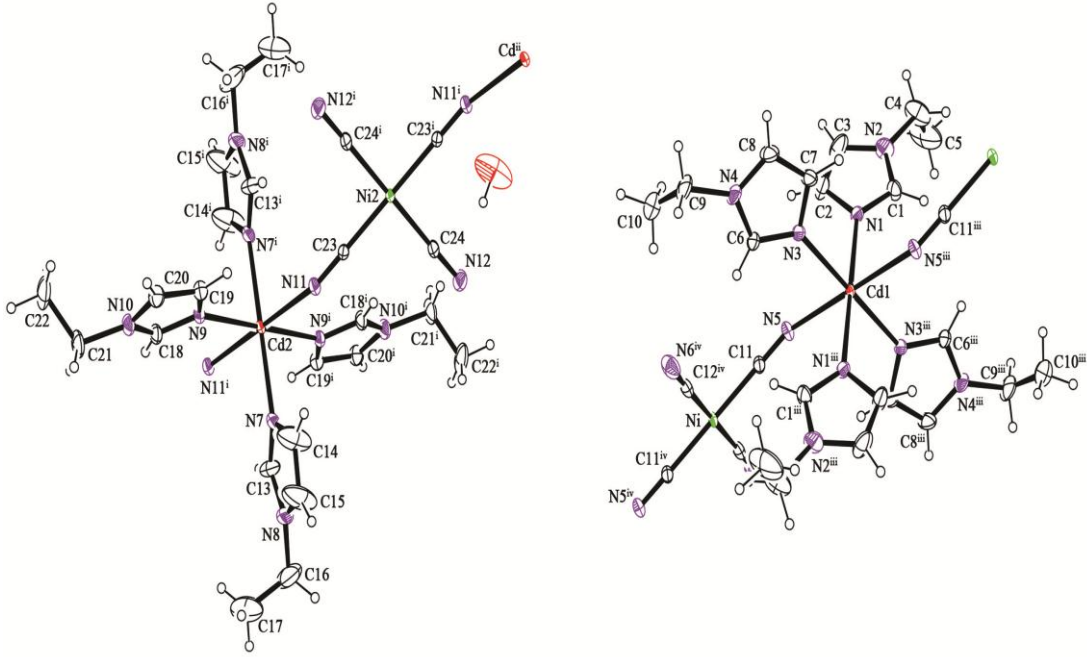


(a)

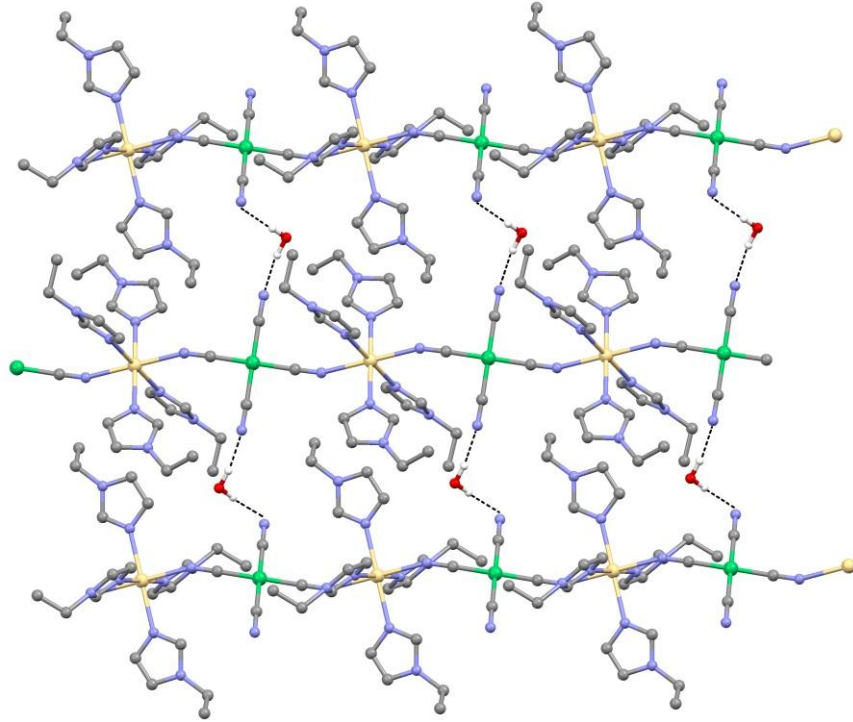


(b)

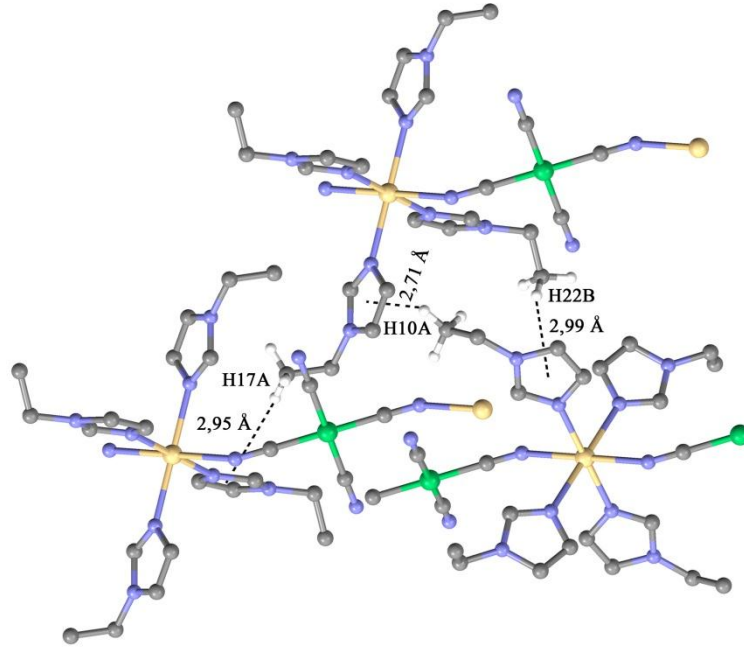
Şekil 4.12. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (3) kompleksinde (a) C-H...Ni etkileşimleri (b) C-H... π etkileşimleri



Şekil 4.13. $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 2-y, 1-z; (ii) x, y-1, z; (iii) -x, -y, -z, (iv) -x, 1-y, -z)



Şekil 4.14. $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) kompleksinde hidrojen bağ etkileşimleri



Şekil 4.15. {[Cd(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂]·H₂O}_n (**4**) kompleksinde C-H···π etkileşimleri

Çizelge 4.12. {[Cd(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂]·H₂O}_n (**4**) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1–N1	2,347 (3)	Cd2–N11	2,367 (3)
Cd1–N3	2,298 (3)	Ni1–C11	1,859 (3)
Cd1–N5	2,354 (3)	Ni1–C12	1,865 (4)
Cd2–N7	2,310 (3)	Ni2–C23	1,860 (3)
Cd2–N9	2,339 (3)	Ni2–C24	1,861 (4)
Bağ açıları (°)			
N1–Cd1–N3	88,19 (10)	N7–Cd2–N9	90,84 (11)
N1–Cd1–N3 ⁱ	91,81 (10)	N7–Cd2–N9 ⁱⁱ	89,16 (11)
N1–Cd1–N5	92,41 (11)	C11–Ni1–C12	91,53 (15)
N1–Cd1–N5 ⁱ	87,59 (11)	C12–Ni1–C1 ⁱⁱⁱ	89,47 (15)
N3–Cd1–N5	89,23 (11)	C23–Ni2–C24	90,41 (14)
N3–Cd1–N5 ⁱ	90,77 (11)		

Simetri kodları: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z$

Çizelge 4.13. {[Cd(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂].H₂O}_n (**4**) Kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H ...A (°)
O1-H21...N12	0,92 (4)	2,38 (4)	3,294 (8)	176 (3)
O1-H22...N6 ⁱⁱ	0,93 (4)	1,89 (4)	2,796 (8)	166 (4)
C8-H8...N12 ⁱⁱⁱ	0,93	2,55	3,362 (6)	146
C19-H19...O1 ⁱ	0,93	2,40	3,299 (7)	161
C10-H10A...Cg3 ^{iv}	0,96	2,71	3,520 (7)	143
C17-H17A...Cg4 ^v	0,96	2,95	3,813 (10)	150
C22-H22B...Cg2 ⁱ	0,96	2,99	3,887 (7)	156

Simetri kodları: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) x, y-1, z; (iv) x, 1+y, z; (v) -x, 1-y, 1-z; Cg2= (N3/N4/C6-C8); Cg3= (N7/N8/C13-C15); Cg4= (N9/N10/C18-C20).

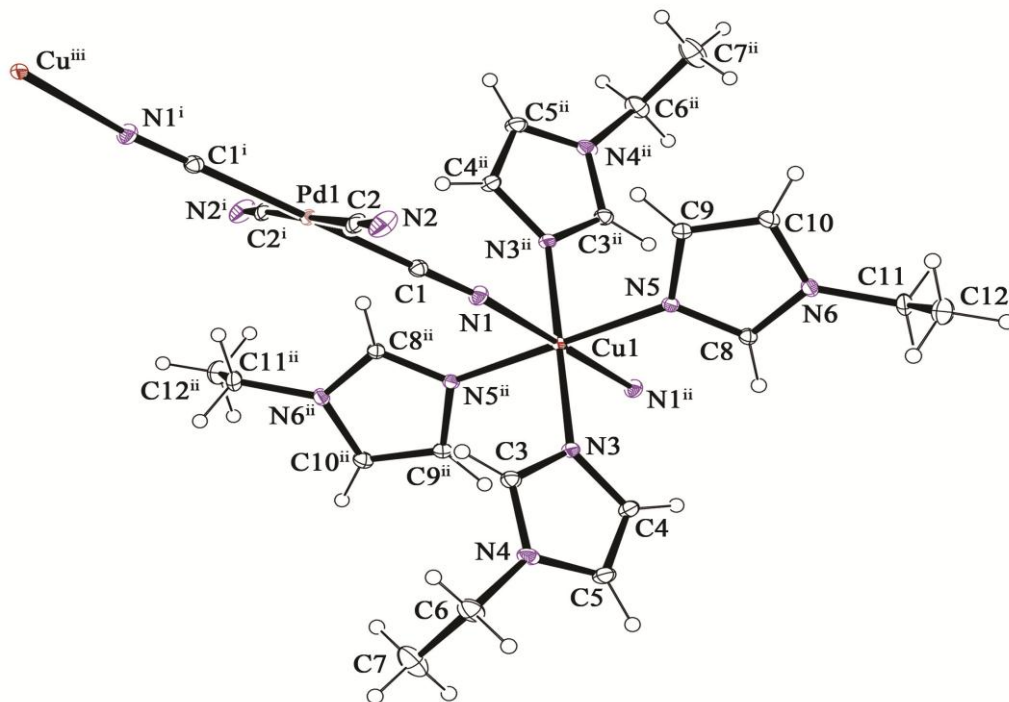
4.3.2. [Cu(etim)₄Pd(μ-CN)₂(CN)₂]_n (**5**), [M(etim)₂Pd(μ-CN)₄]_n (M= Zn(II) (**6**) ve Cd(II) (**7**)) kompleksleri

2,2-TT zincir tipine sahip **5** kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.16’da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.14’te verilmiştir. Kompleksin triklinik kristal sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. **5** Kompleksinde, Pd(II) iyonu köprü siyano gruplarının oluşturduğu kare düzlem çevrede bulunurken, Cu(II) iyonunun sekiz yüzlü çevresi ise dört etim ve iki siyano ligantının N- atomları ile metal iyonlarına koordine olmasıyla meydana gelmiştir (Şekil 4.16).

