

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



***N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin* İÇEREN TETRA- ve
HEKZASİYANİDOMETALATLI YENİ KOORDİNASYON
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİ
ve KATALİTİK UYGULAMALARI**

Şengül ASLAN KORKMAZ

Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

2013

Her hakkı saklıdır

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

DOKTORA TEZİ

N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin) İÇEREN TETRA- ve
HEKZASİYANİDOMETALATLI YENİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ, ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİ ve KATALİTİK UYGULAMALARI

Şengül ASLAN KORKMAZ

TOKAT
2013

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ danışmanlığında, Şengül ASLAN KORKMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 10/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ömer ANDAÇ

Üye: Prof. Dr. Ahmet SARI

Üye: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ (Danışman)

Üye: Doç. Dr. Yusuf YERLİ

Üye: Doç. Dr. Sedat YAŞAR

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Naim ÇAGMAN

10/06/2013



TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Şengül ASLAN KORKMAZ

ÖZET

Doktora Tezi

N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin) İÇEREN TETRA- ve HEKZASIYANİDOMETALATLI YENİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİ ve KATALİTİK UYGULAMALARI

Şengül ASLAN KORKMAZ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

Bu çalışmada, $[M(N\text{-bishydeten})M'(\text{CN})_4]$, $[M(N\text{-bishydeten})_2][M'(\text{CN})_4]$, $[M_2(N\text{-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].n\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}[\text{Cd}(N\text{-bishydeten})\text{Co}(\text{CN})_6].1,5\text{H}_2\text{O}$ [$M^{\text{II}} = \text{Ni, Cu, Zn, Cd}$; $M'^{\text{II}} = \text{Pd, Pt}$; $N\text{-bishydeten} = N,N\text{-bis}(2\text{-hidroksietil})\text{etilendiamin}$; $n = 3$ veya 5] (**K1-K14**) formüllerine sahip yeni heterobimetallik siyanido kompleksleri sentezlenerek yapıları element analizi, *IR*, *EPR* (**K2, K3, K8, K9 ve K12**), *XRD* (**K2, K3, K7, K8 ve K12**) ve termik analiz teknikleri ile aydınlatıldı. Ayrıca, paramanyetik merkez içeren komplekslerin sıcaklığa (10-300 K) bağlı manyetik duyarlılıkları incelendi. İlave olarak, Pd merkezli komplekslerin Suzuki-Heck eşleşme tepkimelerinde kataliz özellikleri araştırıldı. Tuğla-harç metodu kullanılarak sentezlenen tüm komplekslerin havada kararlı oldukları, Ni^{II} ve Cu^{II} iyonu içeren komplekslerin; $M:L$ mol oranı 1:1 ise polimerik, 1:2 oranında ise monomerik yapıda oldukları belirlendi. Element analizi, *XRD* (**K12**) ve termik analiz teknikleri ile $[M_2(N\text{-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].n\text{H}_2\text{O}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ni, Cu, Zn}$; $n = 3$ veya 5) ve $\text{K}[\text{Cd}(N\text{-bishydeten})\text{Co}(\text{CN})_6].1,5\text{H}_2\text{O}$ (**K11-K14**) komplekslerinin örgü suları içerdikleri tespit edildi. Tetra- ve hekzasiyanidometallatlı komplekslerin *IR* spektrumları ile siyanido grubuna ait pik sayıları ve titreşim frekans değerlerindeki kaymalarla kompleks yapıları tahmin edilmeye çalışıldı. Katyonik bileşeninde Cu^{II} iyonları bulunduran komplekslerin *EPR* çalışmaları yapıldı. *EPR* sonuçlarına göre, tüm Cu^{II} iyonları tetragonal uzama yönünde bir bozunmaya uğradığı ve paramanyetik elektronun temel halinin $d_{x^2-y^2}$ ($^2B_{1g}$) orbitali olduğu belirlendi. Diğer komplekslerden farklı olarak $[\text{Cu}_2(N\text{-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**)'nin *EPR* spektrumunda, çizgi genişlemesi ve birbirine yakın çizgi bileşenlerinin tek bir çizgiye hapsedilmesi sebebiyle oktahedral ve üçgen çiftpiramit çevreye ait dik ve paralel bileşenler görülemedi.

Komplekslerin ısı (termik) davranışları inert azot atmosferinde *TG*, *DTG* ve *DTA* (*DSC*) termik analiz teknikleri kullanılarak belirlendi. Genel bir eğilim olarak, ilk olarak yapıdan örgü sularının, ardından nötral *N-bishydeten*'in, daha sonra varsa tamamlayıcı katyonun ve sonunda da anyonik siyanido gruplarının uzaklaştığı, geride kalan kütlenin ise metal ya da metal oksitlerine ait kalıntılar olduğu tespit edildi. Uygun tek kristalleri elde edilen $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**), $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**), $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**), $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) ve $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) komplekslerinin kristal yapıları tek kristal *XRD* yöntemiyle aydınlatıldı. Analiz sonucu, *N-bishydeten*'in monomerik yapıdaki **K3** ve **K7**'de üç dişli ligant olarak koordine olduğu, polimerik **K2** ve **K8**'de ise dört dişli bir ligant olarak davrandığı görüldü. **K12**'de ise dört dişli davranan *N-bishydeten*'in, *OH*-gruplarından birinin hidrojeninin uzaklaşmasıyla dimerik yapıdaki Cu^{II} atomları arasında köprü ligand olarak davrandığı görüldü. Yapısında paramanyetik metal merkez bulunduran komplekslerin manyetik duyarlık ölçümlerinden **K12**'nin yaklaşık 25-100 K aralığında güçlü bir antiferromanyetik etkileşim sergilediği, diğer komplekslerde ise yaklaşık 10 K'nin altında zayıf antiferromanyetik etkileşim sergilediği görüldü. Tetraşyanidopalladatlı komplekslerin yapılan kataliz çalışmalarından $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 'ün (**K1**) Heck eşleşme tepkimesini % 31-48 aralığında katalizlediği, $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 'ün (**K2**) ise Suzuki eşleşme tepkimesini % 75 oranında katalizlediği ortaya çıktı.

2013, 187 sayfa

Anahtar kelimeler: Siyanido kompleksleri, Tetraşyanidometalat, Hekzaşyanidokobaltat, *N,N*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin, *EPR*, Termik analiz, Manyetik duyarlık, Suzuki-Heck eşleşme tepkimesi

ABSTRACT

Doctoral Dissertation

SYNTHESIS OF COMPLEXES CONTAINING *N,N*-bis(2-hydroxyethyl) ethylenediamine) WITH TETRA- and HEXACYANIDOMETALATE, VARIOUS PROPERTIES and CATALYTIC APPLICATIONS

Şengül ASLAN KORKMAZ

Gaziosmanpaşa University
Institute of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

In this study, the new heterobimetallic cyanido complexes that have the formulas $[M(N-bishydeten)M'(CN)_4]$, $[M(N-bishydeten)_2][M'(CN)_4]$, $[M_2(N-bishydeten)_2Co(CN)_6].nH_2O$ and $K[Cd(N-bishydeten)Co(CN)_6].1,5H_2O$ [$M^{II} = Ni, Cu, Zn, Cd$; $M'^{II} = Pd, Pt$; $N-bishydeten = N,N$ -bis(2-hidroxyethyl)ethylenediamine; $n = 3$ or 5] (**K1-K14**) have been synthesized and their structures have been characterized by means of element analysis, IR, EPR (**K2, K3, K8, K9** and **K12**), XRD (**K2, K3, K7, K8** ve **K12**) and thermal analysis. Also, the temperature (10-300 K) dependence of the magnetic susceptibility of the complexes with paramagnetic centers has been investigated. In addition, the catalytic characteristics of Pd-centered complexes in Suzuki-Heck coupling reactions have been investigated. It was determined that all the complexes synthesized by using brick and mortar method were stable in the air and complexes that contain Ni^{II} and Cu^{II} ions with M:L mol ratio of 1:1 were polymeric but 1:2 were monomeric. Element analysis, XRD (**K12**) and thermal analysis results revealed that the complexes $[M_2(N-bishydeten)_2Co(CN)_6].nH_2O$ ($M^{II} = Ni, Cu, Zn$; $n = 3$ or 5) and $K[Cd(N-bishydeten)Co(CN)_6].1,5H_2O$ (**K11-K14**) contains lattice water. The peak numbers of tetra- and hexacyanidometallate complexes for the cyanido group were predicted with IR spectrums and their complex structures were predicted with deviations in vibration frequency values. The EPR spectrums of complexes contained Cu^{II} ions in cationic component were carried out. According to the EPR results, all of the Cu^{II} ions are located in tetragonal distorted octahedral sites (D_{4h}) elongated along the z-axis and the ground state of the paramagnetic electron is $d_{x^2-y^2}$ (${}^2B_{1g}$ state). Unlike the other complexes, perpendicular and parallel components belonging to octahedral and trigonal bipyramid perimeter could not be detected in the EPR spectrum of $[Cu_2(N-bishydeten)_2Co(CN)_6].3H_2O$ (**K12**) because of line broadening and confinement of close line components into a single line. The thermal behaviors of all complexes were determined

in an inert nitrogen atmosphere by using *TG*, *DTG* and *DTA* (*DSC*) thermal analysis techniques. It was observed that decomposition of the structures takes place in several steps. The first step was the loss of lattice water, then neutral *N-bishydeten*, after that complementary cation (if any) and finally anionic cyanido groups, and that the remaining mass was metal or metal oxide residues. The crystal structures of the complexes $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**), $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**), $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**), $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) and $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2 \text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**), whose suitable crystals were obtained for data collection, were illustrated with the *XRD* method. The analysis results have shown that *N-bishydeten* coordinated as a tridentate ligand in monomeric **K3** and **K7** and behaves as a tetradentate ligand in polymeric **K2** and **K8** complexes. In **K12**, *N-bishydeten* acted as a tetradentate ligand and behaved as a bridge ligand between dimeric Cu^{II} atoms via its unhydrogenated hydroxyl oxygen atom. Magnetic susceptibility measurements of the complexes revealed that **K12** exhibited a strong antiferromagnetic interaction in the temperature range of 25-100 K, but the other complexes show a weak antiferromagnetic interaction below about 10 K. The catalytic studies of tetracyanidopalladate complexes revealed that $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K1**) catalyzes Heck coupling reaction in the range of 31-48 % and $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) catalyzes Suzuki coupling reaction at a ratio of 75 %.

2013, 187 pages

Key words: Cyanido complexes, Tetracyanidometallate, Hexacyanidocobaltate, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, *EPR*, Thermal analysis, Magnetic susceptibility, Suzuki-Heck coupling reaction

ÖNSÖZ

Doktora çalışmam süresince bilgi birikimiyle bana rehberlik eden, karşılaştığım sorunlarda tecrübeleriyle bana ışık tutan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ'a şükranlarımı sunarım.

X-ışını tek kristal çalışmalarında karşılaştığım tüm sorunlarla yakından ilgilenen ve tezime büyük katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Ömer ANDAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Kristal verilerinin toplanması ve çözümlenmesinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR ve Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e; kataliz çalışmaları için tüm laboratuvar imkanlarını sunan Sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ'e; manyetik duyarlılık ve *EPR* çalışmalarımı gerçekleştiren ve yorumlayan Sayın Doç. Dr. Yusuf YERLİ'ye teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını projelerle destekleyen TÜBİTAK (104T205) ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Komisyonuna (2010/110) teşekkürlerimi sunarım.

Doktora dönemim boyunca çalışmalarımda bana destek olan ve beni sürekli motive eden Tokat ve Tunceli'deki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm Sevgili annem, babam ve kardeşlerime; her zaman desteğiyle yanımda olan eşim Mehmet Devrim KORKMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şengül ASLAN KORKMAZ

Haziran 2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	VI
SİMGE VE KISALTMALAR	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Siyanido Ligandı, (CN)	7
2.2. Siyanido Kompleksleri.....	9
2.3. Siyanido Komplekslerinin Kullanım Alanları	14
2.4. $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ve $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (tetrasiyanidometalat) anyonu içeren kompleksler	20
2.5. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (hekzasiyanidokobaltat) anyonu içeren kompleksler	32
2.6. <i>N,N</i> -bis(2-hidroksietil)etilendiamin (<i>N-bishydeten</i>) ligandı	38
2.7. Spektroskopik Yöntemler	42
2.7.1. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi	43
2.7.2. X-ışını Kırınımı (XRD)	43
2.7.3. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi.....	45
2.7.3.1. Manyetik Alanda Serbest Elektronun Enerjisi ve Rezonans Şartı.....	46
2.7.3.2. <i>g</i> faktörü.....	48
2.7.3.3. Aşırı İnce Yapı (a.i.y.) Etkileşmesi.....	48
2.7.3.4. A.i.y. ve <i>g</i> Faktörlerinin Belirlenmesi	50
2.7.3.5. Geçiş Metal İyonları	51
2.8. Manyetizma	52
2.8.1. Manyetik duyarlık (Alınganlık, Suseptibilite, χ).....	55
2.8.2. Manyetik Etkileşimler	61
2.9. Termik Analiz (TA).....	66
2.9.1. Termogravimetri (TG).....	67
2.9.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)	67
2.9.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA).....	68
2.9.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	68
2.10. Kataliz	69
2.10.1. Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi.....	70
2.10.2. Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi	70
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	71
3.1. Materyal	71
3.2. Kullanılan Cihazlar	71
3.3. Yöntem.....	72
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	74
4.1. Fiziksel Özellikler ve Adlandırma	74
4.2. IR (Kızılötesi) Çalışmaları	80

4.3. X-ışını Tek Kristal Çalışmaları.....	96
4.3.1. [Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K2) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	96
4.3.2. [Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pd(CN) ₄] (K3) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	103
4.3.3. [Ni(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K7) Kompleksinin Tek Kristal Yapısı	109
4.3.4. [Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pt(CN) ₄] (K8) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	114
4.3.5. [Cu ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].3H ₂ O (K12) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	119
4.4. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) çalışmaları.....	128
4.4.1. [Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K2) ve [Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pd(CN) ₄] (K3) Komplekslerinin EPR İncelemesi	129
4.4.2. [Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pt(CN) ₄] (K8) ve [Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K9) Komplekslerinin EPR İncelemesi	130
4.4.3. [Cu ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].3H ₂ O (K12) Kompleksinin EPR İncelemesi	132
4.5. Manyetik Duyarlık Çalışmaları.....	134
4.5.1. [Ni(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K1) Kompleksinin Manyetik İncelemesi	135
4.5.2. [Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K2) Kompleksinin Manyetik İncelemesi	136
4.5.3. [Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pd(CN) ₄] (K3) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	137
4.5.4. [Ni(<i>N-bishydeten</i>)Pt(CN) ₄] (K6) Kompleksinin Manyetik İncelemesi	138
4.5.5. [Ni(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K7) Kompleksinin Manyetik İncelemesi	139
4.5.6. [Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pt(CN) ₄] (K8) Kompleksinin Manyetik İncelemesi	139
4.5.7. [Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K9) Kompleksinin Manyetik İncelemesi	140
4.5.8. [Ni ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].3H ₂ O (K11) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	141
4.5.9. [Cu ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].3H ₂ O (K12) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	142
4.6. Termik Analiz Çalışmaları.....	145
4.7. Kataliz Çalışmaları.....	165
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	168
KAYNAKLAR	173
EKLER.....	184
ÖZGEÇMİŞ	187

SİMGE ve KISALTMALAR

N-bishydeten	: <i>N,N</i> -bis(2-hidroksietil)etilendiamin
IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınımı
TA	: Termik Analiz
TG	: Termogravimetri
DTG	: Türevsel Termogravimetri
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
HB	: Hidrojen Bağı
DMA	: Dimetilasetamid
DMF	: Dimetilformamid
μ_B	: Manyetik moment
BM	: Bohr Magneton
α	: Sıcaklıktan Bağımsız Paramanyetizm
C	: Curie Sabiti
θ	: Weiss Sabiti
μ_{eff}	: Etkin Manyetik Moment
χ_M	: Manyetik Duyarlılık
χ_M^D	: Diyamanyetik Duyarlılık
χ_M^P	: Paramanyetik Duyarlılık
DA	: Doğrusal Akım
K1	: $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$
K2	: $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$
K3	: $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$
K4	: $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$
K5	: $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$
K6	: $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$
K7	: $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$
K8	: $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$

K9	: [Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄]
K10	: [Cd(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄]
K11	: [Ni ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].3H ₂ O
K12	: [Cu ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].3H ₂ O
K13	: [Zn ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].5H ₂ O
K14	: K[Cd(<i>N-bishydeten</i>)Co(CN) ₆].1,5H ₂ O

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Prusya Mavisi'nin 3D kristal yapısı	2
Şekil 1.2. Metal iyonları ile köprü ligandın oluşturduğu 1D, 2D ve 3D yapılar	4
Şekil 2.1. CN ligandının (a) σ -verici ve (b) π -alıcı özelliği	7
Şekil 2.2. Siyanido ligandının sergilediği bağlanma şekilleri (a-h).....	8
Şekil 2.3. $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonunda bulunan siyanido gruplarının bağlanma modları (a-h)	12
Şekil 2.4. Siyanido bileşiklerinde kullanılan geçiş metallerinin oluşturabildiği geometriler	13
Şekil 2.5. (a) Disiyanidokinodiiimin; (b) tetraşiyanidokinodimetan ligandlarının açık yapıları.....	17
Şekil 2.6. $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı.....	20
Şekil 2.7. $[\text{Cd}(\text{tren})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin molekül yapısı.....	21
Şekil 2.8. $[\{\text{Ni}(\text{dien})\}_2(\mu\text{-ox})\{\mu\text{-Pd}(\text{CN})_4\}]$ kompleksinin molekül yapısı	21
Şekil 2.9. $[\text{CuPd}(\text{CN})_4(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı	22
Şekil 2.10. (a) $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ve (b) $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ komplekslerinin molekül yapısı	23
Şekil 2.11. 1D $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı	24
Şekil 2.12. (a) $[\text{Cu}(\text{dach})_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{Ni}(\text{dach})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve (c) $[\text{Pd}(\text{dach})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin molekül yapısı	25
Şekil 2.13. (a) $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ ve (b) $[\{\text{Cu}_2(\text{iPrdien})_2\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ komplekslerinin molekül yapısı	26
Şekil 2.14. $[\text{M}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) genel formüllü kompleksler	27
Şekil 2.15. $[\text{Cu}_2(\text{aepn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ kompleksinin molekül yapısı.....	28
Şekil 2.16. $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{-NC-Pt}(\mu\text{-CN})_2\text{-CN-Cu}(\text{tn})_2\text{-NC-Pt}(\mu\text{-CN})_2\text{-CN-Cu}(\text{tn})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ kompleksinin molekül yapısı	29
Şekil 2.17. (a) $[\text{Zn}(\text{bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ve (b) $[\text{Cd}(\text{bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ komplekslerinin molekül yapısı	30
Şekil 2.18. $[\{\text{Cu}(\text{dien})\}_2\text{Co}(\text{CN})_6]_n[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{CN})_6]_n \cdot 5n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı.....	33
Şekil 2.19. (a) $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ve (b) $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin molekül yapısı	34
Şekil 2.20. $[\text{Cu}(\text{tn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı	35
Şekil 2.21. N-bishydeten'in açık yapısı	38
Şekil 2.22. 2-hidroksi-N-(2-hidroksietil)etilamin'den N-bishydeten sentezi.....	39
Şekil 2.23. $[\text{Zn}(\text{OH})(\mu\text{-(N-bishydeten-H)}\text{Zn}(\text{N-bishydeten}))]^{2+}$ katyon yapısı	40

Şekil 2.24. <i>N-bishydeten</i> 'in sentezi.....	40
Şekil 2.25. <i>N-bishydeten</i> kullanılarak elde edilen bir çift dinükleosit	41
Şekil 2.26. (a) $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ve (b) $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ komplekslerinin molekül yapısı	42
Şekil 2.27. Gelen ve yansıyan ışın arasındaki açı gösterimi.....	44
Şekil 2.28. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı	45
Şekil 2.29. Enerji düzeylerinin yarılması ve EPR geçişi	47
Şekil 2.30. (a) sabit frekansta ve (b) sabit alanda, $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta M_l = 0$ koşulunu sağlayan izinli geçişler	50
Şekil 2.31. Diyamanyetik duyarlığa ait manyetizasyon-manyetik alan eğrisi.....	56
Şekil 2.32. Elektron spini manyetik alanla aynı yönde olduğunda elektrona etki eden kuvvetler	57
Şekil 2.33. Elektron spini manyetik alanla zıt yönde olduğunda elektrona etki eden kuvvetler	58
Şekil 2.34. Paramanyetik duyarlığa ait manyetizasyon-manyetik alan eğrisi	59
Şekil 2.35. Paramanyetik maddelerde çeşitli S durumları için Brillouin eğrileri	61
Şekil 2.36. (A) Paramanyetik, (B) Ferromanyetik, (C) Antiferromanyetik ve (D) Ferrimanyetik sistemler için manyetik momentlerin yönelimi	61
Şekil 2.37. Ferromanyetik (F), paramanyetik (P), ve antiferromanyetik (AF) etkileşimlerin manyetizasyon üzerine olan etkileri.....	63
Şekil 2.38. Ferromanyetik (F), paramanyetik (P) ve antiferromanyetik (AF) maddelere ait χ_M 'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi	64
Şekil 2.39. Ferromanyetik (F), paramanyetik (P), ferrimanyetik (F') ve antiferromanyetik (AF) maddelere ait $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi	65
Şekil 2.40. Paramanyetik (P), ferromanyetik (F) ve antiferromanyetik (AF) maddelerin manyetik duyarlılığının tersinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi	66
Şekil 4.1. <i>N-bishydeten</i> ve $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$) anyon içeren komplekslerin olası yapıları.....	77
Şekil 4.2. <i>N-bishydeten</i> ve $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonu içeren komplekslerin olası yapıları	78
Şekil 4.3. <i>N-bishydeten</i> 'in IR spektrumu	80
Şekil 4.4. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K1) kompleksinin IR spektrumu	81
Şekil 4.5. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksinin IR spektrumu.....	83
Şekil 4.6. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksinin IR spektrumu.....	85
Şekil 4.7. $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K4) kompleksinin IR spektrumu.....	86
Şekil 4.8. $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K5) kompleksinin IR spektrumu.....	87
Şekil 4.9. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7) kompleksinin IR spektrumu	88
Şekil 4.10. $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K11) kompleksinin IR spektrumu	91
Şekil 4.11. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksinin IR spektrumu	92

Şekil 4.12. $[\text{Zn}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].5\text{H}_2\text{O}$ (K13) kompleksinin IR spektrumu.....	93
Şekil 4.13. $\text{K}[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})][\text{Co}(\text{CN})_6].1,5\text{H}_2\text{O}$ (K14) kompleksinin IR spektrumu	94
Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksinin (a) ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı (Simetri kodları: (i) x-2, -y-3/2, z-2; (ii) x-1/2, y, -z-3/2), (b) ve (c) zikzak yapısı	97
Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksinde C(7) karbonunun iki farklı konumu	101
Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksinin HB gösterimi	102
Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksinin paketlenme şekli	103
Şekil 4.18. (a) ve (b) $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı	104
Şekil 4.19. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksinin 1D molekül yapısı.....	107
Şekil 4.20. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksinin (a) HB gösterimi ve (b) kristal paketlenme şekli.....	108
Şekil 4.21. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı	109
Şekil 4.22. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen birim hücre yapısı.....	113
Şekil 4.23. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K8) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı	114
Şekil 4.24. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K8) kompleksinin birim hücre örgüsü ve HB geometrisi.....	119
Şekil 4.25. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksinin ORTEP ve Mercury programlarıyla elde edilen (a) asimetrik birimi ve (b) molekül yapısı	120
Şekil 4.26. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksinde Cu^{II} iyonunun beşli koordinasyon çevresi	123
Şekil 4.27. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksinde Cu^{II} iyonunun altılı koordinasyon çevresi	124
Şekil 4.28. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksinin birim hücre yapısı ve HB gösterimi	126
Şekil 4.29. Anyonik kısımdaki d^6 ve d^8 iyonlarının enerji seviyesi diyagramı	128
Şekil 4.30. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu	129
Şekil 4.31. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu	130
Şekil 4.32. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K8) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu	131
Şekil 4.33. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K9) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu	131
Şekil 4.34. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu.....	132

Şekil 4.35. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K1) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)	135
Şekil 4.36. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)	136
Şekil 4.37. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)	137
Şekil 4.38. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K6) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)	138
Şekil 4.39. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)	139
Şekil 4.40. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K8) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)	140
Şekil 4.41. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K9) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)	141
Şekil 4.42. $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K11) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)	142
Şekil 4.43. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) ve $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı (Koyu çizgi fonksiyona uygunluğu temsil etmektedir.)	143
Şekil 4.44. <i>N-bishydeten</i> 'in termik analiz eğrileri	145
Şekil 4.45. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K1) kompleksinin termik analiz eğrileri	146
Şekil 4.46. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksinin termik analiz eğrileri	147
Şekil 4.47. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksinin termik analiz eğrileri ..	148
Şekil 4.48. $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K4) kompleksinin termik analiz eğrileri	149
Şekil 4.49. $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K5) kompleksinin termik analiz eğrileri ..	150
Şekil 4.50. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K6) kompleksinin termik analiz eğrileri	153
Şekil 4.51. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7) kompleksinin termik analiz eğrileri ...	154
Şekil 4.52. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K8) kompleksinin termik analiz eğrileri	155
Şekil 4.53. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K9) kompleksinin termik analiz eğrileri ...	156
Şekil 4.54. $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K10) kompleksinin termik analiz eğrileri.	157
Şekil 4.55. $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K11) kompleksinin termik analiz eğrileri	159

Şekil 4.56. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksinin termik analiz eğrileri	160
Şekil 4.57. $[\text{Zn}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].5\text{H}_2\text{O}$ (K13) kompleksinin termik analiz eğrileri	161
Şekil 4.58. $\text{K}[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})][\text{Co}(\text{CN})_6].1,5\text{H}_2\text{O}$ (K14) kompleksinin termik analiz eğrileri	162

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. <i>N-bishydeten</i> 'in özellikleri.....	38
Çizelge 2.2. Bazı nokta grubu simetrisi ile <i>g</i> değerleri arasındaki ilişki.....	51
Çizelge 2.3. Bazı manyetizmaların manyetik duyarlılıkları	63
Çizelge 2.4. Paramanyetizma ve ferromanyetizmaya ait manyetizasyon değerleri	63
Çizelge 4.1. Tetraşyanidometalatlı komplekslerin element analiz sonuçları ve fiziksel verileri.....	75
Çizelge 4.2. Hekzaşyanidometalatlı komplekslerin elementel analiz sonuçları ve fiziksel verileri.....	76
Çizelge 4.3. <i>X</i> -ışını tek kristal yapıları aydınlatılan komplekslerin adlandırılmaları	79
Çizelge 4.4. Tetraşyanometalatlı komplekslerin <i>IR</i> spektrum verileri	90
Çizelge 4.5. Hekzaşyanidometalat içeren komplekslerin <i>IR</i> spektrum verileri.....	95
Çizelge 4.6. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksine ait kristallografik veriler	98
Çizelge 4.7. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	100
Çizelge 4.8. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2) kompleksine ait <i>HB</i> verileri (Å, °).....	103
Çizelge 4.9. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksine ait kristallografik veriler	105
Çizelge 4.10. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları	106
Çizelge 4.11. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) kompleksine ait <i>HB</i> verileri (Å, °)	109
Çizelge 4.12. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7) kompleksine ait kristallografik veriler	110
Çizelge 4.13. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları	112
Çizelge 4.14. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7) kompleksine ait <i>HB</i> verileri (Å, °) .	113
Çizelge 4.15. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K8) kompleksine ait kristallografik veriler	115
Çizelge 4.16. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K8) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	117
Çizelge 4.17. K7 kompleksine ait <i>HB</i> verileri (Å, °)	119
Çizelge 4.18. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksine ait kristallografik veriler.....	121
Çizelge 4.19. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları	125
Çizelge 4.20. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12) kompleksine ait <i>HB</i> verileri (Å, °)	127

Çizelge 4.21. Manyetik özellikleri incelenen kompleksler.....	134
Çizelge 4.22. $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu içeren komplekslerin termoanalitik verileri	152
Çizelge 4.23. $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu içeren komplekslerin termoanalitik verileri	158
Çizelge 4.24. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonu içeren komplekslerin termoanalitik verileri.....	164
Çizelge 4.25. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 'ün (K1) bromasetofenon ve stiren ile Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	166
Çizelge 4.26. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K1) ve $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 'ün (K2) fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	167

1. GİRİŞ

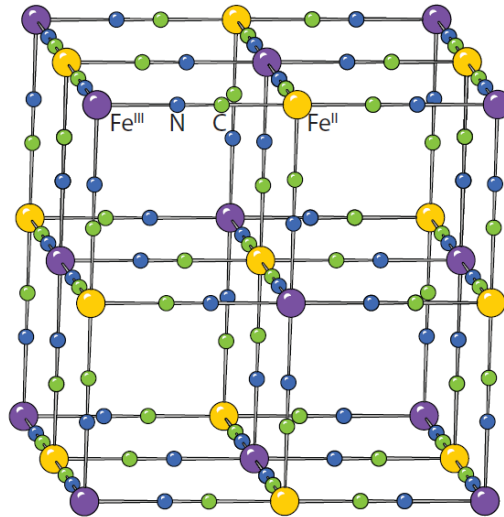
Anorganik kimya, anorganik bileşiklerin özellikleri ve davranışlarıyla ilgilenen bir kimya dalıdır. Başka bir ifadeyle, organik bileşikler ve bunların türevlerinin dışında kalanların kimyasıdır. Bu durum, anorganik kimya ve organik kimya bilim dallarını birbirinden kesin bir çizgi ile ayırmaz. 20. yy'ın ikinci yarısında, bu iki alanın disiplinlerarası çalışmalarıyla organometalik kimya ortaya çıkmıştır. Genel olarak, en az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak bilinen organometalik kimya, bu yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Bu alanda incelenen organometalik yapılar; artan hızla sentezlenmeye ve çeşitli özellikleri araştırılmaya devam edilmekte olup, bu tür bileşikler daha çok anorganik kimya disiplininde öne çıkan ve kabul gören kimyasallar olma eğilimi taşımaktadırlar. Bu yönü ile anorganik kimya, bütün elementlerin kimyası olarak da tarif edilebilir.

Koordinasyon kimyası, anorganik kimya temelli organometalik bileşikleri de içine alan temel alt dallarından biridir. Son yarım asırdır araştırmaların yoğun olarak yapıldığı bir alan olan koordinasyon kimyası, genel olarak kompleks bileşiklerin kimyası olarak bilinmektedir. Koordinasyon ya da kompleks bileşikler, ligand adı verilen molekül veya anyonların bir merkez atoma koordine kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Bu yapılar, bir Lewis asit-baz katılma tepkimesiyle oluşan bileşikler olarak da tanımlanabilir. Merkez atomu genellikle bir geçiş metal iyonundan oluşan bir Lewis asidi iken; ligand, bir veya birden fazla yalın elektron çifti bulunduran nötr veya negatif yüklü atom veya atom gruplarından oluşan bir Lewis bazıdır.

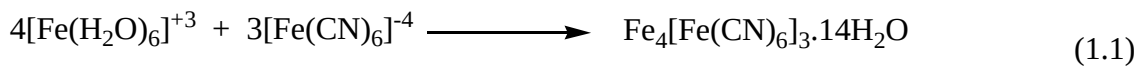
Koordinasyon bileşikleri çok önceden bilinmesine rağmen yapı tanımlamaları ile ilgili ilk çalışmalar 1893'te Danimarkalı Kimyager S. M. Jorgensen ve İsviçreli Alfred Werner tarafından yapılmıştır. Werner, yaptığı çalışmalarla birincil, ikincil koordinasyon küresi ve değerlik kavramlarını tanımlamış ve bu tanımlamalarla koordinasyon bileşikleri için doğru yapılar önermiştir. Werner, koordinasyon teorisini elektronun keşfinden daha önce yaparak başarılı bu çalışmaları dolayısıyla 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür.

Yeni teori ve tekniklerin ortaya çıkması, koordinasyon bileşiklerinin daha çok tanınmasına, dolayısıyla da bu bileşiklerin çeşitli özelliklerinin tanımlanmasına fırsat vermiştir ki, bu durum; kompleks yapıların farklı alanlardaki kullanımlarının, yani uygulanabilirliğinin ortaya çıkmasına ve ilgi çeken kimyasallar olmasına neden olmuştur.

Sistematik olarak incelenen ilk koordinasyon bileşiği, siyanido ligandıyla hazırlanan, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($14 \leq x \leq 16$) (Şekil 1.1; Eşitlik 1.1) genel formülüne sahip ve Fe^{III} metal merkezlerin $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ iyonları ile çevrelendiği Prusya Mavisi'dir. Berlin Mavisi olarak da bilinen ve ilk sentetik pigment olan bu bileşik, Berlin'de 1704 yılında kumaş boyacıları Johann Diesbach ve Johann Konrad Dippel tarafından katı bir madde olarak tesadüfen bulunmuştur. Bu bileşiğin koyu rengi ve tepkimelerdeki renk değişimi eski literatürlerde açıklanmış ve sonradan yapılan çalışmalara temel oluşturmıştır. Özellikle Prusya mavisi bileşiği yapısının tam olarak aydınlatılmasından sonra bu bileşiğin analoğu olan koordinasyon bileşikleri büyük bir önem kazanmaya başlamıştır (Anonim 2013a).



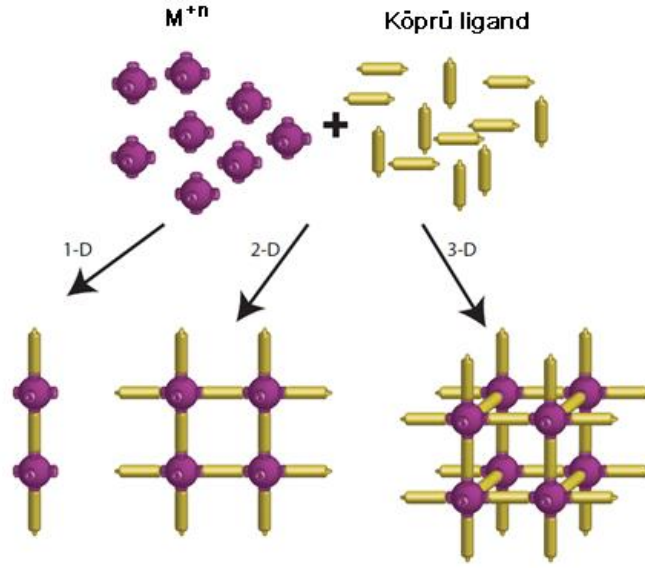
Şekil 1.1. Prusya Mavisi'nin 3D kristal yapısı



Bu gelişmelerden sonra, çok sayıda koordinasyon bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşikler farklı sahalarda çeşitli kullanım alanları bulmuştur. Bu bileşikler; malzeme bilimi, yüzey kimyası, gıda, endüstri, tıp, ilaç sanayi, polimer teknolojisi, boya sanayi, biyoloji gibi pek çok alanda kullanılarak bilim dünyasının ilgi odağı haline gelmiştir.

Geniş kullanım alanı bulunan koordinasyon bileşiklerinin sentezinde, ligandların çeşitli metal iyonları ile farklı şekillerde etkileşmesi sonucu farklı yapılara sahip bileşikler oluşmaktadır. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri, kullanılan metal ve ligand özelliklerine göre monomerik yapıda olabildikleri gibi dimerik, trimerik, tetramerik hatta polimerik yapıda da bulunabilmektedir. Polimerik yapıda bulunan koordinasyon bileşiklerine *koordinasyon polimerleri* denir. Koordinasyon polimerleri, metal atomlarının sonsuz bir düzenlenmede köprü ligandlarla bağlanmasıyla elde edilen bileşiklerdir. Bu terimi, 1967’de ilk olarak J. C. Bailar, organik polimerleri polimerik özellik gösteren anorganik bileşiklerle karşılaştırırken kullanmıştır (Robin, 2005).

Koordinasyon polimerleri, literatürde metal-organik iskeletleri veya koordinasyon ağları olarak da adlandırılır. Bu polimerlerin oluşumunda başta koordinatif kovalent bağ olmak üzere *H*- bağları, van der Waals kuvvetleri, *C-H*... π ve π - π etkileşimleri de önemli bir role sahiptir. Ayrıca, d^{10} elektron düzeninde metal katyonları içeren yapılarda metal-metal etkileşimi ve doymamış organik molekül içerenlerde ise metal-aromatik etkileşimi bu oluşuma katkı sağlamaktadır. Koordinasyon polimerleri bu bağlar ve etkileşimler vasıtasıyla farklı boyutlarda bulunabilen yapılar oluşturur. Koordinasyon polimeri, bir eksen boyunca ilerliyorsa bir boyutlu (*1D*), iki eksen boyunca ilerliyorsa iki boyutlu (*2D*) ve üç eksen boyunca ilerliyorsa üç boyutlu (*3D*) ağ yapı oluşturmaktadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Metal iyonları ile köprü ligandın oluşturduğu 1D, 2D ve 3D yapılar

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılacak ligandın seçimi büyük önem taşır. Çünkü koordinasyon polimerleri, yapılarında bulundurdıkları ligand(lar)a bağlı olarak farklı yapı ve özellik sergilemektedirler. Bu amaçla kullanılan ligand(lar)ın en önemli özelliği, metal merkezler arasında köprü kurabilme kabiliyetine sahip olmasıdır. Bu sebeple bu ligand molekülleri, iki veya daha fazla verici atoma sahip çok dişli ligand özelliğinde olmalıdır ve genellikle verici özelliği fazla olan N -, O -, S - veya CN - gibi grupları bulundurmalarıdır. Bu köprü ligandlara örnek olarak, SCN^- , CO , N_3^- , NCX^- ($X:O, Se, S$), I_2 , NO_3^- ve CN^- ligandları verilebilir. Bu ligandlar, çift dişli (ambidentate) özellik sergileyebildiklerinden dolayı tercih edilmekte ve koordinasyon bileşiklerinin sentezinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde köprü ligand yanında metal iyonunun koordinasyon sayısının tamamlanması için yardımcı ligand da kullanılmaktadır. Bu durum, koordinasyon bileşiklerinin farklı kullanım alanlarına sahip olmalarına neden olmaktadır. Yardımcı ligandın şekli (eğilebilirliği, bükülebilirliği), uzunluğu (koordine olacak atomlar arasındaki mesafe) ve fonksiyonu (çok atomlu, aromatik, alkil zincirler...) bu ligandın seçiminde en belirleyici özelliklerdendir. Ayrıca yardımcı ligand molekülü, simetrik, kiral veya akiral olabileceği gibi farklı atomlarla metale koordine olarak yapı geometrisini belirlemede etkindir. Bileşiklerin sentezinde kullanılan

yardımcı ligand nötr ise, yapıdaki metal iyonun çevresinde zayıf bir etkileşimle bağlı veya boş yüzeylerde konuk molekül olarak bulunabilen bir tamamlayıcı anyon yer alır. Bu tamamlayıcı anyon, bileşiğin yapısında yük denkliğini sağlamak amacıyla bulunur (Robin, 2005).

Bir koordinasyon bileşiğinin geometrisi, metal katyonun sahip olduğu koordinasyon sayısı, yük, büyüklük, sertlik/yumuşaklık ve ligand alan kararlılık enerjisi gibi özellikler yanında köprü ligandın geometrik yapısı ile belirlenmektedir. Bu bileşikler doğrusal, üçgen düzlem, düzgün dörtyüzlü, kare düzlem, kare piramit ve düzgün sekizyüzlü ya da daha büyük koordinasyona sahip geometrik yapılar oluşturabilmekte ve birbirlerinden farklı özellikler gösterebilmektedirler. Aslında bir veya birden fazla geçiş metal seçimi yapıldığında koordinasyon bileşiğinin geometrisi, kullanılan ligand türüne de bağlı olarak tahmin edilebilir. Sırasıyla d^7 ; d^8 ; d^9 ; d^{10} elektronik düzendeki Co^{III} ; Pd^{II} , Pt^{II} , Ni^{II} ; Cu^{II} ; Zn^{II} , Cd^{II} iyonları ile farklı özellikte ve geometride koordinasyon bileşikleri oluşturulabilir.

Farklı yapı ve özellik gösteren koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ve uygun tek kristallerinin elde edilmesinde tuğla ve harç, difüzyon, hidrotermal, mikrodalga ve ultrasonik yöntemlerinin kullanıldığı görülmüştür. Sentezi gerçekleştirilen koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında ise genellikle *IR*, Raman, *X*-ışını tek kristal *NMR* ve *EPR* spektroskopik tekniklerin yanında manyetik duyarlık ve termik analiz gibi teknikler kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili tüm bu bilgiler, yöntemler ve teknikler ışığında son yıllarda çeşitli geçiş metalleri ile siyanido ligandının sıkça kullanıldığı çok sayıda siyanido kompleksi sentezlenerek karakterize edilmiştir. Bu konu ile ilgili yoğun çalışmalarda bulunan Karadağ ve grubu tarafından $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$, Pd ve Pt) anyonları, Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} ikincil metal iyonları yanında *N*- ve *O*- verici atomlara sahip *hydeten* (*N*-(2-hidroksietil)etilendiamin), *bishydeten* (*N,N'*-bis(2-hidroksietil)etilen diamin) ve *edbea* (2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)) yardımcı ligandları ile bir seri bimetalik siyanido kompleksi sentezlenmiştir (Karadağ ve ark., 2004, 2005, 2007, 2008, 2009, 2012a; Karadağ, 2007; Şenocak ve ark., 2010, 2011, 2013). Bu ligandların

yapılarında bulunan verici atomlar sayesinde çok çeşitli koordinasyon türlerinde kompleksler elde edilmiştir.

Bu çalışmalara paralel olarak $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu, *N-bishydeten* (*N,N*-bis(2-hidroksietil) etilendiamin) ve Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} ve Cd^{II} metal iyonları kullanılarak dört siyanido kompleksi yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır (Aslan, 2008; Karadağ ve ark., 2012b).

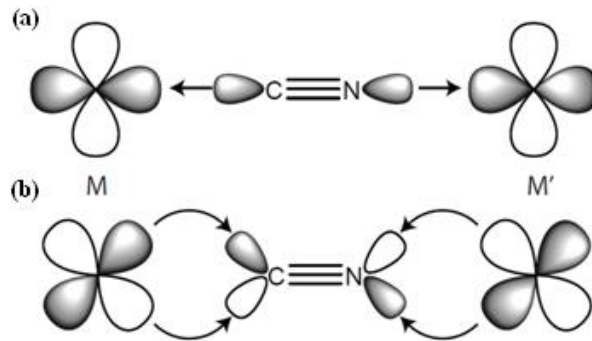
Bu tez kapsamında, $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ $\{\text{M}^{\text{II}}=\text{Pd}, \text{Pt}\}$ ve $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonları, Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} metal iyonları ve *N-bishydeten* kullanılarak yeni siyanido kompleksler sentezlenmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen komplekslerin yapısal tanımlamalarını yapmak amacıyla; spektroskopik (*IR*, *EPR* ve *XRD*) teknikler kullanılmış ve çeşitli özellikleri ile uygun tek kristallere sahip komplekslerin yapıları ortaya konmuştur. Ayrıca, termik analiz çalışmaları ile termik kararlılıkları ve bozunma basamakları belirlenmiştir. Bu komplekslerden paramanyetik merkezli yapıların sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılıkları incelenerek manyetik özellikleri araştırılmış ve $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu içerenlerin de Heck ve Suzuki eşleşme tepkimelerinde katalizör özellikleri incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Siyanido Ligandı, (CN)

Siyanido, *1D*, *2D* ve *3D* siyanido komplekslerinin sentezinde kullanılan ve spektrokimyasal seride karbonilden sonra gelen kuvvetli ligandlardan biridir. Bu ligand, karbon ve azot atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunduran doğrusal bir yapıya sahiptir. Ayrıca siyanido, iyi bir nükleofil ve iyon hacmi küçük bir ligand olduğundan geçiş metalinin koordinasyon küresini kolayca doldurabilmektedir.

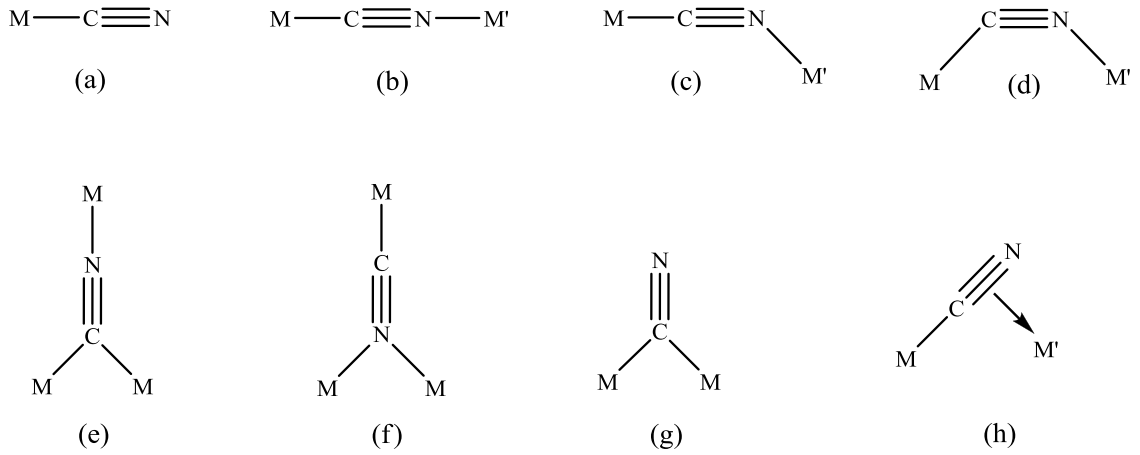
Çift karakterli bir ligand olan CN^- , karbon ve azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini metalin boş değerlik orbitallerine vererek σ -verici ($C \rightarrow M$, $N \rightarrow M'$, Şekil 2.1 (a)), metal üzerinde artan elektron yoğunluğunu ise en düşük enerjili boş karşıt bağ molekül orbitallerine alarak π -alıcı ($M \rightarrow C$, $M' \rightarrow N$, Şekil 2.1 (b)) özellik sergiler (Pilkington ve Decurtins, 2003). Bu grubun karbon ucu kuvvetli alan etkisi oluştururken, azot ucu ligand alan kuvveti amonyaktan daha zayıf olan orta kuvvette bir ligand olarak davranır. Bu sebeple, siyanido anyonu ile bir metal atomunun etkileşimi sonucunda öncelikle M-C bağı ardından da M-N bağı oluşur. (Sharpe, 1976).



Şekil 2.1. CN^- ligandının (a) σ -verici ve (b) π -alıcı özelliği

CN^- , koordinasyon bileşiklerinin sentezinde sıklıkla tercih edilen ligandlardan biridir. Bunun nedeni, çift karakter özelliği sergileyen siyanido ligandının farklı stillerde bağlanabilmesidir. Bu grup, metal atomuna karbon ucuyla bir uç ligand olarak bağlanabilirken (Şekil 2.2 (a)), hem karbon hem de azot ucuyla μ_2 -köprü ligand olarak

da bağlanabilir (Şekil 2.2 (b), (c), (d)) (Černák ve ark., 2002). Nadiren de olsa, siyanido grubunun organometalik bileşiklerde π -bağı elektronları ile μ_3 - köprü ligand (Şekil 2.2 (e), (f)) olarak davrandığı görülmüştür (Fehlhammer ve Fritz 1993; Cotton ve ark., 1999; Shek ve ark., 2002). Siyanido grubuna ait Şekil 2.2 (g) ve (h)'de verilen bağlanma şekillerine çok az rastlanmıştır.



Şekil 2.2. Siyanido ligandının sergilediği bağlanma şekilleri (a-h)

Doğrusal yapıda köprü ligand özelliğine sahip siyanido grubunda C-N bağ uzunluğu genellikle 1,12-1,16 Å aralığındadır ve bu mesafe siyanido grubunun uç ya da köprü ligand olarak davranması durumunda değişiklik göstermemektedir. M-C≡N açısı genellikle doğrusaldır, ancak bu doğrusallık kristal paketlenme kuvvetlerinden dolayı az miktarda sapma gösterebilir. Ayrıca, siyanido ligandının köprü ligand olarak davranması durumunda C-N≡M' açısının değeri yaklaşık olarak 120°-180° arasında değişiklik göstermektedir (Černák ve ark., 2000). Bu değişikliğe Vahrenkamp; “*M-C(≡N) bağında π - bağlanmasının önemli bir rolü varken bu bağlanmanın M-N(≡C) bağında ise hiç önemi yoktur*” şeklinde bir açıklama getirmiştir (Vahrenkamp ve ark., 1997). Bu tür açısal bağların kısmen iyonik karakter sergilediği varsayılabilir (Černák ve ark., 2000).

CN⁻ grubunun köprü ligand olarak davranabilmesi heterometalik bileşiklerin sentezlenmesini kolaylaştırmıştır. Bu bileşiklerde köprü siyanido grubu, paramanyetik metal merkezleri birbirine bağladığında etkili bir süper değişim yolu oluşturur. Bu

durum, bu bileşiklerin oda sıcaklığı mıknatısları yapımında kullanılmalarını sağlamıştır (Ohba ve ark., 1997; Parker ve ark., 2001; Zhong ve ark., 2000; Larionova ve ark., 2000; Coronado ve ark., 2002; Kou ve ark., 2003).

Siyanido ligandının bir diğer özelliği ise polar karakter sergilemesi ve bu özelliğinden dolayı da HB 'ye katılabilmesidir. Bu HB , merkez metal atoma bağlı ligandın elektronegatif atomunun kısmen pozitif yüklü hidrojeni ile uç siyanido grubunun negatif yüklü azot atomu arasında $CN\cdots H-X$ (X = elektronegatif atom) tipinde oluşur. Bu bağ, yapıların paketlenmesi ve kararlı kılınmasında önemli rol oynamaktadır. (Orendáč ve ark., 1995).

2.2. Siyanido Kompleksleri

Koordinasyon bileşiklerinin bir sınıfını oluşturan siyanido kompleksleri, $M-C\equiv N$ veya $M-C\equiv N-M'$ şeklinde dizilim gösteren ve $1D$, $2D$ ya da $3D$ yapıda bulunabilen büyük moleküllerdir. Bu kompleksler, sentezlenerek yapıları aydınlatılan ve geniş kullanım alanlarına sahip oldukları belirlenen ilk koordinasyon bileşikleridir (Hoffmann ve Küspert 1897; Ludi ve Hügi, 1968; Sharpe, 1976; Černák ve ark., 2002). Bilimsel olarak kayda geçen ilk siyanido kompleksinin 18. yy'ın başlarında keşfedilen "Prusya mavisi" bileşiği olduğu bilinmektedir (Anonim 2013a). Siyanido kompleksleri, bu bileşiğin gündeme gelmesiyle birlikte gittikçe artan bir ilginin odağı haline gelmiştir.

Siyanido kompleksleri, siyanido ligandının geçiş metal atomlarına farklı şekillerde bağlanabilme özelliği sayesinde farklı yapılar sergileyerek koordinasyon kimyası ve organometalik kimyada büyük bir önem kazanmıştır. Elde edilen bu kompleksler, farklı bağlanma modlarına ve yapısal özelliklere sahip olup; kimya, biyoloji gibi bilim dallarında ve malzeme kimyasında geniş kullanım alanı bularak birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir (Černák ve ark., 2002). Bu uygulamalar daha çok kataliz, doğrusal olmayan optik, moleküler mıknatıs, moleküler elek ve iyon değiştirici malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır (Vavra, 2009).

Fonksiyonel siyanido komplekslerinin sentezinde genellikle “tuğla ve harç” yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem, biri uygun ligandlarla koordine olan merkez atomu (tuğla), bir diğeri siyanido kompleks anyonu (harç) olan yapı bloklarının birleştirilmesi ilkesine dayanır. Yapının bir yönde polimerleşebilmesi için tuğladaki merkez atomun koordinasyonunun doymamış olması ve boş koordinasyon merkezlerine sahip olması gerekmektedir. Bu yöntem ilk olarak oda sıcaklığında $[\text{Fe}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_3$ ve $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6]$ komplekslerinin sentezlenmesinde kullanılmıştır (Colacio ve ark., 1998). Aynı yöntem hava ve ışığa duyarlı bileşiklerin sentezinde bazı özel koşullar gerektirir. Örneğin, Eu^{II} iyonu bulunduran $\text{Eu}(\text{DMF})_4\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksi kuru azot atmosferinde sentezlenebilirken (Knoeppel ve Shore, 1996), hekzasiyanidokromat içeren bileşiklerin sentezi ise karanlık bir ortamda gerçekleştirilmiştir (Ohba ve ark., 1998). Son dönemde $1D$ Cu^{I} siyanido komplekslerinin hazırlanmasında ise bu yöntemden farklı olarak sıcaklık ve basıncın etkili olduğu hidrotermal yöntem kullanılmıştır (Chesnut ve Zubieta, 1998).

Polimerik olmayan siyanido kompleksleri, siyanido ligandının polar karakter sergilemesinin bir sonucu olarak suda kolaylıkla çözünmektedir. Bu nedenle siyanido ile hazırlanan komplekslerin sentezi çoğunlukla sulu ortamda yapılmaktadır. Ancak, organik ligand kullanıldığında ligandın çözünmesi için suyun yanında metanol, etanol, asetonitril, DMF veya DMA gibi çözücülerin ilave edilmesi gerekebilmektedir (Černák ve ark., 2002).

Siyanido bileşiklerinin sentezlenmesinde birçoğu anyonik olan homoleptik siyanidometalat yapı bloklarının kullanıldığı görülmüştür. Bu anyonik yapı blokları:

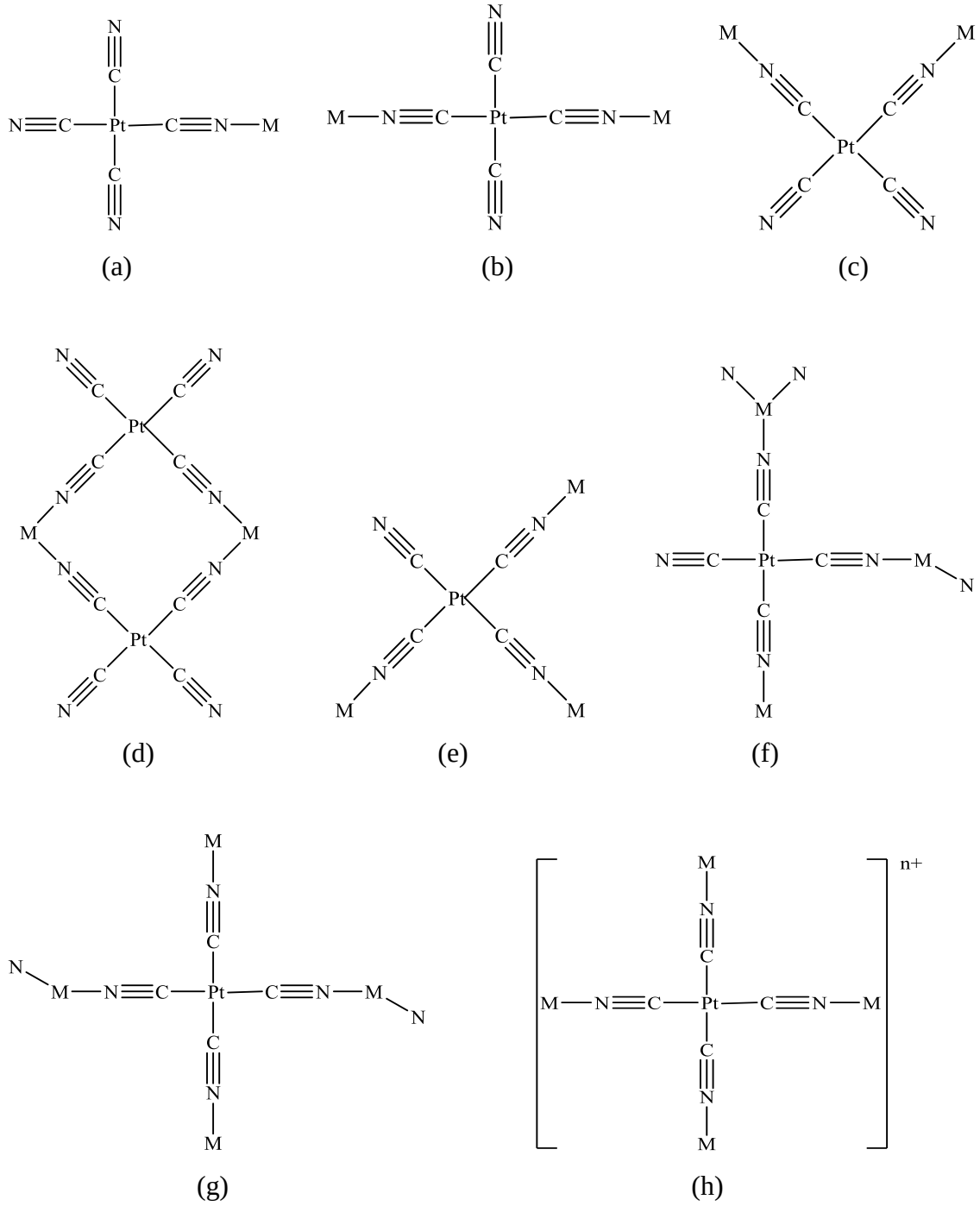
- Doğrusal geometride bulunan disiyanidolar, $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$),
- Düzgün dörtyüzlü geometride bulunan tetrasiyanidolar, $[\text{M}(\text{CN})_4]^{3-}$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}, \text{Ag}$) ve $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$),
- Kare düzlem geometride bulunan tetrasiyanidolar, $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) ve $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$,
- Düzgün sekizyüzlü geometride bulunan hekzasiyanidolar, $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)

şeklinde verilebilir. Bu siyanidometalat anyonları içerisinde koordinasyon sayısı dört ve altı olanlar daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Pilkington ve Decurtins, 2003).

Koordinasyon sayısı iki olan siyanido komplekslerine örnek olarak doğrusal geometride bulunan $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ yapı bloğu ile oluşturulan bileşikler verilebilir. Literatürde bu yapı bloğu ile oluşturulan çok sayıda siyanido kompleksi mevcuttur (Kappenstein ve ark., 1988; Soma ve Iwamoto, 1996; Černák ve ark., 1993, 1998, 2002).

Tetrasiyanimetalat yapı bloğuyla oluşturulan dört koordinasyonlu yapılar için iki geometri mevcuttur. Bunlardan biri düzgün dörtyüzlü, diğeri ise kare düzlemdir. Kare düzlem geometri, d^8 metal anyonları ile oluşturulan yapı blokları için karakteristiktir. Bu blok yapılar arasında $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu, özellikle farklı türde inklüzyon ve Hoffmann-tipi klatrat bileşikler oluşturabildiğinden $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ve $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarına nazaran kompleks sentezinde daha fazla kullanılmıştır. Hoffmann-tipi klatrat bileşiklere Karadağ (2001) tarafından, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu, Co^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} iyonları, di ve trietanolamin ligandları ile sentezlenen kompleksler örnek olarak verilebilir.

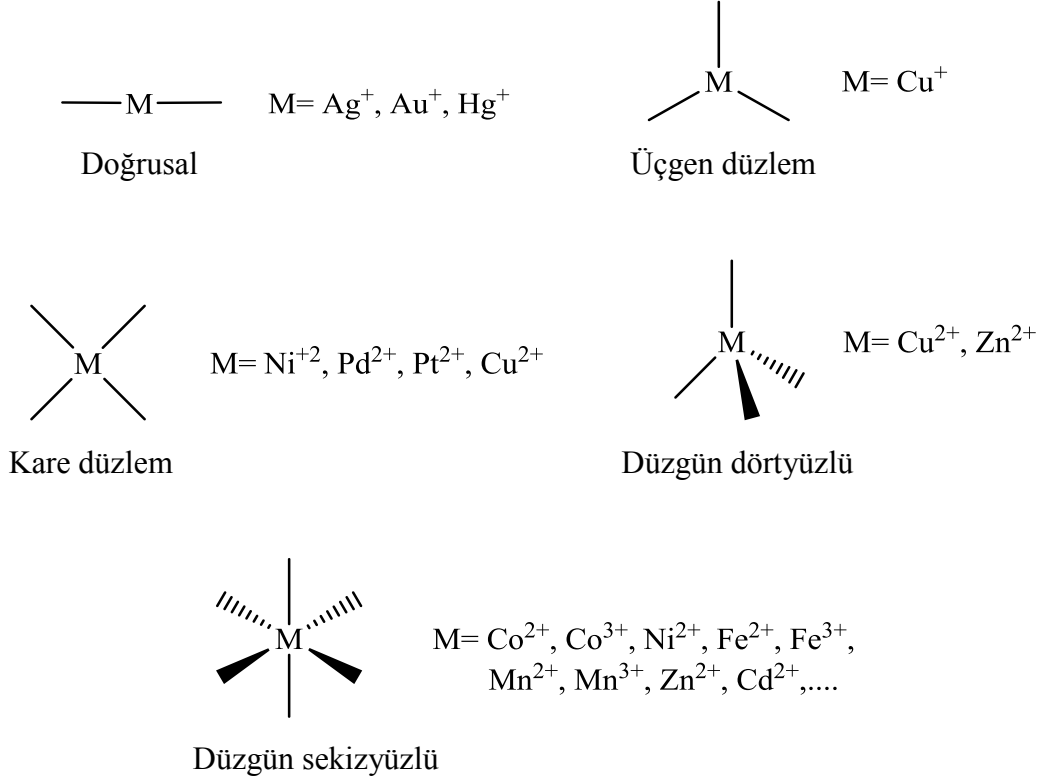
$[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Ni}$, Pd , Pt) anyonunda bulunan siyanido gruplarının bir, iki, üç veya dördünün köprü oluşturabildiği görülmüştür (Černák ve ark., 2002). Siyanido gruplarının farklı sayılarda köprü özellik sergilediği komplekslerin özellikle $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu ile oluşturulduğu literatürde belirtilmiştir (Potočňák ve ark., 2006). Bu anyondaki siyanido gruplarının farklı bağlanma şekilleri Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonunda bulunan siyanido gruplarının bağlanma modları (a-h)

Siyanido bileşikleri, farklı geometrik düzende bulunan yapı blokları kullanılarak sentezlendiğinde çeşitli yapılar oluşturabildiği gibi kullanılan geçiş metalin yükseltgenme basamağına göre sahip olduğu koordinasyon sayısı ve geometrisiyle de farklılık gösterir. Bu metaller ve oluşturdukları geometriler Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

Geometrik olarak çeşitlilik gösteren bu bileşikler, fiziksel ve kimyasal olarak da farklı özellikler gösterir (Batten ve ark., 2009).



Şekil 2.4. Siyanido bileşiklerinde kullanılan geçiş metallerinin oluşturabildiği geometriler

Çeşitli yapılarda bulunabilen siyanido köprülü komplekslerin tek boyutlu sistemleri yapısal olarak bir yönde ilerleyerek değişik düzenlemelerde bulunabilir. Bu düzenlemeler, doğrusal, zikzak, merdiven, şerit veya boru benzeri şekilde ilerleyen zincirlerden oluşur. Bu zincirlerde yapı blokları μ_2 -köprü siyanido gruplarıyla birbirine bağlanarak -A-B-A-B-A- şeklinde yapılar meydana getirir. Bu dizilimde A harfi katyonik bloğu temsil ederken; B harfi, siyanido kompleks anyonunu belirtir. *T* (*trans*), *C* (*cis*), *F* (*fac*) veya *M* (*mer*) sembolleri ise yapı bloğun merkez atomuna bağlı köprü siyanido gruplarının pozisyonlarını göstermek için kullanılır. Örneğin 2,2-*TT* tip zincir, bir boyutlu yapıda iki köprü siyanido grubunun katyon ve anyonda *trans* konumlarda bulunduğunu belirten bir sembol olduğunu belirtir (Černák ve ark., 2002). 2,2-*TT*, 2,2-*CT* ve 2,2-*CC* tip zincirlerde iki siyanido grubunun köprü görevi gördüğü çok sayıda kompleks mevcuttur. Bu zincir tipleri arasında 2,2-*TT* tip zincir daha yaygındır ve ilk

olarak $[\text{Ni}(\text{en})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (en = etilendiamin) kompleksinde görülmüştür (Ruegg ve Ludi, 1971). Diyamanyetik $[\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin zincir yapısı 2,2-CC tipinde bulunurken, manyetik olarak dikkat çekici özellik gösteren $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (bpy = bipyridin) bileşiği ise 2,2-CT tip zincir yapısındadır (Černák ve ark., 2002).

Son yıllarda, siyanido kompleksleri farklı boyutlarda bulunmaları ve paramanyetik merkez atom içermelerinden dolayı manyetik alanda çalışılan bir konu olmaya başlamıştır. Bu çalışmalarla siyanido grubu veya siyanido kompleks anyonunun, yapısal özellik yanında önemli ölçüde elektronik özellik sergilediği ve paramanyetik merkezlerde bulunan spinler arasında aracılık eden bir değişim yolu oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu komplekslerin yapısında bulunan siyanidometalat anyonları, diyamanyetik veya paramanyetik özellik gösterebilmekte ve bu anyonlar uygun metal iyonlarına koordine olduğunda manyetik düzenlenmenin yanında manyetik özellik gösteren çok boyutlu yapılar oluşturabilmektedir (Černák ve ark., 2002; Potočník ve ark., 2009).

2.3. Siyanido Komplekslerinin Kullanım Alanları

Siyanido komplekslerinin gözenekli malzemeler, kataliz, iletkenlik, lüminesans, sensör ve manyetizma gibi farklı alanlarda kullanımları bulunmaktadır (Batten ve ark., 2009). İlerleyen kısımda bu kullanım alanları örneklerle beraber sırasıyla ele alınmıştır.

Gözenekli malzemeler, yapı yüzeylerinde bulunan boşluklar vasıtasıyla, çeşitli moleküllerin tersinir geçişini sağlayan kristal veya amorf katılardır. Gözeneklilik, fonksiyonel grup veya boyuta bağlı seçici tanıma, moleküler tanıma veya kataliz gibi zeolitik davranışlar için temel bir özelliktir. Bu özelliğe sahip üç boyutlu metal-organik gözenekli yapıların sentezlenebilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Janiak, 2003). Bir koordinasyon bileşiğinin gözenekli olması, metal-ligand iskeleti içinde boşluklar bulunduğu anlamına gelmektedir. Başlangıçta bu gözenekler, karışık iyon, çözücü molekülü veya serbest ligand gibi organik moleküller ile doludur. Bu konuk moleküller, gözeneklerin büyüklük ve şeklini belirlemede kalıp görevi görmektedirler

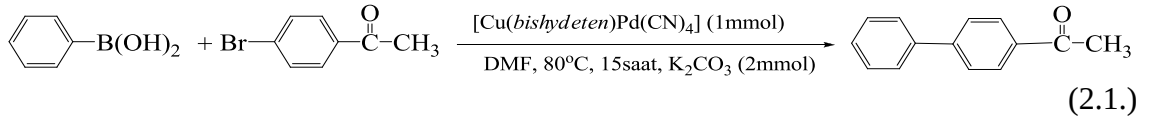
(Janiak ve ark., 1995, 2000). Konuk türler, konak yapıya (iskelet) kovalent bağla bağlı olmayan nötral türler ise yapıdan kolayca ayrılabilirler. İyonik konuk moleküller ise diğer yüklü türlerle yer değiştirebilmekte veya konak örgünün yükseltgenme basamağının değiştirilmesiyle yapıdan ayrılabilir (Abu-Shandi ve ark., 2003).

Polimerik yapı sergileyebilen siyanido kompleksleri çeşitli tipte konuk-konak sistemler (Kämper ve ark., 1979; Abrahams ve ark., 1990; Iwamoto, 1996) ve canlı taklit modeller (Iwamoto ve ark., 1993, 1995; Kitazawa ve ark., 1994) oluşturabilmekte ve bundan dolayı da bu kompleksler iyon değiştirici, moleküler elek veya gaz depolama malzemeleri olarak kullanılabilirler (Kämper ve ark., 1979). Örnek olarak siyanido lidandı ile hazırlanan $M_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2$ ($M^{II}=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) komplekslerinin, kullanılan M^{II} iyonuna bağlı olarak hidrojen gazı depolama malzemesi olarak kullanılabildikleri belirtilmiştir (Chapman ve ark., 2005). Bir başka örnekte ise düzgün sekizyüzlü $[Fe(CN)_6]^{3-}$ iyonu ile düzgün dörtyüzlü Zn^{II} merkezlerinin siyanido köprüsüyle birbirine bağlanmasıyla oluşan $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ siyanido kompleksinin, CO_2 , N_2 ve C_2H_4 gazlarını absorbe edebildiği görülmüştür (Batten ve ark., 2009). Ayrıca, hekzasiyanido- ve pentasiyanidonitrosil yapı bloklarıyla oluşturulan komplekslerin de gazları ayırmada kullanıldıkları belirtilmiştir (Batten ve ark., 2009).

