

Bazı Geçiş Metallerinin 2-Piridinetanol ve 2-Piridinmetanol Ligantları ile Siyanür
Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Elvan Sayın

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz 2015

Synthesis, and Investigation of Structural Properties of Cyanide Complexes with 2-Pyridineethanol and 2-Pyridinemethanol Ligands of Some Transition Metals

Elvan Sayın

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

July 2015

Bazı Geçiş Metallerinin 2-Piridinetanol ve 2-Piridinmetanol Ligantları ile Siyanür
Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Elvan Sayın

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

Danışman: Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi BAP Komisyonu tarafından “201419A207”
no’lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Temmuz 2015

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Elvan Sayın'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Bazı Geçiş Metallerinin 2-Piridinetanol ve 2-Piridinmetanol Ligantları ile Siyanür Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Üye : Prof. Dr. Mustafa Şenyel

Üye : Prof. Dr. Okan Zafer Yeşilel

Üye : Prof. Dr. Gökhan Savaroğlu

Üye : Doç. Dr. Özgür Alver

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu danışmalığında hazırlamış olduğum “Bazı Geçiş Metallerinin 2-Piridinetanol ve 2-Piridinmetanol Ligantları ile Siyanür Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamım tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığıımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 31/07/2015

Elvan SAYIN

ÖZET

Bu çalışmada 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantları kullanılarak iki farklı metal içeren çeşitli siyanür komplekslerinin sentezi ve yapısal özelliklerinin birincil metal olarak araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda birinci metal Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve ikincil metal Ni(II), Pd(II), Pt(II) ile 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol nötral ligantları kullanılarak on sekiz tane siyanür kompleksi sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları, element analiz, titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi ve termal analiz yöntemleri ile incelenmiş, **14** ve **17** kompleksleri dışında elde edilen komplekslerin yapıları tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile belirlenmiştir.

Element analiz sonuçlarına göre komplekslerin kapalı formüllerinin $[M(\text{pyet})_2M'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ($M = \text{Cu}$ (**1**, **4**, **7**), Zn (**2**, **5**, **8**), Cd (**3**, **6**, **9**) ve $M' = \text{Ni}$, Pd , Pt), $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**), $\{[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**), $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**12**), $[M(\text{pymet})_2M'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ($M = \text{Cu}$ (**13**, **16**), Zn (**14**, **17**) $M' = \text{Pd}$, Pt), $\{[M(\text{pymet})_2M'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ ($M = \text{Cd}$ (**15**, **18**), $M' = \text{Pd}$, Pt) şeklinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kırmızı altı ve Raman spektroskopik yöntemlerle siyanür, 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantlarına ait karakteristik bandlardaki kaymaların belirlenmesi ile kompleks oluşumu hakkında önemli sonuçlar elde edilmiştir. Komplekslerde Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının bozulmuş sekizyüzlü geometriye ve Ni(II), Pd(II), Pt(II) iyonlarının bozulmuş kare düzlem geometriye sahip olduğu bulunmuştur. Yapısı belirlenen komplekslerden **12** kompleksi iki boyutlu (2B) diğer kompleksler bir boyutlu (1B) yapıya sahiptir. Komplekslerde hidrojen bağ etkileşimlerinin komplekslerin yapısal kararlılıklarında önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Termal analiz yöntemi ile her bir kompleksin bozunma basamakları belirlenmiştir. Nötral ligantların kısmen veya tamamen endotermik olarak bozunduğu, siyanür ligantının ekzotermik olarak yandığı görülmüştür. Komplekslerdeki son bozunma ürünlerinin metal oksitler olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Siyanür kompleksleri, 2-piridinetanol, 2-piridinmetanol, tetrasiyanimetalat(II), titreşim spektroskopisi, tek kristal X-ışını kırınım tekniği, termal analiz

SUMMARY

This study aims to synthesize various cyanide complexes containing two different metals using 2-pyridineethanol and 2-pyridinemethanol ligands and to investigate the structural properties of the complexes as first metals. For this purpose, eighteen cyanide complexes were synthesized by using 2-pyridineethanol and 2-pyridinemethanol neutral ligands with Cu(II), Zn(II), Cd(II) as first metals and Ni(II), Pd(II), Pt(II) as second metals. The structures of these complexes were investigated by using elemental analysis, vibrational (FT-IR and Raman) spectroscopy and thermal analysis methods and also structures of obtained complexes except for **14** and **17** complexes were determined by the single crystal X-ray diffraction technique.

According to elemental analysis results, the closed formulas of complexes were defined as $[M(\text{pyet})_2M'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ($M = \text{Cu}$ (**1**, **4**, **7**), Zn (**2**, **5**, **8**), Cd (**3**, **6**, **9**) and $M'(\text{II}) = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$), $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**), $\{[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**), $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**12**), $[M(\text{pymet})_2M'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ($M = \text{Cu}$ (**13**, **16**), Zn (**14**, **17**) $M' = \text{Pd}$, Pt), $\{[M(\text{pymet})_2M'(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ ($M = \text{Cd}$ (**15**, **18**), $M' = \text{Pd}$, Pt). Furthermore, the significant results were obtained about formation of the complexes through determination of shifts in the characteristic bands which belonged to cyanide, 2-pyridineethanol and 2-pyridinemethanol ligands by using FT-IR and Raman spectroscopic methods. In the complexes, it was found that Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions exhibit distorted octahedral geometry and Ni(II), Pd(II), Pt(II) ions exhibit distorted square-planar geometry. Among the complexes whose structures were determined, complex **12** has two dimensional (2D) structure and the other complexes have one dimensional (1D) structures. In the complexes, it was understood that the hydrogen bond interactions have a significant effect on structural stabilities of the complexes. The decomposition stages of each complex were determined by the thermal analysis method. It was seen that neutral ligands are decomposed partly or completely as endothermic; whereas cyanide ligand was burnt as exothermic. The final decomposition products in the complexes were found to be the metal oxides.

Keywords: Cyanide complexes, 2-pyridineethanol, 2-pyridinemethanol, tetracyanometallate(II), vibrational spectroscopy, single crystal X-ray diffraction technique, thermal analysis.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında ve tamamlanmasında bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, karşılaştığım problemlere her an çözüm üreten, tez dışı bilimsel faaliyetlere teşvik eden danışmanım Sayın Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU' na teşekkür ederim.

Yönlendirme önerileriyle çalışmamı şekillendiren, Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL' e ve Sayın Doç. Dr. Özgür ALVER' e, kristal verilerini toplayan Sayın Uzman Gökhan DİKMEN' e, Raman spektrumlarını kaydeden Sayın Arş. Gör. Özge BAĞLAYAN' a, elde edilen kristalografik verileri çözümleyen Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK' e ve Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR' e teşekkür ederim.

Bu çalışmada sentez ve analizlerin gerçekleştirilmesinde sağladıkları destekten dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (Proje no: 201419A207), yardımlarından dolayı arkadaşlarım Kansu GÖR GÜZEL, Fulya ÇETİNKAYA KİRAZ, Dursun KARAAĞAÇ, Hakan ERER ve Mürsel ARICI' ya teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca moral destekleriyle iyi ve kötü günlerimde yanımda olan arkadaşlarıma ve

Her koşulda desteklerini hep üzerimde hissettiğim aileme, TSE Eskişehir Belgelendirme Müdürü İsmail KAYNARCA' ya sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	8
3. MOLEKÜL OLUŞUMU VE BAĞLAR	28
3.1. Molekül Oluşumu	28
3.2. Bağlar	28
3.2.1. Molekül içi bağlar	29
3.2.2. Moleküller arası bağlar.....	30
3.3. Yapı Analiz Teknikleri	42
3.3.1. Titreşim Spektroskopisi.....	42
3.3.2. X-ışını Kırınım Tekniği.....	48
3.3.3. Termal Analiz Teknikleri	52
4. MATERYAL VE YÖNTEM	54
4.1. Materyal	54
4.2. Kullanılan Nötral Ligantlar	54
4.3. Yöntem.....	55
4.4. Komplekslerin Sentezi	56
4.4.1. $M[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ($M(II) = Cu, Zn$ veya Cd , $M'(II) = Ni, Pd$ veya Pt) komplekslerinin sentezi.....	56
4.4.2. 2-Piridinetanol komplekslerinin sentezi.....	57
4.4.3. 2-Piridinmetanol komplekslerinin sentezi	58

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
5.1. Komplekslerin Element Analizleri	59
5.2. Titreşim (kırmızı altı ve Raman) Analizleri.....	60
5.2.1. Komplekslerin tabaka yapısı titreşimleri.....	60
5.2.2. 2-Piridinetanol ligantı ile elde edilen komplekslerin titreşim frekanslarının incelenmesi	66
5.2.3. 2-Piridinmetanol ligantı ile elde edilen komplekslerin titreşim frekanslarının incelenmesi	73
5.3. Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları	78
5.3.1. 2-Piridinetanol ligantı ile elde edilen komplekslerin kristal yapı analizleri	78
5.3.2. 2-Piridinetanol ligantı ile elde edilen komplekslerin yapılarındaki etkileşimler	82
5.3.3. 2-Piridinmetanol ligantı ile elde edilen komplekslerinin kristal yapı analizleri.....	92
5.3.4. 2-Piridinmetanol ligantı ile elde edilen komplekslerin yapılarındaki etkileşimler.....	99
5.4. Termal Analiz Çalışmaları	106
5.4.1. M-M'-pyet (M = Cu(II), Zn(II) veya Cd(II); M' = Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)) Komplekslerinin Termal Analizleri	107
5.4.2. M-M'-pymet (M = Cu(II), Zn(II) veya Cd(II); M' = Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)) Komplekslerinin Termal Analizleri	114
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	123
Sonuçlar	123
Öneriler	125
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	126
EK AÇIKLAMALAR.....	145
Ek Açıklamalar-A. 1-18 Komplekslerinin kırmızı altı ve Raman Spektrumları ...	145

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
Ek Açıklamalar-B. 2-9 Komplekslerinin kristal yapıları.....	157
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN MAKALELER VE SUNULAN BİLDİRİLER	161
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Koordine kovalent bağlar ile düzenlenen bir, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri	2
1.2. Siyanür grubunun köprü yapıcı olarak çeşitli bağlanma şekilleri.....	3
1.3. Tetraşyanometalat(II) anyonlarının bağlanma modları.....	4
1.4. Tezde kullanılan ligantlar	5
2.1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ konut-konuk yapısı.....	9
2.2. $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ komplekslerindeki C-H \cdots Ni etkileşimleri	9
2.3. $\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}$ kompleksinin yapısındaki C-H \cdots Ni etkileşimi	10
2.4. $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Ni}(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin yapısındaki C-H \cdots Ni etkileşimi	11
2.5. $[\text{Cu}(\text{bappz})(\mu\text{-NC})\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bappz})](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısındaki C-H \cdots Ni etkileşimleri	11
2.6. $[\text{Cd}(\text{pyr})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ kompleksinin yapısındaki C-H \cdots Ni etkileşimleri	12
2.7. $[\text{Cd}(\text{bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin yapısındaki C-H \cdots Pd etkileşimleri	13
2.8. (a) $[\text{Zn}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ ve (b) $[\text{Cd}(\text{etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ komplekslerinin yapısındaki C-H \cdots Pd etkileşimleri	14
2.9. $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ kompleksinin yapısındaki C-H \cdots Pd etkileşimleri.....	15
2.10. $\text{Cu}(2\text{aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4$ kompleksinde C-H \cdots Pd etkileşimi	16
2.11. $\text{Cu}(3\text{aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde C-H \cdots Pd etkileşimleri	17
2.12. $[\text{Cu}_2(\text{teta})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2$ kompleksinde C-H \cdots Pt etkileşimi	17
2.13. $[\text{Cu}(\text{pn})\text{Pt}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde C-H \cdots Pt etkileşimi	18
2.14. $[\{\text{Cu}_2(\text{aepn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}(\text{H}_2\text{O})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]_n$ kompleksinde C-H \cdots Pt etkileşimi	19
2.15. $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ kompleksinin yapısında C-H \cdots Pt etkileşimi	19
2.16. $[\{\text{Cu}(\text{iprdien})\text{Pt}(\text{CN})_4\}]_n$ kompleksinin yapısında C-H \cdots Pt etkileşimi	20
2.17. $[\text{CdNi}(\text{CN})_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2]_n$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimi	22
2.18. $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.....	23

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.19. $\{[\text{Cu}(\text{fen})][\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_n$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri	23
2.20. $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(2,2'\text{-bpy})]_n$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri	24
2.21. $\{[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-L})(\mu_2\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri (mavi kesik çizgiler)	25
2.22. $[\text{Zn}(3\text{-mpdz})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ kompleksinde C-H $\cdots\pi$ etkileşimi	26
2.23. $[\text{Zn}(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinde C-H $\cdots\pi$ etkileşimi	27
3.1. Moleküllerde meydana gelen bağlar	29
3.2. Hidrojen atomu ve elektronegatif oksijen atomu arasında oluşan hidrojen bağı	31
3.3. Kuvvetli hidrojen bağları. (a) KH diformat tuzunda hidrojen bağı (b) Hbis(piridin N-oksid) tetrakloraorat(III) kompleksinde hidrojen bağı	31
3.4. Potasyum hidrojen maleat kompleksinde kuvvetli hidrojen bağı	32
3.5. trans- $[\text{Ni}(\text{L})_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{L}$ (L = piridin-4-aldoksim) kompleksinin kristal yapısında O-H $\cdots\text{O}$ etkileşimleri	33
3.6. Metal komplekslerini içeren hidrojen bağı etkileşimleri için etki modeli	35
3.7. Belirtilen köprü atomun niteliğine göre 3-merkez 2-elektron (3m-2e) etkileşimlerinin sınıflandırılması.	37
3.8. Alkil-titanosen komplekslerinde agostik etkileşimlerin farklı tiplerinin şematik gösterimi (R=H ya da alkil)	37
3.9. 3m-4e C-H $\cdots\text{M}$ hidrojen bağları	38
3.10. (a) Agostik ve (b) anagostik etkileşimler arasındaki geometrik farklar (R, organik grup; M, metal atomu)	39
3.11. Aromatik halkalar arasında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri: (a) sandviç konformasyonu, (b) paralel yerdeğiştirme konformasyonu, (c) T-şeklinde konformasyon ve (d) Y şeklinde konformasyon	39
3.12. Etilen türevi/benzen komplekslerinin geometrisi	40
3.13. Elektromanyetik spektrum	42
3.14. Üç atomlu molekülün titreşimleri	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.15. Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometresi.....	46
3.16. Raman mikroskobu	47
3.17. Bragg saçılması	49
3.18. Bruker Marka SMART APEX II cihazı	51
3.19. Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz cihazı.....	53
4.1. (a) 2-piridinetanol (C ₇ H ₉ NO) (b) 2-piridinmetanol (C ₆ H ₇ NO) ligantlarının molekül yapıları	55
5.1. [Cu(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] (1) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) 1+x, y, 1+z)	78
5.2. [Cu(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (1) kompleksinde (a) C-H···Ni etkileşimleri, (b) π···π ve O-H···N hidrojen bağ etkileşimleri.....	82
5.3. [Zn(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (2) kompleksinde (a) C-H···Ni ve O-H···N etkileşimleri (b) π···π etkileşimleri.....	83
5.4. [Cd(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (3) kompleksinde (a) C-H···Ni ve O-H···N etkileşimleri, (b) π···π etkileşimleri.....	84
5.5. [Cu(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (4) kompleksinde (a) O-H···N ve π···π etkileşimleri, (b) C-H···Pd etkileşimleri	86
5.6. [Zn(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (5) kompleksinde (a) O-H···N etkileşimleri, (b) C-H···Pd ve π···π etkileşimleri.....	87
5.7. [Cd(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (6) kompleksinde (a) O-H···N etkileşimleri, (b) π···π etkileşimleri.....	88
5.8. [Cu(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (7) kompleksinde (a) O-H···N etkileşimleri, (b) C-H···Pt ve π···π etkileşimleri.....	89
5.9. [Zn(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (8) kompleksinde (a) C-H···Pt ve O-H···N etkileşimleri, (b) π···π etkileşimleri.....	90
5.10. [Cd(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (9) kompleksinde (a) O-H···N ve C-H···Pt etkileşimleri, (b) π···π etkileşimleri.....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.11. $[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) -x, 1-y, -z, (ii) x, -1+y, 1+z, (iii) 1-x, 1-y, 2-z, (iv) -1+x, y, 1+z.).....	93
5.12. $[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11) kompleksinin kristal yapısı.....	93
5.13. $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (12) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) -1-x, 1-y, 1-z, (ii) -2+x, y, 1+z).....	94
5.14. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (13) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) -x, -1-y, -1-z; (ii) -x, -y, -z; (iii) x, -1+y, -1+z).....	94
5.15. $[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2$ (15) kompleksinin kristal yapısı.....	95
5.16. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (16) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) -x, -1-y, -1-z; (ii) -x, -y, -z; (iii) x, -1+y, -1+z).....	95
5.17. $[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2$ (18) kompleksinin kristal yapısı.....	97
5.18. $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10) kompleksinde Ni $\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.....	100
5.19. $\{[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) kompleksinde O-H \cdots O ve O-H \cdots N etkileşimleri.....	101
5.20. $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (12) kompleksinin C-H \cdots Ni ve O-H \cdots N etkileşimleri.....	101
5.21. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (13) kompleksinde (a) O-H \cdots N ve C-H \cdots N etkileşimleri, (b) C-H \cdots Pd etkileşimleri.....	102
5.22. $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (15) kompleksinde (a) O-H \cdots N etkileşimleri, (b) $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.....	103
5.23. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (16) kompleksinde (a) O-H \cdots N etkileşimleri, (b) C-H \cdots Pt ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.....	104
5.24. $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (18) kompleksindeki (a) O-H \cdots N etkileşimleri, (b) $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.....	105
5.25. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	107

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.26. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	109
5.27. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	109
5.28. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (4) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	110
5.29. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	111
5.30. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	111
5.31. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	112
5.32. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	112
5.33. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (9) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	113
5.34. $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	115
5.35. $\{[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	115
5.36. $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (12) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	116
5.37. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (13) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	116
5.38. $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (14) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	117
5.39. $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (15) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	118
5.40. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (16) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	118
5.41. $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (17) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	119
5.42. $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (18) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	119
A.1. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2-piridinetanol ve 1-3 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.....	145

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
A.2. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 1-3 komplekslerinin Raman spektrumları	146
A.3. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$, 2-piridinetanol ve 4-6 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	147
A.4. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 4-6 komplekslerinin Raman spektrumları	148
A.5. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$, 2-piridinetanol ve 7-9 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	149
A.6. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 7-9 komplekslerinin Raman spektrumları	150
A.7. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, 2-piridinmetanol ve 10-12 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	151
A.8. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 10-12 komplekslerinin Raman spektrumları	152
A.9. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$, 2-piridinmetanol ve 13-15 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	153
A.10. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 13-15 komplekslerinin Raman spektrumları	154
A.11. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$, 2-piridinmetanol ve 16-18 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları	155
A.12. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 16-18 komplekslerinin Raman spektrumları	156
B.1. $[Zn(pyet)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (2) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) -1+x, y, -1+z, (iv) 2-x, 1-y, 2-z)	157
B.2. $[Cd(pyet)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (3) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) 2-x, 1-y, 2-z)	157
B.3. $[Cu(pyet)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (4) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) -x, 1-y, 2-z; (ii) 1-x, 1-y, 3-z; (iii) -1+x, y, -1+z)	158
B.4. $[Zn(pyet)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (5) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) -x, -y, -z; (iii) 1+x, y, 1+z)	158
B.5. $[Cd(pyet)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (6) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) -x, -y, 1-z; (iii) 1+x, y, z)	159
B.6. $[Cu(pyet)_2Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (7) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) -x, -y, -z; (iii) 1+x, 1+y, 1+z)	159

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Sekil****Sayfa**

- B.7. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**8**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları:
(i) $-x, -1-y, -1-z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $x, -1+y, -1+z$) 160
- B.8. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**9**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları:
(i) $-x, -y, -z$; (ii) $1-x, -y, -z$; (iii) $-1+x, y, z$) 160

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Elde edilen kompleksler, molekül formülleri ve boyutları.....	6
2.1. Literatürde çalışılan komplekslerde C-H···M etkileşimleri.	21
2.2. Literatürde çalışılan komplekslerde $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri	25
3.1. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve özellikleri	31
3.2. X-H···M etkileşimlerinin karşılaştırılması	36
3.3. Grup frekansları	45
5.1. Komplekslerin element analizi sonuçları	59
5.2. 1 - 9 Komplekslerindeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ iyonlarının ($M' = Ni(II), Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	63
5.3. 10 - 18 Komplekslerindeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ iyonlarının ($M' = Ni(II), Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	65
5.4. pyet molekülü ve 1-3 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1}).....	67
5.5. pyet molekülü ve 4-6 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1}).....	69
5.6. pyet molekülü ve 7-9 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1}).....	71
5.7. pymet ve 10-12 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1})	73
5.8. pymet ve 13-15 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1})	74
5.9. pymet ve 16-18 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1})	76
5.10. 1 - 9 Komplekslerinin X-ışınları kristallografik veriler	79
5.11. 1 - 9 Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$).....	81
5.12. 1 - 9 Komplekslerinin hidrojen bağ geometrisi verileri(Å, $^{\circ}$)	85
5.13. 10 - 13, 15, 16, 18 Komplekslerinin X-ışınları kristallografik verileri	96
5.14. 10 - 13, 15, 16, 18 Komplekslerine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$)	98
5.15. 10 - 13 ve 16 Komplekslerinin hidrojen bağ geometrisi verileri (Å, $^{\circ}$)	99

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Cizelge****Sayfa**

5.16. 1 - 9 Komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar	108
5.17. 10 - 18 Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar	120

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler****Açıklama**

Å	Angström
°	Derece
v	Titreşim frekansı

Kısaltmalar**Açıklama**

1B	Bir boyutlu
2B	İki boyutlu
3B	Üç boyutlu
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
hmp	Protonlanmış 2-piridinmetanol
pyet	2-piridinetanol
pymet	2-piridinmetanol
L	Ligant
M	Metal
TG	Termogravimetri

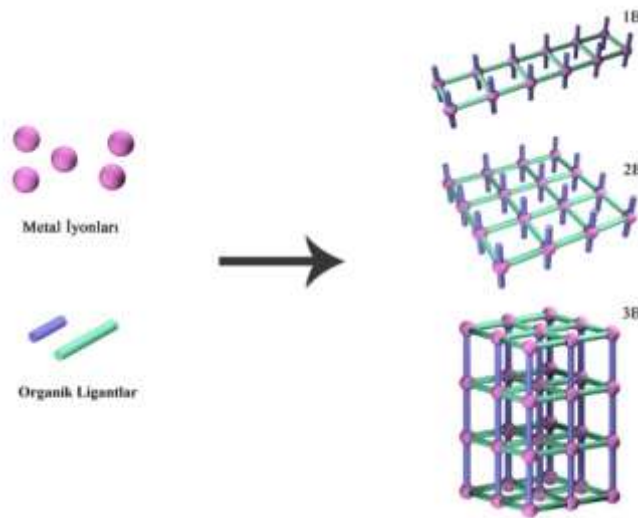
1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnorganik ya da organik iyonların ya da moleküllerin koordine kovalent bağlarla metal (M) merkez atomuna ya da iyonuna bağlanmasıyla oluşan ürünlere koordinasyon bileşikleri ya da kompleksler denir. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomuna ya da iyonuna elektronunu vererek bağlanan yüklü (CN^- , Cl^- , vb.) veya yüksüz gruplara (H_2O , NH_3 , vb.) ligant denir (Gündüz, 1998). Ligantlar, bağ yapmamış elektron çiftleriyle metal kationuna bağlanarak Lewis bazı olarak davranırken metal kationu ligantın sunduğu elektronları kabul ederek Lewis asiti olarak davranmaktadır. Bu nedenle koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir (Ölmez ve Yılmaz, 2010).

Koordinasyon bileşikleri monomerik yapıda olabildiği gibi polimerik yapıda da oluşabilmektedir. Monomerik yapıdaki koordinasyon bileşikleri anyonik ve katyonik birimlerden oluşmaktadır. Koordinasyon polimeri ise sonsuz bir düzen içerisinde koordinasyon ligantlarıyla bağlanan metal iyonlarından oluşmaktadır (Batten vd., 2009). Ayrıca koordinasyon polimerleri koordinasyon bağları veya zayıf kimyasal etkileşimlerle metal iyonlarının ve organik/inorganik ligantların oluşturduğu yapılar şeklinde de ifade edilebilmektedir. Koordine kovalent bağlarla bağlı koordinasyon polimerlerinde metal atomlarının ve organik/inorganik ligantların özelliklerine (atom türleri, metal-ligant bağı gibi) bağlı olarak farklı geometri ve boyutta (bir, iki ve üç boyutlu) kompleksler elde edilebilir (Şekil 1.1). Koordinasyon polimerlerinde metal iyonları genellikle düğüm, ligantlar ise bağlayıcılar olarak ifade edilmektedir (Robin, 2005).

Koordinasyon bileşikleri farklı (doğrusal, üçgen düzlem, düzgün dörtyüzlü, kare düzlem, kare piramit ve düzgün sekizyüzlü gibi) geometrik yapılar oluşturabilirler. Geometrik farklılığı sağlayan unsurlardan biri kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonlarıdır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan metal iyonları geçiş metal iyonları ve lantanit iyonlarıdır. Metal iyonlarının koordinasyon geometrileri, yarıçapları, yükleri, büyüklükleri, sertlik/yumuşaklık ve ligant alan kararlılık enerjileri gibi özellikler farklı yapıların ve farklı özelliklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Ayrıca bir metal aynı

ligant ile farklı bağlanmalar yaparak birbirlerinden çok farklı yapılara ve özelliklere sahip kompleksler oluşturabilirler (Li vd., 2011). Komplekslerde kullanılan ve metal iyonuna çeşitli şekillerde bağlanan ligantların simetrik, kiral veya akiral olması yapı geometrisini belirlemede etkilidir (Robin, 2005). Kullanılan ligant metal iyonunun koordinasyon sayısını tamamlayarak koordinasyon bileşiklerinin farklı kullanım alanlarına sahip olmasını sağlamaktadır.



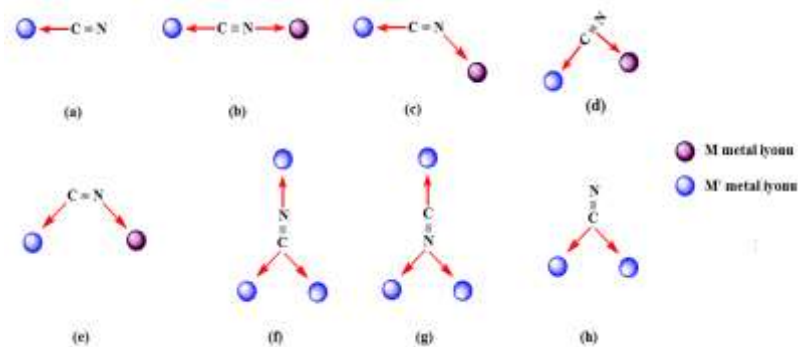
Şekil 1.1. Koordine kovalent bağlar ile düzenlenen bir (1B), iki (2B) ve üç (3B) boyutlu koordinasyon polimerleri (Zhao vd., 2010).

Koordinasyon bileşiklerinin oluşmasında siyanür ligantı oldukça önemlidir. Bu ligant çeşitli komplekslerin ve büyük moleküllerin sentezlenmesinde ve farklı boyutlu kararlı yapıların oluşmasında kullanılmaktadır. Siyanür ligantı hem σ -alıcı hem de π -verici olarak davranabilen, negatif yüklü ve çift karaktere sahip olmasından dolayı çok yönlü bir liganttır (Pilkington vd., 2004). Siyanür ligantı karbon ve azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metal iyonuna bir ya da iki dişli olarak bağlanabilmektedir (Ohba ve Okawa, 2000; Verdaguer vd., 1999; Zhang vd., 2000). Siyanür grubunun C ucu kuvvetli bir alan etkisi meydana getirirken siyanür grubunun N ucu amonyaktan daha düşük bir ligant alan kuvvetine sahip orta şiddetli bir ligant olarak davranır (Shriver, 1966). İlk koordinasyon polimeri olarak bilinen siyanür metal kompleksleri çeşitli alanlarda farklı uygulama alanlarına sahiptir. $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

yapısına sahip katı Prusya mavisi uzun zamandan beri yazıcı mürekkepleri, boya maddeleri vb. alanlarında bir pigment olarak kullanılmaktadır (Entley vd., 1995).

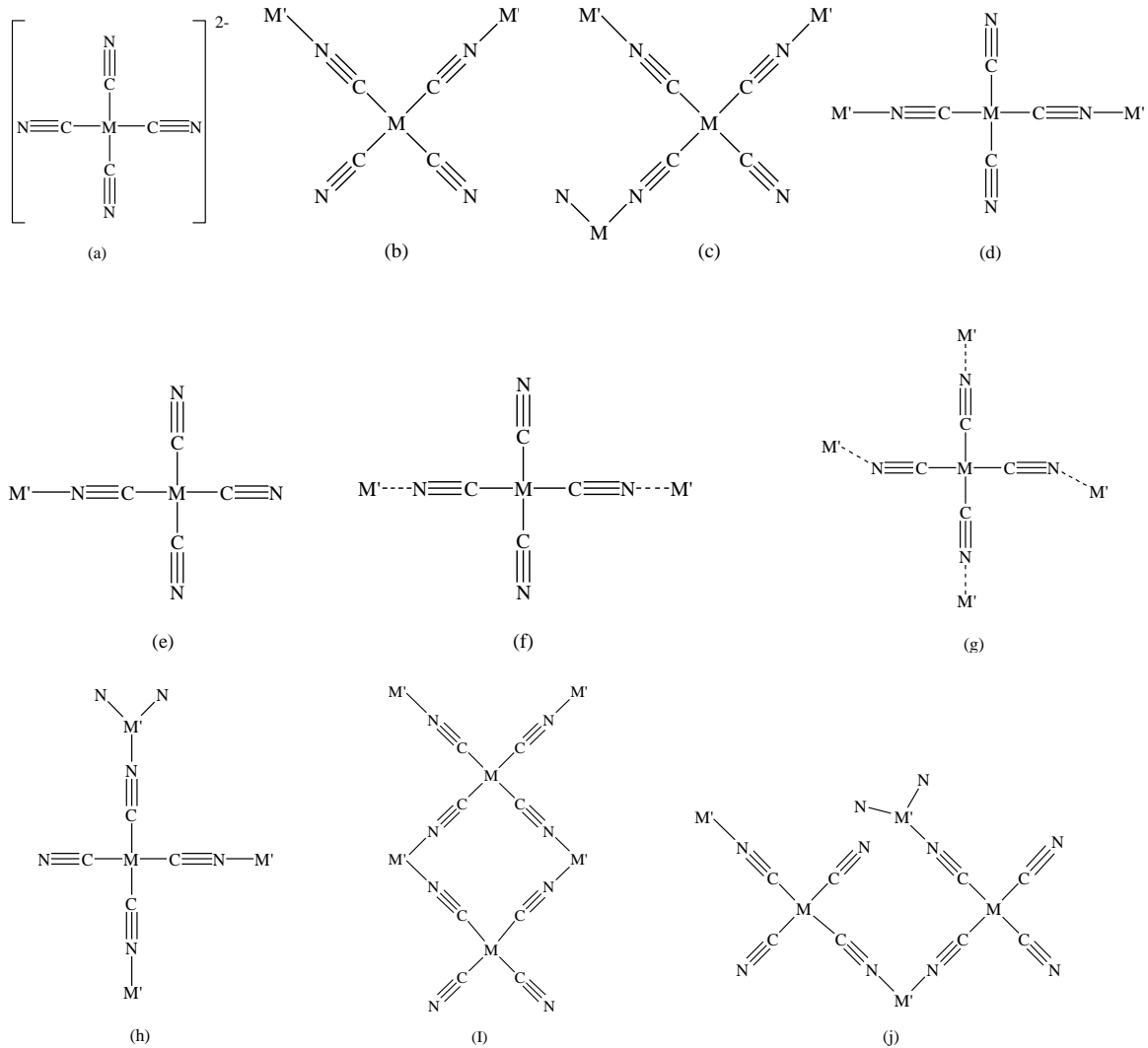
Siyanürün ligant olarak tercih edilmesinin bir diğer sebebi polar karakter göstermesidir. Bundan dolayı siyanür ligantı hidrojen bağları meydana getirmektedir. Kompleksin yapısında bulunan örgü suyuna ait hidrojen ya da metal iyonuna koordine olan nötral ligantın sahip olduğu elektronegatif atom üzerindeki hidrojen, siyanür ligantının azot atomu ile $C\equiv N\cdots H-X$ (X; elektronegatif atom) şeklinde hidrojen bağı oluşturabilmektedir (Dede, 2014). Oluşan hidrojen bağları komplekslerin kararlılığında ve kristal paketlemesinde oldukça önemli rol oynamaktadır (Orendáč vd., 1995).

Siyanür ligantı genellikle iki bağlanma davranışı gösterir. Bu bağlanma davranışları siyanür grubunun verici karbon atomuyla terminal ligant olarak veya hem karbon hem de azot verici atomları aracılığıyla siyanür grubuna bağlanan μ_2 -köprülü bir ligant olarak davranabilmektedir (Sharp, 1976). Siyanür grubunda oluşan köprü yapılardan en çok gözlenen terminal C-bağlı köprü (a) ve doğrusal köprülü yapılar (b) olmaktadır. Bunlara göre daha az gözlenen ise (d), (e), (f), (g) ve (h) köprü yapılarıdır. Köprü geometrisinde de doğrusallıktan sapmalar (c) yaygın bir şekilde gözlenmektedir (Pilkington ve Decurtins, 2003). Siyanür grubuna ait köprü yapılar Şekil 1.2' de verilmiştir. Çeşitli şekillerde bağlanabilen bir ligant olduğu için CN^- farklı tipte komplekslerin hazırlanmasında kullanılabilir. Şekil 1.2.



Şekil 1.2. Siyanür grubunun köprü yapıcı olarak çeşitli bağlanma şekilleri (Pilkington ve Decurtins, 2003).

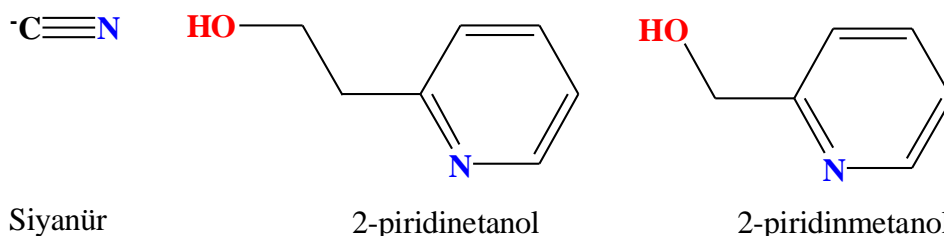
Siyanür kompleksleri sekizyüzlü geometrideki hekzasiyanürler $[M(CN)_6]^{3-}$ (M(III) = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co), kare düzlem geometrideki tetrasiyanoürler $[M(CN)_4]^{2-}$ (M(II) = Ni, Pd, Pt), düzgün dörtyüzlü geometrideki tetrasiyanoürler $[M(CN)_4]^{2-}$ (M(II) = Zn, Cd, Hg), doğrusal geometrideki disiyanoürler $[M(CN)_2]^-$ (M(I) = Cu, Ag, Au) gibi farklı geometriler göstermektedir (Hoskins ve Robson, 1990). Tetrasiyanoür metalat anyonları ile oluşan dört koordinasyonlu yapılarda düzgün dörtyüzlü ve kare düzlem olmak üzere iki geometri mevcuttur. Şekil 1.3' te görüldüğü gibi $[M(CN)_4]^{2-}$ (M(II) = Ni, Pd yada Pt) anyonunda bulunan siyanür gruplarının bir, iki, üç veya dördünün köprü oluşturabildiği görülmüştür (Černák vd., 2002).



Şekil 1.3. Tetrasiyanoür metalat(II) anyonlarının bağlanma modları (Potočňák vd., 2006).

d^8 metal anyonları ile oluşturulan yapılarda kare düzlem geometri karakteristiktir. Bu blok yapılar arasında d-bloğunun 1. sıra-geçiş metalleri π -alıcı ligantlar ile kare-düzlem kompleksler vermektedir. d-blokunun 2. ve 3. sırasına ait elementlerin dört-koordinasyonlu d^8 kompleksleri ise ligantın π -alıcı veya verici özellikte olmasına bağlı kalmaksızın kare-düzlemseldir (Atkins, 2010). Tetrasiyanoalat(II) anyonları gibi yapı bloğu olarak kullanılan tetrasiyanoalat(II) anyonları ile elde edilen siyanür içeren polimerik kompleksler literatürde oldukça azdır (Černák vd., 2010; Escorihuela vd., 2001; Falvello vd., 2000; Falvello ve Tomas, 1999; Gör vd., 2014; Karadağ vd., 2009b).

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanılan ligantların taşınması gereken en önemli özellik metal atomları arasında köprü oluşturabilme yeteneğine sahip olmasıdır. Bu yapıların sentezinde köprü ligantların seçimi (ligantın uzunluğu, esnekliği, bağlanma noktaları ve yerlerinin sayısı) önemlidir. Bu durum için genellikle iki veya daha fazla verici atoma sahip çok dişli ligantlar kullanılmaktadır. Bu tür köprü ligantlar verici atomların sayısına bağlı olarak iki-, üç-, dört- dişli olarak adlandırılmaktadır (Janiak, 2003). Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde çoğunlukla azot ve oksijen verici atomları içeren çok dişli ligantlar kullanılmaktadır (Li vd., 2006). Bu tür ligantlardan olan 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol piridin halka azotu ve hidroksil grubuna ait oksijen ile metal atomlarına çift dişli ligant olarak davranarak şelat halkası oluşturmaktadır (Şekil 1.4). 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantları nötral ve iyonik (protonlanmış) formlarda şelat ve/veya köprü ligant olarak davranabilme yeteneğine sahiptirler (Lah vd., 2006). Yapılarında bulunan amin ve hidroksil grupları hidrojen bağı oluşturarak komplekslerin kararlılıklarını artırabilmektedir (Lecren vd., 2005).



Şekil 1.4. Çalışmada kullanılan ligantlar.

Bu çalışmada geçiş metal iyonlarından sekizyüzlü yapıda olan bakır(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) ile kare düzlem yapıda olan nikel(II), paladyum(II) ve platin(II) metalleri ve nötral ligantlar olarak da 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol molekülleri kullanılarak farklı veya benzer yapılarda on sekiz tane tetrasiyanometalat kompleksi elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kompleksler molekül formülleri ve boyutlarıyla birlikte Çizelge 1.1’ de verilmiştir. Özellikle 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantlarının yapılarında bulunan etil ve metil grup farklılıklarından dolayı kompleks oluşumlarındaki etkileri araştırılmıştır. Bunun yanı sıra elde edilen komplekslerde 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantlarının metal iyonlarına bağlanması, meydana gelen H-bağları ve moleküller arası etkileşimleri belirlenmiştir. Ayrıca komplekslerin sentezi ve yapısal analizlerinde ikinci merkez metal atomlarının (Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)) değişimleri halinde elde edilen komplekslerin kararlılıklarının bu atomların yarıçaplarına bağlılıkları incelenmiştir.

Çizelge 1.1. Elde edilen kompleksler, molekül formülleri ve boyutları.

Ligant	M	M'	Kompleksler	Boyut
pyet	Cu(II)	Ni(II)	[Cu(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (1)	1B
pyet	Zn(II)	Ni(II)	[Zn(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (2)	1B
pyet	Cd(II)	Ni(II)	[Cd(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (3)	1B
pyet	Cu(II)	Pd(II)	[Cu(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (4)	1B
pyet	Zn(II)	Pd(II)	[Zn(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (5)	1B
pyet	Cd(II)	Pd(II)	[Cd(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (6)	1B
pyet	Cu(II)	Pt(II)	[Cu(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (7)	1B
pyet	Zn(II)	Pt(II)	[Zn(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (8)	1B
pyet	Cd(II)	Pt(II)	[Cd(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (9)	1B
pymet	Cu(II)	Ni(II)	{[Cu(hmp) ₂][Cu(pymet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂ ·4H ₂ O] } _n (10)	1B
pymet	Zn(II)	Ni(II)	{[Zn ₃ (hmp) ₂ (pymet) ₄ Ni ₂ (μ-CN) ₆ (CN) ₂ ·2H ₂ O] } _n (11)	1B
pymet	Cd(II)	Ni(II)	[Cd ₂ (H ₂ O) ₂ (pymet) ₂ Ni(μ-CN) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (12)	2B
pymet	Cu(II)	Pd(II)	[Cu(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (13)	1B
pymet	Zn(II)	Pd(II)	[Zn(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (14)	Toz
pymet	Cd(II)	Pd(II)	{[Cd(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂ } _n (15)	1B
pymet	Cu(II)	Pt(II)	[Cu(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (16)	1B
pymet	Zn(II)	Pt(II)	[Zn(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n (17)	Toz
pymet	Cd(II)	Pt(II)	{[Cd(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂ } _n (18)	1B

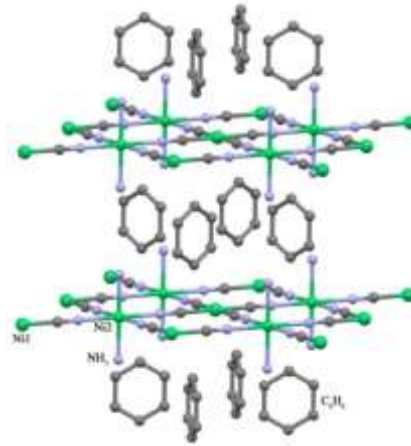
Bu amaçla köprü yapıcı siyanür CN^- anyonik ligantı ve şelat yapıcı iki dişli pyet veya pmet nötral ligantları kullanarak Cu(II)-Ni(II) , Zn(II)-Ni(II) , Cd(II)-Ni(II) , Cu(II)-Pd(II) , Zn(II)-Pd(II) , Cd(II)-Pd(II) , Cu(II)-Pt(II) , Zn(II)-Pt(II) ve Cd(II)-Pt(II) metal çiftlerinden oluşan yeni heteronükleer kompleksler elde edilmiştir. Kırmızı altı spektrumlarından komplekslerin oluşumları belirlenmiştir. Raman spektrumları, element analiz ve termal analiz teknikleri ile yapısal analizleri doğrulanmıştır. Komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumlarından ligantların metal iyonlarına bağlanmaları araştırılmıştır.

Tek kristal olarak elde edilen bileşiklerin X-ışınları kırınım tekniği ile geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları), birim hücrelerinin türleri, birim hücrelerindeki molekül sayıları, birim hücrelerinin hacmi ve geometrileri belirlenmiştir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği ile moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da bilgilere ulaşılmıştır. Termal analiz teknikleri (TG, DTG ve DTA) ile komplekslerin termal kararlılıkları ve bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

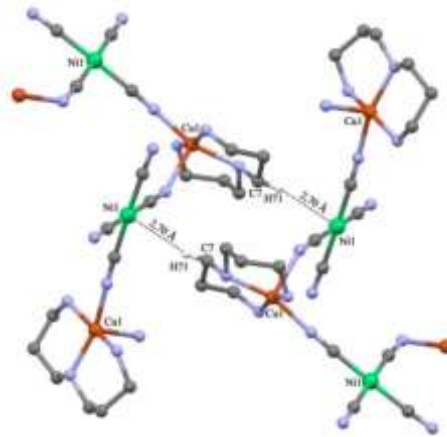
Koordinasyon polimerlerinde özel bir yere sahip olan siyanür kompleksleri hem yapısal hem de uygulama açısından oldukça dikkat çekici komplekslerdir. 1704 - 1705 tarihleri arasında Diesbach tarafından $Fe^{3+}_{(suda)}$ ile $K_4Fe(CN)_6_{(suda)}$ bileşiğinin reaksiyonundan $FeFe(CN)_6$ molekülü şeklinde elde edilen Prusya mavisini ilk koordinasyon bileşiğidir (Buser vd., 1977). Prusya mavisinin molekül formülü Keggin ve Miles tarafından önerilerek, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ olarak yeniden formüle edilmiştir (Keggin ve Miles, 1936; Ludi ve Güdel, 1973).

1893 yılında metal tuzları ve inorganik ya da organik moleküller arasında oluşan moleküler komplekslerin bileşimleri ve yapıları ile ilgili ilk bilimsel çalışma Alfred Werner tarafından yapılmıştır ve aynı yıl içerisinde kendi adıyla anılan Werner Teorisi önerilmiştir. Werner teorisinde kompleks bileşiklerdeki kimyasal bağı açıklayabilmek için komplekste bulunan metal atomunun iki farklı değerliğe sahip olması gerektiğini ileri sürmüştür (Ölmez ve Yılmaz, 2010). Bunlar birincil ve ikincil değerlik olarak adlandırılmaktadır. Birincil değerlik (yükseltgenme basamağı); metal iyonu oluşurken atomun kaybettiği elektron sayısıdır. İkincil değerlik (koordinasyon sayısı); metal atomuna koordine olan ligant atomlarının miktarını ifade etmektedir. Daha genel ifade ile bu teori metal atomlarının ligantlar tarafından çevrelendiği kompleksin fiziksel ve kimyasal özellikleri metal-ligant bağı karakteriyle ligantın doğası ve geometrik hizalanmasıyla belirleneceği fikrine dayanmaktadır. Bu teori ile birlikte koordinasyon bileşiklerine olan ilgi ve merak artmıştır. 1897 yılında Hoffman ve Küspert tarafından elde edilen bileşik ile siyanür komplekslerine yeni örnekler kazandırılmıştır (Hofmann, 1897). Kimyasal formülü $Ni(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$ olarak verilen bu çökeleğin konut-konuk yapıda olduğu ise 1949'da Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır (Powell ve Rayner, 1949). Aynı araştırmacılar 1952'de, tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile Şekil 2.1'de görülen yapının düzgün dörtyüzlü geometriye sahip olduğunu bulmuşlar ve birim hücre formülünü $[Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4] \cdot 2C_6H_6$ olarak belirlemişlerdir. Hofmann bu bileşiklerde gözeneklerin boyut ve şekillerinde etkili faktörün konuk molekül olduğunu belirtmiştir (Dunbar ve Heintz, 1997).



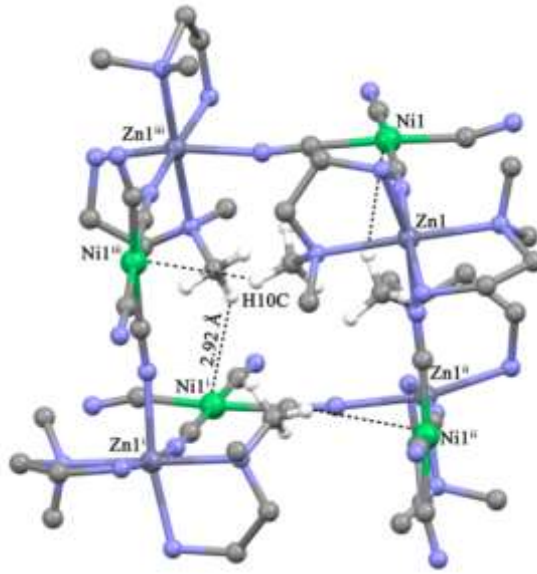
Şekil 2.1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ konut-konuk yapısı (Powell ve Rayner, 1949).

$[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (dpt = dipropilentriamin) bir boyutlu kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını analizi kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 2.2). Kompleks Cu(II) ve Ni(II) atomlarının siyanür grupları ile bağlanmasıyla $-\text{Cu}(\text{dpt})-\text{NC}-\text{Ni}(\text{CN})_2-\text{CN}-\text{Cu}(\text{dpt})-$ bir boyutlu polimerik zincir içermektedir. Ni(II) iyonları iki siyanür grubu terminal, iki siyanür grubu köprü (cis konumunda) olmak üzere dört siyanür grubunun karbon atomları ile bağlanarak kare düzlem geometriye sahiptir. Cu(II) iyonları ise iki siyanür grubunun azot atomları ve üç dpt ligantının azot atomları ile beş koordinasyon yaparak bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. Ayrıca tek kristal olarak elde edilen komplekste yapının kararlılığı C-H \cdots Ni etkileşimleri ile sağlanmaktadır (Smékal vd., 2001).



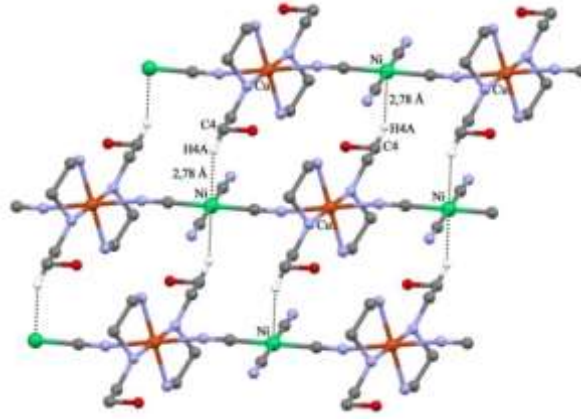
Şekil 2.2. $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ komplekslerindeki C-H \cdots Ni etkileşimleri (Smékal vd., 2001).

$[Zn_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$ (1) ve $[Cd_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$ (2) (dmen = N,N-dimetiletilediamin) kompleksleri çok metalli sekiz çekirdekli küp şeklinde yapıya sahiptirler. Kompleksler dört tane Ni(II) dört tane M(II) (1 kompleksi için Zn, 2 kompleksi için Cd) iyonları, sekiz tane dmen ligantı ve onsekiz tane siyanür ligantından oluşmaktadır. Komplekslerin tetragonal kristal sistemine ve $I4_1/a$ uzay grubuna sahip oldukları belirlenmiştir. Aynı zamanda Şekil 2.3' te görüldüğü gibi dmen ligantının metil grubunda bulunan hidrojen atomu ile Ni(II) metal merkezleri arasında oluşan moleküller arası C–H \cdots Ni kısa etkileşimleri her iki komplekste de gözlenmiştir (Kürkçüoğlu vd., 2015).



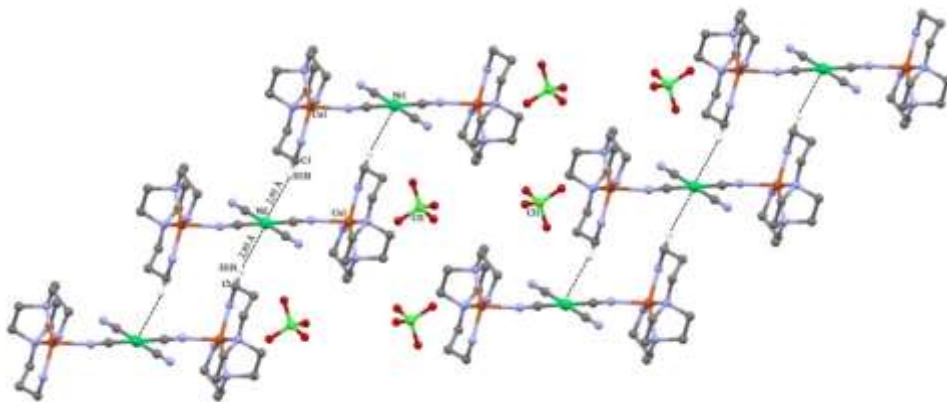
Şekil 2.3. $[Zn_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$ kompleksinin yapısındaki C–H \cdots Ni etkileşimi. Simetri kodları: , (i) $1-x, \frac{1}{2}-y, z$; (ii) $-\frac{1}{4}+x, \frac{3}{4}-y, 1.75-z$; (iii) $\frac{3}{4}-x, \frac{1}{4}+y, 1.75-z$ (Kürkçüoğlu vd., 2015).

$[Cu(hydeten)_2(\mu-CN)_2Ni(CN)_2]_n$ (hydeten = N-(2-hidroksietil)-etilendiamin) kompleksi katyonik $[Cu(hydeten)_2]^{2+}$ ve anyonik $[Ni(CN)_4]^{2-}$ gruplarının trans konumundaki iki siyanür grubunun köprülenmesi ile oluşmaktadır. Ni(II) iyonları siyanür grubunun dört karbon atomuyla bağlanmıştır. Cu(II) iyonları ise iki molekül hydeten ligantının ve siyanür gruplarının altı azot atomları ile bağlanmıştır. Kompleks $-Cu(hydeten)_2-NC-Ni(CN)_2-CN-Cu(hydeten)_2-$ şeklinde 2,2-TT tip zincir yapısına sahiptir. Kompleksin kararlılığında C–H \cdots Ni etkileşimleri etkilidir (Şekil 2.4) (Karadağ vd., 2012).



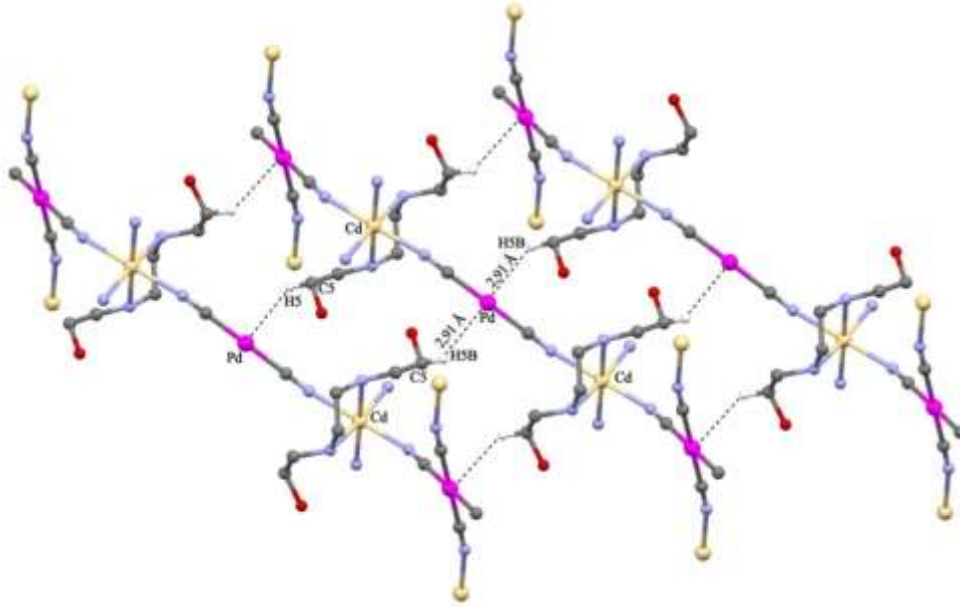
Şekil 2.4. $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Ni}(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin yapısındaki C-H...Ni etkileşimi (Karadağ vd., 2012).

$[\text{Cu}(\text{bappz})(\mu\text{-NC})\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bappz})](\text{ClO}_4)_2$ (bappz = 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin) kompleksinin moleküler yapısı üç çekirdekli $[\text{Cu}(\text{bappz})(\mu\text{-NC})\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bappz})]^{2+}$ kationu ve iki molekül perklorat anyonundan oluşmaktadır. Kompleksin asimetric birimi üç çekirdekli kationik birimden yarısını ve bir tane perklorat anyonu içermektedir. Tetrasiyanonikelat(II) anyonu $-\text{Cu}-(\text{NC})-\text{Ni}-(\text{CN})-\text{Cu}-$ bağlanması ile yeni üç çekirdekli yapıyı oluşturmak için iki siyanür grubuyla ve iki $[\text{Cu}(\text{bappz})]^{2+}$ kationlarıyla koordinelemiştir. Ni(II) atomları kare düzlem geometri sahipken Cu(II) atomları bozulmuş kare piramidal geometriye sahiptir (Şekil 2.5) (Smékal vd., 2003).



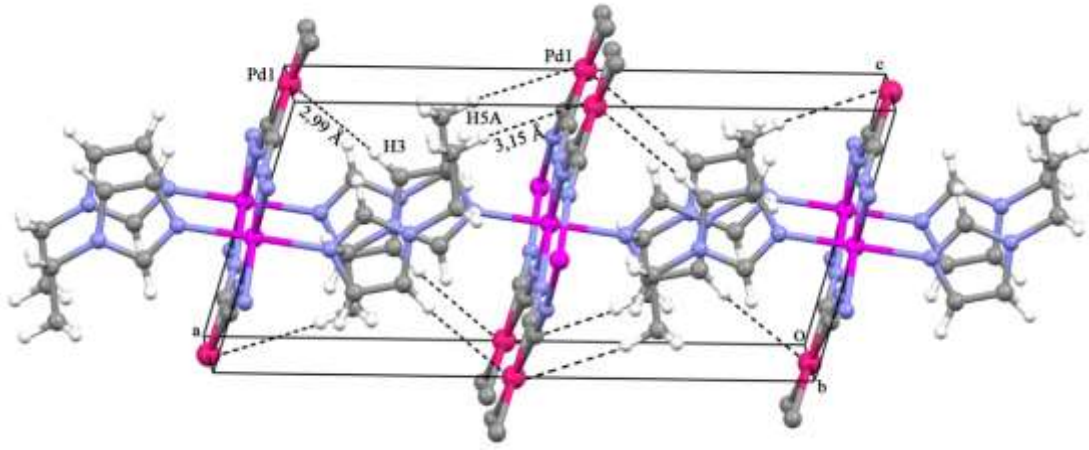
Şekil 2.5. $[\text{Cu}(\text{bappz})(\mu\text{-NC})\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bappz})](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısındaki C-H...Ni etkileşimleri (Smékal vd., 2003).

koordinasyon bağı ile bağlanmışlardır. Sekiz yüzlü Cd(II) iyonunun koordinasyon çevresi ekvatorial düzlemde bishydeten ligantının iki azot atomu ve iki siyanür grubunun azot atomu ile aksel konumda ise iki siyanür grubunun diğer azot atomu ile oluşmaktadır. Şekil 2.7' de görüldüğü gibi komplekste oluşan C-H...Pd etkileşimi bishydeten ligantının H5B hidrojen atomuyla Pd metal iyonları arasında gerçekleşmektedir (Şenocak vd., 2013).

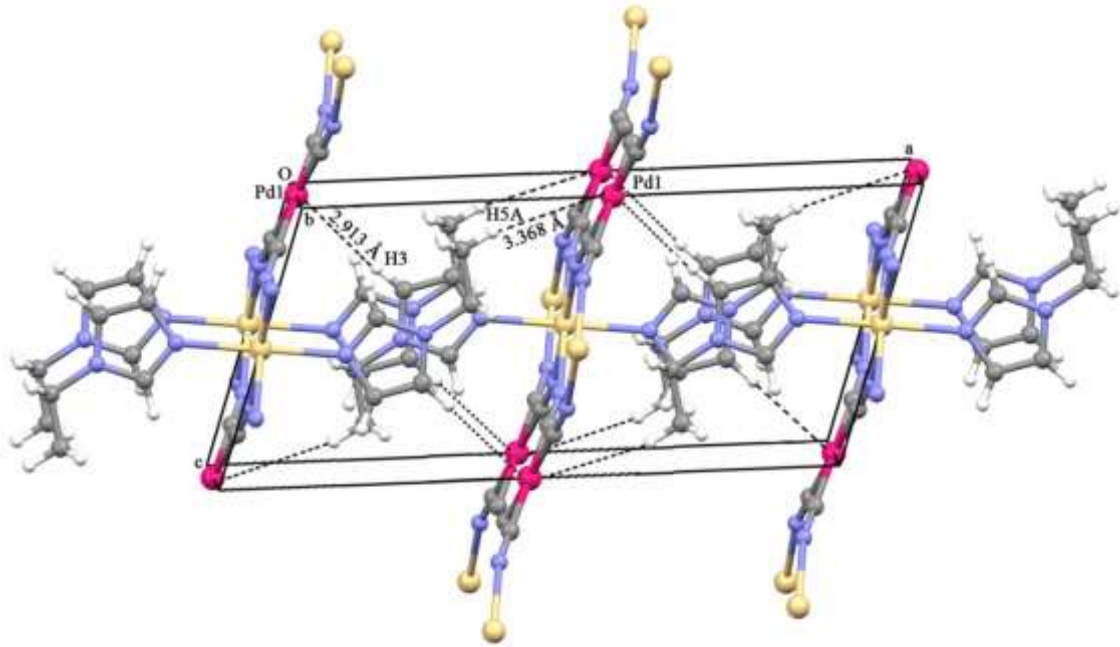


Şekil 2.7. [Cd(bishydeten)Pd(CN)₄] kompleksinin yapısındaki C-H...Pd etkileşimleri (Şenocak vd., 2013).

Şekil 2.8' de [Zn(etim)₂Pd(μ-CN)₄] (**1**) ve [Cd(etim)₂Pd(μ-CN)₄] (**2**) komplekslerinin iki boyutlu yapısı gösterilmiştir. Kristal verilerinden komplekslerin monoklinik yapıda C2/m uzay grubunda oldukları belirlenmiştir. **1** kompleksinde Zn(II) iyonları, dört siyanür ligantından gelen azot atomları ve iki 1-etilimidazol ligantının azot atomlarıyla altı koordinasyonludur ve bozulmuş sekizyüzlü geometriye sahiptir. Komplekslerin kristal yapılarının oluşumunda 1-etilimidazol ligantının hidrojen atomları ve Pd(II) anyonu arasındaki C-H...Pd hidrojen bağı etkileşimlerinin etkili olduğu bulunmuştur. Bu etkileşim her iki komplekste de etim ligantının H3 atomu ve Pd1 iyonları arasında oluşmaktadır. Ayrıca **1** ve **2** komplekslerinin 4,4-merdiven zincir yapısında oldukları belirlenmiştir (Çetinkaya vd., 2013).



(a)

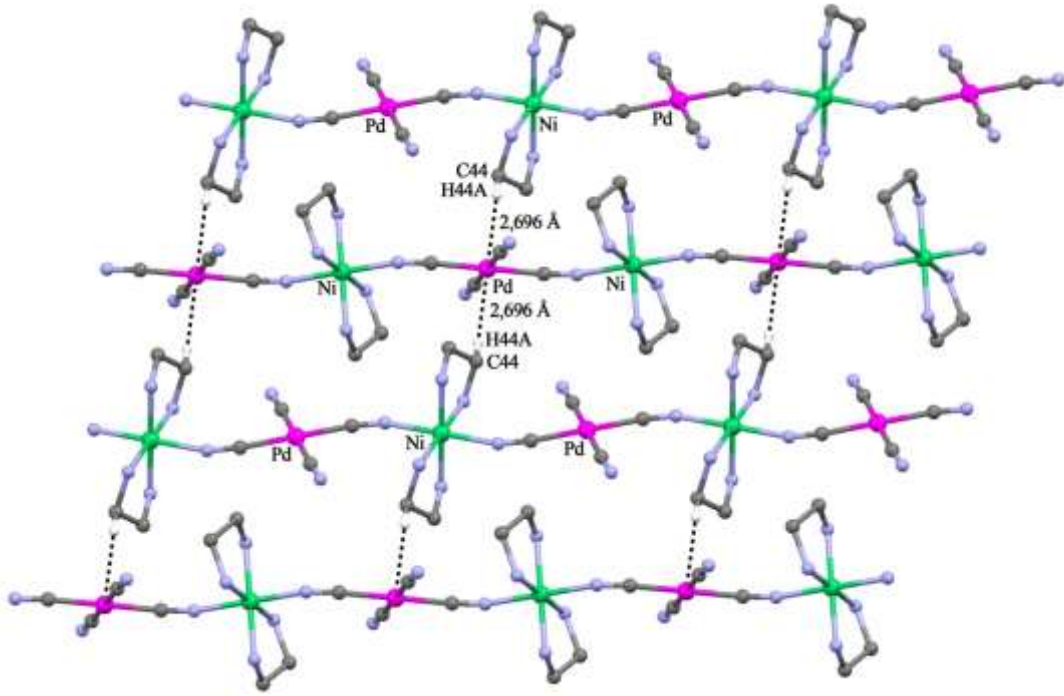


(b)

Şekil 2.8. (a) $[Zn(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ ve (b) $[Cd(etim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ (2) komplekslerinin yapısındaki C-H \cdots Pd etkileşimleri (Çetinkaya vd., 2013).

