

Bazı Geiř Metallerinin [Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)] 2-Etilimidazol Ligantı ile
Tetrasiyanometalat(II) [Ni, Pd, Pt] Komplekslerinin Sentezi, Spektral ve Yapısal
Özelliklerinin İncelenmesi

Tuğba Yavuz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2019

The Synthesis of Investigation, Spectral and Structural Properties of Some Transition
Metals [Ni(II), Cu(II), Zn(II) or Cd(II)] by 2-Ethylimidazole Ligand and
Tetracyanommetallate(II) [Ni, Pd, Pt] Complexes

Tuğba Yavuz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

May 2019

Bazı Geçiş Metallerinin [Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)] 2-Etilimidazol Ligantı ile
Tetrasiyanometalat(II) [Ni, Pd, Pt] Komplekslerinin Sentezi, Spektral ve Yapısal
Özelliklerinin İncelenmesi

Tuğba Yavuz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmelięi Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fizięi Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
tarafından 201819A105 (2018-2068) No'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Mayıs 2019

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Tuğba Yavuz'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bazı Geçiş Metallerinin [Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)] 2-Etilimidazol Ligantı ile Tetrasiyano metalat(II) [Ni, Pd, Pt] Komplekslerinin Sentezi, Spektral ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile 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 ÜNALDI

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 KÜRKCÜOĞLU danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bazı Geçiş Metallerinin [Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)] 2-Etilimidazol Ligantı ile Tetrasiyanimetalat(II) [Ni, Pd, Pt] Komplekslerinin Sentezi, Spektral ve Yapısal Özelliklerinin 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 etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 17/05/2019

Tuğba YAVUZ

ÖZET

Bu çalışmada, 2-etilimidazol (2etim) ligantı kullanılarak siyanür komplekslerinin sentezi ve yapısal özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, birincil metal olarak Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II), ikincil metal olarak Ni(II), Pd(II) veya Pt(II), anyonik ligand olarak siyanür ve nötral ligand olarak ise 2-etilimidazol kullanılmıştır. Bu sayede, deneysel yöntemler ile on iki tane siyanür kompleksi sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları, element analiz, titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi ve termal analiz yöntemleri ile incelenmiş, Cu(II)/Ni(II) ve Cd(II)/Ni(II) komplekslerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile belirlenmiştir.

Element analiz sonuçlarına göre kompleksler $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3][\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})_2]_n$ (2), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3), $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (4), $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (5), $\{[\text{Cu}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7), $\{[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8), $[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (9), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (10), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) ve $[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (12) şeklinde formüle edilmişlerdir. Bunun yanı sıra, kırmızı altı ve Raman spektroskopik yöntemlerle siyanür ve 2-etilimidazol ligantlarına ait karakteristik bandlardaki kaymaların belirlenmesi ile kompleks oluşumu hakkında önemli sonuçlar elde edilmiştir. Termal analiz yöntemi ile komplekslerin bozunma basamakları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Siyanür kompleksleri, 2-etilimidazol, titreşim spektroskopisi, tek kristal X-ışını kırınım tekniği, termal analiz.

SUMMARY

The aim of this study was to investigate the synthesis and structural properties of cyanide complexes using 2-ethylimidazole (2etim) ligand. For this purpose, Ni(II), Cu(II), Zn(II) or Cd(II) as primary metal, Ni(II), Pd(II) or Pt(II) as secondary metal, cyanide as anionic ligand and 2-ethylimidazole as the neutral ligand were used. Thus, twelve cyanide complexes were synthesized by experimental methods. The structures of these complexes were examined by elemental analysis, vibrational (infrared and Raman) spectroscopy and thermal analysis methods was determined. In addition, the structures of Cu(II) / Ni(II) and Cd(II) / Ni(II) complexes were determined by single crystal X-ray diffraction technique.

According to the results of the element analysis, the complexes were formulated as $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3][\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})_2]_n$ (2), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3), $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (4), $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (5), $\{[\text{Cu}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7), $\{[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8), $[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (9), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (10), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) ve $[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (12). Besides, important results were obtained about the complex formation by determining the shifts in the characteristic bands of the cyanide and 2-ethylimidazole ligands by infrared and Raman spectroscopic methods. Decomposition stages of the complexes were determined by thermal analysis method.

Keywords: Cyanide complexes, 2-ethylimidazole, vibration spectroscopy, single crystal X-ray diffraction technique, thermal analysis.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında ve tamamlanmasında bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, karşılaştığım problemlere her an çözüm üreten danışmanım Sayın Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKCÜOĞLU'na,

Önerileriyle çalışmamı şekillendiren Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e ve Sayın Doç. Dr. Hakan ERER'e,

Kristallografik verilerin alınmasında yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e, Raman spektrumlarını kaydeden Sayın Arş. Gör. Dr. Özge BAĞLAYAN'a ve Sayın Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ'a, termik analizlerin alınmasında Buse KARAMAN'a, Nihal KÜÇÜKOĞLU'na, Can DİKİLİTAŞ'a ve Esengül ÇİFTÇİ'ye, sentez aşamasında yanımda olan arkadaşım Seray KEKEÇ'e

Bu çalışmada sentez ve analizlerin gerçekleştirilmesinde sağladıkları destekten dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (Proje No: 201819A105 (2018-2068)),

Yaşamım boyunca her zaman yanımda olan kardeşim Mine Can YAVUZ'a ve anneannem Emine KAYALI'ya,

Her koşulda desteğini hep üzerimde hissettiğim iyi ve kötü günlerimde yanımda olan Ertan ÇALIŞKAN'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Materyal.....	19
3.2. Yöntem.....	19
3.3. Komplekslerin Sentezi.....	20
3.3.1. $K_2[M'(CN)_4].H_2O$ [$M'=Ni(II)$, $Pd(II)$ veya $Pt(II)$] komplekslerinin sentezi.....	21
3.3.2. $M[M'(CN)_4].H_2O$ [$M = Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$ veya $Cd(II)$; $M' = Ni(II)$, $Pd(II)$ veya $Pt(II)$] komplekslerinin sentezi.....	21
3.3.3. Karışık ligantlı siyanür komplekslerinin sentezi.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Element Analiz.....	23
4.2. Titreşim (kırmızı altı ve Raman) Analizleri.....	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.1. Komplekslerin tabaka yapısı titreşimleri.....	24
4.2.2. 2-Etilimidazol ligantının titreşim frekanslarının incelenmesi.....	35
4.3. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	42
4.3.1. $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (2) kompleksinin kristal yapısı.....	43
4.3.2. $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (4) kompleksinin kristal yapısı.....	45
4.4. Termal Analiz Çalışmaları.....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
5.1. Sonuç.....	67
5.2. Öneriler.....	68
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Prusya mavisinin üç boyutlu kübik yapısı.....	4
2.2. $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonunun bağlanma modları.....	8
2.3. Tek boyutlu siyanür köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri.....	9
2.4. $[Cd(im)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	10
2.5. $[Ni(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) -x, -y, 1-z; (ii) -x, -y, -z; (iii) x, y, -1+z).....	11
2.6. $[Zn(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) -x, 1-y, -z; (ii) 1-x, 2-y, 1-z; (iii) 1+x, 1+y, 1+z).....	12
2.7. $\{[Cd(etim)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 2-y, 1-z; (ii) x, y-1, z; (iii) -x, -y, -z, (iv) -x, 1-y, -z).....	13
2.8. $[Cu(N-Meim)_4Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	14
2.9. $[Zn(N-Meim)_3Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	15
2.10. $[Cd(N-Meim)_2Pd(\mu-CN)_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (i) 1 - x, y, 1 - z; (ii) x, 1 - y, z; (iii) 1 - x, 1 - y, 1 - z).....	15
2.11. Atom numaralandırmasıyla $[Cd(mim)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı. [Simetri kodları ((i) -x,-y, -z; (ii) x, -y, z; (iii) -x, y, -z)].....	16
2.12. $\{[Cu(4(5)-Meim)_4Ni(CN)_4] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı.....	17
2.13. $[Zn(1,2-dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (a) ve $[Cd(1,2-dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ (b) komplekslerinin moleküler yapıları. [$[Zn(1,2-dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]_n$ için simetri kodları; (i) -x+1, -y+1, -z+2; (ii) x, -y+1, z; (iii) -x+1, y, -z+2; (iv) -x+1, -y, -z+1; (v) x, -y, z; (vi) -x+1, y, -z+1]. $[Cd(1,2-dmi)_2Ni(\mu-CN)_4]$ için simetri kodları; (i) -x+1, y, -z+2; (ii) -x+1, y, -z+3; (iii) x,y+1, z+1; (iv) -x+1, y+1, -z+2].....	18

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, 2etim ve 1-4 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.....	25
4.2. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 1-4 komplekslerinin Raman spektrumları.....	26
4.3. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$, 2etim ve 5-8 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.....	27
4.4. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 5-7 komplekslerinin Raman spektrumları.....	28
4.5. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$, 2etim ve 9-12 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları.....	29
4.6. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ ve 8-10 komplekslerinin Raman spektrumları.....	30
4.7. $[Cu(2etim)_3Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (2) kompleksinin moleküler yapısı.....	44
4.8. $[Cd(2etim)_4][Ni(\mu-CN)_4]_n$ (4) kompleksinin moleküler yapısı.....	46
4.9. $[Cd(2etim)_4][Ni(\mu-CN)_4]_n$ (4) kompleksinde sonsuz (a) 1B ve (b) 3B ağları.....	46
4.10. $\{[Ni(2etim)Ni(\mu-CN)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	55
4.11. $[Cu(2etim)_3Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	55
4.12. $\{[Zn(2etim)_4Ni(\mu-CN)_4] \cdot 4H_2O\}_n$ (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	56
4.13. $[Cd(2etim)_4][Ni(\mu-CN)_4]_n$ (4) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	57
4.14. $\{[Ni(2etim)Pd(\mu-CN)_4] \cdot H_2O\}_n$ (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	58
4.15. $\{[Cu(2etim)_4Pd(\mu-CN)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	59
4.16. $\{[Zn(2etim)_4Pd(\mu-CN)_4] \cdot 4H_2O\}_n$ (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.17. $[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	60
4.18. $[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (9) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	61
4.19. $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (10) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	62
4.20. $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	63
4.21. $[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (12) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, element analiz sonuçları ve renkleri.....	23
4.2. M-Ni-2etim (M(II)=Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)) komplekslerindeki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	31
4.3. Komplekslerdeki $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm M-Pd-2etim (M(II)=Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)) komplekslerindeki $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	32
4.4. M-Pt-2etim (M(II)=Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)) komplekslerindeki $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	32
4.5. M-Ni-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	36
4.6. M-Pd-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	38
4.7. M-Pt-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	40
4.8. $[\text{Cu}(2\text{etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (2) Kompleksinin hidrojen bağ parametreleri.....	44
4.9. $[\text{Cd}(2\text{etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (4) Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri.....	47
4.10. $[\text{Cd}(2\text{etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (4) Kompleksinin hidrojen bağ parametreleri (Å , °).....	48
4.11. 2-4 Komplekslerinin X-ışınları kristalografik verileri.....	48
4.12. 2 ve 4 komplekslerine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	49
4.13. Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar...	65

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

Å

Angstrom

°

Derece

v

Titreşim frekansı

Kısaltmalar**Açıklama**

1B

Bir boyutlu

2B

İki boyutlu

3B

Üç boyutlu

DTA

Diferansiyel Termik Analiz

DTG

Diferansiyel Termogravimetri

DSC

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

L

Ligant

M

Metal

TG

Termogravimetri

2etim

2-etilimidazol

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Koordinasyon bileşikleri, diğer adıyla kompleks bileşikler, günlük hayatımızın her alanında çok değişik yapı ve kullanım şekli ile karşımıza çıkmakta ve sınırsız kullanım alanından dolayı da önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bu bileşikler, teknikte, ilaç kimyasında boyar madde olarak ve daha birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde de yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için, bir veya birkaç yöntem kullanılabileceği gibi, denenmemiş yeni bir yöntem aramakta gerekebilir. Ancak, seçilecek yöntem ve teknik elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır (Bekaroğlu, 1972).

