

1,2-Dimetilimidazol Molekölünün ve Metal Komplekslerinin Yapısal, Titreşimsel ve Elektronik Geçiş Enerjilerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

Biray Kınık

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Experimental and Theoretical Investigation of Structural, Vibrational and Electronic  
Transition Energies of 1,2-Dimethylimidazole Molecule and Its Metal Complexes

Biray Kınık

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of physics

May 2019

1,2-Dimetilimidazol Molekölünün ve Metal Komplekslerinin Yapısal, Titreşimsel ve Elektronik Geçiş Enerjilerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

Biray Kınık

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

Danışman: Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Mayıs 2019

## ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Biray Kınık' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “1,2-Dimetilimidazol Molekülünün ve Metal Komplekslerinin Yapısal, Titreşimsel ve Elektronik Geçiş Enerjilerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye:** Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

**Üye:** Doç. Dr. Özgür Alver

**Üye:** Dr. Öğr. Üyesi Tefvik Ünaldı

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 danışmanlığında hazılamış olduğum “1,2-Dimetilimidazol Molekülünün ve Metal Komplekslerinin Yapısal, Titreşimsel ve Elektronik Geçiş Enerjilerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; 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 ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 15/05/2019

Biray KINIK

## ÖZET

Bu çalışmada,  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**1**) kompleksi ilk kez sentezlendi ve yapısı titreşimsel (FT-IR ve Raman) spektroskopisi, tek kristal X-ışını difraksiyonu (SC-XRD), termal ve element analiz teknikleri ile belirlendi. Kristalografik analizlere göre **1** kompleksi triklinik kristal sistemine ve P-1 uzay grubuna sahip olup, iki boyutlu (2D) ağa sahiptir. Elde edilen verilerden,  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**1**) kompleksinin, daha önceden deneysel olarak incelenmiş olan  $[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**2**) ile  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**3**) siyanür köprülü heteronükleer polimerik komplekslere benzer olduğu belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışma titreşimsel işaretlemeler hakkında daha kapsamlı bilgilere ulaşmak için kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak genişletildi. Bu nedenle, benzer özelliklere sahip olan **1**, **2** ve **3** komplekslerinin ve dmi ligantının teorik ve deneysel titreşimsel spektroskopik ve yapısal analizleri araştırılmıştır. 1,2-dimetilimidazol molekülü ve komplekslerin moleküler geometrileri, taban durumda gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi ve LANL2DZ baz seti kullanılarak modellenmiş ve optimize edilmiştir. Buna göre yapısal parametreleri, titreşimsel işaretlemeleri, yoğunlukları, uyarılmış halleri, gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi ve LANL2DZ baz seti ile standart GAUSSIAN 03W paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, gaz fazında dmi molekülünün ve komplekslerin uyarılmış durumlarının belirlenmesi için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) ile LANL2DZ baz seti kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 1,2-Dimetilimidazol, Siyanür kompleksleri, Yapısal ve Titreşim Analizi, DFT, B3LYP, LANL2DZ.

## SUMMARY

In this study, complex  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**1**) has been synthesized for the first time and its structure is determined by vibrational (FT-IR and Raman) spectroscopy, single crystal X-ray diffraction (SC-XRD), thermal and elemental analysis techniques. The crystallographic analyses reveal that the complex **1** crystallizes in triclinic space group P-1, and complex **1** has polymeric 2D networks. From the obtained data, it was determined that complex  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**1**) is similar to  $[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**2**) and  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**3**) cyanide-bridged heteronuclear polymeric complexes. Therefore, theoretical and experimental vibrational spectroscopic and structural analyzes of complexes **1**, **2** and **3** with similar properties and dmi ligand were investigated. The molecular geometries of the 1,2-dimethylimidazole molecule and the complexes modelled and optimized using DFT-B3LYP method with LANL2DZ basis set in the gas phase in the ground state. According to this, the structural parameters, the vibrational assignments, densities, the excited states, DFT-B3LYP method with LANL2DZ basis set were determined in the gas phase with standard GAUSSIAN 03W package program. Moreover, time-dependent density functional theory (TD-DFT) with LANL2DZ base set were used to determine the excited states of the dmi molecule and the complexes in the gas phase.

**Keywords:** 1,2-Dimethylimidazole, Cyanide complex, Heteronuclear polymeric complex, Structural and vibrational analysis, DFT, B3LYP, LANL2DZ.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarımın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşturulmasında beni yönlendiren ve oluşumunda her türlü olanağı sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU' na teşekkür ederim.

Kristalografik verilerin toplanmasında, çözümlenmesinde ve değerlendirilmesinde yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Raman spektrumlarının alınmasında her zaman destek olan Sayın Arş. Gör. Dr. Özge BAĞLAYAN'a teşekkür ederim.

Teorik hesaplamaların yapılmasında ve verilerin değerlendirilmesinde yardımcı olan İlkan KAVLAK' a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (Proje no: 201519047) şükranlarımı sunarım.

Her koşulda beni destekleyen hayatımı aydınlatan hep yanımda olan değerlim, canım Çiler ESENOĞLU' na teşekkür ederim.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, başaracağıma inanarak dualarıyla hep yanımda olan canım annem ve babama, sevgili kardeşime sonsuz teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	vi
<b>SUMMARY</b> .....	vii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	1
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	4
<b>3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR</b> .....	11
3.1. Kimyasal Hesaplamalar .....	11
3.2. Moleküler Mekanik Yöntemler .....	11
3.3. Elektronik Yapı Yöntemleri .....	12
3.4. Yarı-deneysel Yöntemler .....	12
3.5. Ab-initio Yöntemler .....	13
3.6. DFT Yöntemleri .....	13
3.7. Baz Setleri .....	14
3.7.1. Minimum baz setleri .....	14
3.7.2. Yarılmış valans baz setleri .....	15
3.7.3. Polarize baz setleri .....	15
3.7.4. Difüze baz setleri .....	16
3.7.5. Yüksek açısal momentum baz setleri .....	16

## İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
3.8. Elektron Korelasyonu .....	17
3.8.1. Konfigürasyon–etkileşim .....	17
3.8.2. Moller-plesset pertürbasyonu .....	17
3.8.3. DFT hesaplamaları .....	18
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>20</b>
4.1. Materyal .....	20
4.2. Yöntem.....	20
4.3. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> Kompleksinin Sentezi .....	21
4.4. Hesaplama Metodu .....	22
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>23</b>
5.1. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> Kompleksinin Deneysel İncelenmesi.....	23
5.1.1. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin yapısal analizi .....	23
5.1.2. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin termal analizi .....	26
5.2.1,2-Dimetilimidazol ve [M(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (M(II)=Cu, Zn veya Cd) Komplekslerinin Teorik İncelenmesi.....	27
5.2.1. Geometrik parametreler.....	27
5.2.2. Teorik titreşim analizleri .....	35
5.3. Elektronik Geçişler .....	46
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>51</b>
6.1. Sonuçlar .....	51
6.2. Öneriler .....	52
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>53</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Koordine kovalent bağlar ile düzenlenen bir (1D), iki (2D) ve üç (3D) boyutlu koordinasyon polimerleri .....	4
2.2. Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> konut-konuk yapısı. ....	7
2.3. [Cd(H <sub>2</sub> O)(2mpz)Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin iki boyutlu yapısı.....	7
2.4. [Cd(Im) <sub>4</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı .....	8
2.5. 4-merkezli Ni(II) kompleksinin moleküler yapısı .....	8
2.6. [Zn(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> Heterometalik kompleksin moleküler yapısı. ....	9
2.7. [Cd(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> Heteropolinükleer kompleksin moleküler yapısı .....	9
2.8. [Ni(pn) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı .....	10
2.9. {[Ni(pn) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> kompleksinin moleküler yapısı .....	10
3.1. Baz seti genişlemesi.....	15
5.1. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> Kompleksinin (a) sonsuz 2D tabakası ve (b) C-H ... Ni etkileşimleri .....	24
5.2. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrisi .....	26
5.3. 1,2-Dimetilimidazol molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı. ....	27
5.4. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin (a) teorik ve (b) deneysel geometrileri.....	29
5.5. [Zn(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin (a) teorik ve (b) deneysel geometrileri. ....	31
5.6. [Cd(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin (a) teorik ve (b) deneysel geometrileri.....	33
5.7. 1,2-Dimetilimidazol molekülünün teorik ve deneysel (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.....	36
5.8. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin teorik ve deneysel (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.....	37

## ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.9. [Zn(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin teorik ve deneysel (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.....	39
5.10. [Cd(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin teorik ve deneysel (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.....	40
5.11. (a) 1, (b) 2 ve (c) 3' ün teorik ve deneysel verilerinin karşılaştırılması.....	42
5.12. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin elektronik geçiş grafiği ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri.....	46
5.13. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> DOS spektrumları ve elektronik bant genişliği.....	47
5.14. [Zn(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin elektronik geçiş grafiği ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri.....	47
5.15. [Zn(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> DOS spektrumları ve elektronik bant genişliği.....	48
5.16. [Cd(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> kompleksinin elektronik geçiş grafiği ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri.....	48
5.17. [Cd(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> DOS spektrumları ve elektronik bant genişliği.....	49
5.18. 1,2-Dimetilimidazol molekülünün elektronik geçiş grafiği ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri.....	49
5.19. 1,2-Dimetilimidazol DOS spektrumu ve elektronik bant genişliği.....	50

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. <b>1</b> Kompleksine ait kristalografik veriler .....	23
5.2. B3LYP / LANL2DZ seviyesinde 1,2-dimetilimidazolün optimize edilmiş geometrik parametreleri.....	28
5.3. [Cu(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> Kompleksinin B3LYP / LANL2DZ baz setinde teorik ve deneysel optimize geometrik parametreleri .....	30
5.4. [Zn(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> Deneysel verilerle birlikte hesaplanan B3LYP / LANL2DZ seviyesinin optimize geometrik parametreleri.....	32
5.5. [Cd(dmi) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> Deneysel verilerle birlikte hesaplanan B3LYP / LANL2DZ seviyesinde optimize geometrik parametreleri.....	34
5.6. Komplekslerdeki dmi'nin teorik ve deneysel titreşimsel dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ).....	43
5.7. [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup> grubunun teorik ve deneysel titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ).....	45

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

v

Titreşim frekansı

Å

Angström

### Kısaltmalar

### Açıklama

M

Metal

L

Ligant

R

Raman

D

Boyut

dmi

1,2-dimetilimidazol

FT-IR

Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı

DTA

Türevsel Termal Analiz

DTG

Türevsel Termogravimetre

TG

Termogravimetre

HOMO

En Yüksek Dolu Moleküler Orbital

LUMO

En Düşük Dolu Olmayan Moleküler Orbital

DFT

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

TD-DFT

Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

B3LYP

Becke-3-Lee-Yang-Parr

LANL2DZ

Los Alamos ECP Plus DZ

DOS

Density Of States

Vd.

Ve diğerleri

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bir katyon atomunun, organik ya da inorganik moleküllerle koordine edilmesiyle oluşan ürüne koordinasyon bileşiği veya kompleks denir. Oluşturulan bu bileşiklerde katyon atomuna merkez atom ve bir merkez atom etrafındaki yüklü veya yüksüz gruplar ligand olarak adlandırılır. Yüksüz ligantlara  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CO}$  gibi moleküller, yüklü ligantlara ise  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  gibi iyonlar örnek verilebilir. Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi, geçiş metalleri sınıfından olan ve ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atom elektron çifti alıcı Lewis, ligantlar ise elektron çifti verici Lewis bazı olduğu düşünülürse, Lewis asit-baz tepkimesi olarak kabul edilebilir. Merkez atom ve ligant arasında oluşan bağ ise koordine kovalent bağ olarak adlandırılır (Gündüz, 1998).

Koordinasyon bileşiklerinin ilk bilimsel çalışmaları 1800'lü yıllara kadar gider. İlk elde edilen koordinasyon bileşiği Prusya mavisidir  $[\text{KFe}(\text{FeCN})_6]$ . 1893 yılında Alfred Werner tarafından yapılan çalışmalar koordinasyon kimyasının temelini oluşturmuştur. Alfred Werner'in diğer bir önemli çalışması ise bunu teorinin valans bağ teorisinden kurtaran ilk kişi olmasıdır. Werner'e göre esas yapı, kompleks bileşiğin yükseltgenme, yardımcı valans ise katyonun koordinasyon sayısını belirler. Bunlara daha sonra Lewis esas yapıya iyonik bağ, yardımcı bölüme ise koordinat kovalent bağ isminin verilmesini önermiş ve bu durum kabul edilmiştir ve bundan sonra koordinasyon kimyası daha da gelişmiştir (Gör, 2015).

Koordinasyon bileşikleri, değişik yapıları ve kullanım alanlarıyla insan hayatını önemli ölçüde kolaylaştırmıştır. Çok sayıda ligantın metal merkezlerinin birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılara koordinasyon polimeri adı verilmektedir. Yapı oluşumunda köprü yapıcı ligant olarak siyanür ( $\text{CN}^-$ ), iyot ( $\text{I}^-$ ), azit ( $\text{N}_3^-$ ) gibi ligantlar kullanılabilir (Janiak, 2003). Koordinasyon polimerinde ligantların özelliklerine bakılarak metal merkezleriyle birlikte koordine kovalent bağlarla bağlandığı gibi zayıf etkileşimler aracılığıyla enteresan boyutlu düzenlenme gösteren supramoleküler yapılar oluşturmaktadır (Iwamoto, Nishikiori ve Kitazawa, 1995).

Koordinasyon kimyası içerisinde incelenen metal-organik komplekslerin önemli bir yeri vardır. Çeşitli kimyasal teknolojilerde metal kompleksler kullanılır. Metal kompleksleri içerisinde özel bir yere sahip olan siyano köprülü polimerik metal komplekslerinin kimya, biyoloji ve materyal bilimi gibi alanlarda farklı uygulamalara sahip oldukları görülmüştür. Farklı bağlanma şekilleri sergileyen siyano ligandı hem siyano köprülü hem de siyanürlü komplekslerin koordinasyon polimerinin sentezinde çoğunlukla tercih edilmektedir. Moleküller veya atomlarla moleküller arasında oluşan elektrostatik molekül içi bağlara nazaran kıyaslanamayacak kadar küçük olmasına rağmen molekülleri bir arada tutan kuvvetlerdir ve karmaşık moleküllerin oluşmasında önemlidir. Moleküller arası etkileşimler sonucu sentezlenen metal komplekslerinin bir (1D), iki (2D) ve üç (3D) boyutlu supramoleküler yapıları oluşturulmasında bu liganttan faydalanılmaktadır (Maheswari ve Palaniandavar, 2004). Siyano ligantının üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde bir ve iki dişli koordine olarak köprü özelliği sergilemektedir. Bu özelliğinden dolayı paramanyetik metal merkezlerinin birbirine bağlanmasıyla moleküler mıknatıs materyallerinin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca, metal kompleksleri önemli biyolojik roller de üstlenir. Bir magnezyum kompleksi olan klorofil bitkilerde fotosentez olayının gerçekleşmesinde katkıda bulunurken, demir komplekslerinde bulunan miyoglobin ve hemoglobin sayesinde oksijen taşınım sisteminde kilit nokta oluşturur. Kanser hastalarının tedavisinde kullanılan cis platin ( $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ) kompleksi kemoterapi ilaçlarının dünya genelinde üçte birini oluşturur (Zhong vd., 2000; Rogez vd., 2001).

Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri, komplekslerin titreşim spektrumlarına etkileyen bazı yapısal parametreleri inceleyerek metal komplekslerinin moleküler yapısını komplekslerin titreşim spektrumları temelinde netleştirmek için faydalı bilgiler sağlar. Bir kompleksin bilgisayar ortamında modellenmesi sayesinde, kompleksin yapısı ve özellikleri hakkında deneysel olarak elde edilmesi zor ya da teknik olarak mümkün olmayan bir çok bilgiye ulaşmak mümkündür. Bu modelleme sayesinde komplekslerin titreşim spektrumları detaylı olarak incelenir. Spektral özellikler iyi bir şekilde belirlenir. Ayrıca yapısal optimizasyon sonrasında elde edilen teorik titreşim spektrumu ile kompleksin gözlenen titreşim spektrumu arasında bir karşılaştırma yapılarak, belirlenen farklılıklar tartışılarak, kompleksleşme esnasında ortaya çıkan ya da kompleksin doğası gereği olduğu düşünülen bazı yapısal özellikler hakkında bilgi sahibi olunabilir.



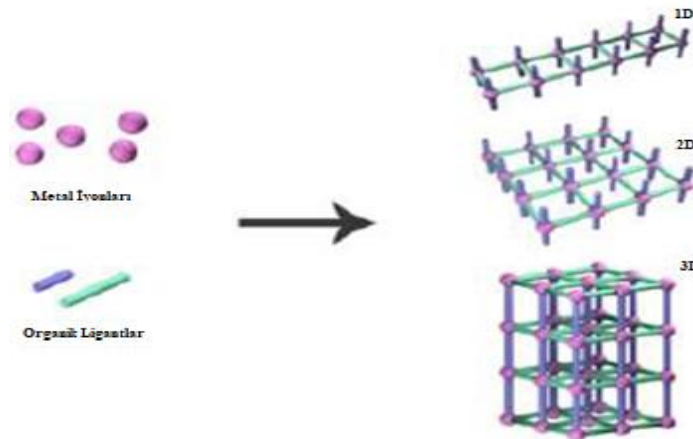
Titreşimsel spektroskopisi, organik kimyada, organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının tanımlanmasının yanı sıra, moleküler konformasyon, reaksiyon, kinetik vb. gibi çalışmalar için de kullanılır (Arivazhagan ve Gayathri, 2013).

Bu çalışmada  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  yapısal formülüne sahip, 1,2-dimetilimidazol (dmi) bakır(II) tetrasiyanonikelat(II) kompleksi elde edildi. Elde edilen kompleksin yapısal özellikleri, titreşim (FT-IR ve Raman) spektroskopisi, tek kristal X-ışını kırınımı (SC-XRD), termal ve element analiz teknikleri ile belirlendi. Cu(II) Kompleksinin yapısal analizinden, kompleksin polimerik iki boyutlu (2D) ağa sahip olduğu belirlendi. Komplekste, komşu Cu(II) iyonlarına koordine edilmiş dört  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  siyanür grubu ve kompleksin bozuk oktahedral geometrisi, trans dmi ligandlarının iki azot atomu ile tamamlanır. Moleküller arası hidrojen bağı ve C-H...Ni etkileşimleri vasıtasıyla üç boyutlu (3D) ağlar oluşur. Ayrıca, daha önce deneysel olarak elde edilen ve deneysel olarak yapısal özellikleri incelenen  $[\text{M}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (M=Zn(II) veya Cd(II)) kompleksleri ile beraber Cu(II) kompleksinin ve dmi molekülünün, moleküler yapıları, titreşim frekansları ve elektronik geçişleri Gaussian03W paket programı kullanılarak teorik olarak hesaplandı. Hesaplama sonucu elde edilen teorik veriler deneysel verilerle karşılaştırıldı.

Bu çalışmada sentezlenen  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**1**) ve daha önceden elde edilmiş olan  $[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**2**) ile  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**3**) siyanür köprülü heteronükleer polimerik komplekslerin teorik ve deneysel titreşimsel spektroskopik ve yapısal analizleri araştırılmıştır. Buna göre yapısal parametreleri, titreşimsel işaretlemeleri, yoğunlukları, uyarılmış halleri, gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi ve LANL2DZ baz seti ile standart GAUSSIAN 03W paket programı (Frisch vd., 2003) kullanılarak belirlenmiştir. Molekülün ve komplekslerin görselleştirilmesinde Gauss View programı (Frisch, Nielsen ve Holder, 2000) kullanılmıştır. Bununla birlikte, gaz fazında dmi molekülünün ve komplekslerin uyarılmış durumlarının belirlenmesi için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) ile LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanmıştır (Kürkçüoğlu, Sayın ve Şahin, 2015). Optimize edilmiş geometriler singlet ve triplet durumlar, elektronik geçişlerin elde edilebilmesi için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) ile LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, komplekslerin ve dmi molekülünün uyarılmaları esnasında meydana gelen elektronik davranışları göstermiştir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tekrarlayan birimlerin kovalent bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı materyaller 'polimer' olarak adlandırılır. Koordinasyon polimeri ise sonsuz bir düzen içerisinde komşu metal iyonlarının organik ve anorganik koordinasyon ligantlarıyla bağlanan metal iyonlarından oluşmaktadır (Batten, Neville ve Turner, 2008). Koordine kovalent bağlarla bağlı koordinasyon polimerinde metal ve ligantların özelliklerine bağlı olarak metal-ligant bağlarıyla bir (1D), iki (2D) ve üç (3D) boyutlu kompleksler elde edilir (Şekil 2.1). Koordinasyon polimerinde ligantlar bağlayıcılar, metal iyonları ise genellikle düğüm olarak ifade edilmektedir. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan ligantların en önemli özelliği köprü kurabilmeleridir. Bu nedenle iki veya daha çok elektron verici atomu olan çok dişli ligant kullanılır (Munakata, Wu ve Kuroda-Sowa, 1998).