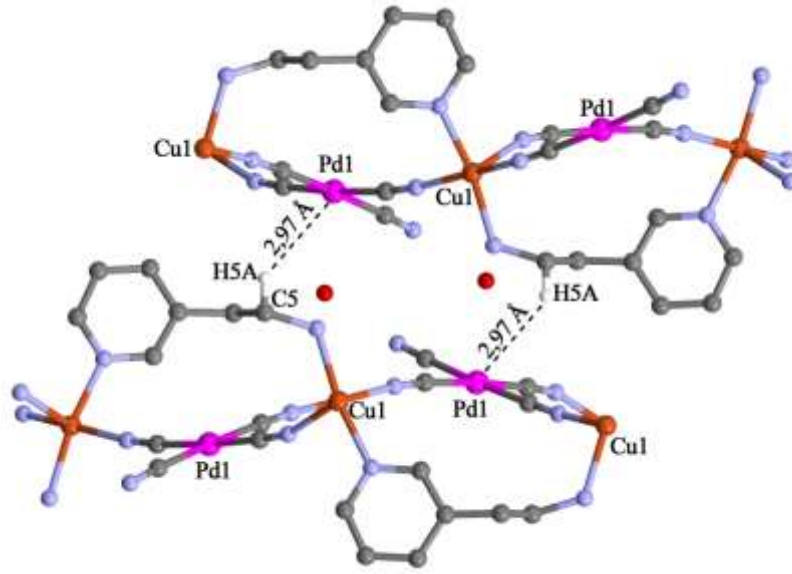
$Ni(en)_2Pd(CN)_4$ (NEPC) komplekslerinin monoklinik kristal sistemine ve $P2_1/n$ uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin X-ışınları kırınım tekniği sonucunda yapısının köprülü μ_2 -siyanür grubu ile $[Ni(en)_2]^{2+}$ katyonları ve $[Pd(CN)_4]^{2-}$ anyonlarını bağlanmasıyla oluşmuştur. Köprülü siyanür grupları hem katyona hem de

anyona trans konumundadır. Kompleksin kristal yapısında paramanyetik nikel atomlarının diyamanyetik tetrasiyanoalat(II) anyonlarıyla köprülenmesi sonucunda $[-Ni(en)_2-NC-Pd(CN)_2-CN-]$ (en = 1,2-diaminoetan) şeklinde 2,2-TT tip zincirlerden oluşmaktadır. Zincirler $N-H\cdots N(\equiv C)$ zayıf hidrojen bağı etkileşimleri ile bir arada tutulmaktadır. Ayrıca komplekste Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi H44A hidrojen atomuyla Pd atomları arasında $C-H\cdots Pd$ hidrojen bağı etkileşimleri etkili olmaktadır (Černák vd., 2003).



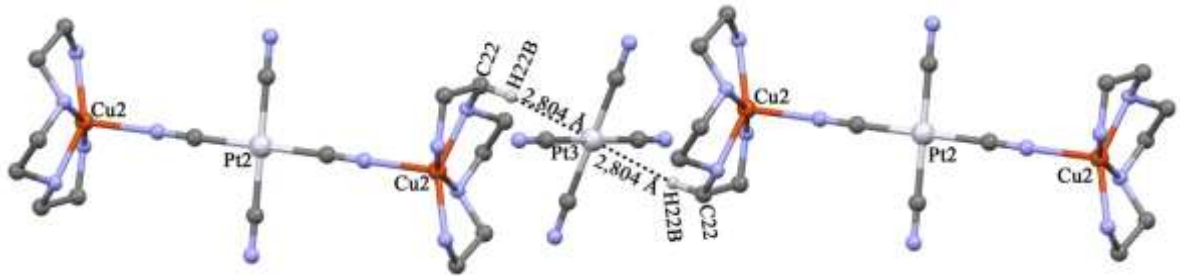
Şekil 2.9. $Ni(en)_2Pd(CN)_4$ kompleksinin yapısındaki $C-H\cdots Pd$ etkileşimleri (Černák vd., 2003).

$Cu(2aepy)Pd(CN)_4$ (2aepy = 2-(2-aminoetil)piridin) kompleksinin kristal yapısında köprü siyanür grubunun üç azot atomu ile blok ligantı olarak davranan şelat yapıcı 2aepy ligantının iki azot atomu $Cu(II)$ atomuna beşli koordinasyonda bağlanmıştır. Pd1 ve Pd2 atomları ise dört siyanür grubuna kare düzlem geometride koordine olmuştur. Kompleksin üç boyutlu yapısı $[-Pd1-C\equiv N-Cu-N\equiv C-Pd2-]_n$ sonsuz zig-zag zincirlerine c-ekseni boyunca köprü siyanür gruplarının bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Terminal siyanür grupları ve 2aepy ligantının amin grupları arasında oluşan $(C\equiv N)\cdots H-N$ tipi hidrojen bağları kompleksin kararlılığının oluşmasına katkı sağlamıştır. Ayrıca kompleksin



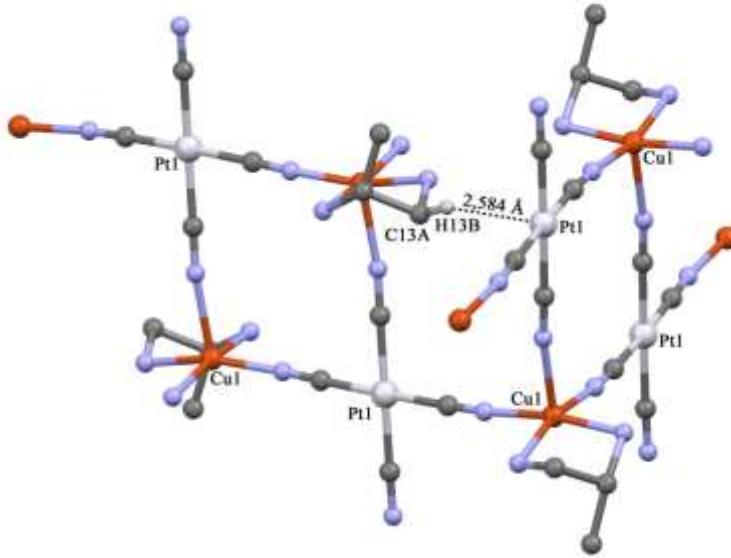
Şekil 2.11. $\text{Cu}(\text{3aepy})\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde C-H...Pd etkileşimleri (Kuchár vd., 2014).

$[\text{Cu}_2(\text{teta})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2$ (**1**, tetra = N,N'-bis(2-aminoetil)-1,2-diaminoetan; trietilentetraamin) kompleksinin triklinik kristal sistemine ve P-1 uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. **1** kompleksi iyonik karakterlidir ve kompleks üç çekirdekli $[\text{Cu}(\text{teta})\text{-Pt}(\text{CN})_4\text{-Cu}(\text{teta})]^{2+}$ kompleks katyonlarından ve ayrı $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarından oluşmuştur. Kompleksin kararlılığında C-H...Pt hidrojen bağ etkileşimlerinin etkili olduğu bulunmuştur (Şekil 2.12). Komplekste bulunan moleküller arası C-H...Pt etkileşimleri nötral ligantın H22B ve tetraşyanoplatinat(II) anyonunun azot atomları arasında gerçekleşmektedir (Vavra vd., 2014).



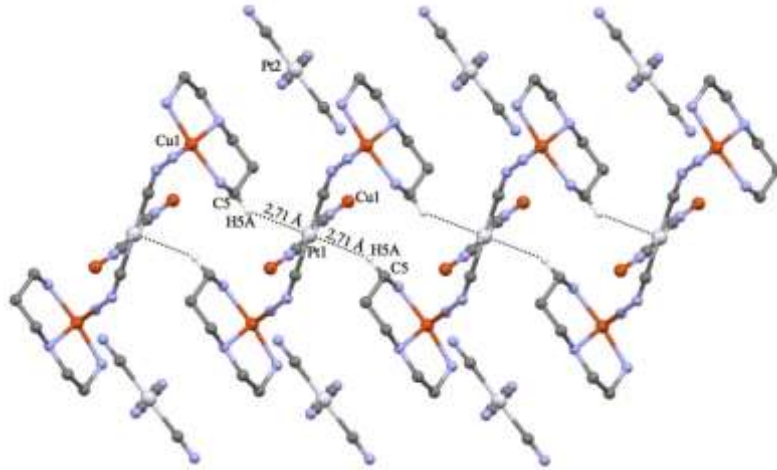
Şekil 2.12. $[\text{Cu}_2(\text{teta})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2$ kompleksinde C-H...Pt etkileşimi (Vavra vd., 2014).

$[\text{Cu}(\text{pn})\text{Pt}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) ($\text{pn}=1,2$ -diaminopropan) kompleksinin ise monoklinik kristal sistemine ve $P2_1/c$ uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. $[\text{Cu}(\text{pn})\text{Pt}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) kompleksi ise polimerik karakterdedir ve kompleksin iki boyutu yapısı $[\text{Cu}(\text{pn})\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ yapısı ve n molekül kristal suyu ile oluşmuştur. **2** kompleksinde Şekil 2.13’ de görüldüğü gibi moleküller arası $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ etkileşimleri pn ligantına ait H13B atomu ile Pt1 iyonu arasında gözlenmiştir (Vavra vd., 2015).



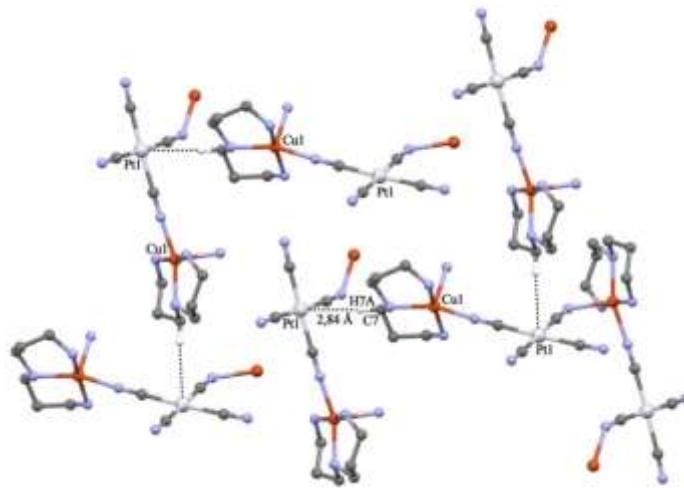
Şekil 2.13. $[\text{Cu}(\text{pn})\text{Pt}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ etkileşimi (Vavra vd., 2015).

$[\{\text{Cu}_2(\text{aepn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}(\text{H}_2\text{O})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]_n$ ($\text{aepn} = \text{N}$ -(2-aminoetil)-1,3-propandiamin), kompleksinde $\text{Cu}(\text{II})$ merkezleri (4,2) kurdeleye benzer topolojisine sahip bir boyutlu katyonik koordinasyon polimerini oluşturmak için tetrasiyanoplatinat(II) anyonları ile köprülenmiştir. Sekiz yüzlü çevre ekvatorial düzlemde siyanür grubunun bir azot atomu (N4) ve aepn ligantının üç azot atomu (N1, N2, N3) ile çevrelenirken aksenal konumda diğer siyanür grubunun N atomu (N5) ve su molekülünün O atomu (O2w) ile oluşmaktadır. Kompleksin kararlılığında etkili olan hidrojen bağlarından $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ etkileşimi Şekil 2.14’ te görüldüğü gibi aepn ligantının H5A ve Pt1 atomları arasında meydana gelmektedir (Jana vd., 2009).



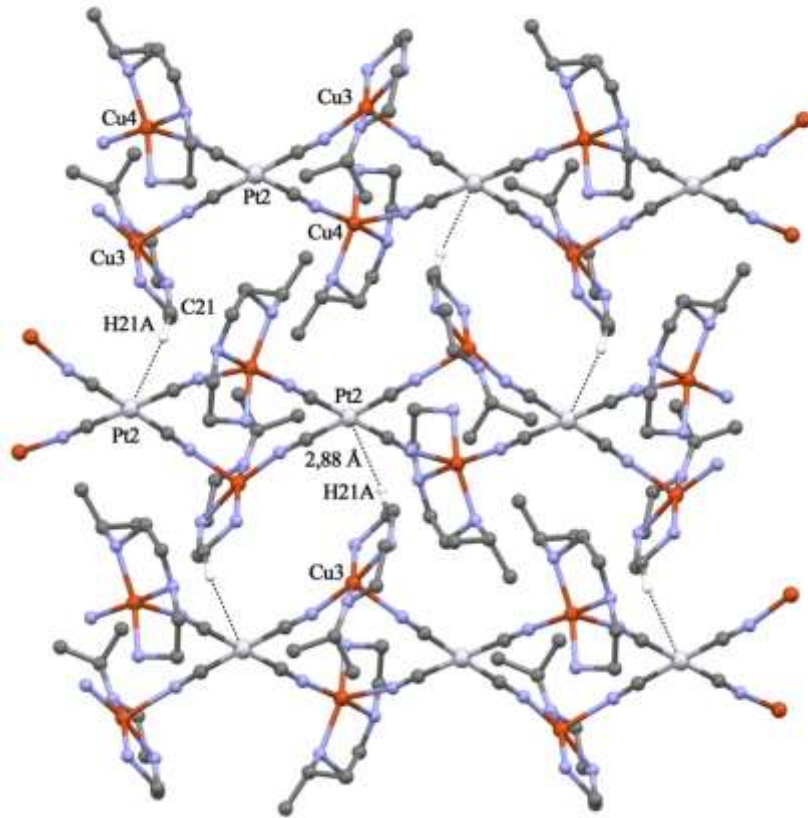
Şekil 2.14. $[\{Cu_2(aepn)_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O\}(H_2O)\{Pt(CN)_4\}]_n$ kompleksinde C-H \cdots Pt etkileşimi (Jana vd., 2009).

$[Cu(dpt)Pt(CN)_4]_n$ (dpt = 3,3'-imino bispropilamin) kompleksinin temel birimleri nötr sarmal polimerik zincirlerden oluşmaktadır. Cu(II) iyonlarının koordinasyon çevresi triamin ligantının üç azot atomlarıyla ve tetrasiyanoplatinat(II) anyonlarının bir siyanür grubunun azot atomuyla bozulmuş kare piramit geometri ile oluşmaktadır. Komplekste meydana gelen C-H \cdots Pt etkileşimi dpt ligantının H7A atomu ve kare düzlem geometriye sahip $[Pt(CN)_4]^{2-}$ anyonunun Pt1 iyonları arasında gerçekleşmektedir (Şekil 2.15) (Jana et al., 2009).



Şekil 2.15. $[Cu(dpt)Pt(CN)_4]_n$ kompleksinin yapısında C-H \cdots Pt etkileşimi (Jana et al., 2009).

$[\{\text{Cu}(\text{iprdien})\text{Pt}(\text{CN})_4\}]_n$ (iprdien = N'-izopropildietilentriamin) kompleksi monoklinik kristal sistemine ve $P2_1/c$ uzay grubuna sahiptir. Kompleksin yapısı 4,2-şerit şeklinde topoloji ile birbirinden bağımsız iki polimerik zincirler içermektedir. Bu zincirler birbirlerine göre yaklaşık 46° eğimle durmaktadır. Zincirlerin birinde Pt1 iyonu dört siyanür grubunun azot atomları ile Cu1 ve Cu2 iyonlarının merkezlerine köprülenirken diğer zincirde Pt2 iyonunun siyanür grubunun azot atomları ile Cu3 ve Cu4 iyonlarının merkezleri ile köprülenmektedir. Triamin ligantının üç azot atomları ve siyanür grubunun iki azot atomları Cu(II) atomlarına bağlanarak kare piramidal geometri oluşturmaktadır. Komplekste meydana gelen C-H \cdots Pt etkileşimi ile kompleks kararlıdır (Şekil 2.16). Bu etkileşim iprdien ligantının H21A atomu ile tetrasiyanoplatinat anyonunun Pt2 iyonları arasında gerçekleşmektedir (Jana vd., 2009).



Şekil 2.16. $[\{\text{Cu}(\text{iprdien})\text{Pt}(\text{CN})_4\}]_n$ kompleksinin yapısında C-H \cdots Pt etkileşimi (Jana vd., 2009).

Literatür araştırması kapsamında incelenen komplekslerin yapısında bulunan C-H \cdots M (M = Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)) etkileşimlerine ait C-H \cdots M, H \cdots M uzunlukları ve C-H \cdots M açıları Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

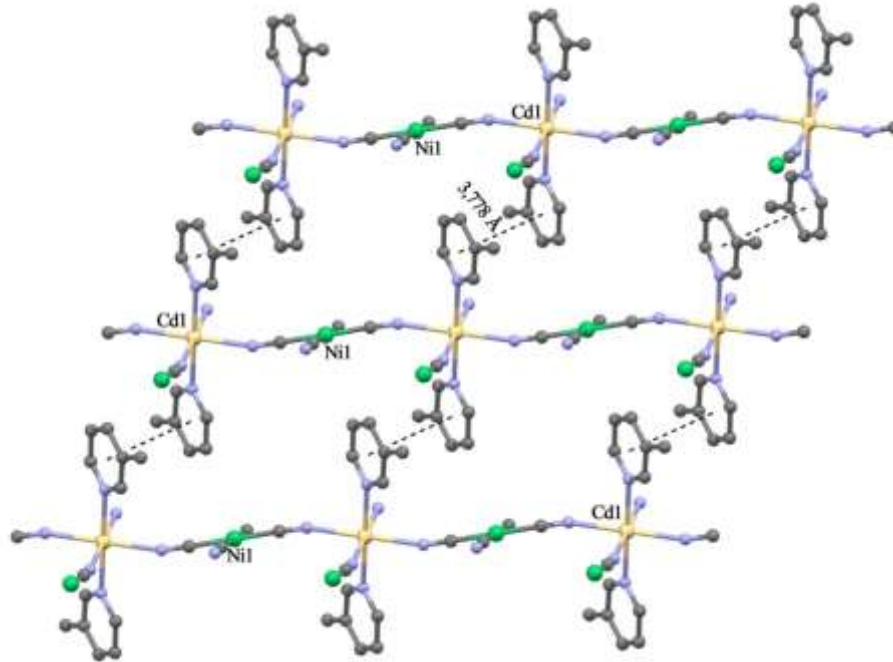
Çizelge 2.1. Literatürde çalışılan komplekslerde C-H \cdots M etkileşimleri (Smékal vd., 2001; Kürkçüoğlu vd., 2015; Karadağ vd., 2012; Smékal vd., 2003; Kürkçüoğlu vd., 2011a; Şenocak vd., 2013; Çetinkaya vd., 2013; Černák vd., 2003; Kuchár vd., 2014; Vavra vd., 2014; Vavra vd., 2015; Jana vd., 2009) .

Kompleks	C-H \cdots M (Å)	H \cdots M (Å)	C-H \cdots M(°)
[Cu(dpt)Ni(CN) ₄]	3,547(3)	2,70(4)	153(3)
[Zn ₄ (dmen) ₈ Ni ₄ (CN) ₁₆]	3,74(1)	2,926(1)	143,3(8)
[Cd ₄ (dmen) ₈ Ni ₄ (CN) ₁₆]	3,76(1)	2,966(1)	140,5(8)
[Cu(hydeten) ₂ (μ-CN) ₂ Ni(CN) ₂] _n	3,600(3)	2,786(1)	141,9(2)
[Cu(bappz)(μ-NC)Ni(CN) ₂ (μ-CN)Cu(bappz)](ClO ₄) ₂	3,816(7)	2,93(6)	167(6)
[Cd(pyr) ₂ Ni(μ-CN) ₄] _n	3,505	2,760	137,79
[Cd(bishydeten)Pd(CN) ₄]	3,712(4)	2,91(1)	140,5(2)
[Zn(etim) ₂ Pd(μ-CN) ₄]	3,928(4)	2,99(3)	176,1(3)
[Cd(etim) ₂ Pd(μ-CN) ₄]	3,842(4)	2,913(3)	176,9(3)
Ni(en) ₂ Pd(CN) ₄	3,567(8)	2,696	149,6(5)
Cu(2aepy)Pd(CN) ₄	3,76(1)	2,91	149,1(5)
Cu(3aepy)Pd(CN) ₄ H ₂ O	3,726(5)	2,972(4)	133,7(3)
[Cu ₂ (teta) ₂ Pt(CN) ₄] ₂ [Pt(CN) ₄]	3,768(4)	2,804	172,1(3)
[Cu(pn)Pt(CN) ₄] _n ·nH ₂ O	3,46(3)	2,584(4)	151(2)
[{Cu ₂ (aepn) ₂ Pt(CN) ₄ ·H ₂ O}(H ₂ O){Pt(CN) ₄ }] _n	3,58(1)	2,714(5)	149,5(6)
[Cu(dpt)Pt(CN) ₄] _n	3,792(6)	2,847(6)	164,6(4)
[{Cu(iprdien)Pt(CN) ₄ }] _n	3,848(5)	2,889(3)	169,8(3)

Komplekslerin kararlılığında öneme sahip bir diğer etkileşim türü $\pi\cdots\pi$ etkileşimidir. Bu etkileşimlerin bulunduğu literatürdeki bazı kompleksler aşağıda verilmiştir.

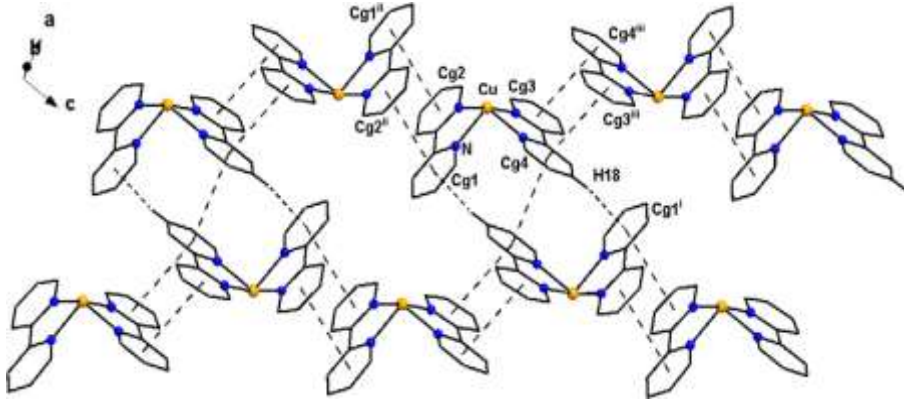
[CdNi(CN)₄(C₆H₇N)₂]_n (C₆H₇N = 3-metilpiridin) kompleksi monoklinik kristal sistemine ve C2/m uzay grubunda kristallenmiştir. Komplekste tetrasiyanonikelat(II) anyonları kare düzlemsel geometriye sahipken Cd(II) iyonları bozulmuş sekizyüzlü geometriye sahiptir. Ekvatorial ve aksenal konumda koordinasyon kısımları köprülü siyanür gruplarının azot atomları ve şelat ligant özelliği sergileyen iki molekül 3-metilpiridin

ligantının azot atomlarıyla oluşmaktadır. Komplekste 3-metilpiridin liganı Cd(II) atomlarına trans konumunda bağlanmaktadır. Şekil 2.17' de 3-metilpiridin ligantının aromatik halkaları arasında yüz yüze $\pi \cdots \pi$ etkileşimi mevcuttur (Aygün vd., 2005).



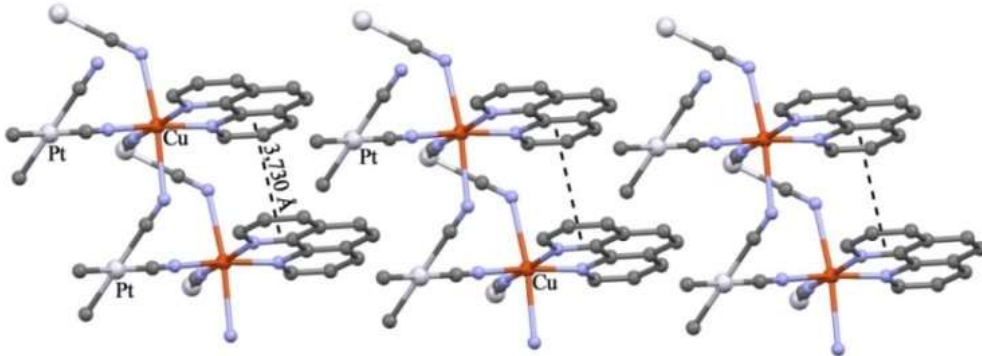
Şekil 2.17. $[CdNi(CN)_4(C_6H_7N)_2]_n$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimi (Aygün vd., 2005).

$[Cu(bpy)_2(CN)]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ (bpy = 2,2'-bipiridin) kompleksinin kristal yapısı $[Cu(bpy)_2(CN)]^+$ kasyonu, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ anyonu ve su moleküllerinden oluşmuştur. Kompleksin örgüsünde iki şelat bpy ligantı ile bir siyanür ligantı bakır atomuna bağlanarak penta koordinasyonu meydana getirmiştir. Ni(II) merkez atomu ise terminal konumda olan dört siyanür grubuna kare düzlem geometride bağlanmıştır. Koordine olmayan su molekülleri hidrojen bağıyla yapıya bağlanmıştır. Kompleksin kristal paketlenmesinde hidrojen bağlarının yanı sıra 2,2'-bipiridin ligantlarının aromatik halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri de önemli bir rol oynamıştır. bpy ligantlarının aromatik halkaları arasında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri meydana gelmiştir. Ayrıca komplekste mevcut olan bir diğer hidrojen bağ etkileşimlerinden olan C-H \cdots π etkileşimi 2,640(1) Å uzunluğundadır (Şekil 2.18). Bu etkileşim Cg1¹ halkası ile bpy ligantının H18 atomu arasında gerçekleşmektedir. (Simetri kodları: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, -z; (iii) 2-x, 1-y, 1-z) (Kocanova vd., 2010).



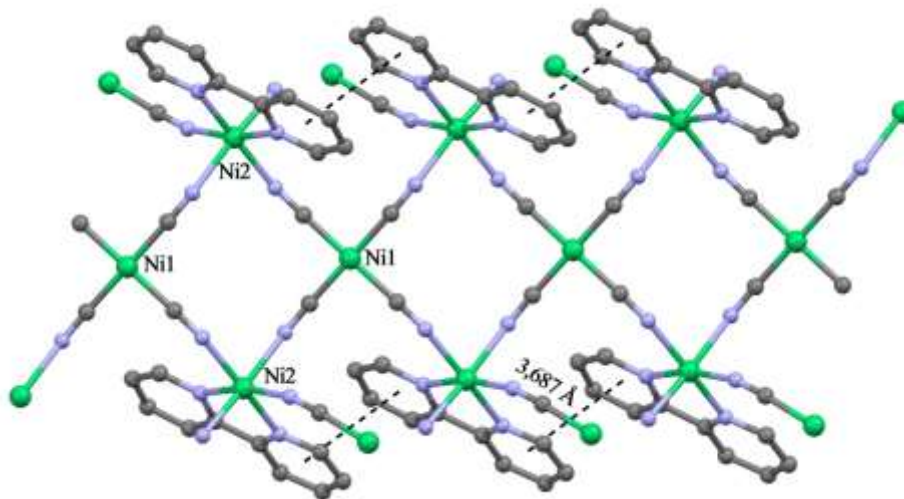
Şekil 2.18. $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri (Kocanova vd., 2010).

Polimerik $\{[\text{Cu}(\text{fen})][\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_n$ (fen = 1,10-fenantrolin) kompleksi monoklinik kristal sistemine $C2/c$ uzay grubuna sahiptir. Cu(II) atomlarının bozulmuş sekiz yüzlü geometriye sahiptir. Pt(II) iyonları kare düzlem geometride siyanür ligantlarının dört karbon uçlarından bağlanmıştır. Kompleks iki boyutlu yapıya sahiptir. Sonsuz iki boyutlu dalga şeklinde oluşan ağlar fen moleküllerinin yapısında bulunan piridin (N10) halkalarının üstüste gelmesiyle komşu fen molekülleri arasında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile oluşmaktadır (Şekil 2.19) (Potočňák ve Vavra, 2010).



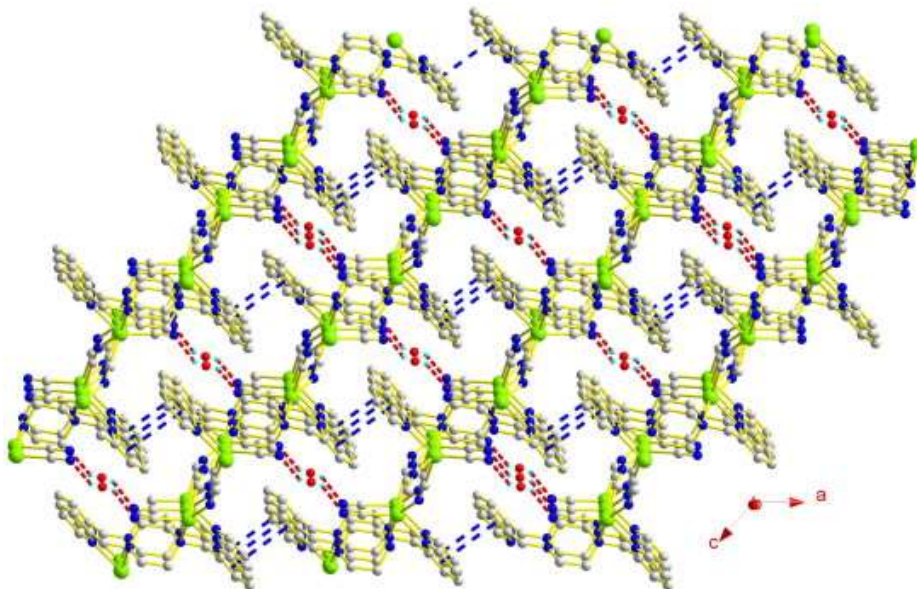
Şekil 2.19. $\{[\text{Cu}(\text{fen})][\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_n$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri (Potočňák ve Vavra, 2010).

Polimerik yapıda $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(2,2'\text{-bpy})]_n$ ($2,2'\text{-bpy} = 2,2'\text{-bipiridin}$) kompleksinin asimetric birimi yarım $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu ve yarım $[\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})]^{2+}$ kasyonu içermektedir. İki Ni^{2+} kasyonları farklı koordinasyona sahiptirler. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonunda bulunan Ni^{2+} atomu siyanür ligantının dört karbon ucundan bozulmuş kare düzlem geometriye sahiptir. Kation bağlanmasında bulunan Ni^{2+} atomu ise siyanür grubunun dört azot ucunun ve şelat ligantın iki azot atomunun bağlanmasıyla bozulmuş sekizyüzlü geometri gösterir. Tabakalarda bulunan şelat $2,2'\text{-bpy}$ ligantlarının piridin halkaları arasında $\pi \cdots \pi$ etkileşimi mevcuttur (Şekil 2.20). Kristal paketlemede van der Waals kuvvetleri baskındır (Zuo vd., 2015).



Şekil 2.20. $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(2,2'\text{-bpy})]_n$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri (Zuo vd., 2015).

İki boyutlu siyanür köprülü kompleksleri $\{[\text{M}_2(\mu_2\text{-L})(\mu_2\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M} = \text{Cd}$ (1), Zn (2); $\text{L} = 1,4\text{-bis}(\text{piridin-2-ylmetil})\text{piperazin}$) benzer yapılara sahiptir. Her iki komplekste monoklinik kristal sisteminde ve $\text{C}2/c$ uzay grubundadır. Kompleks 1' de her bir $\text{Cd}(\text{II})$ iyonuna ligant molekülünde bulunan iki azot ($\text{N}3, \text{N}4$) atomu, biri terminal diğer ikisi μ_2 -köprülü üç siyanür grubundan iki karbon atomu ve bir azot atomu bağlanmıştır. $\text{Cd}(\text{II})$ iyonları bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. Komplekslerde yapıların kararlılıklarında hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri önemli rol oynamaktadır (Şekil 2.21) (Zhang vd., 2007).

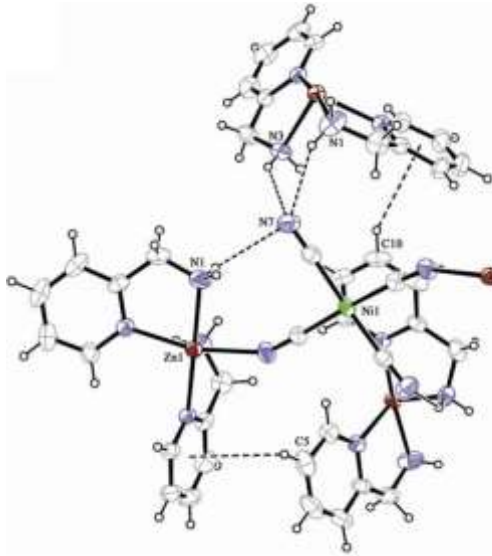


Şekil 2.21. $\{[Cd_2(\mu_2-L)(\mu_2-CN)_2(CN)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin yapısında $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri (mavi kesik çizgiler) (Zhang vd., 2007).

Çizelge 2.2. Literatürde çalışılan komplekslerde $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri (Aygün vd., 2005; Kocanova vd., 2010; Potočňák ve Vavra, 2010; Zuo vd., 2015; Zhang vd., 2007).

Kompleks	$\pi \cdots \pi$ (Å)
$[CdNi(CN)_4(C_6H_7N)_2]_n$	3,7789(7)
$[Cu(bpy)_2(CN)]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	3,795(2) ve 3,779(2)
$\{[Cu(fen)][Pt(CN)_4]\}_n$	3,781 ve 3,730
$[Ni_2(CN)_4(2,2'-bpy)]_n$	3,687(3)
$\{[Cd_2(\mu_2-L)(\mu_2-CN)_2(CN)_2] \cdot H_2O\}_n$	3,630(2) ve 3,392(2)
$\{[Zn_2(\mu_2-L)(\mu_2-CN)_2(CN)_2] \cdot H_2O\}_n$	3,631(4) ve 3,393(3)

$[Zn(3\text{-mpdz})_2Ni(\mu-CN)_4]$ (3-mpdz = 3-metilpiridazin) kompleksinin X-ışınları verilerinden $C2/m$ uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallendiği görülmüştür. Komplekste, Ni(II) iyonuna, dördü de köprü pozisyonunda olan dört siyanür ligantı karbon atomları ile koordine olarak kare düzlem geometrilili yapı oluşmaktadır. Zn(II) atomları bozulmuş sekiz yüzlü çevresi ise iki tane 3-mpdz ve dört tane siyanür ligantının N-uçlarından metal atomuna koordine olmasıyla meydana gelmiştir. Komplekste $[Ni(CN)_4]^{2-}$ anyonlarındaki dört siyanür grubunun dördü de Zn(II) ve Ni(II) atomlarına koordine



Şekil 2.23. $[Zn(ampy)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinde C-H... π etkileşimi (Kürkçüoğlu vd., 2009b).

2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantları kolaylıkla hemen hemen tüm metal iyonları ile koordinasyon bileşikleri oluştururlar ve N, O verici ligantlar olarak davranabilen organik ligantlardır. Şelat ligant özelliği taşıyan 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantlarının hidroksil grupları $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonunun azot atomu ile güçlü hidrojen bağı oluşturarak hidrojen bağı vericileri olarak davranabilir (Zheng, 2013). Literatür araştırılmasından da görüleceği gibi 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantları kullanılarak tetrasiyanometalat(II) komplekslerine ait herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MOLEKÜL OLUŞUMU VE BAĞLAR

Bu tez çalışmasında sentezlenen siyanür komplekslerin yapısında hidrojen bağları, $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimler bulunmaktadır. Bu etkileşimlere geçmeden önce genel olarak molekül oluşumu ve moleküler bağlar hakkında aşağıda genel bilgiler verilmiştir.

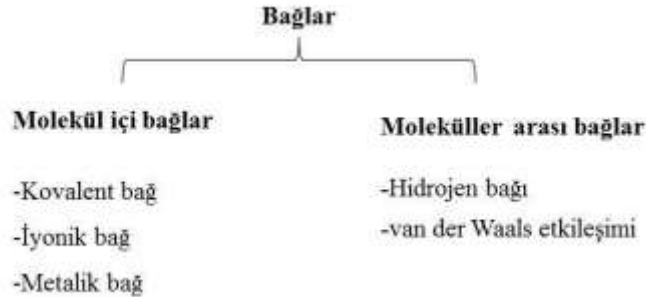
3.1. Molekül Oluşumu

Atomların belirli kurallar çerçevesinde ve belirli geometrik düzende birleşmesi ile moleküller oluşmaktadır. Atomların bağlarla birbirine bağlanarak molekülleri oluşturma nedeni, molekülün kendisini oluşturan atomlardan daha kararlı ve düşük enerjiye sahip olmasıdır. Atomlar elektron kaybederek, elektron kazanarak ya da elektronu ortaklaşa kullanarak kararlı yapıya ulaşır (Ölmez ve Yılmaz, 2010). Molekülde yer alan iki ya da daha fazla sayıda atomun bağ oluşturabilmeleri için çekirdekten en uzak olan değerlik elektronları ile etkileşmeleri gerekmektedir. Moleküller iki atomlu (H_2) olabildiği gibi ikiden fazla atom içeren çok atomlu moleküller şeklinde de oluşmaktadır.

3.2. Bağlar

Kimyasal bağın bugüne kadar “kararlı geometrik dizilimde atomları bir arada tutan kuvvet” (Lagowski, 1997b), “bir bileşikte elementlerin atomlarını tutan kuvvet” (Silberberg); moleküllerde ve kristal tuzlarında atomların bir arada tutulmasında güçlü etkiye sahip kuvvet” (Parker, 1997); “bir birim olarak fonksiyonların hepsinin toplanmasına izin verecek kadar güçlü atomlar arasındaki çekici kuvvetler” (Hawley and Lewis, 1997) şeklinde çeşitli tanımları yapılmıştır. Moleküller, atomlar ve iyonlar arasındaki bu kuvvetler zıt yükler arasında elektrostatik etkileşimlerden oluşur ve kimyasal bağlar belirlenir. Kimyasal bağ molekül içi bağlar ve moleküller arası bağlar (etkileşimler) olmak üzere iki kısma ayrılır. Moleküller arası bağlar ikinci kimyasal etkileşimler olarak

adlandırılır. Molekül içi bağlara kıyasla oldukça zayıf etkileşimlerdir (Öztürk, 2006). Moleküllerde meydana gelen bağların sınıflandırılması Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Moleküllerde meydana gelen bağlar (Zeren, 1998).

3.2.1 Molekül içi bağlar

Kimyasal bağlar atomların elektropozitif ya da elektronegatif olmalarına göre kovalent bağ, iyonik bağ ve metalik bağ olmak üzere üç grupta toplanır. Farklı cins iki ametal atomları arasında elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan bağ polar kovalent bağ, eğer bu durum aynı cins iki ametal atomu arasında gerçekleşiyorsa oluşan bağ apolar kovalent bağdır. Ortaklaşa kullanılan elektron çifti aynı atomdan sağlanıyorsa bu tip kovalent bağa koordine kovalent bağ denir (Ölmez ve Yılmaz, 2010).

Elektropozitif elementlerle elektronegatif elementlerin tepkimeye girmesi sonucunda elektrostatik çekme kuvvetiyle oluşan bağ iyonik bağdır (Ölmez ve Yılmaz, 2010).

Metallerde negatif yüklü değerlik elektronlarının oluşturduğu elektron bulutu, içerisinde bulunan pozitif yüklü iyonları bir arada tutar. Elektronların serbest hareketini sağlayan ve kristali bir arada tutan kuvvetin, elektron bulutuyla pozitif iyonlar arasındaki elektriksel çekim metalik bağ olarak adlandırılmaktadır (Ölmez ve Yılmaz, 2010).

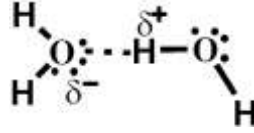
3.2.2. Moleküller arası bağlar

Moleküller arası bağlar (etkileşimler) farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip koordinasyon bileşikleri elde etme sürecinde oldukça etkilidir (Lehn, 1995). Bu tip etkileşimler malzeme bilimi, genel inorganik ve organik kimya, supramoleküler kimya, biyokimya, moleküler tıp ve ilaç bilimi gibi çeşitli disiplinlerde önemli bir yere sahiptir. Moleküller arası etkileşimler kovalent bağlarla kıyaslandığında oldukça zayıf olmalarına rağmen farklı boyutlarda polimerik moleküllerin oluşmasında rol oynarlar (Galstyan, 2010).

Koordinasyon bileşiklerinin oluşmasında ve yapılarının kararlılıklarında hidrojen bağı, $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri, C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri, C-H \cdots M etkileşimleri van der Waals etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimler (iyon-iyon, iyon-dipol, dipol-dipol gibi moleküller arası etkileşimler bulunmaktadır (Galstyan, 2010).

Hidrojen bağları

1928 yılında Pauling hidrojen bağı; “Aynı veya farklı molekülde proton verici X-H ve proton alıcı Y atomları arasındaki doğal elektrostatik etkileşim” şeklinde tanımlamıştır (Pauling, 1928). Hidrojen bağına en genel tanımı ise; “Kısmi bir yüke sahip kovalent bağlı hidrojen atomu ile komşu moleküldeki oksijen, azot ve halojenler gibi elektronegatif atom üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti arasında oluşan bağ” şeklindedir (Ölmez ve Yılmaz, 2008). D-H \cdots A olarak temsil edilen hidrojen bağı, hidrojenden daha elektronegatif D atomu ile ortaklanmamış elektron çifti taşıyan A atomu arasında meydana gelir (Şekil 3.2). Bu şekilde oluşan hidrojen bağında D-H verici grubu Lewis asidi ve A alıcı grubu Lewis bazı olarak davranır. Hidrojen bağları hem bağ uzunluğu hem de geometrisi yönünden esnektir. Hidrojen bağına geometrisi; verici (D) ve alıcı (A) grupların tipini, etkileşimlerin kuvvetini, uzunluğunu ve doğasını belirler (Desiraju, 2003).



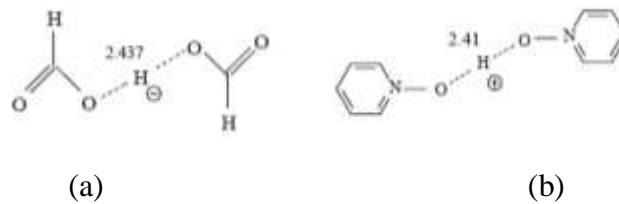
Şekil 3.2. Hidrojen atomu ve elektronegatif oksijen atomu arasında oluşan hidrojen bağı (Mathieson, 2011).

Hidrojen bağları kuvvetli, orta ve zayıf hidrojen bağları olmak üzere üç gruba ayrılır (Desiraju ve Steiner, 1999). Bu gruplandırma ve bağlara ilişkin bazı değerler Çizelge 3.1’ de verilmiştir (Steiner, 2002).

Çizelge 3.1. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve özellikleri (Steiner, 2002)

Etkileşim/Özellik	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Etkileşim Tipi	Kovalent	Elektrostatik	Elektrostatik
Bağ uzunluğu (Å)	$D-H \approx H \cdots A$	$D-H < H \cdots A$	$D-H \ll H \cdots A$
D-H (Å) mesafesinin uzaması	0,08–0,25	0,02–0,08	< 0,02
$H \cdots A$ (Å)	1,2–1,5	1,5–2,2	> 2,2
$D \cdots A$ (Å)	2,2–2,5	2,5–3,2	3,2–4
D-H \cdots A açısı (°)	170–180	130–180	90–150
Kırmızı altı kayması $\Delta\nu_{XH}$ (cm ⁻¹)	% 25	% 10 – % 25	< % 10
Kristal paketlenmede etkisi	Kuvvetli	Katkısı var	Değişken

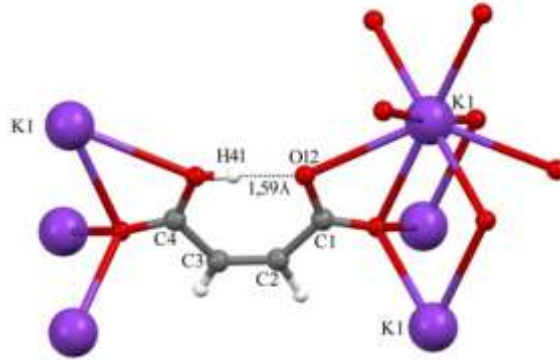
Kuvvetli hidrojen bağları; genellikle kovalent karakter gösterir ve enerjileri yüksektir. Kuvvetli hidrojen bağları 60-120 kJ mol⁻¹ arasında enerjiye sahiptir. Hidrojen bağında D \cdots A bağ uzunluğu O-H \cdots O hidrojen bağlarında ~2,5-2,55 Å ya da N-H \cdots N hidrojen bağlarında 2,55-2,6 Å uzunluklarından daha kısa olduğunda kuvvetli olduğu düşünülmektedir. Kuvvetli hidrojen bağında D \cdots A bağ uzunluğu 2,2-2,5 Å arasındadır (Şekil 3.3) (Steiner, 2002).



Şekil 3.3. Kuvvetli hidrojen bağları. (a) KH diformat tuzunda hidrojen bağı (Hermansson vd., 1983), (b) Hbis(piridin N-oksit) tetrakloraorat(III) kompleksinde hidrojen bağı (Hussain ve Schlemper, 1982).

Kuvvetli hidrojen bağları hem moleküller arası hem de molekül içinde oluşabilmektedir. Bu bağlar normal hidrojen bağı etkileşiminden daha yakın nötr verici ve alıcı atomlar arasında meydana gelmektedir. Ayrıca düşük bariyer hidrojen bağları olarak da bilinen kuvvetli hidrojen bağları elektron paylaşımı yoluyla doğada üç-merkez-dört elektron etkileşimi olarak düşünülebilir (Jones, 2012).

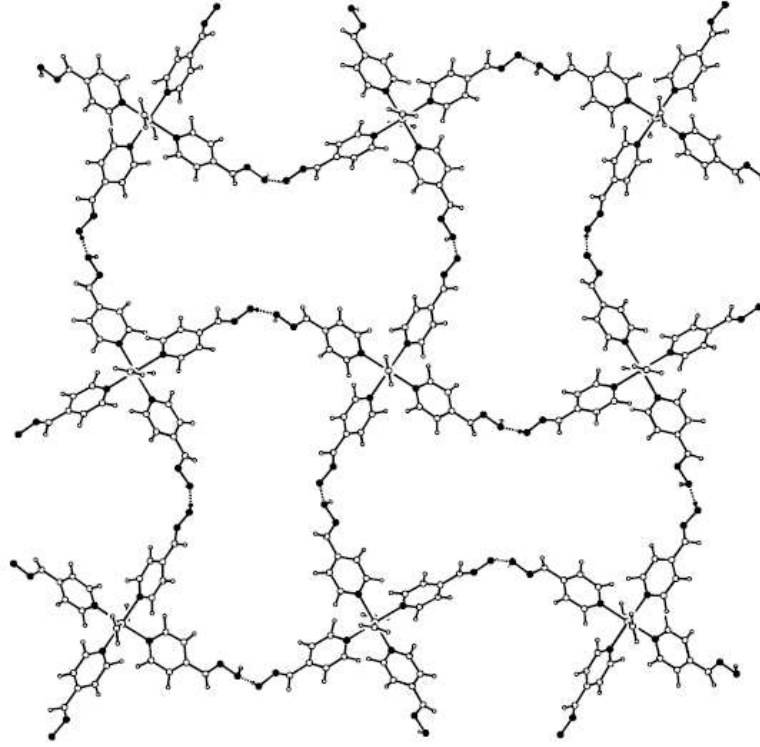
Kuvvetli hidrojen bağları genellikle ya verici grubun elektronca zayıf ya da alıcı grubun elektronca zengin olduğu durumlarda oluşur. Bu iki durumda da verici ve alıcı gruplar arasındaki yüklerin ayrılmasında bir artış meydana gelir ve bu nedenle bu tip hidrojen bağı etkileşimi oldukça güçlüdür. İyona ait verici ya da alıcı gruplardan dolayı güçlenen hidrojen bağları yük destekli hidrojen bağları olarak adlandırılır (Ward, 2005). Kuvvetli hidrojen bağlarından bir diğeri ise rezonans destekli hidrojen bağıdır. Bu bağı, nötr verici ve alıcı atomlar ile π -konjuge çift bağı sistemlerinin bağlanmasıyla meydana gelir (Gilli vd., 2000). Kuvvetli hidrojen bağları, verici ve alıcı grupların moleküler dizilimlerinden dolayı birbirlerine yaklaştıkları zaman da oluşabilir. Bu durum molekül içi hidrojen bağlarında meydana gelmektedir (Şekil 3.4) (Fleck ve Bohatý, 2009).



Şekil 3.4. Potasyum hidrojen maleat kompleksinde kuvvetli hidrojen bağı (Fleck ve Bohatý, 2009).

Orta hidrojen bağları; normal hidrojen bağları olarak bilinen orta hidrojen bağları en yaygın görülen hidrojen bağı tipidir. Bu bağıın enerjisi $16-60 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Orta hidrojen bağları genellikle nötr verici ve nötr alıcı atomlar arasında gerçekleşir. $D \cdots A$ uzunluğu $2,5 - 3,2 \text{ Å}$ aralığındadır. $D \cdots A$ uzunluğu alabileceği en kısa uzunluk değerlerini aldığıında bağı yarı kovalent karakter göstererek kuvvetli hidrojen

bağlarına benzer. Uzun orta hidrojen bağları daha çok van der Waals karakter göstererek zayıf hidrojen bağlarına benzer. $\sim 2,5$ Å uzunluğundaki bir O-H \cdots O hidrojen bağı kuvvetli veya orta hidrojen bağı olarak sınıflandırılabilir (Şekil 3.5). Bu durum hidrojen bağı tipleri arasındaki sınır değerlerde bulunan bu tip hidrojen bağları tanımlanırken karışıklığa sebep olmaktadır. D-H \cdots A bağı açıları 130 - 180° aralığında olan orta hidrojen bağları kuvvetli hidrojen bağlarından çok daha esnek bir geometrik düzenlemeye sahip olma eğilimindedir. Orta hidrojen bağları birçok biyolojik sistemde önemli bir rol oynar ve hidrojen bağlarının en güçlü formu olmamasına rağmen, genellikle moleküler yapıların oluşmasında etkili olan ana unsurlardan biridir (Jones, 2012).



Şekil 3.5. trans-[Ni(L)₄(OH₂)₂]Br₂·2L (L = piridin-4-aldoksim) kompleksinin kristal yapısında O-H \cdots O etkileşimleri (Aakeröy vd., 1999).

Zayıf hidrojen bağları; D \cdots A uzunluğu 3,2 - 4 Å arasında olan zayıf hidrojen bağları moleküler yapıların oluşumunda oldukça sık görülmektedir. Bu etkileşim nötr verici ve alıcı atomlar arasında meydana gelmektedir ve 12 kJ mol^{-1} den düşük enerjiye

sahiptir. Bu bağlar, orta hidrojen bağlarından daha esnek geometriye sahiptir ve $D-H\cdots A$ bağ açıları 90° ' den düşük olabilir (Jones, 2012).

Zayıf hidrojen bağları genellikle zayıf verici ($C-H\cdots O$, $O-H\cdots O$ gibi), zayıf alıcı ($O-H\cdots \pi$ gibi) ya da hem zayıf verici hem de alıcı (Şekil 2.22 ve Şekil 2.23' de görüldüğü gibi $C-H\cdots \pi$) gruplar arasında oluşmaktadır. Bu bağlar kristal paketlemede önemli bir rol oynar (Jones, 2012).

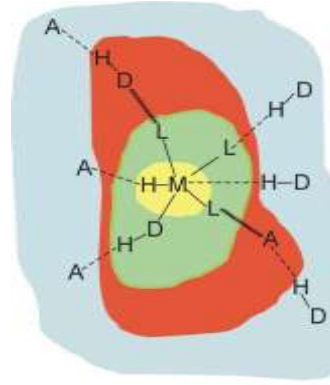
Orta ve zayıf hidrojen bağları kovalent bağlarda bulunandan daha az büyüklükte gerilme ve bağ kuvvet sabitine sahiptir. Kuvvetli hidrojen bağlarında kovalent bağ ve hidrojen bağı uzunluğu hemen hemen aynı büyüklükte olduğu için ($D-H \approx H\cdots A$) güçlü kovalent karakter göstermektedir (Gilli vd., 1994).

C-H \cdots M etkileşimleri

1965 yılında Ibers ve Mason birbirlerinden bağımsız olarak C-H bağlarının Ru ve Pd metal merkezlerine yakın ($C-H\cdots Ru = 2,59 \text{ \AA}$) olduğunu kanıtlamışlardır (Bailey vd., 1965; La Placa ve Ibers, 1965). Bu tür zayıf etkileşimlerin hidrojen bağından mı alıcı metalden mi olduğunu ayırt etmek oldukça zordur (Brookhart ve Green, 1983a). Bu nedenle bu etkileşimlerin doğasını anlamada özel bağ uzunlukları ve bağ açıları temel alınarak etkileşimleri kategorize etmek için kristalografik veriler kullanılmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda metallerin hidrojen bağının oluşumunda yer almadığı yani bu elektropozitif elementlerin hidrojen bağlanmasında önemli bir role sahip olmadığı varsayılmıştır (Pimentel ve McClellan, 1960; Schuster vd., 1976). Fakat ilerleyen zamanlarda metallerin hidrojen bağlarının oluşumunda oldukça önemli ve çeşitli rollere sahip oldukları anlaşılmıştır. Bu elementler; hidrojen bağları üzerinde sterik olarak doğrudan bir role sahip olduğu gibi, hidrojen bağlarını elektronik olarak etkilemesiyle de dolaylı bir role sahiptir (Brammer, 2003).

Metalin etki alanı, tek çekirdekli komplekslerde metal merkez atomundan oluşurken, iki çekirdekli komplekslerde ya da metal kümelerinde tüm metal atomlarında oluşmaktadır. Metalin etki alanının çevresi ise metal ile güçlü bir elektronik etkileşim içinde bulunan ya da metal merkezine direkt olarak bağlanan ligant atomlarının oluşturduğu ligant etki alanından meydana gelmektedir. Çevre etki alanı, metal merkezinden daha uzakta olan ve metal merkezi ile sadece zayıf elektronik etkileşime sahip ligantların oluşturduğu alandır. Çevre etki alanının etrafında gaz fazında tamamen yok olabilen, katı halde komşu molekülleri ve çözültide çözücü molekülleri oluşturan kısım ortam olarak adlandırılmaktadır (Brammer, 2003). Bu etki alanları Şekil 3.6' da gösterilmiştir.



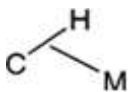
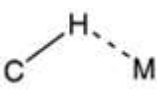
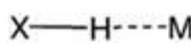
Şekil 3.6. Metal komplekslerini içeren hidrojen bağ etkileşimleri için etki modeli. Metal etkisi (sarı); ligant etkisi (yeşil); çevre etkisi (kırmızı) ve ortam (açık mavi) (Brammer, 2003).

Metal etki alanında oluşan hidrojen bağı; ya hidrojen bağı verici $M-H \cdots A$ şeklinde (Braga vd., 1997; Fairhurst vd., 1995) ya da yaygın olarak gözlenen hidrojen bağı alıcı $D-H \cdots M$ şeklinde (Brammer vd., 1991; Brammer vd., 2000b; González-Montiel vd., 2015; Rajput vd., 2013) gerçekleşmektedir. Ligant etki alanında hidrojen bağı verici (D) ya da alıcı (A) atomları doğrudan metal merkezlerine bağlanabilir. Bu atomların metal merkezleri ile ya $M-D-H \cdots A$ ya da $D-H \cdots A-M$ şeklinde kuvvetli elektronik etkileşimlere sahip olduğu sonucuna varılmaktadır. Çevre etki alanında hidrojen bağı ligantlarla ilişkili olan organik fonksiyonel grupları içermektedir. Metal merkezinin elektronik etkisi azdır ve bu etki genellikle metal merkezleri ve çevresel hidrojen bağ grupları arasındaki ligant orbitallerinin üstüste gelme derecesine bağlıdır (Desiraju, 2003). Ayrıca metal, hidrojen

bağlarının oluşmasında konumsal bir rol oynayabilir (Aakeröy vd., 1998; Brammer vd., 2000a).

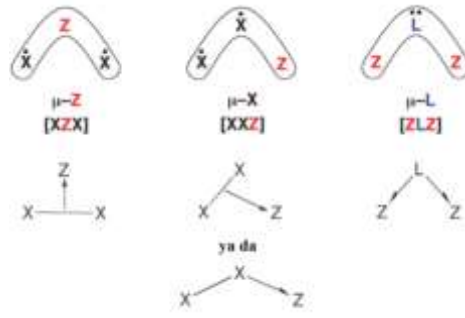
Yapabileceğinden daha az koordinasyon bağı yapmış elektronca zengin d orbitallerine sahip metal iyonu ile zayıf kısmi pozitif yüke sahip kovalent bağlı hidrojen atomu arasında meydana gelen etkileşim C–H···M etkileşimi olarak ifade edilmektedir. Genellikle karbon, hidrojen ve geçiş metalleri arasında gerçekleşen bu moleküller arası etkileşimler 3 Å' dan daha kısa H···M mesafesi, beklenenden daha uzun C–H bağ mesafesi ve çizgisele oldukça yakın C–H···M açısı ile tanımlanmaktadır (Karaağaç, 2013). Genel olarak C–H···M etkileşimlerinin Çizelge 3.2' de görüldüğü gibi hidrojen bağı, agostik ve anagostik olmak üzere üç formu vardır (Husain vd., 2011).

Çizelge 3.2. X–H···M etkileşimlerinin karşılaştırılması (Lewis vd., 2005).

	Agostik	Anagostik	H-bağı
			
Bağlanma	3m-2e	-	3m-4e
$\Delta\delta$	Yukarı alan	Aşağı alan	Aşağı alan
$\angle_{X-H\cdots M}$	90°-140°	110°-170°	160°-180°
$d_{M\cdots H}$	1,8 - 2,3 Å	2,3 – 2,9 Å	2,65 – 3,5 Å

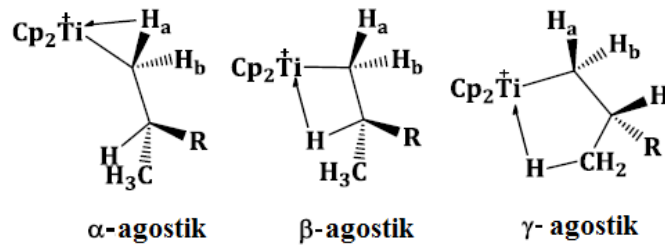
D–H···M etkileşimleri H···M uzunluğu ve D–H···M açıları gibi geometrik parametrelere bağlı olarak agostik ya da anagostik olarak karakterize edilmektedir (Brookhart vd., 2007; Zhang vd., 2006).

Agostik etkileşimler; hidrojen atomu hem karbon hem de geçiş metal iyonu ile bağlandığında bağ etkileşimi agostik olarak sınıflandırılmaktadır (Xu vd., 2011). Agostik etkileşimler genellikle hidrojen, karbon ve metal atomu arasında 3-merkez-2-elektron (3m-2e) bağı, σ bağ kompleksinin özel bir türüdür (Begum vd., 2014). Bu nedenle bu etkileşimler genellikle 3-merkez-2-elektron etkileşimi olarak adlandırılır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Belirtilen köprü atomunun niteliğine göre 3-merkez 2-elektron (3m-2e) etkileşimlerinin sınıflandırılması (Green vd., 2012).

Agostik etkileşimlerde $M \cdots H$ uzaklığı yaklaşık olarak 1,8 ve 2,3 Å arasında, M-H-C bağ açıları yaklaşık 90-140° aralığında bulunmaktadır (Brookhart vd., 2007; Husain vd., 2011; Zhang vd., 2006). Agostik etkileşimlerin belirlenmesinde genellikle dar M-H-C açısı, M-H ve M-C uzunluklarının karşılaştırılması önemli bir ölçüttür (Brookhart vd., 2007). Yapısal açıdan bakıldığında agostik etkileşimler metal merkezine bağlı olarak etkileşen C-H bağının yerine göre Şekil 3.8’ de görüldüğü gibi α , β , γ olarak sınıflandırılabilirler (Clot ve Eisenstein, 2004; Scherer ve McGrady, 2004; Spicer vd., 2012).

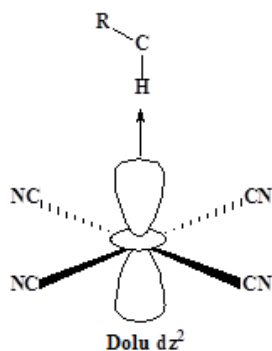


Şekil 3.8. Alkil-titanosen komplekslerinde agostik etkileşimlerin farklı tiplerinin şematik gösterimi (R=H ya da alkil) (Dunlop-Brière, 2014).

Komplekslerde α -agostik etkileşimleri metal-karbon orbitallerinin üstüste gelmesiyle oluşurken bu tip etkileşimler d^0 ve d^6 elektronik dizilimine sahip metal iyonlarında daha sık gerçekleşmektedir (Yao vd., 1997). Agostik etkileşimler C-H bağının

elektron yoğunluğunu metal merkezine veren 3-merkez-2-elektron bağlarıdır. Bu etkileşimde C-H bağı uzamış ve C-H...M açısı dardır. Bu tip C-H...M hidrojen bağı etkileşimleri özellikle metal merkezlerinde proton transfer reaksiyonlarının anlaşılmasında önemlidir (Brookhart vd., 2007). Titanyum ile elde edilen bazı komplekslerde α -agostik etkileşimlerinin uzunluğunun yaklaşık 2,5 Å üzerinde olduğu belirtilmiştir (Mashima ve Nakamura, 1992).

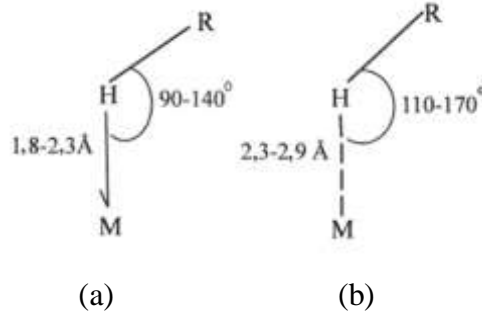
Anagostik Etkileşimler; Anagostik etkileşimlerde H...M uzaklığı 2,3-2,9 Å aralığında ve C-H...M açısı ise genellikle 110-170° aralığında gerçekleşen etkileşimlerdir (Husain vd., 2011). Anagostik etkileşimler hidrojen bağları ve agostik etkileşimler arasında yer almaktadır (Brookhart vd., 2007; Zhang vd., 2006). Anagostik etkileşimler kare düzlem d^8 komplekslerinde oluşur. Büyük ölçüde elektrostatik bir etkileşimdir. Bu etkileşimlerin kökeni halen tartışmalı olmasına rağmen, Şekil 3.9' da görüldüğü gibi metal merkezin dolu d_z^2 , d_{xz} ya da d_{yz} orbitalleri C-H σ^* orbitaline verici olarak davranabilir (Brammer, 2003; Brookhart ve Green, 1983a; Huynh vd., 2008; Roder vd., 2004; Yao vd., 1997). Moleküller arası C-H...M etkileşimleri moleküller içi etkileşimlere göre daha az yaygındır. Literatür araştırmasında C-H...M etkileşimleri Şekil 2.1 – Şekil 2.16' da ve bu etkileşimlerin değerleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.



Şekil 3.9. 3m-4e C-H...M hidrojen bağları (Karaağaç vd., 2012)

Agostik etkileşimler yapısal oluşumda yer almanın yanı sıra reaktiflikte de önemli bir faktördür. Özellikle agostik C-H etkileşimleri ile polimerlerin taktisitesinin kontrolünü sağladıkları bilinir (Grubbs ve Coates, 1996). Anagostik C-H...M etkileşimleri bazı

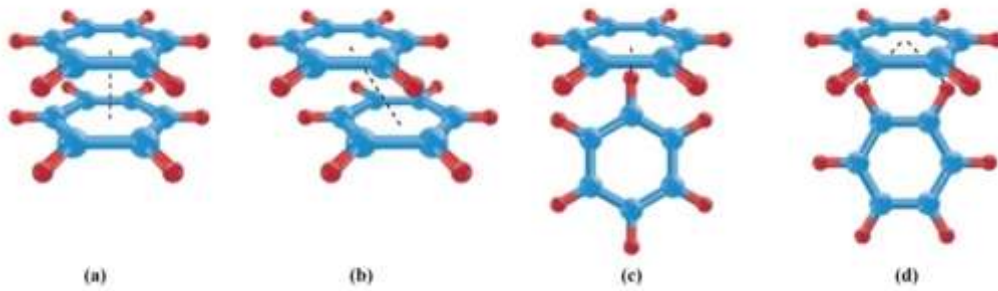
katalitik süreçlerde gözlenmektedir (González-Montiel vd., 2015). Agostik ve anagostik etkileşimler arasındaki geometrik farklar Şekil 3.10’ da belirtilmiştir.



Şekil 3.10. (a) Agostik ve (b) anagostik etkileşimler arasındaki geometrik farklar (R, organik grup; M, metal atomu) (Rajput vd., 2013).

$\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

π etkileşimleri polimer siyanür komplekslerinin oluşumunda önemlidir. Farklı fiziksel düzenlenmelere sahip aromatik halkalar arasında zayıf elektrostatik etkileşimler sonucunda oluşan etkileşim $\pi \cdots \pi$ etkileşimidir. Aromatik-aromatik etkileşimler yüz yüze hizalama ve kenardan yüze (C-H $\cdots\pi$) yönelmeyle oluşabilmektedir (Robin, 2005).