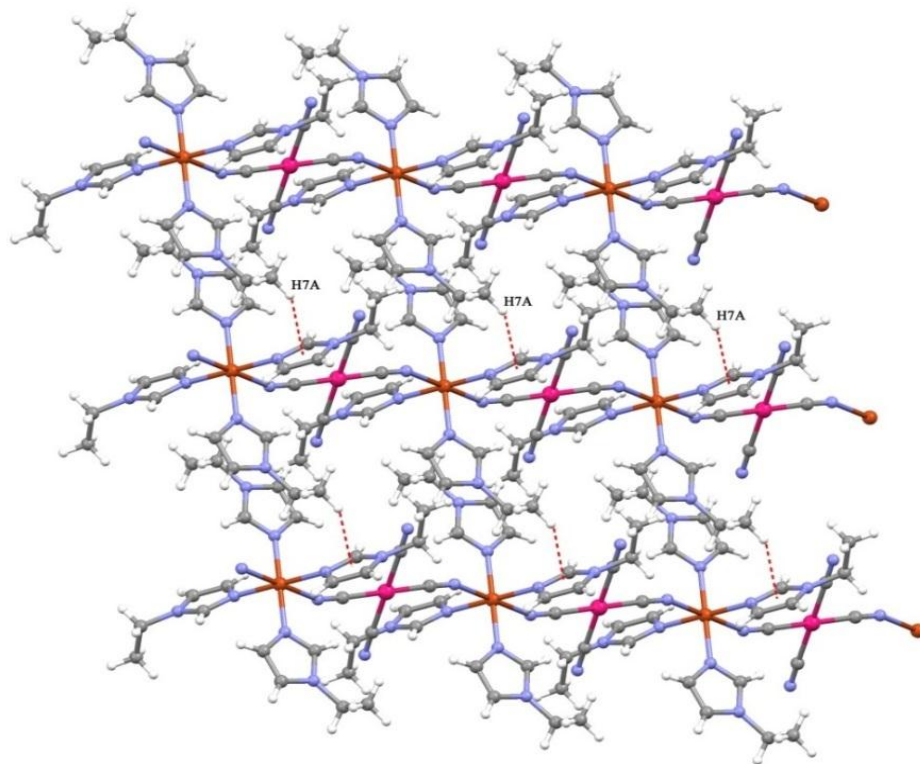
5 Kompleksinde Pd-C bağ uzunluğu değerlerinin [[M(N-Meim)₄Pd(μ-CN)₂(CN)₂]_n (M=Cu(II), Zn(II) ya da Cd(II)) tetrasiyanopaladat(II) kompleksleri için belirtilen [Pd(CN)₄]²⁻ anyonuna ait bağ uzunluğu değerleri ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Çaylı et al., 2012). Çizelge 4.14’te görüldüğü gibi Cu1-N1 bağ uzunluğu 2,434 (16) Å iken Cu1-N3 ve Cu1-N5 bağ uzunlukları sırasıyla 2,023 (15) Å ve 2,028 (15) Å olarak bulunmuştur. Bağ uzunluklarında gözlenen bu fark “Jahn-Teller etkisi” ile açıklanmıştır ve benzer bağ uzunlukları literatürde diğer bakır komplekslerinde de gözlenmiştir (Triscikova, et al., 2004; Potocnak, et al., 2006; Hanko, et al., 2007; Kürkçüoğlu et al., 2009 c, d; Cernak, et al., 2010).

[Cu(etim)₄Pd(μ-CN)₂(CN)₂] (5) kompleksinde bir boyutlu zincirlerin her biri C–H···π etkileşimleri ile birbirine bağlanarak iki boyutlu yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.17). Komplekste gözlenen bu C–H···π etkileşimleri Şekil 4.17’de gösterildiği gibi C7–H7A ve etim halkası arasında meydana gelmiştir ve bağ uzunluğu değeri 2,903 Å olarak bulunmuştur.

$[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (6) ve $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (7) komplekslerinin moleküler yapıları Şekil 4.18 ve 4.20’de gösterilmiştir. Komplekslere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16’da özetlenmiştir.



Şekil 4.16. [Cu(etim)₄Pd(μ-CN)₂(CN)₂] (5) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) x, -y, -z, (ii) -x, 1-y, 1-z, (iii) x, y-1, z-1.)



Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (5) kompleksindeki C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri

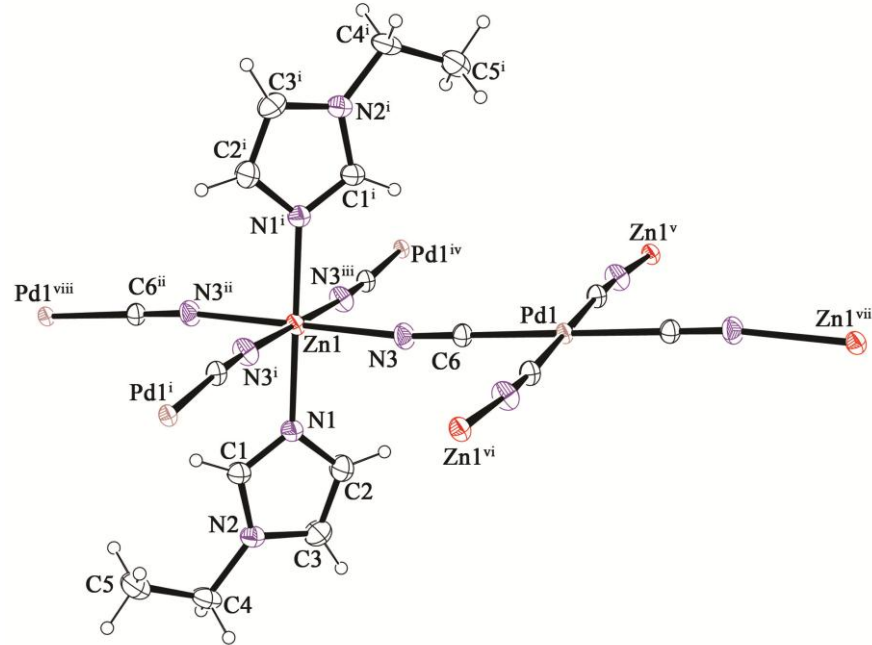
Çizelge 4.14. $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (5) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Cu1–N1	2,434 (16)	Pd1–C1	1,990 (18)	
Cu1–N3	2,023 (15)	Pd1–C2	2,000 (19)	
Cu1–N5	2,028 (15)			
Bağ açıları (°)				
N3–Cu1–N1	90,03 (6)	N5–Cu1–N1	90,00 (6)	
N3–Cu1–N1 ⁱⁱ	89,97 (6)	C1–Pd1–C2 ⁱ	87,77 (7)	
N3–Cu1–N5	92,78 (6)	C1–Pd1–C2	92,23 (7)	
N3–Cu1–N5 ⁱⁱ	87,22 (6)			
D–H $\cdots$ A	D–H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	D–H $\cdots$ A (°)
C7–H7A $\cdots$ Cg2 ⁱⁱⁱ	0,96	2,903	3,656 (3)	136

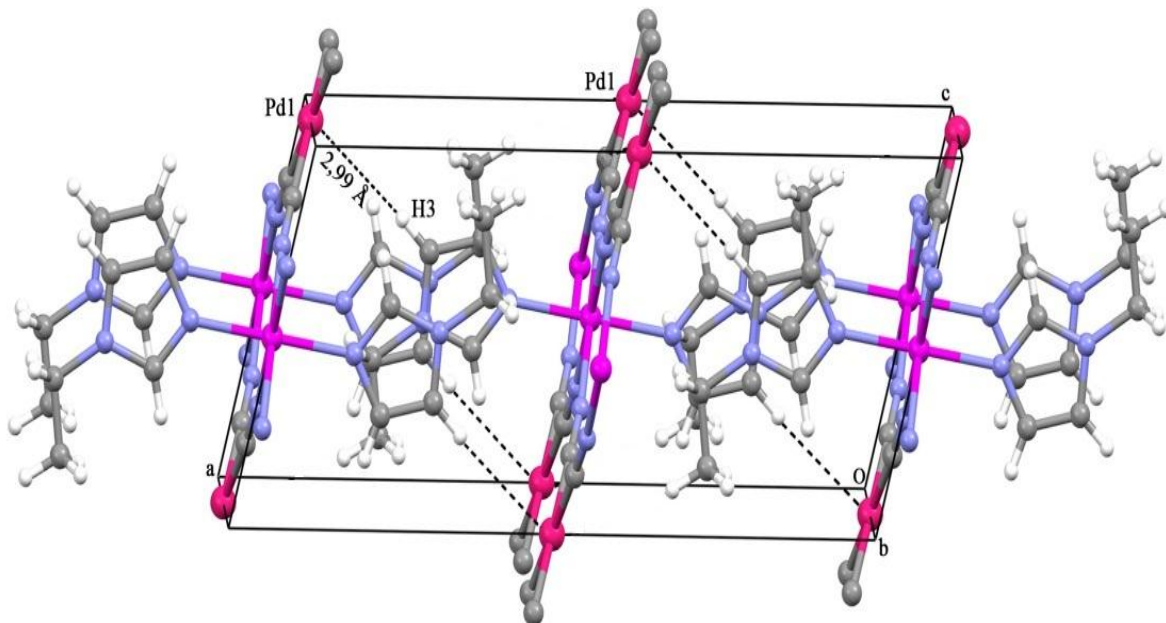
Simetri kodları: (i) -x, -y, -z, (ii) -x, 1-y, 1-z; (iii) 1-x, 1-y, 1-z; Cg2= (N5/N6/C8-C10)

Elde edilen kristalografik verilerden **6** ve **7** komplekslerinin monoklinik kristal sisteminin $C2/m$ uzay grubunda oldukları belirlenmiştir. Şekil 4.18 ve 4.20’de görüldüğü gibi $Zn(II)$ ve $Cd(II)$ iyonlarının, dört tanesinin siyano ligantından ve iki tanesinin etim ligantından gelen azot atomlarıyla altı koordinasyon oluşturduğu ve bozulmuş sekiz yüzlü geometriye sahip olduğu ifade edilmiştir.

Komplekslerde $M-N$ ($M = Zn(II)$ ya da $Cd(II)$) bağ uzunlukları $2,092(3)$ - $2,368(2)$ Å aralığında değişmiştir. Bu bağ uzunluklarının literatürde daha önce çalışılan diğer komplekslerdeki $M-N$ bağ uzunluklarıyla yakın değerlerde oldukları bulunmuştur (Cotton, et al., 1999; MacBeth, et al., 2002; Zhang, et al., 2002; Çaylı et al., 2012). **6** ve **7** Komplekslerinin moleküler yapılarının oluşumunda etim ligantının hidrojen atomları ve $Pd(II)$ iyonu arasındaki $C-H \cdots Pd$ hidrojen bağ etkileşimleri etkili olmuştur. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi **6** kompleksi için hidrojen bağ etkileşim değeri $C3-H3 \cdots Pd1$ için $2,9988(3)$ Å iken Şekil 4.21’de görüldüğü **7** kompleksi için $C3-H3 \cdots Pd1$ değeri $2,9134(3)$ Å olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18. $[Zn(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ (**6**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) $1-x, y, 1-z$, (ii) $1-x, 1-y, 1-z$, (iii) $x, 1-y, z$, (iv) $x, y, 1+z$, (v) $x, y, 1-z$, (vi) $x, y-1, z$, (vii) $x, y-1, 1+z$, (viii) $x, 1+y, z-1$)

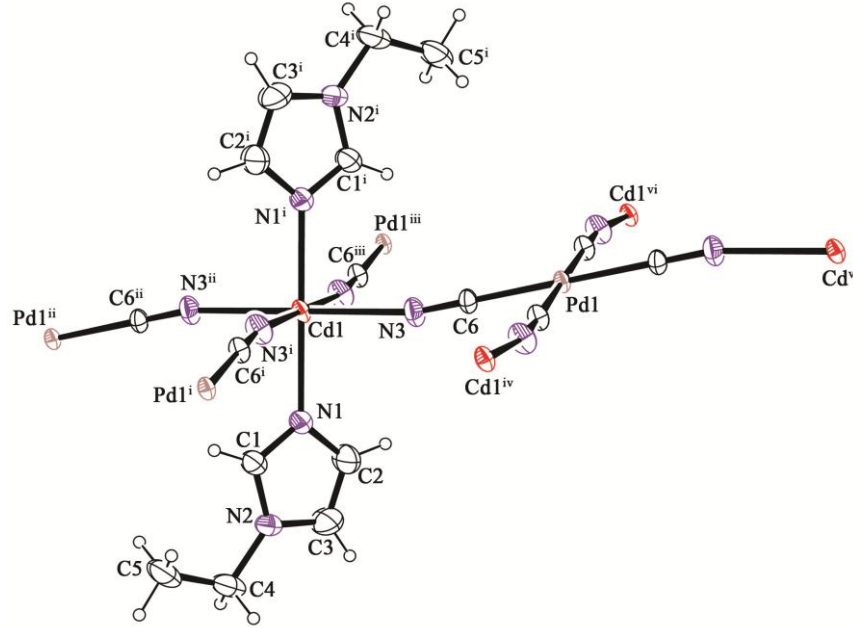


Şekil 4.19. $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (6) kompleksindeki C-H $\cdots$ Pd etkileşimleri