Şekil 2.1. Koordine kovalent bağlar ile düzenlenen bir (1D), iki (2D) ve üç (3D) boyutlu koordinasyon polimerleri (Zhao, Li ve Li 2010; Sayın, 2015).

Koordinasyon bileşiklerinde kullanılan siyanür ligantı oldukça önemlidir. Siyano köprülü komplekslerde bulunan siyanür ligantı hem  $\sigma$ -alıcı hem de  $\pi$ -verici olarak davranabilen iki metal atomunu köprüleme yeteneğine sahip çift dişli bir liganttır. Siyanür ligantı azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde bir ya da iki dişli olarak metalle koordine olabilmektedir (Ohba ve Ōkawa, 2000; Verdaguer vd., 1999; Zhang vd., 2000).

Siyanür ligantı, metal atomuna kuvvetli alan etkisi meydana getiren karbon atomu vasıtasıyla bağlanarak terminal ligant olarak davranırken, N ucu ise amonyaktan daha düşük bir alan etkisi meydana getirdiği için hem karbon hem de azot atomları ile bağlanırsa köprü ligant olarak davranabilir (Černák vd., 2002; Shriver, 1966).

Siyanürlü metal kompleksleri şimdiye kadar hazırlanan ve çalışılan farklı uygulama alanlarına sahip ilk koordinasyon polimeri arasında yer almıştır (Golub ve Köhler, 1979; Hofmann ve Küspert, 1897; Sharpe, 1976). Siyano köprülü kompleksler doğal minerallere benzer yapılar (mineralomimetik yapılar) oluşturabildiğinden doğal oluşumlu mineralleri taklit edebilir (Iwamoto vd., 1993; Iwamoto vd., 1995). Konut-konuk ilişkisine sahip çeşitli yapılar oluşturabildiğinden dolayı konut-konuk sistemlerinin içerisinde yer alabilir (Iwamoto, 1996). Siyano grubuyla oluşturulan bu ilginç bileşikler iyon değiştiriciler, moleküler elekler ya da gaz depolama materyalleri olarak da kullanılır. Hekzasiyano- ve pentasiyano-, nitrosil kompleksleri gazları ayırmada, hekzasiyanoferratlar ise sulu çözeltilerden gümüş iyonu ayırmak için kullanılmaları veya radyoaktif atık sulardan sezyum absorplamaları ilgi çekici örnek olarak verilebilir (Kämper, Wagner ve Weiß, 1979; Boxhoorn vd., 1985; Fedoroff ve Loos-Neskovic, 1982; Loos-NesXovic ve Pedoroff, 1987). Siyano komplekslerinin, homo ve heterobimetalik katalizörler, ışığa duyarlı algılayıcılar ve nano-boyutlu tozlarda kullanımları raporlandırılmıştır (Sadaoka vd., 1998; Brahma vd., 1999; Boellaard, van der Kraan ve Geus, 1994; Ferrere, 2000). Hatta iki boyutlu siyano kompleksleri çok tabakalı ince film malzemelerini oluşturabilirler (Bell vd., 1994; Kimizuka vd., 1995).

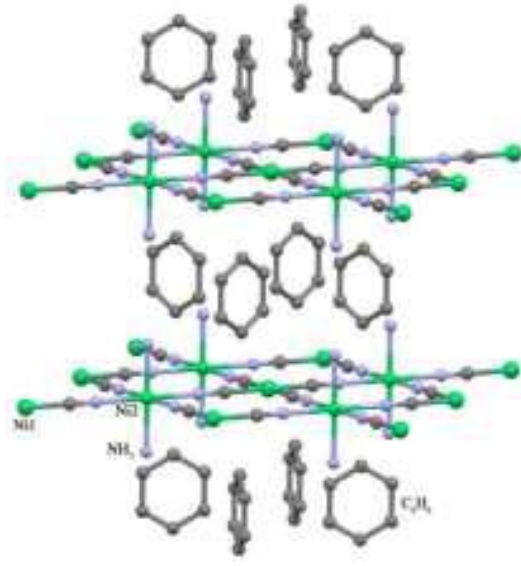
Kısa halojenür ligantlarının en kolay örneklerinden biri siyanür ligantıdır. Bu ligant katı geçiş metallerini birbirine bağlamak ve yapısal özelliklerini incelemek için uygun bir yol sağlar. Hofmann-tipi kompleksler ise siyano köprülü komplekslerin özel bir halidir. Hofmann-tipi kompleksler hem metal organik yapılar hem de koordinasyon polimeri olarak sınıflandırılır. Hofmann- ve Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi kompleksler genel olarak  $[ML_2M'(CN)_4]$  (M = Ni, Cu, Zn ve Cd; M' = Ni; L = Bir veya iki verici atomlu, tek ya da çift dişli ligant) formülü ile tanımlanır. İki boyutlu polimerik yapılar  $[ML_2]^{+2}$  katyonları ve  $[M'(CN)_4]^{-2}$  anyonları tarafından oluşturulur. M' atomu iki siyano (CN) grubunun köprü karakterde bağlanmasıyla kare-düzlemsel geometri oluşmaktadır.

Ayrıca, metal(II) atomu dördü siyano ikisi ise nötral liganttan olan altı azot atomu ile birlikte düzgün sekiz yüzlü olarak oluşmaktadır. Ligantlar ve blok birimler halindeki bu tabakalar, konuk moleküllerin hapsedildiği çeşitli şekillerde ve boyutlarda boşlukların oluşmasını sağlamaktadır.

Hofmann-tipi kompleksler gözenekli olabilen iki veya üç boyutlu polimerik bir yapıya sahiptir. Kompleksler, kafes yapı olarak da adlandırılırlar ve oluşturulabilmeleri için katı organik moleküllere koordine edilirler. Kafes yapı sayesinde yapının içerisinde molekülleri tutabilen klatratlar meydana gelir. Hofmann-tipi klatratların ilk örneklerinden olan amonyaklı nikel siyanür çözeltilisine benzen hapsedilmesiyle oluşan çökelek yapının genel kimyasal formülü  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  şeklinde ifade edilmektedir. Tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile incelenen yapıda, birim hücre tetragonal yapıda olup genel formülü  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  olduğu ispatlanmıştır. Burada  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$  anyonları ile birlikte paramanyetik Ni(II) atomları  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$  katyonları tarafından koordine olmasıyla  $[\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$  düzlemsel polimerik tabakalar oluşturmaktadır (Powell ve Rayner, 1949; Hofmann ve Küspert, 1897; Tufan, 2004).

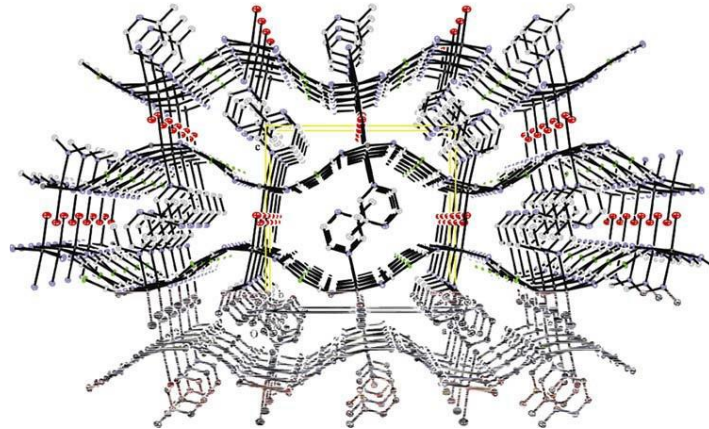
Alfred Werner 1893' de metal tuzları ve inorganik ya da organik moleküller arasında oluşan kompleks bileşiklerdeki kimyasal bağı açıklayabilmek için komplekste bulunan metal atomların iki farklı değeriğe sahip olması gerektiğini ifade etmiştir. Bunlar birincil değerlik (Yükseltgenme basamağı) ve ikincil değerlik (Koordinasyon sayısı) olarak adlandırılmaktadır. Burada atomun kaybettiği elektron sayısına birincil değerlik (Yükseltgenme basamağı) metal atomuna koordine olan ligant atomlarının yoğunluğuna ise ikincil değerlik (Koordinasyon sayısı) olarak ifade edilmektedir (Ölmez ve Yılmaz, 2008).

Hofmann ve Küspert tarafından 1897 yılında nikel siyanür çözeltilisine benzen hapsedilmesiyle çökelek oluşturularak klatrlara başlangıç oluşturup siyanür komplekslerine yeni örnekler kazandırılmıştır (Hofmann ve Küspert, 1897). 1949' da Powell ve Rayner tarafından kimyasal formülü  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  olarak verilen bu çökeleğin klatrat yapıda olduğu açıklanmıştır (Powell ve Rayner, 1949). Aynı araştırmacılar 1952' de tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile Şekil 2.2' de görülen kesin olarak düzgün dörtyüzlü geometriye sahip olduğu belirlenmiştir.



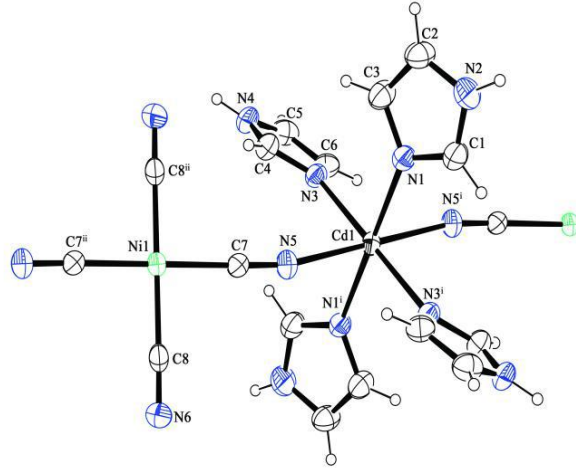
Şekil 2.2.  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  konut-konuk yapısı (Powell ve Rayner, 1949).

X-ışınları kırınım tekniği ile  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(2\text{mpzNi}(\mu\text{-CN})_4)]_n$  ( $2\text{mpz} = 2\text{-metilpirazin}$ ) kompleksinin kristal yapısı belirlenmiştir. Supramoleküler kompleksin  $\text{Pnma}$  uzay grubunda kristallendiği görülmüş olup iki boyutlu ve dalgalı siyano köprülü polimerik ağlardan oluşmuştur. Bu yapı iki boyutlu yapılara örnek niteliğindedir. Yapısal olarak incelendiğinde ( $2\text{mpz} = 2\text{-metilpirazin}$ ) ligantının metal iyonlarına tek dişli ligant olarak Şekil 2.3' de görüldüğü gibi koordine olmuştur (Kürkçüoğlu vd., 2008).



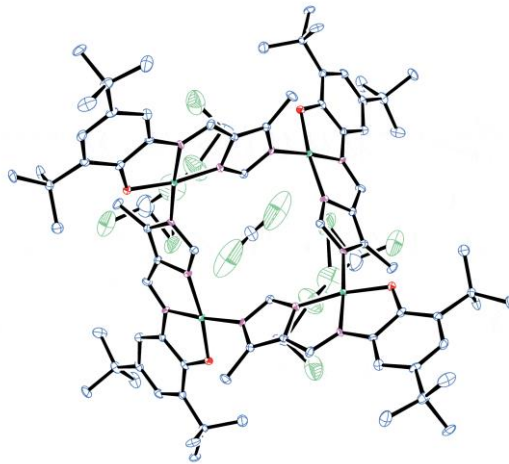
Şekil 2.3.  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(2\text{mpz})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  kompleksinin iki boyutlu yapısı(Kürkçüoğlu vd., 2008).

İmidazol ligantı kullanılarak hazırlanan  $[\text{Cd}(\text{Im})_4\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$  kompleksinin yapısında kadmiyum(II) metallere imidazol (Im) ligantı elektron verici azot atomu üzerinden koordinasyonunu tamamlamıştır. Siyano köprüleri ile nikel(II) ve kadmiyum(II) merkez metalleri birbirine bağlanarak Şekil 2.4' de zincir yapısında molekül ortaya çıkarılmıştır (Kürkçüoğlu vd., 2011).



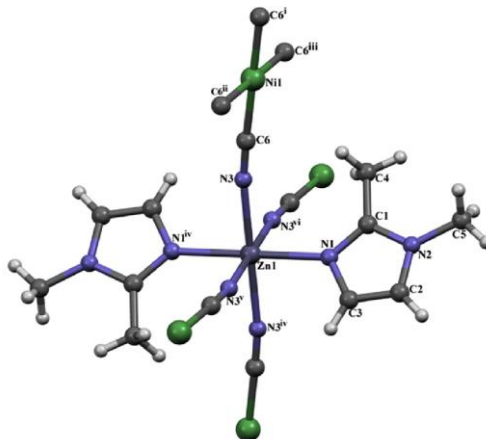
Şekil 2.4.  $[\text{Cd}(\text{Im})_4\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$  kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2011).

Mukherjee ve arkadaşları 2004 yılında schiff bazı ile Şekil 2.5' de verilen 4-merkezli Ni(II) kompleksi ve bu komplekse karşılık gelen Cu(II) bileşiğini sentezlemiş manyetik özelliklerini incelemiştir (Mukherjee vd., 2004).



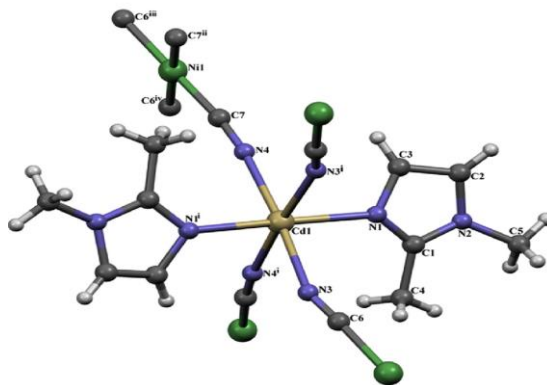
Şekil 2.5. 4-merkezli Ni(II) kompleksinin moleküler yapısı (Mukherjee vd., 2004).

$[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  heterometalik kompleksinde, Zn(II) ve Ni(II) ile 1,2-dimetilimidazol ligantı iki azot atomu ile koordine edilir. Zn(II) iyonu etrafındaki geometri bozuktur. Ni(II) iyonu simetri merkezine yerleştirilmiş dört karbon atomu ile koordine edilir ve 1,2-dimetilimidazol ligantı ile koordinasyon gerçekleştirerek Şekil 2.6' de görülen kare düzlemsel yapıyı oluşturur (Kürkçüoğlu vd., 2015).



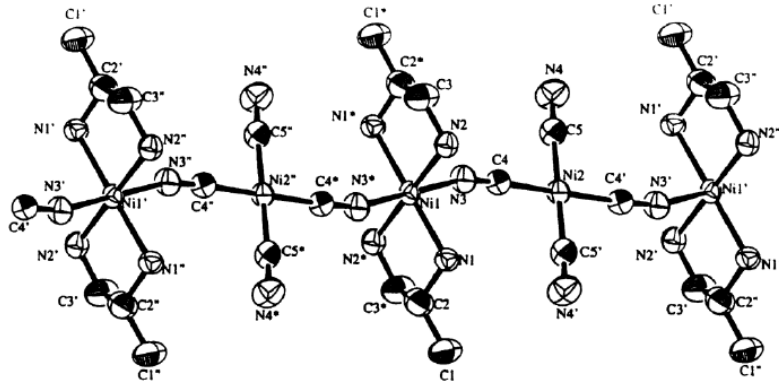
Şekil 2.6.  $[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  Heterometalik kompleksin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2015)

$[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  heteropolinükleer kompleksin moleküler yapısı 2D koordinasyon polimeri şeklindedir. Kompleks Cd(II)/Ni(II) iyonlarından ve dört siyanür ligantı ve iki 1,2-dimetilimidazol ligantından oluşmaktadır. Ni(II) atomu dört karbon atomu tarafından koordine edilir ve dört farklı siyanür Cd(II) iyonu iki azot atomu ile koordine edilir. Cd(II) ve Ni(II) iyonları siyanür ligantlarıyla köprülenerek Şekil 2.7' da dikdörtgen şeklinde ızgara benzeri bir yapı oluşturur (Kürkçüoğlu vd., 2015)

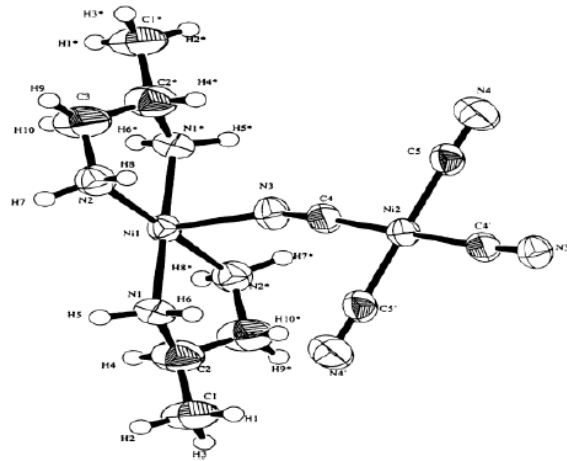


Şekil 2.7.  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  Heteropolinükleer kompleksin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2015)

$[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$  ve  $\{[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksleri tek boyutlu polimerik zincir yapısına sahiptirler.  $[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$  kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.8' de ve  $\{[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinin zincir yapısı Şekil 2.9' de verilmiştir.  $-\text{Ni}(\text{pn})_2\text{NC}-\text{Ni}(\text{CN})_2\text{CN}-\text{Ni}(\text{pn})_2-$  komplekslerde Ni(II) merkezleri zincir yapısı boyunca iki siyano grubu tarafından bağlanmıştır (Dorsett ve White, 2000).



Şekil 2.8.  $[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$  kompleksinin moleküler yapısı (Zhan vd., 2000)



Şekil 2.9.  $\{[\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinin moleküler yapısı (Zhan vd., 2000)



### 3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

#### 3.1. Kimyasal Hesaplamalar

Kimyasal hesaplama kimyasal problemleri çözmek için matematiksel ve teorik prensiplerin uygulaması olarak tanımlanabilir. Gaussian, Cache, Mopac, Ampac, Hyperchem, Quanta, Alchemy ve benzer birçok yazılımla yapılabilen kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküllerin veya reaksiyonların birçok özellikleri teorik olarak belirlenebilmektedir. Bu özelliklerden bazıları; moleküler enerjiler ve yapılar, geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, çok-kutuplu momentler, atomik yükler, elektrostatik potansiyeller, elektronik geçişler (UV-spektrumu), titreşim frekansları (IR/R-spektrumları), manyetik perdeleme etkisi (NMR-spektrumu ve NMR özellikler), kutuplanabilme yatkinlıkları ve termokimyasal özellikler (entropi, entalpi gibi) şeklindedir (Foresman ve Frish, 1996; Dorsett ve White, 2000; Kokalj, 2003).

Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri ise kuantum kimyasal hesaplamalar olarak da ifade edilen elektronik yapı yöntemleridir. Her iki yöntem de benzer temel işlemler üzerine kurulmuştur. Bu temel işlemlerden biri moleküler yapının en düşük enerjili olduğu yeri bulmak için yapılan geometri optimizasyonudur. Geometri optimizasyonları atomik konumlar ile ilgili olarak enerjinin birinci türevine bağlıdır. Bir diğeri işlem molekül içindeki atomların hareketlerini göz önünde tutarak moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır. Titreşim frekansları ise atomik yapı ile ilgili olarak enerjinin ikinci türevine bağlıdır ve tüm yöntemlerde frekans hesaplamasını yapmak mümkün değildir (Kokalj, 2003; Foresman ve Frish, 1996; Dorsett ve White, 2000).

#### 3.2. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemek için klasik fizik yasalarını (Newton mekaniğini) kullanmaktadırlar. Birçok farklı moleküler mekanik yöntem vardır.

Bu yöntemler MMX (MM; moleküler mekanik, X; 1, 2, ...), Hyperchem, Quanta, Sybyl ve Alchemy gibi programlarla kullanılabilir. Mekanik yöntemler bir moleküler sistemde elektronları göz önüne almazlar. Bunun yerine, çekirdekler arasındaki etkileşimlere dayanan hesaplamaları yaparlar. Elektronik etkiler dolaylı olarak hesaba katılır. Bu yaklaşım mekanik hesaplamaları maliyet (hız ve zaman) olarak daha ucuz hale getirir ve binlerce atom içeren protein, enzim, polimer gibi çok büyük sistemlerin incelenmesini sağlar. Moleküler mekanik yöntemlerde elektronlar ihmal edildiğinden, elektronik etkilerin baskın olduğu kimyasal problemler bu yöntemlerle incelenemez. Örneğin, bu yöntemler bağ oluşum veya bozulmalarını içeren sistemleri ve ince elektronik detaylara bağlı olan moleküler özellikleri tanımlayamazlar (Foresman ve Frish, 1996).