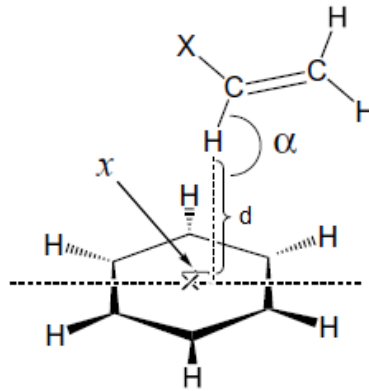
Şekil 3.11. Aromatik halkalar arasında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri: (a) sandviç konformasyonu, (b) paralel yerdeğiştirme konformasyonu, (c) T-şeklinde konformasyon ve (d) Y şeklindeki konformasyon (Anonim, 2010).

Yüz yüze $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri için merkez-merkez uzaklığı yaklaşık 3,4-3,9 Å arasında bulunmaktadır. Bu etkileşimin ölçülen açısı 16 ve 40° arasında yer almakta ve enerjisi 5-10 kJ mol⁻¹ olduğu tahmin edilmektedir (Robin, 2005). π etkileşimleri yüz yüze

(sandaviç ve paralel yerdeğiştirme), T ve Y şeklinde olmak üzere üç farklı biçimde meydana gelmektedir (Şekil 3.11). T-istiflenmesi yüz yüze istiflenmesinden daha kararlıdır. Literatür araştırmasında incelenen komplekslerin yapısında belirlenen $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri Şekil 2.17 – Şekil 2.21’ de ve bu etkileşimlerin değerleri Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

C-H \cdots π etkileşimleri

C-H \cdots π etkileşimi ilk alkil ve fenil grupları arasında yakın temas sonucunda hangi konformasyonları tercih edeceğini açıklamak için Nishio ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Jiong, 2007). Bu etkileşim genellikle alifatik CH grupları ile aromatik halkalar arasındaki etkileşimler olarak tanımlanmaktadır. Bu etkileşim makromoleküller, kristal paketleme, konut-konuk yapılar da önemli rol oynar. C-H \cdots π etkileşimleri zayıf hidrojen bağı etkileşimleri olarak sınıflandırılabilir. C-H \cdots π etkileşimi, C-H grubu asidik ve π bazik olduğu için çeşitli karakterlere sahiptir. Bu etkileşim π bulutları ile C-H grupları arasında çok zayıf hidrojen bağları şeklinde meydana gelir (Takahashi vd., 2003). Etilen türevi ve benzen arasında meydana gelen C-H \cdots π etkileşimi Şekil 3.12’ de verilmiştir. Şekil 3.12’ de d; aromatik π düzlemi ile H atomu arasındaki uzaklık, x; aromatik halka merkezinden H atomunun yatay uzaklığı ve α ; C-H \cdots π açısıdır.



Şekil 3.12. Etilen türevi/benzen komplekslerinin geometrisi (Takahashi vd., 2003).

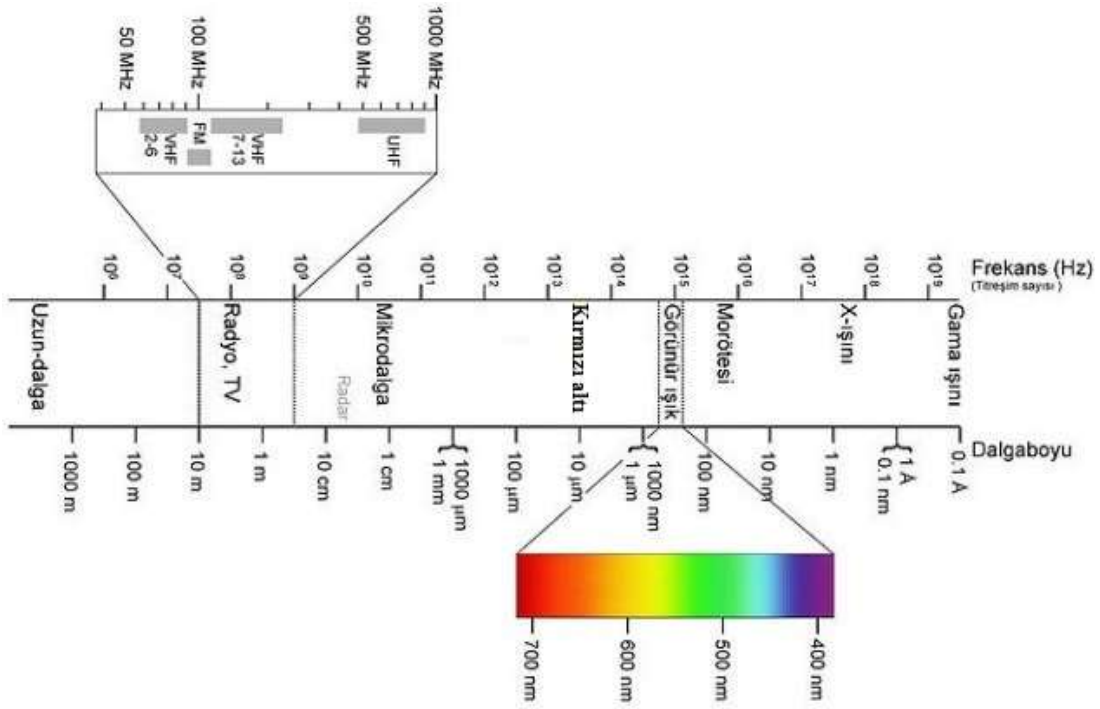
Kenar-yüz ya da kenar-halka etkileşimleri C-H... π etkileşimleri olarak kabul edilmektedir (Grabowski, 2007; Novoa ve Mota, 2000). Bu etkileşimler apolar C-H bağı ve elektron bakımından zengin aromatik halka arasında meydana gelmektedir. Verici atomlar zayıf kutuplu C-H bağı, alıcı atomlar ise aromatik halkanın π -yüzü gibi yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan gruplardır. Literatürde komplekslerde oluşan bu etkileşime örnekler literatür araştırması bölümünde Şekil 2.22 ve 2.23'te verilmiştir.

van der Waals Etkileşimi

van der Waals etkileşimi moleküller arasında oluşan zayıf çekici kuvvetlerdir ve etkileşmelerin doğası ve şiddeti molekülde bulunan atom veya fonksiyonel grupların cinsine bağlı olarak değişmektedir. van der Waals etkileşimleri anlık oluşan iki dipol arasındaki çekici etkileşmelerdir. Atomlar küresel simetrik de olsalar soygaz gibi elementlerde elektron yoğunluğu atomun her yerinde aynı değildir. Atomun bir tarafında negatif yük yoğunluğu fazla iken diğer tarafı pozitif yüklüdür. İşte bu anda geçici bir dipol oluşur. Dipolün negatif tarafında bulunan atomun elektronları itilecek ve atomun bu kısmında pozitif yük yoğunluğu artacaktır. Bu yolla geçici dipoller sıvı veya katının her tarafına yayılabilir. İki polar molekülde mevcut olan dipollerin elektrostatik olarak etkileşmesi ile oluşan etkileşim dipol-dipol etkileşimi olarak adlandırılır. İki molekül yaklaşık olarak aynı kütle ve hacme sahip olduğunda bu tür etkileşimler polaritenin artmasıyla daha da kuvvetlenir. Dipol-dipol etkileşimi, iyon-dipol etkileşiminden daha zayıftır ve moleküller arası uzaklığa daha çok bağlıdır. Bir iyon ile bir polar molekülün elektrostatik olarak etkileşmesi sonucu oluşan etkileşim iyon-dipol etkileşimidir. Tüm iyonik bağlı bileşiklerin polar çözücülerdeki çözeltilerinde iyon- dipol etkileşimleri mevcuttur (Uçar, 2007). Apolar kimyasal türler arasında çekim kuvvetlerinin oluşumu, ilk kez London tarafından kuantum mekaniksel olarak açıklanmıştır. Bu nedenle, anlık dipol-indüklenmiş dipol etkileşimine “London Etkileşimi”, çekim kuvvetlerine “London Kuvvetleri” denir. London etkileşimi, bir kimyasal türde oluşan anlık dipol ile bu dipolün bir diğer kimyasal türde oluşturduğu indüklenmiş dipolün elektrostatik etkileşimidir (Uçar, 2007).

3.3. Yapı Analiz Teknikleri

Molekül ile elektromanyetik ışının etkileşimi sonucunda enerji düzeylerinde meydana gelen değişimler analiz edilerek maddenin fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Bu etkileşim ile molekül simetrisi, bağ uzunluğu, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, elektronik dağılım ve bağlar arasındaki açılar gibi molekülle ilgili bilgiler elde edilmektedir (Skoog, 1998).



Şekil 3.13. Elektromanyetik spektrum (Bulu, 2012).

3.3.1. Titreşim Spektroskopisi

Molekülün elektromanyetik ışına ile etkileşmesi sonucunda moleküllerin titreşim hareketlerinde meydana gelen değişimler moleküler titreşim spektroskopisinin temelini oluşturmaktadır. Titreşim spektroskopisi organik bileşiklerin tanınmasında kullanılmaktadır. Moleküler titreşimler kırmızı altı ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenmektedir (Gülcan M., 2012). Bu iki yöntemden kırmızı altı spektroskopisi ışınla

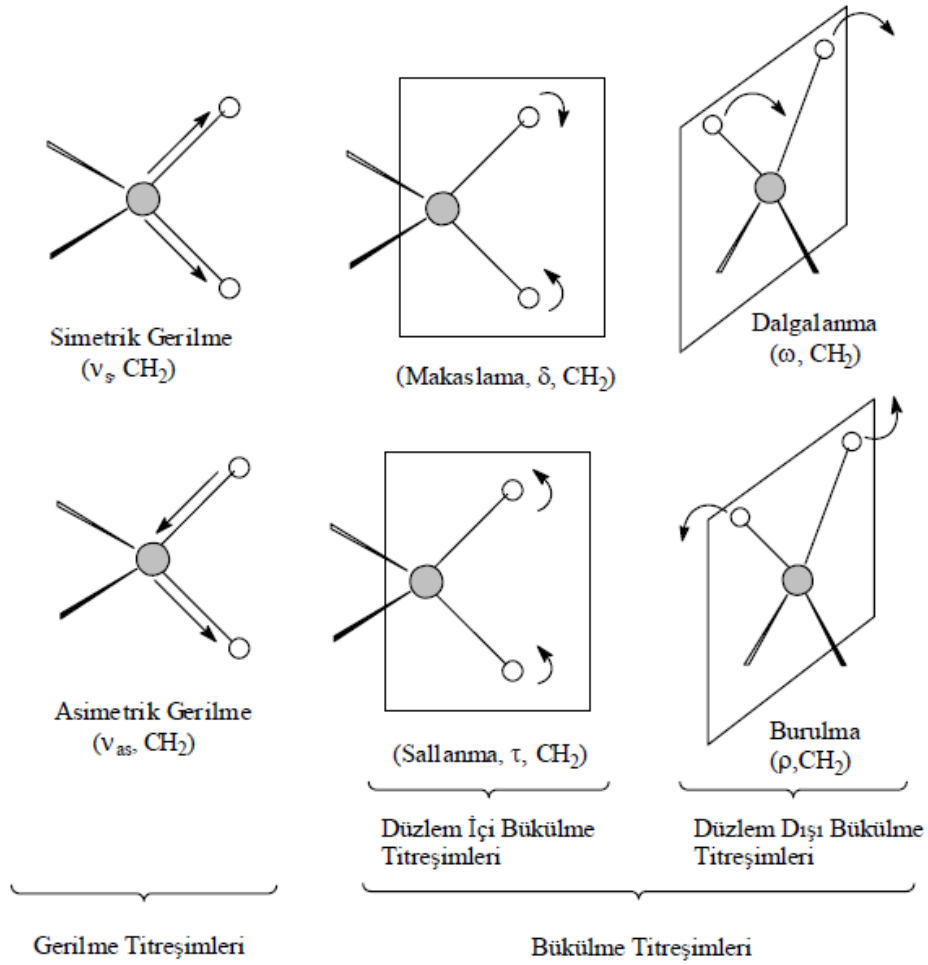
molekülün dipol momentinin değişmesi, Raman spektroskopisi molekülün kutuplanabilirliğinin değişmesi üzerine kurulmuştur (Özpozan, 1996).

Kırmızı altı Spektroskopisi

Kırmızı altı spektroskopisi, maddenin kırmızı altı ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan ve daha çok yapı analizinde kullanılan bir spektroskopi dalıdır. Molekülün kırmızı altı ışınını soğurabilmesi için titreşim ve dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim olması gerekmektedir. Bir diğer ifade ile moleküllerin kırmızı altı bölgesinde aktif olabilmeleri için polar bağlara sahip olmaları gerekmektedir. Molekülü oluşturan atomların kütlelerinin farklılığı, bağın gücü ve molekülün geometrisi, bağların polar olmasına (dipol momentlerinin farklı olmasına) neden olur. Bağ uzunluğunda ya da bağ açısında bir değişim dipol momentin değişimine neden olur. N_2 , O_2 , Cl_2 gibi tek çekirdekli moleküller hariç bütün moleküller kırmızı altı ışınlarını soğururlar ve kırmızı altı spektrumunu verirler. Tek çekirdekli moleküllerin dönmesi ve titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim meydana gelmeyeceğinden bu bileşikler kırmızı altı bölgesinde soğurma yapmazlar (Gündüz, 1999).

Molekülde titreşim hareketi gerilme ve bükülme titreşimi olmak üzere ikiye ayrılır. Gerilme titreşimi bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve simetrik ya da asimetrik olabilir. Diğer bir ifade ile bağ eksenini doğrultusunda uzama veya kısalma hareketidir. Moleküldeki bütün bağların uzaması veya kısalması simetrik gerilme titreşimi olarak ifade edilirken bu bağlardan bir veya bir kaçının uzarken diğerlerinin kısalması asimetrik gerilme titreşimini ifade etmektedir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez.

Bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucu meydana gelen titreşimlerdir. Yerdeğiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve açı tercihine göre artma ya da azalma şeklinde meydana gelmektedir. Bükülme titreşimleri; makaslama, sallanma, dalgalanma, burulma ve düzlem dışı bükülme titreşimi olmak üzere kısımlara ayrılır (Skoog, 1998). Bu titreşimlerin hepsi Şekil 3.14' te verilmiştir (Uçar, 2007).



Şekil 3.14. Üç atomlu molekülün titreşimleri (Uçar, 2007).

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında genellikle grup frekanslarından yararlanır. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Grup frekanslarına etki eden faktörler molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere ikiye ayrılır. Grup frekanslarını etkileyen molekül içi etkiler çiftlenim (coupling), komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki olmak üzere üçe ayrılırken, molekül dışı etkiler dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Gündüz, 1999). Çizelge 3.3' te bazı yaygın fonksiyonlu grupların grup frekansları verilmiştir.

Çizelge 3.3. Grup Frekansları (Rao, 1963).

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	v(OH)	3640-3600
-N-H gerilme	v(NH)	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik)	v(CH)	3100-3000
-C-H gerilme	v(CH)	3000-2900
-CH ₃ gerilme	v(CH ₃)	2962 ±10-2972 ±5
-CH ₂ gerilme	v(CH ₂)	2926 ±10-2853 ±10
S-H gerilme	v(SH)	2550-2600
-C≡C gerilme	v(CC)	2260-2100
-C≡N gerilme	v(CN)	2200-2000
-C=O gerilme	v(CO)	1800-1600
-NH ₂ bükülme	δ(NH ₂)	1600-1540
-CH ₂ bükülme	δ(CH ₂)	1465-1450
-CH ₃ bükülme	δ(CH ₃)	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	ρ _t (CH ₃)	1150-850
-S=O gerilme	v(SO)	1080-1000
-C=S gerilme	v(CS)	1200-1050

Bileşiklerin kırmızı altı spektrumlarının alınması için bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden dolayı gaz, sıvı, katı veya çözelti halde alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve farklı bandlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı mutlaka belirtilmelidir. Katı maddelerin kırmızı altı spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği (Mull tekniği), alkali halojen disk hazırlama tekniği, çözelti haline getirme tekniği ve ATR (toplam yansıma azaltıcı) tekniğidir (Gülcan, 2012).

Bu çalışmada ATR tekniği ile sıvı haldeki ligantların ve katı haldeki komplekslerin kırmızı altı spektrumları kaydedilmiştir. Sıvı ligantlarının spektrumlarının alınmasında sıvı numune ATR kristalinin üzerine bir damla damlatılır. Kristal alan üzerine yerleştirilen sıvı basınç kelepçesi ile sıkıca kapatılır. Komplekslerin spektrumlarının alınmasında ise

numune toz haline getirilir. Toz haline gelen numune ATR’ de bulunan kristal yüzeye yerleştirilir. Sonra ATR aparatında bulunan basınç kelepçesi ile toz numune kristal yüzeye yakın bir şekilde temas ettirilir ve spektrumlar alınır. Komplekslerin spektrumlarının alındığı Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometresi ve Pike Gladi ATR aparatı Şekil 3.15’ te görülmektedir.



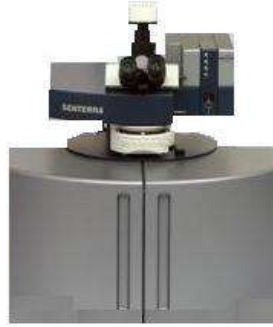
Şekil 3.15. Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometresi.

Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, moleküler titreşim spektroskopisinin diğer bir tekniğidir ve kırmızı altı spektroskopi tekniğinin tamamlayıcısıdır. 1928 yılında Hintli fizikçi C. V. Raman, bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti (Raman, 1928). Moleküllerin, üzerine düşen tek frekanslı monokromatik bir ışın demeti ile etkileşmesi sırasında absorpsiyon olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması meydana gelir. Işık madde etkileşmesi elastik ve elastik olmayan saçılmalar olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verdiği için titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Elastik saçılma olayının yanı sıra elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık ya da azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları

kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgi edinilebilmektedir (Smith ve Dent, 2013).

Raman spektrometresinin çalışma prensibinde numune üzerine uygun monokromatik kaynaktan ışık gönderilir. Elde edilecek olan spektrum monokromatör, dedektör ve kaydedici olmak üzere komple bir sistem kullanılarak kaydedilir. Bu cihazlarda tek dalga boylu, polarize ve şiddetli bir ışık kaynağı olan lazerler kullanılır. Lazerlerin çok güçlü olmaları zayıf bandların şiddetlerini artırarak bu bandların belirlenmesini sağlar. Spektrum monokromatik kaynaktan görünür bölgede ışın gönderip, örnek üzerinden saçılan ışınların dedekte edilmesiyle kaydedilmektedir (Parlak, 2009).



Şekil 3.16. Raman mikroskobu (Parlak, 2009).

Eğer lazer ışık kaynağının şiddeti çok yüksek olursa örnek bozulabilir, buharlaşabilir veya yanabilir. Monokromatik ışık kaynağı olarak 532 nm (yeşil) dalga boylu veya 785 nm dalga boylu 20 mW gücünde 3B diyot lazer kullanılmaktadır. Kompleksler cam lam üzerine toz halinde koyulmuş cihazda bulunan örnek odasına bırakılarak Raman spektrumları alınmıştır (Parlak, 2009). Komplekslerin Raman spektrumları Şekil 3.16' da görülen Raman mikroskobu ile alınmıştır.

Gelen ışının dalga boyu ile madde tarafından dağıtılan ışının dalga boyu arasındaki farklar orta kırmızı altı bölgesinde görülen dalga boyları ile aynıdır. Bir molekülden ışık saçıldığı zaman, frekansta değişim meydana gelir. Frekanstaki bu değişim, molekülün titreşim frekansı ile eşittir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden kırmızı altı

spektroskopisinde yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu sebepten iki metod birbirini tamamlayan karakterdedir. Bu iki metod arasındaki temel fark kırmızı altı spektroskopisi molekülün dipol momentiyile ilgili olmasına rağmen, Raman spektroskopisi molekülün kutuplanabilirliği ile ilgilidir. Eğer bir molekülün simetri merkezi varsa, kırmızı altı spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de kırmızı altı spektrumunda gözlenemez. Bu kural “karşılıklı dışlama kuralı” olarak bilinir (Nakamoto, 1986).

Titreşim spektrumlarının yorumlanması bir bileşiğin yapısını tümüyle aydınlatmaya yeterli olmamakla birlikte, bileşikteki bağ türleri ve fonksiyonlu gruplar hakkında önemli bir bilgi ve ipuçları sağlamaktadır. Kırmızı altı ve Raman sinyalleri birbirlerini tamamlayacak nitelikte yapı aydınlatmada kullanılırlar (Gülcan, 2012). Değerlendirilen spektrumlarda molekülün yapısı ile ilgili önemli bilgiler elde edilebilir. Çoğu zaman maddelerin yapı tayininde kırmızı altı ve Raman spektrumları tek başlarına yeterli olmaz. Böyle durumlarda söz konusu maddenin kırmızı altı ve Raman spektrumu ile birlikte diğer analiz teknikleri (görünür bölge spektrumları, tek kristal X-ışını kırınım desenleri vb.) kullanılır.

3.3.2. X-ışını Kırınım Tekniği

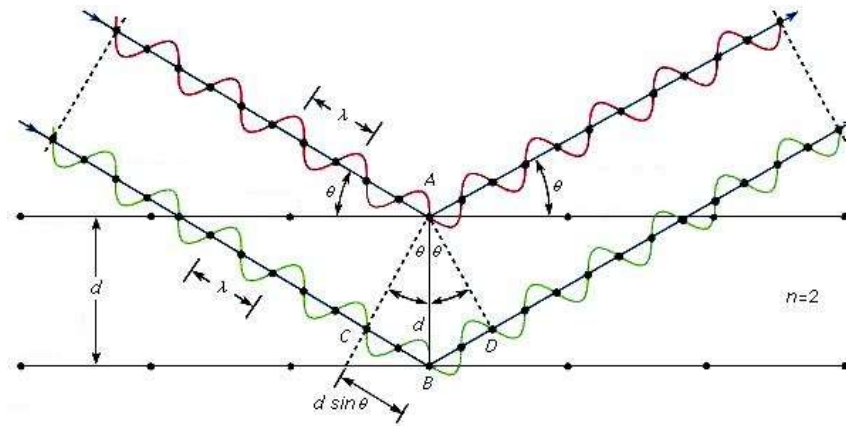
X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. 1913 yılında W. L. Bragg ve M. Von Laue NaCl, KCl, KBr ve KI moleküllerinin yapılarının tahmininde X-ışını kırınım verilerini kullanmışlardır (Uslu). X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. X-ışınları kırınım yöntemiyle, kompleksin birim hücre yapısı, ligant sayısı ve hangi atomlardan bağlandığı, merkez atomların koordinasyon sayıları, kompleksin geometrisi, bağ açıları ve uzunlukları gibi birçok özellikleri belirlenebilir (Dede, 2014).

Kristal yapının aydınlatılmasında X-ışını kırınım tekniğinin tercih edilmesinin iki sebebi vardır. İlk sebep X-ışınlarının dalga boylarının atomik mesafeler ölçüsünde olması, ikinci sebepte X-ışınlarının yıkıcı olmasıdır. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılı ile tam yansımaya uğrar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. Kristal yapıda meydana gelen saçılmalar kırınım olarak adlandırılır. Kırınım kristal yapıya ve dalga boyuna bağlıdır. Çok sayıda atom içeren saçılmalar meydana gelen kırınım belli doğrultuda yoğunlaşır. Bu doğrultular kristal tabakalardan yansıyan dalgalar arasında yapıcı girişime karşılık gelir. Bu girişim deseninde aydınlık nokta dizileri Laue desenleri adını alır. Kristal yapılar bu noktaların parlaklıkları ve aralarındaki mesafe analizi yapılarak belirlenmektedir (Uyanık, 2011).

X-ışınlarının kristal yapıda kırınım olayının en basit açıklaması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Bragg Kanunu deneysel sonuçları mükemmel bir şekilde doğrulayabildiği için oldukça önemlidir. Bragg saçılması en basit şekliyle denklem 3.1' de gösterilmiştir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte $n=1,2,3,\dots$ gibi bir tam sayı, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık (Şekil 3.17), λ dalga boyudur. λ dalga boyunun tam katları olan n sayılarına yansıma derecesi de denir (Koç, 2012).



Şekil 3.17. Bragg saçılması (Koç, 2012).

Kısaca, tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde o kristalin atomlarının paralel düzlemleri tarafından saçılır. Her düzlem X-ışınının yalnızca küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısına uygun değerlerde meydana gelir. Bu değerler kristalin örgü sabitine ve gelen ışının dalga boyuna bağlıdır.

Bragg kanununun gerçekleşmesi deney boyunca λ ya da θ değerini sürekli olarak değiştirmekle yapılabilir. Bu iki parametrenin değişime durumuna göre üç kırınım metodu vardır;

- Laue metodu λ değişken, θ sabit
- Döner Kristal metodu λ sabit, θ değişken
- Toz Kırınımı metodu λ sabit, θ değişken

Laue metodu kristalin simetrisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Döner kristal metodu ile birim hücredeki atomların yerleri, birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir (Koç, 2012). Toz kırınımı metodunda kristal yapı önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilebilir (Durlu, 1992).

Kristal yapı analizlerinde temel sorun deneysel olarak saçılan X-ışınları arasındaki faz farkının ölçülememesidir. Genel olarak bu problemi ortadan kaldırmak için ağır atom modeli (Patterson yöntemi) ve direkt yöntemler olarak iki önemli yöntem vardır. Patterson yönteminde elektron yoğunluğu simetrik olmadığı durumlarda da Patterson fonksiyonu merkezi simetriktir. Bu fonksiyon şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz açısı φ ' nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomların koordinatları bulunduktan sonra, ardışık fark Fourier hesapları ile diğer atomların koordinatları bulunabilir. İkinci yöntemde ise atomların konumları bulunurken elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerden yararlanır.

Ölçülen kırınım şiddetlerinden sadece yapı çarpanlarının genlikleri hesaplanabildiğinden üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için fazların da bilinmesi gerekmektedir. Faz probleminin çözümünde, matematiksel bağıntılar yardımıyla

gözlenen genliklerden yapı çarpanı fazlarının doğrudan türetilmesi işlemine direkt yöntemler denir (Uçar, 2007).

Kristal yapının atomik koordinatları kabaca belirlendikten sonra atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları (yapı çarpanlarından elde edilen) ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyuşumunu sağlamak amacıyla, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine yapı arıtımı denir. Böylece yapı çözümünde bulunamayan H atomları da bulunur. Genel olarak yapı arıtım işleminde en küçük kareler yöntemi ve Fourier sentezi kullanılır. En küçük kareler yönteminde örnek yapının F_{hes} değerleri ile gerçek yapının $F_{ölç}$ değerleri arasındaki farkın belirlenmesinde bir fonksiyon tanımlanır (Uçar, 2007). Bu tez çalışmasına konu olan kristal yapıların çözümünde direkt yöntemler kullanılmıştır.



Şekil 3.18. Bruker Marka SMART APEX II cihazı (Anonim, 2015a).

Komplekslerin tek kristal X-ışınları analizleri, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde ve Gebze Teknik Üniversitesi X-ışınları kristalografi laboratuvarında bulunan Bruker SMART APEX II (Şekil 3.18) tek kristal difraktometresi, kullanılarak yapılmıştır. Difraktometrede ışın kaynağı olarak $Mo K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması kullanılmış ve Φ ile ω taramalarıyla belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirilmiştir. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELXS-97 ve SIR97 verilerin arıtılmasında SHELXL-97 bilgisayar programları kullanılmıştır. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür ve F^2 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemiyle arıtılmıştır (Altomare vd., 1999; Sheldrick,

1997). Moleküler grafikler ise Ortep ve Mercury grafik programları kullanılarak çizilmiştir (Farrugia, 1997; Macrae vd., 2006).

3.3.3. Termal Analiz Teknikleri

Maddenin belirlenmiş bir sıcaklık programında ısıtılıp soğutulması sonucunda özelliklerinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerin tümü termal analiz yöntemleridir (Dede, 2014). İncelenecek madde ile termal olarak inert davranan bir maddenin kontrollü ısıtılması sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında meydana gelen farklar dikkate alınarak çeşitli termal analiz yöntemleri geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan termal analiz yöntemleri termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)'dir (Gündüz, 1999).

Termogravimetrik analiz (TGA veya TG), kontrollü olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık ile maddede meydana gelen kütle kaybının sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesine dayanan bir yöntemdir. Kütlenin ya da kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram ya da termal bozunma eğrileri olarak adlandırılır (Skoog, 1998). Numune ağırlığındaki değişim, gerçek ağırlık, ağırlık kaybı (g, mg, vb.), yüzde ağırlık kaybı olarak kaydedilebilir.

TG sonuçlarının, zaman veya sıcaklığa göre birinci türevlerinin alındığı yöntemle diferansiyel termogravimetri denir. Bu teknik numunenin ağırlık kaybı hızını, zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeder. Ayrıca maksimum ağırlık değişme hızının hangi sıcaklıkta olduğu görüldüğü için, bozunma süreçlerinin incelenmesi veya oksitlenme çalışmalarında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntem, ısının soğurulduğu (endotermik) veya açığa çıktığı (ekzotermik) olayların açıklanmasında kullanılabilir (Gündüz, 1999). Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler türevsel termal analiz (DTA) yöntemine göre daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin maddenin kütlelerinde bir değişim oluşturması gerektirdiği içindir (Gündüz, 1999).

Şekil 3.19’ da komplekslerin termal eğrilerinin alındığı kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir bilgisayar sistemi, hassas terazi, fırın, inert gaz geçiş düzeneği ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen ekipmanlardan oluşan Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz cihazı görülmektedir.



Şekil 3.19. Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz cihazı (Anonim, 2015b).

4-10 mg arasında değişen madde miktarı toz halinde örnek kabına koyulur. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün bölümleri fırından izole edilmiştir. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazi kefelere elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş kola koyulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilmektedir. Ayrıca yanma olayını engellemek ve fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin kalmaması için sistemden sürekli inert gaz geçirilerek fırının içi temizlenir. Bu esnada sürekli olarak kütlesi kaydedilir. DTA cihazı ile iki temel metodla ölçüm yapılabilmektedir. Bu yöntemlerden yakma metodu ile oksijen veya hava ortamında çalışılarak yanma ürünleri elde edilerek oksidasyon ve kül yüzdesi miktarı belirlenir. Diğer metotta ise inert bir gaz ortamında gerçekleştirilir. Ortamda yanma tepkimeleri oluşmadan yapıların sıcaklıkla bozunması incelenmektedir (Ünlü, 2007). Elde edilen komplekslerin TG (Termogravimetri), DTG (Diferansiyel Termogravimetri) ve DTA (Türevsel termal analiz) eğrileri;

Referans : Sinterleşmiş α -Al₂O₃; *Isıtma hızı* : 10 °C / dak; *Kroze* : Platin; *Atmosfer* : Kuru hava; *Numune Miktarı* : 4 – 10 mg; *Sıcaklık aralığı* : 30 – 700 °C şartlarında eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

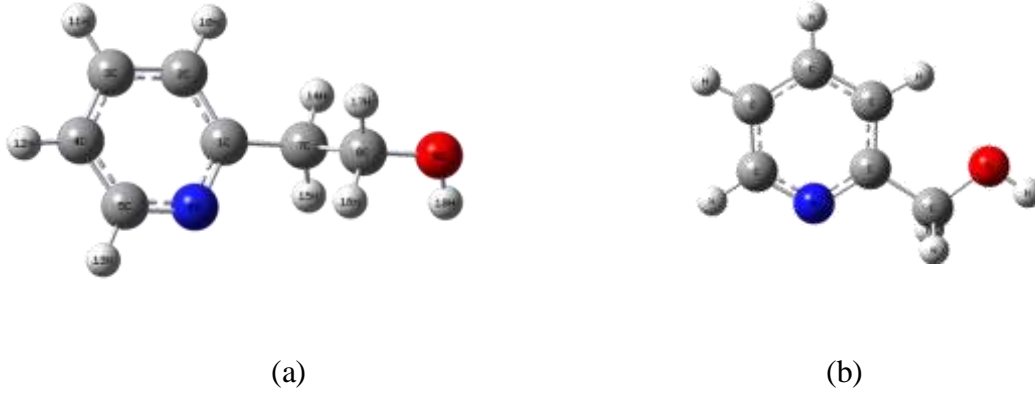
4.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (% 97, Riedel-de Haen), PdCl_2 (% 99, Aldrich), PtCl_2 (%99, Alfa-Aesar), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (% 99, Sigma-Aldrich), ZnCl_2 (% 96, Merck), $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (% 81, Alfa-Aesar) tuzları, köprü yapıcı ligant olarak siyanür anyonunun potasyum tuzu: KCN (% 96, Sigma-Aldrich), *N*- ve *O*- verici şelat piridin türevi: 2-piridinetanol (pyet; $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$) (% 99, Sigma-Aldrich) ve 2-piridinmetanol (pymet; $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$) (% 98, Across), çözücü olarak saf su ve etanol (% 99,8, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Nötral Ligantlar

Siyanür komplekslerinin elde edilmesinde elektron verici olarak azot ve oksijen atomları içeren Şekil 4.1' de molekül yapıları görülen nötral 2-piridinetanol (pyet) ve 2-piridinmetanol (pymet) ligantları kullanılmıştır. Piridin beş karbon ve bir azot atomundan meydana gelmiş basit formülü $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ olan heterohalkalı bileşiktir ve düzlemsel yapıya sahiptir (Solomons, 2002). Piridin halkası içeren bileşiklerin birçoğu doğada yaygın olarak bulunmaktadır. B6 vitamini ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat gibi biyokimyasal olarak önemli moleküllerin yapısında yer almaktadır. Piridin molekülü polar karakter sergilemektedir. Piridin, reaksiyon ortamı, bazik katalizör, asit bağlayıcı, organik ve inorganik bileşikler için çözücü olarak kullanılmaktadır (Erkuş, 2010). Ayrıca piridin ve piridin türevleri polimer, tekstil, ilaç sanayinde ve endüstride çözücü ya da hammadde olarak kullanılan önemli bir maddedir.

Bu çalışmada piridin türevlerinden olan pyet ve pymet ligantları kullanılarak siyanür kompleksleri elde edilmiştir. Tek kristal X-ışınları kırınım çalışmaları ile aydınlatılan **1-13**, **15**, **16** ve **18** komplekslerinde bulunan pyet ve pymet ligantları azot ve oksijen atomları üzerinden elde edilen komplekslerin metal atomlarına çift dişli olarak bağlandıkları belirlenmiştir.



Şekil 4.1. (a) 2-piridinetanol (C₇H₉NO) (b) 2-piridinmetanol (C₆H₇NO) ligantlarının molekül yapıları (Arjunan vd., 2012).

4.3. Yöntem

- ✓ Komplekslerin element (C, H ve N) analizleri, LECO CHNS-932 Analiz cihazı kullanılarak Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır.
- ✓ Komplekslerin kırmızı altı spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Moleküler Sentezleme ve FT-IR Spektroskopi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. Spektrumlar ATR (Zayıflatılmış Toplam Yansıma) tekniği ile 4000 - 225 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte kaydedilmiştir.
- ✓ Komplekslerin Raman spektrumları Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvarında, Bruker Senterra Dispersive Raman Mikroskobu ile alınmıştır. Spektrumlar, cihazın çözünürlüğüne ve komplekslerin renklerine bağlı olarak 4000 - 225 cm⁻¹ aralığında 785 nm veya 532 nm dalga boyundaki lazer kaynağı kullanılarak kaydedilmiştir.
- ✓ Tek kristal olarak elde edilen komplekslerin yapıları, tek kristal X-ışınları analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin tek kristal X-ışınları analizleri, Anadolu

Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde ve Gebze Teknik Üniversitesi X-ışınları kristalografi laboratuvarlarında bulunan Bruker SMART APEX II tek kristal difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

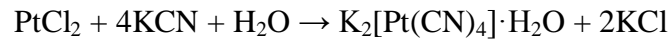
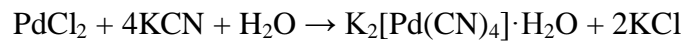
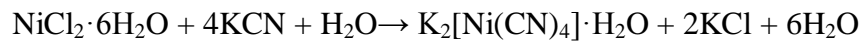
✓ Komplekslerin termal analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Numunelerin Termal analizleri 30-700 °C sıcaklık aralığında 10 K dk⁻¹ sıcaklık oranı ile hava atmosferinde alınmıştır.

4.4. Komplekslerin Sentezi

Komplekslerin üç aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada başlangıç maddesi olan potasyum tetrasiyanometalat kompleksleri (K₂[M'(CN)₄]·H₂O (M' = Ni, Pd veya Pt)), ikinci aşamada metal tetrasiyanometalat kompleksleri ([MM'(CN)₄]·H₂O (M = Cu, Zn veya Cd ve M' = Ni, Pd veya Pt)) son aşamada ise nötral ligantların (pyet veya pymet) ilavesiyle karışık ligantlı on sekiz siyanür kompleksleri sentezlenmiştir.

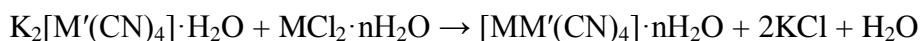
4.4.1. M[M'(CN)₄]·H₂O (M = Cu, Zn veya Cd; M' = Ni, Pd veya Pt) komplekslerinin sentezi

Metal klorür [1 mmol NiCl₂·6H₂O, (0,237 g), 1 mmol PdCl₂ (0,177 g) ve 1 mmol PtCl₂ (0,266 g)]'ün 20 mL sulu çözeltisine KCN' ün (0,260 g, 4 mmol) 10 mL sulu çözeltisi damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti 50 °C'de 3 saat boyunca karıştırıldı.



Turuncu $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ çözeltisi ile renksiz $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ ve $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ çözeltileri süzildükten sonra kristallendirilmeye bırakılmıştır. Oda sıcaklığında birkaç gün bekletildikten sonra turuncu $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, renksiz $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ ve $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ kristalleri elde edilmiştir.

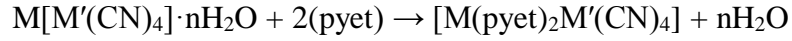
1 mmol $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ [$M' = Ni(II), Pd(II)$ ya da $Pt(II)$; $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,259 g), $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,306 g) ve $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,395 g)] kompleksleri 50 mL saf suda çözülerek 10 dakika karıştırılmıştır. Aynı ayrı hazırlanan 1 mmol, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,170 g), $ZnCl_2$ (0,136 g) ve $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ (0,228 g) metal tuzlarının sulu çözeltileri, $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ çözeltilerine damla damla ilave edilmiştir. Hazırlanan bu kompleksler oda sıcaklığında 3 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çökelekler süzülüş, kurutulmuş ve saf su ile yıkanmıştır.



4.4.2. 2-Piridinetanol komplekslerinin sentezi

10 mL suda hazırlanan 1 mmol $Cu[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,232 g) kompleksinin 10 mL sulu çözeltisine pyet (0,246 g, 2 mmol) ligantının 10 mL etanol çözeltisine damla damla ilave edilmiş ve elde edilen çözelti $55^\circ C$ 'de 4 saat karıştırılmıştır. Bu çözelti süzülüp oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakılmıştır. Mavi renkte $[Cu(pyet)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ tek kristalleri bir hafta sonra yavaş buharlaştırma ile elde edilmiştir.

1 mmol $Zn[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,246 g), $Cd[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,293 g), $Cu[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,292 g), $Zn[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,293 g), $Cd[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,340 g), 1 mmol $Cu[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,380 g), $Zn[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,382 g) ve $Cd[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,429 g) kompleksleri kullanılarak elde edilen diğer komplekslerde de aynı sentez yöntemi kullanılmıştır. $[M(pyet)_2M'(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ ($M = Cu(II)$ (**4** ve **7**), $Zn(II)$ (**2**, **5** ve **8**) veya $Cd(II)$ (**3**, **6** ve **9**); $M' = Ni(II)$ (**1** - **3**), $Pd(II)$ (**4** - **6**) veya $Pt(II)$ (**7** - **9**) tek kristalleri bir hafta sonra yavaş buharlaştırma ile elde edilmiştir.



4.4.3. 2-Piridinmetanol komplekslerinin sentezi

10 mL suda hazırlanan 1 mmol $Cu[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,232 g) kompleksinin 10 mL sulu çözeltisine pmet (0,654 g, 6 mmol) ligantının 10 mL etanol çözeltisine damla damla ilave edilmiş ve elde edilen çözelti 55 °C'de 4 saat karıştırılmıştır. Bu çözelti süzülüp oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakılmıştır. Mavi renkte $\{[Cu(\text{hmp})_2][Cu(\text{pymet})_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_2 \cdot 4H_2O\}_n$ tek kristalleri bir hafta sonra yavaş buharlaştırma ile elde edilmiştir.

1 mmol $Zn[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,246 g), $Cd[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,293 g), 1 mmol $Cu[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,292 g), $Zn[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,293 g), $Cd[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,340 g) ve 1 mmol $Cu[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,380 g), $Zn[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,382 g), $Cd[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,429 g) kompleksleri kullanılarak elde edilen diğer komplekslerde de aynı sentez yöntemi kullanılmıştır. Yaklaşık bir hafta sonra **14** ve **17** kompleksleri toz olarak diğer kompleksler ise tek kristal olarak yavaş buharlaştırma ile elde edilmiştir.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Elde edilen komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında element analiz, titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin termal kararlılıklarını ve termal bozunma mekanizmalarını belirlemede termal analiz yöntemi kullanılmıştır.

5.1. Komplekslerin Element Analizleri

Elde edilen komplekslerin kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, teorik ve deneysel element analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 5.1.' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Komplekslerin element analizi sonuçları.

Kompleksler	M _A (g/mol)	Teorik / Deneysel			Renk
		% C	% H	% N	
[Cu(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ NiCu (1)	472,61	45,71/45,63	3,84/3,83	17,78/17,87	Mavi
[Zn(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ NiZn (2)	474,46	45,57/45,53	3,82/4,01	17,71/17,73	Sarı
[Cd(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ NiCd (3)	521,48	41,46/41,63	3,48/3,55	16,12/16,25	Sarı
[Cu(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PdCu (4)	520,32	41,48/41,55	3,49/3,47	16,15/16,19	Mavi
[Zn(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PdZn (5)	522,17	40,60/41,40	3,60/3,47	16,64/16,09	Sarı
[Cd(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PdCd (6)	569,19	37,97/37,98	3,30/3,19	14,81/14,76	Sarı
[Cu(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PtCu (7)	609,01	35,50/34,87	2,98/2,73	13,80/13,01	Mavi
[Zn(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PtZn (8)	610,85	35,39/35,05	2,97/3,17	13,76/13,80	Sarı
[Cd(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PtCd (9)	657,87	32,86/33,45	2,76/2,98	12,77/13,65	Sarı
{[Cu(hmp) ₂][Cu(pymet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂ ·4H ₂ O} _n , C ₄₄ H ₄₀ N ₁₄ O ₁₀ Ni ₂ Cu ₃ (10)	1232,94	41,86/40,52	3,24/4,19	15,91/15,03	Mavi
{[Zn ₃ (hmp) ₂ (pymet) ₄ Ni ₂ (μ-CN) ₆ (CN) ₂] ₂ ·2H ₂ O} _n , C ₄₄ H ₄₄ N ₁₄ O ₈ Ni ₂ Zn ₃ (11)	1210,46	43,66/43,45	3,66/3,65	16,20/16,20	Sarı
[Cd ₂ (H ₂ O) ₂ (pymet) ₂ Ni(μ-CN) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₀ H ₉ N ₅ O ₂ NiCd (12)	402,32	29,85/29,92	2,25/2,58	17,41/18,35	Sarı
[Cu(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ PdCu (13)	492,29	39,04/38,77	2,87/2,99	17,07/17,09	Mavi
[Zn(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ PdZn (14)	494,13	38,89/38,80	2,86/3,03	17,01/17,28	Sarı
{[Cd(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂] _n , C ₃₂ H ₂₈ N ₁₂ O ₄ Pd ₂ Cd ₂ (15)	1082,30	35,51/34,29	2,61/2,71	15,53/15,13	Sarı
[Cu(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ PtCu (16)	580,95	33,08/32,18	2,43/2,79	14,47/15,70	Mavi
[Zn(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n , C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ PtZn (17)	582,79	32,97/32,68	2,42/2,65	14,42/14,39	Sarı
{[Cd(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂] _n , C ₃₂ H ₂₈ N ₁₂ O ₄ Pt ₂ Cd ₂ (18)	1259,64	30,51/30,22	2,24/2,24	13,34/13,35	Sarı

Çizelge 5.1.' de verilen komplekslerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), azot (N) ve hidrojen (H) yüzde oranları element analiz sonuçları ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının komplekslerin birim formüllerini doğruladıkları görülmüştür.

5.2. Titreşim (kırmızı altı ve Raman) Analizleri

Bu çalışmada sentezlenen çift-çekirdekli siyanür köprülü polimerik komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumları 4000 - 225 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiş, titreşim spektrumlarından ligantlara ait karakteristik bandlar belirlenmiştir.

5.2.1. Komplekslerin tabaka yapısı titreşimleri

Komplekslerin tabaka yapılarını oluşturan $\text{K}_2[\text{M}'(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Pd}$ veya Pt) ile birlikte 2-piridinetanol (pyet) veya 2-piridinmetanol (pymet) ligantlarının ve **1 – 18** komplekslerinin titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektrumları Ek A.1. – A.12.'de gösterilmiştir.

$[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu D_{4h} simetrisinde kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. M' ($\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$) atomu köşegenlerin kesiştiği merkezde, azot atomları karelerin köşelerinde, karbon atomları ise M' ($\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$) ve azot atomları arasında köşegenlerin üst kısımlarında bulunmaktadır. **1- 3** ve **10-12** komplekslerdeki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubuna ait titreşim bandlarının işaretlemeleri, katı haldeki $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ tuzunun $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu kullanılarak yapılmıştır (McCullough vd., 1960). Diğer komplekslerdeki $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}'(\text{II}) = \text{Pd}$ veya Pt) grupları için titreşim frekans ve modları, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ (Jones, 1971) ve $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (Sweeny vd., 1956) titreşim frekans ve modları ile karşılaştırılarak Çizelge 5.2 ve 5.3'te verilmiştir. Bu yapılar ile ilgili teorik hesaplamaların deneysel verilerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Vitoria vd., 2002).

Siyanür komplekslerinin kırmızı altı ve Raman spektrumlarında gözlenen en karakteristik titreşim bandı, siyanür grubuna aittir. Siyanür grubu içeren kompleksler 2200 - 2000 cm^{-1} ' de şiddetli ve keskin siyanür gerilme titreşimi verdiklerinden dolayı kolayca belirlenebilirler (Nakamoto, 2009). $\nu(\text{CN})$ gerilme frekansı, bir siyanür tuzu olan potasyum siyanürün (KCN) kırmızı altı spektrumunda 2080 cm^{-1} ' de gözlenmektedir (Nakamoto, 2009). Siyanür ligantı bir metale koordine olduğunda $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandı, metalin elektronegatifliğine, yükseltgenme basamağına ve koordinasyon sayısına bağlı olarak yüksek frekanslara kaymaktadır (Nakamoto, 2009). Düşük elektronegatiflikte ve metalin koordinasyon sayısının artmasında $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandı düşük frekansa kayarken metalin daha yüksek yükseltgenme basamağında $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandı düşük frekansa kaymaktadır (Socrates, 2004).

Kırmızı altı spektrumlarında siyanür gerilme titreşimleri $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için 2122 cm^{-1} ' de, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için 2135 cm^{-1} ' de ve $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için 2136 cm^{-1} ' de ortaya çıkmaktadır. Raman spektrumlarında ise $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için 2160 ve 2137 cm^{-1} ' de, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için 2169 ve 2159 cm^{-1} ' de ve $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için de 2174 ve 2153 cm^{-1} ' de gözlenmiştir (Çizelge 5.2 - 5.3).

$\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N-M}$ tipi köprü ve $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N}$ tipi terminal yapıları komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında 2200-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında siyanür gruplarına ait bandların yarılmasına neden olmaktadır. Yarılan bandlardan yüksek frekansta bulunan band $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N-M}$ tipindeki köprü siyanür grubuna, düşük frekanstaki band ise $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N}$ tipindeki terminal siyanür gruplarına aittir. Bu tür frekans kaymaları diğer birçok siyanür komplekslerinde de görülmüştür (Alvarez vd., 1984; Černák vd., 2000; Zhan vd., 2000; Karadağ vd., 2005; Kürkçüoğlu vd., 2008a; Kürkçüoğlu vd., 2008b; Kürkçüoğlu et al., 2010; Kürkçüoğlu et al., 2011b; Kürkçüoğlu vd., 2012). $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandının yarılması komplekslerin yapısında bulunan tetrasiyanometalat(II) anyonlarının kare düzlem geometrilerinin bozulduğunu ve D_{4h} simetrisinden saptığını göstermiştir (Paharova vd., 2003). Ayrıca **1**, **4** ve **7** bakır komplekslerinde gözlenen iki keskin siyanür bandları, Cu-NC bağının uzaması veya kısalması ve komplekslerin tabaka yapılarının bozulmasından kaynaklanan “Jahn-Teller Etkisi” ile açıklanmıştır (Černák vd., 2001).

Benzer yarılmalar bakır metali içeren diğer siyanür komplekslerinde de gözlenmiştir (Cernak vd., 2001; Hanko vd., 2007; Kürkçüoğlu vd., 2009a; Kürkçüoğlu vd., 2009c).

Siyanür bileşiklerinin kırmızı altı spektrumlarında bir $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandı beklenirken, elde edilen komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında birden fazla $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandı gözlenmiştir. Bu titreşimler 2-piridinetanol ligantıyla elde edilen komplekslerde; $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**3**) ve $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**9**) komplekslerinde 2149 cm^{-1} ; $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**1**) kompleksinde 2167 cm^{-1} ve 2147 cm^{-1} ; $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**4**) kompleksinde 2183 cm^{-1} ve 2158 cm^{-1} , $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**5**) kompleksinde 2170 cm^{-1} ve 2161 cm^{-1} , $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**6**) kompleksinde 2153 cm^{-1} , $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**7**) kompleksinde 2170 cm^{-1} ve 2146 cm^{-1} ve $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**8**) kompleksinde 2158 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde oldukları belirlenmiştir.

2-piridinmetanol ile elde edilen komplekslerde ise gözlenen siyanür bandları; $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) kompleksinde 2173 cm^{-1} , 2150 cm^{-1} ve 2128 cm^{-1} , $\{[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**) kompleksinde 2166 cm^{-1} ve 2136 cm^{-1} ; $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**12**) kompleksinde 2141 cm^{-1} , $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**13**) kompleksinde 2171 cm^{-1} ve 2155 cm^{-1} , $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**14**) kompleksinde 2162 cm^{-1} ve 2144 cm^{-1} , $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (**15**) kompleksinde 2160 cm^{-1} ve 2142 cm^{-1} , $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**16**) kompleksinde 2168 cm^{-1} ve 2153 cm^{-1} , $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**17**) kompleksinde 2162 cm^{-1} ve $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (**18**) kompleksinde 2157 cm^{-1} ve 2140 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenmiştir. Kırmızı altı spektrumlarında $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandlarında meydana gelen bu yarılmalar ve kaymalar komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. **10** kompleksinde üç siyanür gerilme titreşim bandı gözlenmiştir. Kırmızı altı spektrumunun $\nu(\text{M-C}\equiv\text{N})$ bölgesinde gözlenen iki siyanür gerilme titreşimine ait $\text{C3}\equiv\text{N3}$ ve $\text{C2}\equiv\text{N2}$ bağ uzunlukları sırasıyla $1,127(1)$ ve $1,162(2)\text{ \AA}$ ' dır. Diğer siyanür gerilme titreşimi H5B atomu ile siyanür grup arasında meydana gelen $\text{C-H}\cdots\pi$ etkileşiminden kaynaklanmaktadır ($\text{C1}\equiv\text{N1}$ [$1,150(1)\text{ \AA}$]).

Cizelge 5.2. 1 – 9 Komplekslerindeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ iyonlarının ($M' = Ni(II), Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretlemeler ^{a, b, c}	$K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$	$K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$	$K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$A_{1g}, \nu(C\equiv N)$	(2160) çk	(2169) çk	(2174) çk	(2191) çk	(2184) çk	(2180) çk	(2199) çk	(2188) çk	(2177) çk	(2192) çk	(2194) çk	(2192) çk
$B_{1g}, \nu(C\equiv N)$	(2137) o	(2159) k	(2153) o	(2169) o	-	-	(2184) o	(2174) o	(2162) om	(2163) o	(2174) o	(2170) o
$E_u, \nu(C\equiv N)$	2122 çk	2135 çk	2136 çk	2167 k, 2147 k	2149 k	2149 k	2183 çk, 2158 k	2170 çk, 2161 k	2153 çk	2170 çk, 2146 çk	2158 çk	2149 çk
$E_u, \nu(C\equiv N)$	2084 z	2097 z	2084 z	2076 çz	2089 çz	2061 çz	2115 om	2114 om	2115 om	2087 çz	2081 çz	2084 çz
$E_u, \nu(M'-C)$	540 z	485 z	504 k	555 çz	546 o	545 o	504 o	507 o	507 o	504 o	502 z	504 çz
$A_{2u}, \pi(M'-CN)$	443 z	-	428 çz	459 z	465 o	458 o	-	-	-	419 çk	420 çk	428 çk
$A_{1g}, \nu(M'-C)$	-	(436) o	(477) z	-	-	-	(459) z	(465) o	(463) o	(469) z	(463) z	(461) çz
$E_u, \delta(M'-CN)$	417 k	393 çk	407 k	436 çk	429 k	425 k	403 o	402 k	395 k	419 k	420 om	428 k
$E_g, \delta(M'-CN)$	(315) o	(306) çk	(336) çk	(317) z	(312) z	(320) z	(334) z	(323) z	(321) o	(347) o	(345) z	(328) o

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

Raman bandları parantez içinde verilmiştir.

^a(McCullough vd., 1960); ^b(Jones, 1971); ^c(Sweeny vd., 1956)

1 - 18 Komplekslerinde siyanür grupları hem köprülü hem terminal olarak bağlanmıştır. Siyanür grubunun hem köprülü hem terminal olarak bağlanmasından dolayı komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında siyanür grubuna ait $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandının ikiye yarılması beklenirken; **2, 3, 6, 8, 9, 12** ve **17** komplekslerinin spektrumlarında bu yarıma gözlenmemiştir. Siyanür grubuna ait $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandında yarımanın gözlenmemesinin iki durumdan kaynaklandığı düşünülür. İlk olarak komplekslerde hidrojen bağlarının oluşumunda $\nu(\text{CN})$ bağının etkisinden dolayı terminal siyanür grubu soğurma bandının konumunda hafif artış; ikinci olarak ise çinko ve kadmiyum atomlarıyla köprülü siyanür grubunun zayıf bağlanmasından dolayı köprülü siyanür grubu soğurma bandının konumunun hafif azalışı olarak açıklanabilir (Černák vd., 2001; Karadağ vd., 2009). Bundan dolayı köprülü ve terminal siyanür gruplarında tek soğurma bandı gözlenmiştir.

Mathieu ve Cornevin'in yapmış olduğu çalışmada, Raman spektrumunda $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimlerini 2159 cm^{-1} ve 2149 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemiştir (Mathieu vd., 1939). Buna göre siyanür komplekslerinin Raman spektrumlarında iki tane $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim frekansının ortaya çıkması beklenir (Nakamoto, 2009). $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Raman spektrumunda $\nu(\text{CN})$ titreşim frekansına ait ortaya çıkan A_{1g} ve B_{1g} titreşim modları 2160 cm^{-1} ve 2137 cm^{-1} 'de gözlenirken, **1** kompleksinde bu modların 2191 cm^{-1} ve 2169 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde olduğu bulunmuştur. **2** ve **3** komplekslerinde ise A_{1g} titreşim modu 2184 cm^{-1} ve 2180 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenirken; B_{1g} titreşim modu gözlenmemiştir. A_{1g} ve B_{1g} titreşim modları; **10** kompleksinde 2199 cm^{-1} ve 2158 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde, **11** kompleksinde 2195 cm^{-1} ve 2148 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde ve **12** kompleksinde ise 2174 cm^{-1} ve 2138 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenmiştir.

$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Raman spektrumunda $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimlerine ait A_{1g} ve B_{1g} titreşim modları 2169 cm^{-1} ve 2159 cm^{-1} 'de gözlenirken, **4** kompleksinde 2199 cm^{-1} ve 2184 cm^{-1} , **5** kompleksinde 2188 cm^{-1} ve 2174 cm^{-1} , **6** kompleksinde 2177 cm^{-1} ve 2162 cm^{-1} , **13** kompleksinde 2187 cm^{-1} ve 2166 cm^{-1} , **14** kompleksinde 2178 ve 2156 cm^{-1} ve **15** kompleksinde 2180 cm^{-1} ve 2159 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde oldukları bulunmuştur.

Cizelge 5.3. 10 – 18 Komplekslerindeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ iyonlarının ($M' = Ni(II), Pd(II)$) ya da $Pt(II)$) titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretlemeler ^{a, b, c}	$K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$	$K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$	$K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$A_{1g}, \nu(C\equiv N)$	(2160) çk	(2169) çk	(2174) çk	(2199) çk	(2195) çk	(2174) çk	(2187) k	(2178) o	(2180) çk	(2190) çk	(2178) o	(2185) çk
$B_{1g}, \nu(C\equiv N)$	(2137) o	(2159) k	(2153) o	(2158) k	(2148) o	(2138) om	(2166) çk	(2156) k	(2158) çk	(2166) çk	(2156) k	(2163) k
$E_{2g}, \nu(C\equiv N)$	2122 çk	2135 çk	2136 çk	2173 k, 2150 o, 2128 çk	2166 çk, 2136 çk	2141 çk	2171 çk, 2155 çk	2162 çk, 2144 çk	2160 çk, 2142 çk	2168 çk, 2153 çk	2162 çk	2157 çk, 2140 çk
$E_{2g}, \nu(C\equiv N)$	2084 z	2096 z	2084 z	2090 çz	2090 çz	2072 çz	2114 om	2125 om	2122 om	2113 çz	2082 çz	2082 çz
$E_{2g}, \nu(M'-C)$	540 z	486 z	504 k	548 çz	543 çz	540 o	495 o	482 z	485 z	505 çz	501 o	506 o
$A_{2g}, \pi(M'-CN)$	443 z	-	428 çz	421 z	436 o	437 o	-	-	-	418 o	419 çk	423 o
$A_{1g}, \nu(M'-C)$	-	(436) o	(477) z	-	-	-	(451) o	(445) o	(453) o	(472) o	(472) z	(465) z
$E_{2g}, \delta(M'-CN)$	417 k	379 çk	407 k	417 çk	412 çz	420 k	397 k	391 k	386 k	397 çk	414 o	410 çk
$E_{2g}, \delta(M'-CN)$	(315) o	(306) çk	(336) çk	(321) z	(317) o	(335) k	(310) z	(310) om	(302) o	(316) o	(336) z	(322) çk

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

Raman bandları parantez içinde verilmiştir.

^a(McCullough vd., 1960); ^b(Jones, 1971); ^c(Sweeny vd., 1956)

$K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksinin Raman spektrumunda gözlenen A_{1g} ve B_{1g} titreşim modları 2174 ve 2153 cm^{-1} dalga sayısı değerinde iken **7 - 9** komplekslerinde ortaya çıkan A_{1g} ve B_{1g} titreşim modları, sırasıyla **7** kompleksi için 2192 ve 2163 cm^{-1} , **8** kompleksi için 2194 ve 2174 cm^{-1} , **9** kompleksi için 2192 ve 2170 cm^{-1} , **16** kompleksi için 2190 ve 2166 cm^{-1} , **17** kompleksi için 2178 ve 2156 cm^{-1} ve **18** kompleksi için 2185 ve 2163 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde olduğu bulunmuştur. Komplekslerin Raman spektrumlarında ortaya çıkan kaymalar kırmızı altı spektrumlarında ortaya çıkan kaymaları desteklemiştir. A_{1g} ve B_{1g} titreşim modlarına ait iki titreşim bandında görülen frekans kaymaları kinematik çiftlenim ve siyanürün (CN) kuvvet sabiti etkisiyle açıklanabilir (Karaağaç, 2013).

$[M'(CN)_4]^{2-}$ iyonları izole birimler olarak düşünüldüğünden, $M'-C$ etkileşmesi sonucunda titreşim frekanslarında metale bağlı kaymalar meydana gelir. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ anyonunda 540 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen zayıf band komplekslerde $\nu(M'-C)$ titreşimi **1** kompleksi için 555 cm^{-1} , **2** kompleksi için 546 cm^{-1} , **3** kompleksi için 545 cm^{-1} , **4** kompleksi için 504 cm^{-1} , $[Pd(CN)_4]^{2-}$ anyonunda 486 cm^{-1} dalga sayısında ve $[Pt(CN)_4]^{2-}$ anyonunda 504 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen zayıf bandlar komplekslerde **5** ve **6** kompleksleri için 507 cm^{-1} , **7** ve **9** kompleksleri için 504 cm^{-1} ve **8** kompleksi için 502 cm^{-1} , **13** kompleksi için 495 cm^{-1} , **14** kompleksi için 482 cm^{-1} , **15** kompleksi için 485 cm^{-1} , **16** kompleksi için 505 cm^{-1} , **17** kompleksi için 501 cm^{-1} ve **18** kompleksi için 506 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. $[M'(CN)_4]^{2-}$ grubunun iç titreşim modları ile $M' - NC$ titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeniyle kaymalar meydana gelmektedir. Elde edilen komplekslerin yapısındaki $[M'(CN)_4]^{2-}$ gruplarının N uçlarından $M(II)$ (Cu, Zn ya da Cd) metal atomlarına bağlandığı görülmektedir.

5.2.2. 2-Piridinetanol ligantı ile elde edilen komplekslerin titreşim frekanslarının incelenmesi

Serbest haldeki pyet ligantının titreşim frekanslarına ve işaretlemelerine literatürde rastlanmadığı için bu liganta ait işaretlemeler gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile Gaussian 03 programı kullanılarak yapılmıştır (M.J. Frisch vd., 2003). Serbest haldeki

pyet ligantının ve komplekslerin titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektrumları Ek A.1. ve A.6' da gösterilmiştir.