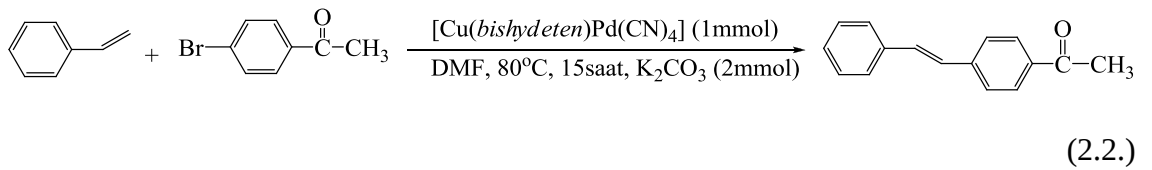
Siyanido kompleksleri $[Au(CN)_2]^-$ ve $[Ag(CN)_2]^-$ anyonları gibi doğrusal metal-siyanür köprüleriyle oluşturulduğunda gözenekli bir yapının elde edildiği görülmüştür. Örnek olarak, kuartz tip yapıda oluşan $[ZnAu_2(CN)_4]$ siyanido kompleksinin $-NC-Au-CN-$ tipinde doğrusal bir dizilime sahip olması sebebiyle yapıda büyük boşlukların bulunduğu belirtilmiştir (Batten ve ark., 2009).

Bazı koordinasyon bileşiklerinin gözenekli yapıya sahip olması veya katalitik aktif geçiş metal merkezi içermeleri sebebiyle kataliz özellik gösterdikleri bilinmektedir (Janiak, 2003). Siyanido komplekslerinin de homo- ve heterobimetallik katalizörlerde öncül (precursor) olarak kullanıldığı belirlenmiştir. $3D Zn_3[M(CN)_6]_2$ ($M^{III}=Co, Fe$) ve $2D Co(H_2O)_2[M(CN)_4] \cdot 4H_2O$ ($M^{II}=Ni, Pd, Pt$) siyanido kompleksleri, propilen oksidin polimerizasyon ve propilen oksitin CO_2 ile poli(propilenoksit-co-propilenkarbonat) oluşum reaksiyonlarını katalizlediği belirtilmiştir (Batten ve ark., 2009).

Bir diğer katalitik özellik gösteren siyanido kompleksi ise $[\text{Cu}(\text{bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (*bishydeten* = *N,N'*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin) kompleksidir. Bu kompleks, 1-(4-bromofenil)etanon ile fenilboronik asit reaksiyonunda C-C bağ oluşumunu % 87 oranında katalizlediği belirtilmiştir. Suzuki eşleşme tepkimesi olarak bilinen bu reaksiyon, inert azot atmosferinde, katalizör olarak 1 mmol Pd kompleksi, baz olarak 2 mmol K_2CO_3 ve çözücü olarak DMF kullanılması sonucu oluşan karışımın 15 saat boyunca 80°C 'de sürekli olarak karıştırıldığı bir ortamda gerçekleştirilmiştir (Eşitlik 2.1) (Şenocak ve ark., 2013).

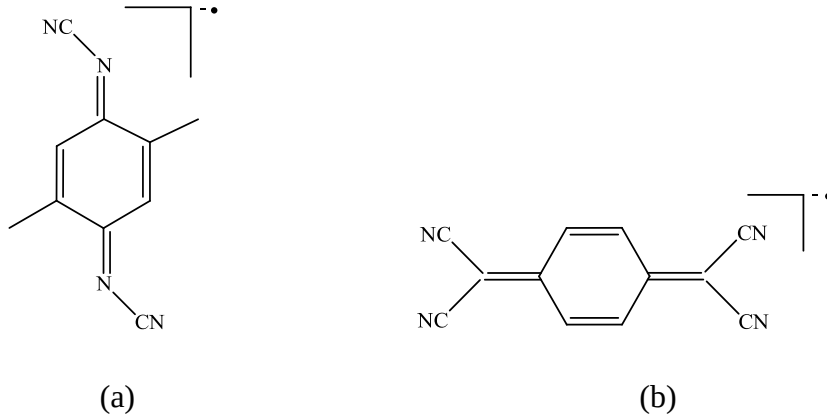


Katalitik miktarda Pd bileşiği varlığında alkenlerle organik halojenürlerin reaksiyonu genel olarak Heck eşleşme tepkimesi olarak adlandırılır. $[\text{Cu}(\text{bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin Heck tepkimesini de katalizlediği belirtilmiştir. Elde edilen ürünün analizinin Gaz kromatografisi (GC) ile yapılması sonucunda % 76 oranında beklenen ürünün ve % 24 oranında ise başka ürünlerin oluştuğu belirlenmiştir (Eşitlik 2.2) (Şenocak ve ark., 2013).



Siyanido komplekslerinin kullanım alanlarını belirleyen bir diğer önemli özelliği elektriksel iletkenliğidir. Koordinasyon bileşikler, yapılarında kısa anorganik köprü ligand bulundurmaları sonucu iletkenlik özellik sergilerler. İletkenlik, metalin *d* orbitalleri ile kullanılan köprü ligandın π^* orbitallerinin etkileşiminden kaynaklanır (Chen ve Suslick, 1993; Batten ve ark., 2009).

Metallerin oda sıcaklığındaki iletkenliği $10^4 - 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ değerinde referans olarak kabul edilmiş olup bu değer sıcaklığın azalmasıyla artış gösterir ($1S=1\Omega^{-1}$) (Janiak, 2003). Örneğin siyanido ligandıyla sentezlenen ve tek kristali elde edilen polimerik yapıdaki $[\text{Cu}^I\text{L}_2]_n$ ($\text{L} =$ disiyanidokuinodiiimin) (Şekil 2.5 (a)) siyanido kompleksinin metalik iletkenliğinin, sıcaklığın düşmesiyle önemli derecede arttığı görülmüştür. Kompleks, 295 K sıcaklığında $800\text{-}1000 \text{ Scm}^{-1}$ iletkenlik değerine sahipken, sıcaklığın 1,3 K'e düşmesiyle bu değer $500,000 \text{ Scm}^{-1}$ 'e yükselmiştir (Janiak, 2003). Cu^I metalinin μ_4 -tetraşiyanidokuinodimetan ligandı ile oluşturduğu bir diğer siyanido kompleksi (Şekil 2.5 (b)) ise 298 K sıcaklığında $0,25 \text{ Scm}^{-1}$ değerinde iletkenlik göstermiş ve yarıiletken malzeme olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir (Janiak, 2003).



Şekil 2.5. (a) Disiyanidokuinodiiimin; (b) tetraşiyanidokuinodimetan ligandlarının açık yapıları

Koordinasyon bileşiklerinin saf organik ligandlara göre termik kararlılıklarının yüksek olması sebebiyle lüminesans özellikleri de incelenmiştir. Lüminesans özellik, molekülde meydana gelen elektronik geçiş yoluyla yani liganttan metale yük transferiyle (LMCT) gerçekleşmektedir. Lüminesans bileşiklerin çoğu organik kromofor ligand içerir. Bu kromofor gruplar ışığı absorbe ederek metal iyonuna enerji aktarır ve bu enerjiyle elektron geçişi sağlanır (Robin, 2005).

Ag^I kompleksleri, düşük sıcaklıkta lüminesans ışık yayan maddeler içerisinde en iyi bilinenlerdendir (Batten ve ark., 2009). Örneğin, $[\text{Ag}_4\text{Cd}_2(\text{tren})_2(\text{CN})_{6,5}][\text{Ag}(\text{CN})_{1,5}]$ bileşiğinin $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ arasında oluşan arjentofilik etkileşime bağlı olarak lüminesans

özellik gösterdiği görülmüştür (Zhang ve ark., 2002a). Bir başka örnekte ise $\{[M_2(\mu_2-L)(\mu_2-CN)_2(CN)_2].H_2O\}_n$ ($M^{II} = Cd, Zn$; $L = 1,4$ -bis(piridin-2-ilmetil)piperazin) komplekslerinin lüminesans özellikleri incelenmiş ve oda sıcaklığında emisyon spektrumları ölçülmüştür. Cd kompleksi, Zn kompleksi ve liganda ait emisyon spektrumlarında sırasıyla 396 nm ($\lambda_{ex} = 315$ nm), 395 nm ($\lambda_{ex} = 310$ nm) ve 389 nm ($\lambda_{ex} = 337$ nm) değerlerinde emisyon bandları gözlemlenmiştir. Liganda ait emisyon spektrumunun, ligandın M^{II} ağır metal merkezlere koordinasyonundan dolayı kırmızıya kaydığı ileri sürülmüştür. Ayrıca, bu komplekslere ait fotolüminesans özelliğın liganttan liganda $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişlerinden kaynaklanabileceğı belirtilmiştir (Zhang ve ark., 2007). Bu komplekslerin ölçülen emisyon değeriinin önceden sentezlenen Zn ve Cd koordinasyon bileşikleri değeriıyla uyumlu oldukları görülmüştür (Chen ve ark., 2003; Omary ve ark., 2003; Wang ve ark., 2004; Ye, ark., 2005).

Siyanido kompleksleri, yapılarında bulundurdıkları çözücü moleküllerine göre farklı renklerde görünür. Bu duruma örnek olarak, Co metalinin $[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$ iyonu ile oluşturduğu siyanido kompleksi verilebilir. Bileşik, Co^{II} atomuna su molekölü bağı olduğunda turuncu renkte, *THF* (tetrahidrofuran) su ile yer değıştirdiğında yeşil renkte ve dietileter ilavesiyle de mavi renk aldığı görülmüştür. Böylelikle belli çözücülerin varlığında renk değıştiren bu kompleksin çözücü sensörü olarak kullanılabilirliğı belirlenmiştir (Batten ve ark., 2009).

Siyanido ligandıyla oluşturulan koordinasyon bileşikleri, moleküler tabanlı mıknatısların yapımında da kullanılmaktadır (Robin, 2005). Bu bileşiklerin manyetik özellik gösterebilmesi için paramanyetik merkez spinleri arasında bir etkileşim (eşleşme) olması gerekmektedir. Spin-spin etkileşimi, karakteristik bir sıcaklığın (T_c) altında spin düzenlenmesine neden olur. Amaç, mümkün olduğı kadar yüksek bir T_c sıcaklığına sahip ve manyetik alan kaldırıldığında dahi sürekli manyetizasyona sahip moleküler yapılar elde etmektir. Bu malzemelerin manyetik özellik göstermesi, komşu paramanyetik merkezlerin, eşdeğer spinlerinin paralel eşleşmesi (ferromanyetizm) veya eşdeğer olmayan spinlerin antiparalel eşleşmesi (ferrimanyetizm) ile mümkündür. Bu eşleşme sayesinde yapı sıfırdan farklı bir spin değeriine sahip olacak ve beklenen manyetik özelliğı gösterecektir. Ayrıca, eşdeğer spinlerin antiparalel eşleşmesi de

mümkündür ve bu durum malzemenin antiferromanyetik özellik göstermesini sağlar (Janiak, 2003).

Koordinasyon polimerlerinin manyetik özellik sergilemesi için, paramanyetik metal merkezlerin spinleri arasında bir etkileşim (eşleşme) olması gereklidir. Koordinasyon bileşiklerinde metal merkezler doğrudan komşu olmadığından spin-spin etkileşimleri, köprü diyamanyetik ligandlar aracılığıyla gerçekleşmektedir. Metal merkezler arasında kuvvetli bir etkileşimin olabilmesi için kısa okso, siyanido ve azido köprülerine gereksinim duyulmaktadır. Bu nedenle, son dönemlerde polimerik metal-siyanido bileşiklerin manyetik özellikleri yoğun bir şekilde incelenmiştir (Yan ve ark., 2000; Bhattacharjee ve ark., 2001; Bellouard ve ark., 2002; Datta ve ark., 2003; Samanta ve ark., 2006; Rodríguez-Diéguez ve Colacio, 2007; Shen ve ark., 2008; Jana ve ark., 2009; Karadağ ve ark., 2009, 2012a, 2012b; Şenocak ve ark., 2010, 2011, 2013).

Örneğin, tetrasiyanidoetenid [$tcne^- = CH(CN)_2C(CN)_2^-$] radikal anyon ligandıyla oluşturulan $[Mn^{III}(porphyrin)(\mu-tcne^-)]$ veya $[M^{II}(\mu_4-tcne^-)_2]$ ($M = V, Mn, Fe, Co, Ni$) genel formüllü köprülü komplekslerin manyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu komplekslerden $V(tcne^-)_x \cdot yCH_2Cl_2$ ($x \sim 2, y \sim 0,5$) kompleksinin oda sıcaklığında miknatıs özellik sergilediği belirtilmiştir (Batten ve ark., 2009).

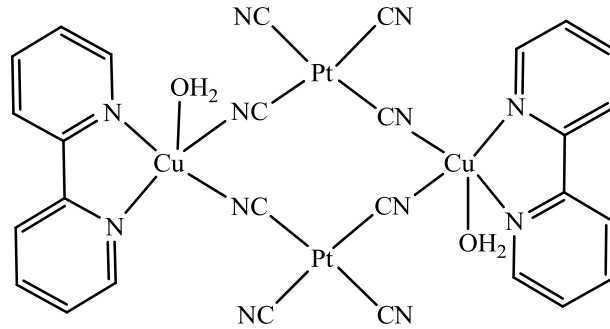
Ferromanyetik etkileşimin görülebilmesi için manyetik orbital ve komşu merkez orbitallerin ortogonal konumda bulunması gerekmektedir (Janiak, 2003). Bu etkileşime örnek olarak $[Ph_4P][Ni(pn)_2M(CN)_6] \cdot H_2O$, $[Ni(en)_2]_3[M(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$ ($M^{III} = Fe, Cr$) ve $[Et_4N]_2[Mn(acacen)Fe(CN)_6]$ kompleksleri verilebilir. Bu komplekslerin manyetik özellikleri ve duyarlılıkları incelenmiş ve bu incelemeler neticesinde ferromanyetik etkileşimlerin komşu A^{II} ($A^{II} = Ni, Mn$) ve M^{III} iyonlarında bulunan manyetik orbitallerin ortogonal konumda bulunmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Re ve ark., 1996; Ohba ve ark., 1997). Ayrıca, Colacio ve arkadaşları (1998) tarafından sentezlenen $[Fe(cyclam)Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ kompleksinin de $J/k_B = 12,4$ K değeriyle ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu özelliğin, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ iyonundaki Fe^{III} 'ün d_{xy} (b_{2g}) orbitali ile $[Fe(cyclam)]^{3+}$ iyonundaki Fe^{III} 'ün d_{xz} , d_{yz} (t_{2g}) orbitallerinin ortogonal şekilde konumlanmasıyla oluştuğu öne sürülmüştür.

Ayrıca, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonunun yapı bloğu olarak kullanıldığı siyanido kompleksleri de sulu çözeltilerde gümüş iyonu birikimi veya radyoaktif atık sularda, radyoaktif sezyumun absorpsiyonu için kullanılmaktadırlar (Černák ve ark., 2002).

2.4. $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ve $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (tetrasiyanidometalat) anyonu içeren kompleksler

Bu bölümde, literatürde özellikle $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ve $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarıyla oluşturulan siyanido komplekslerine yer verilmiştir.

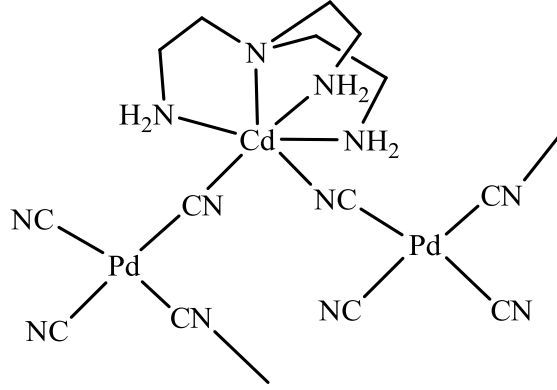
Falvello ve Tomás (1999) tarafından siyanido köprülü $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*bipy*= bipyridin) kompleksi sentezlenmiş ve bu kompleksin kristal yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.6). Kompleks yapının, iki $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})$ birimlerinin, iki $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonunun *cis*- konumundaki siyanido gruplarıyla köprülenmesi sonucu oluştuğu belirtilmiştir. Bu kompleks yapısında merkez Cu^{II} iyonunun kare piramit yapı sergilediği görülmüştür. Ayrıca, yapıda koordine ve serbest olarak bulunan su moleküllerinin uç siyanido grubuna ait azot atomlarıyla *HB* oluşturduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.6. $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı

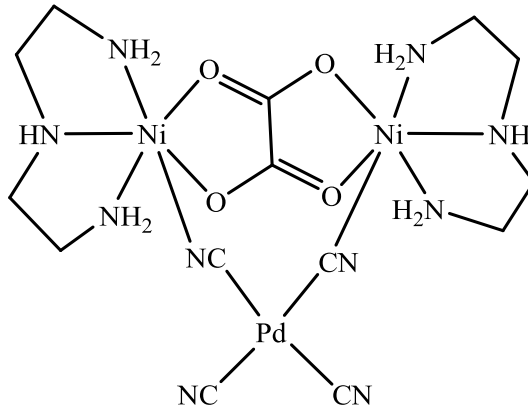
$[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ kationları ve kare düzlem $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarının *trans* konumdaki $\mu\text{-CN}^-$ köprü gruplarıyla bağlanmasıyla meydana gelen 2,2-*TT* tip zincir yapısında olduğu ve zincirler arası bağlantıyı $\text{N-H}\cdots\text{N}(\equiv\text{C})$ tipi *HB*'lerin oluşturduğu belirtilmiştir. Zayıf antiferromanyetik eşleşmenin görüldüğü bu bileşikte, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonunun Cu^{II} kationları arasında manyetik etkileşimler için bir değişim yolu oluşturabileceği de öne sürülmüştür (Černák ve ark., 2001).

P2₁2₁2₁ uzay grubunda kristallenen [Cd(*tren*)Pd(CN)₄] (*tren*= tris(2-aminoetil)amin) kompleksinin [Cd(*tren*)]²⁺ ve [Pd(CN)₄]²⁻ iyon birimlerinin *cis* pozisyonundaki siyanido ligandlarıyla köprülenmesi sonucu meydana gelen mazgal şekilli 1D yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2.7) (Zhang ve ark., 2002b).



Şekil 2.7. [Cd(*tren*)Pd(CN)₄] kompleksinin molekül yapısı

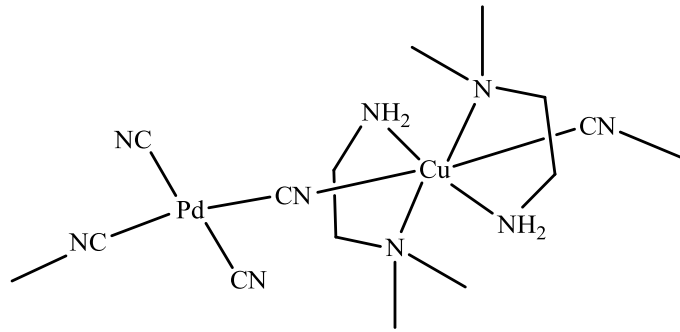
K₂[Pd(CN)₄] ve K₂[Pt(CN)₄] tuzlarının [{Ni(*dien*)(H₂O)}₂(*μ-ox*)](PF₆)₂.2H₂O (*dien*= dietilentriamin; *ox*= okzalat) ile reaksiyonu sonucu trimer [{Ni(*dien*)}₂(*μ-ox*)]{(*μ-Pd*(CN)₄)} ve [{Ni(*dien*)}₂(*μ-ox*)]{(*μ-Pt*(CN)₄)} kompleksleri sentezlenmiş, tek kristalleri elde edilmiş ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.8). Yapısal olarak benzer bu bileşiklerin antiferromanyetik özellik sergilediği görülmüştür (Muga ve ark., 2002).



Şekil 2.8. [{Ni(*dien*)}₂(*μ-ox*)]{(*μ-Pd*(CN)₄)} kompleksinin molekül yapısı

Černák ve arkadaşları (2003) tarafından $[-Ni(en)_2-NC-Pd(CN)_2-CN-]$ ($en=$ 1,2-diaminoetan) kompleksi sentezlenmiştir. *NEPC* olarak kısaltılan bu kompleksteki Ni^{II} atomlarının, $[Pd(CN)_4]^{2-}$ anyonlarına *trans* konumda bulunan μ_2 -siyanido gruplarıyla bağlanarak 2,2-*TT* tip zincir yapı oluşturduğu belirtilmiştir. Yapıdaki zincirlerin, $N-H...N(\equiv C)$ tipi *HB*'leriyle bir araya geldiği aktarılmıştır. Kompleksin uygun tek kristal analizinin 293 ve 150 K sıcaklıklarında yapıldığı aktarılmış ve düşük sıcaklıkta incelenen geometrik parametrelerin daha küçük değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, kompleksin manyetik çalışmaları neticesinde bu kompleksin zayıf antiferromanyetik etkileşim sergilediği görülmüştür.

IUPAC'ın belirlediği kurallara göre adlandırılan zincir-poli $[[\mu$ -siyanido-1:2 $\kappa^2C:N$ -disiyanido-1 κ^2C -bis(*N,N*-dimetiletilendiamin-2 κ^2N,N')palladyum(II)bakır(II)]- μ -siyanido-1:2' $\kappa^2C:N$], $[CuPd(CN)_4-(C_4H_{12}N_2)_2]_n$, (*dmen*= *N,N*-dimetiletilendiamin) kompleksinde paramanyetik $[Cu(dmen)_2]^{2+}$ katyonlarının diyamanyetik $[Pd(CN)_4]^{2-}$ anyonlarına köprü siyanido gruplarıyla bağlandığı belirtilmiştir (Şekil 2.9). 1D kompleks yapısında komşu zincirler arasında oluşan *HB*'lerin kompleks kararlılığına katkıda bulunduğu ileri sürülmüştür (Kuchár ve ark., 2004).

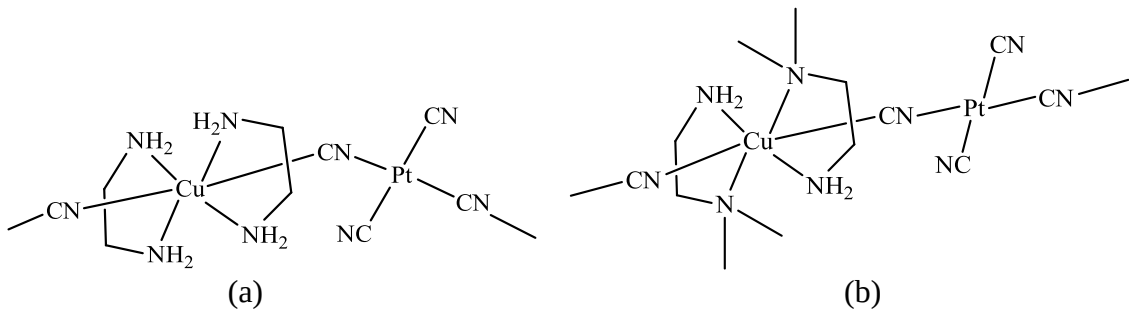


Şekil 2.9. $[CuPd(CN)_4-(C_4H_{12}N_2)_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı

Vavra ve arkadaşları (2006) $[Cu(bpy)_2Pt(CN)_4]_n$ (*bpy*= 2,2'-bipiridin) kompleksini sentezleyerek yapısını incelemişlerdir. Bu kompleksin katyonik birimlerin $[Pt(CN)_4]^{2-}$ anyonlarıyla *cis* konumda köprülenmesi sonucu 2,2-*CT* tip zincir yapısında olduğu belirtilmiştir.

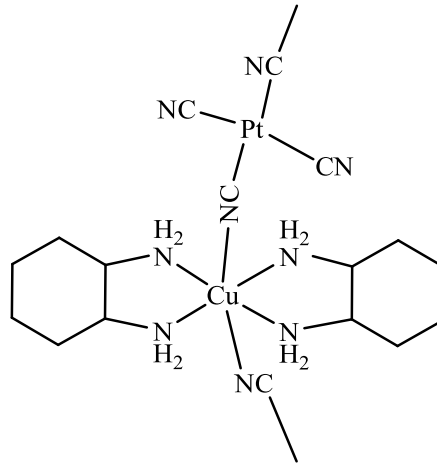
Yeung ve arkadaşları (2006), $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*cyclen*= 1,4,7,10-tetraaza siklododekan) kompleksini sentezleyerek yapısal olarak karakterize etmişlerdir. Bu bileşiğin, her bir $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonunun *cis* konumdaki siyanido ligandları vasıtasıyla iki $[\text{Ni}(\text{cyclen})]^{2+}$ kationuna bağlanarak moleküler kare olarak adlandırılan dört çekirdekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Yapıdaki örgü boşluklarına su moleküllerinin yerleştiği belirtilmiştir. Kompleksin 2-200 K sıcaklık aralığında manyetik duyarlılığının ölçüldüğü ve Curie-Weiss Yasasına $\{\chi_m = C/(T-\theta)\}$ göre θ değerinin +0,67 K ve C değerinin ise $2,36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Söz konusu kompleksin, Ni^{II} ve diyamanyetik $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonları arasındaki köprüler vasıtasıyla çok az da olsa ferromanyetik etkileşim gösterebildiği tahmin edilmiş ve bu durum, Weiss sabitinin belirli bir değerde olmasına atfedilmiştir.

Potočňák ve arkadaşları (2006) tarafından sentezlenen $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ve $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (*en*= etilendiamin; *dmen*= *N,N*-dimetiletildiamin) komplekslerinin element analiz, infrared, *UV-Gör* ve *X-ışını* spektroskopi incelemeleri, termik analizleri, manyetik ve spesifik ısı ölçümleri yapılmıştır (Şekil 2.10). Her iki kompleksin elektronik spektrumlarında görünür bölgede CuN_6 kromofor gruplarına ait 354 nm ve 435 nm'de $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ geçişlerine atfedilen geniş bandlar gözlemlenmiştir. Termik analiz sonuçlarına göre ise bu komplekslerin iki basamaklı bir süreçte bozunduğu ve $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ kompleksinin, diğer komplekse oranla termik olarak daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Son olarak, komplekslerin zayıf antiferromanyetik eşleşme sergilediği belirtilmiştir.



Şekil 2.10. (a) $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ve (b) $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ komplekslerinin molekül yapısı

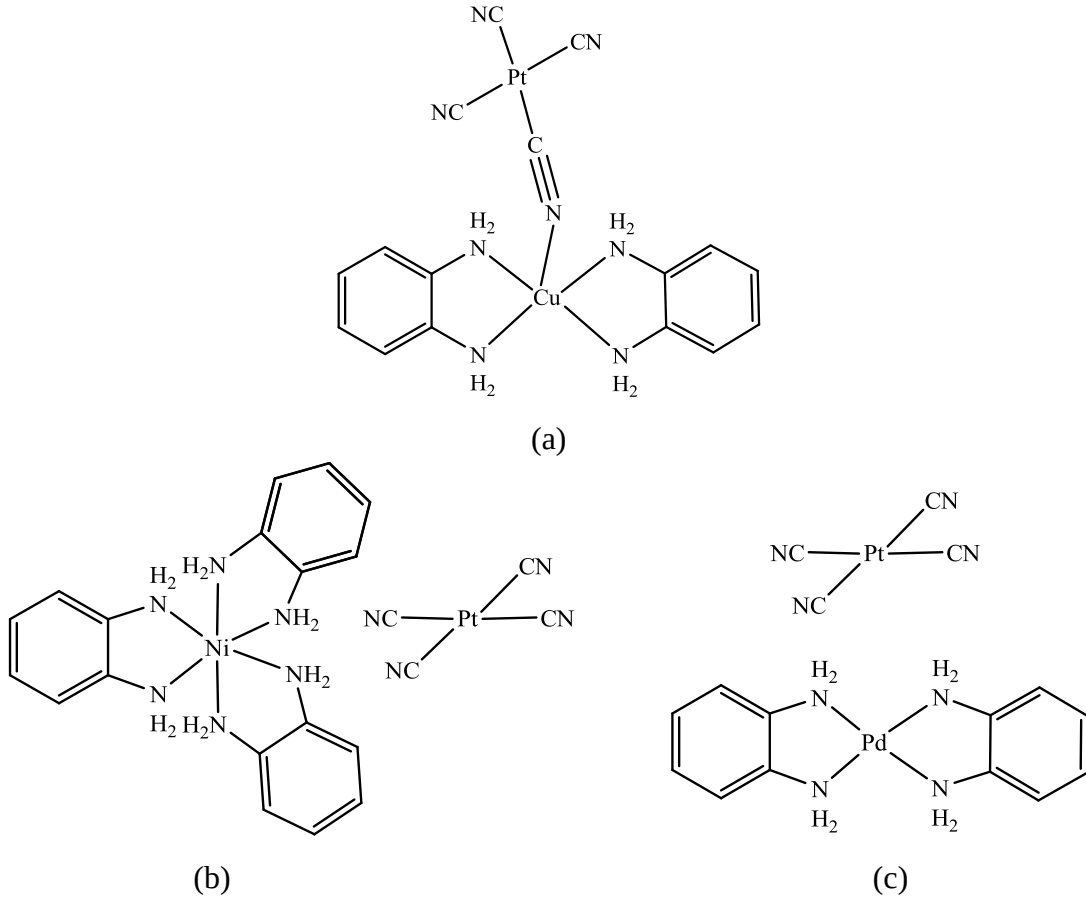
Akitsu ve Einaga (2006) tarafından $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{trans}$ -sikloheksan-(1*R*,2*R*)-diamin) kompleksi sentezlenerek kristal yapısı, spektral ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.11). 1*D* kompleksin, kristallografik *b* eksenine boyunca kiral $[\text{CuL}_2]^{2+}$ ve kare düzlem $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonlarının siyanido köprüleri vasıtasıyla zikzak şeklinde bulunan zincirlerden oluştuğu aktarılmıştır. $\theta = -5,94$ K olan kompleksin zayıf antiferromanyetik etkileşim gösterdiği belirtilmiştir.



Şekil 2.11. 1*D* $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı

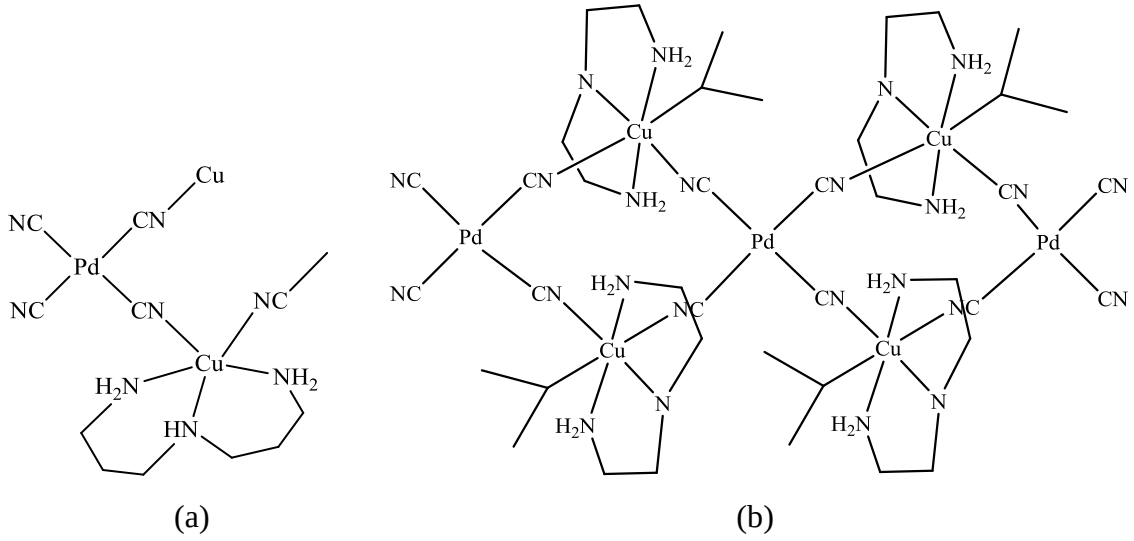
$[\text{M}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}$; *hydeten* = *N*-(2-hidroksietil)etilendiamin) genel formüllü iki kompleksin termik bozunma basamakları Yakuphanoglu ve arkadaşları (2006) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, Cd^{II} merkezli kompleksin termik kararlılığının, Zn^{II} merkezli olana göre daha fazla olduğu görülmüştür.

Kiral çift çekirdekli heterometalik $[\text{Cu}(\text{dach})_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{dach})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) ve $[\text{Pd}(\text{dach})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) (*dach* = 1*R*, 2*R*-diamino sikloheksan) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonları Liu ve Chen tarafından gerçekleştirilmiştir (2006). 1 numaralı kompleksin yapısında $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonundaki bir siyanido grubunun $\text{Cu}(\text{dach})_2$ birimine $136,8^\circ$ 'lik bir bükülme açısıyla ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cu}$) bağlanarak çift çekirdekli bir yapı oluşturduğu görülmüştür (Şekil 2.12 (a)). Buna karşılık, 2 ve 3 numaralı komplekslerin anyon ve katyon birimleriyle monomerik yapıda oldukları rapor edilmiştir (Şekil 2.12 (b ve c)).



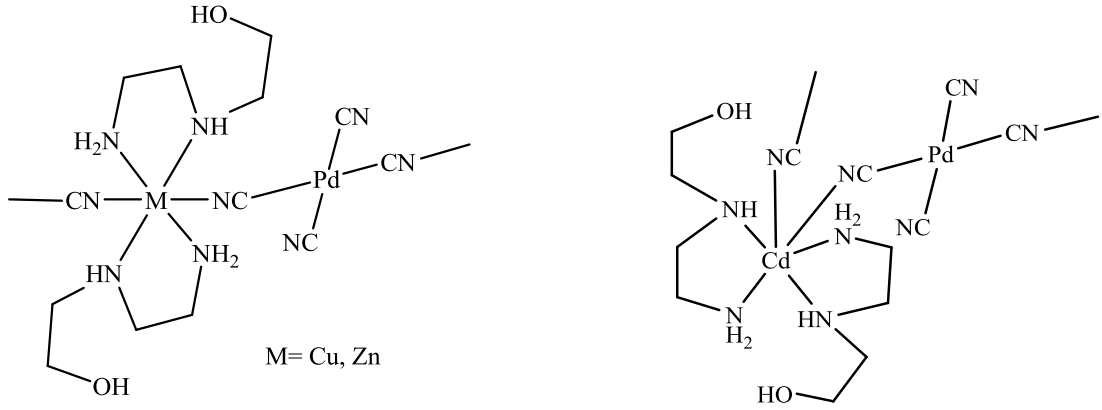
Şekil 2.12. (a) $[\text{Cu}(\text{dach})_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{Ni}(\text{dach})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve (c) $[\text{Pd}(\text{dach})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin molekül yapısı

Manna ve arkadaşları (2007), $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (1), $\{[\text{Cu}_2(\text{medpt})_2\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $\{[\text{Cu}_2(\text{dien})_2\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (3) ve $\{[\text{Cu}_2(\text{iprdien})_2\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) (dpt = 3,3'-iminobispropilamin; medpt = 3,3'-diamino-*N*-metildipropilamin; dien = dietilentriamin ve iprdien = *N'*-isopropildietilentriamin) formüllerine sahip heterometalik dört siyanido köprülü komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir (Şekil 2.13). 1 numaralı kompleksin, $\text{Cu}(\text{dpt})$ birimlerinin $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonunda bulunan *cis* yönelimli iki siyanido grupları vasıtasıyla köprülenmesi sonucu nötral 1D bir yapı oluşturduğu anlaşılmıştır. Buna karşılık, 2, 3 ve 4 numaralı komplekslerin ise dört Cu^{II} iyonlarıyla $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonunda bulunan tüm siyanido gruplarının köprülenmesi sonucu olduğu görülmüş ve kompleksin yük denkliliğinin ClO_4^- anyonlarıyla tamamlandığı belirtilmiştir. Tüm komplekslerin 2-300 K aralığında antiferromanyetik özellik sergilediği görülmüştür.



Şekil 2.13. (a) $[Cu(dpt)Pd(CN)_4]_n$ ve (b) $\{[Cu_2(iPrdien)_2Pd(CN)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O\}$ komplekslerinin molekül yapısı

$\{-M(hydeten)_2NC-Pd(CN)_2-CN\}_n$ ($M^{II} = Ni, Cu$) (Karadağ, 2007) ve $[M(hydeten)_2Pd(CN)_4]$ ($M^{II} = Zn, Cd$) (Karadağ ve ark., 2007) genel formüllü bir seri siyanido köprülü polimerik kompleks sentezlenmiştir. Uygun tek kristalleri elde edilen Cu^{II} ve Zn^{II} iyon merkezli komplekslerin kristal yapılarının benzer ve 2,2-*TT* tip zincir yapısında oldukları görülürken, Cd^{II} merkezli kompleksin ise 2,2-*CT* tipi zincir yapısında olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.14). Tüm komplekslerdeki zincirlerin $N-H \cdots O$, $N-H \cdots N$ ve $O-H \cdots N$ tipinde zayıf *HB*'lerle bağlanması sonucu 3D bir ağ yapı oluşturduğu aktarılmıştır. Ni^{II} ve Cu^{II} merkezli komplekslerin elektronik spektrumlarında görülen bandların oktahedral yapıdaki $3d^8$ ve $3d^9$ iyonlarının *d-d* geçişlerine atfedildiği rapor edilmiştir. Ayrıca, Ni^{II} ve Cu^{II} iyonu içeren komplekslere ait termik analiz eğrilerinden elde edilen ilk bozunma sıcaklıklarına dayanılarak Ni^{II} merkezli kompleksin, Cu^{II} merkezli komplekse göre daha kararlı olduğu görülmüştür. Ayrıca, Cu^{II} iyon merkezli kompleksinin *DTA* eğrisi incelendiğinde $163^\circ C$ 'de görülen pikin, kompleksin katı-katı geçişine ait olabileceği tahmin edilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, Ni^{II} ve Cu^{II} 'li komplekslerinin Heck ve Suzuki eşleşme tepkimelerinde kataliz özellikleri incelenmiştir. Ancak, bu komplekslerin incelenen tepkime şartlarında çok kararlı olmaları sebebiyle katalizör özellik göstermedikleri anlaşılmıştır (Karadağ ve ark., 2012b).

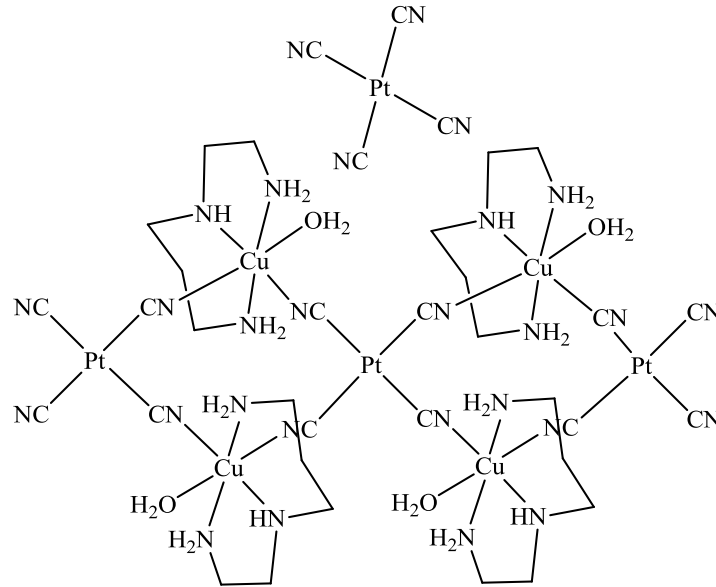


Şekil 2.14. $[M(hydeten)_2Pd(CN)_4]$ ($M^{II} = Cu, Zn, Cd$) genel formüllü kompleksler

Karadağ ve arkadaşları (2008) Pt^{II} merkezli polimerik yapılar sentezlemiş ve bu yapıları element analizi, *IR* spektroskopisi ve termik analiz gibi metotlarla karakterize etmişlerdir. Genel formülü $[M^{II}(hydeten)_2Pt(CN)_2(\mu-CN)_2]_n$ ($M^{II} = Zn$ ve Cd) olanlardan Zn^{II} iyonu içeren kompleksin zincir yapısının 2,2-*CT* tipinde olduğu görülürken, Cd^{II} merkezli kompleksin zincir yapısının 2,2-*TT* tipinde olduğu belirtilmiştir. Ancak, yine *hydeten* ile oluşturulan $[M(hydeten)_2Pd(CN)_4]$ ($M^{II} = Zn, Cd$) komplekslerde bu yönelimlerin tam tersi olduğu görülmüş ve bu durumun *CT* tip zincir yapısı oluşturan polimerlerde bulunan iyon yarıçaplarının $\{Pt^{II} (94 \text{ pm}) - Zn^{II} (88 \text{ pm})$ ve $Pd^{II} (100 \text{ pm}) - Cd^{II} (109 \text{ pm})\}$ benzer olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

$[Pt(CN)_4]^{2-}$ anyonu ve Cu^{II} kullanılarak sentezlenen $\{[Cu_2(aepn)_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O](H_2O)\{Pt(CN)_4\}\}_n$ (1), $\{[Cu(dpt)_2Pt(CN)_4]\}_n$ (2), $\{[Cu(dien)Pt(CN)_4]\}_n$ (3) ve $\{[Cu(iprdien)Pt(CN)_4]\}_n$ (4) (*aepn* = *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamin, *dpt* = 3,3'-iminobispropil amin, *dien* = dietilentriamin, *iprdien* = *N'*-izopropildietilentriamin) komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır (Jana ve ark., 2009). 2, 3 ve 4 numaralı komplekslerin polimerik ve nötral bir yapı oluşturduğu belirtilirken, buna karşılık 1 numaralı siyanido köprülü polimerik kompleksinin anyonik olduğu ve yük denkleğinin serbest $[Pt(CN)_4]^{2-}$ anyonlarıyla sağlandığı tek kristal *XRD* yöntemiyle anlaşılmıştır (Şekil 2.15). $[Pt(CN)_4]^{2-}$ anyonunun iki siyanido ligandı vasıtasıyla Cu^{II} iyonlarını köprülemesi sonucu zikzak/sarmal şeklinde zincirler oluşurken, dört siyanido grubunun köprü oluşturmaya ise (4,2) şerit şeklinde zincir yapıları olduğu rapor edilmiştir. Bu iki geometri oluşumunun *HB* etkileşimleri ve koordinatif kuvvetlerin baskınlıklarına bağlı

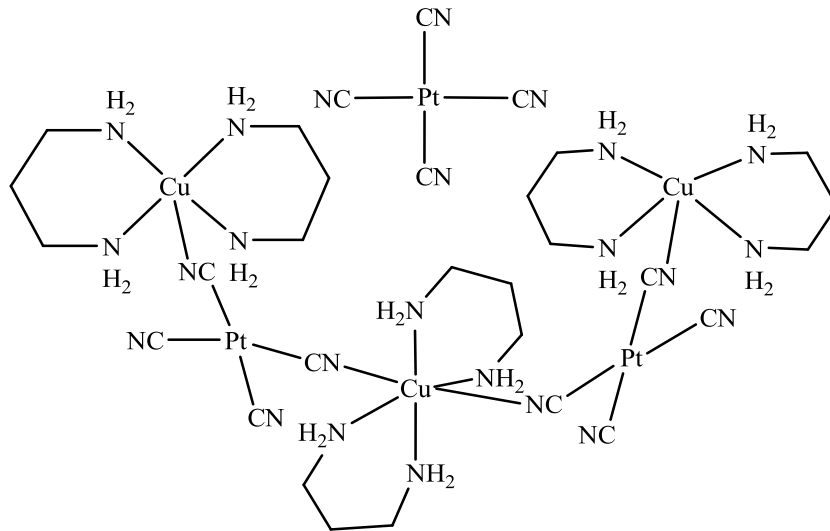
olarak ortaya çıktığı görülmüştür. Zikzak/sarmal zincirlerin, Cu^{II} merkezlerindeki şelatlayıcı amin ligandının maksimum sayıda *HB* yapabildiği durumda, (4,2) şerit yapısının da bir veya daha fazla amin merkezinin sterik engelden dolayı mümkün tüm *HB*'lerini oluşturamaması durumunda ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, polimerik *1D* zincir yapılarında bulunan *HB* etkileşimlerinin, kristal paketlenmede çok büyük bir önem taşıdığı belirtilmiştir. Sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılıkları da incelenen komplekslerin tümünde zayıf antiferromanyetik etkileşimlerin olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.15. $[\text{Cu}_2(\text{aepn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4$ kompleksinin molekül yapısı

$[\text{M}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Cu}$) genel formüllü bimetalik siyanido köprülü kompleksler Karadağ ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (2009). Cu-Pt kompleksinin tek kristal *XRD* tekniğiyle aydınlatılan yapısında, paramanyetik Cu^{II} iyonları ile $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarının *trans* konumundaki siyanido grupları vasıtasıyla köprülenerek 2,2-*TT* tip zincir oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu yapının, daha önceden sentezlenen $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksiyle özdeş olduğu görülmüştür. Her iki kompleksin 50-305 K sıcaklık aralığında manyetik duyarlılıkları incelenmiş ve komplekslere ait manyetik duyarlık-sıcaklık eğrilerinde görülen momentlerdeki azalışın antiferromanyetik etkileşimlerden kaynaklanabileceği öne sürülmüştür.

$K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, tn ve $CuCl_2 \cdot 3H_2O$ içeren ve su-etanol karışımında kristallenen prizmatik menekşe renkli beş çekirdekli $\{[Cu(tn)_2]_3[Pt(CN)_4][Pt(CN)_4]\}$ ($tn = 1,3$ -diaminopropan) kompleksi Potočňák ve arkadaşları (2009) sentezlenerek çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. İyonik yapıdaki kompleksin, beş çekirdekli $[Cu(tn)_2-NC-Pt(\mu-CN)_2-CN-Cu(tn)_2-NC-Pt(\mu-CN)_2-CN-Cu(tn)_2]^{2+}$ katyonik birimler ve serbest $[Pt(CN)_4]^{2-}$ anyonlarından oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 2.16). Yapının iç kısmında bulunan Cu^{II} iyonunun oktahedral düzende altı koordinasyon çevresine sahip olduğu görülürken, diğer Cu^{II} atomlarının ise bozulmuş kare piramit geometride beş koordinasyon sayısına sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu kompleksin *IR* spektrumunda, $\{[Cu(tmen)][Pt(CN)_4]\}_n$ kompleks spektrumunda da görülen dört farklı siyanido grubuna ait titreşim bandlarının görüldüğü aktarılmıştır. $[Pt(CN)_4]^{2-}$ birimlerinde bulunan tüm uç siyanido gruplarının oluşturduğu karmaşık hidrojen bağları 3D yapının oluşumuna ve Cu^{II} iyonları arasında antiferromanyetik etkileşime katkı sağladığı vurgulanmıştır. Kompleksin termik olarak $210^\circ C$ 'ye kadar kararlı olduğu ve iki basamakta bozunduğu tespit edilmiştir.

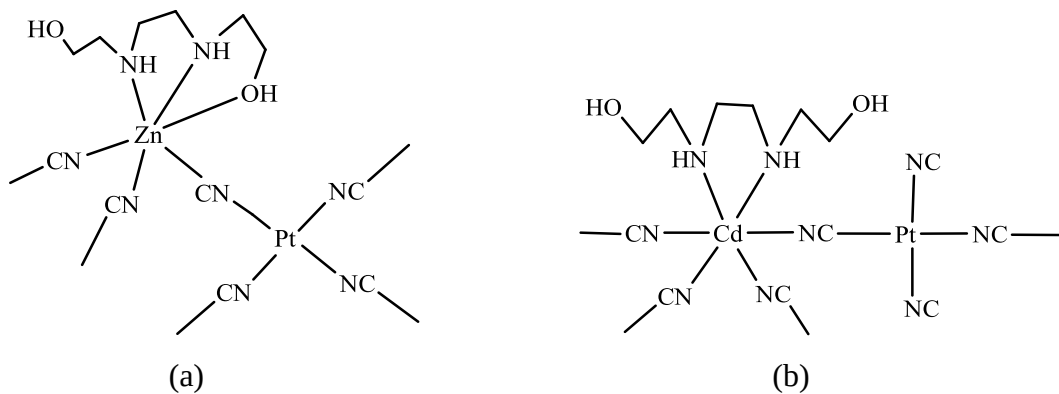


Şekil 2.16. $[Cu(tn)_2-NC-Pt(\mu-CN)_2-CN-Cu(tn)_2-NC-Pt(\mu-CN)_2-CN-Cu(tn)_2][Pt(CN)_4]$ kompleksinin molekül yapısı

Lu ve arkadaşları (2010) tarafından ilk Hoffmann-DMF-tip $Zn(DMF)_2M(CN)_4$ ($M^{II} = Pd, Pt$) kompleksleri sentezlenerek kristal yapıları tek kristal *XRD* yöntemiyle aydınlatılmış ve termik kararlılıkları incelenmiştir. Bu komplekslere ait M-C ve C-N

bağ uzunluklarının, benzer yapıdaki Hoffmann-dma-tip kompleks bağ uzunluklarıyla uyumlu değerde olduğu ve M-C-N bağının hemen hemen doğrusal olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin termik analizleri 25-800 °C aralığında azot atmosferinde gerçekleştirilerek 160-220 °C aralığında kütle kaybının gözlemlendiği belirtilmiştir.

Şenocak ve arkadaşları (2011) tarafından bir seri $[M(bishydeten)Pt(CN)_4]$ ($M^{II} = Ni, Cu, Zn, Cd$) siyanido köprülü koordinasyon bileşiği sentezlenip karakterize edilmiştir. Bu polimerik yapılarda kullanılan nötral ve dört dişli ($N-, N', O-, O'-$) *bishydeten*'in, Zn^{II} iyonu içeren kompleksinde üç dişli ($N-, N', O-$), Cd^{II} merkezli kompleksinde ise iki dişli ligand ($N-, N'-$) olarak davrandığı X-ışını tek kristal yapı analiziyle anlaşılmıştır (Şekil 2.17). Tüm komplekslerin termik analizleri incelendiğinde ise bozunma mekanizmalarının benzer olduğu ve termik kararlılık sırasının $Ni^{II}-Pt^{II} > Cd^{II}-Pt^{II} > Zn^{II}-Pt^{II} > Cu^{II}-Pt^{II}$ şeklinde olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, Ni^{II} ve Cu^{II} iyon merkezli komplekslerinin 15-300 K aralığında manyetik özellikleri incelenerek antiferromanyetik özellik gösterdikleri belirtilmiştir. Böyle bir manyetik davranışın, zincir içi ve zincirler arası CN^- köprüleri ve HB etkileşimleri vasıtasıyla gerçekleşen manyetik etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. *EPR* çalışmasında ise tetragonal bozunmaya uğramış oktahedral merkezde bulunan Cu^{II} iyonundaki (D_{4h}) paramanyetik elektronun temel halinin $d_{x^2-y^2}$ olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.17. (a) $[Zn(bishydeten)Pt(CN)_4]$ ve (b) $[Cd(bishydeten)Pt(CN)_4]$ komplekslerinin molekül yapısı

$M[Pd(CN)_4]$ ($M^{II} = Cu, Zn, Cd$) ve *N-Meim* (*N*-metilimidazol) ligandının farklı oranlarda reaksiyona girmesiyle $[Cu(N-Meim)_4Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (1), $[Zn(N-Meim)_3Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (2) ve $[Cd(N-Meim)_2Pd(\mu-CN)_4]_n$ (3) heterobimetalik kompleksleri sentezlenmiştir (Çaylı ve ark., 2012). Kompleks yapıları *IR* ve Raman spektroskopisi, tek kristal *XRD*, termik ve element analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Kristallografik analize göre 1 ve 2 komplekslerinin 1D koordinasyon polimerleri oldukları anlaşılırken 3 kompleksinin 2D bir ağ yapı sergilediği belirtilmiştir. $[Pd(CN)_4]^{2-}$ yapı bloğunun, Cu^{II} ve Zn^{II} merkezli komplekslerinde iki siyanido grubu ile köprü oluşturmaya karşılık Cd^{II} kompleksinde tüm siyanido gruplarının ekvator düzleminde koordine olduğu belirtilmiştir. Bu komplekslere ait en önemli özelliğin *N-Meim*'in hidrojen atomları ile Pd^{II} iyonu arasında oluşan *HB* etkileşiminin olduğu vurgulanmıştır. Bu zayıf *HB*, polimerlerin ağ oluşturmada çok önemli bir rol oynadığı bildirilmiştir. Yapıda bu etkileşimin yanında birbirine yakın bulunan zincirlerde bulunan $C-H \cdots Pd$, $C-H \cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ tipindeki etkileşimlerin de 3D ağ yapı oluşumuna katkı sağladığı rapor edilmiştir.

Triklinik sistemde kristallenen ve 2,2-*TT* zincir yapısında bulunan $[Cu(etim)_4Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (*etim* = 1-etilimidazol) siyanido köprülü kompleksi sentezlenerek *IR* ve Raman spektroskopileri ve *XRD*, termik analiz (*TG*, *DTG* ve *DTA*) ve element analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir (Çetinkaya ve ark, 2012). Pd^{II} iyonunun siyanido gruplarına ait karbon atomları ile kare düzlem geometri oluşturduğu buna karşılık Cu^{II} iyonunun köprü iki siyanido grubunun azot atomları ve *etim*'in dört azot atomlarıyla bozulmuş oktahedral geometride bulunduğu belirtilmiştir.

Şenocak ve arkadaşları (2013) tarafından genel formülü $[M^{II}(bishydeten)Pd(CN)_4]$ ($M^{II} = Ni, Cu, Zn, Cd$) olan koordinasyon kompleksleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler, element analiz, *IR* ve *EPR* spektroskopisi, *XRD* ve termik analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Tek kristali elde edilen $[Zn(bishydeten)Pd(CN)_4]$ kompleksindeki Zn^{II} iyonunun altı koordinasyonunu, amin türevi olan *bishydeten*'in *N*-, *N'*-, *O*- uçları ve üç $[Pd(CN)_4]^{2-}$ grubundan gelen siyanido ligandlarının azot atomlarıyla tamamladığı belirtilmiştir. Buna karşılık $[Cd(bishydeten)Pd(CN)_4]$ kompleksindeki Cd^{II} iyonunun ise iki dişli ligand olarak davranan *bishydeten*'in *N*-, *N'*-

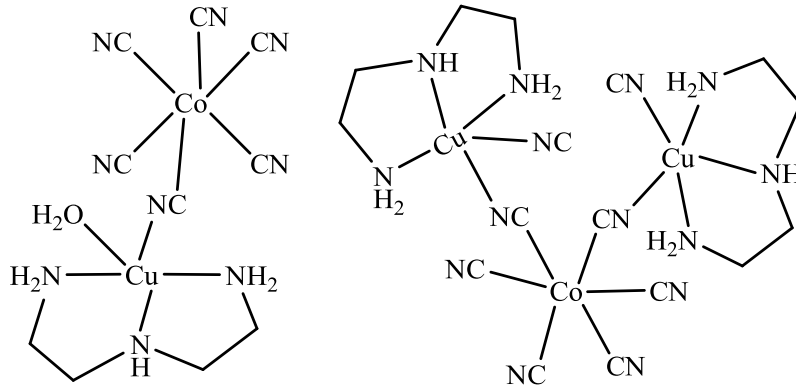
ve dört farklı $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ gruba ait siyanido azotlarıyla altı koordinasyon sayısına ulaştığı görülmüştür. Ni^{II} merkezli kompleks için herhangi bir *EPR* sinyali gözlenmezken, Cu^{II} iyon merkezli kompleksine ait *EPR* spektrumunda ise elde edilen *g* parametrelerine göre Cu^{II} iyonlarının tetragonal uzamaya maruz kalmış oktahedral düzende (D_{4h}) olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, Cu^{II} iyonunun d^9 elektronik düzenindeki paramanyetik elektronun temel halinin $d_{x^2-y^2}$ olduğu belirtilmiştir. 15–300 K aralığında manyetik duyarlılıkları incelenen Ni ve Cu merkezli komplekslerinin 20 K'nin altında oldukça zayıf bir antiferromanyetik etkileşim gösterdikleri belirtilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, bu komplekslerin, Suzuki ve Heck eşleşme reaksiyonlarında katalitik özellikleri de incelenmiştir.

2.5. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (hekzasiyanidokobaltat) anyonu içeren kompleksler

Bu bölümde hekzasiyanidokobaltat anyonuyla oluşturulan siyanido komplekslerine literatürden örnekler verilmiştir.

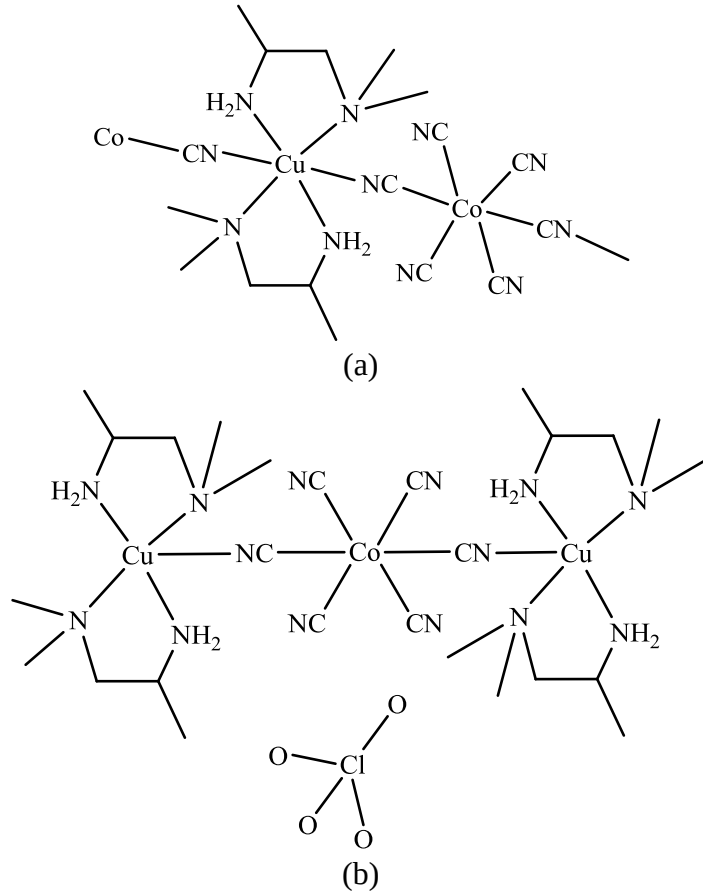
Ohba ve arkadaşları (1998) tarafından $\text{PPh}_4[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pn} = \text{rac-1,2-diaminopropan}$) siyanido köprülü kompleksi sentezlenerek yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. *P2/c* uzay grubunda kristallenen bu kompleksin, Co-CN-Ni-NC-Co diziliminde 1D zikzak zincirlerden oluştuğu anlaşılmıştır. Kompleksin 4,3-290 K aralığında manyetik özellikleri incelenmiş ve bu aralıkta zayıf bir antiferromanyetik etkileşim gösterdiği belirtilmiştir.

$[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ ile $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 'ın reaksiyonu sonucu siyanido köprülü çok çekirdekli $[\{(\text{Cu}(\text{dien}))_2\text{Co}(\text{CN})_6\}_n][\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{CN})_6]_n \cdot 5n\text{H}_2\text{O}$, $\{\text{Cu}_3\text{Co}_2\}$ kompleksi sentezlenmiş ve kristal yapısı *XRD* yöntemiyle aydınlatılmıştır (Ferbinteanu ve ark., 1999). Kompleks yapısının 1D katyonik zincirlerden ve çift çekirdekli anyonik birimlerden oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 2.18). Kompleksin manyetik incelemesi neticesinde katyonik zincirlerdeki Cu^{II} iyonları arasında $J = 1,02 \text{ cm}^{-1}$ ve $g = 2,14$ değerlerinde çok zayıf bir antiferromanyetik eşleşme olduğu ortaya konulmuştur.



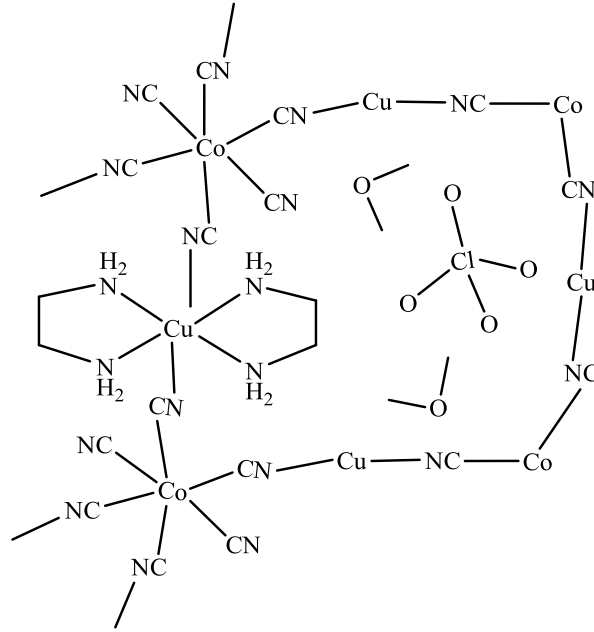
Şekil 2.18. $[\{ (Cu(dien))_2Co(CN)_6 \}_n][Cu(dien)(H_2O)Co(CN)_6]_n . 5nH_2O$ kompleksinin molekül yapısı

Mondal ve arkadaşları (2001) tarafından siyanido köprülü ve çok çekirdekli bimetallik $[Cu(dmpn)_2]_3[Co(CN)_6] \cdot 12H_2O$ (1) ve $[Cu(dmpn)_2]_2[Co(CN)_6] \cdot ClO_4 \cdot 3H_2O$ (2) ($dmpn$ = 1-dimetilamino-2-propilamin) kompleksleri sentezlenerek kristal yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.19). Kompleks 1'in, Co-CN-Cu-NC-Co şeklinde bir dizilime sahip olan 1D polimerik bir zincirden oluştuğu görülmüştür. Ayrıca kompleks 1'deki Cu^{II} merkez iyonunun bozulmuş oktahedral düzende altı koordinasyonlu bir yapıda bulunmasına karşılık kompleks 2'deki Cu^{II} iyonunun bozulmuş kare piramit geometride beş koordinasyon sayısına sahip olduğu açıklanmıştır. Kompleks 2'de ise Co^{III} iyonuna bağlı altı siyanido gruplarından ikisinin komşu $[Cu(dmpn)_2]^{2+}$ birimlerini köprülediği, geriye kalan dört siyanido grubundan ikisinin serbest kaldığı ve diğer ikisinin ise her bir asimetrik birimde bulunan su molekülleriyle HB 'ye katıldıkları belirtilmiştir. Yapılarda su moleküllerinin bulunması çok sayıda HB oluşumuna imkân verdiği düşünülmüştür.



Şekil 2.19. (a) $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ve (b) $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin molekül yapısı

$[\text{Cu}(\text{tn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tn = trimetilendiamin) siyanido kompleksi sentezlenerek element analizi, *IR*, *EPR* ve elektronik spektrumu ile karakterize edilmiş ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Li ve ark., 2002). Kompleksin kare şeklindeki $\text{Co}-\text{CN}-\text{Cu}(\text{tn})_2-\text{NC}-\text{Co}$ dizilimiyle oluşan $2D$ ağ yapısının, her bir $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ iyonunun dört siyanido azot atomlarının $[\text{Cu}(\text{tn})_2]^{2+}$ katyonlarına aynı düzlemde koordine olması sonucu oluştuğu *X*-ışını yapı analizi ile anlaşılmıştır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. $[\text{Cu}(\text{tn})_2][\text{Co}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı

Üç siyanido grubunun köprü görevi gördüğü $\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{KCo}(\text{CN})_6]\}_n$ kompleksi sentezlenerek karakterize edilmiştir (Xie ve ark., 2004). Kompleksin *IR* spektrumunda 2109, 2121 ve 2133 cm^{-1} 'de siyanido ligandına ait titreşim frekansları görülmüştür. Bu kompleksin, aynı grup tarafından sentezlenerek kristal yapısı aydınlatılan $\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{KFe}(\text{CN})_6]\}_n$ kompleksiyle benzer yapıda olduğu element analizi, *IR* spektroskopisi ve *TGA-DTA* analiz verileriyle kanıtlanmıştır. Kristal yapıdaki $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Fe}$) iyonlarında bulunan siyanido ligandlarına ait bağ elektronlarının, K^+ iyonunun boş sp^3d^2 hibrit orbitallerine geçmesiyle σ -bağı olduğu belirtilmiş ve oluşan bu bağların siyanido ligand titreşim frekansında bir azalmaya neden olduğu rapor edilmiştir.

Choudhury ve arkadaşları (2004) rasemik $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{CN})_6]^+[\text{CuLCo}(\text{CN})_6]^- \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = N,N'$ -bis(2-piridilmetilen)bütan-1,4-diamin) kompleksini sentezlemişlerdir. Bileşikteki katyonik kısmın, Cu^{II} merkez iyonları ile $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ iyonunda *trans* konumda bulunan iki siyanido grubu ile köprülenmesi sonucu olduğu bildirilmiştir. Buna karşılık anyonik kısmın ise yalnız bir siyanido grubuyla köprülendiği ve asimetrik yapıda yedi tane örgü suyunun bulunduğu belirtilmiştir. Yapıdaki su moleküllerinin kristal yapıyı kararlı kılan $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}/\text{N}$ *HB*'ye katıldıkları aktarılmış ve

bu *HB*'lerin Cu^{II} iyonları ile diyamanyetik $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ köprüleri arasında çok zayıf moleküllerarası etkileşime neden olduğu bildirilmiştir.

Li ve arkadaşları (2005), poli-[tris[(5,12-dimetil-7,14-difenil-1,4,8,11-tetraazasiklo tetradeka-4,11-dien)bakır(II)]-hekza- μ -siyanido-bis[trisiyanidokobalt(III)]dimetilform amidtrihidrat], $\{[\text{CuL}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($L = 5,12$ -dimetil-7,14-difenil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradeka-4,11-dien), kompleksini DMF-su çözeltisi içinde $[\text{CuL}]^{2+}$ ve $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ bileşenleriyle reaksiyonu sonucu sentezlemişlerdir. Kristal yapısı aydınlatılan bu komplekste, her bir $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ birimde trans konumlardaki üç siyanido grubunun üç $[\text{CuL}]^{2+}$ birimlerini köprüleyerek bir araya getirdiği ve bu bağlanmalar sonucunda 2D petek şekilli ağ yapı olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, H_2O ve DMF moleküllerinin yapının iç yüzeylerinde yerleştiği belirtilmiştir.

Akitsu ve Einaga (2006) tarafından poli[[tetraasiyanido-okta- μ -siyanido-hekzakis-(*N*-etiletilendiamin)tribakır(II)dikobaltat(III)]tetrahidrat] olarak adlandırılan $[\text{Cu}(L_2)_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($L = N$ -etiletilendiamin) siyanido köprülü polimerik kompleksi sentezlenerek kristal yapısı aydınlatılmıştır. Yapının $-\text{Co}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}}-$ şeklinde dizilim gösteren 2D merdiven şekilli zincirlerden olduğu bildirilmiştir. İnversiyon merkezinde bulunan Cu^{II} iyonlarına ait tetragonal Jahn-Teller bozulma derecesinin $T = 0,785$ ve $0,810$ değerlerinde olduğu bulunmuştur. T değeri, düzlem içi Cu-L bağ uzunluğunun düzlem dışı Cu-L bağ uzunluğuna oranıdır. Elde edilen bu değerlerle Cu^{II} iyonlarının bozulmuş oktahedral geometride olduğu belirtilmiştir.

Samanta ve arkadaşları (2007) yapı bloğu olarak $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonunun kullanıldığı siyanido köprülü $[(\text{CuL})[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{CuL})]\text{ClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ($L = (3E,5E)-N^1,N^4$ -bis((piridin-2-il)metilen)bütan-1,4-diamin) kompleksini sentezlemişlerdir. Bileşiğin 2-300 K aralığında ve 0,5 T manyetik alanda gösterdiği manyetik duyarlık ölçümleri grafiğe aktarılmış ve sonuç olarak bu bileşiğin zayıf antiiferromanyetik etkileşim gösterdiği anlaşılmıştır. Bu etkileşimin beklendiği gibi diyamanyetik özellik gösteren uzun $-\text{NC}-\text{Co}-\text{CN}-\text{CN}-$ zincirleri vasıtasıyla olduğu belirtilmiştir.

2D siyanido köprülü $[\text{Cu}(\text{dipn})]_6[\text{Co}(\text{CN})_6]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*dipn*= diproilentrüamin) kompleksi sentezlenerek tek kristal yapısı *XRD* yöntemiyle aydınlatılmış ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Zhan ve ark., 2008). Kompleksin, $\{[\text{Cu}(\text{dipn})]_6[\text{Co}(\text{CN})_6]_3\}^{3+}$ katyonu, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonu ve dört su molekülünden oluştuğu görülmüştür. Yapıda, düzgün sekizyüzlü geometriye sahip üç tip Co merkezinin (Co1, Co2 ve Co3) bulunduğu açıklanmıştır. Co1 merkezin, sahip olduğu tüm siyanido gruplarıyla $[\text{Cu}(\text{dipn})]^{2+}$ katyonlarına koordine olduğu ve $\text{Co}^{\text{III}}\text{-CN-Cu}^{\text{II}}$ dizilimininde 3D bir ağ yapı oluşturduğu belirtilmiştir. Co2 merkezinin köprü siyanido grupları vasıtasıyla üç birim $[\text{Cu}(\text{dipn})]^{2+}$ katyonları ile çevrelendiği belirtilirken, Co3'ün ise yapının yük denliğini sağlayan $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonunun merkezinde bulunduğu rapor edilmiştir. Kompleksin köprü siyanido grupları aracılığıyla en yakın $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ atomları arasında zayıf bir ferromanyetik etkileşim sergilediği vurgulanmıştır.