Metal komplekslerinde bulunan ligantlardan, doğrudan metale bağlı olan atoma donör (verici) atom adı verilir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir. Ligantlar ise kloro (Cl⁻), siyanür (CN⁻), ve nitro (NO₂) gibi iyonlar (anyonlar) veya aqua (H₂O), amin (NH₃) gibi nötral moleküller olabilirler. Ligantlarda ortak olan özellik, metal ve katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasıdır. O halde kompleks oluşması Lewis'in asit-baz tepkimesi olarak görülebilir. Gerçekten de koordinasyon bileşiklerindeki ligantlar çok az ayrıcalık dışında Lewis bazlarıdır (Gündüz ve Öztürk, 1994).

Metal katyonuna bağlanacak tek bir atom taşıyan ligantlara monodentat(tek dişli), metal katyonuna bağlanacak iki atom taşıyan ligantlara bidentat (iki dişli) denir. İki dişli ligantlar şelat yapıcı özellikleri yanında çoğunlukla köprü görevi yaparlar. Metal katyonuna bağlanarak üç, dört, beş veya daha fazla atom taşıyan ligantlara polidentat (çok dişli) ligant denir.

Ligantların çok sayıdaki metal merkezlerini birbirine bağlamasıyla oluşan yapılara koordinasyon polimerleri adı verilmektedir. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan ligantların taşıması gereken en önemli özellik, iki veya daha fazla elektron verici atoma sahip çok dişli ligantlar veya çift karakterli ligantlar kullanılarak köprü kurabilme yeteneğinin olmasıdır. Genel olarak koordinasyon polimerlerinin oluşturulmasında, elektron verici özelliğe sahip azot ve oksijen atomlarını bulunduran ligantlar kullanılmıştır (Keggin ve Miles, 1936). Metal kompleksleri içerisinde özel bir yere sahip olan siyanür kompleksleri, tekrarlayan birimlerin birbirine koordine kovalent bağlarla bağlandığı

polimerik yapılarıdır. Hazırlanma ve tanımlanma konusunda koordinasyon polimerlerinin ilklerinden olan siyanür köprülü koordinasyon polimerleri, yapısal olarak ve uygulama açısından oldukça ilgi çekici bileşiklerdir (Ludi ve Güdel, 1973). Siyanür komplekslerinin yapısında organik köprü yapıcı ligant olarak siyanür ligantı kullanılır. Çeşitli bağlanma şekilleri gösterebilen siyanür ligantının karbon ve azot atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmaktadır. Bu elektron çiftleri sayesinde ligant, metale bir veya iki dişli olarak koordine olabilmekte ve böylece köprü özelliği de sergileyebilmektedir. Siyanürün bir diğer tercih sebebi, paramanyetik metal merkezler arasında köprü kurduğunda oda sıcaklığı mıknatıslarının yapımına imkân veren en uygun ligantlardan biri olmasıdır (Tunalı ve Özkar, 1997). Tüm bu sebeplerden dolayı siyanür grubu, birçok geçiş metali için en etkili ligant olarak kabul edilmektedir. Son zamanlarda aynı veya farklı çekirdekli siyanür kompleksleri sentezlenmiş, yapısal özellikleri incelenmiş ve kristal yapıları aydınlatılmıştır. Siyanür kompleksleri, katalizörler, iyon dönüştürücüler, moleküler elekler, küçük moleküller ve iyonlar için konut, ışığa duyarlı cihazlar, oda sıcaklığında mıknatıs, elektrokimyasal olarak ayarlanabilen mıknatıslar, foto manyetizma ve manyetik optikler gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler (Ferlay, Mallah vd., 1995). Yapısal olarak bakıldığında siyanür içeren polimerik komplekslerin tek boyutlu sistemleri bir yönde uzayan zincirler içerir. Bu yapılar doğrusal, zigzag, merdiven, şerit ve boru benzeri düzenlerde zincirler oluşturabilirler. Bu zincirler birbirlerine μ_2 - köprülü siyanür gruplarıyla bağlanır. -A-B-A-B-A-B- olarak gösterilen değişken bloklü basit zincir 2,2- zinciri tipi olarak belirtilir. Bu gösterimde A harfi katyonik birimi, B harfi siyanür kompleks anyonunu gösterir. Bloğun merkez atomuna bağlı olan köprü siyanür gruplarının konumlarını göstermek için T (trans), C (cis), F (fac) veya M (mer) sembolleri kullanılmaktadır. Siyanür köprülü polimerik komplekslerde $[M(CN)_4]^{2-}$ anyonlarındaki dört siyanür grubu köprü oluşturabilme özelliğine sahiptir. Ancak dört siyanür grubundan ikisinin köprü karakter göstermesi daha sık rastlanan bir durumdur. Bu tür yapıların doğrusal 2,2-TT veya -CT, -TC, -CC biçimindeki zigzag benzeri zincir tiplerini oluşturdukları görülmüştür.

Koordinasyon bileşiklerinde arasında olan siyanür köprülü polimerik metal komplekslerinin kimya, biyoloji ve materyal bilimi gibi alanlarda farklı uygulamalara sahip oldukları ortaya çıkarılmıştır. Farklı merkez atomlarına bağlanabilme yeteneğine sahip siyanür gruplar organometalik ve koordinasyon kimyasında çeşitli süper

komplekslerin ve moleküler bileşiklerin yapılanmalarında kullanılmaktadır (Yednock, Cannon vd., 1992). Son zamanlarda, siyanür köprülü polimerik komplekslerde magnetik çalışmalara da sıkça rastlanır. Siyanür grup veya siyanür kompleks anyon, yapısal işlevlerine ilave olarak önemli elektronik işlemler de gösterir (Černák, Skoršepa vd., 2001).

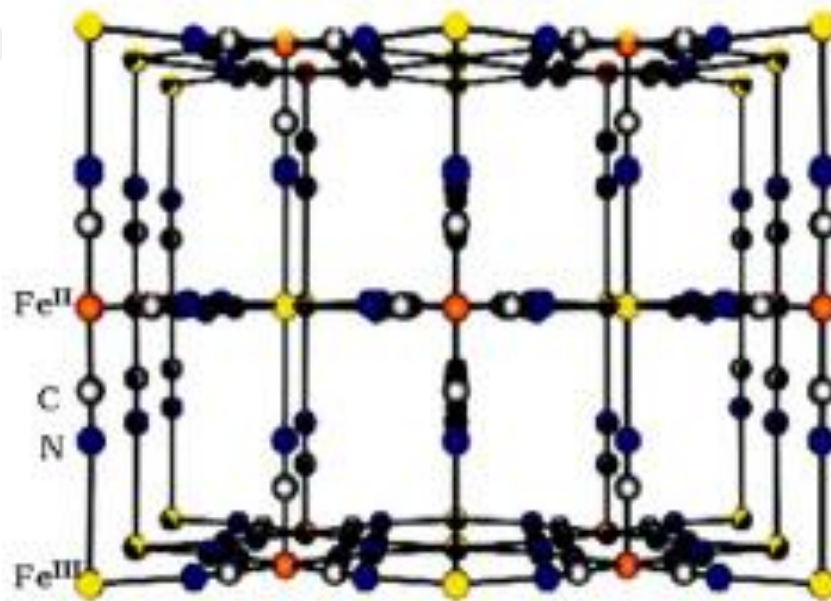
Titreşim spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan ligantlara ait titreşim frekansları belirlenir, yapıda su ligantının var olup olmadığında bu yöntemle anlaşılabilir. Termik analiz teknikleri (TG, DTA ve DTG) ile reaksiyon ısısı ve sıcaklık ile kütle değişimi, kompleksin yapısından ayrılan grupları, bozunma sıcaklığı ve erime noktası gibi veriler belirlenmektedir. X-ışınları kırınım tekniği ile kompleksteki merkez atomuna koordine olan ligantlar, kompleksteki atomlara ait bağ uzunlukları ve açıları gibi özellikler belirlenirken birim hücrenin türü, hacmi oradaki molekül sayısı gibi kristal parametreler hakkında da bilgi vermektedir. Elementel analiz ile kompleksin yapısında bulunan C, H, N ve S miktarları bulunabilmektedir.

Bu çalışmada siyanür anyonik ve 2-etilimidazol (2etim; C₅H₈N₂) nötral ligantlarıyla hazırlanmış on iki tane kompleks sentezlenmiştir. Komplekslerde geçiş metal iyonları olarak oktahedral düzende Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metalleri ile kare-düzlem yapıdaki Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) geçiş metal iyonları kullanılmıştır. 2-Etilimidazol ligantıyla {[Ni(2etim)M'(μ-CN)₄]·nH₂O}_n (M'(II)=Ni (1), Pd (5) veya Pt (9)), [Cu(2etim)₃][Ni(CN)₂(μ-CN)₂]_n (2), {[Cu(2etim)₄Pd(μ-CN)₄]·2H₂O}_n (6), [Cu(2etim)₃Pt(μ-CN)₄]_n (10), {[Zn(2etim)₄M'(μ-CN)₄]·nH₂O}_n (M'(II)=Ni (3), Pd (7) veya Pt (11)), [Cd(2etim)₄][Ni(μ-CN)₄]_n (4), {[Cd(2etim)₂M'(μ-CN)₄]·nH₂O}_n (M'(II)=Pd (8) veya Pt (12)) kompleksleri elde edilmiştir.

Elde edilen komplekslerin yapıları titreşim (kırmızı altı ve raman) spektroskopisi, termal ve elementel analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, tek kristal olarak elde edilen [Cu(im)₂(2etim)][Ni(CN)₂(μ-CN)₂]_n (2) ve [Cd(2etim)₄][Ni(μ-CN)₄]_n (4) kompleksleri tek kristal x-ışınları kırınım teknikleri kullanılarak yapısal analizleri belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Metal kompleksleri içerisinde, özel bir yere sahip olan siyanür köprülü polimerik metal kompleksler, tekrarlayan birimlerin birbirine koordine kovalent bağlarla bağlandığı polimerik yapılardır. Koordinasyon polimerlerinin oluşması için köprü yapıcı ligantlar kullanılmalıdır. Bu nedenle köprü ligantlarının seçimi oldukça önemlidir. Köprü yapıcı olarak iyodo (I^-), tiyosiyanato (SCN^-), siyanür (CN^-), karbonil (CO), azido (N_3^-) gibi ligantlar kullanılabilir (Aslan 2008). Siyanür kelime anlamı olarak Yunanca “mavi” anlamına gelen “kyanos” kelimesinden türetilmiştir. Kelime olarak “mavi” nin seçilmesinin sebebi ilk koordinasyon bileşiklerinden biri olan prusya mavisidir. Prusya mavisinin yapısında kuvvetli siyanür bağlarıyla bağlanmış demir atomlarından oluşmuş ve bu da bileşiği oldukça kararlı kılmıştır. Bu bileşik, $K_4[Fe(CN)_6]$ kompleksinin sulu çözeltisi ile demir(III) tuzunun sentezinden elde edilmiştir (Şekil 2.1.) (Keggin ve Miles, 1936).



Şekil 2.1. Prusya mavisinin üç boyutlu kübik yapısı (Keggin ve Miles, 1936).