Çizelge 5.4. pyet molekülü ve 1-3 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretlemeler(PED%) (Kürkçüoğlu vd., 2014)	pyet		1		2		3	
	Deneysel		Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman
	Kırmızı altı	Raman						
$\nu(\text{OH})$ (100)	3382 o	-	3169 k	-	3071 o	-	3072 o	-
$\nu(\text{CH})$ (90)	3087 çz	3075 çz	-	3093 o	-	3096 o	-	-
$\nu(\text{CH})$ (99)	3071 çz	-	3086 om	-	-	-	-	-
$\nu(\text{CH})$ (91)	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{CH})$ (94)	3013 o	3024 çz	2964 z	3016 çz	2965 om	3021 çz	2966 om	3005 çz
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)+\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (99)	2954 o	3008 çz	2940 z	-	2937 z	3007 çz	2933 z	2949 o
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)+\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (87)	2929 o	2925 çz	2920 z	2947 o	2927 z	2946 o	2929 z	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})+\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ (93)	2904 çz	-	2890 z	-	2905 z	-	2896 z	2871 o
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)+\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ (94)	2870 o	-	2847 o	2869 o	2855 o	2869 o	2844 o	-
$\nu_{\text{halika}}(\text{C-C})$ (54)	1593 k	1582 o	1606 o	1623 o	1604 o	1618 z	1605 o	1615 o
$\nu_{\text{halika}}(\text{C-C})$ (52)	1569 o	1554 z	1571 o	1584 o	1572 o	1583 z	1570 o	1580 o
$\delta_{\text{halika}}(\text{CH}_2)$ (72)	1506 çk	-	1507 çz	1551 çz	1505 çz	1556 çz	-	1550 çz
$\delta(\text{CH})$ (16)+ $\nu(\text{NC})$ (19)+ $\delta(\text{HCN})$ (33)	1476 k	1460 om	1489 o	-	1488 o	-	1487 o	-
$\delta(\text{CH}_2)$ (75)	1435 k	-	1476 o	1494 çz	1475o	1493 çz	1473 o	1491 çz
$\delta(\text{CCH})$ (51)	1417 om	-	1446 k	1460 z	1446 z	1447 z	1444 k	1457 z
$\delta(\text{COH})$ (13)+ $\delta(\text{CH}_2)$ (19)+ t(CCCH) (41)	1370 o	1392 çk	1373 çz	1394 çz	1358 o	1385 z	1355 o	1385 çz
$\delta(\text{COH})$ (19)+ $\delta(\text{CH}_2)$ (34)+ t(CCCH) (10)	1337 om	1320 om	1353 z	1330 o	1340 o	-	1336 o	-
$\delta(\text{CCH})$ (33)+ $\delta(\text{HCN})$ (26)	1316 çz	1295 om	1312 o	1289 çz	1311 o	1304 çz	1315 o	-
$\delta(\text{COH})$ (20)+ t(CCCH) (29)	1301 z	-	1281 çz	-	1296 çz	-	1284 om	-
$\nu(\text{NC})$ (29)+ $\delta(\text{HCN})$ (12)+ $\delta(\text{CCH})$ (15)	1278 om	-	1261 z	-	1270 çz	1277 çz	-	-
$\nu(\text{NC})$ (39)+ t(CCCH) (10)	1241 o	1234 o	1248 z	1243 o	1250 z	1244 o	1252 z	1243 z
$\delta(\text{CC})$ (24)+ $\delta(\text{CCH})$ (12)+ $\delta(\text{CNC})$ (10)	1223 z	-	1228 z	-	1228 çz	-	1227 çz	1212 z
$\nu(\text{CC})$ (11)+ $\delta(\text{CCH})$ (74)	1150 o	1193 çz	1164 z	1197 z	1162 z	1197 z	1162 z	-
$\delta(\text{COH})$ (16)+ $\delta(\text{CCH})$ (20)	1099 o	1113 z	1117 k	1087 o	1115 o	1082 o	1110 o	1082 o
$\nu(\text{CC})$ (12)+ $\delta(\text{CCH})$ (21)	-	-	1074 o	-	1074 k	-	1068 k	-
$\nu(\text{CC})$ (49)	1048 k	1065 k	1038 k	1040 o	1031 k	1035 o	1028 k	1030 o
$\nu(\text{OC})$ (87)	1002 k	1011 k	1027 o	-	1021 o	-	1020 o	-
$\nu(\text{CC})$ (49)	993 om	-	1004 o	-	1000 z	-	-	-
$\nu(\text{CC})$ (38)+ $\delta(\text{HCO})$ (10)	-	-	-	-	-	980 z	-	980 z
t(CCCH) (48)+ t(HCCN) (17)+ t(CCCC) (12)	966 çz	971 çz	964 o	978 z	966 z	-	966 z	970 çz
$\nu(\text{CN})$ (10)+ $\nu(\text{CC})$ (11)+ $\delta(\text{CCH})$ (25)	952 z	968 çz	-	-	963 z	948 çz	958 çz	955 çz
t(HCCC) (13)+ t(HCCN) (54)+ t(CCCN) (14)	940 om	925 çz	939 om	-	940 çz	-	933 çz	-
t(HCCC) (48)+ t(HCCN) (24)	890 o	852 z	895 çz	878 çz	893 z	-	891 çz	-
$\nu(\text{CC})$ (22)+ $\delta(\text{NCC})$ (11)+ $\delta(\text{CC})$ (23)	862 o	822 çz	865 o	830 çz	861 o	833 çz	858 o	-
t(HCCC)(47)	781 om	793 o	784 o	796 z	785 o	800 z	782 o	791 o
t(HCCC)(13)+ t(HCCN)(30)+ t(CCCC) (12)+ t(CCCN)(11)+ t(CNCC)(19)	750 çk	765 om	767 k	-	771 o	-	763 o	763 çz
$\delta(\text{CCC})$ (17)+ $\delta(\text{NCC})$ (32)+ $\delta(\text{CCN})$ (17)	728 om	645 o	689 o	659 z	699 om	652 z	692 om	661 çz
$\delta(\text{CCC})$ (17)+ $\delta(\text{NCC})$ (32)+ $\delta(\text{CNC})$ (17)	632 o	623 om	648 o	-	644 k	-	642 o	-
$\delta(\text{CCC})$ (24)+ $\delta(\text{CNC})$ (15)	585 k	588 o	584 o	589 z	584 k	589 çz	580 k	-
t(HCCC) (13)+ t(CNCC) (35)	505 o	477 çz	515 o	525 o	517 o	525 z	514 o	518 z
t(HCCC) (18)	403 o	417 çz	397 z	-	398 çz	405 z	-	-
$\delta(\text{CCN})$ (55)	357 o	350 om	350 z	350 o	361 z	340 o	349 z	348 o
$\nu(\text{CC})$ (15)+ t(HOCC) (15)+ $\delta(\text{OCC})$ (32)	336 om	335 çz	337 om	317 o	338 om	317 çz	331 z	312 o
t(HOCC) (76)	285 o	283 o	289 z	-	280 z	-	280 çz	-
$\delta(\text{CC})$ (23)+ t(CCCC)(14)	254 o	-	261 o	-	254 z	-	263 çz	-

Kullanılan kısaltmalar: ν , gerilme; δ , deformasyon; ω , dalgalanma; t, kıvrıma; r, sallanma; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çok; -, gözlenmemiştir. Teorik frekans hesaplamalarında skala değerleri yüksek dalga sayısı bölgesinde 0,960, düşük dalga sayısı bölgesinde (1800 cm^{-1} aşığında) 0,988 kullanılmıştır. % 10^4 'dan daha büyük değerlerde PED verilmiştir.

Serbest haldeki pyet ligantının hesaplanan titreşim frekansları ve işaretlemeleri ile komplekslerde gözlenen ligant titreşimleri Çizelge 5.4 - Çizelge 5.6'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 5.4 - Çizelge 5.6'da açıkça görüldüğü gibi serbest pyet ligantının titreşim dalga sayıları ile komplekslerdeki pyet ligantına ait titreşim dalga

sayıları karşılaştırıldığında düşük veya yüksek frekans bölgesine kaymaların meydana geldiği ve bu kaymaların özellikle $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH})$ ve ν_{halka} titreşim bandlarında olduğu belirlenmiştir.

$\nu(\text{OH})$ gerilme titreşim bandları kırmızı altı spektrumlarında **1** kompleksinde 3169 cm^{-1} , **2** kompleksinde 3071 cm^{-1} , **3** kompleksinde 3072 cm^{-1} , **4** kompleksinde 3170 cm^{-1} , **5** kompleksinde 3065 cm^{-1} , **6** kompleksinde 3064 cm^{-1} , **7** kompleksinde 3106 cm^{-1} , **8** kompleksinde 3108 cm^{-1} , **9** kompleksinde 3105 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir ve serbest pyet ligantının değerine göre düşük dalga sayısına kaymıştır. Bu kayma ligantın oksijen atomundan metale bağlandığını göstermektedir. $\delta(\text{OH})$ ve $t(\text{OH})$ titreşim bandları **1** kompleksi için $1261 - 1074 \text{ cm}^{-1}$, 337 cm^{-1} ve 289 cm^{-1} , **2** kompleksi için $1270 - 963 \text{ cm}^{-1}$, 338 cm^{-1} ve 280 cm^{-1} , **3** kompleksi için $1252 - 958 \text{ cm}^{-1}$, 331 cm^{-1} ve 280 cm^{-1} , 337 cm^{-1} ve 289 cm^{-1} , **4** kompleksi için $1266 - 965 \text{ cm}^{-1}$, 335 cm^{-1} ve 283 cm^{-1} , **5** kompleksi için $1078 - 952 \text{ cm}^{-1}$, 330 cm^{-1} ve 293 cm^{-1} , **6** kompleksi için $1110 - 966 \text{ cm}^{-1}$, 331 cm^{-1} ve 298 cm^{-1} , **7** kompleksi için $1277 - 964 \text{ cm}^{-1}$, 322 cm^{-1} ve 288 cm^{-1} , **8** kompleksi için $1284 - 966 \text{ cm}^{-1}$, 333 cm^{-1} ve 289 cm^{-1} ve **9** kompleksi için $1287 - 968 \text{ cm}^{-1}$, 337 cm^{-1} ve 298 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda komplekslerde pyet molekülüne ait $\nu(\text{OH})$ titreşimleri 3194 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Tamer vd., 2012). Bu gerilme titreşimlerinin düşük frekansa kaymasının nedeni; komplekslerdeki kovalent bağlardır.

Karbon hidrojen gerilme titreşim bandları serbest pyet ligantının kırmızı altı spektrumunda 3013 cm^{-1} , Raman spektrumunda 3024 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. Komplekslerde ise aynı titreşim bandı kırmızı altı spektrumlarında $2969 - 2958 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve Raman spektrumlarında $3021 - 2961 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunmuştur. $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ortaya çıkan bu bandlar tüm aromatik yapıli moleküllerde görülmektedir (Socrates, 2004; Balfour and Ristic-Petrovic, 1993). Ayrıca komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında serbest liganta göre meydana gelen bu kaymaların sebebinin indüktif etkilerden dolayı olduğu düşünülebilir.

Asimetrik $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları genellikle $3000 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, simetrik $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları ise 2900 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} dalga sayı

değerlerinde gözlenmektedir (Sajan vd., 2004). Elde edilen komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında asimetrik $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları $2952 - 2902 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenirken, Raman spektrumlarında $3003 - 2946 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir.

Çizelge 5.5. pyet molekülü ve 4-6 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretlemeler (PED%) (Kürkçüoğlu vd., 2014)	pyet		4		5		6	
	Deneysel (Sıvı)		Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman
	Kırmızı altı	Raman						
$\nu(\text{OH})$ (100)	3382 o	-	3170 k	-	3065 o	-	3064 o	-
$\nu(\text{CH})$ (90)	3087 çz	3075 çz	3086 om	3090 çz	-	3075 z	-	3065 o
$\nu(\text{CH})$ (99)	3071 çz	-	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{CH})$ (91)	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{CH})$ (94)	3013 o	3024 çz	2958 z	3016 çz	2969 çz	-	2961 om	2962 o
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)+\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (99)	2954 o	3008 çz	2945 z	-	2942 z	-	2932 z	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)+\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (87)	2929 o	2925 çz	2925 z	2953 o	2927 z	2960 çz	2932 z	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})+\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ (93)	2904 çz	-	2888 z	2926 çz	2903 z	2939 çz	2899 z	2930 o
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)+\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ (94)	2870 o	-	2842 o	2870 o	2853 o	-	2843 o	2871 o
$\nu_{\text{halka}}(\text{C-C})$ (54)	1593 k	1582 o	1607 o	1618 o	1608 o	1621 z	1608 o	1615 o
$\nu_{\text{halka}}(\text{C-C})$ (52)	1569 o	1554 z	1571 o	1584 o	1572 o	1583 z	1571 o	1577 çz
$\delta_{\text{halka}}(\text{CH}_2)$ (72)	1506 çz	-	1507 om	1551 çz	-	1556 çz	-	1550 çz
$\delta(\text{CH})$ (16)+ $\nu(\text{NC})$ (19)+ $\delta(\text{HCN})$ (33)	1476 k	1460 om	1488 o	1490 çz	1488 o	1487 z	1487 o	-
$\delta(\text{CH}_2)$ (75)	1435 k	-	1475 o	-	1446 o	1500 çz	1475 o	1491 çz
$\delta(\text{CCH})$ (51)	1417 om	-	1446 k	1459 z	1421 om	1435 z	1446 k	1457 z
$\delta(\text{COH})$ (13)+ $\delta(\text{CH}_2)$ (19)+ t (CCCH) (41)	1370 o	1392 çk	1373 om	1394 çz	1359 o	1385 z	1352 o	1393 o
$\delta(\text{COH})$ (19)+ $\delta(\text{CH}_2)$ (34)+ t (CCCH) (10)	1337 om	1320 om	1353 z	1330 o	1340 o	1348 o	1336 o	1355 o
$\delta(\text{CCH})$ (33)+ $\delta(\text{HCN})$ (26)	1316 çz	1295 om	1311 o	1289 çz	1312 o	1302 çz	1315 o	-
$\delta(\text{COH})$ (20)+ t (CCCH) (29)	1301 z	-	1278 çz	-	1281 çz	-	1284 om	-
$\nu(\text{NC})$ (29)+ $\delta(\text{HCN})$ (12)+ $\delta(\text{CCH})$ (15)	1278 om	-	1266 çz	-	-	1282 çz	-	-
$\nu(\text{NC})$ (39)+ t (CCCH) (10)	1241 o	1234 o	1247 z	1241 o	1251 z	1239 o	1251 z	1230 z
$\delta(\text{CC})$ (24)+ $\delta(\text{CCH})$ (12)+ $\delta(\text{CNC})$ (10)	1223 z	-	1228 z	1201 o	1228 çz	-	1227 çz	1212 z
$\nu(\text{CC})$ (11)+ $\delta(\text{CCH})$ (74)	1150 o	1193 çz	1163 z	1197 çz	1162 z	1188 z	1162 z	1180 o
$\delta(\text{COH})$ (16)+ $\delta(\text{CCH})$ (20)	1099 o	1113 z	1116 k	-	1115 o	1079 o	1110 o	1082 o
$\nu(\text{CC})$ (12)+ $\delta(\text{CCH})$ (21)	-	-	1073 o	1078 o	1074 k	-	1074 k	-
$\nu(\text{CC})$ (49)	1048 k	1065 k	1038 k	1031 o	1032 k	1031 k	1024 k	1030 o
$\nu(\text{OC})$ (87)	1002 k	1011 k	1026 o	1009 çz	1021 o	-	1020 o	-
$\nu(\text{CC})$ (49)	993 om	-	998 z	997 çz	1003 z	-	1003 z	-
$\nu(\text{CC})$ (38)+ $\delta(\text{HCO})$ (10)	-	-	-	-	-	985 z	-	980 z
t (CCCH) (48)+ t (HCCN) (17)+ t (CCCC) (12)	966 çz	971 çz	965 o	981 z	966 z	-	974 z	971 çz
$\nu(\text{CN})$ (10)+ $\nu(\text{CC})$ (11)+ $\delta(\text{CCH})$ (25)	952 z	968 çz	-	952 çz	954 z	942 çz	963 çz	955 çz
t(HCCC) (13)+ t(HCCN) (54)+ t (CCCN) (14)	940 om	925 çz	-	933 çz	-	-	-	-
t(HCCC) (48)+ t(HCCN) (24)	890 o	852 z	892 çz	871 çz	893 z	870 çz	895 çz	-
$\nu(\text{CC})$ (22)+ $\delta(\text{NCC})$ (11)+ $\delta(\text{CCC})$ (23)	862 o	822 çz	866 o	856 çz	862 o	843 çz	861 o	-
t(HCCC)(47)	781 om	793 o	784 o	798 z	783 o	798 z	787 o	786 o
t(HCCC)(13)+ t(HCCN)(30)+ t (CCCC) (12)+ t(CCCN)(11)+ t (CNCC)(19)	750 çk	765 om	766 k	772 çz	750 k	778 o	752 k	763 çz
$\delta(\text{CC})$ (17)+ $\delta(\text{NCC})$ (32)+ $\delta(\text{CCN})$ (17)	728 om	645 o	698 o	657 z	708 om	653 z	695 om	661 çz
$\delta(\text{CCC})$ (17)+ $\delta(\text{NCC})$ (32)+ $\delta(\text{CNC})$ (17)	632 o	623 om	648 o	-	644 çz	-	642 o	-
$\delta(\text{CCC})$ (24)+ $\delta(\text{CNC})$ (15)	585 k	588 o	583 o	589 z	584 o	594 çz	582 o	-
t(HCCC) (13)+ t(CNCC) (35)	505 o	477 çz	507 o	525 o	517 o	528 z	518 çz	517 z
t(HCCC) (18)	403 o	417 çz	402 k	-	398 çz	405 z	-	-
$\delta(\text{CCN})$ (55)	357 o	350 om	351 z	334 o	363 z	321 o	351 z	348 o
$\nu(\text{CC})$ (15)+ t (HOCC) (15)+ $\delta(\text{OCC})$ (32)	336 om	335 çz	327 om	317 o	330 çz	317 çz	331 z	312 o
t (HOCC) (76)	285 o	283 o	287 z	272 o	293 z	276 o	298 çz	291 z
$\delta(\text{CCC})$ (23)+ t(CCCC)(14)	254 o	-	264 o	-	-	-	266 çz	-

Kullanılan kısaltmalar: ν , gerilme; δ , deformasyon; ω , dalgalanma; t, kıvrıma; r, sallanma; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çok; -, gözlenmemiştir. Teorik frekans hesaplamalarında skala değerleri yüksek dalga sayısı bölgesinde 0,960, düşük dalga sayısı bölgesinde (1800 cm^{-1} aşağısında) 0,988 kullanılmıştır. % 10^4 dan daha büyük değerlerde PED verilmiştir.

Komplekslerin spektrumlarında pyet ligantının halka titreşimlerine ait $\nu(\text{CC})$, ν_{iskelet} ve $\nu(\text{C=N})$ gerilme titreşim bandlarındaki kaymalar, piridin halkasındaki azot atomunun metale bağlanmasını desteklemektedir. Serbest pyet molekülüne göre meydana gelen bu kaymaların sebebi, M-N titreşimleri ile serbest molekülün çiftleniminden ve halka kuvvet alanı değişikliklerinden kaynaklanmaktadır.

Serbest ligantın $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları $2954 - 2870 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında gözlenmiştir. **1-3** Komplekslerinin kırmızı altı spektrumlarında $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları **1** kompleksi için $2940 - 2847 \text{ cm}^{-1}$, **2** kompleksi için $2937 - 2855 \text{ cm}^{-1}$ ve **3** kompleksi için $2933 - 2844 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında oldukları belirlenmiştir. Ayrıca $\delta(\text{CH}_2)$ titreşim bandları serbest ligantta 1506 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} , de gözlenirken, **1** kompleksi için 1507 cm^{-1} , 1476 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} , **2** kompleksi için 1505 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1358 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} ve **3** kompleksi için 1473 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} , 1336 cm^{-1} dalga sayıları değerinde oldukları gözlenmiştir. Bu kaymaların sebebi pyet ligantına ait $-\text{CH}_2$ grubu ile tabaka yapısına ait $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyon grubu arasında meydana gelen $\text{C-H}\cdots\text{Ni}$ etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Serbest ligantın $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları $2954 - 2870 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında gözlenmiştir. **4-6** Komplekslerinin kırmızı altı spektrumlarında $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları **4** kompleksi için $2945 - 2842 \text{ cm}^{-1}$, **5** kompleksi için $2942 - 2853 \text{ cm}^{-1}$ ve **6** kompleksi için $2934 - 2843 \text{ cm}^{-1}$ şeklindedir. Ayrıca $\delta(\text{CH}_2)$ titreşim bandları serbest ligantta 1506 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} , de gözlenirken, **4** kompleksi için 1507 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} , **5** kompleksi için 1488 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} ve **6** kompleksi için 1487 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. Bu kaymaların sebebi pyet ligantına ait $-\text{CH}_2$ grubu ile tabaka yapısına ait $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyon grubu arasında meydana gelen $\text{C-H}\cdots\text{Pd}$ etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Benzer şekilde serbest ligantın $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları $2954 - 2870 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında gözlenmiştir. **7-9** Komplekslerinin kırmızı altı spektrumlarında $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları **7** kompleksi için $2946 - 2872 \text{ cm}^{-1}$, **8** kompleksi için $2952 - 2849 \text{ cm}^{-1}$ ve **9** kompleksi için $2948 - 2842 \text{ cm}^{-1}$ şeklindedir. Ayrıca $\delta(\text{CH}_2)$ titreşim

Çizelge 5.6. pyet molekülü ve 7-9 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm⁻¹).

İşaretlemeler (PED%) (Kürkçüoğlu vd., 2014)	pyet		7		8		9	
	Deneyisel (Sıvı)		Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman
	Kırmızı altı	Raman						
v(OH) (100)	3382 o	-	3106 om	-	3108 çz	-	3105 çz	-
v(CH) (90)	3087 çz	3075 çz	3070 çz	3080 o	3069 z	3081 o	3065 o	3061 o
v(CH) (99)	3071 çz	-	3055çz	3045 çz	3056 z	-	3055 z	-
v(CH) (91)	-	-	-	-	-	-	-	-
v(CH) (94)	3013 o	3024 çz	2963 z	3003 çz	2963 z	3005 z	2961 çz	3007 o
v _{as} (CH ₂)+v _{as} (CH ₂) (99)	2954 o	3008 çz	2942 z	-	2952 z	-	2948 z	-
v _{as} (CH ₂)+v _{as} (CH ₂)(87)	2929 o	2925 çz	2917 o	2953 o	2923 z	2962 çz	2931 z	2925 çz
v _{as} (CH)+v _s (CH ₂)(93)	2904 çz	-	2904 çz	2923 çz	2902 z	2915 o	2898 z	-
v _s (CH ₂)+v _s (CH ₂)(94)	2870 o	-	2872 z	2862 o	2849 o	2858 z	2842 o	2856 z
v _{halika} (C-C)(54)	1593 k	1582 o	1608 o	1602 o	1605 o	1612 çz	1607 o	1586 o
v _{halika} (C-C) (52)	1569 o	1554 z	1569 o	1573 o	1571 o	1578 çz	1570 o	1560 z
δ _{halika} (CH ₂) (72)	1506 çz	-	1508 çz	1546 çz	1504 çz	1552 çz	1507 çz	1507 çz
δ(CH) (16)+ v(NC) (19)+ δ (HCN) (33)	1476 k	1460 om	1485 o	1481 o	1487 o	1482 çz	1487 o	-
δ(CH ₂) (75)	1435 k	-	1463 z	1466 o	1446 o	1478 z	1475 o	1475 çz
δ(CCH) (51)	1417 om	-	1445 o	1428 z	1443çz	1434 çz	1446 k	1443 z
δ(COH) (13)+ δ(CH ₂)(19)+ t (CCCH) (41)	1370 o	1392 çk	1366 z	1391 çz	1359 o	1379 z	1352 o	1374 o
δ(COH) (19)+ δ(CH ₂)(34)+ t (CCCH) (10)	1337 om	1320 om	1359 z	1357 o	1340 o	1352 z	1336 o	-
δ(CCH) (33)+ δ(HCN) (26)	1316 çz	1295 om	1310 z	1298 çz	1311 o	1304 z	1314 o	-
δ(COH) (20)+ t (CCCH) (29)	1301 z	-	1285 çz	-	1284 çz	-	1285 om	-
v(NC) (29)+ δ(HCN) (12)+ δ(CCH) (15)	1278 om	-	1277 çz	1273 çz	-	1287 çz	1274 çz	-
v(NC) (39)+ t (CCCH) (10)	1241 o	1234 o	1249 z	1253 o	1251 z	1252 z	1250 z	1253 z
δ(CC) (24)+ δ(CCH) (12)+ δ(CNC) (10)	1223 z	-	1223 z	1219 o	1228 çz	1226 o	1228 çz	1211 z
v(CC) (11)+ δ(CCH) (74)	1150 o	1193 çz	1157 z	1192 çz	1161 z	1189 o	1162 z	1163 o
δ(COH) (16)+ δ(CCH) (20)	1099 o	1113 z	1112 k	1159 o	1114 o	1164 o	1109 o	1121 çz
v(CC)(12)+ δ(CCH) (21)	-	-	1067 o	1086 o	1074 k	1070 o	1073 k	1091 çz
v(CC)(49)	1048 k	1065 k	1046 k	1030 o	1030 k	1026 o	1024 k	1033 o
v(OC)(87)	1002 k	1011 k	1030 o	-	1021 o	1019 o	1020 o	1003 z
v(CC) (49)	993 om	-	996 z	995 çz	999 z	1000 çz	999 om	-
v(CC) (38)+ δ(HCO)(10)	-	-	972 o	-	-	975 z	974 z	-
t (CCCH) (48)+ t (HCCN) (17)+ t (CCCC) (12)	966 çz	971 çz	964 o	965 o	966 z	968 z	962 çz	-
v(CN)(10)+ v(CC) (11)+ δ(CCH) (25)	952 z	968 çz	953 çz	952 çz	953 om	953 çz	950 çz	-
t(HCCC) (13)+ t (HCCN) (54)+ t (CCCN) (14)	940 om	925 çz	947 om	944 z	943 çz	931 çz	940 çz	938 z
t(HCCC) (48)+ t(HCCN) (24)	890 o	852 z	897 çz	871 çz	893 z	883 çz	893 çz	-
v(CC) (22)+ δ(NCC)(11)+ δ(CCC)(23)	862 o	822 çz	871 o	858 çz	863 o	857 çz	861 o	-
t (HCCC)(47)	781 om	793 o	787 z	793 çz	784 o	785 o	788 o	786 o
t(HCCC)(13)+ t(HCCN)(30)+ t (CCCC) (12)+ t (CCCN)(11)+ t (CNCC)(19)	750 çk	765 om	768 k	768 çz	751 k	748 z	751 k	737 çz
δ(CCC)(17)+ δ(NCC)(32)+ δ(CCN)(17)	728 om	645 o	694 çz	658 z	697 om	666 z	695 om	-
δ(CCC)(17)+ δ(NCC)(32)+ δ(CNC)(17)	632 o	623 om	652 z	658 z	643 çz	640 z	642 o	645 z
δ(CCC)(24)+ δ(CNC)(15)	585 k	588 o	577 o	569 çz	585 o	579 z	581 o	560 çz
t (HCCC) (13)+ t (CNCC) (35)	505 o	477 çz	504 o	501 o	502 z	514 z	518 çz	517 z
t (HCCC) (18)	403 o	417 çz	394 z	402 o	390 çz	397 çz	399 om	-
δ(CCN) (55)	357 o	350 om	357 z	343 om	353 z	349 z	355 z	-
v(CC) (15)+ t (HOCC) (15)+ δ(OCC)(32)	336 om	335 çz	322 çz	312 o	333 çz	315 çz	337 z	-
t (HOCC) (76)	285 o	283 o	288 z	-	289 çz	280 çz	298 çz	-
δ(CCC)(23)+ t (CCCC)(14)	254 o	-	262 z	251 o	-	254 çz	259 z	-

Kullanılan kısaltmalar: v, gerilme; δ, deformasyon; ω, dalgalanma; t, kıvrıma; r, sallanma; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çok; -, gözlenmemiştir. Teorik frekans hesaplamalarında skala değerleri yüksek dalga sayısı bölgesinde 0,960, düşük dalga sayısı bölgesinde (1800 cm⁻¹ aşağısında) 0,988 kullanılmıştır. %10'dan daha büyük değerlerde PED verilmiştir.

bandları serbest ligantta 1506 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 1337 cm⁻¹, de gözlenirken, **7** kompleksi için 1508 cm⁻¹, 1485 cm⁻¹, 1366 cm⁻¹, 1359 cm⁻¹, **8** kompleksi için 1504 cm⁻¹, 1487 cm⁻¹, 1359 cm⁻¹, 1340 cm⁻¹ ve **9** kompleksi için 1507 cm⁻¹, 1487 cm⁻¹, 1352 cm⁻¹,

1336 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. Bu kaymaların sebebi pyet ligantına ait $-\text{CH}_2$ grubu ile tabaka yapısına ait $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyon grubu arasında meydana gelen $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşimlerinde meydana gelen kaymalar göz önüne alınırsa ikinci metal atomları $\text{Pt(II)} > \text{Pd(II)} > \text{Ni(II)}$ şeklinde sıralanır.

Serbest pyet ligantında 1593 cm^{-1} dalga sayısında ortaya çıkan ν_{halka} titreşimi komplekslerde, **1** kompleksi için 1606 cm^{-1} , **2** kompleksi için 1604 cm^{-1} , **3** kompleksi için 1605 cm^{-1} , **4** kompleksi için 1607 cm^{-1} , **5** kompleksi için 1608 cm^{-1} , **6** kompleksi için 1608 cm^{-1} , **7** kompleksi için 1608 cm^{-1} , **8** kompleksi için 1605 cm^{-1} , **9** kompleksi için 1607 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. Serbest liganta göre meydana gelen bu kaymanın sebebinin, kompleks oluşumu sonucu pyet molekülünün halkaları arasında güçlü $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinin meydana geldiğini göstermektedir.

Düşük frekans bölgesinde $\nu(\text{MN})$ bandları **1** kompleksinde 553 cm^{-1} ve 459 cm^{-1} , **2** kompleksinde 546 cm^{-1} , 455 cm^{-1} , **3** kompleksinde 557 cm^{-1} ve 468 cm^{-1} , **4** kompleksinde 469 cm^{-1} , **5** kompleksinde 550 cm^{-1} ve 465 cm^{-1} , **6** kompleksinde 547 cm^{-1} ve 470 cm^{-1} , **7** kompleksinde 472 cm^{-1} , **8** kompleksinde 553 cm^{-1} ve 471 cm^{-1} , **9** kompleksinde 564 cm^{-1} ve 474 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenmiştir. $\nu(\text{MO})$ titreşim bandları ise **1** kompleksinde 327 cm^{-1} , **2** kompleksinde 323 cm^{-1} , **3** kompleksinde 328 cm^{-1} , **4** kompleksinde 325 cm^{-1} , **5** kompleksinde 324 cm^{-1} , **6** kompleksinde 326 cm^{-1} , **7** kompleksinde 331 cm^{-1} , **8** kompleksinde 325 cm^{-1} , **9** kompleksinde 337 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenmiştir. Benzer kaymalar literatürde $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{gly})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde $\nu(\text{MN})$ bandı için 483 cm^{-1} , $\nu(\text{MO})$ bandı için 337 cm^{-1} değerlerinde, $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{gly})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise $\nu(\text{MN})$ bandı için 442 cm^{-1} ve $\nu(\text{MO})$ bandı için 289 cm^{-1} değerlerinde bulunmuştur (Nakamoto, 1978; Ünal vd., 2011; Wang ve Andrews, 2006). Elde edilen bu sonuçlardan komplekslerde meydana gelen kaymaların birinci metal atomları arasında $\text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ sırasına göre oldukları görülmektedir.

5.2.3. 2-Piridinmetanol ligantı ile elde edilen komplekslerin titreşim frekanslarının incelenmesi

Serbest haldeki pymet ligantının titreşim frekansları ve işaretlemeleri ile komplekslerde gözlenen ligant titreşimleri Çizelge 5.7 - 5.9' da karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Arjunan vd., 2012). Çizelge 5.7 - 5.9' da açıkça görüldüğü gibi komplekslerdeki pymet ligantına ait titreşim dalga sayıları karşılaştırıldığında $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH})$ ve $\nu_{\text{halıka}}$ titreşim bandlarında düşük veya yüksek frekans bölgesine kaymaların meydana geldiği belirlenmiştir. Serbest haldeki pyet ligantının ve komplekslerin titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektrumları Ek A.7. ve A.12' de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7. pymet ve 10-12 komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretlemeler (Arjunan vd., 2012)	pymet	pymet (Arjunan vd., 2012)		10		11		12	
		Deneyysel	Hesaplanan	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman
$\nu(\text{OH})$	3391 k	3400 k	3398	3364 o	-	3390 o	-	3376 o	-
$\nu(\text{CH})$	3101 çz	3103 k	3102	3109 çz	-	3112 çz	-	3111 çz	-
$\nu(\text{CH})$	3066 z	3075 k	3079	3079 om	3093 k	3075 o	3069 çz	3082 o	3094 çz
$\nu(\text{CH})$	3050 om	-	3059	3060 om	3054 z	3062 om	3049 çz	-	-
$\nu(\text{CH})$	3014 çz	3022 o	3037	-	-	3031 z	-	3010 om	-
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2903 çz	2914 o	2919	2919 çz	2934 o	2905 çz	-	2904 z	-
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2853 o	2856 k	2890	2855 z	2869 o	2830 z	2840 çz	2837 z	2845 çz
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1595 k	1595 çk	1599	1611 k	1623 o	1606 k	1621 o	1607 k	1623 o
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1570 o	1575 çk	1582	1574 o	1584 o	1572 o	1585 o	1575 k	1585 o
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1477 o	1482 k	1478	1486 o	-	1484 o	-	1494 o	-
$\nu(\text{CC})$	1454 om	-	1467	1447 om	1460 o	1450 om	1461 o	1449 o	1462 o
$\delta(\text{CH}_2)$	1434 k	1437 çk	1436	1440 k	-	1433 k	-	1434 o	1435 o
$\nu(\text{CC})$	1360 o	1386 o	1407	1364 o	1384 çz	1349 z	1403 z	1342 o	1380 çz
$\nu(\text{CC})$	1320 çz	1329 o	1300	-	1302 o	-	1307 o	1321 çz	1315 o
$\nu(\text{CN})$	1280 çz	1268 z	1277	1282 o	1270 k	1285 o	1266 o	1280 o	1294 o
$\beta(\text{OH})$	1217 o	1228 o	1229	1225 o	1240 o	1217 z	1233 o	1222 z	1242 z
$\beta(\text{CH})$	-	-	1224	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{CH})$	1148 o	1160 o	1164	1155 o	1171 z	1155 o	1166 k	1158 çk	1168 o
$\beta(\text{CH})$	1100 o	-	1147	1107 om	1120 z	1106 z	1123 o	1101 çz	1132 çz
$\nu(\text{CO})$	1057 k	1110 k	1096	1069 o	1070 o	1068 k	1061 k	1069 o	1080 k
$\beta(\text{CH})$	1052 om	1068 çk	1048	1044 çk	1038 çk	1045 çk	1034 k	1049 k	1030 çk
$\gamma(\text{CH})$	-	-	1042	-	-	-	-	-	-
$\omega(\text{CH}_2)$	1002 o	1019 çk	1011	1015 om	-	1018 o	-	1017 o	-
$\gamma(\text{CH})$	993 o	1007 k	992	997 z	-	990 o	994 çz	997 om	962 k
$\rho(\text{CH}_2)$	960 z	974 z	991	957 çz	963 çz	957 çz	971 o	957 çz	966 o
$\tau(\text{CH}_2)$	957 z	-	955	956 om	899 z	958 çz	944 z	964 çz	948 o
$\gamma(\text{CH})$	909 çz	910 z	891	-	900 çz	-	894 o	910 çz	902 o
$\gamma(\text{CH})$	893 z	818 z	797	885 z	833 k	886 z	830 k	890 o	822 o
$\gamma(\text{OH})$	755 çk	777 çk	753	762 k	743 çz	757 çk	737 çz	770 k	749 o
$\beta(\text{CCC})$	727 o	746 o	729	715 o	726 çz	723 k	714 z	723 o	710 z
$\beta(\text{CCC})$	632 o	622 o	627	626 om	666 o	624 o	656 o	620 o	655 k
$\beta(\text{CC})$	570 om	-	582	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{CNC})$	464 o	469 z	461	460 z	475 z	459 z	487 o	460 z	467 z
$\beta(\text{CO})$	422 z	426 o	431	437 z	421 o	436 k	434 o	437 k	414 o
$\gamma(\text{CCC})$	402 k	389 z	406	417 çk	348 o	412 çk	330 o	417 çk	338 çk
$\gamma(\text{CCC})$	281 çz	228 o	222	267 çz	-	265 z	-	255 çz	-

Kullanılan kısaltmalar: ν , gerilme; δ , deformasyon; ω , dalgalanma; τ , kıvrırma; ρ , sallanma; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; om, omuz; ç, çök; -, gözlenmemiştir.

Serbest pymet molekülünde güçlü ve geniş $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşim bandları 3391 cm^{-1} dalga sayısı değerinde gözlenirken komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında bu

gerilme titreşim bandları **10** kompleksinde 3364 cm^{-1} , **11** kompleksinde 3390 cm^{-1} , **12** kompleksinde 3376 cm^{-1} , **13** kompleksinde 3314 cm^{-1} , **14** kompleksinde 3310 cm^{-1} , **15** kompleksinde 3311 cm^{-1} , **16** kompleksinde 3336 cm^{-1} , **17** kompleksinde 3322 cm^{-1} ve **18** kompleksinde 3323 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenmiştir. Komplekslerde gözlenen $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşim bandları serbest liganta göre düşük dalga sayılarına kaymıştır. Bu kaymalar kompleks oluşumu sonucunda pymet molekülünün oksijen atomundan metal atomuna bağlandığını desteklemektedir. Serbest pymet molekülünün $\delta(\text{OH})$ deformasyon titreşim bandı 1437 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. Komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında bu band; **10** kompleksi için 1440 cm^{-1} , **11** ve **12** kompleksleri için 1434 cm^{-1} , **13** kompleksi için 1438 cm^{-1} , **14** ve **15** komplekslerinde 1435 cm^{-1} , **16** kompleksi için 1439 cm^{-1} , **17** kompleksi için 1425 cm^{-1} ve **18** kompleksi için 1433 cm^{-1} dalga sayıları olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.8. pymet ve **13 - 15** komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretlemeler (Arjunan vd., 2012)	pymet	pymet (Arjunan vd., 2012)		13		14		15	
		DeneySEL	Hesaplanan	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman
$\nu(\text{OH})$	3391 k	3400 k	3398	3314 çz	-	3310 z	-	3311 çz	-
$\nu(\text{CH})$	3101 çz	3103 k	3102	3117 o	3156 z	3122 om	-	3137 çz	-
$\nu(\text{CH})$	3066 z	3075 k	3079	3089 om	3090 k	3070 o	3099 çz	3092 o	-
$\nu(\text{CH})$	3050 om	-	3059	3078 om	3041 z	3065 om	3068 çz	3039 o	3066 çz
$\nu(\text{CH})$	3014 çz	3022 o	3037	-	-	-	-	3012 z	-
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2903 çz	2914 o	2919	2925 çz	2915 o	2909 çz	-	2908 z	-
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2853 o	2856 k	2890	2833 z	2840 o	2830 o	2842 çz	2829 o	2845 çz
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1595 k	1595 çk	1599	1610 o	1610 o	1611 k	1611 o	1608 o	1608 o
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1570 o	1575 çk	1582	1575 o	1574 o	1575 o	1575 o	1575 k	1578 o
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1477 o	1482 k	1478	1493 o	-	1494 o	-	1493 o	-
$\nu(\text{CC})$	1454 om	-	1467	1444 om	1442 o	1455 o	1449 o	1440 om	1459 o
$\delta(\text{CH}_2)$	1434 k	1437 çk	1436	1438 k	-	1435 k	1438 çz	1435 o	1423 çz
$\nu(\text{CC})$	1360 o	1386 o	1407	1353 o	1387 çz	1341 o	1389 çz	1344 o	1385 çz
$\nu(\text{CC})$	1320 çz	1329 o	1300	-	-	-	1291 z	1321 çz	-
$\nu(\text{CN})$	1280 çz	1268 z	1277	1281 o	1296 z	1277 o	-	1280 o	1286 z
$\beta(\text{OH})$	1217 o	1228 o	1229	1235 o	1224 o	1226 o	1221 o	1222 o	1224 o
$\beta(\text{CH})$	-	-	1224	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{CH})$	1148 o	1160 o	1164	1160 çz	1177 z	1159 o	1159 k	1159 o	1163 o
$\beta(\text{CH})$	1100 o	-	1147	1110 çz	1127 z	1108 z	1142 çz	1106 z	1140 z
$\nu(\text{CO})$	1057 k	1110 k	1096	1075 k	1078 z	1065 k	1065 o	1062 o	1065 om
$\beta(\text{CH})$	1052 om	1068 çk	1048	1054 k	1029 çk	1049 o	1050 om	1046 k	1051 çk
$\gamma(\text{CH})$	-	-	1042	-	-	-	-	-	-
$\omega(\text{CH}_2)$	1002 o	1019 çk	1011	1032 z	-	1024 o	1020 k	1022 o	1022 k
$\gamma(\text{CH})$	993 o	1007 k	992	996 çz	998 çz	975 o	994 çz	971 çz	966 çz
$\rho(\text{CH}_2)$	960 z	974 z	991	963 z	970 çz	965 çz	972 çz	963 z	952 çz
$\tau(\text{CH}_2)$	957 z	-	955	-	950 çz	949 om	943 o	942 om	946 çz
$\gamma(\text{CH})$	909 çz	910 z	891	-	906 çz	-	907 çz	913 çz	917 z
$\gamma(\text{CH})$	893 z	818 z	797	887 z	853 çz	890 z	896 çz	891 o	894 z
$\gamma(\text{OH})$	755 çk	777 çk	753	762 k	749 çz	767 çk	764 z	765 k	771 o
$\beta(\text{CCC})$	727 o	746 o	729	720 k	728 çz	728 o	737 o	727 o	731 z
$\beta(\text{CCC})$	632 o	622 o	627	622 çz	662 çz	625 o	637 o	622 o	620 z
$\beta(\text{CC})$	570 om	-	582	-	560 om	579 çz	551 o	-	569 çz
$\beta(\text{CNC})$	464 o	469 z	461	473 z	449 o	469 z	445 o	477 o	447 z
$\beta(\text{CO})$	422 z	426 o	431	448 z	419 z	411 çk	414 o	436 k	414 o
$\gamma(\text{CCC})$	402 k	389 z	406	418 çk	386 o	-	387 o	386 çk	374 çk
$\gamma(\text{CCC})$	281 çz	228 o	222	274 o	298 o	265 o	304 o	254 çz	301 o

Kullanılan kısaltmalar: ν , gerilme; δ , deformasyon; ω , dalgalanma; τ , kıvrıma; ρ , sallanma; k , kuvvetli; o , orta; z , zayıf; om , omuz; çz , çok; $-$, gözlenmemiştir.

Daha önce pymet molekülü ile yapılan çalışmalarda pymet molekülüne ait $\nu(\text{OH})$ titreşimleri $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında güçlü ve geniş bandlar olarak gözlenmiştir (Yılmaz vd., 2002). Kırmızı altı ve Raman spektrumlarında serbest pymet ligantının $3101\text{ - }3014\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen $\nu(\text{C-H})$ titreşim bandları, komplekslerde $3117\text{ - }3011\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. Aromatik yapıli moleküllerde $\nu(\text{C-H})$ gerilme titreşim bandları $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir (Socrates, 2004; Balfour and Ristic-Petrovic, 1993). Kırmızı altı spektrumunda serbest liganta göre meydana gelen bu kaymaların nedeninin indüktif etkilerden dolayı olduğu düşünülebilir.

Serbest ligantın kırmızı altı spektrumunda asimetric $\nu(\text{CH}_2)$ titreşim bandı 2903 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aynı band komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında, **10** kompleksinde 2919 cm^{-1} , **11** kompleksinde 2905 cm^{-1} , **12** kompleksinde 2904 cm^{-1} , **13** kompleksinde 2925 cm^{-1} , **14** kompleksinde 2909 cm^{-1} , **15** kompleksinde 2908 cm^{-1} , **16** kompleksinde 2931 cm^{-1} , **17** kompleksinde 2939 cm^{-1} ve **18** kompleksinde 2911 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde olduğu belirlenmiştir.

Serbest pymet ligantının kırmızı altı spektrumunda simetric $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandı 2853 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. Bu band komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında gözlenmekte olup **10** kompleksinde 2855 cm^{-1} , **11** kompleksinde 2830 cm^{-1} , **12** kompleksinde 2837 cm^{-1} , **13** kompleksinde 2833 cm^{-1} , **14** kompleksinde 2830 cm^{-1} , **15** kompleksinde 2829 cm^{-1} , **16** kompleksinde 2839 cm^{-1} , **17** kompleksinde 2847 cm^{-1} ve **18** kompleksinde 2828 cm^{-1} dalga sayıları değerlerinde, Raman spektrumlarında ise **10** kompleksinde 2869 cm^{-1} , **11** kompleksinde 2840 cm^{-1} , **12** kompleksinde 2845 cm^{-1} , **13** kompleksinde 2840 cm^{-1} , **14** kompleksinde 2842 cm^{-1} , **15** kompleksinde 2845 cm^{-1} , **16** kompleksinde 2838 cm^{-1} , **17** kompleksinde 2833 cm^{-1} ve **18** kompleksinde 2837 cm^{-1} dalga sayıları değerlerinde ortaya çıkmaktadır.

Serbest ligantın 1595 cm^{-1} ve 1570 cm^{-1} dalga sayısı aralığında piridin halkasına ait $\nu(\text{C=C})$ titreşimi komplekslerde, $1623\text{ - }1571\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. pymet ligantıyla ilgili yapılan daha önceki çalışmalarda piridin halkasına ait $\nu(\text{C=C})$ titreşim bandının $1650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında olduğu belirlenmiştir (Varsányi,

1974). pymet molekülünün spektrumunda piridin halkasına ait $\nu(\text{CN})$ titreşim bandı 1477 cm^{-1} dalga sayısında ortaya çıkarken, komplekslerde ortalama $1493\text{-}1484 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmektedir.

Komplekslerin $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme, $\delta(\text{CH}_2)$ deformasyon ve halka gerilme titreşim frekanslarında serbest pymet titreşim frekanslarına göre meydana gelen yüksek veya düşük kaymaların sebebinin $\text{M-N}_{(\text{pymet})}$ titreşimleri ile pymet molekülünün çiftlenimden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kürkçüoğlu vd., 2008).

Çizelge 5.9. pymet ve **16 – 18** komplekslerin kırmızı altı ve Raman dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretleme (Arjunan vd., 2012)	pymet	pymet (Arjunan vd., 2012)		16		17		18	
		DeneySEL	Teorik	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman	Kırmızı altı	Raman
$\nu(\text{OH})$	3391 k	3400 k	3398	3336 çz	-	3322 çz	-	3323 çz	-
$\nu(\text{CH})$	3101 çz	3103 k	3102	3117 o	3177 z	3318 z	-	3137 çz	-
$\nu(\text{CH})$	3066 z	3075 k	3079	3089 çz	3089 o	3090 om	3091 çz	3090 o	3088 çz
$\nu(\text{CH})$	3050 om	-	3059	3048 om	3033 z	3058 o	-	3065 çz	3049 o
$\nu(\text{CH})$	3014 çz	3022 o	3037	-	-	3015 o	3014 çz	3011 z	-
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2903 çz	2914 o	2919	2931 çz	2920 om	2939 çz	2944 z	2911 z	-
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2853 o	2856 k	2890	2839 z	2838 o	2847 o	2833 çz	2828 o	2837 çz
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1595 k	1595 çk	1599	1611 o	1608 o	1604 k	1609 o	1607 o	1608 o
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1570 o	1575 çk	1582	1575 o	1571 o	1573 o	1575 o	1575 k	1573 o
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1477 o	1482 k	1478	1493 o	1499 çz	1488 o	1493 z	1493 o	-
$\nu(\text{CC})$	1454 om	-	1467	1445 om	1443 o	1446 o	1446 çz	1457 z	1456 o
$\delta(\text{CH}_2)$	1434 k	1437 çk	1436	1439 o	-	1425 k	1428 z	1433 o	1427 çz
$\nu(\text{CC})$	1360 o	1386 o	1407	1353 o	1382 çz	1341 o	1347 z	1343 o	1372 çz
$\nu(\text{CC})$	1320 çz	1329 o	1300	-	-	-	1321 çz	1322 om	1321 çz
$\nu(\text{CN})$	1280 çz	1268 z	1277	1282 o	1290 z	1277 o	1295 o	1279 o	1280 z
$\beta(\text{OH})$	1217 o	1228 o	1229	1235 o	1222 o	1226 o	1222 o	1221 o	1250 z
$\beta(\text{CH})$	-	-	1224	-	-	-	-	-	1225 o
$\beta(\text{CH})$	1148 o	1160 o	1164	1160 çz	1158 z	1159 o	1158 o	1158 o	1160 o
$\beta(\text{CH})$	1100 o	-	1147	1110 çz	1120 z	1108 z	-	1105 z	1133 z
$\nu(\text{CO})$	1057 k	1110 k	1096	1076 k	1054 o	1075 k	1098 o	1063 o	1058 o
$\beta(\text{CH})$	1052 om	1068 çk	1048	1054 k	1028 çk	1052 çz	1052 o	1046 k	1051 çk
$\gamma(\text{CH})$	-	-	1042	-	-	-	-	-	-
$\omega(\text{CH}_2)$	1002 o	1019 çk	1011	1033 z	-	1030 o	1021 çk	1021 o	1023 k
$\gamma(\text{CH})$	993 o	1007 k	992	996 çz	998 çz	989 çz	994 z	987 çz	967 çz
$\rho(\text{CH}_2)$	960 z	974 z	991	962 z	961 çz	966 z	965 om	953 çz	952 çz
$\tau(\text{CH}_2)$	957 z	-	955	-	-	955 çz	956 o	932 om	936 çz
$\gamma(\text{CH})$	909 çz	910 z	891	-	917 çz	943om	939 o	913 çz	920 z
$\gamma(\text{CH})$	893 z	818 z	797	887 z	883 çz	893 çz	890 z	891 o	893 z
$\gamma(\text{OH})$	755 çk	777 çk	753	762 k	762 çz	751 o	757 z	764 k	770 o
$\beta(\text{CCC})$	727 o	746 o	729	721 k	723 çz	719 om	733 o	726 o	724 z
$\beta(\text{CCC})$	632 o	622 o	627	622 çz	657 çz	620 o	639 o	621 o	620 z
$\beta(\text{CC})$	570 om	-	582	570 om	565 çz	585 z	586 z	571 çz	575 çz
$\beta(\text{CNC})$	464 o	469 z	461	466 om	472 o	460 çz	472 z	473 o	458 z
$\beta(\text{CO})$	422 z	426 o	431	449 z	431 o	433 z	446 o	444 o	417 o
$\gamma(\text{CCC})$	402 k	389 z	406	394 o	387 o	397 o	390 z	382 çz	394 z
$\gamma(\text{CCC})$	281 çz	228 o	222	274 o	294 o	270 z	267 z	250 çz	294 o

Kullanılan kısaltmalar: ν , gerilme; δ , deformasyon; ω , dalgalanma; τ , kıvrıma; ρ , sallanma; k , kuvvetli; o , orta; z , zayıf; om , omuz; ç , çok; $-$, gözlenmemiştir.

Serbest ligantın $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları ortalama 2878 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarında gözlenmiştir. $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları kırmızı altı spektrumlarında **10** kompleksinde 2887 cm^{-1} , **11** kompleksinde ortalama 2868 cm^{-1} , **12** kompleksinde ortalama 2871 cm^{-1} ; **13** kompleksinde ortalama 2879 cm^{-1} ; **15** kompleksinde 2869 cm^{-1} , **16** ve **17**

kompleksinde ortalama 2885 cm^{-1} , **14** ve **18** kompleksinde ortalama 2870 cm^{-1} şeklindedir. **11**, **12**, **13** ve **16** komplekslerindeki kaymaların sebebi pymet ligantına ait $-\text{CH}_2$ grubu ile tabaka yapısına ait $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{11}$ ve **12** kompleksi için $\text{Ni}(\text{II})$, **13** kompleksi için $\text{Pd}(\text{II})$ ve **16** kompleksi için $\text{Pt}(\text{II})$) anyon grubu arasında meydana gelen $\text{C-H}\cdots\text{M}$ etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Serbest pymet ligantında 1595 cm^{-1} dalga sayısında ortaya çıkan ν_{halka} titreşimi komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında, **10** kompleksinde 1611 cm^{-1} , **11** kompleksinde 1606 cm^{-1} , **12** kompleksinde 1607 cm^{-1} , **13** kompleksinde 1607 cm^{-1} , **14** kompleksinde 1608 cm^{-1} , **15** kompleksinde 1608 cm^{-1} , **16** kompleksinde 1608 cm^{-1} , **17** kompleksinde 1605 cm^{-1} , **18** kompleksinde 1607 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenmiştir.

Düşük frekans bölgesinde kompleks oluşumu sonucunda $\nu(\text{MN})$ ve $\nu(\text{MO})$ gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Komplekslerin spektrumlarında $\nu(\text{MN})$ titreşim bandlarının; **10** kompleksinde 553 cm^{-1} ve 454 cm^{-1} , **11** kompleksinde 557 cm^{-1} ve 459 cm^{-1} , **12** kompleksinde 570 cm^{-1} ve 460 cm^{-1} , **13** kompleksinde 455 cm^{-1} , **14** kompleksinde 573 cm^{-1} ve 457 cm^{-1} , **15** kompleksinde 475 cm^{-1} , **16** kompleksinde 545 cm^{-1} ve 474 cm^{-1} , **17** kompleksinde 554 cm^{-1} ve 458 cm^{-1} , **18** kompleksinde 556 cm^{-1} ve 472 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde oldukları belirlenmiştir. $\nu(\text{MO})$ gerilme titreşim bandlarının ise **10** kompleksinde 328 cm^{-1} , **11** kompleksinde 329 cm^{-1} , **12** kompleksinde 331 cm^{-1} , **13** kompleksinde 322 cm^{-1} değerinde, **14** kompleksinde 324 cm^{-1} , **15** kompleksinde 328 cm^{-1} , **16** kompleksinde 320 cm^{-1} , **17** kompleksinde 326 cm^{-1} , **18** kompleksinde 356 cm^{-1} dalga sayısı değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Her bir farklı metal kompleksi için pymet ligantının frekansında meydana gelen kaymaların birinci metal atomları arasında $\text{Cd}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II})$ sırasına göre oldukları görülmektedir.

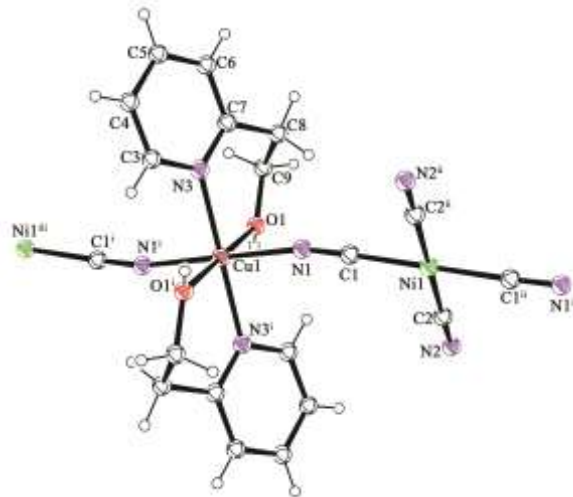
Komplekslerin titreşim spektrumlarının değerlendirilmesi sonucunda, **1-9** ve **10-18** komplekslerindeki pyet veya pymet ligantlarına ait titreşim bandları serbest pyet veya pymet ligantlarına göre düşük veya yüksek frekanslara kaymaları, pyet veya pymet ligantlarının hem halka azotundan hem de $-\text{OH}$ grubuna ait oksijen atomundan metale koordine olduğunu desteklemiştir.

5.3. Tek Kristal X-Işınlari Çalışmaları

Tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak, uygun kristalleri elde edilen **1-13**, **15**, **16** ve **18** komplekslerinin yapıları, ligantların hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, merkez atoma koordine olan ligant sayısı, komplekslerin geometrisi, birim hücre türü ve hacmi, birim hücrede bulunan molekül sayısı, atomlara ait bazı önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları, hidrojen bağı etkileşimleri belirlenmiştir. Komplekslerin moleküler yapısına ait şekiller Şekil 5.1, Ek B.1 - B.8, Şekil 5.11-5.17' de verilmiştir.

5.3.1. 2-Piridinetanol ligandı ile elde edilen komplekslerin kristal yapı analizleri

$[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**1**) kompleksinin kristal yapısı Şekil 5.1' de ve $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**), $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**3**), $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**4**), $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**5**), $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**7**), $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**8**), $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**9**) komplekslerinin kristal yapıları Ek B.1 - B.8'de, kristalografik verileri Çizelge 5.10' da bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 5.11' de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**1**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) 1+x, y, 1+z).

Çizelge 5.10. 1 - 9 Komplekslerinin X-ışınları kristalografik verileri.

Kompleksler	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Formülü	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ NiO ₂ Cu	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ NiO ₂ Zn	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ NiO ₂ Cd	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PdCu	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PdZn	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PdCd	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PtCu	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PtZn	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₂ PtCd
Renk	Mavi	Sarı	Sarı	Mavi	Renksiz	Renksiz	Yeşil	Turuncu	Renksiz
M _A (gmol ⁻¹)	472,63	474,46	521,49	520,32	522,17	569,19	609,01	610,85	569,19
Sıcaklık (K)	293	296	296	100	100	292	294	296	292
Dalga boyu (Å)					Mo K _α (λ = 0,71073 Å)				
Kristal Sistemi	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	P-1	P-1	P-1	P -1	P -1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P -1	P -1
a (Å)	7,9779 (7)	8,0101 (9)	8,2112 (8)	8,0978(19)	8,1344(6)	10,4598(9)	7,389(5)	7,4127(5)	8,1553(3)
b (Å)	8,3811 (7)	8,2128 (9)	8,4192 (8)	8,3704(10)	8,2255(6)	8,9451(7)	34,690(5)	10,1528(8)	8,3859(3)
c (Å)	8,9537 (7)	9,0110 (9)	9,1640 (11)	8,9877(11)	9,0920(7)	10,8733(9)	14,001(5)	11,1620(8)	9,0503(4)
α (°)	116,716 (6)	115,789 (8)	117,183 (8)	117,329(4)	116,110(2)	90	90,000(5)	81,622(4)	117,001(4)
β (°)	108,294 (7)	106,819 (8)	105,793 (10)	106,859(6)	105,476(3)	93,632 (3)	91,895(5)	76,194(4)	107,965(3)
γ (°)	96,484 (7)	99,375 (9)	100,665 (8)	95,907(6)	99,156(3)	90	90,000 (5)	87,918(4)	95,628(2)
V (Å ³)	484,42 (7)	481,39 (11)	505,61 (12)	497,58(15)	498,85(6)	1015,31(14)	3587 (3)	807,06(10)	503,47(3)
Z	1	1	1	1	1	2	4	1	1
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	2,10	2,25	2,01	2,00	2,13	1,96	9,00	1,87	8,02
D _{hes} (Mg m ⁻³)	1,620	1,637	1,713	1,737	1,738	1,862	2,333	1,676	2,009
h	- 10 < h < 10	- 10 < h < 10	- 10 < h < 10	-10 < h < 10	-10 < h < 10	-13 < h < 13	-6 < h < 8	-9 < h < 9	- 10 < h < 10
k	-9 < k < 10	-10 < k < 10	-10 < k < 10	-11 < k < 11	-10 < k < 10	-11 < k < 11	-36 < k < 41	-13 < k < 13	-11 < k < 11
l	-11 < l < 11	-10 < l < 11	-11 < l < 11	-12 < l < 11	-12 < l < 12	-14 < l < 14	-16 < l < 16	-14 < l < 13	-12 < l < 9
Toplam Yansıma Sayısı	6028	4594	6301	7620	8868	17762	8238	7793	16711
Ölçülen Yansımaların Sayısı	2006	1988	2090	2460	2463	2542	2520	2473	2521
R[I > 2σ(I)]	1712	1711	2039	2414	2431	2133	2458	2472	2086
Aritma Yöntemi					direkt metodlar				
R _{int}	0,060	0,018	0,026	0,054	0,026	0,023	0,054	0,049	0,062
2θ _{max} (°)	53	53	53	56,8	56,8	56,8	57,6	57	56,8
Parametrelerin Sayısı	134	134	135	135	134	135	134	134	135
S	1,08	1,05	1,16	1,09	1,13	1,13	1,08	1,08	1,09
R [F ² > 2σ(F ²)]	0,033	0,021	0,016	0,034	0,017	0,017	0,026	0,039	0,027
R _w	0,0329	0,040	0,040	0,094	0,045	0,050	0,067	0,105	0,082
Δρ _{max} (eÅ ⁻³)	0,52	0,27	0,42	1,12	0,32	0,47	1,48	2,36	1,60
Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-0,37	-0,31	-0,26	-0,79	-0,87	-0,28	-2,22	-4,43	-2,44

Tek kristal X-ışınları verilerinden **1 - 5**, **8** ve **9** komplekslerinin P-1 uzay grubunda ve triklinik sistemde, **6** ve **7** kompleksleri ise P₂/n uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallenmiştir. Komplekslerde, M'(II) [M' = Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)] iyonuna, ikisi köprü ikisi terminal konumunda olan dört siyanür ligantı karbon atomları ile bağlanarak kare düzlem geometrili yapı oluşmaktadır.

M(II) (Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) iyonlarının bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi ise iki tane pyet ve dört tane siyanür ligantının N-uçlarından metal atomuna bağlanmasıyla meydana gelmiştir (Şekil 5.1). Komplekslerin her birinde [M'(CN)₄]²⁻ anyonlarındaki dört siyanür grubunun ikisi M(II) ve M'(II) atomlarına koordine kovalent bağlarla bağlı olup iki metal atomu arasında köprü olarak davranmaktadır. M(II) (M = Cu, Zn veya Cd) merkezi iki tane N, O-şelat pyet ligantı ile bağlanmıştır.

1 - 3 Komplekslerinde Ni(II), **4 - 6** komplekslerinde Pd(II) ve **7 - 9** komplekslerinde Pt(II) atomları terslenme merkezlerine yerleşmiştir. Komplekslerde M' (Ni(II), Pd(II) ve Pt(II)) atomları dört C≡N grupları ile çevrelenmiştir. M'-C ve C≡N bağ uzunlukları ve C-M'-C bağ açıları **1 - 3** kompleksleri için [1,864(2) - 1,859(2) Å], [2,049(3) - 1,130(4) Å] ve [90,27(9) - 87,73(9)°], **4 - 6** kompleksleri için [1,9845(16) - 1,9900(14) Å], [1,138(2) - 1,151(4) Å] ve [89,53(9) - 90,47(9)°]; **7 - 9** kompleksleri için [1,958(6) - 1,995(4) Å], [1,120(6) - 1,179(10) Å] ve [89,54(17) - 90,46(17)°] aralıklarında oldukları belirlenmiştir.

Komplekslerde bulunan M-N, M-O bağ uzunlukları ve N-M-N, O-M-N bağ açıları sırasıyla **1 - 3** komplekslerinde [2,3141(13) - 2,0046(18) Å], [2,3293(18) - 2,1226(14) Å], [86,18(5)° - 93,82(5)°] ve [83,39(5)° - 96,61(5)°]; **4 - 6** komplekslerinde [1,996(2)-2,3297(14) Å], [2,1245(10) - 2,3271(16) Å], [85,70(5) - 94,30(5)°] ve [86,68(6)-93,32(6)°]; **7-9** komplekslerinde ise [1,990(4) - 2,327(3) Å], [2,347(3) - 1,974(2) Å], [85,45(10)° - 94,55(10)°] ve [84,28(10)° - 95,72(10)°] aralıkları içinde bulunmaktadır. Tek kristal X-ışınları verilerinden komplekslerin kristal yapılarının birbirine oldukça benzer oldukları görülmüştür.