Ishiruji ve çalışma arkadaşları (2010) siyanido köprülü $[\text{Cu}(\text{meso})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ bileşiği sentezleyip yapısal olarak karakterize etmişlerdir. Polimerik yapının, üç $[\text{Cu}(\text{meso})]^{2+}$ ve iki $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ birimlerinin zikzak zincirler şeklinde ilerleyerek oluştuğunu vurgulamışlardır. Kompleksin *IR* spektrumunda 3604, 2128 ve 2184 cm^{-1} 'de görülen bandların sırasıyla *O-H*, uç ve köprü siyanido gruplarına ait oldukları tahmin edilmiştir. Kristal paketlenme sonucunda yapıda büyük boşlukların bulunduğu ve bu boşluklara çok sayıda su moleküllerinin yerleştiği *X-ışını* tek kristal analiziyle doğrulanmıştır. Kompleksin elektronik spektrumu incelendiğinde ise 547 nm'de simetrik bir band gözlemlenmiş ve bu bandın $z^2 \rightarrow x^2-y^2$, $xy \rightarrow x^2-y^2$, ve $(xz, yz) \rightarrow x^2-y^2$ geçişlerine ait olabileceği ileri sürülmüştür. Manyetik çalışma neticesinde *J* değeri, -0,3 cm^{-1} olarak bulunmuştur.

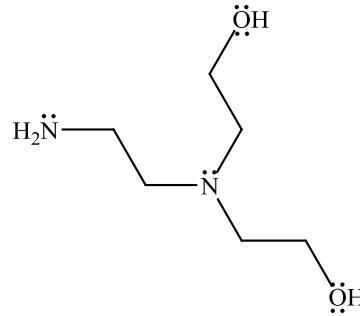
2.6. *N,N*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin (*N-bishydeten*) ligandı

Sıvı halde bulunan *N-bishydeten*'in özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Anonim 2013b).

Çizelge 2.1. *N-bishydeten*'in özellikleri

Kapalı Formül	$C_6H_{16}N_2O_2$ veya $H_2NCH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$
Molekül Ağırlığı	148,21 g/mol
Yoğunluk	1,069 g/ml
Renk	renksiz, şeffaf

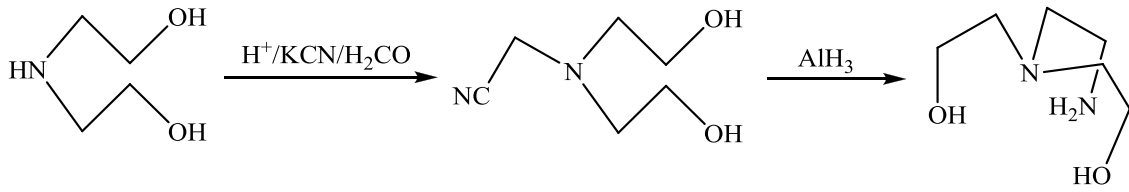
N-bishydeten, ikisi azot ve diğer ikisi oksijen olmak üzere toplam dört verici atoma sahip nötral bir liganttır (Şekil 2.21). *N-bishydeten*, ligand olarak kullanıldığında metallere değişik şekillerde koordine olmaktadır. Bu ligand, metallere üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunduran *N*- veya *O*- atomları üzerinden bir, iki, üç ve dört dişli ligand olarak bağlanabildiği gibi köprü oluşturacak şekilde de koordine olabilmektedir.



Şekil 2.21. *N-bishydeten*'in açık yapısı

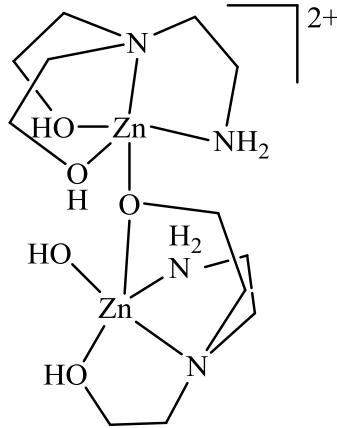
Yapılan literatür incelemesinde *N-bishydeten*'in kompleks sentezinde çok fazla kullanılmadığı görülmüştür. Bu ligandla ilgili yapılan birkaç çalışma aşağıda incelenmiştir.

Song ve ark., (2001) 2-hidroksi-*N*-(2-hidroksietil)etilamin'den yola çıkıp 2-Amino-*N,N*-bis(2-hidroksietil)etilamini (*N-bishydeten*) sentezleyerek bu ligandın asitlik sabitlerini bulmuşlardır (Şekil 2.22). Bu çalışmada, *N-bishydeten*'in iki asitlik sabiti değeri $3,2 \leq \text{pH} \leq 10,6$ aralığında potansiyometrik olarak sırasıyla $\text{p}K_{\text{HL}}^{\text{L}} = 9,78 \pm 0,05$ ve $\text{p}K_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{L}} = 5,04 \pm 0,02$ olarak belirlenmiş ve iki deprotonlama reaksiyonunun primer (R-NH_3^+) ve üçüncül ($\text{R}_3\text{-NH}^+$) amin gruplarından kaynaklandığı bildirilmiştir.



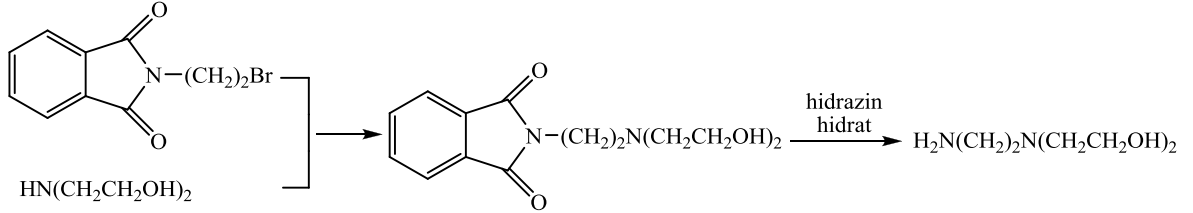
Şekil 2.22. 2-hidroksi-*N*-(2-hidroksietil)etilamin'den *N-bishydeten* sentezi

Ayrıca bu araştırmada, *N-bishydeten*'in Ni^{II} , Cu^{II} ve Zn^{II} iyonlarıyla M:L mol oranı 1:1 olan kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerin kararlılık sabitleri belirlenmiştir. Oluşturulan bu komplekslerden Ni^{II} ve Zn^{II} merkezli olanlarda *N-bishydeten*'in iki dişli (NH_2^- , N^-) ve Cu^{II} kompleksinde üç dişli (NH_2^- , N^- , O^-) ligand olarak davrandığı kararlılık sabitlerinden tahmin edilmiştir. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})]$ kompleksinin $3 \leq \text{pH} \leq 10$ aralığında kaydedilen bir seri UV spektrumlarından, spektrumların pH değişiminden etkilenmediği anlaşılmış ve Cu^{II} atomunun kare piramit yapısında olabileceği öngörülmüştür. Tek kristali elde edilen bir diğer kompleksin, $[\text{Zn}(\text{OH})(\mu-(\text{N-bishydeten-H})\text{Zn}(\text{N-bishydeten}))][\text{BF}_4]_2$, ise iki çekirdekli bir katyon olduğu X-ışını tek kristal analizi ile anlaşılmıştır. Bu komplekste *N-bishydeten*'in dört dişli ligand olarak davrandığı ve bu ligandın oksijen atomlarından birinin iki Zn^{II} iyonu arasında köprü oluşturduğu aktarılmıştır. Ayrıca, Zn^{II} iyonları çevresinin üçgen çiftpiramit geometride bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.23) (Song ve ark., 2001).



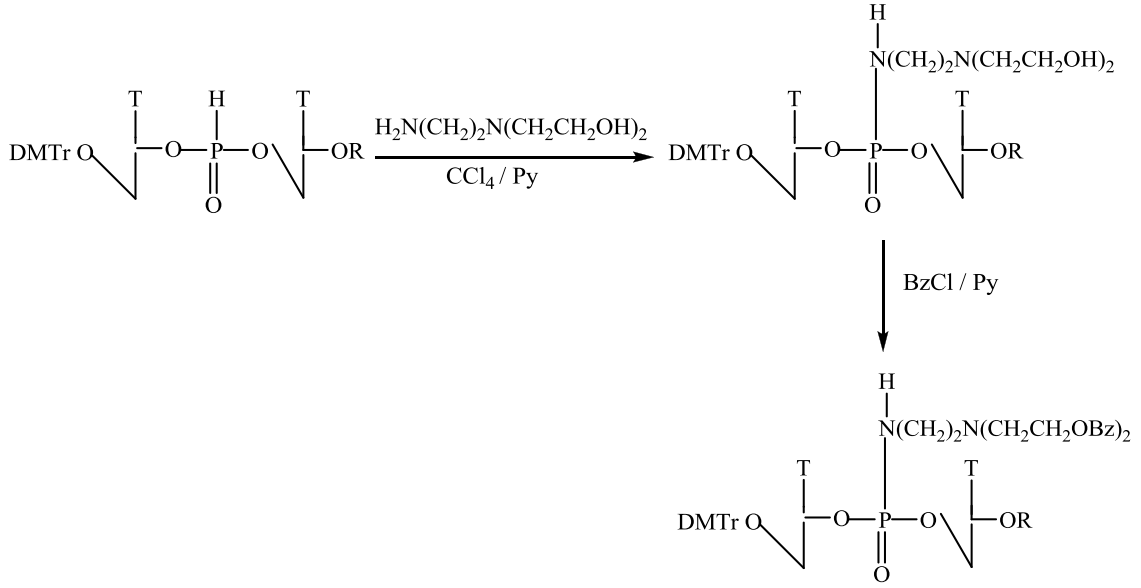
Şekil 2.23. $[\text{Zn}(\text{OH})(\mu\text{-(N-bishydeten-H)}\text{Zn}(\text{N-bishydeten}))]^{2+}$ katyon yapısı

Bir diğer çalışmada *N-bishydeten*, dinükleositlerin sentezlenmesinde ara basamak olarak kullanılmıştır (Asseline ve ark., 2003). Ligand, *N*-(2-bromoetil)ftalimid ile dietanolamin'in (1:9 oranında) reaksiyona girmesi ve ardından oluşan bu karışımın hidrazin hidrat ile muamelesiyle elde edilmiştir (Şekil 2.24).



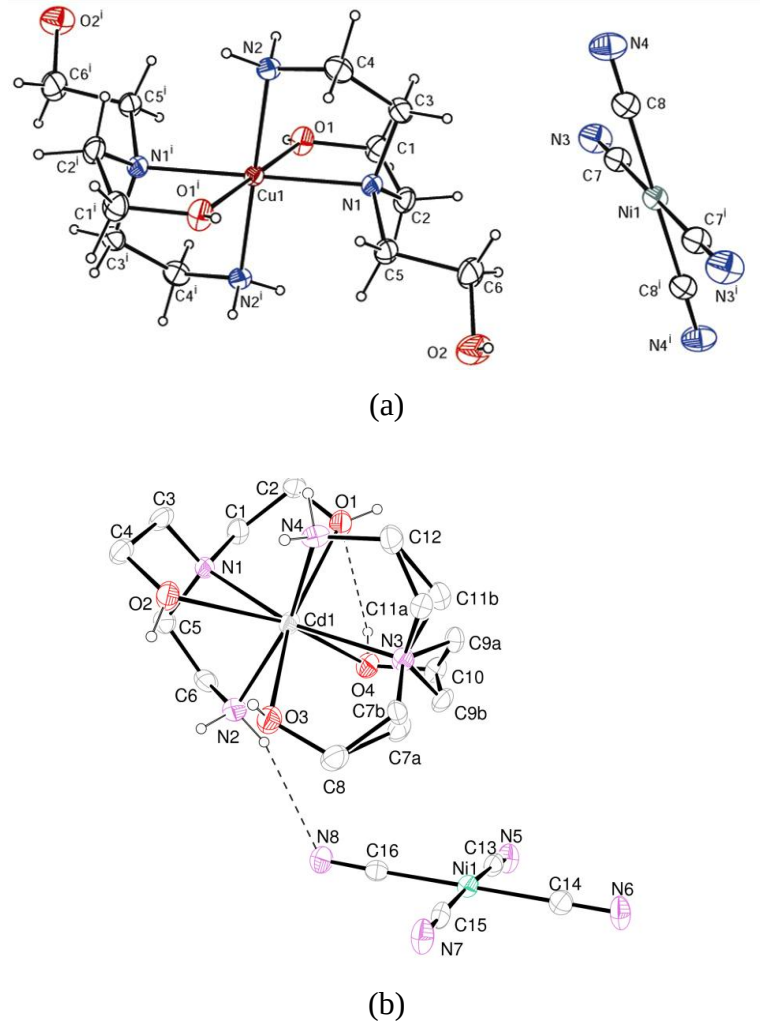
Şekil 2.24. *N-bishydeten*'in sentezi

Sentezi gerçekleştirilen *N-bishydeten*, dinükleosit-3'-H-fosfonatların CCl_4 , piridin ve benzen ile muamelesiyle bir çift dinükleosit oluşumuna katkı sağlamıştır (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. *N*-bishydeten kullanılarak elde edilen bir çift dinükleosit

Karadağ ve grubu (2012b) *N*-bishydeten'i, siyanido komplekslerinin sentezinde kullanılan ikincil metal (Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} ve Cd^{II}) iyonları koordinasyon kürelerinin tamamlanması amacıyla yardımcı ligand olarak kullanmışlardır. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Zn}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ve $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ siyanido komplekslerinin sentezlendiği bu çalışmada, kompleksler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu komplekslerden Cu^{II} ve Cd^{II} iyonu içerenlerin yapıları *XRD* yöntemiyle aydınlatılmış ve her iki kompleksin de anyon ve kation birimlerden oluşan monomerik yapıda oldukları tespit edilmiştir. Cu^{II} iyonunun *N*-bishydeten'in üç dişli ligand olarak davranmasıyla altı koordinasyon sayısına sahip olduğu görülürken, Cd^{II} iyonunun ise *N*-bishydeten'in dört dişli ligand olarak davranmasıyla nadiren görülen sekiz koordinasyonlu yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 2.26) (Aslan, 2008).



Şekil 2.26. (a) $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ve (b) $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ komplekslerinin molekül yapısı

2.7. Spektroskopik Yöntemler

Atomların ve moleküllerin yapısı ile ilgili bilgi edinmek için çok çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılır. Spektroskopi, elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşimini inceler. Bir madde, elektromanyetik dalga ile etkileştiği zaman üzerine düşen farklı dalga boylarındaki ışıklardan bazılarını soğurur. Bu özellik bize maddenin içyapısı hakkında birtakım bilgiler verir. Bu bilgileri elde etmek için çeşitli spektroskopik tekniklerden yararlanılır. Bu çalışmada, kızılötesi (IR) spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), Elektron Spin Rezonans (ESR) veya daha geniş bir ifade ile Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniklerinden yararlanılmıştır.

2.7.1. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

IR spektroskopisi, maddenin kızılötesi ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Molekülleri oluşturan atomlar sürekli hareket halinde oldukları için molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Bu titreşim sırasında atom veya atom grupları birbirlerine yaklaştıkça elektronları birbirlerini iter ve böylelikle titreşim hareketi oluşur. Bu titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur. Gerilme titreşimleri, eğilme titreşimlerinden daha büyüktür. Titreşim enerjisi ancak belirli değerler alabilir ve uygun frekanstaki foton absorpsiyonunun gerçekleşmesi için titreşim sırasında molekülde periyodik bir dipol momentin oluşması zorunludur (Yıldız ve ark., 1997).

IR bölgesi, $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ($15000\text{-}2500\text{ nm}$) aralığında yer almaktadır. Bu bölgenin $4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında, moleküldeki çeşitli fonksiyonel gruplara ait belirgin bantlar görülür. $1300\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığı ise tamamen moleküle özgü yapıdan etkilendiğinden bu frekans aralığına “*parmak izi bölgesi*” denir. Halojen veya ağır metal atomları ağır atom olduklarından bu metallere ait frekanslar da parmak izi bölgesinde gözlenir. Titreşim frekansını moleküldeki *HB*’ler, konjugasyon (çift bağlar) ve rezonans etkiler (Yıldız ve ark., 1997).

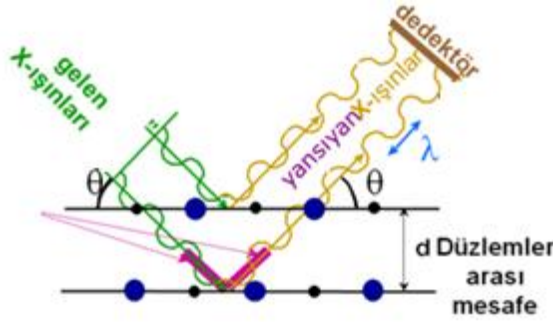
2.7.2. X-ışını Kırınımı (XRD)

XRD yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Diğer bir deyişle, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığın belirlendiği yöntemdir (Kabak, 2004).

X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. 1912’de M. Van Laue kristallerin X-ışını demeti karşısında üç boyutlu ağ

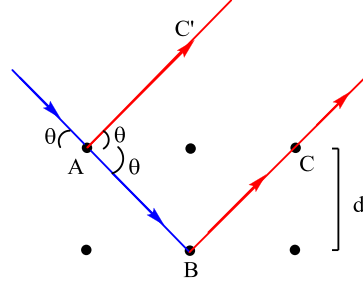
gibi davrandığını ileri sürmüştür. Bu görüş sayesinde, örgü parametreleri olarak adlandırılan sabitler yardımıyla birim hücre içerisindeki atomların konumlarını bulma olanağı doğmuştur (Kabak, 2004).

X-ışınları, kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalar olup, dalga boyu $0,1\text{\AA} < \lambda < 100\text{\AA}$ aralığındadır. Kristal üzerine gelen bu ışınlar, kristal tarafından soğurulur ve bunun sonucunda yansıyan X-ışınlarının şiddetinde bir azalma olur. X-ışınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki açığa (θ) bağlıdır (Şekil 2.27). (Kabak, 2004).



Şekil 2.27. Gelen ve yansıyan ışın arasındaki açı gösterimi

X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomlarıyla etkileşerek saçılır, saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir. William Lawrence Bragg, kristallerin paralel atom düzlemlerinden oluştuğunu göz önüne alarak gelen dalgaların her bir düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğradığını ileri sürmüştür. Birbiri üzerine dizili pek çok aynadan yansımaya uğrayan ışık girişim desenleri oluşur ve böylece geliş açısı yansıma açısına eşit olur. Yansımadan önce ve yansdıktan sonra aynı fazda olan X-ışınları yapıcı bir girişime uğrayarak aydınlık noktaları oluşturur. Komşu kristal düzlemleri arasındaki mesafe farkı (d) nedeniyle iki farklı ışın demeti hafifçe farklı uzunlukta yol kat ederler. AC' boyunca yansıtılan ve AB ve BC boyunca önce iletilip sonra yansıtılan ışın arasında $(AB + BC) - AC'$ büyüklüğünde bir yol farkı olacaktır (Şekil 2.28). Bu yol farkı, sadece dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda iki ayrı dalga aynı fazlı bir noktaya ulaşarak birbirini kuvvetlendirir ve yapıcı bir girişim meydana getirir (Eşitlik 2.2) (Anonim 2013c).



Şekil 2.28. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı

$$(AB + BC) - (AC') = n\lambda \quad (2.2.)$$

Şekil 2.28'e göre Eşitlik 2.3 ve 2.4 çıkarılabilir.

$$AB = BC = d/\sin\theta \quad \text{ve} \quad AC = 2d/\tan\theta \quad (2.3.)$$

$$AC' = AC \cdot \cos\theta = 2d/\tan\theta \cdot \cos\theta = (2d/\sin\theta \cos\theta) \cos\theta = 2d/\sin\theta \cos^2\theta \quad (2.4.)$$

İlgili eşitlikler birleştirildiğinde Bragg eşitliği olarak bilinen Eşitlik 2.5'e ulaşılır.

$$n\lambda = 2d/\sin\theta (1 - \cos^2\theta) = 2d/\sin\theta \sin^2\theta = 2d\sin\theta \quad (2.5.)$$

Bu yöntemin ayrı bir standarda ihtiyaç duymaması, kristale ait detaylı bilgiler vermesi, analiz sonucunda kullanılan örneğin kimyasal yapısına zarar vermemesi, özel düzeneklerle yüksek basınç ve/veya sıcaklık faz yapılarını belirleyebilmesi bu yöntemin avantajları arasında yer alır. Ancak, 50-250 μm büyüklüğünde ve optik olarak berrak tek kristallere ihtiyaç duyulması ise bu yöntemin dezavantajları arasında yer alır (Anonim, 2013d).

2.7.3. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi

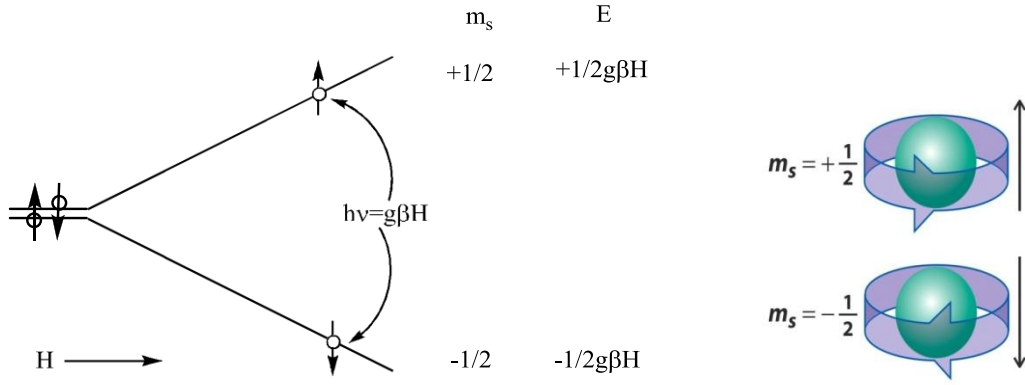
EPR spektroskopisi, atom ya da molekülde eşleşmemiş elektron spin(ler)inin mikrodalga bölgesindeki elektromanyetik ışıma (10^4 - 10^6 MHz) ile etkileşmesi sonucu yön değiştirmesi esasına dayanır. Burada temel nokta, incelenecek atom ya da

molekölün paramanyetik özellik göstermesi gerektiğidir. Atomik yapısında eşleşmemiş elektronu bulunan ve bu yüzden kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda manyetik alan çizgilerini çeken ve üzerinden kolayca geçmesini sağlayan maddelere *paramanyetik madde* denir (Yıldız ve ark., 1997).

EPR'de önemli olan sadece spin durumları arasındaki geçişlerdir. Spin geçişlerinde etkili olan tek kaynak dışarıdan uygulanan manyetik alan değildir. Paramanyetik merkezde meydana gelen yerel manyetik alanlarda spin geçişlerini etkileyen kaynaklardır. Bu yerel manyetik alanı oluşturan kaynaklar ise paramanyetik iyonun etkileştiği, spini sıfırdan farklı çekirdekler, elektronun yörüngesi ve yakınında bulunan diğer paramanyetik merkezlerdir. Dolayısıyla *EPR* yöntemiyle herhangi bir paramanyetik madde incelenebilir ve yapısı aydınlatılabilir. Ayrıca, paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiler verir (Çemberci, 2005).

2.7.3.1. Manyetik Alanda Serbest Elektronun Enerjisi ve Rezonans Şartı

Elektron ve çekirdeğin kendine has bir spini vardır ve spine sahip bir tanecik küçük bir mıknatıs gibi davranır. Atom manyetik alanın etkisinde değilse spinler rastgele yönelirken, kuvvetli manyetik alanla etkileşmesi neticesinde belirli yönelim kazanırlar. Paramanyetik özellik gösteren bir molekül kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda, spin açısai momentum kuantum sayısı $m_s \pm 1/2$ değerlerine sahip olur. Elektron spini, alanla etkileşerek alana paralel veya anti paralel olarak yönelir. Bu olay Zeeman yarılması olarak adlandırılır. Spin manyetik moment, alanla aynı yöneldiğinde düşük enerji düzeyi, zıt yöneldiğinde ise yüksek enerji düzeyine sahip olur ve Zeeman yarılmasında ortaya çıkan enerji düzeyleri $\pm \frac{1}{2}g\beta H$ değerlerini alır (Şekil 2.29). Eğer bu iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit mikrodalga düzeyinde bir enerji verilirse bu düzeyler arasında bir geçiş meydana gelir ve bu durum *EPR* spektrometresinde absorpsiyon çizgisi olarak kaydedilir. İki Zeeman düzeyi arasında geçiş olması için rezonans koşulu Eşitlik 2.6'da verilmiştir (Üstündağ, 2009; Yerli, 2002).



Şekil 2.29. Enerji düzeylerinin yarılmaları ve EPR geçişi

$$h\nu = g\beta H \quad (2.6.)$$

EPR spektrumundaki rezonans çizgilerinin şiddeti, genişliği, yarılmaları ve konumu özelliklerinden yararlanılarak eşleşmemiş elektronun yeri ve çevresi hakkında geniş bilgiler elde edilebilir (Çemberci, 2005).

EPR spektrumlarında çizgi genişliğini belirleyen esas olay sistemin durulma zamanıdır. Paramanyetik merkezde bulunan eşleşmemiş elektron bir dış manyetik alana konulduğunda belirli bir süre içinde kararlı hale ulaşır. Rezonans halinde bu kararlı hal bozulur ve alt enerji düzeyindeki elektronlar $h\nu$ enerjisini soğurarak üst düzeye çıkarlar. Bir süre sonra rezonans durumu ortadan kalkacak ve sistem tekrar denge durumuna dönmek isteyecektir. Bunun için de spinler aldıkları enerjileri komşu spinlere ve örgüye aktararak tekrar önceki kararlı duruma döneceklerdir. Bu olaya spin-spin ve spin-örgü etkileşmesi denir. Bu geri dönüş süresi durulma zamanı olarak belirlenir. Bu zaman paramanyetik merkeze bağlı olarak nano saniyelerden dakikalar mertebesine kadar değişiklik gösterebilir. Heisenberg belirsizlik ilkesine (eşdeğer biçimde Fourier analizine) göre durulma zamanı uzunsa enerji biriminde olan çizgi genişliği daha az olacaktır (Çemberci, 2005).

2.7.3.2. g faktörü

g faktörü, spektroskopik yarıлма faktörü ya da Landé faktörü olarak adlandırılır (Wertz ve Bolton, 1972). Dışarıdan uygulanan manyetik alan ile etkin manyetik alan arasındaki farkın bir göstergesi olarak ifade edilir ve paramanyetik merkezin elektronik yapısı hakkında bilgi verir. g değeri, saf spin için 2, saf yörünge için 1 değerini alırken gerçekte g faktörü her iki değerden de farklıdır. Serbest bir elektronun yörüngesi olmadığından ve elektron için rezonans şartı $h\nu=g\beta H$ olduğundan g değeri $g_e=2,0023$ 'tür. Paramanyetik bir merkezdeki bir elektron, hem spin hem de yörünge hareketine sahiptir dolayısıyla g değeri her ikisinden de etkilenir. Bu değerler o paramanyetik merkezin manyetik bir özelliğidir. Bu durumda spin-yörünge eşleşmesi ya da Russel-Saunders (L - S eşleşmesi) eşleşmesinin göz önüne alınması gerekmektedir. Bu etkileşimde toplam açısal momentum (J) bulunurken, her elektronun spin ve yörüngesel açısal momentumlarının toplanması gerekir (Eşitlik 2.7)

$$g = 1 + \frac{(J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1))}{2J(J + 1)} \quad (2.7.)$$

Kimyasal sistemlerde eşleşmemiş elektron tek bir atom üzerinde yer aldığından veya moleküllerdeki yörüngeleri işgal ettiğinden, g değeri bu yörüngelerden etkilenecek ve orbitalin özelliğini yansıtacaktır. Yani elektronun yörünge hareketinden kaynaklanan manyetik momentinden dolayı gelen katkı g değerini etkileyecektir. Bu durumda g değeri büyük çoğunlukla serbest elektron değerine kıyasla yükselecektir (Bıyık, 2006).

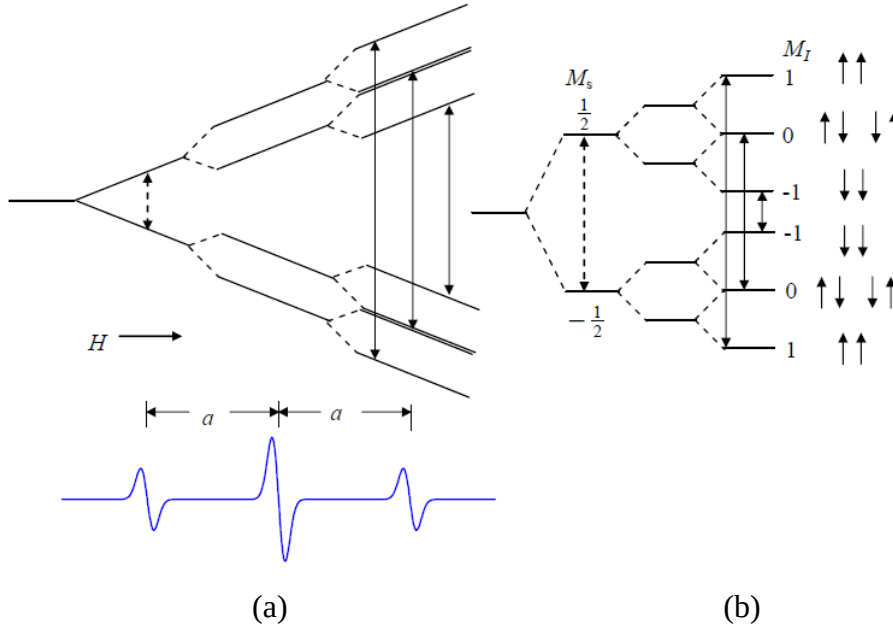
2.7.3.3. Aşırı İnce Yapı (a.i.y.) Etkileşmesi

Paramanyetik bir maddede eşleşmemiş elektron, sadece dış manyetik alanla etkileştiğinde EPR spektrumunda tek bir çizgi olduğu gözlenir. Böylece, kompleks ile ilgili olarak sadece g değeri hakkında bilgiye ulaşılabilir. Ancak, EPR spektrumlarının çoğunda birden fazla çizgi bulunur ve bu da gösterir ki eşleşmemiş elektron farklı etkileşimlerde de bulunuyor. Eşleşmemiş elektrona sahip paramanyetik bir molekülde

spini sıfırdan farklı çekirdekler varsa elektron bu çekirdeklerle etkileşir. Kütle ve atom numaralarına göre değerlendirilirse çekirdek spinleri üç gruba ayrılabilir. Bunlar;

- I. Kütle numarası ve atom numarası çift olan bütün çekirdekler için, $I = 0$,
- II. Atom numarası tek ve kütle numarası çift ise $I = 1, 3, 5, \dots$ şeklinde bir tamsayı,
- III. Kütle numarası tek ise $I = 1/2, 3/2, \dots$ şeklinde kesirli sayıdır.

Bu durumda, yakınında spini $I=1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ değerlerinden birine sahip çekirdek bulunan eşleşmemiş elektron, hem dışarıdan uygulanan bir manyetik alanın etkisinde hem de çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alanın etkisinde kalacaktır. Dolayısıyla toplam manyetik alan $H_t = H_0 + H_y$ olur. Burada H_0 , dışarıdan uygulanan, H_y ise çekirdeğin oluşturduğu manyetik alandır. Sonuç olarak, eşleşmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye, *aşırı ince yapı etkileşmesi* (a.i.y.) denir. Hem sıvı ve gazlarda, hem de katı ve tek kristallerde sabit değerde aşırı-ince yapı etkileşmesi gözlenir. Bu durum, çekirdek ve elektron spinleri arasındaki dipolar etkileşme yanında sabit bir etkileşmenin de olduğunu gösterir. Yani, a.i.y. anizotropik (yönelime bağlı) veya izotropik (yönelimden bağımsız) olabilir. A.i.y. etkileşmelerini ifade eden A tensörü, iki *EPR* çizgisinin tepe noktaları arasında ki mesafenin Gauss cinsinden değeridir. Durgun manyetik alanda, çekirdek spinin elektron spin manyetik momenti ile etkileşmesiyle $2I+1$ tane izinli yönlenmeyi gösteren bir *EPR* spektrumu meydana gelir (Şekil 2.30). İzinli *EPR* geçişleri bütün çekirdekler için $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta M_I = 0$ seçim kurallarını sağlamalıdır (Üstündağ, 2009).



Şekil 2.30. (a) sabit frekansta ve (b) sabit alanda, $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta M_I = 0$ koşulunu sağlayan izinli geçişler

2.7.3.4. A.i.y. ve g Faktörlerinin Belirlenmesi

Ölçümlerden elde edilen a.i.y. yarılmalarının esas eksen değerleri A_1, A_2, A_3 olarak adlandırılırsa bunların ortalama değeri hesaplanır. Elde edilen bu değer, izotropik a.i.y. yarılmasıdır. A.i.y. yarılmalarının esas eksen değerlerinin, A_1, A_2, A_3 , her üçü de birbirine eşit olabilir veya her üçü de farklı olabilir. Bunların dışında ikisi eşit birisi farklı olursa bu durumda a.i.y. yarılmaları eksensel simetriye sahiptir (Çemberci, 2005).

g faktörü belirlenirken öncelikle birbirine dik x, y, z eksen takımı seçilir. Bu işlem, kristalin dış görünüşüne bakılarak kolaylıkla yapılabilir. Kristal düşey eksen (mesela z) etrafında ya da mıknatıs kristal etrafında döndürülür. Böylece manyetik alan xy düzlemi etrafında döndürülmüş olur ve bir dizi değerler elde edilir. Benzer biçimde, bu ölçümler alana dik diğer düzlemlerde de (yz ve zx) yapılır. Doğal olarak kristal, bu düzlemlere dik olan eksen etrafında dönmektedir. Bu ölçümlerden x, y, z eksen sistemlerinde, g ve A tensörlerinin eleman değerleri türetilir (Yerli, 2002).

g faktörünün esas eksen değerlerinin üçü birbirinden farklı olabilir ya da birbirine eşit olabilir. g faktörü değerleri farklı olduğunda anizotropik, eşit olduğunda ise izotropik olur. Bunların yanında bazı radikallerin özel yapılarından ötürü, g faktörünün esas eksen değerlerinden ikisi birbirine eşit birisi farklı olabilir. Bu durumda g faktörü eksensel simetri gösterir. Simetri eksenine paralel doğrultuda ölçülen esas eksen değeri $g_{//}$, bu eksene dik olan diğer iki eşit değer de $g_{\perp}$ olarak gösterilir. İki esas g değeri eşit olduğunda z eksenindeki g değeri paralel ($g_{//}$) olarak seçilirken, diğer eksen değerleri (x ve y) g dik ($g_{\perp}$) olarak gösterilir. Belirli moleküler geometriye sahip izotropik sistemlerin eksensel simetrik g değerleri vermeleri beklenir. $g_x \neq g_y \neq g_z$ değerlerine sahip paramanyetik merkezler rombik simetri özelliği gösterir. Rombik g değerleri veren nokta grubu simetrileri Çizelge 2.2’de görülmektedir (Bıyık, 2006).

Çizelge 2.2. Bazı nokta grubu simetrileri ile g değerleri arasındaki ilişki

Anizotropluk (g)	Nokta grupları	Simetri
$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$	O_h (Oktaedral), T_d (Tetrahedral)	Kübik
$g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ ($g_{//}$, $g_{\perp}$)	C_{4v} (Kare piramit), C_{3v} (Üçgen piramit), D_{2d} (Genişlemiş veya uzamış tetrahedral), D_{4h} (Kare düzlem)	Eksensel
$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$	C_{2h} (Açısal bozulmuş düzlem, MA_2B_2), C_{2v} (XMA_2B_2 kare piramit), D_{2h} (MA_2B_2 kare düzlem), C_2 , C_s , C_i , C_1	Rombik

2.7.3.5. Geçiş Metal İyonları

EPR çalışmalarında, $3d$, $4d$, $5d$, $4f$ ve $5f$ gruplarının üyeleri olan geçiş metal, nadir toprak ve aktinit iyonlarının önemli bir yeri vardır. Bilinen 106 elementten yaklaşık olarak 55’i bu serilere aittir. Bu elementlerin d veya f yörüngeleri kısmen doludur. Geçiş metal elementlerinin elektron spinleri $S=1/2$ ile $S=7/2$ aralığında değişiklik göstermektedir (Rao ve ark., 1968; Kasthurirengan ve Soundararajan 1975; Satyanarayana, 1986; Viswanath ve Radhakrishna, 1991).

EPR'de geçiş metal iyonlarının geniş ölçüde incelenmesinin ana sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Yerli, 2002):

- Bu iyonların koordinasyon çevrelerinin simetrilerinin ve geometrilerinin çok sade olması ve elektronik teorilerinin çok kolay bir şekilde açıklanması,
- İyonların yapıya kolayca sokulabilmesi ve kararlılıklarının çok iyi olması,
- Geçiş-metal iyonlarının özelliklerini yorumlama becerisi, ilgili enerji terimlerinin doğru sıralanmasında yatmaktadır. Bu enerjiler elektronlar arası itme, spin-yörünge etkileşmesi ve Zeeman enerjileridir. Genel olarak Zeeman terimi diğerlerine kıyasla daha küçüktür. Spin-yörünge enerjisi, itme terimi ile kıyaslandığında periyodik tablonun üst yarısındaki iyonlar için küçük olma eğilimindedir; ancak f elektronlu sistemlerde büyük öneme sahiptir.
- Geçiş elementlerini, *EPR* ya da diğer teknikler yönünden, ilginç bir inceleme konusu haline getiren bir sebep de değişken değerlikleridir. Bu özellik, dolu olmayan elektron kabuklarının bir karakteristiğidir. Örneğin, Fe'nin II ve III yükseltgenme basamakları arasında değişme eğilimi, biyolojik yükseltgenme-indirgenme sistemlerinde, elektron transferi için olanak sağlar. Aşır ınce yapı yarılmasının gözlenmesi böylesi bir ortamda merkez çekirdeğin tanımlanmasına yardım edebilir.

2.8. Manyetizma

Manyetizma, M.Ö. 2000'li yıllarda ilk olarak antik Yunanlılar tarafından Magnesia bölgesinde keşfedilmiş ve Çinliler tarafından pusula yapımında kullanılmıştır (Mattis, 1981). Pusulanın icadıyla manyetik bileşimlerin kullanıldığı cihazlara olan ilgi gittikçe artsa da bu alanla ilgili çalışmalar 19. yy sonrasında Faraday tarafından başlatılmış, Curie, Weiss, Pascal ve Lewis tarafından da geliştirilmiştir. Manyetik maddelerin sürtünmesiz mil yatakları, medikal aletler, manyetik ayırıcılar, hoparlör, mikrofon, elektrik düğmeleri, sensörler, veri toplama cihazları, motor ve jeneratör gibi cihazlarda kullanılması bu maddelerin uygulama alanlarını genişletmiş ve bu alandaki çalışmalara hız kazandırmıştır (Miller ve Epstein, 1994).

Bütün maddeler manyetik özelliğe sahiptir ve maddelerin manyetik özelliklerini inceleyen bilim dalına *manyetokimya* adı verilir. Manyetizma, maddenin bir manyetik alan tarafından itilmesi ya da çekilmesi olarak tanımlanır. Bir maddenin manyetizasyonu ise, birim hacme düşen net manyetik dipol moment olarak ifade edilir. Manyetizasyon değeri vektörel bir büyüklük olarak Eşitlik 2.8'deki gibi yazılabilir (Anonim, 2013e).

$$M = \mu_{net}/V \quad (2.8.)$$

Eşitlikte M , manyetizasyon; μ_{net} , net manyetik dipol moment; V , birim hacmi simgelemektedir.

Herhangi bir maddenin manyetik özelliği, maddede bulunan elektronların hem spin hem de orbital manyetik momentlerinin (μ_s ve L) bir dış manyetik alandan etkilenmesi ile belirlenir. Yani herhangi bir atom veya iyonun manyetik özellikleri bu iki momentin bileşiminden kaynaklanır (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

Dalga mekaniğine göre, n tane eşleşmemiş elektrona sahip bir atom veya iyonun spin manyetik moment, μ_s , Bohr Magneton (μ_B) cinsinden Eşitlik 2.9 ile verilir.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad (2.9.)$$

Spin manyetik moment eşitliğine orbital katkısı da içeren orbital manyetik moment eklenince Eşitlik 2.10 oluşur. Temel haldeki atom veya iyonun spin açısal momentum kuantum sayısı S , toplam orbital açısal momentum kuantum sayısı da L ile gösterilmiştir (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (2.10.)$$

Atom, iyon ve moleküllerin çeşitli d elektron yapıları için, gözlenen manyetik moment değerlerinin genel olarak μ_s değerlerine oldukça yakın olduğu, orbital açısal

momentumun manyetik momente beklenen oranda bir etki yapmadığı görülmüştür. Bu durum, orbital açısal momentumun bastırılması (sönümlendirilmesi) olarak adlandırılır. Bu gözlemlerde, deneysel manyetik moment değerlerinin μ_s değerlerinden daha büyük olduğu ancak μ_{S+L} değerlerine nadiren ulaştığı anlaşılmıştır. Bunun nedeninin, metal iyonlarının çevrelerinde bulunan diğer atom, iyon ve moleküllerin elektrik alanlarının, elektronların orbital hareketini kısmen veya tamamen bastırabildiğinden, toplam manyetik momente orbital katkısının da kısmen veya tamamen bastırılmış olmasıdır. Orbital katkısının olabilmesi için, orbitalin bir eksen etrafında hareketinin olması gerekir. Orbital hareketinin gerçekleşebilmesi için;

- I. Bir eksen etrafındaki dönme işlemi ile iki orbital birbirine dönüşebilmeli (çakışabilmeli),
- II. Bu iki orbital aynı enerjili olmalı,
- III. Birbirine dönüşecek iki orbitalde paralel spinli birer elektron bulunmamalıdır (Pauli dışlama prensibi).

Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomun eş enerjili d orbitallerinden; $d_{x^2-y^2}$ orbitali z eksenini etrafında 45° dönerse d_{xy} orbitaline, d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ise sırasıyla x , y ve z eksenleri etrafında 90° döndürülürse birbirlerine dönüşürler. Ligand alan, bu eş enerjili d orbitallerini Δ kadar yardığından II kuralını ihlal eder ve merkez atomun bazı d orbitallerinin birbirine dönüşümünü, yani eksenler etrafındaki orbital hareketini engeller ve böylelikle manyetik momente orbital katkısını bastırmış olur. Manyetik momente orbital katkısının bastırılmadığı elektronik düzenlemeler; yüksek spinli oktahedral yapılarda $d^1 (t_{2g}^1)$, $d^2 (t_{2g}^2)$, $d^6 (t_{2g}^4)$, $d^7 (t_{2g}^5)$, düşük spinli oktahedral yapılarda $d^4 (t_{2g}^4)$, $d^5 (t_{2g}^5)$ ve tetrahedral yapılarda $d^3 (t_2^1)$, $d^4 (t_2^2)$, $d^8 (t_2^4)$, $d^9 (t_2^5)$ şeklindedir. μ_L katkısının önemli olduğu bu oktahedral yapılar T_{1g} ve T_{2g} , tetrahedral yapılar ise T_1 ve T_2 temel hal terimlerine sahiptir (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

Bazı hallerde, orbital açısal momentumun tamamen bastırılacağı ve sadece spin manyetik momentin söz konusu olabileceği düşünülürse de, bu sistemlerin spin manyetik momentten az çok saptığı görülür. Bunun sebebi, spin ve orbital momentumların bağlaşımı olarak adlandırılan LS veya Russell-Saunders bağlaşımıdır.

Bu durum, d^3 ve d^8 elektron düzenlenmesindeki oktahedral ve d^7 elektron düzenine sahip tetrahedral yapılarda gözlemlenmiştir. LS bağlaşımı sonucu, yeni bir kuantum sayısı (J) ele geçer ve manyetik moment BM cinsinden bu kuantum sayısı eklenerek hesaplanır (Eşitlik 2.11). Eşitlik 2.12’de Landé eşitliği olarak bilinen g değeri verilmiştir.

$$\mu = g\sqrt{J(J+1)} \quad (2.11.)$$

$$g = 3/2 + ([S(S+1) - L(L+1)])/(2J(J+1)) \quad (2.12.)$$

LS bağlaşımı, d elektron sayıları beşten az olan sistemlerde spin manyetik moment değerlerinde bir miktar azalmaya neden olurken, d elektron sayısı beşten fazla olanlarda ise spin manyetik değerlerini arttırır (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

2.8.1. Manyetik duyarlık (Alınganlık, Suseptibilite, χ)

Manyetik alana konulan bir maddenin içerisinde geçen manyetik alan yoğunluğundaki değişim, o maddenin manyetik duyarlığı olarak adlandırılır. Diğer bir deyişle, manyetik alana konan maddenin manyetikleşme derecesidir ve boyutsuz bir büyüklüktür. Manyetik alan yoğunluğundaki değişim ne kadar fazla ise maddenin manyetik duyarlığı da o denli yüksektir. Manyetik duyarlığın ölçülmesinde, Gouy terazisi, Faraday yöntemi ve NMR tekniği kullanılmaktadır (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

$$\chi = M/H \quad (2.13.)$$

Eşitlik 2.13’te χ , manyetik duyarlığı; M , manyetizasyon; H , uygulanan manyetik alanı simgelemektedir.

Manyetik duyarlık, manyetik alanda bir maddeye etki eden kuvvet ölçülerek belirlenir ve molar duyarlık ile belirtilir. Molar manyetik duyarlık (χ_M), gram manyetik duyarlık (χ_g) ve molekül ağırlığı (M) çarpımından elde edilir (Eşitlik 2.14).

$$\chi_M = \chi_g \times M \quad (2.14.)$$

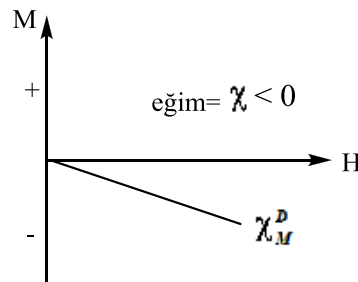
Bir örnek için toplam molar manyetik duyarlık, diyamanyetik ve paramanyetik bileşenlerin toplamı olarak ifade edilebilir (Eşitlik 2.15) (Lefebvre, 2008).

$$\chi_{M_{Toplam}} = \chi_M^D + \chi_M^P \quad (2.15.)$$

Molar manyetik duyarlık, maddelerdeki diğer atomların diyamanyetik katkısını da içermektedir. Ölçüm sonuçlarından elde edilen molar manyetik duyarlık gerçek değerinden daha küçüktür. Bu nedenle bileşikteki iç kabuk elektronları, ligandlar veya atomlar için diyamanyetik düzenlemeler yapılmalı ve molar duyarlık değerine ilave edilmelidir (Eşitlik 2.16) (Anonim 2013f).

$$\chi_M \text{ (düzeltilmiş)} = \chi_M^D + \chi_M^P \text{ (iç kabuk elektronları)} + \chi_M^D \text{ (ligand)} + \chi_M^D \text{ (diğer)} \quad (2.16.)$$

Diyamanyetik duyarlık, (χ_M^D); atom veya molekül orbitallerinde bulunan eşleşmiş elektronların uygulanan manyetik alanla etkileşmesi sonucu oluşur. Tüm maddelerin ortak özelliği olan diyamanyetik duyarlık, sıcaklıktan bağımsızdır ve kompleksin moleküler ağırlığına bağlı olarak genellikle -10^{-6} ile $-10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ aralığında değişebilen negatif bir değere sahiptir (Şekil 2.31) (Lefebvre, 2008).

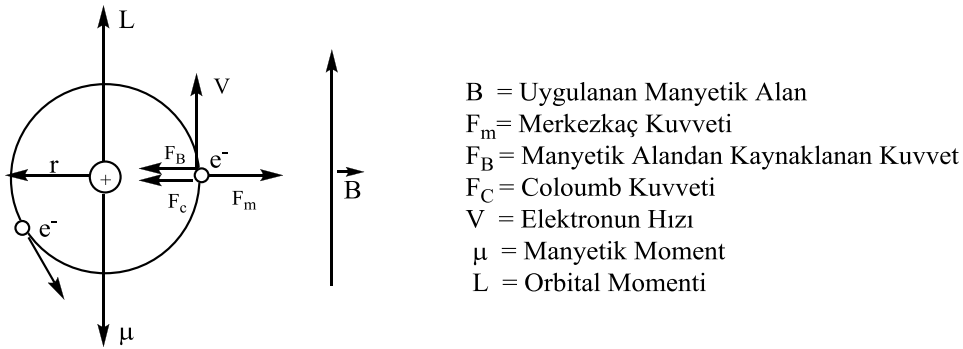


Şekil 2.31. Diyamanyetik duyarlığa ait manyetizasyon-manyetik alan eğrisi

Diyamanyetik maddeler, atomları sürekli manyetik dipol momente sahip olmayan ve dış manyetik alan tarafından itilen maddelerdir. Diyamanyetik maddede manyetik alan yoğunluğunda bir azalma olur ve maddedeki tüm elektronlar eşleşmiş durumdadır.

Eşleşmiş elektronların orbital hareketinden kaynaklanan bu özellik, hidrojen atomu hariç, tüm maddelerde bulunan ortak bir özelliktir. Ancak, bu özellik, diğer manyetik özelliklerden biri var olduğunda gölgelenir (Lefebvre, 2008).

Diyamanyetik maddelerde birbirine zıt spinli iki elektron vardır.



Şekil 2.32. Elektron spinini manyetik alanla aynı yönde olduğunda elektrona etki eden kuvvetler

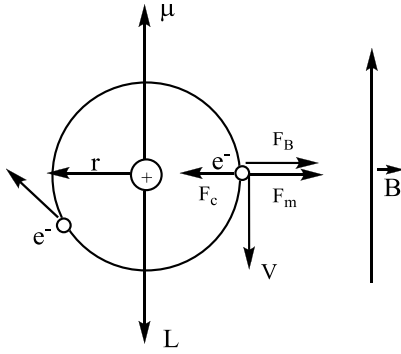
Diyamanyetik bir maddede, dış manyetik alan uygulanmaması durumunda elektrona etki eden F_m ve F_C kuvvetleri birbirine eşittir. Ancak, Şekil 2.32’de görüldüğü gibi elektronun hareket yönüyle aynı yönde bir manyetik alan uygulanması durumunda oluşan F_B kuvvetinin dengelenmesi için F_m kuvvetinin artması gerekir (2.17).

$$F_m = F_B + F_C \quad F_m = m \cdot v^2 / r \quad (2.17.)$$

F_m ’nin artması elektron hızının da (v) artması anlamına gelir. Elektron hızı arttıkça birim zamanda geçen yük miktarı (akım, I) ve dolayısıyla manyetik momentte artar.

$$M = I \cdot A \quad \mu = -(e/2 \cdot m_e) \cdot L \quad (2.18.)$$

Eşitlik 2.18’deki “ - ” işareti, μ ile L ’nin yönlerinin birbirlerine ters olduğunu göstermektedir.



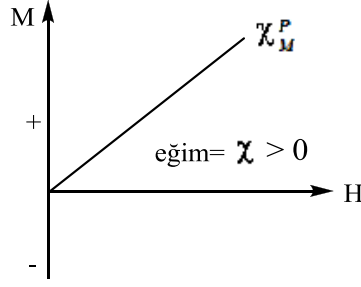
Şekil 2.33. Elektron spini manyetik alanla zıt yönde olduğunda elektrona etki eden kuvvetler

Uygulanan manyetik alanla ters spinli olan elektron düşünüldüğünde (Şekil 2.33) bu kez F_B kuvvetinin dengelenmesi için F_m kuvvetinin azalması gerekir.

$$F_C = F_B + F_m \quad (2.19.)$$

F_m 'nin azalmasıyla v de düşer. v azaldığından I ve dolayısıyla μ de azalır (Eşitlik 2.19). Zıt yönlü bu iki elektronun manyetik momentleri toplandığında uygulanan dış manyetik alanla zıt yönde net bir dipol moment oluşur. Bu momentten dolayı diyamanyetik maddeler manyetik alan tarafından zayıfça itilir.

Paramanyetik duyarlık, (χ_M^P); paramanyetik madde, birbirinden bağımsız ve manyetik alana göre serbest yönelen manyetik momentleri içeren bir sistem olarak tanımlanır. Paramanyetik duyarlık, 10^{-2} ile 10^{-4} aralığında küçük ve pozitif değere sahiptir ve maddedeki eşleşmemiş elektronların varlığından kaynaklanır (Şekil 2.34). Paramanyetik maddeler, eşleşmemiş elektronlardan dolayı manyetik alan tarafından zayıfça çekilirler. Uygulanan manyetik alanla etkileşen eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik artar ve manyetik alan kaldırıldığında bu özellik yok olur. Eşleşmemiş elektrona sahip metal iyonları içeren maddelerde paramanyetik katkı, genellikle χ_M^D 'nin en az iki katı büyüklüğündedir yani daha kuvvetlidir. Bu nedenle, hem eşleşmiş hem de eşleşmemiş elektron içeren bir madde, manyetik alana konulduğunda manyetik alan tarafından çekilir ve paramanyetik olarak davranır (Lefebvre, 2008).



Şekil 2.34. Paramanyetik duyarlığa ait manyetizasyon-manyetik alan eğrisi

İdeal bir paramanyetik sistem için, manyetik duyarlığın (χ_M), mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından bulunmuştur. Bu bağıntı Curie Kanunu olarak bilinir. Bu eşitlik, manyetik alan varlığında manyetik moment ile termik hareketler sonucu serbest yönelme olasılığı arasındaki rekabeti gösterir. Eşitlik 2.20’de, N_A , Avagadro sayısı; g , Lande faktörü, μ_B , Bohr magneton sabiti ($4,6686 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$); k_B , Boltzmann sabiti ($0,6950 \text{ cm}^{-1} \text{K}^{-1}$); S , toplam spin değeridir. C parametresi ise Curie sabiti olarak bilinir (Lefebvre, 2008).

$$\chi_M = C/T \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (2.20.)$$

Paramanyetik bir sistemde, Curie eşitliğinden, $\chi_M T$ ‘nin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilen eğrisinde sabit bir değer vermesi gerektiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, manyetik duyarlık çalışmaları ile ilişkilendirilen etkin manyetik moment (μ_{eff}) değerinin de bahsedilmesi yaygın bir durumdur. Bu durum Eşitlik 2.21’de gösterilmiştir. Eşitlikteki μ_{eff} değerinin birimi cgs birim sistemine göre Bohr Magnetondur (Lefebvre, 2008).

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B \chi_M T}{N_A \mu_B^2}} = 2,828 \sqrt{\chi_M T} \quad (2.21.)$$

Paramanyetik bir sistem için μ_{eff} ’in sıcaklıkla doğru orantılı olması beklenir. Tek spinli paramanyetik bir sistemin etkin manyetik momentini Eşitlik 2.22 kullanılarak tahmin edilebilir. Eşitlikteki g değeri, tek spin değerini hesaplamak için genellikle 2 olarak kabul edilir (Lefebvre, 2008).

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} \quad (2.22.)$$

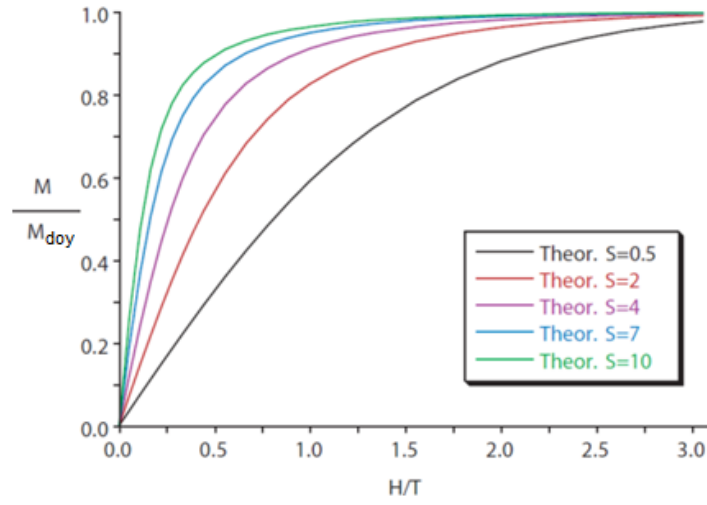
İdeal bir paramanyetik sistem için manyetizasyonun alana bağımlılığı, Brillouin fonksiyonu, $B_S(y)$, ile açıklanır (Eşitlik 2.23). Bu fonksiyon, paramanyetik bir maddenin uygulamalarda sabit sıcaklıkta ve farklı manyetik alanlarda spin durumlarını belirlemek için kullanılmaktadır. $B_S(y)$ ve y değerleri, Eşitlik 2.24'teki gibi tanımlanmıştır (Lefebvre, 2008).

$$M = N_A g \mu_B S B_S(y) \quad (2.23.)$$

$$B_S(y) = \left[\frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) \right] - \left[\frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right) \right]$$

$$y = \frac{g \mu_B S H}{k_B T} \quad (2.24.)$$

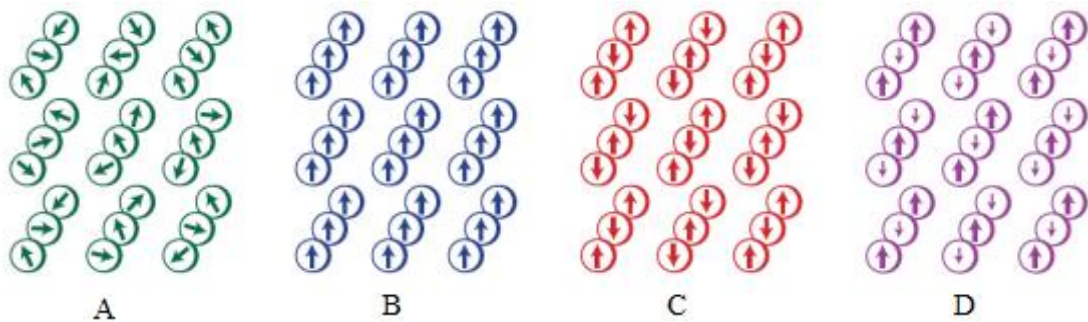
Brillouin analiz yönteminde bir maddenin spin durumunu belirlemek için, maddenin kimyasal bileşiminin tam olarak bilinmesine gerek yoktur. Burada spin durumu, maddenin doymuş manyetizasyonu ve uygulanan alana karşı gösterdiği manyetizasyondan anlaşılmaktadır. İdeal paramanyetik maddeler için çeşitli manyetik spin durumlarını gösteren bir Brillouin fonksiyonu eğrisi Şekil 2.35'te verilmiştir (Carlin, 1986; Kahn, 1993; Miller ve Epstein, 1994; Turnbull ve ark., 1996).



Şekil 2.35. Paramanyetik maddelerde çeşitli S durumları için Brillouin eğrileri

2.8.2. Manyetik Etkileşimler

Manyetik alanın ya da Curie eşitliğindeki sıcaklığın fonksiyonu olarak tahmin edilen değerlerden sapmaların gerçekleşmesi, sistemdeki manyetik momentler arasında manyetik etkileşimlerin varlığına işaret eder. Manyetik momentlerin yönelimine göre bu etkileşimler maddenin manyetik davranışını belirler. Manyetik davranış, mutlak sıfır değerinde komşu manyetik momentlerin birbirleriyle nasıl etkileştiklerini tanımlamaktadır. Bir maddenin manyetik davranışı genellikle manyetizmanın başlıca dört sınıfından biriyle tanımlanabilir. Bunlar, paramanyetizma, ferromanyetizma, antiferromanyetizma ve ferrimanyetizma olarak sıralanabilir (Maurer, 2003) (Şekil 2.36).



Şekil 2.36. (A) Paramanyetik, (B) Ferromanyetik, (C) Antiferromanyetik ve (D) Ferrimanyetik sistemler için manyetik momentlerin yönelimi

Paramanyetizma: elektronların spin ve orbital hareketleri bu manyetizmayı doğurur. Paramanyetik bir maddede her bir tek elektron spinini diğerlerinden bağımsızdır ve dışarıdan uygulanan bir manyetik alan ile kolaylıkla yönlendirilebilir (Şekil 2.36 (A)). Ancak, bu yönlenme zayıftır ve sistemde manyetik alan kaldırıldığında manyetik momentlerin rastgele dağılımı eski konumuna gelir, yani manyetizma yok olur. Eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik artar. Gerçek paramanyetik maddeye çok az rastlanırken, birçok madde çok düşük sıcaklıkta farklı manyetik davranış sergiler (Maurer, 2003).

Ferromanyetizma: komşu manyetik spinlerin paralel olduğu ve aynı yöne yönelmesiyle net manyetik momentin büyük ve pozitif bir değerde olduğu manyetizma türüdür (Şekil 2.36 (B)). Bu durumda net bir manyetik moment elde edildiğinden dolayı kalıcı bir mıknatıslanma oluşumu meydana gelmektedir. Bu türdeki manyetizma, paramanyetizmanın 1000 katı daha büyük bir değere sahiptir. Paramanyetiklikten farklı olarak ferromanyetizmada uygulanan alan kaldırıldığında bile net bir manyetik moment gözlenir. Yani, ferromanyetik bir madde, belirli bir sıcaklığın (Curie sıcaklığı) altında kalıcı manyetik özellik gösterir (Maurer, 2003).

Antiferromanyetizma: atom veya iyonlara ait manyetik spinlerin antiparalel olarak yönelmesi sonucu manyetik momentlerin birbirlerini yok ettiği, net manyetik momentin sıfır olduğu bir manyetizma türüdür (Şekil 2.36 (C)). Bu manyetizma, en sık gözlenen manyetik davranış türüdür (Maurer, 2003).

Ferrimanyetizma: antiferromanyetizmanın özel bir halidir ve kristal içindeki iyonların komşu manyetik spinleri farklı büyüklükte antiparalel olarak yönelmiştir (Şekil 2.36 (D)). Komşu spinlerin farklı büyüklükte olmasıyla manyetik momentler birbirlerini tamamen yok etmemiştir ve net manyetik moment mevcuttur. Çizelge 2.3'te bazı manyetizmalara ait manyetik duyarlık değerleri verilmektedir (Maurer, 2003).

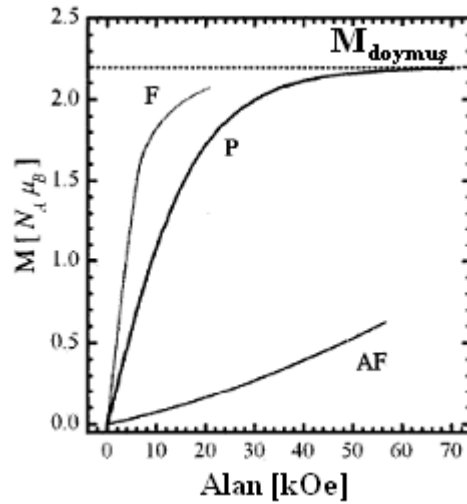
Çizelge 2.3. Bazı manyetizmaların manyetik duyarlılıkları

Manyetizma	χ değeri
Paramanyetizma	küçük ve pozitif
Ferromanyetizma	büyük ve pozitif
Antiferromanyetizma	küçük ve pozitif
Diyamanyetizma	küçük ve negatif

Antiferromanyetik etkileşimler, paramanyetik sisteme göre daha küçük bir manyetizasyon gözlenmesine neden olur. Paramanyetik ve ferromanyetik etkileşimler arasında ise oldukça büyük bir farklılık mevcuttur. Ferromanyetik maddelerde paramanyetik maddelere nazaran yüksek sıcaklık ve orta değerde manyetik alanda daha büyük bir manyetizasyon gözlemlenir (Çizelge 2.4). Bu etkileşimlerin, manyetizasyon üzerine olan etkilerinin artan alan şiddetine karşı değişimi Şekil 2.37’de gösterilmiştir (Anonim 2013f).

Çizelge 2.4. Paramanyetizma ve ferromanyetizmaya ait manyetizasyon değerleri

	H_{doy} (Tesla)	T (K)	χ ($10^{-8} \text{ m}^3 / \text{kg}$)
paramanyetizma	>10	<<100	~50
ferromanyetizma	~ 1	~300	1000-10000

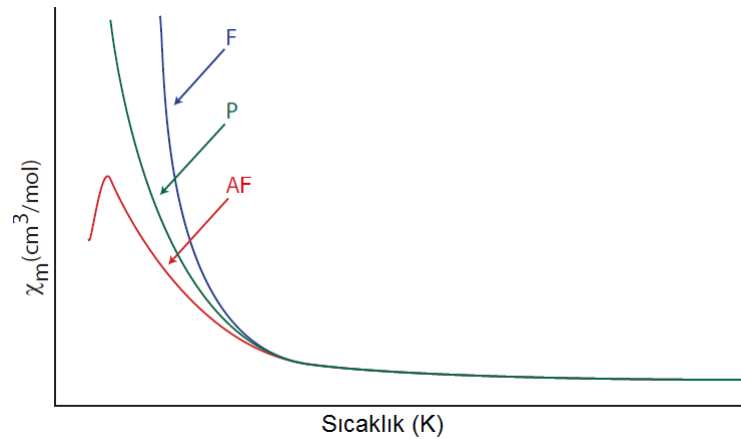


Şekil 2.37. Ferromanyetik (F), paramanyetik (P), ve antiferromanyetik (AF) etkileşimlerin manyetizasyon üzerine olan etkileri

Isı enerjisi, rastgele yönlenmiş spinlerin aynı yöne yönlenmesini sağlar. Bu sebeple, tüm manyetik maddeler yüksek sıcaklıklarda paramanyetik özellik gösterirler. Bir maddenin kritik sıcaklığı, manyetik düzenlenmenin sağlandığı ilk sıcaklık olarak kabul edilir. Belirli bir madde için düşük ve yüksek sıcaklık durumu, kritik sıcaklığının altında veya üstünde bulunduğu bölgeye bağlı olarak değerlendirilir. Bir madde, kritik sıcaklığının çok altında bir değerde manyetik özellik göstermez (Maurer, 2003).

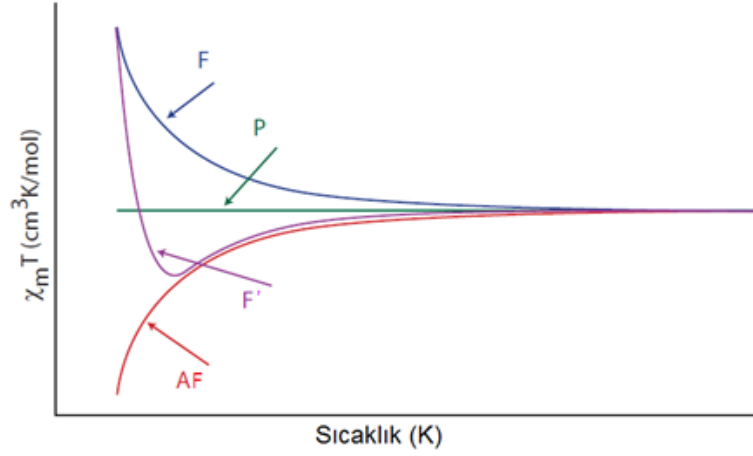
Sıcaklığa bağlı manyetizma, genellikle bir maddenin duyarlılığının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmesiyle gözlemlenir. Bir maddenin manyetik özelliği, sıcaklığa karşı manyetik duyarlık, sıcaklığa karşı manyetik duyarlılığın sıcaklıkla çarpımı ve sıcaklığa karşı duyarlılığın tersi grafiklerinin incelenmesiyle belirlenir. Bu grafiklerin her biri maddenin manyetik özelliği hakkında bilgi verir (Maurer, 2003).

Paramanyetik, ferromanyetik ve antiferromanyetik maddelerde manyetik duyarlığın (χ_M) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 2.38’de gösterilmiştir. Bir örneğe ait bu tipteki bir grafikten meydana gelen manyetik etkileşimlerin türünü belirlemek genellikle zordur. Ancak, bu grafikten düşük sıcaklıkta antiferromanyetik etkileşim gösteren maddeler hakkında bilgi edinilebilir (Maurer, 2003).



