

**BAZI ALIFATİK VE AROMATİK AMİN
GEÇİŞ METAL
3-NİTROBENZENSÜLFONAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK, TERMİK
ÖZELLİKLERİ**

**BERATİYE TOKGÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ALİFATİK VE AROMATİK AMİN GEÇİŞ METAL
3-NİTROBENZENSÜLFONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK, TERMİK ÖZELLİKLERİ

BERATİYE TOKGÖZ

YÜKSEK LİSAN TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. TURAN KAYA YAZICILAR

SAMSUN-2010

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 24/09/2010 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Zerrin HEREN

Üye : Doç. Dr. Turan Kaya YAZICILAR

Üye : Doç. Dr. İbrahim UÇAR

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

.../.../2010

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**BAZI ALİFATİK VE AROMATİK AMİN GEÇİŞ METAL
3-NİTROBENZENSÜLFONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK, TERMİK ÖZELLİKLERİ**

ÖZ

Bu çalışmada Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metalleri ile etilendiamin (en), 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'-bipridin (bpy) ve akua ligantları içeren karışık ligantlı 3-nitrobenzensülfonat kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin bileşimleri elementel analiz ve iletkenlik ölçümleri ile; manyetik özellikleri manyetik duyarlık çalışmaları ile; spektroskopik özellikleri IR ve UV-Vis teknikleri ile, termik davranışları ise eşzamanlı TG, DTA ve DTG teknikleri ile incelendi.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin uygun tek kristalleri elde edilerek yapıları X-ışını tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır.

Komplekslerin termik özellikleri, eş zamanlı TG, DTA ve DTG teknikleri ile incelenmiştir. Yapısında kristal ve koordine su bulunan komplekslerin ilk bozunma aşamasında dehidrasyon veya deakuasyon meydana geldiği görülmüştür. Sonraki aşamada ise nötral ligandların uzaklaştığı, son bozunma ürünü olarak ise metal oksitlerin oluştuğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 3-nitrobenzensülfonat, 1,10-fenantrolin, etilendiamin, 2,2'-bipridin, termik analiz, geçiş metal kompleksleri.

**SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND THERMAL PROPERTIES OF SOME
ALIPHATIC AND AROMATIC AMINE TRANSITION METAL 3-
NITROBENZENESULFONATE COMPLEXES**

ABSTRACT

In this study, complexes of 3-nitrobenzenesulfonate with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions together with co-ligands, ethylenediamine (en), 1,10-phenanthroline (phen), 2,2'-bipyridine (bpy) and aqua have been synthesized. The stoichiometries of the complexes were determined by elemental analysis, and conductivity measurement. Magnetic properties were investigated by magnetic susceptibility measurements while spectroscopic ones were investigated by Infrared and electronic spectroscopy techniques. Also thermal analysis measurements were conducted with simultaneous TG, DTA and DTG techniques.

The suitable single crystals of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complexes were obtained and corresponding crystal structures were determined by X-ray single crystal diffractometry.

From the data obtained by thermal measurements, the first decomposition stage is related to dehydration and deaquation of the complexes consisting of coordinated water molecules. The subsequent and the final stages are respectively related to removal of neutral ligands and composition of final products, metal oxides.

Keywords: 3-nitrobenzenesulfonate, ethylenediamine, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, thermal analysis, transition metal complexes.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bilimsel çalışma yöntemini öğreten, tezimin başlangıcından sonuna kadar büyük bir sabır ve fedakarlıkla tezimde bana destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Turan Kaya YAZICILAR' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi inceleyerek öneri ve yorumlarıyla düzeltilmesine katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Zerrin HEREN' e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi inceleyerek öneri ve yorumlarıyla düzeltilmesine katkıda bulunan ve aynı zamanda X-ışınları çalışmalarında da yardımlarından dolayı Doç. Dr. İbrahim UÇAR' a teşekkürlerimi sunarım.

X-ışınları çalışmalarında yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR' e teşekkürlerimi sunarım.

Termik analiz çalışmalarında yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Serkan DEMİR' e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bana her zaman olduğu gibi bu tezi hazırlamam da, maddi manevi her türlü desteği sağlayan aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1.GENEL BİLGİLER

1.1.3-Nitrobenzensülfonik Asit.....	1
1.1.1.3-Nitrobenzensülfonik asitin yapısı ve özellikleri.....	2
1.1.2.3-Nitrobenzensülfonik asitin ligant özelliği.....	3
1.1.3.3-Nitrobenzensülfonato anyonun gözlenen koordinasyon şekilleri.....	3
1.2.Etilendiamin.....	4
1.2.1.Etilendiaminin Ligant Davranışı.....	5
1.3.1,10-Fenantrolin.....	5
1.3.1.1,10-Fenantrolinin Ligant Davranışı.....	6
1.4.2,2'-Bipridin.....	7
1.4.1.2,2'-Bipiridininin Ligant Davranışı.....	8

2 .LİTERATÜRDE 3-NİTROBENZENSÜLFONİK ASİT KOMPLEKSLERİ

2.1.(m-nitrobenzenesülfonato)talyum(I) ([Tl(m-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₃)] kompleksini.....	9
2.2.Diakuadihidroksotetrakis-(m-nitrobenzensülfonato)diskandiyum(III) kompleksi.....	12
2.3.Hekzaakuabis(m-nitrobenzensülfonato)iterbiyum(III) kompleksi.....	14
2.4.Çalışmanın Amacı.....	15

3.MATERYAL VE METOD

3.1.Materyal.....	16
3.2.Metot.....	16
3.3.Komplekslerin Genel Hazırlanışı.....	18
3.3.1.[M(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂ Hazırlanması.....	18
3.3.2.Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat Komplekslerinin Hazırlanması.....	18
3.3.3.1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat Komplekslerinin Hazırlanması.....	18
3.3.4.2,2'-Bipridin metal 3-Nitrobenzensülfonat Komplekslerinin Hazırlanması.....	19

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Akua metal 3-Nitrobenzensülfonat Kompleksleri.....	20
4.1.1.Elementel Analiz.....	20
4.1.2.UV-Vis Çalışmaları.....	21
4.1.3.Manyetik Duyarlık ve İletkenlik Çalışmaları.....	25
4.1.4.IR Çalışmaları.....	25
4.1.5.Termik Analiz Çalışmaları.....	28
4.1.6.Kompleksler İçin Önerilen Yapılar.....	33
4.1.7.[Ni(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂ Kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması.....	34
4.1.8. [Zn(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂ Kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması.....	38
4.2.Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat Kompleksleri.....	42
4.2.1.Elementel Analiz.....	42
4.2.2.UV-Vis Çalışmaları.....	43
4.2.3.Manyetik Duyarlık ve İletkenlik Çalışmaları.....	46
4.2.4.IR Çalışmaları.....	47
4.2.5.Termik Analiz Çalışmaları.....	50
4.2.6.Kompleksler İçin Önerilen Yapılar.....	55
4.2.7.[Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂ Kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması.....	56
4.2.8.[Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ Kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması.....	60
4.3.1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat Kompleksleri.....	63
4.3.1.Elementel Analiz.....	63

4.3.2.UV-Vis Çalışmaları.....	65
4.3.3.Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Çalışmaları.....	68
4.3.4.IR Çalışmaları.....	68
4.3.5.Termik Analiz Çalışmaları.....	72
4.3.6. Kompleksler İçin Önerilen Yapılar.....	76
4.4.2,2'-Bipiridin metal 3-Nitrobenzen-sülfonat Kompleksleri.....	77
4.4.1.Elementel Analiz.....	77
4.4.2.UV-Vis Çalışmaları.....	78
4.4.3.Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Çalışmaları.....	80
4.4.4.IR Çalışmaları	81
4.4.5.Termik Analiz Çalışmaları.....	82
4.4.6.[NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması.	86
4.4.7.[ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması	90
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	
5.1.Sonuçlar.....	94
5.2.Öneriler.....	95
6. KAYNAKLAR	
7. ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil.1.1. 3-Nitrobenzensülfonik Asidin Yapısı.....	2
Şekil.1.2.a-b-c 3-Nitrobenzensülfonato Anyonunun Gözlenen Koordinasyon Şekilleri..	3
Şekil.1.3. Etilendiamin.....	4
Şekil.1.4. $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{en}_2]^{+2}$ ve $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{en}]^{+2}$ Polinükleer Yapıları.....	5
Şekil.1.5. 1,10-Fenantrolin.....	5
Şekil.1.6. 1,10-Fenantrolinin Ligant Davranışı.....	7
Şekil.1.7. 2,2'-Bipiridin.....	7
Şekil.1.8. 2,2'-Bipiridin Ligant Davranışı.....	8
Şekil.2.1. Talyum m-nitrobenzensülfonat' ın Asimetrik Birimi.....	9
Şekil.2.2. $[\text{Tl}(\text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ Kompleksinde Tl(I) Katyonu Etrafındaki Koordinasyon Küresi.....	9
Şekil.2.3. $[\text{Tl}(\text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ Kompleksinde Tl(I) Katyonu Etrafındaki Koordinasyon Küresinin İstiflenmiş Şekli.....	10
Şekil.2.4. $[\text{Tl}(\text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ Kompleksinde Sülfonat Grubunun Koordinasyon Şekli.....	10
Şekil.2.5. $[\text{Tl}(\text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ Kompleksinin İstiflenme Diyagramı.....	11
Şekil.2.6. $[\text{Tl}(\text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ Kompleksindeki C-H...O Hidrojen Bağları.....	11
Şekil.2.7. $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ Kompleksinin Yapısı.....	12
Şekil.2.8. $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ Kompleksinin Ab Düzlemindeki Birim Hücre Görünüşü.....	13
Şekil.2.9. $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NBSA})_2]$ Kompleksinin Yapısı.....	14
Şekil.4.1. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	22
Şekil.4.2. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	23
Şekil.4.3. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	23
Şekil.4.4. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	24
Şekil.4.5. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	26
Şekil.4.6. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	27
Şekil.4.7. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	27
Şekil.4.8. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	28
Şekil.4.9. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	29
Şekil.4.10. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	29
Şekil.4.11. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	30
Şekil.4.12. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	31
Şekil.4.13. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin Önerilen Yapısı.....	33
Şekil.4.14. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin Önerilen Yapısı.....	33
Şekil.4.15. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin Moleküler Yapısı.....	34
Şekil.4.16. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin (a) b Eksenli Boyunca İstiflenme Şekli (b) a Eksenli Boyunca İstiflenme Şekli.....	35
Şekil.4.17. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin Moleküler Yapısı.....	38
Şekil.4.18. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin (a) a Eksenli Boyunca İstiflenme Şekli (b) b Eksenli Boyunca İstiflenme Şekli.....	39
Şekil.4.19. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	44
Şekil.4.20. $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	44
Şekil.4.21. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	45
Şekil.4.22. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	45
Şekil.4.23. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	48
Şekil.4.24. $[\text{Ni}(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	49

Şekil.4.25. [Cu(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂ Kompleksinin IR Spektrumu.....	49
Şekil.4.26. [Zn(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂ Kompleksinin IR Spektrumu.....	50
Şekil.4.27. [Co(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	53
Şekil.4.28. [Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	53
Şekil.4.29. [Cu(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	54
Şekil.4.30. [Zn(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	54
Şekil.4.31. [Co(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin Önerilen Yapısı.....	55
Şekil.4.32. [Zn(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂ Kompleksinin Önerilen Yapısı.....	55
Şekil.4.33. [Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı.....	56
Şekil.4.34. [Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂ Kompleksinin Birim Hücre Yapısı.....	57
Şekil.4.35. [Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı.....	60
Şekil.4.36. [Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ Kompleksinin b-ekseni Boyunca İstiflenmesi.....	60
Şekil.4.37. [Co(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	65
Şekil.4.38. [Ni(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	66
Şekil.4.39. [Cu(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	66
Şekil.4.40. [Zn(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	67
Şekil.4.41. [Co(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	69
Şekil.4.42. [Ni(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	70
Şekil.4.43. [Cu(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	70
Şekil.4.44. [Zn(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	71
Şekil.4.45. [Co(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin Termik Eğrileri.....	72
Şekil.4.46. [Ni(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin Termik Eğrileri.....	73
Şekil.4.47. [Cu(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O Kompleksinin Termik Eğrileri.....	73
Şekil.4.48. [Zn(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	74
Şekil.4.49. [Co(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin Önerilen Yapısı.....	76
Şekil.4.50. [Ni(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O Kompleksinin Önerilen Yapısı.....	76
Şekil.4.51. [Cu(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O Kompleksinin Önerilen Yapısı.....	76
Şekil.4.52. [Zn(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O Kompleksinin Önerilen Yapısı.....	77
Şekil.4.53. [NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin Uv-Vis Spektrumu.....	79
Şekil.4.54. [ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	79
Şekil.4.55. [NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	81
Şekil.4.56. [ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	82
Şekil.4.57. [NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin Termik Eğrileri.....	83
Şekil.4.58. [ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	84
Şekil.4.59. [NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin Moleküler Yapısı.....	86
Şekil.4.60. [NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin Birim Hücre Yapısı.....	87
Şekil.4.61. [ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin Molekül Yapısı.....	90
Şekil.4.62. [ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O Kompleksinin Birim Hücre Yapısı.....	91

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge.1.1. Etilendiaminin özellikleri.....	4
Çizelge.1.2. 1,10-Fenantrolinin özellikleri.....	6
Çizelge.1.3. 2,2'-Bipiridin'in özellikleri.....	7
Çizelge.4.1. Akua metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin elementel analiz ve renk verileri.....	21
Çizelge.4.2. Akua metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin UV-Vis spektrum verileri.....	24
Çizelge.4.3. Akua metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik verileri.....	25
Çizelge.4.4. Akua metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin IR spektrum verileri.....	26
Çizelge.4.5. Akua metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri.....	32
Çizelge.4.6. [Ni(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂ kompleksinin kristalografik verileri.....	36
Çizelge.4.7. [Ni(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)...	37
Çizelge.4.8. [Zn(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂ kompleksinin kristalografik verileri.....	40
Çizelge.4.9. [Zn(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)...	41
Çizelge.4.10. Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin renk ve elementel analiz sonuçları.....	42
Çizelge.4.11. Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin UV-Vis verileri.....	46
Çizelge.4.12. Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik verileri.....	46
Çizelge.4.13. Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin IR spektrum verileri.....	48
Çizelge.4.14. Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler.....	52
Çizelge.4.15. [Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂ kompleksinin kristalografik verileri.....	58
Çizelge.4.16. [Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)....	59
Çizelge.4.17. [Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ kompleksinin kristalografik verileri.....	61
Çizelge.4.18. [Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	62
Çizelge.4.19. 1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin renk ve elementel analiz sonuçları.....	63
Çizelge.4.20. 1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin UV-Vis verileri.....	67
Çizelge.4.21. 1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik verileri.....	68
Çizelge.4.22. 1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin IR spektrum verileri.....	71
Çizelge.4.23. 1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri.....	73
Çizelge.4.24. 2,2'-Bipiridin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin renk ve element analiz verileri.....	78
Çizelge.4.25. 2,2'-Bipiridin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin UV-Vis spektrumu.....	80

Çizelge.4.26. 2,2'-Bipiridin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik verileri.....	80
Çizelge.4.27. 2,2'-Bipiridin metal 3-Nitrobenzensülfonat kompleksleri IR spektrum verileri.....	82
Çizelge.4.28. 2,2'-Bipiridin metal 3-Nitrobenzensülfonat komplekslerinin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri.....	85
Çizelge.4.29. [NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O kompleksinin kristalografik verileri.....	88
Çizelge.4.30. [NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	89
Çizelge.4.31. [ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O kompleksinin kristalografik verileri....	92
Çizelge.4.32. [ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	93

1. Genel Bilgiler

1.1. 3-Nitrobenzensülfonik Asit

Özel uygulamalara sahip yeni maddelerin sentezi ve tasarımı kimyacılar için önemli bir teşviktir. Organofosfonatların, organosülfonatlarla güçlü yapısal benzerlik taşımalarına karşın sülfonatlar zayıf bir şekilde koordine olduklarından daha az ilgi çekmektedirler. Ancak son yıllarda organosülfonatlar; yüzey gerilimini azaltan maddeler, boyalar, yakıt ve deterjanlar ya da antioksidan maddeler olarak endüstriyel uygulamalarda büyük dikkat çekmektedirler (Sharma ve ark. ,2005).

Sülfonik asit genel formülü RSO_2OH olan bir bileşiktir. Sülfonik asit, sülfirik asit ile muamele edildiğinde hidrojen atomunun ve OH grubunun bir bileşik ya da bir karbon grubu ile yer değiştirmesi sonucunda elde edilen sülfirik asit ($HOSO_2OH$) türevidir.

Sülfonik asit, organik sentezlerde önemli organo sülfür bileşiklerinden biridir. Sülfonik asitler esterleşme, alkalizasyon ve kondensasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır.

Sülfonatlar sülfonik asit esterleri ya da tuzlarıdır. Sülfonik tuzlar suda çözünmektedirler. Sülfonik asit ve onun tuzlarının suda çözünebilmesi, kumaşa sıkıca bağlanma yeteneği, yıkamaya karşı dayanıklı olması gibi faydaları nedeni ile organik boyalarda bulunmaktadır. Deterjan endüstrisinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Alkil benzen sülfonik asit, bakterilerle ayrışabilen çevre dostu, iyi verimli, oldukça düşük maliyetli, büyük hacimli sentetik yüzey aktif maddedir. Sülfonik asit tuzları ve esterleri organik sentezler ve özellikle fenolik bileşiklerde ve katyon alışveriş reçinelerinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Benzen sülfonik asit tüketimi çoğunlukla fenol ve sodyum hidroksit ile rezorsinol üretimine bağlı olmaktadır. Dehidrasyon da katalizör olarak ve reçine katılaştırmak da kullanılmaktadır. Elektrolizle kaplama çözeltilerinde ana maddedir. Benzen sülfonik asit ya da onun türevleri böcek zehirlerinde, boyalarda, boya maddelerinde, floresans parlaklaştırıcılar ve diğer organik bileşiklerde kullanılmaktadır.

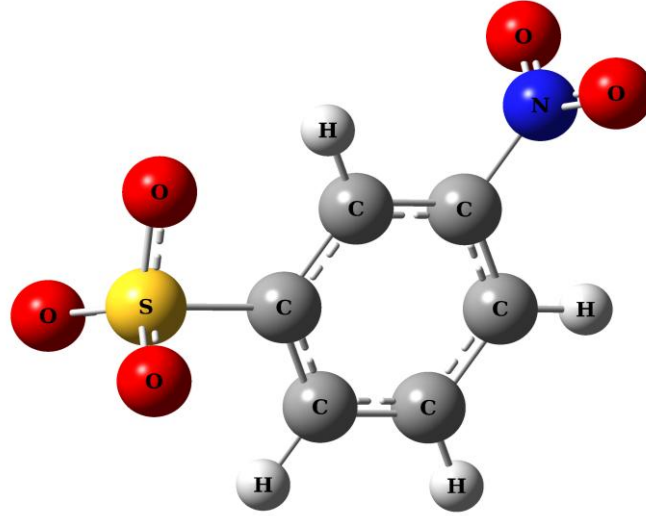
Azotlu organik bileşiklerin bir bölümü nitro, nitrozo, aminleri, aminoasitleri ve nötral alkaloidleri ya da nükleotitleri içerirler. Nitro gruplarındaki azot 120 derecelik açıyla düzlemseldir. İki rezonans bağı vardır ve bu yüzden iki oksijen eşittir.

Nitro bileşikleri hem indüktif hem de mezomerik olarak elektron çekmelerinden dolayı kuvvetli asittirler.

Organik nitro bileşikler, özellikle aromatik serileri, bazik şartlarda orta dereceli yükseltgeyici özelliktedirler. Nitro bileşikleri boyalar ve patlayıcılarda bol miktarda bulunurlar. Azot atomu üzerinden karbon iskeletine bağlı bir ya da daha çok nitro grubu bulunduran nitro bileşiği organik hidrokarbonlar, organik sentezlerde çok yönlü ara ürünlerdir.

3-Nitrobenzensülfonik asit sodyum tuzu boyalarda orta derecede ve floresans parlatma ajanı olarak ayrıca elektrolizle kaplama maddesi geliştirmek ve kumaş boyalarında yardımcı madde olarak kullanılmaktadır (chemicalland21.com,02.05.2009).

1.1.2. 3-Nitrobenzensülfonik Asidin yapısı ve özellikleri



Şekil.1.1. 3-Nitrobenzensülfonik asidin yapısı

- Kapalı Formülü: $C_6H_4NO_5S$
- Molekül Ağırlığı (g/mol): 225,16
- Erime Noktası: $350^{\circ}C$
- pH (2 g/L H_2O) : 7-8 (Andersen, 1996)

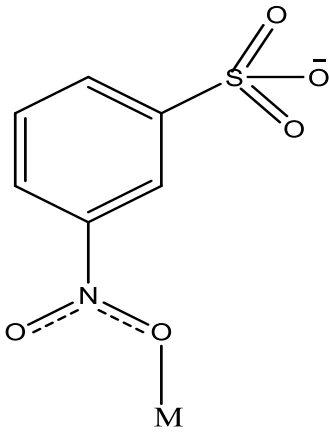
1.1.3.3-Nitrobenzensülfonik Asidin Ligant Özelliği

Sülfonat anyonları genellikle etkileşime girmeyen ya da zayıf etkileşime giren türler olarak bilinir. Sülfonat oksijenlerinden başka fazladan nitro grubu ligant olarak davranabilmektedir. Metanitrobenzensülfonatın ligant olarak seçilmesi iki spesifik bakış açısına dayanır:

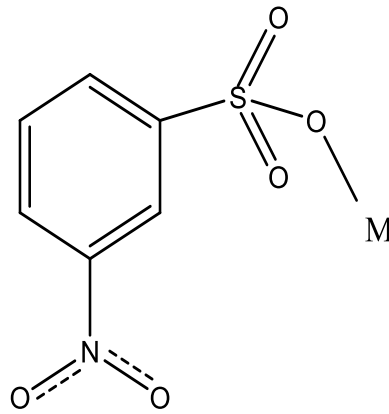
1-Nitro ve sülfonat grubunun 120 derecelik açıyla yerleşimi, her ikisi de köprü ligant olarak davranan bu türlerin söz konusu metal atomuyla koordinasyon polimerlerini andıran şebekeler oluşturmak üzere eş zamanlı etkileşimi için gereken geometrik yakınlığı sağlar.

2- Orto ve para-nitro analogları, nitro grubunun rezonans ile sülfonat grubu üzerindeki negatif yükü büyük ölçüde azaltması, dolayısıyla metal atomuyla olan iyonik etkileşimi zayıflatmasından dolayı daha zayıf ligant olarak davranırlar. Bunun yanı sıra söz konusu analogların geometrik pozisyonu metal atomuyla sadece ya molekül içi (orto-nitro) ya da moleküller arası (para-nitro) koordinasyon için uygundur(Sharma ve ark. ,2005).

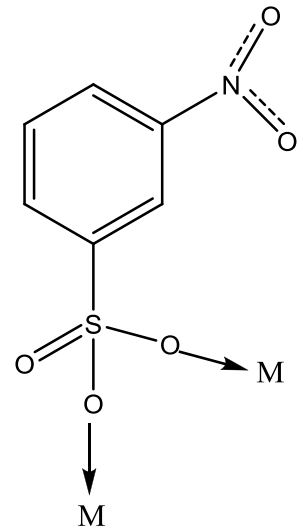
1.1.4.3-Nitrobenzensülfonato Anyonunun Gözlenen Koordinasyon Şekilleri



Şekil.1.2.a

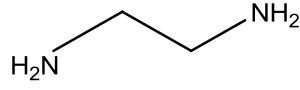


Şekil.1.2.b



Şekil.1.2.c

1.2.Etilendiamin



Şekil.1.3. Etilendiamin

Etilendiamin (en) (Şekil1.3) günümüzde en çok çalışılan verici azot atomlu ligantlardan biridir. Etilendiamin oda sıcaklığında renksizdir. Karakteristik amin kokusuna sahiptir. Erime noktası 11,1°C' dir.116,9°C kaynama noktasına sahiptir. Molekül ağırlığı 60,099 g/mol' dür. Yoğunluğu; 15°C' de 0,900 g/cm³, 30°C' de 0,886 g/cm³ tür (Paoletti, 1984).Etilendiaminin bazı özellikleri Çizelge.1. 1' de verilmiştir.

Etilendiaminin hem koordinasyon kimyası hem de biyolojik açıdan oldukça önemli bir moleküldür. Kanser tedavisinde kullanılan ilaçların bazıları etilendiamin içermektedir (Eastman, 1983, 1986). Bazı etilendiamin komplekslerinin DNA bağlama ve bölme özelliği bulunmaktadır (Nagababu ve Satyarana, 2007).

Etilendiamin, DNA' nın çift sarmalında zincirlerarası çapraz bağlantı olarak davranan ve DNA' nın kararlılığını artıran metal-salen kompleksinin oluşumunda görev almaktadır (Clever ve ark. , 2006). Plastosiyaninin kimyasal modifikasyonu etilendiamin ile gerçekleştirilir (Anderson ve ark. , 1987). Ayrıca çok sert tahtaların parafinleme öncesi yumuşatılmasında da etilendiamin kullanılmaktadır (Carlquist, 1982).

Çizelge.1.1. Etilendiaminin özellikleri

Formül	C ₂ H ₈ N ₂
Molekül Ağırlığı	60,099 g/mol
Sistematik Adlandırma	1,2diaminoetan, etan-1,2diamin
Fiziksel Hali	Renksiz-sarımsı sıvı
Kaynama Noktası	116,9°C
Erime Noktası	11,1°C

1.2.1. Etilendiaminin Ligant Davranışı

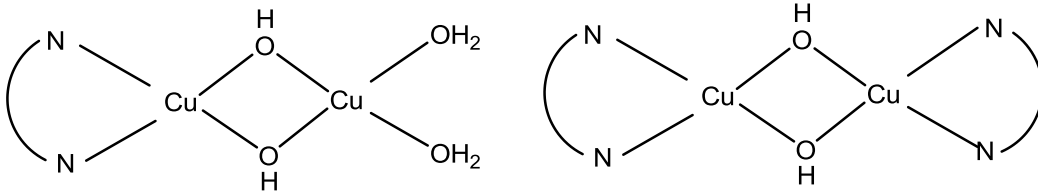
Etilendiamin genellikle çift dişli ligant olarak davranır. Ancak etilendiaminin hem tek dişli hem de köprü ligantı olarak davrandığı örnekler de bilinmektedir (Paoletti, 1984).

Etilendiamin komplekslerindeki beş-üyelı şelat halkası iki farklı konformasyonda bulunabilir; gauche simetrik veya asimetrik konformasyon (Paoletti, 1984).

Sulu çözeltilerde bir çok kompleks 1:1, 1:2 veya 1:3 metal/ligant oranıyla oktahedraldir.

Metal/ligant oranı 1:4 olan kompleksler lantanitler gibi kısmen sert metaller ile oluşmaktadır(Paoletti, 1984).

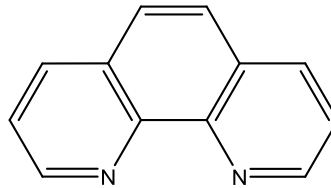
Etilendiamin tek dişli ligant olarak davranabilir ve sulu çözeltide Ag^+ -en sistemi ilgi çekici bir örnektir. Etilendiamin sulu çözeltide metallerle hidroksit kompleksleri oluşturur. Cu^{+2} sistemi bunlardan biridir. Bakırın hidrokso komplekslerinden $[Cu_2(OH)_2en_2]^{+2}$ ve $[Cu_2(OH)_2en]^{+2}$ polinükleer yapılarda olabilirler (Şekil 1.4) (Paoletti, 1984).



Şekil.1.4. $[Cu_2(OH)_2en_2]^{+2}$ ve $[Cu_2(OH)_2en]^{+2}$ polinükleer yapıları

1.2. 1,10-Fenantrolin

1,10-fenantrolin ($C_{12}H_8N_2$, phen) beyaz renkli, alkol ve benzende çok, suda az çözünen bir bileşiktir (Şekil 1.5). Erime noktası $115-118^\circ C$ ve kaynama noktası $300^\circ C$ 'nin üzerindedir (Çizelge 1.2).



Şekil.1.5. 1,10-fenantrolin

1,10-fenantrolin ve türevleri ligant olarak biyokimya çalışmalarında özellikle metaloenzimlerin inhibisyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.1,10-fenantrolin ve türevleri çok dişli ligant özelliği gösterdiğinden, geçiş metallerinin pek çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır.1,10-fenantrolin ve türevlerinin bu özelliği literatürde pek çok çalışmaya konu olmuştur (Yılmaz ve ark. , 2002) (Yeşilel ve ark. , 2006). Literatürde bu tür bileşiklerin özellikle ilaçların ve bazı kimyasal maddelerin hazırlanmasında ara maddeler olarak kullanıldığı belirtilmektedir (Camren ve ark. , 1996).

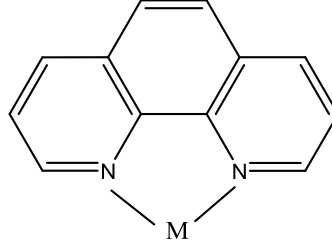
Çizelge.1.2. 1,10-Fenantrolinin özellikleri

Formül	$C_{12}H_8N_2$
Molekül Ağırlığı	180,19 g/mol
Sistemik Adlandırma	1,10-o-Fenantrolin;4,5 Diazafenantren; beta-Fenantrolin
Fiziksel Hali	Beyaz kristaller
Kaynama Noktası	>300°C
Erime Noktası	115-118°C
Çözünürlük	Suda az çözünür, alkol, aseton, eter ve benzende çözünür

phen-bakır kompleksinin kimyasal nükleaz etkinliği tanımlanmıştır. Bazı *phen* kompleksleri tümör, bakteri, mikroplara karşı aktiviteler sergilemektedir (Barcelo`-Oliver ve ark. , 2007). Bazı *phen*-amino asit veya peptit kompleksleri DNA' nın bölünmesinde etkindir (Barcelo`-Oliver ve ark. , 2007) (Wang ve ark. , 2002).

1.2.1. 1,10-Fenantrolin' in Ligant Davranışı

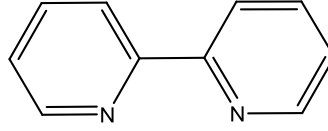
1,10-fenantrolin, metal atomuna iki azot atomu üzerinden çift dişli koordine olur (Şekil 1.6) (Castan ve ark. , 1990) (Arrizabalaga ve ark. , 1983).



Şekil.1.6. 1,10-fenantrolinin ligant davranışı

1.3. 2,2'-Bipridin

2,2'-bipiridin (C₁₀H₈N₂, bpy) (Şekil 1.7) bazı özellikleri Çizelge 1.4' de verilmektedir.



Şekil.1.7. 2,2'-bipiridin

Çizelge.1.3. 2,2'-bipiridin özellikleri

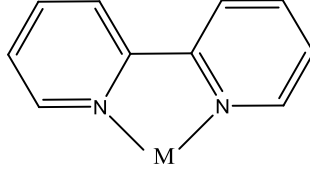
Formül	C ₁₀ H ₈ N ₂
Molekül Ağırlığı	156,19 g/mol
Sistemik Adlandırma	2,2'-Bipiridin; 2,2'-Dipiridil
Fiziksel Hali	Beyaz kristaller
Erime Noktası	69-71°C
Çözünürlük	Suda az çözünür, alkol, eter, benzen ve kloroformda çözünür

2,2'-bipiridin pek çok çalışmaya konu olan koordinasyon kimyasının önemli bir ligantıdır (Kaes ve ark. , 2000). *bpy*, biyolojik açıdan da oldukça önemlidir. Amrinon ve milrinon, kan damarlarını genişletici etkisi olan bipiridin keton türevleridir. Bu piridinler kalple ilgili cAMP seviyesini artıran fosfodiesteraz inhibitörleridir (Alousi ve Jhonson, 1986). Siklooksijenaz-2 (COX-2) seçici inhibitör olan Etericoxib, yapısında *bpy* içeren steroidal olmayan iltihap önleyici bir ilaçtır (Hunt ve ark. , 2003). *bpy*, yabani ot ve böcek öldürücü ilaç endüstrisinde de yaygın olarak kullanılan maddelerden

biridir (Summers, 1980). *bpy* ışığa duyarlılaştırıcı madde (fotosensitizör) kimyasında da geniş kullanım alanına sahiptir (Hara ve ark. , 2000).

1.3.1. 2,2'-Bipiridin' in Ligant Davranışı

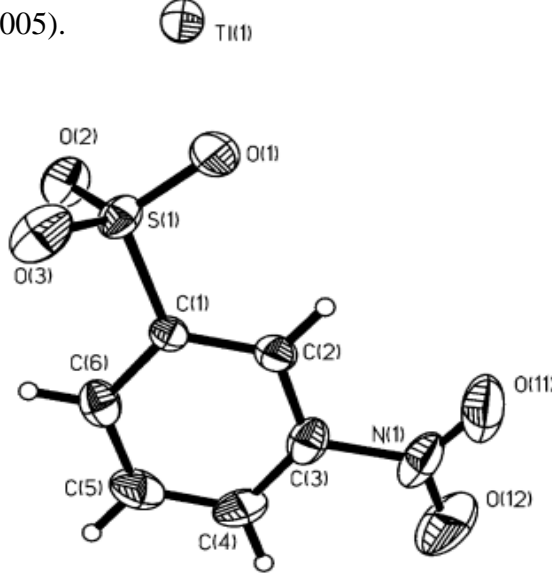
2,2'-bipiridin, metal atomuna iki azot atomu üzerinden çift dişli koordine olmaktadır (Şekil 1.8) (Kaes ve ark. , 2000).



Şekil.1.8. 2,2'-bipiridin ligant davranışı

2. LİTERATÜRDE 3-NİTROBENZENSÜLFONİK ASİT KOMPLEKSLERİ

2.1.(m-nitrobenzenesülfonato)talyum(I) ($[Tl(m-NO_2C_6H_4SO_3)]$) kompleksi (Sharma ve ark. ,2005).



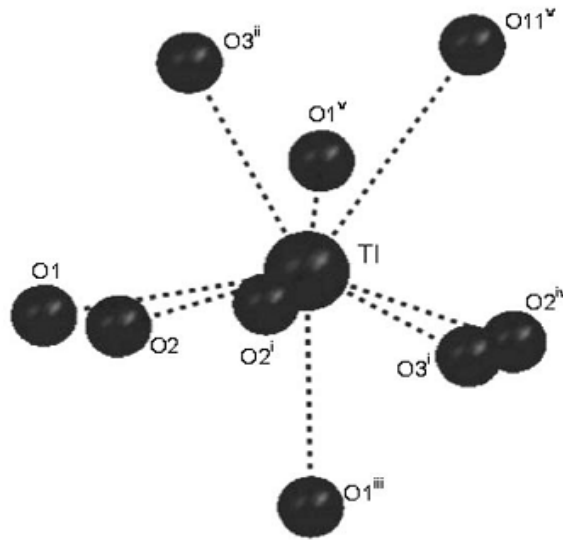
Empirik formül: $C_6H_4NO_2SO_3Tl$

Molekül ağırlığı: 406,53 gr/mol

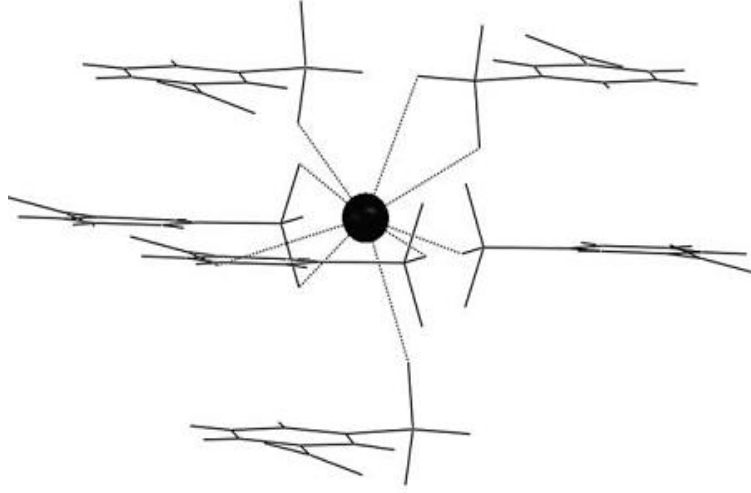
Kristal sistemi: monoklinik

Şekil.2.1. Talyum m-nitrobenzenesülfonat' ın asimetrik birimi

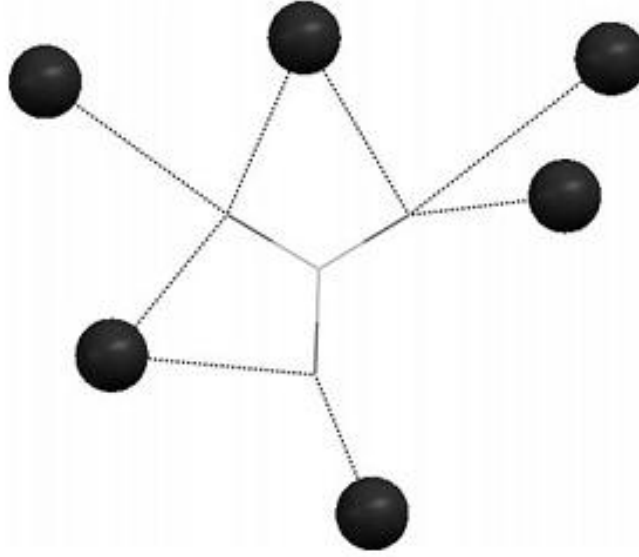
Kompleksin kristal yapısı Tl^+ kasyonu ve m-nitrobenzenesülfonat anyonlarından oluşmaktadır. Tl^+ iyonu dokuz tane oksijen atomu ile koordine olmaktadır. Bunlardan sekiz tanesi sülfonat grubundaki, bir tanesi ise nitro grubundaki oksijen atomudur. Kompleksin koordinasyon sayısı dokuzdur.