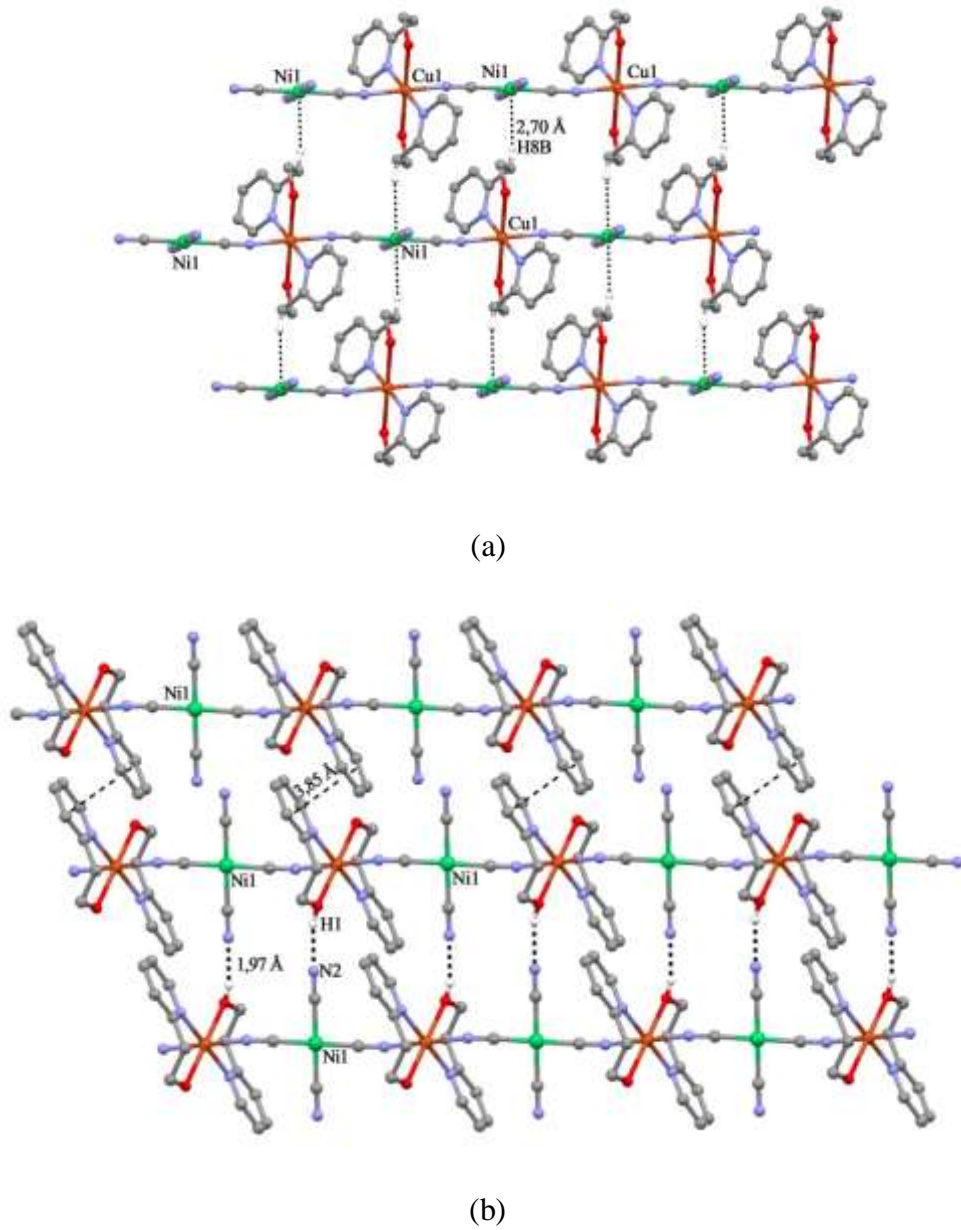
Çizelge 5.11. 1 - 9 Komplekslerine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)																	
1	2		3		4		5		6		7		8		9		
C2-Ni1	1,864 (2)	C8-Ni1	1,8622 (17)	Ni1-C8	1,8556 (16)	Pd1-C1	1,988 (2)	Pd1-C8	1,9900 (14)	Cd1-O1	2,3023 (13)	Pt1-C1	1,995 (4)	Pt1-C1	1,978 (7)	Pt1-C1	1,978 (3)
C1-Ni1	1,859 (2)	C9-Ni1	1,8555 (18)	Ni1-C9 ^a	1,8586 (16)	Pd1-C2	1,987 (2)	Pd1-C9	1,9880 (14)	Cd1-N2	2,3997 (14)	Pt1-C2	1,984 (4)	Pt1-C2	1,958 (6)	Pt1-C2	1,978 (3)
N1-Cu1	2,0046 (18)	N1-Zn1	2,1483 (14)	Cd1-O1	2,2996 (13)	Cu1-O1	2,3271 (16)	Zn1-O1	2,1245 (10)	Cd1-N3	2,3225 (12)	Cu1-O1	2,347 (3)	Zn1-O1	2,129 (5)	O1-Cd1	2,293 (3)
N3-Cu1	2,0546 (17)	N2-Zn1	2,1311 (16)	Cd-N2	2,3120 (15)	Cu1-N2	1,996 (2)	Zn1-N1	2,1581 (11)	Pd1-C1	1,9851 (16)	Cu1-N2	1,990 (4)	Zn1-N2	2,125 (6)	Cd1-N2	2,327 (3)
O1-Cu1	2,3293 (18)	O1-Zn1	2,1226 (14)	Cd1-N1	2,3141 (13)	Cu1-N3	2,0486 (16)	Zn1-N2	2,1327 (13)	Pd1-C2	1,9845 (16)	Cu1-N3	2,049 (3)	Zn1-N3	2,157 (5)	Cd1-N3	2,316 (2)
Bağ açıları (°)																	
1	2		3		4		5		6		7		8		9		
N1-C1-Ni1	177,8 (2)	N2-C8-Ni1	178,99 (18)	O1 ¹ -Cd1-O1	90,11 (6)	C2-Pd1-C1	89,53 (9)	C9-Pd1-C8	89,95 (6)	O1-Cd1-N2	88,38 (6)	C2-Pt1-C1	89,54 (17)	C2-Pt1-C1	90,0 (3)	C2-Pt1-C1	89,64 (13)
N2-C2-Ni1	179,2 (2)	N3-C9-Ni1	179,01 (19)	O1-Cd1-N2	89,89 (6)	C2 ¹ -Pd1-C1	90,47 (9)	C9 ¹ -Pd1-C8	90,05 (6)	O1 ¹ -Cd1-N2	91,62 (6)	C2 ¹ -Pt1-C1	90,46 (17)	O1-Zn1-N3	92,9 (2)	C2 ¹ -Pt1-C1	90,36 (13)
C1-N1-Cu1	168,22 (19)	C1-N1-Zn1	117,27 (13)	O1-Cd1-N1 ¹	96,61 (5)	N2-Cu1-N3	87,49 (7)	O1-Zn1-N1	87,56 (4)	O1 ¹ -Cd1-N2i	88,38 (6)	N2-Cu1-O1	87,83 (17)	O1 ¹ -Zn1-N3	87,1 (2)	O1-Cd1-N2	88,06 (13)
C3-N3-Cu1	115,68 (14)	C5-N1-Zn1	124,85 (12)	O1-Cd1-N1	83,39 (5)	N2 ¹ -Cu1-N3	92,51 (7)	O1 ¹ -Zn1-N1	92,44 (4)	N3-Cd1-N2	85,70 (5)	N2 ¹ -Cu1-O1	92,17 (17)	N2-Zn1-O1	89,0 (2)	O1 ¹ -Cd1-N2	91,94 (13)
C7-N3-Cu1	126,08 (15)	C8-N2-Zn1	165,55 (16)	N2-Cd1-N1	86,18 (5)	N2-Cu1-O1	88,31 (8)	O1-Zn1-N2	89,50 (5)	N3 ¹ -Cd1-N2	94,30 (5)	N2-Cu1-N3	87,53 (14)	N2-Zn1-O1 ¹	91,0 (2)	O1-Cd1-N3	84,28 (10)
C9-O1-Cu1	122,99 (15)	C7-O1-Zn1	125,35 (11)	N2 ¹ -Cd1-N1	93,82 (5)	N3-Cu1-O1	86,68 (6)	O1 ¹ -Zn1-N2	90,50 (5)	O1-Cd1-N3	84,34 (5)	N2 ¹ -Cu1-N3	92,47 (14)	N2-Zn1-N3	92,6 (2)	O1 ¹ -Cd1-N3	95,72 (10)
Cu1-O1-H1	123 (3)	Zn1-O1-H1A	121 (2)	C8-Ni1-C9 ^a	89,84 (7)	C2-Pd1-C1	89,53 (9)	C9-Pd1-C8	89,95 (6)	O1 ¹ -Cd1-N3	95,66 (5)	N3-Cu1-O1	86,16 (13)	N2-Zn1-N3 ^a	87,4 (2)	N3-Cd1-N2	85,45 (10)
C1-Ni1-C2 ¹	90,27 (9)	C9-Ni1-C8 ^a	90,06 (8)	C8-Ni1-C9	90,16 (7)	N3 ¹ -Cu1-O1	93,32 (6)	N2-Zn1-N1	87,20 (5)	C2-Pd1-C1	89,91 (6)	N3 ¹ -Cu1-O1	93,84 (13)	Zn1-O1-H1	122 (7)	N3 ¹ -Cd1-N2	94,55 (10)
C1-Ni1-C2	89,73 (9)	C9-Ni1-C8	89,94 (8)	N2-C8-Ni	179,47 (17)	Cu1-O1-H1	124 (2)	N2 ¹ -Zn1-N1	92,80 (5)	C2-Pd1-C1 ^a	90,09 (7)	Cu1-O1-H1	119 (9)	C9-O1-Zn1	125,7 (4)	Cd1-O1-H1	127 (5)
N1 ¹ -Cu1-N3	87,37 (7)	O1-Zn1-N2 ¹	90,64 (6)	C1-N1-Cd1	117,06 (11)	C9-O1-Cu1	122,59 (13)	Zn1-O1-H1A	121,7 (17)	Cd1-O1-H1	117 (2)	C3-O1-Cu1	122,8 (3)	C2-N2-Zn1	166,1 (5)	C9-O1-Cd1	125,0 (2)
N1-Cu1-N3	92,63 (7)	O1-Zn1-N2	89,36 (6)	C5-N1-Cd1	124,08 (11)	C2-N2-Cu1	168,05 (15)	C7-O1-Zn1	125,42 (9)	C3-O1-Cd1	124,98 (10)	C2-N2-Cu1	168,1 (3)	C3-N3-Zn1	117,4 (5)	C9-O1-H1	104 (5)
N1 ¹ -Cu1-O1 ^a	92,11 (8)	O1-Zn1-N1 ¹	92,91 (5)	N3-C9-Ni1	179,13 (17)	C3-N3-Cu1	115,56 (13)	C1-N1-Zn1	117,52 (9)	C2-N2-Cd1	147,32 (13)	C5-N3-Cu1	125,9 (3)	C7-N3-Zn1	124,3 (4)	C2-N2-Cd1	147,5 (3)
N3-Cu1-O1 ^a	93,88 (7)	N2-Zn1-N1 ¹	92,83 (6)	C8-N2-Cd1	163,99 (15)	C3-N3-C7	118,46 (17)	C5-N1-Zn1	124,17 (9)	C5-N3-Cd1	123,14 (10)	C9-N3-Cu1	115,1 (3)	N1-C1-Pt1	179,4 (7)	C3-N3-Cd1	118,5 (2)
N1 ¹ -Cu1-O1	87,89 (8)	O1-Zn1-N1	87,09 (5)	C7-O1-Cd1	125,74 (11)	C7-N3-Cu1	125,90 (13)	C8-N2-Zn1	166,16 (11)	C9-N3-Cd1	117,96 (10)	N1-C1-Pt1	178,5 (4)	N2-C2-Pt1	178,6 (5)	C3-N3-C7	117,9 (3)
N3-Cu1-O1	86,12 (7)	N2-Zn1-N1	87,17 (6)	Cd1-O1-H1A	117,8 (19)	N1-C1-Pd1	178,9 (2)	N2-C8-Pd1	179,18 (12)	N1-C1-Pd1	178,22 (16)	N2-C2-Pt1	178,1 (4)			C7-N3-Cd1	123,1 (2)
						N2-C2-Pd1	178,19 (19)	N3-C9-Pd1	178,96 (14)	N2-C2-Pd1	178,20 (16)					N1-C1-Pt1	178,3 (3)
																N2-C2-Pt1	178,2 (3)

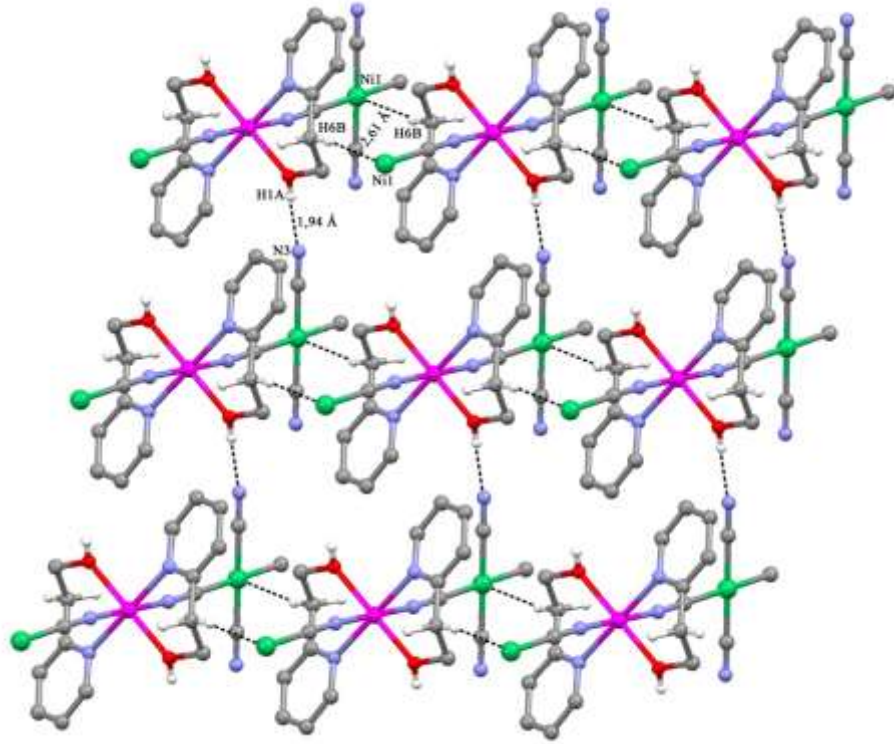
Simetri Kodları: [1 için (i) -x, -y+1, -z; (ii) -x+1, -y+1, -z+1], [2 için (i) -x+2, -y+1, -z+2; (ii) -x+1, -y+1, -z+1], [3 için (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+2, -y+1, -z+2], [4 için (i) -x+1, -y+1, -z+3; (ii) -x, -y+1, -z+2], [5 için (i) -x, -y, -z; (ii) -x+1, -y, -z+1], [6 için (i) -x+1, -y, -z+1; (ii) -x, -y, -z+1], [7 için (i) -x, -y, -z; (ii) -x+1, -y, -z+1], [8 için (i) -x, -y, -z; (ii) -x, -y-1, -z-1] ve [9 için (i) -x+1, -y, -z; (ii) -x, -y, -z].

5.3.2. 2-Piridinetanol ligandı ile elde edilen komplekslerin yapılarındaki etkileşimler

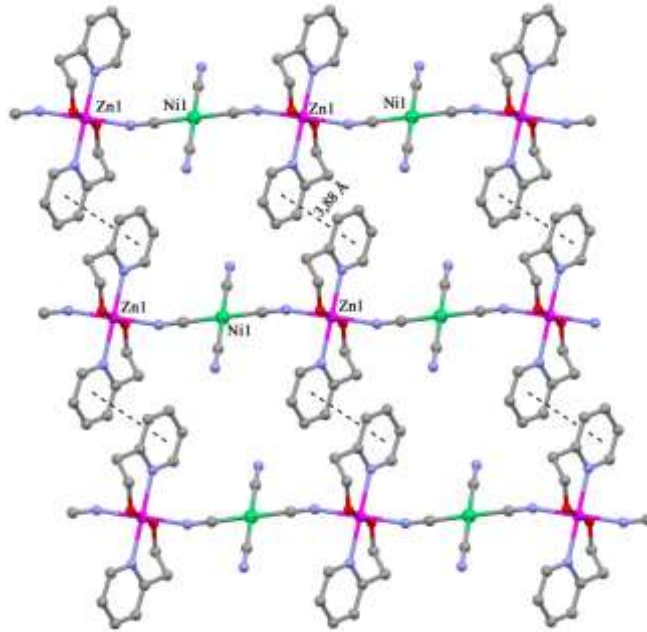
1 - 9 komplekslerinin hidrojen bağ geometrileri Çizelge 5.12 ve hidrojen bağı ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ise Şekil 5.2 – Şekil 5.10' da verilmiştir. Çizelge ve şekillerden **1 - 9** komplekslerinde O-H \cdots N, C-H \cdots M ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin meydana geldiği görülmüştür. Bu etkileşimler komplekslerin yapı kararlılıklarında oldukça önemlidir.



Şekil 5.2. [Cu(pyet)2Ni(μ-CN)2(CN)2]n (**1**) kompleksinde (a) C-H \cdots Ni etkileşimleri, (b) $\pi \cdots \pi$ ve O-H \cdots N etkileşimleri.



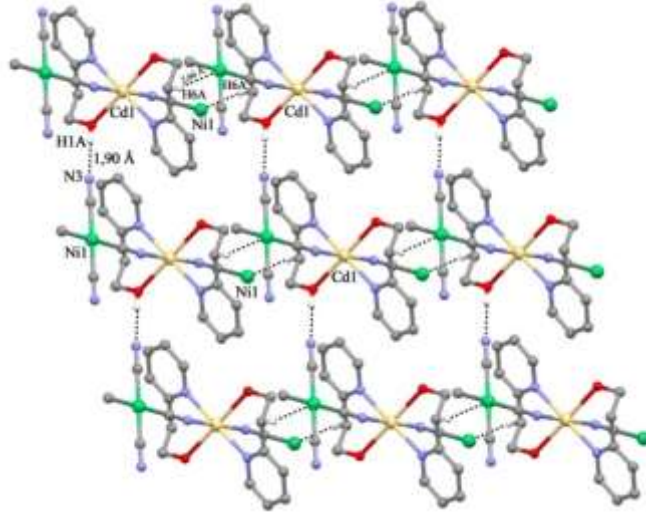
(a)



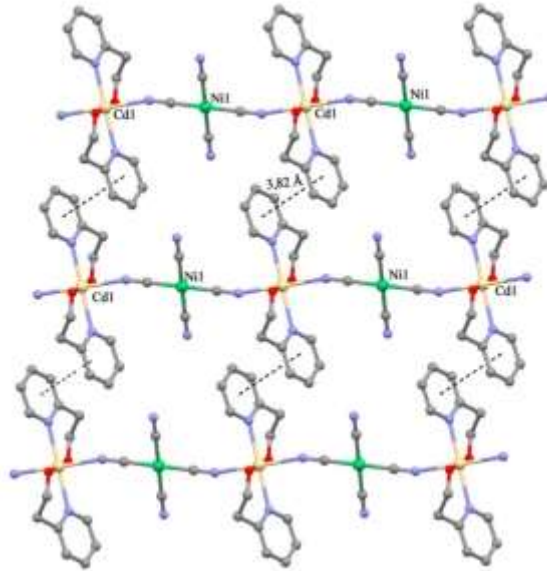
(b)

Şekil 5.3. [Zn(pyet)₂Ni(μ-CN)₂(CN)₂]_n (**2**) kompleksinde (a) C-H...Ni ve O-H...N etkileşimleri, (b) π...π etkileşimleri.

1 - 9 Komplekslerinde moleküller arası O-H···N hidrojen bağları asimetric birimde $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ or $Pt(II)$) anyonu ve $[M(pyet)_2]^{2+}$ ($M(II) = Cu, Zn$ ya da Cd) kasyonu ile bağlıdır. Kristal yapılarında moleküller arası O-H···N hidrojen bağları polimerik zincirleri iki boyutlu tabakaya genişletir (Şekil 5.2b, Şekil 5.3a, Şekil 5.4a, Şekil 5.5a, Şekil 5.6a, Şekil 5.7a, Şekil 5.8a, Şekil 5.9b, Şekil 5.10a).



(a)



(b)

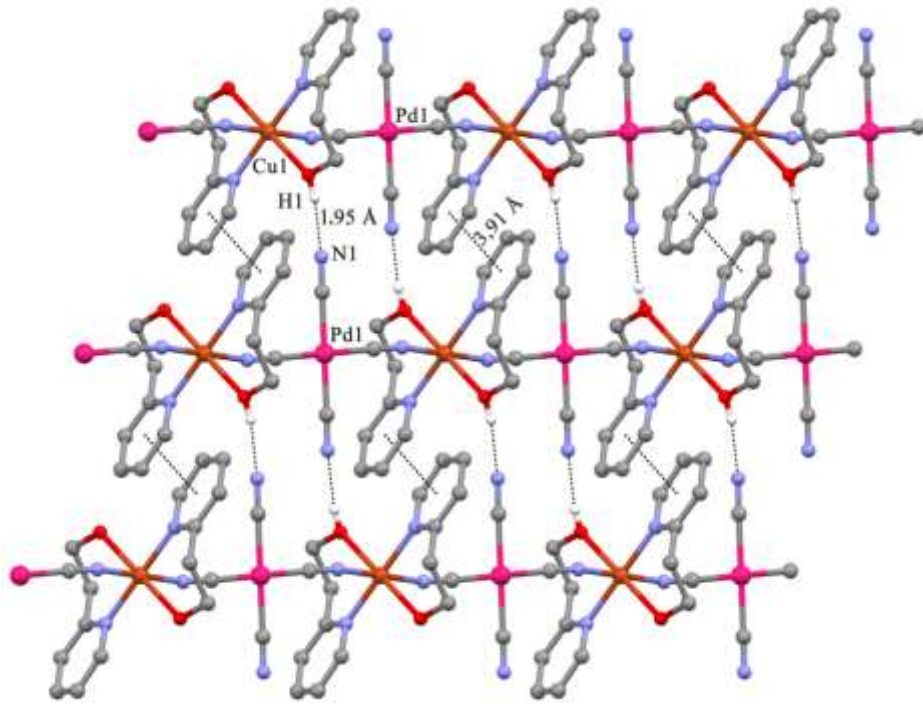
Şekil 5.4. $[Cd(pyet)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (**3**) kompleksinde (a) C-H···Ni ve O-H···N etkileşimleri, (b) $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.

Çizelge 5.12. 1 - 9 Komplekslerinin hidrojen bağ geometrisi verileri (Å, °).

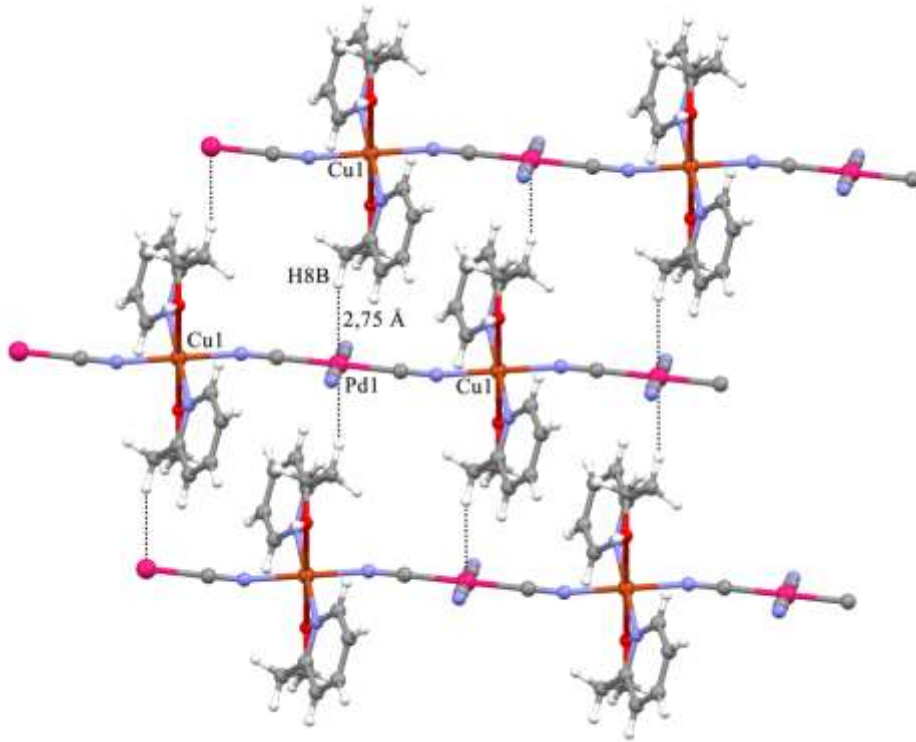
Kompleks	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri kodu
1	O1-H1...N2 ⁱⁱⁱ	0,80(2)	1,97(2)	2,748(3)	164(4)	(iii) -x+1, -y+2, -z+1
2	O1-H1A...N3 ^{iv}	0,77(2)	1,94(2)	2,701(2)	171(3)	(iv) x, 1+y, z
3	O1-H1A...N3 ^{iv}	0,80(1)	1,90(1)	2,690(2)	167(3)	(iv) x, 1+y, z
4	O1-H1...N1 ⁱⁱⁱ	0,78 (4)	1,95 (4)	2,727 (3)	171 (4)	(iii) x, y+1, z (ii) -x, -y+1, -z+2
	C3-H3...O1 ⁱⁱ	0,95	2,47	3,098 (3)	124	
	C8-H8A...N2 ⁱⁱ	0,99	2,58	3,310 (4)	130	
5	O1-H1A...N3 ⁱⁱⁱ	0,78(2)	1,91(3)	2,684(2)	172(3)	(iii) x, y-1, z
	C6-H61...N2 ⁱⁱ	0,99	2,61	3,350(2)	131	(ii) -x+1, -y, -z+1
6	O1-H1...N1 ⁱⁱⁱ	0,81(3)	1,90(3)	2,687(3)	166 (4)	(iii) x+1/2, -y-1/2, z+1/2
7	O1-H1...N1 ⁱⁱⁱ	0,87(7)	2,00(10)	2,732(8)	141(9)	(iii) x, y-1, z
8	O1-H1...N1 ⁱⁱⁱ	1,00(13)	1,69(15)	2,677(11)	173(16)	(iii) -x+1, -y, -z
9	O1-H1...N1 ⁱⁱⁱ	0,79(6)	1,91(6)	2,686(5)	169(6)	(iii) x-1/2, -y+1/2, z-1/2

Kristal yapıların kararlılığında etkili olan bir diğer etkileşim C-H...M etkileşimidir. **1 - 3** Komplekslerinde Ni ve H atomları arasında C-H...Ni etkileşimleri meydana gelmiştir. **1** kompleksinde (Şekil 5.2a) Ni1...H8B [2,6961(2) Å], Ni1...C8 [3,601(4) Å] ve C8-H8B [0,970(3)Å] mesafeleri ve C8-H8B...Ni1 [155,6(2)°] açısı; **2** kompleksinde (Şekil 5.3a) Ni1...H6B [2,6175(2) Å], Ni1...C6 [3,565(3) Å] ve C6-H6B [0,970(3)Å] mesafeleri ve C6-H6B...Ni1 [165,5(1)°] açısı; **3** kompleksinde (Şekil 5.4a) Ni1...H6A [2,6594(2) Å], Ni1...C6 [3,584(3) Å] ve C6-H6B [0,970(3)Å] mesafeleri ve C6-H6A...Ni1 [159,5(2)°] açısı olarak gözlenmiştir.

4 - 6 Komplekslerinin en önemli özelliği moleküller arası pyet ligantının Pd ve H atomları arasında meydana gelen C-H...Pd etkileşimleridir. **4** Kompleksinde (Şekil 5.5b) Pd1...H8B [2,750(4) Å] ve Pd1...C8B [3,638(3) Å] mesafesi ve C8-H8B...Pd1 [149,53(1)°] açısı; **5** kompleksinde (Şekil 5.6b) Pd1...H62 [2,661(1)Å] ve Pd1...C6 [3,610(2) Å] mesafeleri ve C6-H6B...Pd1 [160,50(1)°] açısı ve **6** kompleksinde Pd1...H4A [2,869(2) Å], Pd1...C4 [3,753(2) Å] mesafeleri ve C4-H4A...Pd1 [151,80(1)°] açısı bulunmuştur.



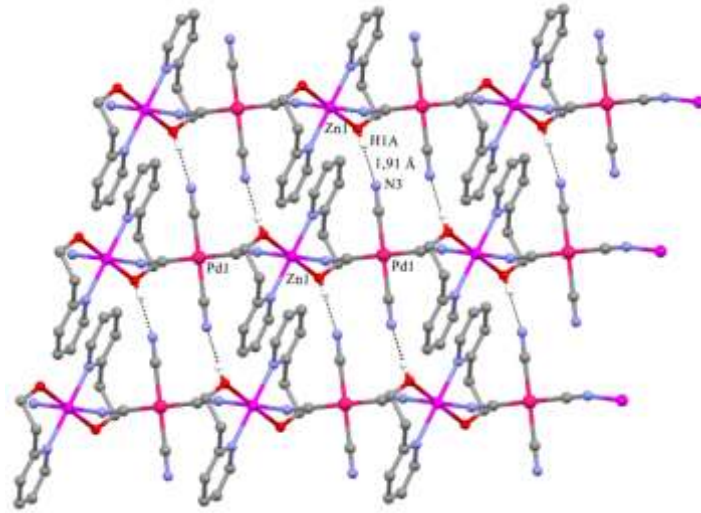
(a)



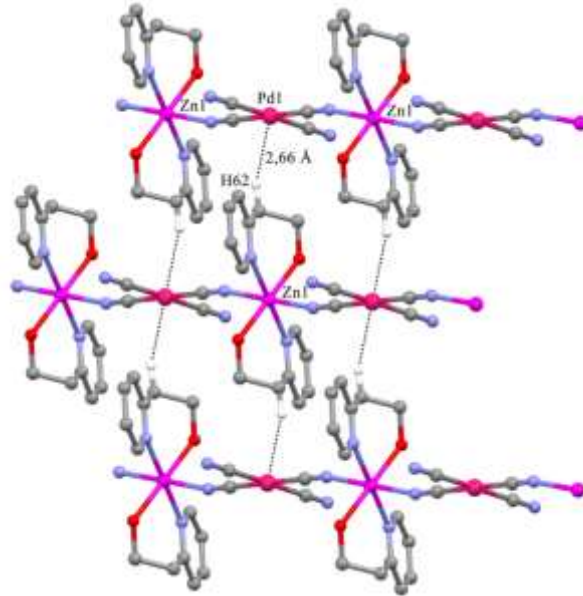
(b)

Şekil 5.5. [Cu(pyet)₂Pd(μ-CN)₂(CN)₂]_n (4) kompleksinde (a) O-H...N ve π...π etkileşimleri, (b) C-H...Pd etkileşimleri.

7 - 9 Komplekslerinde Pt ve H atomları arasında C-H \cdots Pt etkileşimleri meydana gelmiştir. **7** kompleksinde (Şekil 5.8b) Pt1 \cdots H4A [2,8372(1) Å], Pt1 \cdots C4 [3,722(7) Å] mesafeleri ve C4-H4A \cdots Pt1 [152,0(4) $^\circ$] açısı, **8** kompleksinde (Şekil 5.9a) oluşan etkileşimde Pt1 \cdots H8B [2,7559(1)Å], Pt1 \cdots C8 [3,69(1) Å] mesafeleri ve C8-H8B \cdots Pt1 [163,0(6) $^\circ$] açısı ve **9** kompleksinde (Şekil 5.10a) Pt1 \cdots H8B [2,879(2) Å], Pt1 \cdots C8 [3,762(3) Å] mesafeleri ve C8-H8B \cdots Pt1 [152,0(2) $^\circ$] açısı şeklindedir.



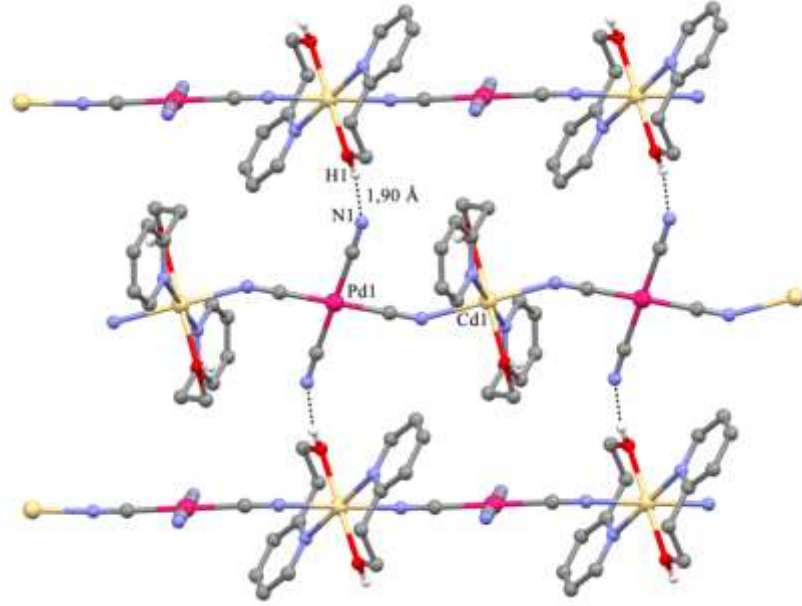
(a)



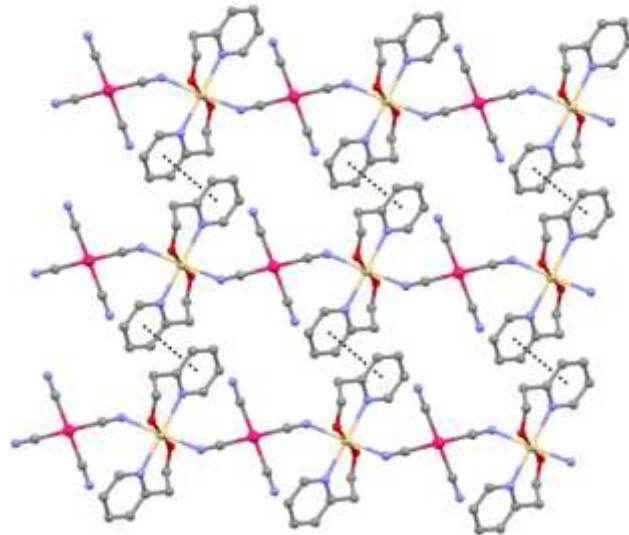
(b)

Şekil 5.6. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**5**) kompleksinde (a) O-H \cdots N etkileşimleri, (b) C-H \cdots Pd ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.

$\pi \cdots \pi$ etkileşimi piridin halkaları arasında Cg3-Cg3 [Cg3= N3/C3 - C7 (**1** kompleksi için); N1/C1-C5 (**2** ve **3** kompleksleri için)] oluşur. Burada Cg3 piridin halka merkezidir. Merkez-merkez arasındaki uzunluk **1** kompleksi için 3,8591 Å, **2** kompleksi için 3,8855 Å ve **3** kompleksi için 3,8276 Å' dır. **1** kompleksinde ekvatorial düzlemde Cu-N1 ve Cu-N3 bağ uzunlukları 2,005(2) ve 2,055(2) Å değerindedir.



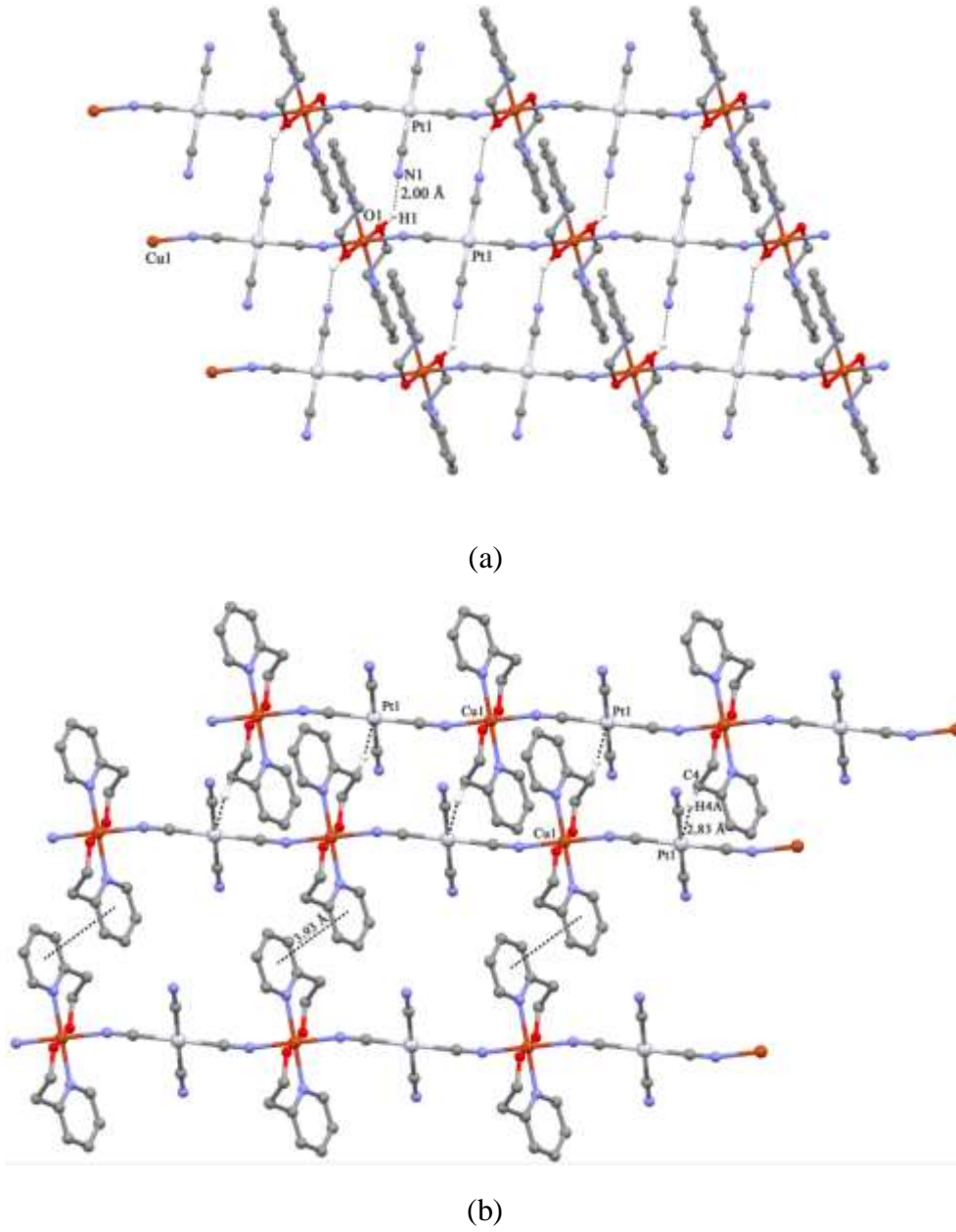
(a)



(b)

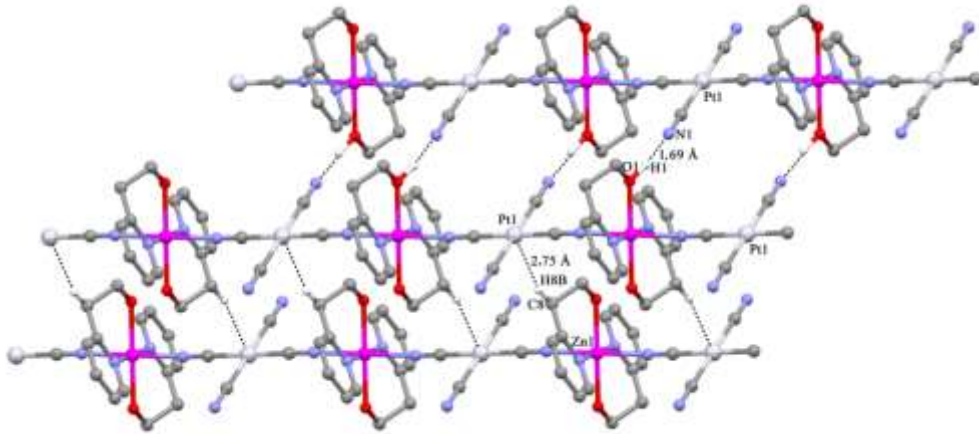
Şekil 5.7. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**6**) kompleksinde (a) O-H \cdots N etkileşimleri, (b) $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.

Piridin halkaları arasında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri $Cg3-Cg3^i$ [**4** kompleksi için simetri kodu: (i) -x, -y, 1-z], $Cg3-Cg3^i$ [**5** kompleksi için simetri kodu: (i) 1-x, 1-y, 2-z] ve $Cg3-Cg3^i$ [**6** kompleksi için simetri kodu: (i) 1-x, 1-y, 1-z] oluşmuştur. Burada Cg3 piridin halka merkezidir [**4** kompleksi için N3/C3-C7, **5** kompleksi için N1/C1-C5 ve **6** kompleksi için N3/C5-C9]. Merkez-merkez arasındaki uzunluk **4** kompleksi için 3,9124(15) Å, **5** kompleksi için 3,9552(9) Å ve **6** kompleksi için 3,8584(10) Å oldukları belirlenmiştir (Şekil 5.5a, Şekil 5.6b ve Şekil 5.7b).

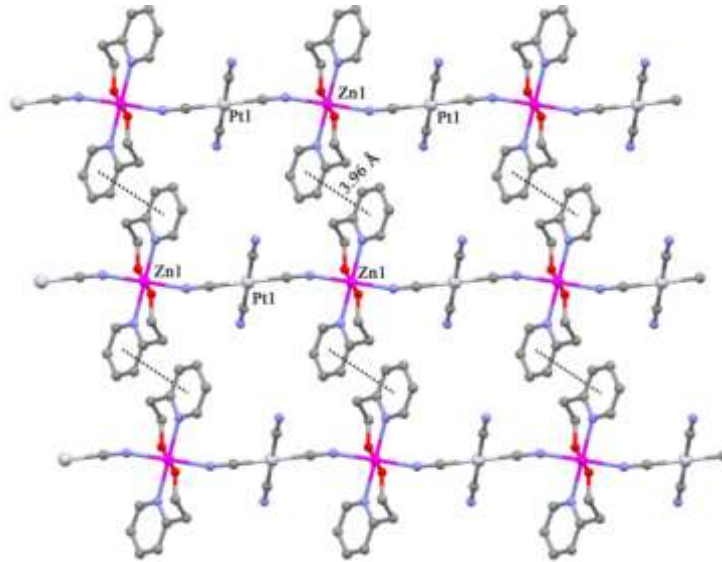


Şekil 5.8. $[Cu(pyet)_2Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (**7**) kompleksinde (a) O-H \cdots N etkileşimleri, (b) C-H \cdots Pt ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.

Piridin halkaları arasında meydana gelen $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri $Cg3-Cg3^i$ [**7** kompleksi için simetri kodu: (i) 1-x, 1-y, 2-z], $Cg3-Cg3^i$ [**8** kompleksi için simetri kodu: (i) 1-x, 1-y, 2-z] ve $Cg3-Cg3^i$ [**9** kompleksi için simetri kodu: (i) 1-x, -y, 1-z] oluşur. Burada $Cg3$ piridin halka merkezidir [**7** kompleksi için N3/C5-C9, **8** kompleksi için N3/C3-C7 ve **9** kompleksi için N3/C3-C7]. Merkez-merkez arasındaki uzunluk **7** kompleksi için 3,934 Å (Şekil 5.8b), **8** kompleksi için 3,969 Å (Şekil 5.9b), **9** kompleksi için 3,853 Å (Şekil 5.10b).

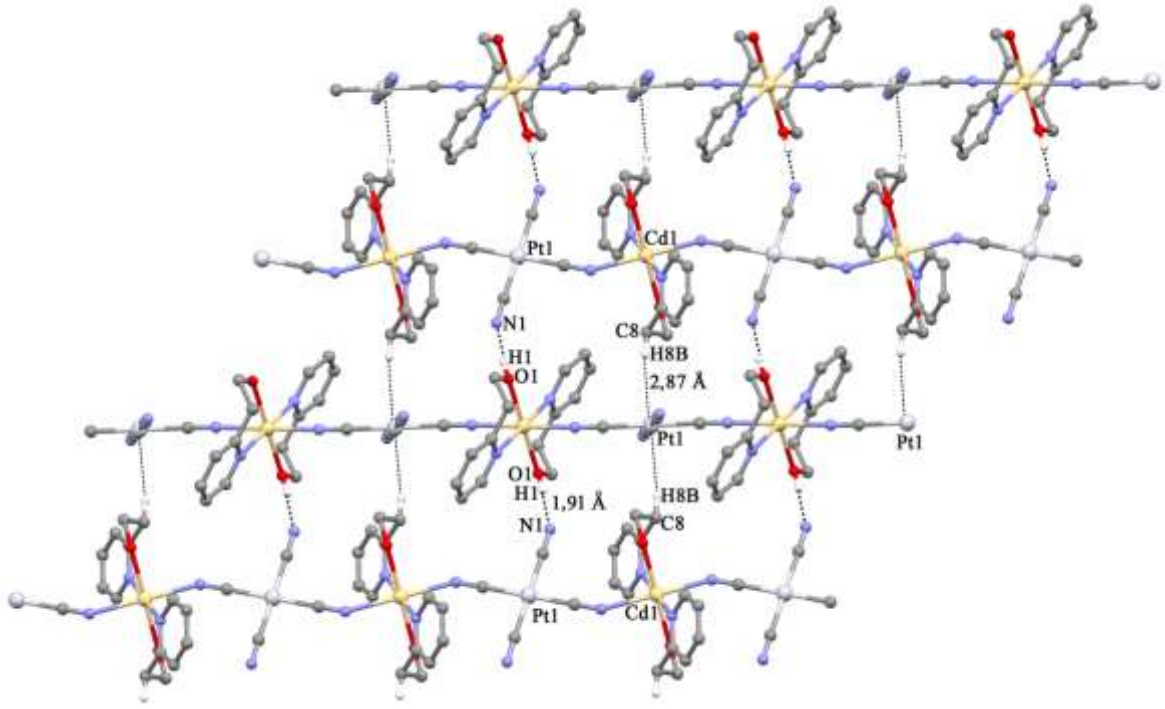


(a)

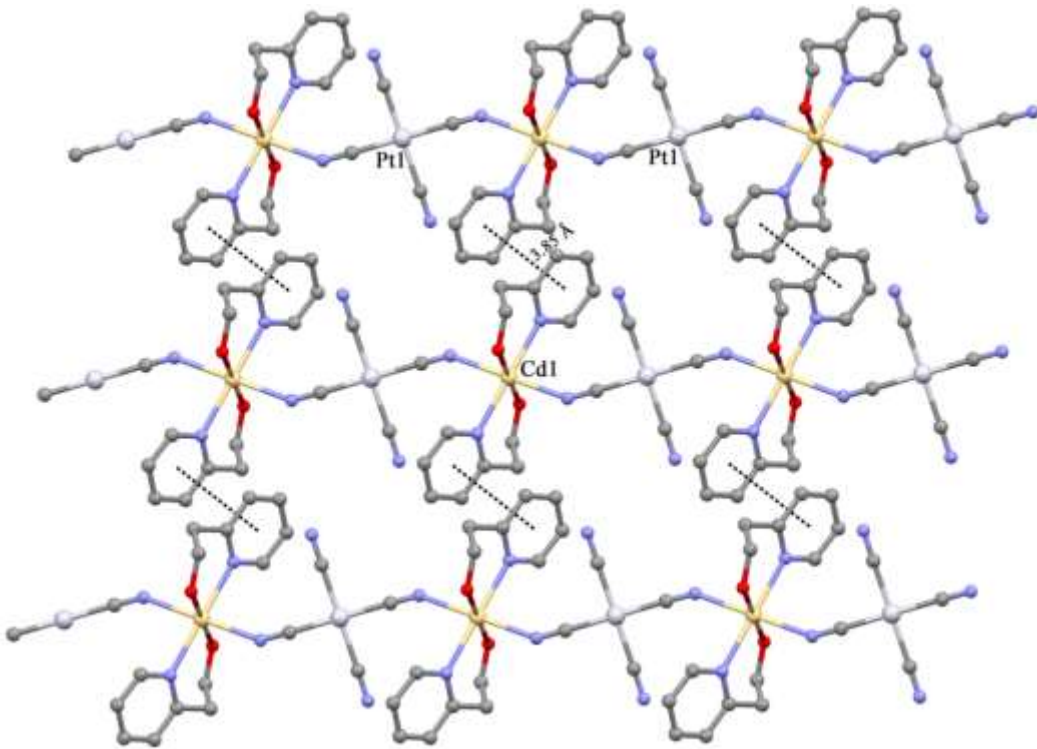


(b)

Şekil 5.9. $[Zn(pyet)_2Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (**8**) kompleksinde (a) C-H \cdots Pt ve O-H \cdots N etkileşimleri, (b) $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.



(a)



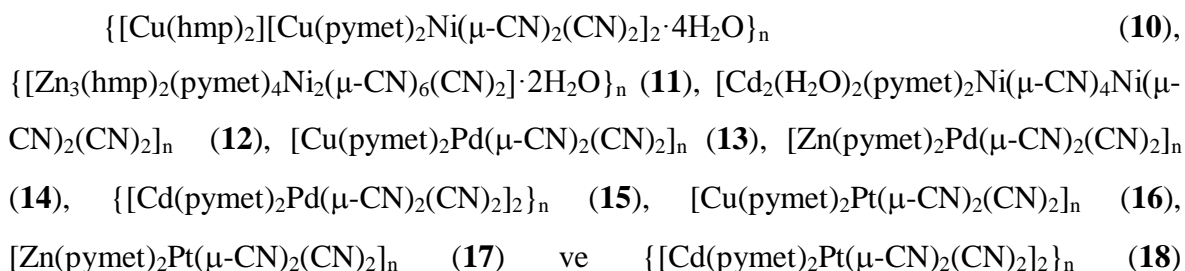
(b)

Şekil 5.10. [Cd(pyet)₂Pt(μ-CN)₂(CN)₂]_n (9) kompleksinde (a) O-H...N ve C-H...Pt etkileşimleri, (b) π...π etkileşimleri.

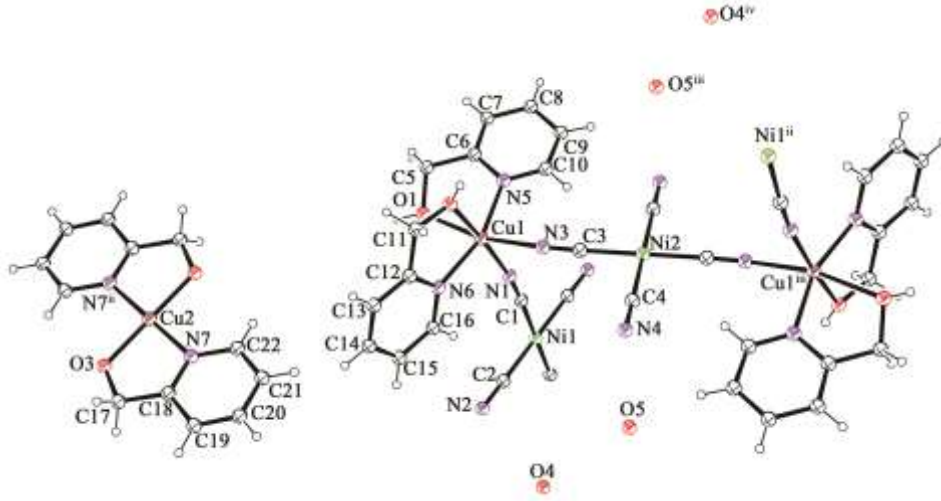
Komplekslerde C-H...M etkileşimleri birinci metal atomu Cu(II) olan **1**, **4** ve **7** komplekslerinde, Zn(II) olan **2**, **5** ve **8** komplekslerinde ve Cd(II) olan **3**, **6** ve **9** kompleksleri karşılaştırıldığında, 149 pm yarıçapa sahip Ni(II) atomu ile oluşan C-H...Ni etkileşimlerinin, 169 pm yarıçapa sahip Pd(II) atomu ile oluşan C-H...Pd etkileşimlerinden küçük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 177 pm yarıçapına sahip Pt(II) atomu ile oluşan C-H...Pt etkileşimlerinin komplekslerdeki diğer C-H...M etkileşimlerden daha büyük değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. $d_{C-H...Ni} < d_{C-H...Pd} < d_{C-H...Pt}$ sonucu çıkartılabilir. Komplekslerde meydana gelen C-H...M etkileşimleri incelendiğinde bu etkileşimlerin atom yarıçapları ile doğru orantılı oldukları görülmüştür.

Komplekslerdeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ikinci metal merkezi Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) olan komplekslerde ayrı ayrı incelendiğinde Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) atomlarının yarıçapları ile yapılan karşılaştırmada 142 pm yarıçapındaki Zn(II) atomu içeren **2**, **5** ve **8** komplekslerinde oluşan $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunluğunun, 145 pm yarıçapındaki Cu(II) atomu içeren **1**, **4** ve **7** komplekslerinden büyük olduğu belirlenmiştir. 161 pm atom yarıçapındaki Cd(II) atomu içeren **3**, **6** ve **9** komplekslerinde bulunan $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunlukları diğer komplekslerdeki $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunluklarından daha küçüktür. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunluklarının Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) atomlarının yarıçaplarıyla ters orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir. Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) atomları ile oluşan kompleksler ayrı ayrı incelendiğinde, Cu(II) ve Zn(II) birincil metali içeren komplekslerde $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunluklarının Pd (177 pm) > Pt (169 pm) > Ni (149 pm) olarak iyon yarıçapları ile Cd(II) atomu ile elde edilen komplekslerde ise $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunlukları Pt (177 pm) = Pd (169 pm) > Ni (149 pm) şeklinde yarıçapları ile ilişkilidir.

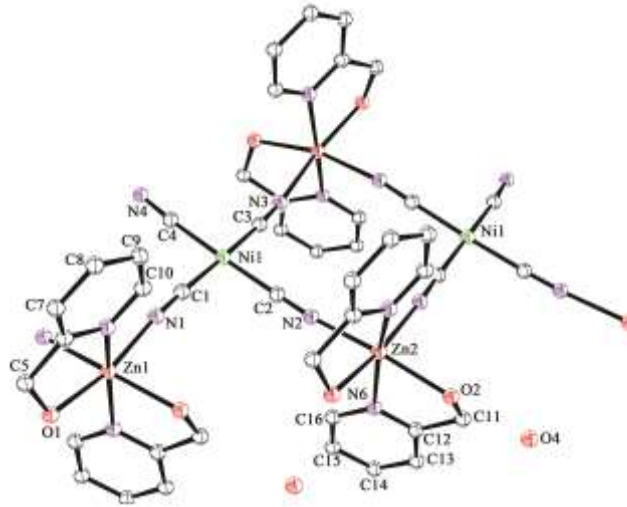
5.3.3. 2-Piridinmetanol ligandı ile elde edilen komplekslerinin kristal yapı analizleri



komplekslerine ait kristalografik veriler Çizelge 5.13' te, bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 5.14' te, komplekslerin kristal yapıları Şekil 5.11. – 5.17'de verilmiştir.



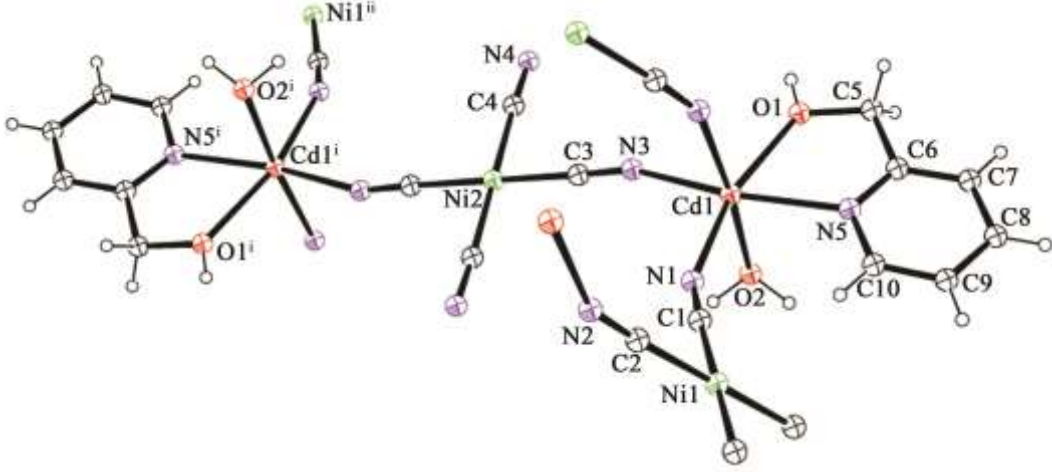
Şekil 5.11. $[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $-x, 1-y, -z$, (ii) $x, -1+y, 1+z$, (iii) $1-x, 1-y, 2-z$, (iv) $-1+x, y, 1+z$).



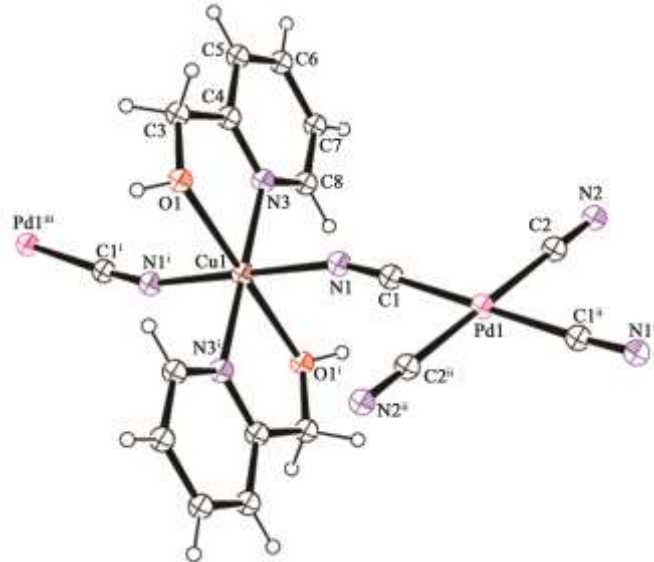
Şekil 5.12. $[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) kompleksinin kristal yapısı.

10 - 12 Komplekslerinin kristal yapıları pymet ve pyet ile elde edilen diğer komplekslerden oldukça farklıdır. **10, 12, 13** ve **16** Kompleksleri P-1 uzay grubunda ve triklinik sistemde kristallenirken **12** kompleksi C2/c uzay grubunda ve monoklinik

sistemde, **15** ve **18** kompleksleri $P2_1/n$ uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallenmiştir. Komplekslerin asimetrik birimleri **10** kompleksinde bir tane $[Cu(hmp)_2]$ kationu, iki Cu(II) iyonu, bir tane $[Ni(CN)_4]^{2-}$ anyonu, iki pymet ligandı ve iki su molekülü içermektedir.

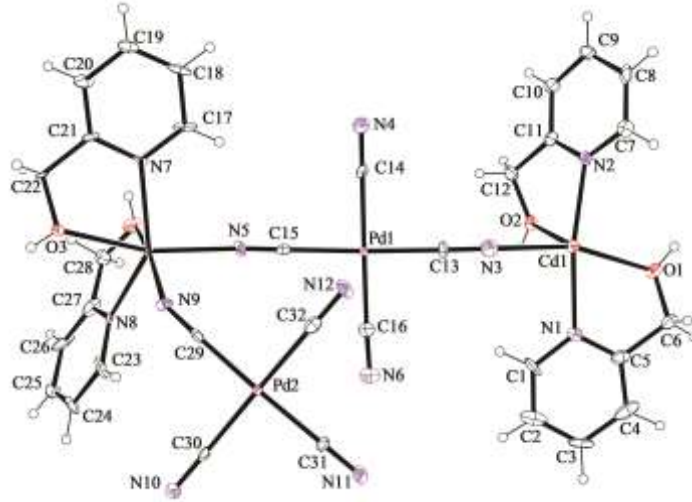


Şekil 5.13. $[Cd_2(H_2O)_2(pymet)_2Ni(\mu-CN)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (**12**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $-1-x, 1-y, 1-z$, (ii) $-2+x, y, 1+z$).

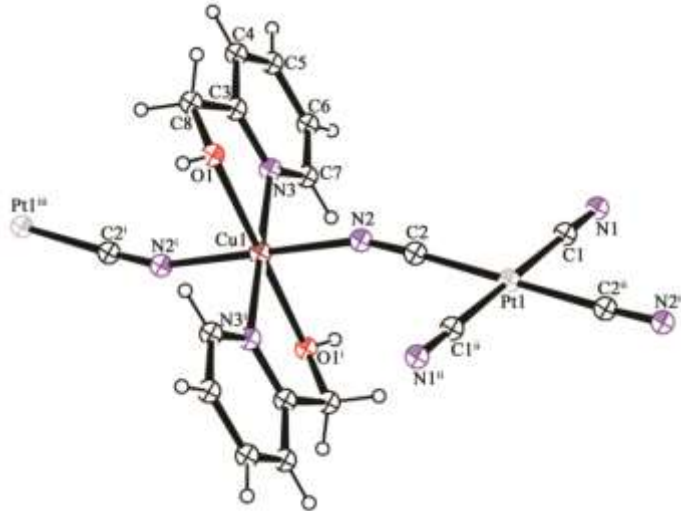


Şekil 5.14. $[Cu(pymet)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (**13**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $-x, -1-y, -1-z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $x, -1+y, -1+z$).

11 Kompleksinin asimetrik birimi, üç tane Zn(II) iyonu, bir tane $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu, iki pymet ve bir hmp ligantları ve bir tane su molekülünden oluşmuştur. **12** Kompleksinin asimetrik biriminde ise iki Cd(II) iyonu, bir tane $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonu, bir tane pymet ligantı ve bir tane akua ligantını içermektedir.



Şekil 5.15. $[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2$ (**15**) kompleksinin kristal yapısı.



Şekil 5.16. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**16**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $-x, -1-y, -1-z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $x, -1+y, -1+z$).

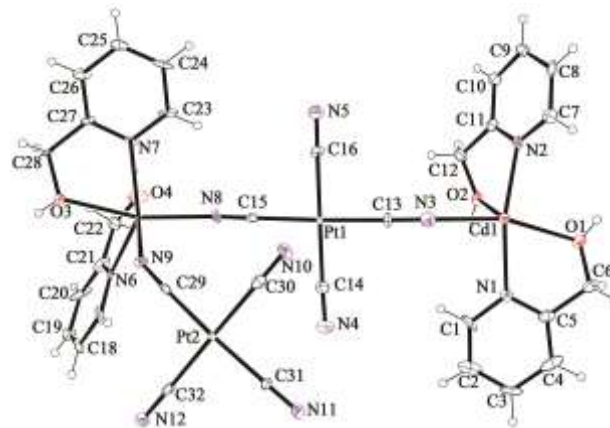
Çizelge 5.13. 10 – 13, 15, 16, 18 Komplekslerinin X-ışınları kristalografik verileri.

Kompleksler	10	11	12	13	15	16	18
Formülü	C ₄₄ H ₄₀ N ₁₄ O ₁₀ Ni ₂ Cu ₃	C ₄₄ H ₄₄ N ₁₄ O ₈ Ni ₂ Zn ₃	C ₁₀ H ₉ N ₅ O ₂ NiCd	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ PdCu	C ₃₂ H ₂₈ N ₁₂ O ₄ Pd ₃ Cd ₂	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ PtCu	C ₃₂ H ₂₈ N ₁₂ O ₄ Pt ₂ Cd ₂
Renk	Mavi	Turuncu	Sarı	Mavi	Sarı	Mavi	Sarı
M _A (gmol ⁻¹)	1232,94	1210,46	402,32	492,29	1082,26	580,95	1259,64
Sıcaklık (K)	293(2)	293(2)	100(2)	296	293	120(2)	293(2)
Dalga boyu (Å)				Mo K _α (λ = 0,71073 Å)			
Kristal Sistemi	Triklinik	Monoklinik	Triklinik	Triklinik	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P -1	C2/c	P-1	P -1	P2 ₁ /n	P -1	P2 ₁ /n
a, b, c (Å)	10,4203(11) 11,5510(12) 12,7432(15)	14,2168(3) 24,4687(5) 14,8074(3)	6,8534 (2) 8,9785 (2) 12,5975 (3)	7,4431(3) 8,059(3) 8,894(4)	7,401(5) 34,654(5) 14,010(5)	7,3114(2) 7,7572(2) 9,0886(3)	7,389(5) 34,690(5) 14,001(5)
α, β, γ(°)	68,925(8) 81,452(9) 70,173(8)	90 96,441(3)	72,683 (3) 79,271 (3)	106,321(3) 99,673(2)	90,000(5) 91,609(5)	106,409(3) 99,405(2)	90,000(5) 91,895(5)
V (Å ³)	1345,8(3)	90 5118,49(19)	68,084 (2) 684,08 (3)	111,667(4) 453,2(3)	90,000 (5) 3592 (3)	110,159(3) 444,29(3)	90,000 (5) 3587 (3)
Z	1	4	2	1	4	1	4
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,92	2,17	2,933	2,19	2,21	9,08	9,00
ρ(hes.)(g cm ⁻³)	1,521	1,571	1,953	1,804	2,001	2,171	2,333
h, k, l Aralığı	-12 < h < 12 -13 < k < 13 -15 < l < 15	-19 < h < 15 -32 < k < 31 -19 < l < 19	-8 < h < 9, -11 < k < 12 -16 < l < 16	-9 < h < 9 -10 < k < 10 -11 < l < 11	-9 < h < 9 -44 < k < 45 -18 < l < 17	-9 < h < 8 -10 < k < 9 -11 < l < 11	- - -
Toplam yansıma sayısı	12567	30489	11968	6813	39880	7370	39880
Tek yansıma sayısı	4978	6381	3414	2270	8234	2031	19121
Aritılan yansıma sayısı [I > 2 σ(I)]	2490	5380	3365	2139	7199	2031	5402
Aritma yöntemi				direk metodlar			
R _{int}	0,175	0,0310	0,0225	0,035	0,060	0,042	0,065
2θ _{max} (°)	51,00	57,00	56,90	57,4	56,8	55	50,8
Parametre sayısı	342	338	187	125	481	125	469
GOF	0,99	1,03	1,149	1,10	1,06	1,05	1,09
R [F ² > 2σ(F ²)]	0,080	0,027	0,0193	0,035	0,150	0,018	0,179
R _w	0,169	0,074	0,0509	0,094	0,401	0,044	0,433
(Δρ) maks(eÅ ⁻³)	0,57	1,85	0,688	1,54	18,50	1,91	29,32
(Δρ) min (eÅ ⁻³)	-0,80	-0,43	-0,822	-1,92	-11,59	-1,74	-16,81

13 ve **15** Komplekslerinin asimetrik birimleri bir tane Cu(II) iyonu, bir tane pymet ligantı ve yarım $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Pd(II)$ ya da Pt(II)) anyonundan oluşmaktadır. **16** ve **18** Komplekslerinin asimetrik birimlerinde ise iki Cd(II) iyonu, bir tane $[Ni(CN)_4]^{2-}$ anyonu, iki tane pymet ligantı ile oluşmaktadır.

10 - 12 Kristal yapılarında nikel atomları terslenme merkezlerine yerleşmiştir. **10 - 12** komplekslerinde Ni atomları dört $C\equiv N$ grupları ile çevrelenmiştir ve Ni-C ve $C\equiv N$ bağ uzunlukları ve C-Ni-C bağ açıları [1,849(2) - 1,88(1) Å], [1,13(1) - 1,16(2) Å] ve [86,43(7) - 92,90(7)°] aralıklarındadır.