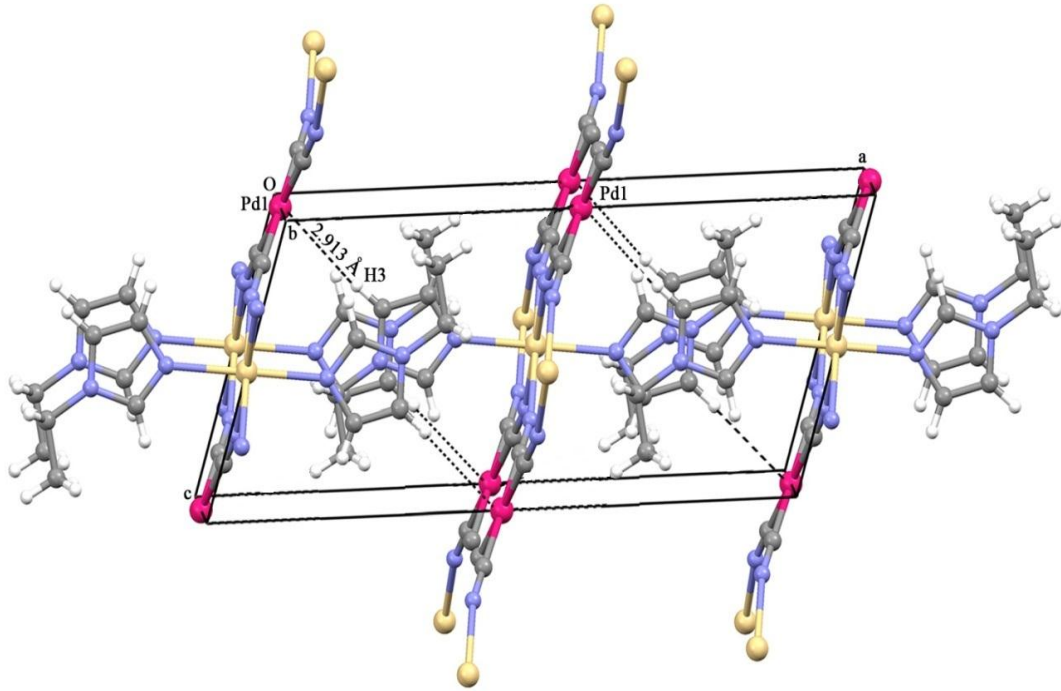
Çizelge 4.15. $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (6) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Zn1–N1	2,092 (3)	Pd1–C6	1,997 (4)	
Zn1–N3	2,201 (3)			
Bağ açıları (°)				
N1–Zn1–N3	91,32 (10)	C6–Pd1–C6 ^{iv}	90,30 (2)	
N1 ⁱ –Zn1–N3	88,68 (10)	C6–Pd1–C6 ^v	180,00 (0)	
N3 ⁱ –Zn1–N3 ⁱⁱ	91,56 (17)	C6–Pd1–C6 ^{vi}	89,70 (2)	
N3 ⁱ –Zn1–N3 ⁱⁱⁱ	88,44 (17)			
C–H $\cdots$ Pd				
	C–H (Å)	H $\cdots$ Pd (Å)	C $\cdots$ Pd(Å)	C–H $\cdots$ Pd (°)
C3–H3 $\cdots$ Pd1	0,93	2,9988 (3)	3,928 (4)	176

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



Şekil 4.20. $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (7) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i)= 1-x, y, 1-z, (ii)= 1-x, 1-y, 1-z, (iii)= x, 1-y, z, (iv)= x, -1+y, z, (v)= x, -1+y, 1+z, (vi)= 1-x, y, 2-z)



Şekil 4.21. $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (7) kompleksindeki C-H...Pd etkileşimleri

Çizelge 4.16. $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (**7**) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Cd1–N1	2,272 (3)	Pd1–C6		1,986 (2)
Cd1–N3	2,368 (2)			
Bağ açıları (°)				
N1–Cd1–N3	91,89 (8)	C6–Pd1–C6 ⁱ		89,03 (13)
N1–Cd1–N3 ^{iv}	88,11 (8)	C6–Pd1–C6 ⁱⁱ		90,97 (13)
N3–Cd1–N3 ^v	86,85 (11)	C6–Pd1–C6 ⁱⁱⁱ		180,00 (0)
N3–Cd1–N3 ^{vi}	93,15 (11)			
C–H···Pd	C–H (Å)	H···Pd (Å)	C···Pd (Å)	C–H ···Pd (°)
C3–H3···Pd1	0,93	2,9134 (3)	3,842 (4)	177
Simetri kodları: (i) $x, -y, z$; (ii) $-x+1, y, -z+2$; (iii) $-x+1, -y, -z+2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x, -y+1, z$; (vi) $-x+1, y, -z+1$.				

4.3.3. $[\text{M}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (M=Cu(II) (**8**) ve Cd(II) (**10**)) ve $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**9**) kompleksleri

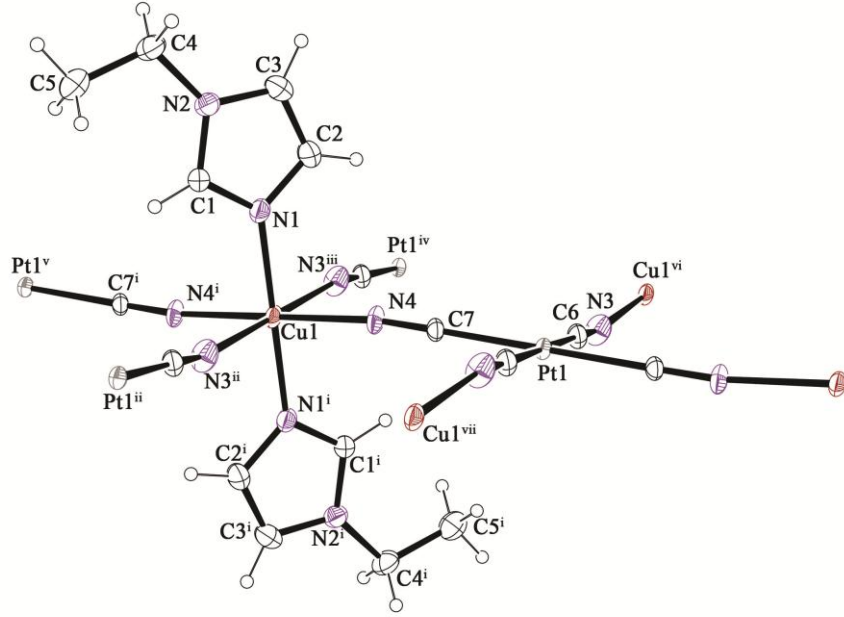
Tek kristal X-ışınları kırınım çalışmalarından triklinik (**8**) ve monoklinik (**9** ve **10**) kristal sistemlerinde oldukları belirlenen komplekslerin Şekil 4.22, 4.24 ve 4.26’da gösterilen moleküler yapıları incelendiğinde 4,4-merdiven zincir tipine sahip **8** ve **10** komplekslerinin **6** ve **7** kompleksleriyle, 2,2-TT zincir tipine sahip **9** kompleksinin ise **1-5** kompleksleriyle aynı yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Komplekslerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.17- 4.19’da özetlenmiştir.

8 Kompleksi için $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarına ait ortalama Pt-C ve Cu-N bağ uzunlukları 1,994(4) Å ve 2,159(3) Å, **9** kompleksi için ortalama Pt-C ve Zn-N bağ uzunlukları 1,981(6) Å ve 2,167(7) Å iken **10** kompleksi için ortalama Pt-C ve Cd-N bağ uzunlukları 1,971(3) Å ve 2,311(4) Å olarak bulunmuştur.

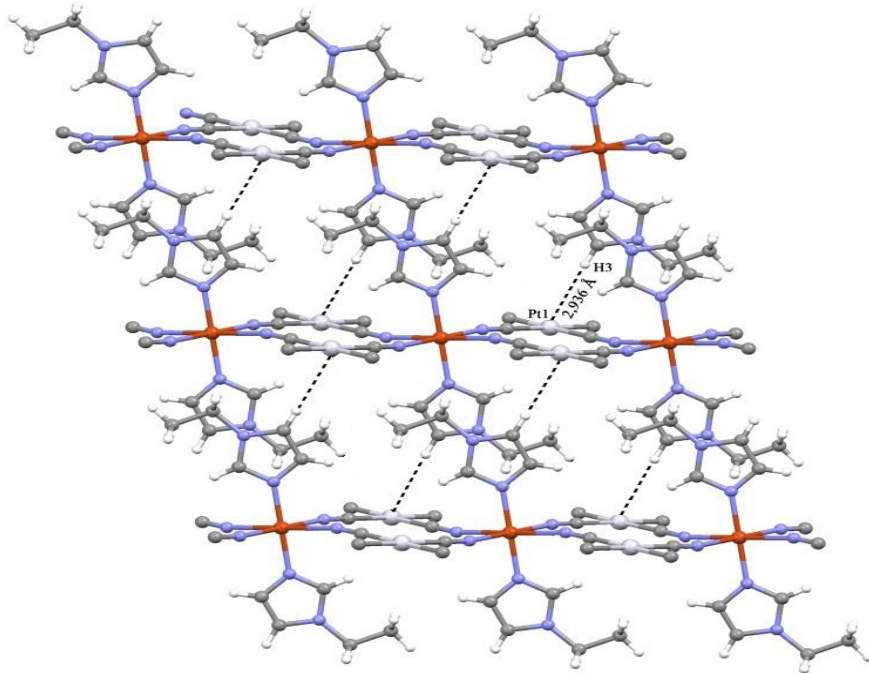
Komplekslere ait bağ uzunluklarındaki bu farklılığın nedeninin Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) atomlarının yarıçaplarının boyutlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Komplekslerde bulunan Pt-C bağ uzunluklarının literatürde verilen diğer tetraşyanoplatinat(II) komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla yakın değerlerde olduğu bulunmuştur (Karadağ, et al., 2008; Karadağ, et al., 2009; Vavra, et al., 2009; Potocnak, et al., 2009; Şenocak, et al., 2011; Robinson, et al., 2013). **8** Kompleksinde Cu-N bağ uzunlukları Cu1-N1 [1,983(3)Å], Cu1-N4 [2,026(3)Å] ve Cu1-N3ⁱⁱⁱ [2,469(4)Å] olarak bulunmuştur. Bağ uzunluklarında gözlenen bu farkın Jahn-Teller etkisi'nden kaynaklandığı düşünülmüştür (Hanko, et al., 2007; Kürkçüoğlu et al., 2009 c, d; Cernak, et al., 2010).

8 ve **10** Komplekslerinin moleküler yapılarının oluşumunda etim ligantlarının hidrojen atomları ve Pt(II) iyonları arasındaki C-H...M hidrojen bağ etkileşimlerinin, **9** kompleksinin moleküler yapısının oluşumunda ise C-H...M hidrojen bağ etkileşimleriyle birlikte $\pi \cdots \pi$, C-H... π ve C-H...N etkileşimlerinin de etkili olduğu bulunmuştur.

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi C-H...M hidrojen bağ etkileşim değerlerinin **8** kompleksi için 2,936(3) Å olduğu, Şekil 4.26(a)'da görüldüğü gibi **9** kompleksi için 2,868(2) Å olduğu ve Şekil 4.28'de görüldüğü gibi **10** kompleksi için; 2,928(2) Å olduğu bulunmuştur. Çizelge 4.18'de verilen **9** kompleksine ait bağ açıları incelendiğinde eksen konumunda C12ⁱⁱ-Pt1-C12 açısında doğrusallıktan önemli derecede sapma olduğu görülmüştür. Bu sapmanın nedeni Şekil 4.26'da görüldüğü gibi C9-H9B...Pt1 atomları arasında meydana gelen C-H...M etkileşimleri ve C4-H4A...N6 atomları arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleridir. Ayrıca **9** kompleksinde görülen diğer bir etkileşimde kompleksin Cg1 halkaları arasında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ etkileşimidir (Cg1...Cg1 = 3,386 Å; Cg1 = N1, C1, N2, C3, C2) (Şekil 4.25).



Şekil 4.22. $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]$ (**8**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: ((i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $-x, 1-y, 1-z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x-1, y-1, z$; (vi) $x, 1+y, z$; (vii) $1+x, y, z$; (viii) $1+x, 1+y, z$)

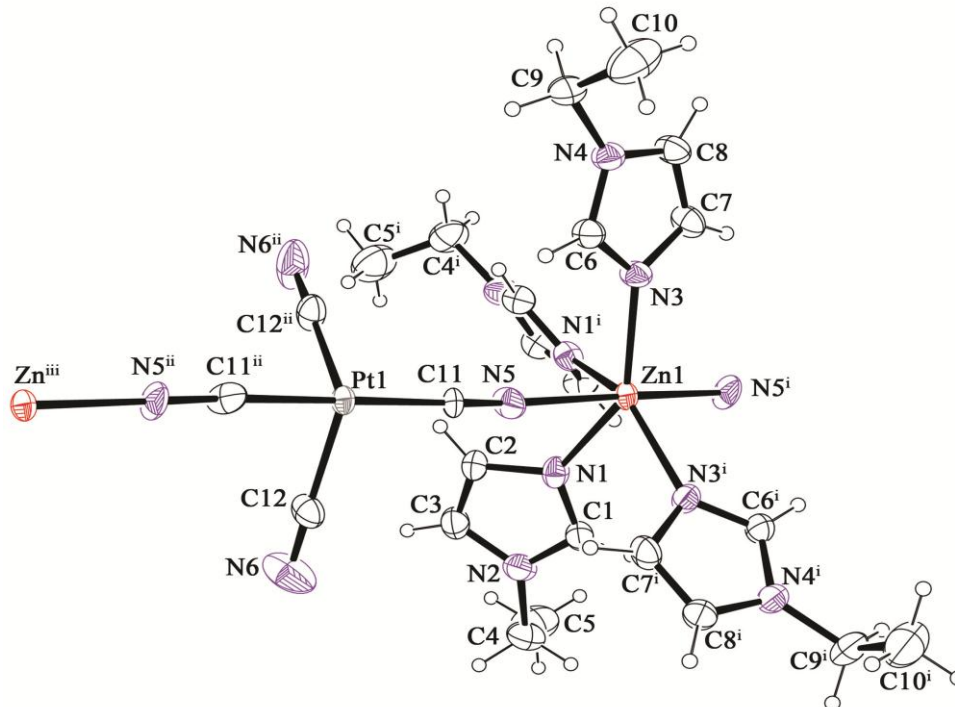


Şekil 4.23. $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]$ (**8**) kompleksindeki C-H $\cdots$ Pt etkileşimleri

Çizelge 4.17. $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]$ (**8**) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Cu1–N1		1,983(3)	Pt1–C6	1,990(3)
Cu1–N4		2,026(3)	Pt1–C7	1,998(4)
Cu1–N3 ⁱⁱⁱ		2,469(4)		
Bağ açıları (°)				
N1–Cu1–N4		90,90(15)	C6–Pt1–C7	90,93(14)
N1–Cu1–N4 ⁱⁱ		89,10(13)	C6–Pt1–C7 ^v	89,07(14)
N4–Cu1–N3 ⁱⁱⁱ		87,05(13)	C6–Pt1–C6 ^v	180,00 (1)
N4 ⁱⁱ –Cu1–N3 ⁱⁱⁱ		92,95(13)	C7–Pt1–C7 ^v	180,00 (0)
C–H⋯Pt	C–H	H⋯Pt (Å)	C⋯Pt (Å)	C–H ⋯Pt (°)
C3–H3⋯Pt1	0,93	2,936 (3)	3,864 (4)	176

Simetri kodları: (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x, -y, -z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $x, y-1, z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$.