Şekil.2.2. $[Tl(m-NO_2C_6H_4SO_3)]$ kompleksinde $Tl(I)$ kasyonu etrafındaki koordinasyon küresi

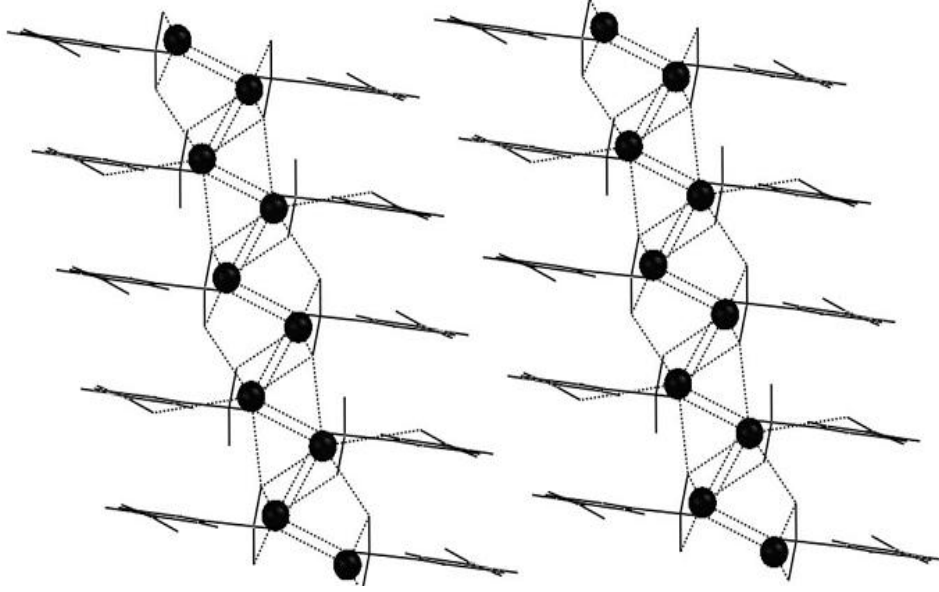


Şekil.2.3. $[Tl(m-NO_2C_6H_4SO_3)]$ kompleksinde Tl(I) kasyonu etrafındaki koordinasyon küresinin istiflenmiş şekli



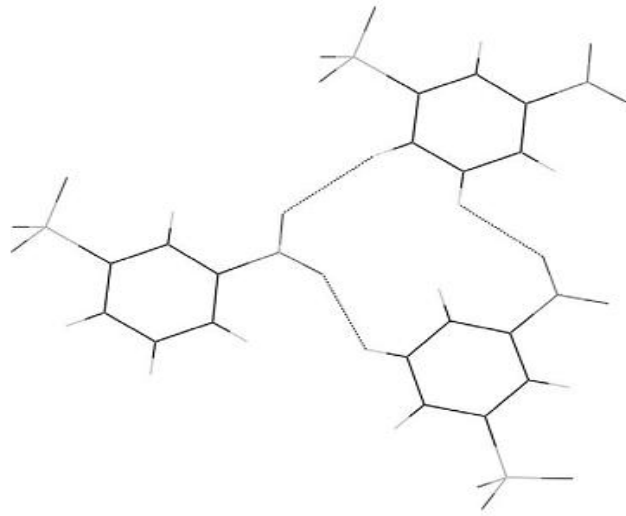
Şekil.2.4. $[Tl(m-NO_2C_6H_4SO_3)]$ kompleksinde sülfonat grubunun koordinasyon şekli

Yüksek koordinasyon şekli sülfonat grubunun ilginç özelliğidir. Altı metal iyonu ile etkileşerek yüksek koordinasyonlu olduğu belirtilmiştir. Meta pozisyonundaki nitro grubunun varlığı ekstra ligant birimi oluşturarak, 3.430(6) Å mesafedeki O11 oksijeni ile Tl^+ kationuna koordine olmaktadır.



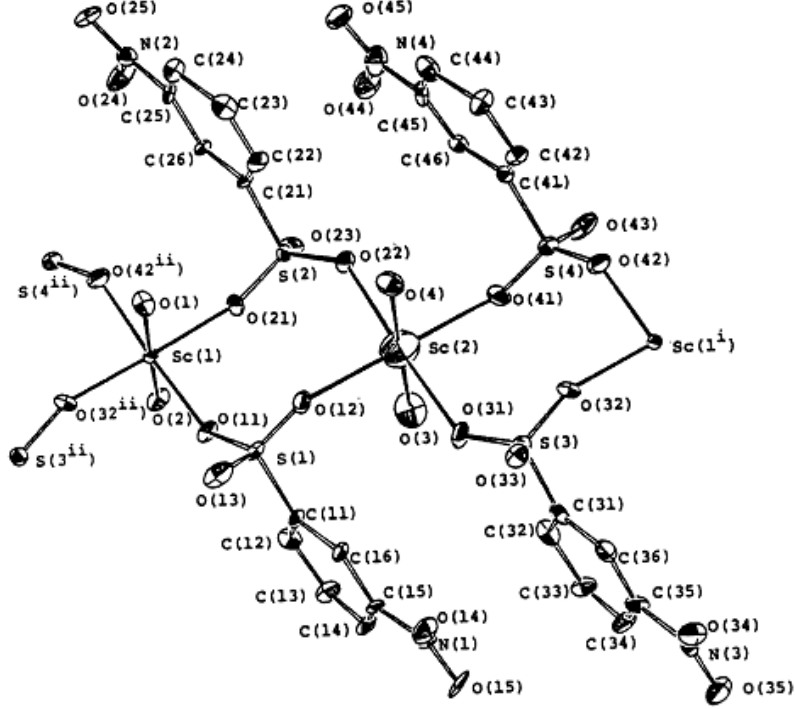
Şekil.2.5. $[Tl(m-NO_2C_6H_4SO_3)]$ kompleksinin istiflenme diyagramı; istiflenmiş m-nitrobenzensülfonat iyonlarının z-ekseni boyunca sütunlardaki düzenlenmesinin y-eksenindeki görünüşü. Talyum katyonları sülfonat gruplarının direk içerisine doğru sütun çiftleri arasında yer almaktadır.

İstiflenme diyagramında kristal yapıdaki organik ve inorganik tabakalar görülmektedir. Organik tabakalar, z-ekseni boyunca sütun şeklindeki istiflenme içerisinde m-nitrobenzensülfonat anyonlarının düzenlenmesi ile oluşmaktadır. Sülfonat grupları Tl^+ katyonları ile etkileşerek inorganik tabakalar içerisine doğru yönelmişler ve bu tabakaların dışarısında bulunmaktadırlar.



Şekil.2.6. $[Tl(m-NO_2C_6H_4SO_3)]$ kompleksindeki C-H...O hidrojen bağları

2.2.Diakuadihidroksotetrakis-(m-nitrobenzenesülfonato)diskandiyum(III)



Şekil.2.7.[Sc₂(OH)₂(O₂NC₆H₄SO₃)₄(H₂O)]_n kompleksinin yapısı

Empirik formül: Sc₂C₂₄H₂₂O₂₄N₄S₄

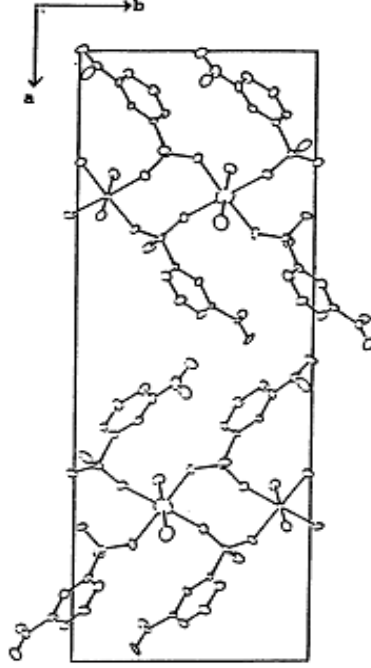
Molekül ağırlığı: 968,62 gr/mol

Kristal sistemi: Monoklinik

Bütün skandiyum(III) atomları, Sc(1) ve Sc(2) , altı oksijen atomu ile koordine olduğundan oktahedral geometrilidir. Bunlardan dört tanesi sülfonat grubunun oksijen atomları iken diğer iki oksijen atomu ise suyun (Sc(I)) ya da hidroksitin (Sc(II)) oksijen atomlarıdır ve bunlar metal atomlarına trans konumunda bağlanmaktadır. *b*-ekseni boyunca komşu metal atomları iki sülfonat anyonunun köprü oluşturması sonucunda birbirine bağlanmaktadır. Sülfonato, oksijen atomları ile metal atomlarına iki dişli olarak koordine olmaktadır. Sc(1) ve Sc(2) atomları çevresindeki Sc-O bağ uzunluğunun birbirlerinden farklı olması ilginçtir. Spektrokimyasal çalışmaları sonucunda bunun sebebinin hidroksit iyonun su molekülünden çok daha zayıf bir şekilde metal atomuna koordine olması olarak belirlenmiştir. Böylece O(1) ve O(2)

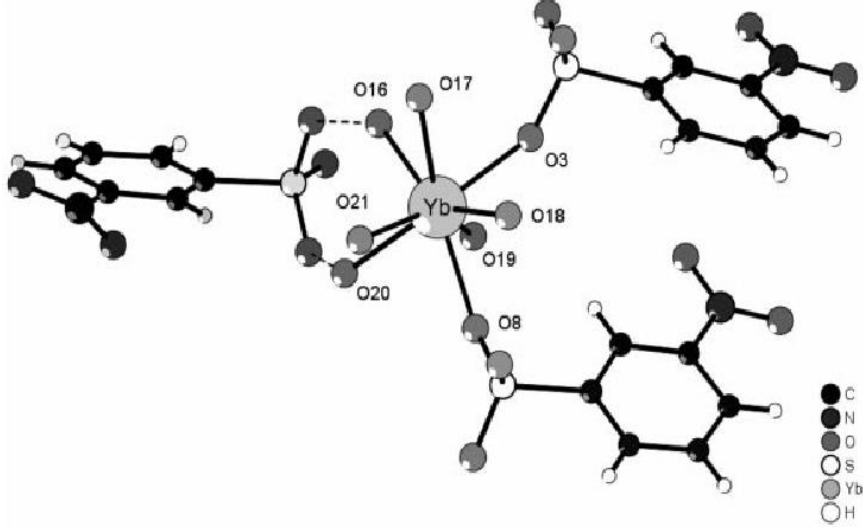
atomlarının sudaki oksijen atomları iken O(3) ve O(4) atomlarının ise hidroksitteki oksijen atomlarının olduğu anlaşılmaktadır.

Sc(1) ve Sc(2) atomlarının çevresindeki Sc-O bağları, sadece H₂O ya da OH bağlanması sonucunda oluşan Sc-O bağ uzunlukları değil aynı zamanda sülfonato gruplarının bağlanması ile oluşan Sc-O bağ uzunlukları da birbirlerinden farklıdır.



Şekil.2.8. $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin ab düzlemindeki birim hücre görünüşü

2.3.Hekzaakuabis(m-nitrobenzenesülfonato)iterbiyum(III)



Şekil.2.9. $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ kompleksinin yapısı

- Empirik formül: $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3\text{Yb}$
- Molekül ağırlığı: 891,56 (gr/mol)
- Kristal sistemi: monoklinik

İterbiyum(III) etrafındaki koordinasyon küresi, 3-nbsa' nın sülfonat grubundaki iki oksijen atomu ve su moleküllerinden gelen altı oksijen atomu ile oluşmaktadır.

Üçüncü m-NBSA anyonu koordinasyon küresine yerleşememiştir. Ancak metal atomuna koordine olan su moleküllerinin iki tanesi ile hidrojen bağları oluşturmaktadır. Koordine olmayan 3-NBSA molekülünün aril halka düzlemi ve nitro grubu arasındaki dihedral açı $[20,1(10)^\circ]$ diğer koordine olan iki molekülün açılarından $[2,5(11)^\circ]$ ve $[6,1(9)^\circ]$ çok büyüktür.

2.4. Çalışmanın Amacı

3-nbsa' nın koordinasyon kimyasında ligant olarak davrandığı sınırlı sayıda çalışma vardır. Literatürde 3-nbsa' nın tamamlayıcı iyon olarak yer aldığı kompleks mevcut değildir.

Bu çalışmada, 3-nbsa'nın tamamlayıcı iyon olarak görev aldığı alifatik amin 3-nitrobenzensülfonat (en-metal 3-nitrobenzensülfonat) ve aromatik 3-nitrobenzensülfonat geçiş-metal komplekslerinin (phen, bpy-metal 3-nitrobenzensülfonat) sentezlenmesi, sentezlenen komplekslerin elementel analiz, IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık, termik analiz ve tek kristal x-ışını tek kırınımı yöntemleriyle karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde Merck marka $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Schaerlau marka $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Rieder de Haen marka $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ligant olarak Aldrich marka 3-nitrobenzensülfonik asit sodyum tuzu, Merck marka etilendiamin, 1,10-fenantrolin, imidazol, Acros marka 2,2'-bipridin ve çözücü olarak saf su, Merck marka etanol ve aseton kullanılmıştır.

3.2. Metot

1. Komplekslerin elementel analizleri (C, H, N ve S) TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (ATAL) ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde yapılmıştır.

2. Komplekslerin IR spektrumları üniversitemizde KBr disk yapılarak Bruker marka Vertex 80V Model FT-IR Spektrofotometresiyle $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.

3. Komplekslerin elektronik spektrumları, Unicam UV2 marka UV-VİS Spektrofotometresi ile $200-900 \text{ nm}$ aralığında kaydedildi. Molar absorpsiyon katsayısının hesaplanmasında, Beer-Lambert eşitliği kullanıldı.

$$A = \epsilon \times l \times C$$

A: absorpsiyon

ϵ : molar absorpsiyon katsayısı ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

l: küvetin kenar uzunluğu (1 cm)

C: konsantrasyon ($1 \times 10^{-3}\text{M}$)

4. Manyetik ölçümler MXI Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numune homojen olarak 1,5-2,0 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki eşitlikle manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı:

$$X_g = \frac{C_{\text{terl}} (\tilde{R} - R_0)}{109}$$

X_g : gram duyarlılık ($\text{erg.cm}^{-1} \cdot \text{G}^{-2}$)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer ($\text{erg.cm}^{-1}.\text{G}^{-2}$)

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer ($\text{erg.cm}^{-1}.\text{G}^{-2}$)

C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C_{\text{ter}} = 0,924$)

$$X_M = X_g M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı

X_M : molar duyarlık

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_M T}$$

μ : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T : mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

6. Termik analiz çalışmalarında Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesinde Perkin-Elmer Diamond marka TG/DTA Termal Analiz Cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Isıtma hızı : $10\text{ }^\circ\text{C/dak.}$

Kroze : platin

Atmosfer : N_2 gazı akışı altında inert atmosfer

Numune miktarı : 5-10 mg

Sıcaklık aralığı : $30\text{-}1350\text{ }^\circ\text{C}$

7. Komplekslerin X-ışınları tek kristal çalışmaları OMÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yapıldı. X ışını kaynağı olarak grafit monokromotörlü $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0,71073$) seçildi ve STOE X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) veri toplama metodu ile belli bir maksimum üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Tüm yapılar SHELXS-97 kullanılarak çözüldü (Sheldrick, 1997) ve SHELXS-97 ile arıtıldı (Sheldrick, 1997). Moleküler grafikler ise ORTEP-III grafik programı kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F^2 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Burnett ve Johnson, 1996).

8. İletkenlik ölçümleri, *CMD750 WPA* marka kondüktometre cihazı ile yapıldı. 1×10^{-3} M olarak sudaki çözeltileri hazırlanan komplekslerin öziletkenlikleri ölçülerek, aşağıda verilen formüller yardımıyla molar iletkenlik değerleri hesaplandı. 1 cm^3 hacminde ve küp biçiminde (1 cm uzunluk ve 1 cm^2 kesitinde) olan bir iletkenin göstermiş olduğu elektriksel direnci, o maddenin öz direnci (ρ, Ω), öz direncin tersi öziletkenlik (κ, Scm^{-1}) ve aralarındaki uzaklık 1 cm olan iki elektrot arasında bulunan ve hacmi ne olursa olsun 1 mol elektrolit içeren çözeltinin toplam iletkenliği ise molar iletkenlik (Λ_M) olarak tanımlanmaktadır. Hücre sabiti ($l/A, \text{cm}^{-1}$), $0,01 \text{ M}$ KCl çözeltisi kullanılarak belirlendi.

$$\kappa = \rho^{-1} \quad \Lambda_M = \kappa \times \frac{1000}{C}$$

C: Konsantrasyon

3.3. Komplekslerin Genel Hazırlanışı

3.3.1. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Hazırlanması

4 mmol metal klorür ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,95 g; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,95 g; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,68 g; ZnCl_2 , 0,55 g) 15 ml saf su içerisinde çözüldü. Üzerine 8 mmol (1,80 g) 3-nitrobenzensülfonik asit sodyum tuzunun 30 ml sudaki çözeltisi ilave edildi. Bir süre karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülür ve saf su ile yıkanarak kurutuldu.

3.3.2. Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat Komplekslerinin Hazırlanması

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ (M: Co, Ni, Cu, Zn) komplekslerinin (3 mmol) 20 ml sudaki çözeltilerine, 1:2 oranında etilendiaminin (0,36g, 6 mmol) 5 ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülür ve su ile yıkanarak kurutuldu.

3.3.3. 1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat Komplekslerinin Hazırlanması

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ (M: Co, Ni, Cu, Zn) komplekslerinin (3 mmol) 20 ml sudaki çözeltilerine 1:2 oranında 1,10-fenantrolinin (1,191g, 6 mmol) 10 ml sudaki çözeltisi

damla damla ilave edildi. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü ve su ile yıkanarak kurutuldu.

3.3.4. 2,2'-Bipiridin metal 3-Nitrobenzensülfonat Komplekslerinin Hazırlanması

$[M(H_2O)_6](3-nbsa)_2$ (M: Ni, Zn) komplekslerinin (3 mmol) 20 ml sudaki çözeltilerine 1:2 oranında 2,2'-bipiridin (1,191g, 6 mmol) 10 ml etanoldaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Çözeltilerde eser miktarda metal hidroksitlerin oluştuğu gözlemlendi. Çözeltilerin pH' sı pH metre ile ölçüldü. [Ni(II) çözeltisinin pH: 7,09; Zn(II) çözeltisi pH: 7,77]. Çözeltiler 0,001 M HCl asit çözeltisi ile damla damla metal hidroksitler çözünene kadar asitlendirildi. Oluşan çözeltiler oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Akua metal 3-Nitrobenzensülfonat Kompleksleri

Bu bölümde incelenecek kompleksler aşağıda verilmiştir.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$: hekzaakuakobalt(II) 3-nitrobenzensülfonat

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$: hekzaakuanikel(II) 3-nitrobenzensülfonat

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$: hekzaakuabakır(II) 3-nitrobenzensülfonat

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$: hekzaakuaçinko(II) 3-nitrobenzensülfonat

4.1.1.Elementel Analiz

Sentezlenen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ ve $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge.4.1' de verilmiştir. Elementel analiz ve termik analiz sonuçlarına göre Co(II) ve Cu(II) kompleksler birim formülünde 6 mol akua ligantı ile 2 mol 3-nitrobenzensülfonat içermektedir. Komplekslerin oktahedral geometride olduğu düşünülmektedir.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ ve $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ komplekslerinin ise yapıları X-ışını tek kristal çalışmaları ile doğrulanmıştır. X-ışını tek kristal verilerine göre komplekslerin birim formülünde 6 mol akua ligantı ile 2 mol 3-nitrobenzensülfonat içerdiği belirlenmiştir.

Çizelge.4.1. Akua metal 3-nitrobenzenülfonat komplekslerinin elementel analiz ve renk verileri

Kompleksler	Renk	Molekül Ağırlığı gr/mol	Deneysel (hesaplanan)			
			%C	%H	%N	%S
[Co(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂	pembe	573,37	25,14 (26,12)	3,86 (3,84)	4,98 (5,02)	11,18 (11,01)
[Ni(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂	yeşil	573,13	25,14 (25,31)	3,86 (3,87)	4,88 (5,15)	11,08 (11,02)
[Cu(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂	açık yeşil	577,98	24,93 (25,62)	3,36 (3,45)	4,85 (5,10)	11,09 (11,15)
[Zn(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂	beyaz	579,81	24,85 (25,82)	3,82 (3,57)	4,83 (5,02)	11,06 (11,27)

* Parantez içindeki değerler teorik değerlerdir

4.1.2. UV-Vis Çalışmaları

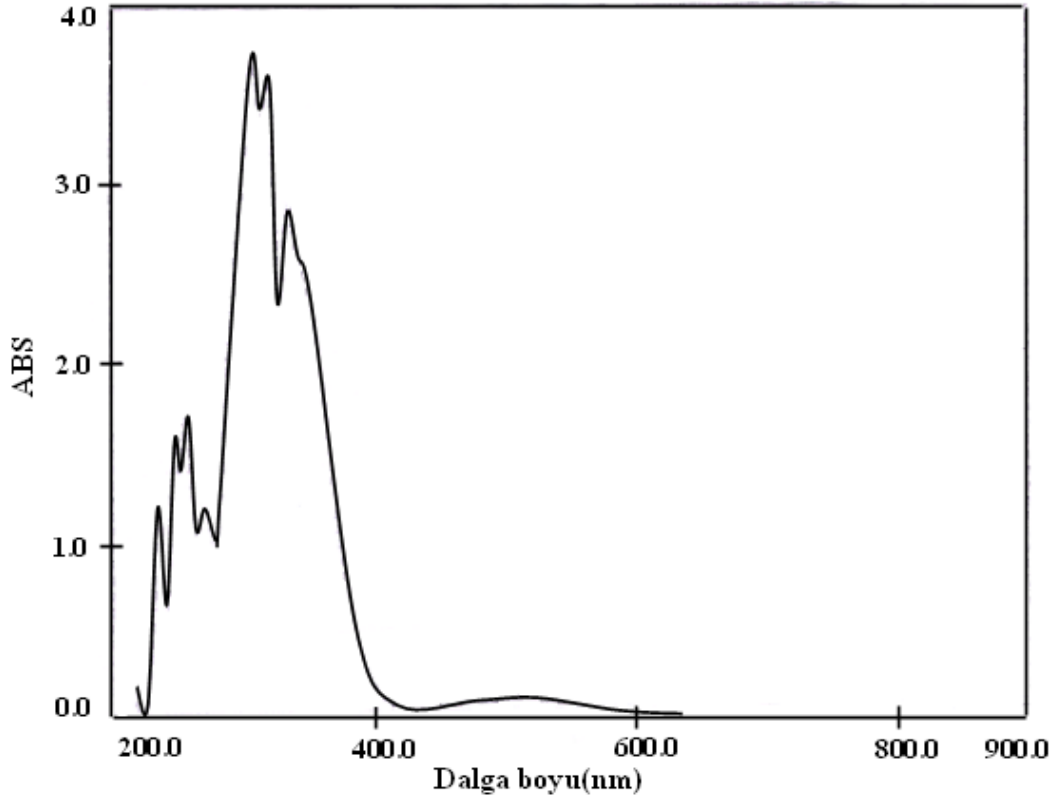
10⁻³M' lık sulu çözeltileri hazırlanan ve UV-Vis spektrumları kaydedilen komplekslere ait spektrumlar Şekil.4.1-4.4' de, UV-Vis çalışmaları değerlerine ilişkin veriler ise Çizelge.4.2' de verilmektedir. Komplekslerin UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 200-300 nm aralığında yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 300-800 nm aralığında da düşük şiddetli ve yayvan d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir.

Okthedral geometrili Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda (Şekil.4.1) d-d geçişine ilişkin üç pik gözlenmelidir. Ancak d⁷ elektron dizilişi ile ilgili Tanabe-Sugano diyagramı incelenirse, ⁴T_{1g}(P) ve ⁴A_{2g} terimlerinin kesiştiği Δ_0/B enerji değeri, bu kesişme noktasının Δ_0/B değeri ile aynı veya yakın olan komplekslerde üç yerine iki geçişin olabileceği anlaşılır. Ayrıca ⁴T_{1g} \rightarrow ⁴A_{2g} geçişi t_{2g} orbitallerinden iki elektronun birden e_g orbitallerine geçişi anlamına geldiği için olasılığı ve dolayısı ile şiddeti düşüktür, çoğu zaman diğer bandların altında kalır ve gözlenmez. Ayrıca ligant alanının şiddetine bağlı olarak üç geçişten en düşük enerjili olan IR bölgeye, en yüksek enerjili olan da UV bölgeye kayabilir. Bu nedenle Şekil.4.1' de Co(II) kompleksine ait UV-Vis spektrumunda, 508 nm' de d-d geçişine ait tek pik gözlenmektedir ($\epsilon=51 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Bu bandın ⁴T_{1g} \rightarrow ⁴T_{1g}(P) geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir (Yeşilel, 2004).

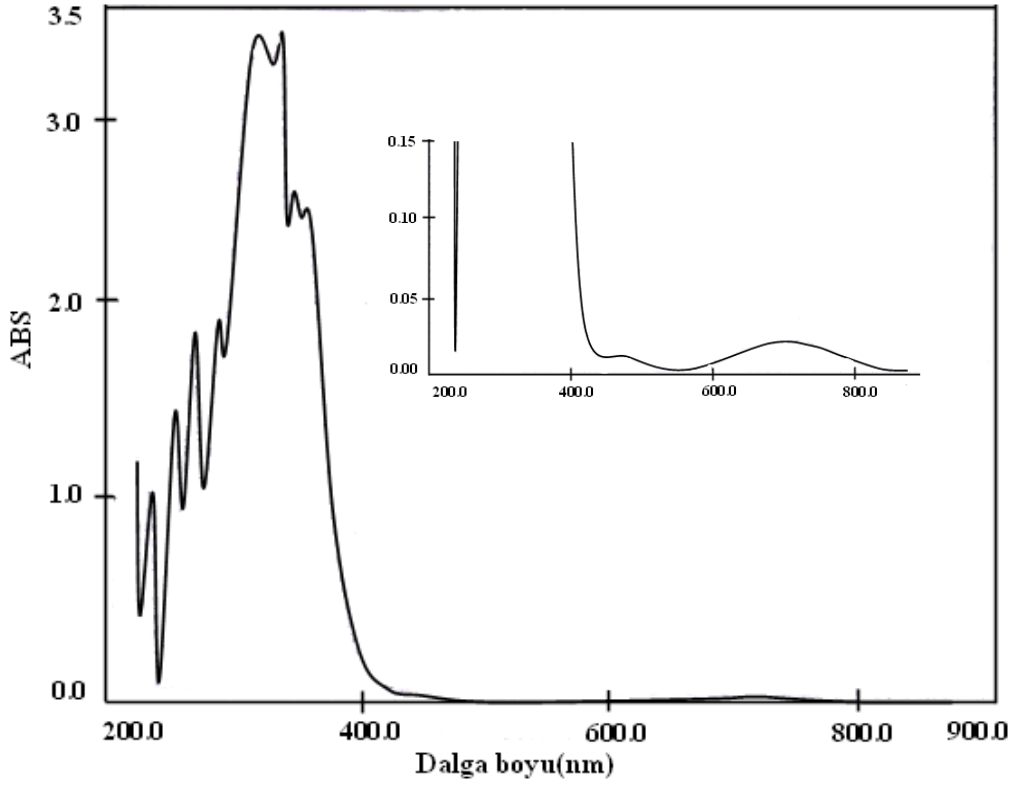
Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil.4.2' de görülmektedir. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinde d^8 elektron dizilişine ve oktahedral geometriye sahip Ni(II) iyonuna ilişkin Tanabe-Sugano Diyagramına göre ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$, ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_{1g}$ ve ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ olmak üzere üç d-d geçişi beklenir (Yeşilel, 2004). UV-Vis spektrumu incelendiğinde bu komplekse ilişkin 341 nm' de gelen pik ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$ geçişi ile ilişkilidir ($\epsilon = 256,3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). 451 nm' de gelen pik ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ geçişi ile ilişkilidir ($\epsilon = 5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). 715 nm' de görülen pik ise ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu geçişe ait ϵ değeri ise $21 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir.

Oktahedral geometrili d^9 yapı $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil.4.3' de görülmektedir. Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 764 nm' de gözlenmiştir. Bu geçişe ilişkin ϵ değeri $38 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir ve ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$ geçişine karşılık geldiği söylenebilir (Özkar ve Tunalı, 1999).

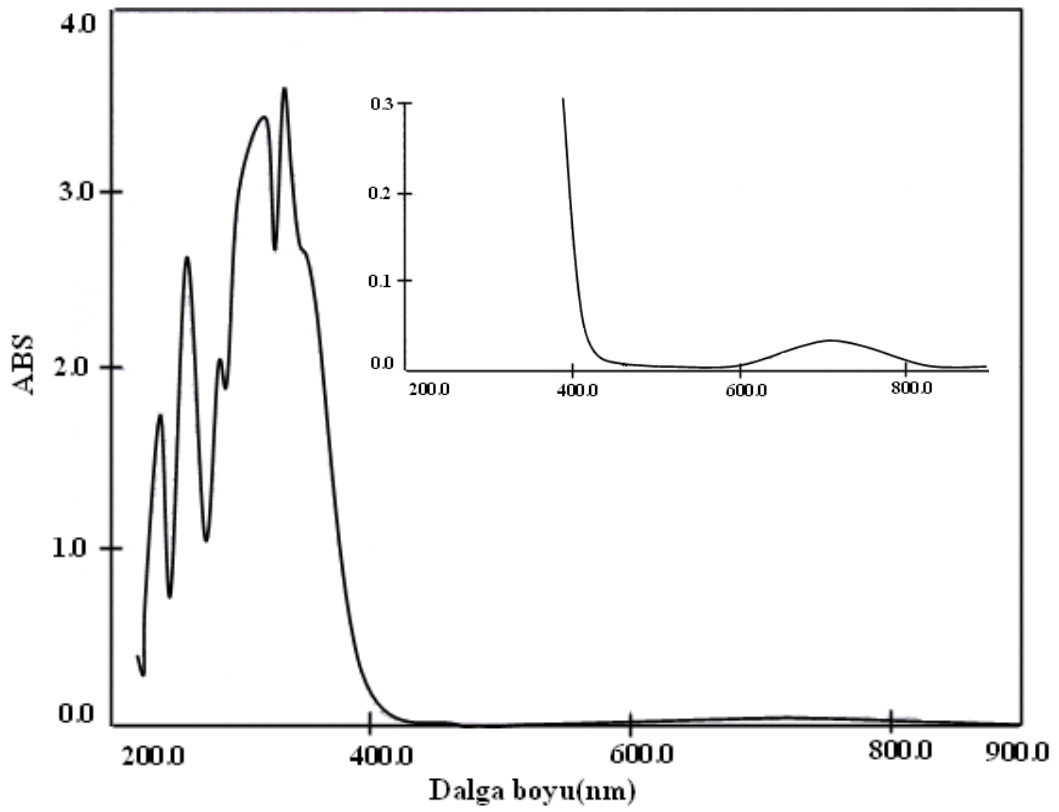
Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil.4.4' de görülmektedir. Oktahedral geometrili ve d^{10} yapı $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin spektrumu incelendiğinde kompleksdeki d-d geçişleri hem spin hem de orbital yasaklıdır. Bu nedenle görünür bölgede bu komplekse ait d-d geçişi gözlenmez.



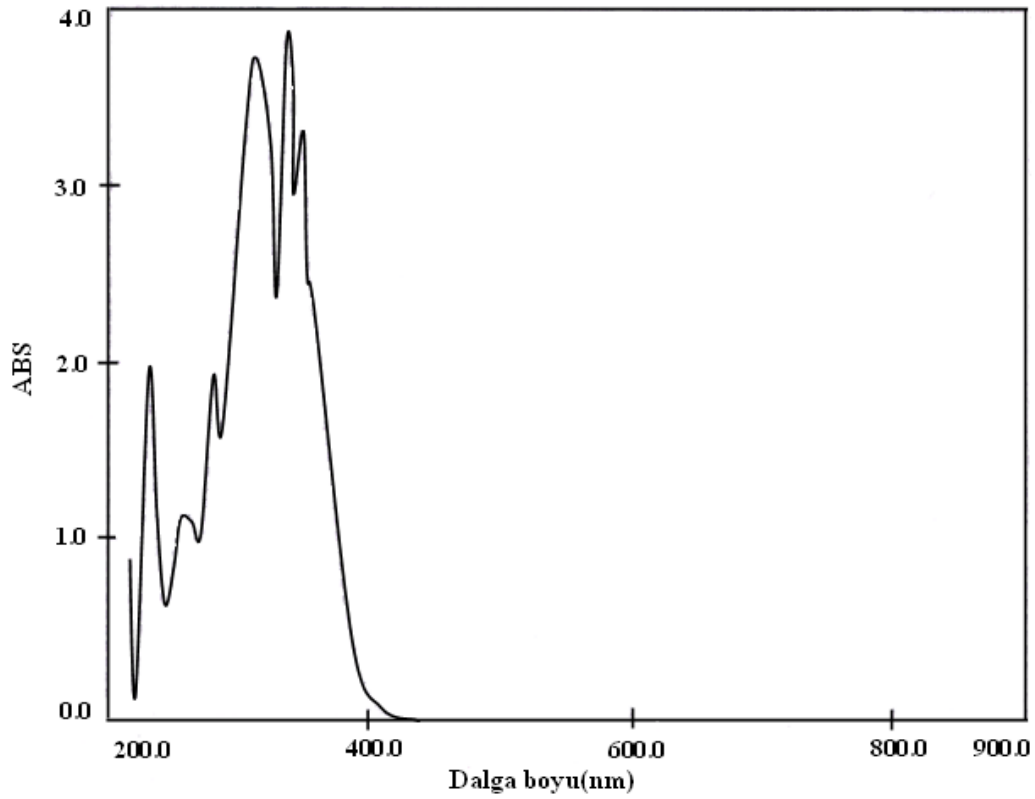
Şekil.4.1. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.2. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin UV-Vİs spektrumu



Şekil.4.3. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.4. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin UV-Vis spektrumu

Çizelge.4.2. Akua metal 3-nitrobenzen Sülfonat komplekslerinin UV-Vis spektrum verileri

Kompleksler	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	d-d geçişleri
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	508	51	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	341 451 715	256,3 5 21	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	764	38	${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	-	-	-

4.1.3. Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Çalışmaları

Komplekslerin deneysel manyetik moment ve molar iletkenlik değerleri Çizelge.4.3' de verilmektedir.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, ve $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksleri için hesaplanan ve ölçülen manyetik moment (μ) değerleri arasında gözlenen küçük farklılıkların nedeni hesaplanan μ değerlerinin sadece spin esaslı olup orbital katkısını içermemesidir. Yüksek spinli ve oktahedral yapılu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinde $e_g^2 t_{2g}^5$ elektron yapısı nedeni ile orbital katkısı bastırılmadığından deneysel μ değeri (4,27 BM), spin (teorik) μ değerinden (3,87 BM) daha yüksek çıkmıştır. Komplekslerin manyetik ölçümleri sonucunda, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin diyamanyetik diğer komplekslerin ise paramanyetik oldukları belirlenmiştir.

Çizelge.4.3. Akua metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik verileri

Kompleksler	d^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)	Λ_M ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	d^7	3	3,87	4,27	167
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	d^8	2	2,83	2,87	186
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	d^9	1	1,73	1,93	205
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	d^{10}	0	0	0	197

İletkenlik ölçümleri sonucunda komplekslerin iletken olduğunu ve 3-nitrobenzensülfonatın komplekslerde tamamlayıcı iyon olarak davrandığını söyleyebiliriz.

4.1.4. IR Çalışmaları

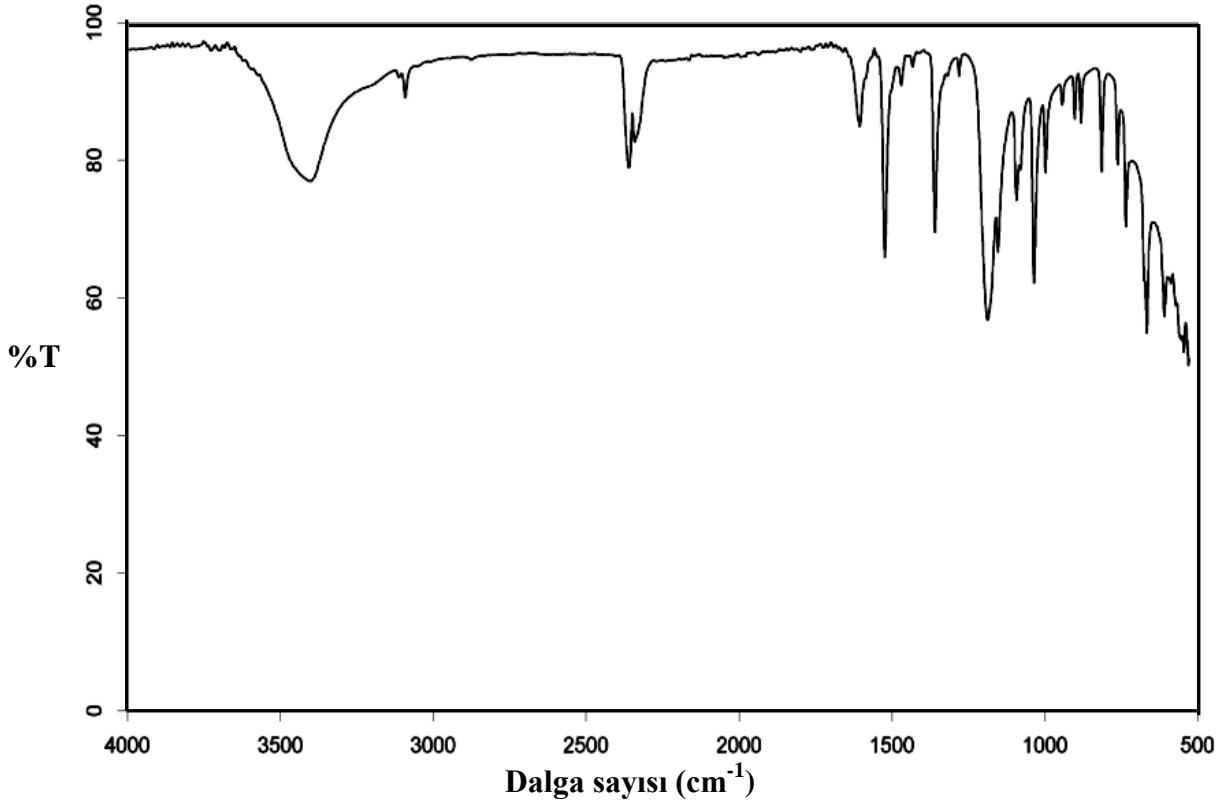
Sentezlenen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ ve $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ komplekslerinin IR spektrumları Şekil.4.5-4.8' de, IR spektrumundan elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait dalga sayısı (cm^{-1}) değerleri Çizelge.4.4' de verilmektedir. Komplekslerin IR spektrumlarında 3-nitrobenzensülfonatlara ait karakteristik pikler görülmektedir.

Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde sırasıyla 3402, 3392, 3389 ve 3393 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar koordine suya ait $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimlerine aittir.

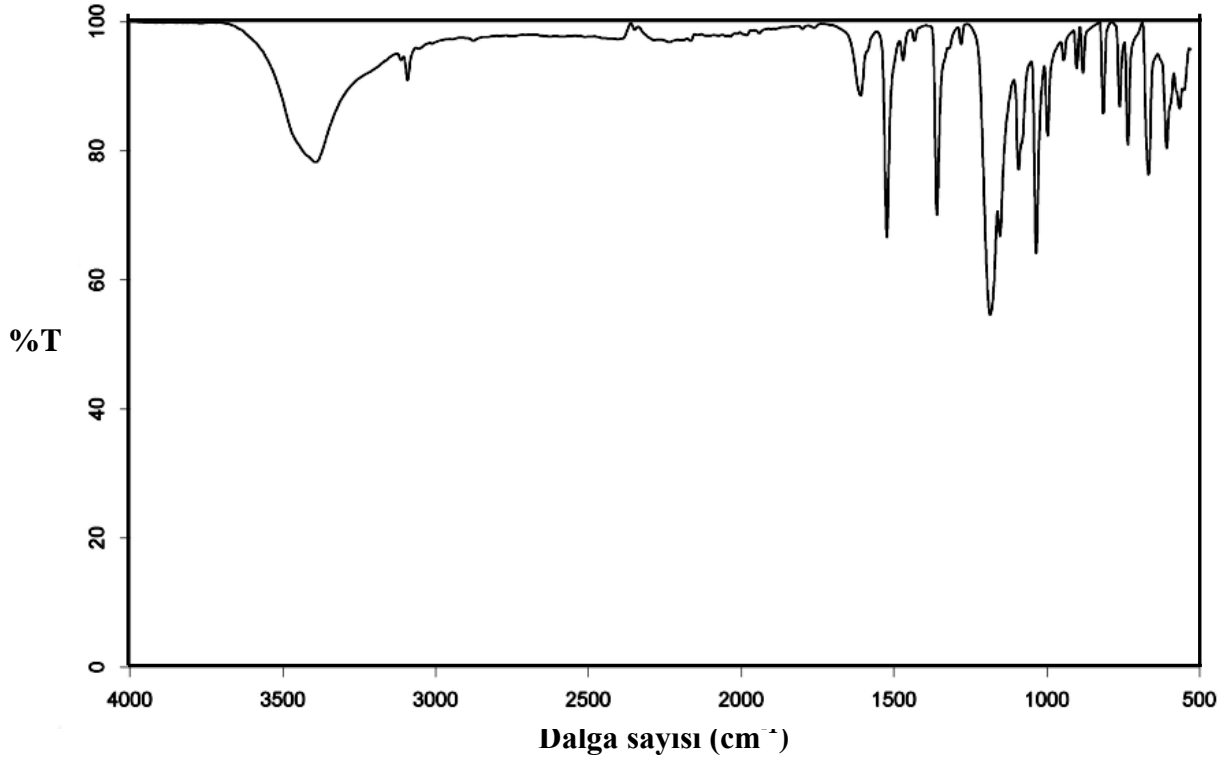
3-nitrobenzensülfonata ait karakteristik $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ ve $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$ gerilme titreşim bandları sırası ile 1080-1000 cm^{-1} ve 1250-1160 cm^{-1} dalga sayısında görülmekte iken $\nu_s(\text{N}=\text{O})$ ve $\nu_{as}(\text{N}=\text{O})$ gerilme titreşim bandları sırası ile 1360-1340 cm^{-1} ve 1540-1510 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir (Erdik, 1993).

Çizelge.4.4. Akua metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin IR spektrum verileri

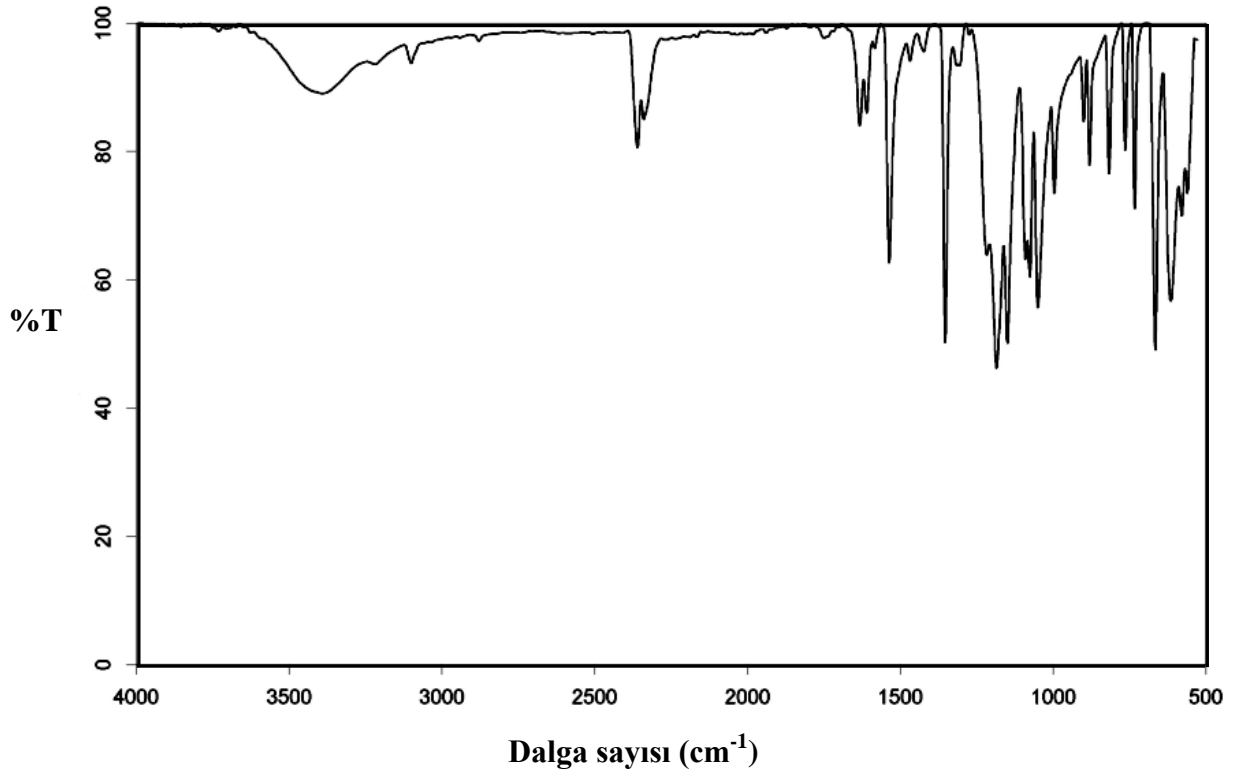
Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{as}(\text{N}=\text{O})$	$\nu_s(\text{N}=\text{O})$	$\nu_s(\text{S}=\text{O})$	$\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	3402	1359ş	1523ş	1035ş	1187ş
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	3392	1359ş	1523ş	1034ş	1185ş
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	3389	1353ş	1536ş	1050ş	1185ş
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$	3393	1357ş	1522ş	1034ş	1178ş



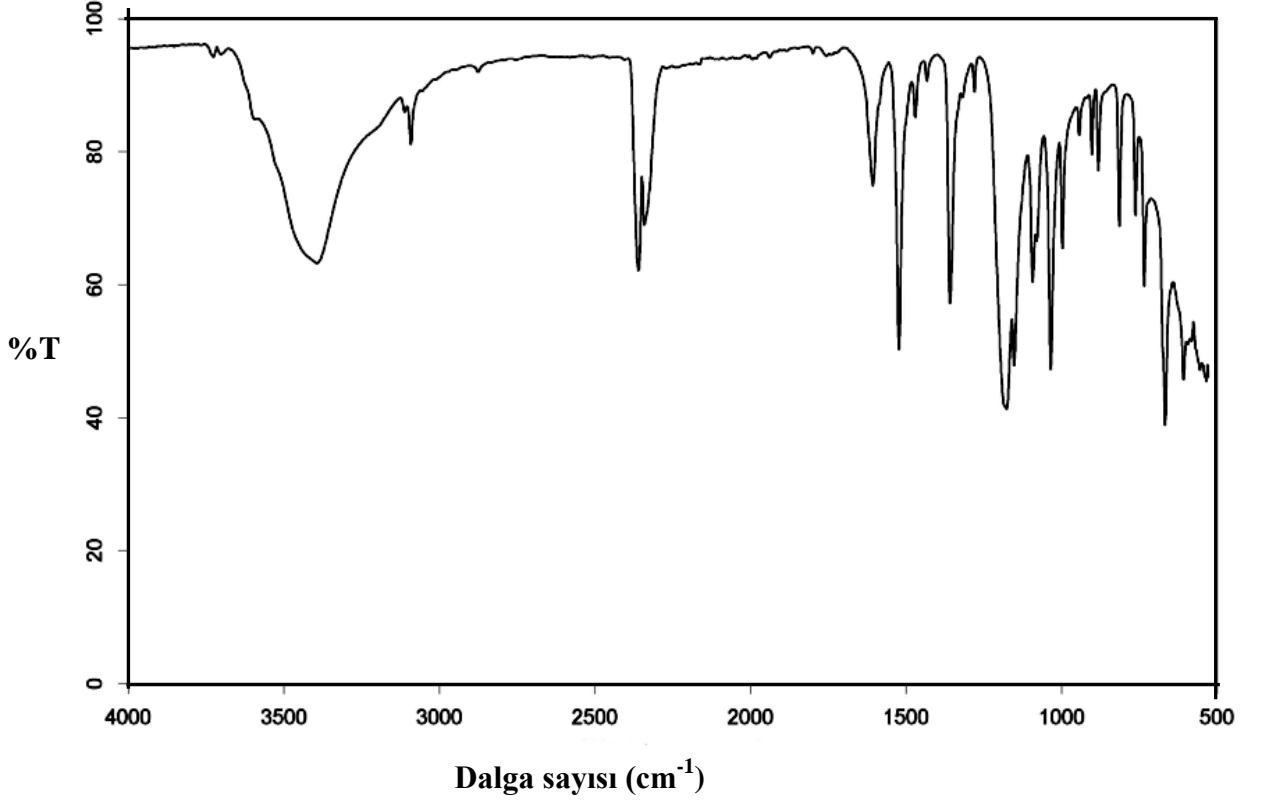
Şekil.4.5. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.6. [Ni(H₂O)₆](3-nbsa)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.7. [Cu(H₂O)₆](3-nbsa)₂ kompleksinin IR spektrumu



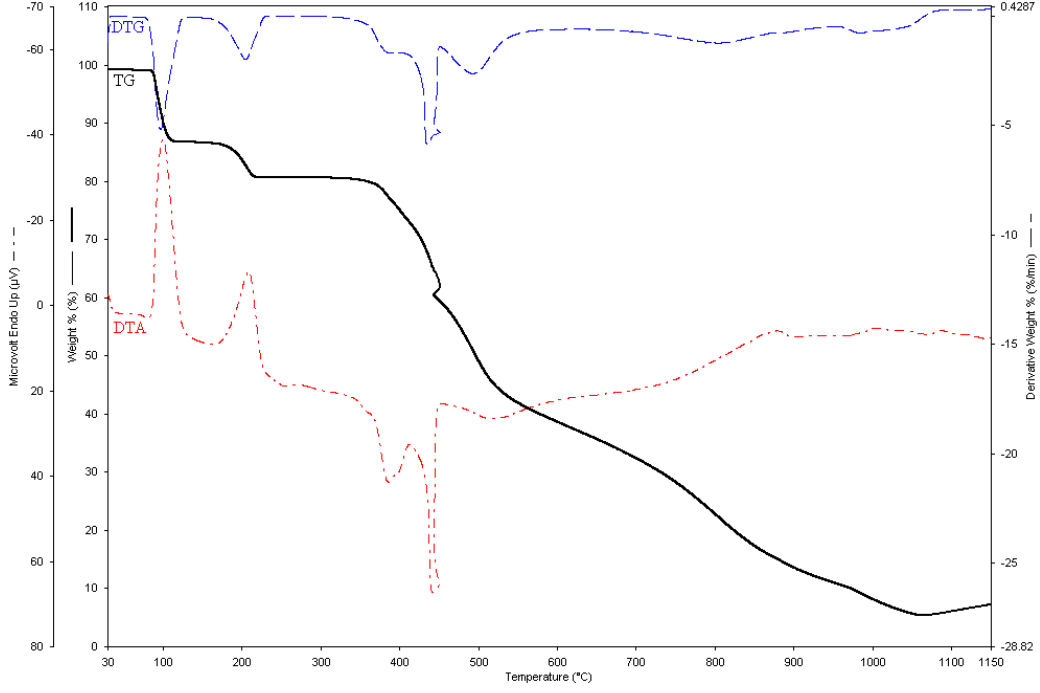
Şekil.4.8. $[Zn(H_2O)_6](3-nbsa)_2$ kompleksinin IR spektrumu

4.1.5. Termik Analiz Çalışmaları

Komplekslerin eş zamanlı TG, DTA ve DTG eğrileri (Şekil.4.9-12) kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Çizelge.4.5' te verildi.

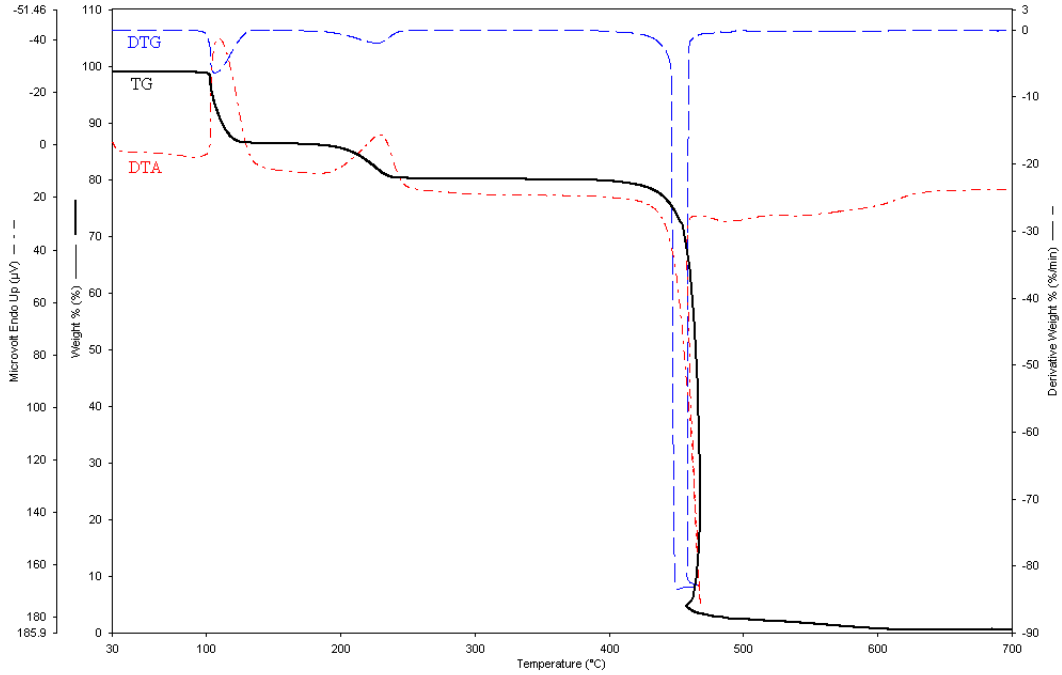
Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde, tüm deneysel kütle kaybı değerleri teorik değerlerle uyumludur.

Şekil.4.9' da verilen $[Co(H_2O)_6](3-nbsa)_2$ kompleksinin termik analiz eğrilerinde, kompleksin 75-140°C sıcaklık aralığında meydana gelen deakuasyon sonucunda 6 mol akua ligantı uzaklaşmaktadır. Susuz kompleks 237-951°C sıcaklık aralığında endotermik ve ekzotermik adımlarla 3-nitrobenzensülfonat bozunmaktadır. Son bozunma ürünü Co metalidir.



Şekil.4.9. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri

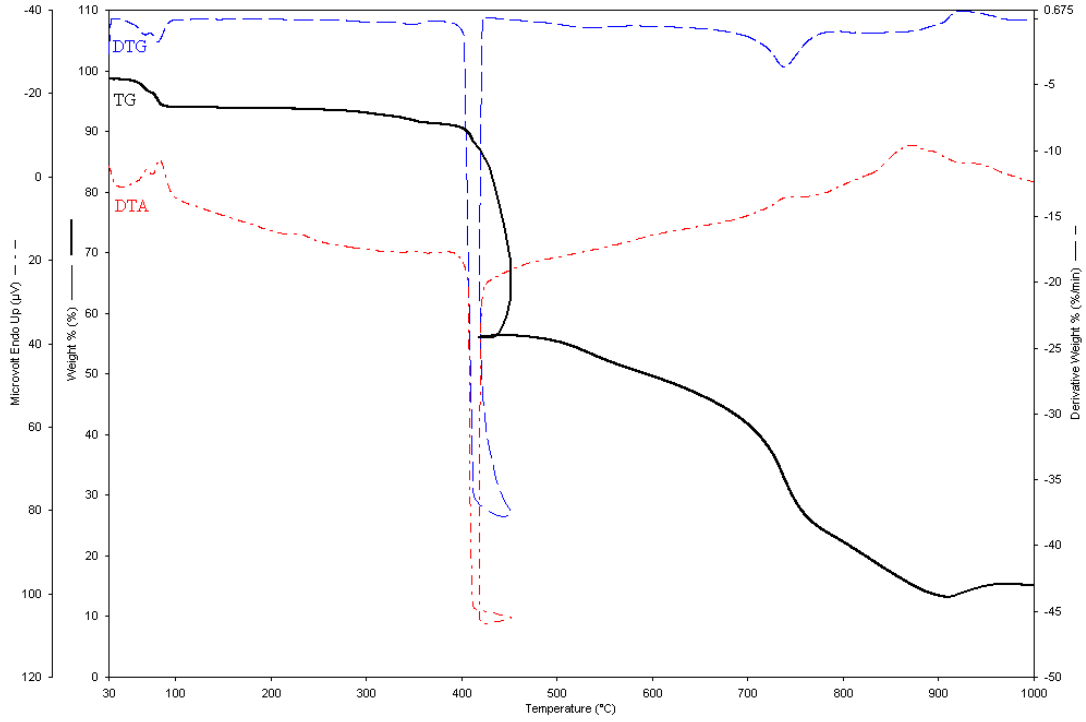
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksine ait termik analiz eğrileri (Şekil.4.10) incelendiğinde ilk bozunma basamağının deakuasyon olduğu görülmektedir. Kompleks 6 mol akua ligantını 90-136°C sıcaklık aralığında endotermik adımla kaybetmektedir. 181-613 °C sıcaklık aralığında susuz kompleksdeki 3-nitrobenzensülfonat ekzotermik ve endotermik adımlarla bozunmaktadır. Son bozunma ürünü Ni metalidir.



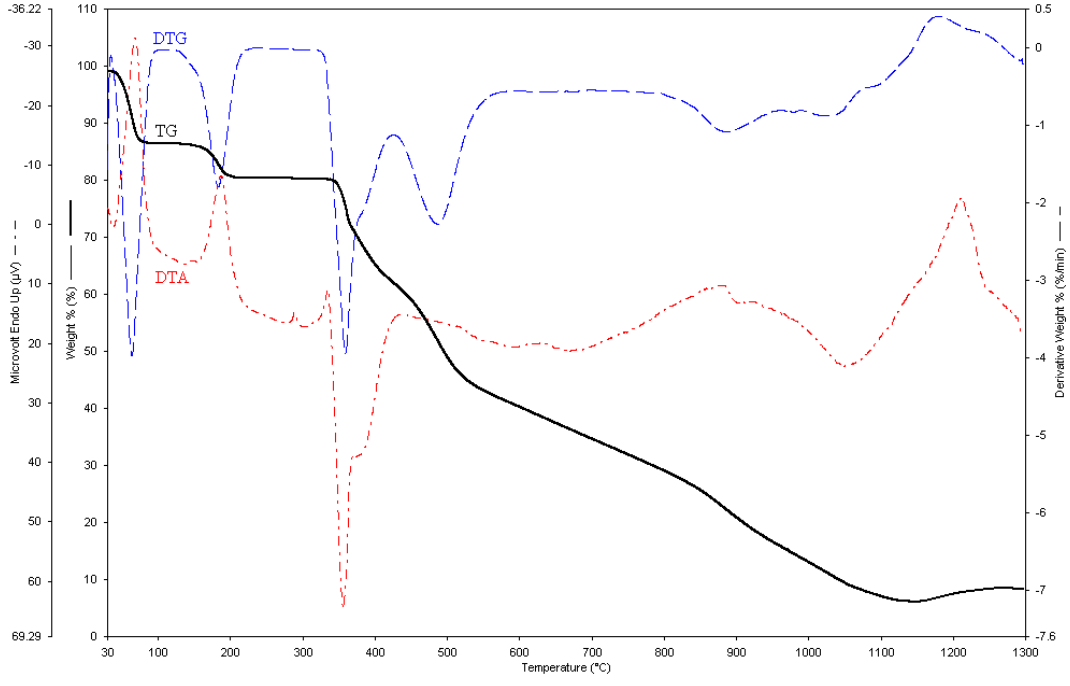
Şekil.4.10. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil.4.11’ de verilen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrilerinde, kompleksin 40-102 °C sıcaklık aralığında deakuasyon sonucu 6 mol akua ligantını kaybettiği görülmektedir. Susuz kompleks 273-830 °C sıcaklık aralığında endotermik ve ekzotermik adımlarla 3-nitrobenzensülfonat bozunmaktadır. Bu bozunmalar sonucu CuO ’ e dönüşüm gerçekleşmektedir.

$\text{Zn}(\text{II})$ kompleksinin ilk bozunma aşamasının deakuasyon olduğu Şekil.4.12’ deki termik analiz eğrilerinden görülmektedir. Kompleks koordine sularını 36-91 °C sıcaklık aralığında endotermik adımlarla kaybetmektedir. 313-1075 °C sıcaklık aralığında susuz kompleksdeki 3-nitrobenzensülfonat ekzotermik ve endotermik adımlarla bozunmaktadır. Son aşamadaki kütle kaybının kaynama noktası 907 °C olan Zn metaline karşılık geldiği düşünülmektedir. Son kalan ürün ise karbon kalıntısıdır.



Şekil.4.11. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri



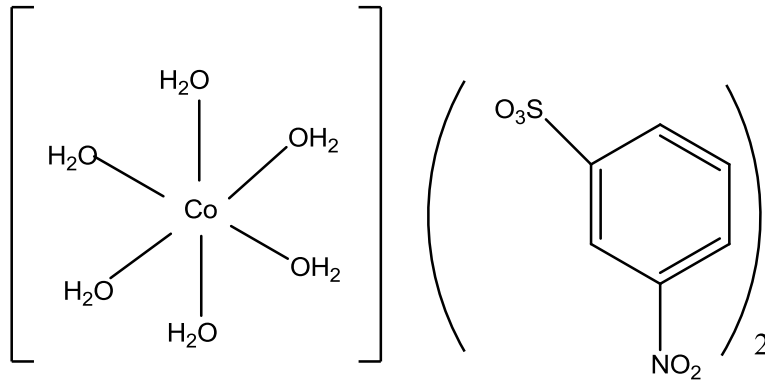
Şekil.4.12. $[Zn(H_2O)_6](3-nbsa)_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Çizelge.4.5. Akua metal 3-nitrobenzenülfonat komplekslerinin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri

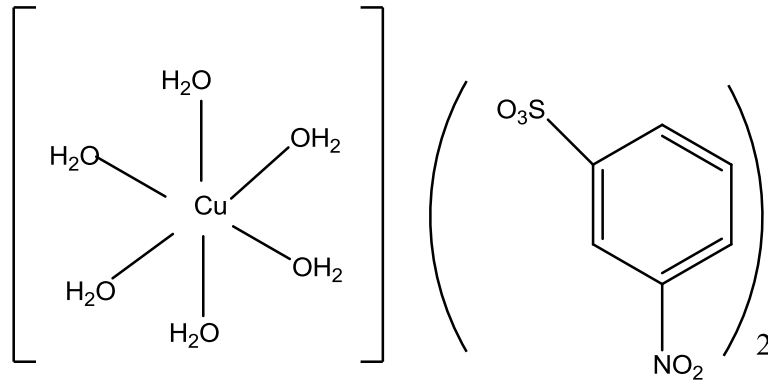
Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (oC)	DTG _{maks.} (°C)	ΔH (J/g)	Ayrılan Grup	Kütle Kaybı %		Top. Kütle Kaybı %		Kalan Kütle		Bozunma Ürünü
					Bulun.	Hesap.	Bulun.	Hesap.	Bulun.	Hesap.	
[Co(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂	75-140	96	727,01	6H ₂ O	18,33	18,88					Co(3-nbsa) ₂
	140-237	205	436,24		6,05						
	332-408	383	-239,36		6,69						
	408-453	434	-347,98		14,63						
	453-629	493	-215,02		17,25						
	629-951	804	276,54		20,96						
	951-1067	1043	53,41		5,56			89,40	89,72	10,62	
[Ni(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂	90-136	107	751,91	6H ₂ O	17,39	18,84					Ni(3-nbsa) ₂
	181-255	226	401,97		6,91						
	389-613	451	-1326,92		64,41			88,71	89,76	11,29	
[Cu(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂	40-102	81	258,74	6H ₂ O	18,59	18,68					Cu(3-nbsa) ₂
	273-462	441	-1229		30,19						
	462-830	737	47,8		29,92						
	830-910	874	332,01		6,12			84,88	85,92	15,18	
[Zn(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂	36-91	63	729,78	6H ₂ O	18,55	18,63					Zn(3-nbsa) ₂
	313-427	359	-1419,9		18,35						
	427-683	487	-102,17		26,29						
	683-976	885	259,45		20,84						
	976-1075	1037			6,68						
	1075-1150	1101	-966,83		1,97			92,68		7,32	

4.1.6. Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

Bu yapılar komplekslerin spektroskopik ve fiziksel özellikleri dikkate alınarak önerilmiştir. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapıları uygun tek kristallerinin elde edilmesi ile kesin olarak belirlenebilir.



Şekil.4.13. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin önerilen yapısı



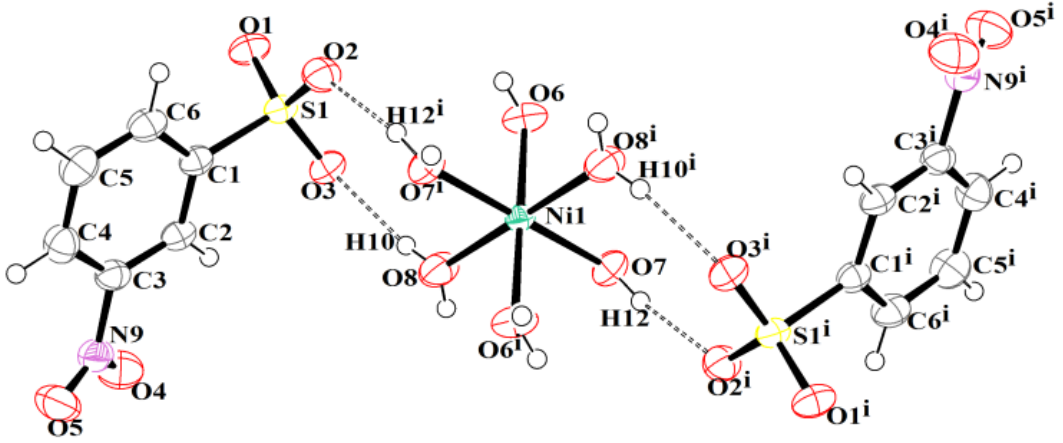
Şekil.4.14. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin önerilen yapısı

4.1.7. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması

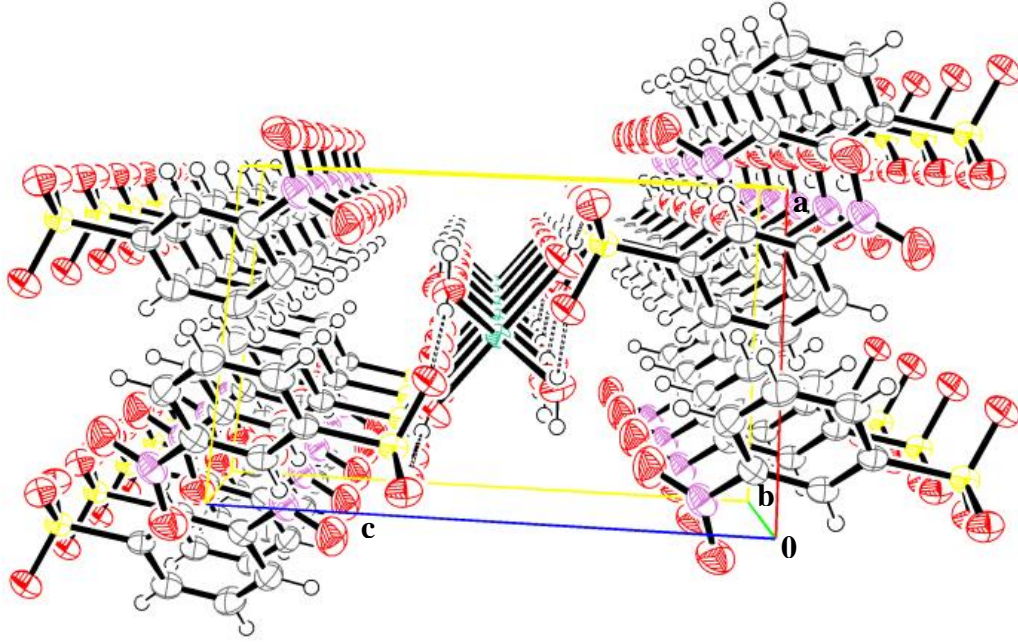
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin kristalografik parametreleri Çizelge.4.6' da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı ve birim hücre yapısının a ve b eksenleri boyunca istiflenmeleri sırasıyla Şekil.4.15 ve 4.16' da verilmiştir. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge.4.7' de yer almaktadır.

Moleküler yapısı Şekil.4.15' de verilen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinde nikel(II) iyonu, 6 mol akua ligandı ile koordine olmuştur. Komplekste nikel(II) iyonu NiO_6 çevresine sahiptir. Metal merkezi tek dişli akua ligantlarının O atomlarından oluşan oktahedral bir geometriye sahiptir. Kompleksin Ni-O(8) bağ uzunluğu 2.04 (13) Å, Ni-O(8)ⁱ bağ uzunluğu 2.04 (13) Å, Ni-O(7)ⁱ bağ uzunluğu 2.04 (12) Å, Ni-O(7) bağ uzunluğu 2.04 (12) Å, Ni-O(6) bağ uzunluğu 2.05 (12) Å, Ni-O(6)ⁱ bağ uzunluğu 2.05 (12) Å değerlerine sahiptir.

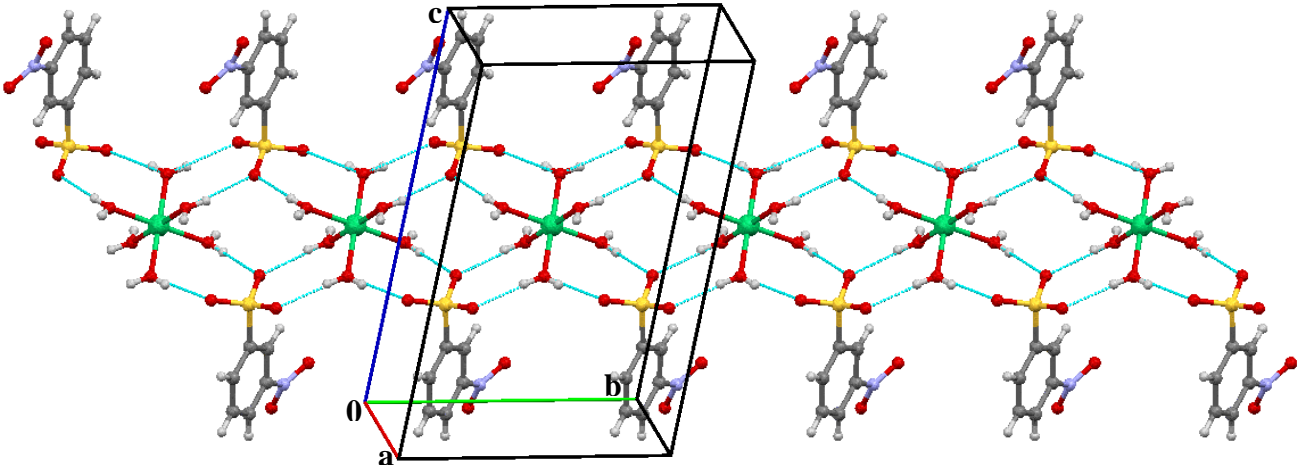
Kompleksin kristal örgüsü H-bağları ile kararlı kalabilmektedir. Kompleks triklinik kristal sistemine sahiptir.