10 - 12 Komplekslerinde ekvatorial düzlemde dört karbon atomu (C1, C2, C3 ve C4) bozulmuş kare düzlemsel düzende bulunan Ni atomları ile çevrelenmiştir. Cu2 atomu (**10** kompleksinde) ve Zn atomları (**11** kompleksinde) terslenme merkezlerine yerleşmiştir. Zn atomları (**11** kompleksinde) ve Cu1 atomu (**10** kompleksinde) etraflarındaki koordinasyon bozulmuş sekizyüzlü düzenlerde iken, **10** kompleksinde Cu2 atomu etrafında koordinasyon bozulmuş kare düzlemsel geometridedir. **12** Kompleksinde Cd(II) atomu etrafında ekvatorial düzlemde bulunan dört (N1, N3, N5 ve O1) atom bozulmuş kare düzlem oluştururken, aksenal konumda su molekülünün O2 atomu ve siyanürün $N2^i$ atomlarıyla bozulmuş sekizyüzlü koordinasyon tamamlanmaktadır (simetri kodu: (i) -x, 1-y, -z).



Şekil 5.17. $[Cd(pymet)_2Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]_2$ (**18**) kompleksinin kristal yapısı.

Çizelge 5.14. 10-13, 15, 16 ve 18 Komplekslerine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)															
10	11			12			13			15		16		18	
Cu1-N1	2,029(8)	Zn1-N1	2,1123 (14)	Cd1-O1	2,3532(15)	Pd1-C1	1,994 (3)	C29-Pd2	1,96 (2)	Pt1-C1	2,001 (2)	C13-Pt1	2,00 (3)		
Cu1-N3	2,238(9)	Zn2-N2	2,1150 (14)	Cd1-O2	2,3256(19)	Pd1-C2	1,988 (3)	C30-Pd2	1,98 (3)	Pt1-C2	1,987 (3)	C14-Pt1	2,01 (6)		
Cu1-N5	2,039(7)	Zn3-N3	2,1693 (14)	Cd1-N1	2,3007(17)	Cu1-O1	2,303 (3)	C31-Pd2	1,99 (2)	Cu1-O1	2,338 (2)	C15-Pt1	2,02(3)		
Cu1-N6	2,040(6)	Zn1-N5	2,1035 (14)	Cd1-N2 ⁱ	2,3115(18)	Cu1-N1	2,027 (3)	C32-Pd2	2,02 (3)	Cu1-N2	2,024 (2)	C16-Pt1	2,05 (6)		
Cu2-N7	1,997(8)	Zn2-N6	2,0657 (14)	Cd1-N3	2,3025(18)	Cu1-N3	1,998 (2)	C13-Pd1	1,98 (2)	Cu1-N3	2,002 (3)	C29-Pt2	1,97 (6)		
Cu1-O1	2,314(8)	Zn3-N7	2,1311 (14)	Cd1-N5	2,3387(17)			C15-Pd1	2,01 (2)			C29-Pt2	1,96 (3)		
Cu1-O2	2,046(6)	Zn1-O1	2,1262 (12)					C16-Pd1	2,00 (3)			Cd2-N9	2,30 (6)		
Cu2-O3	1,907(6)	Zn2-O2	2,2204 (13)					N11-Cd1 ⁱⁱ	2,28 (2)			N8-Cd2	2,29 (5)		
		Zn3-O3	2,0865 (11)									Cd1-N3	2,25(6)		

Bağ açıları (°)															
10	11			12			13			15		16		18	
N1-Cu1-N5	93,2(3)	N5-Zn1-N5 ⁱ	164,98(7)	O1-Cd1-O2	91,01(7)	C2-Pd1-C1	91,21 (12)	N11 ⁱ -Cd1-O2	162,4 (7)	C2-Pt1-C1	91,2 (1)	N8-Cd2-O4	94 (1)		
N1-Cu1-N6	94,2(3)	N5-Zn1-N1	92,51(5)	O1-Cd1-N1	162,25(6)	C2 ⁱ -Pd1-C1	88,79 (12)	N2-Cd1-O2	70,4 (7)	C1-Pt1-C2	88,8 (1)	N9-Cd2-O4	91 (1)		
N5-Cu1-N6	160,2(3)	N1-Zn1-N1 ⁱ	88,64(7)	O1-Cd1-N2 ⁱ	91,55(6)	N1-Cu1-O1	88,40 (11)	N3-Cd1-O1	162,9 (8)	N2-Cu1-O1	86,73 (9)	N7-Cd2-O3	71 (1)		
N1-Cu1-O2	174,2(3)	O1 ⁱ -Zn1-N5	93,26(5)	O1-Cd1-N3	95,70(6)	N1-Cu1-O1 ⁱⁱⁱ	91,60 (11)	N1-Cd1-O1	70,1 (7)	N2-Cu1-O1 ⁱⁱⁱ	93,27 (9)	N6-Cd2-O3	92 (1)		
N5-Cu1-O2	92,6(2)	O1-Zn1-N5	77,25(5)	O1-Cd1-N5	69,46(6)	N3-Cu1-O1	103,97 (10)	N11 ⁱ -Cd1-O1	85,9 (8)	N3-Cu1-O1	104,27 (9)	N7-Cd2-O4	83 (1)		
N6-Cu1-O2	80,4 (2)	N1-Zn1-O1	167,32(5)	O2-Cd1-N1	91,59(7)	N3 ⁱⁱ -Cu1-O1	76,03 (10)	N2-Cd1-O1	93,7 (7)	N3 ⁱⁱ -Cu1-O1	75,73 (9)	O2-Cd1-O1	96 (1)		
N1-Cu1-N3	90,4 (3)	O ⁱ -Zn1-O1	102,36(7)	O2-Cd1-N2 ⁱ	174,65(7)	C8-N3-Cu1	120,3 (2)	O2-Cd1-O1	95,5 (7)	C8-N3-Cu1	178,5 (3)	N11-Cd1-N2	92 (2)		
N5-Cu1-N3	94,3(3)	N6 ⁱⁱ -Zn2-N6	165,13(7)	O2-Cd1-N3	85,69(7)	N1-C1-Pd1	176,7 (2)	N9-Cd2-N7	114,4 (7)	N1-C1-Pt1	176,7 (2)	N3-Cd1-O1	163 (2)		
N6-Cu1-N3	104,0(3)	N6-Zn2-N2	94,24(5)	O2-Cd1-N5	86,20(6)	N2-C2-Pd1	179,2 (3)	N9-Cd2-N5	85,2 (8)	N2-C2-Pt1	178,5 (3)	N1-Cd1-N11	101 (2)		
O2-Cu1-N3	88,9(3)	O2-Zn2-N6	75,13(5)	N1-Cd1-N2 ⁱ	87,39(6)	N3-Cu1-N1	92,96 (10)	N7-Cd2-N5	94,3 (7)	Cu1-N3-C7	120,8 (2)	C29-N9-Cd2	141 (4)		
N1-Cu1-O1	96,3(3)	N2-Zn2-O2	168,66(5)	N1-Cd1-N3	102,00(7)	N3 ⁱⁱ -Cu1-N1	87,04 (10)	N9-Cd2-N8	93,5 (8)	N3 ⁱⁱ -Cu1-N1	87,1 (1)	C15-N8-Cd2	163 (4)		
N5-Cu1-O1	75,7(3)	N2-Zn2-N2 ⁱⁱⁱ	90,28(8)	N1-Cd1-N5	93,20(6)	Cu1-O1-H1	121 (3)	N7-Cd2-N8	141,8 (7)	Cu1-O1-H1	116 (3)	N3-Cd1-O1	163 (2)		
N6-Cu1-O1	85,2(2)	O2-Zn2-O2 ⁱⁱⁱ	97,64(7)	N2 ⁱ -Cd1-N3	89,39(7)	C3-O1-Cu1	111,0 (2)	N5-Cd2-N8	114,4 (7)	O1-Cu1-N3	104,27 (9)	N3-Cd1-N2	103 (2)		
O2-Cu1-O1	85,4 (3)	O3-Zn3-O3 ⁱⁱⁱ	106,45(6)	N2 ⁱ -Cd1-N5	99,10(6)	C1-N1-Cu1	162,8 (2)	N9-Cd2-O3	91,9 (8)	Cu1-N2-C2	160,6 (3)	N11-Cd1-N3	99 (2)		
N3-Cu1-O1	168,2(3)	O3-Zn3-N3	166,35(5)	N3-Cd1-N5	162,94(6)	C4-N3-Cu1	120,3 (2)	N7-Cd2-O3	69,7 (7)	C3-N3-Cu1	119,9 (2)	C13-N3-Cd1	165 (5)		
O3-Cu2-N7	84,7(3)	O3-Zn3-N7	79,06(5)					N8-Cd2-O3	84,6 (7)	Cu1-O1-C8	107,8(2)	C5-N1-Cd1	118 (4)		
O3 ⁱⁱⁱ -Cu2-N7	95,3(3)	N7-Zn3-N7 ⁱⁱⁱ	168,84(7)					N9-Cd2-O4	161,3 (7)			Cd1-O2-H1A	125 (3)		
		N3-Zn3-O3 ⁱⁱⁱ	85,68(5)					C30-Pd2-C32	178,2 (11)			C31-Pt2-C30	89 (2)		
		N7-Zn3-N3	94,10(6)					C31-Pd2-C32	88,6 (10)						

Simetri Kodları: [10 için (i) -x+1, -y+2, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+2; (iii) -x, -y+1, -z], [11 için (i) -x+1, y, -z+1/2; (ii) -x+2, y, -z+1/2], [12 için (i) -x-1, -y, -z+1], [13 için (i) -x, -y, -z; (ii) -x, -y-1, -z-1], [15 için (i) x+1/2, -y+1/2, z-1/2; (ii) x-1/2, -y+1/2, z+1/2] ve [16 için (i) -x, -y, -z; (ii) -x, -y-1, -z-1].

M-O ve M-N ortalama bağ uzunlukları **10** kompleksinde 2,088(7) Å ve 1,669(6) Å, **11** kompleksinde 2,144(12) Å ve 2,115(14) Å ve **12** kompleksinde 2,3394(17) Å ve 2,3134(18) Å aralıklarındadır. O-M-O, O-M-N ve N-M-N bağ açıları [**10** kompleksinde 85,4(3) - 180,0°, 88,9(3) - 174,2(3)° ve 93,2(3) - 180,0°], [**11** kompleksinde 97,64(7) - 106,45(6)°, 75,13(5) - 167,32(5)° ve 88,6(7) - 168,84(7)°] ve [**12** kompleksinde 91,01(7)°, 69,46(6) - 174,65(7)° ve 87,39(6) - 162,94(6)°]. Şekil 5.16 ve 5.17' de görüldüğü gibi **16** ve **18** kompleksleri ekvatorial düzlemde dört karbon atomu kare düzlemsel M(II) atomları ile çevrelenmiştir. Ayrıca metal (M) atomları [**13** ve **16** kompleksi için Cu(II), **15** ve **18** kompleksleri için Cd(II)] simetri merkezlerine yerleşmiş olup pymet ligantına ait N ve O atomları ile çevrelenmiştir. M-N ve M-O bağ uzunlukları ve N-M-N ve O-M-N bağ açıları sırasıyla [1,990(4) - 2,327(3) Å], [2,1245(10) - 2,3271(16) Å], [85,45(10)° - 94,55(10)°] ve [84,28(10)° - 95,72(10)°] aralıkları içinde bulunmaktadır.

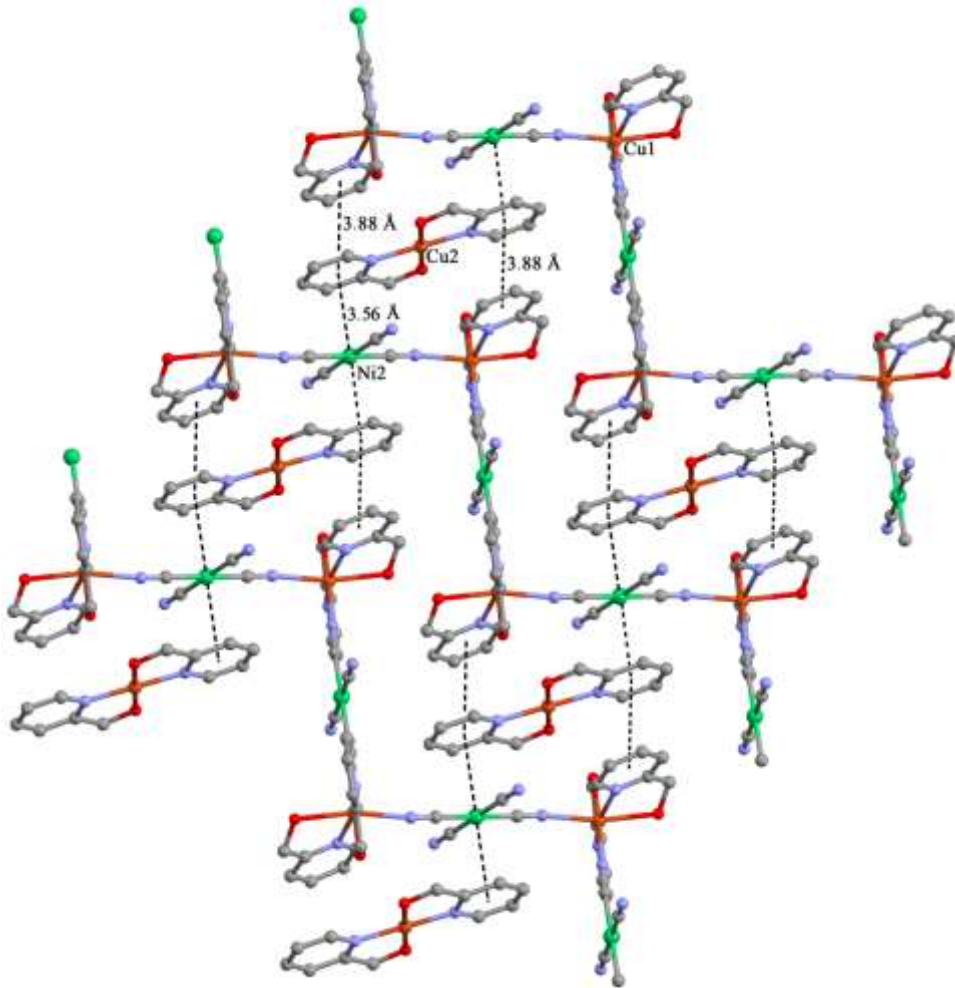
5.3.4. 2-Piridinmetanol ligantı ile elde edilen komplekslerin yapılarındaki etkileşimler

10-13, **15**, **16** ve **18** Komplekslerinin hidrojen bağ geometrileri Çizelge 5.15' te ve etkileşimleri Şekil 5.18 - 5.24' de verilmiştir. Komplekslerde O-H...N, M... π , C-H...Ni ve π ... π etkileşimleri meydana gelmiştir.

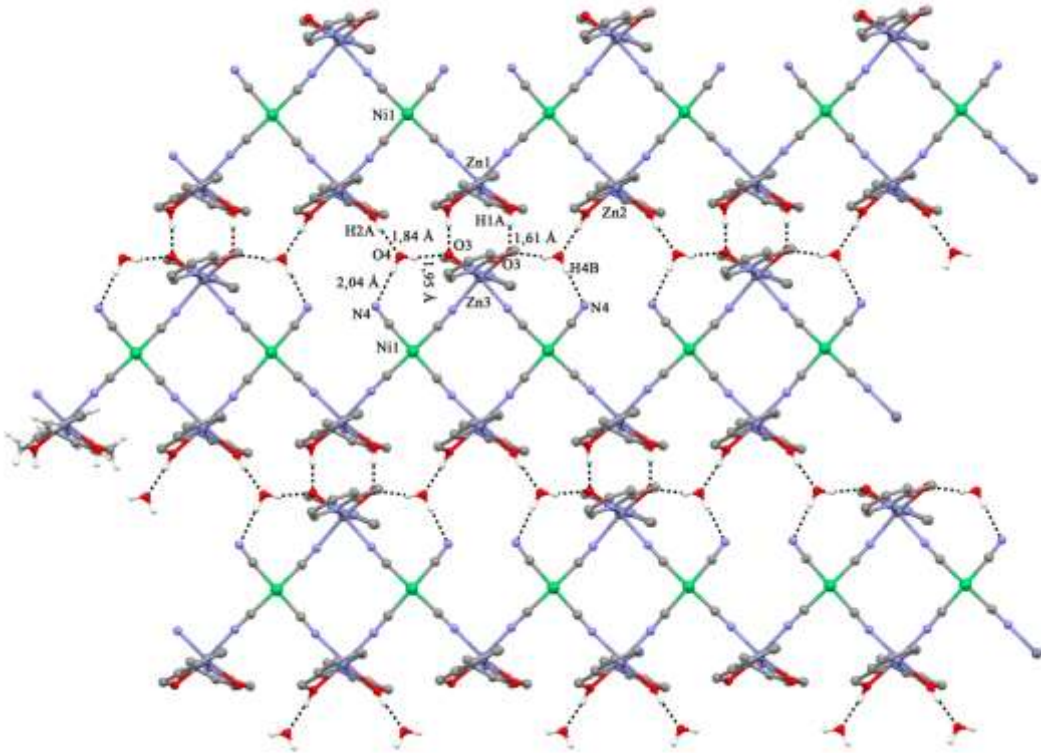
Çizelge 5.15. **10 – 13** ve **16** Komplekslerinin hidrojen bağ geometrisi verileri (Å, °).

Kompleks	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri kodu
10	O2-H2A...O3 ^{vii}	0,83(2)	1,73(3)	2,535(9)	164(10)	(vi) x-1/2, y-1/2, z
	O1-H1A...O4 ^{viii}	0,84(2)	1,87(3)	2,690(10)	168(9)	(vii) x, y, z+1
	O2-H2A...O3 ^{vii}	0,83(2)	1,73(3)	2,535(9)	164(10)	(viii) x-1, y, z
11	O2-H2A...O4	0,82(1)	1,84(1)	2,6447(17)	168(3)	(iv) -x+3/2, y-1/2, -z+1/2
	O1-H1A...O3 ^{iv}	0,84(1)	1,62(1)	2,4553(16)	175(3)	(v) -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
	O4-H4A...O3 ^v	0,84(2)	1,95(2)	2,7823 (18)	171(2)	(vi) x-1/2, y-1/2, z
	O4-H4B...N4 ^{vi}	0,82(2)	2,04(2)	2,856 (2)	178(3)	
12	O1-H1...N4 ⁱ	0,84(3)	1,90(3)	2,733(3)	173(4)	(i) -x-1, -y, -z+1
	O2-H21...N4 ⁱⁱ	0,95(4)	2,32(4)	3,215(3)	157(3)	(ii) x+1, y, z;
	O2-H22...N4 ⁱⁱⁱ	0,96(3)	2,51(3)	3,343(3)	145(3)	(iii) -x, -y, 1-z
13	O1-H1...N2 ⁱⁱⁱ	0,87(6)	1,86(6)	2,727(5)	172(6)	(i) -x-1, -y, -z+1
16	O1-H1...N1 ⁱⁱⁱ	0,74(4)	2,04(4)	2,778(4)	174(5)	(iii) x-1, y-1, z-1
	C7-H7...N1 ^{iv}	0,93	2,56	3,473(4)	168	(iv) -x+1, -y, -z

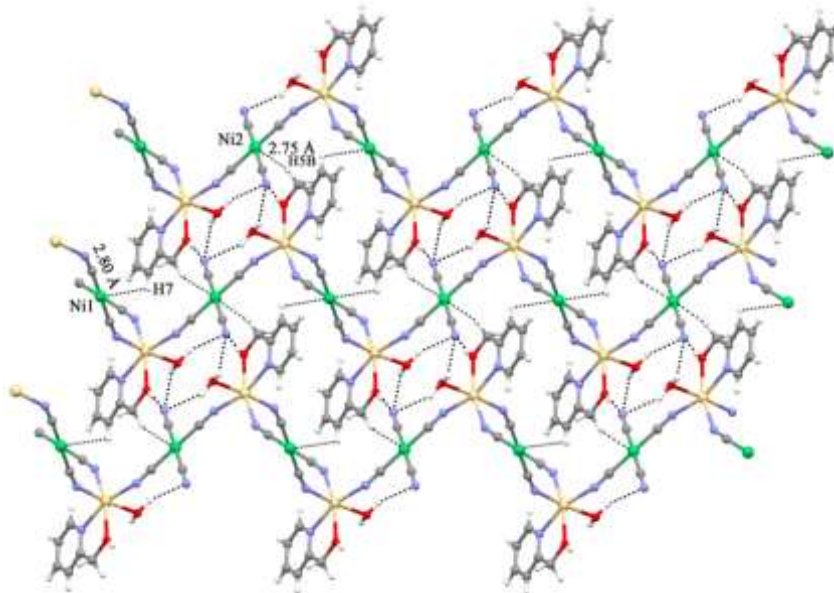
11 Kompleksinde moleküller arası O-H···O hidrojen bağı asimetrik birimde bulunan beş üyeli halkanın hidroksil grubunun OH grubu ile su molekülünün O arasında oluşmaktadır. **10 – 12** Komplekslerinin kristal yapılarında moleküller arası etkileşimler **10** kompleksinde O-H···O, **11** kompleksinde O-H···O ve O-H···N ve **12** kompleksinde O-H···N hidrojen bağları (Çizelge 5.14) üç boyutlu ağ içerisinde moleküle bağlanarak yapının kararlılığında etkili olduğu görülmektedir. Komplekslerin yapıları metal atomların siyanür gruplarına bağlanmasıyla **10** ve **11** kompleksleri bir boyutlu ve **12** kompleksi iki boyutlu polimerik zincirler içermektedir.



Şekil 5.18. $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) kompleksinde Ni···π ve π···π etkileşimleri.

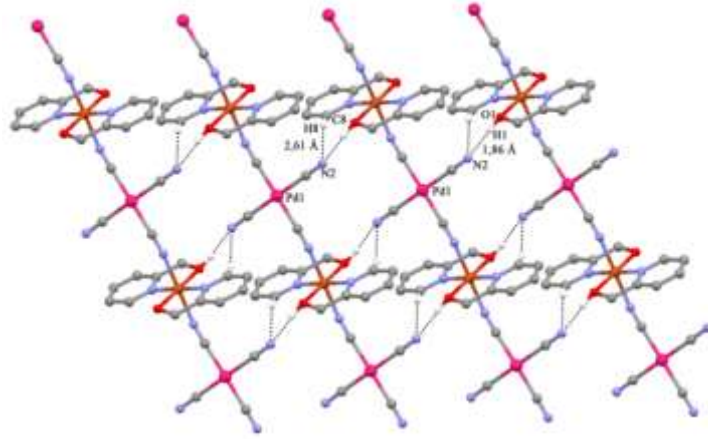


Şekil 5.19. $\{[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**) kompleksinde O-H \cdots O ve O-H \cdots N etkileşimleri.

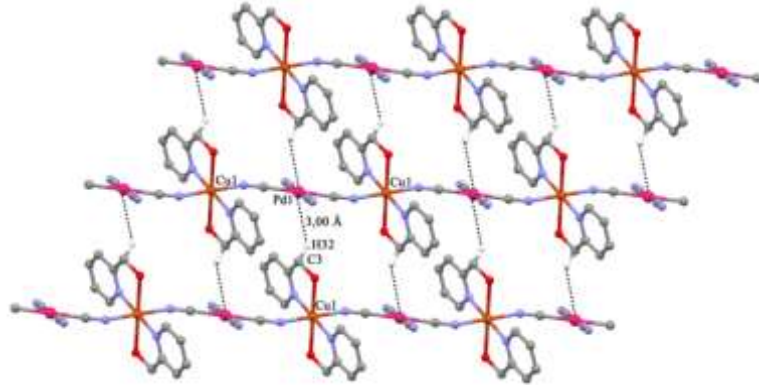


Şekil 5.20. $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**12**) kompleksinin C-H \cdots Ni ve O-H \cdots N etkileşimleri.

10 Kompleksinde Cg3 \cdots Cg7 [Cg3 ve Cg7, A(N5/C6-C10), B(N7/C18-C22) halkalarının merkezleridir.] düzlemsel halkalar arasında $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri 3,888(7) Å, merkez-merkez uzaklığı ile yapının kararlı olmasında oldukça etkilidir. Diğer yandan **10** kompleksinde M $\cdots\pi$ etkileşimi [Ni2 \cdots Cg7ⁱ = 3,565 Å, burada Cg7, B(N7/C18-C22) halkasının merkezidir, i = 1-x, 1-y, 1-z] gözlenmiştir (Şekil 5.18). **11** kompleksinde Ni1 \cdots H9 [2,9536(2) Å] ve Ni1 \cdots C9 [3,765(2) Å] mesafesi ve C9-H9 \cdots Ni1 [146,6(1)°] açısı ve Ni1 \cdots H15 [2,9461(2) Å] ve Ni1 \cdots C15 [3,696(2) Å] mesafesi ve C15-H15 \cdots Ni1 [138,7(1)°] açısı ile iki farklı C-H \cdots Ni etkileşimi mevcuttur.



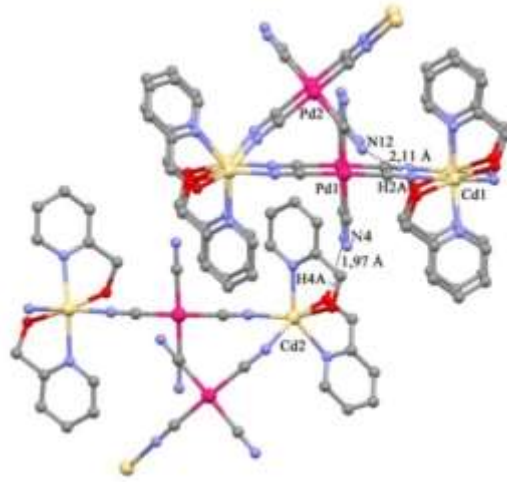
(a)



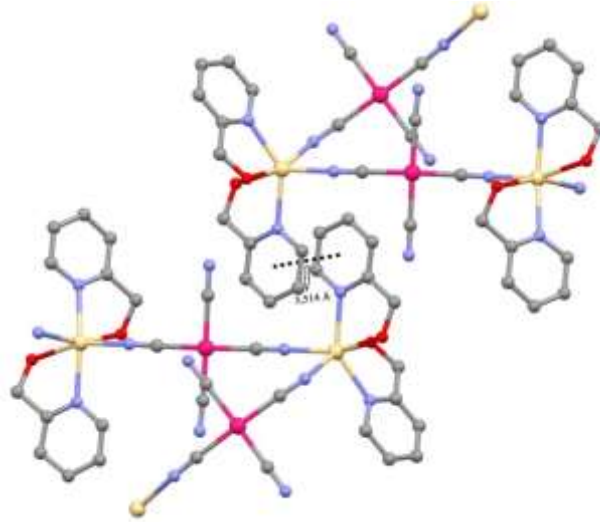
(b)

Şekil 5.21. [Cu(pymet)₂Pd(μ -CN)₂(CN)₂] (**13**) kompleksinde (a) O-H \cdots N ve C-H \cdots N etkileşimleri, (b) C-H \cdots Pd etkileşimleri.

12 Kompleksinde ise iki farklı C-H \cdots Ni etkileşimi oluşmuştur. **12** Kompleksinde oluşan etkileşimlerde H7 \cdots Ni1 [2,8023(1) Å] ve H5B \cdots Ni2 [2,7549(1)] Å uzunlukları C7–H7 \cdots Ni1 [106,4(1)°] ve C5–H5B \cdots Ni2 [143,2(1)°] bağ açıları bulunmaktadır. **13** Kompleksinde oluşan C-H \cdots Pd etkileşimlerinin Pd1 \cdots H32 [3,008(9) Å] ve Pd1 \cdots C3 [3,829(8) Å] mesafesi ve C3–H32 \cdots Pd1 [143,1(4)°] açı değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.



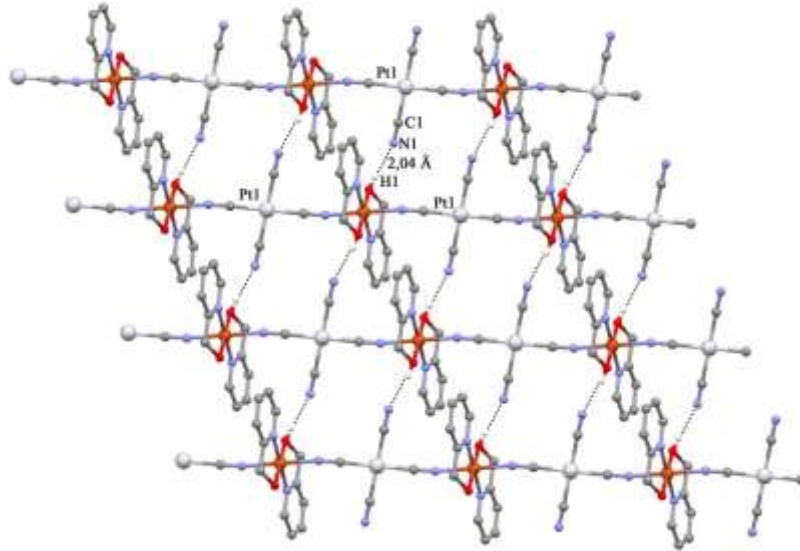
(a)



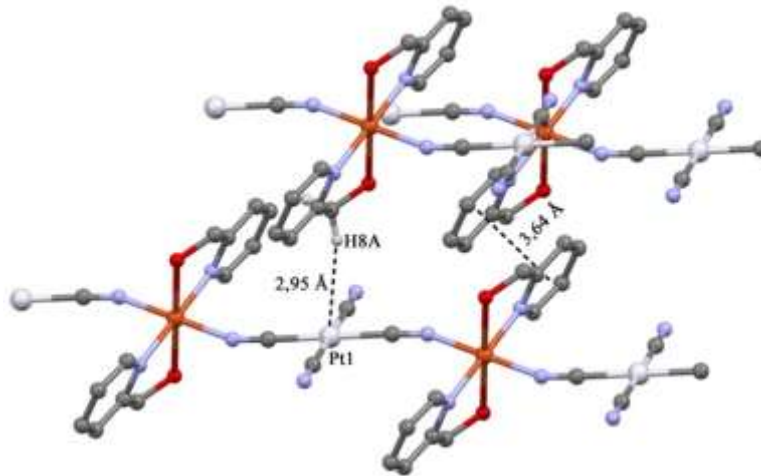
(b)

Şekil 5.22. {[Cd(pymet)₂Pd(μ-CN)₂(CN)₂]_n (**15**) kompleksinde (a) O-H \cdots N etkileşimleri, (b) $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.

15 Kompleksinde $\pi \cdots \pi$ etkileşimine ait uzunluklar 3,514 Å, 3,746 Å ve 3,493 Å [Cg7-Cg7ⁱ, Cg5-Cg6, Cg8-Cg8ⁱⁱ; **15** kompleksi için simetri kodu: (i) -x, -y, -z; (ii) 1-x, -y, 1-z] şeklindedir. Piridin halka merkezleri Cg7 (N7/C17-C21), Cg8 (N8/C23-C26) olarak belirtilmiştir. **16** Kompleksinin en önemli özelliği moleküller arası pymet ligantının Pt ve H atomları arasında meydana gelen C-H \cdots Pt etkileşimleridir.



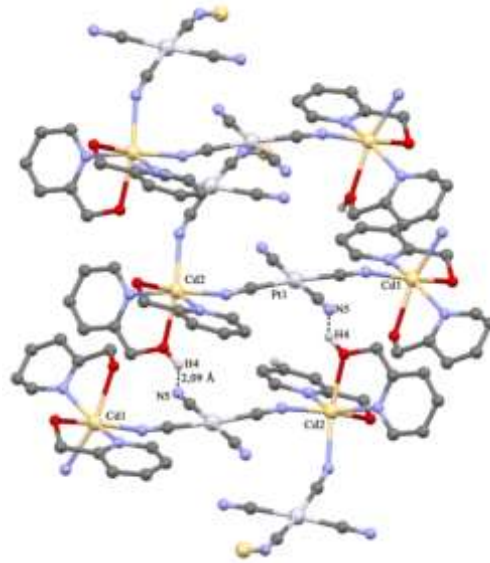
(a)



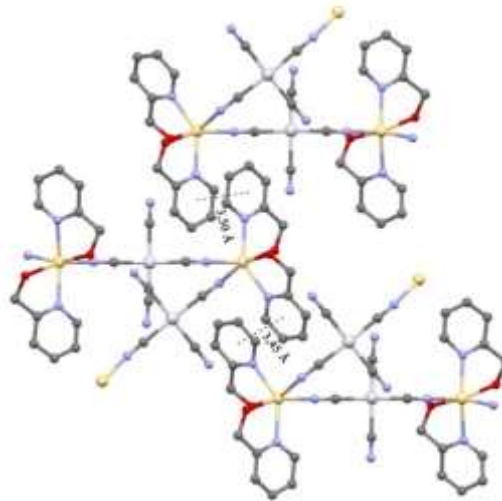
(b)

Şekil 5.23. {[Cd(pymet)₂Pt(μ-CN)₂(CN)₂]₂]_n (**16**) kompleksinde (a) O-H \cdots N etkileşimleri, (b) C-H \cdots Pt ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.

Literatür araştırmasında Şekil 2.12 - Şekil 2.16 arasında tetrasiyanoplatinat(II) komplekslerinde oluşan C-H \cdots Pt etkileşimleri görülmektedir. **16** Kompleksinde ise Pt1 \cdots H8A [2,9498(1) Å] ve Pt1 \cdots C8 [3,8893(1) Å] mesafeleri ve C8-H8A \cdots Pt1 [163,41°] açısı bulunmaktadır (Şekil 5.23b). **16** Kompleksinde $\pi\cdots\pi$ etkileşimine ait uzunluk 3,649 Å (Şekil 5.23b.), **18** kompleksi için bu etkileşime ait uzunluklar 3,4962 Å ve 3,4482 Å' dır (Şekil 5.24b).



(a)



(b)

Şekil 5.24. {[Cd(pymet)₂Pt(μ -CN)₂(CN)₂]_n (**18**) kompleksindeki (a) O-H \cdots N etkileşimleri (b) $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.

Ayrıca kristallerin yapılarında moleküller arası O-H...N hidrojen bağı etkileşimleri ile polimerik zincirler ikinci boyuta geçmektedir. **15** ve **18** Kompleksleri diğer komplekslerden farklı olarak zigzag bir boyutlu 2,2-CT tipi zincir sergilemektedir.

13 ve **16** Komplekslerinde C-H...M etkileşimler karşılaştırıldığında 100 pm iyon yarıçapına sahip Pd(II) atomu ile oluşan C-H...Pd etkileşiminin, 94 pm atom yarıçapına sahip Pt(II) atomu ile oluşan C-H...Pt etkileşiminden büyük değerlere sahip olduğu görülmüştür. **13** ve **16** Komplekslerde oluşan C-H...M etkileşimleri incelendiğinde bu etkileşimlerin iyon yarıçapı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür.

Komplekslerdeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ikinci metal merkezi Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) olan kompleksler ayrı ayrı incelendiğinde Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) atomlarının yarıçaplarına bakılarak karşılaştırıldığında 149 pm yarıçapındaki Ni(II) atomu içeren **10** kompleksinde oluşan $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunluğunun, 169 pm yarıçapındaki Pd(II) atomu içeren **13** kompleksinden büyük olduğu belirlenmiştir. 177 pm yarıçapındaki **16** kompleksinde bulunan $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunlukları diğer komplekslerdekinden daha küçüktür. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunluklarının Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) atomlarının yarıçaplarıyla ters orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir.

pyet ve pymet ligantları ile elde edilen komplekslerdeki $\pi \cdots \pi$ etkileşim uzunlukları karşılaştırıldığında $d_{\text{pyet}} > d_{\text{pymet}}$ şeklinde olduğu; C-H...M etkileşimlerinin uzunluğu incelendiğinde $d_{\text{pymet}} > d_{\text{pyet}}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.

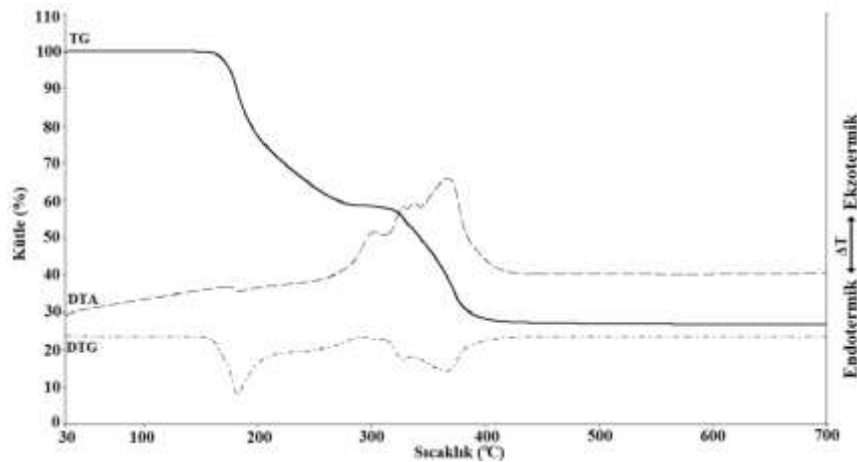
5.4. Termal Analiz Çalışmaları

Termal analiz tekniği, maddeye kontrollü sıcaklık artışı uygulandığında maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesiyle maddenin yapısında meydana gelen değişimleri belirlemede kullanılır. Maddenin bünyesinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen kütle değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG) ile ısının açığa çıktığı (ekzotermik) ya da ısının absoblandığı (endotermik) reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri türevsel termal

analiz (DTA) ile belli bir sıcaklık aralığında art arda gerçekleşen reaksiyonların ayrımı ve maksimum kütle değişim hızının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği ise diferansiyel termogravimetri (DTG) ile tespit edilir.

5.4.1. M-M'-pyet (M = Cu(II), Zn(II) veya Cd(II); M' = Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)) Komplekslerinin Termal Analizleri

3 - 9 Komplekslerinde ilk basamaklarda iki tane nötral pyet ligantı yapıdan ayrılırken ikinci ve son basamaklarda dört tane anyonik siyanür ligantının yanarak yapıdan uzaklaştığı, 1 kompleksinde ilk basamakta bir tane pyet ligantı ve üç tane siyanür ligantı yapıdan ayrılırken ikinci basamakta bir tane pyet ligantı ve bir tane siyanür ligantı yapıdan uzaklaştığı, 2 kompleksinde ise ilk basamakta nötral pyet ligantı yapıdan ayrılırken ikinci ve üçüncü basamaklarda iki tane anyonik siyanür ligantının yanarak yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. Analizlerin sonucunda ise ortamda metal ya da metal oksit karışımlarının kaldığı anlaşılmıştır. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (1), $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (2) $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (3), $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (4), $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (5), $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (6), $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (7), $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (8), $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (9), komplekslerinin termal analiz verileri Çizelge 5.16'da, termal analiz eğrileri Şekil 5.25 – Şekil 5.33' te verilmiştir.



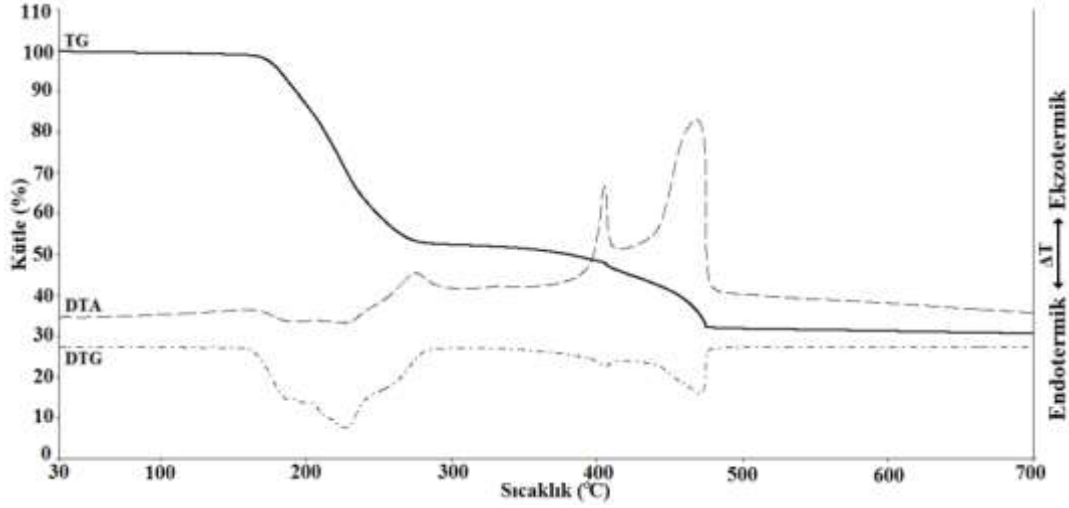
Şekil 5.25. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Çizelge 5.16. 1-9 Komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar

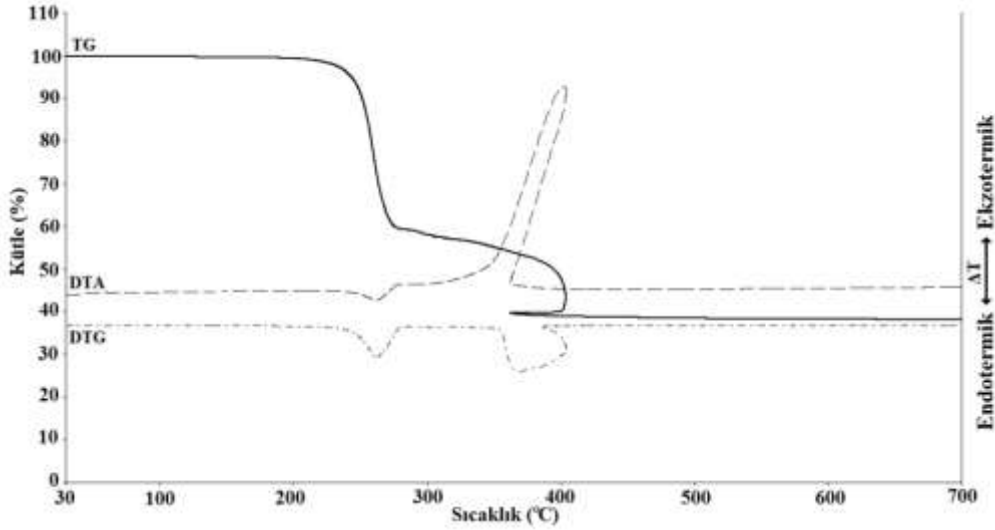
Basamak	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{maks} (°C)	Ayrılan Grup	Kütle Kaybı %		Kütle Kaybı %		Kalan Ürün
					Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	
1.	[Cu(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	140 - 283	183(+)	(pyet)+3(CN)	42,57	41,19			
2.	[Cu(pyet)Ni(CN)]	283 - 410	366(-)	(pyet)+(CN)	31,56	31,16	32,63	30,93	CuO+NiO
1.	[Zn(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	100 - 295	189(+)	2(pyet)	51,82	48,48			
2.	[ZnNi(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	295 - 421	406(-)	2(CN)	10,96	13,38			
3.	[ZnNi(CN) ₂]	421 - 497	472(-)	2(CN)	10,96	6,31	32,89	31,81	ZnO+NiO
1.	[Cd(pyet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	182 - 303	262(+)	2(pyet)	47,23	43,07			
2.	[CdNi(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	303 - 335	306(-)	4(CN)	18,61	21,93	38,94	40,38	CdO+NiO
1.	[Cu(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	198 - 363	222(+)	2(pyet)	23,35	23,66			
2.	[CuPd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	363 - 412	405(-)	4(CN)	20,00	20,21	35,13	38,81	CuO+PdO
1.	[Zn(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	154 - 291	197(+)	2(pyet)	44,83	47,16			
2.	[ZnPd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	291 - 440	437(-)	4(CN)	19,92	16,54	39,03	38,96	ZnO+PdO
1.	[Cd(pyet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	183 - 313	264(+)	2(pyet)	45,25	43,27			
2.	[CdPd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	313 - 405	400(-)	4(CN)	15,59	18,28	43,07	44,06	CdO+PdO
1.	[Cu(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	200-330	224(+)	2(pyet)	20,22	22,16			
2.	[CuPt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	330-435	403(-)	4(CN)	37,30	34,57	45,09	42,48	CuO+Pt
1.	[Zn(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	143-434	199(+)	2(pyet)	40,44	40,95			
2.	[ZnPt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	434-496	491(-)	4(CN)	17,03	14,80	45,26	43,64	ZnO+Pt
1.	[Cd(pyet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	162-419	298(+)	2(pyet)	37,43	33,69			
2.	[CdPt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	419 -469	465(-)	4(CN)	15,81	14,74	49,14	52,21	CdO+Pt

* (+) Endotermik ve (-) Ekzotermik

Şekillerde termal analiz eğrilerinden görüldüğü gibi **2** kompleksi üç basamakta diğer kompleksler iki basamakta bozunmaya uğramıştır.



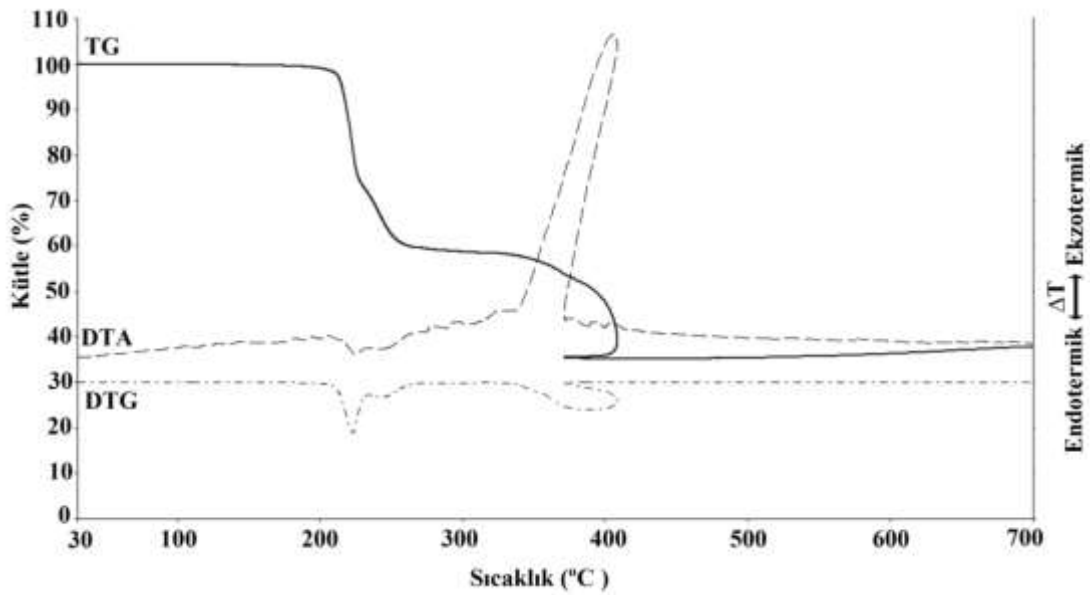
Şekil 5.26. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 5.27. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**3**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

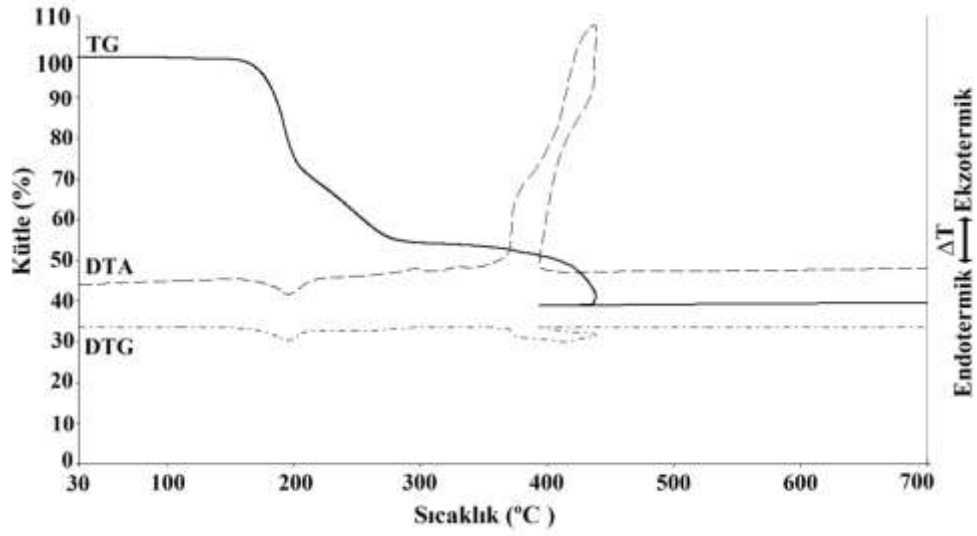
İlk basamakta **3-9** komplekslerinde 182 - 303 °C (**3** için), 198 - 363 °C (**4** için), 154 - 291 °C (**5** için), 183 - 313 °C (**6** için), 200 - 330 °C (**7** için), 143 - 434 °C (**8** için) ve

162 - 419 °C (**9** için) sıcaklık aralıklarında, (**3** kompleksi için Hes. % 47,23 Bul. % 43,07, **4** kompleksi için Hes. % 23,35 Bul. % 23,66, **5** kompleksi için Hes. % 44,83 Bul. % 47,16, **6** kompleksi için Hes. % 45,25 Bul. % 43,27, **7** kompleksi için Hes. % 20,22 Bul. % 22,16, **8** kompleksi için Hes. % 40,44 Bul. % 40,95 ve **9** kompleksi için Hes. % 37,43 Bul. % 33,69), iki pyet molekülünün endotermik olarak yapılardan uzaklaştığı belirlenmiştir. **1** kompleksinde ilk basamakta bir tane pyet molekülü ve üç tane siyanür ligantı 140 - 283 °C sıcaklık aralığında (Hes. % 42,57 Bul. % 41,19) yapıdan uzaklaşmıştır.

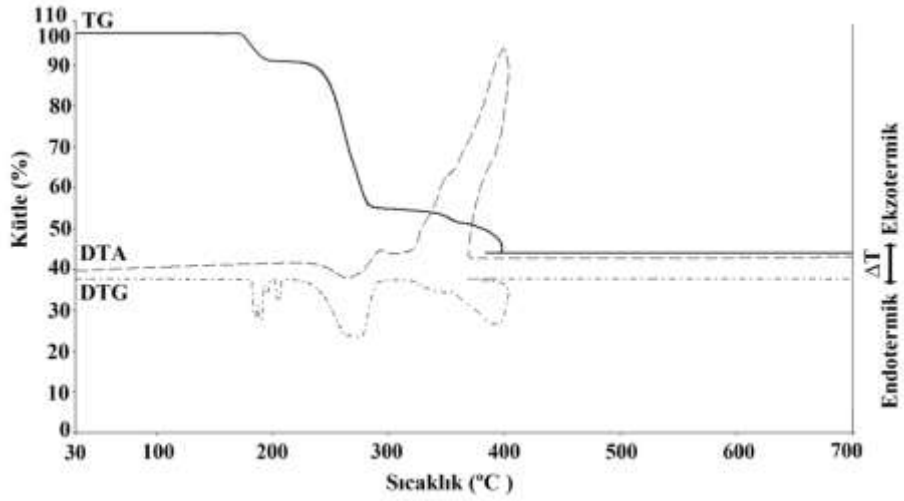


Şekil 5.28. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**4**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

İkinci ve son basamakta **3** kompleksi için 303 - 335 °C ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 306$ °C; Hes. % 18,61 Bul. % 21,93), **4** kompleksi için 363 - 412 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 405$ °C; Hes. % 20,00 Bul. % 20,21), **5** kompleksi için 291 - 440 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 437$ °C; Hes. % 19,92 Bul. % 16,54), **6** kompleksi için 313 - 405 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 400$ °C; Hes. % 15,59 Bul. % 18,28 %), **7** kompleksi için 330 - 435 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 403$ °C; Hes. % 37,30 Bul. % 34,57), **8** kompleksi için 434 - 496 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 491$ °C; Hes. % 17,03 Bul. % 14,80) ve **9** kompleksi için 419 - 469 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 465$ °C; Hes. % 15,81 Bul. % 14,74) ekzotermik olarak dört siyanür grubu tamamen yapılardan ayrılmıştır.

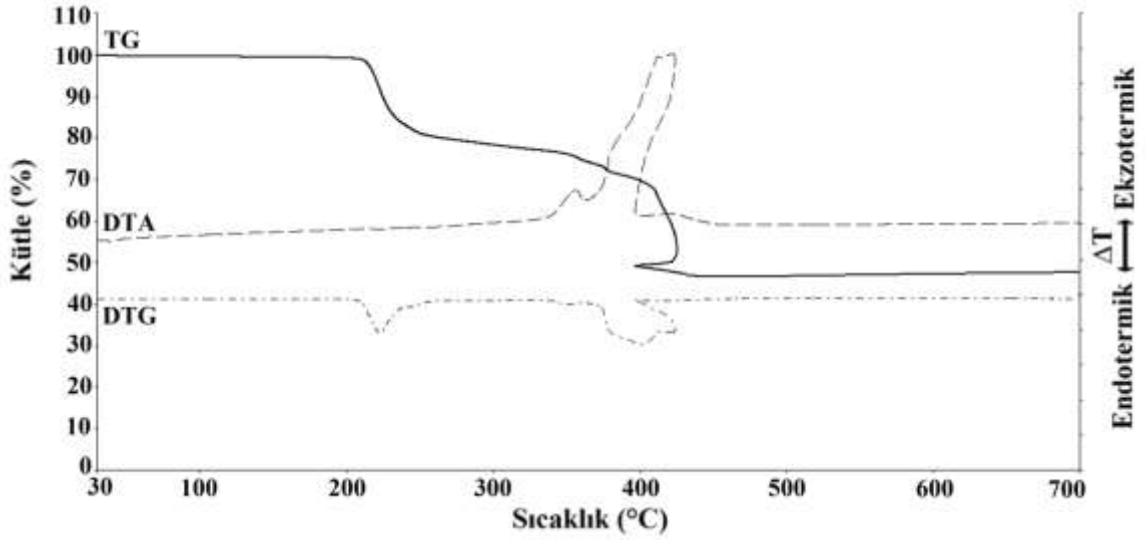


Şekil 5.29. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**5**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



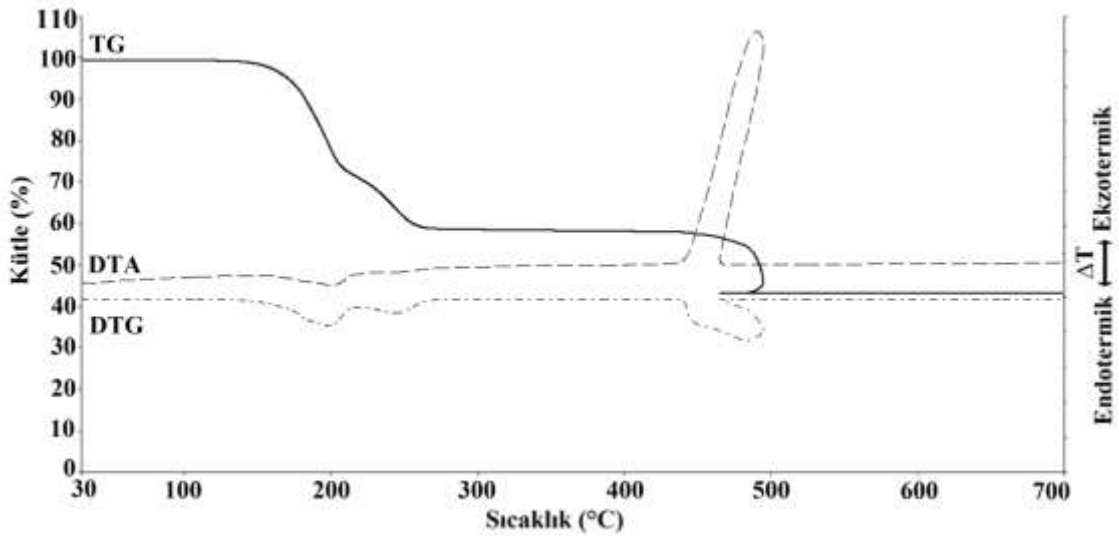
Şekil 5.30. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**6**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

1 Kompleksinde ikinci ve son basamakta bir tane pyet ligantı ve bir tane siyanür ligantı 283 - 410 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 366$ °C; Hes. % 32,63 Bul. % 30,93) ekzotermik olarak yapılardan ayrılmıştır.

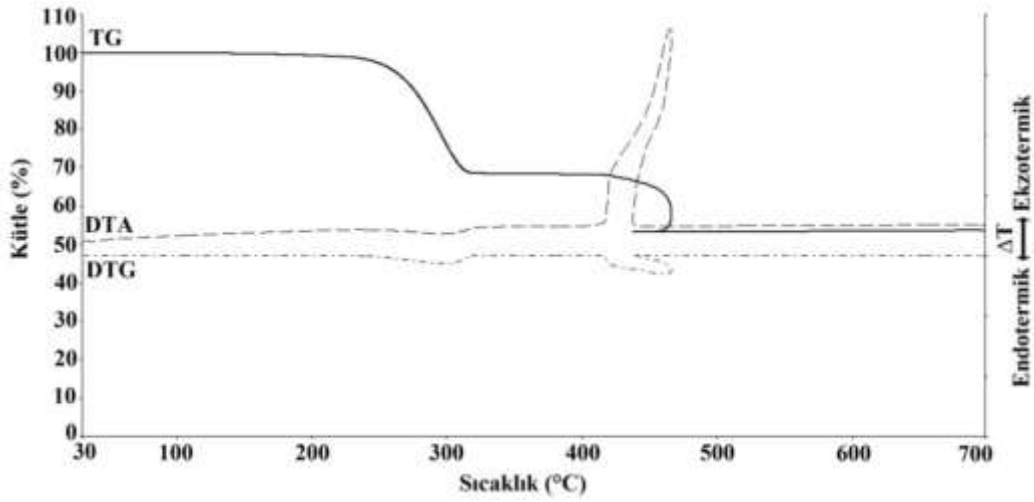


Şekil 5.31. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

2 Kompleksinde ilk basamakta 100 - 295 °C sıcaklık aralığında (Hes. % 51,82 Bul. % 48,48) iki tane pyet ligandı endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. 295 - 421 °C sıcaklık aralığında iki tane ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 406$ °C; Hes. % 10,96 Bul. % 13,38); üçüncü basamakta 421 - 497 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 472$ °C; Hes. % 10,96 Bul. % 6,31) iki tane siyanür ligandı ekzotermik olarak yapıdan yanarak uzaklaşmıştır.



Şekil 5.32. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



Şekil 5.33. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**9**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Kalan son ürünler ise bütün komplekslerde metal ve metal oksitlerdir (**1** kompleksi için, $\text{CuO} + \text{NiO}$; Hes. % 32,63 Bul. % 30,93, **2** kompleksi için, $\text{ZnO} + \text{NiO}$; Hes. % 32,89 Bul. % 31,81, **3** kompleksi için, $\text{CdO} + \text{NiO}$; Hes. % 38,94 Bul. % 40,38, **4** kompleksi için, $\text{CuO} + \text{PdO}$; Hes. % 35,13 Bul. % 38,81, **5** kompleksi için, $\text{ZnO} + \text{PdO}$; Hes. % 39,03 Bul. % 38,96, **6** kompleksi için, $\text{CdO} + \text{PdO}$; Hes. % 43,07 Bul. % 44,06, **7** kompleksi için, $\text{CuO} + \text{Pt}$; Hes. % 45,09 Bul. % 42,48, **8** kompleksi için, $\text{ZnO} + \text{Pt}$; Hes. % 45,26 Bul. % 43,64, **9** kompleksi için, $\text{CdO} + \text{Pt}$; Hes. % 49,14 Bul. % 52,21).

M-M'-pyet (M(II) = Cu, Zn veya Cd; M'(II) = Ni, Pd veya Pt) komplekslerinin ilk bozunma basamaklarının DTA_{maks} değerleri göz önüne alınarak termal kararlılıkları karşılaştırıldığında Ni, Pd ve Pt merkezleri için $\text{Cd-Ni} > \text{Cu-Ni} > \text{Zn-Ni}$, $\text{Cd-Pd} > \text{Cu-Pd} > \text{Zn-Pd}$, $\text{Cd-Pt} > \text{Cu-Pt} > \text{Zn-Pt}$ sırasına sahip olduğu görülmüştür. Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) atomlarına sahip **1** – **9** komplekslerinin termal kararlılıkları Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) atomlarının yarıçapı ile doğru orantılıdır. Ni(II) merkez atomuna sahip **1-3** komplekslerinin termal kararlılıkları Cd(II) (161 pm) > Cu(II) (145 pm) > Zn(II) (142 pm) atom yarıçap sıralamasına sahip Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren **1** – **3** komplekslerinin termal kararlılıkları **3** (262 °C) > **1** (193 °C) > **2** (189 °C) şeklinde sıralanmaktadır. Son olarak Pd(II) ve Pt(II) merkez atomuna sahip **4** - **6** ve **7** - **8** komplekslerinin termal kararlılıklarına bakıldığında da yine yarıçap ile doğru orantılı olduğu, Pd(II) kompleksleri için **6** (264 °C)

> **4** (222 °C) > **5** (197 °C) ve Pt(II) kompleksleri için **9** (298 °C) > **7** (224 °C) > **8** (199 °C) şeklinde sıralandığı görülmüştür.

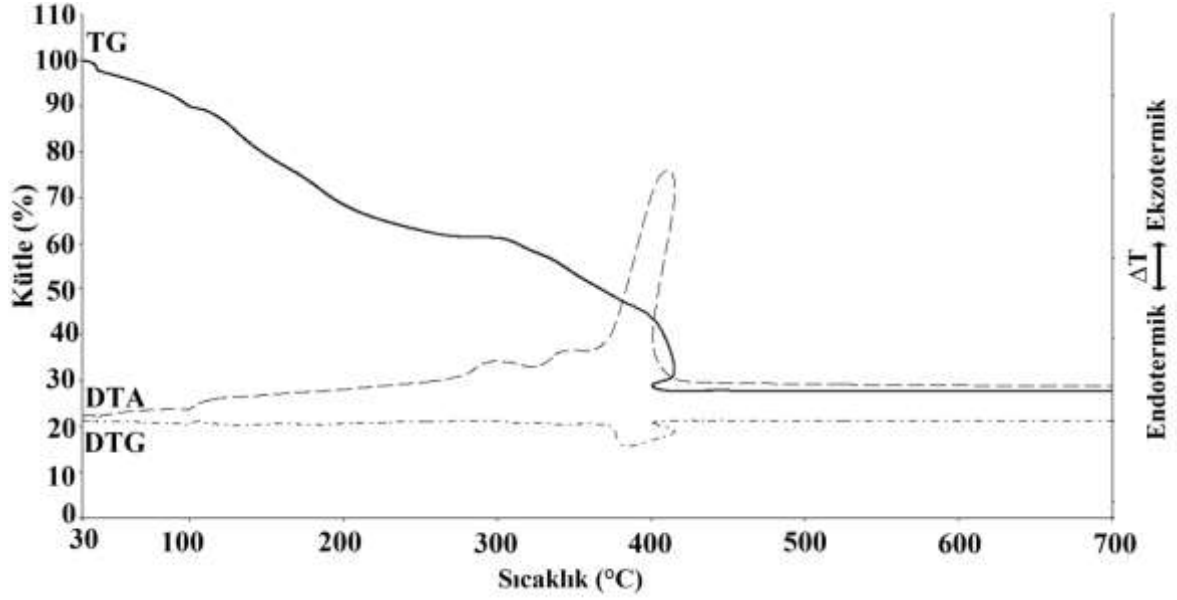
Cu-M'-pyet, Zn-M'-pyet ve Cd-M'-pyet komplekslerindeki pyet ligantının bozunma basamaklarının DTA_{maks} değerleri dikkate alındığında ise Cu-Pt > Cu-Pd > Cu-Ni, Zn-Pt > Zn-Pd > Zn-Ni ve Cd-Pt > Cd-Pd > Cd-Ni sırasında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların ikinci metallerin (Ni atomu 149 pm, paladyum atomu 169 pm ve platin atomu 177 pm) atom yarıçapları doğru orantılı olduğu belirlenmiştir.