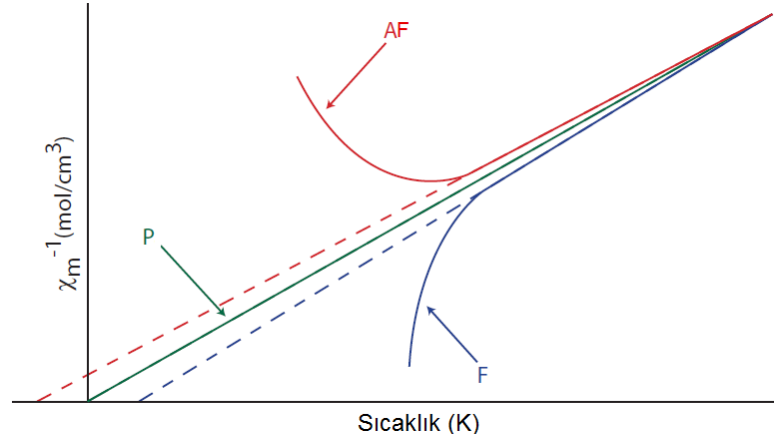
Şekil 2.38. Ferromanyetik (F), paramanyetik (P) ve antiferromanyetik (AF) maddelere ait χ_M 'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi

Şekil 2.39’da ideal ferromanyetik, paramanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik maddelere ait manyetik duyarlılığın sıcaklıkla çarpımının ($\chi_m T$) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir. Bu grafiğe göre, sıcaklık azaldığında ferromanyetik maddeye ait eğride ideal paramanyetiklikten yukarı yönde bir sapma görülürken, antiferromanyetik maddeye ait eğride ise aşağı yönde bir sapma görülmektedir. Aynı grafikte, ferrimanyetik maddeye ait manyetizasyonda komşu manyetik momentler arasındaki etkileşimlerden dolayı önce bir azalma, sonrasında ise sistemde artan korelasyon uzunluğu nedeniyle de bir artış görülmektedir (Maurer, 2003).



Şekil 2.39. Ferromanyetik (F), paramanyetik (P), ferrimanyetik (F') ve antiferromanyetik (AF) maddelere ait $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi

İdeal paramanyetik özellik gösteren maddede, duyarlılığın tersi ve sıcaklık arasında mutlak sıfır noktasında kesişen doğrusal bir ilişki vardır. Curie kanunundan ve bu doğrusallıktan sapma, ferromanyetik ve antiferromanyetik özellik gösteren maddelerde görülür. Şekil 2.40'ta görüldüğü gibi, ferromanyetik maddede aşağıya doğru yönelen bir sapma gözlemlenirken, antiferromanyetik maddede yukarı doğru yönelen bir sapma görülmektedir. Sapmaların gözlemlendiği sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bulunan maddeler, ısı enerjisinin manyetik etkileşim enerjisinden daha büyük olmasından dolayı paramanyetik özellik gösterir (Maurer, 2003).



Şekil 2.40. Paramanyetik (P), ferromanyetik (F) ve antiferromanyetik (AF) maddelerin manyetik duyarlılığının tersinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi

Antiferromanyetik ve ferromanyetik maddelerde görülen bu sapmalar, Curie kanununa Weiss sabitinin eklenmesiyle geliştirilen ve Curie-Weiss kanunu olarak adlandırılan kanunla izah edilebilir (Eşitlik 2.25).

$$\chi_M = C/T - \theta \quad (2.25.)$$

θ , genellikle çok zayıf etkileşimleri tanımlamak için kullanılır ve gözlenen manyetik özelliklerin kuvvetiyle de orantılıdır. Pozitif θ , ferromanyetik etkileşimleri ve negatif θ da antiferromanyetik etkileşimleri belirtir. Bu olgu, maddede üstün gelen etkileşim ve bu etkileşimin kuvveti hakkında bilgi edinmede kullanışlıdır. Şekil 2.40'ta nokta nokta çizilen eğriler azalan sıcaklıkla paramanyetiklikten sapmayı göstermektedir (Maurer, 2003).

2.9. Termik Analiz (TA)

TA; bir örneğin, kontrollü bir şekilde ısıtılması veya soğutulmasıyla örnekteki bazı fiziksel değişimlerin sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği yöntemlerin genel adıdır. Diğer bir deyişle, bir örneğin tepkimede aldığı ya da açığa çıkardığı ısıнын izlendiği yöntemlerdir. TA deneylerinde kullanılan atmosfer, reaktif ya da inert olarak seçilebildiğinden dolayı önemli bir işleve sahiptir. Bu yöntemlerden en

sık kullanılanlar termogravimetri (TG), türevsel termogravimetri (DTG), diferansiyel termik analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleridir (Daniels, 1973; Yıldız ve ark., 1997).

2.9.1. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri, sıcaklık artışı veya azalışına karşılık örneğin kütlesinde meydana gelen kütle değişiminin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği bir yöntemdir. Bu sıcaklık/zaman-kütle eğrileri *termogram* veya *termik bozunma eğrisi* olarak adlandırılır. TG eğrilerinde, kütle değişimine sebep olan birçok farklı neden olabilir. Örneğin;

- uçucu bileşenlerin buharlaşması; kuruma, gaz emilimi, süblimleşmesi ya da buharlaşması v.b,
- organik bileşiklerin inert gaz ortamlarında termik bozunması,
- heterojen kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi,
- hava ya da oksijen ortamında metalin oksitlenmesi,
- ferromanyetik malzemeler; sıcaklıkla bazı malzemelerin manyetik özelliklerinin değişmesi.

Erime ve kristal-kristal geçişi gibi kütle değişiminin olmadığı faz değişimleri bu yöntemle incelenemez. TG ile nitel olarak bileşimi bilinen örneklerin nicel analizleri yapılabildiği gibi yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de öngörülebilir. TG analizleri, inert bir atmosfer (azot, helyum veya argon gazı) veya yükseltgen bir atmosferde (hava veya oksijen gazı) yapılabilir. Ayrıca, bu analizler vakumda ($\leq 10^{-3}$ torr) veya yüksek basınç ortamlarında da yapılabilir (Yıldız ve ark., 1997).

2.9.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)

DTG, TG eğrilerinin zaman veya sıcaklığa bağlı olarak birinci türevlerinin alındığı yöntemle denir. Bu eğriler, türevsel termogravimetri eğrileri olarak adlandırılır ve kütlenin değişim hızını gösterir. Kütle değişimi, TG eğrilerinde bir adım şeklinde

görülürken, *DTG* eğrilerinde bir doruk noktası olarak görülmektedir. Bu teknikle, belli bir sıcaklık aralığında ardı ardına gerçekleşen olayların ayırımı ve yorumu *TG*'ye oranla daha açık ve kolay bir şekilde yapılabilir. Buna ek olarak, bu eğrilerden, bir örnekteki maksimum kütle değişim hızının gerçekleştiği sıcaklıklar görülebildiğinden, bu örneğin bozunma süreçlerine ait sıcaklık aralıkları da belirlenebilmektedir (Yıldız ve ark., 1997).

2.9.3. Diferansiyel Termik Analiz (*DTA*)

DTA, aynı sıcaklık programının uygulandığı örnek ile termik olarak inert olan bir referans arasındaki sıcaklık farkının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir yöntemdir. *DTA* eğrileriyle hem nitel hem de nicel analiz yapılabilir. Bu teknik, *TG*'ye göre daha yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Çünkü *DTA*, sadece kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı değildir ve ısının absorplandığı (endotermik) veya verildiği (ekzotermik) her olaya uygulanabilir. Fiziksel olaylardan erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon endotermik iken, adsorpsiyon ve kristalizasyon ekzotermiktir. Kimyasal olaylardan oksidasyon, ekzotermik pik oluştururken, bozunma, dehidrasyon, indirgenme olayları endotermik pik oluşturur. Kimyasal ayrışma ve katı hal reaksiyonları da ekzotermik veya endotermik olabilir (Yıldız ve ark., 1997).

2.9.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (*DSC*)

DSC, örnek ve referans maddelerine aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnek sıcaklığında bir değişiklik olması durumunda, örnek veya referansa bir elektrik devresi yardımıyla dışarıdan ısı ilave edilmesiyle her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalmasını sağlayan bir yöntemdir. Aynı zamanda, malzeme hakkında daha kapsamlı bilgi edinmek amacıyla kullanılan, hızlı ve kolay bir şekilde analiz yapılabilen ve çok yaygın kullanıma sahip olan bir metottur. *DSC* yöntemi, kantitatif bir analiz olup, bu yöntemde enerji değişimleri sayısal değerler olarak verilir. *DSC* eğrileri, sıcaklık veya zamana karşı verilen diferansiyel ısı şeklinde kaydedilir. Bu eğrilerde görülen pikin altında

kalan alan, tepkimede alınan veya verilen ısı ile doğrudan orantılıdır. Pik yükseklikleri de tepkime hızı hakkında bilgi verir. Tarama hızı aralığı, sıcaklık ayarı, kararlılık, analiz zamanı ve hal değişimleri de bu piklerin değişiklik göstermesine neden olur. *DSC*'nin yaygın kullanım alanları polimer, plastik, gıda, ilaç, seramik ve cam uygulamalarıdır (Yıldız ve ark., 1997).

2.10. Kataliz

Geçiş metal katalizli eşleşme tepkimesi, organik kimyada en önemli yöntemlerden birisidir. Bu reaksiyon, C-C bağ oluşumunda etkin ve yaygın bir yöntem olduğundan dolayı geniş bir şekilde çalışılmıştır. Geçiş metalleri arasından palladyum, katalizör olarak bu reaksiyonlarda sıklıkla kullanılmakta ve bu özelliğiyle ilaç sanayinde ürünlerin hazırlanmasında ara ürünler olarak kullanıldığından oldukça büyük bir önem taşımaktadır. Ayrıca, kare düzlem yapıdaki Pd^{II} birimleri içeren kompleksler katalizör olarak büyük oranda dikkat çekmektedir (Kılıç ve ark., 2010).

Palladyum katalizli eşleşme tepkimeleri, C-C ve C-X (X= O, S, N, v.b.) bağ oluşumlarında çok yönlü olduklarından dolayı etkindirler. Ancak, palladyumun pahalı ve toksik olması uzun vadeli çalışmalarda dezavantaj oluşturmaktadır (Özdemir ve ark., 2008; Yaşar ve ark., 2008; Biricik ve ark., 2008; Kılıç ve ark., 2010).

Pd kompleksleri, yaygın olarak Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Sonogashira-Hagihara, Kumada, Stille, Hiyama ve Negishi eşleşme tepkimelerinde kullanılmaktadır. Ancak, bu tepkimeler içerisinde Suzuki-Miyaura (Miyaura ve Suzuki, 1995; Cornils ve Herrmann, 1996; Beller ve Bolm, 2004; Diederich ve Stang, 2004; Phan ve ark., 2006; Steinborn, 2007; Tsuji ve Fujihara, 2007; Kotha ve Lahiri, 2007) ve Mizoroki-Heck (Herrmann ve ark., 1995; Weck ve Jones, 2007; Astruc, 2007) tepkimeleri organik ve organometalik kimyada en önemli dönüşümler arasında yer almaktadır. Bu tez kapsamında da yalnızca Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri incelenmiştir.

2.10.1. Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi

Pd bileşiklerinin katalitik miktarının varlığında alkenlerle organik halojenürlerin tepkimesi genel olarak Mizoroki-Heck eşleşme tepkime olarak adlandırılır. Bu tepkime, palladyum katalizörlüğünde ve bir baz varlığında gerçekleşir ve reaksiyon sonrasında sübstitüye alkenler elde edilir. Heck tepkimesi, modern organik sentez, akademik ve endüstriyel bakımdan oldukça önemlidir. Genellikle reaksiyonda ürün oluşumu için substratlar aktifleştirilmiş olsa bile yüksek sıcaklığa gereksinim duyulmaktadır. Tepkimenin diğer bir özelliği *trans* seçicilikle ürün elde edilebilmesidir (Demir, 2007; Yaşar, 2008).

2.10.2. Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

2010 yılında Akira Suzuki'ye Nobel ödülü kazandıran çalışmaların en önemli bölümünü oluşturan Suzuki-Miyaura tepkimesi, organoboran türevlerinin eşleşmesi olarak bilinmektedir. Diğer bir ifadeyle, eşleşme tepkimelerinde en fazla çalışılan tür olan bu reaksiyon, aril halojenürlerin arilboronik asitle C-C bağ oluşumu tepkimesidir. Başlangıç bileşiklerinin kolay elde edilebilir olması, toksik olmamaları, hava ve suya karşı kararlı olmaları, tepkimenin ılımlı koşullar altında gerçekleşmesi ve sulu çözücü kullanımını içermesinden dolayı Suzuki eşleşme tepkimesi pek çok avantaja sahiptir. Oluşan anorganik bor ürünleri tepkimesinden sonra kolaylıkla ayrılabilir. Oluşan anorganik bor ürünleri tepkimesinden sonra kolaylıkla ayrılabilir.

Suzuki tepkimesinden elde edilen biariller yüksek dayanıklılık, sert çubuk polimerler, moleküler teller, sıvı kristaller ve lineer olmayan optik materyaller gibi özel mühendislik materyallerinde yeni bileşiklerin oluşmasına imkan verir. Bu özelliklerden dolayı bu reaksiyon, eşleşme tepkimeleri içerisinde en fazla çalışılan tür olmuştur (Demir, 2007; Yaşar, 2008). Suzuki eşleşme tepkimesinde bir bazın stokiyometrik olarak ilavesi boron türevlerinin aktivasyonu için gereklidir. Başlangıçtaki öncül katalizörün doğası, uygun çözücü seçimi ve eklenen baz eşleşme tepkimesinin başarısını önemli ölçüde etkilemektedir (Yaşar, 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde PdCl₂ (Alfa Aesar), PtCl₂ (Aldrich), K₂[Pd(CN)₄] (Aldrich), K₂[Pt(CN)₄] (Aldrich), K₃[Co(CN)₆] (Sigma-Aldrich), NiCl₂.6H₂O (Surchem), CuCl₂.2H₂O (Merck), ZnCl₂ (Panreac), CdSO₄.8/3H₂O (Sigma), KCN (Merck) tuzları ve *N,N*-Bis(2-hidroksietil)-etilendiamin (Alfa Aesar; CAS: 319706-6) ligandı kullanılmıştır. Sentezlerde saf su, etanol, metanol, izopropil alkol, asetonitril ve DMF gibi çözücüler kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Komplekslerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir:

1. Elementel Analiz: Komplekslerin element analizleri (C, H ve N) ODTÜ Merkez Laboratuvarı (LECO, CHNS-932) ve İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (LECO, CHNS-932) yaptırılmıştır.
2. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi: Komplekslerin IR spektrumları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümünde, KBr diskleri oluşturularak, “Jasco FT/IR 340” model spektrofotometre cihazı ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.
3. XRD tekniği: X-ışınları tek kristal kırınım verileri Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü ve Ondokuzmayıs Üniversitesi Fizik Bölümü'nde toplanmıştır. Atatürk Üniversitesi'nde toplanan veriler dört-döngülü “Rigaku R-AXIS RAPID-S” difraktometresi ile yapılmıştır. Ondokuz Mayıs Üniversitesi'nde yapılan çalışmada ise STOE IPDS-II difraktometresi kullanılarak veri toplandı. Yapı direkt SHELXS-97 programı kullanılarak çözülmüş ve doğrudan metodu SHELXS-97 programı ve F²’ye bağlı tam matrisler en küçük kareler metoduyla arıtılmıştır. Moleküler grafikler ise ORTEPIII ve Mercury 2.3. programı kullanılarak elde edilmiştir.

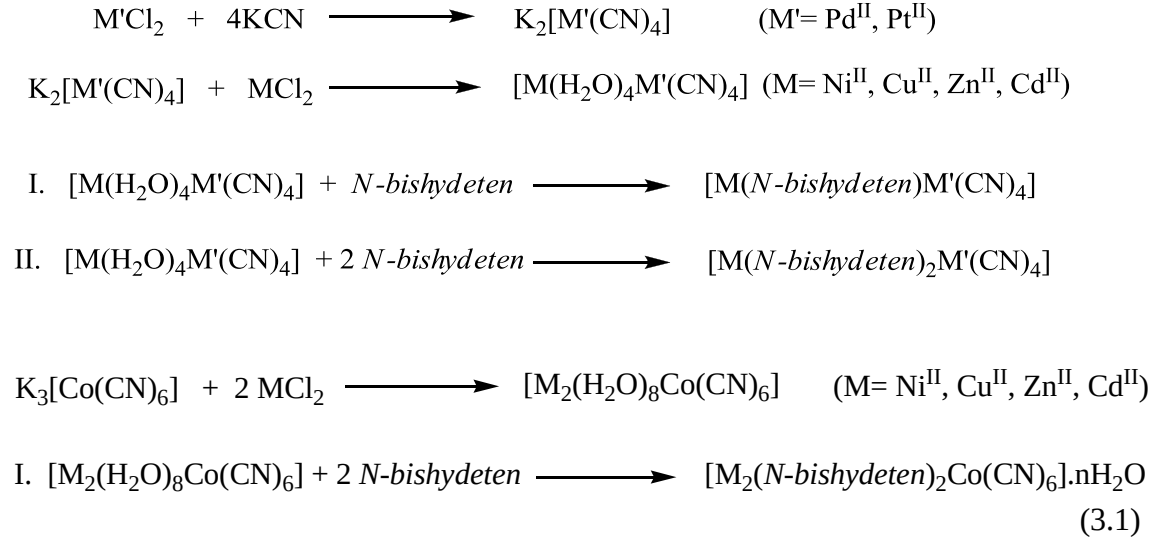
4. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Ölçümleri: Komplekslerin EPR incelemeleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. EPR toz spektrumu yaklaşık 20 mW mikrodalga gücü ve 100 kHz manyetik alanda Bruker EMX X-band spektrometresi ile kaydedilmiştir.
5. Termik Analiz: Komplekslerin termik analizleri Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan "Perkin-Elmer Diamond TG/DTA" model termik analiz cihazıyla yapılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri, Pt krozede, 5-10 mg örnek kullanılarak, 10 °C/dak veya 3 °C/dak ısıtma hızında ve N₂ atmosferinde eş zamanlı olarak kaydedilerek yapılmıştır.
6. Manyetik duyarlık Ölçümleri: Elde edilen koordinasyon polimerlerinin sıcaklığa bağlı manyetik duyarlık ölçümleri, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. 10-300 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen manyetizasyon ölçümleri "Quantum Design PPMS" sisteminde yapılmıştır. χ_m -T grafikleri 0,5 kOe'lik sabit manyetik alan altında kaydedilmiş ve manyetik veriler, örnek tutucunun diyamanyetik katkısı için düzeltilmiştir.
7. Kataliz: Gaz kromatografisi analizleri, Agilent 6890N Network GC System'de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0,32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0,25 μ m, HP-5 kolonu ile İnönü Üniversitesi'nde yapılmıştır.

3.3. Yöntem

[Pd(CN)₄]²⁻, [Pt(CN)₄]²⁻ ve [Co(CN)₆]³⁻ anyonları içeren kompleksler "tuğla ve harç" metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemde, ilk olarak su-alkol karışımında çözeltisi hazırlanan 1 mmol M'Cl₂ (M'= Pd^{II}, Pt^{II}) metal tuzu üzerine 4 mmol KCN katılarak harç bileşeni, K₂[M'(CN)₄], oluşturuldu. Elde edilen berrak çözeltiye, 1 mmol ikinci metal tuzu (M) (NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O, ZnCl₂, CdSO₄.8/3H₂O) eklendiğinde oluşan bulamaç, alkolde hazırlanan *N*-bishydeten (1 veya 2 mmol) çözeltisinin eklenmesiyle çözünerek renk değiştirdi.

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonu içeren siyanido komplekslerinin sentezinde de aynı metot kullanılmıştır. İlk olarak su-alkol karışımında hazırlanan 1 mmol $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ tuzu üzerine 2 mmol ikinci metal tuzu (M) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$) eklendiğinde bulamaç oluştu ve bu bulamaç alkolde hazırlanan *N-bishydeten* (2 mmol) çözeltisinin eklenmesiyle çözünerek renk değiştirdi.

Bu işlemlerin sonucunda, ikinci metal iyonun Zn^{II} ve Cd^{II} olduğu kompleksler çökelek formunda, diğer kompleksler ise çözeltiden kristallendirme yoluyla elde edildi. Önerilen reaksiyonlar Şema 3.1’de verilmiştir.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Fiziksel Özellikler ve Adlandırma

Sentezlenen siyanido komplekslerin C, H ve N içeriklerinin belirlenmesi amacıyla element analizleri yaptırıldı. Çizelge 4.1 ve 4.2’de, çalışma kapsamında elde edilen tüm komplekslerin molekül ağırlıkları, teorik ve deneysel element analiz değerleri, verimleri ve renkleri verilmiştir. Element analiz sonuçları incelendiğinde deneysel ve teorik değerlerin oldukça uyumlu oldukları görülmektedir.

Element analiz sonuçları, *IR* spektroskopisi, termik analiz ve *X*-ışını tek kristal çalışmaları ile komplekslerin yapılarına ait genel formüllerin $[M(N-bishydeten)M'(CN)_4]_n$, $[M(N-bishydeten)_2][M'(CN)_4]$, $[M_2(N-bishydeten)_2Co(CN)_6]_n$ ve $K[M(N-bishydeten)][Co(CN)_6]$ şeklinde olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yine bu teknikler ışığında $[Co(CN)_6]^{3-}$ anyonu içeren komplekslerin örgü suyu içerdiği de belirlenmiştir.

$[Pd(CN)_4]^{2-}$ ve $[Pt(CN)_4]^{2-}$ anyonları içeren Ni^{II} ve Cu^{II} merkezli komplekslerde metal:ligand mol oranının 1:1 ve 1:2 olarak kullanılmasıyla farklı stokiyometride ve yapıda kompleksler oluştuğu element analiz, termik analiz tekniği ve *X*-ışınları tek kristal analiz sonuçlarıyla doğrulandı. Elde edilen komplekslerin tamamı havada kararlı olup nem çekici özellikleri bulunmamaktadır. Monomerik yapıda bulunan kompleksler suda çözünebilirken diğer kompleksler su, etil alkol, metil alkol, izopropil alkol ve asetonitril gibi çözücülerde çözünmemektedirler.

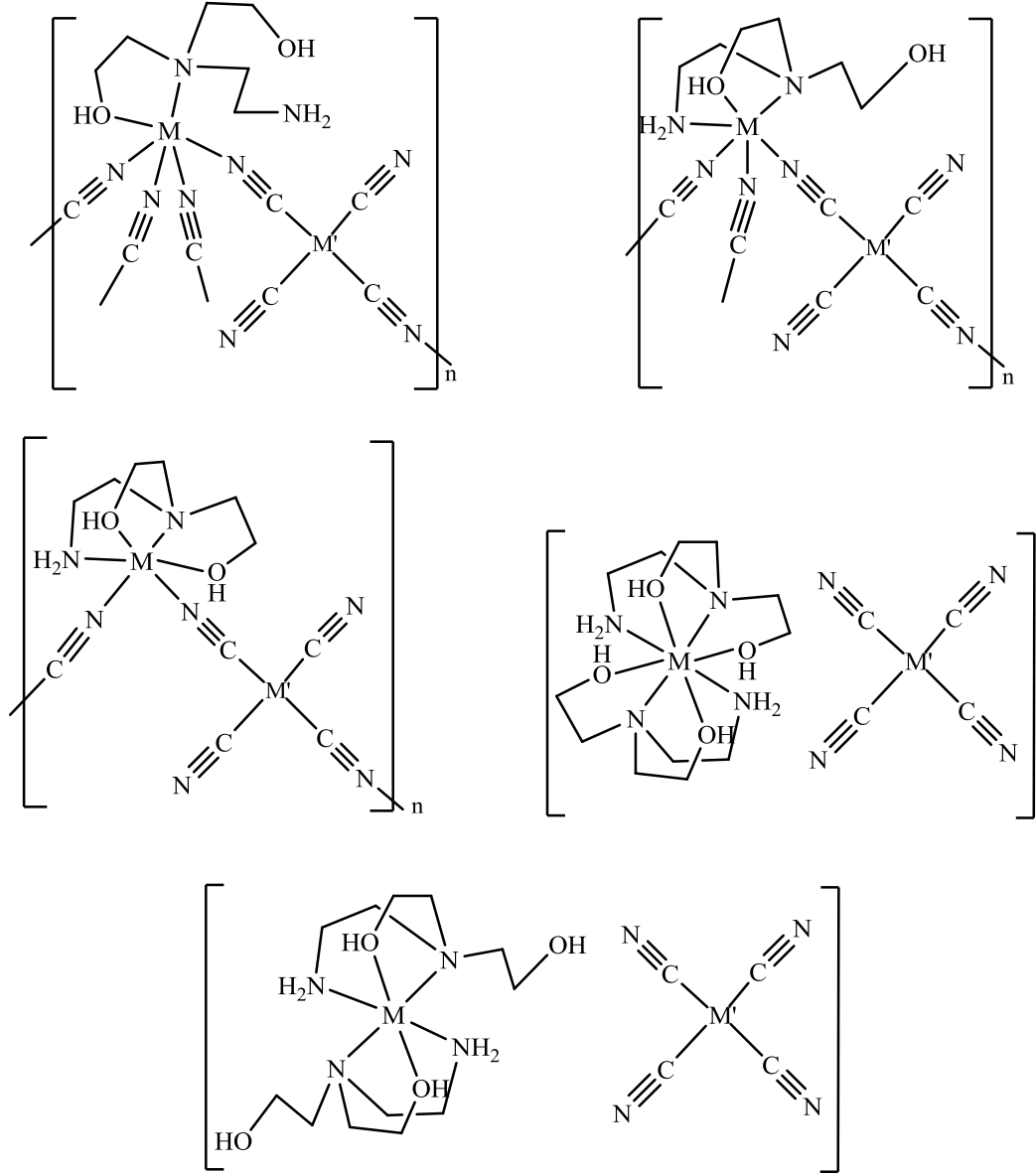
Çizelge 4.1.Tetrasiyanimetalatlı komplekslerin element analiz sonuçları ve fiziksel verileri

Kompleks	MA (gr/mol)	%C		%H		%N		% Verim	Renk
		Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel		
[Ni(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K1)	417,39	28,78	28,63	3,86	3,93	20,13	19,63	60	Lila
[Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K2)	422,23	28,45	28,45	3,82	3,78	19,90	19,30	37	Koyu lacivert
[Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pd(CN) ₄] (K3)	570,44	33,69	33,94	5,65	5,61	19,64	19,71	27	Lacivert
[Zn(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K4)	424,10	28,32	28,83	3,80	4,00	19,82	19,37	31	Krem
[Cd(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pd(CN) ₄] (K5)	619,31	31,03	31,31	5,21	5,21	18,09	18,28	44	Renksiz
[Ni(<i>N-bishydeten</i>)Pt(CN) ₄] (K6)	506,04	23,73	24,65	3,19	3,57	16,61	16,86	49	Koyu mavi
[Ni(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K7)	654,25	29,37	29,18	4,93	4,15	17,13	16,95	28	Açık mavi
[Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pt(CN) ₄] (K8)	510,90	23,51	23,38	3,16	3,14	16,45	16,16	32	Koyu lacivert
[Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K9)	659,10	29,16	29,45	4,89	4,89	17,00	17,25	42	Lacivert
[Cd(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K10)	707,97	27,14	26,75	4,56	4,51	15,83	15,79	26	Renksiz

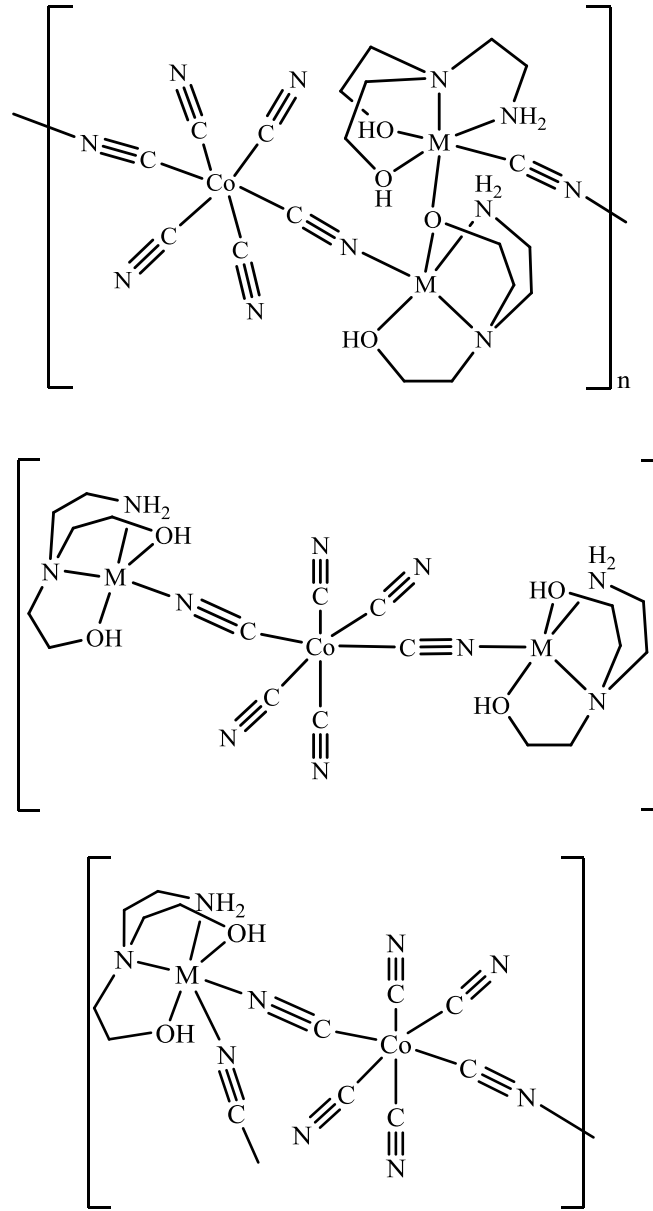
Çizelge 4.2. Hekzasiyanidometallatlı komplekslerin elementel analiz sonuçları ve fiziksel verileri

Kompleks	MA (gr/mol)	%C		%H		%N		% Verim	Renk
		Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel		
$[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K11)	681,87	31,71	31,82	5,47	5,62	20,54	21,44	83	Lila
$[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (K12)	691,59	31,22	31,26	5,53	5,16	20,22	19,71	31	Lacivert
$[\text{Zn}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].5\text{H}_2\text{O}$ (K13)	731,33	29,56	30,03	5,65	5,79	19,15	18,99	45	Renksiz
$\text{K}[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})\text{Co}(\text{CN})_6].1,5\text{H}_2\text{O}$ (K14)	541,77	26,60	26,48	3,53	3,20	20,68	21,39	36	Renksiz

Element analiz ve *IR* sonuçlarına göre *N-bishydeten* kullanılarak elde edilen $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ve $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonlu komplekslerin muhtemel yapılarının Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki gibi olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.1. *N-bishydeten* ve $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$) anyon içeren komplekslerin olası yapıları



Şekil 4.2. *N*-bishydeten ve $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonu içeren komplekslerin olası yapıları

XRD yöntemiyle yapısı belirlenen yeni siyanido komplekslerinin IUPAC'a göre adlandırmaları yapılarak Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. X-ışını tek kristal yapıları aydınlatılan komplekslerin adlandırılmaları

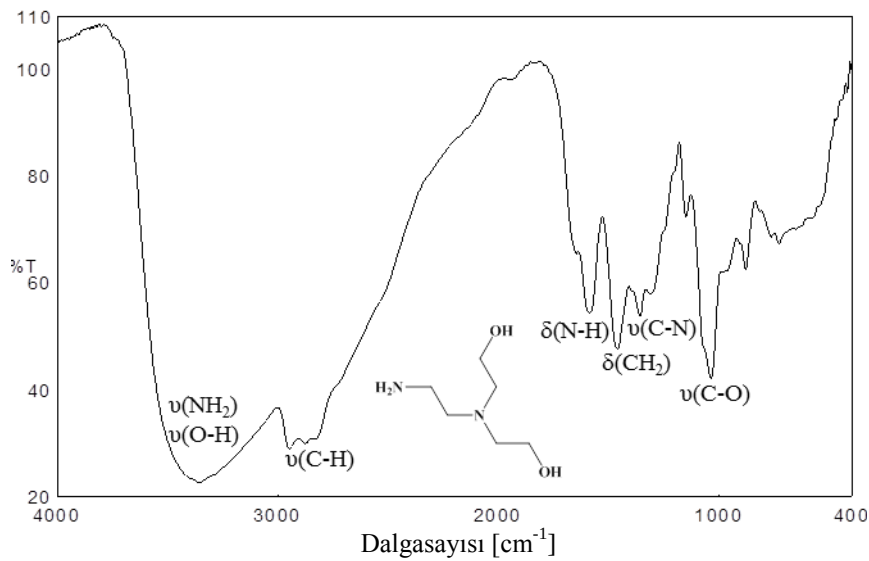
Kompleks	Adı
$[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K2)	zincir-poli[[disiyanido- $1\kappa^2\text{C}$ - μ -siyanido-1:2 $\kappa^2\text{C:N}$ - $[\text{N,N-bis}(2\text{-hidroksietil})\text{etilendiamin-}2\kappa^4\text{N,N',O,O'}]$ bakır(II)paladyum(II)]- μ -siyanido-1:2' $\kappa^2\text{C:N}$]
$[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3)	bis($\text{N,N-bis}(2\text{-hidroksietil})\text{etilendiamin}$)bakır(II) tetraşiyanidopalladat(II)
$[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K7)	bis($\text{N,N-bis}(2\text{-hidroksietil})\text{etilendiamin}$)nikel(II) tetraşiyanidoplatinat(II)
$[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (K8)	zincir-poli[[disiyanido- $1\kappa^2\text{C}$ - μ -siyanido-1:2 $\kappa^2\text{C:N}$ - $[\text{N,N-bis}(2\text{-hidroksietil})\text{etilendiamin-}2\kappa^4\text{N,N',O,O'}]$ bakır(II) platin(II)]- μ -cyano-1:2' $\kappa^2\text{C:N}$]
$[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6]$.3H ₂ O (K12)	zincir-poli[[tetraşiyanido- $1\kappa^2\text{C}$ - μ -siyanido-1:2 $\kappa^2\text{C:N}$ - μ -bis[$\text{N,N-bis}(2\text{-hidroksietil})\text{etilendiamin-}2:2'\kappa^4\text{N,N',O,O':O}$]dibakır(II)kobalt(III)]- μ -siyanido-2:1' $\kappa^2\text{C:N}$] trihidrat

4.2. IR (Kızılötesi) Çalışmaları

Yeni heterobimetallik siyanido komplekslerin yarı kantitatif analizleri için IR spektrumları kaydedildi. Elde edilen IR spektrumları incelenerek karakteristik absorpsiyon bandları belirlendi ve komplekslerin yapılarıyla spektrumlar arasında ilişki kurulmaya çalışıldı.

Spektrum pikleri ve bunların titreşim frekanslarından yararlanarak köprü ve uç siyanürlerin varlığı, *N-bishydeten*'in metal iyonuna nasıl koordine olduğu, su içerip içermedikleri ve bu yapılardaki HB'nin varlığı ile ilgili yorumlarda bulunuldu. *N-bishydeten* ve tetrasiyanidometallatlı komplekslerin IR spektrumlarından elde edilen önemli titreşimlere ait frekans değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Hekzasiyanidometallatlı komplekslere ait IR spektrum verileri de Çizelge 4.5'te verilmiştir.

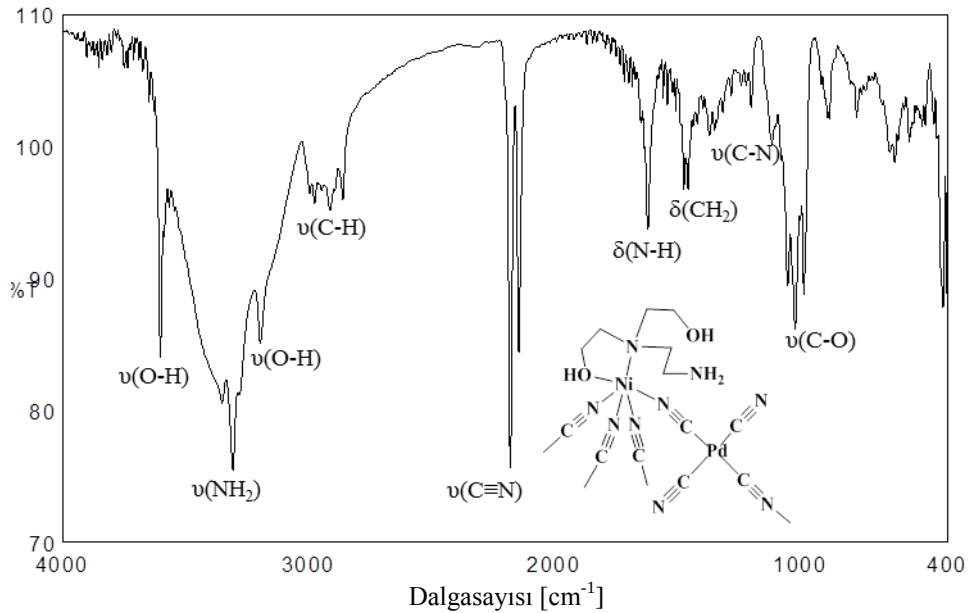
Komplekslere ait M'-C, M-N ve M-O gerilme ya da eğilme frekansları, parmak izi bölgesinde $600-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmektedir. Bu aralıkta gözlemlenen titreşim frekans değerleri, düşük pik şiddetleri ve birbirinden kolay ayırt edilememelerinden dolayı Çizelge 4.4 ve 4.5'e dahil edilmemiştir.



Şekil 4.3. *N-bishydeten*'in IR spektrumu

Alkol türevi bileşiklerde bulunan *OH*- gruplarına ait gerilme titreşimleri, *IR* spektrumunda 3700-3500 cm^{-1} aralığında gözlenmekte ve elektronegatif bir atomla *HB* oluşturması durumunda, bu *O-H* bağının zayıflamasıyla $\nu(\text{OH})$ titreşimi (3570-3200 cm^{-1}) düşük frekansa kaymaktadır (Yıldız ve ark., 1997; Coates, 2000).

Şekil 4.3'te *IR* spektrumu verilen *N-bishydeten*'in NH_2 - ve *OH*- gruplarına ait gerilme titreşim frekansları, 3400-3250 cm^{-1} aralığında geniş bir band şeklinde gözlemlenmektedir. Bu geniş bandın *N-bishydeten* molekülleri arasında olduğu düşünülen *HB* etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca, bu frekans aralığında yarılmaması beklenen NH_2 - gerilme titreşiminin *OH*- gerilme titreşimiyle örtüşerek geniş ve güçlü bir band oluşturduğu da düşünülmektedir. CH_2 - gruplarına ait gerilme titreşimleri 2948, 2876 ve 2832 cm^{-1} 'de iken eğilme titreşimleri 1471 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. 1570 ve 1148 cm^{-1} 'de görülen orta şiddetli piklerin de sırasıyla $\delta(\text{NH})$ ve $\nu(\text{C-N})$ titreşimlerine ait olduğu söylenebilir. Son olarak parmak izi bölgesinde 1036 cm^{-1} 'de görülen keskin ve şiddetli pikin $\nu(\text{CO})$ 'ya ait olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.4. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K1**) kompleksinin *IR* spektrumu

K1'in *IR* spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4) *N-bishydeten*'e ait karakteristik pikler, konumlarında oluşan kaymalarla birlikte görülmektedir. Alkol gruplarına ait serbest

OH- grupları, spektrumda $3645\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin bir band vermekte ancak, bir metale koordine olduklarında ve *HB* yaptıkları durumda daha düşük dalga sayılarında pik vermektedirler (Nakamoto, 1978). Bu spektrumda da 3602 ve 3195 cm^{-1} dalga sayılarında görülen keskin piklerin, yapısında iki alkol grubu bulunduran *N-bishydeten*'in sırasıyla serbest ve metal iyonuna koordine olan *OH-* gruplarına ait oldukları düşünülmektedir.

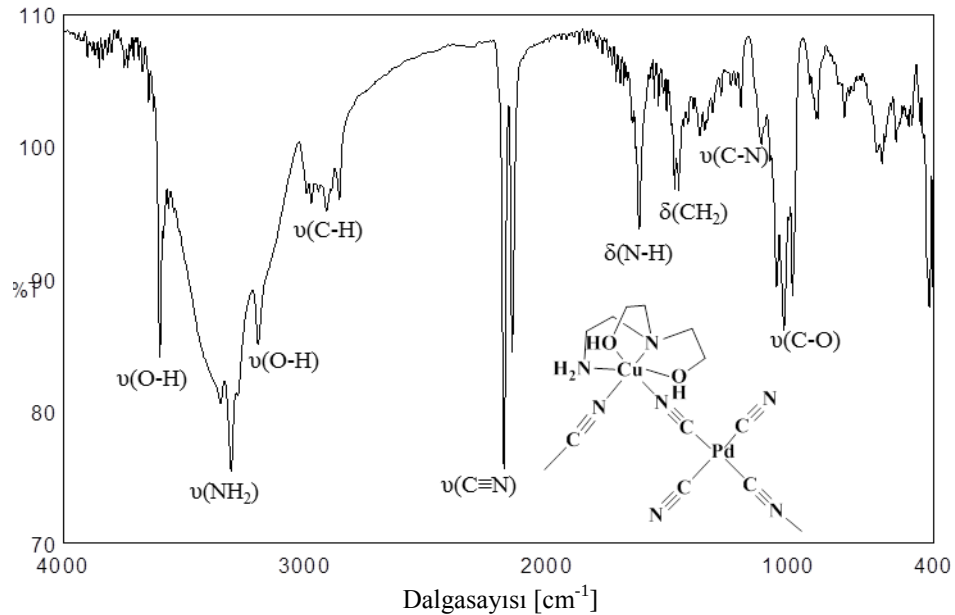
Primer aminlere ait *NH₂-* grupları, *IR* spektrumunda yaklaşık olarak $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin iki band halinde gözlemlenmektedir (Coates, 2000). Bu bilgiye dayanılarak, söz konusu kompleksin spektrumunda 3351 ve 3305 cm^{-1} 'de ikiye yarılmış halde gözlemlenen titreşimlerin, ligandın *NH₂-* grubuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu gruba ait dalga sayıları serbest *N-bishydeten* ile kıyaslandığında *NH₂*'nin, metale koordine olmadığı yani serbest halde bulunduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, bu pikteki genişleme *NH₂*'nin oluşturduğu *HB* etkileşimlerine bağlanabilir. Tersiyer amine ait $\nu(\text{C-N})$, *IR* spektrumu parmak izi bölgesinde $1210\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmakta ve bir metale koordinasyonu sonucu daha düşük frekansa kaymaktadır (Coates, 2000). **K1**'in spektrumunda 1113 cm^{-1} 'de gözlemlenen $\nu(\text{C-N})$ titreşim frekansından tersiyer amin grubunun metale koordine olduğu öne sürülebilir. Bu durumda, *N-bishydeten*'in bu komplekste *N-* ve *O-* atomlarından koordine olarak iki dişli davrandığı tahmin edilmiştir. Aynı ligandın farklı çevrelere sahip *CH₂-* grupları ise $2995\text{-}2858\text{ cm}^{-1}$ aralığında çoklu pik topluluğu halinde görülmektedir.

Siyanido komplekslerinin *IR* spektrumları yapısal tanımlamalarda oldukça önemli bilgiler vermektedir. Siyanido komplekslerdeki en karakteristik ve ayırt edici pik, $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen keskin ve şiddetli siyanido pikidir. Bu pik, siyanido grubunun σ - verici özelliği ile bir metale koordine olduğunda daha yüksek frekansa kayarken, π - alıcı özelliğiyle de daha düşük frekansa kaymaktadır. İyonik siyanürler için 2080 cm^{-1} 'de görülen $\nu(\text{CN})$, siyanidonun σ - verici karakteri π - alıcı karakterinden daha baskın olduğundan koordine siyanido gruplarında daha yüksek frekanslara kaymaktadır. Ayrıca, siyanido komplekslerinin $\nu(\text{CN})$ titreşim frekansı, elektronegatiflik, yükseltgenme basamağı ve metalin koordinasyon sayısına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin $\nu(\text{CN})$ titreşim frekansı, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ve $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonları için sırasıyla 2143

ve 2150 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ iyonu için 2129 cm^{-1} 'de görülmektedir. $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'$ tipinde köprü oluşturan siyanido gerilme titreşimi, tek dişli davranan siyanido grubuna oranla daha yüksek frekansa kaymaktadır. Bu nedenle yapıda, hem köprü hem de uç siyanido gruplarının bulunması durumunda, gerilme titreşimleri ikiye yarılmaktadır (Nakamoto, 1978). Bu bilgilere dayanılarak **K1**'in *IR* spektrumundan 2179 cm^{-1} 'de görülen keskin pikin köprü siyanido grubuna, 2143 cm^{-1} 'de görülen pikin ise uç (serbest) siyanido grubuna ait olduğu düşünülmektedir.

Parmak izi bölgede $1620\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen piklerin $\delta(\text{N-H})$, $\delta(\text{CH}_2)$ ve $\nu(\text{C-O})$ titreşimlerine ait olduğu tahmin edilmektedir. Bu piklerin spektrumda görülmesi komplekste nötral amin ligandının varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında 555 , 503 ve 422 cm^{-1} 'deki piklerin de Pd-C, Ni-N ve Ni-O koordinasyon bağlarına ait olabilecekleri düşünülmektedir.

$[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 'e (**K6**) ait *IR* spektrumu, bu kompleks ile benzer spektruma sahip olduğundan Ekler kısmında gösterilmiştir.

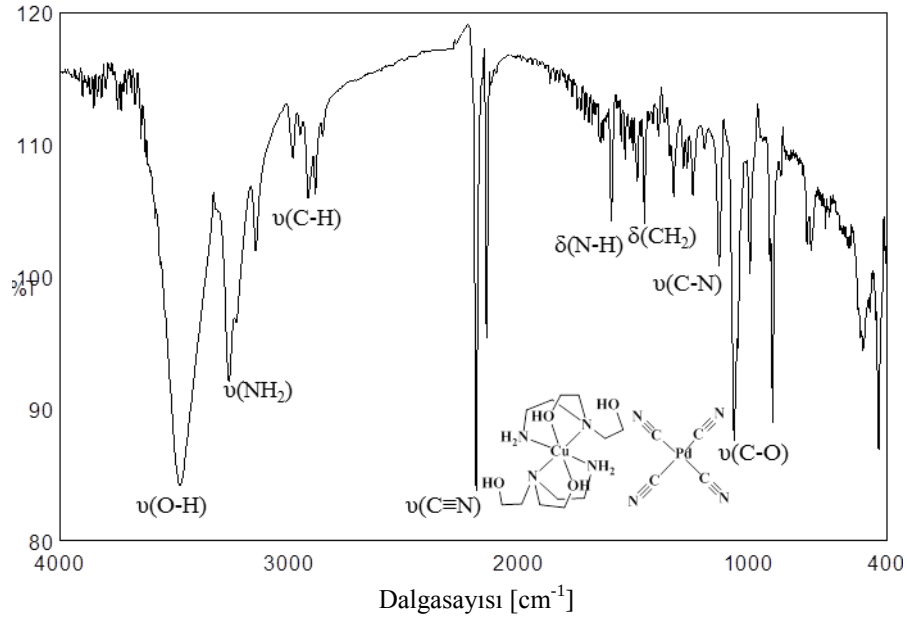


Şekil 4.5. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksinin *IR* spektrumu

K2'in *IR* spektrumu (Şekil 4.5) incelendiğinde, $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) ve *N-bishydeten*'in $\{[\text{HO}(\text{CH}_2)_2]_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}$ yapı izomeri olan *bishydeten*'li $\{\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}\}$ $[\text{Cu}(\text{bishydeten})\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$) (Şenocak, 2010) komplekslerinin spektrumları ile özdeş olduğu görülmüştür.

Kompleks spektrumunda 3479 cm^{-1} 'de tek bir $\nu(\text{OH})$ pikinin gözlemlenmesi, *N-bishydeten*'e ait ve metale koordine olan iki *OH*- grubunun spektrumda çakıştıklarına ve yapıda özdeş konumda bulunduklarına işaret etmektedir. Ayrıca, yapıda bulunan *OH*- gruplarının oluşturduğu *HB* etkileşimleri, bu pikin genişlemesine sebep olmaktadır. Ancak, metilen gruplarının oluşturduğu gerilimden dolayı *OH*- gruplarının, Cu^{II} ile olan koordinasyonunun zayıfladığı ve $\nu(\text{O-H})$ 'ın daha yüksek dalga sayısında gözlemlendiği düşünülmektedir. Nötral amin ligandının $\nu(\text{NH}_2)$ ve tersiyer amin gruplarından kaynaklanan $\nu(\text{C-N})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 3263 , 3147 cm^{-1} ve 1132 cm^{-1} dalga sayılarında ortaya çıkmaktadır. Bu bilgiler ışığında, kompleksin yapısındaki *N-bishydeten*'in, dört dişli ligand olarak koordine olduğu (NH_2 -, *N*-, *O*-, *O'*-) öngörülmüş ve bu durum kompleksin *X*-ışını tek kristal yapısıyla kanıtlanmıştır. 2985 , 2954 , 2918 , 2889 ve 2854 cm^{-1} 'de görülen çoklu pikler, ligandın *C4*, *C5*, *C6* ve disorder *C7* gruplarına ait gerilme titreşimlerine atfedilmektedir.

Üçlü bağ bölgesine gelindiğinde, 2187 ve 2143 cm^{-1} de gözlemlenen iki pik, kompleksin yapısında beklendiği gibi sırasıyla köprü ve uç siyanido gruplarının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca, 1601 , 1456 , 1132 ve 1063 cm^{-1} 'de görülen piklerin sırasıyla NH_2 - eğilme, CH_2 - eğilme, CN - gerilme ve CO - gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. İlaveten, 600 - 400 cm^{-1} aralığındaki piklerin $\nu(\text{Pd-C})$, $\nu(\text{Cu-N})$, $\nu(\text{Cu-O})$ titreşimlerine ait oldukları söylenebilir. **K8**'in *IR* spektrumu, Ekler kısmında gösterilmiştir.

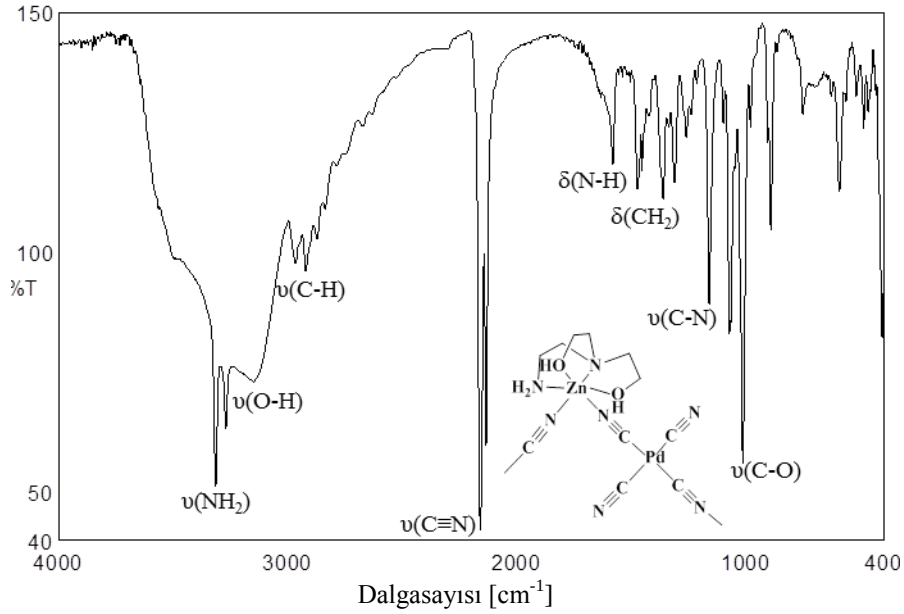


Şekil 4.6. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) kompleksinin IR spektrumu

K3'e ait IR spektrumu, $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (Aslan, 2008) kompleksinin spektrumu ile özdeş olup Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu spektrumda 3385 cm^{-1} 'de görülen geniş ve keskin pikin serbest ve HB etkileşiminde bulunan OH- gruplarına ait olduğu 3151 cm^{-1} 'deki pikin ise metal atomuna koordine olan OH- gruplarına ait olduğu belirlenmiştir. 3289 ve 3229 cm^{-1} 'de yarılmış iki keskin pik, primer NH_2 - gruplarının varlığına işaret etmektedir. Bu durum, kompleksin X-ışını tek kristal yapısından da anlaşıldığı gibi ligandın NH_2 -, N- ve O- uçlarından Cu^{II} iyonuna koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 2979 , 2949 , 2889 ve 2818 cm^{-1} 'de görülen dörtlü pik topluluğu nötral amin türevi ligandın CH_2 - gruplarından kaynaklanmaktadır. IR spektrumunun 2200 - 2100 cm^{-1} aralığı incelendiğinde 2129 cm^{-1} 'de gözlemlenen tek pik, kompleksin yapısında beklenen uç siyanido gruplarının varlığına işaret etmektedir.

Diğer N-bishydeten komplekslerinde olduğu gibi bu komplekste de parmak izi bölgesinde, Çizelge 4.4.'te gösterilen dalga sayılarında $\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-O})$ eğilme ve gerilme titreşimlerine rastlanmıştır. İlaveten, 600 - 400 cm^{-1} aralığında görülen küçük şiddetteki piklerin, kompleks yapısında bulunan Cu^{II} ve Pd^{II} iyonları ile ligandın C-, H- ve O- atomları arasında oluşan bağlarından kaynaklanmaktadır. $[\text{Cu}(\text{N-}$

bishydeten)₂][Pt(CN)₄]'ün (**K9**) IR spektrumu, bu spektrum ile özdeşir ve komplekse ait karakteristik pikler Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

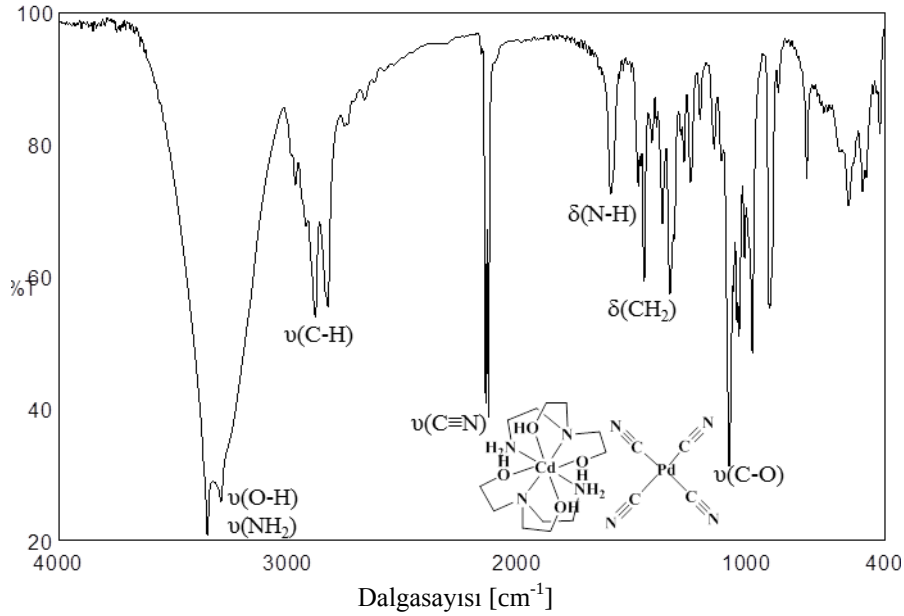


Şekil 4.7. [Zn(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄] (**K4**) kompleksinin IR spektrumu

K4'ün Şekil 4.7'de verilen IR spektrumunda, 3142'de geniş pikin gözlemlenmesinden, *N*-bishydeten'e ait özdeş iki OH- grubunun HB etkileşimine katıldıklarına ve yapıda Zn^{II} iyonuna koordine olduğu tahmin edilmiştir. Yine aynı ligandın NH₂- gruplarından kaynaklanan ve yarılmış iki pik halinde çıkması beklenen ν(NH₂) gerilme titreşimi de 3316 ve 3271 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Bu kompleksin spektrumunda serbest OH- gruplarına ait pikin görülmemesi, kompleksin yapısında *N*-bishydeten'in dört dişli (NH₂-, N-, O-, O-) olarak koordine olduğunu düşündürmektedir. 2967-2838 cm⁻¹ aralığında görülen pik topluluğunun ligandın alkil gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülürken, NH₂- gruplarına ait eğilme titreşimi ise yaklaşık 1585 cm⁻¹'de görülmektedir.

Üçlü bağ bölgesinde ise biri köprü (2164 cm⁻¹) diğeri uç (2137 cm⁻¹) siyanido gruplarına atfedilen yarılmış keskin iki pik gözlemlenmiştir. İlave olarak, nötral amin türevi ligandın varlığından kaynaklanan δ(NH₂), δ(CH₂), ν(C-N) ve ν(C-O) titreşimlerinin Çizelge 4.4'te belirtilen konumlarda olduğu görülmektedir. Parmak izi

bölgesinin $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen piklerin Pd-C, Zn-N ve Zn-O koordinasyon bağlarına ait olabilecekleri düşünülmektedir.

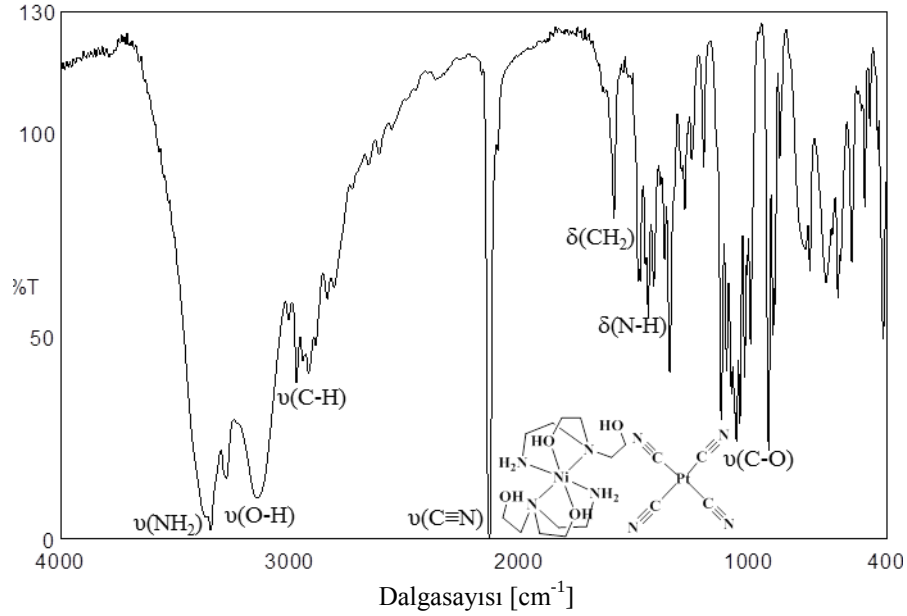


Şekil 4.8. $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K5**) kompleksinin IR spektrumu

Kompleksin IR spektrumu, $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (Aslan, 2008) ve $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K10**) komplekslerinin spektrumları ile özdeşdir (Şekil 4.8). X-ışını yöntemiyle kristal yapısı aydınlatılan ve *N-bishydeten*'in dört dişli olarak koordine olduğu belirlenen $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 'ün IR spektrumunda çakışan $\nu(\text{OH})$ ve $\nu(\text{NH}_2)$ gerilme titreşimleri 3352 ve 3295 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenirken, **K5** ve **K10**'un spektrumlarında aynı gruplara ait gerilme titreşimleri 3353 ve 3292 cm^{-1} 'de benzer şekilde çakışmış olarak ortaya çıkmıştır. Bu sebeple aynı spektruma sahip **K5** ve **K10**'un, $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ kompleksine benzer şekilde monomerik yapıda oldukları söylenebilir. **K10**'a ait IR spektrumu, Ekler kısmında verilmiştir.

Spektrumda CH_2 - gruplarına ait gerilme titreşimlerinin 2970 , 2883 , 2829 cm^{-1} değerlerinde keskin bandlar şeklinde görülmesi, *N-bishydeten*'in yapıda simetrik olarak bağlanmasına atfedilebilir. Kompleksin spektrumunun üçlü bağ bölgesine gelindiğinde 2141 ve 2129 cm^{-1} 'de yarılmış pikler, yapıda uç ligand görevi gören ve *HB* etkileşimine katılan siyanido gruplarının varlığına işaret etmektedir. Liganda ait diğer eğilme ve

gerilme titreşimleri de parmak izi bölgesinde diğer komplekslerle benzer konumlarda ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.9. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) kompleksinin IR spektrumu

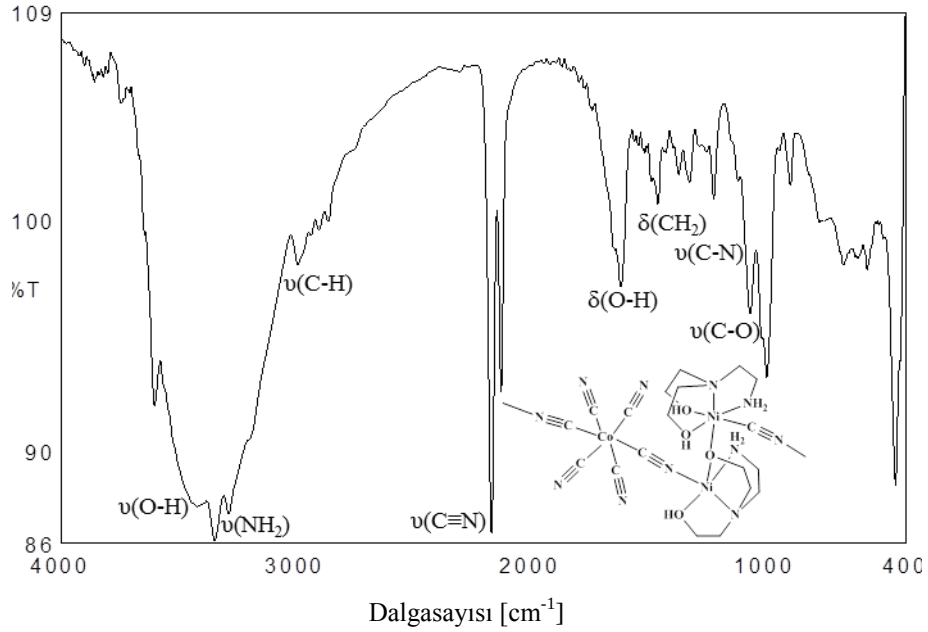
K7'nin IR spektrumunda 3346 ve 3141 cm^{-1} 'de görülen piklerin, *N-bishydeten*'e ait iki alkol gruplarından birinin, serbest *OH*- diğerinin ise metal atomuna koordine olan *OH*- grubuna ait oldukları düşünülmektedir (Şekil 4.9). Ayrıca, bu *OH*- gruplarının oluşturduğu *HB* etkileşimleri, bu piklerin genişlemesine sebep olmaktadır. Nötral amin ligandının farklı çevreye sahip NH_2 - grupları, 3346 ve 3280 cm^{-1} 'de serbest $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimiyle çakışmış olarak ortaya çıkarken, $\nu(\text{C-N})$ gerilme titreşimi de 1122 cm^{-1} dalga sayısında görülmüştür. Bu gerilme titreşimlerinin konumlarından dolayı komplekste *N-bishydeten*'in *OH*- gruplarından birinin koordinasyona katılmadığı ve ligandın Ni^{II} atomuna iki azot ve bir oksijen atomları üzerinden üç dişli olarak koordine olduğu X-ışını tek kristal yapısıyla da doğrulanmıştır. Üç dişli ligand olarak davranan *N-bishydeten*'in alkil gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimlerine ise $2973\text{-}2889 \text{ cm}^{-1}$ aralığında rastlanmaktadır. Bu aralıktaki çoklu pikler, alkil gruplarının asimetric çevreye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Bir *IR* spektrumunda $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonuna ait siyanido pikinin 2150 cm^{-1} 'de görülmesi beklenirken bu kompleksin spektrumunda siyanido piki, keskin bir pik şeklinde 2132 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bu durum, yapıdaki tüm siyanido gruplarının, kompleksin tek kristal yapısından da görüldüğü gibi *HB* etkileşimi yapmış olmalarından kaynaklanmaktadır. Zaten $\nu(\text{CN})$ pikinin konumu da siyanido ligandlarının tamamının uç konumda olduğu bilgisini desteklemektedir.

Spektrumun parmak izi bölgesinin $1588\text{-}1056\text{ cm}^{-1}$ aralığında, kompleksin yapısındaki nötral amin ligandının varlığını doğrulayan NH_2 , CH_2 eğilme ve CN , CO gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca, $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen küçük şiddetli piklerin, kompleksin yapısındaki Ni^{II} ve Pt^{II} iyonları ile ligandların C, N ve O atomları arasında oluşan bağlardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.4. Tetraşyanometalatlı komplekslerin *IR* spektrum verileri

Bileşikler	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)							
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{N-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$
<i>N-bishydeten</i>	3400-3250		2948, 2876, 2832	-	1570	1471	1148	1036
[Ni(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K1)	3602, 3195	3351, 3305	2995, 2974, 2847, 2912, 2858	2179, 2143	1620	1471, 1456	1115	1020
[Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K2)	3479	3263, 3147	2985, 2954, 2918, 2889, 2854	2187, 2143	1601	1456	1132	1063
[Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pd(CN) ₄] (K3)	3385, 3151	3289, 3229	2979, 2949, 2889, 2818	2129	1598	1470	1152	1084, 1060
[Zn(<i>N-bishydeten</i>)Pd(CN) ₄] (K4)	3142	3316, 3271	2967, 2922, 2871, 2838	2164, 2137	1585	1474	1161	1070
[Cd(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pd(CN) ₄] (K5)	3353	3292	2970, 2883, 2829	2141, 2129	1595	1450	1146	1079
[Ni(<i>N-bishydeten</i>)Pt(CN) ₄] (K6)	3602, 3194	3351, 3305	2989, 2978, 2912, 2858	2177, 2143	1618	1456	1115	1020
[Ni(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K7)	3346, 3141	3280	2973, 2946, 2919, 2889	2132	1588	1474	1122	1056
[Cu(<i>N-bishydeten</i>)Pt(CN) ₄] (K8)	3481,	3267, 3147	2985, 2916, 2885	2187, 2137	1601	1456	1130	1064
[Cu(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K9)	3385, 3151	3289, 3230	2979, 2949, 2889, 2821	2125	1596	1471	1155	1085, 1060
[Cd(<i>N-bishydeten</i>) ₂][Pt(CN) ₄] (K10)	3353	3292	2970, 2883, 2832	2138, 2124	1595	1448	1146	1079

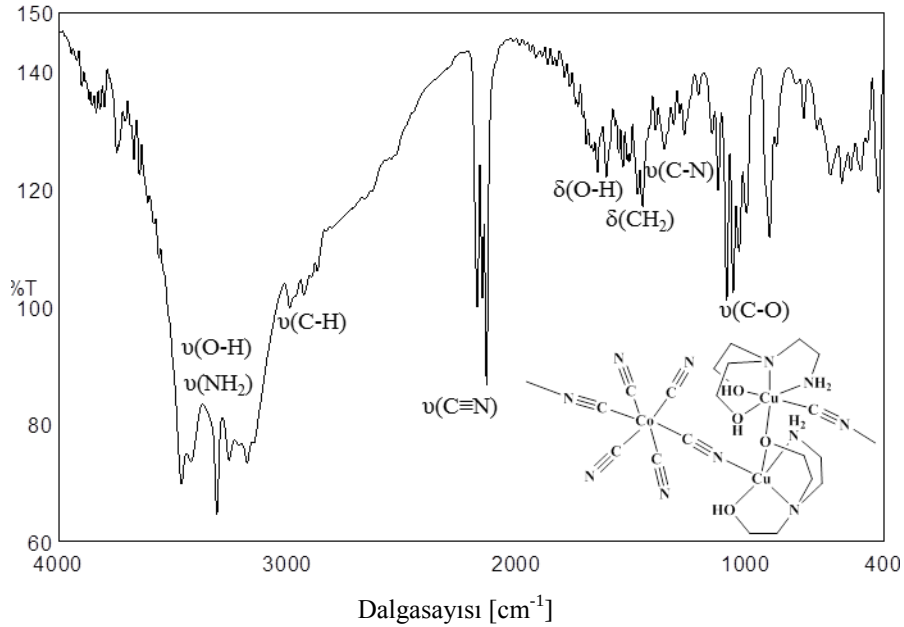


Şekil 4.10. $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K11**) kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.10’da **K11**’e ait IR spektrumu verilmiştir. Bir bileşiğin yapısında örgü boşluklarına su moleküllerinin yerleşmesi durumunda, 3800-3200 ve 1700-1600 cm^{-1} aralıklarında, sırasıyla O-H gerilme ve eğilmelerinden kaynaklanan karakteristik piklerin ortaya çıktığı bilinmektedir (Stuart, 2004). Kompleksin spektrumunda, bu gruba ait gerilme titreşimi 3602 cm^{-1} ’de görülürken, aynı grubun eğilme titreşimi 1616 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. Ayrıca, spektrumda 1616 cm^{-1} ’de görülen keskin ve şiddetli pik, yapıda HB yapmış hidrat suyunun varlığına işaret etmekte ve bu değer, Mondal ve ark., (2001) tarafından sentezlenen ve hidrat suyu içeren komplekslerin IR spektrumundaki değerlerle uyum göstermektedir. N-bishydeten’e ait NH_2 - gruplarına ait gerilme titreşimleri 3343 ve 3286 cm^{-1} ’de gözlemlenirken, alkol gruplarına ait OH- grupları titreşimleri 3418 cm^{-1} ’de görülmektedir. Ayrıca, element ve termik analiz sonuçlarına göre tahmin edilen kompleks yapısında var olduğu düşünülen hidrat suları, muhtemelen NH_2 - ve OH- gruplarıyla oluşturduğu HB etkileşimleriyle birlikte bu bölgede genişlemeye sebep olmaktadır.