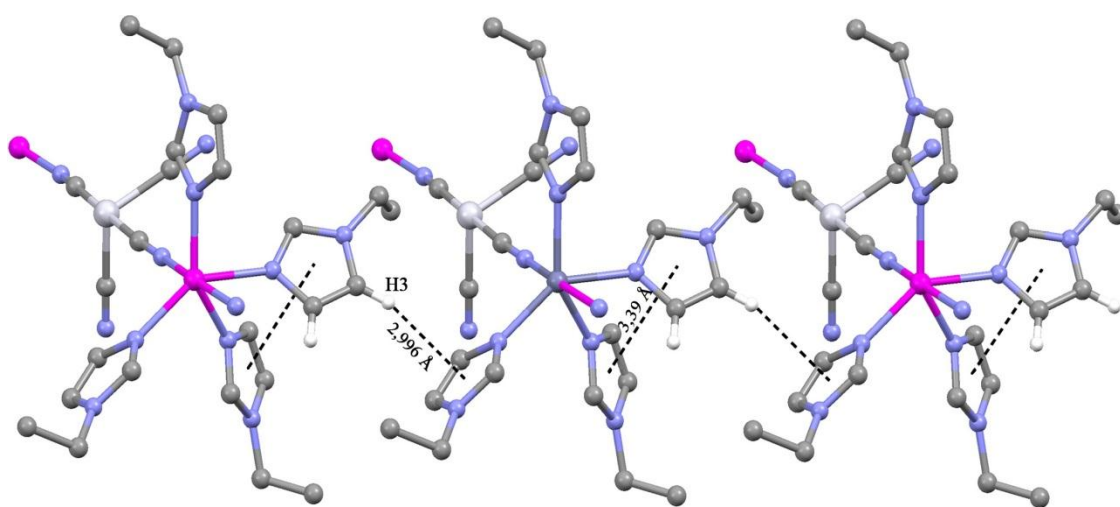


Şekil 4.24. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**9**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) $1-x, y, 1-z$, (ii) $1-x, y, -z$, (iii) $x, y, z-1$)

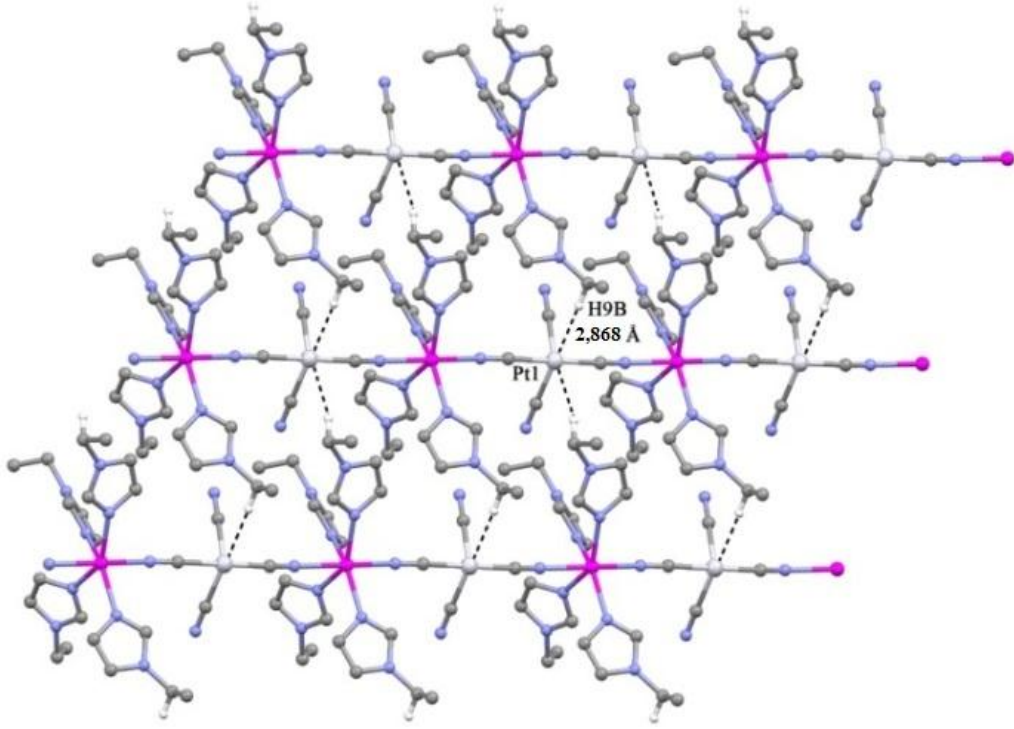
Çizelge 4.18. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**9**) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Zn1-N1	2,150(8)	Pt1-C11	1,979(6)	
Zn1-N3	2,187(6)	Pt1-C12	1,983(6)	
Zn1-N5	2,164(6)			
Bağ açıları (°)				
N1-Zn1-N3	143,70(3)	N3-Zn1-N5 ⁱ	96,10(3)	
N1-Zn1-N3 ⁱ	87,90(2)	C11-Pt1-C12	94,20(4)	
N1-Zn1-N5	78,50(6)	C11-Pt1-C12 ⁱⁱ	85,00(4)	
N1-Zn1-N5 ⁱ	94,30(6)	C11 ⁱⁱ -Pt1-C11	178,6(12)	
N5-Zn1-N3	87,60(3)	C12 ⁱⁱ -Pt1-C12	116,4(6)	
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H ...A (°)
C3-H3...Cg2	0,93	2,996	3,859 (3)	155
C4-H4A...N6	0,97	2,527 (1)	3,454 (1)	160
C-H...Pt	C-H (Å)	H...Pt (Å)	C...Pt (Å)	C-H ...Pt (°)
C9-H9B...Pt1	0,96	2,868 (2)	3,802 (8)	162

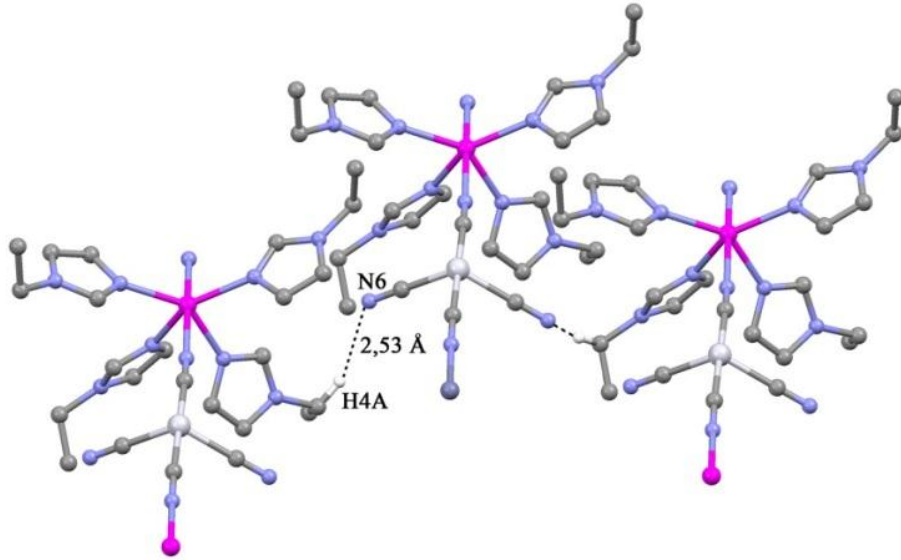
Simetri kodları: (i) $-x+1, y, -z+1$; (ii) $-x+1, y, -z$; Cg2= (N3/N4/C6-C8)



Şekil 4.25. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**9**) kompleksinde $\pi\cdots\pi$ ve $\text{C-H}\cdots\pi$ etkileşimleri

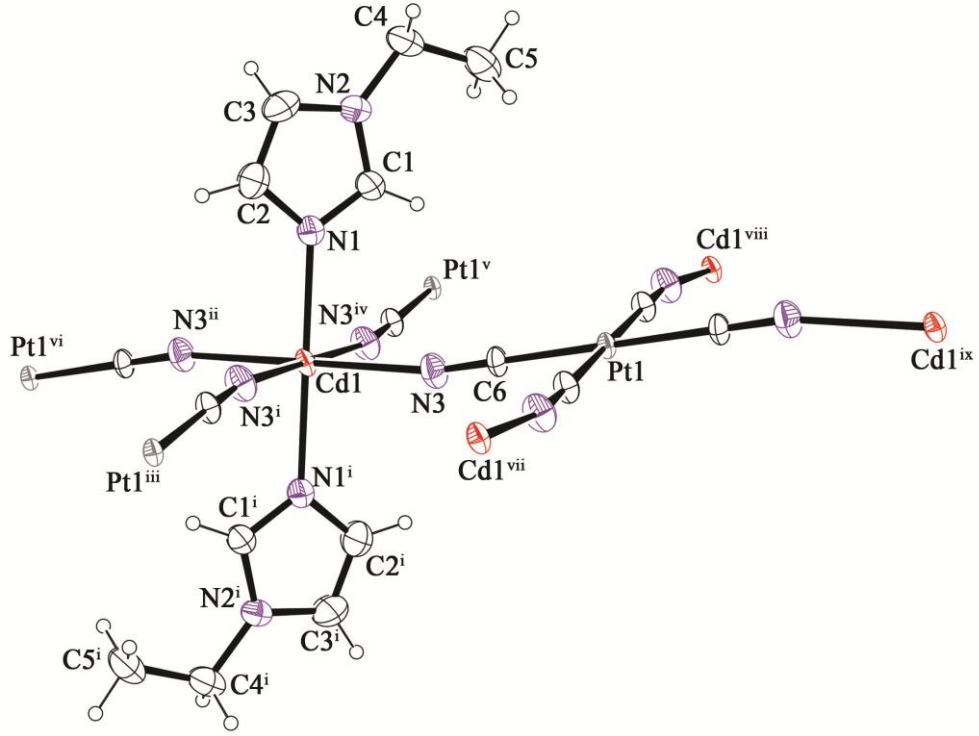


(a)

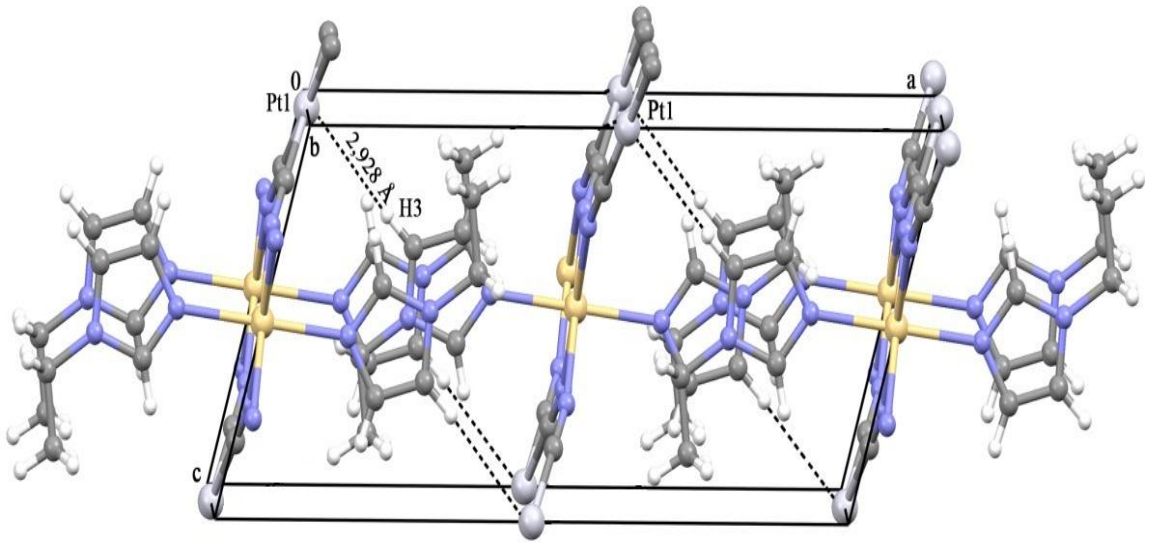


(b)