Şekil.4.15. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin moleküler yapısı



(a)



(b)

Şekil.4.16. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin (a) b eksenini boyunca istiflenme şekli
(b) a eksenini boyunca istiflenme şekli

Çizelge.4.6. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin kristalografik verileri

<i>Bileşik</i>	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$		
<i>Molekül formülü</i>	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{S}_2\text{Ni}$		
<i>Molekül ağırlığı (g mol^{-1})</i>	573,13		
<i>Difraktometre</i>	Siemens CCD area-detector		
<i>Radyasyon / Dalgaboyu (Å)</i>	$\text{MoK}_\alpha / 0,71073$		
<i>Sıcaklık (K)</i>	293(2)		
<i>Renk</i>	Yeşil		
<i>Kristal sistemi</i>	Triklinik		
<i>Uzay grubu</i>	P -1		
<i>Birim hücre boyutları</i>			
<i>a (Å)</i>	7.401(6)	<i>α ($^\circ$)</i>	78.565(6)
<i>b (Å)</i>	7.520(6)	<i>β ($^\circ$)</i>	86.183(7)
<i>c (Å)</i>	11.017(9)	<i>γ ($^\circ$)</i>	61.128(6)
<i>Birim hücre hacmi, V (Å^3)</i>	525.91(7)		
<i>Birim hücredeki molekül sayısı, Z</i>	1		
<i>Yoğunluk, d (g cm^{-3})</i>	1.803		
<i>$\theta_{\text{maks.}}$ ($^\circ$)</i>	26.50		
<i>R[I>2σ(I)]</i>	0.022		
<i>wR[I>2σ(I)]</i>	0.056		
<i>S</i>	1,060		

Çizelge.4.7 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)

Bağ uzunlukları(Å)				
Ni(1)-O(8) = 2.04 (13)				Ni(1)-O(7) = 2.04 (12)
Ni(1)-O(8) ^{iv} = 2.04 (13)				Ni(1)-O(6) = 2.05 (12)
Ni(1)-O(7) ^{iv} = 2.04 (12)				Ni(1)-O(6) ^{iv} = 2.05 (12)
Bağ açıları($^\circ$)				
O(8) ^{iv} -Ni(1)-O(8) = 180.00				O(6)-Ni(1)-O(8) ^{iv} = 88.88 (6)
O(7) ^{iv} -Ni(1)-O(8) = 90.27 (6)				O(6)-Ni(1)-O(7) ^{iv} = 90.12 (6)
O(7) ^{iv} -Ni(1)-O(8) ^{iv} = 89.73 (6)				O(6)-Ni(1)-O(7) = 89.88 (6)
O(7)-Ni(1)-O(8) = 89.73 (6)				O(6) ^{iv} -Ni(1)-O(8) = 88.88 (6)
O(7)-Ni(1)-O(8) ^{iv} = 90.27 (6)				O(6) ^{iv} -Ni(1)-O(7) ^{iv} = 89.88 (6)
O(7)-Ni(1)-O(7) ^{iv} = 180.00				O(6) ^{iv} -Ni(1)-O(7) = 90.12 (6)
O(6)-Ni(1)-O(8) = 91.12 (6)				O(6) ^{iv} -Ni(1)-O(6) = 180.00
Hidrojen bağları				
V - H\cdotsA	V - H(Å)	H\cdotsA(Å)	V\cdotsA(Å)	VHA (Açı ($^\circ$))
O(8)-H(7) \cdots O(1) ⁱ	0.76(3)	2.13(3)	2.87(19)	166(3)
O(6)-H(8) \cdots O(2) ⁱⁱ	0.75(3)	2.17(3)	2.88(19)	159(2)
O(7)-H(8) \cdots O(1) ⁱⁱⁱ	0.78(3)	2.05(3)	2.81(18)	165(2)
O(8)-H(10) \cdots O(3)	0.77(3)	2.07(3)	2.84(19)	172(3)
O(6)-H(11) \cdots O(3) ⁱⁱⁱ	0.79(3)	2.02(3)	2.80(18)	170(2)
O(7)-H(12) \cdots O(2) ^{iv}	0.81(3)	2.04(3)	2.83(18)	165(3)

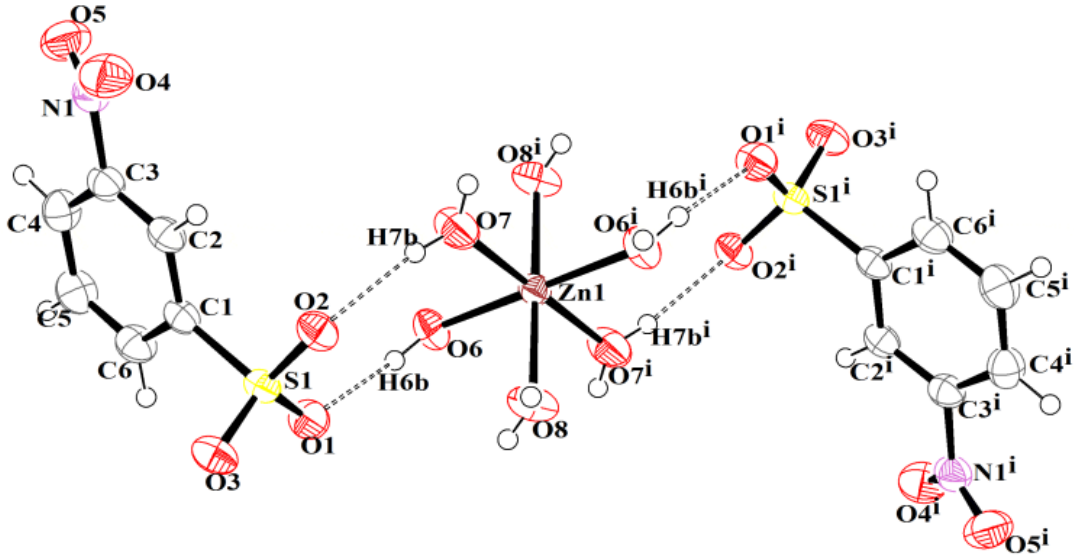
V: verici, H: hidrojen, A: alıcı; simetri kodları: (i) x, y-1, z; (ii) -x+1, -y+2, -z+1; (iii) -x+2, -y+1, -z+1; (iv) -x+1, -y+1, -z+1

4.1.8. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ Kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması

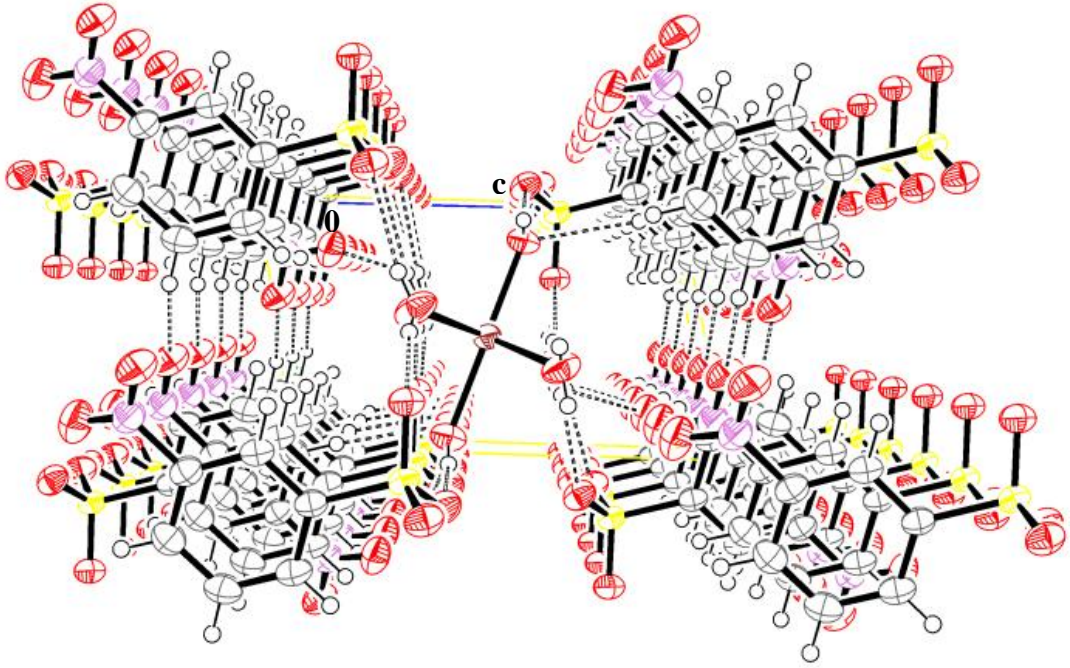
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin kristalografik parametreleri Çizelge.4.8' de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı ve birim hücre yapısı sırasıyla Şekil.4.17 ve 4.18' de verilmiştir. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge.4.9' da yer almaktadır.

Moleküler yapısı Şekil.4.17' de verilen $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinde çinko(II) iyonu, 6 mol akua ligandı ile koordine olmuştur. Kompleksde çinko(II) iyonu ZnO_6 çevresine sahiptir. Metal merkezi tek dişli akua ligantlarının O atomlarından oluşan oktahedral bir geometriye sahiptir. Kompleksin $\text{Zn-O}(6)^i$ bağ uzunluğu 2.06 (12) Å, $\text{Zn-O}(6)$ bağ uzunluğu 2.064 (12) Å, $\text{Zn-O}(7)^i$ bağ uzunluğu 2.07 (14) Å, $\text{Zn-O}(7)$ bağ uzunluğu 2.07 (14) Å, $\text{Zn-O}(8)$ bağ uzunluğu 2.09 (14) Å, $\text{Zn-O}(6)^i$ bağ uzunluğu 2.09 (14) Å değerlerine sahiptir.

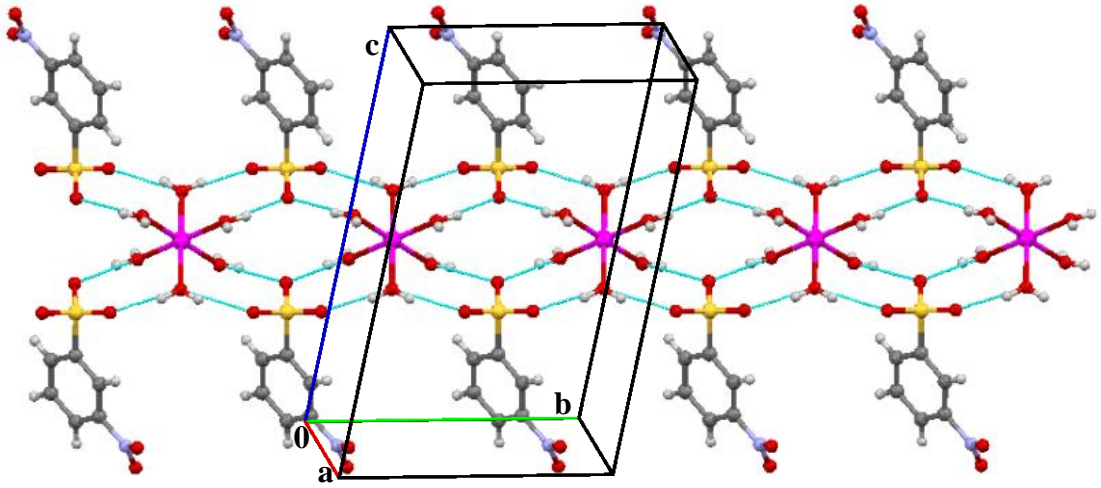
Kompleksin kristal örgüsü H-bağları ile kararlı kalabilmektedir. Kompleks triklinik sistemde kristallenmiştir.



Şekil.4.17. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin moleküler yapısı(i: -x+1)



(a)



(b)

Şekil.4.18. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin (a) a eksenini boyunca istiflenme şekli
(b) b eksenini boyunca istiflenme şekli

Çizelge.4.8. [Zn(H₂O)₆](3-nbsa)₂ kompleksinin kristalografik verileri

Bileşik	[Zn(H ₂ O) ₆](3-nbsa) ₂		
Molekül formülü	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₁₆ S ₂ Zn		
Molekül ağırlığı (g mol⁻¹)	579,81		
Difraktometre	Siemens CCD area-detector		
Radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK _α / 0,71073		
Sıcaklık (K)	293(2)		
Renk	Beyaz		
Kristal sistemi	Triklinik		
Uzay grubu	P -1		
	Birim hücre boyutları		
a (Å)	7.40(5)	α (°)	78.33(6)
b (Å)	7.53(5)	β (°)	85.69(6)
c (Å)	11.09(8)	γ (°)	61.04(5)
Birim hücre hacmi, V (Å³)	530.03(6)		
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	1		
Yoğunluk, d (g cm⁻³)	1.81		
θ_{maks.} (°)	26.49		
R[I>2σ(I)]	0.02		
wR[I>2σ(I)]	0.06		
S	1.09		

Çizelge.4.9. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)

Bağ uzunlukları (Å)				
$\text{Zn}(1)\text{-O}(6)^i = 2.06$ (12)	$\text{Zn}(1)\text{-O}(7) = 2.07$ (14)			
$\text{Zn}(1)\text{-O}(6) = 2.06$ (12)	$\text{Zn}(1)\text{-O}(8) = 2.09$ (14)			
$\text{Zn}(1)\text{-O}(7)^i = 2.07$ (14)	$\text{Zn}(1)\text{-O}(6)^i = 2.09$ (14)			
Bağ açıları ($^\circ$)				
$\text{O}(6)\text{-Zn}(1)\text{-O}(6)^i = 180.00$ (7)	$\text{O}(8)\text{-Zn}(1)\text{-O}(6) = 89.84$ (6)			
$\text{O}(7)^i\text{-Zn}(1)\text{-O}(6)^i = 90.99$ (6)	$\text{O}(8)\text{-Zn}(1)\text{-O}(7)^i = 89.39$ (7)			
$\text{O}(7)^i\text{-Zn}(1)\text{-O}(6) = 89.01$ (6)	$\text{O}(8)\text{-Zn}(1)\text{-O}(7) = 90.61$ (7)			
$\text{O}(7)\text{-Zn}(1)\text{-O}(6)^i = 89.01$ (6)	$\text{O}(8)^i\text{-Zn}(1)\text{-O}(6)^i = 89.84$ (6)			
$\text{O}(7)\text{-Zn}(1)\text{-O}(6) = 90.99$ (6)	$\text{O}(8)^i\text{-Zn}(1)\text{-O}(6) = 90.16$ (6)			
$\text{O}(7)\text{-Zn}(1)\text{-O}(7)^i = 180.00$	$\text{O}(8)^i\text{-Zn}(1)\text{-O}(7)^i = 90.61$ (7)			
$\text{O}(8)\text{-Zn}(1)\text{-O}(6)^i = 90.16$ (6)	$\text{O}(8)^i\text{-Zn}(1)\text{-O}(7) = 89.39$ (7)			
Hidrojen bağları				
V - H\cdotsA	V - H (Å)	H\cdotsA (Å)	V\cdotsA (Å)	VHA (Açı ($^\circ$))
$\text{O}(7)\text{-H}(7\text{B})\cdots\text{O}(2)$	0.82(3)	2.02(3)	2.83(2)	170(3)
$\text{O}(8)\text{-H}(8\text{B})\cdots\text{O}(1)^i$	0.72(3)	2.18(3)	2.86(2)	159(3)
$\text{O}(7)\text{-H}(7\text{A})\cdots\text{O}(3)^{ii}$	0.77(3)	2.12(3)	2.87(2)	165(3)
$\text{O}(6)\text{-H}(6\text{B})\cdots\text{O}(1)$	0.83(3)	2.02(3)	2.82(19)	164(3)
$\text{O}(8)\text{-H}(8\text{A})\cdots\text{O}(2)^{iii}$	0.72(3)	2.08(3)	2.79(2)	172(3)
$\text{O}(6)\text{-H}(6\text{A})\cdots\text{O}(3)^{iv}$	0.76(3)	2.07(3)	2.82(2)	166(3)

V: verici, H: hidrojen, A: alıcı; simetri kodları: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$

4.2. Etilendiamin metal 3-Nitrobenzensülfonat Kompleksleri

Bu bölümde incelenecek kompleksler aşağıda verilmiştir.

- [Co(H₂O)₂(en)₂](3-nbsa)₂.H₂O : diakuabis(etilendiamin)kobalt(II) 3-nitrobenzensülfonat hidrat
- [Ni(en)₃](3-nbsa)₂ : tris(etilendiamin)nikel(II) 3-nitrobenzensülfonat
- [Cu(H₂O)₂(en)₂](3-nbsa)₂ : diakuabis(etilendiamin)bakır(II) 3-nitrobenzensülfonat
- [Zn(H₂O)₂(en)₂](3-nbsa)₂ : bis(etilendiamin)çinko(II) 3-nitrobenzensülfonat dihidrat

4.2.1.Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge.4.10' da verilmiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde teorik değerler ile deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir. Elementel ve termik analiz sonuçlarına göre Co(II) kompleksi birim formülünde 2 mol etilendiamin, 1 mol akua ligantı, 2 mol 3-nitrobenzensülfonat ve 1 mol kristal suyu; Ni(II) kompleksi birim formülünde 3 mol etilendiamin ve 2 mol 3-nitrobenzensülfonat; Cu(II) kompleksi birim formülünde 2 mol akua, 2 mol etilendiamin ve 2 mol 3-nitrobenzensülfonat; Zn(II) kompleksi birim formülünde 2 mol etilendiamin, 2 mol akua ligantı ve 2 mol 3-nitrobenzensülfonat ve bulunmaktadır.

Çizelge.4.10. Etilendiamin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin renk ve elementel analiz sonuçları

Kompleksler	Renk	Molekül Ağırlığı gr/mol	Deneysel (hesaplanan)			
			%C	%H	%N	%S
[Co(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O	pembe	639,52	30,05 (29,00)	5,04 (4,91)	13,14 (13,17)	10,03 (10,20)
[Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂	yeşil	645,63	33,50 (33,54)	5,31 (4,91)	17,36 (17,46)	9,94 (9,97)
[Cu(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂	açık yeşil	626,12	30,69 (30,03)	4,83 (4,03)	13,42 (14,03)	10,24 (10,79)
[Zn(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂	beyaz	643,95	29,84 (30,73)	4,69 (4,41)	13,05 (13,44)	9,95 (10,11)

* Parantez içindeki değerler teorik değerlerdir.

4.2.2. UV-Vis Çalışmaları

Sentezlenen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ ve $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ komplekslerinin UV-Vis spektrumları 10^{-3} M ' lik sulu çözeltileri hazırlanarak Bölüm. III de verilen şartlarda alınmıştır. UV-Vis çalışmalarına ilişkin veriler Çizelge.4.11' de özetlenmiştir.

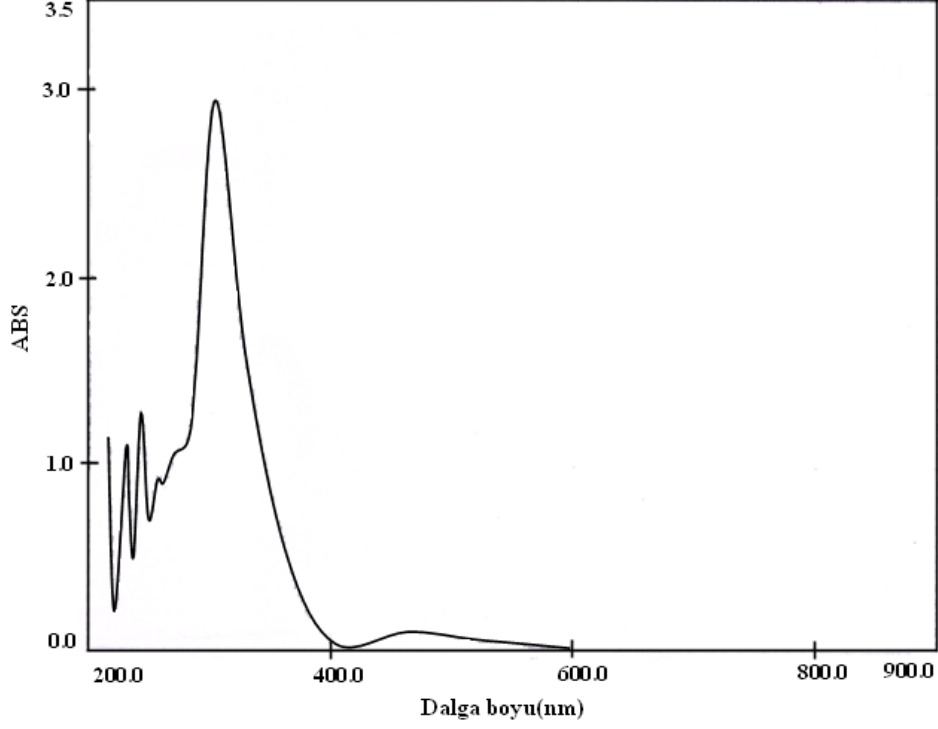
Komplekslerin dalga boyuna (nm) karşı absorpsiyon (ABS) kaydedildiği UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 200-300 nm aralığında yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 300-800 nm aralığında da düşük şiddetli ve yayvan d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir.

Co(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil.4.19) d-d geçişine ilişkin üç pik gözlenmelidir. Ancak d^7 elektron dizilişi ile ilgili Tanabe-Sugano diyagramı incelenirse, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ve ${}^4\text{A}_{2g}$ terimlerinin kesiştiği Δ_0/B enerji değeri, bu kesişme noktasının Δ_0/B değeri ile aynı veya yakın olan komplekslerde üç yerine iki geçişin olabileceği anlaşılır. Ayrıca ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ geçişi t_{2g} orbitallerinden iki elektronun birden e_g orbitallerine geçişi anlamına geldiği için olasılığı dolayısı ile şiddeti düşüktür, çoğu zaman diğer bandların altında kalır ve gözlenmez. Ayrıca ligant alanının şiddetine bağlı olarak üç geçişten en düşük enerjili olan IR bölgeye, en yüksek enerjili olan da UV bölgeye kayabilir. Bu nedenle Şekil.4.19' da Co(II) komplekse ait UV-Vis spektrumunda, 466 nm' de d-d geçişine ait tek pik gözlenmektedir ve bu geçişe ait ϵ değeri $74 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir. Bu bandın ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir (Yeşilel, 2002).

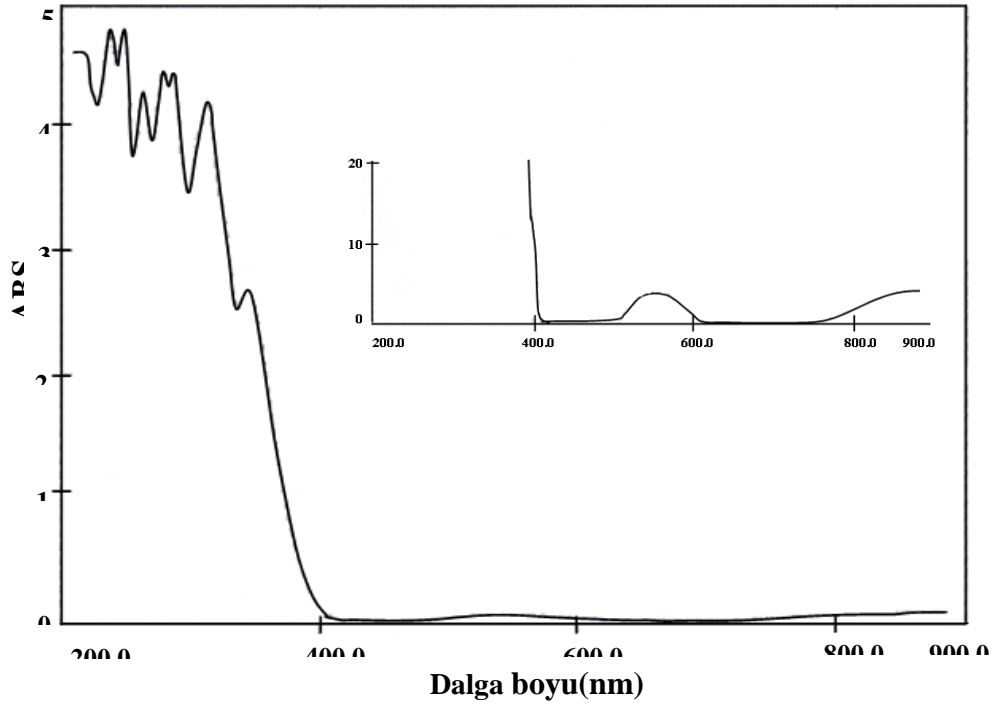
Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil. 4.20' de görülmektedir. $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinde d^8 elektron dizilişine ve oktahedral geometriye sahip Ni(II) iyonuna ilişkin Tanabe-Sugano Diyagramına göre ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ve ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ olmak üzere üç d-d geçişi beklenir (Yeşilel, 2002). UV-Vis spektrumu incelendiğinde bu komplekse ilişkin 345 nm' de gelen pik ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ geçişi ile ilişkilidir ($\epsilon=261,8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). 543 nm' de gelen pik ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ geçişi ile ilişkilidir ($\epsilon=66 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). 788 nm' de görülen tamamlanmamış pik ise ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu geçişe ait ϵ değeri ise $25 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir.

Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil.4.21' de görülmektedir. Oktahedral geometrili d^9 yapı $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin UV-Vis spektrumuna ait d-d geçişi 566 nm' de gözlenmiştir. Bu geçişe ilişkin ϵ değeri $62 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir ve ${}^3\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{E}_g$ geçişine karşılık geldiği söylenebilir (Özkar ve Tunalı, 1999).

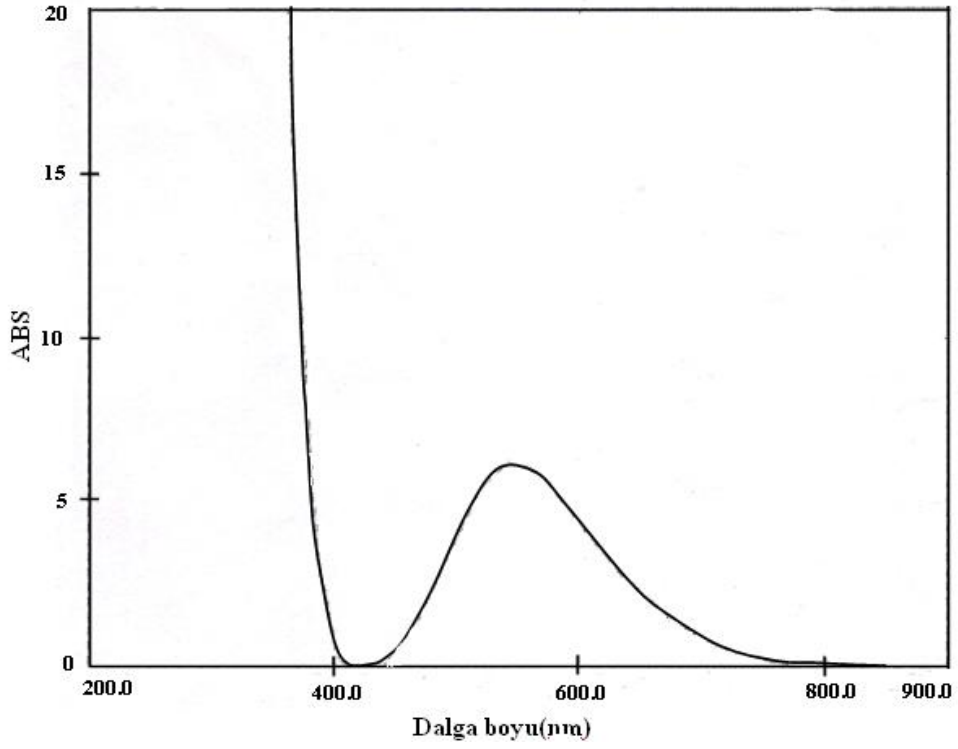
Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil.4.22' de görülmektedir. Oktahedral geometrili ve d^{10} yapılı $[Zn(en)_2](3-nbsa)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin spektrumu incelendiğinde kompleksdeki d-d geçişleri hem spin hem de orbital yasaklıdır. Bu nedenle görünür bölgede bu komplekse ait d-d geçişi gözlenmez.



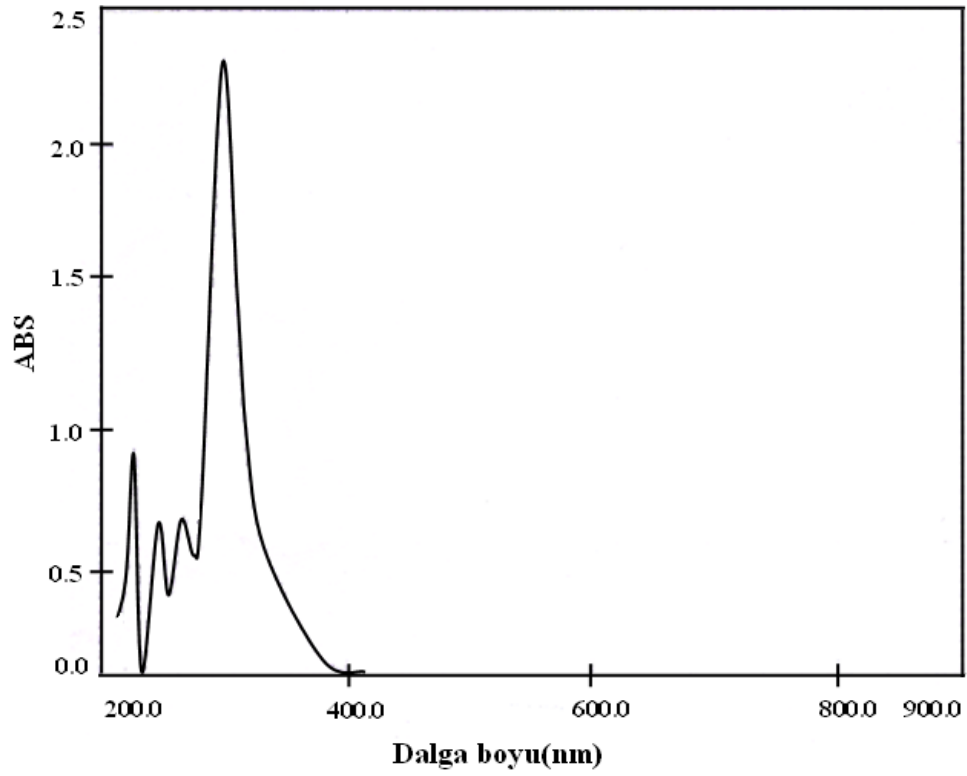
Şekil.4.19. $[Co(H_2O)_2(en)_2](3-nbsa)_2 \cdot H_2O$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.20. $[Ni(en)_3](3-nbsa)_2$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.21. [Cu(H₂O)₂(en)₂](3-nbsa)₂ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.22. [Zn(H₂O)₂(en)₂](3-nbsa)₂ kompleksinin UV-Vis spektrumu

Çizelge.4.11. Etilendiamin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin UV-Vis verileri

Kompleksler	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	d-d geçişleri
$[Co(H_2O)_2(en)_2](3-nbsa)_2.H_2O$	466	74	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
$[Ni(en)_3](3-nbsa)_2$	345	261,8	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
	543	66	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
	788	25	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
$[Cu(H_2O)_2(en)_2](3-nbsa)_2$	566	62	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$
$[Zn(H_2O)_2(en)_2](3-nbsa)_2$	-	-	-

4.2.3. Manyetik Duyarlık ve İletkenlik Çalışmaları

Komplekslerin deneysel manyetik moment ve molar iletkenlik değerleri Çizelge.4.12' de verilmiştir. Manyetik moment değerlerinin yer aldığı Çizelge.4.12' de, hesaplanan ve ölçülen μ değerleri arasında küçük farklılıkların olduğu görülmektedir. Bunun nedeni hesaplanan μ değerlerinin sadece spin esaslı olup orbital katkısını içermemesidir.

Komplekslerin manyetik çalışmaları sonucunda Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin beklenildiği gibi paramanyetik oldukları, Zn(II) kompleksinin de diyamanyetik olduğu tespit edilmiştir.

İletkenlik ölçümleri sonucunda komplekslerin iletken olduğu gözlemlendi. Bunun sonucunda da 3-nbsa ligantının tamamlayıcı iyon olarak davrandığı düşünülmektedir.

Çizelge.4.12. Etilendiamin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik verileri

Kompleksler	d^x	n	Teorik $\mu_s(BM)$	Deneysel $\mu(BM)$	Λ_M (Scm^2mol^{-1})
$[Co(H_2O)_2(en)_2](3-nbsa)_2.H_2O$	d^7	1	1,73	1,65	280
$[Ni(en)_3](3-nbsa)_2$	d^8	2	2,83	2,65	226
$[Cu(H_2O)_2(en)_2](3-nbsa)_2$	d^9	1	1,73	1,87	178
$[Zn(H_2O)_2(en)_2](3-nbsa)_2$	d^{10}	0	0	0	292

4.2.4. IR Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları 4000-500 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Komplekslerin dalga sayısına (cm^{-1}) karşı %T (transmittans=geçirgenlik)' nin kaydedildiği IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bantları belirlenerek, komplekslerin yapıları ile spektrumlar arasında ilişki kurulmaya çalışıldı. 3-nitrobenzensülfonat ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) karışık ligantlı (etilendiamin) komplekslerin IR spektrumları Çizelge.4.13' de verilmiştir.

Co(II) kompleksinin IR spektrumunda 3498 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{OH})$ titreşim bandı koordine suya ve kristal suya ait iken Zn(II) kompleksinde 3443 cm^{-1} gözlenen $\nu(\text{OH})$ titreşim bandı kristal suya aittir. Cu(II) kompleksinde 3499 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{OH})$ titreşim bandı ise koordine suya aittir.

Etilendiamin ligantına ait $\nu(\text{NH})$ (3450-3200 cm^{-1}) karakteristik pikleri mevcuttur (Erdik, 1998).

Sentezlenen Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerin spektrumlarında $\nu_s(\text{NH})$ ve $\nu_{as}(\text{NH})$ titreşim bandlarının daha düşük değerlere kayması etilendiamin ligantının metale koordine olduğunu göstermektedir.

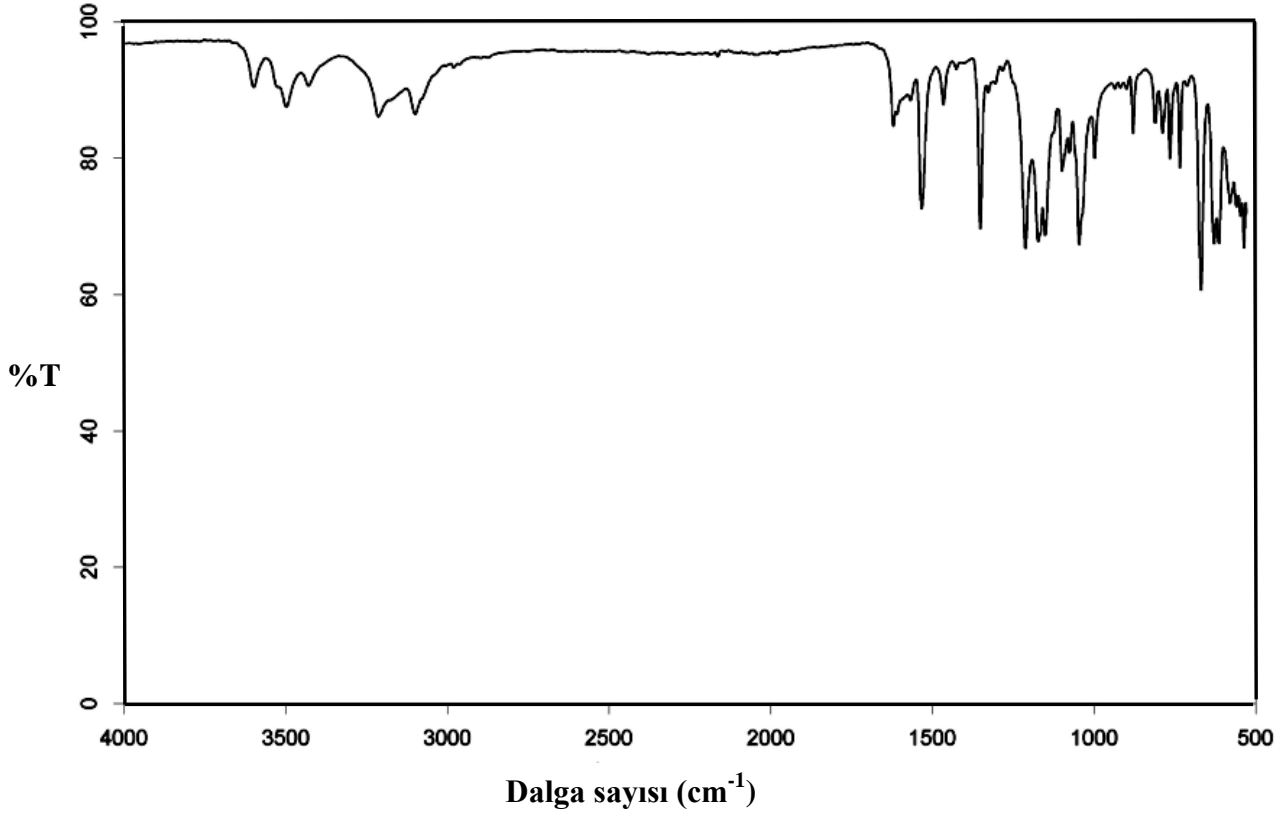
Komplekslerde 3-nitrobenzensülfonata ait karakteristik $\nu_s(\text{S=O})$ ve $\nu_{as}(\text{S=O})$ gerilme titreşim bandları sırası ile 1080-1000 cm^{-1} ve 1250-1160 cm^{-1} dalga sayısında görülmekte iken, $\nu_s(\text{N=O})$ ve $\nu_{as}(\text{N=O})$ gerilme titreşim bandları sırası ile 1360-1340 cm^{-1} ve 1540-1510 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir(Erdik, 1998).

3-nitrobenzensülfonatın karakteristik gerilme titreşimlerinde kayma meydana gelmemesi tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresinin dışında kaldığını göstermektedir.