2991-2862 cm^{-1} aralığında gözlemlenen çoklu piklerin liganda ait metilen gruplarının gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Yine aynı liganda ait diğer eğilme ve gerilme titreşimleri Çizelge 4.4’te gösterildiği gibi beklenen aralıklarda ortaya

çıkılmaktadır. 2167 ve 2124 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen iki pik, kompleks yapısında sırasıyla köprü ve uç siyanido gruplarının varlığına işaret etmektedir.

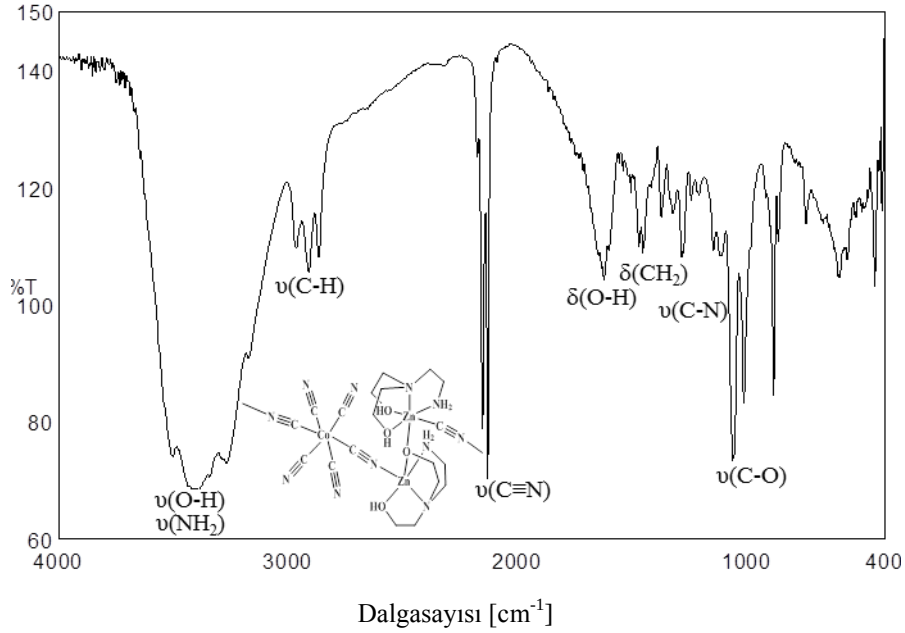


Şekil 4.11. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksinin IR spektrumu

Kompleksin IR spektrumunda, 3466-3144 cm^{-1} aralığındaki çoklu pik topluluğu ve üçe yarılmış $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimi göze çarpmaktadır (Şekil 4.11). Bu çoklu pik topluluğunun varlığı, yapıda örgü suyunun bulunmasına, koordine NH_2 - ve OH - gruplarının varlığına ve bu grupların oluşturduğu HB etkileşimlerinin çeşitliliğine, iki *N-bishydeten*'in farklı bağlanma modlarına, bu ligandların birbirlerine ve siyanido ligandlarına göre konumlarındaki farklılıklarına atfedilebilir. Bu görüşü, kompleksin aydınlatılan tek kristal yapısı desteklemektedir. Sonuç olarak, komplekste *N-bishydeten*'in asimetrik bağlanma tarzının etkisi IR spektrumuna da yansımaktadır. Ayrıca, 1595 cm^{-1} 'de görülen keskin ve şiddetli pik yapıda örgü suyunun varlığına işaret eden önemli bir delildir. Nötral amin ligandının metilen gruplarına ait gerilme titreşimleri ise 2992-2871 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken, eğilme titreşimi 1448 cm^{-1} 'de keskin bir pik olarak ortaya çıkmaktadır.

Spektrumun üçlü bağ bölgesinde 2172, 2152 ve 2135 cm^{-1} 'deki keskin pikler, sırasıyla köprü ve farklı HB 'na katılan uç siyanido gruplarının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca, *N-bishydeten*'in C-, N-, O- ve H- atomları arasındaki bağlardan kaynaklanan

eğilme ve gerilme titreşimleri $1595\text{-}1086\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmiştir. İlave olarak, Cu^{II} ve Co^{III} iyonlarının C-, N- ve O- atomlarıyla koordinasyonu sonucunda Cu-N, Cu-O ve Co-C gerilme titreşimleri de $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıkmaktadır.

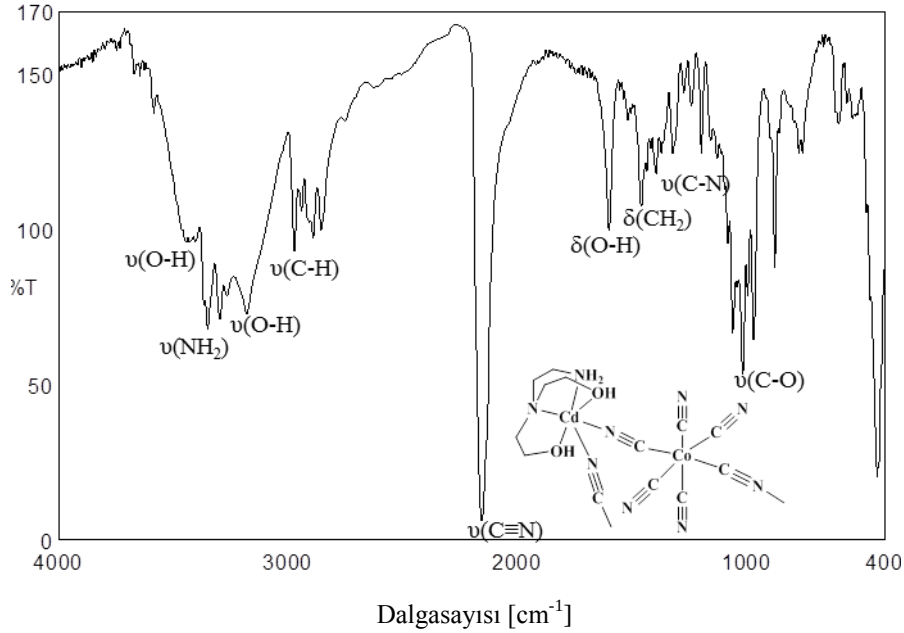


Şekil 4.12. $[\text{Zn}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].5\text{H}_2\text{O}$ (**K13**) kompleksinin IR spektrumu

K13'ün IR spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir. Kompleksin yapısında olduğu düşünülen örgü sularına ait O-H piklerinin *N-bishydeten*'e ait NH_2 - ve OH- pikleri ile $3506\text{-}3171\text{ cm}^{-1}$ aralığında çakıştığı düşünülmektedir. HB'ye katılan örgü suyu, bu bandı genişletmekte ve 1622 cm^{-1} 'de görülen pik de bu örgü suyunun varlığını doğrulamaktadır. *N-bishydeten*'in CH_2 - gruplarından kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2967 , 2910 ve 2868 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bu gruplara ait titreşimlerin üç pik halinde çıkması, *N-bishydeten*'in yapısında bulunan altı tane CH_2 - grubunun, yapıda simetrik olarak bağlandığına işaret etmektedir. Üçlü bağ bölgesi incelendiğinde, 2155 ve 2132 cm^{-1} 'de iki siyanido piki görülmektedir. Bu pikler, siyanido gruplarının kompleksin yapısında köprü ve uç konumlarında bulunduklarının bir göstergesidir.

Kompleksin spektrumunda parmak izi bölgesinde 1453 , 1283 ve 1061 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler, sırasıyla $\delta(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C-N})$ ve $\nu(\text{C-O})$ eğilme ve gerilme titreşimlerine ait olduğu tahmin edilmekte ve *N-bishydeten*'in varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca,

komplekste *N-bishydeten* ve siyanido ligandlarının metallere koordinasyonu sonucu meydana gelen Co-C, Zn-N ve Zn-O gerilme titreşimlerin, spektrumun 600-400 cm^{-1} aralığına düşen bölgede ortaya çıktığı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.13. $\text{K}[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})][\text{Co}(\text{CN})_6].1,5\text{H}_2\text{O}$ (**K14**) kompleksinin IR spektrumu

Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.13), 3348, 3299 ve 3181 cm^{-1} 'de gözlemlenen piklerin sırasıyla ligandın metale koordine olan NH_2 - ve OH - gruplarına ait gerilme titreşimleri oldukları tahmin edilmektedir. Ayrıca, kompleksin yapısında bulunduğu tahmin edilen hidrat suyu, spektrumda 3425 cm^{-1} ve 1604 cm^{-1} 'de pik vermekte ve muhtemelen *HB* etkileşimi oluşturduğundan bu bölgede piklerin genişlemesine sebep olmaktadır. Ligandın metilen grupları 2973-2856 cm^{-1} aralığında bir pik çokluğu şeklinde görülmektedir. 2157 cm^{-1} 'de gözlemlenen tek pik, kompleks yapısındaki tüm siyanido gruplarının köprü durumunda bulunduğu ya da uç siyanido gruplarının zayıf *HB* etkileşimlerine katıldığı düşünülebilir. Ligandlara ait diğer eğilme ve gerilme titreşimleri de, parmak izi bölgesinde diğer *N-bishydeten*'li komplekslerin spektrumlarındaki benzer konumlarda ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.5. Hekzasiyanidometalat içeren komplekslerin *IR* spektrum verileri

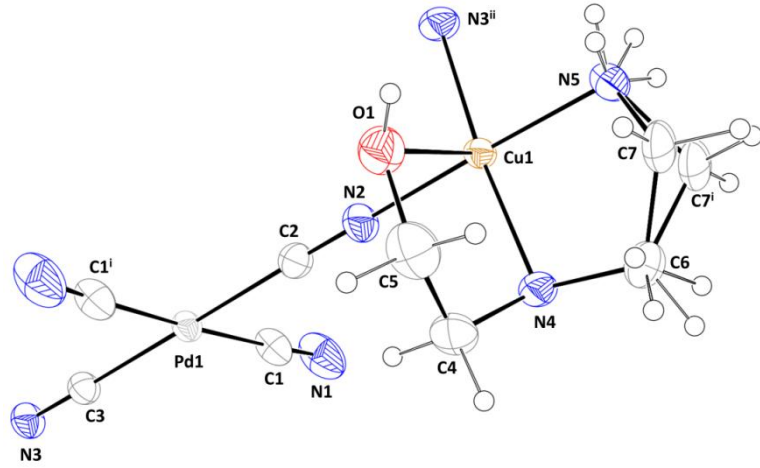
Bileşikler	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)							
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{O-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$
[Ni ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].3H ₂ O (K11)	3602, 3418	3343, 3286	2991, 2934, 2900, 2862	2167, 2124	1616	1459	1218	1065
[Cu ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].3H ₂ O (K12)		3466-3144	2992, 2965, 2932, 2895,2871	2172, 2152, 2135	1595	1448	1273	1086
[Zn ₂ (<i>N-bishydeten</i>) ₂ Co(CN) ₆].5H ₂ O (K13)		3506-3171	2967, 2910, 2868	2155, 2132	1622	1453	1283	1061
K[Cd(<i>N-bishydeten</i>)] [Co(CN) ₆].1,5H ₂ O (K14)	3425, 3181	3348, 3299	2973, 2943, 2892, 2856	2157	1604	1462	1242	1019

4.3. X-ışını Tek Kristal Çalışmaları

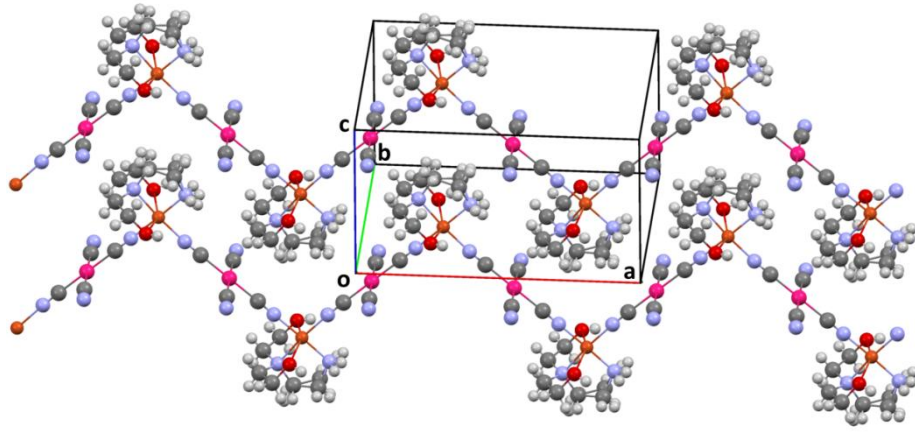
Bu bölümde uygun tek kristalleri elde edilen $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**), $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**), $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**), $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) ve $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Bu komplekslerin yapılarına ait bilgiler alt başlıklar halinde sunulmuştur.

4.3.1. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) Kompleksinin Kristal Yapısı

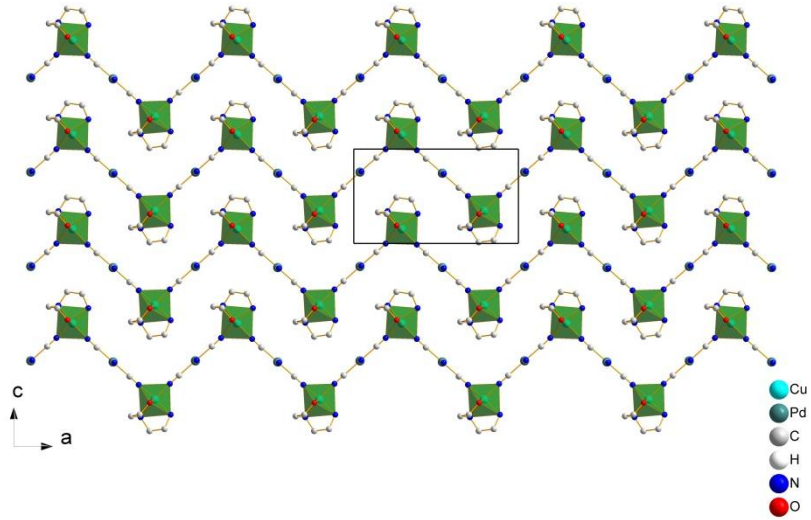
Kompleksin X-ışını analizinde kullanılan tek kristalleri, metal:ligad mol oranının 1:1 alınmasıyla elde edilmiştir. Ortorombik sistemde ve Pnma uzay grubunda kristallenen kompleksin X-ışını tek kristal verileri, 293 K'de ve 0,71073 Å dalga boyunda karakteristik MoK_α ışıması kullanılarak toplanmıştır. Bu komplekse ait verilerin arıtılmasıyla ortaya çıkarılan molekül yapısı incelendiğinde, *N-bishydeten*'in tüm verici (NH_2 -, *N*-, *O*-, ve *O'*-) atomlarıyla koordine olarak dört dişli ligand olarak davrandığı gözlemlenmiştir. Bir boyutlu koordinasyon polimerinin, bir *N-bishydeten* ve iki siyanido ligandıyla oktahedral geometride çevrelenen Cu^{II} iyonlarının, zincir içi köprüler kuran $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ yapı bloklarıyla birbirine bağlanması sonucunda meydana geldiği anlaşılmaktadır. Polimerik yapıyı oluşturan köprü siyanido grupları, $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})]^{2+}$ biriminde *cis*- konumda bulunurken, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ biriminde *trans*-konumda bulunmaktadır. Bu köprü siyanido grupların konumları vasıtasıyla 2,2-*CT* olarak sınıflandırılan zikzak bir zincir meydana gelmektedir (Şekil 4.14). Literatürde az rastlanan 2,2-*CT* tip zincirlerden oluşan bu kompleks, $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (Karadağ ve ark., 2007) ile özdeş yapıdadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksinin (a) ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı (Simetri kodları: (i) $x-2, -y-3/2, z-2$; (ii) $x-1/2, y, -z-3/2$), (b) ve (c) zikzak yapısı

Komplekse ait önemli kristalografik veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksine ait kristalografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Formül ağırlığı / F(000)	422,23 / 836
Kristal sistemi / uzay grubu	Ortorombik / Pnma
$a=14,9784(2)$ Å	$\alpha=90^\circ$
$b=11,8554(2)$ Å	$\beta=90^\circ$
$c=8,5875(2)$ Å	$\gamma=90^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	1524,92(5) / 4
$D_x (\text{Mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	1,839 / 2,583
Renk / biçim	Kırmızı-kahve / blok
Kristal boyutları (mm)	0,23 x 0,14 x 0,10
<i>Veri Toplama</i>	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	w/2 θ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2,72 – 26,41
Soğurma düzeltmesi	Multiscan
Ölçülen yansıma sayısı	31528
Bağımsız yansıma sayısı	1503
h, k, l aralığı	$-18 \leq h \leq 18, -14 \leq k \leq 13, -10 \leq l \leq 10$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0,654, 0,772
R_{int}	0,067
<i>Aritim Parametreleri</i>	
Aritimde kullanılan yansıma sayısı	1639
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Aritılan parametre sayısı	109
R_1 ve wR_2 değerleri	0,0324 / 0,0763
$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0,0278\text{P})^2+0,0843\text{P}]$	$\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1,12 / 0,001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$	0,359 / -0,839

K2'deki Pd^{II} , ikisi uç ve diğer ikisi köprü karakterde olan dört siyanido grubunun karbon uçlarıyla kare düzlem geometrili bir çevreye sahiptir. Kompleksin 1,984-2,001 Å aralığında değişen Pd-C bağ uzunlukları (Çizelge 4.7), $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (Černák ve

ark., 2001), $[\text{Cd}(\text{tren})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (Zhang ve ark., 2002b), $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (Černák ve ark., 2003), $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (Kuchár ve ark., 2004), $[\text{M}(\text{hydet-en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) (Karadağ, 2007; Karadağ ve ark., 2007), $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{medpt})_2\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{dien})_2\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ ve $\{[\text{Cu}_2(\text{iPrdien})_2\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Manna ve ark., 2007), $[\text{Cu}(\text{RR-chxn})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Akitsu ve Einaga 2008), $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ (Legendre ve ark., 2008), $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (Şenocak, 2010), $[\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (Lu ve ark., 2010), $[\text{M}(\text{N-Meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) (Çaylı ve ark., 2012), $[\text{Cu}(\text{etim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (Çetinkaya ve ark., 2012), $[\text{M}(\text{bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}$) (Şenocak ve ark., 2013) komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla yakın değerlerdedir. Ayrıca uç siyanido gruplarının oluşturduğu Pd1-C1 uzunluğu ise, bu tez kapsamında çalışılan $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) kompleksindeki karşılık gelen bağ uzunluklarıyla yaklaşık olarak aynı aralığa düşmektedir. Pd^{II} iyonunun uç siyanido gruplarıyla olan bağ mesafesinin (1,984 Å) beklendiği gibi köprü siyanido grupları (1,990 ve 2,001 Å) ile olana göre daha kısa olduğu görülmüştür. Köprü konumundaki Pd1-C2 ve Pd1-C3 bağ mesafeleri kıyaslandığında küçük bir farklılığın olduğu görülmüş ve bu durumun yapının zikzak şeklinde oluşumundan kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Siyanido köprülü komplekslerde $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$ açısının, hemen hemen düzlemsel olduğu veya kristal paketlenme kuvvetlerinden dolayı düzlemsellikten küçük miktarda saptığı ve köprü konumundaki siyanido ligandının diğer metalle yaptığı $\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'$ açısının ise 120° - 180° arasında farklı değerler alabildiği belirtilmişti (Bölüm 2.5). Bu durum göz önüne alınarak C-Pd-C açıları incelendiğinde $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ bileşeninin ideal kare düzlemden az bir sapma gösterdiği ancak, N-C-Pd açılarının doğrusallığa yakın olduğu gözlemlenmiştir. C-N-Cu açılarına gelindiğinde ise C2-N2-Cu1 açısında ($179,8^\circ$) doğrusallık görülürken, C3-N3-Cu1 açısında ($176,5^\circ$) az miktarda bükülmenin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1-N2	1,977(4)	Pd1-C1	1,984(4)
Cu1-N3	1,973(3)	Pd1-C2	1,990(4)
Cu1-N4	2,066(3)	Pd1-C3	2,001(4)
Cu1-N5	1,997(4)	C1-N1	1,142(5)
Cu1-O1	2,449(3)	C2-N2	1,130(6)
		C3-N3	1,131(5)
Bağ Açıları (°)			
N1-C1-Pd1	177,5(3)	C7-N5-Cu1	109,7(3)
N2-C2-Pd1	178,9(4)	N2-Cu1-N4	93,8(15)
N3-C3-Pd1	179,1(4)	N4-Cu1-O1	77,6(15)
C1 ⁱ -Pd1-C1	177,3(18)	N5-Cu1-O1	92,7(15)
C1-Pd1-C2	88,7(9)	N3-Cu1-O1	102,7(15)
C1-Pd1-C3	91,2(9)	N2-Cu1-N5	178,4(16)
C2-Pd1-C3	179,7(16)	N3-Cu1-N4	174,5(15)
C2-N2-Cu1	179,8(4)	O1-Cu1-O1 ⁱ	154,0(9)
C3-N3 ⁱⁱ -Cu1	176,5(4)	N3 ⁱⁱ -Cu1-N5	89,9(16)
C6-N4-Cu1	108,7(3)	N3 ⁱⁱ -Cu1-N2	91,7(17)
C4-N4-Cu1	108,1(2)	N2-Cu1-O1	87,0(15)

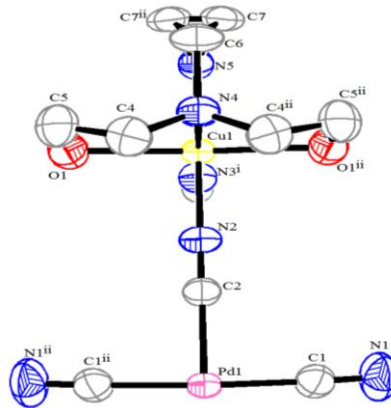
(Simetri kodları: (i) x-2, -y-3/2, z-2; (ii) x-1/2, y, -z-3/2)

Komplekste Cu^{II} merkezinin, eksen konumlarının *N-bishydeten*'in O atomları, ekvatoryal dört koordinasyonunun ise *N-bishydeten*'in ve köprü siyanido gruplarının N atomlarıyla doldurulmasıyla CuN_4O_2 şeklinde oktahedral bir çevreye sahip olduğu anlaşılmıştır. Çizelge 4.7 incelendiğinde, Cu^{II} -O mesafelerinin oktahedral çevredeki diğer bağlara oranla önemli derecede uzun olduğu görülmektedir. Bu farklılığın, d^9 elektron dizilimine sahip Cu^{II} iyonunda görülen Jahn-Teller etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleksin tüm Cu-N bağ uzunlukları göz önüne alındığında literatürde sentezlenmiş diğer Cu^{II} ve Pd^{II} merkezli siyanido komplekslere göre daha kısa olduğu görülmüştür (Černák ve ark., 2001; Kuchár ve ark., 2004; Karadağ, 2007; Manna ve ark., 2007; Akitsu ve Einaga, 2008; Legendre ve ark., 2008; Çetinkaya ve ark., 2012; Çaylı ve ark., 2012). Bu durum, *N-bishydeten* ligandının tüm verici

atomlarıyla Cu^{II} merkezin çevresini kuşatmasına ve bu ligandın sterik engele neden olabilecek serbest grubunun bulunmamasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. N2 ve N3 köprü siyanido azotlarının Cu^{II} ile oluşturduğu bağlarda herhangi bir sterik engelleme söz konusu olmadığından en kuvvetli bağın bu Cu-N bağları oldukları anlaşılmıştır. Cu^{II} iyonunun kare düzlem konumlarında bulunan *N-bishydeten*'in amin gruplarının farklı sterik çevreye sahip olmaları, tersiyer amin (Cu-N4) bağ mesafesinin primer amin (Cu-N5) bağ mesafesine oranla daha uzun olmasına sebep olmuştur. Sonuç olarak, Cu^{II} iyonunun koordinasyon çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları $\text{O1} > \text{N4} > \text{N5} > \text{N2} > \text{N3}$ şeklinde sıralanabilir.

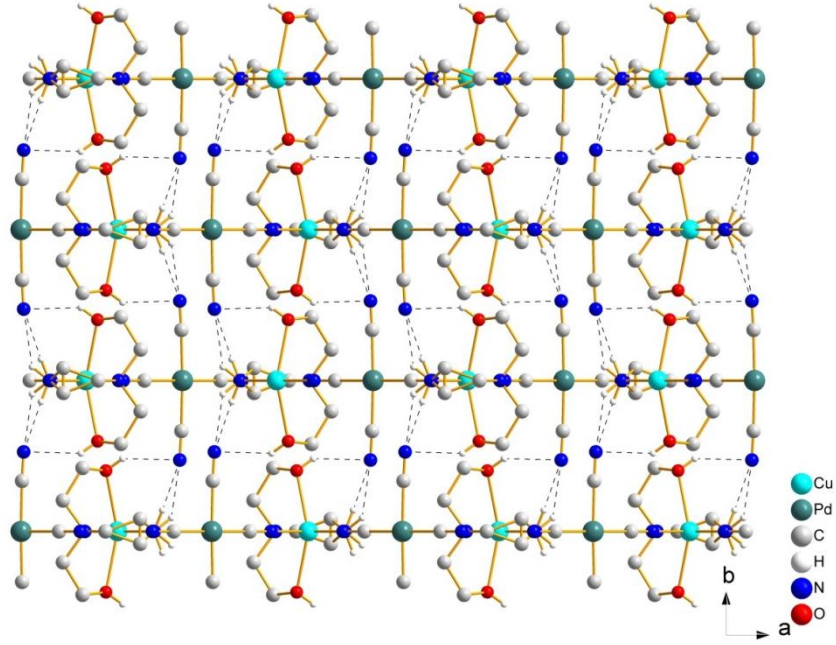
Cu^{II} merkezin bağ açılarına gelindiğinde, ekvatoryal düzlemdeki N2-Cu1-N5 ve N3-Cu1-N4 bağ açılarının doğrusallığa yakın değerlerde olduğu görülürken, eksen düzlemindeki O1-Cu1-O1 bağ açısında doğrusallıktan oldukça büyük bir sapma olduğu anlaşılmaktadır ($154,0^\circ$). Bu daralmaya, *N-bishydeten*'in metilen gruplarının oluşturduğu gerilimin neden olduğu tahmin edilmektedir. Yine aynı gerilmeden dolayı N4-Cu-N5 açısında ($84,6^\circ$) daralma meydana gelirken, bu daralmanın etkisi ile N3-Cu1-N2 açısında ($91,7^\circ$) genişleme olmuştur.

Diğer taraftan, komplekste nötral *N-bishydeten*'e ait C(7) karbonunun iki farklı konumda yer aldığı gözlemlendi (Şekil 4.15). Karbon atomu (C7)'nin konum düzensizliğinden dolayı N5 ve C6 atomlarına bağlanan hidrojen atomlarının konumları da düzensizdir. Bu nedenle, konum faktörleri 0,5 alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksinde C(7) karbonunun iki farklı konumu

X-ışınları tek kristal analizine göre komplekste, Şekil 4.16’da gösterilen *HB* etkileşimlerinin olduğu görülmektedir. Bu *HB*’ler *N-bishydeten*’in verici atomlarına bağlı hidrojenler ile uç siyanido grupları arasında oluşmakta ve zincirler arasındaki etkileşimi arttırarak kompleksin kararlılığına katkıda bulunmaktadır. İlaveten bu zayıf etkileşimler kompleksin 3D hale gelmesini de sağlamaktadır.



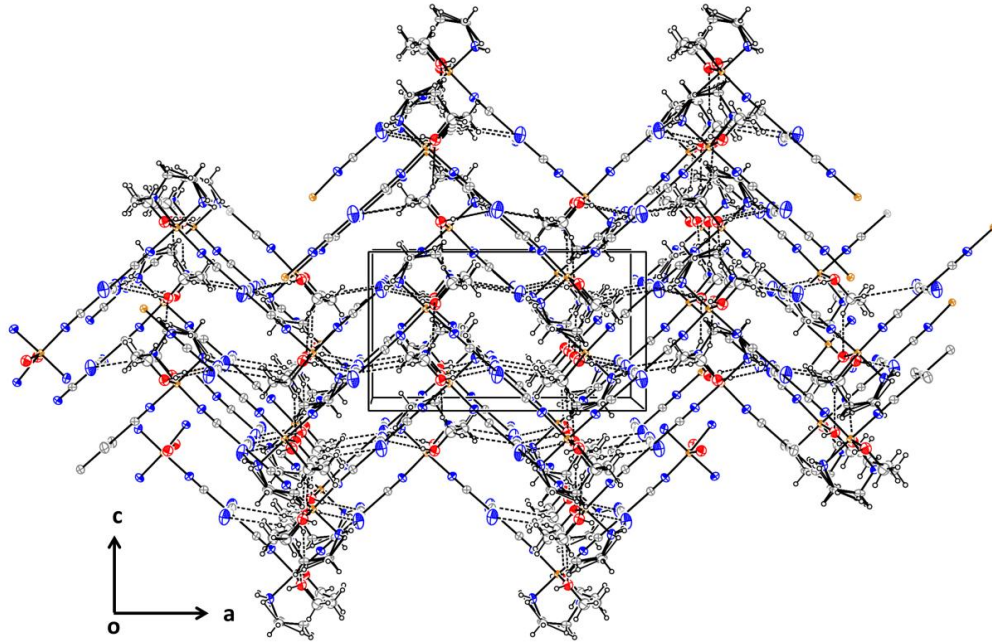
Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksinin *HB* gösterimi

Literatürde $\text{N-H}\cdots\text{N}$ tipinde zayıf hidrojen bağında en uzun $\text{N}\cdots\text{N}$ bağ mesafesinin 3,38 Å olduğu belirtilmiştir (Černák ve ark., 2001). Buna göre, sırasıyla H5C ve H5D hidrojen atomlarını içeren $\text{N5}\cdots\text{N1}^{\text{i}}$ and $\text{N5}\cdots\text{N1}^{\text{ii}}$ etkileşimlerinin, literatürde belirtilen değerlerden daha kısa mesafede gerçekleştiği anlaşılmıştır (Çizelge 4.8). Aynı çizelgedeki *HB* verileri incelendiğinde $\text{N5-H5D}\cdots\text{N1}^{\text{ii}}$ arasında oluşan *HB*’nin diğerlerine oranla daha kuvvetli olduğu görülmektedir. Kompleksin paketlenme şekli Şekil 4.17’de görülmektedir.

Çizelge 4.8. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksine ait *HB* verileri (Å, °)

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$	Simetri kodları*
$\text{N5-H5C}\cdots\text{N1}^{\text{i}}$	0,90	2,30	3,01(4)	135,73	$-x+1/2, -y, z+1/2$
$\text{N5-H5D}\cdots\text{N1}^{\text{ii}}$	0,90	2,15	3,01(4)	158,96	$-x+1/2, y+1/2, z+1/2$
$\text{O1-H1}\cdots\text{N1}^{\text{ii}}$	0,82	2,30	2,99(4)	143,32	$-x+1/2, y+1/2, z+1/2$

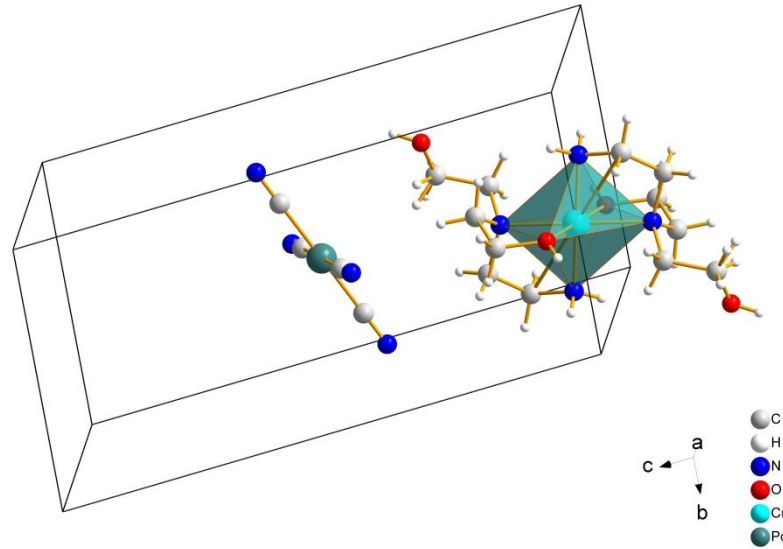
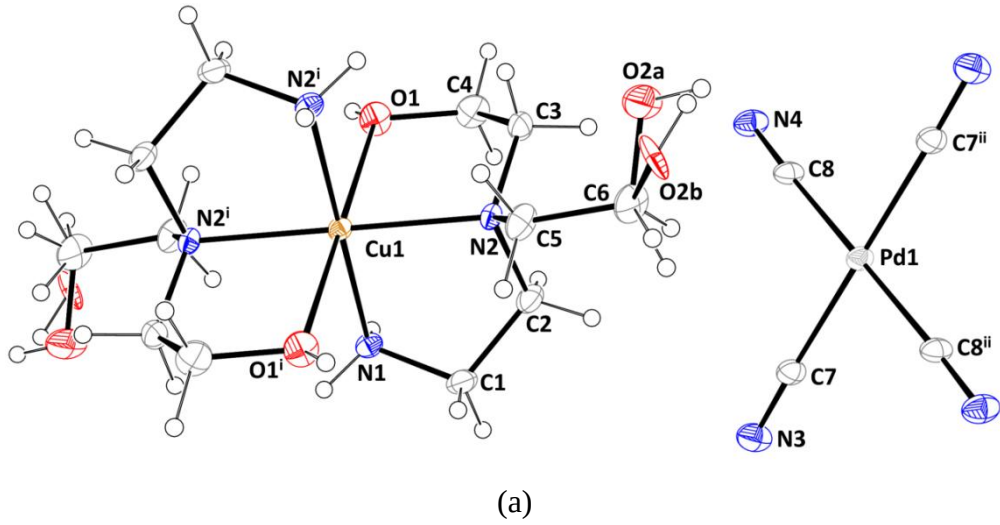
*Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri

Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksinin paketlenme şekli

4.3.2. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) Kompleksinin Kristal Yapısı

K3'ün uygun tek kristalleri, metal:ligand mol oranının 1:2 alındığı reaksiyon karışımının oda sıcaklığında bekletilmesiyle elde edilmiştir. Monoklinik sistemde kristallenen kompleksin molekül yapısı incelendiğinde hedeflenenin aksine, anyonik ve kationik kompleks iyonlarından meydana gelen monomerik bir yapının olduğu görülmektedir. Monomerik yapı, $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2]^{2+}$ kationları ve $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarından oluşmaktadır. Bileşiğin anyonik ve kationik birimleri arasındaki iyonik etkileşime ek olarak *HB*'ler de yapının paketlenmesine katkı sağlamaktadır. Şekil 4.18'de ORTEP yapısı verilen kompleks, $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (Aslan, 2008), $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (Şenocak, 2010),

$[\text{Ni}(\text{dach})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Liu, 2006) ve bu tez kapsamında çalışılan $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) ile benzer yapıdadır. Kompleksin katyonik bileşeninde bulunan Cu^{II} iyonu, iki *N-bishydeten*'in bir oksijen ve iki azot atomlarıyla koordine olarak oktahedral geometrinin simetri merkezine yerleşmiştir. Anyonik bileşende ise dört siyanido ile kare düzlem geometride çevrelenen Pd^{II} iyonu bulunmaktadır.



Şekil 4.18. (a) ve (b) $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı

Elde edilen kristalografik veriler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) kompleksine ait kristallografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Formül ağırlığı / F(000)	570,44 / 582
Kristal sistemi / uzay grubu	Monoklinik / $P2_1/c$
$a=10,2975(19)$ Å	$\alpha=90^\circ$
$b=7,4922(11)$ Å	$\beta=121,211(12)^\circ$
$c=16,813(3)$ Å	$\gamma=90^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	1109,4(3) / 2
$D_x (\text{Mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	1,708 / 1,808
Renk / biçim	Koyu mor / prizma
Kristal boyutları (mm)	0,41 x 0,35 x 0,27
<i>Veri Toplama</i>	
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2,31 – 27,55
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Ölçülen yansıma sayısı	7073
Bağımsız yansıma sayısı	1788
h, k, l aralığı	$-13 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 9, -21 \leq l \leq 21$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0,5039, 0,6744
R_{int}	0,0868
<i>Aritım Parametreleri</i>	
Aritımda kullanılan yansıma sayısı	2559
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Aritılan parametre sayısı	149
R_1 ve wR_2 değerleri	0,0462 ve 0,1135
$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0,0604\text{P})^2+0,7275\text{P}]$	$\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1,073 / 0,000
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$	0,951 / -1,815

Anyonik bileşende tüm siyanido grupları serbest yani uç konumda bulunmaktadır. Kare düzlem geometrilili $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonundaki serbest siyanido gruplarının katyonik kısımdaki O-H ve N-H hidrojenleri ile yaptıkları HB, Pd-C bağ uzunluklarının **K2**'deki köprü siyanido karbonuyla olan bağ uzunluklarına yaklaşmasına sebep olmaktadır. Komplekste Pd-C ve $\text{C}\equiv\text{N}$ bağ uzunlukları incelendiğinde (Çizelge 4.10), benzer yapıya sahip *edbea*'nın kullanıldığı $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (1,990 ve 1,996 Å) kompleksindeki

bağ uzunluklarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür (Şenocak, 2010). Pd^{II} iyonunun koordinasyon çevresindeki bağ açıları da geometriyle ilgili bilgiler vermektedir. C7-Pd1-C7ⁱ ve C8-Pd1-C8ⁱ bağ açılarının 180°'ye eşit olması ideal kare düzlem geometriden herhangi bir bozulma olmadığını göstermektedir. N-C-Pd açlarına gelindiğinde ise doğrusallıktan küçük sapmalar olduğu gözlemlenmektedir (N3-C7-Pd1: 177,6°; N4-C8-Pd1:177,3°).

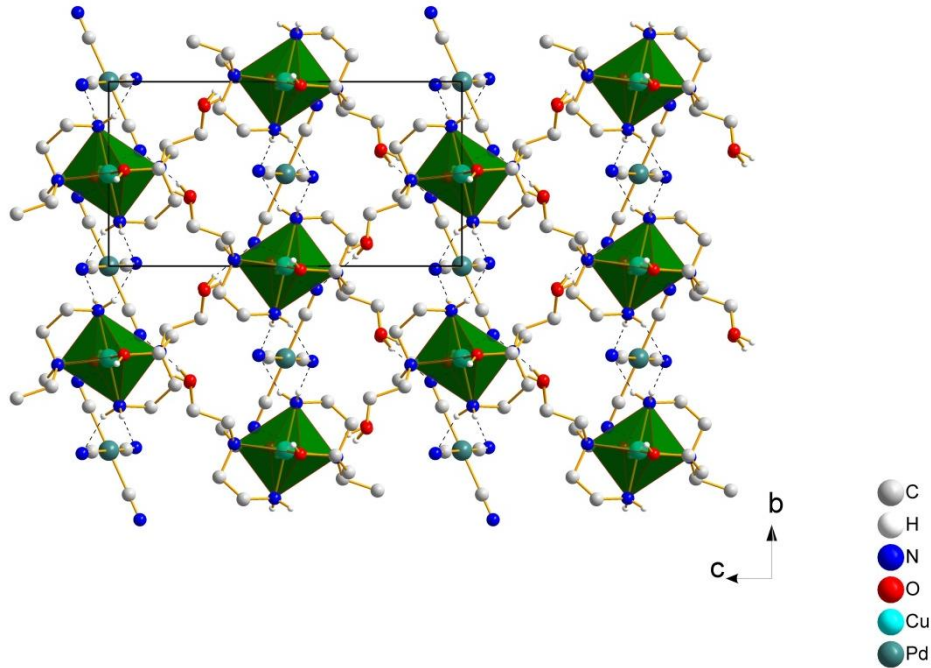
Çizelge 4.10. [Cu(*N-bishydeten*)₂][Pd(CN)₄] (**K3**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1-N1	2,004(3)	Pd1-C8	1,997(3)
Cu1-N2	2,103(3)	Pd1-C7	1,996(4)
Cu1-O1	2,401(2)	C8-N4	1,152(5)
		C7-N3	1,145(4)
Bağ Açıları (°)			
N1-Cu1-N1 ⁱⁱ	180,0	C2-N2-Cu1	107.0(2)
N2-Cu1-N2 ⁱⁱ	180,0(18)	N3-C7-Pd1	177.6(3)
O1-Cu1-O1 ⁱⁱ	180,0(16)	N4-C8-Pd1	177.3(3)
N1-Cu1-N2 ⁱⁱ	84,3(11)	C8-Pd1-C8 ⁱ	180.0(2)
N1-Cu1-N2	95,7(11)	C7-Pd1-C7 ⁱ	180.0(2)
N1-Cu1-O1 ⁱⁱ	97,2(10)	C8-Pd1-C7	92.5(12)
N1-Cu1-O1	82,8(10)	C8-Pd1-C7 ⁱ	87.5(12)
N2-Cu1-O1 ⁱⁱ	77,6(10)	C3-N2-Cu1	109.8(18)
N2-Cu1-O1	102,4(10)	C5-N2-Cu1	106.3(2)
C1-N1-Cu1	106,5(2)		

Simetri kodları: (i) -x, 1-y, -z; (ii) 1-x,1-y,1-z

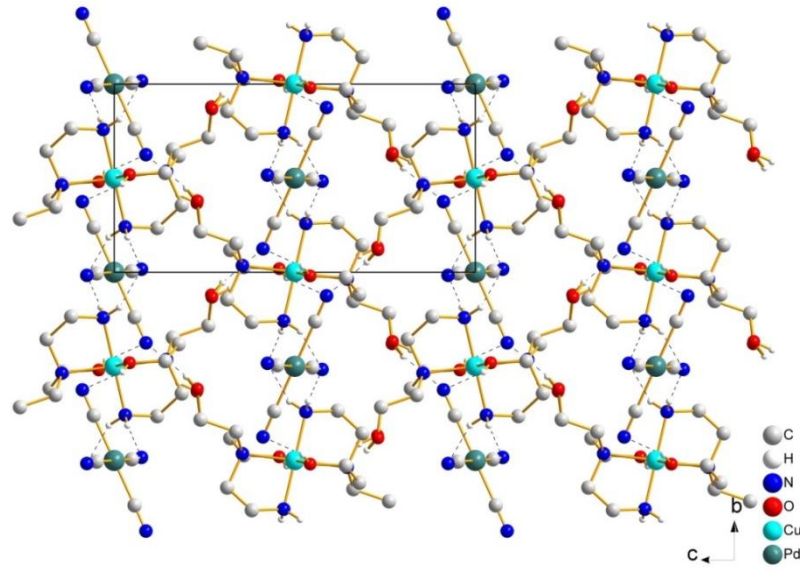
P2₁/c uzay grubuna sahip kompleksin molekül yapısında, *N-bishydeten*'in [Cu(*N-bishydeten*)₂][Ni(CN)₄] ve [Ni(*N-bishydeten*)₂][Pt(CN)₄] (**K7**) komplekslerinde olduğu gibi üç dişli davrandığı ve azot atomlarının ekvatoryal düzleme yerleştiği görülmektedir. Oktahedral geometride çevrelenen Cu^{II} iyonunun eksen koordinasyonuna yerleşen *N-bishydeten*'in O- atomlarının Cu^{II}'ye olan 2,401(2) Å mesafesi, *d*⁹ elektron dizilimine sahip Cu^{II} iyonunda görülen Jahn-Teller etkisi sebebiyle Cu-N bağ mesafelerine göre daha uzundur. CuN₄O₂ çevresine sahip Cu^{II} iyonlarına ait

2,004 ve 2,103 Å değerlerindeki Cu-N bağ uzunlukları, literatürde sentezlenen Cu^{II} merkezli komplekslerinde gözlemlenen ilgili bağ uzunluklarıyla yaklaşık olarak örtüşmektedir (Manna ve ark., 2007; Legendre ve ark., 2008; Akitsu ve Einaga, 2008; Karadağ ve ark., 2012b). Cu^{II} iyonunun koordinasyon çevresi incelendiğinde, *N-bishydeten*'in koordinasyona katılmayan ucunun oluşturduğu elektron yoğunluğunun eksen konumlarıdaki Cu-N mesafelerinden birinin diğerine oranla daha uzun olmasına sebep olduğu görülmektedir. Ayrıca, Cu-N_{tersiyer} bağ mesafesinin, Cu-N_{primer} bağ mesafesinden daha uzun olmasının, metilen gruplarının sebep olduğu gerilimden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Buna ilaveten *N-bishydeten*'in N1 azot atomunun sterik etkisi N2 atomuna kıyasla daha az olduğundan dolayı ekvatoryal düzlemdeki en kuvvetli bağı oluşturmaktadır. Söz konusu gerilim ve sterik etkiler bağ açılarına da yansımaktadır. Yine aynı sebeplerden ekvatoryal düzlemde gözlemlenen açılar, ideal kare düzlem geometrinin açılarından sapmakta ve 82,8-97,2° aralığında oldukça farklı açılar elde edilmektedir. Ekvatoryal düzlemde ve eksen konumlarında *N-bishydeten*'in N1-Cu-N1ⁱⁱ, N2-Cu-N2ⁱⁱ ve O1-Cu-O1ⁱⁱ açılarının 180°'lik açıyla doğrusal oldukları görülmüştür. Yüz yüze bakan N- ve O- atomlarının doğrusal olması iki *N-bishydeten*'in oktahedral çevredeki Cu^{II} iyonuna simetrik olarak koordine olmasına atfedilebilir (Şekil 4.19).

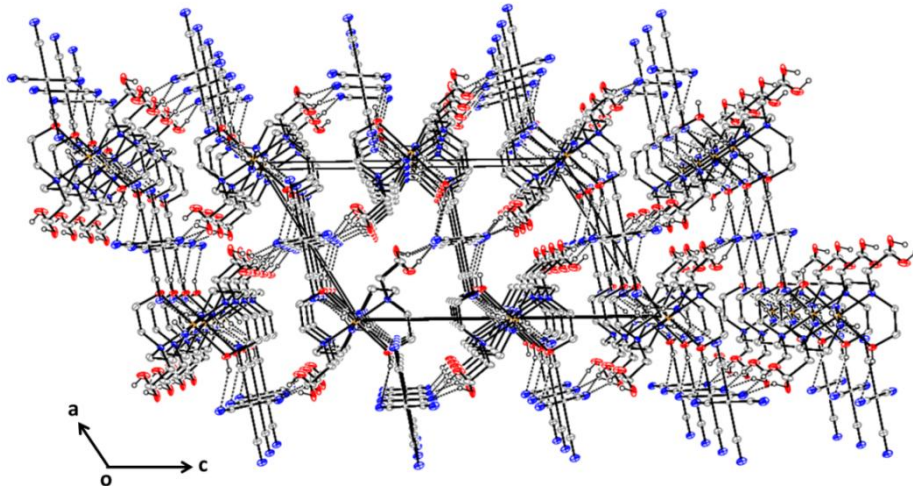


Şekil 4.19. [Cu(*N-bishydeten*)₂][Pd(CN)₄] (**K3**) kompleksinin 1D molekül yapısı

$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ biriminde serbest konumda bulunan siyanido grupları, köprü konumunda bulunmamaları durumunda bile kristal yapının kararlı kılınmasında önemli rol oynamaktadır. Şekil 4.20’de *HB* gösterimi ve kristal paketlenme şekli verilen kompleksin yapısında *N-bishydeten* ile serbest siyanido grupları arasında *HB* etkileşimlerinin olduğu görülmektedir. Anyon ve kation bileşenleri arasında meydana gelen *HB* etkileşimleri, yapı kararlılığını arttırmakta ve kompleksin paketlenmesine katkıda bulunmaktadır. *HB* ile ilgili veriler Çizelge 4.11’de verilmiştir



(a)



(b)

Şekil 4.20. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) kompleksinin (a) *HB* gösterimi ve (b) kristal paketlenme şekli

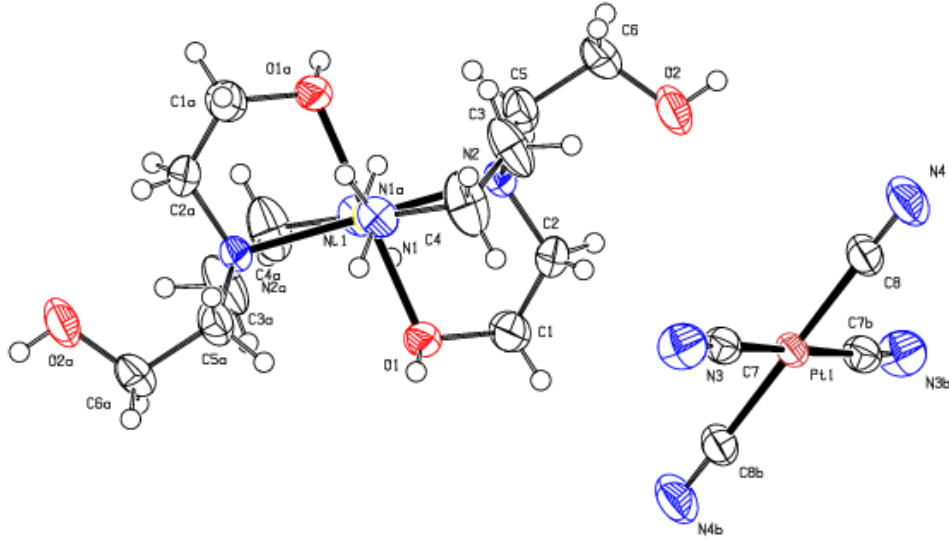
Çizelge 4.11. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) kompleksine ait *HB* verileri (Å, °)

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$	Simetri kodları*
$\text{N1-H1C}\cdots\text{N4}^{\text{i}}$	0,90	2,29	3,13(7)	155,7	$x, 5/2-y, 1/2+z$
$\text{N1-H1D}\cdots\text{N4}^{\text{ii}}$	0,90	2,17	3,05(7)	166,5	$-x, y+1/2, -z+1/2$
$\text{O1-H1}\cdots\text{N3}^{\text{iii}}$	0,82	2,33	3,11(4)	158,0	$x-1, 5/2-y, 1/2+z$
$\text{O2A-H2C}\cdots\text{N3}^{\text{iv}}$	0,82	2,10	2,86(5)	154,6	$x, -1+y, z$
$\text{O2B-H2D}\cdots\text{N3}^{\text{iv}}$	0,82	2,11	2,84(9)	148,9	$x, -1+y, z$

*Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri

4.3.3. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) Kompleksinin Tek Kristal Yapısı

K7'nin uygun tek kristalleri kullanılarak X-ışınları analizi sonucunda aydınlatılan yapısı Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

Şekil 4.21. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı

P-1 uzay grubunda kristallenen kompleksin molekül yapısı incelendiğinde, polimerik bir yapının değil, $[\text{Ni}(\text{dach})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4].2\text{DMF.H}_2\text{O}$ (Liu, 2006), $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (Aslan, 2008), $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (Şenocak, 2010) ve tez kapsamında çalışılan $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) komplekslerinde olduğu gibi monomerik yapının oluştuğu anlaşılmıştır.

Kompleksin önemli kristal verileri ve arıtım parametreleri Çizelge 4.12’de toplu halde sunulmuştur.

Çizelge 4.12. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) kompleksine ait kristallografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Formül ağırlığı / F(000)	654,30 / 322
Kristal sistemi / uzay grubu	Triklinik / P-1
$a = 8,1965(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 99,038(4)^\circ$
$b = 9,1154(5) \text{ \AA}$	$\beta = 112,981(4)^\circ$
$c = 9,1360(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 109,099(4)^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	561,09(5) / 1
$D_x (\text{Mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	1,936 / 7,104
Renk / biçim	Açık mor / prizma
Kristal boyutları (mm)	0,57 x 0,34 x 0,11
<i>Veri Toplama</i>	
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2,50 - 26,89
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Ölçülen yansımaya sayısı	15794
Bağımsız yansımaya sayısı	2430
h, k, l aralığı	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -11 \leq l \leq 11$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0,0273, 0,4673
R_{int}	0,0446
<i>Arıtım Parametreleri</i>	
Arıtımda kullanılan yansımaya sayısı	2430
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Arıtılan parametre sayısı	143
R_1 ve wR_2 değerleri	0,0160 / 0,0412
$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0229\text{P})^2 + 0,3540\text{P}]$	$\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1,075 / 0,000
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e\AA}^{-3})$	0,610 / -0,816

N-bishydeten, Ni^{II} iyonuna NH_2^- , *N*-, *O*- verici atomlarıyla bağlanarak üç dişli ligand olarak davranmakta ve tersiyer amine bağlı diğer *OH*- grubu koordinasyona katılmamaktadır. Monomerin katyonik bileşeninde, üç verici atomunu kullanan iki *N-bishydeten* ile altı koordinasyona sahip Ni^{II} iyonu, düzgün sekiz yüzlü geometrinin simetri merkezine yerleşmiştir. Anyonik bileşende ise Pt^{II} iyonu, dört siyanido ile kare düzlem geometride çevrelenmiştir.

Bileşiğin tamamlayıcı anyonu olan $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ birimindeki tüm siyanido grupları uç ligand olarak davranmaktadır. Kare düzlem geometrili bu anyondaki Pt-C bağ uzunlukları incelendiğinde, Pt-C7 ve Pt-C8 bağ mesafelerinin beklendiği gibi aynı uzunlukta oldukları görülmüştür. Komplekste gözlemlenen bağ uzunlukları tez kapsamındaki bir diğer Pt^{II} kompleksi olan $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 'deki (**K8**) serbest siyanido gruplarına ait Pt-C bağ uzunlukları ile uyum içindedir. Bu bağ uzunluklarının ayrıca, $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,985 ve 1,987 Å) (Falvello ve Tomás, 1999), $[\text{Ni}(\text{dach})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,988 Å) (Liu ve Chen, 2006), $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,987 Å) (Yeung ve ark., 2006), $[\text{Zn}(\text{hydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (1,980 Å) (Karadağ ve ark., 2008), $[\{\text{Cu}_2(\text{aepn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}(\text{H}_2\text{O})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ (1,985 Å), $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (1,982 Å) ve $[\text{Cu}(\text{dien})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (1,987 Å) (Jana ve ark., 2009), $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (1,990 Å) (Karadağ ve ark., 2009), $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (1,983 Å) (Şenocak ve ark., 2011) komplekslerindeki serbest siyanido gruplarının oluşturduğu Pt-C bağ uzunluklarıyla da uyum içinde oldukları tespit edilmiştir. Kompleks iyonun C-Pt-C açıları incelendiğinde ideal kare düzlem geometrinin korunduğu görülmüştür. İlave olarak, siyanido gruplarına doğru gidildiğinde N-C-Pt açılarında da önemli bir bükülmenin olmadığı gözlemlenmiştir.

Literatürde $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ve $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ yapı bloklarıyla çok sayıda sentezlenen siyanido kompleksleri içerisinde kristal yapısı aydınlatılan Ni merkezli komplekslere az rastlanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında da Ni merkezli komplekslerden tek yapısı belirlenen **K7**'dir. Bu kompleks bileşik, $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2]^{2+}$ katyon ve $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyon birimlerinden oluşmaktadır. Kompleksin NiN_4O_2 çevresine sahip katyonik birimi, özdeş yapıdaki $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (Aslan, 2008) ve bu tezde çalışılan **K3** komplekslerinde

bulunan Cu^{II} iyonları ile aynı çevre düzenine sahiptir. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2]^{2+}$ katyonundaki altı koordinasyonlu Ni^{II} iyonunun ekvatoryal kuşağına iki *N-bishydeten*'in NH_2 - ve OH - atomlarının yerleştiği, eksen konumlarına ise aynı ligandların tersiyer amin gruplarına ait *N*- uçlarının bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu birimde, Ni^{II} 'ye koordine olan primer ve tersiyer amin azot atomlarının farklı uzunluklarda bağlar oluşturduğu görülmektedir (Çizelge 4.13). Bu duruma, *N-bishydeten*'in Ni^{II} 'ye koordinasyonu esnasında verici *N*'lerin konumlarındaki farklılık ve tersiyer amine bağlı koordinasyona katılmayan ucun oluşturduğu sterik engel sebep olabilir.

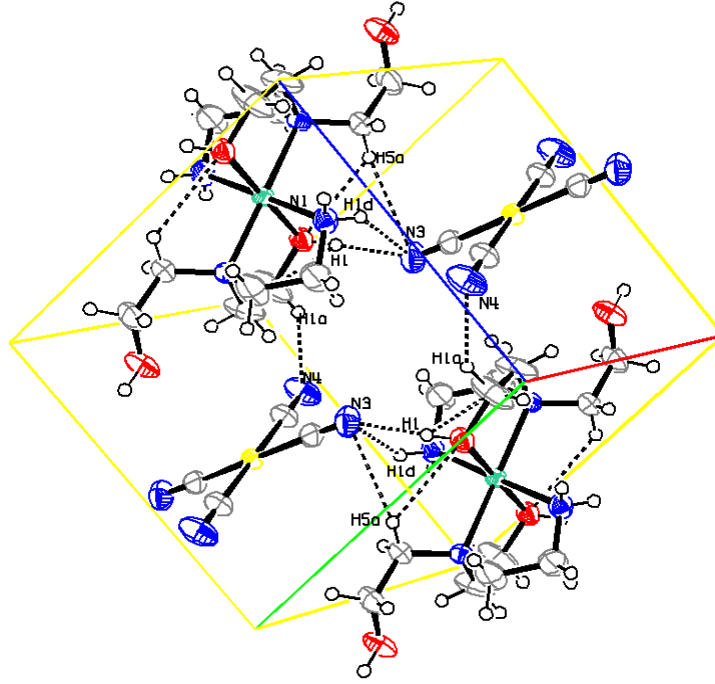
Çizelge 4.13. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Ni1-N1	2,100(2)	Pt1-C7	1,984(3)
Ni1-N2	2,146(2)	Pt1-C8	1,985(3)
Ni1-O1	2,105(18)	N3-C7	1,141(4)
		N4-C8	1,140(4)
Bağ Açıları (°)			
N3-C7-Pt1	177,4(3)	O1-Ni1-O1	180,00
N4-C8-Pt1	178,7(3)	N1-Ni1-N2	83,17(9)
C7-Pt1-C7	180,00	N1-Ni1-N2	96,83(8)
C8-Pt1-C8	180,00	O1-Ni1-N2	97,88(8)
C7-Pt1-C8	89,88(12)	O1-Ni1-N2	82,12(8)
C7-Pt1-C8	90,12(12)	N1-Ni1-O1	87,31(8)
N1-Ni1-N1	180,00(1)	N1-Ni1-O1	92,69(8)
N2-Ni1-N2	180,00(7)		

Yapıdaki Ni^{II} -N bağ uzunlukları monomerik $[\text{Ni}(\text{dach})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4].2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ (Liu ve Chen, 2006) ve polimerik $[\text{Ni}(\text{cyclen})_2\text{Pt}(\text{CN})_4].6\text{H}_2\text{O}$ (Yeung ve ark., 2006) komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla uyum içindedir. Ni^{II} -O bağ uzunluklarına bakıldığında ise diğer *N-bishydeten*'li komplekslerdeki ilgili bağ uzunluklarına göre daha kısa olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, N-Ni-N ve O-Ni-O bağ açılarındaki doğrusallık, beklendiği gibi düzgün sekizyüzlü yapının oluştuğuna işaret etmektedir. Ancak, bu

geometrinin ekvatoryal düzlemindeki N2-Ni-O1 ve N1-Ni-N2 açılarında ideal 90° 'den sapmanın, muhtemelen *N-bishydeten*'in metilen gruplarının oluşturduğu gerilmeden kaynaklanabileceği düşünülmektedir ($82,12(8)^\circ$ ve $83,17(9)^\circ$).

Birim hücre yapısı Şekil 4.23'te verilen kompleksin yapısında, katyonik ve anyonik birimler arasındaki iyonik etkileşime ek olarak *HB*'ler de oluşmaktadır. Bu *HB*'lere ait önemli veriler Çizelge 4.14'te gösterilmektedir. Bu moleküller arası etkileşimler kristalin üç boyutlu paketlenmesine ve daha kararlı bir yapının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.22. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen birim hücre yapısı

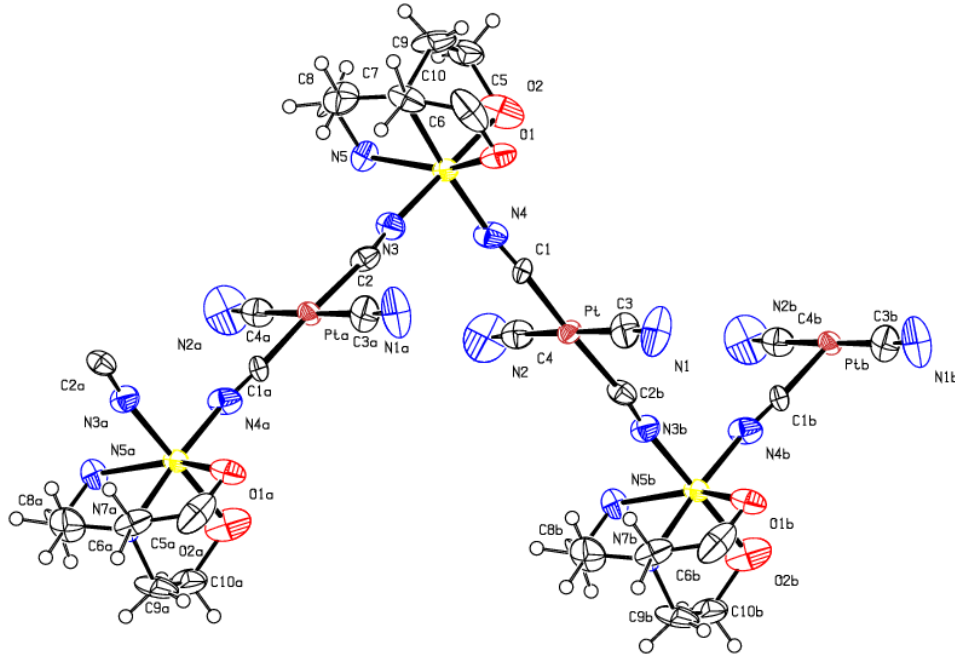
Çizelge 4.14. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) kompleksine ait *HB* verileri (Å, °)

<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	<i><(DHA)</i>	<i>Simetri kodları*</i>
O1-H1...N3	0,85(5)	1,91(5)	2,76(3)	175(4)	1-x,1-y,1-z
O2-H2...N4	0,82	2,04	2,85(4)	169,0	2-x,-y,1-z
N1-H1C...N4	0,90	2,37	3,19(4)	151,0	2-x,1-y,1-z

*Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri

4.3.4. [Cu(*N*-bishydeten)Pt(CN)₄] (**K8**) Kompleksinin Kristal Yapısı

K8'in ortorombik sistemdeki kristallerinden elde edilen ORTEP yapısı incelendiğinde, [Pd(CN)₄]²⁻ analoguyla (**K2**), [Cu(*dien*)Pt(CN)₄] (Jana ve ark., 2009) ve [CuL₂][Pt(CN)₄].2H₂O (*L*= trans-sikloheksan-(1*R*,2*R*)-diamin) (1,970-2,006 Å) (Akitsu ve Einaga, 2006a) kompleksleriyle aynı geometride olduğu belirlenmiştir. Kompleksin, Cu^{II} ve Pt^{II} iyonlarının köprü siyanido gruplarıyla birbirlerine bağlanmasıyla –Cu(*N*-bishydeten)-NC-Pt(CN)₂-CN-Cu(*N*-bishydeten)- şeklinde dizilim gösteren 1*D* polimerik zincir yapısında olduğu görülmektedir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. [Cu(*N*-bishydeten)Pt(CN)₄] (**K8**) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı

Polimerik komplekste *N*-bishydeten'in, NH₂-, N-, O- ve O' uçlarından koordine olarak dört dişli ligand olarak davrandığı anlaşılmıştır. Komplekste Cu^{II} iyonu, bir *N*-bishydeten ve *cis*- konumda iki siyanidonun azot atomlarının oluşturduğu oktahedral çevrenin merkezine yerleşmiştir. [Pt(CN)₄]²⁻ anyonundaki Pt^{II} iyonunun kare düzlem çevresi ise *trans*- konumda ikisi köprü diğer ikisi uç siyanido gruplarının azot uçlarıyla koordinasyonu sonucu meydana gelmektedir. Polimerik yapının, siyanido gruplarının

katyonik merkezde *cis* konumda ve anyonik merkezde *trans* konumda bulunması neticesinde 2,2-CT tipinde zikzak bir zincir şeklinde meydana geldiği anlaşılmıştır.

Analiz sonucunda kompleksle ilgili olarak elde edilen önemli kristallografik veriler Çizelge 4. 15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. [Cu(*N-bishydeten*)Pt(CN)₄] (**K8**) kompleksine ait kristallografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Formül ağırlığı / F(000)	510,90 / 964
Kristal sistemi / uzay grubu	Ortorombik / P c 21 n
$a = 8,6025(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 11,8369(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 15,0007(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	1527,48(7) / 4
$D_x (\text{Mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	2,222 / 10,55
Renk / biçim	Kırmızı-kahve / blok
Kristal boyutları (mm)	0,23x0,12x0,10
<i>Veri Toplama</i>	
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2,72 – 26,42
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan
Ölçülen yansıma sayısı	31065
Bağımsız yansıma sayısı	3127
h, k, l aralığı	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0,091, 0,348
R_{int}	0,0672
<i>Aritım Parametreleri</i>	
Aritımda kullanılan yansıma sayısı	2728
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Aritılan parametre sayısı	186
R_1 ve wR_2 değerleri	0,03 ve 0,0598
$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0000\text{P})^2 + 0,2187\text{P}]$	$\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1,15 / 0,001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$	0,379 / -1,003

P c 2₁ n uzay grubunda kristallenen polimerik yapıda Pt^{II} iyonları, ikisi köprü diğer ikisi uç konumda olan dört siyanido grubunun karbon uçlarıyla kare düzlem geometride çevrelenmiştir. [Pt(CN)₄]²⁻ anyonundaki tüm Pt-C bağ uzunlukları arasında küçük farklılıklar olduğu görülmektedir (Çizelge 4.16). Bu küçük farklılıkların, N1 ve N2 uç siyanido azotlarının farklı atomlarla oluşturdukları *HB* etkileşimlerine katılmasına ve köprü konumundaki siyanido gruplarının farklı bükülme açılarına sahip olmalarına bağlanabilir (Pt-C2-N3=172,8°; Pt-C1-N4=173,0°). Komplekste gözlemlenen Pt-C bağ uzunlukları, [{Cu(*bipy*)(H₂O)Pt(CN)₄]₂.2H₂O (1,973-1,987 Å) (Falvello ve Tomás, 1999), [Ag(*cyclam*)Pt(CN)₂(μ-CN)₂] (1,980 ve 1,990 Å) (Munakata ve ark., 2001), [Ni(*dien*)]₂(μ-ox)(μ-Pt(CN)₄) (1,984 ve 1,992 Å) (Muga ve ark. 2002), [Cu(*en*)₂][Pt(CN)₄] (1,994 ve 2,000 Å) ve [Cu(*dmen*)₂][Pt(CN)₄] (1,989 ve 1,996 Å) (Potočník ve ark., 2006), [Cu(*dach*)₂][Pt(CN)₄].2H₂O (1,968-2,000 Å) (Liu ve Chen, 2006), [Ni(*cyclen*)]₂[Pt(CN)₄]₂.6H₂O (1,987-1,993 Å) (Yeung ve ark., 2006), [CuL₂][Pt(CN)₄].2H₂O (L= trans-sikloheksan-(1*R*,2*R*)-diamin) (1,970-2,006 Å) (Akitsu ve Einaga, 2006a), [Cu(*N-Eten*)₂Pt(CN)₄] (1,997 ve 2,001 Å) (Akitsu ve Einaga, 2007), [M(*hydeten*)Pt(CN)₄] (M^{II}=Zn ve Cd) (Zn^{II} için 1,960 ve 1,980 Å; Cd^{II} için 1,980 ve 1,990 Å) (Karadağ ve ark., 2008), [Cu(*tmen*)Pt(CN)₄] (1,982-1,999 Å) (Vavra ve ark., 2009), [Cu(*dpt*)₂Pt(CN)₄] (1,982-1,992 Å) ve [Cu(*dien*)Pt(CN)₄] (1,987 ve 1,995 Å) (Jana ve ark., 2009), [{Cu₂(*aepn*)₂Pt(CN)₄.H₂O}(H₂O){Pt(CN)₄}] (1,983 Å), [Cu(*dpt*)Pt(CN)₄] (1,982 ve 1,992 Å) ve [Cu(*dien*)Pt(CN)₄] (1,987 ve 1,995 Å) (Jana ve ark., 2009), [Cu(*hydeten*)₂Pt(CN)₄] (1,988 ve 1,990 Å) (Karadağ ve ark., 2009), [Zn(*DMF*)₂Pt(CN)₄] (1,977 Å) (Lu ve ark., 2010) ve [M(*bishydeten*)Pt(CN)₄] (M^{II}= Zn, Cd) (Zn^{II} için 1,981-1,992 Å; Cd^{II} için 1,977 ve 1,973) (Şenocak ve ark., 2011) siyanido köprülü komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla uyum içinde oldukları gözlemlenmiştir. Bu uzunlukların tez kapsamındaki bir diğer Pt^{II} kompleksi olan **K7'**deki ilgili uzunluklarla da (1,984 Å) uyum içindedir. C1-Pt-C2 ve C3-Pt-C4 bağ açıları incelendiğinde, [Pt(CN)₄]²⁻ anyonunun bozulmuş kare düzlem yapıda olduğu söylenebilir (174,9° ve 177,2°). Bununla birlikte, siyanido gruplarına doğru gidildiğinde Pt-C-N açılarında bükülmelerin değişiklik gösterdiği gözlemlenmektedir (172,8-178,6°).