Şekil 4.26. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (9) kompleksinde (a) C-H...Pt etkileşimleri (b) C-H...N etkileşimleri



Şekil 4.27. $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]$ (**10**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) x, y, z-1; (iv) x, 1-y, z; (v) x, 1+y, z; (vi) x, 1+y, z-1; (vii) x, y-1, z; (viii) x, y, 1+z; (ix) x, y-1, 1+z)



Şekil 4.28. $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]$ (**10**) kompleksindeki C-H...Pt etkileşimleri

Çizelge 4.19. [Cd(etim)₂Pt(μ-CN)₄] (**10**) Kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Cd1–N1	2,265 (3)	Pt1–C6	1,971 (3)	
Cd1–N3	2,357 (4)			
Bağ açıları (°)				
N1–Cd1–N3	88,07 (11)	C6–Pt1–C6 ^{iv}	90,74 (19)	
N1–Cd1–N3 ⁱ	91,93 (11)	C6–Pt1–C6 ^v	180,00 (0)	
N3–Cd1–N3 ⁱⁱ	86,94 (17)	C6–Pt1–C6 ^{vi}	89,26 (19)	
N3–Cd1–N3 ⁱⁱⁱ	93,06 (17)			
C–H···Pt	C–H (Å)	H···Pt (Å)	C···Pt (Å)	C–H···Pt (°)
C3–H3···Pt1	0,93	2,928 (2)	3,857 (5)	178

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

4.4. Isıl Analiz Çalışmaları

Elde edilen [Ni(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂]_n (**1**) {[Cu(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂]}_n (**2**), [Zn(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂]_n (**3**), [Cu(etim)₄Pd(μ-CN)₂(CN)₂]_n (**5**), [Zn(etim)₂Pd(μ-CN)₄]_n (**6**), [Cd(etim)₂Pd(μ-CN)₄]_n (**7**), [Cu(etim)₂Pt(μ-CN)₄]_n (**8**), [Zn(etim)₄Pt(μ-CN)₂(CN)₂]_n (**9**) ve [Cd(etim)₂Pt(μ-CN)₂(CN)₂]_n (**10**) komplekslerinin ısı analiz verileri Çizelge 4.20’de, ısı analiz (TG, DTG ve DTA) eğrileri ise Şekil 4.29-4.37’de gösterilmiştir.

Şekil 4.29 ve 4.30’da görüldüğü gibi siyano köprülü **1** ve **2** kompleksleri üç basamakta bozunmaya uğramıştır. İlk basamakta **1** kompleksinin yapısında bulunan iki etim molekülü ile **2** kompleksinin yapısında bulunan bir mol su molekülü endotermik olarak uzaklaşmıştır. **1** Kompleksinde 252-364 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci basamakta kompleksin yapısında kalan diğer iki etim molekülü yapıdan uzaklaşmıştır. **2** Kompleksinde ise 150-405 °C sıcaklık aralığında dört etim molekülünün endotermik olarak yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir. Son basamakta ise her iki kompleks için de dört

siyano grubunun yapıdan yanarak ayrıldığı ve kalan ürünlerin metal oksitler olduğu bulunmuştur.

3 Kompleksinin **1** ve **2** komplekslerinden farklı olarak iki basamakta bozunduğu gözlenmiştir. İlk basamakta **3** kompleksinin yapısında bulunan dört etim molekülü endotermik olarak bozunmuştur. İkinci ve son basamakta ise 339-483 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak dört siyano grubu tamamen yapıdan ayrılmıştır. Kalan son ürünler metal oksitlerdir. **3** Kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.30'da verilmiştir.

Bir boyutlu yapıya sahip **1**, **2** ve **3** komplekslerinin ısı analiz sonuçlarına göre kararlılıkları karşılaştırıldığında, yarıçapı Cu(II) ve Zn(II) metallerine göre daha küçük olan Ni(II) metaline sahip **1** kompleksinin, **2** ve **3** komplekslerine göre daha kararlı olduğu görülmüştür.

Şekil 4.32'de görüldüğü gibi siyano köprülü **5** kompleksi dört basamakta bozunmuştur. İlk basamakta yapıda bulunan iki etim molekülü endotermik olarak bozunmuştur. İkinci basamakta ise 207-264 °C sıcaklık aralığında bir etim molekülü yapıdan ayrılmıştır. Üçüncü basamakta kalan bir etim molekülü yine endotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır. Son basamakta ise yapıda bulunan dört siyano grubunun tamamı 312-413 °C sıcaklık aralığında yanarak yapıdan uzaklaşmıştır. Kalan ürünlerin metal oksitler olduğu anlaşılmıştır.

Üç basamakta bozunan **6** ve **7** komplekslerinin ısı analiz eğrileri sırasıyla Şekil 4.33 ve 4.34'te gösterilmiştir. **6** ve **7** Kompleksleri ısı olarak 104 ve 118 °C' ye kadar kararlı kalmıştır. **6** Kompleksinin yapısında bulunan yarım etim molekülü 104-177 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak yapıdan uzaklaşırken **7** kompleksinde 118-196 °C sıcaklığında bir etim molekülü endotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır. İkinci ısı bozunma basamağında **6** kompleksinde kalan etim molekülleri kompleksin yapısından ayrılmıştır. **7** Kompleksinde kalan bir etim molekülü yapıdan uzaklaşırken aynı anda iki siyano grubu da kompleksin yapısından bozunarak ayrılmıştır. Komplekslerin yapılarından etim moleküllerinin tamamen ayrılmasından sonra komplekslerde kalan

siyano grupları sırasıyla 292-428 °C ve 312-399 °C sıcaklık aralığında yanarak komplekslerin yapısından tamamen uzaklaşmıştır. Komplekslerdeki organik kısımların tamamen yanmasından sonra geriye metal oksitlerin kaldığı belirlenmiştir.

Isıl analiz sonuçlarına göre **5** kompleksinin, **6** ve **7** komplekslerinden daha kararlı olduğu bulunmuştur. İki boyutlu yapıda olan **6** ve **7** kompleksleri karşılaştırıldığında ise **7** kompleksinin daha kararlı olduğu görülmüştür.

Son olarak yine üç basamakta bozunan **8**, **9** ve **10** komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.35-4.37’de sırasıyla verilmiştir. İlk basamakta **8** ve **10** komplekslerinin yapısında bulunan birer etim molekülü sırasıyla 197-278 °C ve 91-176 °C sıcaklık aralıklarında endotermik olarak yapılardan uzaklaşmıştır. Komplekslerde kalan birer etim molekülü de ikinci basamakta komplekslerden endotermik olarak uzaklaşmıştır.

Çizelge 4.20. Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

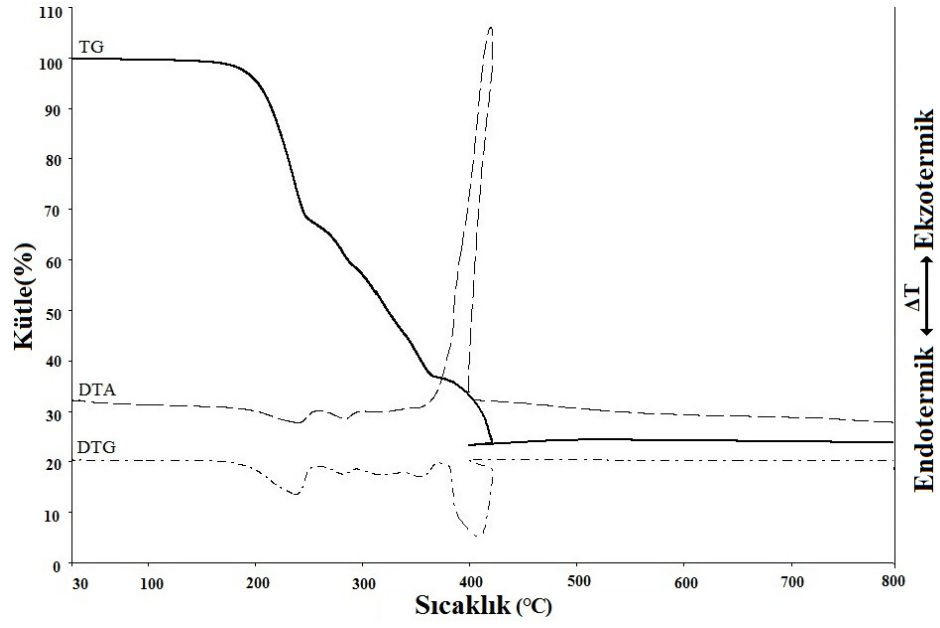
Basamak	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{maks}	Ayrılan Grup	Kütle kaybı %		Kütle kaybı %		Kalan Ürün
					Hes	Bul	Hes	Bul	
1.	[Ni(etim) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n	165-252	237(+)	2(etim)	31,72	31,48			
2.	[Ni(etim) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	252-364	283(+)	2(etim)	31,72	30,49			
3.	[NiNi(CN) ₄]	364-427	420(-)	4(CN)	17,17	14,52	24,65	24,30	2NiO
1.	{[Cu(etim) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂ ·H ₂ O] _n }	100-150	141(+)	H ₂ O	2,86	1,98			
2.	[Cu(etim) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	150-405	182(+)	4(etim)	61,14	59,98			
3.	[CuNi(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	405-512	429(-)	4(CN)	16,54	14,80	24,52	20,85	CuO+NiO
1.	[Zn(etim) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n	150-343	183(+)	4(etim)	62,75	59,67			
2.	[ZnNi(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	339-483	439(-)	4(CN)	16,38	14,87	25,49	25,71	ZnO+NiO
1.	[Cu(etim) ₄ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n	125-207	182 (+)	2(etim)	29,19	29,92			
2.	[Cu(etim) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	207-264	249 (+)	(etim)	14,49	15,25			
3.	[Cu(etim)Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	264-312	283 (+)	(etim)	14,49	11,26			
4.	[CuPd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	312-413	380 (-)	4(CN)	15,80	15,85	30,66	27,79	CuO+PdO
1.	[Cu(etim) ₂ Pt(μ-CN) ₄] _n	197-278	267(+)	(etim)	17,32	18,27			
2.	[Cu(etim)Pt(μ-CN) ₄]	278-338	302(+)	(etim)	17,32	15,78			
3.	[CuPt(μ-CN) ₄]	338-495	488(-)	4(CN)	18,75	20,06	49,48	48,40	CuO+Pt

* (+) Isı alan ve (-) Isı veren

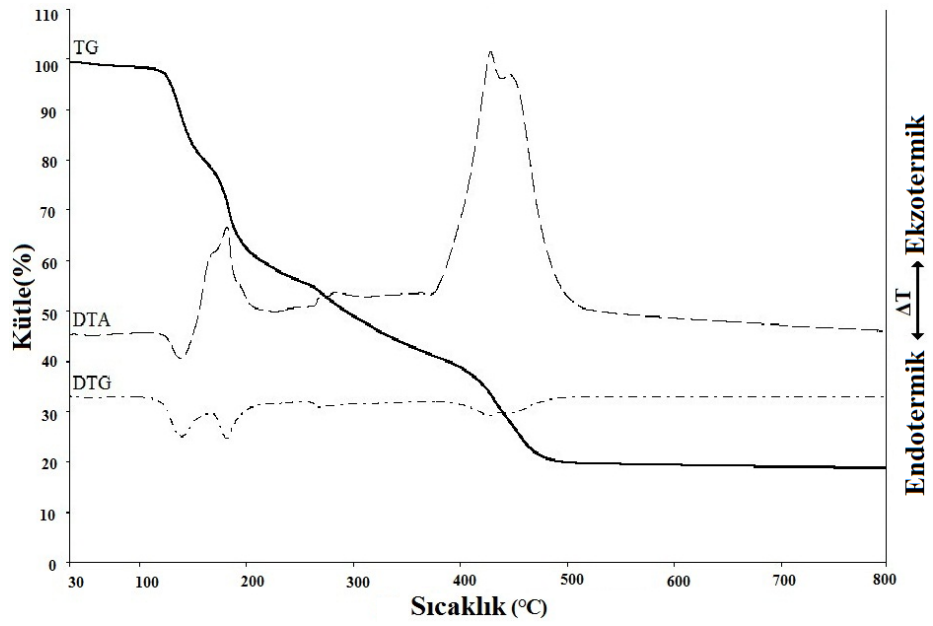
Çizelge 4.20. (Devam ediyor) Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