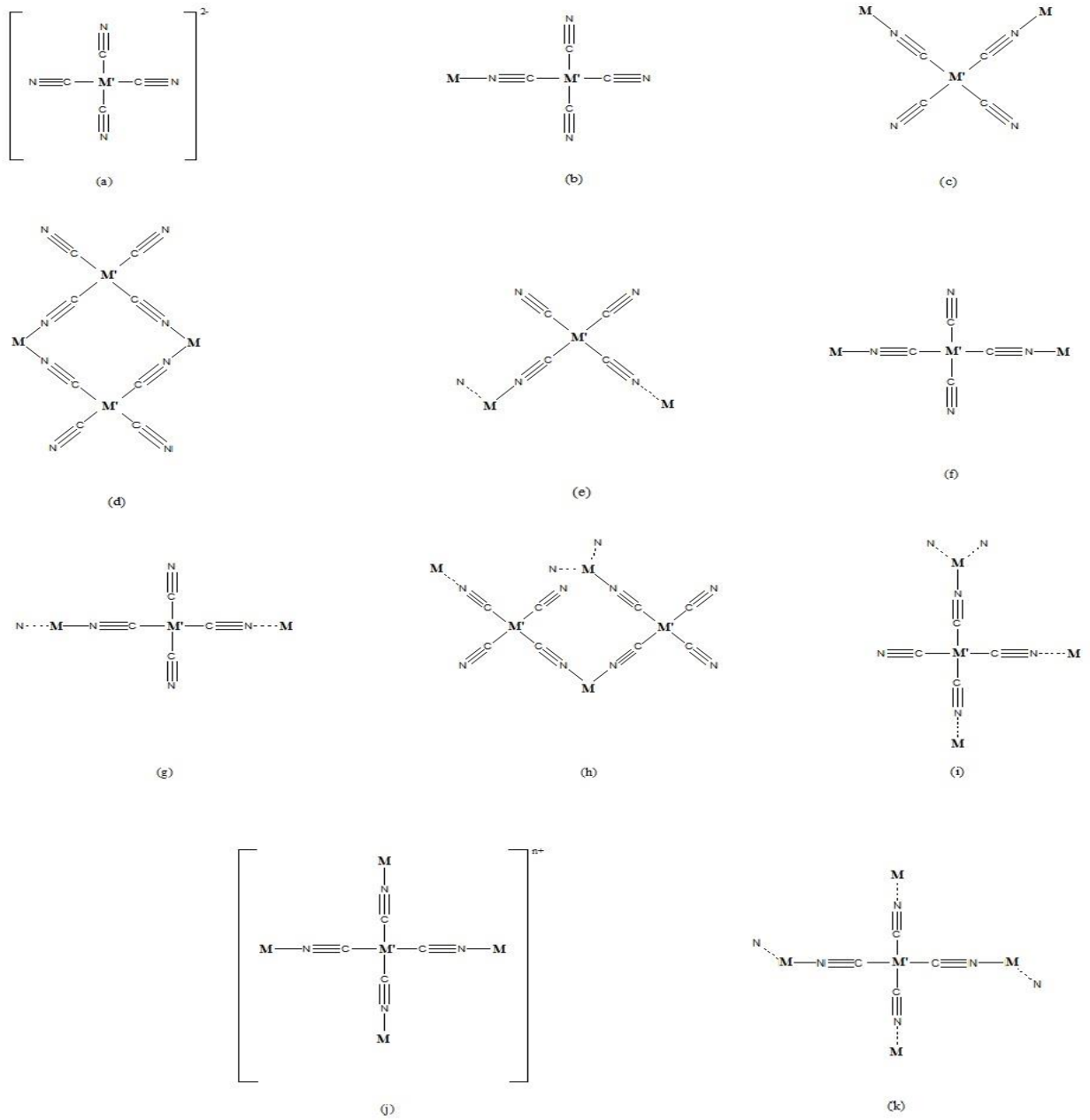
Gerçekte prusya mavisinin formülü $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Prusya mavisinin molekül formülü ilk olarak Keggın ve Miles tarafından önerilmiş (Keggın ve Miles, 1936), Ludi ve Güdel (Ludi ve Güdel, 1973) tarafından yeniden formüle edilmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar, 1893 yılında Alfred Werner tarafından yapılmış ve yapılan bu çalışmalar koordinasyon bileşiklerinin temellerini oluşturmuştur. Werner, kobalt(III) klorürün amonyakla yapmış olduğu sarı, mor, yeşil ve menekşe renkli bileşiklerin birer molünü gümüş nitrat çözeltisi ile tepkimeye soktuğunda sırayla 3, 2, 1 ve 1 mol gümüş klorür çökeltisi verdiğini gözlemiştir. O dönem için şaşırtıcı olan, son iki bileşiğin formüllerinin aynı olmasına rağmen özelliklerinin farklı olmasıydı. Werner, klorür iyonlarının bağ yapmadığını düşünmüştür, ancak bugün bunların bağımsız iyon olarak yapıda bulunduğu bilinmektedir. Werner koordinasyon bileşikleri için, değerlik, birincil ve ikincil koordinasyon küresi kavramlarını geliştirmiştir (Aslan, 2008; Tunalı ve Özkar, 1997).

Hofmann-tipi bileşikler, hem metal organik yapılar hem de koordinasyon polimerleri sınıfına girerler (Iwamoto, 1996). Hofmann-tipi komplekslerin yapıları $[\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4]$ ($\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ veya Cd ; $\text{M}'(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Pd}$ veya Pt ; L = bir tane çift dişli (iki verici atomlu) veya iki tane tek dişli (tek verici atomlu) ligant) genel formülü ile ifade edilmiştir. İki boyutlu polimerik tabakalardan oluşan bu yapılar $[\text{ML}_2]^{2+}$ kationları ve $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonlarından oluşmuştur. $\text{M}'(\text{II})$ atomu siyanür (CN) gruplarının dört karbon atomunun bu atoma koordine olmasıyla kare düzlemsel geometridedir. Metal(II) atomu ise dördü siyanür grubundan ve diğer ikisi ligant molekülünden olan altı azot atomu ile sekiz yüzlü olarak çevrelenmiştir. Ligantlar ve blok birimler halindeki bu tabakalar, konuk moleküllerin hapsedilebileceği çeşitli şekillerde ve boyutlarda boşlukların oluşmasını sağlamıştır (Iwamoto, 1984). Hofmann-tipi komplekslerin özel bir hali olan siyanür köprülü komplekslerde bulunan siyanür ligantı, asimetrik modda iki metal atomunu köprüleme yeteneğine sahip çift dişli bir liganttır (Zhang, Tong vd., 2000; Verdaguer, Bleuzen vd., 1999; Ohba ve Ōkawa, 2000). Bu özelliği nedeniyle koordinasyon polimerlerinin sentezinde çeşitli bağlanma şekilleri elde etmek için siyanür ligantı sıklıkla tercih edilmektedir.

Siyanür köprülü kompleksler, katalizler (Darensbourg ve Phelps, 2004; Brahmi, Kappenstein vd., 1999) iyon dönüştürücüler (Kämper, Wagner vd., 1979), moleküler elekler (Williams, Kouvetakis vd., 1998; Shores, Beauvais vd., 1999; Bennett, Beauvais

vd., 2001), küçük moleküller ve iyonlar için konut (Dunbar ve Heintz, 1996; Klausmeyer, Rauchfuss vd., 1998), ışığa duyarlı cihazlar (Ferrere, 2000), oda sıcaklığında mıknatıs (Mallah, Thiébaud vd., 1993; Ferlay, Mallah vd., 1995; Garde, Villain vd., 2002; Entley ve Girolami, 1995; Holmes ve Girolami, 1999), elektrokimyasal olarak ayarlanabilen mıknatıslar (Sato, Iyoda vd., 1996; Sato, Hayami vd., 2003), foto manyetizma (Mizuno, Ohkoshi vd., 2000) ve manyetik optikler (Ohkoshi, Mizuno vd., 2000) gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Siyanür grubunun diğer bir özelliği ise hem düşük hem de yüksek oksidasyon halinde geçiş metallerinin kararlı olmasını sağlayan etkili bir ligant olmasıdır. Bu yüksek elektronik ve çok yönlü koordine olma özelliği siyanüre hemen hemen bütün geçiş metallerinde terminal olarak koordine olmayı sağlamış ve siyanür köprülü komplekslerde bağlanma tipinde çeşitlilik kazandırmıştır. Bu güne kadar en sık görülen bağlanma tipi terminal karbon bağ tipi ve doğrusal köprü düzenidir (Dunbar ve Heintz, 1996). Siyanür ligantının karbon ve azot atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmaktadır. Bu elektron çiftleri ile siyanür iyonunun karbon atomlarının tek dişli terminal ligant olarak ya da hem karbon hem de azot atomlarının μ_2 -köprüsüne sahip çift dişli ligant olarak davranabilmesini sağlamıştır (Sharpe, 1976; Cromer, Larson vd., 1965). Siyanür grubunun karbon ucu kuvvetli alan etkisi oluştururken, azot ucu ligant alan kuvveti amonyaktan daha zayıf orta kuvvette bir alan etkisi göstermiştir (Önal, 2007). Siyanür ligantı, karbon ve azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini metale vererek σ -verici ($L \rightarrow M$), metal üzerinde artan elektron yoğunluğunu boş karşıt bağ molekül orbitaline alarak π -alıcı ($M \rightarrow L$) özellik gösterir. Bu onun negatif yükü ve çift karakterli özelliğe sahip çok yönlü bir ligant olmasını sağlamıştır (Vitoria, Beitia vd., 2002). Bu tür aynı anda farklı verici atomlara sahip olan ligantlara çift karakterli denilmektedir. Bu özelliğinden dolayı da polimerik kompleks sentezinde köprü yapıcı ligant olarak kullanılmaktadır. Siyanür komplekslerinin bazı bağlanma türleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Kompleksteki siyanür gruplarının dört azot atomunun her biri tek dişli ligant gibi davranarak kare düzlem geometriye sahip yapılar oluşturulabilir (Şekil 2.2a) (Brozik, Scott vd., 1999). Diğer taraftan dört siyanür grubu çift metalli bir komplekste köprü ligant olarak davranabilir (Flay ve Vahrenkamp, 2003) (Şekil 2.2b). $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonunun iki siyanür grubunun köprü karakterde bağlanması ile oluşan iki boyutlu yapıları da gözlemek mümkündür.

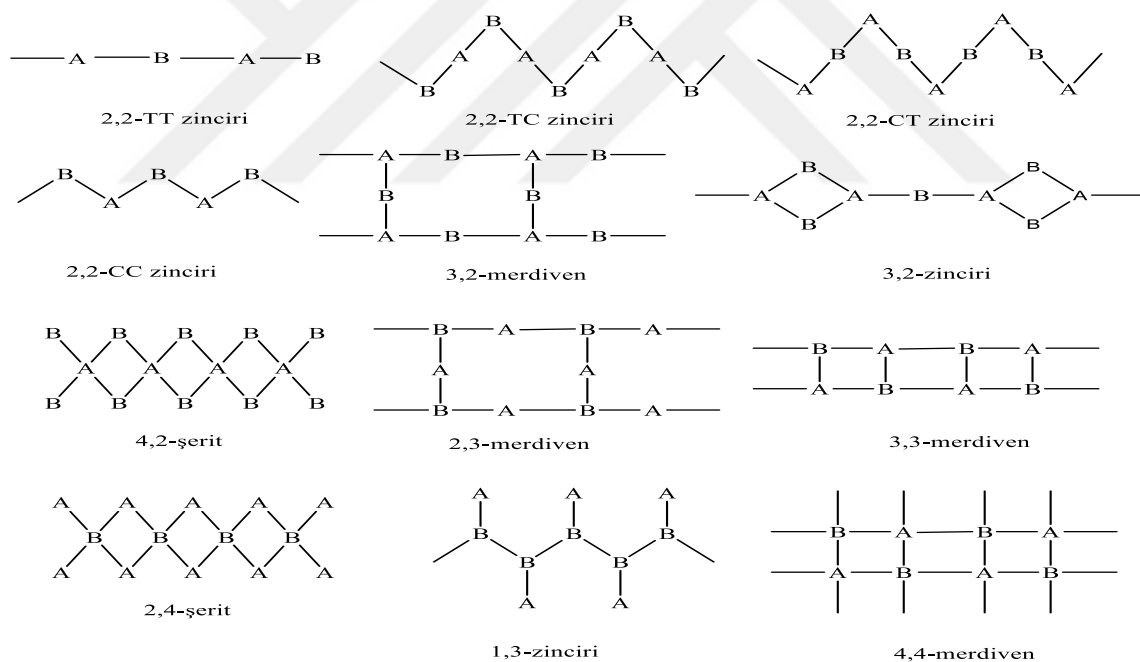
İki köprü siyanür grupları cis düzende oldukları zaman üç (Muga, Gutiérrez-Zorrilla vd., 2002) (Şekil 2.2c) veya dört çekirdekli moleküler bileşikler (Falvello ve Tomás, 1999) (Şekil 2.2d) ya da zigzag zincirler (Olmstead, Lee vd., 2005) (Şekil 2.2e) oluşturur. İki siyanür grubunun, hem köprü hem de terminal ligant olarak davranmasıyla iki farklı yapıda düzenleme oluşur. Bunlar trans düzende moleküler yapılar (Richardson, Brand vd., 1999) (Şekil 2.2f) ve tek boyutlu kompleks yapılarıdır (Munakata, Zhong vd., 2001) (Şekil 2.2g). Bunun yanında, köprü siyanür gruplarının hem cis hem de trans düzende oluşturduğu kompleksler içeren üç boyutlu yapılar da mevcuttur (Knoepfel ve Shore, 1996) (Şekil 2.2h). Son zamanlarda, üç boyutlu yapıların ilk örneği olarak iki metal atomuna köprülü dört siyanür grubunun bağlandığı kompleksler üzerine yapılan çalışmalar hızlanmış ve önemli yayınlar yapılmaya başlamıştır (Knoepfel ve Shore, 1996) (Şekil 2.2i). kompleksler üzerine yapılan çalışmalar hızlanmış ve önemli yayınlar yapılmaya başlamıştır (Knoepfel ve Shore, 1996) (Şekil 2.2i). Dört siyanür ligantının tamamı köprülü davrandığında, beş çekirdekli moleküler kompleksler (Flay ve Vahrenkamp, 2003) (Şekil 2.2j) veya üç boyutlu yapılar (Flay ve Vahrenkamp, 2004; Gable, Hoskins vd., 1990) (Şekil 2.2k) elde edilebilmiştir.