### 3.3. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri hesaplamalarında, klasik fizik yasaları yerine, kuantum mekanik yasalarını kullanmaktadır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisinin ve diğer birçok özelliğinin Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilebileceği düşüncesi üzerine kurulduğundan, bu yöntemler sistemin ilgili Schrödinger denkleminin çözülmesi üzerine işlemektedir. Ancak Schrödinger denkleminin büyük moleküller için günümüzde kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, bu yöntemler bazı yaklaşımlar yaparak bu denklemin yaklaşık çözümünü bulurlar. Elektronik yapı yöntemleri yarı deneysel (semi-empirical) ve ab-initio yöntemler olarak iki gruba ayrılmıştır. Fakat son zamanlarda yoğunluk fonksiyonel yöntemler (Density Functional Theory-DFT) elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü bir grubu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde en çok tercih edilen yöntemler ise ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşan hibrit yöntemlerdir (Foresman ve Frish, 1996; Kokalj, 2003).

### 3.4. Yarı-deneysel Yöntemler

Bu yöntemlerde Mopac, Gaussian, Cache gibi benzer birçok programa yerleştirilmiş MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parametric Model 3), PM5 (Parametric Model 5) ve benzeri yöntemlerle, deneysel çalışmalardan elde edilen bazı parametrelerin kullanılmasıyla hesaplamalar basitleştirilmektedir. Hesaplamalarda kullanılan parametreler incelenen sistem için uygun olduğunda, bu yöntemler ile yapılan hesaplamalarda Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü ile iyi sonuçlar elde etmek mümkündür.

Bu yöntemler HF (Hartree-Fock) teorisinin basit versiyonlarıdır. HF teorisi Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanır. Bu yöntemler HF teorisindeki Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini ihmal eder veya bunların deneysel parametrelerini kullanır. Bununla birlikte, yarı-deneysel hesaplamalar çoğu yöntemde tüm orbitalleri küresel simetrik olarak ele alırlar ve sadece valans elektronlarını göz önünde tutarlar. Yarı-deneysel yöntemler yüzlerce atom içeren büyük moleküllerin optimizasyonları ve incelemeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 3.5. Ab-initio Yöntemler

Ab-initio temel prensiplerden türetilmiş ve hazır parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Moleküler mekanik yöntemlerden ve yarı-deneysel yöntemlerden farklı olarak, bu yöntemlerle yapılan hesaplamalarda herhangi bir hazır deneysel parametre kullanılmamaktadır. Bunun yerine, hesaplamalar sadece kuantum mekanik yasalarına ve bazı fiziksel sabitlerin değerlerine bağımlı olarak yapılır. Bu fiziksel sabitler ışık hızı, Planck sabiti, elektronların ve çekirdeğin kütleleri ve yükleridir. HF teorisi kullanan ab-initio yöntemlerde elektron korelasyonları ihmal edilmeyip, sadece ortalama bir değer olarak hesaba katılmaktadır. Yani, her elektron için ortalama bir elektron yoğunluğu ele alınır. Bu yaklaşım HF hesaplamalarının bazı sistemler için daha az doğrulukla sonuçlanmasına neden olmaktadır.

Yarı-deneysel ve ab-initio yöntemleri hesaplama maliyetleri (hız ve zaman) ve sonuçlarının doğrulukları bakımından büyük farklılıklar gösterirler. Yarı-deneysel yöntemler ab-initio yöntemlere göre daha hızlıdır ve iyi parametreleri olan sistemlerde kabul edilebilir düzeyde yaklaşımlar sağlar. Ab-initio yöntemler hesaplama maliyetleri bakımından yarı deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmalarına rağmen, incelenen bir çok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar. Günümüzde kullanılan ab-initio yöntemleri yüzlerce atomdan oluşan çok karmaşık yapıların bile çeşitli özelliklerinin hesaplanması, donanımlı bilgisayar ile kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir.

### 3.6. DFT Yöntemleri

Son zamanlarda yaygınlaşan bu yöntemler elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü grubunu oluşturmaktadır. Yöntemin adındaki yoğunluk elektron yoğunluğunu ifade eder.

DFT yöntemleri tanımlanabilir her büyüklüğün elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olması gerektiği üzerine işlemektedir (Foresman ve Frish, 1996; Dorsett ve White, 2000). DFT yöntemleri birçok bakımdan ab-initio yöntemlere benzerlik gösterir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkilerini içerdiğinden, yani bir moleküler sistemde elektronlar arasındaki etkileşimleri de göz önüne aldıklarından daha caziptirler. Fakat, günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemler ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesinden yapılan, karma baz setleri taşıyan ve hibrit fonksiyonları kullanan DFT-hibrit yöntemlerdir. Örneğin B3LYP yöntemi Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu ve Becke tipi 3 parametrelili DFT kullanmaktadır (Becke, 1993).

### 3.7. Baz Setleri

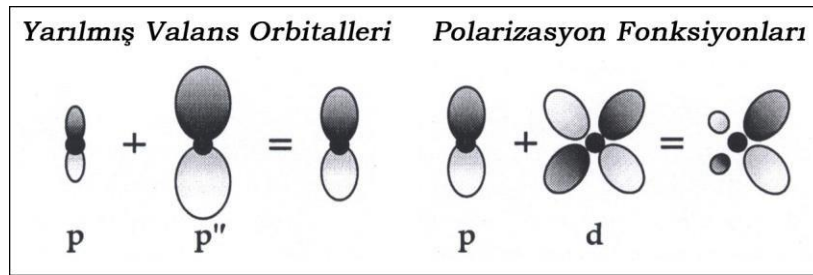
Bir baz seti moleküldeki moleküler orbitallerin matematiksel bir temsili olup, her bir elektronun özel bir bölgeye sınırlandırılması olarak açıklanır. Elektronik yapı hesaplamaları için standart baz setleri orbitallerin şekline göre gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar. Bir s-tipi kabuk tek, p-tipi kabuk üç, sp-tipi kabuk ise bir tane s ve üç tane p-tipi olmak üzere dört tane baz fonksiyonu içerir. Bu baz fonksiyonları gaussian-tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşur. Tek bir gaussian-tip fonksiyondan oluşan baz fonksiyonuna ise kısaltılmamış gaussian-tipi fonksiyon denir. Büyük baz setleri büyük ve daha çok baz fonksiyonu içerirler. Dolayısıyla, bu baz setleri daha fazla hesaplama kaynakları gerektirir ve doğru moleküler dalga fonksiyonu için daha iyi bir yaklaşım sağlarlar. Kullanılmakta olan tüm baz setleri aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır (Foresman ve Frish, 1996).

#### 3.7.1. Minimum baz setleri

Minimum baz setleri her bir atom için ihtiyaç duyulan minimum sayıda baz fonksiyonu ve sabit büyüklükte atomik orbital tipini kullanırlar (H ve He için 1s, Li-Ne aralığı için 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>). STO-3G baz seti minimum bir baz setidir ve her baz fonksiyonuna üç gaussian-tip fonksiyon (3G) kullanan Slater orbitallerinin yaklaşımını ifade etmektedir. Mesela bu baz seti bir karbon atomunda iki kabuk tanımlar. İlk 1s Slater orbitali ile s kabuğu, diğeri 2s ve 2p Slater tipi orbitalleri ile sp kabuğudur. Sonuçta, bu baz seti karbon atomu için 5 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, y, z). Minimum baz setleri moleküler enerjilerin uygun ve doğru tahmini için önerilmemesine rağmen, aşağıda değinilecek olan 3-21G baz setinin bile kullanılmadığı basit yapılarda kimyasal bağların nitel bakışı için iyi bir imkan sağlarlar (Kokalj, 2003).

### 3.7.2. Yarılmış valans baz setleri

Bir baz setini daha da genişletmenin bir yolu atom başına baz fonksiyonlarının sayısını arttırmaktır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitalin büyüklüğü değişir. 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G (G; George Peterson) gibi baz setleri yarılmış valans baz setleridir. Yarılmış valans baz setleri valans orbitalleri için ayrılan fonksiyon sayısı ile karakterize edilir. Dunning-Huzinaga baz seti (D95) gibi çift zeta baz setleri tanımlı valans elektronları için iki, 6-311G gibi üçlü zeta valans baz setleri ise üç baz fonksiyonu kullanmaktadır. 3-21G baz seti karbon atomu için 9 fonksiyon kullanmaktadır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p). 6-21G baz seti altı basit gaussian fonksiyonundan oluşan bir kısaltılmış gaussian-tip fonksiyon ile bir iç kabuk atomik orbitalini, iki basit gaussian fonksiyonundan oluşan bir kısaltılmış gaussian-tip fonksiyon ile bir iç valans kabuğunu ve bir basit gaussian fonksiyonu ile bir dış valans kabuğunu tanımlar (Kokalj, 2003).



Şekil 3.1. Baz seti genişlemesi (Kokalj, 2003).

### 3.7.3. Polarize baz setleri

Polarize fonksiyonlar yüksek açısız momentum kuantum sayısına sahip atom orbitallerini tanımlar ve çekirdekten uzakta bulunan elektronların düzenli olmayan yer değiştirmeleri için kullanılır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitallerin büyüklüğü değişebilir, fakat şekilleri değişmez. Polarize baz setleri ise bu sınırlamayı kaldırmaktadır. Örneğin, polarize baz setleri karbon atomlarına d, geçiş metallerine ise f-tipi fonksiyonlar eklemektedir. Bunun yanında, bazı polarize baz setleri hidrojen atomlarına da p-tipi fonksiyon eklerler. Karbon atomuna d-tipi fonksiyon eklenmesinin nedeni; orbitallerin hibritleşmesidir. Mesela, karbon atomu için  $sp^3$  hibrit orbitalleri 2s ve 2p orbitalleri ile oluşur. Bu konudan sonra görülecek olan difüze baz setlerinde ise benzer şekilde 3s orbitalleri söz konusudur.

6-31G(d) baz seti polarize bir baz setidir. Bu baz seti her ağır atoma eklenen altı d-tipi basit gaussian fonksiyonları ile incelenen 6-31G baz setini ifade eder. Bu baz seti karbon atomu için 15 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d). 6-31G\* şeklinde de tanımlanan bu baz seti orta büyüklükte sistemler için çok yaygın kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan diğer bir polarize baz seti ise 6-31G\*\* olarak ta ifade edilen 6-31G(d,p) baz setidir. Bu baz seti ağır atomlara d, hidrojen atomlarına ise p-tipi fonksiyonlar ekler ve özellikle hidrojen atomunun köprü atom olduğu sistemlerde iyi sonuçlar verir.

#### 3.7.4. Difüze baz setleri

Difüze fonksiyonlar s ve p-tipi fonksiyonların daha geniş büyüklüklü versiyonlarıdır. Bu fonksiyonlar orbitallerin daha geniş bir bölgeyi işgal ettiği durumları ele alırlar. Difüze fonksiyonlu baz setleri elektronların nispeten çekirdekte uzak olduğu sistemler, negatif yüklü iyon yada diğer sistemler, düşük potansiyelli sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler ve ortaklanmamış elektron çifti taşıyan sistemler için önemlidir. 6-31G+(d) baz seti ağır atomlara eklenen difüze fonksiyonlarla 6-31G(d) baz setini ifade eder. Karbon atomu için bu baz seti 19 fonksiyon kullanır. 6-31++G(d) baz setinde ise hidrojen atomlarına da difüze fonksiyonlar eklenmiş demektir. Hidrojen atomuna difüze fonksiyon ekleyen baz setleri nadiren önemli farklılıklar gösterirler. Görüldüğü gibi ağır atomlara difüze fonksiyonların eklenmesi +, hem hidrojen hem de ağır atomlara eklenmesi ise ++ işareti ile ifade edilir.

#### 3.7.5. Yüksek açısız momentum baz setleri

Yüksek açısız momentum baz setleri geniş baz setleri olarak da adlandırılır. Bir çok sistem için kullanılmakta olan geniş baz setleri üçlü zeta baz setlerine her atom için katlı polarize fonksiyonların eklenmesiyle oluşmaktadır. Katlı polarize fonksiyonlara sahip baz setleri HF hesaplamaları için gerekmezken, elektron korelasyon yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için kullanılırlar. 6-311++G(3df, 3pd) baz setinde 311 valans fonksiyonlarının yanında, hem ağır atomlara hem de hidrojen atomlarına difüze fonksiyonlar ve ağır atomlara bir tane f ve üç tane d-tipi, hidrojen atomlarına ise bir tane d ve üç tane p-tipi fonksiyon olmak üzere katlı polarize fonksiyonlar kullanılmıştır.

Bunun yanında 6-311+G(2d, p) ve 6-311+G(2df, 2p) baz setleri gibi bir çok geniş baz vardır. Bunlardan daha geniş bir baz seti de 6-311G(3df, 2df, p) şeklinde olabilir. Bu baz setinde katlı polarize fonksiyonlar  $Z > 11$  olan atomlara üç tane d ve bir tane f-tipi, ilk sıra atomlarına (Li-Ne) iki tane d ve bir tane f-tipi ve hidrojen atomlarına da bir tane p-tipi fonksiyon şeklinde kullanılmıştır. Geniş baz setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verir, daha çok zaman ve daha fazla disk alanı gerektirir (Dorsett ve White, 2000).

### 3.8. Elektron Korelasyonu

HF teorisi tek parçacık yaklaşımıdır ve elektron-elektron etkileşmelerinden dolayı oluşan elektron korelasyonunu yeterli düzeyde inceleyemez. Elektron korelasyonlarının ihmal edilmesi bağ uzunluklarının beklenenden düşük çıkması ve titreşim frekanslarının ise yüksek çıkması gibi sistematik HF hataları meydana getirir. Bu hataları düzeltmek için HF-SCF teorisi eklenmiş yöntemler elektron korelasyon yada post-HF yöntemleri olarak adlandırılır. Elektron korelasyonları konfigürasyon-etkileşim (CI), Moller-Plesset (MP) ve DFT yöntemleri gibi üç tip teori ile incelenir.

#### 3.8.1. Konfigürasyon-etkileşim

Bir molekülün bir HF dalga fonksiyonu bir tane determinanta sahiptir ve bu yüzden bir molekülde sadece bir elektronik konfigürasyon tanımlanabilir. Bu yaklaşım çok sınırlayıcıdır. HF teorisi en basit molekülün ayrılmasında bile çöker. Ancak, dalga fonksiyonuna ekstra konfigürasyonlar eklendiği zaman doğru ayrılmalar hesaplanabilir. Konfigürasyon-etkileşim yöntemleri orijinal HF determinantını ele alarak yeni determinantlar elde eder. Yeni determinantlardaki dalga fonksiyonunda mevcut konum konfigürasyonları hesaba katılır. Yeni determinantlar işgal edilmemiş orbitaller ile işgal edilmiş orbitallerin yer değişimi ile oluşturulur. Determinantlardaki değişim sayısı CI' nın mertebesini belirler.

#### 3.8.2. Moller-plesset pertürbasyonu

Bu teori elektron korelasyon etkilerini önemsiz varsayar ve HF çözümlerine yapılan küçük düzeltmeler olarak tanımlanabilir. Aslında MP yöntemleri iki kısma ayrılabilen doğru moleküler Hamiltoniyeni ele alır ve yeni Hamiltoniyen oluşturur. Oluşturulan seriler Hamiltoniyen kullanılarak moleküler Schrödinger denkleminde yerine konur ve her terim değerlendirilir.

İlk iki enerji HF enerjisini oluşturup dalga fonksiyonunu değerlendirmek için kullanılır ve enerji düzeyleri ile ters orantılıdır. İstenen mertebedeki düzeltmelere kadar işlemler devam eder. MP teorisi yapılan pertürbasyon düzeltmesinin mertebesi ile ifade edilir.

### 3.8.3. DFT hesaplamaları

DFT teorisinin tarihi 20. yüzyılın ilk otuzlu yıllarına kadar gider. DFT yöntemi Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konulmuş teoremler yardımıyla 1964 yılında kurulmuştur. Teori elektron korelasyonunu elektron yoğunluğunun ( $\rho$ ) bir fonksiyoneli olarak modeller. Bir fonksiyonel bir fonksiyon ile tanımlanan başka bir fonksiyondur, yani bir fonksiyonun fonksiyonudur. Geçerli DFT yöntemleri tarafından kullanılan fonksiyonel Kohn-Sham denklemleri yardımıyla elektronik enerjiyi şu şekilde ayırır (Dorsett ve White, 2000).

Eşitliğin sağındaki ilk terim elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, ikinci terim çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerini içine alan potansiyel enerji, üçüncü terim elektron-elektron itme ve son terim elektron korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. İlk üç terimin toplamı elektron dağılımının klasik enerjisini verirken, son terim hem elektron spinini açıklayan kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisini hem de elektronların ortak hareketinden kaynaklanan dinamik korelasyon enerjisini ifade eder. Kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisi anti-simetrik dalga fonksiyonlarının türetilmesi ile HF teorisinde açıklanır. Böylece, Coulomb enerjisi HF teorisinde bulunan elektron korelasyon tipi olarak göz önüne alınır. Saf DFT yöntemleri bir korelasyon fonksiyonu ile bir değiş-tokuş fonksiyonunun çiftlenimi ile değiş tokuş-korelasyon enerjisini hesaplar. Bundan dolayı bu yöntemler kombinasyon seçimi ile belirtilirler. Mesela, BLYP yöntemi Becke'nin gradyent kısaltılmış değiş-tokuş fonksiyonu ile Lee, Yang ve Parr'ın gradyent kısaltılmış korelasyon fonksiyonunun birleşmesi ile oluşur (Becke, 1988; Lee, Yang ve Parr, 1988).

DFT hesaplamalarında üç genel kategoride yaklaşım yapılabilir; bunlar yerel yoğunluk yaklaşımları (LDA), genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA) ve DFT-HF terimlerinin hibrit kombinasyonları şeklindedir.



LDA değiş-tokuş korelasyon fonksiyonları sadece elektron yoğunluğu ile ilgili terimleri içerir. Bu yaklaşım belirli bir elektron yoğunluğuna bağlı olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisinin maddenin sabit yoğunluklu sonsuz küçük hacimlere bölünerek bulunabileceğini ifade eder. Buna göre her bir hacim toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisine eşit miktarda katkıda bulunur, bu ise ana maddenin bu hacimde yoğunluğunun sabit olduğunu ifade eder. Hiçbir teori değiş-tokuş korelasyon enerjisinin bu şekilde bulunmasını doğrudan sağlamaz. Bu sadece kabul edilebilir bir tahmindir. Bu düzenleme ile LDA'nın yavaş değişen yoğunluklu sistemler için daha iyi performans göstermesi beklenir. Fakat yaklaşım izole olmuş moleküllerde kimyasal özelliklere ait beklenen doğru sonuçları vermez.

LDA' yı daha da iyileştirmek için atılacak bir sonraki adım her bir sonsuz küçük hacmin değiş-tokuş korelasyonuna katkısını sadece bu hacimdeki yerel yoğunluğa bağımlı kılmak değil, aynı zamanda komşu hacimlerdeki yoğunluklara da bağımlı kılmaktır. Diğer bir deyişle, yoğunluğun gradyenti rol oynayacaktır. Bu nedenle bu yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) adını alır. GGA fonksiyonları hem elektron yoğunluğu hem de yoğunluk gradyentlerine bağlı olan terimleri içerir.

Becke LDA fonksiyonlarını kendi parametrelerine göre yeniden düzenlemiş ve kendi formüllerini geliştirmiştir (Becke, 1988). Sonradan bu denklemlerin LDA yöntemine bir düzeltme olduğu ifade edilmiştir. Benzer şekilde, kullanılan ve günümüze kadar giderek geliştirilen bir çok LDA ve GGA değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu bulunmaktadır. Mesela en iyi bilinen yukarıda açıklanan BLYP fonksiyonudur (Kohn, Becke ve Parr, 1996).

GGA elektronların Coulomb etkileşmelerini ihmal eder. Bu nedenle bazı reaksiyonların aktivasyon enerjileri düşük değerde bulunur. Bu problem DFT değiş-tokuş korelasyonu ile HF etkileşme düzeltmelerinin birleşmesi ile oluşan DFT-hibrit yöntemler ile giderilir. B3LYP yöntemleri birer hibrit yöntemdir. Bu yöntemlerdeki B3 Becke'nin 3 parametrelili hibrit fonksiyonunu, LYP ise Lee-Yang-Parr ve Perdew-Wang'ın gradyent kısaltılmış korelasyon fonksiyonlarını ifade eder. Son zamanlarda burada açıklandığı gibi oluşturulan bir çok hibrit fonksiyonlu baz setleri yapılmakta ve bunlar ile oluşan yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır (Lee vd., 1988; Perdew, Burke ve Wang, 1996).

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Materyal

[Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin sentezinde 1mmol (0,237gr) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (%97, Riedel-de Haen) ve 1mmol (0,170 gr) CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (%99, Merck) tuzları kullanılmıştır. Köprü yapıcı ligant olarak siyano anyonunun potasyum tuzu 4 mmol (0,268 gr) KCN (%96, Sigma-Aldrich), N-verici iki dişli imidazol türevi olan 2 mmol (0,192 gr) 1,2-dimetilimidazol ligantı, (%98, Aldrich) kullanılmıştır. Çözücü olarak etil alkol ve saf su kullanılmıştır.