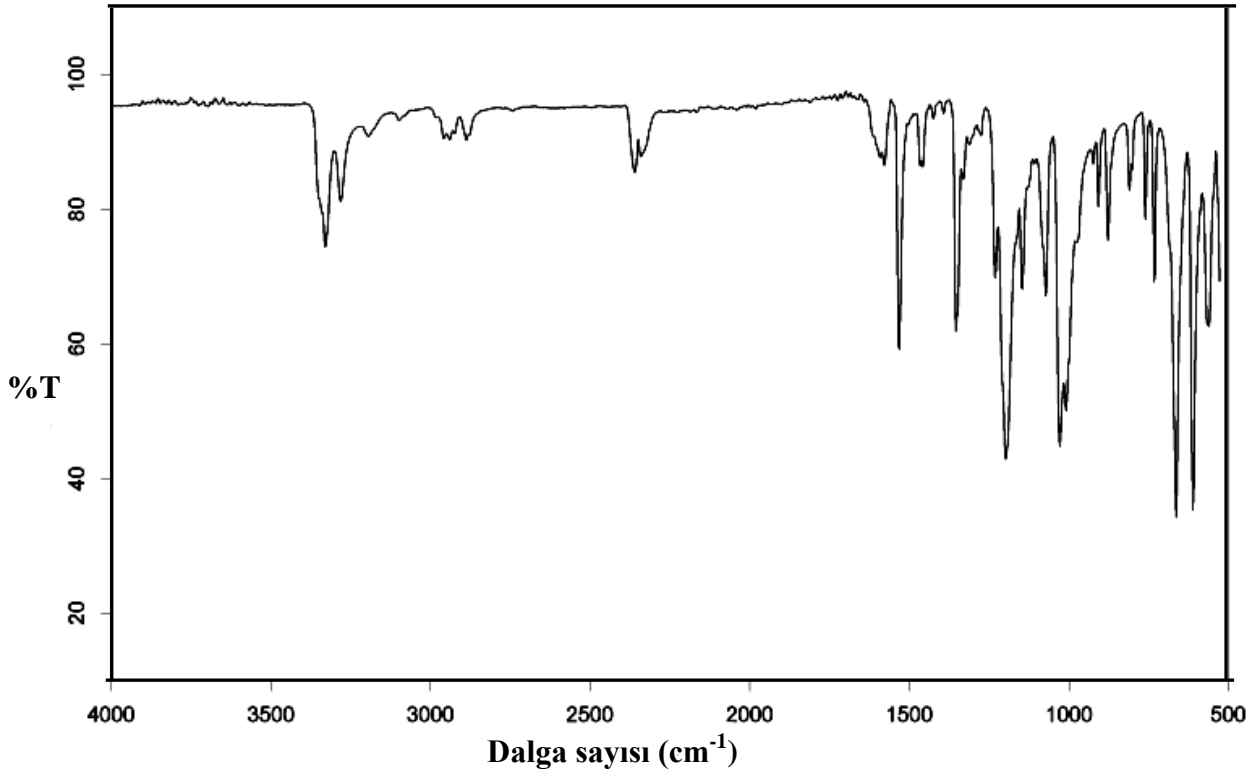
Çizelge.4.13. Etilendiamin metal 3-nitrobenzenülfonat komplekslerinin IR spektrum verileri

Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu_s(\text{NH})$	$\nu_{as}(\text{NH})$	$\nu_s(\text{N=O})$	$\nu_{as}(\text{N=O})$	$\nu_s(\text{S=O})$	$\nu_{as}(\text{S=O})$	$\nu(\text{C-S})$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3498	3213 3099	1568o	1351o	1533ş	1097	1171ş	669z
$[\text{Ni}(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$	-	3328ş 3281	1578o	1351o	1531ş	1072	1197ş	664z
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$	3499	3324ş 3265	1585o	1353o	1527ş	1085	1196ş	671z
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$	3443	3346ş 3285	1588o	1353o	1528ş	1085	1198ş	670z

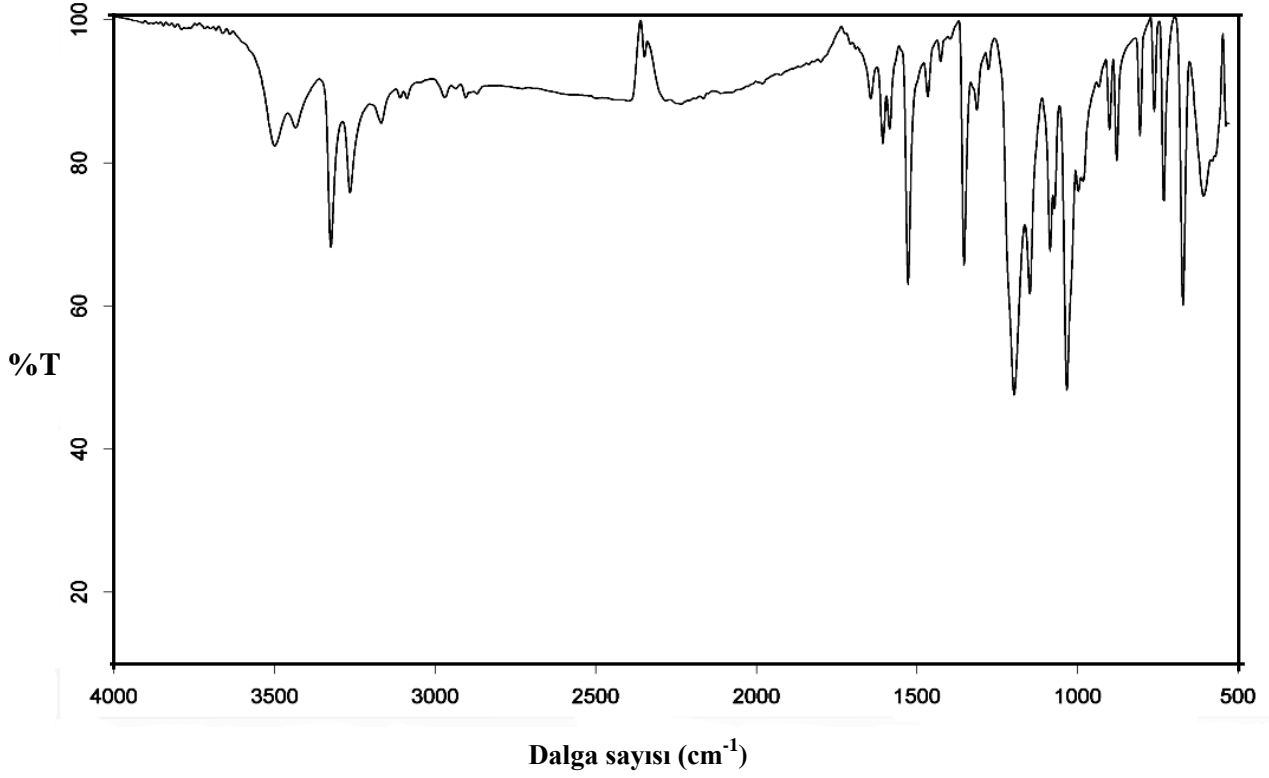
o: orta, ş:şiddetli, z:zayıf



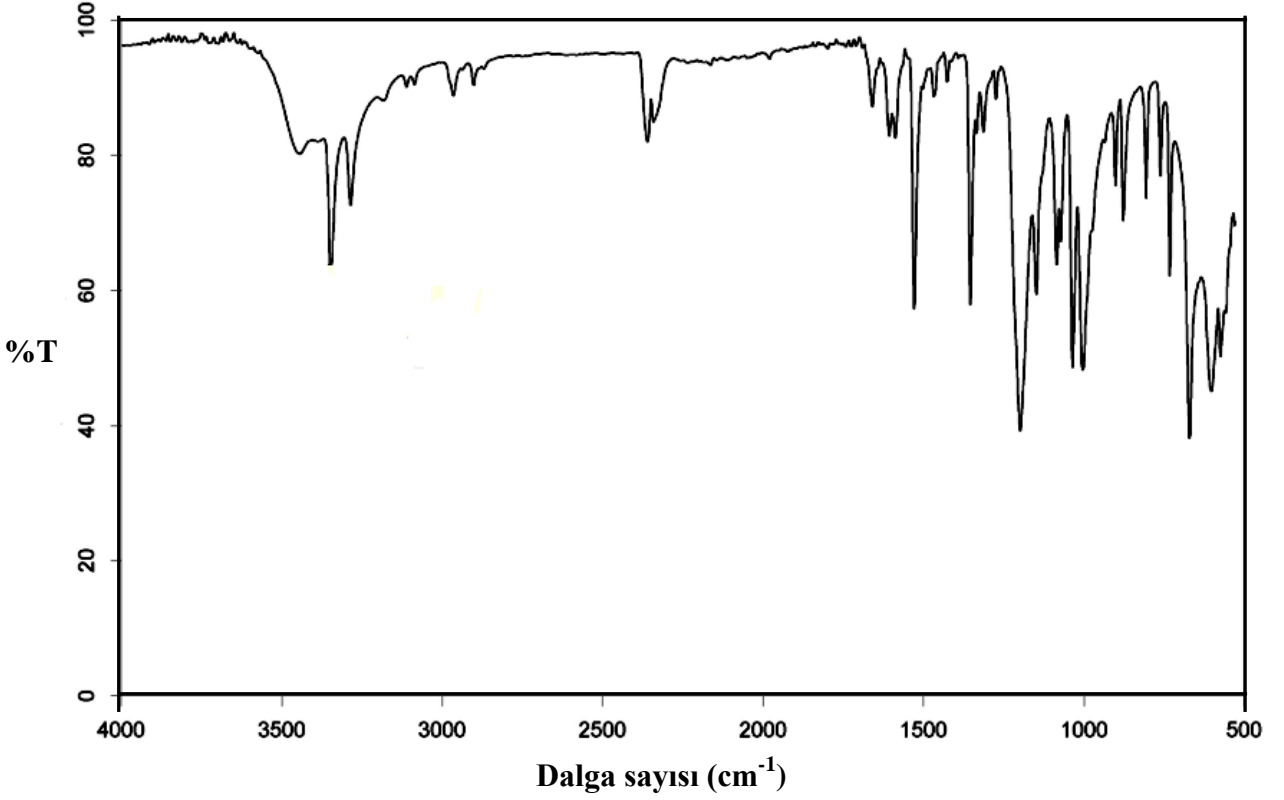
Şekil.4.23. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.24. [Ni(en)₂](3-nbsa)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.25. [Cu(H₂O)₂(en)₂](3-nbsa)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.26. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin IR spektrumu

4.2.5. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ ve $[\text{Zn}(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin eş zamanlı TG, DTA ve DTG eğrileri (Şekil.4.9-4.12) kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Çizelge.4.14’ de verildi. Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde, tüm deneysel kütle kaybı değerlerinin teorik değerlerle uyumlu olduğu görüldü.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri (Şekil.4.27) incelendiğinde ilk bozunma aşamasının dehidrasyon olduğu görülmektedir. 41-88 °C sıcaklıkları aralığında Co(II) kompleks yapısındaki 1 mol kristal suyu endotermik olarak uzaklaşmaktadır. 88-154 °C sıcaklık aralığında deakuasyon sonucunda Co(II) kompleksi yapısındaki 2 mol akua liganını kaybetmektedir. 154-963 °C sıcaklık aralığında endotermik ve ekzotermik adımlarla etilendiamin ve 3-nitrobenzen-sülfonat bozunmaktadır. Son bozunma ürünü Co metalidir.

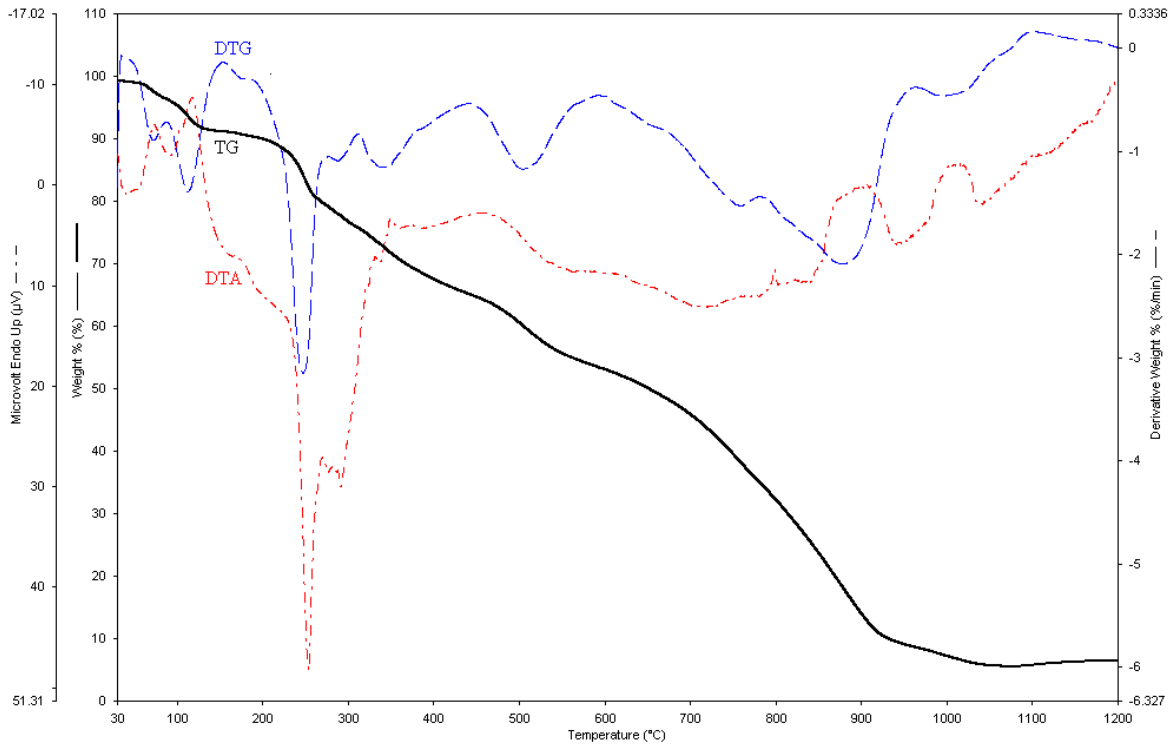
$[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri (Şekil.4.28.) incelendiğinde kompleks 191 °C'de erimektedir. Kompleksin ilk bozunma aşamasında DTA eğrisinde meydana gelen aşırı ekzotermik pik ile nötral ligant olan etilendiaminin bozunduğu görülmektedir. 191-320 °C sıcaklıkları aralığında Ni(II) kompleks yapısındaki 2 mol etilendiamin ligantı ekzotermik olarak uzaklaşmaktadır. 320-983 °C sıcaklık aralığında endotermik ve ekzotermik adımlarla diğer etilendiamin ve 3-nitrobenzensülfonat bozunmaktadır. Son bozunma ürünü Ni metalidir.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri (Şekil.4.29) incelendiğinde ilk bozunma aşamasında deakuasyon olduğu görülmektedir. 33-178 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan 2 mol koordine suyu endotermik olarak uzaklaşmaktadır. 241-307 °C sıcaklık aralığında nötral ligant olan 2 mol etilendiaminin bozunma aşaması görülmektedir. 307-1010 °C sıcaklıkları aralığında kompleksin endotermik ve ekzotermik adımlarla bozunma aşamaları görülmektedir. Son bozunma ürünü Cu metalidir.

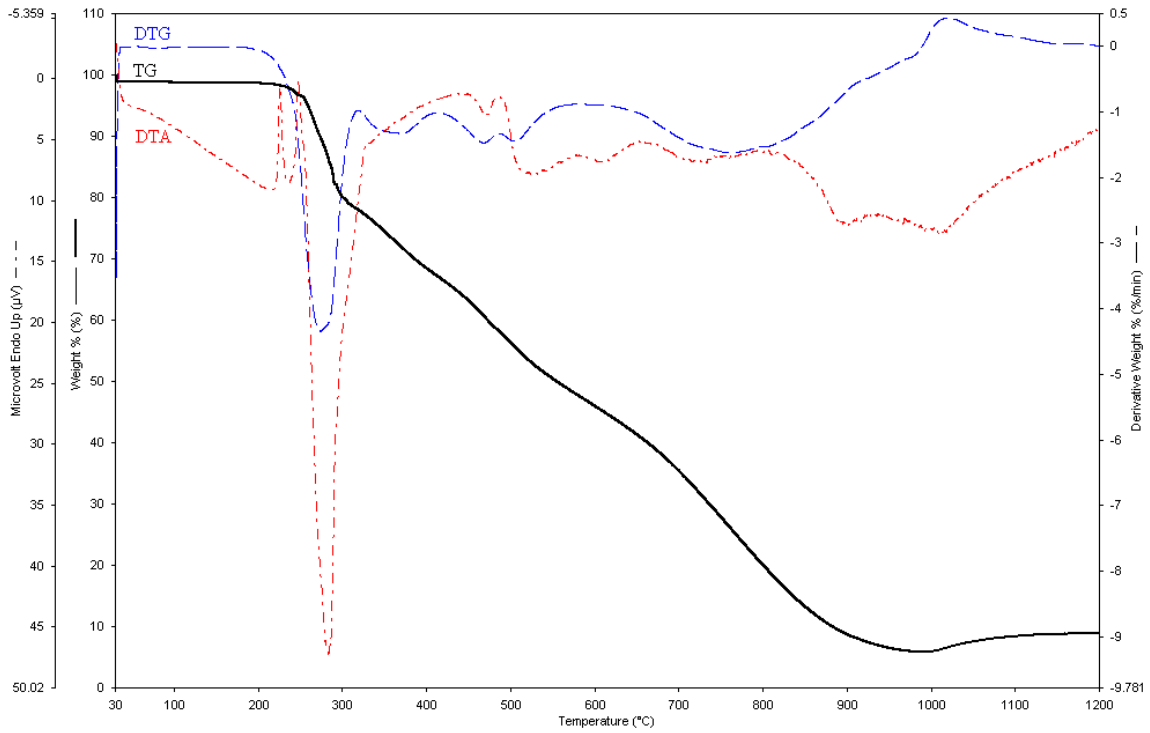
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri (Şekil.4.30) incelendiğinde ilk bozunma aşamasında deakuasyon olduğu görülmektedir. 48-109 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan 2 mol koordine suyu endotermik olarak uzaklaşmaktadır. 203-340 °C sıcaklık aralığında nötral ligant olan 2 mol etilendiaminin bozunma aşaması görülmektedir. 340-938 °C sıcaklıkları aralığında kompleksin endotermik ve ekzotermik adımlarla bozunma aşamaları görülmektedir. Son aşamadaki kütle kaybının kaynama noktası 907 °C olan Zn metaline karşılık geldiği düşünülmektedir. Son kalan ürün ise karbon kalıntısıdır.

Çizelge.4.14. Etilendiamin metal 3-nitrobenzen Sülfonat komplekslerinin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri

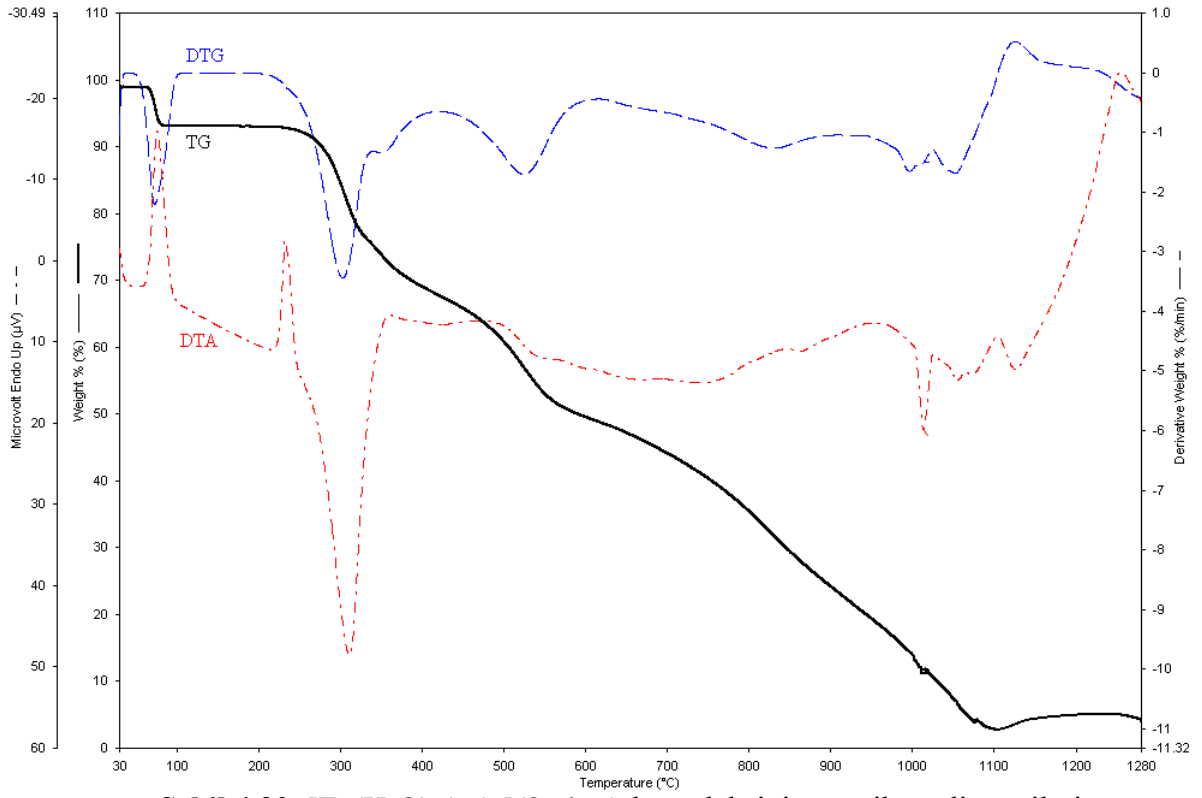
Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (oC)	DTG _{mak} s* (oC)	ΔH (J/g)	Ayrılan Grup	Kütle Kaybı %		Top. Kütle Kaybı %		Kalan Kütle		Bozunma Ürünü
					Bulun.	Hesap.	Bulun.	Hesap.	Bulun.	Hesap.	
[Co(en) ₂](3-nbsa) ₂ .3H ₂ O	41-88	71	56,7	H ₂ O	2,82	2,81					[Co(en) ₂](3-nbsa) ₂ .2H ₂ O
	88-154	111	144,22	2H ₂ O	5,20	5,62					[Co(en) ₂](3-nbsa) ₂
	154-275	246	-222,72		11,81						
	275-314	288	-163,12		3,75						
	314-442	341	58,17		10,47						
	442-595	504	140,04		11,80						
	595-784	758	-82,43		17,67						
	784-963	880	300,72		24,98						
963-1080	1008	132,28		3,06		91,50	90,79	8,50	9,21		metalik Co
[Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂	191-320	275	-1464,92	2(en)	20,80	18,62					Ni(en)](3-nbsa) ₂
	320-414	366	237,13		10,74						
	414-488	467	62,01		9,14						
	488-599	506	729,48		11,94						
	599-1177	766			40,21		92,83	90,91	7,17	9,09	
[Cu(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂	33-178	58	75,72	H ₂ O	5,26	5,75					[Cu(en) ₂](3-nbsa) ₂
	241-307	293	-1089,27	2(en)	19,82						Cu(3-nbsa) ₂
	307-453	362	-48,41		16,69						
	453-594	525	-291,73		13,71						
	594-1010	803	2285,7		34,30		89,78	89,85	10,22	10,15	
[Zn(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂	48-109	73	343,18	2H ₂ O	5,86	5,59					[Zn(en) ₂](3-nbsa) ₂
	203-340	302			17,72						
	340-425	355	-1471,94		7,81						
	425-616	525	151,29		18,64						
	616-938	829	-386,89		28,27						
	938-1026	998	-84,97		9,98						
	1026-1105	1054	-102,5		7,78		96,06		3,94		



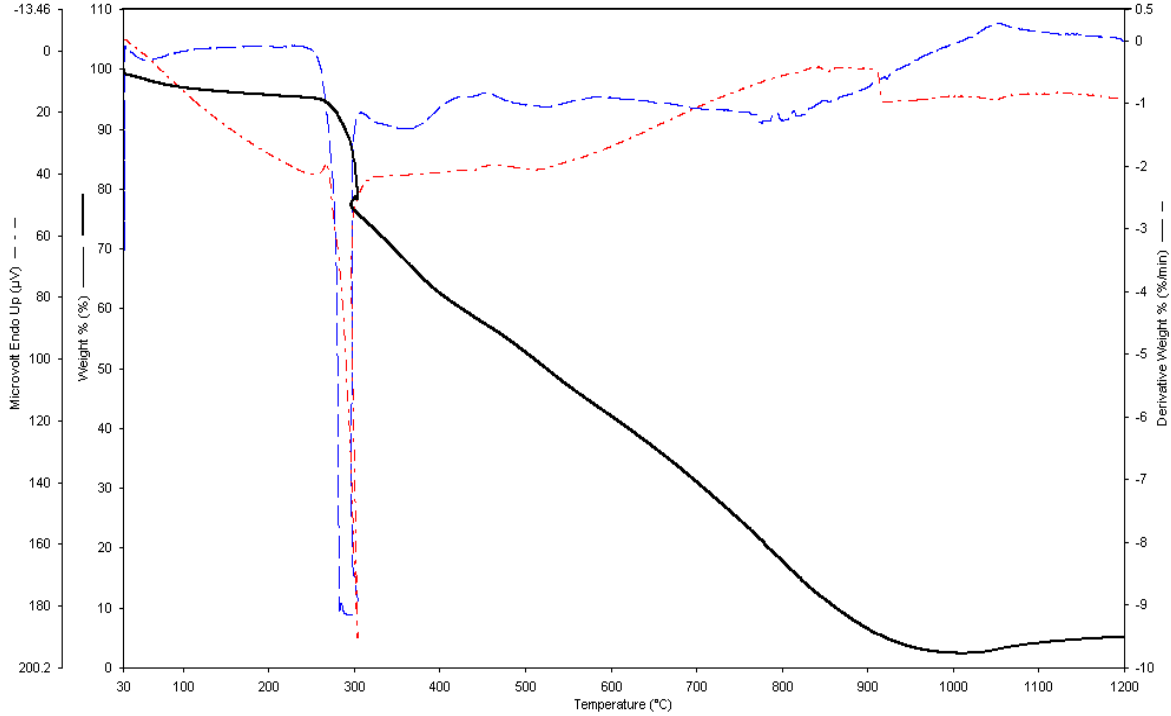
Şekil.4.27. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ termik analiz eğrileri



Şekil.4.28. $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri



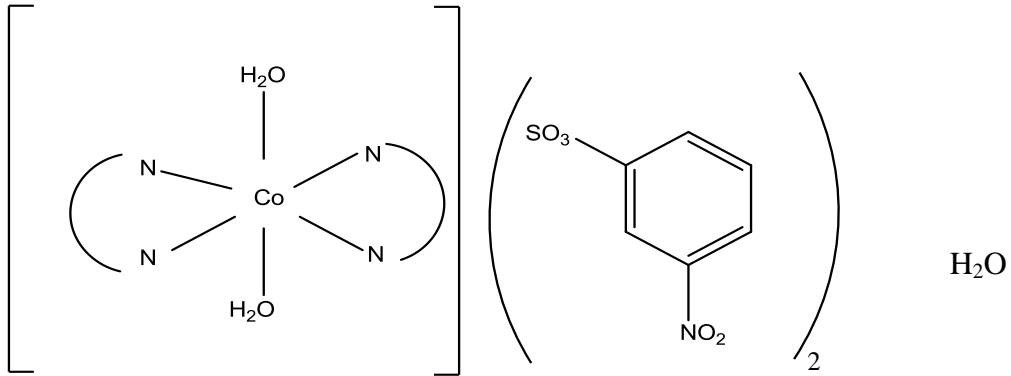
Şekil.4.30. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri



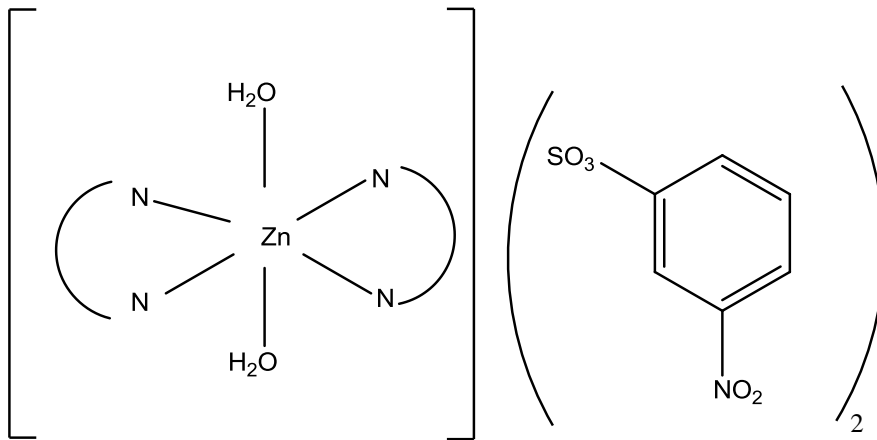
Şekil.4.29. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri

4.2.6. Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

Bu yapılar komplekslerin spektroskopik ve fiziksel özellikleri dikkate alınarak önerilmiştir. Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları uygun tek kristallerinin elde edilmesi ile kesin olarak belirlenebilir.



Şekil.4.31. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin önerilen yapısı



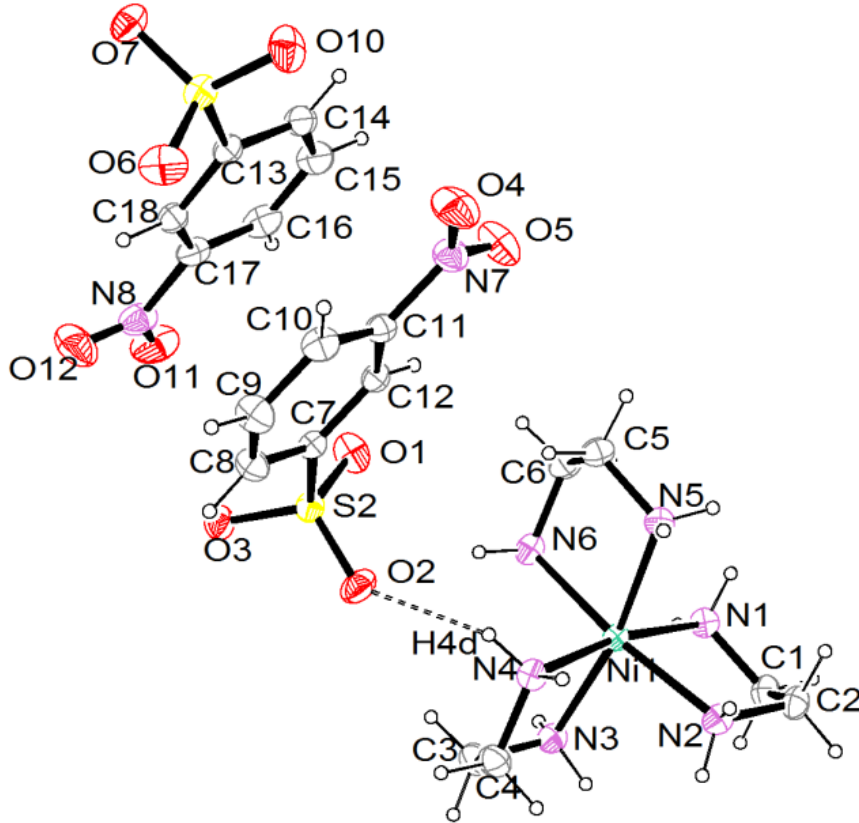
Şekil.4.32. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin önerilen yapısı

4.2.7.[Ni(en)₃](3-nbsa)₂ Kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması

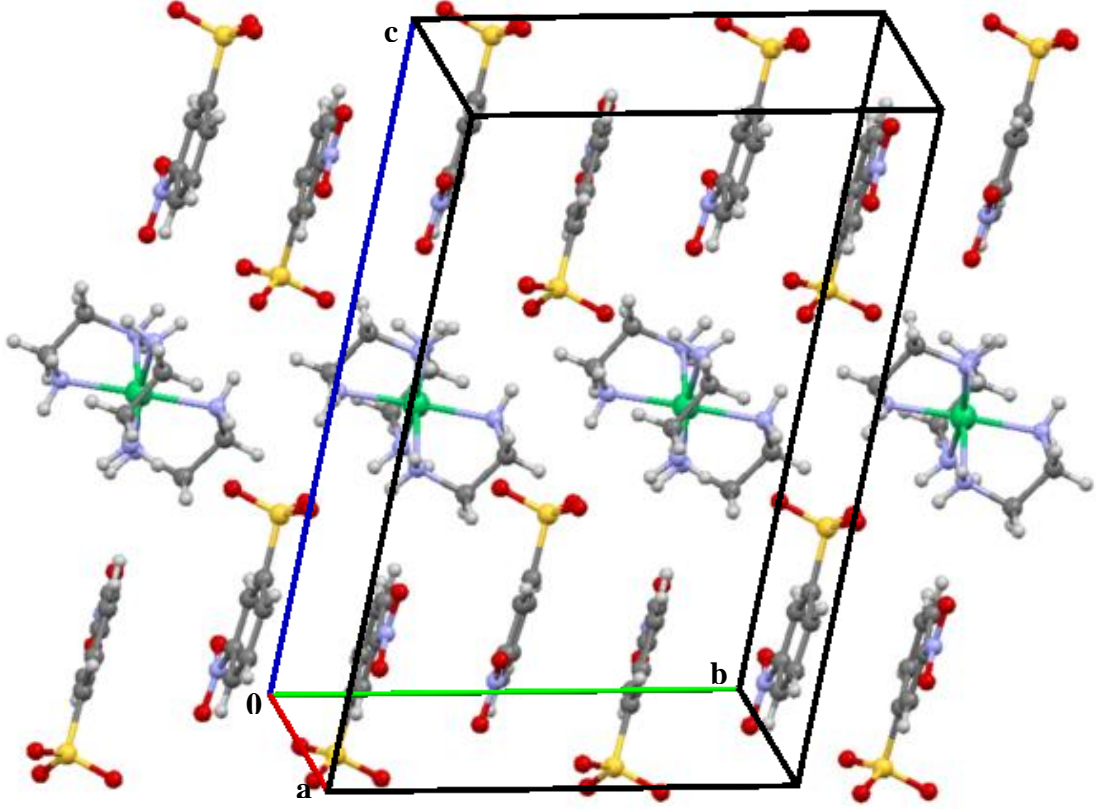
[Ni(en)₃](3-nbsa)₂ kompleksinin kristalografik parametreleri Çizelge.4.15’ te verilmiştir. Komplexin moleküler yapısı ve birim hücre yapısı sırasıyla Şekil.4.33 ve 4.34’ de verilmiştir. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge.4.16’ da yer almaktadır.

Moleküler yapısı Şekil.4.33’ de verilen [Ni(en)₃](3-nbsa)₂ kompleksinde nikel(II) iyonu, 3 mol etilendiamin (*en*) ligandı ile koordine olmuştur. Kompleksde nikel(II) iyonu NiN₆ çevresine sahiptir. Metal merkezi iki dişli *en* ligantlarının N atomlarından oluşan oktahedral bir geometriye sahiptir. Kompleksin Ni-N(1) bağ uzunluğu 2,13 (16) Å, Ni-N(2) bağ uzunluğu 2,13 (17) Å, Ni-N(4) bağ uzunluğu 2,12 (17) Å, Ni-N(3) bağ uzunluğu 2,14 (17) Å Ni-N(5) (16) bağ uzunluğu 2,14 Å, Ni-N(6) bağ uzunluğu 2,12 (17) Å değerlerine sahiptir.

Kompleksin kristal örgüsü H-bağları ile kararlı kalabilmektedir. Kompleks monoklinik kristal sistemine sahiptir.



Şekil.4.33.[Ni(en)₃](3-nbsa)₂ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil.4.34.[Ni(en)₃](3-nbsa)₂ kompleksinin birim hücre yapısı

Çizelge.4.15. [Ni(en)₃](3-nbsa)₂ kompleksinin kristalografik verileri

Bileşik	[Ni(en) ₃](3-nbsa) ₂		
Molekül formülü	C ₁₈ H ₃₄ N ₈ O ₁₀ S ₂ Ni		
Molekül ağırlığı (g mol⁻¹)	645,34		
Difraktometre	Siemens CCD area-detector		
Radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK _α / 0,71073		
Sıcaklık (K)	293(2)		
Renk	Eflatun		
Kristal sistemi	Monoklinik		
Uzay grubu	P2 ₁ /c:b1		
	Birim hücre boyutları		
a (Å)	12,865(4)	α (°)	90
b (Å)	14,687(6)	β (°)	98,19(2)
c (Å)	14,618(4)	γ (°)	90
Birim hücre hacmi, V (Å³)	2733.67(16)		
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	4		
Yoğunluk, d (g cm⁻³)	1,563		
θ_{maks.} (°)	27.569		
R[I>2σ(I)]	0,035		
wR[I>2σ(I)]	0,089		
S	1,060		

Çizelge.4.16. $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)

Bağ uzunlukları (Å)				
Ni(1)-N(1) = 2.13 (16)				Ni(1)-N(4) = 2.12 (17)
Ni(1)-N(2) = 2,13 (17)				Ni(1)-N(5) = 2.14 (16)
Ni(1)-N(3) = 2,14(17)				Ni(1)-N(6) = 2.12 (17)
Bağ açıları($^\circ$)				
N(1)-Ni(1)-N(6) = 93.99 (7)				N(3)-Ni(1)-N(2) = 94.11 (7)
N(1)-Ni(1)-N(4) = 170.27 (7)				N(4)-Ni(1)-N(6) = 94.63 (7)
N(2)-Ni(1)-N(6) = 173.19 (7)				N(5)-Ni(1)-N(6) = 80.91 (7)
N(2)-Ni(1)-N(4) = 91.03 (7)				N(5)-Ni(1)-N(4) = 92.78 (6)
N(2)-Ni(1)-N(1) = 80.69 (7)				N(5)-Ni(1)-N(1) = 93.03 (7)
N(3)-Ni(1)-N(6) = 90.42 (7)				N(5)-Ni(1)-N(2) = 95.06 (7)
N(3)-Ni(1)-N(4) = 82.09 (7)				N(5)-Ni(1)-N(3) = 169.57 (7)
N(3)-Ni(1)-N(1) = 93.35 (7)				
Hidrojen bağları				
V - H\cdotsA	V - H(Å)	H\cdotsA(Å)	V\cdotsA(Å)	VHA (Açı ($^\circ$))
N(1)-H(1C) \cdots O(10) ⁱ	0.90	2.34	3.10(3)	142.47(3)
N(1)-H(1D) \cdots O(3) ⁱⁱ	0.90	2.29	3.17(2)	165.02(2)
N(2)-H(2C) \cdots O(1) ^{iv}	0.90	2.46	3.23(2)	143.21(2)
N(2)-H(2D) \cdots O(7) ^{iv}	0.90	2.32	3.16(3)	154.80(3)
N(3)-H(3C) \cdots O(6) ⁱ	0.90	2.25	3.12(3)	161.36(3)
N(3)-H(3D) \cdots O(7) ^{iv}	0.90	2.11	2.98(3)	160.46(3)
N(4)-H(4C) \cdots O(1) ⁱⁱⁱ	0.90	2.20	3.07(3)	161.73(3)
N(4)-H(4D) \cdots O(2)	0.90	2.17	2.99(3)	151.92(3)
N(5)-H(5C) \cdots O(11) ⁱⁱⁱ	0.90	2.48	3.13(3)	129.72(3)
N(5)-H(5C) \cdots O(3) ⁱⁱⁱ	0.90	2.57	3.40(2)	153.77(2)
N(5)-H(5D) \cdots O(3) ⁱⁱ	0.90	2.22	3.05(2)	153.77(2)
N(6)-H(6C) \cdots O(6) ⁱ	0.90	2.37	3.21(2)	156.76(2)
N(6)-H(6D) \cdots O(2)	0.90	2.55	3.41(3)	161.60(2)
N(6)-H(6D) \cdots O(1)	0.90	2.57	3.29(2)	138.31(3)

V: verici, H: hidrojen, A: alıcı; simetri kodları: (i) x-1, y, z, (ii) -x+1, y-1/2, -z+1/2, (iii) x, -y+1/2, z+1/2, (iv) x-1, -y+1/2, z+1/2,

Çizelge.4.17. [Cu(H₂O)₂(en)₂](3-nbsa)₂ kompleksinin kristalografik verileri

Bileşik	[Cu(H ₂ O) ₂ (en) ₂](3-nbsa) ₂		
Molekül formülü	C ₁₆ H ₃₀ N ₆ O ₁₂ S ₂ Cu		
Molekül ağırlığı (g mol⁻¹)	626,12		
Difraktometre	Siemens CCD area-detector		
Radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK _α / 0,71073		
Sıcaklık (K)	293(2)		
Renk	Mavi		
Kristal sistemi	Triklinik		
Uzay grubu	P-1		
	Birim hücre boyutları		
a (Å)	6.99(6)	α (°)	75.13(6)
b (Å)	7.50(6)	β (°)	75.60(6)
c (Å)	13.05(10)	γ (°)	73.64(6)
Birim hücre hacmi, V (Å³)	623.67(9)		
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	1		
Yoğunluk, d (g cm⁻³)	1.662		
θ_{maks.} (°)	26.50		
R[I>2σ(I)]	0.032		
wR[I>2σ(I)]	0.091		
S	1.079		

Çizelge.4.18. [Cu(H₂O)₂(en)₂](3-nbsa)₂ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)				
Cu(1)-N(1) = 2.02(15)		Cu(1)-N(1) ⁱ = 2.03(15)		
Cu(1)-N(2) = 2.02(16)		Cu(2)-N(2) ⁱ = 2.02(16)		
Bağ açıları(°)				
N(2) ⁱ -Cu(1)-N(2) = 180.00		N(1)-Cu(1)-N(2) ⁱ = 95.40(7)		
N(1) ⁱ -Cu(1)-N(2) = 95.40(7)		N(1)-Cu(1)-N(1) ⁱ = 180.00		
N(1) ⁱ -Cu(1)-N(2) ⁱ = 84.60(7)		N(1)-Cu(1)-N(2) = 84.60(7)		
Hidrojen bağları				
V - H[⋯]A	V - H(Å)	H[⋯]A(Å)	V[⋯]A(Å)	VHA (Açı (°))
N(1)-H(1C) [⋯] O(2)	0.90	2.19	3.04(3)	156.56
N(1)-H(1D) [⋯] O(1) ⁱ	0.90	2.32	3.13(3)	148.65
N(2)-H(2C) [⋯] O(1) ⁱⁱ	0.90	2.40	3.24(3)	155.76
N(2)-H(2D) [⋯] O(1) ⁱⁱⁱ	0.90	2.20	3.03(3)	152.93
O(6)-H(6A) [⋯] O(3) ^{iv}	0.84(3)	2.00	2.83(3)	171.34(3)
O(6)-H(6A) [⋯] S(2) ^{iv}	0.84(3)	2.79(3)	3.54(3)	149.57
O(6)-H(6B) [⋯] O(2)	0.82(3)	2.07(3)	2.82(3)	152.06(3)

V: verici, H: hidrojen, A: alıcı; simetri kodları: (i) x, y-1, z , (ii) x+1, y-1, z , (iii) -x+1, -y+2, -z+1, (iv) -x, -y+2, -z+1

4.3. 1,10-Fenantrolin metal 3-Nitrobenzensülfonat Kompleksleri

Bu bölümde incelenecek kompleksler aşağıda verilmiştir.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: diakuabis(1,10-fenantrolin)kobalt(II) 3-nitrobenzensülfonat hidrat
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: diakuabis(1,10-fenantrolin)nikel(II) 3-nitrobenzensülfonat hidrat
$[\text{Cu}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: tris(1,10-fenantrolin)bakır(II) 3-nitrobenzensülfonat tetrahidrat
$[\text{Zn}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: tris(1,10-fenantrolin)çinko(II) 3-nitrobenzensülfonat tetrahidrat

4.3.1.Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge.4.19' da verilmiştir. Elementel ve termik analiz sonuçlarına göre Co(II) kompleksinin birim formülünde 2 mol akua ve 2 mol phen ligantları, 1 mol kristal suyu ve 2 mol m-nitrobenzensülfonat; Ni(II) kompleksinin birim formülünde 2 mol akua ve 2 mol phen ligantları, 2 mol kristal suyu ve 2 mol 3-nitrobenzensülfonat; Cu(II) kompleksinin birim formülünde 3 mol phen ligantı, 4 mol kristal suyu ve 2 mol 3-nitrobenzensülfonat; Zn(II) kompleksinin birim formülünde 3 mol phen ligantı, 4 mol kristal suyu ve 2 mol m-nitrobenzensülfonat bulunmaktadır. Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin tümünün oktahedral olduğu düşünülmektedir.