5.4.2. M-M'-pymet (M = Cu(II), Zn(II) veya Cd(II); M' = Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)) Komplekslerinin Termal Analizleri

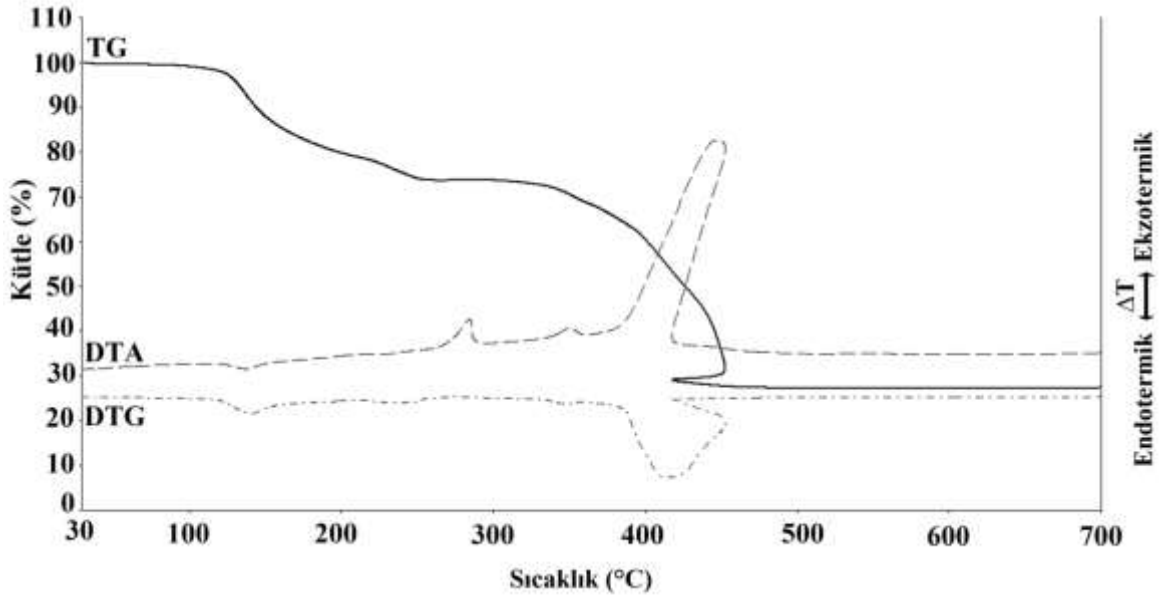
10 - 12 Komplekslerinde ilk basamakta kristal su molekülünün ve ikinci basamakta komplekslerin yapısında bulunan pymet ligantının endotermik olarak yapıdan ayrılmıştır. Son basamakta ise **10** ve **11** komplekslerinde iki hmp molekülü ve sekiz siyanür grubunun, **12** kompleksinde sekiz siyanür grubunun yanarak yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. **13 - 18** Komplekslerinde ilk basamaklarda nötral pymet ligantı yapıdan ayrılırken ikinci ve son basamaklarda anyonik siyanür ligantının yanarak yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. Analizlerin sonucunda ise ortamda metal ya da metal oksit karışımlarının kaldığı anlaşılmıştır. Elde edilen $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**), $\{[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**), $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**12**), $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**13**), $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**14**), $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (**15**), $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**16**), $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**17**) ve $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (**18**) komplekslerinin termal analiz verileri Çizelge 5.17' de, termal analiz eğrileri Şekil 5.34 ve Şekil 5.42' de verilmiştir.

Şekillerde termal analiz eğrilerinden görüldüğü gibi **10 - 12** kompleksi üç basamakta **13 - 18** kompleksler iki basamakta bozunmaya uğramıştır. **10 - 12** Komplekslerinde ilk basamakta 30 - 62 °C (**10** için), 108 - 129 °C (**11** için), 78 - 219 °C (**12** için) sıcaklık aralıklarında (**10** için Hes. % 5,84 Bul. % 5,03; **11** için Hes. % 2,97 Bul. %

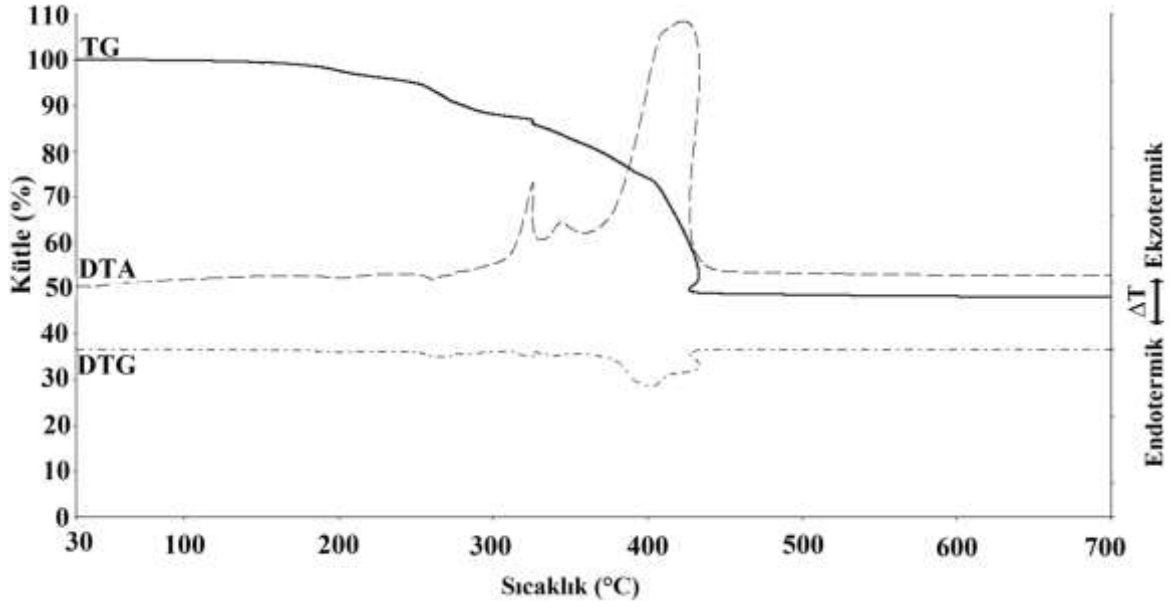
2,15; **12** için Hes. % 4,47 Bul. % 4,99) iki tane akua ligantı endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir.



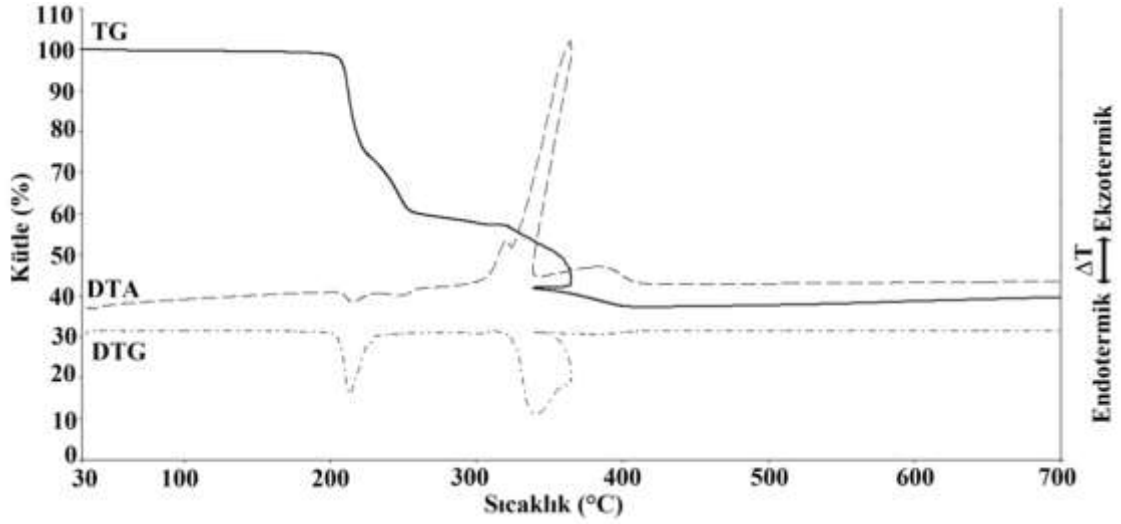
Şekil 5.34. $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



Şekil 5.35. $\{[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



Şekil 5.36. $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**12**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

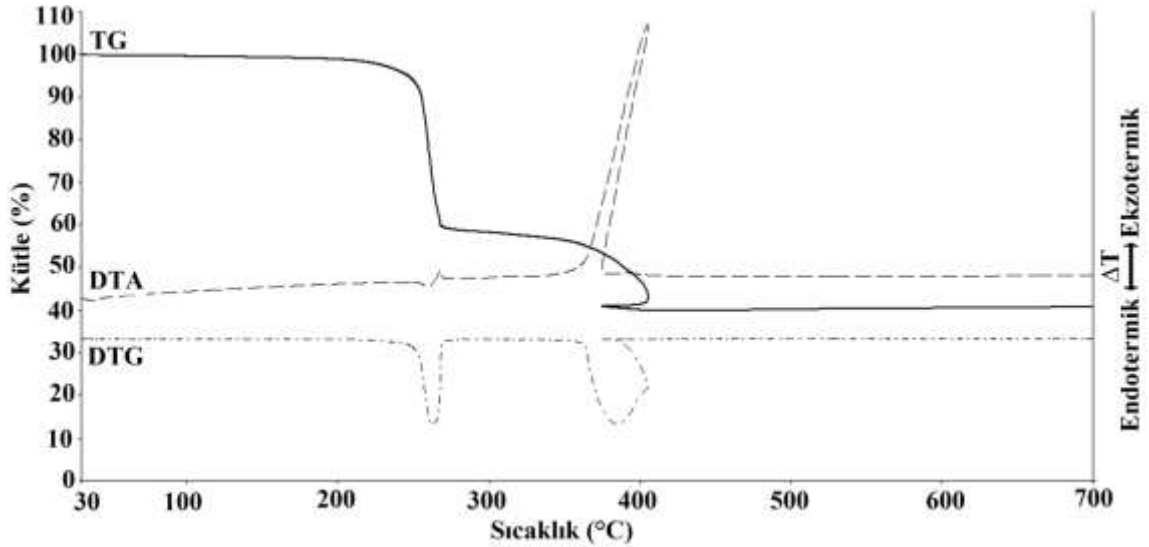


Şekil 5.37. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**13**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

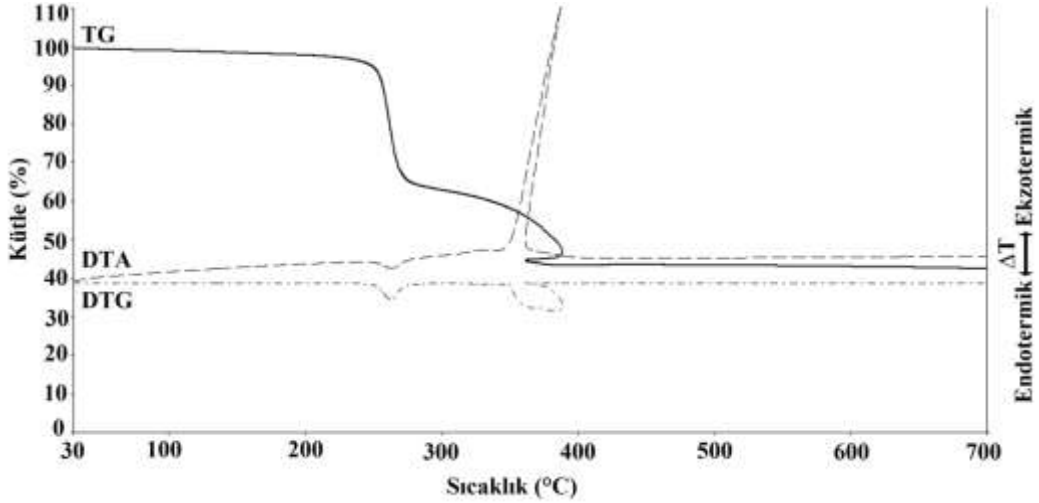
İkinci basamakta **10** için 62 - 295 °C, **11** için 129 - 383 °C, **12** için 219 - 392 °C sıcaklık aralığında pymet ligantı (**10** kompleksi için Hes. % 35,40 Bul. % 33,44), (**11**

kompleksi için Hes. % 35,89 Bul. % 32,50) ve (**12** kompleksi için Hes. % 26,26 Bul. % 23,19) endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Üçüncü ve son basamakta **10** kompleksinde 295 - 416 °C ($DTA_{maks} = 396$ °C; Hes. % 36,41 Bul. % 33,54) ve **11** kompleksinde 383 - 456 °C ($DTA_{maks} = 417$ °C; Hes. % 34,05 Bul. % 31,72) sıcaklık aralığında iki tane hmp ligantı ve sekiz tane siyanür ligantı, **12** kompleksinde ise 392 - 443 °C ($DTA_{maks} = 403$ °C; Hes. % 25,86 Bul. % 26,44) sekiz tane siyanür ligantı ekzotermik olarak yanarak yapıdan uzaklaşmıştır.

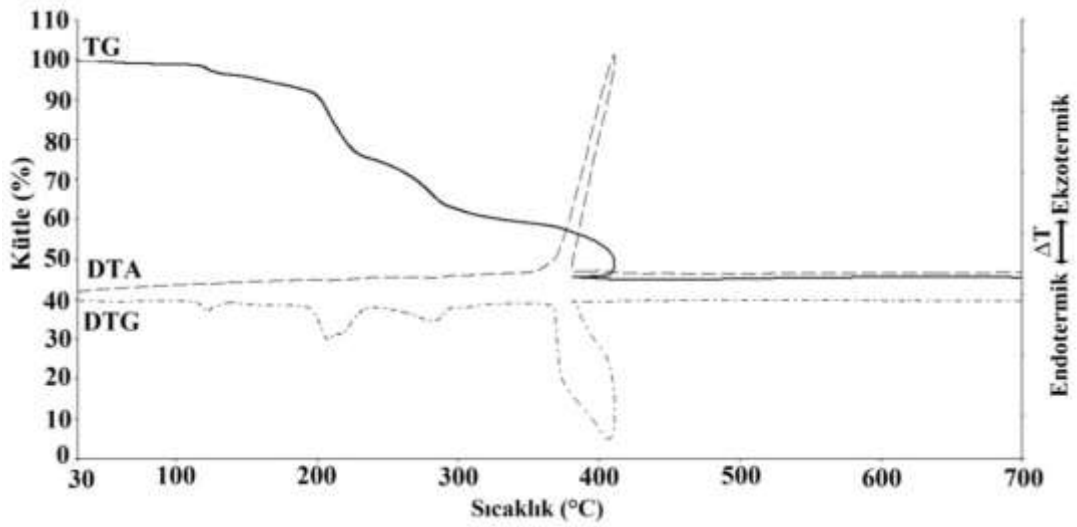
13 - 18 Komplekslerinin ilk basamaklarında **13** için 191 - 274 °C, **14** için 179 - 291 °C, **15** için 212 - 338 °C, **16** için 106 - 320 °C, **17** için 184 - 448 °C ve **18** için 186 - 327 °C sıcaklık aralıklarında, (**13** kompleksi için Hes. % 44,33 Bul. 40,45, **14** kompleksi için Hes. % 44,16 Bul. % 40,63, **15** kompleksi için Hes. % 40,33 Bul. % 37,78, **16** kompleksi için Hes. % 37,56 Bul. % 38,23, **17** kompleksi için Hes. % 37,44 Bul. % 37,55 ve **18** kompleksi için Hes. % 34,65 Bul. % 34,45) nötral pymet molekülünün endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir.



Şekil 5.38. $[Zn(pymet)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (**14**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



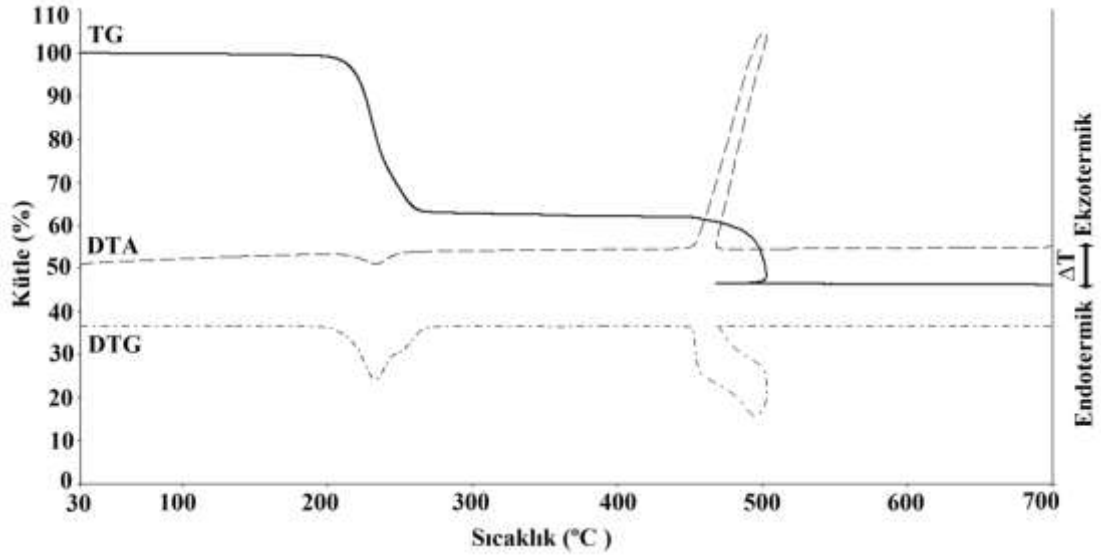
Şekil 5.39. $[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**15**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



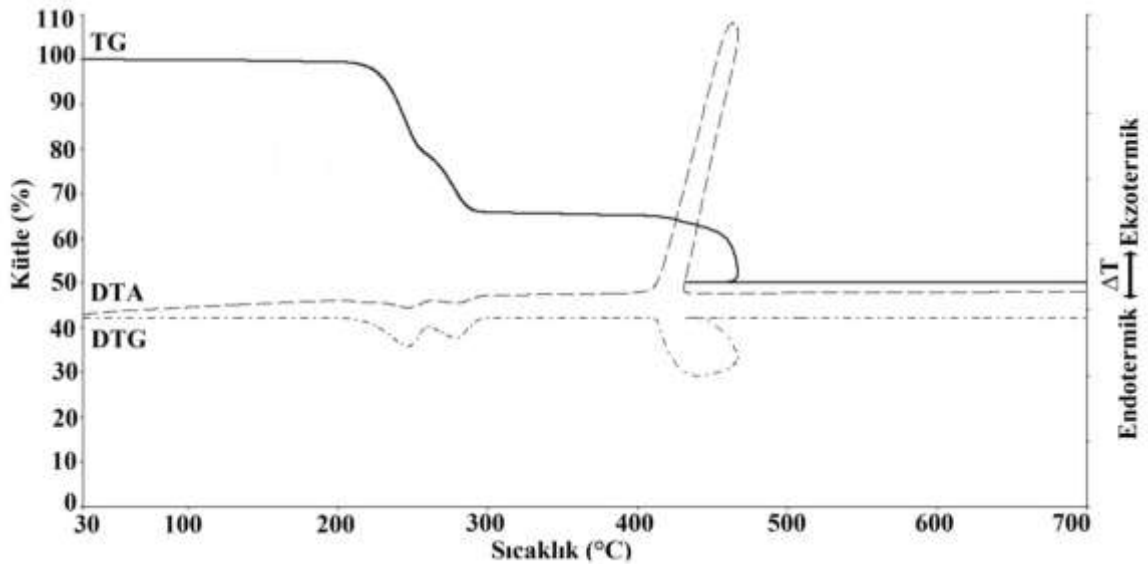
Şekil 5.40. $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**16**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

İkinci ve son basamakta **13** kompleksi için 274 - 367 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 342$ °C; Hes. % 18,92 Bul. % 21,13), **14** kompleksi için 291 - 407 °C ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 385$ °C; Hes. % 21,06 Bul. % 18,56), **15** kompleksi için 338 - 391 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 390$ °C; Hes. % 16,53 Bul. % 19,94), **16** kompleksi için 320 - 413 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTA}_{\text{maks}} = 406$ °C; Hes. % 17,91 Bul. % 15,63), **17**

kompleksi için 448 – 506 °C sıcaklık aralığında ($DTA_{maks} = 495$ °C; Hes. % 17,85 Bul. % 15,44) ve **18** kompleksi için 327 - 482 °C sıcaklık aralığında ($DTA_{maks} = 464$ °C; Hes. % 16,52 Bul. % 15,45) ekzotermik olarak **15** ve **18** komplekslerinden sekiz tane diğer komplekslerden dört tane siyanür grubu tamamen yapıdan ayrılmıştır.



Şekil 5.41. $[Zn(pymet)_2Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (**17**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



Şekil 5.42. $\{[Cd(pymet)_2Pt(\mu-CN)_2(CN)_2]_2\}_n$ (**18**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Çizelge 5.17. 10-18 Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.

Basamak	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{maks}	Ayrılan Grup	% Kütle kaybı		% Kütle kaybı		Kalan Ürün	
					Hes	Bul	Hes	Bul		
1.	[Cu(hmp) ₂][Cu(pymet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂ ·4H ₂ O	10	30 - 62	40 (+)	4(H ₂ O)	5,84	5,03			
2.	[Cu(hmp) ₂][Cu(pymet) ₂ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]		62 - 295	96(+)	4(pymet)	35,40	33,44			
3.	[Cu(hmp) ₂][CuNi(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂		295 - 416	410(-)	2(hmp)+ 8(CN)	36,41	33,54	31,47	27,65	3(CuO)+2(NiO)
1.	[Zn ₃ (hmp) ₂ (pymet) ₄ Ni ₂ (μ-CN) ₆ (CN) ₂] ₂ ·2H ₂ O	11	108 - 129	142(+)	2(H ₂ O)	2,97	2,15			
2.	[Zn ₃ (hmp) ₂ (pymet) ₄ Ni ₂ (μ-CN) ₆ (CN) ₂]		129 - 383	237(+)	4(pymet)	35,89	32,50			
3.	[Zn ₃ (hmp) ₂ Ni ₂ (CN) ₈]		383 - 456	449(-)	2(hmp)+ 8(CN)	34,05	31,72	31,51	27,82	3(ZnO)+2(NiO)
1.	[Cd ₂ (H ₂ O) ₂ (pymet) ₂ Ni(μ-CN) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	12	78 - 219	202(+)	2(H ₂ O)	4,47	4,99			
2.	[Cd ₂ (pymet) ₂ Ni(μ-CN) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]		219 - 392	325(+)	2(pymet)	26,26	23,19			
3.	[Cd ₂ Ni(μ-CN) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂]		392 - 443	424(-)	8(CN)	25,86	26,44	50,48	48,90	2(CdO)+2(NiO)
1.	[Cu(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	13	191 - 274	213(+)	2(pymet)	44,33	40,45			
2.	[CuPd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]		274 - 367	342(-)	4(CN)	18,92	21,13	41,02	40,25	CuO+PdO
1.	[Zn(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	14	179 - 291	262(+)	2(pymet)	44,16	40,63			
2.	[ZnPd(μ-CN) ₂ (CN) ₂]		291 - 407	385(-)	4(CN)	21,06	18,56	41,24	39,85	ZnO+PdO
1.	[Cd(pymet) ₂ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂	15	212 - 338	267(+)	4(pymet)	40,33	37,78			
2.	[CdPd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂		338 - 391	390(-)	8(CN)	16,53	19,94	46,35	43,19	2(CdO)+2(PdO)
1.	[Cu(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	16	106 - 320	223(+)	2(pymet)	37,56	38,23			
2.	[CuPt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]		320 - 413	406(-)	4(CN)	17,91	15,63	47,27	44,86	CuO+Pt
1.	[Zn(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]	17	184 - 448	234(+)	2(pymet)	37,44	37,55			
2.	[ZnPt(μ-CN) ₂ (CN) ₂]		448 - 506	495(-)	4(CN)	17,85	15,44	47,43	46,43	ZnO+Pt
1.	[Cd(pymet) ₂ Pt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂	18	186 - 327	247(+)	4(pymet)	34,65	34,45			
2.	[CdPt(μ-CN) ₂ (CN) ₂] ₂		327 - 482	464(-)	8(CN)	17,85	15,44	51,36	50,10	2(CdO)+2(Pt)

* (+) Endotermik ve (-) Ekzotermik

Kalan son ürünler ise bütün komplekslerde metal ve metal oksitlerdir (**10** kompleksi için, $3(\text{CuO}) + 2(\text{NiO})$; Hes. % 31,47 Bul. % 27,65, **11** kompleksi için, $3(\text{ZnO}) + 2(\text{NiO})$; Hes. % 31,51 Bul. % 27,82, **12** kompleksi için, $2(\text{CdO}) + 2(\text{NiO})$; Hes. % 50,48 Bul. % 48,90, **13** kompleksi için, $\text{CuO} + \text{PdO}$; Hes. % 41,02 Bul. % 40,25, **14** kompleksi için, $\text{ZnO} + \text{PdO}$; Hes. % 41,24 Bul. % 39,85, **15** kompleksi için, $2(\text{CdO}) + 2(\text{PdO})$; Hes. % 46,35 Bul. % 43,19, **16** kompleksi için, $\text{CuO} + \text{Pt}$; Hes. % 47,27 Bul. % 44,86, **17** kompleksi için, $\text{ZnO} + \text{Pt}$; Hes. % 47,43 Bul. % 46,43, **18** kompleksi için, $2(\text{CdO}) + 2(\text{Pt})$; Hes. % 51,36 Bul. % 50,10).

M-M'-pymet (M(II) = Cu, Zn veya Cd; M'(II) = Ni, Pd veya Pt) komplekslerinin ilk bozunma basamaklarının DTA_{maks} değerleri göz önüne alınarak termal kararlılıkları karşılaştırıldığında Ni, Pd ve Pt merkezli kompleksler için $\text{Cd-Ni} > \text{Zn-Ni} > \text{Cu-Ni}$, $\text{Cd-Pd} > \text{Zn-Pd} > \text{Cu-Pd}$ ve $\text{Cd-Pt} > \text{Zn-Pt} > \text{Cu-Pt}$ sıralarına sahip olduğu görülmüştür. Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) merkez atomlarına sahip **10** – **18** komplekslerinin termal kararlılıkları Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) atomlarının iyon yarıçapları ile doğru orantılıdır.

Ni(II) merkez atomuna sahip **10** - **12** komplekslerinin termal kararlılıkları termal kararlılıkları **12** (325 °C) > **11** (237 °C) > **10** (96 °C) şeklinde sıralanmaktadır. Pd(II) ve Pt(II) merkez atomuna sahip **13** - **15** ve **16** - **18** komplekslerinde ise termal kararlılıkları incelendiğinde Pd(II) kompleksleri için **15** (267 °C) > **14** (262°C) > **13** (213 °C) ve Pt(II) kompleksleri için **18** (247 °C) > **17** (234 °C) > **16** (223 °C) şeklinde sıralandığı görülmüştür. Komplekslerin termal kararlılıkları iyon yarıçapları ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

Cu-M'-pymet, Zn-M'-pymet ve Cd-M'-pymet komplekslerindeki pymet ligantının bozunma basamaklarının DTA_{maks} değerleri dikkate alındığında ise **10**, **13** ve **16** komplekslerinde $\text{Cu-Pt} > \text{Cu-Pd} > \text{Cu-Ni}$, **11**, **14** ve **17** komplekslerinde $\text{Zn-Pd} > \text{Zn-Pt} > \text{Zn-Ni}$ ve **12**, **15** ve **18** komplekslerinde ise $\text{Cd-Pd} > \text{Cd-Pt} > \text{Cd-Ni}$ sıralarına sahip olduğu belirlenmiştir. Cu(II) ile elde edilen komplekslerde termal kararlılığın ikinci metal atomlarının yarıçapları (Ni atomu 149 pm, paladyum atomu 169 pm ve platin atomu 177 pm) ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde ikinci metal

atomlarının iyon yarıçapları (Ni atomu için 83 pm, Pd atomu için 100 pm ve Pt atomu için 94 pm) ile doğru orantılı oldukları belirlenmiştir.

pyet ligantı ile elde edilen Cu-Ni (**1**), Cu-Pd (**4**) ve Cu-Pt (**7**) kompleksleri ile pymet ile elde edilen Cu-Ni (**10**), Cu-Pd (**13**) ve Cu-Pt (**16**) komplekslerinin bozunma basamaklarının DTA_{maks} değerleri incelendiğinde Cu-Ni-pyet (**1**) > Cu-Ni-pymet (**10**), Cu-Pd-pyet (**4**) > Cu-Pd-pymet (**13**), Cu-Pt-pyet (**7**) > Cu-Pt-pymet (**16**) olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin ilk bozunma sıcaklıklarının ise **1** (140 °C) > **10** (62 °C), **4**(198 °C) > **13** (191 °C), **7** (198 °C) > **16** (106 °C) şeklinde sıralandığı görülmüştür. Bu verilerden Cu(II) atomu ve pyet ile elde edilen komplekslerin pymet ile elde edilen komplekslerden daha kararlı oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

pyet ligantı ile elde edilen Zn-Ni (**2**), Cd-Ni (**3**), Zn-Pd (**5**), Cd-Pd (**6**), Zn-Pt (**8**) ve Cd-Pt (**9**) kompleksleri ile pymet ile elde edilen Zn-Ni (**11**), Cd-Ni (**12**), Zn-Pd (**14**) Cd-Pd (**15**), Zn-Pt (**17**) ve Cd-Pt (**18**) komplekslerinin bozunma basamaklarının DTA_{maks} değerleri incelendiğinde Zn-Ni-pyet (**2**) < Zn-Ni-pymet (**11**), Zn-Pd-pyet (**5**) < Zn-Pd-pymet (**14**), Zn-Pt-pyet (**8**) < Zn-Pt-pymet (**17**), Cd-Ni-pyet (**3**) < Cd-Ni-pymet (**12**), Cd-Pd-pyet (**6**) < Cd-Pd-pymet (**15**), Cd-Pt-pyet (**9**) < Cd-Pt-pymet (**18**) olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin ilk bozunma sıcaklıkları ise **2** (100 °C) < **11** (129 °C), **5** (154 °C) < **14** (179 °C), **8**(143 °C) < **17** (184 °C), **3** (182 °C) < **12** (219 °C), **6** (183 °C) < **15** (212 °C) ve **9**(162 °C) < **18** (186 °C) şeklinde sıralandığı görülmüştür. Bu verilerden pymet ile elde edilen komplekslerin pyet ile elde edilen komplekslerden daha kararlı oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Ayrıca **1 - 9**, **10 - 12** komplekslerinde termal kararlılığın birinci metaller Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) şeklinde, ikinci metallerde Pt(II) > Pd(II) > Ni(II) şeklinde sıralanmaktadır. Bu durum geçiş metallerinde d orbitalleri 3d'den 5d'ye doğru genişledikçe ligant alan kararlılık enerjisi azalmasından dolayı periyodik cetvelde nikelden platine doğru gidildikçe termal kararlılıkta meydana gelen artma ligant alan kararlılık enerjisinden kaynaklanacağı şeklinde açıklanabilir (Ünlü, 2007; Yılmaz vd.,1996).

SONUÇ ve ÖNERİLER

SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı iki metalli (Cu(II), Zn(II), Cd(II) veya Ni(II), Pd(II), Pt(II)) ve 2-piridinetanol, 2-piridinmetanol nötral ligantları ile on sekiz tane yeni siyanür kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi, element ve termal analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. Farklı sentez yöntemleri kullanılmasına rağmen tek kristal olarak elde edilemeyen $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**14**) ve $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**17**) kompleksleri hariç diğer komplekslerin yapıları tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır.

Element analiz verilerinden komplekslerin kapalı formülleri $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**), $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**3**), $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**4**), $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**5**), $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**7**), $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**8**), $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**9**), $\{[\text{Cu}(\text{hmp})_2][\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**), $[[\text{Zn}_3(\text{hmp})_2(\text{pymet})_4\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})_6(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**11**), $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pymet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**12**), $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**13**), $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**14**), $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (**15**), $[\text{Cu}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**16**), $[\text{Zn}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**17**) ve $\{[\text{Cd}(\text{pymet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2\}_n$ (**18**) olarak belirlenmiştir.

Komplekslerin titreşim spektrumunda 2-piridinetanol, 2-piridinmetanol nötral ligantlarının ve siyanür ligantının karakteristik bandları, konumlarında oluşan kaymalar ve yarılmalara gözlenmiştir.

Tek kristal X-ışını kırınım tekniği çalışmaları sonucunda **1-5**, **8 - 10**, **12** ve **16** komplekslerinin triklinik sistemde, **6**, **7**, **15** ve **18** komplekslerinin monoklinik sistemde, **11**

kompleksinin ise monoklinik sistemde oldukları tespit edilmiştir. Komplekslerde birinci metal sekiz yüzlü geometriye sahipken ikinci metal kare düzlemsel geometriye sahiptir. Elde edilen komplekslerin tek kristal X-ışını analizlerinden **12** kompleksi iki boyutlu (2B) diğer kompleksler bir boyutlu (1B)' dur. pyet ligantı ile elde edilen **1 - 9** kompleksleri ile pymet ligantı ile elde edilen **13** ve **16** komplekslerinin benzer yapıda oldukları belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda **10 - 12** komplekslerinin yapılarının diğer komplekslerin yapılarından oldukça farklı olduğu görülmüştür. Toz olarak elde edilen **14** ve **17** komplekslerinin element analiz, titreşim spektroskopisi ve termal analiz sonuçlarından pyet ile elde edilen komplekslerinin yapılarına benzer yapılarda oluştuğu belirlenmiştir.

Yapıları aydınlatılan komplekslerinin en ilginç yapısal özelliği C-H...M, M... π etkileşimlerinin meydana gelmiş olmasıdır. Bu etkileşimler supramoleküler yapıların oluşmasında ve kararlılıklarında oldukça önemli bir rol oynamıştır.

Termal analiz verilerinden, komplekslerden önce nötral ligantların, arkasından anyonik siyanür ligantların bozunduğu ve analiz sonunda metal ya da metal oksitlerin kaldığı belirlenmiştir. Birinci metallerin pyet ve pymet ligantları ile elde edilen komplekslerin termal kararlılıklarının Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) şeklinde atom yarıçapları ile doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Ni(II) atomu ile pyet içeren komplekslerin termal kararlılıklarının pymet ligantı ile elde edilen Ni(II) atomlu komplekslerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Pd(II) ve Pt(II) atomlarının bulunduğu **4 - 9** komplekslerin termal kararlılığının aynı atomlarla elde edilen pymet ligantlı **13 - 18** komplekslerinden daha düşük termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

ÖNERİLER

1. Uygun tek kristalleri elde edilemeyen ve bunun sonucunda X-ışını tek kristal yapıları aydınlatılmayan **14** ve **17** komplekslerinin farklı çözücü karışımları, farklı metaller (lantanitler gibi) ve farklı yöntemler denenerek uygun tek kristalleri elde edilebilir.
2. Elde edilen komplekslerin titreşim frekansları ve geometrik parametreleri kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak elde edilebilir. Teorik ve deneysel veriler karşılaştırılabilir.
3. Paramanyetik bakır(II) atomları içeren **1, 4, 7, 10, 13** ve **16** komplekslerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri elde edilerek, komplekslerin iletkenlik özellikleri ve düşük sıcaklıkta manyetik duyarlılıkları incelenebilir.
4. Elde edilen komplekslerin katalitik özelliklere sahip olup olmadıkları belirlenerek katalizör olarak uygulanabilme durumları araştırılabilir.
5. Elde edilen komplekslerin organik alan etkili transistör ve organik LED gibi elektronik sistemler için potansiyel malzemeler olup olmayacağı araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aakeröy, C.B., Beatty, A.M., Leinen, D.S., 1998, The oxime functionality: a versatile tool for supramolecular assembly of metal-containing hydrogen-bonded architectures, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 7383-7384.
- Aakeröy, C.B., Beatty, A.M., Leinen, D.S., 1999, A versatile route to porous solids: organic–inorganic hybrid materials assembled through hydrogen bonds, *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 1815-1819.
- Altomare, A. Burla M.C., Camalli, M., Cascarano G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., Spagna, R., 1999, SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 115-119.
- Alvarez, S., López, C., Bermejo, M.J., 1984, CN stretching force constants in cyano complexes: General trends for polycyano, mixed-ligand and cyano-bridged complexes, *Transition Metal Chemistry*, 9(4): 123-126.
- Anonim, 2010, Neutron Scattering Unravels the Structure of Aromatic "pi-pi" Interactions, <https://www.london-nano.com/research-and-facilities/highlight/neutron-scattering-unravels-the-structure-of-aromatic-pi-pi-intera#sthash.T8tN0OIA.dpuf>, erişim tarihi: 14.05.2015.
- Anonim, 2015a, <http://ncmn.unl.edu/crystal/apex.shtml>, erişim tarihi: 23.07.2015.
- Anonim, 2015b, <http://www.chemie.uni-kassel.de/mmc/d-equipment.htm> erişim tarihi: 23.07.2015.
- Arjunan, V., Balamourougane, P., Govindaraja, S.T. and Mohan, S., 2012a, A comparative study on vibrational, conformational and electronic structure of 2-(hydroxymethyl)pyridine and 3-(hydroxymethyl)pyridine, *Journal of Molecular Structure*, 1018, 156-170.
- Atkins, P., 2010. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, Oxford University Press.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Aygün, M., Utlu, G., Gökçe, A.G., Akyüz, S., Özbey, S., 2005, The two-dimensional coordination polymer poly [[bis(3-methylpyridine)cadmium(II)]-tetra- μ -cyanonickel(II)], *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 61, 117-118.
- Bailey, N., Jenkins, J., Mason, R., Shaw, B., 1965, Unusual co-ordination of the palladous ion in the structure of trans-di-iodobis(dimethylphenylphosphine)palladium(II), *Chemical Communications* 11, 237-238.
- Balfour, W.J., Ristic-Petrovic, D., 1993, Spectroscopic studies on the monobromotoluenes, *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 11643-11648.
- Batten, S.R., Neville, S.M., Turner, D.R., 2009, *Coordination polymers: design, analysis and application*, Royal Society of Chemistry.
- Begum, R.A., Day, V. W., Kumar, M., Gonzalez, J., Jackson, T. A., James, K. B., 2014, M \cdots H-C interaction-Agostic or not: A comparison of phenyl-versus pyridyl-bridged transition metal dimers, *Inorganica Chimica Acta*, 417, 287-293.
- Braga, D., Grepioni, F., Tedesco, E., Biradha, K., Desiraju, G.R., 1997, Hydrogen bonding in organometallic crystals. 6. XH \cdots M hydrogen bonds and M \cdots (HX) pseudo-agostic bonds, *Organometallics*, 16, 1846-1856.
- Brammer, L., 2003, Metals and hydrogen bonds. *Dalton Translation* 16, 3145-3157.
- Brammer, L., Charnock, J. M., Goggin, P. L., Goodfellow, R. J., Orpen, A. G., Koetzle, T. F., 1991, The role of transition metal atoms as hydrogen bond acceptors: a neutron diffraction study of [NPrⁿ₄]₂[PtCl₄]·cis-[PtCl₂(NH₂Me)₂] at 20 K, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 7, 1789-1798.
- Brammer, L., Rivas, J. C. M., Atencio, R., Fang, S., Pigge, F.C., 2000a, Combining hydrogen bonds with coordination chemistry or organometallic π -arene chemistry: strategies for inorganic crystal engineering, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 21, 3855-3867.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Brammer, L., Rivas, J.C.M., Spilling, C.D., 2000b, An intramolecular N-H...Co hydrogen bond and a structure correlation study of the pathway for protonation of the $\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}^-$ anion (L= CO, PR_3), *Journal of Organometallic Chemistry*, 609, 36-43.
- Brookhart, M., Green, M.L., 1983a, Carbon-hydrogen-transition metal bonds, *Journal of organometallic chemistry*, 250, 395-408.
- Brookhart, M., Green, M.L., Parkin, G., 2007, Agostic interactions in transition metal compounds, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104, 6908-6914.
- Bulu, S., 2012, <https://sametbulu.wordpress.com/2012/11/>; erişim tarihi: 19.07.2015.
- Buser, H., Schwarzenbach, D., Petter, W., Ludi, A., 1977, The crystal structure of Prussian blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry*, 16, 2704-2710.
- Černák, J., Abboud, K. A., Chomic, J., Meisel, M. W., Orendac, vd., 2000, $\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ and $\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ (tn = 1, 3-diaminopropane): preparation, crystal structure, magnetic and spectral properties, *Inorganica chimica acta*, 311, 126-132.
- Černák, J., Kuchár, J., Stolárová, M., Kajňaková, M., Vavra, vd., 2010, Preparation, spectroscopic and magnetic characterization of $\text{Cu}(\text{cyclam})\text{M}(\text{CN})_4$ complexes exhibiting one-dimensional crystal structures (cyclam=1,4,8,11-tetraazacyclo-tetradecane, M = Ni, Pd, Pt), *Transition Metal Chemistry*, 35, 737-744.
- Černák, J., Lipkowski, J., Cizmar, E., Orendacova, A., Orendac, M., vd., 2003, Magneto-structural correlations in one-dimensional $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$: magnetic properties and redetermination of the crystal structure at two temperatures. *Solid State Sciences*, 5, 579-585
- Černák, J., Skorsepa, J., Abboud, K.A., Meisel, M.W., Orendac, vd., 2001, Preparation, crystal structure and magnetic properties of $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, *Inorganica Chimica Acta*, 326, 3-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Clot, E., Eisenstein, O., 2004, Agostic interactions from a computational perspective: one name, many interpretations, principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry II. Springer, pp. 1-36.
- Çetinkaya, F., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Büyükgüngör, O., 2013, Two dimensional heteropolynuclear Zn(II) and Cd(II)-tetracyanopalladate(II) complexes with the 1-ethylimidazole ligand exhibiting C-H... Pd interactions, Polyhedron, 55, 10-17.
- Dede, S., 2014, Disiyanidoaltın(I) İçeren Yeni Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktiviteleri, Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, s 151.
- Desiraju, G.R., 2003, Crystal design: structure and function, Wiley, 408 p.
- Dunbar, K., Heintz, R.A., 1997, Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives, Progress in Inorganic Chemistry, 45, 283-392.
- Dunlop-Brière, A., 2014, Structure and properties of some α -, β - and γ -agostic alkyl-titanocene complexes, Ph. D. thesis, Queen's University, 260 p.
- Durlu, T., 1992, Katihal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara.
- Entley, W.R., Treadway, C.R., Girolami, G.S., 1995, Molecular magnets constructed from cyanometalate building blocks, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 273, 153-166.
- Erkuş, B., 2010, 4,4'- Azopiridin-1,1'- dioksitin aprotik organik çözücülerde çözünebilir türevlerinden sentezi, Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi, s. 68.
- Escorihuela, I., Falvello, L.R., Tomas, M., 2001, An extremely bent cyanide bridge in crystals of $[(CN)_3Pt(\mu-CN)Cu(NH_3)_4]$. Influence of electrostatic forces on the nature and geometry of bridging cyanides in the solid state, Inorganic Chemistry, 40, 636-640.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Fairhurst, S., Henderson, R., Hughes, D., Ibrahim, S., Pickett, C., 1995, An intramolecular W–H=OC hydrogen bond? Electrosynthesis and X-ray crystallographic structure of $[\text{WH}_3(\eta^1\text{-OCOMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$. *Journal of Chemistry Society, Chemical Communications*, 15, 1569-1570.
- Falvello, L.R., Garde, R., Tomas, M., 2000, Synthesis and crystal structure of the 2-D polymer $\{\text{Cu}(\text{bipy})\text{Pt}(\text{CN})_4\}_\infty$ and its relationship to the tetranuclear compound $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Cluster Science*, 11, 125-133.
- Falvello, L.R., Tomas, M., 1999, $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: the first synthesis and crystal structure of a discrete heterometallic square cyano-bridged compound with terminal cyano ligands, *Chemical Communication*, 3, 273-274.
- Farrugia, L.J., 1997, ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565-565.
- Fleck, M., Bohatý, L., 2009, Syntheses, crystal structures and an overview of alkali metal maleates, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 64, 517-524.
- Frisch, M.J., Schlegel, G.W.T., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.A., vd., 2003. *Gaussian 03W*, Revision D.05, Version 6.1, Pittsburgh.
- Galstyan, A., 2010, Discrete supramolecular metal complexes: Synthesis, structures, host-guest chemistry with anions, and DNA binding properties, Ph. D. thesis, Universität Dortmund, 196 p.
- Gilli, P., Bertolasi, V., Ferretti, V., Gilli, G., 1994, Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the $\text{OH}\cdots\text{O}$ system by crystal structure correlation methods, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 909-915.
- Gilli, P., Bertolasi, V., Ferretti, V., Gilli, G., 2000, Evidence for intramolecular N-H \cdots O resonance-assisted hydrogen bonding in β -enaminones and related heterodienes. a combined crystal-structural, ir and nmr spectroscopic, and quantum-mechanical investigation. *Journal of the American Chemical Society*, 122(42): 10405-10417.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- González-Montiel, S., Martínez-Otero, D., Andrade-López, N., Alvarado-Rodríguez, J. G., Carmona-Pichardo, M., vd., 2015, Experimental and theoretical studies of C-H... M interactions in palladium and platinum complexes derived from 1,2-bis-(2-hydroxymethylphenylthio)ethane, *Polyhedron*, 87, 181-193.
- Gör, K., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Büyükgüngör, O., 2014, Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties of cyano-bridged two-dimensional coordination polymers with 3-methylpyridazine, *Inorganica Chimica Acta*, 414, 15-20.
- Grabowski, S.J., 2007, π -H...O Hydrogen bonds: Multicenter covalent π -h interaction acts as the proton-donating system, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, 13537-13543.
- Green, J.C., Green, M.L., Parkin, G., 2012, The occurrence and representation of three-centre two-electron bonds in covalent inorganic compounds, *Chemical Communications*, 48, 11481-11503.
- Grubbs, R.H., Coates, G.W., 1996, α -Agostic interactions and olefin insertion in metallocene polymerization catalysts. *Accounts of chemical research*, 29, 85-93.
- Gülcan M., 2012, Anorganik kimyada spektroskopik yöntemler, Van, Yüzüncü Yıl Üniveristesi.
- Gündüz, T., 1998, Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Gündüz, T., 1999, İnrümentel analiz, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Hanko, J., Orendac, M., Kuchar, J., Zak, Z., Černák, J., vd., 2007, Hydrogen bonds mediated magnetism in $\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, *Solid State Communications*, 142, 128-131.
- Hawley, G.G., Lewis, R.J., 1997, Hawley's condensed chemical dictionary, Van Nostrand Reinhold.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hermansson, K., Tellgren, R., Lehmann, M.S., 1983, Neutron diffraction studies of potassium hydrogen diformate, $\text{KH}(\text{HCOO})_2$, at 120 and 295 K. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 39, 1507-1510.
- Hofmann, K., Küspert, F., 1897, Verbindungen von kohlen wasserstoffen mit metal falzen, *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 15, 204-207.
- Hoskins, B., Robson, R., 1990, Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ and CuI [4, 4', 4'', 4'''-tetracyanotetraphenylmethane] $\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 1546-1554.
- Husain, A., Nami, S.A., Singh, S.P., Oves, M., Siddiqi, K., 2011, Anagostic interactions, revisiting the crystal structure of nickel dithiocarbamate complex and its antibacterial and antifungal studies, *Polyhedron*, 30, 33-40.
- Hussain, M.S., Schlemper, E.O., 1982, Crystal structure of hydrogenbis (pyridine N-oxide)tetrachloroaurate-(III), revealing a short hydrogen bond, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 4, 751-755.
- Huynh, H.V., Wong, L.R., Ng, P.S., 2008, Anagostic interactions and catalytic activities of sterically bulky benzannulated N-heterocyclic carbene complexes of nickel(II). *Organometallics*, 27, 2231-2237.
- Jana, A. D., Saha, R., Ghosh, A. K., Manna, S., Ribas, J., Ray Chaudhuri, N., 2009, Role of weak interactions in controlling the topology of coordination polymeric chains in $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ bridged Cu(II) complexes: Syntheses, crystal structure and magnetic studies, *Polyhedron*, 28, 3065-3077.
- Janiak, C., 2003, Engineering coordination polymers towards applications, *Dalton Transactions*, 14, 2781-2804.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Jiong, R., 2007, A theoretical study of C-H... X (X= O, N, S, P and π) interactions, Ph. D. thesis, National University Of Singapore, 215 p.
- Jones, A., 2012, Towards high throughput single crystal neutron diffraction of hydrogen bonded molecular complexes, Ph. D. thesis, University of Bath, 268 p.
- Jones, L.H., 1971, Inorganic vibration spectroscopy, Marcel Dekker, 129 p.
- Karaağaç, D., 2013, Bazı geçiş metalleri ile siyanür komplekslerinin sentezi, spektroskopik, termal ve yapısal özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 35-40 s.
- Karaağaç, D., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Hökelek, T., Dal, H., 2012, Synthesis and crystal structure of cyano-bridged three dimensional polyheteronuclear complex, Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials, 227, 639-645.
- Karadağ, A., Paşaoğlu, H., Kaştaş, G., Büyükgüngör, O., 2005, Synthesis, IR spectrum, thermal behaviour and crystal structure of a novel one-dimensional cyano-bridged zinc(II)/nickel(II) complex, Zeitschrift für Kristallographie/International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials, 220, 74-78.
- Karadağ, A., Şenocak, A., Önal, İ., Yerli, Y., Şahin, E., Başaran, A. C., 2009, Preparation, structural, magnetic and thermal properties of two heterobimetallic cyano-bridged nickel(II)-copper(II)/platinum(II) coordination polymers, Inorganica Chimica Acta, 362, 2299-2304.
- Karadağ, A., Şenocak, A., Yerli, Y., Şahin, E., Topkaya, R., 2012, Complexes Containing N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine with tetracyanometallate (II): synthesis, IR spectra, thermal behavior, crystal structure, magnetic properties and catalysis, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 22, 369-378.
- Keggin, J., Miles, F., 1936, Structures and formulae of the prussian blues and related compounds, Nature, 137, 577-578.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kocanova, I., Kuchar, J., Orendac, M., Cernak, J., 2010, Cu-Ni heterobimetallic compounds, Part 2: Study of the system Cu(II)-bpy-[Ni(CN)₄]₂-(bpy), Polyhedron, 29, 3372-3379.
- Koç, M., 2012, Sol-jel yöntemiyle elde edilen alüminyum, antimon ve bakır katkılı nano tanecikli TiO₂ ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, 86 s.
- Kuchár, J., Miklošová, M., Černák, J., Falvello, L., 2014, Tetracyanidopalladates of Cu(II) with 2-aminoethylpyridines as blocking ligands: The role of the 2-aminoethyl arm position on the pyridine ring, Journal of Molecular Structure, 1072, 94-102.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ., Büyükgüngör, O., 2008, Syntheses, spectral and thermal analyses of heteronuclear aqua(2-methylpyrazine)metal(II) complexes with tetracyanonickelate ion and crystal structure of supramolecular [Cd(H₂O)(2mpz)Ni(μ-CN)₄]_n complex, Structural Chemistry, 19, 879-888.
- Kürkçüoğlu, G.S., Hökelek, T., Yeşilel, O.Z., Aksay, S., 2008a, Synthesis, IR spectrum, thermal property and crystal structure of cyano-bridged heteronuclear polymeric complex, [Cd(teta)Ni(μ-CN)₂(CN)₂]₂·2H₂O, Structural Chemistry, 19, 493-499.
- Kürkçüoğlu, G.S., Karaağaç, D., Yeşilel, O.Z., Taş, M., 2012, Synthesis, spectroscopic and structural properties of heteropolynuclear cyano-bridged complexes, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 22, 1-8.
- Kürkçüoğlu, G.S., Kavlak, İ., Çaylı, İ., 2010, Infrared and Raman spectroscopic studies of 2-methylpyrazine metal(II) tetracyanonickelate benzene clathrates: [M(H₂O)(2mpz)Ni(CN)₄]_n·C₆H₆ (M = Mn or Cd), Spectroscopy Letters, 43, 5-15.
- Kürkçüoğlu, G.S., Sayın, E., Gör, K., Arslan, T., Büyükgüngör, O., 2014, CH...Ni interactions and cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes studied by vibrational spectroscopy and quantum chemistry calculations, Vibrational Spectroscopy, 75, 105-114.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Aksel, M., Büyükgüngör, O., 2015, Hetero-octanuclear cubane-like and one-dimensional cyano complexes with the N, N-dimethylethylenediamine ligand, *Polyhedron*, 85, 720-726.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Çaylı, İ., Büyükgüngör, O., 2011a, A novel cyano-bridged heteronuclear complex exhibiting C-H \cdots Ni close interaction: $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$, *Journal of Molecular Structure*, 994, 39-43.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Çaylı, İ., Büyükgüngör, O., 2011b, One- and two-dimensional cadmium(II) tetracyanonickelate(II) coordination polymers with imidazole and 2-methylimidazole ligands, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 21, 306-315.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ., Büyükgüngör, O., 2009, Nickel(II) $\cdots\pi$ interaction in $[\text{M}(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (M = Zn(II) and Cd(II), ampy = 2-aminomethylpyridine): Syntheses, vibrational spectroscopy, thermal analyses and crystal structures of cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes, *Journal of Molecular Structure*, 920, 220-226.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ., Büyükgüngör, O., 2009a, Hetero-Metallic coordination polymers: syntheses, vibrational spectra, thermal analyses and crystal structures of trans- $[\text{M}(\text{N-Meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (M=Cu(II), Zn(II) and Cd(II)), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 19, 539-548.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ., Kurtaran, S., Büyükgüngör, O., 2009b, Synthesis, characterization and crystal structure of a novel three-dimensional supramolecular framework containing Ni $\cdots\pi$ interaction heteronuclear complex: $\{[\text{Cu}(4(5)\text{-Meim})_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 19, 314-321.
- La Placa, S.J., Ibers, J.A., 1965, A five-coordinated d^6 complex: Structure of dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium(II), *Inorganic Chemistry*, 4, 778-783.
- Lagowski, J.J., 1997b, *Macmillan encyclopedia of chemistry*, 2. Macmillan Reference USA.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Lah, N., Leban, I., Clérac, R., 2006, The assembly of dinuclear alkoxido-bridged copper halide complexes of pyridine alcohols to form tetranuclear and polynuclear compounds: synthesis, structure, and magnetic properties, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 23, 4888-4894.
- Lecren, L., Li, Y. G., Wernsdorfer, W., Roubeau, O., Miyasaka, H., Clérac, R., 2005, $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$: A new single-molecule magnet with the highest blocking temperature in the Mn_4/hmp family of compounds, *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 626-630.
- Lehn, J.-M., 1995, *Supramolecular chemistry*, 1. Vch, Weinheim.
- Lewis, J.C., Wu, J., Bergman, R.G., Ellman, J.A., 2005, Preagostic Rh-H interactions and CH bond functionalization: A combined experimental and theoretical investigation of rhodium(I) phosphinite complexes, *Organometallics*, 24, 5737-5746.
- Li, C., Peng, Y., Wang, S., Zhang, X., Li, Y., Dou, J., Li, D., 2011, pH-and metal-dependent structural diversity from mononuclear to two-dimensional polymers based on a flexible tricarboxylate ligand, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1581-1590.
- Li, X., Cao, R., Guo, Z., Wang, Y., Zhu, X., 2006, In situ synthesis of a three-dimensional supramolecular architecture from modified flexible ligand, *Journal of Molecular Structure*, 798, 64-68.
- Ludi, A., Güdel, H.U., 1973, *Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides*, *Inorganic Chemistry*, Springer, 1-21.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., and Streek, J., 2006, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457.
- Mashima, K., Nakamura, A., 1992, Agostic interaction in early transition metal alkyls and their role in catalytic activity for olefin polymerizations, *Journal of Organometallic Chemistry*, 428, 49-58.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Mathieson, J.S., 2011, Probing the self assembly, reactivity and structure of supramolecular architectures using high resolution mass spectrometry, Ph.D thesis, University of Glasgow, p. 206.
- Mathieu, J.-P., Cornevin, S., Pd, P., Fe, G., Rh, I., 1939, Recherches sur les complexes de werner spectres raman de complexes tétracoordinés et hexacoordinés i.-chlorure, cyanures et nitrites, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique: 271.
- McCullough, R., Jones, L. and Crosby, G., 1960, An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate(II) ion in a crystal lattice, Spectrochimica Acta, 16, 929-944.
- Nakamoto, K., 1978, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley Online Library.
- Nakamoto, K., 1986, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley Online Library.
- Nakamoto, K., 2009, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B., Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry, John Wiley.
- Novoa, J.J., Mota, F., 2000, The C–H... π bonds: strength, identification, and hydrogen-bonded nature: a theoretical study, Chemical Physics Letters, 318, 345-354.
- Ohba, M., Okawa, H., 2000, Synthesis and magnetism of multi-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies, Coordination Chemistry Reviews, 198, 313-328.
- Orendáčová, A., Černák, J., Feher, A., Signore, P. J. C., Meisel, M. W., vd., 1995, Thermodynamic and magnetic properties of the $S = 1$ Heisenberg chain $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$: experiments and theory, Physical Review B, 52, 3435.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Ölmez, H., Yılmaz, V.T., 2010, Anorganik Kimya Temel Kavramlar. Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Limited Şti., Bursa, 516 s.

Özpozan, T., 1996, Titreşim spektroskopisi, Kayseri, Erciyes Üniversitesi.

Öztürk, İ. İ., 2006, Taneciklerarası Etkileşimler, Namık Kemal Üniversitesi.

Paharova, J., Cernak, J., Boca, R., Zak, Z., 2003, Preparation, structure and magnetic properties of two tetracyanonickellates: one-dimensional Ni(dien)(mea)Ni(CN)₄ and ionic [Ni(aepn)₂][Ni(CN)₄] · H₂O, *Inorganica Chimica Acta*, 346, 25-31

Parker, S.P., 1997, McGraw-Hill dictionary of earth science, McGraw-Hill Companies.

Parlak, C., 2009, 1-fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, 140 s.

Pauling, L., 1928, The shared-electron chemical bond, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 14, 359.

Pilkington, M., Decurtins, S., 2003, High nuclearity clusters: clusters and aggregates with paramagnetic centers: cyano and oxalato bridged systems, *ChemInform*, 7, 177-229.

Pilkington, M., Decurtins, S., 2004, In *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, 7 Oxford, Elsevier.

Pimentel, G.C., McClellan, A.L., 1960, *The hydrogen bond*, San Francisco-London.

Potočník, I., Vavra, M., 2010, Low-Dimensional Compounds Containing Cyanido Groups. XX. Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Polymeric 1, 10-Phenanthroline-N, N'-Copper(II) Tetracyanidoplatinate(II), *Journal of Chemical Crystallography*, 40, 993-996.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Potočňák, I., Vavra, M., Čížmár, E., Tibenská, K., Orendáčová, vd., 2006, Low-dimensional compounds containing cyano groups. XIV. Crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of $[\text{CuL}_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ complexes (L= ethylenediamine or N, N-dimethylethylenediamine), *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 1965-1976.
- Powell, H.M., Rayner, J.H., 1949, Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex, *Nature*, 163, 566-567.
- Rajput, G., Singh, V., Gupta, A. N., Yadav, M. K., Kumar, V., vd., 2013, Unusual C–H \cdots Ni anagostic interactions in new homoleptic Ni(II) dithio complexes, *Crystal Engineering Communication*, 15, 4676-4683.
- Raman, C.V., 1928. A new radiatio, *Indian Journal of Physics*, 2, 387-398.
- Rao, C., 1963. *Chemical Applications of IR spectroscopy*. Acad. Press, London, New York, 8, 590.
- Robin, A., 2005, Structural diversity of Cu(I), Ag(I) and Cu(II) coordination polymers with the ligand ethanediybis(isonicotinate), Ph. D. thesis, University of Basel, p. 248.
- Roder, J.C., Meyer, F., Kaifer, E., Pritzkow, H., 2004, Pyrazolate-based dinucleating ligands in L_2M_2 scaffolds: Effects of bulky substituents and coligands on structures and M \cdots H-C interactions, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 8, 1646-1660.
- Sajan, D. Binoy, J., Pradeep, B., Krishna, K. V., Kartha, V. B. vd., 2004, NIR-FT Raman and infrared spectra and ab initio computations of glycinium oxalate, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 173-180.
- Scherer, W., McGrady, G.S., 2004, Agostic interactions in d^0 metal alkyl complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 1782-1806.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Schuster, P., Zundel, G., Sandorfy, C., 1976, Hydrogen bond; recent developments in theory and experiments, Hydrogen bond; recent developments in theory and experiments, North-Holland Publishing Company.
- Sharpe, A.G., 1976, The chemistry of cyano complexes of the transition metals, Academic Press, London.
- Sheldrick, G.M., 1997, SHELXS-97 and SHELXL97, University of Göttingen, Germany.
- Shriver, D., 1966, The ambident nature of cyanide, structure and bonding. Springer, 32-58 p.
- Silberberg, M.S., 2006, Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, McGraw-Hill: New York.
- Skoog, D.A., Koller, F.J., Nieman, T.A., 1998, Enstrümental analizin ilkeleri, Bilim yayıncılık, İstanbul.
- Smekal, Z., Cisarova, I., Mrozinski, J., 2001, Cyano-bridged bimetallic complexes of copper(II) with tetracyanonickelate(II) crystal structure of $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Ni}(\text{CN})_4]$, Polyhedron, 20, 3301-3306.
- Smékal, Z., Trávníček, Z., Mroziński, J., Marek, J.R., 2003, Synthesis, structure and magnetic properties of a trinuclear cyano-bridged complex $[\text{Cu}(\text{bappz})(\mu\text{-NC})\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bappz})](\text{ClO}_4)_2$ {bappz= 1, 4-bis(3-aminopropyl) piperazine}, Inorganic Chemistry Communications, 6, 1395-1399.
- Smith, E., Dent, G., 2013, Modern Raman spectroscopy: a practical approach, John Wiley & Sons.
- Socrates, G., 2004, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Table and Charts, John Wiley & Sons , Chichester.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Solomons, T., 2002, Organic Chemistry, Pasific Lutheran University, 968.

Spicer, C.W., Lovitt, C.F., Girolami, G.S., 2012, Nonagostic M··H-C interactions. Synthesis, characterization, and DFT study of the titanium amide $Ti_2Cl_6 [N(t-Bu)_2]_2$, Organometallics, 31, 4894-4903.

Steiner, T., 2002, The hydrogen bond in the solid state, Angewandte Chemie International Edition, 41, 48-76.

Sweeny, D., Nakagawa, I., Mizushima, S.I., Quagliano, J., 1956, Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. VIII. normal vibrations of tetracyanoplatinate(II) ion, Journal of the American Chemical Society, 78, 889-892.

Şenocak, A., Karadağ, A., Yerli, Y., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Şahin, E., 2013, Synthesis, crystal structures, magnetic properties and Suzuki and Heck coupling catalytic activities of new coordination polymers containing tetracyanopalladate (II) anions, Polyhedron, 49, 50-60.

Takahashi, O., Kohno, Y., Saito, K., 2003, Molecular orbital calculations of the substituent effect on intermolecular CH/ π interaction in $C_2H_3X-C_6H_6$ complexes (X= H, F, Cl, Br, and OH), Chemical Physics Letters, 378, 509-515.

Tamer, Ö., Sarıboğa, B., Uçar, İ., 2012, A combined crystallographic, spectroscopic, antimicrobial, and computational study of novel dipicolinate copper(II) complex with 2-(2-hydroxyethyl)pyridine, Structural Chemistry, 23, 659-670.

Uçar, İ., 2007, Bazı skuarat komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının analizi, spektroskopik ve voltametrik özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniveristesi, 185 s.