Şekil 2.2. $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonunun bağlanma modları (Potočňák, Vavra vd., 2009).

Ligant olarak siyanür grubunun tercih edilmesinin diğer bir nedeni polar karakter sergileyebilme özelliğine sahip olmasıdır. Böylece siyanür grubu hidrojen bağlanmasına katılabilir. Merkez metale bağlı ligantın elektronegatif atomu üzerindeki hidrojen, siyanür grubundaki azot atomu ile kolaylıkla $CN \cdots H-X$ (X: elektronegatif atom) hidrojen bağı yapabilir. Bu durum, oluşan bu yapıların paketlenmesi ve kararlılığın artmasında önemli

rol oynar (Orendáč, Orendáčová vd., 1995). Diğer taraftan köprü ligant olarak davranan siyanür grubu, paramanyetik metal merkezlerini birbirine bağladığında etkili bir değişim yolu oluşturur (Kahn, 1993). Bu özelliğinden dolayı, moleküler mıknatıs materyallerin yapımında kullanılmaktadır (Parker, Spiccia vd., 2001). Yapısal olarak bakıldığında ise siyanür köprülü polimerik komplekslerin tek boyutlu sistemleri bir yönde uzayan zincirler içerir. Bu yapılar doğrusal, zigzag, merdiven, şerit ve boru benzeri düzenlerde zincirler oluşturabilirler (Şekil 2.3). Bu yapı taşları μ -köprülü siyanür gruplar tarafından bağlanır. A-B-A-B-A-B- olarak gösterilen değişken bloklu basit zincire, 2,2-zinciri denilebilir. Bu gösterimde A harfi katyonik $[ML_2]^{2+}$ bloğunun M atomunu, B harfi ise $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonunun M' atomunu gösterir. Katyonik $[ML_2]^{2+}$ bloğunun M atomuna bağlı olan köprü siyanür gruplarının durumlarını göstermek için T (trans), C (cis), F (fac) veya M (mer) sembolleri kullanılmaktadır.

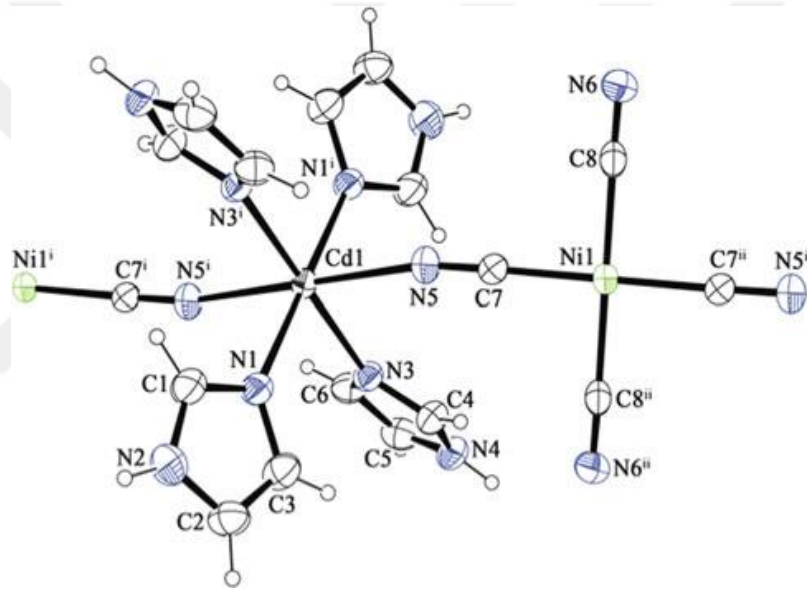


Şekil 2.3. Tek boyutlu siyanür köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri (Černák, Skoršepa vd., 2001).

Tez çalışması kapsamında, 2-etilimidazol ligantıyla bazı geçiş metalleri kullanılarak elde edilmiş bileşikler ile ilgili literatür araştırması yapılmış, ancak literatürde

2-etilimidazol ligantı kullanılarak elde edilmiş siyanür kompleksleri ile ilgili çalışmaya rastlanmamıştır.

Yapılan literatür araştırmasında, ilk olarak imidazol ligantı kullanılarak yapılan çalışmada, $[Cd(im)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (im=imidazol) kompleksi sentezlenmiş ve kristal yapısı incelenmiştir (Kürkçüoğlu, Yeşilel vd., 2011). Kompleks dört imidazol molekülü, bir Ni(II) iyonu, bir Cd(II) iyonu ve iki siyanür ligantı içermektedir. Koordinasyon geometrisi incelendiğinde Cd(II) merkez atomu etrafında N1, N3, N1ⁱ ve N3ⁱ atomlarıyla bozulmuş oktahedral geometrik yapı gözlenmiştir (Şekil 2.4).

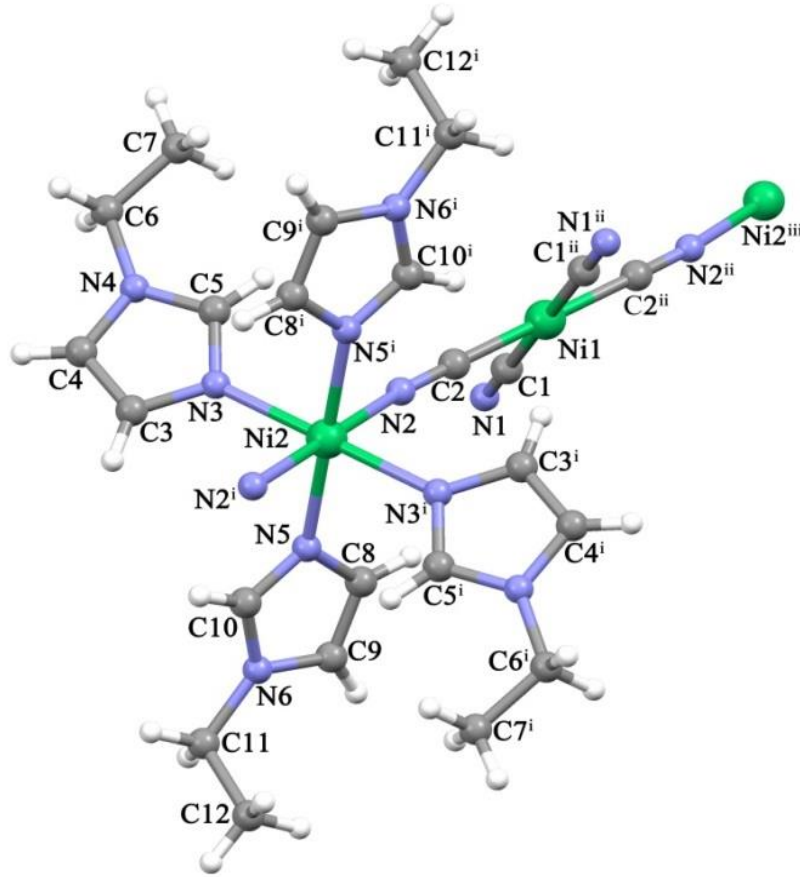


Şekil 2.4. $[Cd(im)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu, Yeşilel vd., 2011).

Sentezlenen kompleksin $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kırmızı-altı spektrumları ve $4000-250\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise Raman spektrumları incelenmiştir. Kompleksin kristal yapısı, titreşim spektrumları ve termal analizlerinden bir takım yapı-spektrum ilişkilerinin olduğu gösterilmiştir.

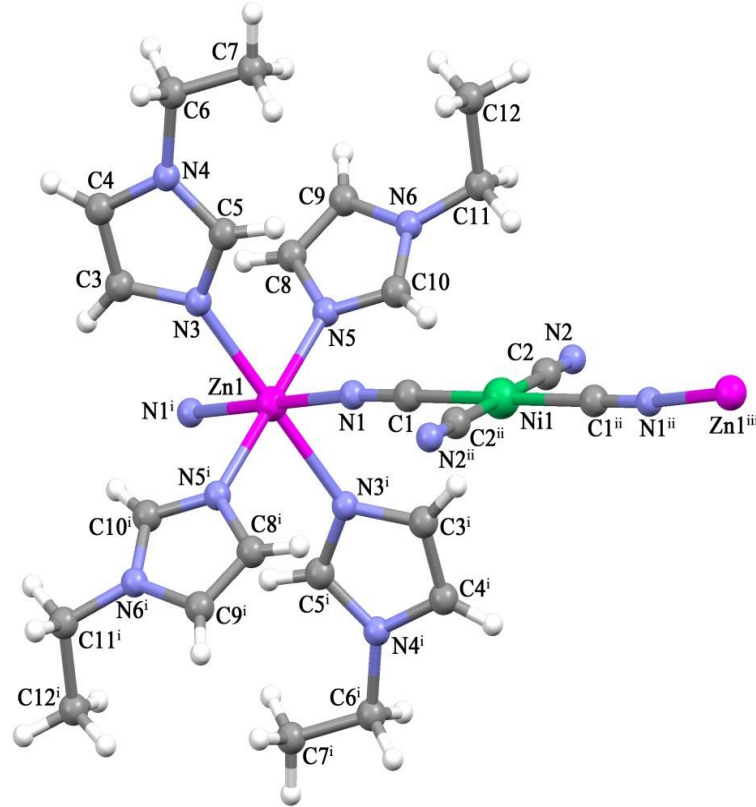
İmidazol türevi olan 1-etilimidazol ligandı kullanılarak yapılan çalışmada ise $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$, $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ve $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (etim=1-etilimidazol) kompleksleri sentezlenmiş ve kristal yapıları incelenmiştir. Kristalografik verilere göre, kompleksin zincir 2,2-TT yapıları, triklinik kristal sisteminin P-1 uzay grubuna aittir. Komplekslerde Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının bozulmuş oktahedral geometrileri vardır (Çetinkaya, Kürkçüoğlu vd., 2013).

$[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ Komplekslerinin kristal yapıları benzerdir ve her iki kompleks de iki çekirdeklidir. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ komplekslerinin polimerik yapısı, dört etim ve iki siyanür ligantıyla oktahedral geometride çevrelenen Ni(II) veya Zn(II) iyonlarının, zincir içi ve zincirler arası köprüler kuran $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ birimleriyle birbirine bağlanması neticesinde meydana gelmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. $[\text{Ni}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) -x, -y, 1-z; (ii) -x, -y, -z; (iii) x, y, -1+z) (Çetinkaya, Kürkçüoğlu vd., 2013).