Çizelge.4.19. 1,10-Fenantrolin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin renk ve elementel analiz sonuçları(*)

Kompleksler	Renk	Molekül Ağırlığı gr/mol	Deneysel (hesaplanan)			
			%C	%H	%N	%S
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	açık pembe	869,66	49,72 (49,03)	3,54 (3,46)	9,66 (9,51)	7,37 (7,51)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	eflatun	869,42	49,73 (48,88)	3,55 (3,42)	9,66 (9,48)	7,37 (7,28)
$[\text{Cu}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	yeşil	1067,46	54,01 (52,43)	3,52 (3,65)	10,49 (10,12)	6,01 (6,06)
$[\text{Zn}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	beyaz	1015,24	56,78 (56,47)	3,85 (3,84)	11,03 (10,98)	6,32 (6,38)

4.3.2.UV-Vis Çalışmaları

1,10-Fenantrolin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin UV-Vis spektrumları Şekil.4.37-4.40' da, UV-Vis değerleri, karşılık gelen geçişler ve ϵ değerleri Çizelge.4.20' de verildi. Komplekslerin UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 200-300 nm aralığında yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 350-800 nm aralığında da yük aktarım geçişleri ile düşük şiddetli ve yayvan d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir. Yük aktarım geçişleri görünür bölgede oluşuyor ya da morötesi bölgede oluşup görünür bölgeye uzanıyorsa bileşiklerin koyu renkli olmasına yol açar. 1,10-fenantrolin içeren oktahedral komplekslerde metalden liganta (M \rightarrow L) yük aktarım geçişi gözlenir (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Komplekslerin koyu renkliliğinin yük aktarım geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde yük aktarım geçiş bandları 400' nm ye uzanmaktadır ve komplekslerin koyu renkli görülmelerine yol açmaktadır.

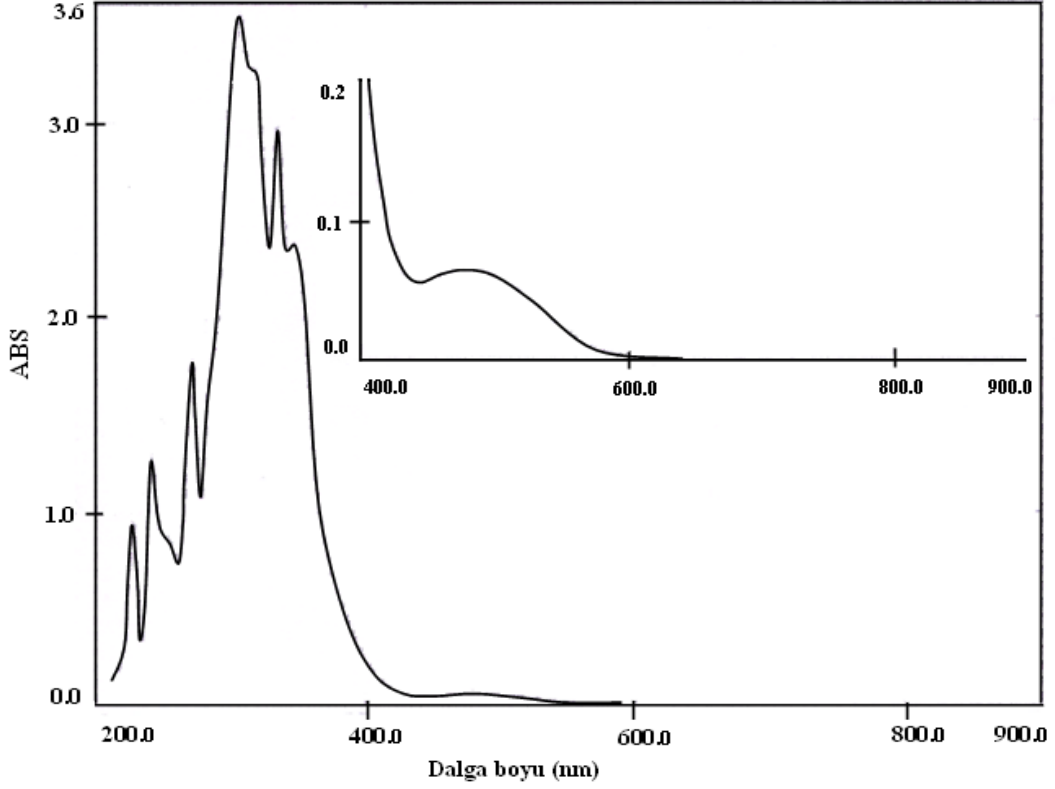
Co(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında d-d geçişine ilişkin üç pik gözlenmelidir. Ancak d^7 elektron dizilişi ile ilgili Tanabe-Sugano diyagramı incelenirse, $^4T_{1g}(P)$ ve $^4A_{2g}$ terimlerinin kesiştiği Δ_0/B enerji değeri, bu kesişme noktasının Δ_0/B değeri ile aynı veya yakın olan komplekslerde üç yerine iki geçişin olabileceği anlaşılır. Ayrıca $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ geçişi t_{2g} orbitallerinden iki elektronun birden e_g orbitallerine geçişi anlamına geldiği için olasılığı ve dolayısı ile şiddeti düşüktür, çoğu zaman diğer bandların altında kalır ve gözlenmez. Ayrıca ligant alanının şiddetine bağlı olarak üç geçişten en düşük enerjili olan IR bölgeye, en yüksek enerjili olan UV bölgeye kayabilir. Bu nedenle Şekil.4.37' de Co(II) kompleksine ait UV-Vis spektrumunda, 479 nm' de d-d geçişine ait tek pik gözlenmektedir ve bu geçişe ait ϵ değeri $65 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir. Bu bandın $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir (Yeşilel, 2002).

Oktahedral geometriye sahip d^8 yapısındaki Ni(II) kompleksinin Şekil.4.38' deki görünür bölge spektrumunda Tanabe-Sugano diyagramına göre üç d-d geçişi beklenir (Yeşilel, 2002). UV-Vis spektrumunda üç pik yerine iki pik gözlenmesinin nedeninin üçüncü yüksek enerjili pikin 400 nm' ye uzanan yük aktarım bandı tarafından örtülmesi olduğu düşünülmektedir. 552 nm' de gelen pik $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ geçişi ile ilişkilidir ve ϵ değeri $8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir. 762 nm' de tamamlanmamış olarak görülen pik ise $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ geçişine karşılık gelmektedir ve bu geçişe ait ϵ değeri ise $5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ' dir.

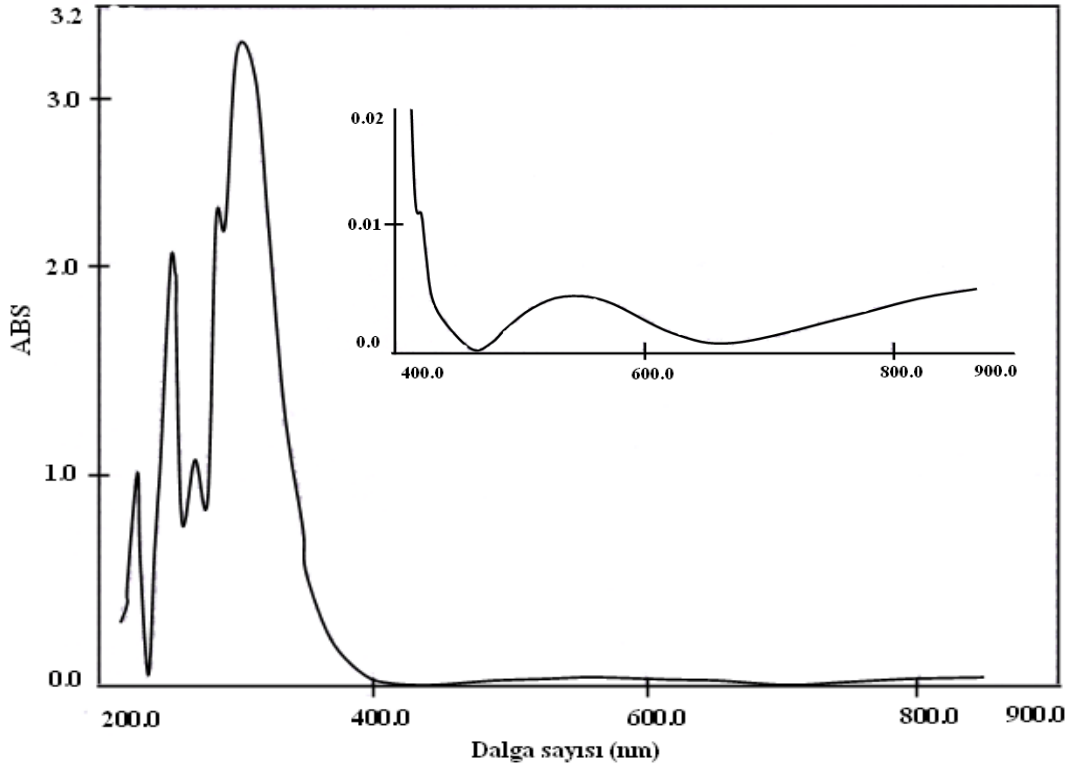
Oktahedral geometrili d^9 yapılu Cu(II) kompleksinin Şekil.4.39' daki spektrumunda görünür bölgede 673 nm' de bir pik olduğu gözlenmiştir. d^9 yapılu

oktahedral komplekslerde sadece ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$ geçişi söz konusudur. 673 nm' de görülen pik bu geçişe aittir, bu geçişe ait ϵ değeri ise $40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ' dir (Özkar ve Tunalı, 1999).

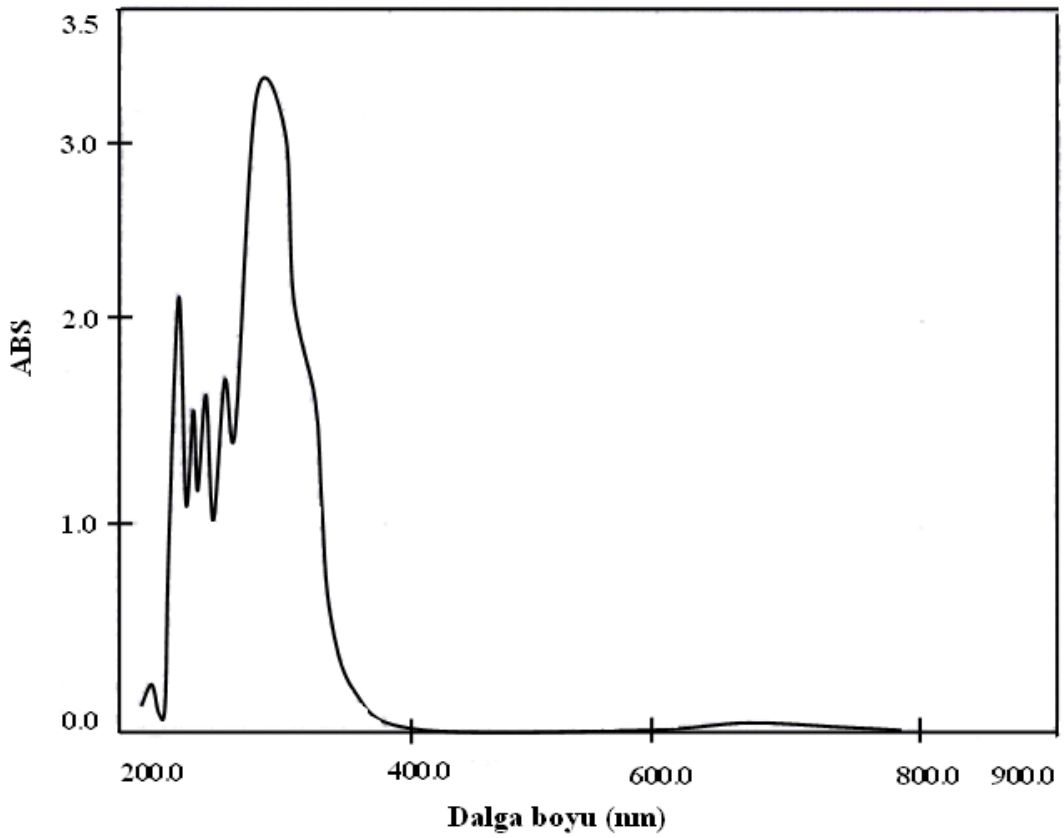
Oktahedral geometrili d^{10} yapılı Zn(II) kompleksinin Şekil.4.40' daki spektrumu incelendiğinde kompleksdeki d-d geçişlerinin hem spin hem de orbital yasaklı olduğu görülmüştür. Bu nedenle görünür bölgede bu komplekse ait d-d geçişi gözlenmez.



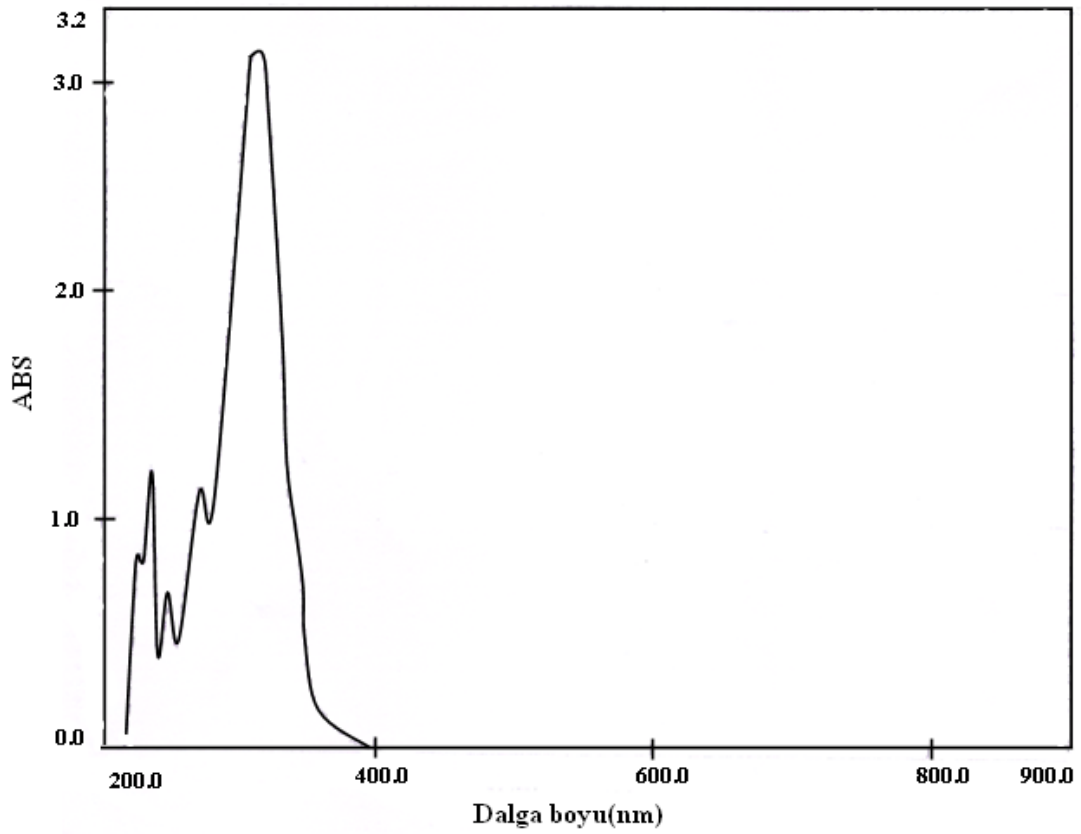
Şekil.4.37. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.38. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.39. $[\text{Cu}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.40. $[\text{Zn}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu

Çizelge.4.20. 1,10-Fenantrolin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin UV-Vis verileri

Kompleksler	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	d-d geçişleri
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	479	65	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	552 762	8 5	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
$[\text{Cu}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	673	40	${}^3\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{E}_g$
$[\text{Zn}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-

4.3.3. Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Çalışmaları

Komplekslerin deneysel manyetik moment ve molar iletkenlik değerleri Çizelge.4.21' de verilmiştir.

Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri için hesaplanan ve bulunan manyetik moment (μ) değerleri arasında gözlenen küçük farklılıkların nedeni hesaplanan μ değerlerinin sadece spin esaslı olup orbital katkısı içermemesidir. Yüksek spinli ve oktahedral yapılı Co(II) kompleksinde $e_g^2 t_{2g}^5$ elektron yapısı nedeni ile orbital katkısı bastırılmadığından deneysel μ değeri (4,18 BM), spin(teorik) μ değerinden (3,87 BM) daha yüksek çıkmıştır. Komplekslerin manyetik çalışmaları sonucunda Zn(II) kompleksinin diyamanyetik diğer komplekslerin ise paramanyetik oldukları belirlenmiştir.

Çizelge.4.21. 1,10-Fenantrolin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik verileri

Kompleksler	d ^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)	Λ_M (Scm ² mol ⁻¹)
[Co(H ₂ O) ₂ (phen) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O	d ⁷	3	3,87	4,18	221
[Ni(H ₂ O) ₂ (phen) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O	d ⁸	2	2,83	2,74	213
[Cu(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O	d ⁹	1	1,73	1,70	128
[Zn(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O	d ¹⁰	0	0	0	135

İletkenlik ölçümleri sonucunda komplekslerin iletken olduğunu ve 3-nitrobenzensülfonatın komplekslerde tamamlayıcı iyon olarak davrandığı söylenebilir.

4.3.4. IR Çalışmaları

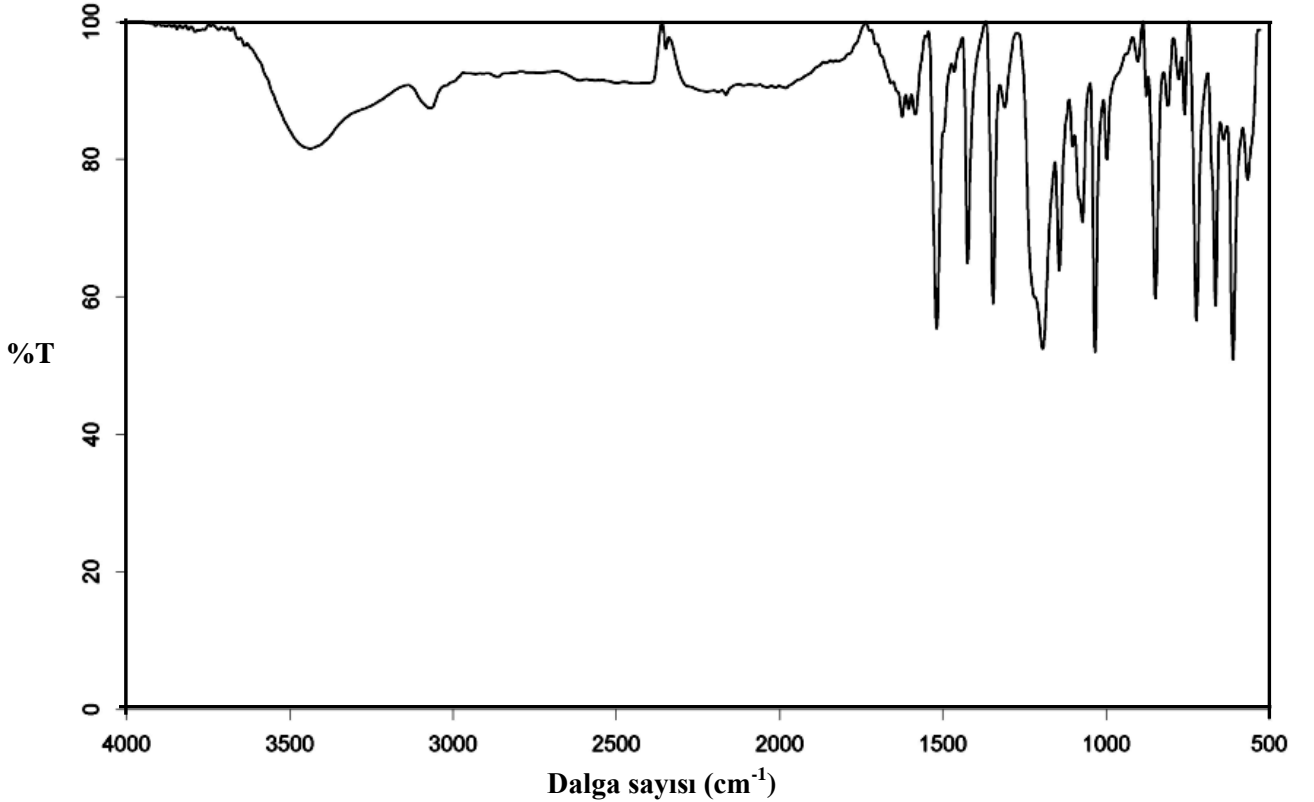
Sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarından (Şekil.4.41- 4.44.) elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait dalga sayısı (cm⁻¹) değerleri Çizelge.4.22' de verilmektedir.

Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde sırasıyla 3438 ve 3429 cm⁻¹'de kristal sulara ait ν (OH) gerilme titreşimleri

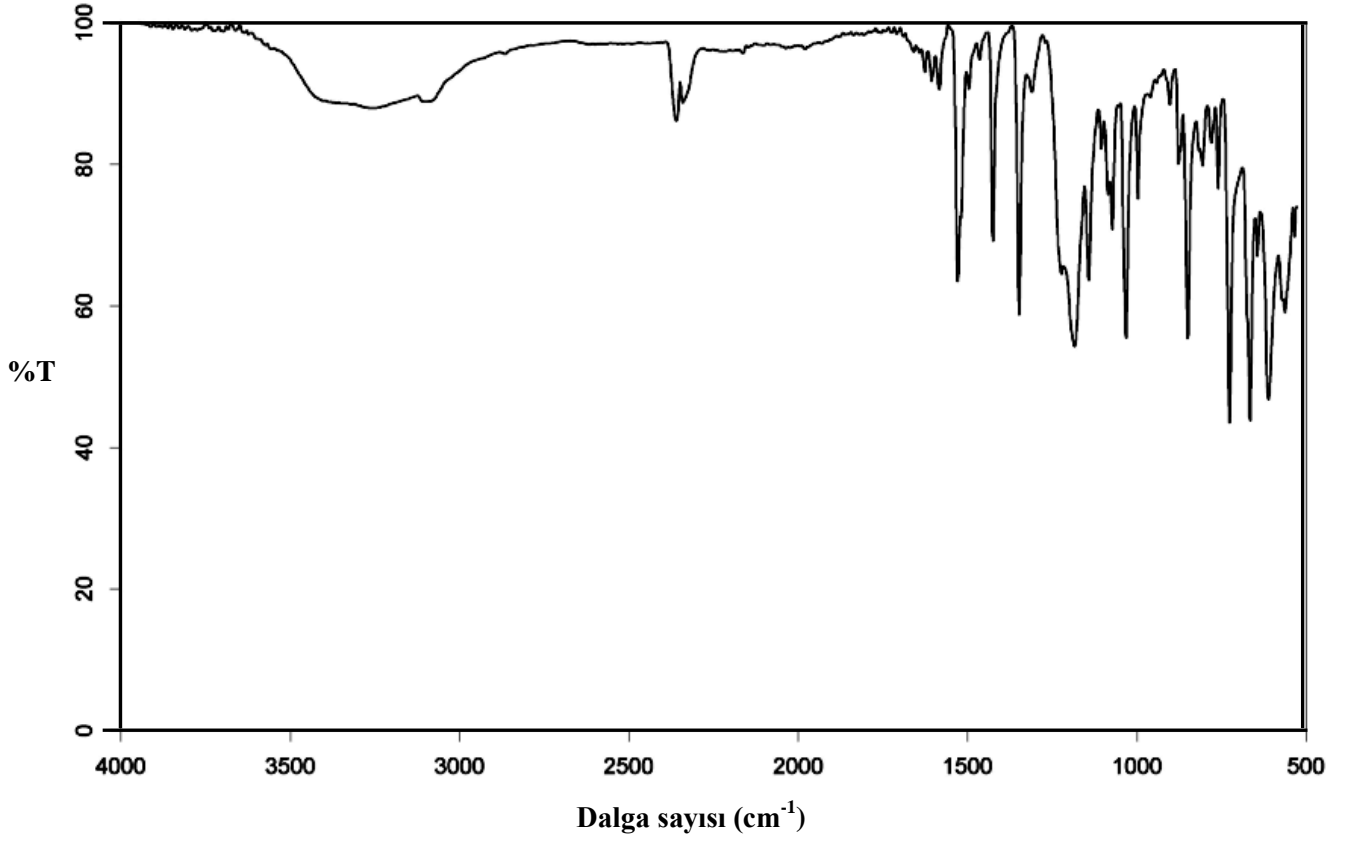
görülmektedir. Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde ise sırasıyla 3456 ve 3263 cm^{-1} de gözlenen band komplekslerdeki kristal suya ve koordine suya ait $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleridir. Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleri , $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimleri ile çakıştığı için $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimleri gözlenmemektedir.

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde *phen* için karakteristik olan $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1624, 1627, 1625, 1623 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1582, 1585, 1585 ve 1583 cm^{-1} de gözlenmektedir.

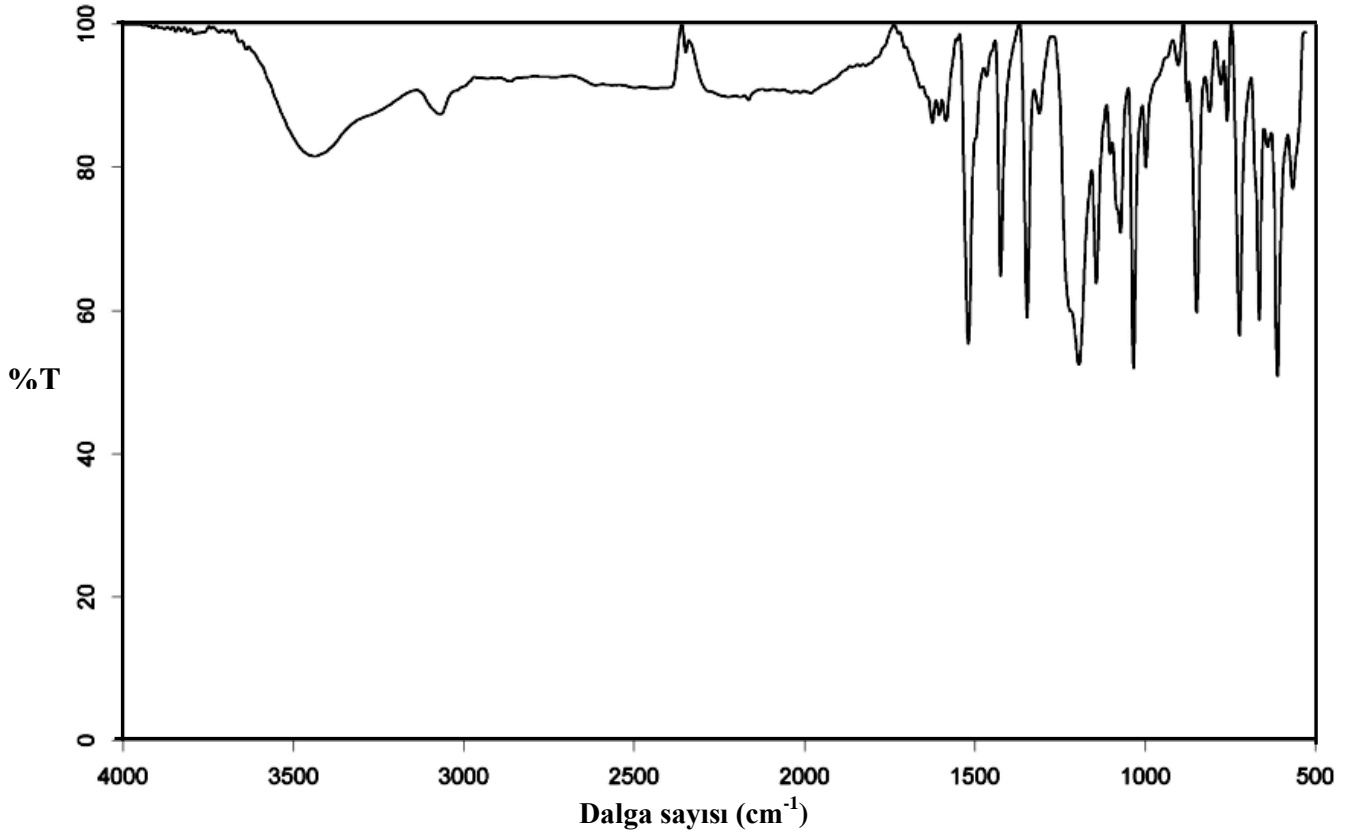
Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde *3-nbsa* için karakteristik olan $\nu_s(\text{N}=\text{O})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1348, 1348, 1347, 1347 cm^{-1} ve $\nu_{as}(\text{N}=\text{O})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1529, 1528, 1519, 1521 cm^{-1} ve $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1034, 1033, 1034, 1034 cm^{-1} ve $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1187, 1184, 1195 ve 1193 cm^{-1} de gözlenmiş olup gerilme titreşimlerinde daha düşük dalga boyuna kayma olmamıştır. Buna göre komplekslerde *3-nbsa*'nın ligant olarak davranmadığı tamamlayıcı iyon olarak davrandığı düşünülmektedir.



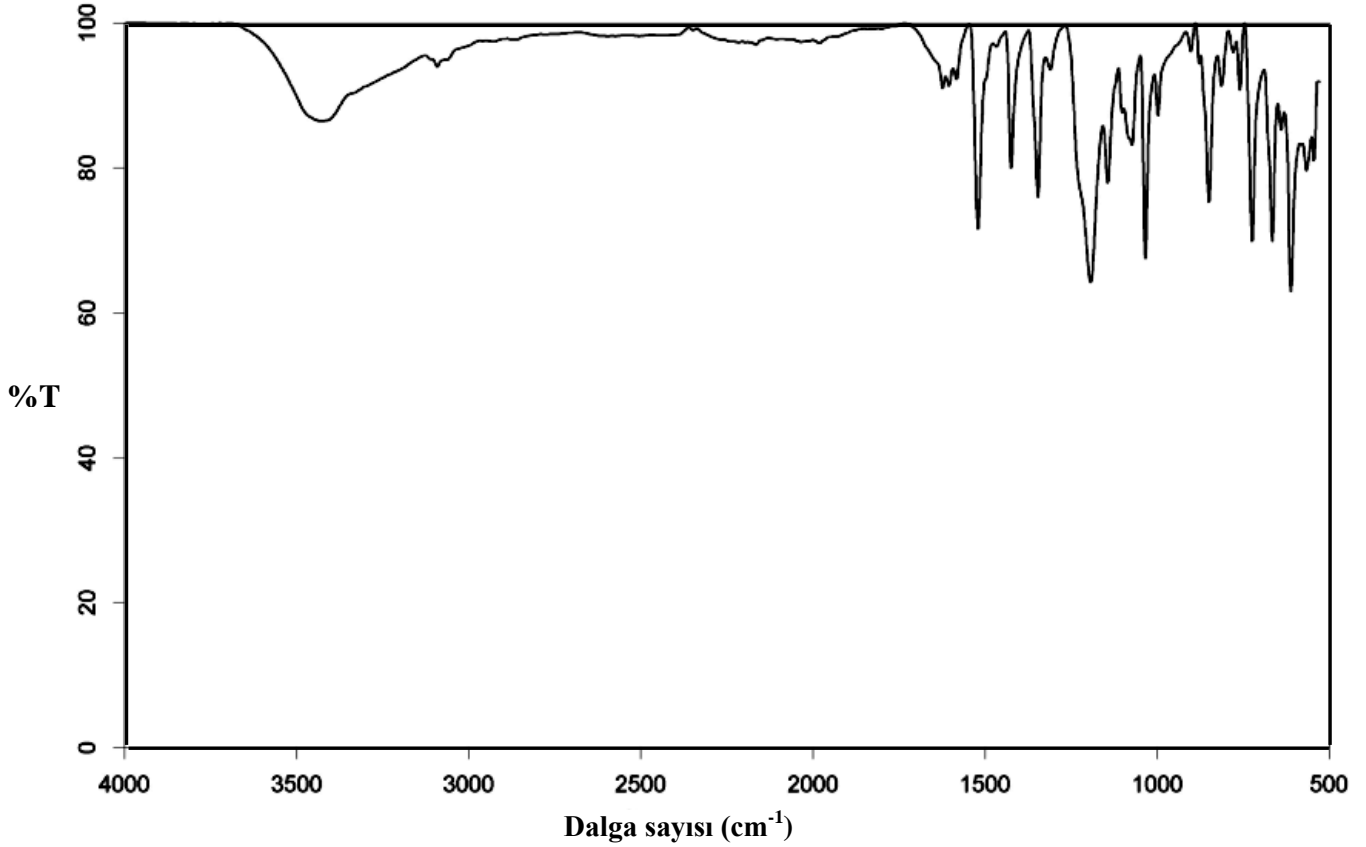
Şekil.4.41.[Co(H₂O)₂(phen)₂](3-nbsa)₂.H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.42. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.43. $[\text{Cu}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.44. $[\text{Zn}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge.4.22. 1,10-Fenantrolin metal 3-nitrobenzen Sülfonat komplekslerinin IR spektrum verileri

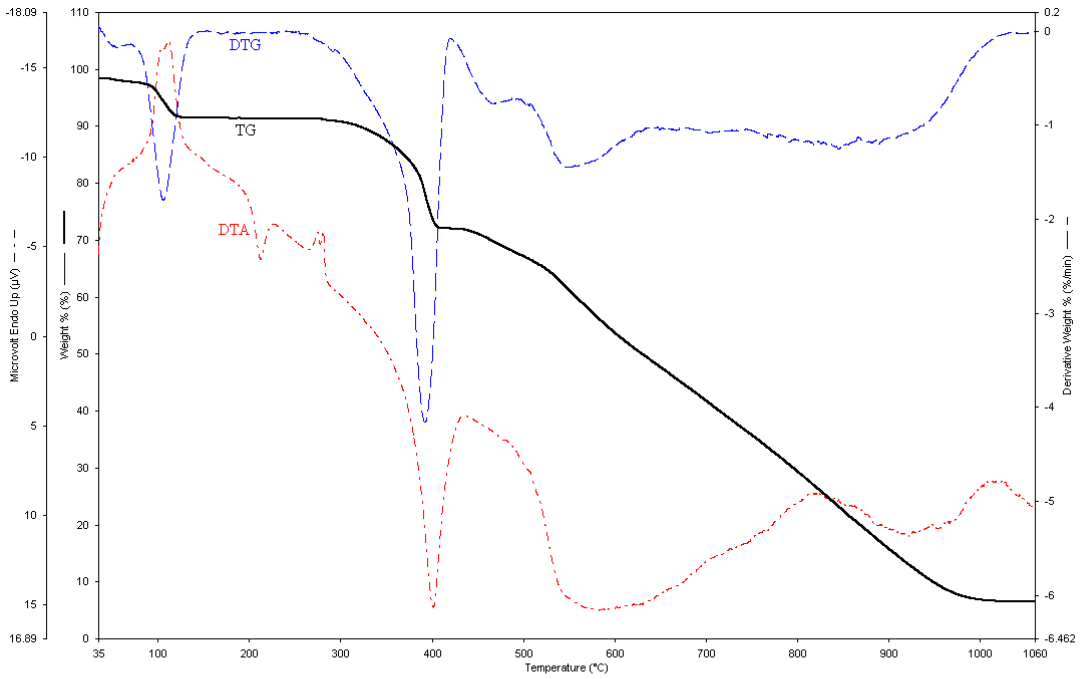
Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{S}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3456	-	1529	1348	1034	1187	1624	1582
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3263	-	1528	1348	1033	1184	1627	1585
$[\text{Cu}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3438	-	1519	1347	1034	1195	1625	1585
$[\text{Zn}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3429	-	1521	1347	1034	1193	1623	1583

4.3.5. Termik Analiz Çalışmaları

Komplekslerin eş zamanlı TG ve DTG eğrileri (Şekil.4.45-4.48) kaydedilmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Çizelge.4.23' de verilmiştir.