Ünal, A., Şentürk, Ş., Şenyel, M., 2011, FT-Raman spectroscopic spectra on 3-phenylpropylamine inclusion compounds, Journal of Raman Spectroscopy, 42, 558-562.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Uslu, İ., Kristaller ve X-ışını Kırınım Yöntemi, https://www.academia.edu/1748058/Kristaller_ve_X-ışını_kırınım_yöntemi, erişim tarihi: 19.07.2015.
- Uyanık, C., 2011, X- Işımları Kristografisi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 141 s.
- Ünlü, F., 2007, Geçiş metali-fosfin komplekslerinin termal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, 78 s.
- Varsányi, G., 1974, Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives, 1. Halsted Press.
- Vavra, M., Potočník, I., Dušek, M., 2014, Low-dimensional compounds containing cyanido groups. XXIV. Crystal structure, spectroscopic and thermal properties of two Cu(II) tetracyanidoplatinate complexes with tetradentate N-donor ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 409, 441- 448.
- Vavra, M., Potočník, I., Dušek, M., Čižmár, E., Ozerov, vd., 2015, Low-dimensional compounds containing cyanido groups. XXVIII. Crystal structure, spectroscopic and magnetic properties of two copper(II) tetracyanidoplatinate complexes with 1, 2-diaminopropane, *Journal of Solid State Chemistry*, 225, 202-208.
- Verdaguer, M., Bleuzen, A., Marvaud, V., Vaissermann, J., Seuleiman, M., vd., 1999, Molecules to build solids: high T_c molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry, *Coordination Chemistry Reviews*, 192, 1023-1047.
- Vitoria, P., Beitia, J.I., Gutierrez-Zorrilla, J.M., Saiz, E.R., Luque, A., vd., 2002, Tetracyanometalates of Ni, Pd, and Pt with cyclic diquaternary cations of 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline. A vibrational, crystallographic, and theoretical study of intermolecular weak interactions, *Inorganic Chemistry*, 41, 4396-4404.
- Wang, X.F., Andrews, L., 2006, Infrared spectra of M(OH)_{1,2,3} (M = Mn, Fe, Co, Ni) molecules in solid argon and the character of first row transition metal hydroxide bonding, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 10035-10045.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ward, M.D., 2005, Design of crystalline molecular networks with charge-assisted hydrogen bonds, *Chemical Communications* 47, 5838-5842.
- Xu, H.-H., Tao, X., Li, Y.-Q., Shen, Y.-Z., Wei, Y.-H., 2011, Bis [-N, N'-bis (quinolin-8-yl) pyridine-2, 6-dicarboxamido]dizinc(II) dichloromethane disolvate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 67, m93-m95.
- Yao, W., Eisenstein, O., Crabtree, R.H., 1997, Interactions between C-H and N-H bonds and d^8 square planar metal complexes: hydrogen bonded or agostic?, *Inorganica Chimica Acta*, 254, 105-111.
- Yılmaz, V.T., Güney, S., Andaç, O., Harrison, W.T., 2002, Different coordination modes of saccharin in the metal complexes with 2-pyridylmethanol: synthesis, spectroscopic, thermal and structural characterization, *Polyhedron*, 21, 2393-2402.
- Yılmaz, V. T., İçbudak, H., 1996, Thermal decomposition characteristics of ammonium hexachlorometallate(IV) complex salts of platinum metals. *Thermochimica Acta*, 276, 115-122.
- Zeren, M.A., 1998. *Atomlar Moleküller*, Birsen Yayınevi, 566 s.
- Zhan, S. Z., Guo, D., Zhang, X. Y., Du, C. X., Zhu, Y., Yang, R. N. 2000, The design, assembly, properties and crystal structure of one-dimensional polymeric cyanide-bridged nickel(II)/nickel(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 298, 57-62.
- Zhang, H.X., Tong, Y.X., Chen, Z.N., Yu, K.B., Kang, B.S., 2000, Cyano-bridged extended heteronuclear supramolecular architectures with hexacyanoferrates(II) as building blocks, *Journal of Organometallic Chemistry*, 598, 63-70.
- Zhang, R.-F., Zhao, B., Wang, H.-S., Cheng, P., 2007, Two novel 2-D homometallic cyano-bridged complexes: Synthesis, structures and fluorescent properties, *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 1226-1228.

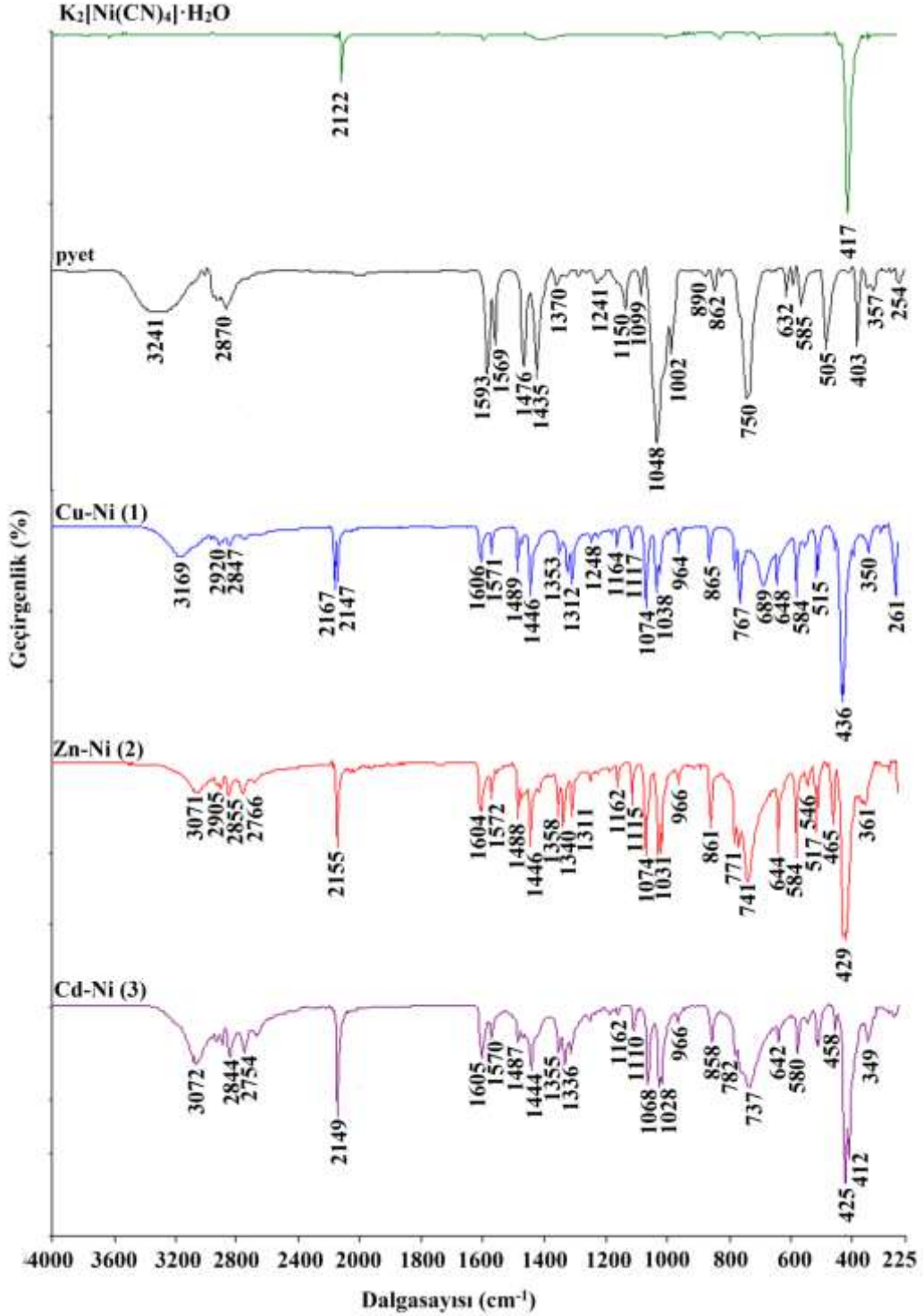
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Zhang, Y., Lewis, J.C., Bergman, R.G., Ellman, J.A., Oldfield, E., 2006, NMR Shifts, orbitals, and $M \cdots HX$ bonding in d^8 square planar metal complexes, *Organometallics*, 25, 3515-3519.

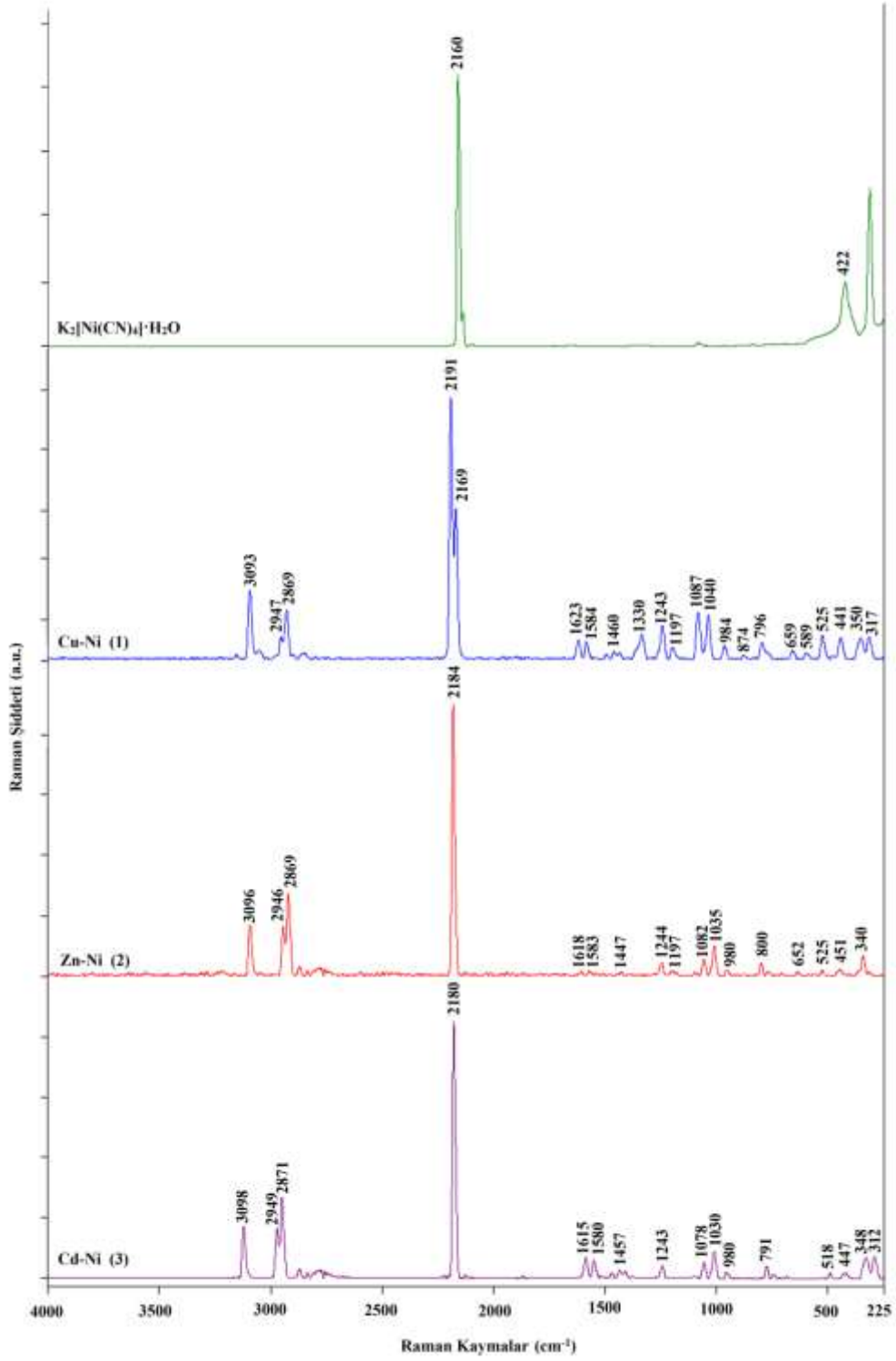
Zhao, Y., Li, K., Li, J., 2010, Review. Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65, 976-998.

Zuo, M., Wang, H., Xu, J., Zhu, L., Cui, S., 2015, Crystal structure of poly[(2,2'-bipyridine- κ^2N,N')tetrakis(μ -cyanido- $\kappa^2N:C$)dinickel(II)], *Acta Crystallographica Section E*, 71, 709-711.

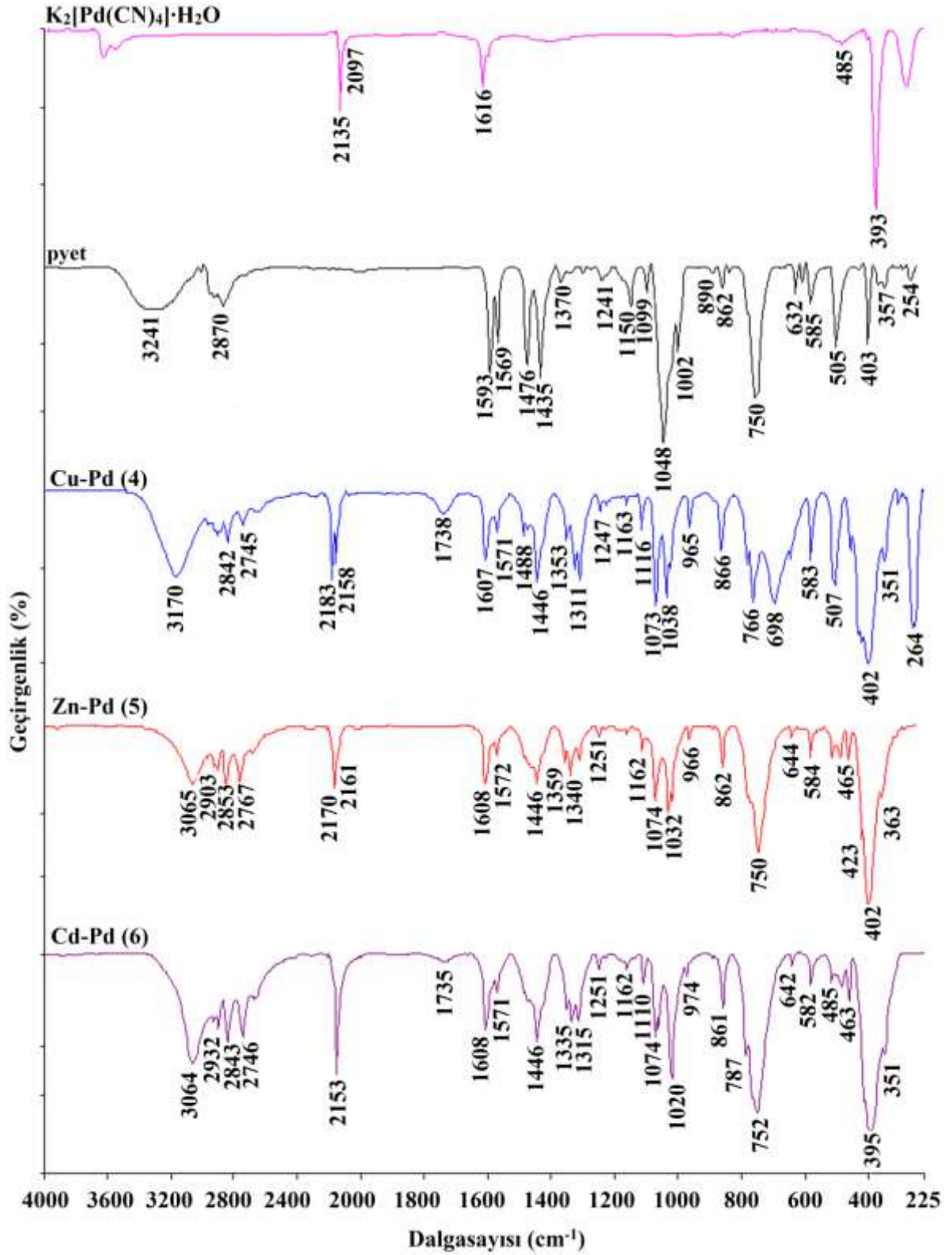
Ek Açıklamalar-A. 1-18 Komplekslerinin kırmızı altı ve Raman Spektrumları



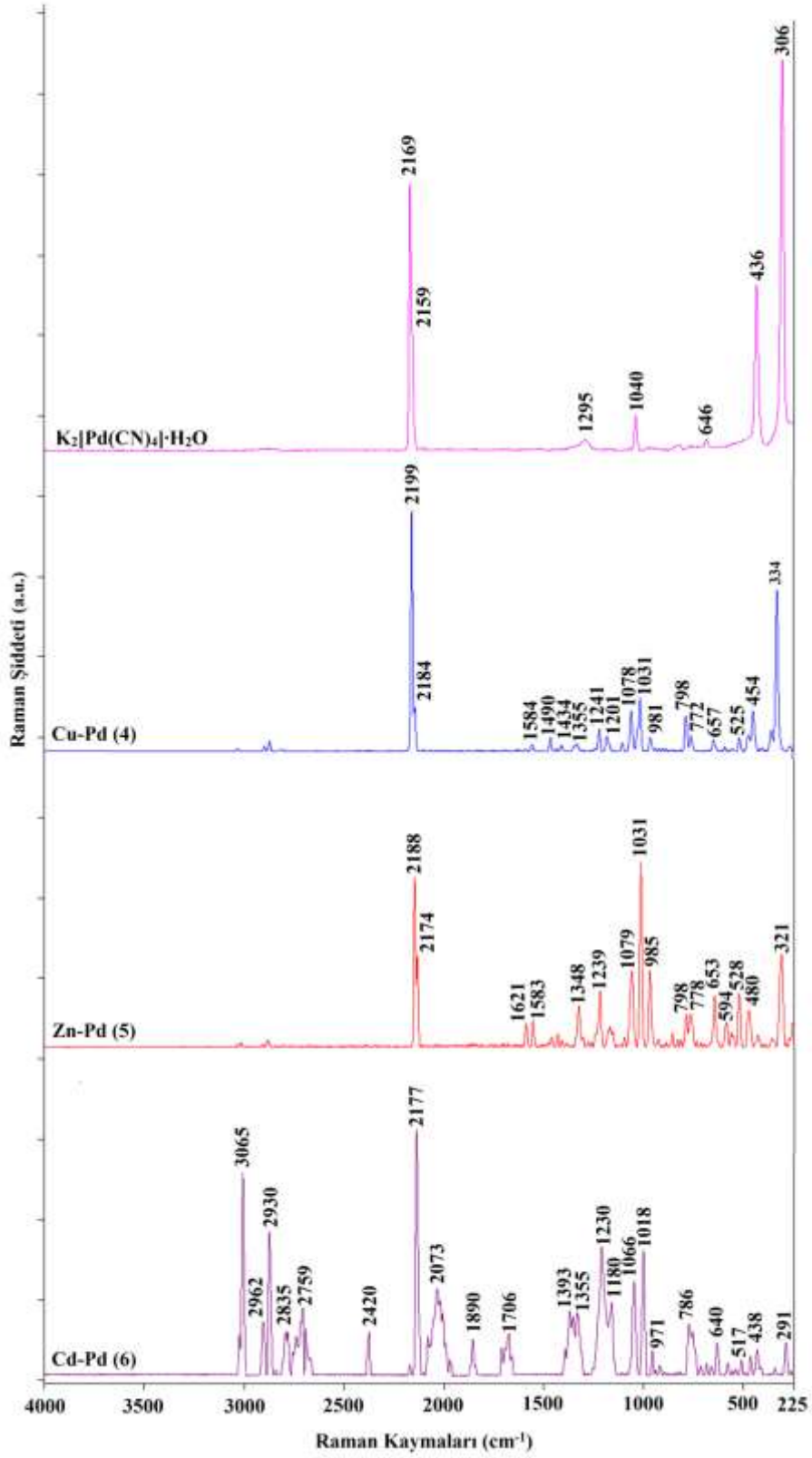
Şekil A.1. K₂[Ni(CN)₄]·H₂O, 2-piridinetanol ve 1-3 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.



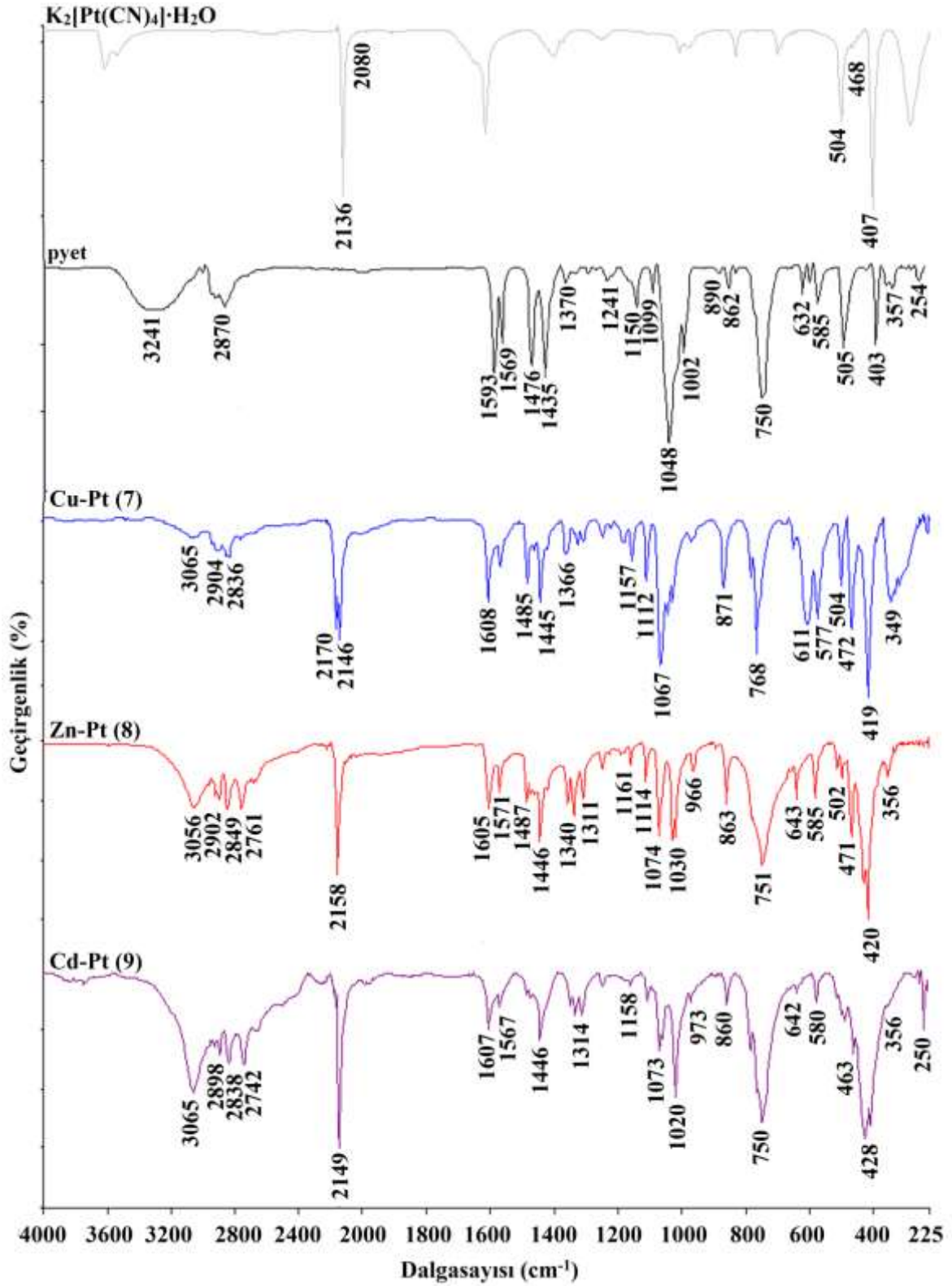
Şekil A.2. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 1-3 komplekslerinin Raman spektrumları.



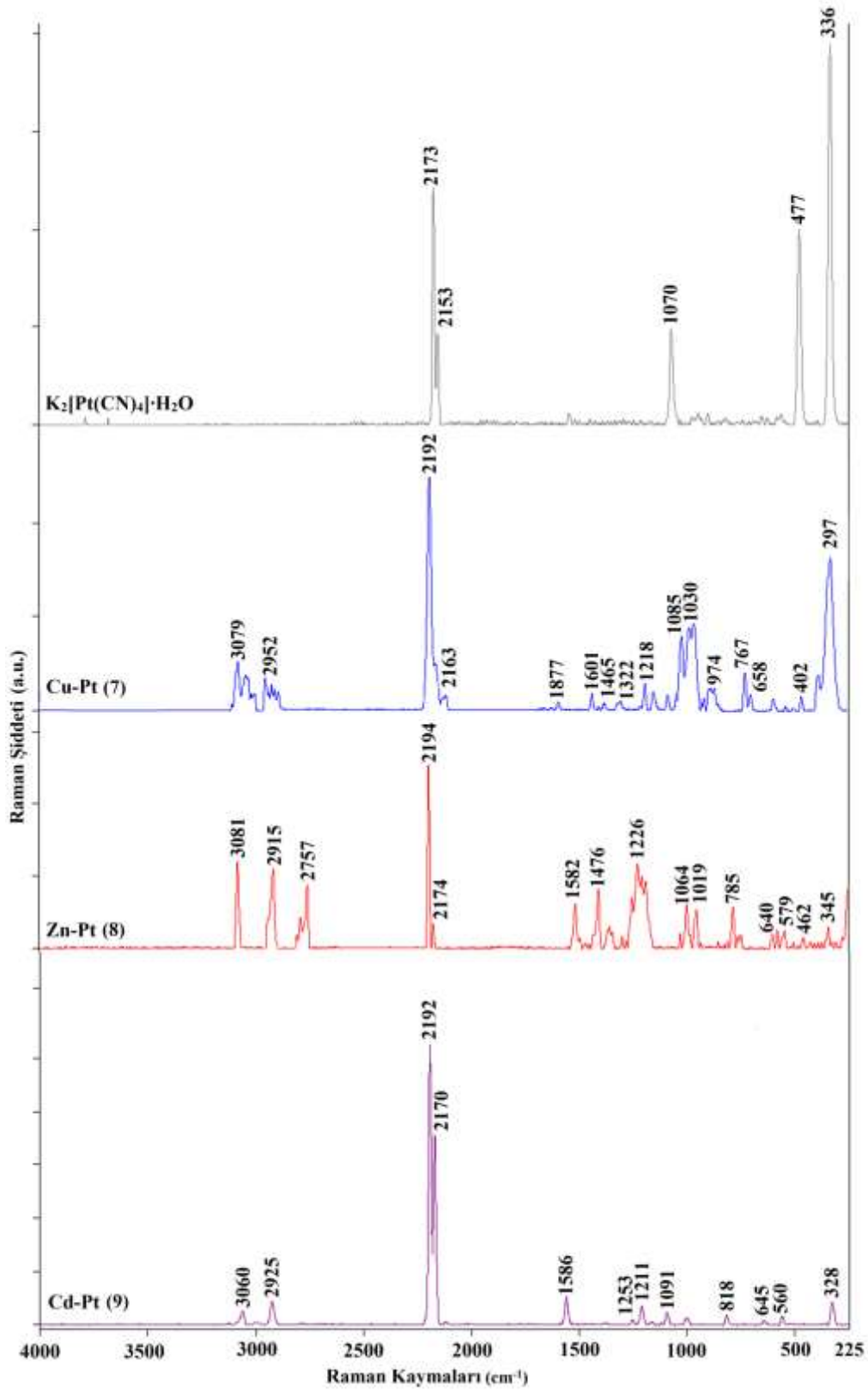
Şekil A.3. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2-piridinetanol ve 4-6 komplekslerinin kızılötesi spektrumları.



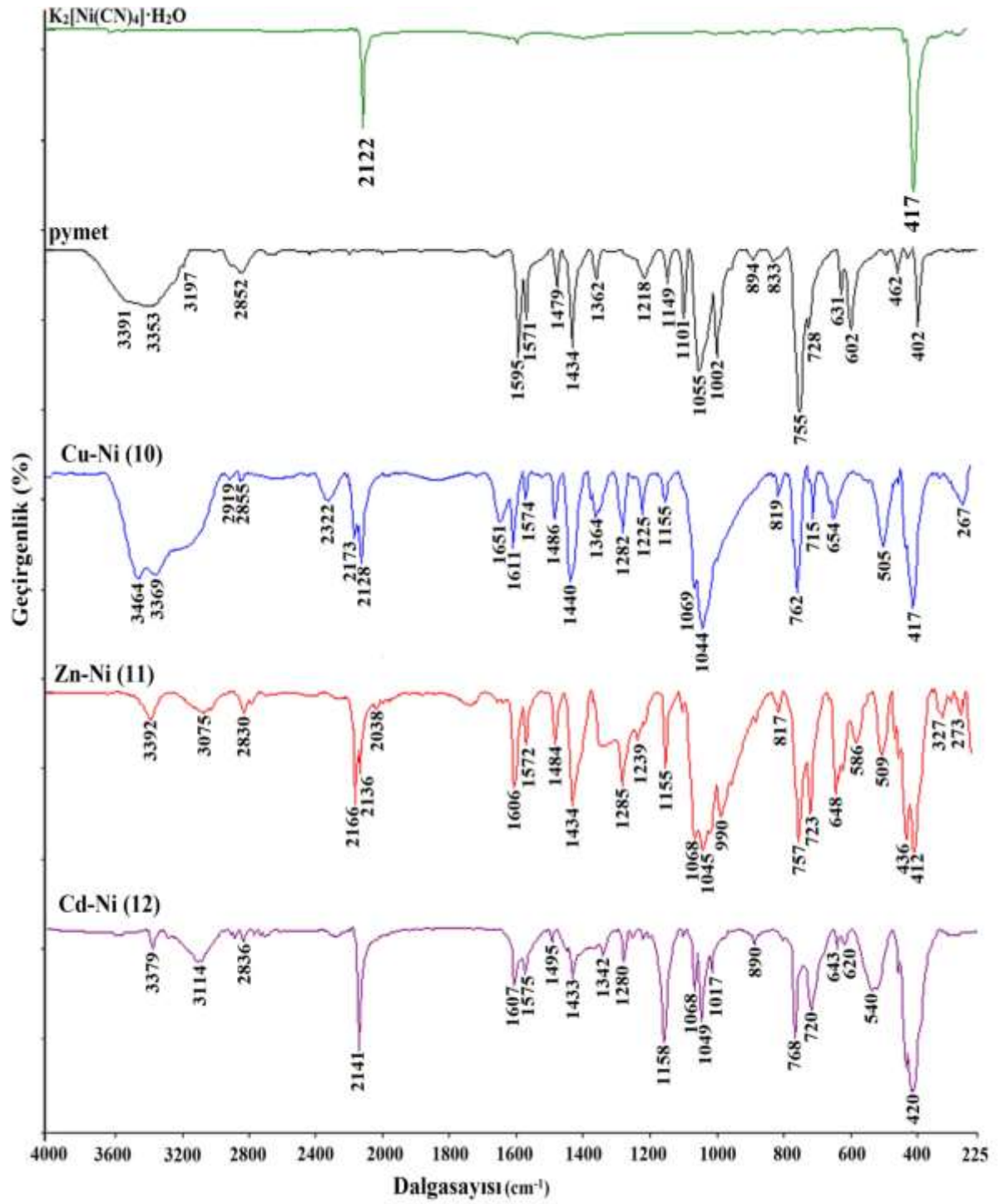
Şekil A.4. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 4-6 komplekslerinin Raman spektrumları.



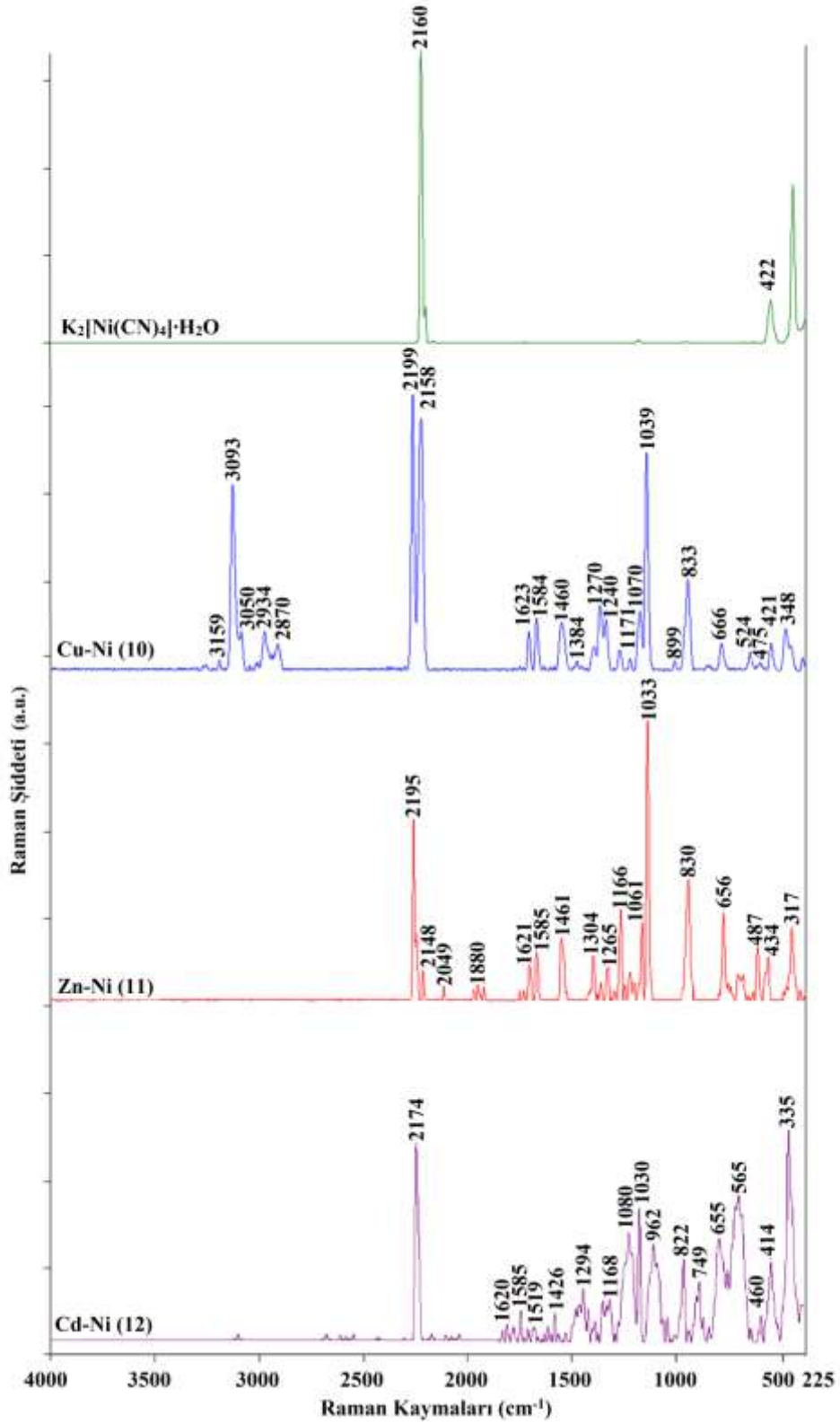
Şekil A.5. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2-piridinetanol ve 7-9 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.



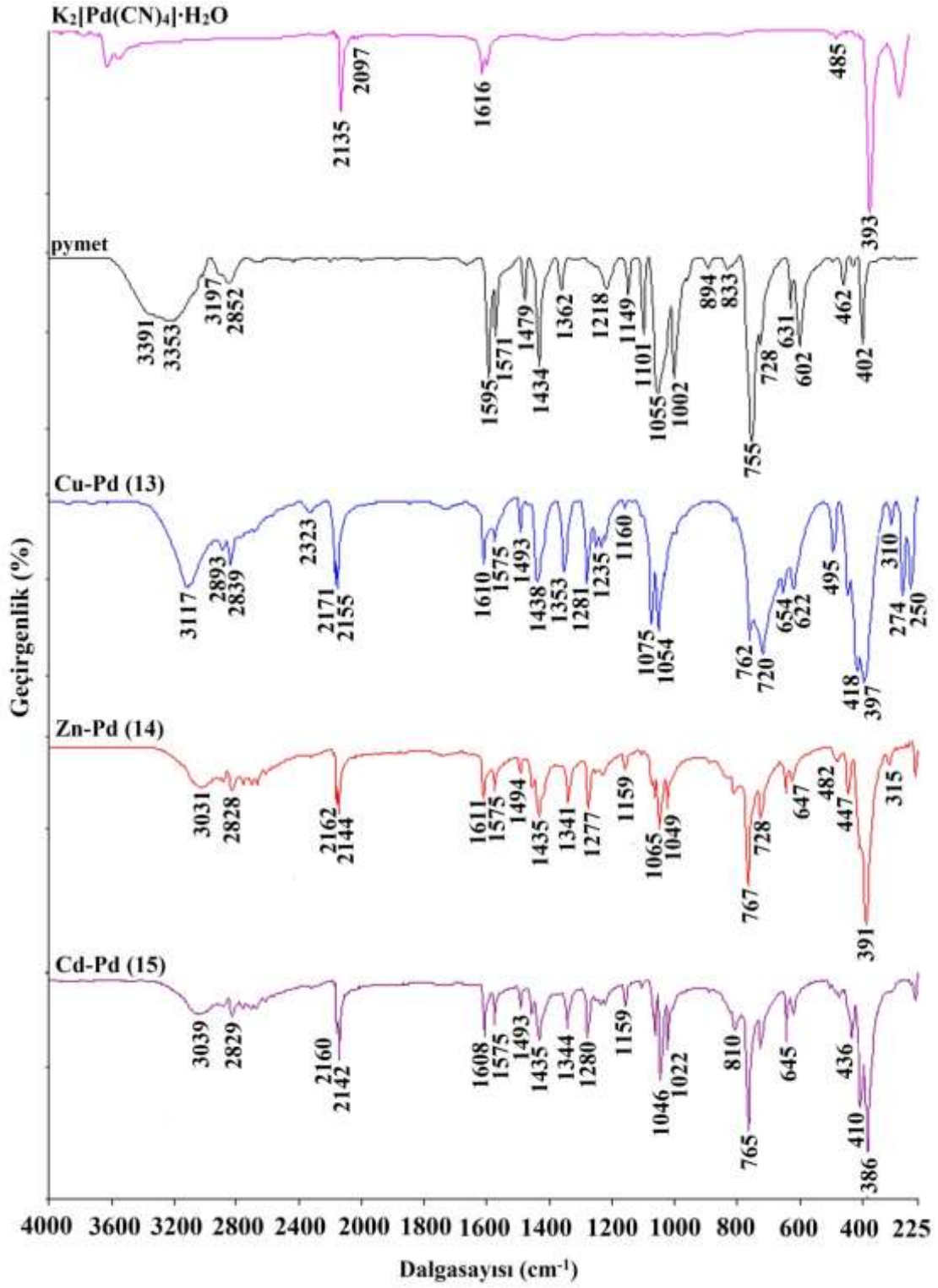
Şekil A.6. K₂[Pt(CN)₄]·H₂O ve 7-9 komplekslerinin Raman spektrumları.



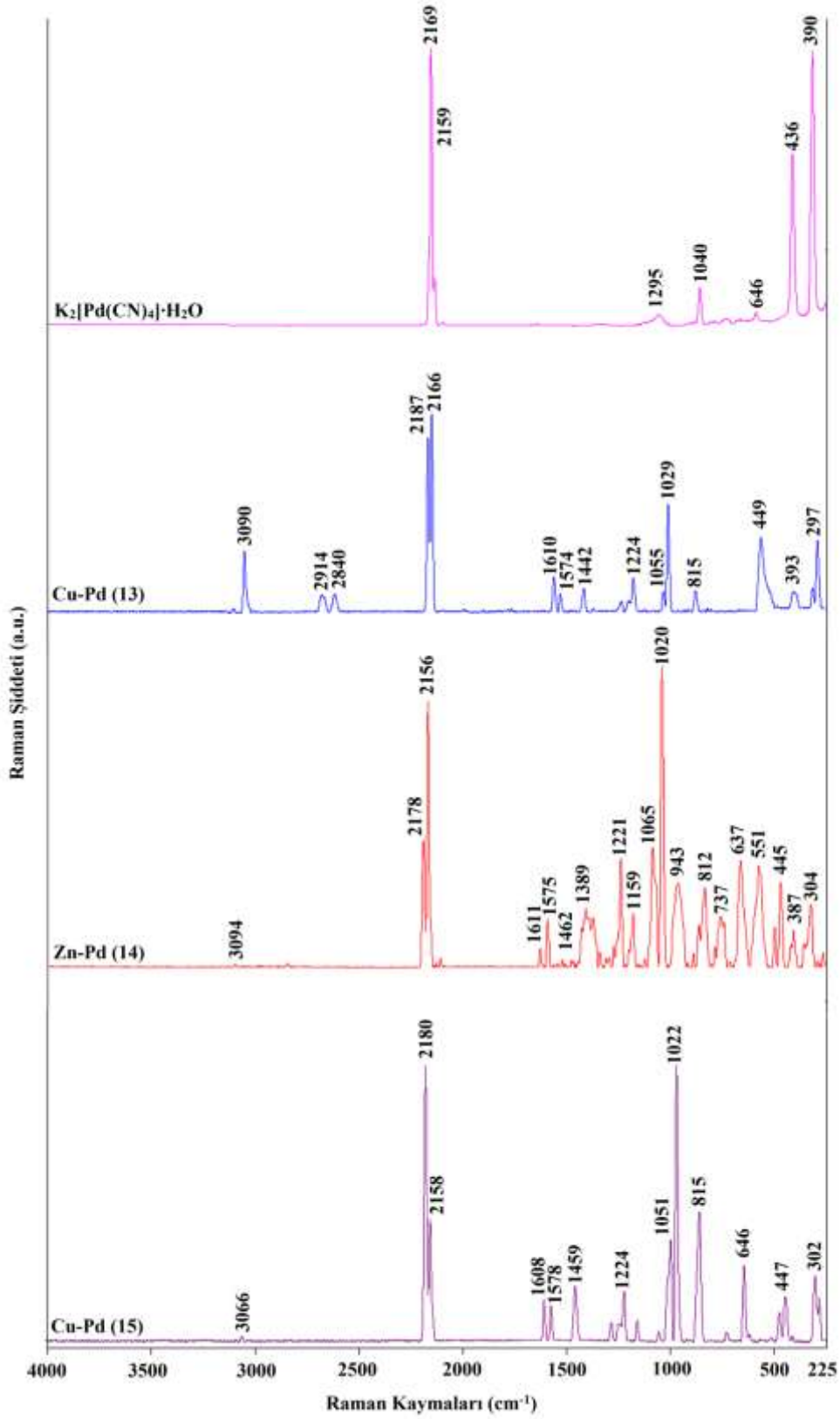
Şekil A.7. K₂[Ni(CN)₄]·H₂O, 2-piridinmetanol ve **10-12** komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.



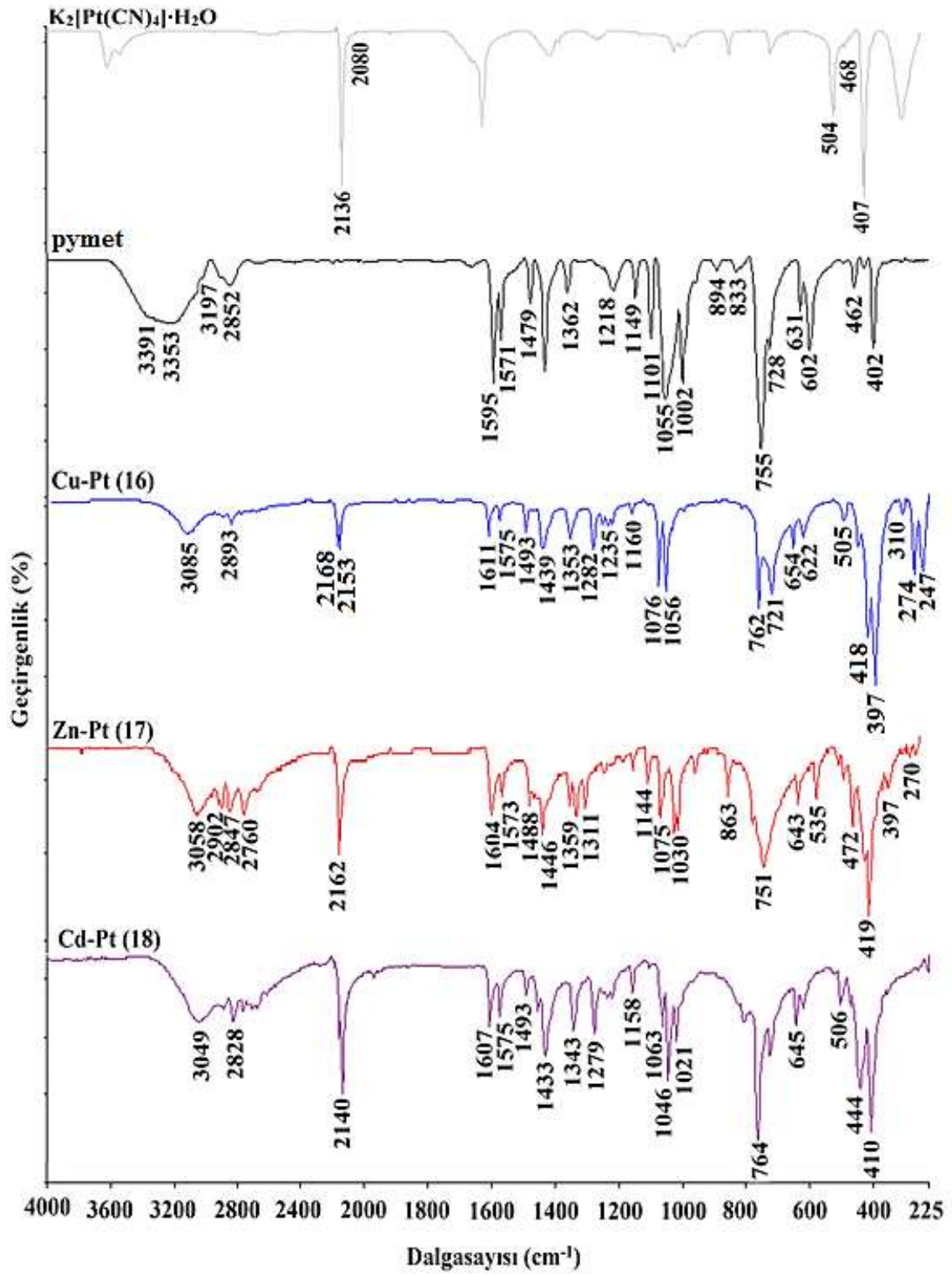
Şekil A.8. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 10-12 komplekslerinin Raman spektrumları.



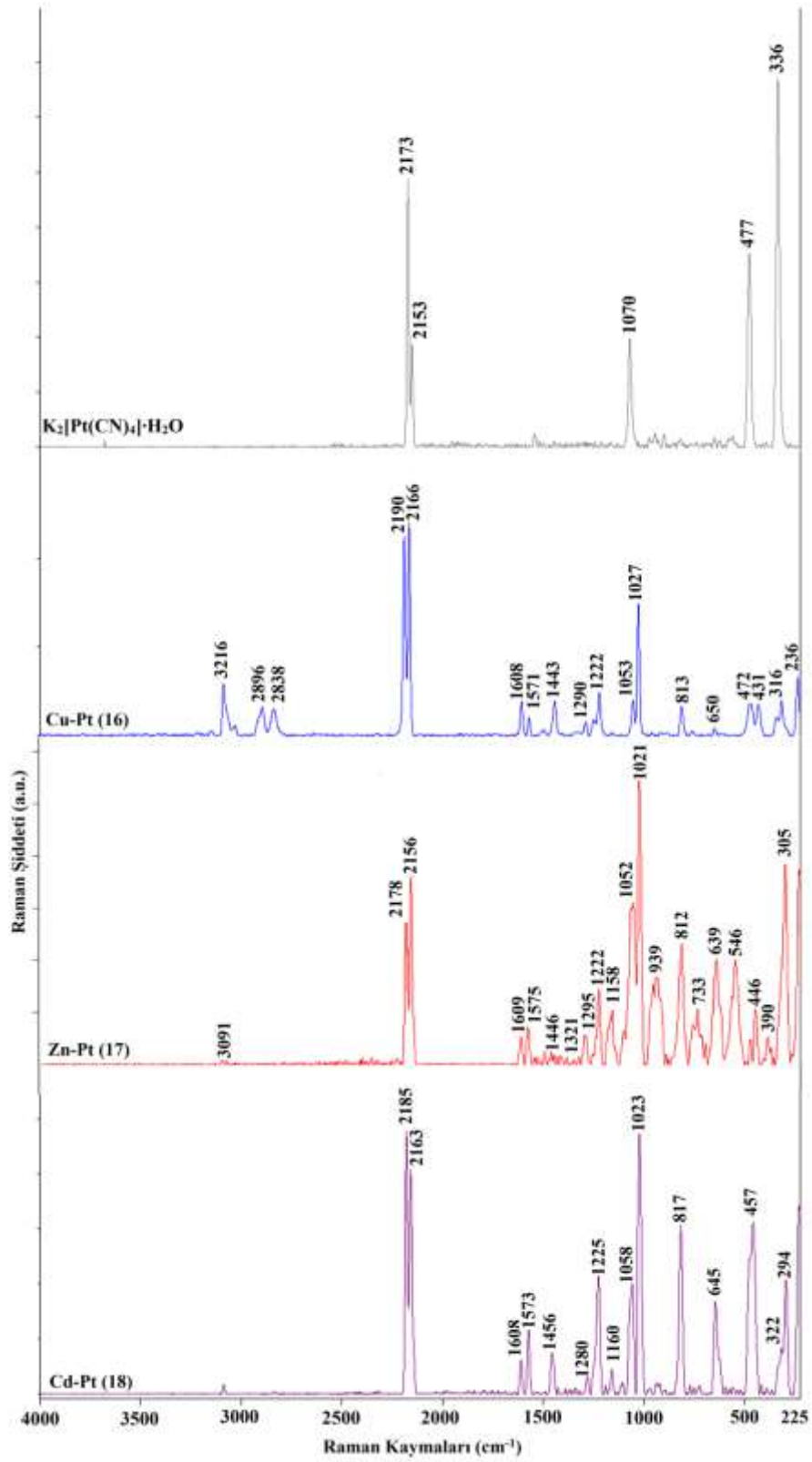
Şekil A.9. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2-piridinmetanol ve 13-15 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.



Şekil A.10. K₂[Pd(CN)₄]·H₂O ve 13-15 komplekslerinin Raman spektrumları.

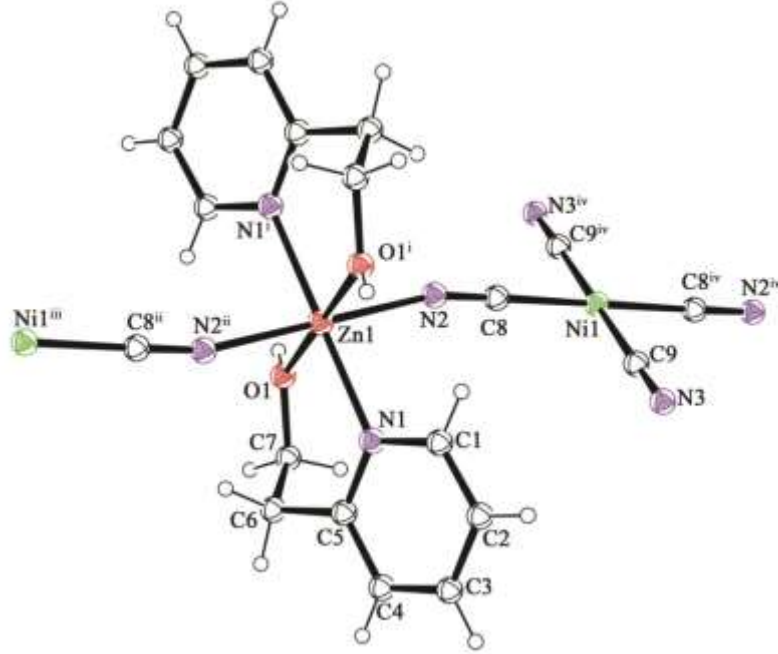


Şekil A.11. K₂[Pt(CN)₄]·H₂O, 2-piridinmetanol ve 16-18 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.

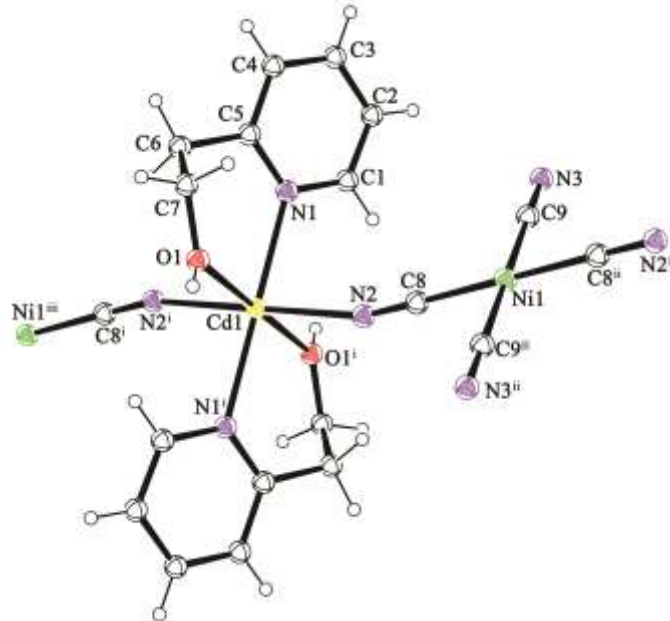


Şekil A.12. K₂[Pt(CN)₄]·H₂O ve 16-18 komplekslerinin Raman spektrumları.

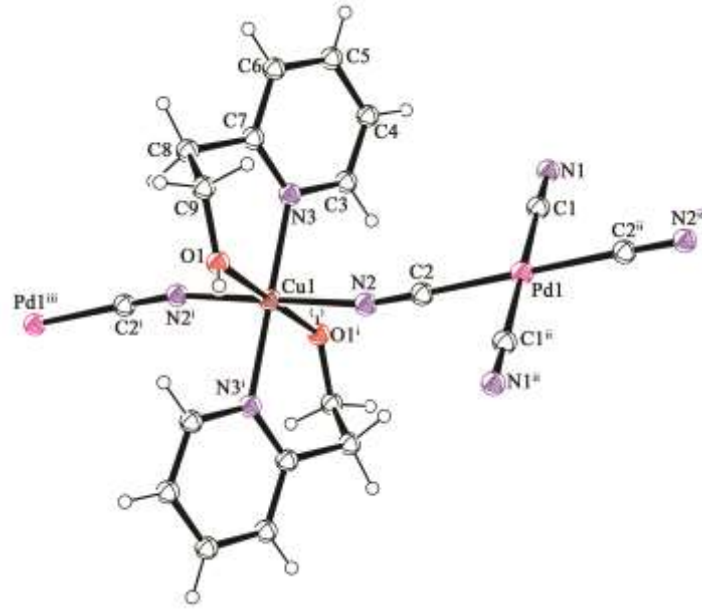
Ek Açıklamalar-B. 2-9 Komplekslerinin kristal yapıları



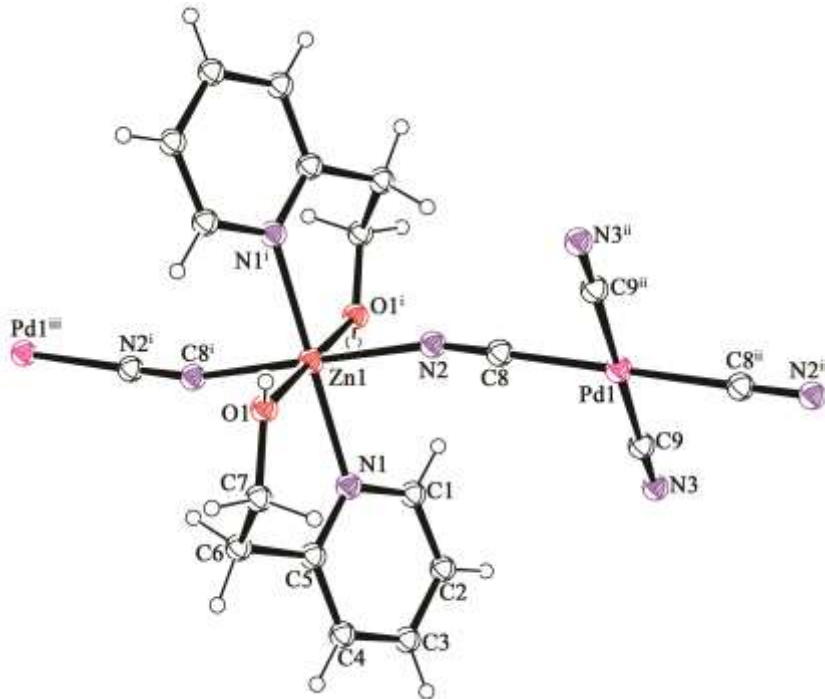
Şekil B.1. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) -1+x, y, -1+z, (iv) 2-x, 1-y, 2-z).



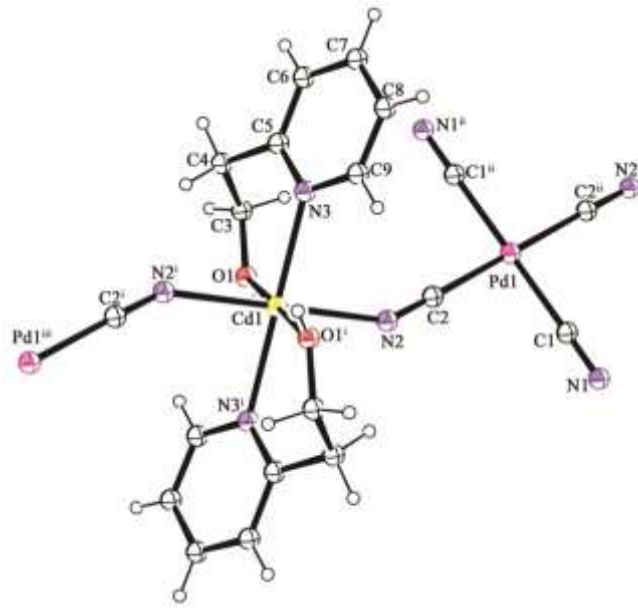
Şekil B.2. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**3**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) 2-x, 1-y, 2-z).



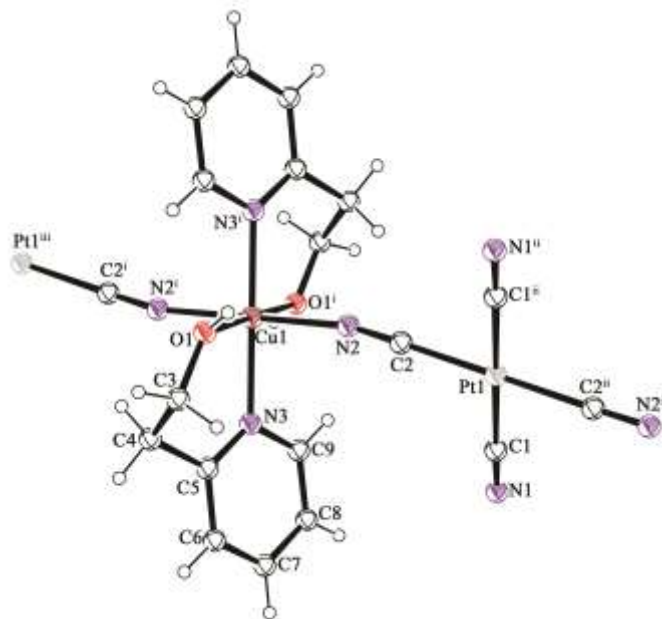
Şekil B.3. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**4**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $-x, 1-y, 2-z$; (ii) $1-x, 1-y, 3-z$; (iii) $-1+x, y, -1+z$).



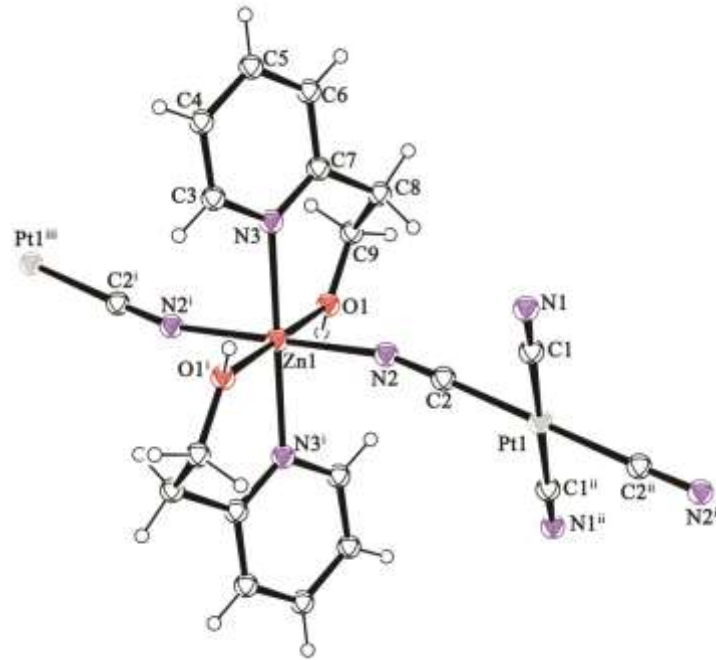
Şekil B.4. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**5**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $1+x, y, 1+z$).



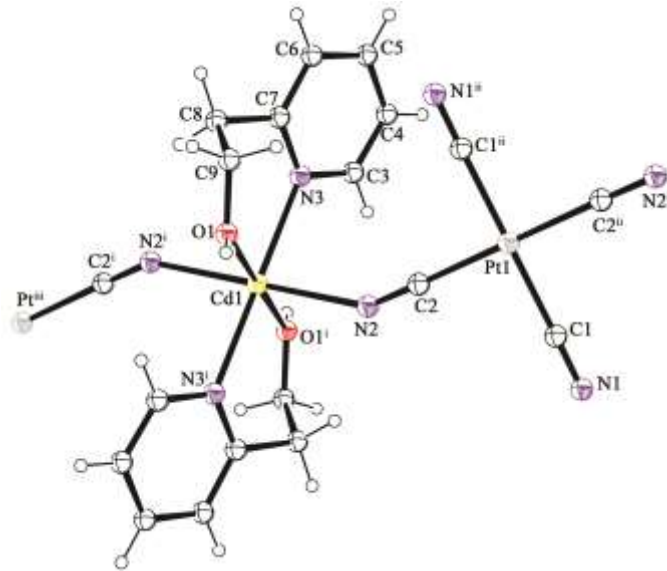
Şekil B.5. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**6**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $-x, -y, 1-z$; (iii) $1+x, y, z$).



Şekil B.6. $[\text{Cu}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**7**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $1+x, 1+y, 1+z$).



Şekil B.7. $[\text{Zn}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**8**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $-x, -1-y, -1-z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $x, -1+y, -1+z$).



Şekil B.8. $[\text{Cd}(\text{pyet})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**9**) kompleksinin kristal yapısı (simetri kodları: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $1-x, -y, -z$; (iii) $-1+x, y, z$).

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN MAKALELER VE SUNULAN BİLDİRİLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Kürkçüoğlu, G.S., Sayın, E., Gör K., Arslan T. and Büyükgüngör, O., “C-H...Ni Interactions and Cyano-Bridged Heteronuclear Polymeric Complexes” *Vibrational Spectroscopy*, 71 (2014) 105-114.
2. Sayın, E., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel O. Z., and Hökelek, T., “C-H...Pd interactions: One Dimensional Heteropolynuclear Complexes” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132 (2014) 803-814.
3. Sayın, E., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel O.Z., Hökelek T. and Büyükgüngör, O., “One- and two-dimensional heteropolynuclear complexes with tetracyanonickelate(II) and 2-pyridinemethanol” *Zeitschrift für Kristallographie*, 229 (2014) 563–572.
4. Sayın, E., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel O. Z., and Hökelek, T., “Syntheses and characterizations of tetracyanoplatinate(II) complexes with 2-pyridineethanol”, *Journal of Coordination Chemistry*, 68 (2015) 2271-2285.
5. Sayın, E., Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel O. Z., and Hökelek, T., “1D cyanide complexes with 2-pyridinemethanol: synthesis, crystal structures and spectroscopic properties” *Journal of Molecular Structure*, 1101 (2015) 73-81.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. Kürkçüoğlu, G.S., Sayın, E., Gör, K. and Büyükgüngör, O., “C-H...Ni Interactions and Cyano-Bridged Heteronuclear Polymeric Complexes”, XIIth International Conference on Molecular Spectroscopy from Molecules to Nano- and Biomaterials, 8 – 12 September 2013, Kraków - Białka Tatrzańska.
2. Sayın, E. and Kürkçüoğlu, G.S., “Syntheses, FT-IR And Raman Spectroscopic Studies And Thermal Analyses Of Tetracyanonickelate(II) Complexes With 2-(2-Hydroxyethyl)Pyridine:[M(OHepy)₂Ni(CN)₄] (M = Cu(II), Zn(II) or Cd(II))” 30th International Physics Congress, 2-5 September, 2013, İstanbul, Türkiye.
3. Kürkçüoğlu, G.S. and Sayın, E., “The Cyanide-Bridged Heteronuclear Polymeric Complexes: Syntheses, Spectroscopic and Thermal Properties of [Zn(hmpH)₂M(μ-CN)₂(CN)₂]_n (hmpH = 2-pyridinemethanol, M= Pd(II) or Pt(II))”, II. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, 13-18 September 2015, Antalya, Türkiye.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. Sayın, E. and Kürkçüoğlu, G.S., “2-pyridinethanol ile Siyanür Komplekslerin Sentezi, Yapısı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” Adım Fizik Günleri IV, 28-29 May, 2015, Kütahya, Türkiye.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Konya’da doğdu. İlkokulu ve Ortaokulu Ilgın; Lise eğitimini Afyonkarahisar’da tamamladı. Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2006 yılında “Sikloheksilmerkaptan tetraşyanonikel $[M(CHO)_2Ni(CN)_4].G$ klatratının yapısal özelliklerinin ve konuk-konak ilişkilerinin infrared spektroskopisi yardımıyla araştırılması” başlıklı tezi ile Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2008 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı’nda Doktora eğitimine başladı. Halen Türk Standartları Enstitüsü Eskişehir Belgelendirme Müdürlüğü’nde İnceleme Uzmanı olarak görev yapmaktadır.