Çizelge 4.16. [Cu(*N-bishydeten*)Pt(CN)₄] (**K8**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

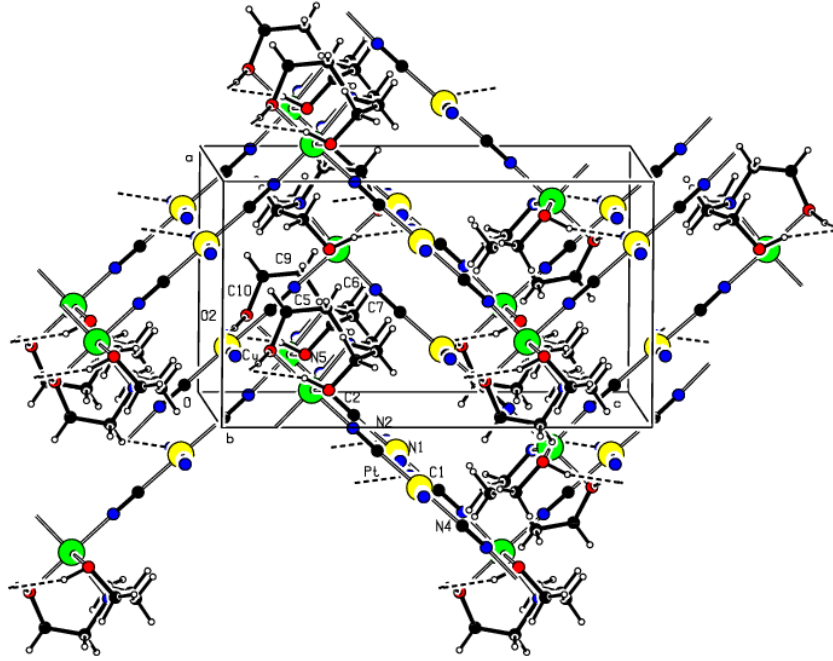
Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu-N3	1,976(4)	Pt-C2	1,982(5)
Cu-N4	1,970(4)	Pt-C3	1,990(2)
Cu-N5	1,999(4)	Pt-C4	1,970(2)
Cu-N6	2,077(4)	N1-C3	1,11(3)
Cu-O1	2,460(1)	N2-C4	1,18(3)
Cu-O2	2,436(11)	N3-C2	1,149(6)
Pt-C1	1,994(5)	N4-C1	1,147(6)
Bağ Açıları (°)			
N4-Cu-N3	91,73(18)	Cu-N4-C1	175,4(8)
N4-Cu-N5	89,88(17)	C2-Pt-C1	174,9(8)
N3-Cu-N5	178,3(2)	C4-Pt-C3	177,7(2)
N4-Cu-N6	174,3(3)	C2-Pt-C3	86,3(7)
N3-Cu-N6	93,72(15)	C4-Pt-C1	93,5(6)
N5-Cu-N6	84,66(16)	C4-Pt-C2	91,6(7)
N4-Cu-O2	104,1(6)	C3-Pt-C1	88,5(6)
N3-Cu-O2	85,2(7)	Pt-C1-N4	173,0(17)
N5-Cu-O2	94,7(6)	Pt-C2-N3	172,8(17)
N6-Cu-O2	77,9(6)	Pt-C3-N1	178,6(15)
O1-Cu-O2	153,9(4)	Pt-C4-N2	174,7(12)
Cu-N3-C2	173,7(9)		

K8'de Cu^{II} merkezleri, oktahedral geometride iki siyanidonun azot uçları ve *N-bishydeten*'in iki azot ve iki oksijen uçlarıyla CuN₄O₂ koordinasyon çevresine sahiptir. **K2** ile benzer çevreye sahip kompleksin geometrisinde, *N-bishydeten*'in O1 ve O2 atomları eksen konumlarına yerleşirken, aynı ligandın N5, N6 ve köprü iki siyanidonun N3 ve N4 atomları ekvatoryal düzleme yerleştiği görülmektedir. Yapıdaki Cu-N bağ mesafeleri, 1,970(4)-2,077(4) Å aralığındaki değerlere sahipken, *d*⁹ sistemlerinde karakteristik olarak görülen oktahedral uzama nedeniyle Cu-O bağ mesafeleri 2,436(11) ve 2,460(1) Å değerlerindedir. Ayrıca Cu-O bağ mesafelerinin, daha uzun olmasına metilen gruplarının oluşturduğu gerilimin de etkili olduğu düşünülmekte ve Cu^{II}

iyonuna bağı en zayıf bağları oluşturdıkları anlaşılmıştır. Bu Cu-O bağ uzunlukları arasında görülen küçük farklılığın ise oksijen atomlarının farklı atomlarla *HB* oluşumuna katılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ekvatoryal düzlem incelendiğinde, Cu^{II} iyonunun koordinasyon çevresindeki en kuvvetli bağların, herhangi bir sterik engelin bulunmadığı köprü siyanido gruplarının N3 ve N4 azotlarıyla Cu^{II} arasında meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu bağ mesafeleri, tez kapsamında çalışılan **K2** kompleksi ve literatürde (Černák ve ark., 2001; Kuchár ve ark., 2004; Karadağ, 2007; Manna ve ark., 2007; Akitsu ve Einaga, 2008; Jana ve ark., 2009; Vavra ve ark., 2009; Legendre ve ark., 2008; Çetinkaya ve ark., 2012; Çaylı ve ark., 2012) sentezlenen komplekslerdeki bağ uzunluklarıyla uyumlu oldukları görülmektedir.

Oktahedral bileşendeki O1-Cu-O2 açısında, doğrusallıktan önemli oranda bir sapma göze çarpmakta (153,9°) ve eksen konumlarında önemli bir bükülmenin gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, N4-Cu-N6 ve N3-Cu-N5 açılarındaki bükülmeler de sırasıyla 174,3(3) ve 178,3(2)°'dir. Bu bükülmelerin tripodal *N-bishydeten*'in şelatlayıcı ligand özelliği ve metilen gruplarının titreşimlerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Cu-N3-C2 ve Cu-N4-C1 açılarında gelindiğinde ise bükülmenin daha da arttığı gözlemlenmiştir (173,7(9)° ve 175,4°). İlave olarak, ekvatoryal düzlemde N4-Cu-N3 açısının ideale yakın bir değer sergilediği görülürken, *N-bishydeten*'in Cu^{II} iyonuna koordine olan N5 ve N6 uçları arasındaki açılarda ligandın metilen gruplarından kaynaklanan bir daralma söz konusudur ve bu daralma N3-Cu-N6 açısında da genişlemeye yol açmaktadır.

K8'in Şekil 4.24'te verilen birim hücre yapısında görüldüğü gibi *N-bishydeten*'in *OH*- ve *NH₂*- grupları arasında *HB* etkileşimleri meydana gelmektedir. Kompleks boyutunda ve kararlılığındaki artış zikzak zincirler arasında oluşan bu *HB* etkileşimleriyle gerçekleşmektedir. Bu *HB* etkileşimlerine ait önemli veriler Çizelge 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.24. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) kompleksinin birim hücre örgüsü ve HB geometrisi

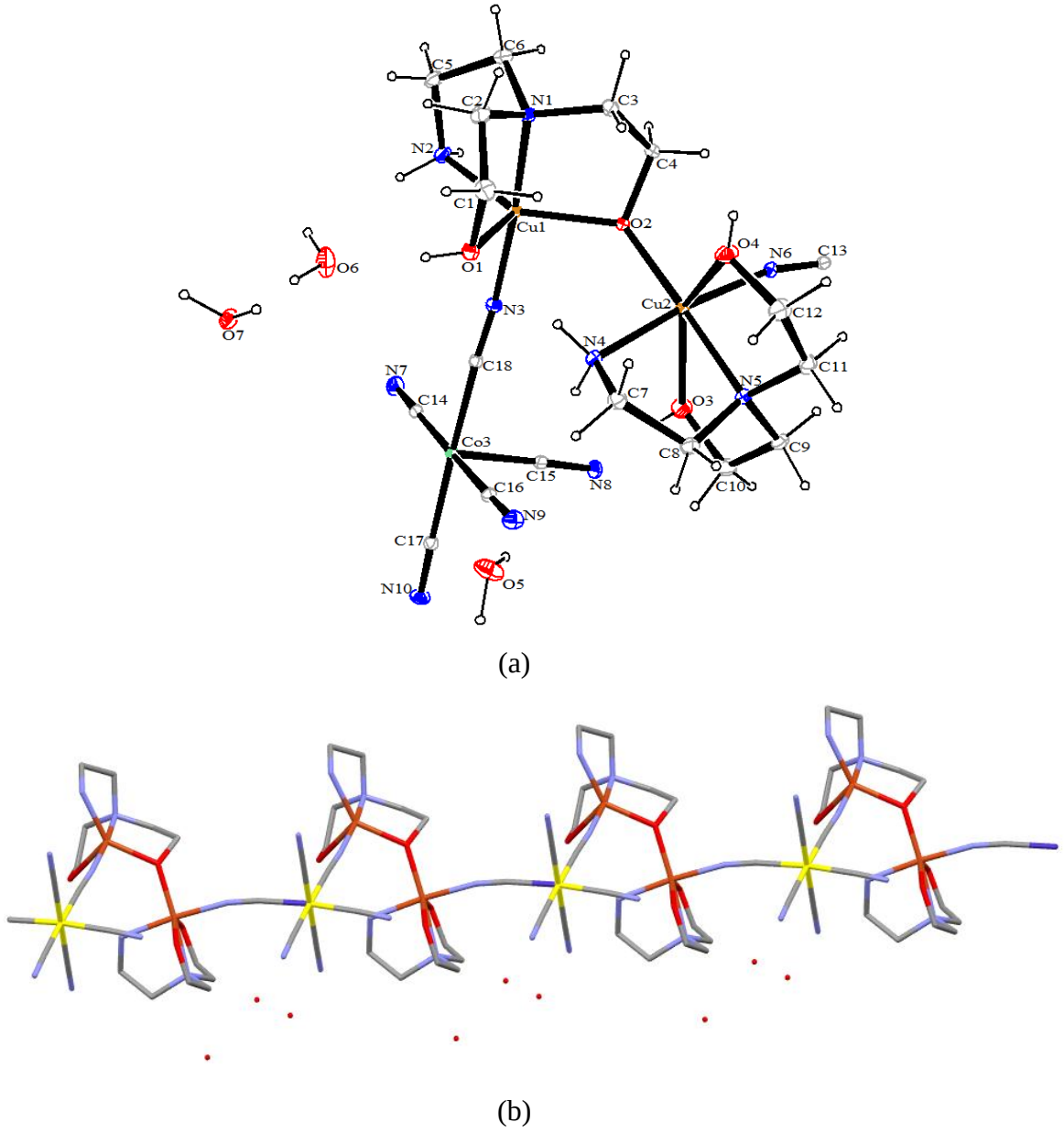
Çizelge 4.17. **K7** kompleksine ait HB verileri (Å, °)

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$	Simetri kodları*
$\text{O1-H1}\cdots\text{N2}^{\text{i}}$	0,96	2,01	2,940(19)	162	$1-x, 1/2+y, 1-z$
$\text{O2-H2O}\cdots\text{N2}^{\text{i}}$	1,12	1,79	2,87(2)	160	$1-x, 1/2+y, 1-z$
$\text{N5-H5N2}\cdots\text{N1}^{\text{ii}}$	0,90	2,21	3,036(18)	152	$1-x, -1/2+y, 1-z$
$\text{C8-H8A}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$	0,97	2,44	3,331(18)	152	$1/2+x, -1/2+y, 1/2-z$

*Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri

4.3.5. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) Kompleksinin Kristal Yapısı

Tek kristal analizinden monoklinik sistemde olduğu belirlenen zincir-poli[[tetrasiyano- $1\kappa^2\text{C}-\mu$ -siyanido- $1:2\kappa^2\text{C}:N-\mu$ -bis[N,N -bis(2-hidroksietil)etilendiamin- $2:2'\kappa^4N,N', O,O':O$]dibakır(II)kobalt(III)]- μ -siyanido- $2:1'\kappa^2\text{C}:N$] trihidrat kompleksinin asimetrik birimi ve molekül yapısı Şekil 4.25'te gösterilmiştir. Kompleks yapısındaki asimetrik birim, üç çekirdekli $\text{Cu}_1\text{Cu}_2\text{Co}$ birimi ve üç serbest sudan oluşmaktadır.



Şekil 4.25. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksinin ORTEP ve Mercury programlarıyla elde edilen (a) asimetrik birimi ve (b) molekül yapısı

Polimerik yapının, Cu^{II} iyonları ve $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ birimlerinde bulunan iki siyanido grubunun zincir içi köprüler kurarak birbirlerine bağlanması neticesinde meydana geldiği anlaşılmaktadır. Zikzak şeklinde ilerleyen kompleks yapısında bulunan farklı iki Cu^{II} iyonları, sırasıyla 5 ve 6 koordinasyon sayılarına sahiptir. Bu duruma, literatürde $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyon içeren siyanido komplekslerinde rastlanılmıştır (Ferbinteanu ve ark., 1999; Choudhury ve ark., 2004; Samanta ve ark., 2007). Ancak bu kompleksi ilginç

kılan en önemli özellik, yapıda bulunan iki *N-bishydeten* ligandlarından birinin oksijen atomunun iki Cu^{II} iyonu arasında köprü oluşturarak polimerik yapı oluşturmasıdır.

K12'ye ait X-ışını tek kristal verileri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

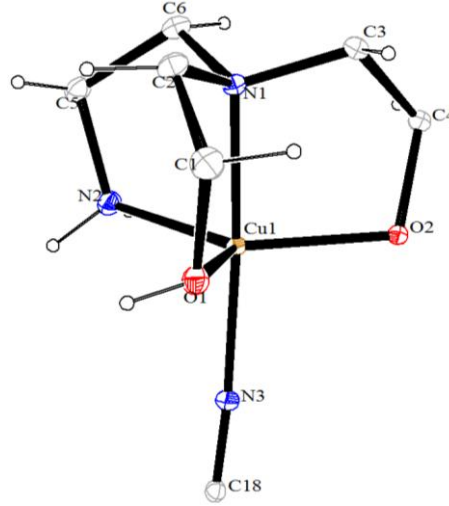
Çizelge 4.18. [Cu₂(*N-bishydeten*)₂Co(CN)₆].3H₂O (**K12**) kompleksine ait kristallografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Formül ağırlığı / F(000)	691,59 / 1424
Kristal sistemi / uzay grubu	Monoklinik / P2 ₁ /c
<i>a</i> = 9,2863(4) Å	α = 90 °
<i>b</i> = 20,6105(10) Å	β = 116,179(3) °
<i>c</i> = 16,7211(7) Å	γ = 90 °
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	2872,0(2) / 4
D _x (Mg/m ³) / μ (mm ⁻¹)	1,599 / 2,092
Renk / biçim	Mavi / prizma
Kristal boyutları (mm)	0,47 x 0,34 x 0,27
<i>Veri Toplama</i>	
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$	1,68 / 27,32
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Ölçülen yansıma sayısı	14715
Bağımsız yansıma sayısı	4667
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)	0,4977, 0,6313
R _{int}	0,0436
<i>Aritım Parametreleri</i>	
Aritımda kullanılan yansıma sayısı	5606
[I ≥ 2σ(I)]	
Aritılan parametre sayısı	373
R ₁ ve wR ₂ değerleri	0,0304 / 0,0730
w=1/[σ ² (Fo ²)+(0,0449P) ² +0,0000P]	P=(Fo ² +2Fc ²)/3
S, (Δ/σ) _{max}	1,016 / 0,002
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0,359 / -0,403

Kompleksin molekül yapısı incelendiğinde oldukça farklı bir yapının olduğu görülmekte ve literatürde bu tarz yapıda siyanido kompleksine az rastlanmaktadır. Komplekste *N-bishydeten*, **K2** ve **K8** komplekslerinde olduğu gibi dört dişli davranmaktadır. Cu^{II} merkezleri, *N-bishydeten*'lerden birine ait hidroksil grubunun bir hidrojenini kaybederek O- ucu ile birbirine bağlanmaktadır. *N-bishydeten*'in aynı tarzdaki bağlanma şekli $[\text{Zn}(\text{OH})(\mu-(N-bishydeten-H)\text{Zn}(N-bishydeten))]^{2+}$ iki çekirdekli kompleks katyonunda da görülmüştür (Song ve ark., 2001). Ayrıca, **K12**'nin yük dengliği, *N-bishydeten*'in köprü konumdaki hidroksil grubunun bir hidrojenini kaybederek anyonik hale geçmesiyle tamamlanmaktadır.

Cu^{II} iyonları arasında farklı tarzda bir köprü oluşumunun gözlemlendiği polimerik yapıda *N-bishydeten*, Cu^{II} iyonuna iki azot ve iki oksijen atomlarıyla bağlanarak dört dişli ligand olarak davranmaktadır. Cu^{II} 'deki dördüncü koordinasyon *N-bishydeten*'in köprü pozisyonundaki O- ucu ile sağlanırken, beşinci koordinasyon köprü siyanido grubunun azot ucu ile tamamlanmaktadır. Böylelikle Cu^{II} iyonu beşli koordinasyona kavuşmaktadır. Cu^{II} için, beşli koordinasyon çok yaygındır ve ideal geometri, kare piramit ya da üçgen çift piramittir. Metal çevresinin hangi geometriyi benimsediğini en doğru şekilde belirleyebilmek için birtakım parametreler kullanılır. Bunlardan biri, tetragonallık olarak adlandırılan T^5 'dir ve bu değer düzlem içi Cu-L bağ uzunluğunun düzlem dışı Cu-L bağ uzunluğuna oranı ile elde edilir (Ferbinteanu ve ark., 1999). Bir diğeri ise yapısal indeks parametresi veya Addison parametresi olarak tanımlanan τ parametresidir. Kare düzlemde sapma yüzdesini belirleyen bu parametre $\tau=[(\theta-\Phi)/60]\times 100$ eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikteki θ ve Φ değerleri, en geniş koordinasyon açılarını belirtmektedir. Yapı, τ değerinin sıfıra yaklaşmasıyla kare piramit olurken 100 değerine yaklaşmasıyla üçgen çift piramit olmaktadır (Addison ve ark., 1984). Söz konusu komplekste, Addison parametresi kullanılarak τ değeri 52,3 olarak bulunmuştur. Addison'un önerdiği kıstas göz önüne alındığında, Cu^{II} iyonu çevresinin bozulmuş üçgen çift piramit geometride olduğu söylenebilir. Bu durumda Cu^{II} iyonunun ekvatoryal konumlarına *N-bishydeten*'in NH_2 -, O- ve köprü O'- atomlarının yerleştiği, eksen konumlarına ise siyanido N- ve *N-bishydeten*'in tersiyer N- uçunun bağlandığı üçgen çift piramit geometri ele geçmektedir (Şekil 4.26). Mukherjee ve arkadaşları (2001) tarafından sentezlenen $[\text{Cu}_2(\text{N}-(3\text{-hidroksipropil)etan-1,2-diamin})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$

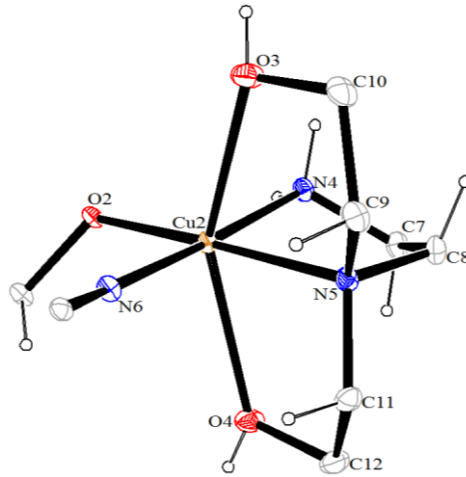
kompleksinde de bakır atomları arasındaki köprü oluşumu oksijen atomları ile sağlanırken, Cu^{II} kare piramit bir çevrede bulunmaktadır.



Şekil 4.26. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksinde Cu1^{II} iyonunun beşli koordinasyon çevresi

K12 yapısında amin türevi ligandın Cu1^{II} ’ye koordine olan iki oksijen atomunun farklı uzunluklarda bağlar oluşturduğu görülmüştür (Çizelge 4.19). Bu duruma, *N-bishydeten*’in Cu1^{II} ’ye koordinasyonu esnasında verici O’ların konumlarındaki farklılık ve sterik engelleme neden olabilecek herhangi bir serbest grubun bulunmaması sebep olabilir. Ayrıca Cu1^{II} iyonu koordinasyon çevresini kuşatan *N-bishydeten*’in, eksen konumuna yerleşen siyanido N3 etrafındaki engellemeyi azaltarak Cu1-N3 bağını bu koordinasyon çevrede en kuvvetli bağ yaptığı düşünülmektedir. *N-bishydeten*’in yine bu konumundan dolayı metilen gruplarının sebep olduğu gerilim N2-Cu1-O2 açısında ($140,00^\circ$) önemli bir bükülme meydana getirmekte ve doğrusallıktan büyük oranda sapmaya neden olmaktadır. Eksen konumlarında görülen bu sapmaya karşılık, ekvatoryal konumdaki N2-Cu1-O1 ($114,98^\circ$), O1-Cu1-O2 ($102,27^\circ$) ve N2-Cu1-O2 (140°) açıları *N-bishydeten*’in köprü fonksiyonu ve bağlanma tarzından dolayı 120° ’den önemli bir sapma göstermektedir. Ayrıca bu açılar, yapının bozulmuş üçgen çiftpiramit yapısında olduğu düşüncesini desteklemektedir.

$\text{Cu}^{2\text{II}}$ iyonu merkezinin, *N-bishydeten*'in tüm verici atomları, bir siyanido azotu ve diğer *N-bishydeten*'in köprü oksijeniyle dolduğu CuN_3O_3 çevresine sahip oktahedral bir geometride olduğu görülmektedir (Şekil 4.27). Cu_2 çevresindeki $\text{Cu}_2\text{-O}_3$ ve $\text{Cu}_2\text{-O}_4$ mesafelerinin oktahedral çevredeki diğer bağlara göre önemli ölçüde uzun olması, d^9 yapısında görülen Jahn-Teller etkisine atfedilmiştir. Ayrıca O_3 ve O_4 atomlarının farklı atomlarla oluşturdukları farklı *HB* etkileşimleri, bu bağ uzunlukları arasında küçük bir farklılığa sebep olmaktadır. Ekvatoryal konumundaki koordine bağlardan en uzun olanın nötral ligandın tersiyer amin azotu N_5 ile Cu_2^{II} arasında meydana geldiği görülmektedir. Bu duruma, ligandın metilen gruplarının oluşturduğu gerilimin neden olduğu tahmin edilmektedir. $\text{O-Cu}_2\text{-N}$, $\text{O-Cu}_2\text{-O}$ ve $\text{N-Cu}_2\text{-N}$ açıları incelendiğinde, 180° ve 90° 'lik açılardan önemli sapmalar olduğu görülmekte ve böylelikle Cu_2^{II} 'nin bozulmuş oktahedral düzende olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.27. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksinde Cu_2^{II} iyonunun altılı koordinasyon çevresi

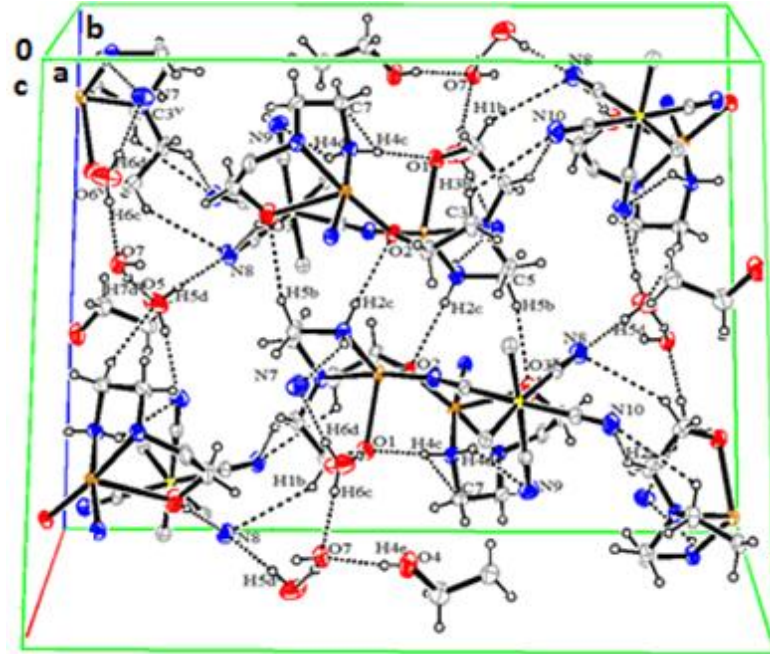
Cu_1^{II} ve Cu_2^{II} iyonlarının köprü O- ile yaptıkları koordinasyon bağ mesafeleri benzerlik gösterirken, $\text{Cu}_1\text{-O}_1\text{-Cu}_2$ bağ açısı ($130,36^\circ$) doğrusallıktan oldukça büyük bir sapma göstermektedir (Çizelge 4.19). **K12**'nin tüm Cu-N bağ uzunlukları göz önüne alındığında, tez kapsamında çalışılan **K2**, **K8** ve literatürde sentezlenmiş $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ merkezli siyanido köprülü komplekslerdeki ilgili bağ uzunluklarıyla uyumlu oldukları görülmüştür (Ferbinteanu ve ark., 1999; Mondal ve ark., 2001; Choudhury ve ark., 2004; Xie ve ark., 2004; Akitsu ve Einaga, 2006b).

Çizelge 4.19. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1-N1	2,007(2)	Co3-C13	1,891(3)
Cu1-N2	2,032(2)	Co3-C14	1,891(3)
Cu1-N3	1,951(2)	Co3-C15	1,885(3)
Cu1-O1	2,292(2)	Co3-C16	1,903(3)
Cu1-O2	1,984(16)	Co3-C17	1,892(3)
Cu2-N4	1,980(2)	Co3-C18	1,891(2)
Cu2-N5	2,100(2)	C13-N6	1,146(3)
Cu2-N6	1,973(2)	C14-N7	1,151(4)
Cu2-O2	1,981(17)	C15-N8	1,150(3)
Cu2-O3	2,502(2)	C16-N9	1,146(4)
Cu2-O4	2,488(2)	C17-N10	1,140(3)
		C18-N3	1,145(3)
Bağ Açıları (°)			
Co3-C13-N6	172,4(2)	Cu2-N6-C13	166,5(2)
Co3-C14-N7	178,3(3)	Cu1-N3-C18	169,5(2)
Co3-C15-N8	177,3(3)	Cu2 O2 Cu1	130,36(9)
Co3-C16-N9	178,5(2)	N3-Cu1-O2	97,24(8)
Co3-C17-N10	178,6(2)	N3-Cu1-N1	171,38(10)
Co3-C18-N3	177,1(2)	O2-Cu1-N1	86,67(8)
C15-Co3-C13	174,15(10)	N3-Cu1-N2	96,31(9)
C14-Co3-C16	178,10(11)	O2-Cu1-N2	140,00(9)
C18-Co3-C17	177,79(11)	N1-Cu1-N2	85,42(9)
C15-Co3-C18	90,49(10)	N3-Cu1-O1	90,80(9)
C13-Co3-C18	94,66(10)	O2-Cu1-O1	102,27(8)
C14-Co3-C18	89,23(11)	N1-Cu1-O1	80,84(9)
C15-Co3-C17	87,36(11)	N2-Cu1-O1	114,98(9)
C13-Co3-C17	87,51(10)	N6-Cu2-N4	172,70(9)
C14-Co3-C17	90,34(12)	N6-Cu2-O2	91,09(8)
C13-Co3-C14	91,08(11)	N4-Cu2-O2	93,53(8)
C15-Co3-C16	89,05(11)	N6-Cu2-N5	92,76(9)
C13-Co3-C16	88,28(11)	N4-Cu2-N5	83,03(9)
C15-Co3-C14	91,76(12)	O2-Cu2-N5	174,58(8)
C18-Co3-C16	89,04(11)	O3-Cu2-O4	149,12(9)
C17-Co3-C16	91,42(11)		

Komplekste Co^{III} iyonu, ikisi köprü ve dördü uç siyanido gruplarının karbon atomlarıyla oktahedral geometride çevrelenmiştir. Bu siyanido karbonlarının Co^{III} ile yaptığı bağ açıları, yapının bozulmuş oktahedral geometride olduğunu göstermektedir. Co-C ve C-N bağ uzunlukları sırasıyla 1,885-1,903 Å ve 1,140-1,151 Å aralığında değişmekte ve literatürde $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyon içeren komplekslerdeki değerlerle benzerlik göstermektedir (Ferbinteanu ve ark., 1999; Mondal ve ark., 2001; Li ve ark., 2002, 2005; Akitsu ve Einaga 2006b; Samanta ve ark., 2007; Zhan ve ark., 2008; Ishiruji ve ark., 2010). Ayrıca, siyanido gruplarına doğru gidildiğinde (N-C-Co) köprü konumundaki açılarda, uç konumdakilere oranla daha fazla büküldüğü gözlemlenmektedir.

Kompleksin Şekil 4.28’de gösterilen birim hücre yapısı incelendiğinde, *N-bishydeten*’in OH^- ve NH_2^- grupları, siyanido N' leri ve örgü suları arasında çok sayıda HB etkileşimleri olduğu görülmektedir. Oluşan HB etkileşimleri, örgü sularının yapı içindeki kararlılığını arttırmakta ve kompleksin paketlenmesine katkıda bulunmaktadır. Hidrojen bağlarıyla ilgili veriler Çizelge 4.20’de verilmiştir.



Çizelge 4.20. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksine ait *HB* verileri ($\text{\AA}$, $^\circ$)

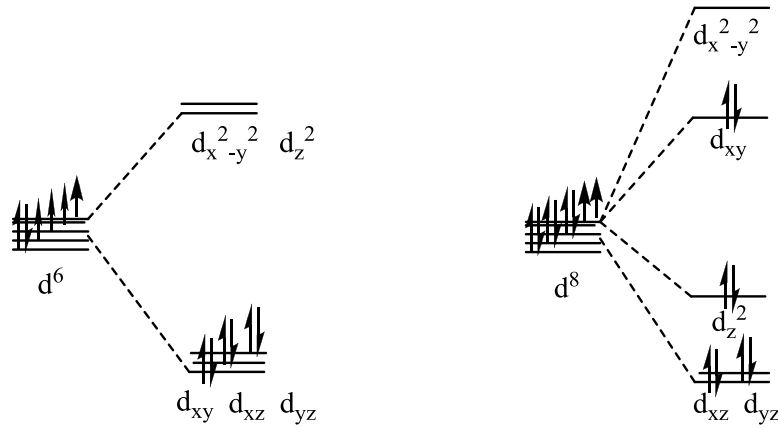
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$	<i>Simetri kodları*</i>
N2-H2C $\cdots$ O2	0,90	2,33	3,230(3)	174,9	1-x,-y,-z
N2-H2D $\cdots$ N7	0,90	2,52	3,29(4)	144,0	-x,-y,-z
N4-H4C $\cdots$ O1	0,90	2,00	2,90(3)	174,6	-
N4-H4D $\cdots$ N9	0,90	2,56	3,32(3)	141,6	-
O1-H1E $\cdots$ O6	0,80(4)	1,76(4)	2,56(3)	174(5)	1-x,-1/2+y,1/2-z
O3-H3E $\cdots$ N8	0,80(4)	2,20(4)	2,99(4)	173(4)	-
O4-H4E $\cdots$ O7	0,77(4)	1,97(4)	2,73(3)	171(4)	2-x,-y,1-z
O5-H5C $\cdots$ N9	0,85(19)	2,08(2)	2,91(4)	165(5)	-
O5-H5D $\cdots$ N8	0,85(19)	2,04(2)	2,87(3)	171(5)	x,1/2-y,1/2+z
O6-H6C $\cdots$ O7	0,82(18)	1,93(19)	2,75(4)	172(5)	x,1/2-y,-1/2+z
O6-H6D $\cdots$ N7	0,83(19)	1,98(19)	2,81(4)	174(6)	1+x,1/2-y,1/2+z
O7-H7C $\cdots$ N10	0,84(17)	1,94(19)	2,78(3)	174(4)	1+x,1/2-y,1/2+z
O7-H7D $\cdots$ O5	0,84(18)	1,87(2)	2,70(3)	170(4)	-

*Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri

4.4. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) çalışmaları

EPR, paramanyetik özellik gösteren atom veya moleküllere ait eşleşmemiş elektron spin(ler)inin, elektromanyetik ışıma ile etkileşmesi neticesinde yön değiştirmesi esasına dayanan bir tekniktir.

Bu çalışmada sentezlenen komplekslerden biri üç metal merkezli, diğerleri farklı iki metal merkezli yapıda olup, katyonik birimdeki metal iyonları, üç metal merkezli $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'da (**K12**) bozulmuş üçgen çiftpiramit ve bozulmuş oktahedral geometride iken, diğer komplekslerde bozulmuş oktahedral yapıda bulunmaktadır. Anyonik kısımda d^6 ve d^8 elektron düzenine sahip metal iyonları ise (Co^{III} ve Pd^{II} , Pt^{II}) sırasıyla oktahedral ve karedüzlem koordinasyon çevrelerine sahiptirler. Düşük spini ($S=0$) benimseyen başka bir ifadeyle, tüm spinleri eşleşmiş olan bu metaller diyamanyetik yapıdadırlar ve bu nedenle *EPR*'de aktif değildirler (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. Anyonik kısımdaki d^6 ve d^8 iyonlarının enerji seviyesi diyagramı

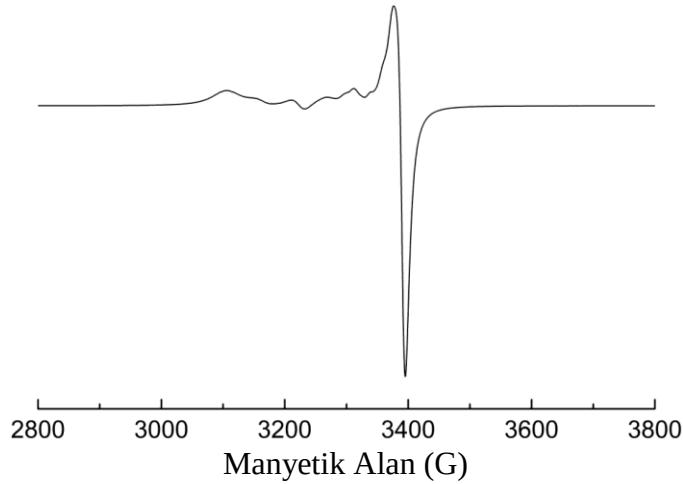
Katyonik birimde oktahedral geometriyi benimseyen metal iyonlarından, Ni^{II} (d^8) ve Cu^{II} (d^9) paramanyetik iken, Zn^{II} ve Cd^{II} (d^{10}) diyamanyetik yapıdadır. Bu nedenle elde edilen komplekslerden yalnızca paramanyetik özellik gösteren Ni^{II} ve Cu^{II} iyonu bulunduranların *EPR* spektrumları incelenmiştir. Ancak, spin-yörünge ve değiş-tokuş etkileşimlerinden dolayı, oda sıcaklığında Ni^{II} iyonlarının durulma zamanları çok

kısalabildiğinden Ni^{II} iyonu içeren komplekslerde *EPR* sinyali gözlenememiş, oda sıcaklığında sadece Cu^{II} iyonu içeren komplekslerin *EPR* spektrumları incelenebilmiştir.

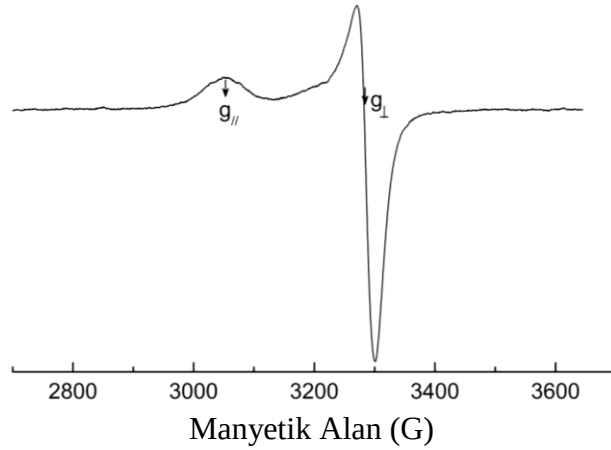
4.4.1. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) ve $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) Komplekslerinin *EPR* İncelemesi

K2 ve **K3**'ün oda sıcaklığında alınan toz *EPR* spektrumları Şekil 4.30 ve 4.31'de gösterilmiştir.

Bu spektrumlarda paralel ve dik iki bileşen gözlemlenmiştir. Spektrumlardaki paralel ve dik pikler; dışarıdan uygulanan *DA* (Doğrusal Akım) manyetik alanının, paramanyetik merkezin çevresindeki kristal alanın simetri eksenine paralel ve dik olmasına karşılık gelir. Aşırı spin fazlalığı spin-değiş-tokuş ve spin-orbital etkileşimlerinin artmasına, bu da çizgi genişliğinin büyümesine yol açmaktadır. Bu durum, spektrumlarda yakın çizgilerin birbirine karışmasına, üst üste binmesine dolayısıyla da tek bir çizgiye hapsolmesine sebep olur. Bu faktörlerin hepsi çizgilerin çözünürlüğünü azalttığı için komplekslerin *EPR*'lerinde aşırı ince yapı yarılmaları gözlemlenememiştir.



Şekil 4.30. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz *EPR* spektrumu

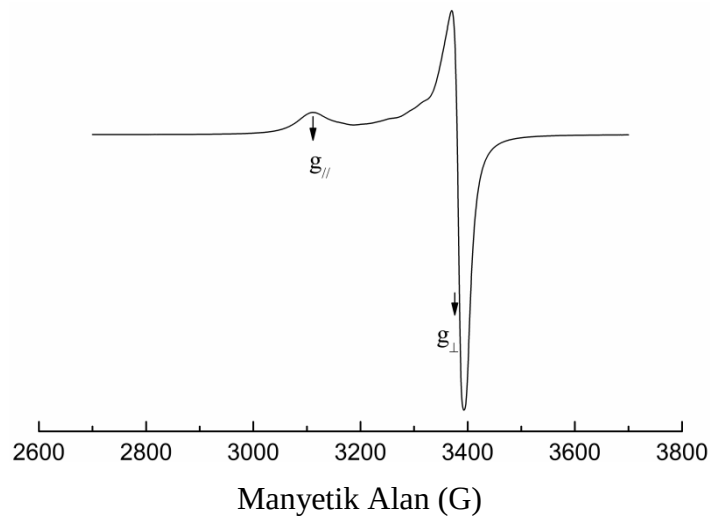


Şekil 4.31. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu

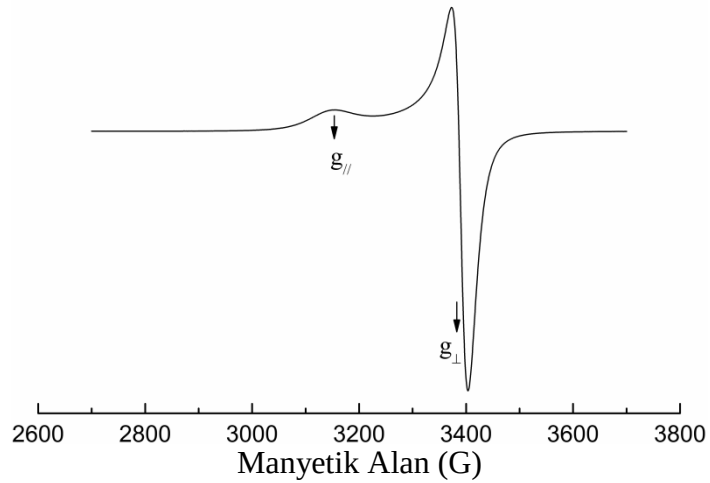
Toz spektrumlarından elde edilen $g_{||}$ ve $g_{\perp}$, **K2** için sırasıyla 2,252 ve 2,063 iken, **K3** kompleksi için 2,224 ve 2,060 esas eksen değerlerine sahiptir. Spektroskopik yarıлма faktörü ya da Landé g -faktörü olarak adlandırılan bu değerler, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile etkin manyetik alan arasındaki farkın bir göstergesi olarak ifade edilir ve paramanyetik merkezin çevresi ve elektronik yapısı hakkında bilgi verir. g 'nin paralel ve dik iki değere sahip olması, paramanyetik merkezin koordinasyon çevresinin eksensel simetriye sahip olduğuna işaret etmektedir. Cu^{II} iyonlarına ($S=1/2$, $I=3/2$) ait spektrumdan elde edilen bu değerler $g_{||} > g_{\perp} > g_e$ (serbest bir elektron için g değeri, $g_e = 2,0023$) şeklinde bir sıralamaya sahiptir. Bu sıralamadan, Cu^{II} iyonlarının z eksenini boyunca tetragonal uzamaya maruz kalmış oktahedral merkezlere (D_{4h}) yerleştiği ve paramanyetik elektronun temel halinin $d_{x^2-y^2}$ ($^2B_{1g}$) olduğu sonucu çıkarılabilir (Dudley ve Hathaway, 1970; Mauro ve Domiciano, 1999; Yerli ve ark., 2003, 2006).

4.4.2. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) ve $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K9**) Komplekslerinin EPR İncelemesi

Komplekslerin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumları incelendiğinde, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ analoglarında olduğu gibi bu komplekslerde de aşırı ince yapı yarıłması göstermeyen paralel ve dik bileşenler elde edilmiştir (Şekil 4.32 ve 4.33).



Şekil 4.32. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu

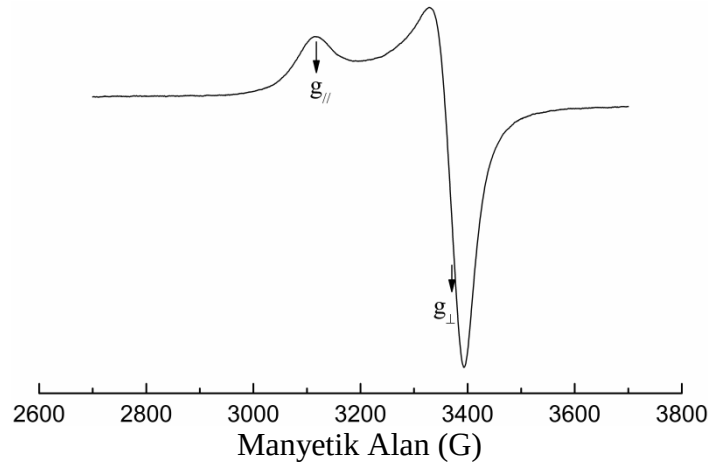


Şekil 4.33. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K9**) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu

Spektrumlarda görülen $g_{//}$ ve $g_{\perp}$ bileşenlerinin esas eksen değerleri **K8** için $g_{//}= 2,247$, $g_{\perp}= 2,064$ ve **K9** için $g_{//}= 2,219$, $g_{\perp}= 2,061$ paramanyetik merkezlerin eksensel simetriye sahip olduğuna işaret etmektedir. Komplekslerin g değerlerinin $g_{//}>g_{\perp}>g_e$ şeklinde sıralanması, Cu^{II} iyonunun z eksenini boyunca tetragonal uzamış oktahedral yapıda (D_{4h}) bir koordinasyona sahip olduğu ve tek elektronun da $d_{x^2-y^2}$ ($^2B_{1g}$) orbitalinde bulunduğu sonucunu doğurmaktadır.

4.4.3. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) Kompleksinin *EPR* İncelemesi

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi, **K12**'nin oda sıcaklığında elde edilen *EPR* spektrumunda da paralel ve dik iki bileşen gözlemlenmiştir. Ancak, paramanyetik Cu^{II} iyonlarının üçgen çiftpiramit ve oktahedral çevrelere sahip olduğu bu komplekste, diğer komplekslerden farklı olarak oktahedral çevrenin yanı sıra üçgen çiftpiramit çevreye ait dik ve paralel bileşenlerin de gözlenmesi beklenirdi. Bu durum, oda sıcaklığında alınan spektrumlarda çizgi genişlemesinin spin-yörünge etkileşmesinden dolayı artmasına ve birbirine yakın çizgi bileşenlerinin tek bir çizgiye hapsolmesine bağlanabilir. Ayrıca, bu toz numunede yönelime bağlı bir çalışmanın yapılamaması nedeni ile fazla spin konsantrasyonundan dolayı değiş-tokuş etkileşmesi de çizgi genişlemesine sebep olmakta, bu da farklı iki Cu^{II} çevreye ait dik ve paralel bileşenlerin ayırt edilememesine neden olmaktadır. Eğer **K12**'nin *EPR* ölçümleri için uygun tek kristalleri elde edilebilseydi ve düşük sıcaklıklarda çalışılabilseydi, her iki çevreye ait bileşenlerin elde edilmesi mümkün olabilecekti.



Şekil 4.34. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksinin oda sıcaklığında alınan toz *EPR* spektrumu

K12'nin g bileşenlerinin gözlemlendiği toz spektrumdan, diğer komplekslere benzer şekilde spin-değiş-tokuş ve spin-orbital etkileşmelerinden kaynaklanan çizgi genişlemesi dolayısıyla aşırı ince yapının görülmediği anlaşılmaktadır (Şekil 4.34). Bunun da farklı iki Cu^{II} çevrenin ayırt edilememesinde önemli bir neden olduğu düşünülmektedir. Cu^{II} iyonuna ($S=1/2$, $I=3/2$) ait spektrumdan elde edilen g

parametreleri, paramanyetik merkezlerin eksensel olarak simetrik olduğuna işaret etmektedir ($g_{\parallel} = 2.242$, $g_{\perp} = 2.068$). g değerleri, diğer Cu^{II} kompleksleri ile benzerdir. Bu benzerlikten, **K12**'de Cu^{II} iyonlarının oktahedral çevresinde ortaya çıkan tetragonal bozulmayla, *N-bishydeten*'in koordinasyonu ile ortaya çıkan ideal üçgen çiftpiramit yapıda görülen sapmanın benzer olduğu, dolayısıyla da piklerin üst üste çakıştığı sonucu çıkarılabilir. Bulunan g değerlerinden, oktahedral koordinasyona sahip Cu^{II} iyonlarının geometrisinin z eksenini boyunca uzamış tetragonal (D_{4h}) yapıda olduğu ve tek elektronun $d_{x^2-y^2}$ ($^2\text{B}_{1g}$ hali) de bulunduğu söylenebilirken, bu spektrum verileri ile üçgen çiftpiramit çevreye sahip Cu^{II} 'deki tek elektronun hangi orbitalde olduğunu tahmin etmek mümkün gözükmemektedir.

4.5. Manyetik Duyarlık Çalışmaları

1D siyanido kompleksleri, yapı bloklarının manyetik özelliklerine göre dört gruba ayrılabilir.

- i. Katyonik kısmın merkez atomu (M) paramanyetik ve siyanido kompleks anyonun merkez atomu ise (M') diyamanyetiktir.
- ii. M diyamanyetik, M' ise paramanyetiktir.
- iii. M ve M' paramanyetiktir.
- iv. M ve M' diyamanyetiktir.

(i) ve (ii) tipindeki maddelerde paramanyetik merkezler, beş atomik köprüyle bağlanarak sırasıyla $-C\equiv N-M-N\equiv C-$ ve $-N\equiv C-M'-C\equiv N-$ tipinde bir oluşum gerçekleştirmektedir. Bu sebeple, bu tipteki komplekslerde değişim etkileşim sabiti (J) düşük değerde beklenir.

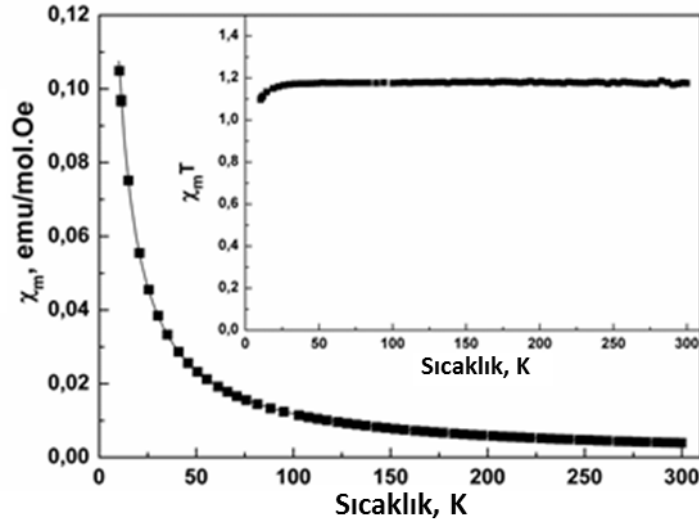
Siyanido komplekslerin sentezinde sıklıkla kullanılan $[Pd(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$ ve $[Co(CN)_6]^{3-}$ anyonları diyamanyetiktir ve temel halleri $S=0$ 'dır. Tez çalışması kapsamında, bu siyanido anyonları ile (i) ve (iv) tipinde hazırlanan komplekslerden yalnızca (i) tipinde bulunan komplekslerin manyetik duyarlıklarının incelemesi yapılmıştır. Bu yapılar Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Manyetik özellikleri incelenen kompleksler

$[Pd(CN)_4]^{2-}$ yapı bloğu içeren kompleksler	$[Pt(CN)_4]^{2-}$ yapı bloğu içeren kompleksler	$[Co(CN)_6]^{3-}$ yapı bloğu içeren kompleksler
$[Ni(N-bishydeten)Pd(CN)_4]$ (K1)	$[Ni(N-bishydeten)Pt(CN)_4]$ (K6)	$[Ni_2(N-bishydeten)_2Co(CN)_6].3H_2O$ (K11)
$[Cu(N-bishydeten)Pd(CN)_4]$ (K2)	$[Ni(N-bishydeten)_2][Pt(CN)_4]$ (K7)	$[Cu_2(N-bishydeten)_2Co(CN)_6].3H_2O$ (K12)
$[Cu(N-bishydeten)_2][Pd(CN)_4]$ (K3)	$[Cu(N-bishydeten)Pt(CN)_4]$ (K8)	
	$[Cu(N-bishydeten)_2][Pt(CN)_4]$ (K9)	

4.5.1. [Ni(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄] (**K1**) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

K1'in molar manyetik duyarlılığın (χ_m) ve $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.35'te verilmiştir.

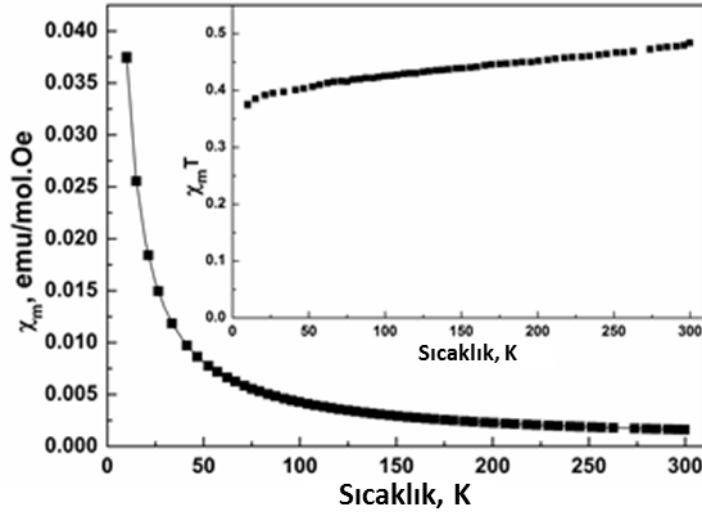


Şekil 4.35. [Ni(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄] (**K1**) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (*Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı*)

χ_m 'in sıcaklıkla değişimi, $C/(T-\theta)$ (C , Curie sabiti; θ , Weiss sabiti) eşitliğine uymaktadır (Earney ve ark., 1971). Söz konusu eşitlik kullanılarak **K1** için $C = 1,2006 \pm 0,0002$ emuK/mol.Oe ve $\theta = -0,968 \pm 0,002$ K olarak belirlenmiştir. Etkin manyetik momentin (μ_{eff}) değeri ise $\mu_{eff} = 2,83(C)^{1/2}$ eşitliği kullanılarak 3,10 Bohr magneton (μ_B) olarak bulunmuştur. Elde edilen bu ortalama değer, uyarılmış halden gelen spin açılal momentumunun spin-orbital bağlaşımı yoluyla karışmasından dolayı tek spin değerinin oldukça üzerindedir (Hathaway ve Billing, 1970). Bu değere dayanılarak, yapıda 10 K sıcaklık altında çok zayıf bir antiferromanyetik etkileşim olduğu ve böyle bir manyetik davranışın zincir içi ve zincirler arası CN köprüleri ve HB etkileşimleri vasıtasıyla gerçekleşen manyetik etkileşimlerden kaynaklanabileceği söylenebilir.

4.5.2. [Cu(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄] (*K2*) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

Şekil 4.36’da *K2*’nin molar manyetik duyarlılığının (χ_m) ve $\chi_m \cdot T$ ’nin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir.

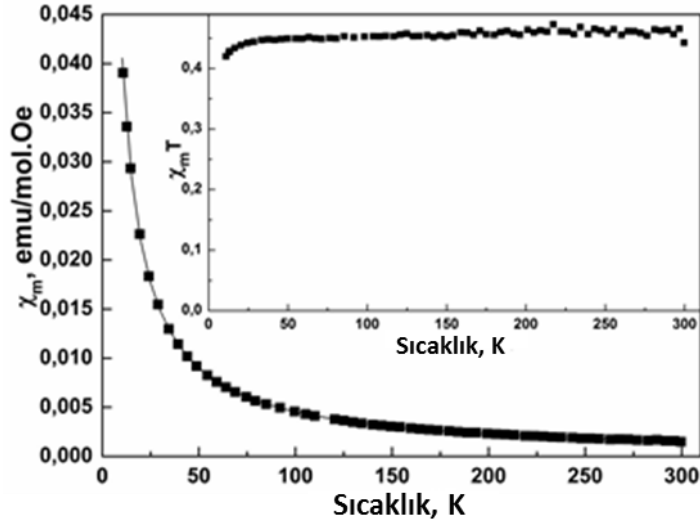


Şekil 4.36. [Cu(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄] (*K2*) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (*Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m \cdot T$ ’nin sıcaklığa bağlılığı*)

K2’nin sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılığı $\alpha + C/(T - \theta)$ (α , sıcaklıktan bağımsız duyarlık) eşitliğine uymaktadır. Bu eşitlik kullanılarak $C = 0,39778 \pm 0,00005 \text{ emuK/mol.O}$, $\alpha = 0,00029 \pm 0,0000005 \text{ emu/mol.Oe}$, ve $\theta = -0,672 \pm 0,001 \text{ K}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.36). Bu maddede sıcaklıktan bağımsız paramanyetizm (α) görülmektedir. Bu durum, temel halin *d* elektronlarının orbital momentlerinden dolayı uyarılmış halle bağlaşımından veya serbest (iletken) elektronların varlığından kaynaklanmaktadır. Etkin manyetik momentin (μ_{eff}) değeri ise $\mu_{eff} = 2,83(C)^{1/2}$ eşitliği kullanılarak 1,783 Bohr magneton (μ_B) olarak bulunmuştur. Şekil 4.36’nın içteki grafiğinde 10 K sıcaklık altında aşağıya doğru olan bükülmenin gözlemlenmesi yapıda zayıf bir antiferromanyetik etkileşimin olduğu göstermektedir. Bu manyetik davranışın zincir içi ve zincirler arası CN⁻ köprüleri ve HB etkileşimleri vasıtasıyla gerçekleşen manyetik etkileşimlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.5.3. [Cu(N-bishydeten)₂][Pd(CN)₄] (K3) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

K3 için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) ve $\chi_m.T$ 'nin sıcaklıkla olan değişimi Şekil 4.37'de verilmiştir.

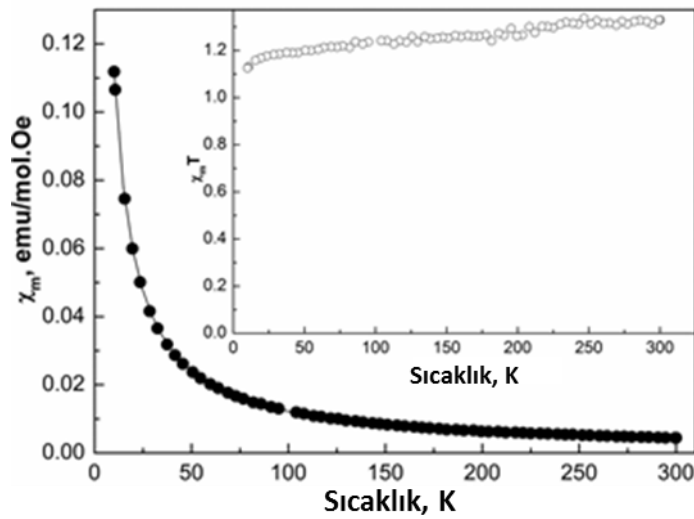


Şekil 4.37. [Cu(N-bishydeten)₂][Pd(CN)₄] (**K3**) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (*Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı*)

χ_m 'in sıcaklığa olan bağlılığı, $C/(T-\theta)$ eşitliğine uymaktadır. Bu eşitlik kullanılarak $C = 0,459 \pm 0,00004 \text{ emuK/mol.Oe}$ ve $\theta = -1,022 \pm 0,001 \text{ K}$ olarak belirlenirken, $\mu_{eff} = 2,83(C)^{1/2}$ eşitliğinin kullanılmasıyla da μ_{eff} için 1,917 Bohr magneton (μ_B) değeri hesaplanmıştır. μ_{eff} değeri, uyarılmış halden gelen spin-orbital açısal momentumunun spin-orbital bağlaşımı yoluyla karışmasından dolayı tek spin değerinin üzerinde görülmektedir. Bu değerlere dayanılarak, yapıda 10 K sıcaklık altında zayıf bir antiferromanyetik etkileşim olduğu ve böyle bir manyetik davranışın zincir içi ve zincirler arası CN köprüleri ve HB etkileşimleri vasıtasıyla gerçekleşen manyetik etkileşimlerden kaynaklandığı önerilebilir.

4.5.4. [Ni(N-bishydeten)Pt(CN)₄] (K6) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

K6 için sıcaklığa karşı molar manyetik duyarlık (χ_m) ve $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlı olan grafiği Şekil 4.38'de verilmiştir. Söz konusu komplekste, χ_m 'nin sıcaklıkla değişimi $C/(T-\theta)$ bağıntısına uymaktadır. Bu bağıntı kullanılarak $C = 1,233 \pm 0,0004 \text{ emuK/mol.Oe}$ ve $\theta = -0,982 \pm 0,005 \text{ K}$ olarak belirlenmiştir. Etkin manyetik momentin (μ_{eff}) değeri ise $\mu_{eff} = 2.83(C)^{1/2}$ eşitliği kullanılarak $3,14 \mu_B$ olarak bulunmuştur.

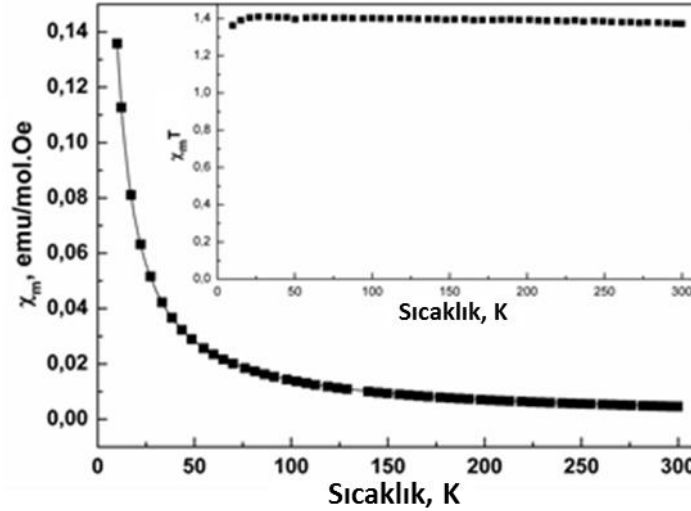


Şekil 4.38. [Ni(N-bishydeten)Pt(CN)₄] (**K6**) kompleksi için molar manyetik duyarlığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)

Bu kompleks için elde edilen μ_{eff} değeri, uyarılmış halden gelen spin-orbital açısal momentumunun spin-orbital bağlaşımı yoluyla karışmasından dolayı tek spin değerinin üzerinde görülmektedir. Bu değerlere dayanılarak kompleksin 10 K sıcaklık altında çok zayıf bir antiferromanyetik etkileşim gösterdiği söylenebilir. Bu manyetik etkileşimin, zincir içi ve zincirler arası CN köprüleri ve HB'lerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.5.5. [Ni(N-bishydeten)₂][Pt(CN)₄] (K7) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

Kompleksin molar manyetik duyarlılığının (χ_m) ve $\chi_m \cdot T'$ nin sıcaklığa bağlılığını gösteren grafikler Şekil 4.39'da verilmektedir. Söz konusu komplekste, χ_m 'nin sıcaklıkla değişimi $C/(T-\theta)$ bağıntısı ile uymaktadır. Bu bağıntı kullanılarak $C = 1,421 \pm 0,0007 \text{ emuK/mol.Oe}$ ve $\theta = -0,423 \pm 0,007 \text{ K}$ değerleri belirlenmiştir. Bu kompleks için μ_{eff} değeri, [Ni(N-bishydeten)Pt(CN)₄] (K6) kompleksine göre daha yüksek bir değerde, 3,37 Bohr magnetonu (μ_B) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, bu kompleks de K6 kompleksine benzer manyetik davranışlar sergilemektedir.

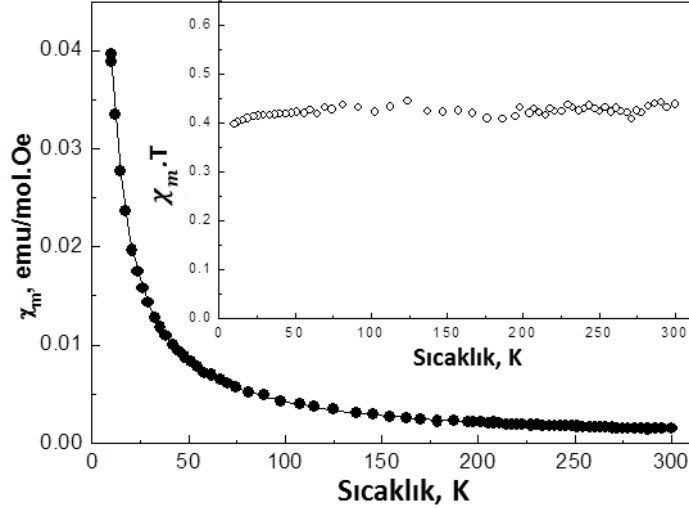


Şekil 4.39. [Ni(N-bishydeten)₂][Pt(CN)₄] (K7) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)

4.5.6. [Cu(N-bishydeten)Pt(CN)₄] (K8) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

Şekil 4.40'ta veriler eğriler K8'in molar manyetik duyarlılığının (χ_m) ve $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. χ_m 'nin artan sıcaklıkla değişimini ifade eden $C/(T-\theta)$ eşitliği kullanılarak $C = 0,426 \pm 0,0001 \text{ emuK/mol.Oe}$ ve $\theta = -0,751 \pm 0,004 \text{ K}$ değerleri hesaplanmıştır. $1,847 \mu_B$ olarak hesaplanan μ_{eff} değeri, uyarılmış halde spin-orbital bağlaşımı yoluyla spin-orbital açısal momentum karışması gerçekleştiğinden tek spin değerinin oldukça üstündedir. Bu değerlere göre, yapıda 23 K sıcaklık altında

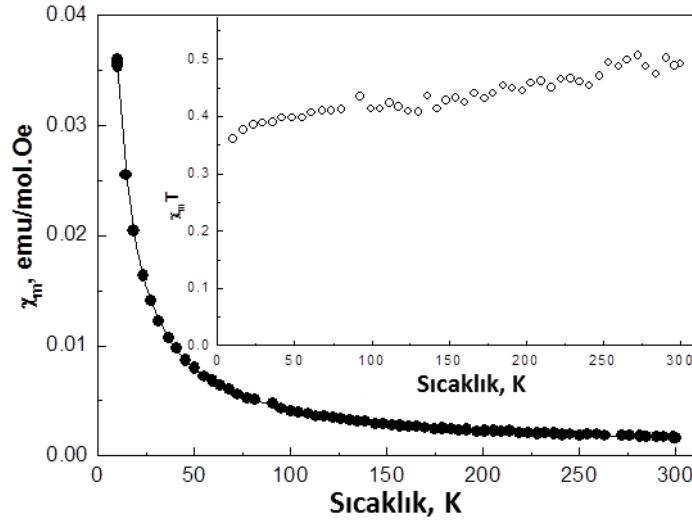
zincir içi ve zincirler arası CN köprüleri ve HB etkileşimleri vasıtasıyla gerçekleştiği tahmin edilen çok zayıf bir antiferromanyetik etkileşim olduğu sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.40. $[Cu(N-bishydeten)Pt(CN)_4]$ (**K8**) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)

4.5.7. $[Cu(N-bishydeten)_2][Pt(CN)_4]$ (**K9**) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

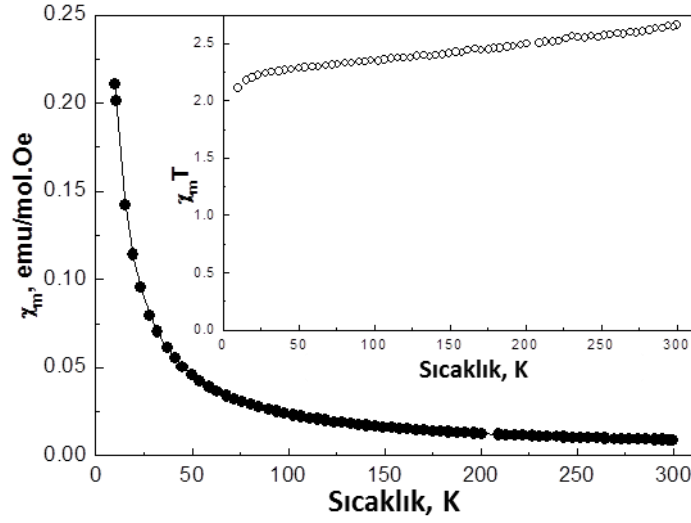
K9 üzerine uygulanan sıcaklığa bağlı olarak manyetik duyarlık χ_m ve $\chi_m.T$ 'nin sıcaklıkla değişimleri Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Kompleksin sıcaklığa bağlı manyetik duyarlığı $\alpha + C/(T-\theta)$ bağıntısı ile uymaktadır ve bu bağıntıdan $C = 0,390 \pm 0,0002 \text{ emuK/mol.Oe}$, $\alpha = 0,00032 \pm 0,000002 \text{ emu/mol.Oe}$ ve $\theta = -0,95 \pm 0,006 \text{ K}$ değerleri belirlenmiştir. Bu maddede de **K2**'deki gibi sıcaklıktan bağımsız paramanyetizm (α) görülmektedir. Bu durum, temel halin uyarılmış halle d elektronlarının orbital momentlerinden dolayı bağlaşımdan veya metaldeki serbest elektronların manyetik dipollerinin uygulanan manyetik alana karşı paralel olarak yönlenmesine eğilim ile ilişkilendirilen Pauli paramanyetizminden kaynaklanmaktadır. Kompleksin etkin manyetik moment μ_{eff} değeri, $1,767 \mu_B$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre söz konusu kompleks de **K8**'e benzer manyetik davranışlar sergilemektedir.