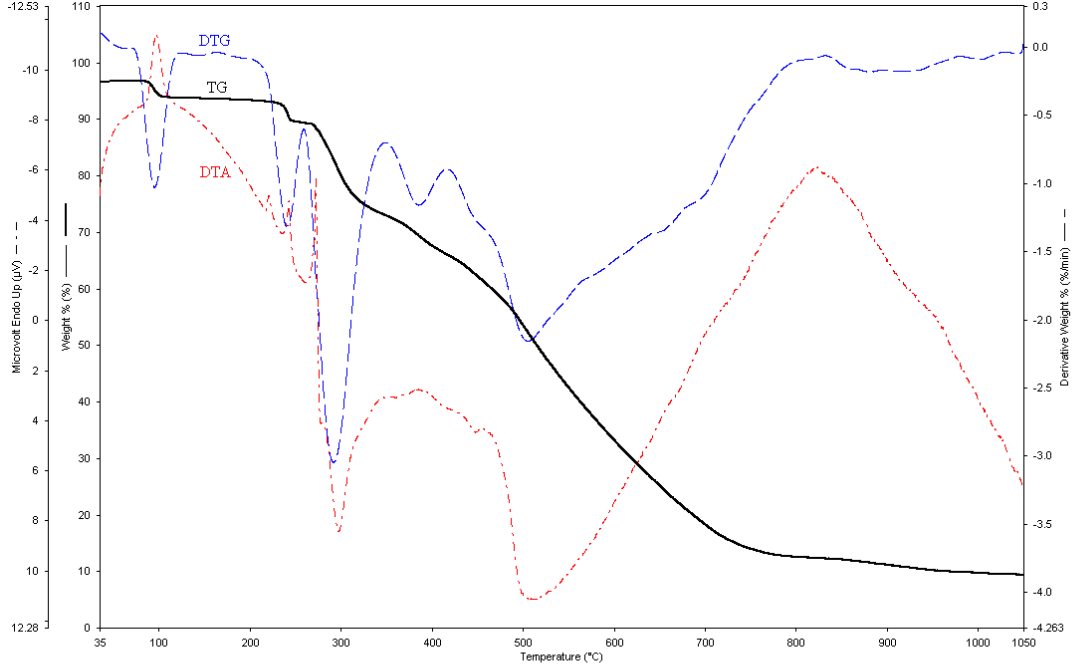
Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde, tüm deneysel kütle kaybı değerleri teorik değerlerle uyumludur.

Şekil.4.45' te verilen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrilerinde, ilk bozunma basamağında dehidrasyon ve deakuasyon olduğu görülmektedir. Kompleks 1 mol kristal suyunu ve 2 mol akua liganını $69\text{-}145\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında endotermik olarak kaybetmektedir. $253\text{-}720\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında *phen* ve *3-nbsa* liganları bozunmaktadır. Kompleksin son bozunma ürünü CoO ' dir.



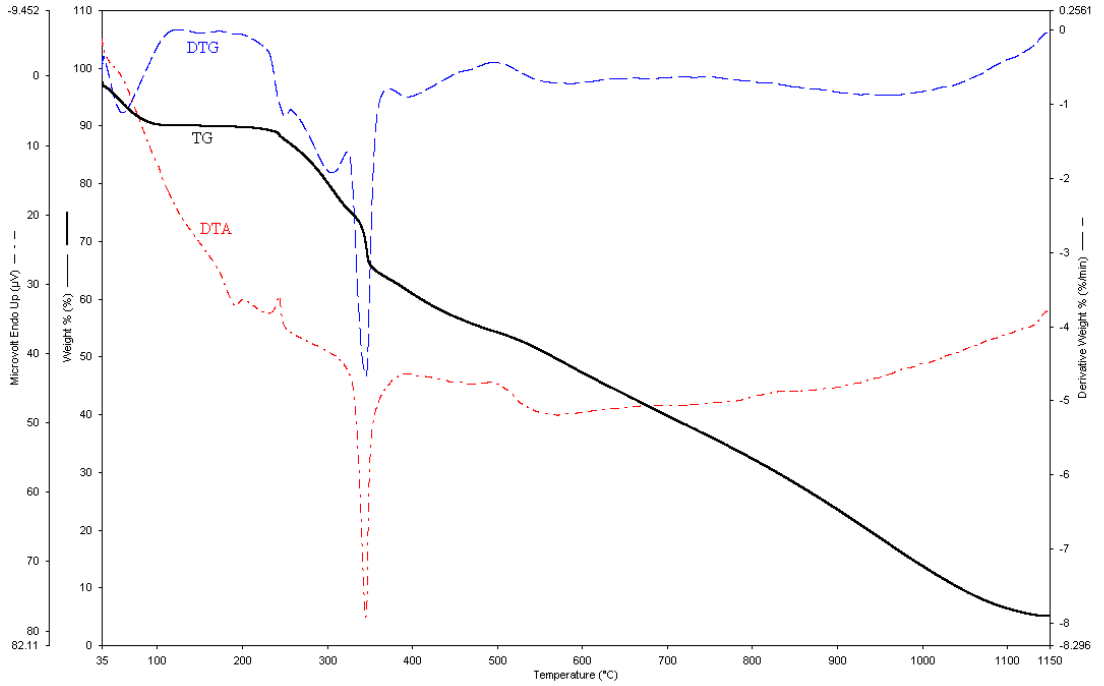
Şekil.4.45. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik eğrileri

$\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin ilk bozunma basamağının dehidrasyon olduğu Şekil.4.46' daki termik analiz eğrilerinden görülmektedir. Kompleks kristal suyunu $68\text{-}126\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında endotermik 1 adımda kaybetmektedir. $126\text{-}259\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında kompleksdeki 2 mol akua liganı endotermik 3 adımda uzaklaşmaktadır. $259\text{-}831\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında *phen* ve *3-nbsa* liganları bozunmaktadır. Kompleksin son bozunma ürünü NiO ' dir.



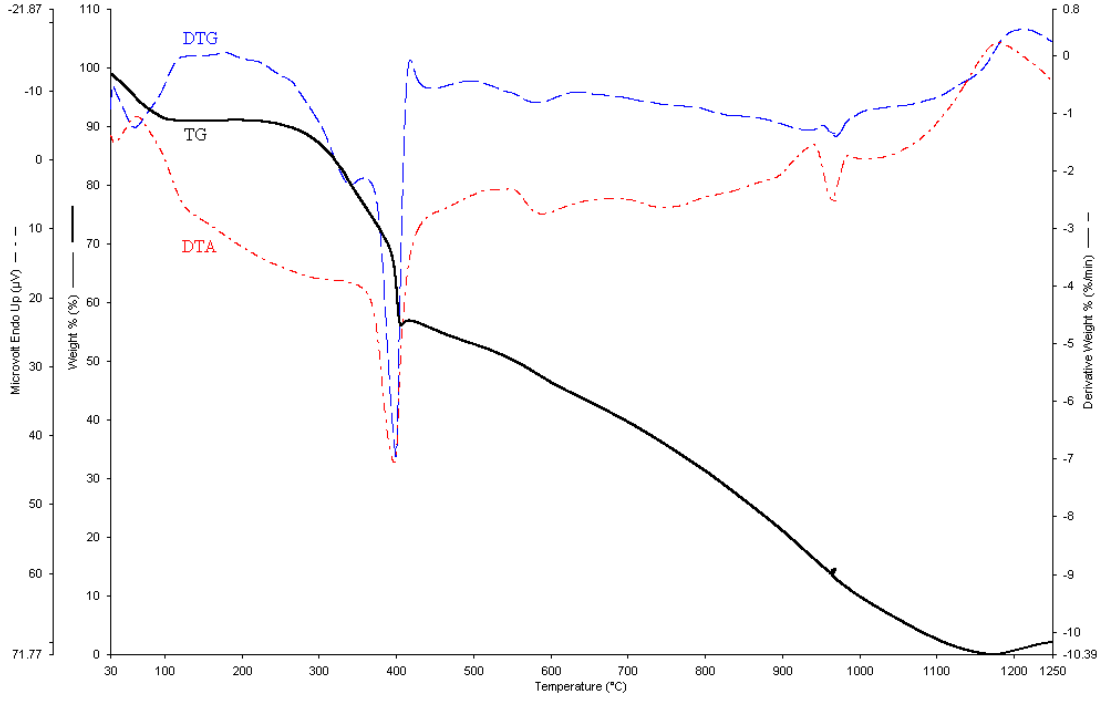
Şekil.4.46. $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](3\text{-nbsa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik eğrileri

Cu(II) kompleksine ait termik eğrilerinden (Şekil 4.47) görüldüğü üzere ilk bozunma basamağı dehidrasyondur. Kompleks kristal suyunu 39-121 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak kaybetmektedir. Susuz kompleksden 194-323 °C sıcaklık aralığında endotermik ve ekzotermik adımlarla 1 mol *phen* uzaklaşmaktadır. 323-732 °C sıcaklık aralığında kompleksdeki diğer *phen* ve 3-*nbsa* ligantları bozunmaktadır. Son bozunma ürünü CuO' dir.



Şekil.4.47. $[\text{Cu}(\text{phen})_3](3\text{-nbsa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksin termik eğrileri

[Zn(phen)₃](3-nbsa)₂.4H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil.4.48) kompleksdeki kristal suyu 34-125°C sıcaklık aralığında dehidrasyon ile uzaklaşmaktadır. 186-1183 °C sıcaklık aralığında kompleksdeki phen ve 3-nbsa ligantları endotermik ve ekzotermik adımlarla bozunmaktadır. Son aşamadaki kütle kaybının kaynama noktası 907 °C olan Zn meteline karşılık geldiği düşünülmektedir.



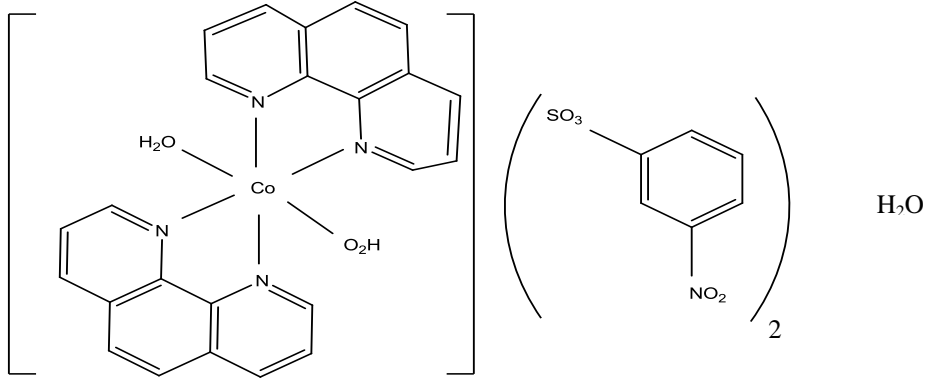
Şekil.4.48. [Zn(phen)₃](3-nbsa)₂.4H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

Çizelge.4.23.1,10-fenantrolin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri

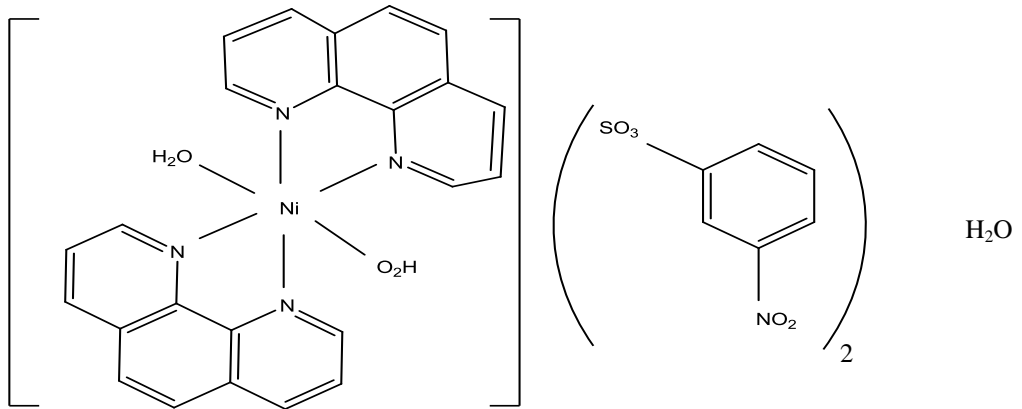
Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (oC)	DTGmaks. (oC)	ΔH (J/g)	Ayrılan Grup	Kütle Kaybı %		Top. Kütle Kaybı %		Kalan Kütle		Bozunma Ürünü
					Bulun.	Hesap.	Bulun.	Hesap.	Bulun.	Hesap.	
[Co(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O	69-145	105	1280,57	3H ₂ O	6,35	6,21					[Co(phen) ₂](3-nbsa) ₂
	253-420	392	-783,96		19,29						
	420-496	468	-1964,9		4,55						
	496-720	550			28,11						
	720-1032	929	-613,09		32,78	91,08	91,38	8,92	8,62	CoO	
[Ni(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂ .H ₂ O	68-126	94	526,77	H ₂ O	2,90	2,07					[Ni(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](3-nbsa) ₂
	126-259	240	64,06	2H ₂ O	4,03	4,14					[Ni(phen) ₂](3-nbsa) ₂
	259-350	291	-1725,54		16,41						
	350-419	386	52,65		7,11						
	419-831	504	-6678,2		55,57						
	831-1029	920	207,86		2,78		88,8	91,41	11,20	8,59	NiO
[Cu(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O	39-121	58	167,05	4H ₂ O	6,71	6,75					[Cu(phen) ₃](3-nbsa) ₂
	194-323	304	25,93	phen	14,10	16,88					[Cu(phen) ₂](3-nbsa) ₂
	323-374	345	-685,35		12,32						
	374-498	394	42,98		9,10						
	498-732	585	-520,09		16,88						
	732-1146	959	-878,04		32,33		91,44	92,54	7,45	8,56	CuO
[Zn(phen) ₃](3-nbsa) ₂ .4H ₂ O	34-125	60	334,54	4H ₂ O	7,55	7,01					[Zn(phen) ₃](3-nbsa) ₂
	186-360	338	-129,98		14,70						
	360-419	398	-600,41		19,53						
	419-505	440	39,24		4,16						
	505-638	581	-127,5		8,93						
	638-1183	969	47,94		43,72						
	1183-1250	1237	5,04		2,00		100,59		0		

4.4.6. Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

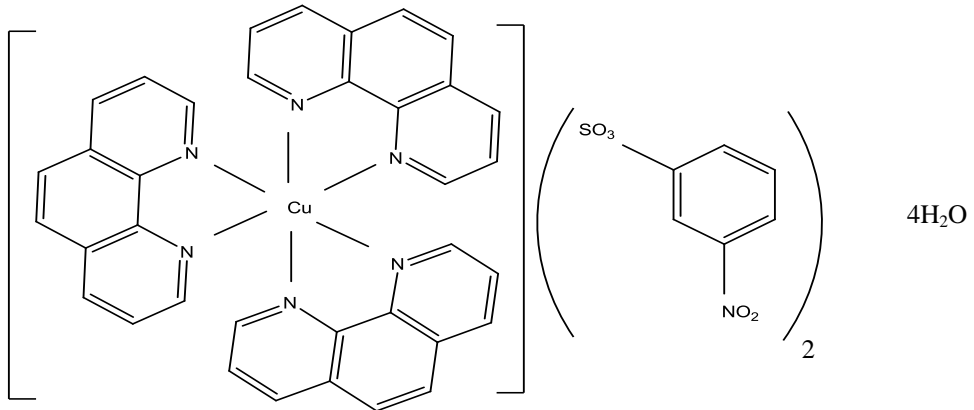
Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin önerilen yapıları Şekil.4.49-4.52’ de verilmektedir.



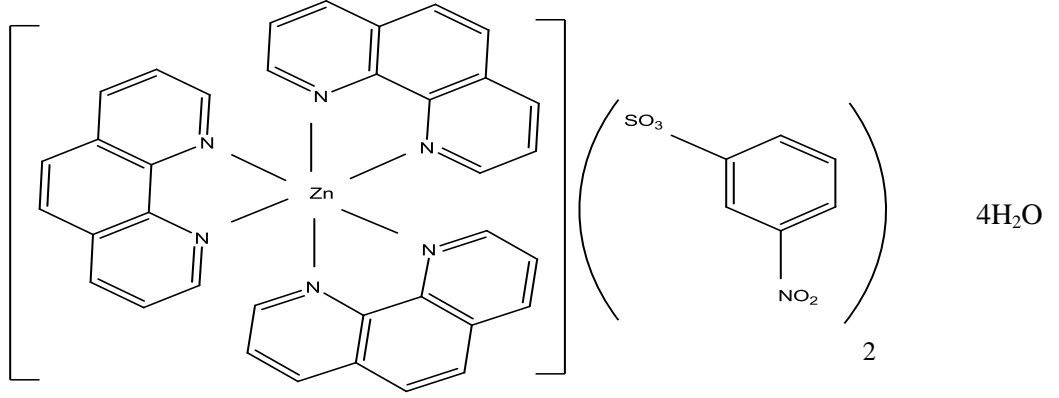
Şekil.4.49. [Co(phen)₂(H₂O)₂](3-nbsa)₂.H₂O kompleksinin önerilen yapısı



Şekil.4.50. [Ni(phen)₂(H₂O)₂](3-nbsa)₂.H₂O kompleksinin önerilen yapısı



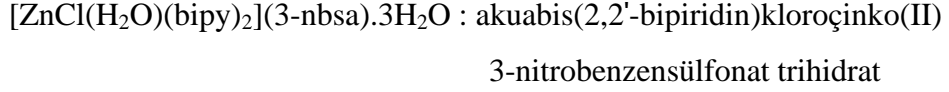
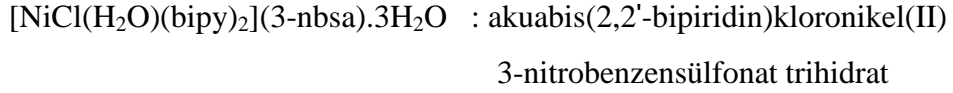
Şekil.4.51. [Cu(phen)₃](3-nbsa)₂.4H₂O kompleksinin önerilen yapısı



Şekil.4.52. $[Zn(phen)_3](3-nbsa)_2 \cdot 4H_2O$ kompleksinin önerilen yapısı

4.4.2,2'-Bipiridin metal 3-Nitrobenzenesülfonat Kompleksleri

Bu bölümde incelenecek kompleksler aşağıda verilmiştir.



4.4.1.Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge.4.24' de verilmiştir. Elementel ve termik analiz sonuçlarına göre Ni(II) kompleksinin birim formülünde 1 mol akua, 1 mol kloro ve 2 mol bpy ligantları, 3 mol kristal suyu ve 1 mol 3-nitrobenzenesülfonat ; Zn(II) kompleksinin birim formülünde 1 mol akua, 1 mol kloro ve 2 mol bpy ligantları, 3 mol kristal suyu ve 1 mol 3-nitrobenzenesülfonat bulunmaktadır. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin oktahedral geometriye oldukları X-ışını tek kristal çalışması ile desteklenmiştir.

Çizelge.4.24. 2,2'-Bipiridin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin renk ve elementel analiz verileri

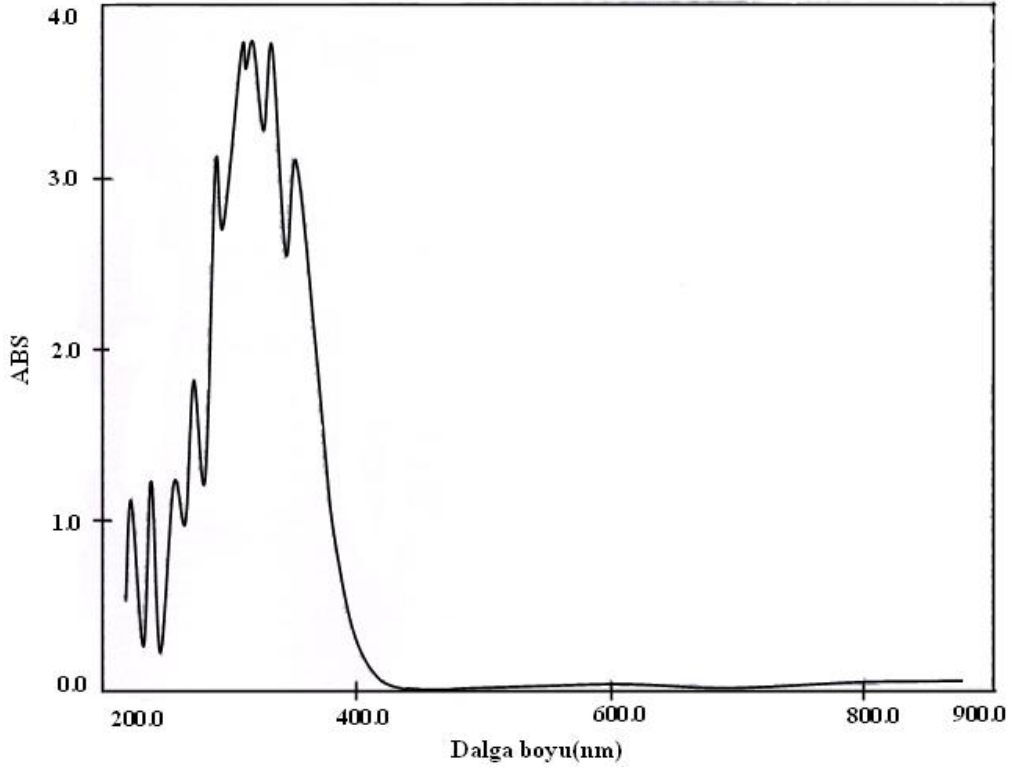
Kompleksler	Renk	Molekül Ağırlığı gr/mol	Deneysel (hesaplanan)			
			%C	%H	%N	%S
[NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O	koyu mavi	681,76	45,81 (43,83)	4,28 (4,32)	10,27 (10,28)	4,70 (4,67)
[ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O	beyaz	686,42	45,49 (45,37)	3,96 (3,89)	10,20 (10,19)	4,67 (4,69)

4.4.2.UV-Vis Çalışmaları

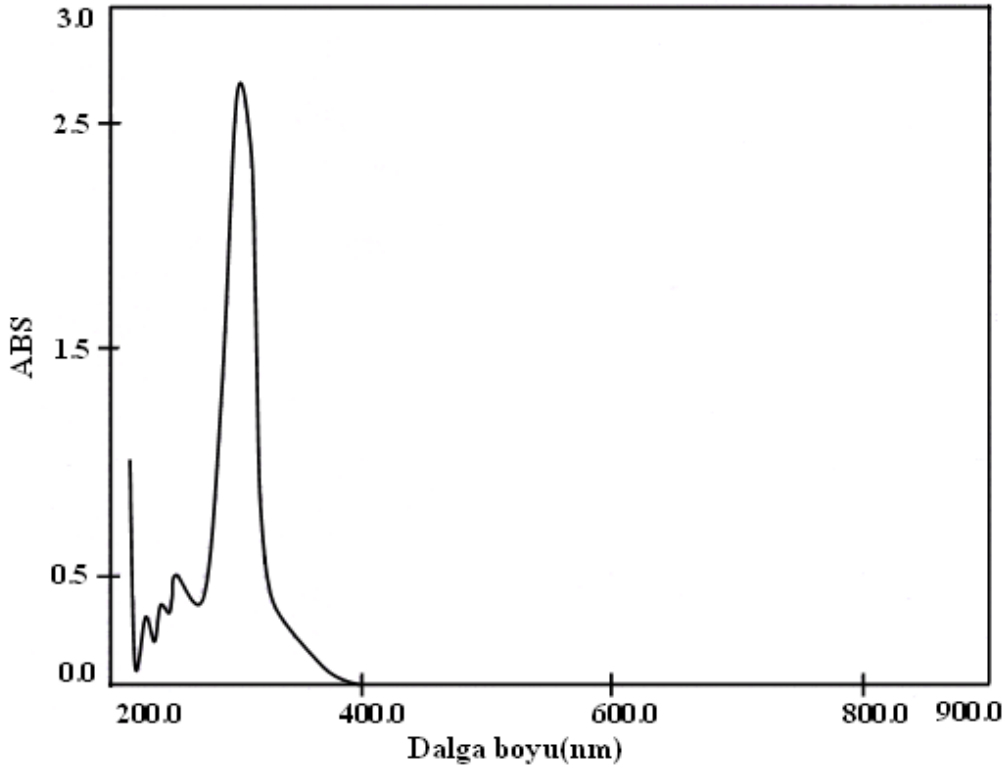
Sentezlenen [NiCl(H₂O)(bpy)₂](3-nbsa).3H₂O ve [ZnCl(H₂O)(bpy)₂](3-nbsa).3H₂O komplekslerinin UV-Vis spektrumları 10⁻³ M'lık sulu çözeltileri hazırlanarak Bölüm. III. de verilen şartlarda alındı. UV-Vis çalışmalarına ait veriler Çizelge.4.25' te özetlendi. Komplekslerin UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 200-400 nm aralığında yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 400-800 nm aralığında da yük aktarım geçişleri ile düşük şiddetli ve yayvan d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir. Yük aktarım geçişleri görünür bölgede oluşuyor ya da morötesi bölgede oluşup görünür bölgeye uzanıyorsa bileşiklerin koyu renkli olmasına yol açar. 2,2'-bipiridin içeren oktahedral komplekslerde metalden liganta (M \rightarrow L) yük aktarım geçişi gözlenir (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Komplekslerin koyu renkliliğinin yük aktarım geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde yük aktarım geçiş bandları 400 nm'ye uzanmaktadır ve komplekslerin koyu renkli görülmelerine yol açmaktadır.

Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil.4.53' de görülmektedir. Kompleks d⁸ elektron dizilişine ve oktahedral geometriye sahip Ni(II) iyonuna ilişkin Tanabe-Sugano diyagramına göre $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P), $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ ve $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ olmak üzere üç d-d geçişi beklenir (Yeşilel, 2002). UV-Vis spektrumunda üç pik yerine iki pik gözlenmektedir. Gözlenmesi beklenen üçüncü yüksek enerjili pikin UV bölgeye kaydığı ve ligant ve yük aktarım geçişine ait bandlar tarafından örtüldüğü düşünülmektedir. 504 nm' de gelen pik $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ geçişi ile ilişkilidir, ϵ değeri 38 M⁻¹cm⁻¹ dir. 865nm' de tamamlanmamış olarak görülen pik ise $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ geçişine karşılık gelmektedir, bu geçişe ait ϵ değeri ise 45 M⁻¹cm⁻¹ dir.

Oktahedral geometrili d^{10} yapılı Zn(II) kompleksinin Şekil.4.54' deki spektrumu incelendiğinde kompleksdeki d-d geçişleri hem spin hem de orbital yasaklı olduğundan görünür bölgede bu komplekse ait d-d geçişi gözlenmez.



Şekil.4.53. $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}).3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil.4.54. $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}).3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu

Çizelge.4.25. 2,2'-Bipiridin metal 3-nitrobenzen Sülfonat komplekslerinin UV-Vis spektrumu

Kompleksler	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	d-d geçişleri
[NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O	504 865	38 45	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
[ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O	-	-	-

4.4.3. Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Çalışmaları

Komplekslerin deneysel manyetik moment ve molar iletkenlik değerleri Çizelge.4.26' da verilmektedir.

Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri için hesaplanan ve ölçülen manyetik moment (μ) değerleri arasında gözlenen küçük farklılıkların nedeni hesaplanan μ değerlerinin sadece spin esaslı olup orbital katkısını içermemesidir. Komplekslerin manyetik çalışmaları sonucunda Zn(II) kompleksinin diyamanyetik diğer komplekslerin ise paramanyetik oldukları belirlenmiştir.

İletkenlik ölçümleri sonucunda komplekslerin iletken olduğunu ve 3-nitrobenzen Sülfonatın komplekslerde tamamlayıcı iyon olarak davrandığını söylenebilir.

Çizelge.4.26. 2,2'-Bipiridin metal 3-nitrobenzen Sülfonat komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik verileri

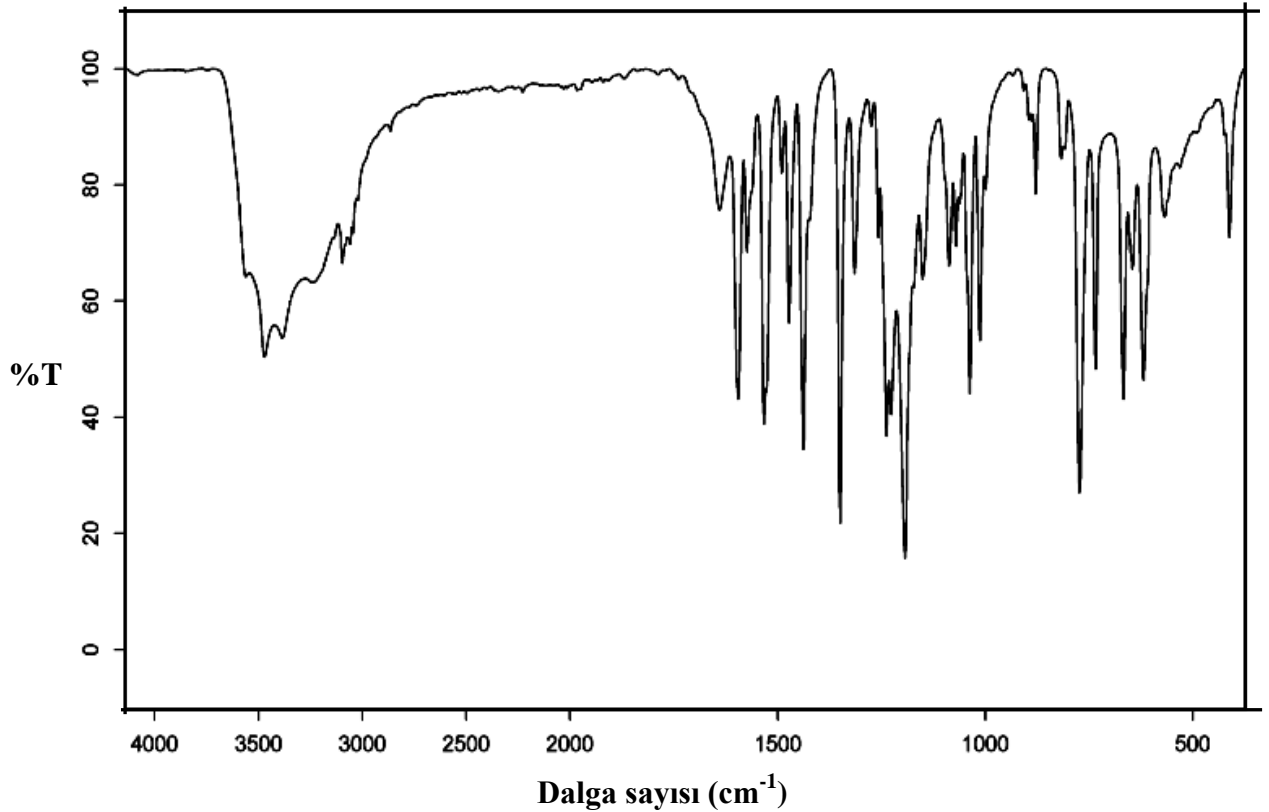
Kompleksler	d^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)	Λ_M (Scm^2mol^{-1})
[NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O	d^8	2	2,83	2,95	223
[ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O	d^{10}	0	0	0	148

4.4.4. IR Çalışmaları

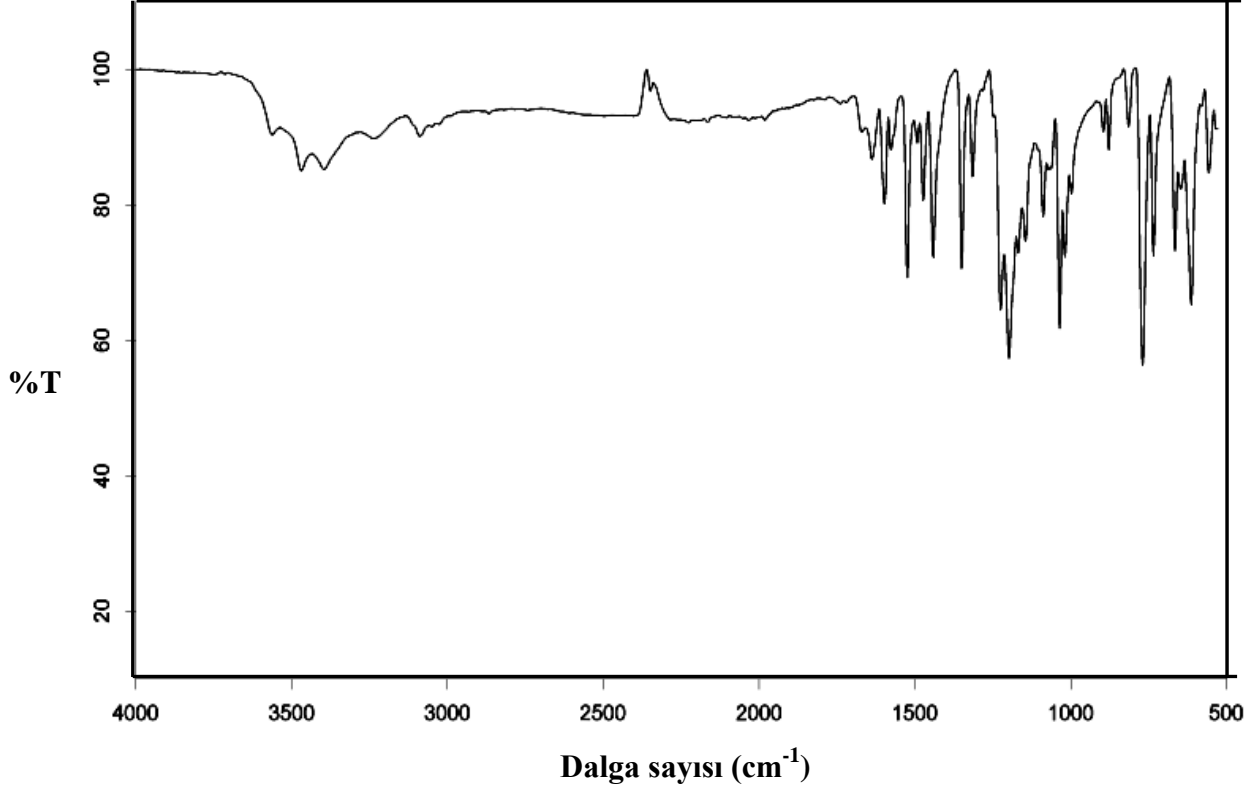
Sentezlenen komplekslerin 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilen IR spektrumlarından (Şekil.4.55-4.56) elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait dalga sayısı (cm^{-1}) değerleri Çizelge.4.27' de verilmiştir.

Komplekslerin IR spektrumları 3-nitrobenzenesülfonik aside ait piklerin yanı sıra 2,2'-bipridinden kaynaklanan pikleri de içermektedir. *phen* ligantında olduğu gibi karakteristik olan $\nu(\text{C}=\text{C})$ ve $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1595-1675 cm^{-1} ve 1569-1574 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir.

Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde sırasıyla 3472 ve 3462 cm^{-1} ' de kristal ve koordine sulara ait $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleri görülmektedir. $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimleri ise 3386 ve 3395 cm^{-1} ' de ortaya çıkmaktadır. 3-nitrobenzenesülfonata ait karakteristik gerilme titreşimlerinde kayma meydana gelmemesi tamamlayıcı iyon olarak davrandığını göstermektedir. Bu durum X-ışını tek kristal çalışmalarıyla da doğrulanmıştır.