### 4.2. Yöntem

Element analiz standart yöntemler kullanılarak (C, H ve N) için LECO CHNS-932 analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır (Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı) (ODTÜ-MERLAB)

Komplekslerin kırmızı altı spektrumlarının elde edilmesinden Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Spektrumlar ATR (Zayıflatılmış Toplam Yansıma) tekniği ile 4000-250 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte alınmıştır (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü).

Komplekslerin Raman spektrumları Bruker Senterra Dispersive Raman Mikroskobu ile alınmıştır. Spektrumlar, cihazın çözünürlüğüne ve komplekslerin renklerine bağlı olarak 4000 cm<sup>-1</sup>- 225 cm<sup>-1</sup> aralığında 785 nm veya 532 nm dalga boyundaki lazer kaynağı kullanılarak kaydedilmiştir (Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü).

Sentezlenen kompleksin X-ışınları kırınım çalışmaları SÜBİTAM -Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar ve Uygulama Araştırma Merkezi'nde D8-QUEST difraktometresi kullanılarak elde edildi. Difraktometrede ışın kaynağı olarak Mo-Kα (λ= 0,71073 Å) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR 97 verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanılmıştır.

Moleküler grafikler ise ORTEP-3 grafik programı kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F2' ye bağlı tam matriks en küçük kareler yönetime uygun olarak arıtıldı (Sheldrick, 1997; Farrugia, 1997; Altomare vd., 1999; Macrae vd., 2006).

Kompleksin termal analizi Perkin Elmer Diamond *TG/DTA* Termik Analiz Cihazı kullanıldı. TG (Termogravimetri), DTG (Diferansiyel termogravimetre) ve DTA(Diferansiyel termal analiz) eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü).

Referans: Sinterleşmiş  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Isıtma hızı: 10°C / dak

Kroze: Platin

Atmosfer: Durgun hava

Numune Miktarı: 9-12 mg

Sıcaklık Aralığı: 30-1000°C

#### 4.3. [Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni( $\mu$ -CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> Kompleksinin Sentezi

[Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni( $\mu$ -CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> [dmi= 1,2-dimetilimidazol] formülüyle verilen Hofmann tipi kompleks üç aşamada aşağıda belirtildiği gibi sentezlenmiştir. İlk aşamada başlangıç maddesi olan K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O, ikinci aşamada [CuNi(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O ve son aşamada nötral ligantın ilavesiyle edilmesiyle [Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni( $\mu$ -CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksi elde edilmiştir.

İlk olarak K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O kompleksinin sentezinde, 1mmol NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,237 gr) 20 mL saf su içinde çözülmüştür. Bu çözelti, 20 mL saf suda çözülen 4mmol KCN (0,260 gr) çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Karışımlar çözülene kadar 50 °C' de 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler süzildükten sonra oda sıcaklığında birkaç gün bekletilmiş ve turuncu renkli K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O kristalleri elde edilmiştir.

İkinci aşamada, [CuNi(CN)<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksin sentezi için, 1 mmol K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (0,259 gr) kompleks 50 mL saf suda çözülerek manyetik karıştırıcılarla 10 dakika karıştırılmıştır. Ayrı hazırlanan 1mmol, (0,170 gr) CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O metal tuzunun sulu çözeltisi, K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O çözeltilerine damla damla ilave edilmiştir.

Son olarak  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  yapısına uygun kompleksin sentezinde, elde edilen 1 mmol  $[\text{CuNi}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (0,232 gr) kompleksi saf suda çözülmüş, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 10 mL etil alkolde çözünen 2 mmol 1,2-dimetilimidazol (0,192 gr) ligantı çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. Oluşturulan yeni çözelti 4 saat boyunca karıştırıldıktan sonra süzülüp oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakılmıştır. Bir hafta sonra  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ , (**1**) kompleksi mavi renkli tek kristal olarak elde edilmiştir. Elde edilen kompleksin elementel analiz sonuçları:  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ : ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{NiCu}$ ) ( $M_A = 420,41 \text{ gr mol}^{-1}$ ): Teorik: C % 40,17, H % 3,85, N % 26,70 %; Deneysel: C % 39,80, H % 4,08, N % 26,65, olarak elde edilmiştir. Deneysel ve teorik analiz sonuçlarından kompleksin moleküler yapısı belirlenmiştir.

#### 4.4. Hesaplama Metodu

1,2-Dimetilimidazol molekülü ve  $[\text{M}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  ( $M(\text{II}) = \text{Cu}, \text{Zn}$  veya  $\text{Cd}$ ) komplekslerinin moleküler geometri optimizasyonları, yapısal parametreleri, titreşimsel işaretlemeleri, ve uyarılmış halleri standart GAUSSIAN03W program paketi (Frisch vd., 2003) kullanılarak, gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi ile LANL2DZ baz setinde belirlenmiştir. İlk olarak, dmi ve komplekslerin optimize edilmiş geometri parametreleri, DFT-B3LYP yöntemi, LANL2DZ baz seti ile hesaplandı. Titreşim frekansları ve yoğunlukları aynı teorik seviyesinde hesaplandı. Gaussview programı (Dennington, Keith ve Millam, 2008) kırmızı-altı ve Raman işaretlemeleri ve moleküler orbital görselleştirmeleri için kullanılmıştır. dmi molekülünün ve gaz fazındaki komplekslerin uyarılmış durumlarını belirlemek için, zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) ve LANL2DZ baz seti kullanılmıştır. 1,2-dimetilimidazol ve kompleksler için moleküler yapılar ve atom numaralandırma şemaları, DFT/B3LYP yöntemi, LANL2DZ baz seti kullanılarak incelenmiştir. Komplekslerin geometri optimizasyonları,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  veya  $\text{Cd}(\text{II})$  iyonlarının çevresinde hafif bozulmuş oktahedral ortam olarak belirlenmiştir. dmi ligantı, çok dişli ligant olarak azot atomu vasıtasıyla  $M(\text{II})$  ( $M = \text{Cu}, \text{Zn}$  veya  $\text{Cd}$ ) atomuna koordine edilir. Komplekslerdeki hesaplanan C-N bağ uzunluklarının, komplekslerin karşılık gelen bağ uzunluğundan biraz daha uzun olduğu bulunmuştur.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. [Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> Kompleksinin Deneysel İncelenmesi

Elde edilen kompleksin yapısı, element analiz, kırmızı altı ve Raman spektroskopisi ve X-ışını tek kristal kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. Kompleksin termal kararlılığı ve termal bozunma mekanizması termal analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

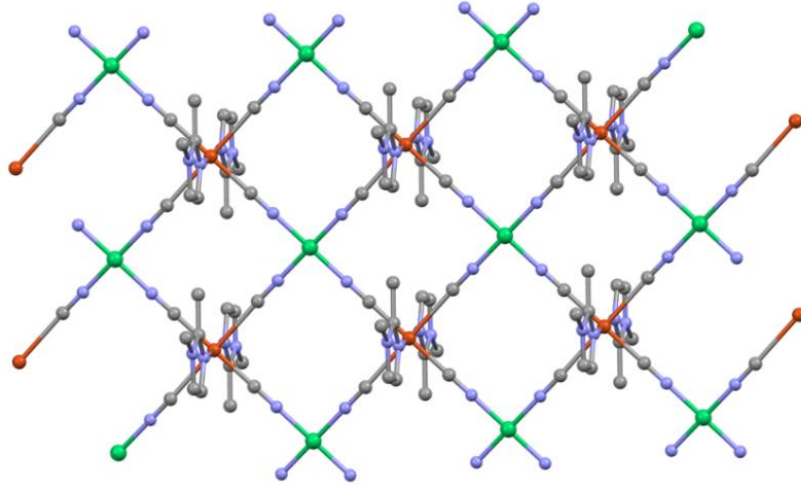
#### 5.1.1. [Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin yapısal analizi

[Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin yapısı x-ışınları tek kristal çalışması ile aydınlatılmıştır. Tek kristal X-ışınları kırınım verilerinden kompleksin oluşumunda ikinci metal olarak Ni(II) atomunun kare düzlemsel geometriye sahip olduğu ve kompleksin siyanür köprülü polimerik yapıda olduğu gözlenmiştir. Elde edilen kristalografik veriler Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

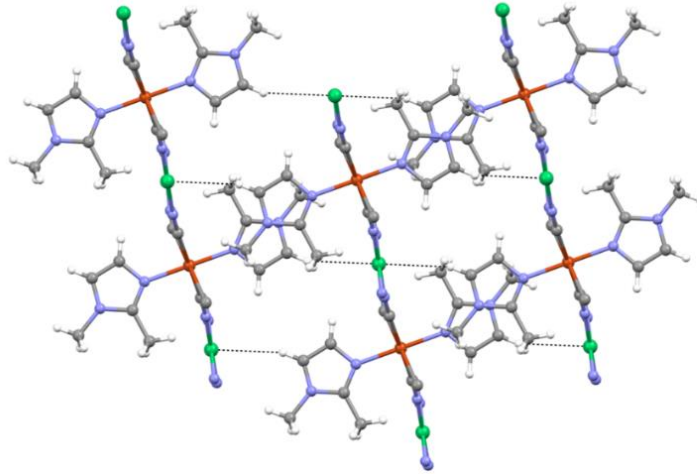
Çizelge 5.1. 1 Kompleksine ait kristalografik veriler

Kristal Veri	1
Deneysel formül	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>8</sub> Ni
Formül ağırlığı (g/mol)	418,60
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	7,394(5)
<i>b</i> (Å)	7,456(5)
<i>c</i> (Å)	8,769(6)
<i>α</i> (°)	114,27(2)
<i>β</i> (°)	99,08(3)
<i>γ</i> (°)	95,01(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	428,8(5)
<i>Z</i>	1
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,621
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	2,35
<i>θ</i> aralığı (°)	3,0-28,2
Ölçülen refls	5882
Bağımsız refls	1656
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,069
<i>S</i>	1,05
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,098/0,323
<i>Δρ</i> <sub>max</sub> / <i>Δρ</i> <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	3,32/-1,95

$[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  formülüne sahip kompleksinin molekül yapısı Şekil 5.1' de verilmiştir. Tek kristal X-ışınları kırınım çalışmalarından kompleksin triklinik kristal sistemi P-1 uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca komplekste Cu(II) atomunun, dört siyano ve iki nötral liganta ait altı azot atomuyla koordine edilmesiyle sekiz yüzlü geometriye sahip yapı oluşmuştur.



(a)

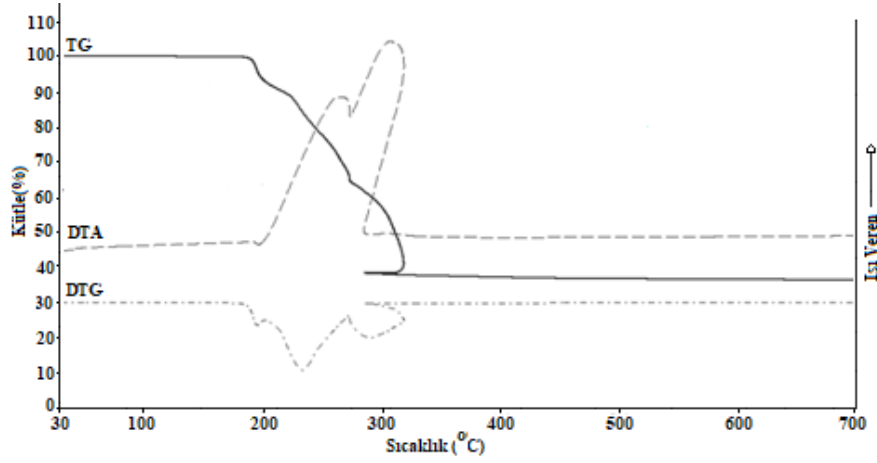


(b)

Şekil 5.1.  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  Kompleksinin (a) sonsuz 2D tabakası ve (b) C-H  $\cdots$  Ni etkileşimleri

Tek kristal X-ışını kırınım (SC-XRD) çalışması, heterometalik **1** kompleksinin iki boyutlu (2D) koordinasyon polimerine sahip olduğunu göstermektedir. Kompleksin asimetric birimi bir Cu(II) iyonu, bir Ni(II) iyonu, iki siyanür ligantı ve bir dmi ligantından oluşmaktadır. Cu(II) iyonu terslenme merkezine yerleşmiş ve dmi ligantlarından ve dört karbon atomundan iki azot [Cu1-N1 = 2,031(9)Å] atomu ve koordine edilen dört karbon atomundan [Cu1-C6 = 2,022(11)Å ve Cu1-C7<sup>ii</sup> = 2,484(10)Å] siyanür ligantlarından, bozuk bir oktahedral koordinasyon geometrisini [(ii) -x+1, -y+2, -z] göstermektedir. Ni(II) iyonu ise terslenme merkezinde siyanür ligantlarından dört azot atomu tarafından koordine edilir, böylece bir kare düzlemsel koordinasyon geometrisi gösterir. Ni-N bağ mesafeleri sırasıyla 1,858(11)Å ve 1,879(12)Å dur. Cu(II) ve Ni(II) iyonları siyanür ligantlarıyla köprülenir, [Cu<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] metaloligantlar elde etmek için dalgalı dikdörtgen ızgara benzeri 2D tabakalar oluşturur, ızgara boyutları 5,016 x 5,474Å'dur (Cu...Ni mesafeleri ile tanımlanmıştır). Moleküler arası CH...dmi ligantının Ni(II) iyonu ve H atomu arasındaki Ni etkileşimi [H2...Ni1<sup>i</sup> = 3,55 (2)Å, C2... Ni1<sup>i</sup> = 3,945(3)Å ve C2-H2...Ni1<sup>i</sup> = 160,61(2)°], [(i) x, y, z+1] kompleksinin en belirgin özelliğidir. Komşu iki boyutlu (2D) koordinasyon polimerleri, ayrıca üç boyutlu kafes yapıyı oluşturmak için C-H...Ni etkileşimleriyle bir araya gelir.

### 5.1.2. [Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin termal analizi



Şekil 5.2. [Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrisi

[Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksi 30-700 °C aralığında üç aşamada bozunmuştur. 187-221°C sıcaklık değerlerinde ekzotermik bir reaksiyon ile 1 mol 1,2-dimetilimidazol yapıdan uzaklaşmıştır. (DTG<sub>maks</sub> 212°C; Hes. %22,16 Bul. %21,6). 221-334 °C sıcaklık aralığında ise 1 mol 1,2-dimetilimidazol ekzotermik şekilde yapıdan uzaklaşmıştır (DTG<sub>maks</sub> 298°C; Hes. %22,16 Bul. %21,7). 4 mol siyanür grubu 334-441 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır (DTG<sub>maks</sub> 342°C; Hes. %24,86 Bul. %23,9). Kalan ürünlerin Şekil 5.2' de görüldüğü gibi CuO+NiO olduğu anlaşılmıştır.

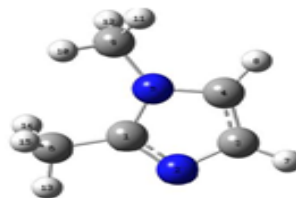


### 5.2.1,2-Dimetilimidazol ve $[M(dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ ( $M(II) = Cu, Zn$ veya $Cd$ ) Komplekslerinin Teorik İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen  $[M(dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$  ( $M(II) = Cu$  (1),  $Zn$  (2) veya  $Cd$ (3)) komplekslerinin ve dmi molekülünün titreşim işaretlemeleri hakkında daha kapsamlı bilgilere ulaşmak için kuantum kimyasal yöntemler kullanıldı. 1,2-dimetilimidazol molekülü ve komplekslerin moleküler geometrileri, taban durumda gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi ve LANL2DZ baz seti kullanılarak modellenmiş ve optimize edilmiştir. Buna göre yapısal parametreleri, titreşim işaretlemeleri, yoğunlukları, uyarılmış halleri, gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi ve LANL2DZ baz seti ile standart GAUSSIAN 03W paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, gaz fazında dmi molekülünün ve komplekslerin uyarılmış durumlarının belirlenmesi için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) ile LANL2DZ baz seti kullanılmıştır.

#### 5.2.1. Geometrik parametreler

Kristalin üzerine X-ışınlarının bombardıman edilmesiyle kırınımına uğrayan ışınların düzenli aralıklarla dizilmiş bir desen oluşturmasına ve desenlerin incelenmesini sağlayan tekniğe, X-ışını kırınım tekniği denir. Matematiksel dönüşüm yöntemleri kullanılarak farklı açılardan elde edilen iki boyutlu desenler numunenin bilinen kimyasal veriyle birleştirilerek kristaldeki elektronların üç boyutlu modeli ortaya çıkar. Hesaplamalı çalışma için ilk yapılması gereken, dmi ve komplekslerin optimize edilmiş geometrisini belirlemektir. 1, 2 ve 3 komplekslerinin kristal yapıları, tek kristal X ışını kırınımı (SC-XRD) analizi ile deneysel olarak incelenmiştir. dmi'nin optimize edilmiş geometrik yapısı, Şekil 5.3' de verilmiştir.



Şekil 5.3. 1,2-Dimetilimidazol molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı.

B3LYP metodu ile elde edilen optimize geometrik parametreler deneysel olanlarla yaklaşık olarak aynıdır. dmi ve komplekslerin teorik olarak optimize edilmiş geometrik parametreleri, deneysel verilerle karşılaştırılmak için LANL2DZ baz seti ve B3LYP yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi ile hesaplandı (Çizelge 5.2). Hesaplamaların sonucunda DFT-B3LYP yönteminin, bağ uzunluğu değerlerinin deneysel veriler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. B3LYP yöntemi, özellikle C-H bağ uzunlukları olmak üzere sistematik olarak çok uzun olan bağ uzunluklarını tahmin eder.

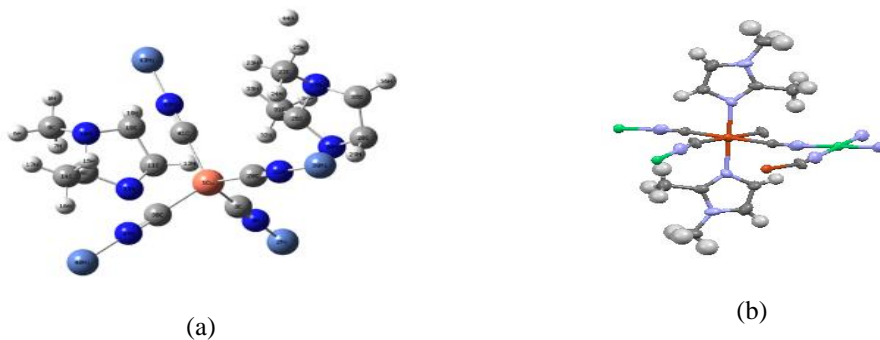
Çizelge 5.2. B3LYP / LANL2DZ seviyesinde 1,2-dimetilimidazolün optimize edilmiş geometrik parametreleri.

Parametreler	Hesaplanan	Parametreler	Hesaplanan
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>Bağ Açılı(°)</b>	
C1-N2	1,343	N5-C9-H10	109,9
C1-N5	1,394	N5-C9-H11	109,9
C1-C6	1,499	N5-C9-H12	111,4
N2-C3	1,399	H10-C9-H11	108,2
C3-C4	1,387	H10-C9-H12	108,6
C3-H7	1,079	H11-C9-H12	108,7
C4-N5	1,4	<b>Dihedral Açılar (°)</b>	
C4-H8	1,079	N5-C1-N2-C3	-0,2
N5-C9	1,465	C6-C1-N2-C3	-179,9
C6-H13	1,093	N2-C1-N5-C4	0,3
C6-H14	1,099	N2-C1-N5-C9	177,6
C6-H15	1,099	C6-C1-N5-C4	-180
C9-H10	1,094	C6-C1-N5-C9	-2,7
C9-H11	1,095	N2-C1-C6-H13	-1,9
C9-H12	1,098	N2-C1-C6-H14	-121,2
<b>Bağ Açılı(°)</b>		N2-C1-C6-H15	117,1
N2-C1-N5	110,7	N5-C1-C6-H13	178,4
N2-C1-C6	125,2	N5-C1-C6-H14	59,1
N5-C1-C6	124,1	N5-C1-C6-H15	-62,6
C1-N2-C3	106,1	C1-N2-C3-C4	0
N2-C3-C4	110,1	C1-N2-C3-H7	179,8
N2-C3-H7	121,3	N2-C3-C4-N5	0,2
C4-C3-H7	128,6	N2-C3-C4-H8	180
C3-C4-N5	105,9	H7-C3-C4-N5	-179,6

Çizelge 5.2. B3LYP / LANL2DZ seviyesinde 1,2-dimetilimidazolün optimize edilmiş geometrik parametreleri (devam).