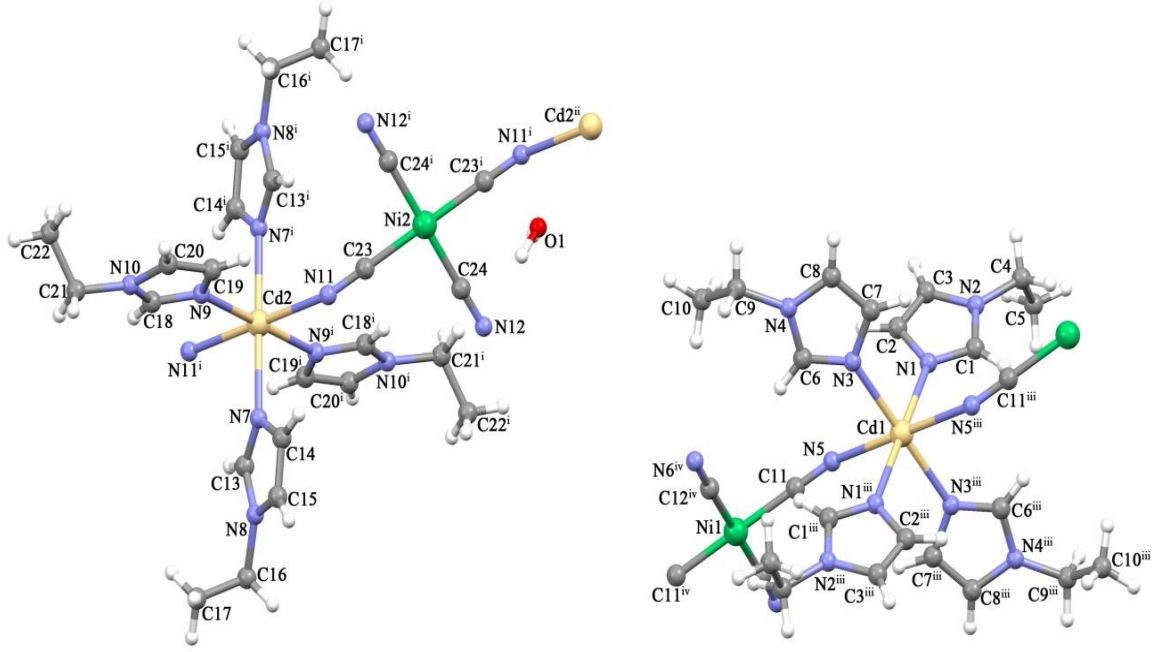
[Ni(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂] ve [Zn(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂] Komplekslerinde Ni(II) iyonu, dört siyanür liganının karbon uçlarıyla kare düzlem geometriye sahip bir çevre oluşturmaktadır. [Ni(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂] ve [Zn(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂] komplekslerinin kristal yapılarının oluşumunda da C-H···Ni ve C-H···π etkileşimleri önemli rol oynamaktadır.



Şekil 2.6. [Zn(etim)₄Ni(μ-CN)₂(CN)₂] kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) -x, 1-y, -z; (ii) 1-x, 2-y, 1-z; (iii) 1+x, 1+y, 1+z) (Çetinkaya, Kürkçüoğlu vd., 2013).

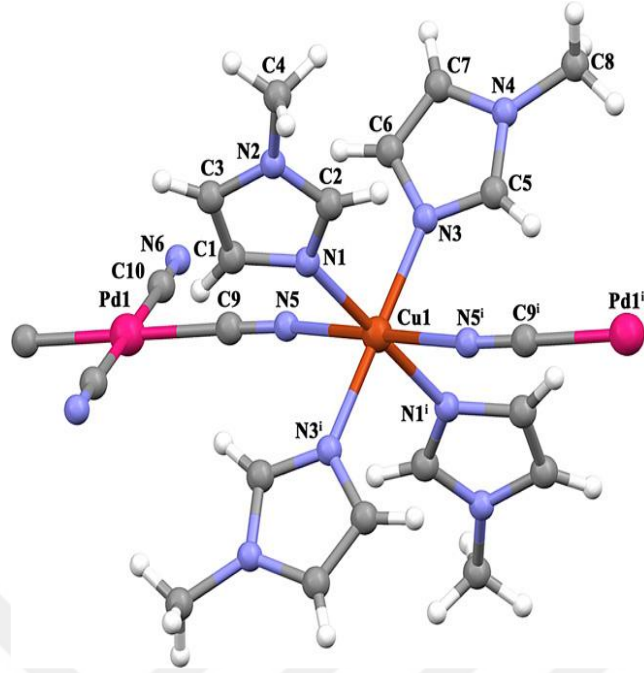
Komplekslerde C-H···Ni etkileşimleriyle oluşan 2 boyutlu tabakaların, C7-H7A ve C9-H9 ile 1-etilimidazol halkaları arasında meydana gelen C-H···π etkileşimleriyle birbirine bağlanmasıyla 3 boyutlu polimerik yapı meydana gelmiştir

$\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ komplekslerinin kristal paketlenmelerinin hidrojen bağı ve C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri ile gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 2.7)



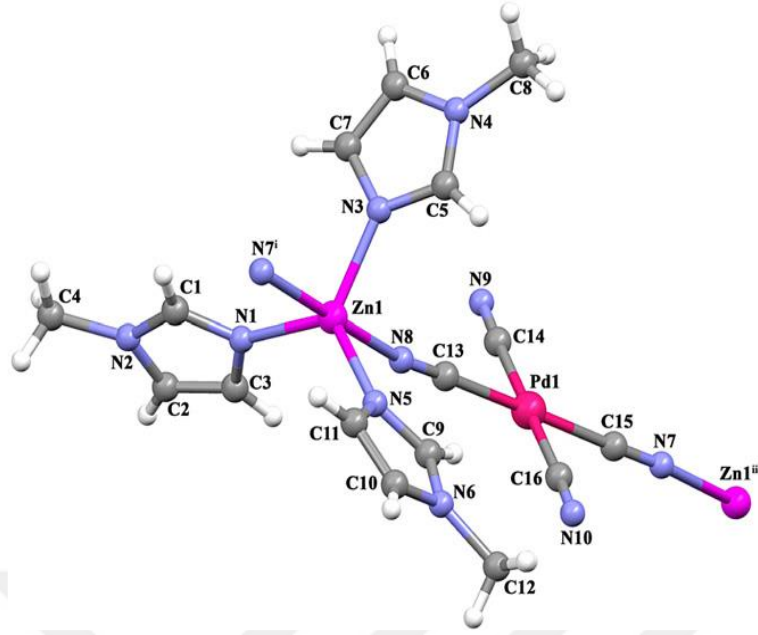
Şekil 2.7. $\{[\text{Cd}(\text{etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodları: (i) 1-x, 2-y, 1-z; (ii) x, y-1, z; (iii) -x, -y, -z, (iv) -x, 1-y, -z) (Çetinkaya, Kürkçüoğlu vd., 2013).

1-Metilimidazol ligantı kullanılarak sentezlenen kompleksler, $[\text{Cu}(\text{N-Meim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$, $[\text{Zn}(\text{N-Meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ve $[\text{Cd}(\text{N-Meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (N-Meim=1-metilimidazol) kompleksleridir (Şekil 2.8-10). Bu kompleksler 2,2-TT yapısına örnek olarak da verilebilirler. $[\text{Cu}(\text{N-Meim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinde Cu(II) iyonu ekvatorial düzlemdeki 1-metilimidazol ligantının dört azot atomuyla ve aksinel konumda olan köprülü siyanür gruplarının iki azot atomu ile toplamda altı koordinelidir. Pd(II) iyonları ise, dört siyanür grubunun azotu ile çevrelenmiş kare düzlemsel bir geometriye sahiptir (Çaylı, Kürkçüoğlu vd., 2012).

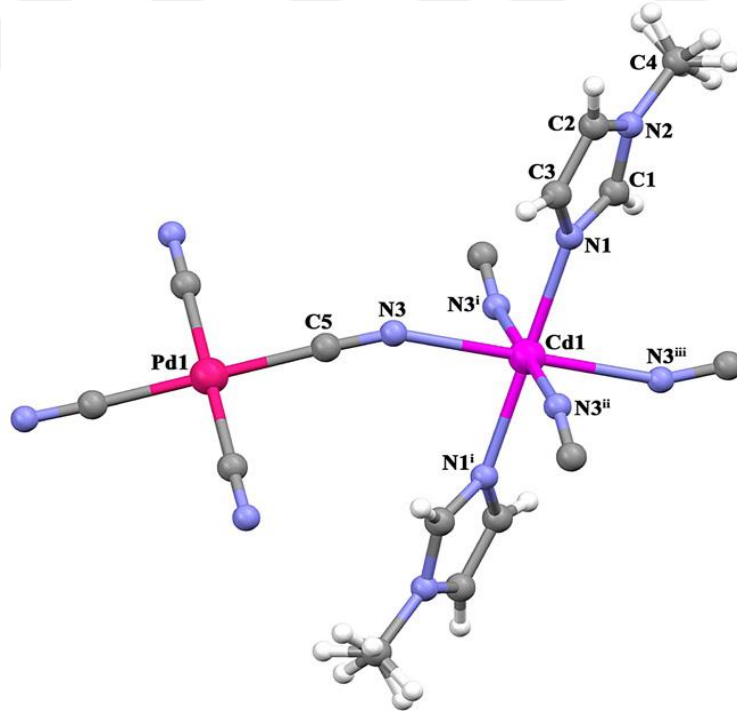


Şekil 2.8. $[\text{Cu}(\text{N-Meim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (Çaylı, Kürkçüoğlu vd., 2012).

Şekil 2.9'da $[\text{Zn}(\text{N-Meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ polimerik kompleksinin moleküler yapısı gösterilmiştir. Komplekste Zn(II) iyonu, üç adet 1-metilimidazol ligantının azot atomuyla ve trans konumundaki siyanür gruplarının iki azot atomuyla beş koordinasyonlu bağ yapmıştır. Kompleks bozulmuş trigonal-bipiramit geometrisine sahiptir ve 2,2-TT zincir tipindedir.



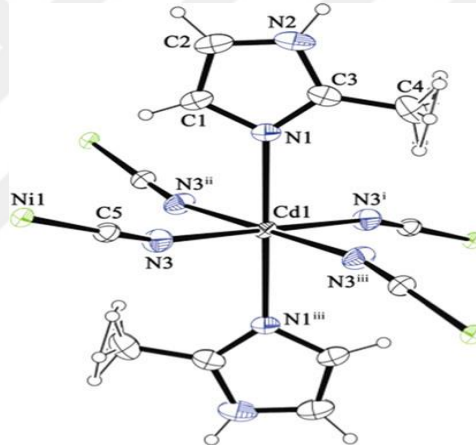
Şekil 2.9. $[Zn(N\text{-Meim})_3Pd(\mu\text{-CN})_2(CN)_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı (Çaylı, Kürkçüoğlu vd., 2012).



Şekil 2.10. $[Cd(N\text{-Meim})_2Pd(\mu\text{-CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı ((i) 1 - x, y, 1 - z; (ii) x, 1 - y, z; (iii) 1 - x, 1 - y, 1 - z) (Çaylı, Kürkçüoğlu vd., 2012).

Cd(II) ve Pd(II) iyonları bir simetri merkezi üzerindedir (Şekil 10). Kristalografik inceleme, $\text{Cu}(\text{N-Meim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ ve $[\text{Zn}(\text{N-Meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ kristal yapılarının 1 boyutlu koordinasyon polimeri, $[\text{Cd}(\text{N-Meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$ ise 2 boyutlu bir ağ olduğunu verir (Çaylı, Kürkçüoğlu vd., 2012).

2-Metilimidazol ligantı kullanılarak elde edilen $[\text{Cd}(\text{mim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (mim=2-metilimidazol) kompleksinin kristal yapısı incelenmiştir. Kompleks iki ligant, bir Ni(II) iyonu, bir Cd(II) iyonu ve dört siyanür ligantı içermiştir. Sentezlenen kompleksin kırmızı-altı spektrumları $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve Raman spektrumları $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenmiştir. Titreşim spektrumlarının analizlerinden bir takım yapı-spektrum ilişkilerinin olduğu gösterilmiştir (Kürkçüoğlu, Yeşilel vd., 2011).

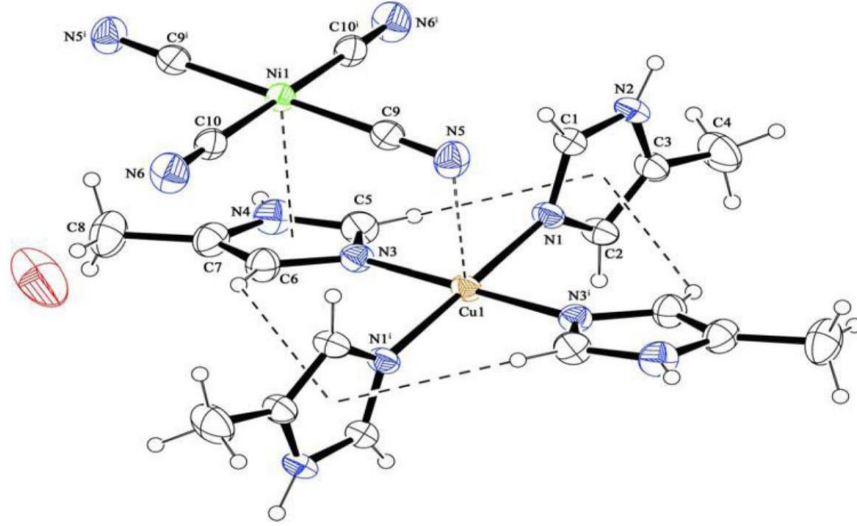


Şekil 2.11. Atom numaralandırmasıyla $[\text{Cd}(\text{mim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı. [Simetri kodları (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x, -y, z$; (iii) $-x, y, -z$] (Kürkçüoğlu, Yeşilel vd., 2011).