Şekil.4.55. $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}).3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil.4.56. $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge.4.27. 2,2'-Bipiridin metal 3-nitrobenzensülfonat komplekslerinin IR spektrum verileri

Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{S}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
$[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3472ş	3386o	1534ş	1350ş	1087ş	1191ş	1640o	1574o
$[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3468ş	3395o	1524ş	1349ş	1035ş	1197ş	1637o	1597o

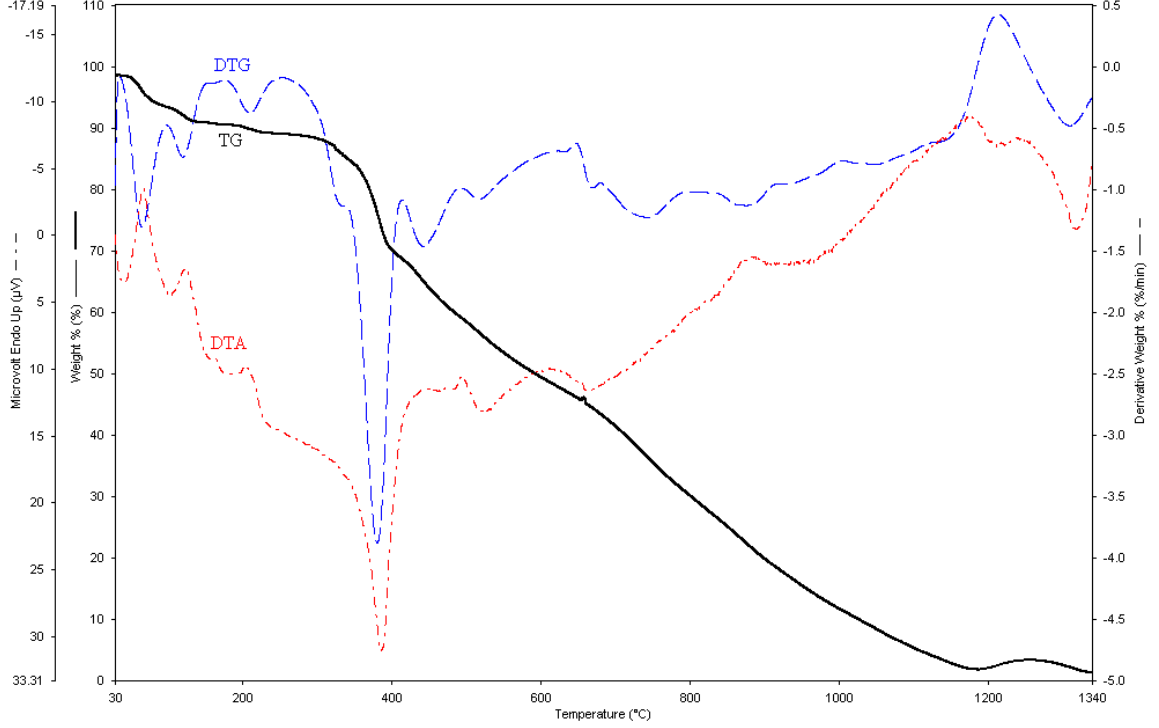
ş: şiddetli, o: orta

4.4.5. Termik Analiz Çalışmaları

Komplekslerinin eş zamanlı TG, DTA ve DTG eğrileri (Şekil.4.57-4.58) kaydedilmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Çizelge.4.28' de verilmiştir.

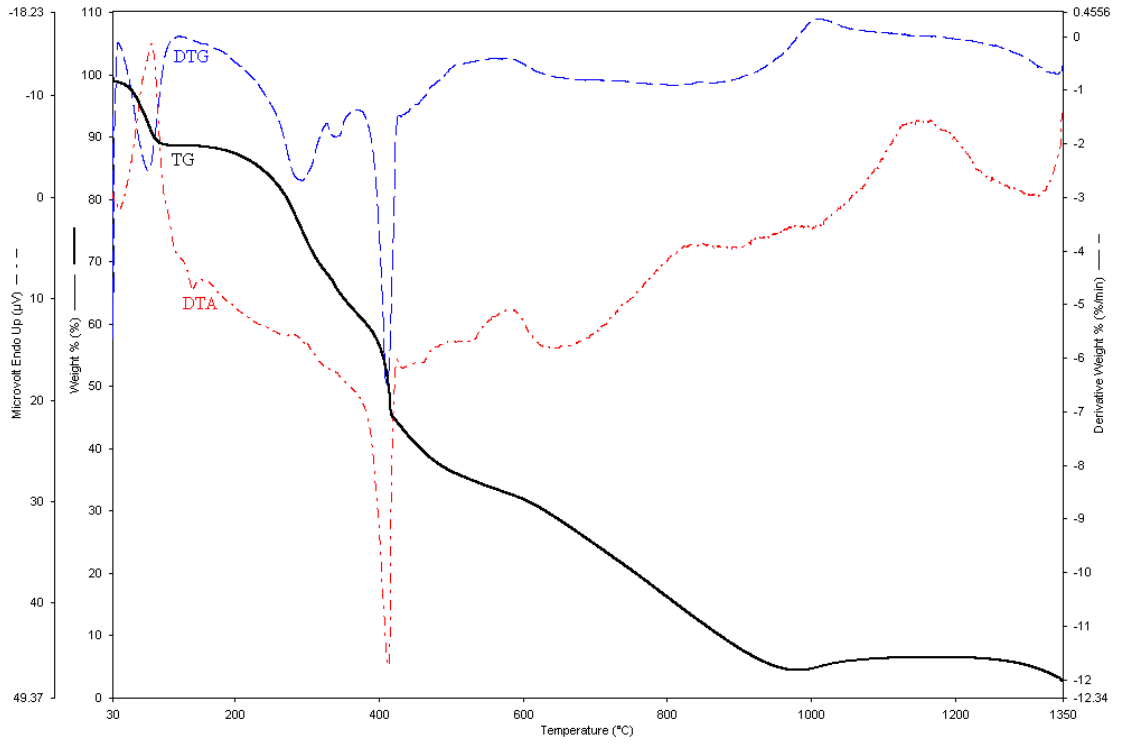
Şekil.4.57' de termik analiz eğrileri görülen Ni(II) kompleksinin yapısındaki kristal suyu 35-100°C sıcaklık aralığında endotermik olarak kaybetmektedir. 100-174

$^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ise akua ligantını kaybetmektedir. Susuz kompleksdeki *bpy* ve 3-nitrobenzensülfonat 256-1190 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında endotermik ve ekzotermik adımlarla bozunmaktadır. Son bozunma ürünü Ni metalidir.



Şekil.4.57. $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}).3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik eğrileri

$[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}).3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil.4.58) ilk bozunma aşamasında kompleksin yapısındaki kristal suyu ile koordine suyu 39-123 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında endotermik olarak kaybolmaktadır. 327-983 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığındaki bozunma aşamaları ile kompleksdeki *bpy* ve 3-nitrobenzensülfonat bozunmaktadır. Son aşamadaki kütle kaybının kaynama noktası 907 $^{\circ}\text{C}$ olan Zn metale karşılık geldiği düşünülmektedir. Son kalan ürün ise karbon kalıntısıdır.



Şekil.4.58. $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Çizelge.4.28. 2,2'-Bipridin metal 3-nitrobenzen Sülfonat komplekslerinin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri

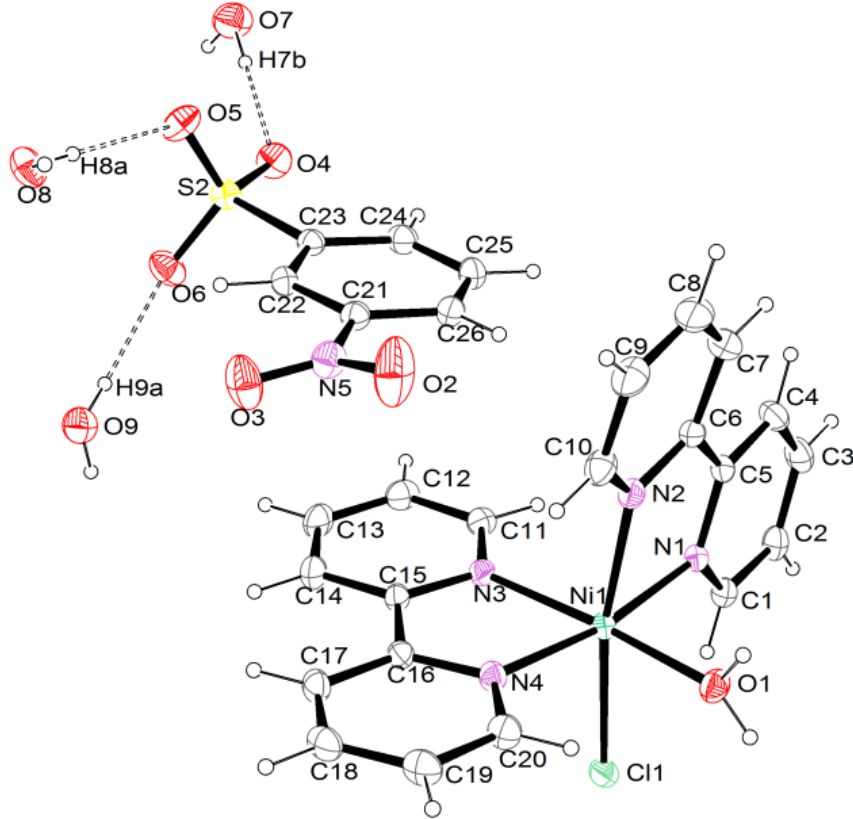
Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{mak} (°C)	ΔH (J/g)	Ayrılan Grup	Kütle Kaybı %		Top. Kütle Kaybı %		Kalan Kütle		Bozunma Ürünü
					Bulun.	Hesap.	Bulun.	Hesap.	Bulun.	Hesap.	
[NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O	35-100	66	240,12	3H ₂ O	6,19	7,92					[NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa)
	100-174	120	111,26	H ₂ O	2,79	2,64					[NiCl(bpy) ₂](3-nbsa)
	174-256	211	34,58		1,6						
	256-343	332			4,14						
	343-414	380	-1005,34		16,11						
	414-492	442	94,23		9,45						
	492-649	517	225,4		13,18						
	649-815	743	379,09		17,37						
	815-921	877			1075						
	1007-1190	1148	424,12		9,51						
1190-1337	1304	134,16		0,52		91,61	91,39	8,39	8,61	Nİ	
[ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O	39-123	78	647,88	4H ₂ O	10,08	10,49					[ZnCl(bpy) ₂](3-nbsa)
	123-327	291	14,23		20,43						
	327-369	340			6,46						
	369-563	409	-859,12		28,3						
	563-983	812	517,47		29,01						
	983-1348	1196	979,26		1,71		95,99		4,01		karbon kalıntısı

4.4.6.[NiCl(H₂O)(bpy)₂](3-nbsa).3H₂O kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması

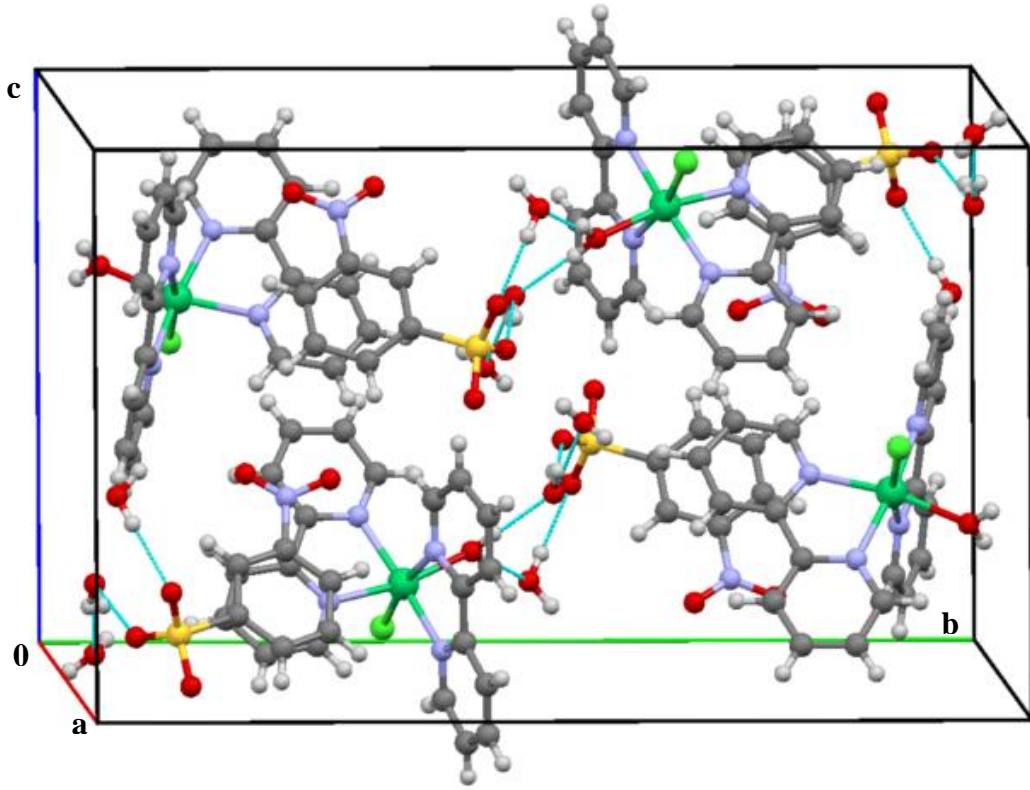
[NiCl(H₂O)(bpy)₂](3-nbsa).3H₂O kompleksinin kristalografik parametreleri Çizelge.4.29’ da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı ve birim hücre yapısı sırasıyla Şekil.4.59 ve 4.60’ ta verilmiştir. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge.4.30’ da yer almaktadır.

Moleküler yapısı Şekil.4.59’ da verilen [NiCl(H₂O)(bpy)₂](3-nbsa).3H₂O kompleksinde nikel(II) iyonu, 2 mol 2,2'-bipridin (*bpy*) , 1mol kloro ve 1 mol akua ligantı ile koordine olmuştur. Kompleksde nikel(II) iyonu NiOCIN₄ çevresine sahiptir. Metal merkezi iki dişli *bpy* ligantlarının N atomları ile tek dişli akua ve kloro ligantlarının O ve Cl atomlarından oluşan oktahedral bir geometriye sahiptir. Kompleksin Ni-N(1) bağ uzunluğu 2,08(13) Å, Ni-N(2) bağ uzunluğu 2.09(15) Å, Ni-N(3) bağ uzunluğu 2.09(13) Å, Ni-N(4) bağ uzunluğu 2.08(14) Å, Ni-O(1) bağ uzunluğu 2.09(13) Å, Ni-Cl(1) bağ uzunluğu 2.40 (5) Å değerlerine sahiptir.

Kompleksin kristal örgüsü H-bağları ile kararlı kalabilmektedir. Kompleks monoklinik sistemde kristallenmiştir.



Şekil.4.59. [NiCl(H₂O)(bpy)₂](3-nbsa).3H₂O kompleksinin moleküler yapısı



Şekil.4.60. $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin birim hücre yapısı

Çizelge.4.29. [NiCl(H₂O)(bpy)₂](3-nbsa).3H₂O kompleksinin kristalografik verileri

Bileşik	[NiCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O		
Molekül formülü	C ₂₆ H ₂₉ N ₅ O ₉ SCINi		
Molekül ağırlığı (g mol⁻¹)	681,76		
Difraktometre	Siemens CCD area-detector		
Radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK _α / 0,71073		
Sıcaklık (K)	293(2)		
Renk	Koyu mavi		
Kristal sistemi	Monoklinik		
Uzay grubu	P2 ₁ /c:b1		
	Birim hücre boyutları		
a (Å)	8.91(3)	α (°)	90.00
b (Å)	23.52(8)	β (°)	104.04(2)
c (Å)	14.21(4)	γ (°)	90.00
Birim hücre hacmi, V (Å³)	2889.37(16)		
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	4		
Yoğunluk, d (g cm⁻³)	1.57		
θ_{maks.} (°)	26.50		
R[I>2σ(I)]	0.03		
wR[I>2σ(I)]	0.07		
S	1.03		

Çizelge.4.30. $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)

Bağ uzunlukları(Å)				
Ni(1)-N(1) = 2.08 (13)	Ni(1)-N(4) = 2.08 (14)			
Ni(1)-N(2) = 2.09 (15)	Ni(1)-O(1) = 2.09 (13)			
Ni(1)-N(3) = 2.09 (13)	Ni(1)-Cl(1) = 2.40 (5)			
Bağ açıları($^\circ$)				
N(4)-Ni(1)-N(1) = 170.49 (6)	N(3)-Ni(1)-O(1) = 169.40 (6)			
O(1)-Ni(1)-N(1) = 95.54 (5)	N(3)-Ni(1)-N(2) = 93.19 (5)			
O(1)-Ni(1)-N(4) = 91.39 (6)	Cl(1)-Ni(1)-N(1) = 94.72 (4)			
N(2)-Ni(1)-N(1) = 78.26 (6)	Cl(1)-Ni(1)-N(4) = 91.94 (4)			
N(2)-Ni(1)-N(4) = 95.96 (6)	Cl(1)-Ni(1)-O(1) = 88.68 (4)			
N(2)-Ni(1)-O(1) = 84.69 (6)	Cl(1)-Ni(1)-N(2) = 169.80 (4)			
N(3)-Ni(1)-N(1) = 94.19 (5)	Cl(1)-Ni(1)-N(3) = 94.71 (4)			
N(3)-Ni(1)-N(4) = 78.48 (5)				
Hidrojen bağları				
V - H \cdots A	V - H(Å)	H \cdots A(Å)	V \cdots A(Å)	VHA (Açı ($^\circ$))
O(1)-H(1A) \cdots O(8) ⁱ	0.87(3)	1.89(3)	2.74(2)	167.30(2)
O(1)-H(1B) \cdots O(9) ⁱ	0.80(3)	2.01(3)	2.81(2)	173.94(3)
O(7)-H(7A) \cdots O(6) ⁱⁱ	0.79(4)	2.27(4)	3.06(3)	171.37(4)
O(7)-H(7B) \cdots O(4)	0.88(4)	1.99(4)	2.87(2)	178.90(4)
O(8)-H(8A) \cdots O(5)	0.80(4)	2.03(3)	2.83(2)	179.17(3)
O(8)-H(8A) \cdots S(2)	0.80(3)	3.02(3)	3.77(19)	155.10(3)
O(8)-H(8B) \cdots Cl(1) ⁱⁱⁱ	0.83(3)	2.51(3)	3.30(17)	157.11(3)
O(9)-H(9A) \cdots O(6)	0.82(3)	2.01(4)	2.81(2)	162.46(3)
O(9)-H(9B) \cdots O(7) ^{iv}	0.87(4)	2.05(4)	2.91(3)	166.65(3)

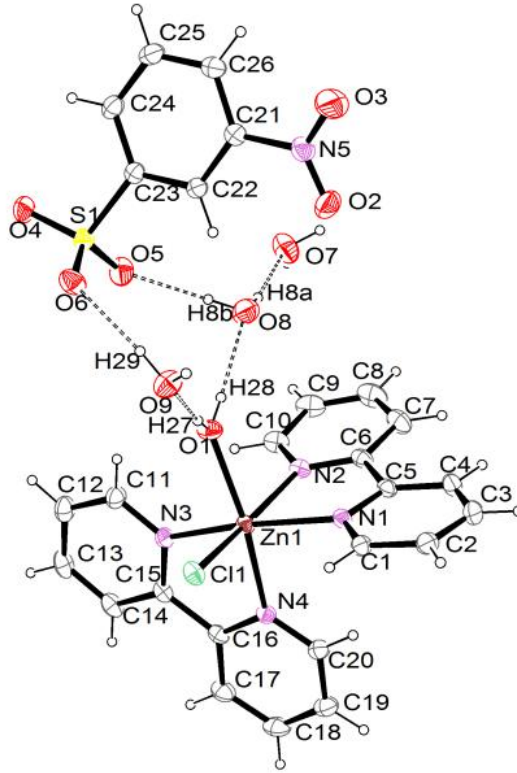
V: verici, H: hidrojen, A: alıcı; simetri kodları : (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$, (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$, (iii) $x+1, -y+1/2, z+1/2$, (iv) $x-1, y, z$

4.4.7. $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin X-ışını Tek Kristal Çalışması

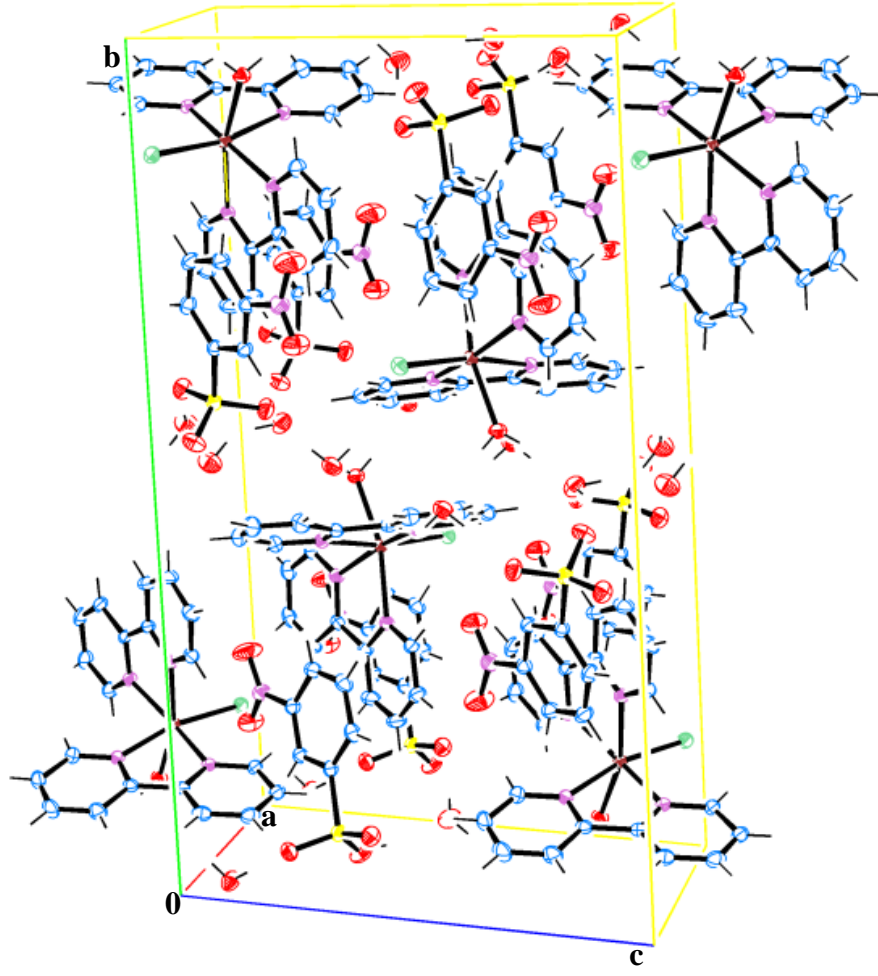
$[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristalografik parametreleri Çizelge.4.31’ de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı ve birim hücre yapısı sırasıyla Şekil.4.61 ve 4.62.’ de verilmiştir. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge.4.32’ de yer almaktadır.

Moleküler yapısı Şekil.4.62’ de verilen $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde çinko(II) iyonu, 2 mol 2,2'-bipridin (*bpy*) , 1mol kloro ve 1 mol akua ligandı ile koordine olmuştur. Kompleksde çinko(II) iyonu ZnOCIN_4 çevresine sahiptir. Metal merkezi iki dişli *bpy* ligantlarının N atomları ile tek dişli akua ve kloro ligantlarının O ve Cl atomlarından oluşan oktahedral bir geometriye sahiptir. Kompleksin Zn-N(1) bağ uzunluğu 2,08(14) Å, Zn-N(2) bağ uzunluğu 2.09(15) Å, Zn-N(3) bağ uzunluğu 2.09(14) Å, Zn-N(4) bağ uzunluğu 2.08(15) Å, Zn-O(1) bağ uzunluğu 2.09(15) Å, Zn-Cl(1) bağ uzunluğu 2.40(5) Å değerlerine sahiptir.

Kompleksin kristal örgüsü H-bağları ile kararlı kalabilmektedir. Kompleks monoklinik kristal sistemine sahiptir.



Şekil.4.61. $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı



Şekil.4.62. $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin birim hücre yapısı

Çizelge.4.31. [ZnCl(H₂O)(bpy)₂](3-nbsa).3H₂O kompleksinin kristalografik verileri

Bileşik	[ZnCl(H ₂ O)(bpy) ₂](3-nbsa).3H ₂ O		
Molekül formülü	C ₂₆ H ₂₇ N ₅ O ₉ SClZn		
Molekül ağırlığı (g mol⁻¹)	686,42		
Difraktometre	Siemens CCD area-detector		
Radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK _α / 0,71073		
Sıcaklık (K)	293(2)		
Renk	Beyaz		
Kristal sistemi	Monoklinik		
Uzay grubu	P21/c:b1		
	Birim hücre boyutları		
a (Å)	8.92(3)	α (°)	90.00
b (Å)	23.69(5)	β (°)	103.97(2)
c (Å)	14.23(4)	γ (°)	90.00
Birim hücre hacmi, V (Å³)	2917.18(14)		
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	4		
Yoğunluk, d (g cm⁻³)	1.57		
θ_{maks.} (°)	26.50		
R[I>2σ(I)]	0.031		
wR[I>2σ(I)]	0.078		
S	1.05		

Çizelge.4.32. $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)

Bağ uzunlukları(Å)				
Zn(1)-N(1) = 2.04 (14)		Zn(1)-N(4) = 2.20 (15)		
Zn(1)-N(2) = 2.09 (15)		Zn(1)-O(1) = 2.04 (15)		
Zn(1)-N(3) = 2.06 (14)		Zn(1)-Cl(1) = 2.40 (5)		
Bağ açıları($^\circ$)				
N(1)-Zn(1)-O(1) = 98.93 (6)		N(4)-Zn(1)-N(2) = 91.48 (6)		
N(2)-Zn(1)-N(1) = 75.37 (6)		N(4)-Zn(1)-N(3) = 75.39 (6)		
N(2)-Zn(1)-N(3) = 94.53 (6)		Cl(1)-Zn(1)-O(1) = 90.34 (5)		
N(2)-Zn(1)-O(1) = 82.74 (7)		Cl(1)-Zn(1)-N(1) = 96.21 (4)		
N(3)-Zn(1)-N(1) = 165.01 (6)		Cl(1)-Zn(1)-N(2) = 168.04 (4)		
N(3)-Zn(1)-O(1) = 90.58 (6)		Cl(1)-Zn(1)-N(3) = 95.29 (4)		
N(4)-Zn(1)-O(1) = 164.41 (6)		Cl(1)-Zn(1)-N(4) = 97.59 (4)		
N(4)-Zn(1)-N(1) = 93.55 (5)				
Hidrojen bağları				
V - H \cdots A	V - H (Å)	H \cdots A(Å)	V \cdots A(Å)	VHA (Açı ($^\circ$))
O(8)-H(8A) \cdots O(7)	0.92(4)	2.01(4)	2.91(4)	166(3)
O(8)-H(8B) \cdots O(5)	0.82(4)	2.04(5)	2.81(3)	158(4)
O(1)-H(27) \cdots O(9)	0.79(3)	1.95(3)	2.73(3)	173(3)
O(1)-H(28) \cdots O(8)	0.82(3)	2.00(3)	2.81(3)	170(3)
O(9)-H(29) \cdots O(6)	0.88(4)	1.94(4)	2.82(3)	174(4)
O(9)-H(30) \cdots Cl(1)	0.79(4)	2.52(4)	3.28(2)	162(4)
O(7)-H(31) \cdots O(4)	0.83(4)	2.06(4)	2.88(3)	172(3)
O(7)-H(32) \cdots O(5)	0.83(5)	2.25(5)	3.06(3)	163(5)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

- Çalışmada etilendiamin kobalt, nikel, bakır ve çinko 3-nitrobenzensülfonat kompleksleri, imidazol bakır 3-nitrobenzensülfonat kompleksi, 1,10-fenantrolinkobalt, nikel, bakır ve çinko 3-nitrobenzensülfonat kompleksleri ve 2,2'-bipridin nikel ve çinko 3-nitrobenzensülfonat kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları elementel analiz, iletkenlik, manyetik duyarlık ölçümleri, UV-Vis ve IR spektroskopisi teknikleri, termik analiz çalışmaları, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}).3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}).3\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır.
- Kompleksler oda sıcaklığında suda iyi çözünmektedir.
- Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında, UV bölgede 200-300 nm aralığında yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve görünür bölgede 350-900 nm aralığında da metalden kaynaklanan düşük şiddetli d-d geçişlerine ait pikler görülmüştür.
- Manyetik duyarlık sonuçları, Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik oldukları Zn(II) komplekslerinin ise diyamanyetik olduklarını gösterdi. Komplekslerin hesaplanan manyetik moment değerleri ile deneysel değerlerin uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- Sentezlenen tüm komplekslerin IR spektrumları kaydedilerek, karakteristik grupların titreşim frekansları tespit edilmiştir.
- Hazırlanan tüm kompleksler havada kararlı olup, komplekslerin nem çekici özellikleri bulunmamaktadır. Komplekslerin termik bozunma mekanizmasının ayrıntılı olarak açıklanabilmesi amacı ile eşzamanlı TG, DTA ve DTG teknikleri kullanılmıştır. Yapısında kristal suyu ve koordine suyu bulunan komplekslerin ilk bozunma aşamasında dehidrasyon veya deakuasyon meydana gelmektedir. Sonraki aşamada ise nötral ligantların uzaklaşması ve 3-nbsa ligantlarının bozunması gerçekleşmektedir. Son bozunma ürünü olarak metal oksitler veya metal oluşmaktadır.

- Uygun tek kristaller veren $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2](3\text{-nbsa})_2$, $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](3\text{-nbsa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri X-ışınları tek kristal çalışmaları ile tamamen aydınlatılmıştır.

5.2.Öneriler

- Kullanılan çözücüler ve ortam koşulları değiştirilerek, tek kristali elde edilemeyen komplekslerin tek kristalleri elde edilebilir ve yapıları tamamen aydınlatılabilir.
- Kullanılan geçiş metallerinin sayısı artırılarak ya da ligantların gerek hacmi gerekse fonksiyonel grupları değiştirilerek karışık ligantlı metal-3-nbsa kompleksleri sentezlenebilir.
- Elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri ve elektrokimyasal davranışları araştırılabilir.
- Lantanitler veya aktinitler kullanılarak 3-nbsa'nın ligant özelliği incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abuhijleh, A.L. and Woods, C., 2001.** Mononuclear Copper(II) Salicylate İmidazole Complexes Deviried from Copper(II) Aspirinate. Crystallographic Determination of Tree Copper Geometries in a Unit Cell. *Inorganic Chemistry Communications*, 4, 119-123.
- Achelson, R.M., 1986.** Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, Wiley, New York.
- Alousi, A.A., Johnson D.C., 1986.** Pharmacology of the Bipyridines: Amrinone and Milrinone. *Circulation*, 10-24.
- Allen A. D. and Senoff C. V. ,1965.** Infrared Spectra of Tris-Ethylenediamine Complexes of Ruthenium (11), *Canadian Journal of Chemistry*, 43.
- Andersen F. A. ,1996** Final Report on the Safety Assessment of Sodium m-Nitrobenzenesulfonate, *International Journal of Toxicology*, Vol. 15, No. 4, 337-347.
- Anderson, G.P., Sanderson, D.G., Lee, C.H., Durell, S., Anderson, L.B., Gross, E.L., 1987.** The Effect of etylenediamine Chemical Modification of Plastocyanin on the rate of Cytochrome-F Oxidation and P-700+ Reduction. *Biochim.Biophys Acta*, 894(3), 396-98.
- Arrizabalaga, P., Castan, P. and Dahan, F., 1983.** Coordination Sites of Nitro-6-carboxyuracil: UV Study and X-ray Structure Determination of Daimmine(5-nitroorotato)copper(II) Hydrate and Hexaaminebis(5-nitroorotato)tricopper(II) Pentahydrate. *Inorganic Chemistry*, 22,2245-2252.
- Barcelo`-Oliver, M., Garcı'a-Raso, A'. Terro`n A`., Molins, E., Prieto, M.J., Moreno, M., Marti`nez, M., Llado`, V.,Lo`pez, I., Gutie `rrez, A., Escriba`, P.V., 2007.** Synthesis and Mass Spectroscopy Kinetics of a Novel Ternarycopper(II) Complex with Cytotoxic Activity Againts Cancer Cells, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101, 649-659.
- Burnett, M.N., Johnson, C.K., 1996.** Ortep-III. Report ORNL-6895. OAK Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- Camren, H., Chang, M.Y., Zeng, L., Mc Guire, M.E., 1996.** Synthesis of Novel Substitued 1,10-Phenantrolines. *Synth. Commun.*, 26(6), 1247-1252.

- Castan, P., Colacio-Rodriguez, E., Beuchamp, A.L., Cros, S. And Wimmer, S., 1990.** Platinum and Palladium Complexes with Good Antitumor Activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 38, 225-289.
- Clever, H.G., Sörtl, Y., Burks, H., Spahl, W. And Carell, T., 2006.** Metal-Salen-Base-Pair Complexes Inside DNA: Complexation Overrides Sequence Information. *Chem.Eur.J.*, 12,8707-8718.
- Carlquist, S., 1982.** The use of ethylenediamine in softening hard plant structures for parafin sectioning. *Stain Technology*, 57(5), 311-317.
- chemicalland 21.com**, 3-Nitrobenzenesulfonic Acid Sodium Salt.
- Detoni, S., Hadzi, D., 1956.** Infrared Spectra of Some Sulphur-Oxygen Compounds. *Colloquium Spectroscopicum Internationale VI(Amsterdam)*, Pergamon Pres.Ltd., 601-608.
- Eastman, A., 1983.** Characterization of the Adducts Produced in DNA by cis-Diamminedichloroplatinum(II) and cis-Dichloro(ethylenediamine)platinum(II). *Biochemistry*, 22, 3927-3933.
- Eastman, A., 1986.** Reevaluation of Interaction of cis-dichloroplatinum(II) with DNA. *Biochemistry*, 25, 3912-3915.
- Erdik, E., 1998.** *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2. baskı.
- Gilchrist, T. L., 1995.** *Heterocyclic Chemistry*, The Bath Press.
- Hara, M., Waraksa, C.C., Lean, J.T., Lewis, A.B. and Mallouk, E.T., 2000.** Photocatalytic Water Oxidation in a Buffered Tris(2,2-bipyridyl)ruthenium Complex-Colloidal IrO₂ System. *J.Phys.Chem A*, 104, 5275-5280.
- Hunt, R. H., Harper, S., Callegari, P., Yu, C., Quan, H., Evans, J., James, C., Bowen, B., Rashid, F., 2003.** Complementary studies of the Gastrointestinal Safety of the cyclo-oxygenase-2-selective Inhibitor Etoricoxib, *Alimentary Pharmacology&Therapeutics*, 17(2), 201-210.
- Kaes, C., Katz, A. And Hosseini, M.W.,2000.** Bipyridine: Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. *Chem Rev.*, 100, 3553-3590.
- Nagagbabu, P., Satyarayana, S., 2007.** DNA Binding and Cleavage Properties of Chain Ethylenediamine Cobalt(III) Complexes of Modified 1,10-Phenanthrolines. *Polyhedron*, 26, 1686-1692.

- Ölmez, H., Yılmaz, V.T.,2004.** Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Samsun.
- Özkar, S., Tunalı, N.K., 1999.** Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 4. baskı.
- Paoletti,P., 1984.** Formations of Metal Complexes with Ethylenediamine: A Critical Survey of Equilibrium Constants, Enthalpy and Entropy Values. Pure&Appl. Chem, 56, 491-522.
- Parac-Vogt T. N. , Pachini S. , Nockemann P. , Hecke V. K. , Meervelt L. V. and Binnemans K. ,2004.** Lanthanide(III) Nitrobenzenesulfonates as New Nitration Catalysts: The Role of the Metal and of the Counterion in the Catalytic Efficiency, Eur. J. Org. Chem. , 4560-4566.
- Sharma R. P. , Bala R. , Sharma R. , Raczynska J. , Rychlewska U.2005,** Coordination network: synthesis, characterization, crystal structure and packing of thallium m-nitrobenzenesulfonate, $Tl(m-NO_2C_6H_4SO_3)$ Journal of Molecular Structure, 738, 247-252.
- Sheldrick, G.M., 1997.** SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany.
- Stoe&Cie, 2002.** X-Area (version 1.18) and X-RED32 (version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Summers, L.A., 1980.** The Bipyridinium Herbicides. Academic Press, London.
- Tateyama Y. , Ohki Y. , Suzuki Y. and Ouchi A. , 1988.** The Crystal and Molecular Structure of Diaquadihydroxotetrakis(m-nitrobenzenesulfonato)dysprosium(III) in a Linear Polymeric Form, The Chemical Society of Japan , 61 , 2214-2216.
- Török, I., Surdy, P., Rockenbauer, A., Laszlo, K.Jr., Anthony, G.J., Koolhaas, A., Gajda, T., 1998.** Nickel(II)-, Copper(II)- and Zinc(II)- Complexes of Some Substituted Imidazole Ligands. Journal of Inorganic Biochemistry, 7-14.
- Yeşilel, O.Z., 2004.** Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı (Etilendiamin, 1,10-Fenantrolin, İmidazol) Orotik Asit ve Trietanolamin Skuarat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yeşilel, O.Z., Uçar, İ., Bulut, A., Ölmez, H., Büyükgüngör, O., 2006.** Synthesis, Crystal Structure, Spectral And Thermal Characterization of Diaquabis(1,10-

phenantroline)zinc(II) diorotatehydrate, cis-
[Zn(H₂O)₂(phen)₂](H₂O)₂.(H₂O)₂.125. Z.Naturforsch., 61b, 147-152.

Yılmaz, V.T., Demir, S., Andaç, Ö., Harrison, W., 2002. Mixed-Ligand Metal Succinate Complexes With 1,10-Phenanthroline and Ethylenediamine: Synthesis, Characterization, Spectroscopic and Thermal Studies. Crystal Structure of Succinatocobalt (II) Complex With Phenanthroline. Journal Of Coordination Chemistry, 55, 863-872.

Wang, Z.M., Lin, H.K., Zhu, S.R., Liu, T.F. and Chen, Y.T., 2002. Spectroscopy, Cytotoxicity and DNA-binding Of The Lanthanum(III) Complex of an L-Valine Derivate of 1,10-Phenanthroline. Journal of Biochemistry, 89, 97-106.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Beratiye TOKGÖZ

Doğum Yeri : Samsun

Doğum Tarihi : 14.05.1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Diller : İngilizce

Eğitim Durumu : Ondokuzmayıs Lisesi ,1999-2001.

Ondokuzmayıs Üniversitesi, 2002-2006.

Ondokuzmayıs Üniversitesi, 2007-2010.

İletişim : İlyasköy Mah. 23 Nisan Sok. No:9/1

İlkadım / SAMSUN