C3-C4-H8	131,9	H7-C3-C4-H8	0,2
N5-C4-H8	122,2	C3-C4-N5-C1	-0,3
C1-N5-C4	107,2	C3-C4-N5-C9	-177,6
C1-N5-C9	127	H8-C4-N5-C1	179,9
C4-N5-C9	125,7	H8-C4-N5-C9	2,5
C1-C6-H13	107,9	C1-N5-C9-H10	28,2
C1-C6-H14	112,3	C1-N5-C9-H11	147,2
C1-C6-H15	112,3	C1-N5-C9-H12	-92,3
H13-C6-H14	108,3	C4-N5-C9-H10	-155
H13-C6-H15	108,1	C4-N5-C9-H11	-36
H14-C6-H15	107,8	C4-N5-C9-H12	84,5

Komplekslerin teorik moleküler geometrik yapılarının, deneysel özellikleri ile uyum içinde bulundu. Kompleksin oluşumunda ikinci metal olarak Ni(II) atomunun kare düzlemsel geometriye sahip olduğu ve kompleksin siyano köprülü polimerik yapıda olduğu gözlenmiştir.  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı Şekil 5.4’de verilmiştir.



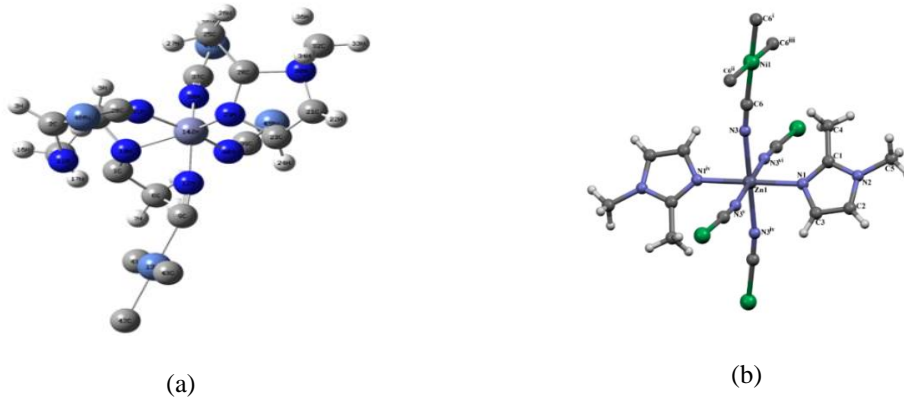
Şekil 5.4.  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  kompleksinin (a) teorik ve (b) deneysel geometrileri.

**1** Kompleksi bozuk bir oktahedral koordinasyonu benimser ve çok dişli dmi ligantından dört N atomu [N(1)-N(4)] ve siyanür gruplarının iki N atomu tarafından koordine edilir. Ni(II) iyonu, dört siyanür ligantının dört C atomu [C(1)-C(4)] ile kare düzlem şeklinde koordinelidir. Tek kristal X-ışını kırınım verilerinden **1** kompleksinin P-1 uzay grubunda ve triklinik sistemde kristallendiği gözlenmiştir. **1** kompleksinin B3LYP/LANL2DZ baz setinde optimize geometrik parametreleri deneysel verilerle birlikte Çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3.  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  Kompleksinin B3LYP / LANL2DZ baz setinde teorik ve deneysel optimize geometrik parametreleri.

Parametreler	Hesaplanan	Deneysel	Parametreler	Hesaplanan	Deneysel
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			<b>Bağ Açılı (°)</b>		
Cu1-C3	1,99	2,02	Cu1-C3-N4	179,82	176,33
C3-N4	1,15	1,12	C3-N4-Ni2	179,96	175,38
C9-Ni2	1,79	1,87	Cu1-C20-N21	179,85	176,33
Cu1-C38	1,99	2,02	C20-N21-Ni39	179,94	175,38
C38-N37	1,15	1,12	Cu1-C41-N42	179,91	169,27
N37-Ni40	1,79	1,87	C41-N42-Ni43	179,92	178,29
Cu1-C41	1,99	2,48	Cu1-C38-N37	179,87	169,27
C41-N42	1,15	1,16	C38-N37-Ni40	179,96	178,29
N42-Ni43	1,79	1,85	N30-C26-C31	110,09	128,81
Cu1-C20	1,99	2,48	C26-C31-H32	109,73	109,46
C20-N21	1,15	1,12	N30-C26-N27	109,24	109,79
N21-Ni39	1,79	1,87	C26-N27-C35	105,89	125,91
N13-C9	1,45	1,31	N27-C22-H25	109,91	109,45
C9-C14	1,52	1,5	N27-C35-C28	107,34	106,69
C14-H15	1,11	0,96	C35-C28-N30	106,77	109,41
C14-H16	1,11	0,96	N27-C35-H36	109,09	109,45
C14-H17	1,11	0,96	C35-28C-H29	109,15	125,31
C9-N10	1,46	1,38	N13-C11-H12	110,23	125,27
N10-C5	1,46	1,45	N13-C11-C18	106,12	109,4
C5-H6	1,11	0,96	C11-C18-H19	111,18	126,69
C5-H7	1,11	0,96	C11-C18-N10	106,9	106,69
C5-H8	1,11	0,96	C18-N10-C5	111,09	126,43
N10-C18	1,46	1,33	N10-C5-H6	109,96	109,46
C18-H19	1,11	0,93	C18-N10-C9	105,58	107,65
C18-C11	1,5	1,36	N10-C9-C14	110,43	121,39
C11-H12	1,1	0,92	C9-C14-H17	109,68	109,46
C11-N13	1,44	1,37	N10-C9-N13	109,68	109,78
N27-C26	1,46	1,31	<b>Dihedral Açılar (°)</b>		
C26-C31	1,52	1,5	Cu1-C41-N42-Ni43	-43,87	-17,9
C31-H32	1,1	0,96	Cu1-C38-N37-Ni40	-1,7	11,86
C26-N30	1,45	1,38	Cu1-C3-N4-Ni2	-6,34	-11,67
N30-C28	1,44	1,45	Cu1-C20-21N-39Ni	-25,36	-17,89
C28-C35	1,5	1,36	N13-C11-C18-H19	-147,65	112,6
C35-H36	1,1	0,92	N13-C11-C18-N10	-22,14	-0,55
C35-N27	1,45	1,37	C11-C18-N10-C5	-108,58	-178,9
N27-C22	1,46	1,31	C18-N10-C5-H7	56,59	127,24
C22-H23	1,11	0,96	C18-N10-C9-C14	129,54	178,58

Çizelge 5.3' de görüldüğü gibi **1** kompleksinin hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel değerlerden daha uzun oldukları gözlemlendi. Bununla birlikte, **1** kompleksinin C9-Ni bağ uzunluklarının teorik değerlerinin (Hesaplanan: 1,79 Å, Deneysel: 1,87 Å) deneysel değerlerden daha küçük oldukları bulundu. Bu beklenmeyen durum aynı zamanda **1** kompleksinin kırmızı-altı spektrumunda Ni-CN titreşim modları için değişen yüksek frekanslara neden olduğu görüldü. Bununla birlikte, deneysel sonuçların katı faza, teorik hesaplamaların gaz fazına ait olduğunu gözlenmiştir.



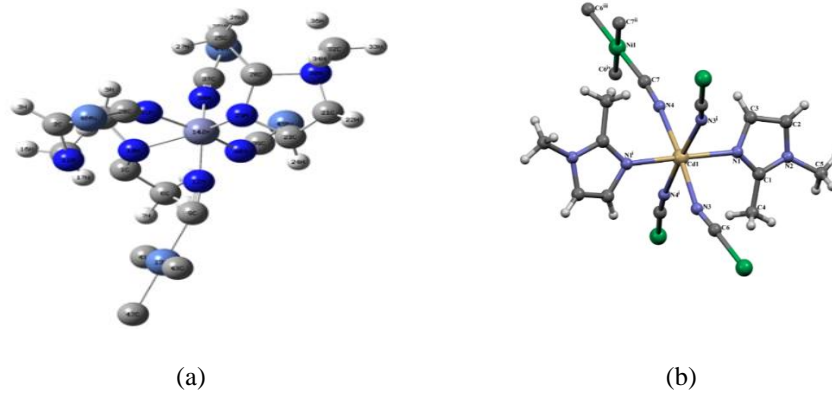
Şekil 5.5. [Zn(dmi)2Ni(μ-CN)4]n kompleksinin (a) teorik ve (b) deneysel geometrileri.

**2** kompleksinin yapısal incelemelerinden nikel(II) atomlarının siyano grubuyla köprülenerek çinko(II) atomlarına bağlandıkları, çinko(II) atomları ise küpün köşelerinde olup nötral ligantların azot atomlarından hidrojen bağlarıyla bağlanarak Şekil 5.5' de verilen yapıyı meydana getirdikleri belirlenmiştir. **2** Kompleksi C2/m uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallendiği gözlenmiştir. Hesaplanan bağ uzunları karşılaştırıldığında bazı farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Bu farklılıkların sebebi kullanılan metal atomlarının yarıçaplarının boyutundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, (**2**) için Çizelge 5.4' de N-Zn bağ uzunlukları (Hesaplanan: 2,01Å, Deneysel: 2,17 Å) deneysel değerlerden daha küçük hesaplandı. Bu durum, titreşim spektrumundaki Ni-CN titreşim modları için değişen yüksek frekanslara neden oldu.

Çizelge 5.4.  $[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  Deneysel verilerle birlikte hesaplanan B3LYP / LANL2DZ seviyesinin optimize geometrik parametreleri.

Parametreler	Hesaplanan	Deneysel	Parametreler	Hesaplanan	Deneysel
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			<b>Bağ Açıları (°)</b>		
Zn14-N38	2,01	2,17	Zn14-N29-C23	101,93	120,5
N38-C37	1,17	1,14	N29-C23-H24	131	125,12
C37-Ni44	1,98	1,87	N29-C20-25C	129,89	127,59
Zn14-N40	1,91	2,17	N29-C20-N30	106,1	110,28
N40-C39	1,23	1,14	N29-C23-C21	101,57	109,7
C39-Ni45	1,97	1,87	C20-N30-C32	128,54	125,48
Zn14-N12	1,79	2,17	C20-C25-H26	108,21	109,48
N12-C9	1,15	1,14	N30-C32-H33	110,85	109,46
C9-Ni13	1,88	1,87	Zn14-N31-C28	146,01	171,03
Ni13-C41	1,97	1,87	N31-C28-Ni46	170,73	177,56
Ni13-C43	1,88	1,82	N10-C4-H5	61,02	125,12
Ni13-C42	2,00	1,87	Zn14-N10-C1	109,11	133,45
Zn14-N29	1,93	2,12	N10-C1-C6	124,99	127,59
N29-C23	1,48	1,37	C1-C6-H8	102,19	109,46
C23-H24	1,07	0,93	C4-C2-H3	126,34	126,58
C23-C21	1,49	1,35	C4-C2-N11	105,68	106,66
C21-H22	0,99	0,93	C2-N11-C15	109,07	127,2
N29-C20	1,49	1,32	N11-C15-H16	108,58	109,5
C20-C25	1,58	1,48	Zn14-N38-C37	176,46	171,03
C25-H26	1,05	0,95	N38-C37-Ni44	174,24	177,56
C25-H27	1,08	0,95	Zn14-N40-C39	144,3	171,03
C25-H35	1,12	0,95	N40-C39-Ni45	172,56	177,56
C20-N30	1,55	1,36	Zn14-N12-C9	173,85	171,03
N30-C32	1,49	1,46	N12-C9-Ni13	163,07	177,56
C32-H33	1,08	0,96	C9-Ni13-C43	96,14	90,03
C32-H34	1,06	0,96	C9-Ni13-C42	179,93	180
Zn14-N10	1,88	2,12	C9-Ni13-C41	85,93	89,56
10N-1C	1,48	1,32	N31-C28-Ni46	170,73	177,56
C1-C6	1,52	1,48	<b>Dihedral Açıları (°)</b>		
C6-H8	1,07	0,95	Zn14-N29-C23-H24	-18,64	0
C6-H18	1,02	0,95	Zn14-N29-C20-C25	54,97	0
C6-H7	1,12	0,95	N29-C20-N30-C32	-128,32	180
N10-C4	1,41	1,37	C20-N30-C32-H34	57,16	59,99
C4-H5	1,09	0,93	Zn14-N29-C23-C21	154,82	180
C4-C2	1,5	1,35	Zn14-N31-C28-Ni46	-30,3	-17,79
C2-H3	1,11	0,93	Zn14-N10-C4-H5	-32,92	0
C2-N11	1,45	1,36	N10-C1-C6-H8	29,76	59,98
N11-C15	1,53	1,46	Zn14-N38-C37-Ni44	7,31	17,79

**3** kompleksinin  $C2/m$  uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallendiği gözlenmiştir. Kompleks bozuk bir oktahedral koordinasyonu benimser. Kompleks de Ni(II) iyonuna dört siyano ligantı karbon atomları ile koordine olarak kare düzlem geometrili yapıyı oluşturmuştur. Şekil 5.6'da  $[Cd(dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$  (**3**) kompleksinin teorik ve deneysel geometrileri verilmiştir.



Şekil 5.6.  $[Cd(dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$  kompleksinin (a) teorik ve (b) deneysel geometrileri.

**3** kompleksinde Cd(II) atomunun bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi ise iki tane 1,2-dimetilimidazol ve dört tane siyanür ligantının N-ucundan metal atomuna koordine olmasıyla Şekil 5.6' da gösterildiği gibi meydana gelmiştir. Ayrıca, (**3**) için Çizelge 5.5' de N-Zn bağ uzunlukları (Hesaplanan: 2,01Å, Deneysel: 2,17 Å) deneysel değerlerden daha küçük hesaplandı. Bu durum, titreşim spektrumundaki Ni-CN titreşim modları için değişen yüksek frekanslara neden oldu.

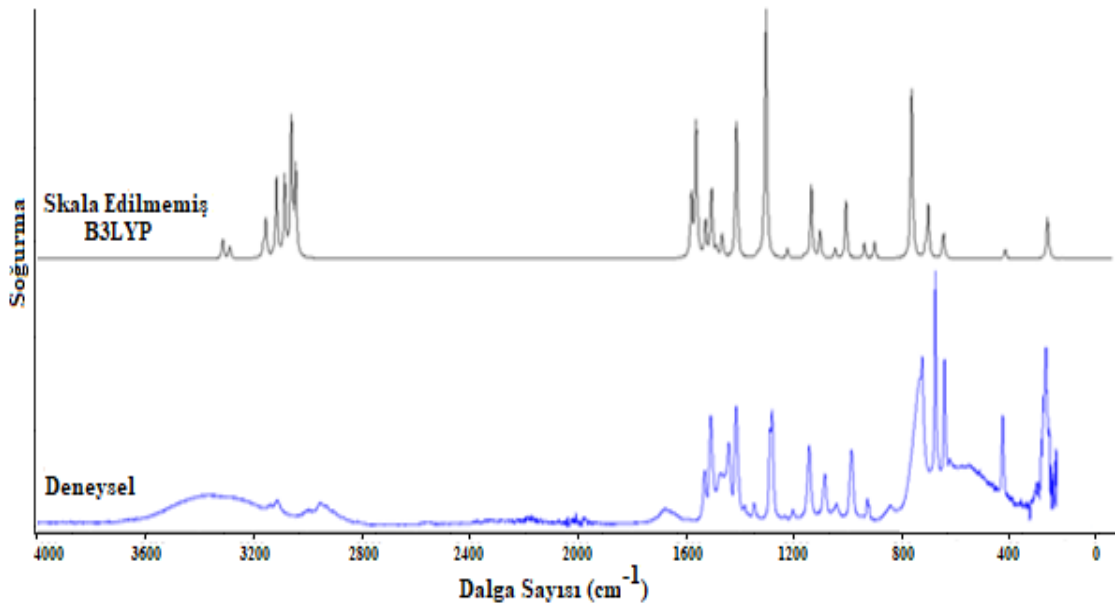
Çizelge 5.5.  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  Deneysel verilerle birlikte hesaplanan B3LYP / LANL2DZ seviyesinin optimize geometrik parametreleri.

Parametreler	Hesaplanan	Deneysel	Parametreler	Hesaplanan	Deneysel
<b>Bağ Uzunlukları(Å)</b>			<b>Bağ Açıkları (°)</b>		
Cd14-N38	2,01	2,17	Cd14-N29-C23	101,93	120,5
N38-C37	1,17	1,14	N29-C23-H24	131	125,12
C37-Ni4	1,98	1,87	N29-C20-25C	129,89	127,59
Cd14-N40	1,91	2,17	N29-C20-N30	106,1	110,28
N40-C39	1,23	1,14	N29-C23-C21	101,57	109,7
C39-Ni45	1,97	1,87	C20-N30-C32	128,54	125,48
Cd14-N12	1,79	2,17	C20-C25-H26	108,21	109,48
N12-C9	1,15	1,14	N30-C32-H33	110,85	109,46
C9-Ni13	1,88	1,87	Cd14-N31-C28	146,01	171,03
Ni13-C41	1,97	1,87	N31-C28-Ni46	170,73	177,56
Ni13-C43	1,88	1,82	N10-C4-H5	61,02	125,12
Ni13-C42	2,00	1,87	Cd14-N10-C1	109,11	133,45
Zn14-N29	1,93	2,12	N10-C1-C6	124,99	127,59
N29-C23	1,48	1,37	C1-C6-H8	102,19	109,46
C23-H24	1,07	0,93	C4-C2-H3	126,34	126,58
C23-C21	1,49	1,35	C4-C2-N11	105,68	106,66
C21-H22	0,99	0,93	C2-N11-C15	109,07	122,2
N29-C20	1,49	1,32	N11-C15-H16	108,58	109,5
C20-C25	1,58	1,48	Cd14-N38-C37	176,46	171,03
C25-H35	1,12	0,95	N40-C39-Ni45	172,26	177,56
C20-N30	1,55	1,36	Cd14-N12-C9	173,85	171,03
N30-C32	1,49	1,46	N12-C9-Ni13	163,07	177,56
C32-H34	1,06	0,96	C9-Ni13-C42	179,93	180
Cd14-N10	1,88	2,12	C9-Ni13-C41	85,93	89,56
10N-1C	1,48	1,32	N31-C28-Ni46	170,73	177,56
C1-C6	1,52	1,48	<b>Dihedral Açılar(°)</b>		
C6-H8	1,07	0,95	Cd14-N29-C23-H24	-18,64	0
C6-H18	1,02	0,95	Cd14-N29-C20-C25	54,97	0
C6-H7	1,12	0,95	N29-C20-N30-C32	-128,32	180
N10-C4	1,41	1,37	C20-N30-C32-H34	57,16	59,99
C4-H5	1,09	0,93	Cd14-N29-C23-C21	154,82	180
C4-C2	1,5	1,35	Cd14-N31-C28-Ni46	-30,3	-17,79
C2-H3	1,11	0,93	Cd14-N10-C4-H5	-32,92	0
C2-N11	1,45	1,36	N10-C1-C6-H8	29,76	59,98
N11-C15	1,53	1,46	Cd14-N38-C37-Ni44	7,31	17,79
C15-1H19	1,09	0,96	Cd14-N40-C39-Ni45	2,93	17,79
C15-H17	1,06	0,96	Cd14-N12-C9-Ni13	34,79	-17,79
C15-H16	1,04	0,96	N12-C9-Ni13-C43	-131,92	-79,44

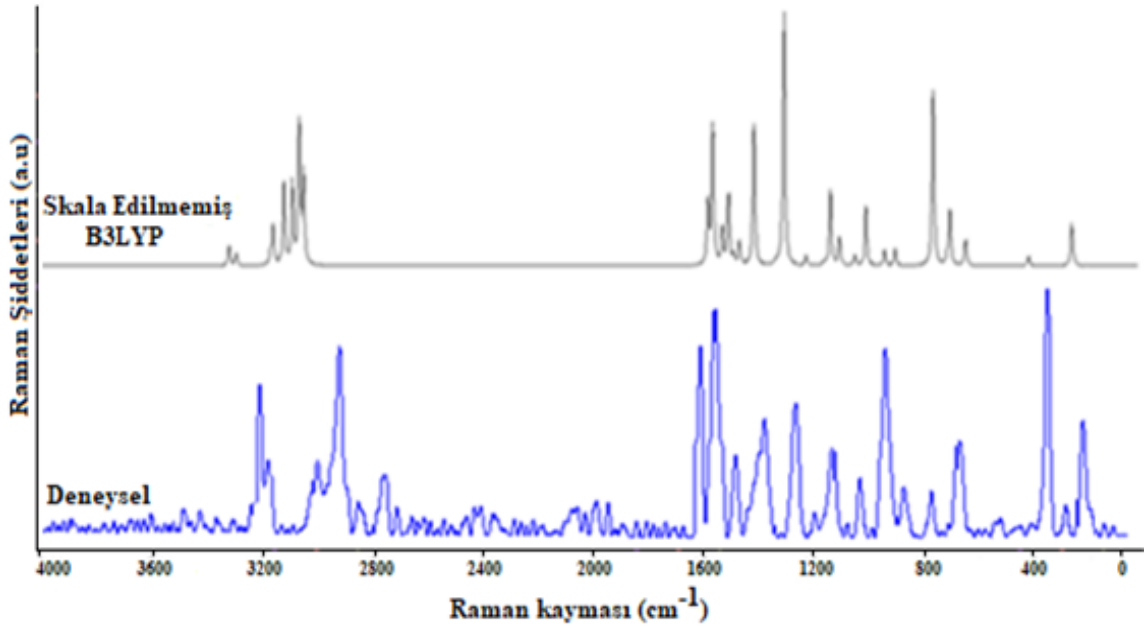


### 5.2.2. Teorik titreşim analizleri

Serbest dmi ligantında C-H gerilme titreşimleri, gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen veriler skala katsayısı 0,967 ile işleme alındığında  $3188\text{ cm}^{-1}$  ve  $3160\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında oldukları belirlenmiştir. Komplekslerde C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelen değerler ise, **1** kompleksi için  $3250\text{ cm}^{-1}$  ve  $3119\text{ cm}^{-1}$ , **2** kompleksi için  $3266\text{ cm}^{-1}$  ve  $3265\text{ cm}^{-1}$ , **3** kompleksi için  $3274\text{ cm}^{-1}$  ve  $3255\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. Söz konusu titreşim bandları serbest dmi ligantında  $3133\text{ cm}^{-1}$  ve  $3106\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenirken, komplekslerde -CH gerilme titreşimlerine karşılık herhangi bir deneysel veriye rastlanmamıştır. Kompleks oluşumu esnasında -CH gerilme titreşim bantlarının yüksek frekans bölgesine kaydığı tespit edilmiştir. Ligant için -CH gerilme titreşimlerinin teorik ve deneysel verileri arasındaki ortalama sapma  $54\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanırken, kompleks oluşumu esnasında -CH gerilme titreşimleri ortalama  $64\text{ cm}^{-1}$  yüksek frekans bölgesine kaymıştır.