$[\text{Cd}(\text{mim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Cd(II) iyonunun koordinasyon yapısı bozulmuş oktahedral geometri olarak belirlenirken, Ni(II) atomu kare düzlem geometriye sahiptir (Kürkçüoğlu, Yeşilel vd., 2011).

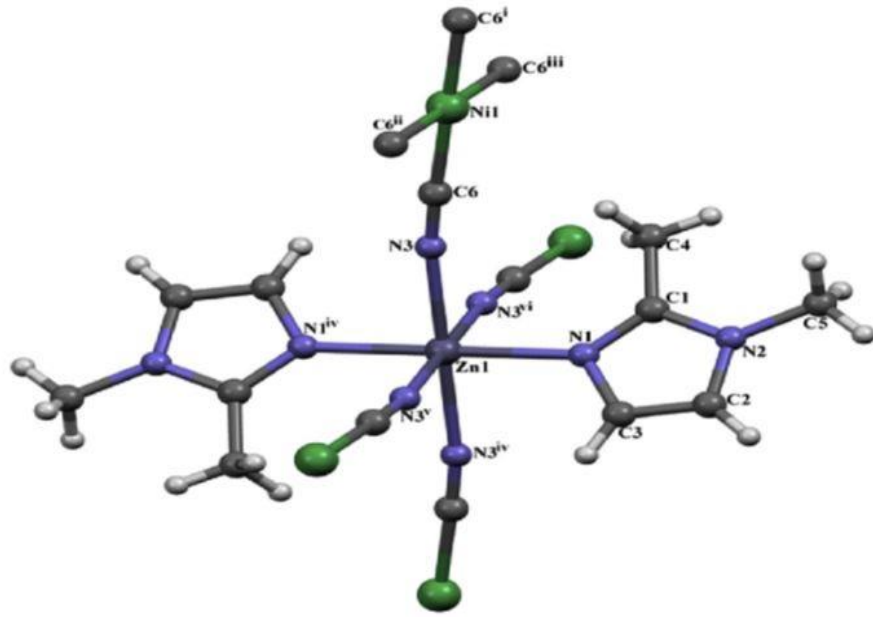
4(5)-Metilimidazol ligantı kullanılarak $\{[\text{Cu}(\text{4(5)-Meim})_4\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi elde edilmiştir (Kürkçüoğlu, Yeşilel vd., 2009). $\{[\text{Cu}(\text{4(5)-metilimidazol})_4\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ heteronükleer kompleksin yapısal analizi FT-IR

spektroskopisi, tek kristal X-ışını kırınımı, termal analiz ve element analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Cu(II) iyonu bozuk kare düzlem geometriye sahiptir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve C2/c uzay grubundadır (Şekil 2.12). Ayrıca, 4(5)-metilimidazol molekülünün FT-IR spektrumlarından düzlem dışı modlarının serbest liganta göre daha yüksek frekanslara kaydığı da gözlenmiştir (Kürkçüoğlu, Yeşilel vd., 2009).

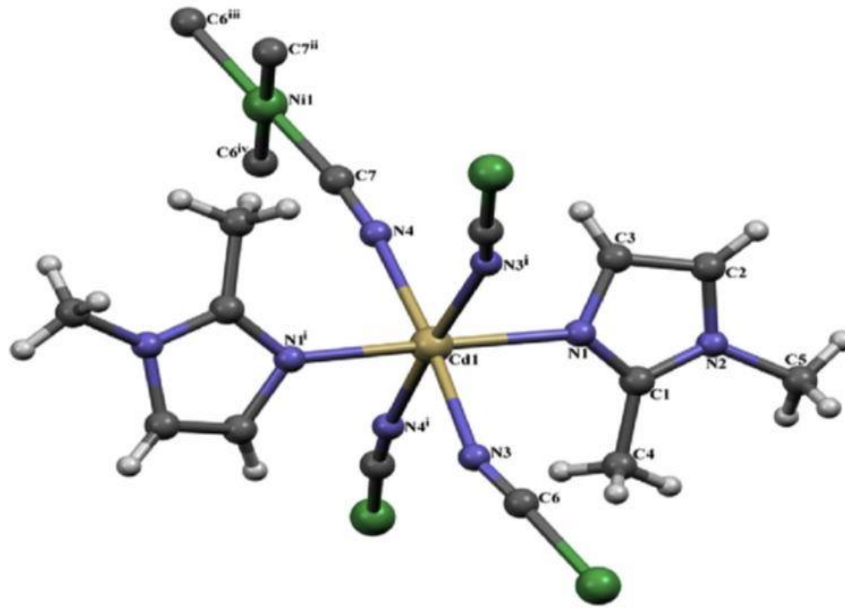


Şekil 2.12. {[Cu(4(5)-Meim)₄Ni(CN)₄]·H₂O}_n kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu, Yeşilel vd., 2009).

1,2-dimetilimidazol (1,2-dmi) ligantı kullanılarak [Zn(1,2-dmi)₂Ni(μ-CN)₄]_n ve [Cd(1,2-dmi)₂Ni(μ-CN)₄]_n kompleksleri elde edilmiştir. Yapısal analizlerden elde edilen verilere göre, [Zn(1,2-dmi)₂Ni(μ-CN)₄]_n ve [Cd(1,2-dmi)₂Ni(μ-CN)₄]_n kompleksleri, polimerik iki boyutlu ağlara sahiptir. [Zn(1,2-dmi)₂Ni(μ-CN)₄]_n ve [Cd(1,2-dmi)₂Ni(μ-CN)₄]_n komplekslerinin yapıları benzerdir ve moleküller arası hidrojen bağı ve C-H...Ni etkileşimleri yoluyla 3 boyutlu ağlara neden olurlar (Şekil 2.13a, 13b) (Kürkçüoğlu, Sayın vd., 2015).



(a)



(b)

Şekil 2.13. $[\text{Zn}(1,2\text{-dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (a) ve $[\text{Cd}(1,2\text{-dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (b) komplekslerinin moleküler yapıları. $[\text{Zn}(1,2\text{-dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ için simetri kodları; (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $x, -y+1, z$; (iii) $-x+1, y, -z+2$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $x, -y, z$; (vi) $-x+1, y, -z+1$. $[\text{Cd}(1,2\text{-dmi})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ için simetri kodları; (i) $-x+1, y, -z+2$; (ii) $-x+1, y, -z+3$; (iii) $x, y+1, z+1$; (iv) $-x+1, y+1, -z+2$ (Kürkçüoğlu, Sayın vd., 2015).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde 2-etilimidazol (% 98, Aldrich), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (% 99, Merck), PdCl_2 (% 99,9 Acros), PtCl_2 (% 73 Acros), CuSO_4 (% 99, Merck), $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (% 99, Sigma-Aldrich), CdSO_4 (% 99, Alfa-Aesar) metal tuzları ve KCN (% 96, Merck) ve çözücü olarak saf su ile etanol (%99,8 Sigma-Aldrich) ve metanol (% 99,7 Riedel-de Haen) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

- Komplekslerin element analizleri standart yöntemler kullanılarak *LECO CHNS932 Analyzer* cihazı yardımıyla elde edilmiştir (Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı).
- Komplekslerin kırmızı altı spektrumları *Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi* kullanılarak elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr disk basma tekniği kullanılarak $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgesi aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fizik Bölümü).
- Komplekslerin Raman spektrumları *Brucker Senterra Dispersive Raman spektrometresi* ile $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında 785 nm veya 532 nm dalga boyundaki lazer kullanılarak kaydedilmiştir (Anadolu Üniversitesi, Fizik Bölümü ve Mustafa Kemal Üniversitesi, Teknoloji ve Araştırma Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi)
- Tek kristal olarak elde edilen komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin tek kristal X-ışınları analizleri Sinop Üniversitesi X-ışınları kristalografi laboratuvarında bulunan *Brucker SMART APEX II* tek kristal difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Difraktometrede ışın kaynağı

olarak Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması kullanılmış ve θ ile ω taramalarıyla belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan veriler değerlendirilmiştir. Veri indirgemedede *APEX2*, yapı çözümünde *SHELXS-2013* ve *SAINTE* verilerin arıtılmasında *SHELXL-2013* bilgisayar programları kullanılmıştır. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür ve F²'ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemiyle arıtılmıştır. Moleküler grafikler ise Ortep ve Mercury grafik programları kullanılarak çizilmiştir.

- Komplekslerin termal analiz verileri *Perkin Elmer Diamond* TG/DTA Termal Analiz Cihazı kullanılarak elde edilmiştir. TG (Termogravimetri), DTG (Diferansiyel Termogravimetri) ve DTA (Diferansiyel Termal Analiz) eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü).

Referans: Sinterleşmiş α -Al₂O₃

Isıtma hızı: 10°C / dak

Kroze: Platin

Atmosfer: Durgun hava

Numune miktarı: 9-12 mg

Sıcaklık aralığı: 30- 1000°C

3.3. Komplekslerin Sentezi

Komplekslerin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada başlangıç maddesi olan K₂[M(CN)₄]·H₂O [M = Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)], ikinci aşamada [MM'(CN)₄]·H₂O [M = Cu(II), Zn(II), Ni(II) veya Cd(II) ve M' = Ni(II), Pd(II) veya Pt(II)] son aşamada ise nötral ligantın ilavesiyle {[Ni(2etim)Ni(μ -CN)₄]·2H₂O}_n (1), [Cu(2etim)₃Ni(μ -CN)₂(CN)₂]_n (2), {[Zn(2etim)₄Ni(μ -CN)₄]·4H₂O}_n (3), [Cd(2etim)₄][Ni(μ -CN)₄]_n (4), {[Ni(2etim)Pd(μ -CN)₄]·H₂O}_n (5), {[Cu(2etim)₄Pd(μ -CN)₄]·2H₂O}_n (6), {[Zn(2etim)₄Pd(μ -CN)₄]·4H₂O}_n (7), {[Cd(2etim)₂Pd(CN)₄]·2H₂O}_n

(8), $[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (9), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (10), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11) ve $[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (12) kompleksleri sentezlenmiştir.

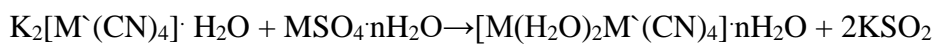
3.3.1. $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$] komplekslerinin sentezi

1mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,263 g) veya 1 mmol PdCl_2 (0,177 g) veya 1 mmol PtCl_2 (0,266 g) ayrı ayrı 100 mL saf su içinde çözülmüştür. 100 mL saf suda çözülen 4 mmol KCN (0,260 g) ayrı ayrı $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,263 g) veya PdCl_2 (0,177 g) veya PtCl_2 (0,266 g) çözeltilisinde damla damla ilave edilerek 50°C 'de 3 saat karıştırılmıştır. Elde edilen berrak ve turuncu renkte $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri elde edilmiştir.



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

1 mmol $\text{K}_2[\text{MM}'(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,258$ g, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,306$ g veya $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,395$ g) kompleksleri ayrı ayrı 30 mL saf suda çözülmüş ve 4-5 dakika karıştırılmıştır. Bu çözeltilere ayrı ayrı 10 mL saf suda çözülen 1 mmol CuSO_4 (0,160 g), $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,180 g), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,263), CdSO_4 (0,209 g) tuzlarının sulu çözeltileri damla damla ilave edilmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığında 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat karıştırma sonucunda süzölmüş ve süzgeç kağıdının üzerinde kalan çökelek kurutulmuştur. $[\text{MM}'(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ veya $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{M}' = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$] kompleksleri elde edilmiştir.