Şekil 4.41. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K9**) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)

4.5.8. $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K11**) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

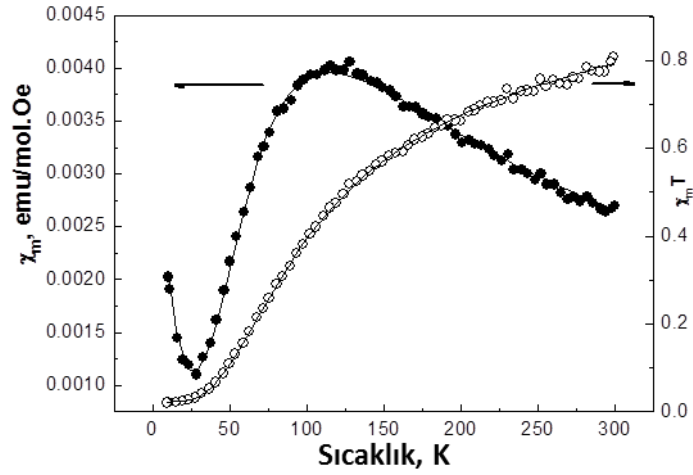
K11'in χ_m ve $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.42'de gösterilmektedir. Bu kompleksin χ_m' nin sıcaklığa bağlılığı $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) ve $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K9**) kompleksleriyle aynı eşitliğe göre değişiklik göstermektedir. Bu eşitliğin çözümü ile $C = 2,263 \pm 0,0003 \text{ emuK/mol.Oe}$, $\alpha = 0,00115 \pm 0,000002 \text{ emu/mol.Oe}$ ve $\theta = -0,775 \pm 0,002 \text{ K}$ sabitleri hesaplanmıştır. Etkin manyetik moment (μ_{eff}) değeri $4,257 \mu_B$ olarak hesaplanan bu kompleks, **K9**'un manyetik incelemesinde belirtilen aynı nedenlerden dolayı sıcaklıktan bağımsız paramanyetizm (α) özellik sergilemektedir. 10-300 K sıcaklık aralığında manyetik davranışı incelenen kompleksin yapısında 10 K sıcaklık altında çok zayıf bir antiferromanyetik etkileşim olduğu belirlenmiştir. Yapıdaki bu manyetik etkileşimin zincir içi ve zincirler arası CN köprüleri ve HB etkileşimlerinin neden olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.42. $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K11**) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)

4.5.9. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

Manyetik özellikleri incelenen kompleksler içerisinde farklı manyetik özellik gösteren **K12**'nin χ_m ve $\chi_m.T$ 'nin sıcaklıkla değişimi gösteren grafikler Şekil 4.43'te verilmiştir. 10-300 K sıcaklık aralığında manyetik özelliği incelenen kompleksin χ_m değerinin, sıcaklık azaldıkça sürekli olarak artış göstererek 113 K civarında bir maksimum değerde ve sonrasında 25 K'de bir minimum değerde bulunduğu görülmektedir. **K12**'nin bu manyetik davranışı, oksijen ile köprülenen dimerik Cu^{II} iyonları arasındaki kuvvetli antiferromanyetik etkileşimden kaynaklanmaktadır. χ_m 'nin 25 K altındaki sıcaklıklarda hızlı artış göstermesi, numune az miktarda bulunan paramanyetik safsızlıktan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.43'teki sürekli çizgi Eşitlik 4.1 ile uyumludur (Heisenberg, 1926; Dirac, 1929; Van Vleck, 1932).



Şekil 4.43. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksi için molar manyetik duyarlılığın (χ_m) ve $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı (Koyu çizgi fonksiyona uygunluğu temsil etmektedir.)

Birbirine yakın mesafede bulunan iki paramanyetik iyon, dolaylı olarak köprü ligand veya doğrudan uzaysal olarak birbirleriyle etkileşirse singlet ($S=0$) veya triplet ($S=1$) hal oluşur. Bu iki metal merkez (S_1 ve S_2) bir dimer oluşturduğunda ise maddede ferromanyetik ($S_T=S_1+S_2$) veya antiferromanyetik düzenlenme ($S_T=S_1-S_2$) gözlenir. J değeri, izotropik değişim parametresi olarak bilinmekte ve bu değer, singlet hal ve triplet hal arasındaki enerji farkına eşittir. J değeri, antiferromanyetik etkileşimlerin varlığında negatif değere sahip iken (temel hal $S=0$), ferromanyetik etkileşimler söz konusu olduğunda ise pozitif değer alır ($S=1$). Bunlar arasında en çok karşılaşılan durum antiferromanyetik etkileşimdir. Bunun nedeni, temel hal singletin uyarılmış triplet hale göre kararlı olmasıdır. Eğer J değeri, $k_B T$ değerinden daha büyük olursa ya ferromanyetizm ya da antiferromanyetizme neden olmaktadır.

$$\chi_m = (1 - p) \frac{N_A g^2 \beta^2 (2e^{2J/k_B T})}{k_B T (1 + 3e^{2J/k_B T})} + p \frac{N_A g^2 \beta^2}{2k_B T} + \alpha \quad (4.1.)$$

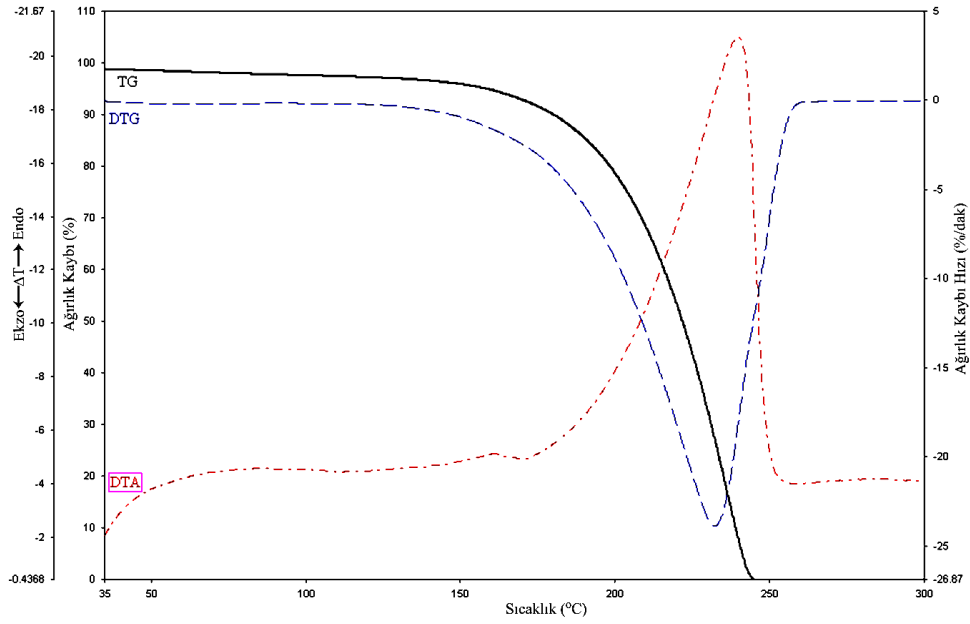
Eşitlik 4.1'deki p , paramanyetik safsızlığın molar kesrini temsil ederken α , sıcaklıktan bağımsız paramanyetizmi (TIP) belirtmektedir. TIP, d elektronlarının orbital momentlerinden dolayı temel halin uyarılmış hal ile eşleşmesinden veya metaldeki serbest elektronların manyetik dipollerinin uygulanan manyetik alana karşı paralel olarak yönelmesine eğilim ile ilişkilendirilen Pauli paramanyetizmden

kaynaklanabilmektedir. Eşitlik 4.1 kullanılarak $2J = -131 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,102 \pm 0,001$, $p = 0,011 \pm 0,00002$ ve $\alpha = 0,00034 \pm 0,000001 \text{ emu/molOe}$ manyetik parametreleri belirlenmiştir. Bu değerler literatürde belirtilen değerlerle uyumludur (Tonnet ve ark., 1964; Palacios ve Dance, 1988; Leluk ve ark., 1991; Gutierrez ve ark., 2001; Ivareza ve ark., 2003; Cejudo-Marin ve ark., 2004; Youngme ve ark., 2008). μ_{eff} değeri, oda sıcaklığında $2,83(\chi_m \cdot T)^{1/2}$ eşitliği kullanılarak $2,54 \mu_B$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan, söz konusu çift çekirdekli komplekste oksijen köprülü iki bakır iyonu arasında kuvvetli bir antiferromanyetik değiş-tokuş etkileşmesi olduğu anlaşılır.

4.6. Termik Analiz Çalışmaları

N-bishydeten ve sentezlenen heterobimetalik komplekslerin termik özellikleri incelenmiştir. *TG*, *DTG* ve *DTA* (*DSC*) eğrileri eş zamanlı olarak; Pt krozede, 5-10 mg madde kullanılarak, 3 °C/dak veya 10 °C/dak ısıtma hızında ve azot atmosferinde kaydedilmiştir. Bu eğrilerden, komplekslerin bozunma basamaklarına ait kütle kayıpları belirlenerek aydınlatılan yapılarla uygunlukları tartışılmıştır.

Komplekslerin sentezinde kullanılan nötral *N-bishydeten*'in termik analiz eğrileri Şekil 4.44'te gösterilmiştir.



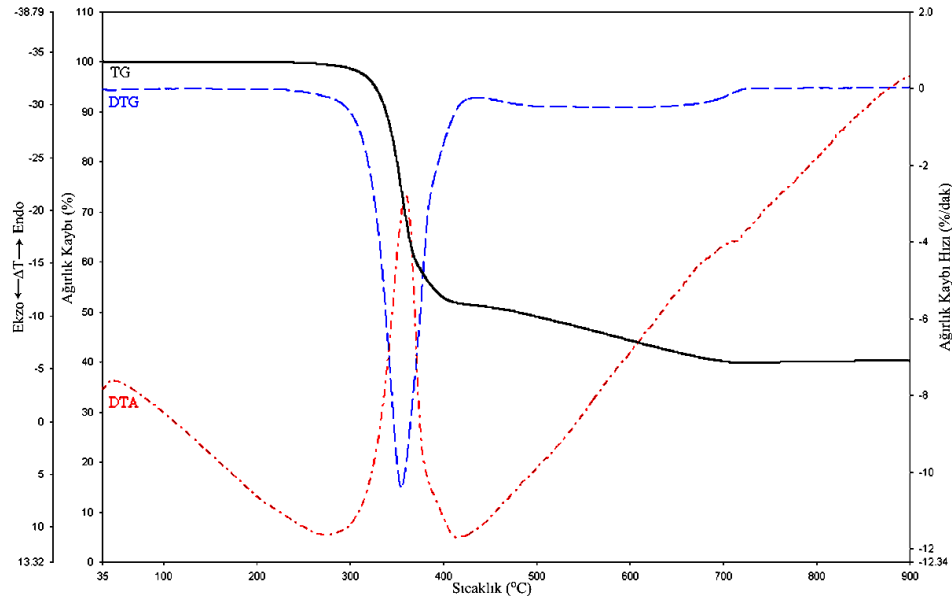
Şekil 4.44. *N-bishydeten*'in termik analiz eğrileri

N-bishydeten'in termik analiz eğrilerinden 145-245 °C sıcaklık aralığında tek bir basamakta ortamdan uzaklaştığı gözlemlenmiştir. *DTA* eğrisine bakıldığında bu basamakta gerçekleşen ısıl davranışın endotermik bir olay olduğu anlaşılmaktadır. *DTG* eğrisi kullanılarak % 99,39'luk bir kütle kaybının gerçekleştiği bu basamakta maksimum kütle kaybının 233 °C'de olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen komplekslerin termik analiz eğrilerinden genel bir eğilim olarak; önce varsa hidrat suyunun, ardından nötral *N-bishydeten*'in, daha sonra varsa tamamlayıcı kationun ve sonunda da anyonik siyanido gruplarının yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Analiz sonucunda ise ortamda metal ya da metal oksit karışımları kalmaktadır. Zn veya Cd metallerinin heterobimetallik yapılarda bulunmaları durumunda bu metallerin kaynama noktalarının nispeten düşük olması sebebiyle yapıdan kısmen veya tamamen uzaklaştıkları belirlenmiştir. Ancak, Zn'nin metal oksit oluşturmada ısı kararlılığının yükselmesi nedeniyle Zn metali ortamdan uzaklaşmamaktadır.

Ayrıca, bozunma basamaklarına ait entalpi değerleri DTA eğrilerinin DSC eğrilerine dönüştürülmesiyle belirlendi. Ancak bazı bozunma basamaklarına ait entalpi değerleri, DSC eğrilerinden net olarak belirlenemediğinden bu değerler hesaplanmamıştır.

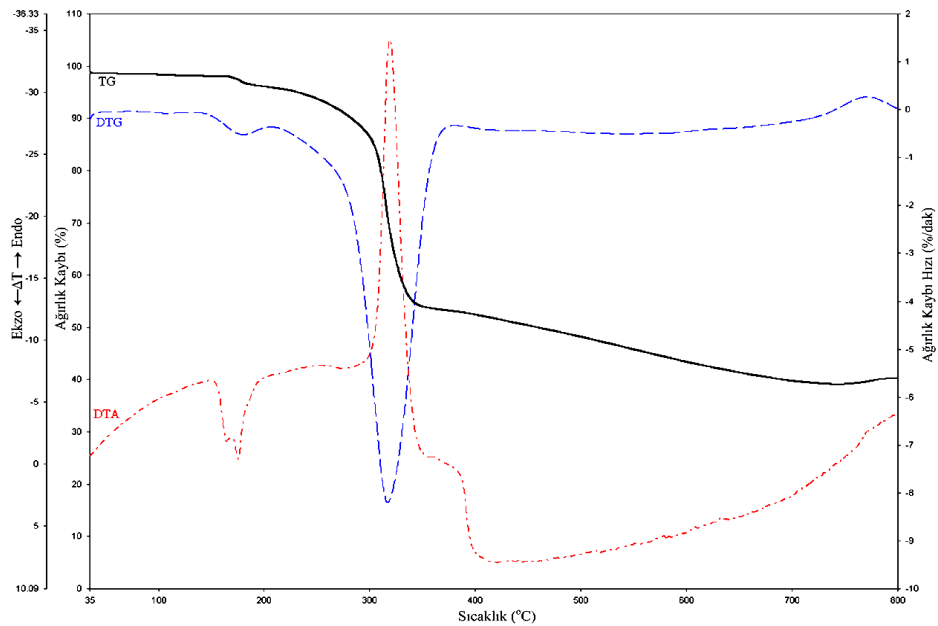
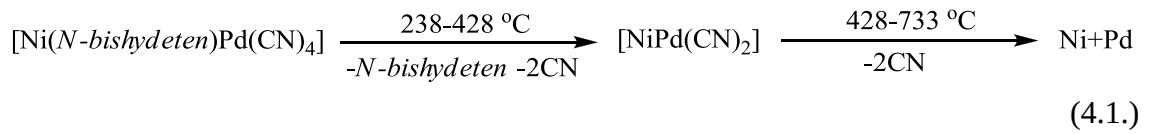
Takip eden kısımda sırasıyla tetra- ve hekzasiyanidometallik komplekslerin termik analiz eğrileri incelenmiştir.



Şekil 4.45. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K1**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 4.45 incelendiğinde, **K1**'in termik bozunmasının belirgin bir şekilde ayırt edilebilen iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Kompleksin 238 °C'ye kadar termik kararlılığını koruduğu ve bu sıcaklıktan itibaren beklendiği gibi nötral *N-*

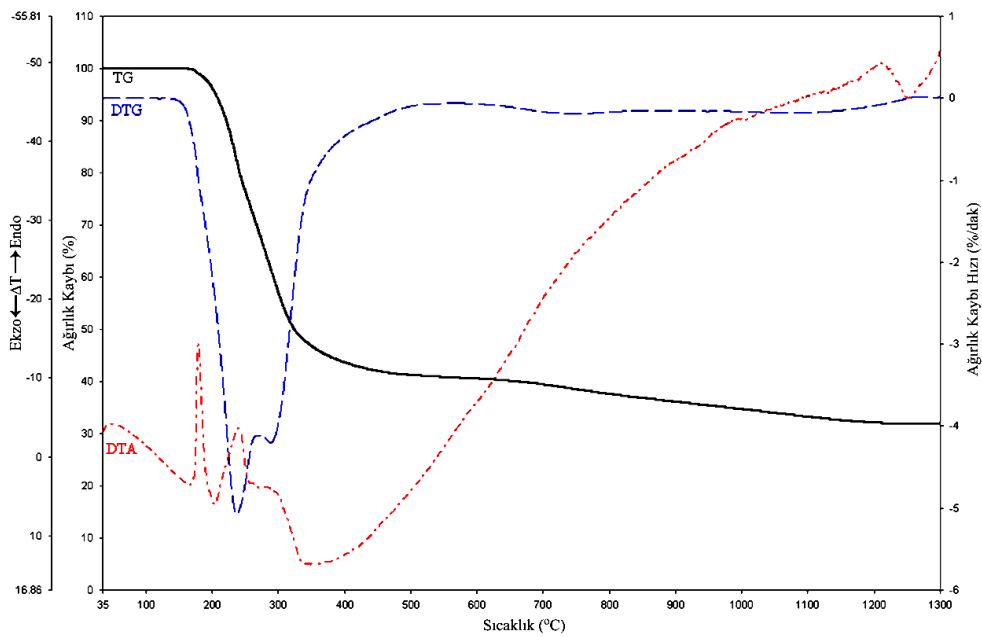
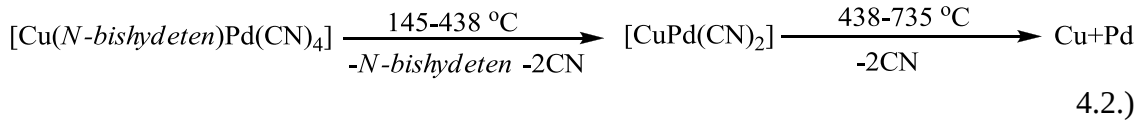
bishydeten'in bozunduğu gözlemlenmektedir. *N-bishydeten*'in uzaklaşmasının hemen ardından siyanido ligandlarından ikisi de yapıdan ayrılmaya başlamaktadır. Bu üç ligandın ard arda bozunması 17000 J/g'lık bir entalpi değeriyle gerçekleşmekte ve 428 °C'de tamamlanmaktadır (Hes.= % 48,40; Bul.= % 47,98). Geriye kalan iki siyanido ligandı da DTG eğrisinde 586 °C'de maksimum bir değere sahip olan ve % 11,53 kütle kaybının gözlemlendiği bir basamakta bozunmaktadır (Hes.= % 12,47). Yapılan hesaplamalar, analiz sonucunda kalan kütlenin Ni+Pd metalik karışımına karşılık geldiğini doğrulamaktadır (Hes.= % 39,55; Bul.= % 40,07). Kompleksin termik bozunmasına ait tahmini ayrışma mekanizması Şema 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.46. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K2**) kompleksinin termik analiz eğrileri

K2'nin artan sıcaklığa karşı sergilediği ısı davranışı Şekil 4.46'da verilmiştir. Kompleksin 145 °C'ye kadar termal kararlılığını koruduğu ve bu sıcaklıktan itibaren üç basamaklı bir süreçte bozunduğu termik analiz eğrilerinden anlaşılmıştır. İlk iki bozunma basamağında % 47,22'lik toplam kütle kaybıyla, *N-bishydeten* ile birlikte iki siyanido yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes.= % 47,43). Üçüncü basamakta ise gözlemlenen

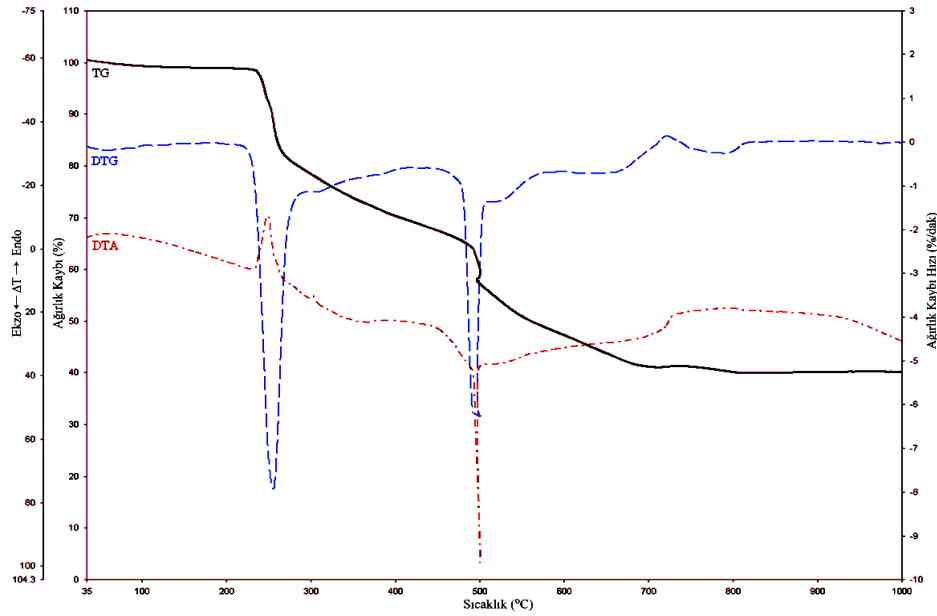
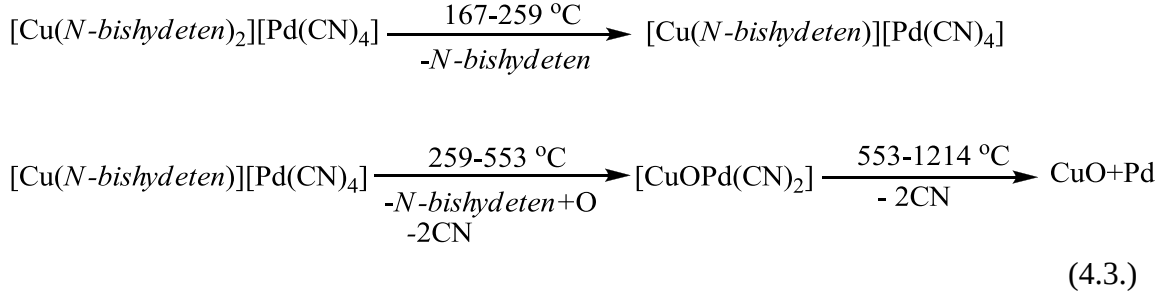
% 11,74'lük kütle kaybı, kalan iki siyanidonun yapıdan ayrıldığına işaret etmektedir (Hes.= % 12,32). Ligandların tamamının uzaklaşmasının ardından, Cu+Pd karışımına karşılık gelen bir kütle ele geçmektedir (Hes.= % 40,25; Bul.= % 41,04). Komplekste sıcaklığa bağlı olarak gözlemlenen termik olaylar Şema 4.2.'de özetlenmiştir.



Şekil 4.47. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Monomerik yapıdaki **K3**'ün termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.47), kompleksin 167 °C'ye kadar termik kararlılığını koruduğu ve bu sıcaklıktan itibaren erimeyle birlikte bozunmaya başladığı düşünülmektedir. Ard arda üç basamakta bozulan kompleksin 167-270 °C aralığındaki ilk bozunma basamağında meydana gelen % 26,39'luk kütle kaybı, genel eğilime uygun olarak nötral amin türevi bir *N-bishydeten*'in uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (Hes.= % 25,98). Bu kütle kaybının ardından, diğer *N-bishydeten* ve iki siyanido ligandı %32,69 kütle kaybıyla yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes.= % 32,30). Eğride kütle kayıplarının son basamağında 553-1214 °C aralığında % 8,82'lik kütle kaybıyla kalan iki siyanido uzaklaşmaktadır (Hes.= % 9,12). Termik bozunmanın sonucunda ortamda % 32,10'luk bir kütleyle

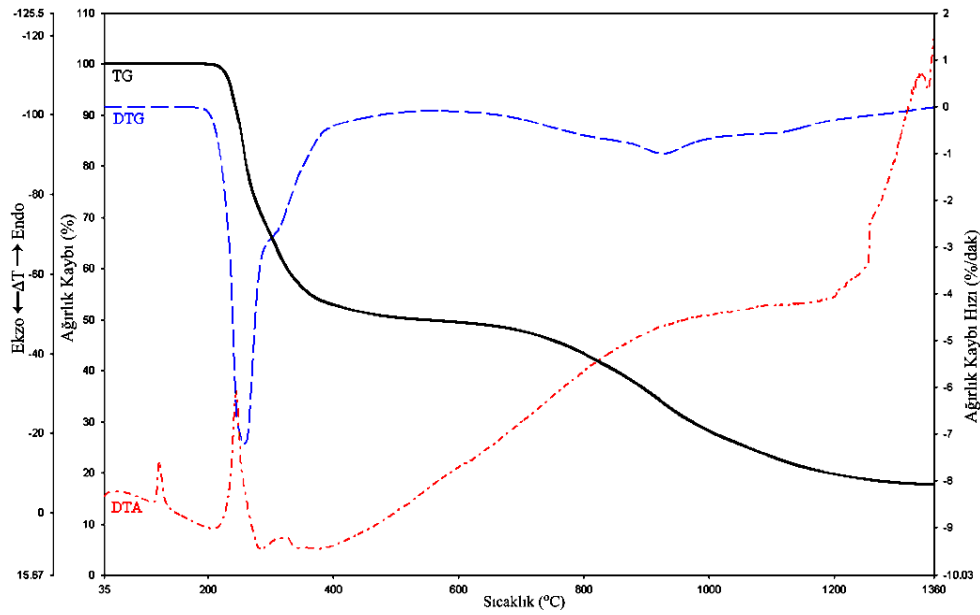
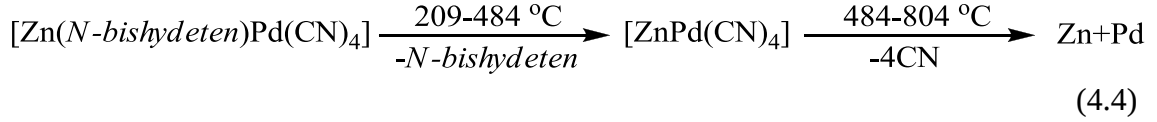
karşılık gelen CuO ve Pd metal karışımı ele geçmektedir (Hes.= % 32,60). **K3**'ün termik bozunması Şema 4.3'te özetlenmiştir.



Şekil 4.48. $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K4**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 4.48'de gösterilen **K4**'ün termik analiz eğrileri incelendiğinde, bozunma basamaklarının ard arda gerçekleştiği görülmektedir. Nötral amin türevi *N-bishydeten*, analizin birbirini takip eden 209-294 °C ve 294-484 °C sıcaklık aralıklarında, endotermik bir bozunma ile toplam % 33,84'lük kütle kaybıyla uzaklaşmaktadır (Hes.= % 34,94). 497 °C DTG_{maks} değerinde gerçekleşen ve % 25,02'lik kütle kaybı, siyanidoların tamamının ayrıştığını göstermektedir (Hes.= % 24,54). Ayrıca, bu ayrışmanın -260 J/g entalpi değerinde yüksek bir tepkime hızıyla gerçekleştiği DTA eğrisinin keskinliğinden anlaşılmaktadır. Analiz sonucunda Zn ve Pd'a karşılık gelen bir

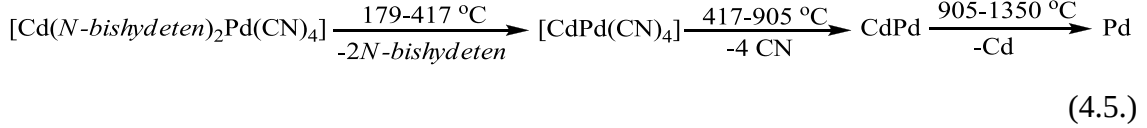
kütle ele geçmektedir. Kompleksin termik bozunması ile ilgili reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (4.4).



Şekil 4.49. $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K5**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 4.49’da **K5**’e ait termik analiz eğrileri görülmektedir. Bu kompleksin *TG* ve *DTG* eğrilerinde, farklı olarak kütle kaybının olmadığı buna karşın, 125 °C’de *DTA* eğrisinde 711 J/g entalpi değerine karşılık gelen kristal dönüşüme ait olduğu düşünülen bir endotermik pikin varlığı görülmüştür. Bu durum, $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Karadağ ve ark., 2008), $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (Karadağ, 2007) ve tez kapsamında çalışılan $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ **K10**’un termik analiz eğrilerinde de gözlemlenmiştir. Komplekse ait termik analiz eğrilerinin birlikte değerlendirilmesiyle bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği anlaşılmaktadır. **K5**, nötral iki *N-bishydeten* ligandlarını 259 °C’de *DTG_{maks}* gösteren ilk basamakta peş peşe kaybetmektedir (Hes.= % 47,86; Bul.= %47,78). Ardından 417-905 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen % 16,48’lik kütle kaybı da tüm siyanido ligandlarının toplu halde uzaklaştığına işaret etmektedir (Hes.= %16,80). *DTG* eğrisinde 927 °C’de maksimumu olan son basamakta ise Cd

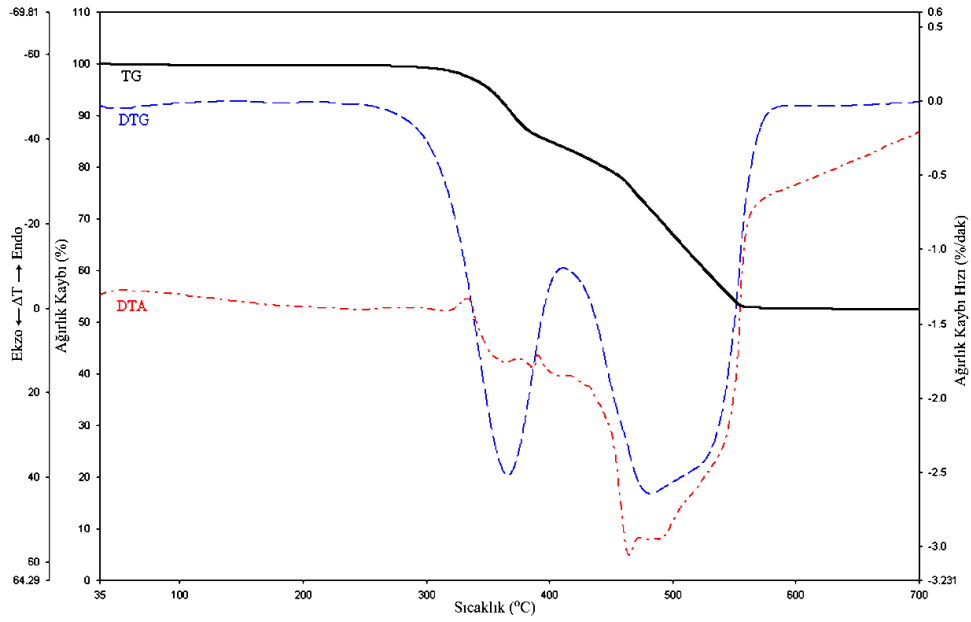
(k.n.= 767 °C) ortamdan ayrılmakta (Hes.= % 18,15; Bul.= % 18,01) ve geriye Pd metali kalmaktadır. Termik analiz esnasında meydana gelen kimyasal olayların özeti Şema 4.5'te gösterilmiştir.



N-bishydeten ve $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu içeren komplekslere ait tüm termoanalitik veriler Çizelge 4.22'de verilmiştir. Tüm deneysel kütle kaybı değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur. $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu içeren komplekslerin termik analiz eğrilerinin ilk bozunma basamaklarına ait DTG_{maks} değerlerine bakıldığında, komplekslerin ısı kararlılıklarının **K1>K4>K5>K3>K2** şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu komplekslerde beklenenden farklı bir ısı kararlılık sıralaması gözlemlenmiş ve bu durum, kompleks yapılarının farklı olmalarına atfedilmiştir. Ayrıca, monomerik **K3** kompleksinin yapısında çok sayıda *HB* etkileşiminin varlığı, bu kompleksin polimerik **K2** yapısına oranla daha kararlı olmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

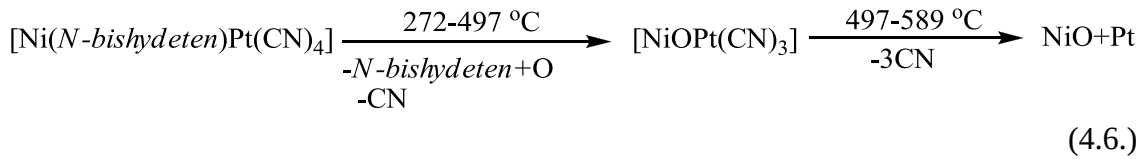
Çizelge 4.22. $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu içeren komplekslerin termoanalitik verileri

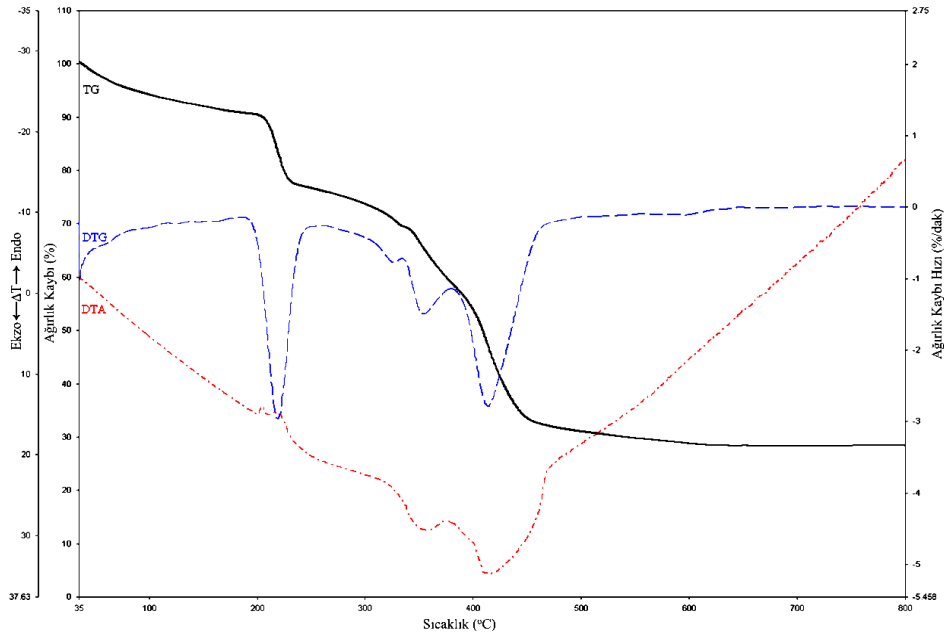
Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{maks} (°C)	ΔH (J/g)	Kütle Kaybı, Δm (%)		Toplam Kütle Kaybı, Δm (%)		Kalıntı (%)	
					Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	Hes.
<i>N</i> -bishydeten ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$)	1	145-245	233	9515,82	99,39	100	99,39	100	0,61	-
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Pd}(\text{CN})_4$ (K1) 417,39 gr/mol	1	238-428	354	17000	48,40	47,98	48,40	47,98	51,60	52,02
	2	428-733	586	-	11,53	12,47	59,93	60,45	40,07	39,55 Ni+Pd
$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Pd}(\text{CN})_4$ (K2) 422,23 gr/mol	1	145-206	181	-142	2,15	47,43	2,15	47,43	97,85	52,57
	2	206-438	317	1427	45,07		47,22		52,78	
	3	438-735	544	-	11,74	12,32	58,96	59,75	41,04	40,25 CuO+Pd
$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K3) 570,44 gr/mol	1	167-259	236	3413	26,39	25,98	26,39	25,98	73,61	74,02
	2	259-553	288	-15684	32,69	32,30	59,08	58,28	40,92	41,72
	3	553-1214	1068	-	8,82	9,12	67,90	67,40	32,10	32,60 CuO+Pd
$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Pd}(\text{CN})_4$ (K4) 424,10 gr/mol	1	209-294	256	198	19,72	34,94	19,72	34,94	80,28	65,06
	2	294-484	311	-	14,12		33,84		66,16	
	3	484-804	497	-260	25,02	24,54	58,86	59,48	41,14	40,52 Zn+Pd
$[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (K5) 619,31 gr/mol	1	179-417	259	4346	47,78	47,86	47,78	47,86	52,22	52,14
	2	417-905	804	-	16,48	16,80	64,26	64,66	35,74	35,34
	3	905-1350	927	-	18,01	18,15	82,27	82,81	17,73	17,19 Pd



Şekil 4.50. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K6**) kompleksinin termik analiz eğrileri

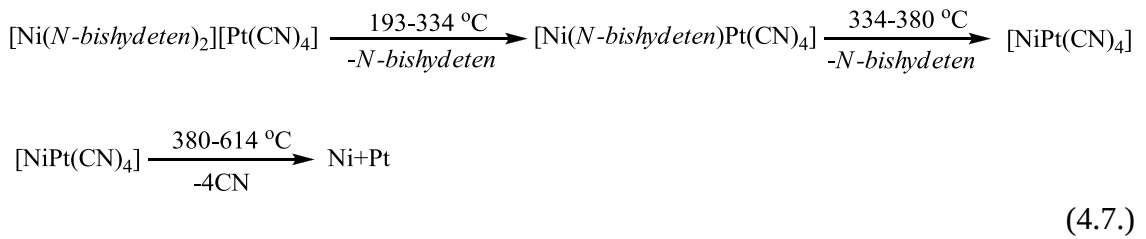
K6'nın termik bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.50). Termik kararlılığı oldukça yüksek olan kompleksin termik analizinin 272-497 °C aralığındaki ilk basamağında, *N-bishydeten*'le birlikte bir siyanido ligandı yapıdan eş zamanlı olarak uzaklaşmaktadır (Hes.= % 31,27; Bul.= % 31,88). Kalan üç siyanido ise DTG eğrisinde 482 °C'de maksimuma karşılık gelen tek basamakta % 15,03 kütle kaybıyla bozunmaktadır (Hes.= % 15,42). Analiz, ortamda kalan % 53,09'luk kütledeki NiO+Pt karışım ile tamamlanmaktadır (Hes.= % 53,31). **K6**'nın termik bozunmasını açıklamak için önerilen mekanizma Şema 4.6'da verilmiştir.

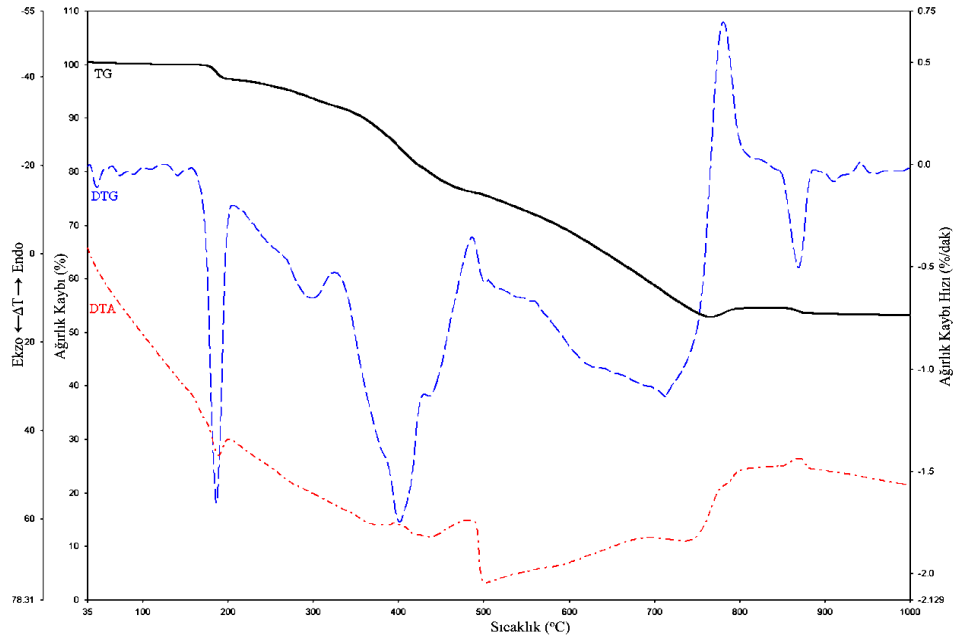




Şekil 4.51. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**) kompleksinin termik analiz eğrileri

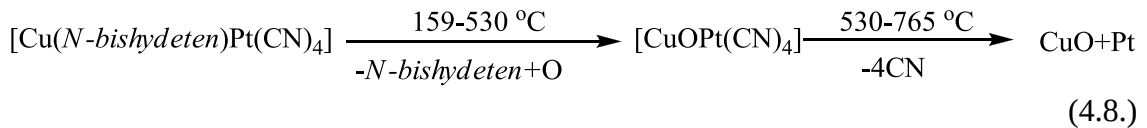
K7'nin termik analiz eğrileri incelendiğinde, dört basamakta gerçekleşen bozunma basamaklarının oldukça belirgin olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.51). Bu durum, kompleksin monomerik yapıda olduğuna işaret eden önemli bir delil olarak sayılabilir. 193 °C'ye kadar termik kararlılığını koruyan bu kompleksin, X-ışını analizi sonucunda monomerik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Kompleksin ilk iki bozunma basamağında meydana gelen % 21,17'lik kütle kaybı, bir *N-bishydeten*'in uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (Bul.= % 22,65). Son iki basamakta birbirini takip eden % 10,58 ve % 30,42'lik kütle kayıplarının ise kalan bir *N-bishydeten* ve dört siyanido ligandının ekzotermik bozunma ile, geride Ni ve Pt metal karışımını bırakarak ortamdan uzaklaşmasına karşılık geldiği önerilmiştir (Hes.= % 38,56). Gerçekleşen termik olayların özeti Şema 4.7'de özetlenmiştir.

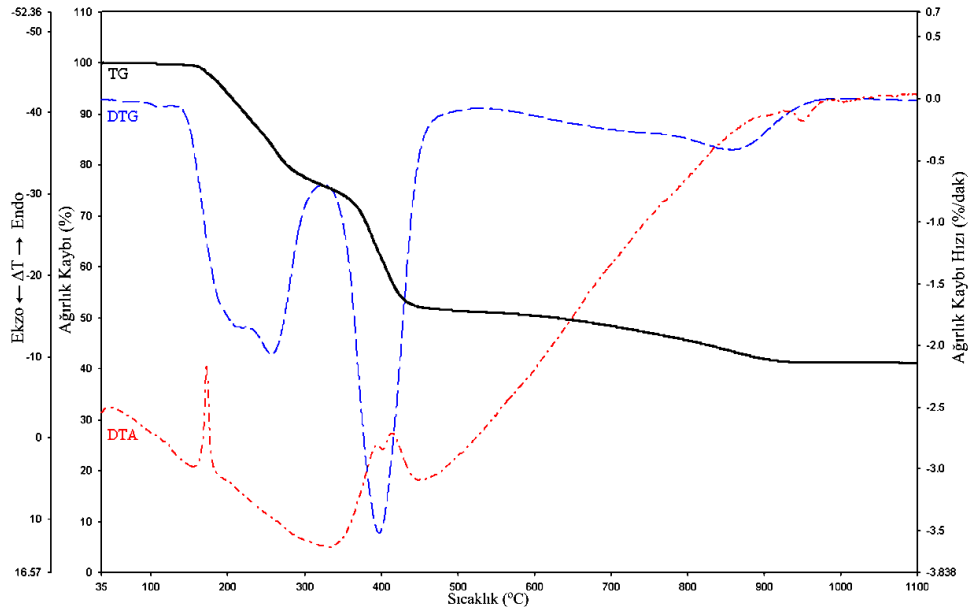




Şekil 4.52. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) kompleksinin termik analiz eğrileri

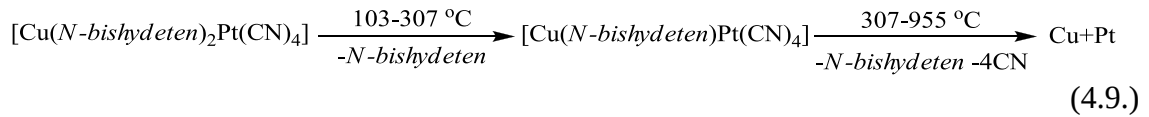
Şekil 4.52’de verilen **K8**’e ait termik analiz eğrileri incelendiğinde, termik bozunmanın çok basamaklı bir süreçte gerçekleştiği görülmektedir. Kompleksin TG eğrileri kullanılarak yapılan hesaplamalardan, ilk üç basamakta oluşan % 26,07’lik kütle kaybının nötral amin ligandının yapıdan uzaklaşmasına karşılık geldiği tespit edilmiştir (Hes.= % 25,87). DTG eğrisinden belirlenen son basamakta gözlemlenen % 21,03’lük kütle kaybı ise yapıdan ayrılan grubun dört siyanido olduğuna işaret etmektedir (Hes.= % 20,37). Toplam kütle kayıplarına dayanarak son kalan ürünün $\text{CuO}+\text{Pt}$ olduğu söylenebilir (Hes.= % 52,90; Bul.= % 53,76). Ayrıntıları açıklanan termik bozunma, Şema 4.8’de verilmiştir.

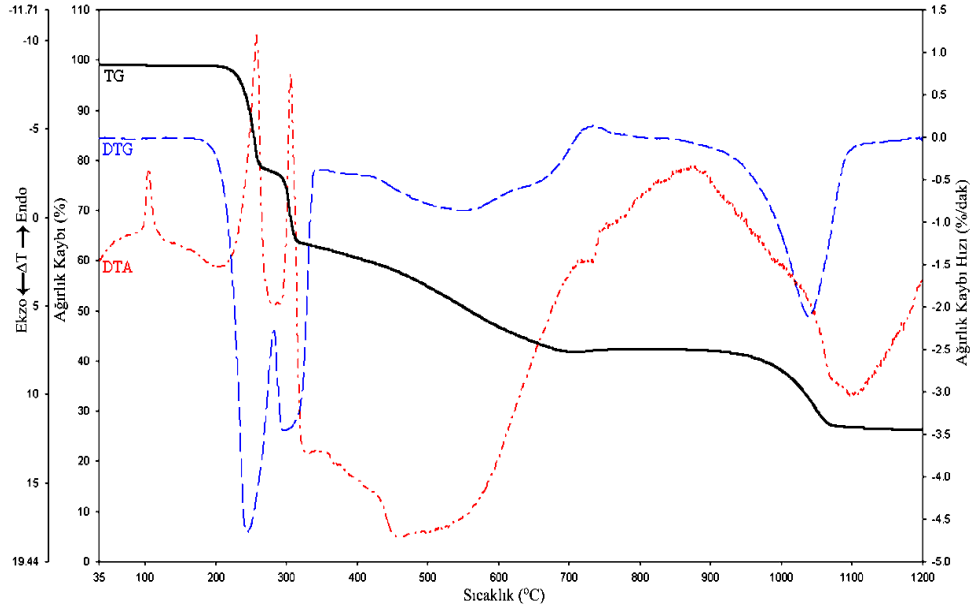




Şekil 4.53. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K9**) kompleksinin termik analiz eğrileri

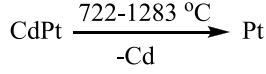
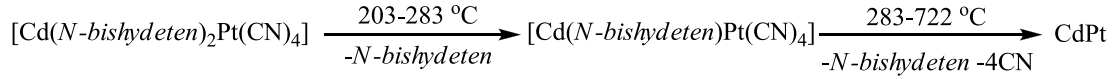
K9'un azot atmosferinde alınan termik analiz eğrileri incelendiğinde, bozunmanın ard arda gerçekleşen basamaklardan meydana geldiği görülmektedir (Şekil4.53). *DTG* pik maksimumları 210 ve 258 °C olan ilk iki basamakta bir *N-bishydeten* yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes.= % 22,78; Bul.= % 22,49). Analizin son iki basamağında ise kalan bir *N-bishydeten* ve dört siyanido ligandı, % 35,92 kütle kaybı ve *DTG* eğrisinde 398 °C ve 857 °C'ye karşılık gelen pik maksimum değerleriyle peş peşe bozunarak ortamdaki ayrılmaktadır (Hes.= % 38,28). Peş peşe meydana gelen bu bozunmalar nedeniyle ligandların ayrılma basamakları tam olarak belirlenememektedir. Cu+Pt metal karışım kalıntısı ile sonlanan termik bozunmanın şematik özeti 4.9'da gösterilmiştir.





Şekil 4.54. $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K10**) kompleksinin termik analiz eğrileri

K10'a ait Şekil 4.54'te verilen termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin 106 °C'de 27 J/g'lık bir entalpi değeriyle fiziksel bir değişime uğradığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta kompleksin TG eğrisinde herhangi bir kütle kaybının gözlenmemesi ve DTA eğrisinin oldukça keskin olması bu durumun erime olduğu görüşünü desteklemektedir. Erime olayından sonra kompleksin 203 °C'ye kadar kararlı kaldığı ve ardından peş peşe gelen kütle kayıplarıyla bozunduğu belirlenmiştir. Bozunma entalpisi 277 J/g olan ilk basamakta bir *N-bishydeten*'in uzaklaştığı belirlenmiştir (Hes.=% 21,14; Bul.=% 20,93). Kompleksin yapısındaki diğer *N-bishydeten* ve dört siyanido ligandının 283-722 °C aralığında birbirini takip eden % 14,81 ve % 20,97'lik kütle kayıplarıyla yapıdan ayrıldıkları düşünülmektedir (Hes.=% 35,64). DTG_{maks} pik maksimumun 1039 °C olduğu son basamakta gerçekleşen % 15,44'lük kütle kaybı % 15,88 teorik değeriyle uyumlu olarak Cd'nin ayrılmasına karşılık gelmektedir. Şema 4.10, kompleksin termik bozunmasına ilişkin mekanizmayı özetlemektedir.



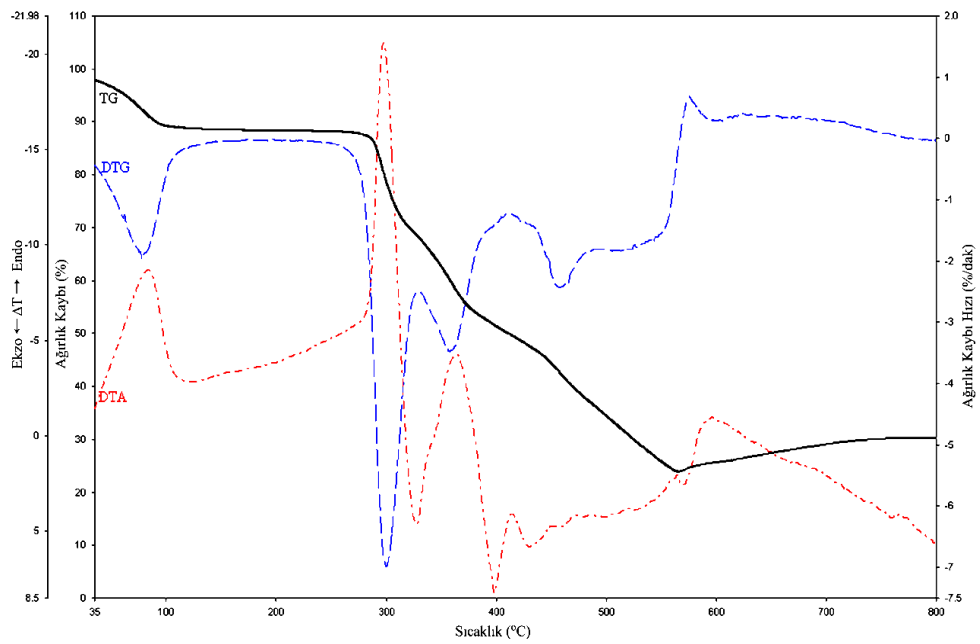
(4.10.)

$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ birimiyle oluşturulan komplekslere ait termoanalitik veriler Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu içeren komplekslerin termoanalitik verileri

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	ΔH (J/g)	Kütle Kaybı, Δm (%)		Toplam Kütle Kaybı, Δm (%)		Kalıntı (%)	
					Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	Hes.
[Ni(C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂)Pt(CN) ₄] (K6) 506,04 gr/mol	1	272-497	366	-	31,88	31,27	31,88	31,27	68,12	68,73
	2	497-589	482	-80398	15,03	15,42	46,91	46,69	53,09	53,31 NiO+Pt
[Ni(C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂) ₂][Pt(CN) ₄] (K7) 654,25 gr/mol	1	193-249	219	-	13,96		13,96		86,04	
	2	249-334	327	-	7,21	22,65	21,17	22,65	78,83	77,35
	3	334-380	355	-367	10,58		31,75		68,25	38,79
	4	380-614	414	-4735	30,42	38,56	62,17	61,21	37,83	Ni+Pt
[Cu(C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂)Pt(CN) ₄] (K8) 510,90 gr/mol	1	159-205	187	-55	2,74		2,74		97,26	
	2	205-325	299	-	4,96	25,87	7,70	25,87	92,30	74,13
	3	325-530	402	121	18,37		26,07		73,93	
	4	530-765	713	-	21,03	20,37	47,10	46,24	52,90	53,76 CuO+Pt
[Cu(C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂) ₂][Pt(CN) ₄] (K9) 659,10 gr/mol	1	103-225	210	1065	10,08		10,08		89,92	
	2	225-307	258	-316	12,70	22,49	22,78	22,49	77,22	77,51
	3	307-489	398	3603	24,91		47,69		52,31	39,23
	4	489-955	857	17802	11,01	38,28	58,70	60,77	41,30	Cu+Pt
[Cd(C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂) ₂][Pt(CN) ₄] (K10) 707,97 gr/mol	1	203-283	246	277	21,14	20,93	21,14	20,93	78,86	79,07
	2	283-341	300	147	14,81		35,95		64,05	
	3	341-722	551	-	20,97	35,64	56,92	56,57	43,08	43,43
	4	722-1157	1039	-	15,44	15,88	72,36	72,45	27,64	27,55 Pt

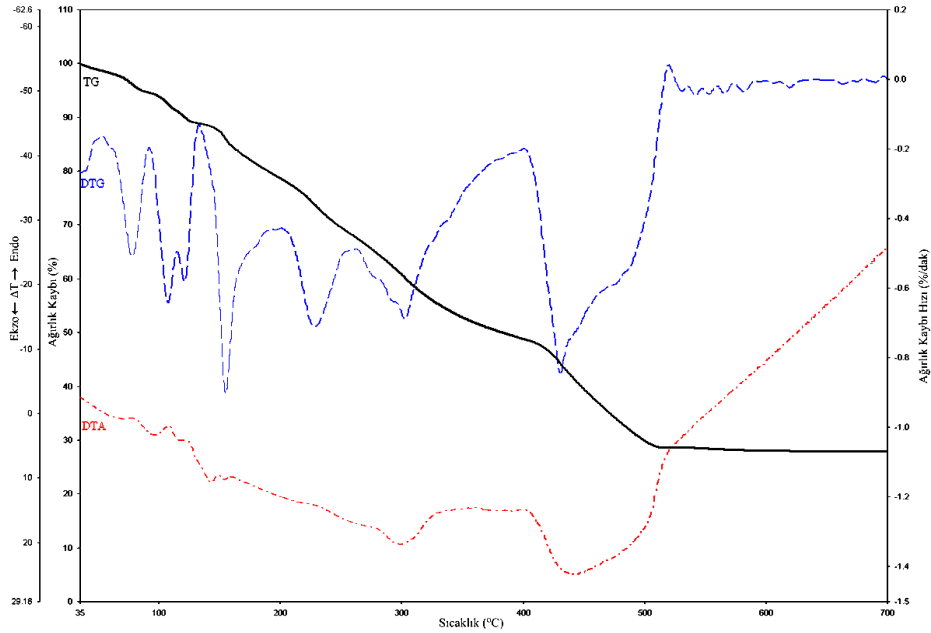
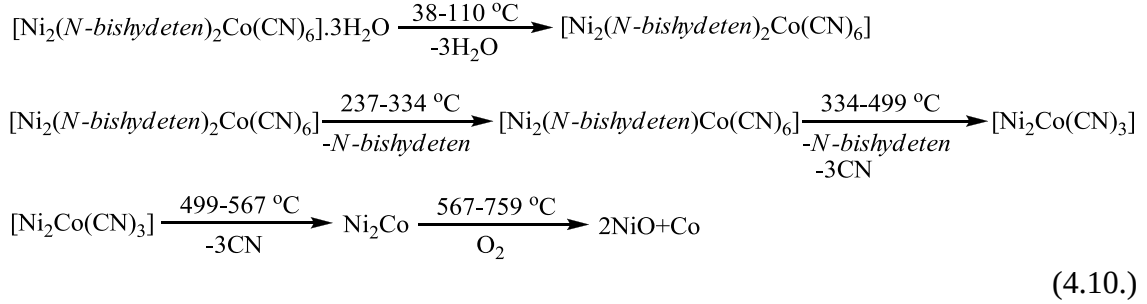
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlu komplekslerin ilk bozunma basamaklarının DTG_{maks} değerleri ve buna bağlı olarak termik kararlılıkları kıyaslandığında, $K6 > K10 > K7 > K8 > K9$ şeklinde değişim gösteren bir sıralama gözlemlenmiştir. Bu değişim, 2+ yükseltgenme basamaklı ilk sıra geçiş metallerinin, yüksek spin komplekslerinin kararlılıklarına göre belirlenen Irving-Williams serisine uymamaktadır. Ayrıca, bu sıralamada $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{II}}$ ve $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{II}}$ komplekslerinde polimerik yapıların monomerik olanlara kıyasla daha kararlı oldukları görülmüştür.



Şekil 4.55. $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (**K11**) kompleksinin termik analiz eğrileri

K11, 35-800 °C aralığında altı basamaklı bir termik bozunma sergilemektedir (Şekil 4.55). Kompleks, 38-110 °C sıcaklık aralığında ve % 8,71 kütle kaybıyla gerçekleşen ilk basamağında yapısındaki örgü sularını kaybetmektedir (Hes.= % 7,92). Anhidrit hale gelen kompleks, 237 °C'ye kadar kararlılığını korumakta ve ardından bozunmaya başlamaktadır. 300 °C DTG_{maks} değerine sahip olan ikinci basamakta gerçekleşen % 21,06'lık kütle kaybı, *N-bishydeten*'lerden birinin ayrışmasına karşılık gelmektedir (Hes.= % 21,73). Diğer *N-bishydeten* ve üç siyanido ligandının peş peşe uzaklaşması 499 °C'de tamamlanmaktadır (Hes.= % 32,44; Bul.= % 33,18). Kalan siyanido ligandları, tek basamakta % 10,82 kütle kaybıyla ayrışmaktadır (Hes.= % 11,45). Bu olayın hemen ardından 567 °C'de başlayan son basamaktaki % 6,22'lik bir kütle artışı, oksit

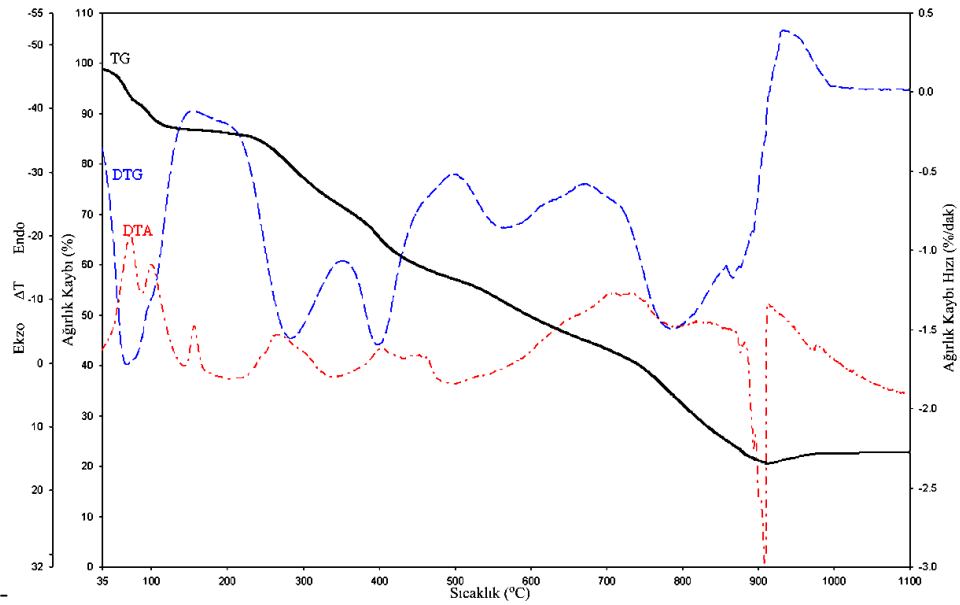
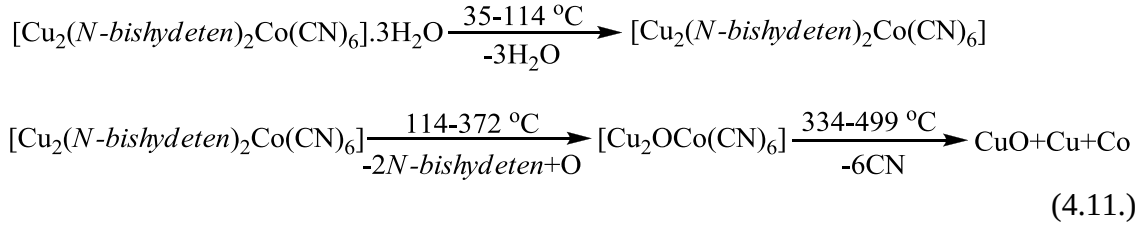
oluşumuna atfedilmekte ve bu deneysel değer ile hesaplanan değer arasındaki uyum da bu tahmini desteklemektedir (Hes.= % 7,04). Kompleksin termik analiz eğrilerinden yararlanarak tahmin edilen bozunma basamakları aşağıda şematize edilmiştir (4.10).



Şekil 4.56. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kompleksinin termik analiz eğrileri

K12'nin termik analizi diğer komplekslerden farklı olarak 3 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirildiğinde 35-513 °C aralığında bozunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.56). 35-114 °C aralığında gerçekleşen ilk iki basamakta % 8,51 kütle kaybıyla kompleksin yapısında bulunan örgü suyu uzaklaşmaktadır (Hes.= % 7,81). Dehidratasyon basamağının ardından iki *N-bishydeten*'in, peş peşe gerçekleşen olaylarla yapıdan ayrıldıkları görülmektedir (Hes.= % 40,52; Bul.= % 40,54). Bu basamakları takip eden 431 °C *DTG* maksimumlu basamakta ise kalan siyanido grupları % 22,17'lik bir kütle

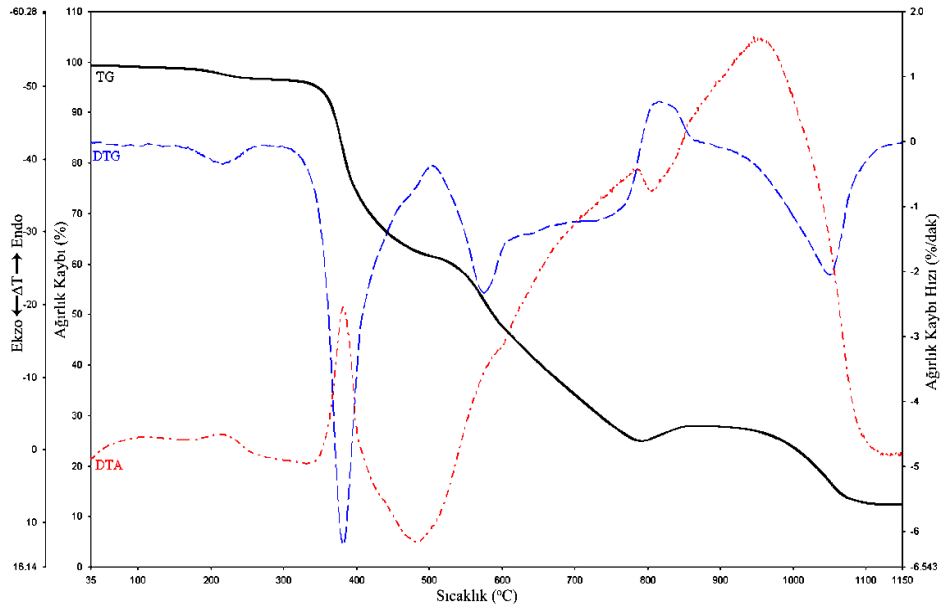
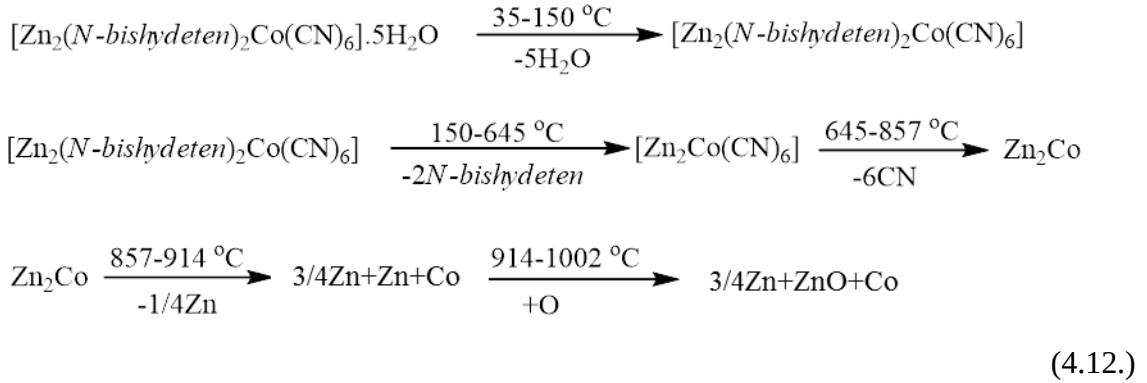
kaybıyla bozunarak kompleksin yapısından ayrılmaktadır (Hes.= % 22,57). Analiz sonucunda geride CuO+Cu+Co metal karışımının kaldığı tahmin edilmektedir. Analiz esnasında gerçekleşen termik olaylar için bozunma mekanizması Şema 4.11’de özetlenmiştir.



Şekil 4.57. $[\text{Zn}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K13**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 4.57’de **K13**’e ait termik analiz eğrileri verilmiştir. Kompleks yapısında bulunan örgü sularının dehidratasyonu % 12,03 kütle kaybıyla 35-150 °C aralığında gerçekleşmektedir (Hes.= % 12,31). Takip eden basamaklarda gerçekleşen % 40,32’lik kütle kaybı iki *N-bishydeten*’in eş zamanlı olarak uzaklaşmasına karşılık gelirken (Hes.= % 40,53), kalan altı siyanido ligandı 787 °C’de gözlemlenen bir maksimumla ve % 21,24 kütle kaybıyla bozunmaktadır (Hes.= % 21,35). Bu basamağı takiben, 857-914 °C aralığında bir kütle azalması göze çarpmaktadır. Bu % 4,68’lik azalma, % 4,47 teorik değerle uyumlu olarak Zn’nin % 25 oranında yapıdan ayrılmasına karşılık

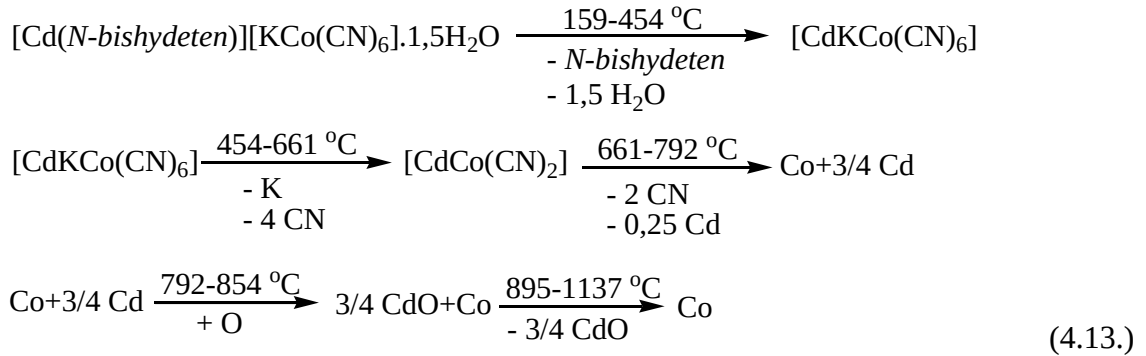
gelmektedir. *TG* eğrisinde bu kütle kaybının ardından beklenenin aksine 914-1002 °C aralığında bir kütle artışı gözlemlenmiştir. Bu % 2,05'lik kütle artışı, Zn'nin bozunma entalpisinin -9608 J/g olması neticesinde ortam ısısının artmasıyla yüksek ısıl kararlılığa sahip olan ZnO'nun oluşumuna atfedilmektedir (Bul.=% 2,19). Meydana gelen termik olayların özeti Şema 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.58. $\text{K}[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**K14**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Termik analiz eğrileri incelenen **K14**'ün çok basamaklı bir süreçte bozunduğu görülmektedir (Şekil 4.58). Elementel analiz sonucuna bağlı olarak kompleksin yapısında olduğu tahmin edilen su molekülleri, 159 °C'den itibaren bozunmaya başlamaktadır. Örgü suyunun yüksek sıcaklıkta uzaklaşmış olması, molekül içi *HB*

etkileşimine katılması neticesinde artan kararlılığına bağlanabilir. Örgü suyu ve *N-bishydeten*, ard arda gerçekleşen % 33,78'lik bir kütle kaybıyla yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes.= % 32,34). Bu basamağı takip eden 576 °C *DTG* maksimumlu basamakta, katyonik potasyumun ve anyonik dört siyanido grubunun peş peşe gerçekleşen olaylarla uzaklaştıkları görülmektedir (Hes.= % 26,43; Bul.= % 25,83). Kalan iki siyanido ve % 25 Cd ise 145 J/g entalpi değerinde endotermik bir bozunma ile kompleksin yapısından ayrılmaktadır (Hes.= % 14,79; Bul.= % 14,13). 792-854 °C aralığında % 2,89'luk bir kütle artışı gözlemlenmiş ve bu kütle artışı CdO oluşumuna atfedilmiştir (Hes.= % 2,95). CdO'nun amorf yapısının 900-1000 °C aralığında bozunduğu bilinmektedir. Bu bilgiye dayanarak, 895-1137 °C aralığında CdO bileşiği bozunarak yapıdan uzaklaşmakta ve geriye Co kalıntısı kalmaktadır (Hes.= % 15,56; Bul.= % 15,49). Kompleksin termik bozunmasını açıklamak için önerilen mekanizma Şema 4.13'te verilmiştir.