Basamak	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{maks}	Ayrılan Grup	Kütle kaybı %		Kütle kaybı %		Kalan Ürün
					Hes	Bul	Hes	Bul	
1.	[Zn(etim) ₄ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n	112-186	167(+)	2(etim)	25,66	25,34			
2.	[Zn(etim) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	186-282	271(+)	2(etim)	25,66	24,47			
3.	[ZnPt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	282-495	467(-)	4(CN)	13,89	13,76	36,90	37,26	ZnO+Pt
1.	[Cd(etim) ₂ Pt(μ-CN) ₄] _n	91-176	150(+)	(etim)	15,92	14,93			
2.	[Cd(etim)Pt(μ-CN) ₄]	176-342	294(+)	(etim)	15,92	16,75			
3.	[CdPt(μ-CN) ₄]	342-451	439(-)	4(CN)	17,23	15,54	53,57	53,65	CdO+Pt

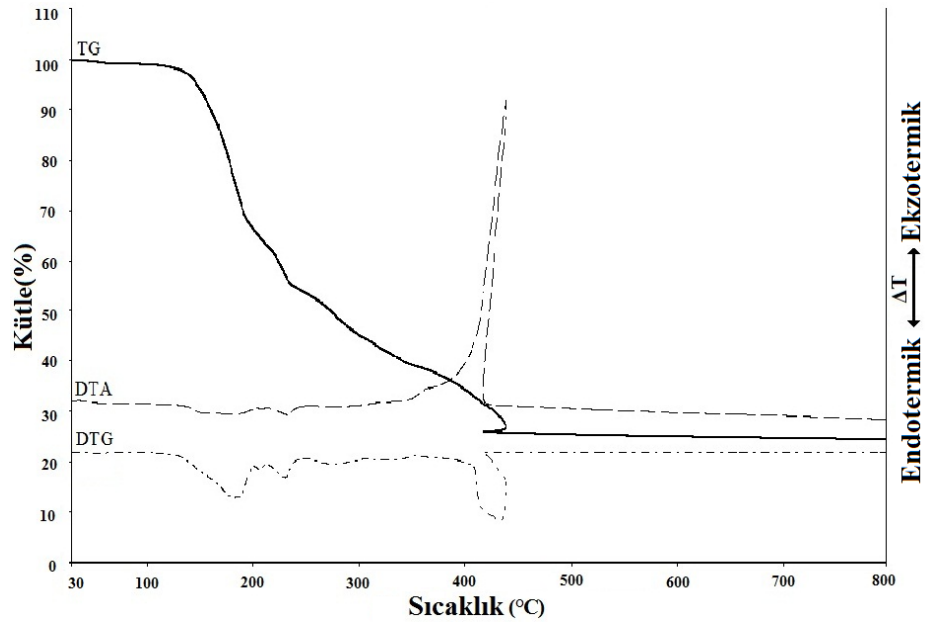
* (+) Isı alan ve (-) Isı veren



Şekil 4.29. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



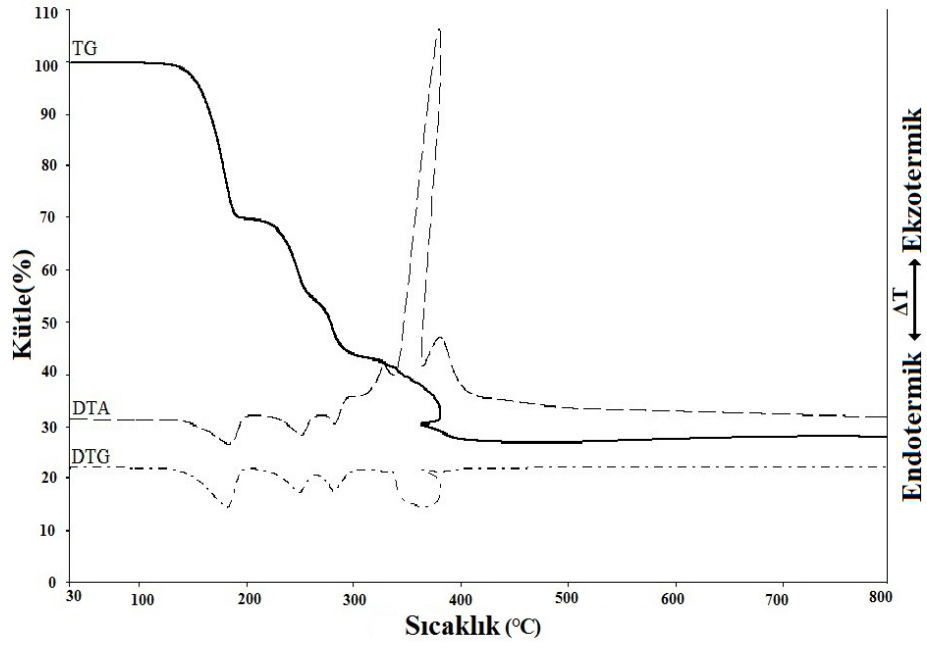
Şekil 4.30. $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



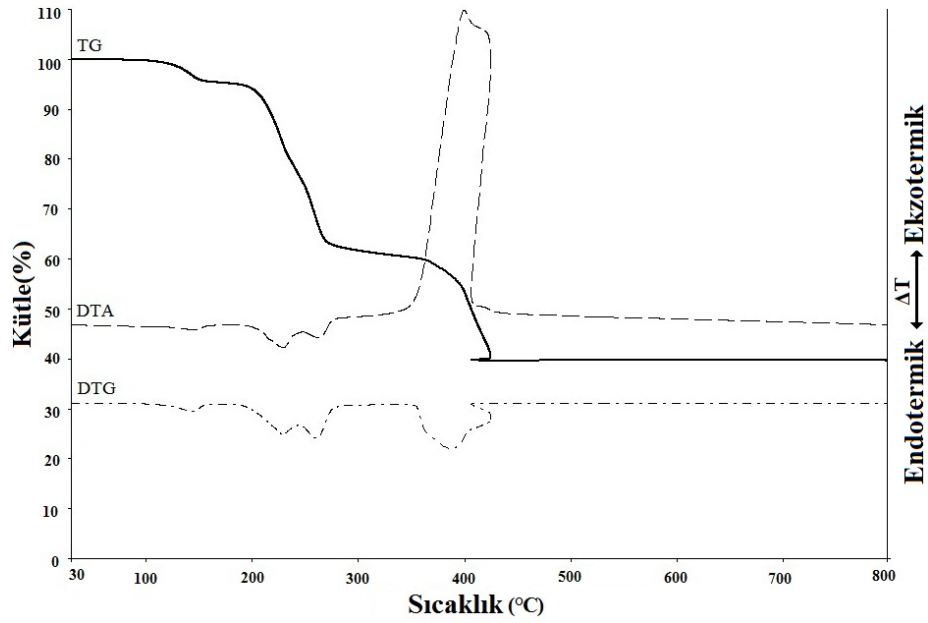
Şekil 4.31. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**3**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Son basamakta komplekslerin yapısında bulunan dört siyano grubunun tamamı yanarak komplekslerin yapılarından uzaklaşmıştır. Kalan ürünlerin metal oksitler olduğu anlaşılmıştır. **8** ve **10** Komplekslerinden farklı olarak **9** kompleksinin yapısında dört etim molekülü bulunmuştur. **9** kompleksinin ilk bozunma basamağında kompleksin yapısından iki etim molekülü endotermik olarak uzaklaşmıştır. İkinci basamakta ise 186-282 °C sıcaklık aralığında kalan iki etim molekülü kompleksin yapısından ayrılmıştır. Üçüncü ve son basamakta kompleksin yapısında bulunan dört mol siyano grubunun tamamı 282-495 °C sıcaklık aralığında yanarak yapıdan uzaklaşmıştır. Kalan ürünlerin metal oksitler olduğu anlaşılmıştır.

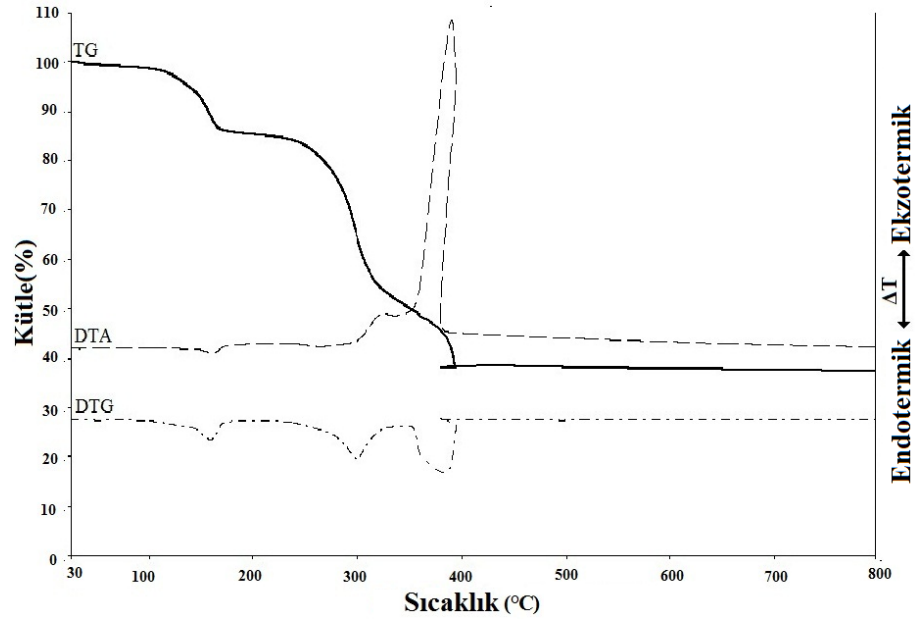
8, **9** ve **10** komplekslerinin ısı analiz sonuçlarına göre kararlılıkları karşılaştırıldığında, **9** kompleksi bir boyutlu olduğundan en kararsız, iki boyutlu olan **8** ve **10** kompleksleri karşılaştırıldığında ise Cd(II) metalinin yarıçapı Cu(II) metalinin yarıçapından büyük olduğundan **10** kompleksi **8** kompleksine göre daha kararsız olarak bulunmuştur.



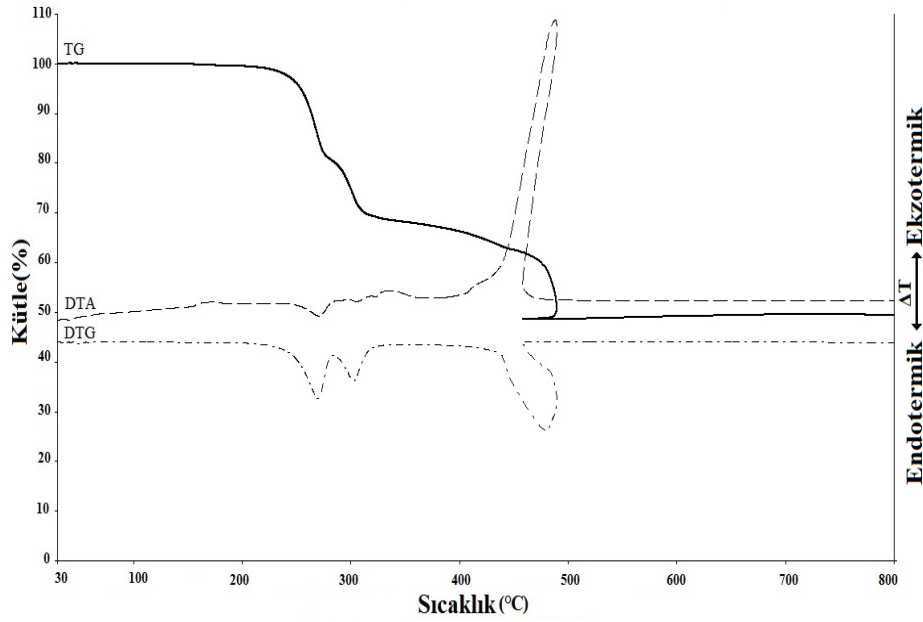
Şekil 4.32. $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



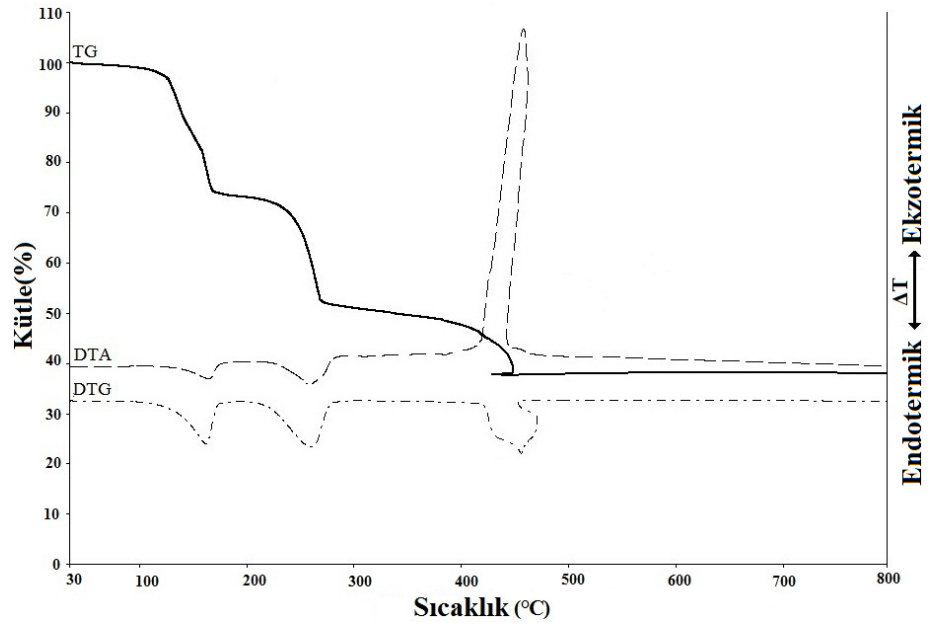
Şekil 4.33. $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