3.3.3 Karışık Ligantlı komplekslerin sentezi

Elde edilen toz halindeki 1 mmol $[MM'(CN)_4]H_2O$ {[CuNi(CN)₄] \cdot H₂O = 0,244 g, [ZnNi(CN)₄] \cdot H₂O = 0,246 g, [CdNi(CN)₄] \cdot H₂O = 0,340 g, [CuPd(CN)₄] \cdot H₂O = 0,292 g, [ZnPd(CN)₄] \cdot H₂O = 0,293 g, [CdPd(CN)₄] \cdot H₂O = 0,340 g, [CuPt(CN)₄] \cdot H₂O = 0,381 g), [ZnPt(CN)₄] \cdot H₂O = 0,383 g, [CdPt(CN)₄] \cdot H₂O = 0,430 g} komplekslerin sulu çözeltileri beş dakika süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 10 mL etil alkolde çözülen 4 mmol 2etim (2etim = 0,385 g) çözeltilere ayrı ayrı damla damla ilave edilmiştir. Son olarak elde edilen bu çözeltilere tek kristalin oluşumuna yardımcı olması amacıyla amonyak (5 mL) eklenmiştir. Çözeltiler 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakılmıştır. Elde edilen komplekslerden **2** ve **4** kompleksleri tek kristal olarak elde edilmiştir. Diğer kompleksler tüm çabalara rağmen tek kristal olarak elde edilememiştir. Toz olarak elde edilen bu komplekslerin yapı ve özellikleri element analiz, titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi ve termal analiz teknikleri ile belirlenmiştir.

4.BULGULAR ve TARTIŞMA

Elde edilen komplekslerin yapıları, element analiz, Raman ve kırmızı altı spektroskopisi, tek kristal x-ışınları kırınım çalışmaları ile kaydedilmiştir. Komplekslerin bozunma sıcaklığı, erime noktası gibi ısıl bozunma mekanizmaları da termik analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

4.1. Element Analiz

Elde edilen komplekslerin molekül ağırlıkları, deneysel ve teorik karbon, hidrojen ve azot yüzdeleri, element analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

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

Kompleksler	MA (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
{[Ni(2etim)Ni(μ-CN) ₄]·2H ₂ O} _n C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₂ NiNi	353,62	32,76 (30,57)	3,72 (3,42)	20,46 (23,77)	Yeşil
[Cu(2etim) ₃ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂] _n C ₁₅ H ₁₉ N ₈ CuNi	433,63	38,75 (39,12)	4,23 (4,12)	26,55 (24,02)	Mavi
{[Zn(2etim) ₄ Ni(μ-CN) ₄]·4H ₂ O} _n C ₂₄ H ₄₀ N ₁₂ O ₄ ZnNi	684,73	41,76 (42,10)	5,25 (5,89)	22,58 (24,55)	Beyaz
[Cd(2etim) ₄][Ni(μ-CN) ₄] _n C ₂₄ H ₃₂ N ₁₂ CdNi	659,70	46,43 (43,70)	6,47 (4,89)	25,56 (25,48)	Sarı
{[Ni(2etim)Pd(μ-CN) ₄]·H ₂ O} _n C ₉ H ₁₀ N ₆ ONiPd	383,33	29,21 (28,20)	3,52 (2,63)	19,47 (21,92)	Yeşil
{[Cu(2etim) ₄ Pd(μ-CN) ₄]·2H ₂ O} _n C ₂₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₂ , CuPd	694,59	39,60 (41,50)	4,45 (5,22)	24,87 (24,20)	Mavi
{[Zn(2etim) ₄ Pd(μ-CN) ₄]·4H ₂ O} _n C ₂₄ H ₄₀ N ₁₂ O ₄ , ZnPd	732,45	39,26 (39,36)	4,95 (5,50)	21,64 (22,95)	Beyaz
{[Cd(2etim) ₂ Pd(CN) ₄]·H ₂ O} _n C ₁₄ H ₁₆ N ₈ CdPd	533,18	32,05 (31,54)	3,23 (3,40)	21,88 (21,02)	Sarı
[Ni(2etim)Pt(μ-CN) ₄] _n C ₉ H ₈ N ₆ NiPt	453,98	25,12 (23,81)	2,86 (1,78)	16,55 (18,51)	Yeşil
[Cu(2etim) ₃ Pt(μ-CN) ₄] _n C ₁₉ H ₂₄ N ₁₀ CuPt	651,09	35,12 (35,05)	3,99 (3,72)	21,50 (21,51)	Mavi

Çizelge 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, element analiz sonuçları* ve renkleri (devam)

Kompleksler	M _A (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
{[Zn(2etim) ₄ Pt(μ-CN) ₄]·2H ₂ O} _n C ₂₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₂ ZnPt	785,09	37,87 (36,72)	4,58 (4,62)	20,17 (21,41)	Beyaz
[Cd(2etim) ₂ Pt(μ-CN) ₄] _n C ₁₄ H ₁₆ N ₈ CdPt	603,83	26,86 (27,85)	2,85 (2,67)	18,05 (18,56)	Sarı

*Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

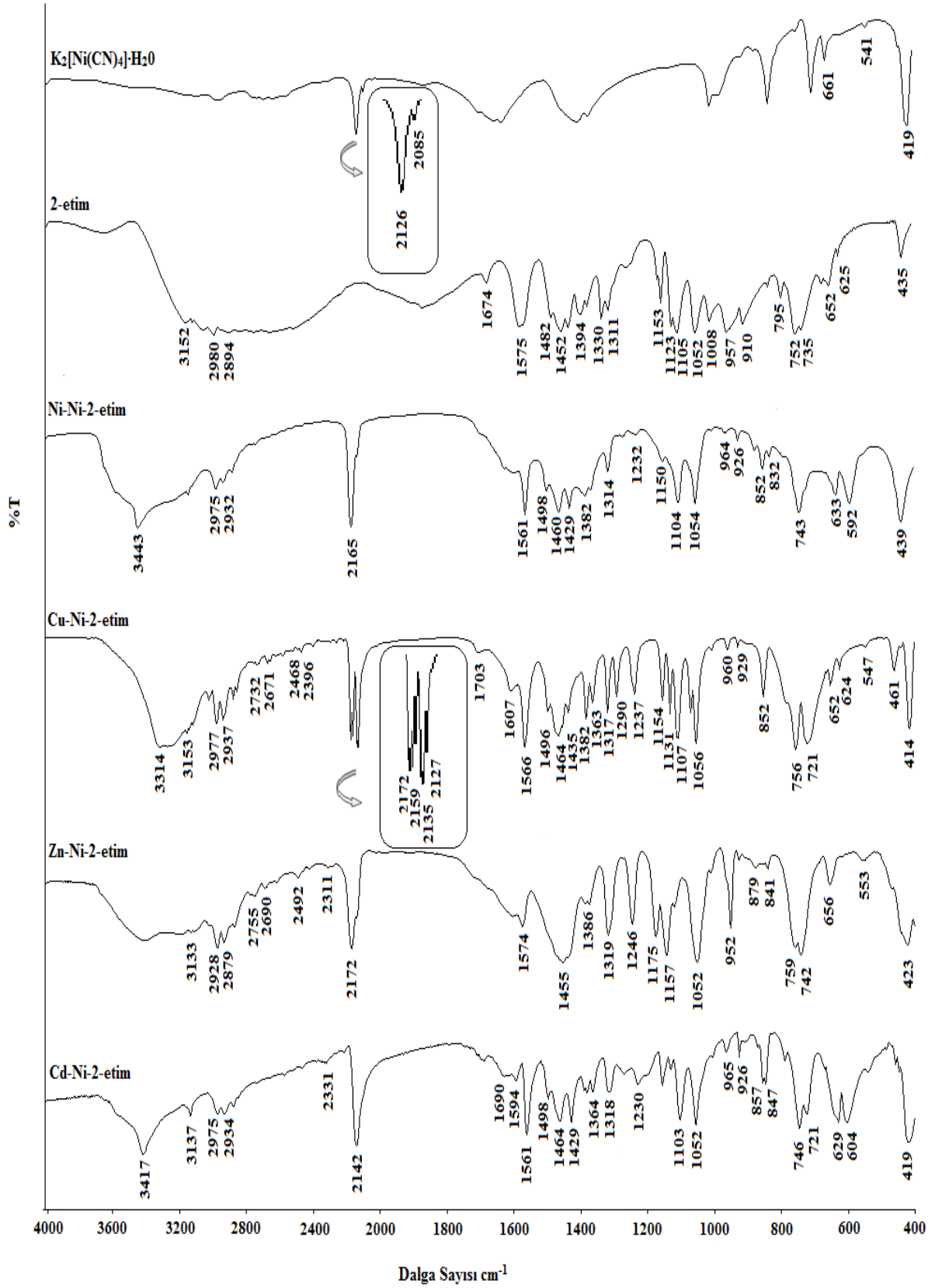
Elde edilen komplekslerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) yüzde oranları elementel analiz sonuçları ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının komplekslerin birim formüllerini doğruladıkları görülmüştür.

4.2. Titreşim (kırmızı altı ve Raman) Analizleri

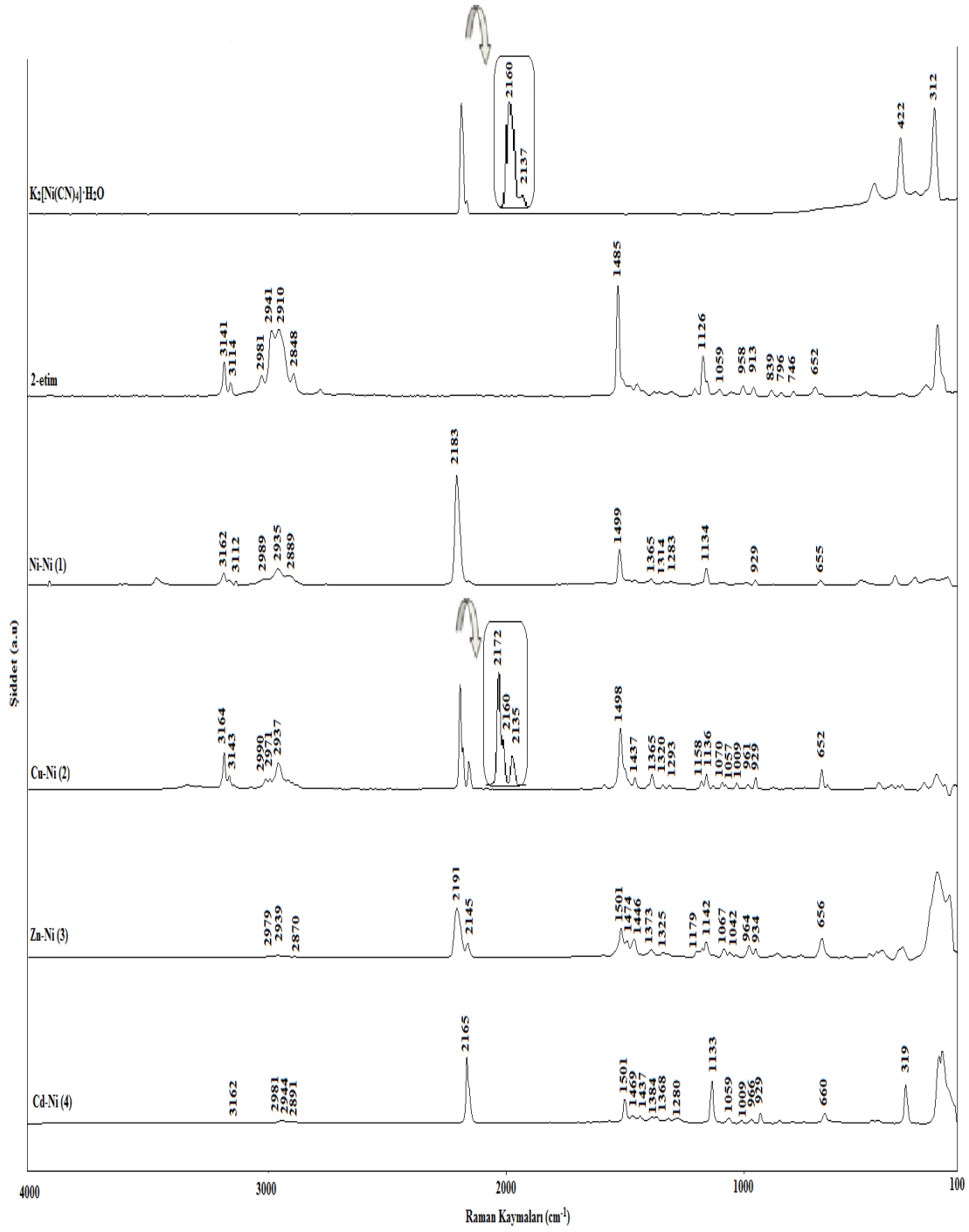
Bu çalışmada sentezlenen siyanür komplekslerinin kırmızı altı ve Raman spektrumları incelenmiştir. Bu yapılara ait karakteristik pikler belirlenmiştir. Ayrıca sentezlerde giriş maddesi olarak kullanılan K₂[Ni(CN)₄]·H₂O, K₂[Pd(CN)₄]·H₂O ve K₂[Pt(CN)₄]·H₂O kompleksleri ile serbest 2-etilimidazol (2etim) ligantının spektrumları karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır.