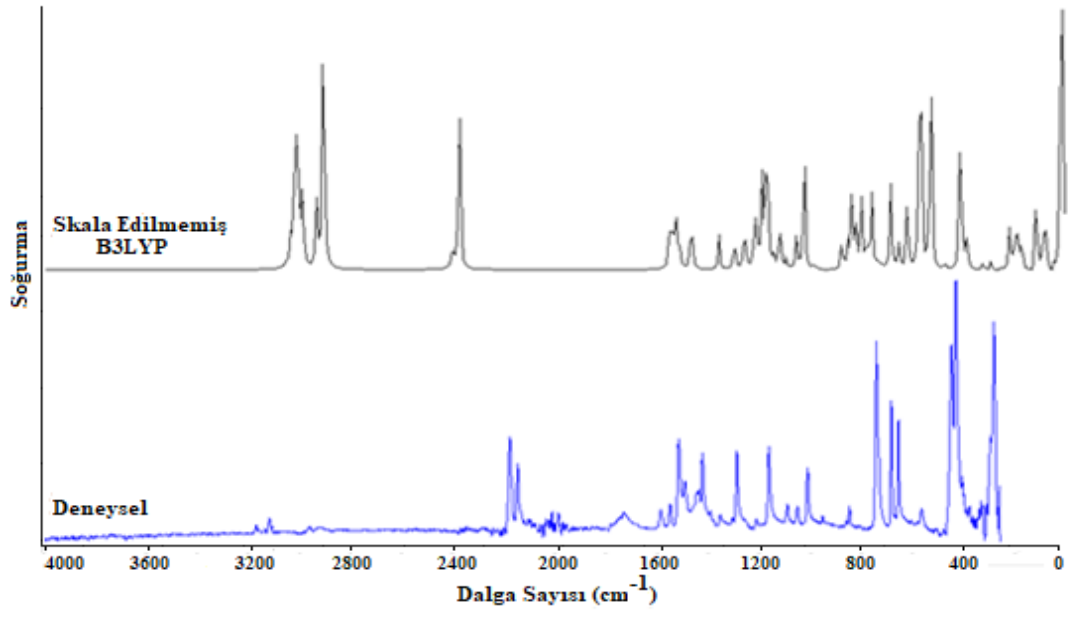
(a)



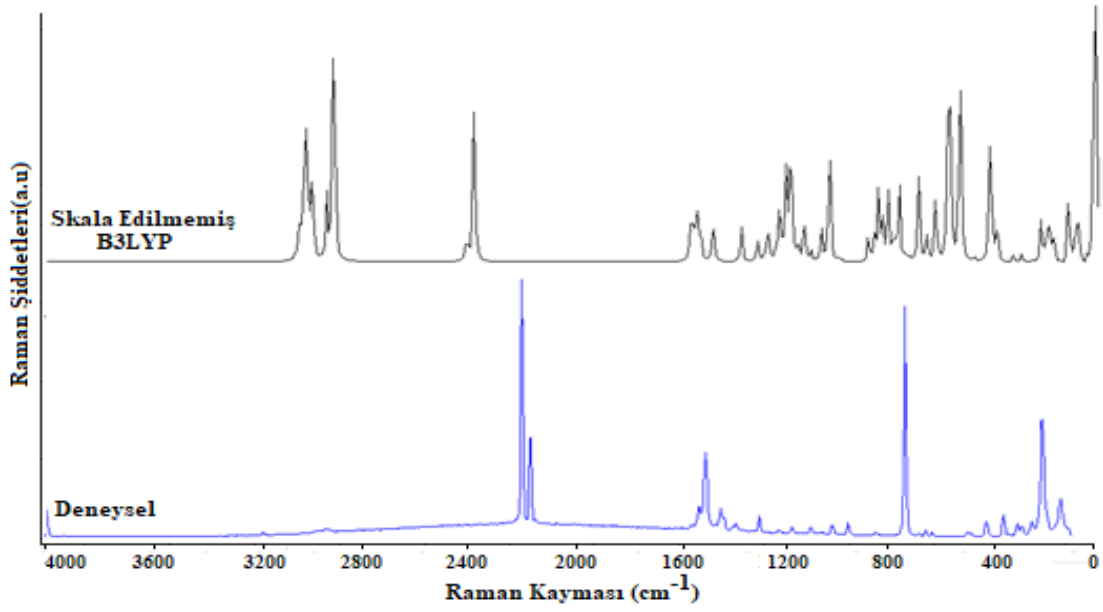
(b)

Şekil 5.7. 1,2-Dimetilimidazol molekülünün teorik ve deneysel (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.

-CH<sub>3</sub> grubundan ileri gelen  $\nu(\text{C-H})$  gerilme titreşim dalga sayıları **1** kompleksi için 3154 cm<sup>-1</sup> ve 2913cm<sup>-1</sup>, **2** kompleksi için 3142 cm<sup>-1</sup> ve 2732 cm<sup>-1</sup>, **3** kompleksi için 3161 cm<sup>-1</sup> ve 2732cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında elde edilmiştir. Söz konusu titreşim pikleri serbest ligantta 2994 cm<sup>-1</sup> ve 2949 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında gözlenirken, komplekslerde ise -CH<sub>3</sub> grubundan kaynaklanan -CH gerilme titreşimlerine karşılık herhangi bir deneysel veriye rastlanmamıştır. Kompleks oluşumu esnasında -CH<sub>3</sub> gerilme titreşim piklerinin yüksek frekans bölgesine kaydığı tespit edilmiştir. Ligand için -CH<sub>3</sub> gerilme titreşimlerinin teorik ve deneysel veriler arasındaki ortalama sapma 16 cm<sup>-1</sup> olarak alçak frekans bölgesinde hesaplanırken, kompleks oluşumu esnasında -CH<sub>3</sub> gerilme titreşimlerinin ortalama 27 cm<sup>-1</sup> yüksek frekans bölgesine kaydıkları gözlenmiştir.



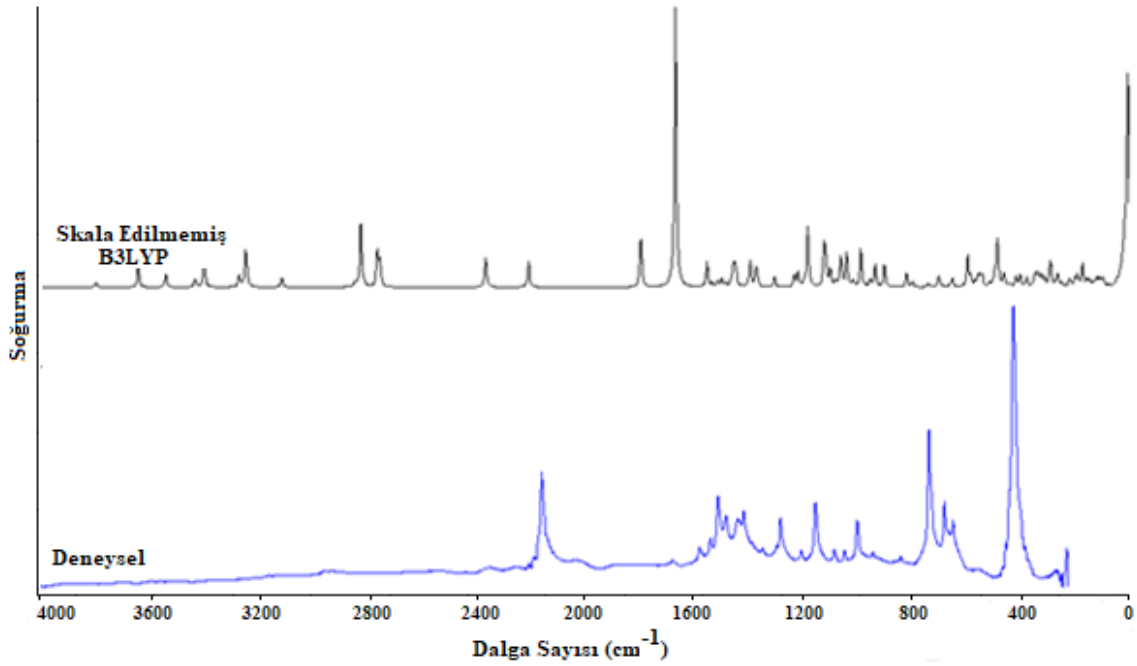
(a)



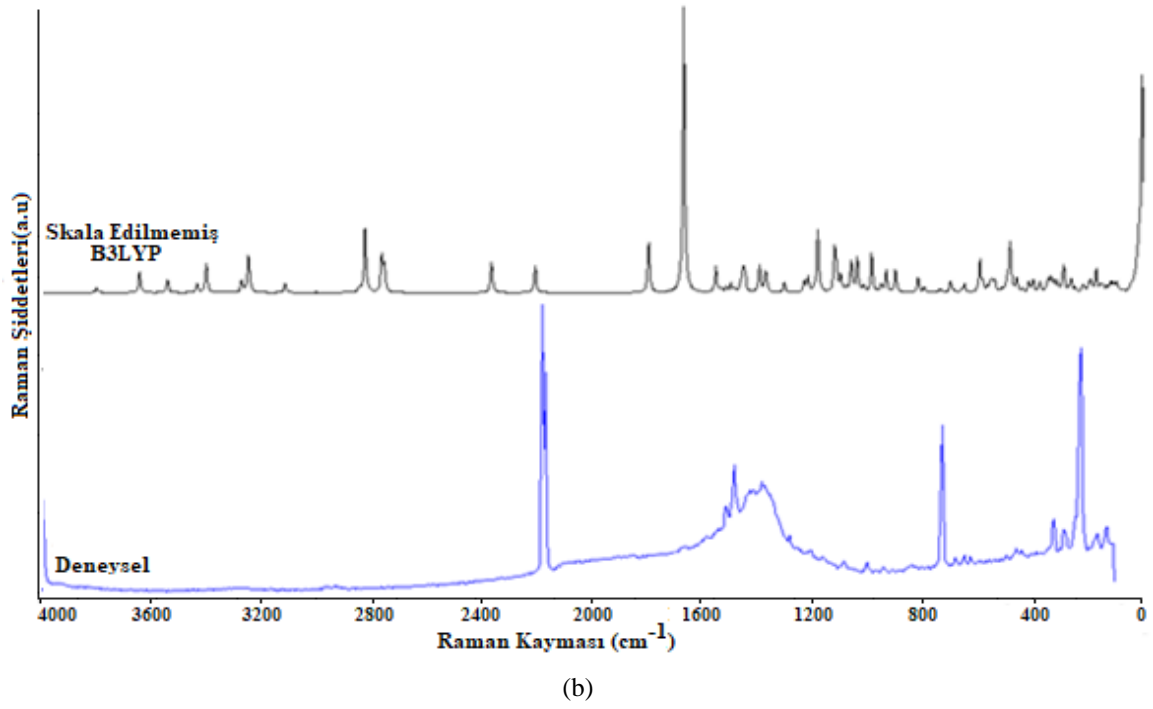
(b)

Şekil 5.8.  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  kompleksinin teorik ve deneysel (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.

$\nu(\text{NC})$  gerilme titreşim dalga sayıları **1** kompleksi için  $1487 \text{ cm}^{-1}$ - $1486 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1402 \text{ cm}^{-1}$ - $1241 \text{ cm}^{-1}$ , **2** kompleksi için  $1491 \text{ cm}^{-1}$ - $1476 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1404 \text{ cm}^{-1}$ - $1314 \text{ cm}^{-1}$ , **3** kompleksi için  $1545 \text{ cm}^{-1}$ - $1470 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1397 \text{ cm}^{-1}$ - $1333 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. Söz konusu titreşim pikleri ligantta  $1527 \text{ cm}^{-1}$ - $1505 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1345 \text{ cm}^{-1}$ - $1278 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı değerlerinde gözlenirken komplekslerde ise  $\nu(\text{NC})$  gerilme titreşimlerine karşılık **1** kompleksinde  $1583 \text{ cm}^{-1}$ - $1541 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1373 \text{ cm}^{-1}$ - $1285 \text{ cm}^{-1}$ , **2** kompleksinde  $1585 \text{ cm}^{-1}$ - $1538 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1370 \text{ cm}^{-1}$ - $1284 \text{ cm}^{-1}$ , **3** kompleksinde  $1671$ - $1574 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1382$ - $1292 \text{ cm}^{-1}$  deneysel verilerine ulaşılmıştır. Kompleks oluşumu esnasında  $\nu(\text{NC})$  gerilme titreşim piklerinin yüksek frekans bölgesine kaydığı tespit edilmiştir. Ligant için  $\nu(\text{NC})$  gerilme titreşimlerinin teorik ve deneysel veriler arasındaki ortalama sapma  $32 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanırken, kompleks oluşumu esnasında  $\nu(\text{NC})$  gerilme titreşimleri ortalama  $35 \text{ cm}^{-1}$  alçak frekans bölgesine kaymıştır.

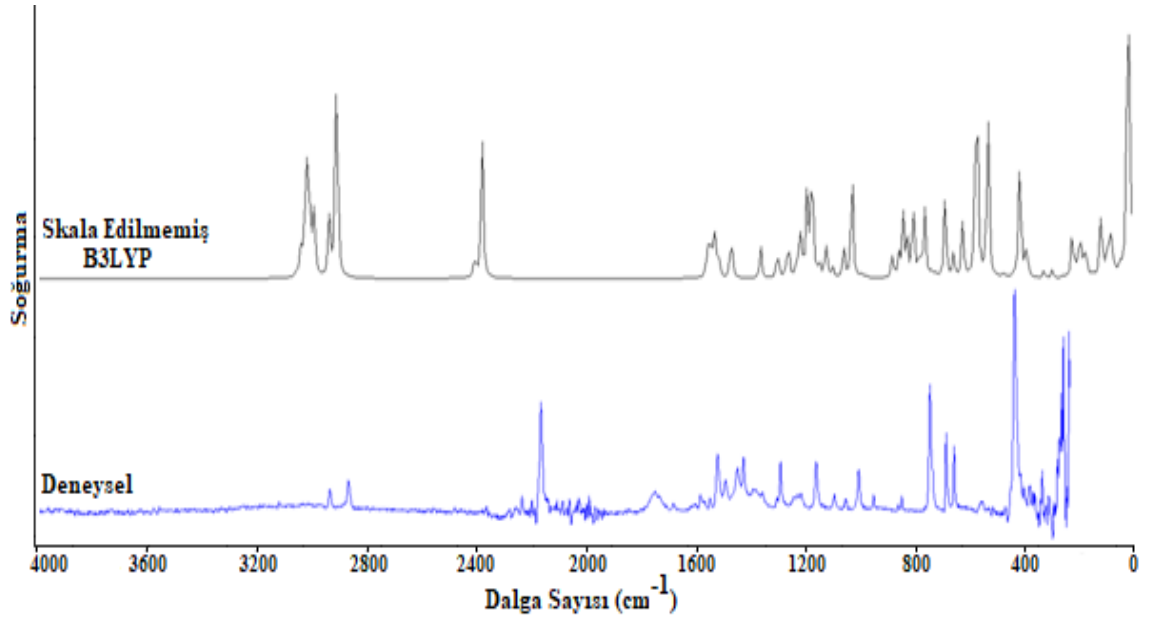


(a)

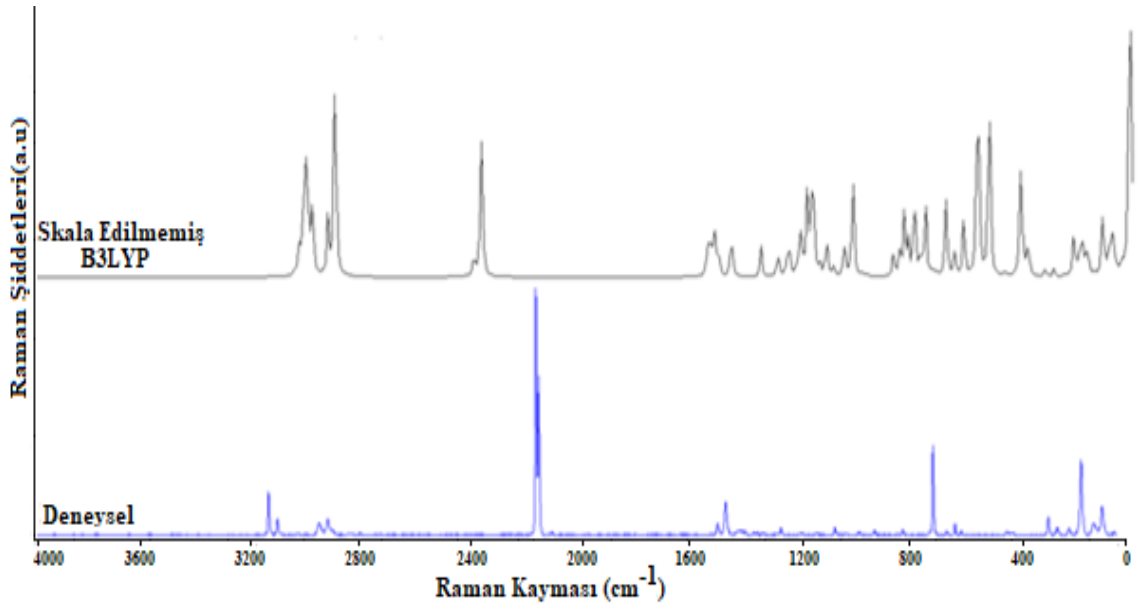


Şekil 5.9.  $[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  kompleksinin teorik ve deneysel (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.

$\delta(\text{CH}_3)$  bükülme titreşimleri **1** kompleksi için  $1465 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1403 \text{ cm}^{-1}$ , **2** kompleksi için  $1471 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1424 \text{ cm}^{-1}$  ve **3** kompleksi için  $1461 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1431 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir.  $\delta(\text{CH}_3)$  bükülme titreşimlerine karşılık gelen titreşim bantları deneysel olarak, serbest ligantta  $1466 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1380 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenirken, **1** kompleksinde  $1537 \text{ cm}^{-1}$ - $1385 \text{ cm}^{-1}$ , **2** kompleksinde  $1484 \text{ cm}^{-1}$ - $1383 \text{ cm}^{-1}$  ve **3** kompleksinde  $1510 \text{ cm}^{-1}$ - $1410 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir. Kompleks oluşumu esnasında  $\delta(\text{CH}_3)$  bükülme titreşim piklerinin yüksek frekans bölgesine kaydığı tespit edilmiştir. Ligant için  $\delta(\text{CH}_3)$  bükülme titreşimlerinin teorik ve deneysel verileri arasındaki ortalama sapma  $17 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanırken, kompleks oluşumu esnasında  $\delta(\text{CH}_3)$  bükülme titreşimleri ortalama  $33 \text{ cm}^{-1}$  alçak frekans bölgesine kaymıştır.