$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonu içeren *N-bishydeten*'li komplekslerin ilk bozunma basamaklarının DTG_{max} değerleri karşılaştırılarak $K14 > K11 > K13 > K12$ şeklinde gittikçe azalan bir termik kararlılık sergiledikleri ortaya çıkmıştır. Bu kompleksler de Pd ve Pt merkezli komplekslerden farklı bir sıralamayı takip etmekte ve yine Irwing-Williams serisinden sapma göstermektedir.

Çizelge 4.24. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ anyonu içeren komplekslerin termooanalitik verileri

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{maks} (°C)	ΔH (J/g)	Kütle Kaybı, Δm (%)		Toplam Kütle Kaybı, Δm (%)		Kalıntı (%)	
					Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	Hes.
$[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (K11) 681,87 gr/mol	1	38-110	78	5118	8,71	7,92	8,71	7,92	91,29	92,08
	2	237-334	300	9868	21,06	21,73	29,77	29,65	70,23	70,35
	3	334-413	359	10468						
	4	413-499	458	-1230	32,44	33,18	62,21	62,83	37,79	37,17
	5	499-567	542	-	10,82	11,45	73,03	74,28	26,97	25,72 2NiO+Co
$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (K12) 691,59 gr/mol	1	35-92	78	-	5,29		5,29		94,71	
	2	92-114	107	-	3,22	7,81		7,81	91,49	92,19
	3	114-133	121	-	2,45		10,96		89,04	
	4	133-195	155	-	9,51		20,47		79,53	
	5	195-258	228	-	11,08	40,54	31,55	48,35	68,45	51,65
	6	258-372	303	-	17,48		49,03		50,97	
	7	372-513	431	-4693	22,17	22,57	71,20	70,92	28,80	29,08 CuO+Cu+Co
$[\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K13) 731,33 gr/mol	1	35-89	67	1833	7,50		7,50		92,5	
	2	89-150	101	-891	4,53	12,31	12,03	12,31	87,97	87,69
	3	150-351	284	-2073	15,25		27,28		72,72	
	4	351-496	398	-	14,33	40,53	41,61	52,84	58,39	47,3
	5	496-645	565	-	10,74		52,35		47,65	
	6	645-857	787	-	21,24	21,35	73,59	74,05	26,41	25,95
	7	857-914	866	-9608	4,68	4,47	78,27	78,52	21,73	21,48 1/2Zn+ZnO+Co
$\text{K}[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)]$ $[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (K14) 541,77 gr/mol	1	159-266	216	-	2,06					
	2	266-454	381	739	31,72	32,34	33,78	32,34	66,22	67,66
	3	454-661	576	-	25,83	26,43	59,61	58,77	40,39	41,23
	4	661-792	717	145	14,13	14,79	73,74	73,56	26,26	26,44
	5	792-854	818	-	2,89 Kütle artışı	2,95 Kütle artışı	-	-	-	CdO oluşumu
	6	895-1137	1048	-	15,49	15,56	89,23	89,12	10,77	10,88 Co

4.7. Kataliz Çalışmaları

Bölüm 2.7.6'da Pd'nin Suzuki-Heck eşleşme tepkimelerinde sıklıkla kullanıldığı belirtilmişti. Bu bölümde tez kapsamında sentezlenen tetrasiyanidopalladatlı komplekslerin Suzuki-Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik özellikleri incelenmiştir.

Bu tepkimelerin optimum şartlarının belirlenmesinde Suzuki eşleşme tepkimesi için fenilboronik asit ile klor (brom veya iyot) asetofenon temel alınırken, Heck eşleşme tepkimesi için ise stiren ve brom (iyot) asetofenon temel alınmaktadır. Her iki tepkime için de deneylere başlarken bazı parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Bu parametreler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

- Uygun baz seçimi: K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , t -BuOK ve K_3PO_4

Öncelikle substratlar bu bazların her birinin varlığında etkileştirilir. En yüksek dönüşüm ve verimin olduğu baz uygun baz olarak seçilir.

- Çözücü belirlenmesi: Dioksan, DMF (dimetilformamid), DMAc (Dimetilasetamid), DMSO (Dimetilsülfoksit), toluene, dioxane, THF (Tetrahidrofuran) ve CH_3CN

En iyi olduğu belirlenen baz ile tepkime farklı çözücülerde denenir.

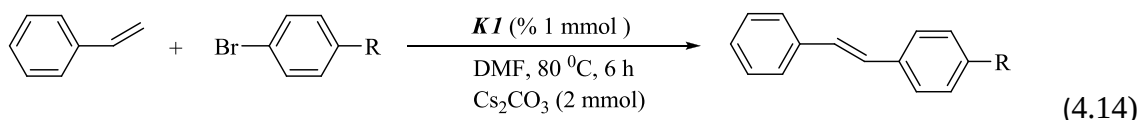
- Uygun sıcaklık ve süre seçimi: Uygun baz ve çözücü belirlendikten sonra tepkime farklı sıcaklık ve sürelerde tekrarlanır. Böylece optimum şartlar belirlenmiş olur.

Heck Eşleşme Tepkimesi için genel yöntem:

Kompleksler (% 1 mmol), stiren (1,5 mmol, 33 mg), bromasetofenon (1 mmol, 40 mg), K_2CO_3 (2 mmol, 64 mg) ve DMF (4 mL) bir Schlenk tüpüne konuldu. Karışım $80^\circ C$ 'de 6 veya 15 saat karıştırıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak (etil asetat 1 mL/ hekzan 5 mL) saflaştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve kalan madde üzerine 3 mL etilasetat ilave edilip GC cihazında analizi yapılarak ürünün oluşup oluşmadığı belirlendi. Ürün verimleri arılbromüre göre hesaplandı.

Tetrasiyanidopalladatlı kompleksler için öncelikle uygun baz seçimi için birtakım tepkimeler gerçekleştirilerek en etkili bazın $[Ni(N\text{-bishydeten})Pd(CN)_4]$ (**K1**) Cs_2CO_3 olduğu belirlendi. Heck eşleşme tepkimesindeki *R* grubu etkisini belirlemek için

COCH₃, CHO, CH₃ ve H grupları içeren bir seri reaksiyon gerçekleştirildi. Tetraşiyanidopalladatlı komplekslerin 4-brombenzen ve stiren ile DMF çözücüsünde 80°C’de, 6 ve 15 saatte gerçekleşen reaksiyonları yapıldı. Ancak, **K1** hariç diğer komplekslerin yapılan tüm optimum reaksiyon şartlarında kararlı olmaları sebebiyle katalitik özellik gösteremedikleri belirlenmiştir. **K1**’in ise farklı *R* grupları ile gösterdiği katalitik aktiviteler Çizelge 4.25’te görüldüğü gibi % 31-48 aralığında değişmektedir. **K1**’de *R* gruplarının COCH₃ > CHO > H > CH₃ şeklinde aktivite gösterdikleri anlaşılmıştır. Ayrıca, tez çalışmasında sentezlenen Pd merkezli kompleksler içerisinde **K1**’in Heck eşleşme tepkimesinde belirlenen reaksiyon şartlarında katalitik özellik gösteren tek kompleks olduğu söylenebilir.



Çizelge 4.25. [Ni(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄]²⁻’ün (**K1**) bromasetofenon ve stiren ile Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	R	Kompleks	Verim ^a (%)
1	COCH ₃	K1	48
2	CHO	K1	43
3	CH ₃	K1	31
4	H	K1	35

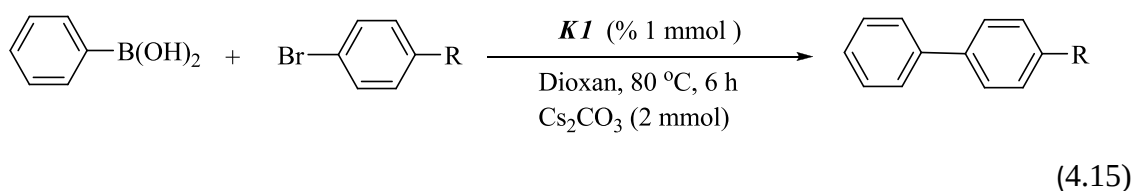
^aReaksiyon şartları: 1 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1,5 mmol stiren, 2 mmol Cs₂CO₃, % 1 mmol Pd kompleks, DMF (4 mL), bileşiklerin saflıkları NMR ile kontrol edildi, verimler aril bromürlere göre hesaplandı, bütün tepkimeler GC ile izlendi, 80 °C, 6h.

Suzuki Eşleşme Tepkimesi için genel yöntem:

Kompleksler (% 1 mmol, 5 mg), fenilborik asit (1,5 mmol, 36 mg), bromasetofenon (1 mmol, 40 mg), K₂CO₃ (2 mmol, 64 mg) ve dioksan (4 mL) bir Schlenk tüpüne konuldu. Karışım 80°C’de 6 veya 15 saat karıştırıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak (etil asetat 1 mL/ hekzan 5 mL) saflaştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve kalan madde üzerine 3 mL etilasetat ilave edilip GC cihazında

analizi yapılarak ürünün oluşup oluşmadığı belirlendi. Ürün verimleri arilbromüre dayanılarak hesaplandı.

Suzuki tepkimesi için en yüksek dönüşüm ve verim için gerekli baz ve çözücü parametreleri belirlendi. **K1**'in katalitik özelliği Cs₂CO₃, dioksan, 80°C ve 6 saatlik reaksiyon şartlarında gerçekleştirilerek belirlenmiştir. [Cu(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄] (**K2**) için ise en yüksek dönüşüm, K₂CO₃, dioksan, 80°C ve 15 saat şartlarında gerçekleşmiştir. **K1** ve **K2** haricindeki diğer komplekslerin ise Suzuki eşleşme tepkimesinde herhangi bir aktivite göstermediği ve bu reaksiyon şartlarında oldukça kararlı oldukları görülmüştür. **K1**'in Suzuki tepkimesinde kullanılan *R* gruplarına ait etkinlik sırasının CHO > CH₃ > COCH₃ > H şeklinde olduğu Çizelge 4.26'da verilmiştir. Aynı çizelgeden **K1** ve **K2** için en yüksek verimin sırasıyla % 61 ve % 75 olduğu görülmektedir. Böylelikle, Suzuki eşleşme tepkimesinde belirli şartlarda **K2**'nin **K1**'e göre katalitik olarak daha etkili bir kompleks olduğu sonucu çıkarılabilir.



Çizelge 4.26. [Ni(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄] (**K1**) ve [Cu(*N*-bishydeten)Pd(CN)₄]'ün (**K2**) fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	R	Katalizör	Yield ^a (%)
1	COCH ₃	K1	49
2	CHO	K1	61
3	CH ₃	K1	56
4	H	K1	39
5	COCH ₃	K2	75 ^b

^aReaksiyon şartları: 1 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs₂CO₃, % 1 mmol Pd kompleksi, dioksan (4 mL), bileşiklerin saflıkları NMR ile kontrol edildi, verimler aril bromürlere göre hesaplandı, bütün tepkimeler GC ile izlendi, 80 °C, 6h. ^b2 mmol K₂CO₃, 15 h.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, ikincil metal iyonlarının koordinasyon sayılarını tamamlayan yardımcı ligand *N-bishydeten*'in kullanıldığı on dört adet yeni bimetalik siyanido kompleksi sentezlenerek yapıları karakterize edildi. Bu komplekslerden on tanesi tetrasiyanimetalat $\{[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M^{II} = Pd, Pt$) $\}$ ve diğer dördü de hekzasiyanimetalat $\{[Co(CN)_6]^{3-}\}$ ile sentezlendi. Polimerik yapıda olan komplekslerin $[M(N-bishydeten)M'(CN)_4]$ ve $[M_2(N-bishydeten)_2Co(CN)_6]$ formüllerine uydukları görüldü. Monomerik yapıdaki siyanido kompleksleri ise $[M(N-bishydeten)_2][M'(CN)_4]$ ve $K[M(N-bishydeten)][Co(CN)_6]$ genel formülleriyle ifade edildi. Ayrıca, $[Cu_2(N-bishydeten)_2Co(CN)_6]$ 'nın (**K12**) X-ışını tek kristal analizi ile farklı bir yapıya sahip olduğu ve kristal suyu içerdiği anlaşıldı. Diğer hekzasiyanimetalatlı komplekslerin de kristal su içerdikleri element ve termik analiz sonuçlarının değerlendirilmesiyle ortaya konuldu.

Elde edilen tüm komplekslerin havaya karşı kararlı oldukları ve Zn^{II} ve Cd^{II} kompleksleri dışında tüm komplekslerin kendine özgü renkleri bulunduğu gözlemlendi. Monomerik yapıda olan komplekslerin suda kolay çözündüğü polimerik yapıda olanların ise sık kullanılan çözücülerde çözünmedikleri anlaşıldı.

Monomerik yapıda bulunan komplekslerde *N-bishydeten*'in, NH_2 -, N' - ve O- atomları üzerinden üç dişli olarak metale bağlandığı, yapıdaki hidroksil gruplarından birinin koordinasyona katılmadığı belirlendi. Polimerik komplekslerde ise aynı ligandın tüm verici atomlarıyla koordine olarak dört dişli ligand olarak davrandığı görüldü. Ayrıca, dimerik **K12**'de dört dişli davranan *N-bishydeten*'in, hidroksil gruplarından birinin hidrojeninin uzaklaşmasıyla iki Cu^{II} atomu arasında köprü ligand olarak davrandığı tespit edildi. Bu bağlanma modlarının yapılan literatür verileriyle uyumlu olduğu görüldü.

Ni^{II} ve Cu^{II} iyonu içeren komplekslerin sentezinde M:L mol oranı 1:1 ve 1:2 olarak kullanıldığında farklı yapıda kompleksler elde edildiği tespit edildi. 1:1 oranında elde edilen $[Ni(N-bishydeten)Pd(CN)_4]$ (**K1**), $[Cu(N-bishydeten)Pd(CN)_4]$ (**K2**),

$[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K4**), $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K6**) ve $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) komplekslerinin polimerik yapıda oldukları belirlenirken, 1:2 oranındaki $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K3**), $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**K5**), $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K7**), $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K9**) ve $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K10**), komplekslerinin ise monomerik yapıyı benimsedikleri anlaşıldı.

Her bir tetraşyanidometalatlı kompleksin *IR* spektrumunda *N-bishydeten* ve siyanido ligandlarının karakteristik pikleri, konumlarında oluşan kaymalar ve yarılmalarla gözlemlendi. Tetraşyanidometalatlı komplekslerinin siyanido grupları, *IR* spektrumlarında tek veya ikiye yarılmış pikler halinde ortaya çıktı. Birbirlerinden farklı *IR* spektrumları sergileyen hekzaşyanidokobaltatlı komplekslerde ise **K12**'nin spektrumunda diğerlerinden farklı olarak üçe yarılmış siyanido piki gözlemlendi.

N-bishydeten komplekslerinden beşinin *X-ışını* tek kristal yapısı aydınlatıldı. Analiz sonucunda, **K2** ve **K8**'in özdeş yapılara sahip oldukları gözlemlendi. Ortorombik sistemde kristallenen bu komplekslerdeki köprü siyanido gruplarının, katyonik bileşende *cis* konumunda, anyonik bileşende ise *trans* konumda bulunmaları neticesinde 2,2-*CT* tipi zikzak bir zincir oluşturdıkları belirlendi. *N-bishydeten*'in bu kompleks yapılarında tüm verici atomlarıyla koordine olarak dört dişli davrandığı görüldü. Monomerik yapıda bulunan **K3** ve **K7**'nin de özdeş oldukları belirlendi. Bu komplekslerde ise *N-bishydeten*'in, içerdiği iki amin azotu ve bir hidroksil grubuyla üç dişli şekilde koordine olduğu tespit edildi. Bu dört kompleksin katyonik birimlerinde bulunan merkez iyonlarının bozulmuş oktahedral düzende olduğu gözlemlenirken, anyonik birimlerdeki iyonların da kare düzlem geometriye sahip oldukları belirlendi. Ayrıca, bu kristal yapılara ilişkin verilerin değerlendirilmesiyle örgülerde meydana gelen *HB* etkileşimleri izah edildi. *N-bishydeten*'in NH_2 - ve OH - gruplarıyla, tetraşyanidometalatların serbest siyanido gruplarına ait azotların molekül içi veya moleküllerarası *HB* etkileşimine katıldıkları anlaşıldı.

Polimerik yapıda bulunan **K12**'de literatürde çok sık rastlanmayan köprü oluşumunun gerçekleştiği *X-ışını* tek kristal yöntemiyle anlaşıldı. Bu kompleksi diğer

komplekslerden farklı kılan en önemli özelliğin, yapıda bulunan *N-bishydeten*'lerden birine ait oksijen atomunun iki Cu^{II} iyonu arasında köprü oluşturarak meydana gelen polimerik yapı olduğu anlaşıldı. Ayrıca, komplekste dimerik yapıyı oluşturan iki Cu^{II} iyonlarından birinin üçgen çiftpiramit bir diğerinin ise oktahedral koordinasyon çevrelerine sahip oldukları tespit edildi. İlave olarak, yapıdaki *N-bishydeten*'in OH- ve NH_2- grupları, siyanido *N*-'leri ve örgü suları arasında çok sayıda *HB* etkileşimleri olduğu görüldü.

Tek kristal yapısı belirlenen **K3**'ün *IR* spektrumunun **K9** *IR* spektrumuyla özdeş oldukları görüldü. Bu komplekslerin $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ analogu olan ve *X*-ışını tek kristal yapısı da aydınlatılan $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ kompleksinin de **K3** yapısı ile benzer olduğu görüldü ve sonuç olarak $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{M}'(\text{CN})_4]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Pd, Pt}$) seri komplekslerinin özdeş yapıda oldukları anlaşıldı. Ayrıca, $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ monomer yapısının *IR* spektrumu, $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd, Pt}$) (**K5** ve **K10**) komplekslerinin *IR* spektrumları ile kıyaslandığında aralarında oldukça fazla benzerlikler olduğu göze çarptı. *N-bishydeten*'in, tek kristal yapısı bilinen $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ yapısında *N*-, *N'*-, *O*-, *O'*- uçları ile dört dişli davrandığı belirlendi ve benzer *IR* spektroskopisi sonuçlarına dayanılarak **K5** ve **K10**'da da dört dişli olarak davrandığı önerildi. Bu sebeple **K5** ve **K10**'un da benzer monomerik yapıda oldukları düşünüldü. Bu bilgiler ışığında, $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{M}'(\text{CN})_4]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Pd, Pt}$) kompleks serilerinin özdeş yapıda oldukları öngörüldü.

Kasyon bileşeninde Cu^{II} iyonları içeren komplekslerin oda sıcaklığında *EPR* spektrumları alındı. Bu spektrumların incelenmesi neticesinde, tetragonal uzamaya maruz kalmış Cu^{II} iyonlarının oktahedral merkezlere (D_{4h}) yerleştiği ve paramanyetik elektronun temel halinin $d_{x^2-y^2}$ ($^2B_{1g}$) olduğu belirlendi. **K12** *EPR* spektrumunda ise diğer komplekslerden farklı olarak oktahedral ve üçgen çiftpiramit çevreye ait dik ve paralel bileşenlerin görülememesinin, spektrumlardaki çizgi genişlemesinin spin-yörünge etkileşmesinden dolayı artmasından ve birbirine yakın çizgi bileşenlerinin tek bir çizgiye hapsolmesinden kaynaklanabileceği tahmin edildi.

Paramanyetik merkez içeren komplekslerin 10-300 K’de manyetik duyarlık ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümler sonucunda, 25-100 K sıcaklık aralığında **K12**’nin kuvvetli antiferromanyetik etkileşim; kalan tüm komplekslerin ise 10 K sıcaklık altında zayıf antiferromanyetik etkileşim sergiledikleri görüldü. **K2** ve **K9**’da sıcaklıktan bağımsız paramanyetizm (α) gözlemlenirken, diğer komplekslerde böyle bir etkinin varlığına rastlanmadı.

Sentezlenen tüm komplekslerin termik analiz çalışmaları genel olarak değerlendirildiğinde, yapısında su bulunan komplekslerin yapılarından öncelikle suyun uzaklaştığı, ardından bir veya birkaç basamakta nötral amin ligand(lar)ının, sonrasında sırasıyla katyonik ligand ve anyonik siyanido gruplarının bozunduğu ve analiz sonunda metal veya metal oksitlere karşılık gelen bir kalıntının ele geçtiği belirlendi. Bu analizlerde çalışılan sıcaklık aralığında, kaynama noktası düşük olan Zn ve Cd metallerinin bir kısmı veya tamamının buharlaştığı ve metal oksitlerden bozunma sıcaklığı düşük olan CdO’nun ise bozunarak ortamdan uzaklaştığı tahmin edildi. Ayrıca, komplekslerin termik analiz çalışmalarında tüm deneysel ağırlık kaybı değerlerinin hesaplanan değerlerle uyumlu oldukları belirlendi.

Tertasiyanidopalladatlı komplekslerin Suzuki-Heck kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik özellikleri incelendi. Bu kompleksler arasında yalnızca $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ’ün (**K1**), Heck eşleşme tepkimesini optimum şartlarda % 31-48 aralığında katalizlediği belirlendi. **K1** ve **K2**’nin Suzuki eşleşme tepkimesini belirli reaksiyon şartlarında katalizlediği gözlemlendi. Ancak, **K1** ve **K2** haricindeki komplekslerin ise her iki eşleşme tepkimelerini de yüksek kararlılıkları sebebiyle katalizlemedikleri anlaşıldı.

Tez çalışmasında X-ışını tek kristal yapısı aydınlatılamayan komplekslerin farklı çözücü karışımları ve yöntemlerle denenerek uygun kristalleri elde edilmeye çalışılabilir. Ayrıca, toz kristal olarak elde edilen komplekslerin kararlılık sabitleri belirlenerek ligandın metale kaç dişli davrandığı belirlenebilir.

Son zamanlarda Pd bileşiklerinin, aynı kimyasal gruptan olmasına rağmen halen klinikte kullanılan platin esaslı ilaçlara oranla suda çözünürlüğünün yüksek olduğu, dolayısıyla anti kanser etki açısından daha avantajlı durumda bulunduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu tezde sentezlenen Pd merkezli komplekslerin anti kanser etkileri araştırılabilir.

Paramanyetik atom bulunduran (Ni^{II} ve Cu^{II}) komplekslerin elektriksel iletkenlikleri ölçülerek iletken ya da yarı iletken özellikleri ortaya konabilir.

Sentezlenen komplekslerin iyon değiştirici, moleküler elek veya gaz depolama materyalleri olarak kullanılabilirlikleri incelenebilir.

N-bishydeten ile $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ve $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ gibi anyonlar kullanılarak farklı yapıda siyanido köprülü kompleksler sentezlenebilir. Ayrıca, bu komplekslerin yapıları karakterize edilerek kullanım alanları incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abrahams, B.F., Hoskins, B.F., Robson, R., 1990. A honeycomb form of cadmium cyanide. A new type of 3D arrangement of interconnected rods generating infinite linear channels of large hexagonal cross-section. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 60-61.
- Abu-Shandi, K., Winkler, H., Wu, B., Janiak, C., 2003. Open-framework iron phosphates: Syntheses, structures, sorption studies and oxidation catalysis. *Cryst. Eng. Comm.*, 5, 180-189.
- Addison, A.W., Rao, T.N., Reedijk, J., Van Rijn, J., Verschoor, G.C., 1984. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands, the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 27, 1349-1356.
- Akitsu, T. and Einaga, Y., 2006b. Bis(*N*-ethylethylenediamine- κ^2N,N')copper(II)-hexacyanocobaltate(III)-water (3/2/4): a two-dimensional ladder structure of a bimetallic assembly. *Acta Cryst.*, E62, m750-m752.
- Akitsu, T. and Einaga, Y., 2007. Structures, magnetic properties, and XPS of one-dimensional cyanide-bridged Cu^{II}-Ni^{II}/Pt^{II} bimetallic assembly complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 360, 497-505.
- Akitsu, T. and Einaga, Y., 2008. Tuning of electronic properties of one-dimensional cyano-bridged Cu^{II}-Ni^{II}, Cu^{II}-Pd^{II}, and Cu^{II}-Pt^{II} bimetallic assemblies by stereochemistry of ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 361, 36-42.
- Akitsu, T., Einaga Y., 2006a. Extremely Long Axial Cu-N Bonds in Chiral One-Dimensional Zigzag Cyanide-Bridged Cu^{II}-Ni^{II} and Cu^{II}-Pt^{II} Bimetallic Assemblies. *Inorg. Chem.*, 45, 9826-9833.
- Anonim, 2013a, Prussian Blue. http://en.wikipedia.org/wiki/Prussian_blue (12.05.2013).
- Anonim, 2013b, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl) ethylenediamine. <http://www.alfa.com/en/GP100W.pgm?DSSTK=032312&rnd=530469895>.
- Anonim, 2013c. Wiki: Bragg's law. http://wapedia.mobi/en/Bragg's_law. (12.05.2013).
- Anonim, 2013d. X-ray crystallography. http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography. (12.05.2013).
- Anonim, 2013e. Magnetization. <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetization>. (12.05.2013).
- Anonim, 2013f. Manyetizma. <http://ebookbrowse.com/manyetizma-pdf-d14947977>. (12.05.2013).
- Aslan, Ş., 2008. *N,N*-Bis(2-hidroksietil)etilendiaminli Bimetalik Siyano Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Voltametrik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Tokat.
- Asseline, U., Chassignol, M., Draus, J., Durand, M., Maurizot, J., 2003. Synthesis and Properties of Oligo-2'-deoxyribonucleotides Containing Internucleotidic Phosphoramidate Linkages Modified with Pendant Groups Ending with either Two Amino or Two Hydroxyl Functions. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 11, 3499-3511.
- Astruc, D., 2007. Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View. *Inorg. Chem.*, 46, 1884-1894.

- Batten, S.R., Neville, S.M., Turner, D.R. 2009. Coordination Polymers Design, Analysis and Application, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Bellaurd, F., Clemente-León, M., Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Romero, F., Dunbar K.R., 2002. Unusual Magnetic Behavior in the Layered Ferromagnet $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 7, 1603-1606.
- Beller, M., Bolm, C., 2004. Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- Bhattacharjee, A., Miyazaki, Y., Nakazawa, Y., Koner, S., Iijima, S., Sorai, M., 2001. Study of the magnetic phase transition in a cyanide-bridged molecule-based material: $[\text{Mn}(\text{cyclam})][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cyclam=1,4,8,11-tetraazacyclotetra decane). *Physica B*, 305, 56-64.
- Bıyık, R., 2006. Değişik Fiziksel Şartlar Altında Yapılan Geçiş Metal İyon Katkılandırılmalarının EPR İncelemesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Samsun.
- Biricik, N., Durap, F., Kayan, C., Gümgüm, B., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Ang, W. H., Fei, Z., Scopelliti, R., 2008. Synthesis of new aminophosphine complexes and their catalytic activities in C-C coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 2693–2699.
- Brahmi, R., Kappenstein, C., Černák, J., Duprez, D., in: B. Delmon, et al. (Eds.), Preparation of Catalysts, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 403.
- Carlin, R. L., 1986. Magnetochemistry. Springer-Verlag, Berlin.
- Cejudo-Marin, R., Alzuet, G., Ferrer, S., Borrás, J., Castineiras, A., Monzani, E., Casella, L., 2004. Functional Superoxide Dismutase Mimics. Structural Characterization and Magnetic Exchange Interactions of Copper(II)–N-Substituted Sulfonamide Dimer Complexes. *Inorg. Chem.*, 43, 21, 6805-6814.
- Černák, J. and Abboud, K.A., 2000. $\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, a new type of one-dimensional square tetracyano complex. *Acta Cryst.*, C56, 783-785.
- Černák, J., Chomič, J., Gravereau, P., Orendáčová, A., Orendáč, M., Feher, K.A., Kappenstein, C., 1998. Chain-like crystal structure and magnetic properties of [catena-bis(1,2-diaminoethane)copper(II)- μ -dicyano-argentate]-dicyanoargentate. *Inorg. Chim. Acta*, 281, 2, 134-140.
- Černák, J., Gérard, F., Chomič, J., 1993. *catena*-Poly[silver(I)- μ -(cyano-C:N)-*cis*-bis(2,2'-bipyridine-N,N')copper(II)- μ -(cyano-N:C)]dicyanoargentate(I) monohydrate. *Acta Crystallogr. C*, 49, 7, 1294-1296.
- Černák, J., Lipkowski, J., Čižmár, E., Orendáčová, A., Orendáč, M., Feher, A., Meisel, M.W. 2003. Magneto-structural correlations in one-dimensional $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$: magnetic properties and redetermination of the crystal structure at two temperatures. *Solid State Sciences*, 5, 579–585.
- Černák, J., Orendáč, M., Potočník, I., Chomič, J., Orendáčová, A., Skoršepa, J., Feher, A., 2002. Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties. *Coord. Chem. Rev.*, 224, 51-66.
- Černák, J., Skoršepa, J., Abboud, K.A., Meisel, M.W., Orendáč, M., Orendáčová, A., 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.
- Chapman, K.W., Southon, P.D., Weeks, C.L., Kepert, C.J., 2005. Reversible hydrogen gas uptake in nanoporous Prussian Blue analogues. *Chem. Commun.*, 3322-3324.
- Chen, C.-T., Suslick, K.S., 1993. One-dimensional coordination polymers: Applications to material science. *Coord. Chem. Rev.*, 128, 293-322.

- Chen, W., Wang, J.W., Chen, C., Yue, Q., Yuan, H., Chen, J., Wang, S., 2003. Photoluminescent Metal–Organic Polymer Constructed from Trimetallic Clusters and Mixed Carboxylates. *Inorg. Chem.*, 42, 944–946.
- Chesnut, D.J., Zubietta, J., 1998. Solid state coordination chemistry of the copper cyanide–organoamine system: hydrothermal syntheses and structural characterization of $[\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{CN})\}\text{Cu}_5(\text{CN})_6]$ and $[\text{Cu}_4(\text{CN})_4(\text{biquin})]$. *Chem. Commun.*, 1707-1708.
- Choudhury, C.R., Dey, S.K., Mitra, S., Mondal, N., Ribas, J., Abdul Malik, K.M. 2004. One Novel Rasemic Cu-Co Cyano-Bridged Complex: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Magnetic Properties. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, 959-964.
- Coates, J., 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R. A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, pp. 10815–10837, Chichester.
- Colacio, E., Dominguez-Vera, J.M., Ghazi, M., Kivekäs, R., Klinga, M., Moreno, J.M., 1998. A cyano bridged iron(III) linear chain with alternating $\text{Fe}(\text{CN})_6$ – $\text{Fe}(\text{cyclam})$ (*cyclam*=1,4,8,11-tetraazacyclodecane) units and unexpected ferromagnetic behaviour. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1071-1072.
- Cornils, B., Herrmann, W.A., 1996. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Wiley-VCH, Weinheim.
- Coronado, E., Gomez-Garcia, C.J., Nuez, A., Romero, F.M., Rusanov, E., Stoeckli-Evans, H., 2002. Ferromagnetism and Chirality in Two-Dimensional Cyanide-Bridged Bimetallic Compounds. *Inorg. Chem.*, 41, 4615-4617.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C., Bochmann, M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed. Wiley, New York, USA.
- Çaylı, İ., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Şahin, O., Büyükgüngör, O., 2012. C-H...Pd interactions and cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes. *Polyhedron*, 31, 386–394.
- Çemberci, M., 2005. Kompleks EPR Spektrumlarının Çözümlemesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Samsun.
- Çetinkaya, F., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Hökelek, T., Dal H., 2012. One-dimensional cyano-bridged heterometallic (Cu/Ni and Cu/Pd) complexes with 1-ethylimidazole, *Polyhedron*, 47, 126-133.
- Daniels, T.C., 1973. Thermal Analysis. Wiley, New York.
- Datta, A., Hossain, G.M.G., Karan, N.K., Malik, K.M.A., Mitra, S., 2003. A new cyano-bridged $\text{Ca}(\text{II})$ – $\text{Fe}(\text{III})$ complex containing both molecular square and linear trimetallic species. *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 266–269.
- Demir, S., 2007. Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi Ve Katalitik Özellikleri. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, kimya Bölümü, Malatya.
- Diederich, F., Stang, P.J., 2004. Metal-catalyzed-Cross-coupling-Reactions, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- Dirac, P.A.M., 1929. *Proc. R. Soc. London, Ser A*, 123, 714.
- Dudley, R.J., Hathaway, B.J., 1970. Single-crystal electronic and electron spin resonance spectra of dichlorobis-(2-methylpyridine)copper(II). *J. Chem. Soc. A*, 2799-2803.
- Earney, J.J., Finn, C.P.B., Najafabadi, B.M., 1971. Van Vleck temperature independent paramagnetism in some rare earth double nitrates. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 4, 1013-1021.
- Falvello, L.R., Tomás, M., 1999. $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: the first synthesis and crystal structure of a discrete heterometallic square cyano-bridged compound with terminal cyano ligands. *Chem. Commun.*, 273–274.

- Fehlhammer, W.P., Fritz, M., 1993. Emergence of a CNH and Cyano Complex Based Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.*, 93, 1243-1280.
- Ferbinteanu, M., Tanase, S., Andruha, M., Journaux, Y., Cimpoesu, F., Strenger, I., Rivière, E., 1999. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the cyano-bridged heteropolynuclear complex $[\{(Cu(dien))_2Co(CN)_6\}_n][Cu(dien)(H_2O)Co(CN)_6]_n \cdot 5nH_2O$, *Polyhedron*, 18, 3019–3025.
- Gutierrez, L., Alzuet, G., Borrás, J., Castineiras, A., Rodríguez-Fortea, A., Ruiz, E., 2001. Copper(II) Complexes with 4-Amino-*N*-[4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl]benzene sulfonamide. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, EPR, and Theoretical Studies of a Novel Mixed μ -Carboxylato, NCN-Bridged Dinuclear Copper Compound. *Inorg. Chem.*, 40, 3089-3096.
- Hathaway, B.J. and Billing, D.E., 1970. The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion. *Coord. Chem. Rev.*, 5, 143-207.
- Heisenberg, W., 1926. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. *Z. Phys.*, 38, 6-7, 411-426.
- Herrmann, W.A., Broßmer, C., Öfele, K., Beller, M., Fischer, H., 1995. Zum mechanismus der heck-reaktion: Katalysator-deaktivierung durch PC-bindungsbruch, J. *Organomet. Chem.*, 491, C1-C4.
- Hofmann, K.A., Küspert, F.Z., 1897. *Anorg. Allgem. Chem.* 15, 204.
- Ishiruji, F.H.O., Speziali, N.L., Vaz, M.G.F., Nunes, F.S., 2010. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Cyano-bridged Heteropolynuclear $[Cu(meso)]_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9,8H_2O$ Compound. *J. Braz. Chem. Soc.*, 21, 7, 1195-1200.
- Ivareza, M.G., Alzueta, G., Borra'sa, J., Grandab, S.G., Montejó-Bernardo, J.M., 2003. Structural and functional models for the dinuclear copper active site in catechol oxidases: Synthesis, X-ray crystal structures, magnetic and spectroscopic properties of μ -methoxo-bridged dinuclear copper(II) complexes with *N*-substituted sulfonamide ligands. *J. of Inorg. Biochem.*, 96, 4, 443-451.
- Iwamoto, T., 1996. Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts. *J. Incl. Phenomena*, 24, 61-132.
- Iwamoto, T., Kitazawa, T., Nishikiori, S., Kuroda, R. in: Bernier, P., et al. (Eds.), 1993. *Chemical Physics of Intercalation II*, Plenum Press, 325 p, New York, USA.
- Iwamoto, T., Nishikiori, S., Kitazawa, T., 1995. Mineralomimetic chemistry of cyanometallates. *Supramol. Chem.*, 6, 179-186.
- Jana, A.D., Saha, R., Ghosh, A.K., Manna, S., Ribas, J., Ray Chaudhuri, N., Mostafa, G., 2009. Role of weak interactions in controlling the topology of coordination polymeric chains in $[Pt(CN)_4]^{2-}$ bridged Cu(II) complexes: Syntheses, crystal structure and magnetic studies. *Polyhedron*, 28, 3065-3077.
- Janiak, C., 2003. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Trans.*, 2781-2804.
- Janiak, C., Scharmann, T.G., Hemling, H., Lentz, D., Pickardt, J., 1995. Transition-Metal Complexes with the Novel Poly (1,2,4-triazolyl)borate Ligands $[H_nB(C_2H_2N_3)_{4-n}]^-$ ($n = 1$ and 2): Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Dihydrobis(1,2,4-triazolyl)borate as One- or Two-Dimensional Coordination Polymers with Six-Membered Ring Water Substructures and the Structure of Two-Dimensional Liquid and Solid Water As Organized in the Intercalate $[Ni\{HB(C_2H_2N_3)_3\}_2] \cdot 6H_2O$ (X-ray Studies at 293 and 160 K). *Chem. Ber.*, 128, 235-244.

- Janiak, C., Temizdemir, S., Dechert, S., Deck, W., Girgsdies, F., Heinze, J., Kolm, M.J., Scharmann T.G., Zipffel, O.M., 2000. Binary [Hydrotris(indazol-1-yl)borato]metal Complexes, $M(\text{Tp}^{4\text{Bo}})_2^{[1]}$ with $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, and Zn}$: Electronic Properties and Solvent-Dependent Framework Structures through $\text{C-H}\cdots\pi$ Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1229-1241.
- Kabak, M., 2004. X-ışınları Kristalografisi. Bıçaklar Kitabevi Fizik Dizisi No:1, 234 s, Ankara.
- Kahn, O., 1993. *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, Inc., New York.
- Kämper, M., Wagner, M., Weiss, A., 1979. Krypton and Xenon Inclusion Compounds of Complex Metal Cyanides. *Angew. Chem.*, 18, 586-487.
- Kappenstein, C., Ouali, A., Guerin, M., Černák, J., Chomič, J., 1988. Preparation, structure and properties of dicyano silver complexes of the $M(\text{en})_3\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ and $M(\text{en})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ type. *Inorg. Chim. Acta*, 147, 2, 189-197.
- Karadağ, A., 2007. Preparation, spectra and thermal properties of two novel cyano-bridged complexes: crystal structure of one-dimensional copper(II)/palladium (II). *Z. Kristallogr.*, 222, 39-45.
- Karadağ, A. Aslan Korkmaz, Ş., Andaç, Ö., Yerli, Y., Topcu, Y., 2012b. Cyano-complexes and salts with tetracyanonickellate^{II} and *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine: synthesis, IR spectra, magnetic properties, thermal analyses, and crystal structures. *Journal of Coordination Chemistry*, 65, 1685-1699.
- Karadağ, A., 2001. Hoffmann ve Werner-tipi Di ve Trietanolamin Komplekslerinin Sentezi, Yapı, Spektroskopik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Karadağ, A., Bulut, A., Şenocak, A., Uçar, İ., Büyükgüngör, O., 2007. Preparations, IR spectra and crystal structures cyano-bridges bimetallic complexes of Zinc(II) and Cadmium(II) with tetracyanopalladate(II). *J. Coord. Chem.*, 60, 2035-2044.
- Karadağ, A., Önal, İ., Şenocak, A., Uçar, İ., Bulut, A., 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., Paşaoğlu, H., Kaştaş, G., Büyükgüngör, O., 2004. Polymeric μ -cyano-dicyanonickelate(II)- μ -cyano-trans-bis[N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine] cadmium (II). *Acta Cryst.*, C60, m581-m583.
- Karadağ, A., Paşaoğlu, H., Kaştaş, G., Büyükgüngör, O., 2005. Synthesis, IR spectrum, thermal behaviour and crystal structure of a novel one-dimensional cyano-bridged zinc(II)/nickel(II) complex. *Z. Kristallogr.*, 220, 74-78.
- Karadağ, A., Şenocak, A., Önal, İ., Yerli, Y., Şahin, E., 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.
- Karadağ, A., Şenocak, A., Yerli, Y., Şahin, E., Topkaya, R., 2012a. Complexes Containing *N*-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine with Tetracyanommetallate (II): Synthesis, IR Spectra, Thermal Behavior, Crystal Structure, Magnetic Properties and Catalysis. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 22, 369-378.
- Kasthurirengan, S., Soundararajan, S. 1975. Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Magnetic Resonance*, 19, 357-364.

- Kılıç, A., Kılınç, D., Taş, E., Yılmaz, İ., Durgun, M., Özdemir, İ., Yaşar, S., 2010. The orthopalladation dinuclear $[\text{Pd}(\text{L}_1)(\mu\text{-OAc})]_2$, $[\text{Pd}(\text{L}_2)(\mu\text{-OAc})]_2$ and mononuclear $[\text{Pd}(\text{L}_3)_2]$ complexes with [N, C, O] or [N, O] containing ligands: Synthesis, spectral characterization, electrochemistry and catalytic properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 695, 697-706.
- Kitazawa, T., Nishikiori, S., Kuroda, R., Iwamoto, T., 1994. Clathrate compounds of cadmium cyanide and related hosts with cristobalite-like lattice structures. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1029-1036.
- Knoeppel, D.W. and Shore, S.G., 1996. Unusual One-Dimensional Ladder Structures Containing Divalent Europium and the Tetracyanometalates $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ and $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$. *Inorg. Chem.*, 35, 5328-5334.
- Kotha, S., Lahiri, K., 2007. Expanding the Diversity of Polycyclic Aromatics Through a Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Strategy. *Eur. J. Org. Chem.*, 1221-1236.
- Kou, H.-Z., Zhou, B.C., Gao, S., Liao, D.-Z., Wang, R.-J., 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.
- Kuchár, J., Černák, J., Abboud, K.A., 2004. The one-dimensional structure of $\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (dmen is *N,N*-dimethylethylenediamine). *Acta Crystallographica Section C* 60, m492-m494.
- Larionova, J., Gross, M., Pilkington, M., Andres, H., Stoeckli-Evans, H., Güdel, H.U., 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.
- Lefebvre, J., 2008. Interplay between structure and properties and dicyanoaurate-based coordination polymers. Ph. D. Diss., Department of Chemistry, Simon Fraser University, Canada.
- Legendre, A.O., Mauro, A.E., Oliveira, M.A.R., Gambardella, M.T.P., 2008. A three-dimensional network constructed from the assembly of 1,3-diaminopropane-copper(II) and tetracyanopalladate(II) moieties. *Inorg. Chem. Commun.*, 11, 896-898.
- Leluk, M., Jegowska-Trzebiatowska, B., Jezierska, J., 1991. Magnetic and ESR studies of copper(II) complexes with *N*-(aminoalkyl)salicylaldehydes. *Polyhedron*, 10, 14, 1653-1656.
- Li, B., Shen, X., Yu, K., Xu, Z., 2002. Synthesis, Structure And Characterization Of The Cyano-Bridged Heteropolymer $\text{Poly}\{[\text{Bis}(\text{Trimethylenediamine}) \text{ Copper(II)}][\text{Hexacyanocobalt(III)}]\}$ Perchlorate Dihydrate With a Two-Dimensional Framework. *J. Coord. Chem.*, 55, 10, 1191-1198.
- Li, Y.-P., Yang, P., Huang, Z.-X., Xie, F.-X., 2005. Cyano-bridged extended heteronuclear supramolecular architectures with hexacyanocobalt(III) as building blocks. *Acta Cryst. C* 61, m122-m124.
- Liu, C., 2004. Synthesis and characterization of low dimensional molecular magnetic materials. Ph.D. Diss., Department of Chemistry, University of Florida.
- Liu, F., Chen, W. 2006. Solid state structures of the chiral heterobimetallic complexes $[\text{Cu}(\text{dach})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{dach})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $[\text{Pd}(\text{dach})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dach=1R, 2R-diaminocyclohexane). *Journal of Coordination Chemistry*. 59, 14, 1629-1639.

- Lu, R., Zhou, H., Chen, Y., Xiao, J., Yuan, A., 2010. Syntheses, crystal structures, and thermal stabilities of the first Hofmann-DMF-type complexes $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Ni}$, Pd , Pt). *Journal of Coordination Chemistry*, 63,5, 794-800.
- Ludi, A., Hügi, R., 1968. Die Elektronen- und Infrarotspektren von Hydraten und Clathraten des Nickelcyanids. *Helv. Chim. Acta*, 51, 349-355.
- Ivareza, M.G., Alzueta, G., Borra'sa, J., Grandab, S.G., Montejo-Bernardo, J.M., 2003. Structural and functional models for the dinuclear copper active site in catechol oxidases: Synthesis, X-ray crystal structures, magnetic and spectroscopic properties of μ -methoxo-bridged dinuclear copper(II) complexes with *N*-substituted sulfonamide ligands. *J. of Inorg. Biochem.*, 96, 4, 443-451.
- Manna, S. C., Ribas, J., Zangrando, E., Chaudhuri, N. R., 2007. Hetero-metallic frameworks of $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ and $\text{Cu}(\text{II})$ with triamines: A rare example of a tetracyanometallate bridged 2D coordination polymer. *Polyhedron*, 26, 3189-3198.
- Mattis, D. C., 1981. The theory of magnetism, Vol I, Springer-Verlag, Berlin.
- Maurer, J.A., 2003. I. Structure-Function Analysis of the Mechanosensitive Channel of Large Conductance. II. Design of Novel Magnetic Materials using Crystal Engineering. Chapter 6. Ph. D. Diss., California Institute of Technology, Pasadena, California.
- Mauro, E.D., Domiciano, S.M., 1999. Covalent bonding in $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$. *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 1849-1854.
- Miller, J.S., Epstein, A.J., 1994. Organic and Organometallic Molecular Magnetic-Materials-Designer Magnets. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 33, 385-415.
- Miyaura, N., Suzuki, A., 1995. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chem. Rev.*, 95, 2457-2483.
- Mondal, N., Dey, D.K., Mitra, S., Gramlich, V., 2001. Synthesis and characterization of cyano-bridged polynuclear $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and trinuclear $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complexes. *Polyhedron*, 20, 607-613.
- Muga, I., Gutiérrez-Zorrilla, J.M., Vitoria, P., Román P., Lloret, F., 2002. Binuclear $\text{Ni}(\text{II})$ complexes based on bridging oxalate and tetracyanometallates. Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Polyhedron*, 21, 2631-2638.
- Mukherjee, P.S., Maji, T.K., Mallah, T., Zangrando, E., Randaccio, L., Chaudhuri, N.R., 2001. A novel bimetallic alternating chain: synthesis, crystal structure and magnetic study. *Inorg. Chim. Acta*, 315, 249-253.
- Munakata, M., Zhong, J.C., Ino, I., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Suenaga, Y., Oiji, N., 2001. 1-D cyano-bridged heterometallic complexes consisting of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanesilver(II) and tetracyanopalladium(II) or tetracyano platinum(II). *Inorg. Chim. Acta*, 317, 268-275.
- Nakamoto, K., 1978. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley Interscience Publication, 484 p, New York, USA.
- Ohba, M., Okawa, H., Fukita, N., Hashimoto, Y., 1997. Bimetallic Magnetic Material $[\text{Ni}(\text{diamine})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X}$ with Two-Dimensional Network Extended by $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{CN-Ni}(\text{II})$ Linkages. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1011-1019.
- Ohba, M., Usuki, N., Fukita, N., Ōhkawa, H., 1998. Structure and Magnetic Properties of One-Dimensional $\text{PPh}_4[\text{Ni}(\text{pn})_2][\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Cr , Co) Bimetallic Assemblies. *Inorg. Chem.*, 37, 3349-3354.
- Omary, M.A., Rawashdeh-Omary, M.A., Diyabalanage, H.V.K., Dias, H.V.R., 2003. Blue Phosphors of Dinuclear and Mononuclear Copper(I) and Silver(I) Complexes of 3,5-

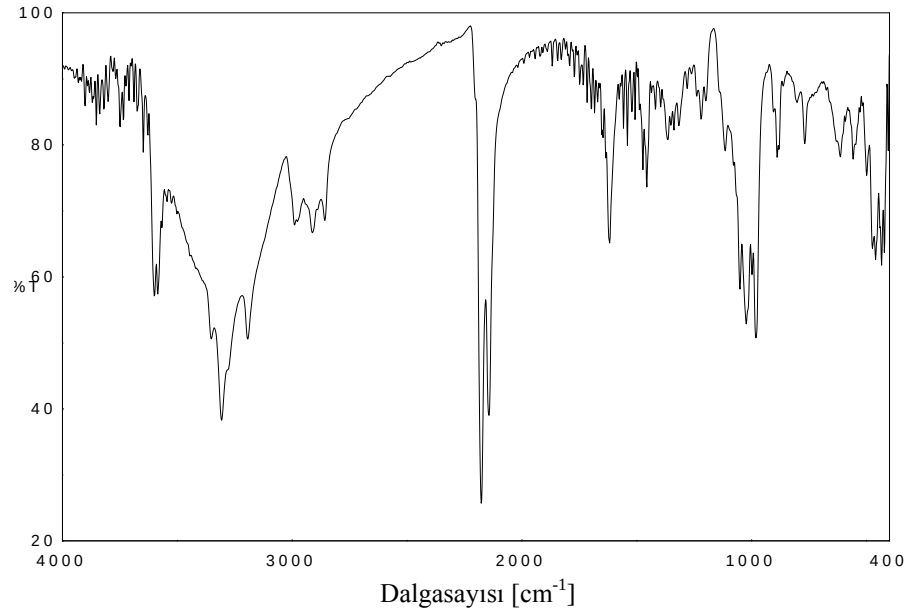
- Bis(trifluoromethyl)pyrazolate and the Related Bis(pyrazolyl)borate. *Inorg. Chem.*, 42 8612–8614.
- Orendáč, M., Orendáčová, A., Černák, J., Feher, A., 1995. Magnetic specific heat analysis of $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$: A quasi-two-dimensional heisenberg antiferromagnet. *Solid State Commun.*, 94, 833-835.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2004. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*. Otak Form-Ofset Basım San. ve Tic. A.Ş., 519 s, Samsun.
- Özdemir, İ., Arslan, H., Demir, S., VanDerveer, D., Çetinkaya, B., 2008. Synthesis, characterization and catalytic properties of an N-heterocyclic carbene palladium-based complex. *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 1462-1465.
- Palacios, M.S., Dance, J.M., 1988. Magnetic and esr study of a dimeric copper(II) complex with a schiff base ligand derived from salicylhydrazide and *o*-hydroxypropiophenone. *Polyhedron*, 7, 7, 543-545.
- Parker, R.J., Spiccia, L., Berry, K.J., Fallon, G.D., Moubaraki, B., Murray, K.S., 2001. Structure and magnetic properties of a high-spin $\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ cluster containing cyano bridges and Mn centres capped by pentadentate ligands. *Chem. Commun.*, 333-334.
- Phan, N.T.S., Sluys, M.V.D., Jones, C.W., 2006. On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings–Homogeneous or Heterogeneous Catalysis. A Critical Review, *Adv. Synth. Catal.*, 348, 609-679.
- Pilkington, M., Decurtins, S. 2003. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7, 177-229, Switzerland.
- Potočná, I., Vavra, M., Čižmár, E., Dušek, M., Müller, T., Steinborn, D., 2009. Low-dimensional compounds containing cyano groups. XIX. Crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of $\{[\text{Cu}(\text{tn})_2]_3[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2\} [\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{tn} = 1,3$ -diaminopropane) complex. *Inorganica Chimica Acta*, 362, 4152–4157.
- Potočná, I., Vavra, M., Čižmár, E., Tibenská, K., Orendáčová, A., Steinborn, D., Wagner, C., Dušek, M., Fejfarová, K., Schmidt, H., Müller, T., Orendáč, M., 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 ($L = \text{ethylenediamine}$ or N,N -dimethylethylenediamine). *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 1965–1976.
- Rao, K.V.S., Sastry, M.D., Venkateswarlu, P., 1968. Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO^{2+} Doped in $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 49, 4984- 4988.
- Re, N., Gallo, E., Floriani, C., Miyasaka, H., Matsumoto, N., 1996, Magnetic Properties of a One-Dimensional Ferromagnet Containing a $\text{Mn}(\text{III})\text{--NC--Fe}(\text{III})$ Linkage: Synthesis and Crystal Structure of a Chainlike $[\text{Mn}(\text{acacen})\text{Fe}(\text{CN})_6]_n^{2n-}$ Polyanion. *Inorg. Chem.*, 35, 21, 6004-6008.
- Robin, A., 2005. Structural diversity of Cu(I), Ag(I) and Cu(II) coordination polymers with the ligand ethanediyl bis(isonicotinate). Ph.D. Diss., Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel.
- Rodríguez-Diéguez, A., Colacio, E., 2007. Crystal structure and magnetic properties of $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a cyano-bridged assembly with a rope-ladder chain structure. *Polyhedron*, 26, 2859-2863.
- Ruegg, M., 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* 20, 193-202.

- Samanta, B., Chakraborty, J., Karan, N.K., Singh, R.K.B., Yap, G.P.A., Marschner, C., Baumgartner, J., Mitra, S., 2006. Synthesis, spectroscopic, and structural aspects of two trinuclear cyano-bridged heterometallic complexes. *Struct. Chem.*, 17, 139-147.
- Samanta, B., Chakraborty, J., Singh, R.K.B., Saha, M.K., Batten, S.R., Jensen, P., Fallah, M.S.E., Mitra, S., 2007. Hexacyanometallate anions as precursors of two new trinuclear heterobimetallic assemblies: Syntheses, structures and cryomagnetic properties. *Polyhedron*, 26, 4354-4362.
- Satyanarayana, N., 1986. EPR Studies of Cu^{2+} Ion in $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single Crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 47, 55-58.
- Sharpe, A.G., 1976. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, England.
- Shek, I.P.Y., Wong, W.-T., Gao, S., Lau, T.-C., 2002. A novel one-dimensional Ni(II)-Fe(II) polymer containing μ_3 -cyanides. *New J. Chem.*, 26, 1099-1101.
- Shen, X., Xu, Y., Zhou, H., Shu, H., Yuan, A., 2008. Crystal structure and magnetic properties of a cyano-bridged bimetallic assembly $[\text{CuL}^4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^4 = 3,10$ -dibutyl-1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotetradecane). *Journal of Molecular Structure*, 892, 58-62.
- Soma, T. and Iwamoto, T., 1996. 2D and 3D Host Structures Built of $[\text{Cd}(\text{py})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_{4/2}]_n$ Network and $[\text{Cd}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{6/2}]_n$ Lattice-work. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 276, 19-24.
- Song, B., Reuber, J., Ochs, C., Hahn, F.E., Lügger, T. and Orvig, C., 2001. Effects of Sequential Replacement of $-\text{NH}_2$ by $-\text{OH}$ in the Tripodal Tetraamine Tren on Its Acidity and Metal Ion Coordinating Properties. *Inorg. Chem.*, 40, 1527-1535.
- Steinborn, D., 2007. *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden.
- Stuart, B.H., 2004. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Wiley Interscience Publication, 252 p, New York, USA.
- Şenocak, A., 2010. Yeni Siyano-Köprülü Polimerik Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Tokat.
- Şenocak, A., Karadağ, A., Sahin, E., 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.
- Şenocak, A., Karadağ, A., Yerli, Y., Andaç, Ö., Şahin, E., 2010. Two Novel Bimetallic Cyano-Bridged Coordination Polymers Containing the 2,2'-(Ethylenedioxy)bis(Ethylamine): Syntheses, Structural, Thermal and Magnetic Properties. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 20, 628-635.
- Şenocak, A., Karadağ, A., Yerli, Y., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Şahin, E., 2013. Synthesis, crystal structures, magnetic properties and Suzuki and Heck coupling catalytic activities of new coordination polymers containing tetracyanopalladate(II) anions, *Polyhedron* 49, 50-60.
- Tonnet, M.L., Yamada, S., Ross, I.G., 1964. Metal-metal bond in binuclear copper(II) acetate. Part 3.—Electronic spectrum and g-factors. *Trans. Faraday Soc.*, 60, 840-849.
- Tsuji, Y., Fujihara, T., 2007. Homogeneous Nanosize Palladium Catalysts, *Inorg. Chem.*, 46, 1895-1902.

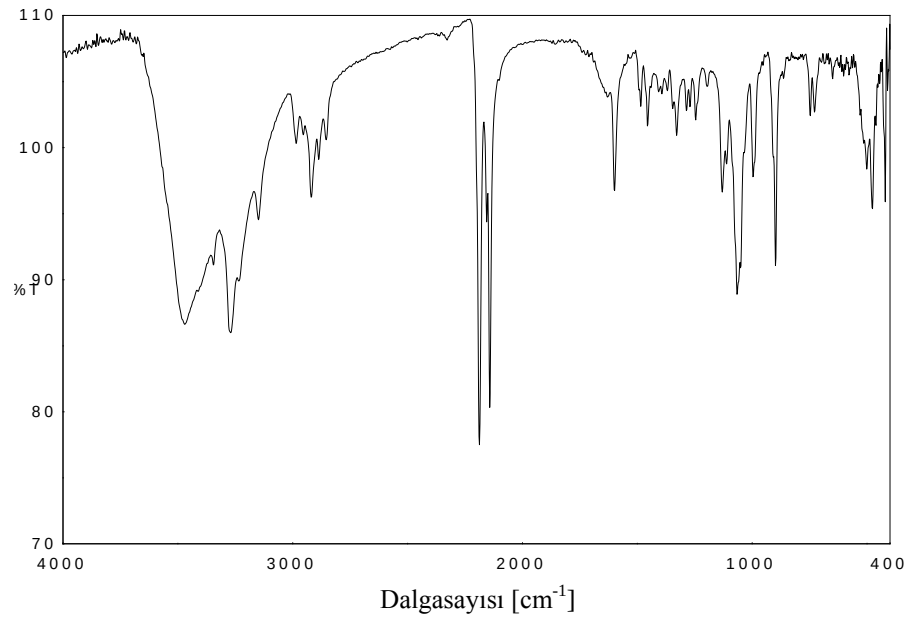
- Turnbull, M.M., Sugimoto, T., Thompson, L.K., 1996. Molecule-Based Magnetic Materials. Theory, Techniques, and Applications. American Chemical Society, Washington, DC.
- Üstündağ, S., 2009. Bazı Metal Organik Yapılarda Katkılamayla Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Bölümü, Gebze.
- Vahrenkamp, H., Geiss, A., Richardson, G.N., 1997. Cyanide-bridged oligonuclear complexes: features and attractions. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3643-3652.
- Van Vleck, J.H., 1932. Theory of Electrical and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, Oxford.
- Vavra, M., Potočník, I., Kajňáková, M., Čížmar, E., 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.
- Vavra, M., Potočník, I., Steinborn, D., 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.
- Viswanath, A.K., Radhakrishna, S., 1991. EPR and Optical Properties of Impurity Centers in Low-Symmetry Crystals, J. Phys. Chem. Solids, 52, 227- 248.
- Wang, X., Qin, C., Wang, E., Li, Y., Hao, N., Hu, C., Xu, L., 2004. Syntheses, Structures, and Photoluminescence of a Novel Class of d^{10} Metal Complexes Constructed from Pyridine-3,4-dicarboxylic Acid with Different Coordination Architectures. Inorg. Chem., 43, 1850–1856.
- Weck, M., Jones, C.W., 2007. Mizoroki–Heck Coupling Using Immobilized Molecular Precatalysts: Leaching Active Species from Pd Pincers, Entrapped Pd Salts, and Pd NHC Complexes, Inorg. Chem., 46, 1865-1875.
- Wetz, J.E. and Bolton, J.R., 1972. Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications. Mc-Graw-Hill, New York.
- Xie, C., Wang, W., Zou, J.-Z., Liu, H.-L., Shen, X.-P., Li, B.-L., Hu, H.-M., Xu, Z., 2004. Template Self-Assembly Of Cyano-Bridged Supramolecular Complexes $\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{KM}(\text{CN})_6]\}_n$ ($\text{M}=\text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}$), J. Coord. Chem., 57, 17–18, 1519-1527.
- Yakupoglu, F., Karadağ, A., Şekerci, M., 2006. Investigation of thermal stability and kinetics of thermal decomposition of $[\text{Cd}(\text{hydet-en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ and $[\text{Zn}(\text{hydet-en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ single crystals. J. Therm. Anal. Cal., 86, 727-731.
- Yan, B., Wang, H., Chen, Z., 2000. A novel cyano-bridged one-dimensional chain complex: $[\text{Gd}(\text{bet})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ (bet=betaine). Inorganic Chemistry Communications, 3, 653–657.
- Yaşar, S., 2008. Karbon-Halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Malatya.
- Yaşar, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., 2008. Heck and Suzuki Reactions of Aryl Halides Catalyzed by 1,3-Dialkylimidazolium/Palladium. Chin J Catal, 29(2), 185–190.
- Ye, Q., Chen, X., Song, Y., Wang, X., Zhang, J., Xiong, R., Fan, H., You, X., 2005. A blue fluorescent Cd(II) coordination polymer with 3,5-diaminobenzoic acid ligand: synthesis, crystal structure and fluorescent property. Inorg. Chim. Acta, 358, 1258–1262.

- Yerli, Y., Koksall F., Karadağ, A., 2003. EPR of Cu^{2+} and VO^{2+} in a cobalt saccharin complex, $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{H}_2\text{O}$, single crystals, *Solid State Sciences*, 5, 1319-1323.
- Yerli, Y., 2002. Bazı Anorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama ile Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Samsun.
- Yerli, Y., Kazan, S., Yalçın, O., Aktaş, B., 2006. Electron paramagnetic resonance studies of Cu^{2+} ion in Tetraaqua-di(nicotinamide)Ni(II)-saccharinates single crystals, *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 642–645.
- Yeung, W.-F., Kwong, H.-K., Lau, T.-C., Gao, S., Szeto, L., Wong, W.-T., 2006. Cyano-bridged molecular squares: Synthesis and structures of $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}(\text{cyclen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron*, 25 1256–1262.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 506 s, Ankara.
- Youngme, S., Cheansirisomboon, A., Danvirutai, C., Pakawatchaib, C., Chaichit, N., Engkagul, C., Van Albada, G.A., Costa, J.S. 2008. Three new polynuclear tetracarboxylato-bridged copper(II) complexes: Syntheses, X-ray structure and magnetic properties. *Polyhedron*, 27, 7, 1875-1882.
- Zhan, S.-Z., Sun, D.-S., Wang, J.-G., Zhou, J.-Y., Liang, A.-Q., Su, J.-Y., 2008. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of a series of new cyano-bridged complexes derived from templates $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ and $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]^{3-}$. *J. Coord. Chem.*, 61, 550-562.
- Zhang, H., Cai, J., Feng, X.-L., Sang, H.-Y., Liu, J.-Z., Li, X.-Y., Ji, L.-N., 2002b. 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, H., Cai, J., Feng, X., Li, T., Li, X., Ji, L., 2002a. Oligocyanometallic cords as building blocks in luminescent three-dimensional coordination polymers: $[\text{Ag}_4\text{Cd}_2(\text{tren})_2(\text{CN})_{6.5}][\text{Ag}(\text{CN})_{1.5}]$ and $[\text{Au}_2\text{Cd}(\text{tren})(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 9, 637-641.
- Zhang, R., Zhao, B., Wang, H. Cheng, P., 2007. Two novel 2-D homometallic cyano-bridged complexes: Synthesis, structures and fluorescent properties, *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 1226–1228.
- Zhong, Z.J., Seino, H., Mizobe, Y., Hidai, M., Fujishima, A., Ohkoshi, S., 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.

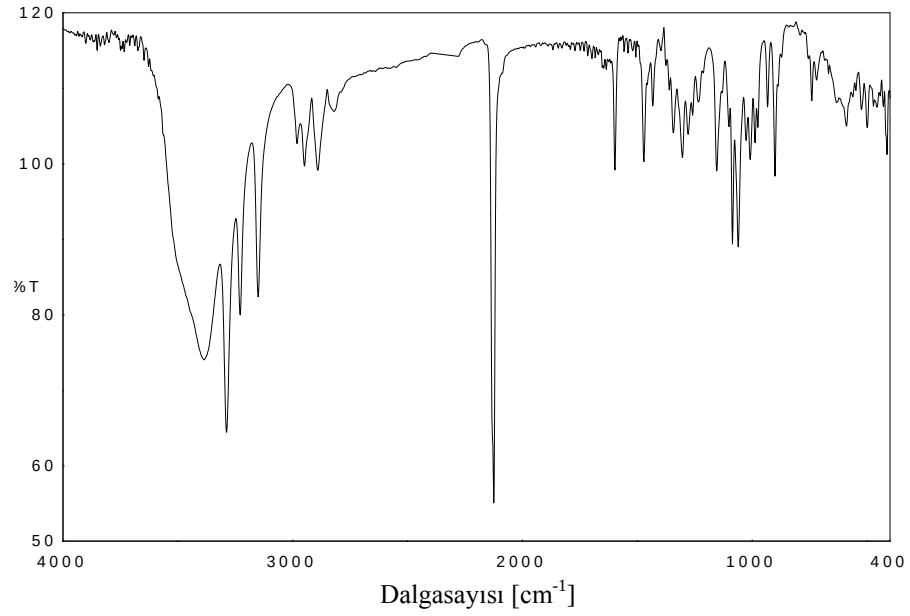
EKLER



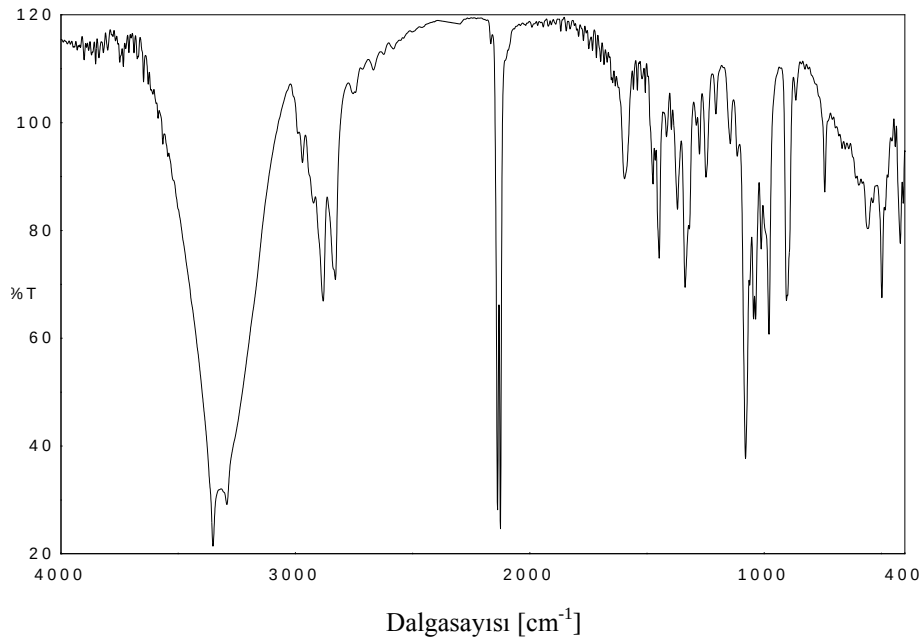
Şekil 1. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K6**) kompleksinin *IR* spektrumu



Şekil 2. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K8**) kompleksinin *IR* spektrumu



Şekil 3. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K9**) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4. $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**K10**) kompleksinin IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Şengül ASLAN KORKMAZ
Doğum Tarihi ve Yer : 12.07.1977- Mardin
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
e-mail : saslankorkmaz@tunceli.edu.tr; sengul482@gmail.com

Eğitim Durumu

	Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora		Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Bilim Dalı	10.06.2013
Yüksek Lisans	3,50	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Bilim Dalı	21.08.2008
Lisans	2,19	Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	15.07.1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Tunceli Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
1999-2003	Mardin Özhan Kimya A.Ş.	Kimyager

Yayınlar

- Aslan Korkmaz, Ş., Karadağ, A., Korkmaz, N., Andaç, Ö., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Topkaya R., 2013. J. Coord. Chem., xx, xxx-xxx (Tez makalesi).
- Karadağ, A., Aslan Korkmaz, Ş., Andaç, Ö., Yerli, Y., Topcu, Y., 2012. J. Coord. Chem., 65, 1685-1699.