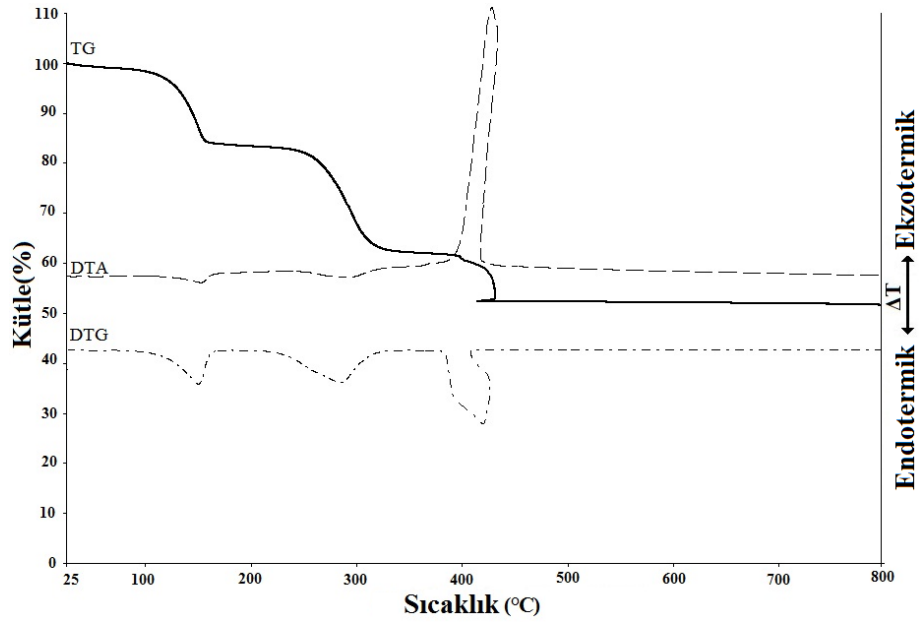
Şekil 4.34. $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.35. $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.36. $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (9) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.37. $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (10) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

BÖLÜM 5

SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (1) $\{[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (3), $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (4), $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (5), $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (6), $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (7), $[\text{Cu}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (8), $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (9) ve $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (10) formülleriyle verilen siyano köprülü iki çekirdekli metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapısı element analizi, titreşim spektroskopisi ve X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin ısı analiz yöntemi ile de ısı özellikleri ve ısı kararlılıkları araştırılmıştır.

Komplekslerin element analiz yöntemi ile belirlenen molekül ağırlıkları ve % C, % H ve % N oranlarına göre komplekslerin kapalı formülleri önerilmiştir. Element analizi sonuçlarından elde edilen verilere göre komplekslerde hesaplanan metal:ligant oranlarının 1:2 veya 1:4 olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen komplekslerin $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde kırmızı altı ve $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde ise Raman spektrumları kaydedilmiştir. Komplekslerin kırmızı altı spektrum verilerinden ligantın ve tabaka yapısının karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bantlar komplekslerin yapılarının belirlenmesinde en önemli titreşim bantlarıdır. Komplekslerin $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, tabaka yapısından kaynaklanan keskin ve şiddetli $\nu(\text{CN})$ titreşim bantları verdikleri gözlenmiştir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak komplekslerin yapılarında siyano gruplarının var olduğu belirtilmiştir. Özellikle $\text{M-C}\equiv\text{N-M'}$ [$\text{M}' = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ ya da Pt(II)] yapısına ait $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{M'C})$ ve $\delta(\text{M'CN})$ titreşim bantlarının varlığından dolayı yapıların beklenildiği gibi

CN ligantının köprü ligantı olarak koordine olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca kırmızı-altı ve Raman spektrumlarındaki $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{R})$, $\nu(\text{C-C})$, gerilme titreşim bantları ile $\rho(\text{CH}_3)$, $\gamma(\text{CH})$, $\delta(\text{CH})$ sallanma, bükülme ve makaslama titreşim bantlarından etim ligantının komplekslerdeki varlığı belirlenmiş ve bu bantlara ait bir takım frekans kaymaları gözlenmiştir. Bu kaymaların nedeninin, etim ligantının metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan ve ard arda meydana gelen indüktif etkiler olduğu belirlenmiştir.

Komplekslerin yapıları tam anlamıyla tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır. X-ışını tek kristal analizinden **1-5** komplekslerinin triklinik kristal sisteminde *P*-1 uzay grubuna sahip olduğu, **6, 7, 9** ve **10** komplekslerinin monoklinik kristal sisteminde *C2/m* (**6, 7** ve **10**) ve *C2* (**9**) uzay gruplarına, **8** kompleksinin ise triklinik kristal sisteminde *P*-1 uzay grubuna sahip oldukları belirlenmiştir. Komplekslerin moleküler paketlenmesinde $\text{C-H}\cdots\pi$, $\text{C-H}\cdots\text{M}$ etkileşimlerin yanı sıra hidrojen bağlarının da etkili olduğu gözlenmiştir. Komplekslerin X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen verilerine göre bağ yapan $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ grubunun, yaptığı bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürdeki bazı çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda bulunan değerlerin sentezlenen komplekslerle uyum içerisinde oldukları görülmüştür.

Komplekslerin ısı özelliklerinin incelemesinde ise bütün komplekslerin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal değişimleri incelenmiştir. Buna göre **5** kompleksi dört basamakta, **1, 2** ve **6-10** kompleksleri üç basamakta, **3** kompleksi ise iki basamakta bozunumlarını tamamlamıştır. Komplekslerde öncelikli olarak su molekülünün ve etim ligantının endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı, takip eden basamaklarda ise bütün kompleksler için ekzotermik olarak siyano grubunun bozunduğu ve kalan ürünlerin metal oksitler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen kompleksler $[\text{M}(\text{etim})_2\text{M}'(\mu\text{-CN})_4]_n$ ve $[\text{M}(\text{etim})_4\text{M}'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$ ve $\text{M}' = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ ve Pt(II)) şeklinde sistematik olarak hazırlanmış olup; Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) ve Cd(II) birinci metalleri ile Ni(II) , Pd(II) ve Pt(II) ikinci metallerinin yarıçap değişimlerine bağlı olarak komplekslerin ısı kararlılıkları da incelenmiştir.