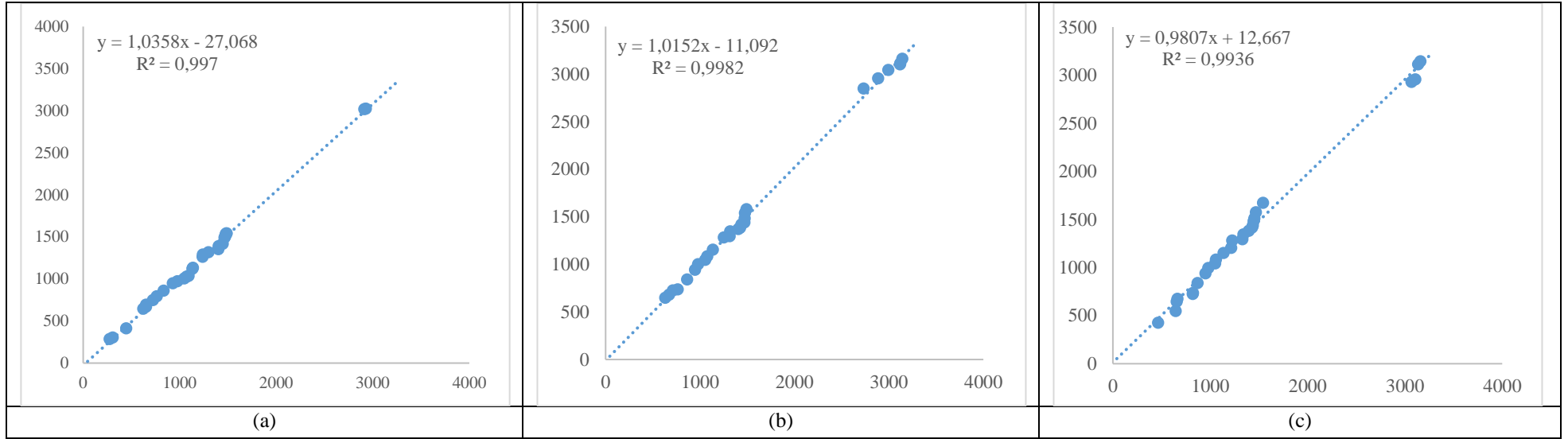
(a)



(b)

Şekil 5.10.  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  kompleksinin teorik ve deneysel (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları.

Komplekslerin deneysel ve teorik titreşim dalga sayıları arasındaki regresyon denklemleri Şekil 5.11' de verilmiştir. **1** kompleksi için regresyon denklemi  $y = 1,0353x - 27,068$  olarak belirlenmiş olup korelasyon katsayısı ise  $R^2=0,997$ 'dir. Regresyon eğrisinin lineer olduğu gözlenmektedir. **1** kompleksi için regresyon denkleminde maksimum sapma  $1027 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1035 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir. **2** kompleksi için deneysel ve teorik titreşim dalga sayıları arasındaki regresyon denklemi ise  $y = 11,01152x - 1,092$  ve korelasyon katsayısı  $R^2= 0,9982$  olarak belirlenmiştir. Regresyon denkleminin lineer olduğu gözlenmektedir. **2** kompleksi için doğrusallıktan en büyük sapma  $1370 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2847 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında olduğu görülmektedir. **3** kompleksi için ise regresyon denklemi  $y = 0,9807x + 12,667$  ve korelasyon katsayısı  $R^2=0,9936$  olduğu tespit edilmiştir. Regresyon eğrisinin **1** ve **2** komplekslerinde olduğu gibi lineer olduğu görülmektedir. **3** kompleksi için en büyük sapma,  $1574 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2928 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayıları olduğu görülmektedir. Şekil 5.11' e göre komplekslerin hesaplanan ve gözlenen titreşim dalga sayıları arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir.



Şekil 5.11. (a) **1**, (b) **2** ve (c) **3'** ün teorik ve deneysel verilerinin karşılaştırılması



Çizelge 5.6. Komplekslerdeki dmi'nin teorik ve deneysel titreşimsel dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretleme PED (≥ 10 %)	dmi				1					2					3				
	v <sup>α</sup>	v <sup>β</sup>	I <sub>IR</sub>	IR	v <sup>α</sup>	v <sup>β</sup>	I <sub>IR</sub>	IR	Raman	v <sup>α</sup>	v <sup>β</sup>	I <sub>IR</sub>	IR	Raman	v <sup>α</sup>	v <sup>β</sup>	I <sub>IR</sub>	IR	Raman
vCH(98)	3318	3188	6,21	3133	3382	3250	12,21	-	-	3399	3266	9,45	-	-	3407	3274	11,93	-	-
vCH(99)	3289	3160	2,59	3106	3246	3119	0,59	-	-	3398	3265	24,40	-	-	3387	3255	15,12	-	-
vCH <sub>3</sub> (88)	3174	3051	7,58	-	3282	3154	8,58	-	-	3269	3142	12,72	3160	3165	3289	3161	29,33	3142	3137
vCH <sub>3</sub> (93)	3168	3044	17,66	-	3188	3064	76,66	-	-	3247	3120	32,91	3114	3119	3264	3137	47,51	3111	3123
vCH <sub>3</sub> (95)	3136	3014	26,28	-	3156	3033	43,28	-	-	3242	3116	18,86	3101	-	3234	3108	63,09	2956	2966
vCH <sub>3</sub> (99)	3102	2981	31,17	2994	3113	2992	32,17	-	-	3113	2992	10,46	3042	-	3192	3068	8,54	2928	2918
vCH <sub>3</sub> (98)	3052	2933	55,08	2949	3047	2928	1,44	3025	3011	3001	2884	0,29	2954	2969	3007	2890	0,29	-	-
vCH <sub>3</sub> (91)	3036	2917	32,95	-	3031	2913	11,08	3019	2953	2843	2732	5,47	2847	-	2843	2732	5,47	-	-
vNC(59) + δHCH(11)	1553	1492	28,14	1527	1547	1487	2,32	1540	1583	1551	1491	29,81	1580	1585	1608	1545	82,16	1671	-
vNC(39) + δHCH(20)	1536	1476	13,27	1505	1546	1486	13,13	1541	1568	1536	1476	7,36	1538	1540	1530	1470	10,21	1574	-
δCH <sub>3</sub> (64) + δCCN(11)	1529	1469	2,96	-	1539	1479	4,04	1535	1537	1531	1471	4,23	1482	1484	1521	1461	13,18	-	-
δCH <sub>3</sub> (71) + δHCN(12)	1522	1462	11,35	1466	1536	1476	7,36	1518	1513	1529	1469	5,58	1440	-	1513	1454	4,29	1510	1506
δCH <sub>3</sub> (73) + δCCN(12)	1515	1456	17,3	-	1529	1469	5,58	1502	1488	1529	1469	5,58	-	-	1507	1448	8,18	-	-
δCH <sub>3</sub> (45)	1503	1444	20,22	1438	1524	1465	1,88	1490	1452	1512	1453	6,14	-	-	1506	1447	8,04	1481	1469
δCH <sub>3</sub> (53)	1488	1430	5,44	1412	1506	1447	8,67	1417	-	1496	1438	10,35	1418	1415	1497	1438	7,19	1437	1433
δCH <sub>3</sub> (72)	1446	1389	19,14	1380	1460	1403	6,87	1391	1385	1482	1424	4,27	1384	1383	1489	1431	14,96	1415	1410
vNC(41) + δHCN(27)	1433	1377	42,48	1345	1459	1402	16,17	1352	1373	1461	1404	5,57	1370	-	1454	1397	67,68	1381	1382
vNC(59)	1363	1310	4,3	-	1352	1299	13,45	1317	1348	1371	1318	20,13	1346	-	1398	1343	8,98	1344	1335
δCH(55) + vNC(30)	1305	1254	43,54	1278	1291	1241	7,68	1290	1285	1367	1314	7,73	1296	1284	1387	1333	19,89	1292	-
vCC(55) + δCNC(10)	1227	1179	4,08	1200	1289	1239	4,55	1264	1208	1303	1252	11,53	1281	1206	1278	1228	0,18	1280	1281
vNC(44) + δHCN(12)	1168	1122	15,37	1141	1183	1137	34,08	1134	-	1181	1135	55,81	1154	1163	1270	1220	23,57	-	-
γCH <sub>3</sub> (67) + δHCH(14)	1151	1107	3,59	-	1178	1132	2,59	1121	-	1180	1134	19,13	-	-	1266	1216	12,53	1204	1200
γCH <sub>3</sub> (59) + δHCH(19)	1085	1042	2,94	1041	1115	1072	10,91	1027	-	1114	1071	21,95	-	-	1103	1060	3,67	1082	1083
δHCN(47) + vNC(16)	1056	1015	0,06	-	1089	1047	4,27	1005	1007	1098	1055	14,62	1046	1003	1095	1052	4,37	1042	1046

Çizelge 5.6. Komplekslerdeki dmi'nin teorik ve deneysel titreşimsel dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)(devam)

$\gamma\text{CH}_3(62)$	999	960	12,47	984	1018	978	51,13	972	-	1018	978	1,78	1000	970	1021	981	2,79	994	993
$\delta\text{CCN}(73) + \nu\text{NC}(12)$	926	890	0,89	926	966	928	0,66	949	916	985	947	43,77	942	943	992	953	10,01	939	940
$\gamma\text{CH}(91)$	885	850	5,61	840	869	835	11,23	860	-	899	864	24,76	841	841	905	870	8,04	837	836
$\gamma\text{CH}(91)$	767	737	74,69	724	794	763	40,05	795	-	795	764	6,13	737	730	859	825	2,40	734	-
$\nu\text{CC}(79)$	721	693	1,87	675	753	724	34,17	747	730	740	711	3,30	726	696	854	821	0,25	723	722
$\tau\text{CNCN}(87)$	691	664	9,7	641	678	652	31,53	693	677	698	671	5,45	679	681	692	665	2,03	675	675
$\delta\text{CNC}(49) + \nu\text{NC}(21)$	648	623	6,24	623	677	651	6,47	669	653	686	659	1,34	-	-	685	658	4,42	646	646
$\tau\text{CNCC}(80)$	637	612	1,2	-	647	622	9,67	645	628	658	632	2,71	648	650	671	645	18,63	547	-
$\delta\text{CCN}(82)$	422	406	3,83	426	464	446	1,34	411	-	460	442	14,85	-	-	486	467	6,54	426	432
$\delta\text{CCN}(89)$	279	268	1,6	-	318	306	3,15	302	304	323	310	11,62	-	-	326	313	2,26	-	301
$\tau\text{CNCC}(82)$	262	252	11,28	268	287	276	3,39	286	288	311	299	10,36	-	-	307	295	1,84	-	275
$\tau\text{CCNC}(80)$	197	189	0,13	-	210	202	0,91	-	-	217	209	2,60	-	-	222	213	7,66	224	
$\tau\text{HCCN}(93)$	141	136	0,02	-	163	157	6,71	-	-	171	164	26,09	-	-	178	171	2,91	-	182
$\tau\text{HCNC}(97)$	36	35	0,08	-	47	45	0,41	-	-	46	44	3,99	-	-	42	40	1,59	-	-

\*Kısaltmalar:  $\nu^a$ : skala edilmemiş dalga sayıları;  $\nu^b$ : skala edilmemiş dalga sayıları;  $I_{\text{IR}}$ : kızılötesi şiddetleri(km/mol).  $\nu$ : gerilme;  $\delta$ : düzlem içi bükülme;  $\gamma$ : düzlem dışı bükülme;  $\tau$ : eğilme. Skala faktörü 0,961 için B3LYP/LANL2DZ.

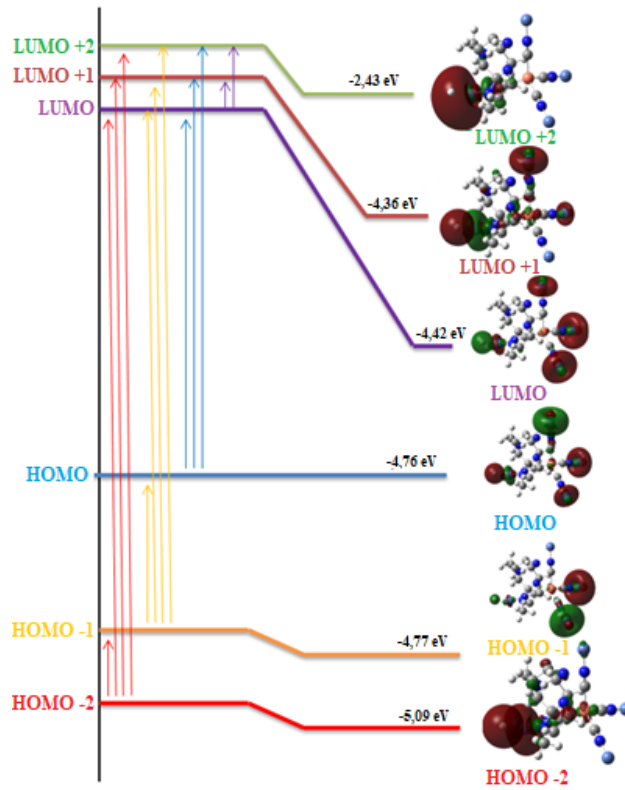
Çizelge 5.7.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$  grubunun teorik ve deneysel titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ )

*İşaretleme <sup>a</sup> PED ( $\geq \%10$ )	$[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$																	
	1					2					3							
	FT-IR	Raman	$\nu^a$	$\nu^b$	I <sub>IR</sub>	FT-IR	Raman	$\nu^a$	$\nu^b$	I <sub>IR</sub>	FT-IR	Raman	$\nu^a$	$\nu^b$	I <sub>IR</sub>	FT-IR	Raman	
A <sub>1g</sub> , $\nu\text{CN}$ (100)	-	2127	2396	2303	10,84	-	-	2753	2646	27,52	-	2169	2303	2233	212,66	-	2178	
B <sub>1g</sub> , $\nu\text{CN}$ (100)	-	2118	2370	2278	24,34	-	-	2364	2272	33,94	2196	2120	-	-	-	-	2164	
E <sub>u</sub> , $\nu\text{CN}$ (92)	2114	-	2369	2277	16,06	2173	-	2206	2120	31,12	2117	-	2290	2201	61,07	2176	-	
E <sub>u</sub> , $\nu\text{CN}$ (92)	2114	-	2367	2275	28,40	2141	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2154	-	
E <sub>u</sub> , $\nu\text{NiC}(64)+\delta(\text{NiCN})(28)$	510	-	570	548	3,40	557	-	566	544	5,66	548	-	603	579	7,23	547	-	
E <sub>u</sub> , $\nu\text{NiC}(64)+\delta(\text{NiCN})(28)$	510	-	565	543	33,97	549	-	555	533	10,21	477	-	598	575	0,81	544	-	
B <sub>2g</sub> , $\nu\text{NiCN}(58)+\delta(\text{CNiC})(33)$	-	467	564	542	38,46	-	492	480	461	15,72	-	531	527	506	31,70	-	432	
A <sub>2u</sub> , $\nu\text{NiCN}(72)+\delta(\text{CNiC})(25)$	445	-	559	537	31,65	492	-	480	461	15,72	470	-	449	431	29,30	483	-	
E <sub>u</sub> , $\delta\text{NiCN}(58)+\nu\text{NiC}(29)+\delta\text{CNiC}(12)$	395	-	522	502	86,06	470	-	415	399	11,65	425	-	437	420	32,78	476	-	
E <sub>u</sub> , $\delta\text{NiCN}(58)+\nu\text{NiC}(29)+\delta\text{CNiC}(12)$	395	-	472	454	0,60	453	-	401	385	13,28	383	-	424	407	10,78	457	-	
B <sub>2u</sub> , $\delta\text{NiCN}(75)+\delta\text{CNiC}(20)$	385	-	464	446	1,34	361	-	376	361	11,78	375	-	410	394	5,05	426	-	
B <sub>1g</sub> , $\nu\text{NiC}(94)$	-	364	398	382	12,83	-	356	354	340	1,95	-	-	369	355	2,93	-	432	
A <sub>1g</sub> , $\nu\text{NiC}(94)$	-	362	380	365	17,42	-	342	346	333	12,71	-	-	364	350	10,77	-	301	
A <sub>2g</sub> , $\delta\text{NiCN}(88)+\nu\delta\text{CNiC}(10)$	-	322	318	306	3,15	-	339	340	327	3,44	-	-	326	313	2,61	-	-	
E <sub>g</sub> , $\delta\text{NiCN}(85)+\tau\text{CNiCN}(11)$	-	294	287	276	3,39	-	304	311	299	10,36	-	-	307	295	2,13	-	275	
E <sub>g</sub> , $\delta\text{NiCN}(85)+\tau\text{CNiCN}(11)$	-	294	245	235	1,26	-	288	291	280	10,59	-	-	306	294	0,67	-	204	
A <sub>2u</sub> , $\delta\text{CNiC}(75)+\tau\text{CNiCN}(20)$	116	-	144	138	0,03	-	-	131	126	5,21	-	-	151	145	0,94	-	-	
B <sub>2g</sub> , $\delta\text{CNiC}(69)+\tau\text{CNiCN}(22)$	-	109	139	134	2,16	-	-	120	115	8,88	-	-	147	141	1,53	-	182	
E <sub>u</sub> , $\delta\text{CNiC}(65)+\tau\text{CNiCN}(30)$	110	-	110	106	28,13	-	-	111	107	8,30	-	-	113	109	17,02	-	-	
E <sub>u</sub> , $\delta\text{CNiC}(65)+\tau\text{CNiCN}(30)$	110	-	105	101	5,17	-	-	104	100	3,92	-	-	109	105	4,69	-	-	
E <sub>u</sub> , $\delta\text{CNiC}(60)+\tau\text{CNiCN}(36)$	56	-	59	57	0,47	-	-	74	71	1,59	-	-	56	54	0,23	-	-	

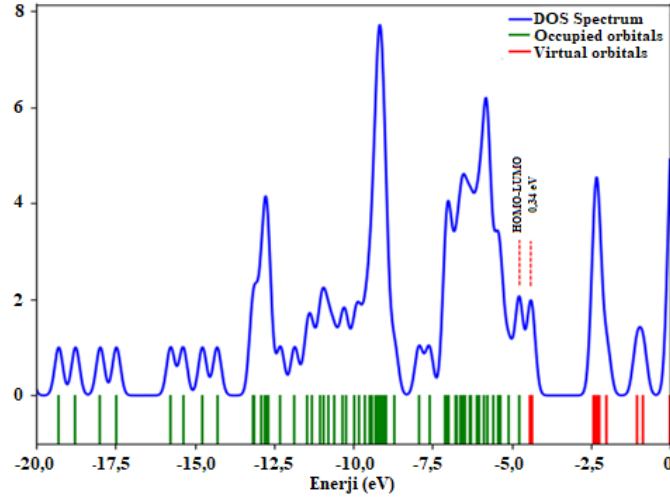
\*Kısaltmalar:  $\nu^a$ : skala edilmemiş dalga sayıları;  $\nu^b$ : skala edilmemiş dalga sayıları; I<sub>IR</sub>: kızılötesi şiddetleri(km/mol).  $\nu$ : gerilme;  $\delta$ : düzlem içi bükülme;  $\gamma$ : düzlem dışı bükülme;  $\tau$ : eğilme. Skala faktörü 0,961 için B3LYP/LANL2DZ

### 5.3. Elektronik Geçişler

**1** kompleksinin singlet ve triplet enerji seviyelerindeki uyarılma enerjileri zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi TD-DFT, B3LYP yöntemi ve LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplandı. Dolu orbital (HOMO) enerji seviyesi  $-4,76$  eV olduğu görülmektedir. **1** kompleksinde dolu orbitalde çoğunluk taşıyıcılar siyanür köprü üzerinde iken LUMO enerji seviyesine yapılan uyarılmalarda çoğunluk taşıyıcılar ile azınlık taşıyıcıların yer değiştirdiği Şekil 5.12' de görülmektedir. **1** kompleksi için LUMO, LUMO+1 ve LUMO+2 enerji seviyeleri sırasıyla  $-4,42$  eV,  $-4,36$  eV ve  $-2,43$  eV olarak hesaplanmıştır. Burada LUMO ve LUMO+1 orbitallerinin birbirlerine çok yakın enerji aralığında olduğu görülmektedir. Benzer olarak **1** kompleksi HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 enerji seviyeleri bakımında da düşük enerji değerlerine sahip band halinde olduğu görülmektedir. Bu enerji seviyeleri sırasıyla  $-4,76$  eV,  $-4,77$  eV ve  $-5,09$  eV olduğu hesaplanmıştır. Şekil 5.13' den görüldüğü gibi dolu orbital ve boş orbital enerji aralığı sadece  $0,34$  eV olduğu belirlenmiş olup band aralığı düşük seviyededir.