5.2. Öneriler

1. Siyano komplekslerinin moleküler mıknatıs olarak kullanılmalarından dolayı **1**, **2**, **5** ve **8** komplekslerinin düşük sıcaklık manyetik duyarlılıkları incelenebilir.
2. Komplekslerin elektriksel iletkenlikleri ve kapasitans ölçümleri alınabilir. Elde edilen sonuçlara göre uygulama alanları araştırılabilir.
3. Deneysel olarak elde edilen siyano komplekslerinin titreşim frekansları ve geometrik parametreleri teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak karşılaştırılabilir.
4. Bu çalışmaya benzer özellik gösterebilecek nitelikte,
 - i) Farklı nötral ligantlar kullanılarak,
 - ii) Metal:ligant oranı, çözücü ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek,
 - iii) $[ML_2M'(\mu-CN)_4]_n$ ve $[ML_4M'(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ genel formüllerine sahip kompleksler sentezlenirken, M yerine Zn(II) ve Cd(II) M' yerine ise Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) tetrahedral geometriye sahip farklı yapıda metaller kullanılarak yeni kompleksler elde edilebilir ve yapıları araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad, S., Mehboob, M.M., Altaf, M., Evans, H.S and Mehmood, R., 2007, Synthesis and crystal structure of a cyano-bridged bimetallic nickel(II)–silver(I) complex, $[\text{Ni}(\text{dmen})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Cryst.*, 37, 685–689.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. and Spagna, R., 1999, SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement, *J. Appl. Cryst.*, 32, 115–119.
- Baranska, H., Kuduk-Jaworska, J. and Waszkiewicz, K., 2000, Vibrational study of cytotoxic bis(1-ethylimidazole)L(2)malatoplatinum(II), *J. Mol. Struct.*, 550–551, 307–317.
- Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi yayınları, Fatih Yayınevi Matbaası, s. 2735, İstanbul.
- Braustein, P., Oswald, B., Tiripicchio, A. and Tiripicchio- Camellini, M., 1990, Novel bonding mode for a cyanometallate ligand: synthesis and crystal structure of the Pd_4Mn_4 cluster $[(\text{OC})\text{Pd}(\mu\text{-CN})\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2]_4$ containing a meso arrangement of helical units, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1140-1445.
- Cernak, J. and Abboud, K.A., 2000 a, $\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, a new type of one-dimensional square tetracyano complex., *Acta Cryst.*, C56, 783 p.
- Cernak, J., Abboud, K.A., Chomic, J., Meisel, M.W., Orendac, M., Orendacova, A. and Feher, A., 2000 b, $\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ and $\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ (tn-1,3-diaminopropane): preparation, crystal structure, magnetic and spectral properties, *Inorg. Chim. Acta*, 311, 126–132.
- Cernak, J., Skorsepa, J., Abboud, K.A., Meisel, M.W., Orendac, M., Orendacova, A. and Feher, A., 2001, Preparation, crystal structure and magnetic properties of $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, *Inorg. Chim. Acta*, 326, 3-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Cernak, J., Orendac, M., Potocnak, I., Chomic, J., Orendacova, A., Skorsepa, J. and Feher, A., 2002, Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties, *Coord. Chem. Rev.*, 224, 51-66.
- Cernak, J., Kuchar, J., Stolarova, M., Kajnakova, M., Vavra, M., Potocnak, I., Falvello, L.R. and Tomas, M., 2010, Preparation, spectroscopic and magnetic characterization of Cu(cyclam)M(CN)₄ complexes exhibiting one-dimensional crystal structures (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, M = Ni, Pd, Pt), *Trans. Met. Chem.*, 35, 737–744.
- Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, P. and Vallentini, G., 1989, Polymereffect on catalysisbymacromolecules/transition metal complexsis, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A26(2&3), 327-347.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. and Bochmann, M., 1999, Ammonia and amine. in *comprehensive coordination Chemistry, Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley: New York, 1231 p.
- Coronado, E., Gomez-Garcia, C.J., Nuez, A., Romero, F.M., Rusanov, E. and Stoeckli-Evans, H., 2002, Ferromagnetism and chirality in two-dimensional cyanide-bridged bimetallic compounds, *Inorg. Chem.*, 41, 4615-4617.
- Çaylı, İ., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Şahin, O. ve Büyükgüngör, O., 2012, C-H...Pd interactions and cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes , *Polyhedron*, 31, 386–394.
- Farrugia, L.J., 1997, ORTEP–III. Program for molecular drawing, *J. Appl. Crystallogr.* 30, 565.
- Fay, R.C. and Howie, J. K., 1979, Stereochemistry and stereochemical rearrangements of eight-coordinate tetrakis chelates. 1. Group 4B .beta.-diketonates, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1115-1122.
- Fritz, M., Rieger, D., Bar, E., Beck, G., Fuchs, J., Holzmann, G. and Fehlhammer, W.P., 1992, Octahedro octahedra and tetrahedra. II. Tetra- to heptanuclear carbonyl(cyano)chromato, -molybdato and -tungstato complexes of 3d metals, *Inorg. Chim. Acta.*, 198, 513-526.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hanack, M., Deger, S. and Lange, A., 1988, Bisaxiallycoordinatedmacrocyclictransition metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 83:115.
- Hanko, J., Orendac, M., Kuchar, J., Zak, Z., Cernak, J., Orendacova, A. and Feher, A., 2007, Hydrogen bonds mediated magnetism in $\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, *Solid State Commun.*, 142, 128–131.
- Jones, L.H., 1971, *Inorganic Vibration Spectroscopy*, Marcel Dekker, 129 p.
- Karadağ, A., Önal, I., Şenocak, A., Uçar, I. and Büyükgüngör, O., 2008, Syntheses, IR spectra, thermal properties and crystal structures of novel cyano-bridged polymeric complexes of zinc(II) and cadmium(II) with tetracyanoplatinate(II), *Polyhedron*, 27, 223–231
- Karadağ, A., Şenocak, A., Önal, İ., Yerli, Y., Şahin, E. Ve Başaran, A.C., 2009, Preparation, structural, magnetic and thermal properties of two heterobimetallic cyano-bridged nickel(II)-copper(II)/platinum(II) coordination polymers, *Inorg. Chim. Acta*, 362, 2299-2304.
- Keskin, H., 1975, *Gıda Kimyası*, İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1046 s.
- Knoepfel, D.W., Liu, J., Meyers, E.A. and Shore, S.G., 1998, Heterometallic one-dimensional arrays containing cyanide-bridged lanthanide(III) and transition metals. *Inorg. Chem.*, 37, 4828-4837.
- Kou, H. Z., Liao, D.Z., Jiang, Z.H., Yan, S.P., Wu, Q.J., Gao, S. and Wang G. L., 2000, Unexpected assembly of a cyanide-bridged one-dimensional nickel(II) complex with alternating $[\text{Ni}(\text{TIM})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ions (TIMs2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene), *Inorganic Chemistry Comm.*, 3,151–154.
- Kou, H.Z., Zhou, B.C., Gao, S., Liao, D.Z. and Wang, G.L., 2003, Pendant macrocyclic metallic building blocks for the design of cyano-bridged heterometallic complexes with 1D chain and 2D layer Structures. *Inorg. Chem.*, 42, 5604-5611.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Köksal, H., 1996, Geçiş metallerinin naftilsalisilaldiminlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü., Fen Bil. Enst., K.Maraş, 86 s.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavalak, İ. and Büyükgüngör, O., 2008 a, Syntheses, spectral and thermal analyses of heteronuclear aqua (2-methylpyrazine)metal(II) complexes with tetracyanonickelate ion and crystal structure of supramolecular $[Cd(H_2O)(2mpz)Ni(\mu-CN)_4]_n$ complex, Struct. Chem., 19, 879-888.
- Kürkçüoğlu G.S., Hökelek T., Yeşilel O.Z. and Aksay S., 2008 b, Synthesis, IR spectrum, thermal property and crystal structure of cyano-bridged heteronuclear polymeric complex, $[Cd(teta)Ni(\mu-CN)_2(CN)_2] \cdot 2H_2O$ Struct. Chem., 19, 493.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ. and Büyükgüngör, O.; 2009 a, Synthesis, IR spectrum, thermal analysis, and crystal structure of the cyano-bridged heteronuclear polymeric complex: $[Zn(teta)Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$, Zeitschr. Anorg. Allg. Chem., 635,175-178.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ. and Büyükgüngör, O., 2009 b, Nickel(II)··· π interaction in $[M(ampy)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (M = Zn(II) and Cd(II), ampy = 2-aminomethylpyridine): Syntheses, vibrational spectroscopy, thermal analyses and crystal structures of cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes, J. Mol. Struct., 920, 220–226.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ., and Büyükgüngör, O., 2009 c, Heterometallic coordination polymers: syntheses, vibrational spectra, thermal analyses and crystal structures of trans- $[M(N-Meim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (M=Cu(II), Zn(II) and Cd(II)), J. Inorg. Organomet. Polym., 19, 539-548.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ., Kurtaran, S., and Büyükgüngör, O., 2009 d, Synthesis, characterization and crystal structure of a novel three-dimensional supramolecular framework containing Ni··· π interaction heteronuclear complex: $\{[Cu(4(5)-Meim)_4][Ni(CN)_4] \cdot H_2O\}_n$, J. Inorg. Organomet. Polym., 19, 314 -321.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Çaylı, İ. and Büyükgüngör, O., 2011, One- and two-dimensional cadmium(II) tetracyanonickelate(II) coordination polymers with imidazole and 2-methylimidazole ligands, J. Inorg. & Organomet. Polym. & Mat., 21, (2), 306-315.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Larionova, J., Gross, M., Pilkington, M., Andres, H., Stoeckli-Evans, H., Güdel, H.U. and Decurtins, S., 2000, High-Spin Molecules: A Novel Cyano-Bridged MnMo Molecular Cluster with a $S=51/2$ Ground State and Ferromagnetic Intercluster Ordering at Low Temperatures. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 1605-1609.
- MacBeth, C. E., Larsen, P. L., Sorrell, T. N., Powell, D. and Borovik, A. S., 2002, A bidentate ligand with appended hydrogen bond donors:: synthesis and structure of four-coordinate metal complexes with bis[(tert-butyl)aminocarbonyl]-1,2-diaminoethane, *Inorg. Chim. Acta.*, 341, 77-84.
- Maheswari P.U. and Palaniandavar, M., 2004, DNA binding and cleavage properties of certain tetrammine ruthenium(II) complexes of modified 1,10- phenanthrolines—effect of hydrogen-bonding on DNA-binding affinity, *J. Inorg. Biochem.*, 98, (2), 219-230.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., and Streek, J., 2006, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Cryst.*, 39, 453-457.
- McCullough, R., Jones, L. and Crosby, G., 1960, An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate(II) ion in a crystal lattice, *Spectrochim. Acta*, 16, 929-944.
- Meffin, P. J., Williams, R. L., Blaschke, R. F. and Rowland, M., 1977, Application of salivary concentration data to pharmacokinetic studies with antipyrine, *J. Pharm. Sci.*, 66, 135-137.
- Metzler, D. E. and Snell, E.E., 1952, Some transamination reactions involving vitamin B_6^1 , *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 979-983.
- Munakata, M., Wu, L.P. and Kuroda-Sowa, T., 1999, Toward the construction of functional solid-state supramolecular metal complexes containing copper(I) and silver(I). *Adv. Inorg. Chem.*, 46, 173-303.
- Nakamota, K., 1978, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley Interscience Publication, 484 p, New York, USA.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ohba, M., Okawa, H., Fukita, N. and Hashimoto, Y., 1997, Bimetallic magnetic material $[\text{Ni}(\text{diamine})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x$ with two-dimensional network extended by Fe(III)-CN-Ni(II) linkages. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1011-1019.
- Orendac, M., Orendacova, A., Cernak, J. and Feher, A., 1995, Magnetic specific heat analysis of $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$: A quasi-two-dimensional heisenberg antiferromagnet. *Solid State Commun.*, 94, 833-835.
- Oyama, N., Ohsaka, T. and Nakanishi, M. Electrochemically polymerized N,N-dimethylaniline film containing tris-(bathophenanthroline disulfonate)iron(II/III) complexes, *J. Mac. Scien., Part A: Pure & Appl. Chem.*, 24, (3&4), 1987, Pages 375-388.
- Paharova, J., Cernak, J., Zdirad, Z. and Marek, J., 2007, Use of multi-N-donor ligands for preparation of organic-inorganic hybrid materials: Crystal structures of ionic $[\text{M}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and polymeric $\text{M}(\text{aepn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$; $\text{aepn}=\text{N}-(2\text{-aminoethyl})\text{-}1,3\text{-propanediamine}$), *J. Mol. Struct.*, 842, 117-124.
- Parker, R.J., Spiccia, L., Berry, K.J., Fallon, G.D., Moubaraki, B. and Murray, K.S., 2001. Structure and magnetic properties of a high-spin $\text{Mn}_6\text{II}\text{Cr}_3\text{III}$ cluster containing cyano bridges and Mn centres capped by pentadentate ligands. *Chem. Commun.*, 333-334.
- Patterson, T. F., 1999, Role of newer azoles in surgical patients, *J. Chemother.*, 11, 504-512.
- Pesavento, M. and Soldi, T., 1983, Spectrophotometric study and analytical applications of the complexes of copper(II) and zinc(II) with some sulphonated azo dyes, *Analyst.*, 108, 1128-1134.
- Potocnak, I., Vavra, M., Cizmar, E., Tibenska, K., Orendacova, A., Steinborn, D., Wagner, C., Dusek, M., Fejfarova, K., Schmidt, H., Muller, T., Orendac, M., and Feher, A., 2006, Low-dimensional compounds containing cyano groups. XIV. Crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of $[\text{CuL}_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ complexes ($\text{L}=\text{ethylenediamine}$ or $\text{N,N-dimethylethylenediamine}$), *J. Solid State Chem.*, 179, 1965-1976.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Potocnak, I., Vavra, M., Cizmar, E., Kajnakova, M., Radvakova, A., Steinborn, D., Zvyagin, S.A., Wosnitza, J. and Feher, A., 2009, Low-dimensional compounds containing cyano groups. XVII. Crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of $[\text{Cu}(\text{bmen})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (bmen = N,N'-dimethylethylenediamine), *J. Solid State Chem.*, 182, 196-202.
- Robinson, N. J., Smith, P. A., Grant, S., Whitehead, K., Crawford, C., Assefa, Z., Sykora, R. E., 2013, Novel tetracyanoplatinates with the larger Ln^{3+} ions: Synthesis, structures, and photoluminescence properties of $\text{KLn}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd), *Inorg. Chim. Acta*, 394, 459–465.
- Ruegg, M. and Ludi, A., 1971, The structure and spectra of bis(ethylenediamine) nickel(II) tetracyanopalladate(II), $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, *Theoret. Chim. Acta*, Berlin, 20, 193-202.
- Scott, M. J. and Holm, R.H., 1994, Molecular assemblies containing linear and bent $[\text{FeIII-CN-CuII}]$ bridge units: Synthesis, structures, and relevance to cyanide-inhibited heme-copper oxidases, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 11357-11367.
- Sharpe, A.G., 1976, *The Chemistry of cyano complexes of the transition metals*, Academic Press., London.
- Sheldrick, G.M., 1997, SHELXS-97 and SHELXL97, University of Göttingen, Germany.
- Smekal, Z., Cisarova, I. and Mrozinski, 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.
- Sweeny, D., Nakagawa, I., Mizushima, S.I. and Quagliano, J. V., 1956, Infrared absorption spectra of inorganic koordination complexes. VIII. Normal vibrations of tetracyanoplatinate(II) Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 889-892.
- Şenocak, A., 2010, Yeni siyano-köprülü polimerik geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapı ve özelliklerinin araştırılması, Doktora tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, 187 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Şenocak, A., Karadağ, A., Şahin, E. ve Yerli, Y., 2011, Synthesis and characterization of new metal–organic frameworks based on tetracyanoplatinate(II) and N,N'-bis (2-hydroxyethyl)ethylenediamine: Single crystal structures of Zn^{II} and Cd^{II} complexes along with magnetic properties of Ni^{II} and Cu^{II} complexes, *J Inorg Organomet Polym.*, 21, 438–449.
- Triscikova, L., Chomic, J., Abboud, K. S., Park, J. H., Meisel, M. W. and Cernak, J., 2004, Trinuclear $\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$: preparation, crystal structure and properties ($\text{pn}=1,2$ -diaminopropane), *Inorg. Chim. Acta.*, 357, 2763–2768.
- Vahrenkamp, H., Geiss, A. and Richardson, G.N., 1997, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3643 p.
- Vavra, M., Potocnak, I., Steinborn, D. and Wagner, C., 2006. Catena-poly[[bis(2,2'-bipyridine- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)copper(II)]- μ -cyano-dicyanoplatinate(II)- μ -cyano], *Acta Cryst.*, E62, m1895-m1897.
- Vavra, M., Potocnak, I., Kajnakova, M., Cizmar, E. and Feher, A., 2009, Low-dimensional compounds containing cyano groups. XVIII. Two-dimensional network made of $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ moieties (tmen = tetramethylethylenediamine) connected by $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anions with three different bridging cyano groups, *Inorg. Chem. Commun.* 12, 396-398.
- Yeung, W.F., Kwong, H.K., Lau, T.C., Gao, S., Szeto, L. and 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.
- Yuge, H., Mamada, A., Asai, M., Nishikiori, S. and Iwamoto, T., 1995, Topologically different infinite co-ordination structures of $[\text{CdNi}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ complexes ($n = 2-7$ and 9 , $m = 0-2$) caused by the catenation behaviour of the diamine and the -NC-Ni(CN)-CN- moieties, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3195-3205.
- Wu, H.P., Janiak, C., Rheinwald, G. and Lang, H., 1999, 5,5'-Dicyano-2,2'-bipyridine silver complexes: discrete units or coordination polymers through a chelating and/or bridging metal–ligand interaction. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 183-190.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Zhan, S.Z., Guo, D., Zhang, X.Y., Du, C.X., Zhu, YZ. and Yang, RN., 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., Cai, J. W., Feng, X. L., Sang, H.Y., Liu, J. Z., Li, X.Y. and Ji, L. N., 2002, Assembly chemistry of a cadmium(II) complex with cyanometalate anions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$, *Polyhedron*, 21, 721-728.
- Zhang, Y.Z., Gao S., Wang, Z.M., Su, G., Sun, H.L. and Pan, F., 2005, Rational synthesis and magnetic properties of a family of low-dimensional heterometallic Cr-Mn complexes based on the versatile building block $[\text{Cr}(2,2\text{-bipyridine})(\text{CN})_4]$, *Inorg. Chem.*, 44, 4534-4545.
- Zhong, Z.J., Seino, H., Mizobe, Y., Hidai, M., Fujishima, A., Ohkoshi, S. and Hashimoto, K., 2000, A high-spin cyanide-bridged Mn_9W_6 cluster ($S = 39/2$) with a full-capped cubane structure, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2952-2953.
- Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H., 1987. XXV. International conference on coordination chemistry, 26-31 July, Book of Abstracts., China, pp.663.