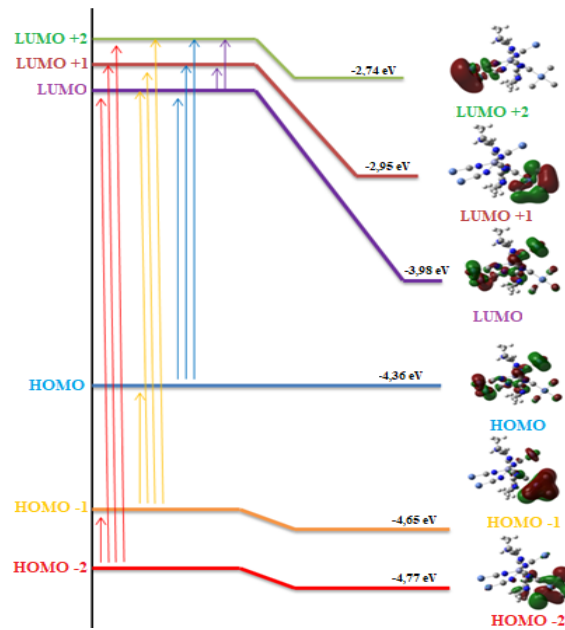


Şekil 5.12.  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  kompleksinin elektronik geçiş grafiği ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri.

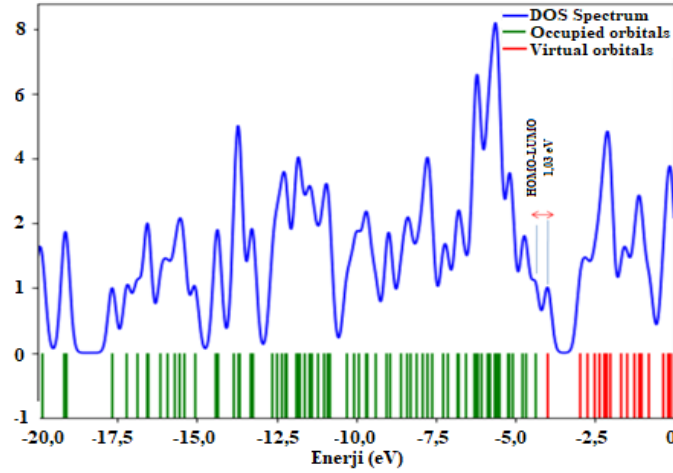


Şekil 5.13. [Cu(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> DOS spektrumları ve elektronik bant genişliği

2 kompleksinin geçiş enerji grafiği Şekil 5.14' te verilmiştir. Buradan kompleksin dolu orbital (HOMO) enerji seviyesi -4,36 eV olup, uyarılmış durum enerji seviyeleri sırasıyla -3,98 eV, -2,95 eV ve -2,74 eV olarak hesaplanmıştır. Benzer olarak uyarılmış durum enerji seviyeleri birbirine yakın olup alt orbital enerji seviyeleri ise (HOMO-1 ve HOMO-2) sırasıyla -4,65 eV ve -4,77 eV olarak hesaplanmıştır. Kompleksin DOS orbitalleri ve band genişlikleri Şekil 5.15' te verilmiş olup 1,03 eV olarak hesaplanmıştır.

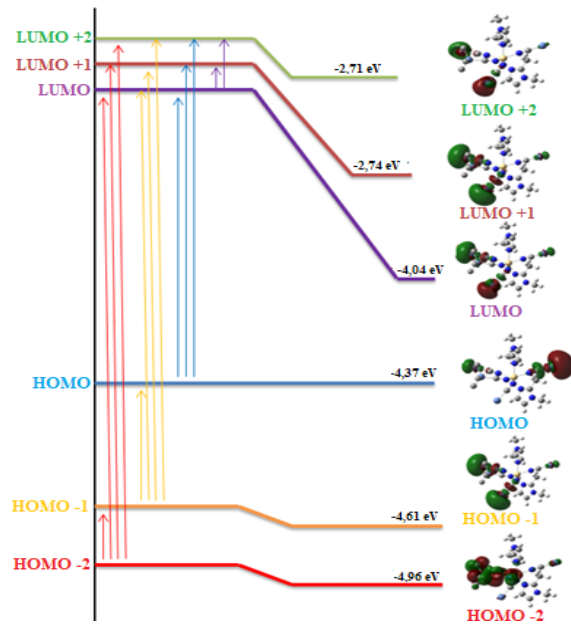


Şekil 5.14. [Zn(dmi)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin elektronik geçiş grafiği ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri

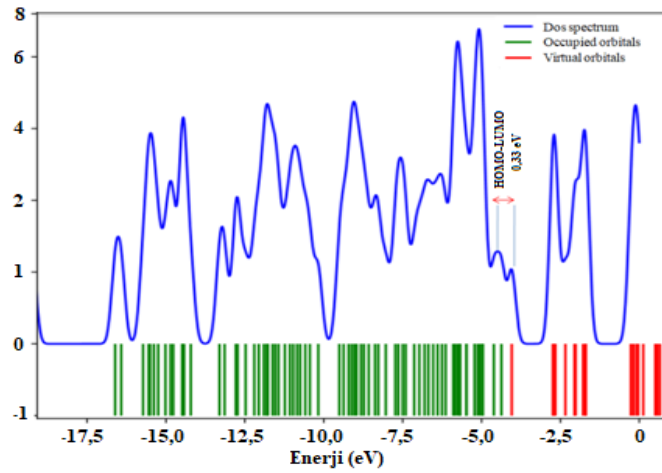


Şekil 5.15.  $[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  DOS spektrumları ve elektronik bant genişliği

3 kompleksinin uyarılmış durum enerji geçiş grafiği Şekil 5.16'da verilmiştir. Buradan kompleksin dolu orbital enerji seviyesi  $-4,37$  eV olarak hesaplanmıştır. Uyarılmış durum enerjileri (LUMO, LUMO+1, LUMO+2) sırasıyla  $-4,04$  eV,  $-2,74$  eV ve  $-2,71$  eV olarak gözlenmektedir. Alt uyarılma geçiş enerji seviyeleri ise (HOMO-1 ve HOMO-2) sırasıyla  $4,61$  eV ve  $-4,96$  eV olarak hesaplanmıştır. Kompleksin band genişliğinin  $0,33$  eV olduğu Şekil 5.17' de görülmektedir.

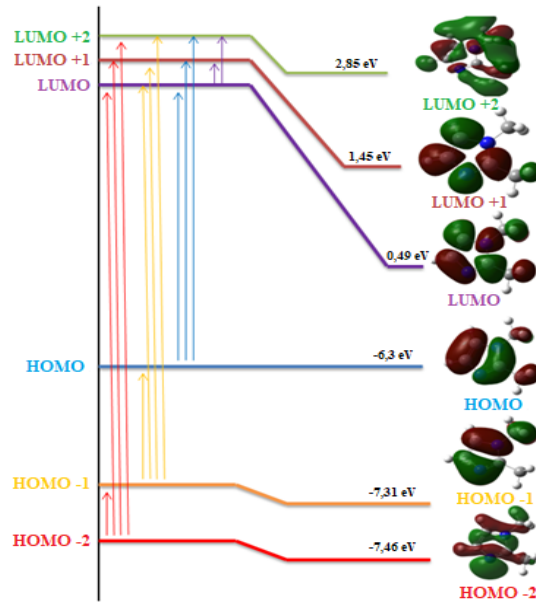


Şekil 5.16.  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  kompleksinin elektronik geçiş grafiği ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri



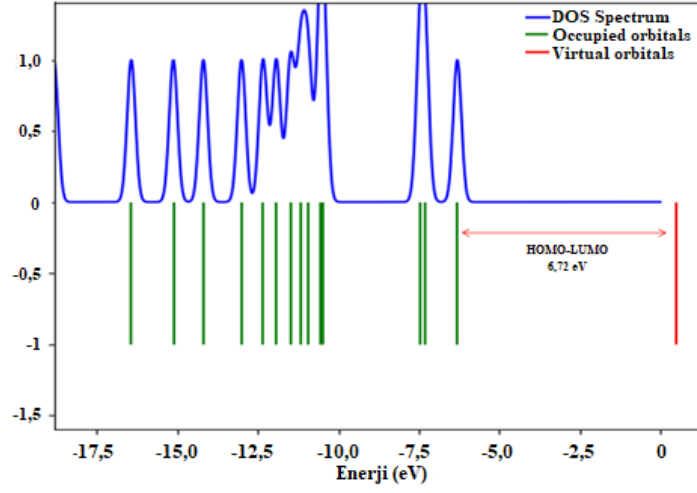
Şekil 5.17.  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  DOS spektrumları ve elektronik bant genişliği

Serbest 1,2-dimetilimidazol ligantının uyarılmış durum enerji geçişi ise etil alkol içerisinde zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teori TD-DFT/LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Buradan 1,2-dimetilimidazol kompleksinin dolu orbital enerji seviyesi (HOMO)  $-6,3$  eV olduğu Şekil 5.18' de görülmektedir. Uyarılmış durum enerji seviyeleri (LUMO, LUMO+1 ve LUMO+2) sırasıyla  $-0,49$  eV,  $-1,45$  eV ve  $-2,85$  eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.18. 1,2-Dimetilimidazol molekülünün elektronik geçiş grafiği ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri.

Öte yandan molekülün alt uyarılma geçiş enerjileri (HOMO-1 ve HOMO-2) sırasıyla -7,31 eV ve -7,46 eV olarak belirlenmiştir. Serbest ligandın elektronik band aralığı Şekil 5.19' da verilmiş olup HOMO - LUMO geçiş enerji seviyesi 6,72 eV olduğu görülmektedir.



Şekil 5.19. 1,2-Dimetilimidazol DOS spektrumu ve elektronik bant genişliği.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada,  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**1**) kompleksi elde edildi ve yapısı titreşimsel (FT-IR ve Raman) spektroskopisi, tek kristal X-ışını difraksiyonu (SC-XRD), termal ve element analiz teknikleri ile belirlendi. Kristalografik analizlere göre **1** kompleksi triklinik kristal sistemine ve P-1 uzay grubuna sahip olup, iki boyutlu (2D) ağa sahiptir. **1** Kompleksinin termal analizine göre kompleksin 30-700 °C aralığında üç aşamada bozunduğu belirlenmiştir.  $[\text{Cu}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**1**),  $[\text{Zn}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**2**) ve  $[\text{Cd}(\text{dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (**3**) komplekslerinin birbirlerine benzer yapısal özellikler gösterdikleri belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışma titreşimsel işaretlemeler hakkında daha kapsamlı bilgilere ulaşmak için kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak genişletildi. Bu nedenle, benzer özelliklere sahip olan **1**, **2** ve **3** komplekslerinin ve dmi ligantının teorik ve deneysel titreşimsel spektroskopik ve yapısal analizleri araştırılmıştır. 1,2-dimetilimidazol molekülü ve komplekslerin moleküler geometrileri, taban durumda gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi ve LANL2DZ baz seti kullanılarak modellenmiş ve optimize edilmiştir. Buna göre yapısal parametreleri, titreşimsel işaretlemeleri, yoğunlukları, uyarılmış halleri, gaz fazında DFT-B3LYP yöntemi ve LANL2DZ baz seti ile standart GAUSSIAN 09W paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, gaz fazında dmi molekülünün ve komplekslerin uyarılmış durumlarının belirlenmesi için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) ile LANL2DZ baz seti kullanılmıştır.

## 6.2. Öneriler

1. 1,2-Dimetilimidazol nötral ligantının dışında farklı nötral ligantlar kullanılarak, hem deneysel hem de teorik çalışmalar yapılabilir.
2. Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metallereinden farklı Ni(II), Mn(II), Co(II) gibi metaller ile yeni kompleksler sentezlenebilir.
3. İkincil metal olarak Ni(II) metalinin dışında kare düzlemsel özellik gösteren Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri sentezlenebilir.
4. Farklı metaller ile elde edilen komplekslerin teorik olarak geometrik parametreleri, titreşim analizleri ve HOMO-LUMO hesaplamaları yapılabilir.
5. DFT/B3LYP yöntemi dışında farklı yöntemler ve LANL2DZ baz seti dışında farklı baz setleri kullanılabilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altomare, A., Burla M. C., Camalli M., Cascarano G. L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. G., Polidori G., ve Spagna R., 1999. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement, *Journal of Applied Crystallography*, 32, 115-119.
- Arivazhagan, M., ve Gayathri R., 2013. NBO, NMR, UV, FT-IR, FT-Raman spectra and molecular structure (monomeric and dimeric structures) investigation of 4-Chloro-3, 5-Xylenol: A combined experimental and theoretical study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 116, 170-182.
- Batten, S. R., Neville S. M., ve Turner D. R., 2008. *Coordination polymers: design, analysis and application*, Royal Society of Chemistry.
- Becke, A. D. J. P. R. A., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, 38, 3098.
- Becke, A. D. J. T. J. O. C. P., 1993. Density-functional thermochemistry, III. The role of exact exchange 98, 5648-5652.
- Bell, C. M., Arendt M. F., Gomez L., Schmehl R. H., ve Mallouk T. E., 1994. Growth of lamellar Hofmann Clathrate films by sequential ligand exchange Reactions: assembling a coordination solid one layer at a time, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 8374-8375.
- Boellaard, E., van der Kraan A., ve Geus J., 1994. *Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, vol. 3. Elsevier, Amsterdam.
- Boxhoorn, G., Moolhuysen J., Coolegem J. G., ve van Santen R. A., 1985. Cyanometallates: an underestimated class of molecular sieves, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1305-1307.
- Brahmi, R., Kappenstein C., Cernak J., Duprez D., ve Sadel A., 1999. Copper-zinc catalysts. X. Comparison of preparation methods: co-precipitation, successive precipitations or use of bimetallic precursor, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96, 487-497.
- Černák, J., M. Orendáč I., Potočňák J., Chomič A., Orendáčová J., Feher A., ve Skoršepa 2002. Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties, *Coordination chemistry reviews*, 224, 51-66.
- Dennington, R. D., Keith T. A., ve Millam J. M., 2008. *GaussView 5.0. 8*. Gaussian Inc.
- Dorsett, H., ve White A., 2000. Overview of molecular modelling and ab initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials, *Defence Science and Technology Organization Salisbury*, (Australia).

### KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Farrugia, L., 1997. Orped-III. Program for molecular drawing, *J. Appl. Crystallogr*, 30, 565.
- Fedoroff, M., ve Loos-Neskovic C., 1982. Récupération de l'argent à partir de solutions par fixation sur ferrocyanure, *Matériaux & Techniques*, 70, 357-364.
- Ferrere, S., 2000. New photosensitizers based upon  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{CN})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{L})_3]$  (L=substituted 2,2'-bipyridine): yields for the photosensitization of  $\text{TiO}_2$  and effects on the band selectivity, *Chemistry of materials*, 12, 1083-1089.
- Foresman, J., ve Frish E. J. G. I., Pittsburg, USA 1996. Exploring chemistry.
- Frisch, A., Nielsen A., ve Holder A., 2000. Gaussview user manual, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 556.
- Frisch, M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., ve Petersson G., 2003. Gaussian 03W (Gaussian, Inc., Wallingford, CT). Revision D, 01. (2003) Gaussian 03W Revision D,01 Version 6,1. Wallingford: Gaussian. Inc., USA.
- Golub, A. M., ve Köhler H., 1979. Chemie der Pseudohalogenide, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- Gör, K. 2015. 3-metilpiridazin ile siyanür köprülü iki boyutlu (2D) koordinasyon polimerlerinin sentezi ve yapısal özelliklerinin araştırılması. Esogü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gündüz, T., 1998. Koordinasyon Kimyası. Gazi Kitabevi.
- Hofmann, K., ve Küspert F., 1897. Verbindungen von kohlenwasserstoffen mit metallsalzen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 15, 204-207.
- Iwamoto, T., 1996. Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts, *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 24, 61-132.
- Iwamoto, T., Kitazawa T., Nishikiori S., ve Kuroda R., 1993. Chemical Physics of Intercalation II, edited by P. Bernier et al. New York: Plenum Press.
- Iwamoto, T., Nishikiori S-I., ve Kitazawa T., 1995. Mineralomimetic chemistry of cyanometallates. *Supramolecular Chemistry*, 6, 179-186.
- Janiak, C., 2003, Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, 2781-2804.

### KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Kämper, M., Wagner M., ve Weiß A., 1979. Krypton-und Xenon-Einschlußverbindungen komplexer Metallcyanide, *Angewandte Chemie*, 91, 517-518.
- Kimizuka, N., Handa T., Ichinose I., ve Kunitake T., 1995. Mesoscopic Sheets of a Cyano-Bridged Cu-Ni Coordination Complex: Template Synthesis at the Interlayers of Cast Multibilayer Films, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33, 2483-2485.
- Kohn, W., Becke A. D., ve Parr R. G. J. T. J. O. P. C., 1996. Density functional theory of electronic structure. 100, 12974-12980.
- Kokalj, A. J. C. M. S., 2003. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. 28, 155-168.
- Kürkçüoğlu, G. S., Sayın E., ve Şahin O., 2015. Cyanide bridged hetero-metallic polymeric complexes: Syntheses, vibrational spectra, thermal analyses and crystal structures of complexes  $[M(dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$  (M= Zn(II) and Cd(II)), *Journal of Molecular Structure*, 1101, 82-90.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel O. Z., Çaylı İ., & Büyükgüngör O., 2011. 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., ve Büyükgüngör O., 2008. Syntheses, spectral and thermal analyses of heteronuclear aqua (2-methylpyrazine) metal (II) complexes with tetracyanonickelate ion and crystal structure of supramolecular  $[Cd(H_2O)(2mpz)Ni(\mu-CN)_4]_n$  complex, *Structural Chemistry*, 19, 879-888.
- Lee, C., Yang W., ve Parr R. G. J. P. R. B., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. 37, 785.
- Loos-NesXovic, C., ve Pedoroff M., 1987. Exchange Mechanisms op Silver on Nickel and Zinc Perrocyanides, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5, 757-780.
- Macrae, C. F., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M., ve Streek J. V. D., 2006. Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457.
- Maheswari, P. U., ve Palaniandavar M., 2004. DNA binding and cleavage properties of certain tetrammine ruthenium(II) complexes of modified 1,10-phenanthrolines—effect of hydrogen-bonding on DNA-binding affinity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98, 219-230.

### KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Mukherjee, S., Weyhermüller T., Bill E., ve Chaudhuri P., 2004. Tetranuclear copper(II) and nickel(II) complexes incorporating a new imidazole-containing ligand, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 4209-4215.
- Munakata, M., L. P., Wu ve Kuroda-Sowa T., 1998. Toward the construction of functional solid-state supramolecular metal complexes containing copper(I) and silver(I), In *Advances in Inorganic Chemistry*, 173-303. Elsevier.
- Ohba, M., ve Ōkawa H., 2000. Synthesis and magnetism of multi-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies, *Coordination Chemistry Reviews*, 198, 313-328.
- Ölmez, H., ve Yılmaz V. T., 2008. *Anorganik kimya: temel kavramlar*, Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Limited Şti.
- Perdew, J. P., Burke K., ve Wang Y. J. P. R. B., 1996. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Physical Review Letters*, 54, 16533.
- Powell, H., ve Rayner J., 1949. Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex, *Nature*, 163, 566.
- Rogez, G., Parsons S., Paulsen C., Villar V., ve Mallah T., 2001. A Prussian blue nanomolecule: Crystal structure and low-temperature magnetism, *Inorganic chemistry*, 40, 3836-3837.
- Sadaoka, Y., Aono H., Traversa E., ve Sakamoto M., 1998. Thermal evolution of nanosized LaFeO<sub>3</sub> powders from a heteronuclear complex, La[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O, *Journal of alloys and compounds*, 278, 135-141.
- Sayın, E., 2015. Bazı geçiş metallerinin 2-piridinetanol ve 2-piridinmetanol ligantları ile siyanür komplekslerinin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi.
- Sharpe, A. G., 1976. *Chemistry of cyano complexes of the transition metals*, Academic Press.
- Sheldrick, G., Shelx-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997. There is no corresponding record for this reference.
- Shriver, D. 1966. The ambident nature of cyanide. In *Structure and bonding*, 32-58. Springer.
- Tufan, Y., 2004. An Infrared Spectroscopic Study on the Hofmann T d-Type Clathrates: M(Imidazole) 2M'(CN)<sub>4</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 48, 131-134.

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)**

- Verdaguer, M., Bleuzen A., Marvaud V., Vaissermann J., Seuleiman M., Desplanches C., Scuiller A., Train C., Garde R., ve Gelly G., 1999. Molecules to build solids: high TC molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry, *Coordination Chemistry Reviews*, 190, 1023-1047.
- Zhan, S.Z., Guo D., Zhang X-Y., Du C.X., Zhu Y., ve 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., ve Kang B.-S., 2000. Cyano-bridged extended heteronuclear supramolecular architectures with hexacyanoferrates(II) as building blocks, *Journal of Organometallic Chemistry*, 598, 63-70.
- Zhao, Y., Li K., ve Li J., 2010. Solvothermal synthesis of multifunctional coordination polymers, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65, 976-998.
- Zhong, Z. J., Seino H., Mizobe Y., Hidai M., Verdaguer M., Ohkoshi S.-İ., ve Hashimoto K., 2000. Crystal Structure and Magnetic Properties of an Octacyanometalate-Based Three-Dimensional Tungstate(V)–Manganese(II) Bimetallic Assembly, *Inorganic chemistry*, 39, 5095-5101.