4.2.1. Komplekslerin tabaka yapısı titreşimleri

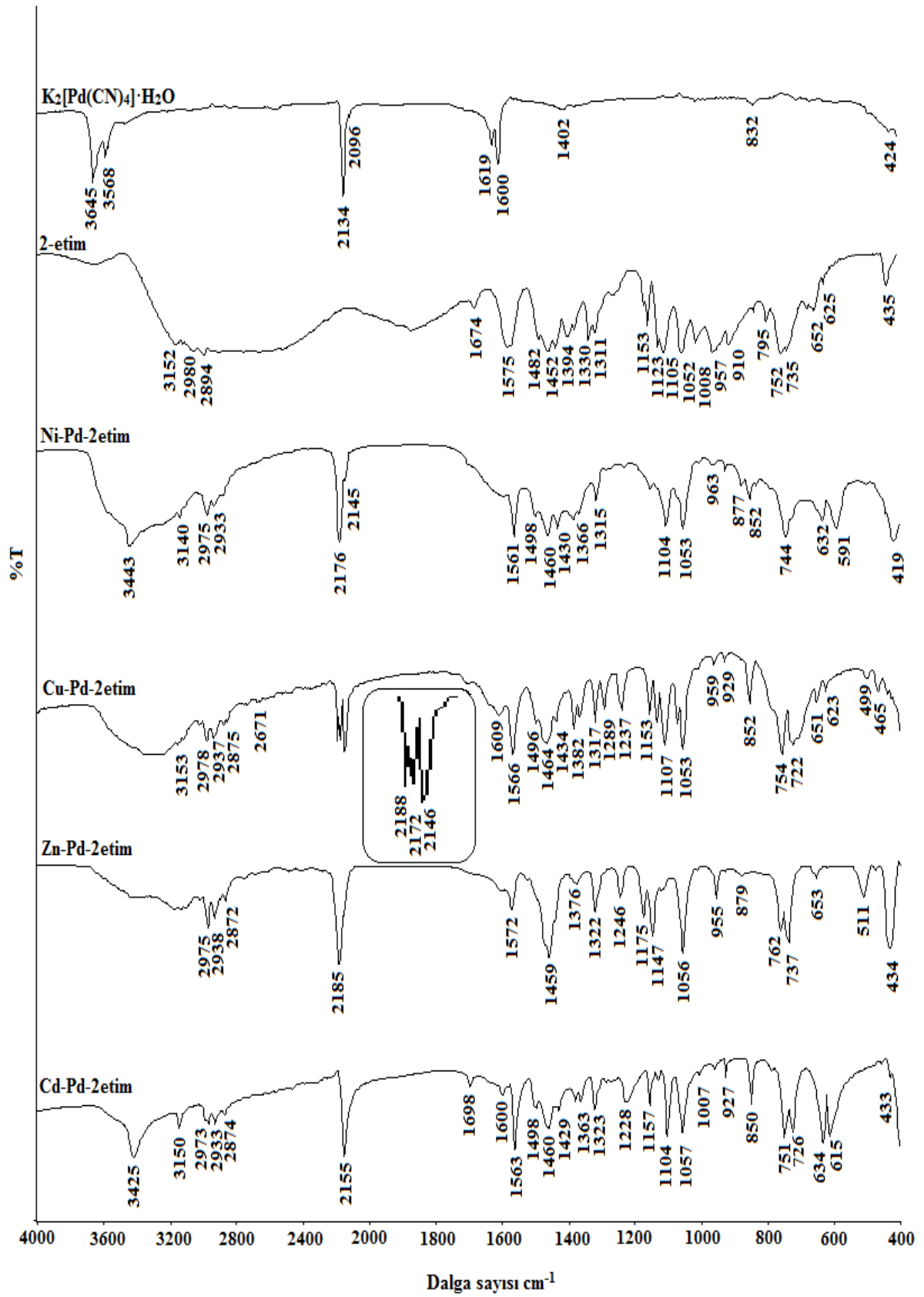
Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin tabaka yapılarını oluşturan K₂[M'(CN)₄]·H₂O (M' = Ni(II), Pd(II) ya da Pt(II)) ile birlikte 2-etilimidazol ligantının ve hazırlanmış tüm komplekslerin titreşim (kırmızı-altı ve Raman) spektrumları Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir.



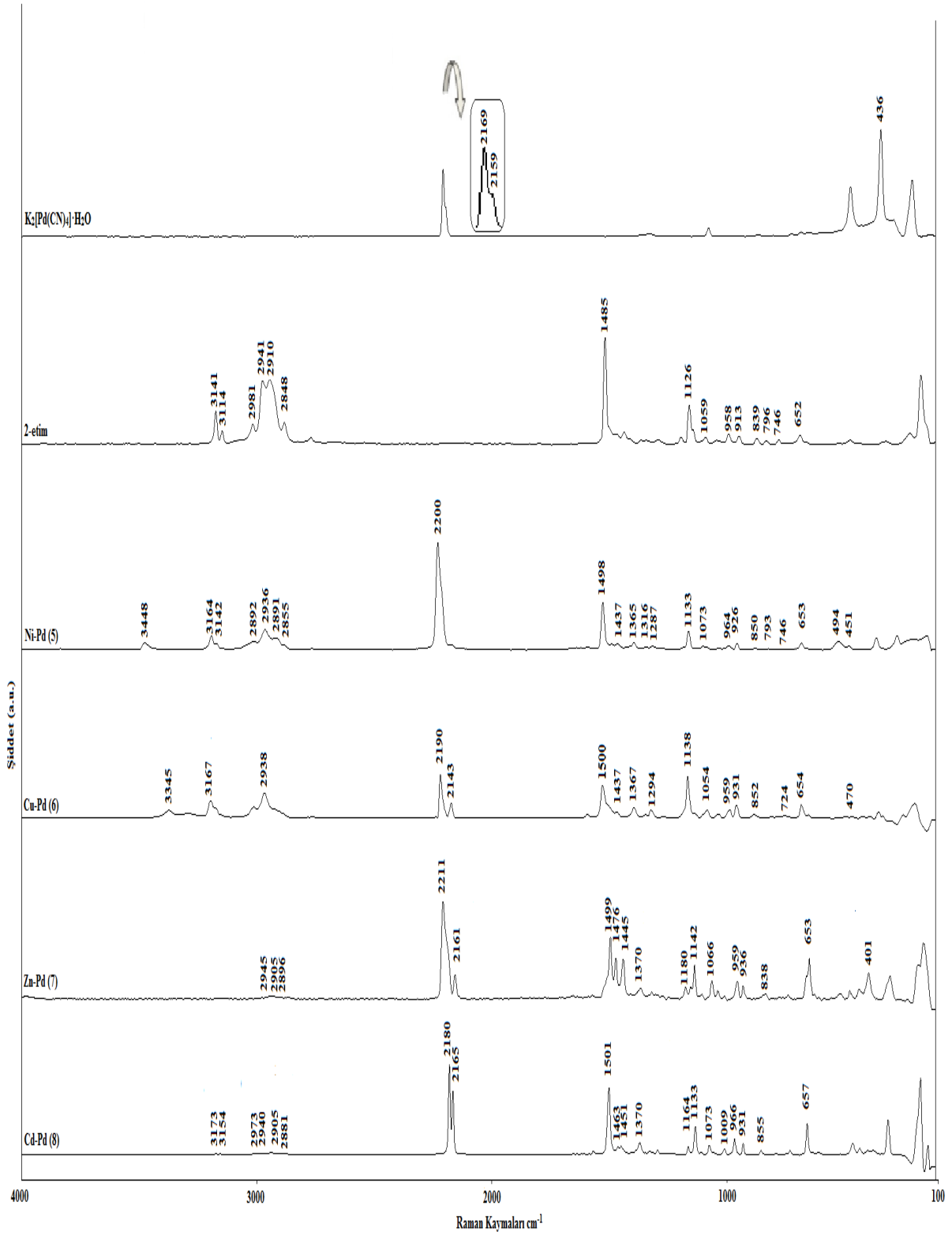
Şekil 4.1. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2etim ve 1-4 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları



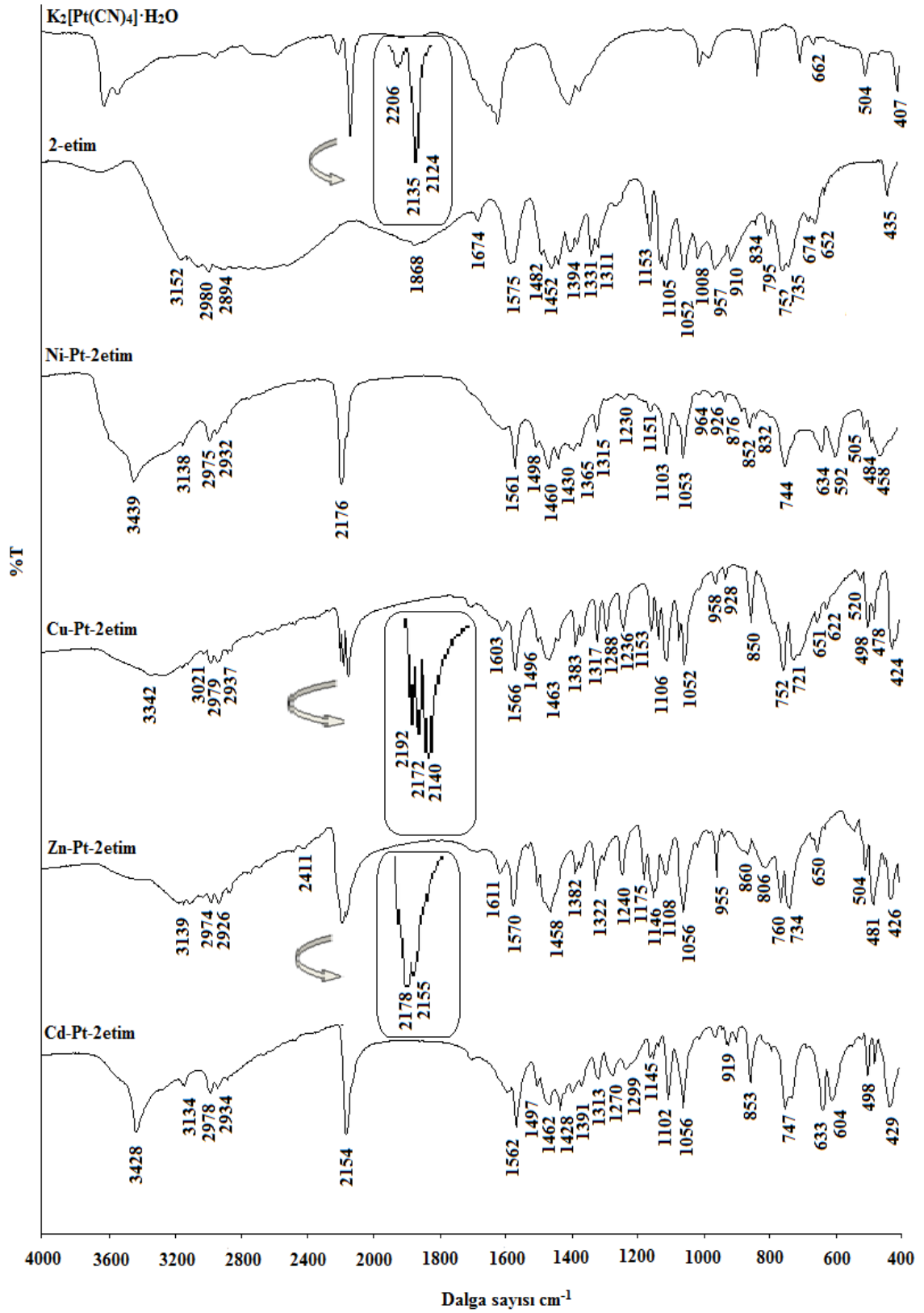
Şekil 4.2. K₂[Ni(CN)₄]·H₂O ve 1-4 komplekslerinin Raman spektrumları



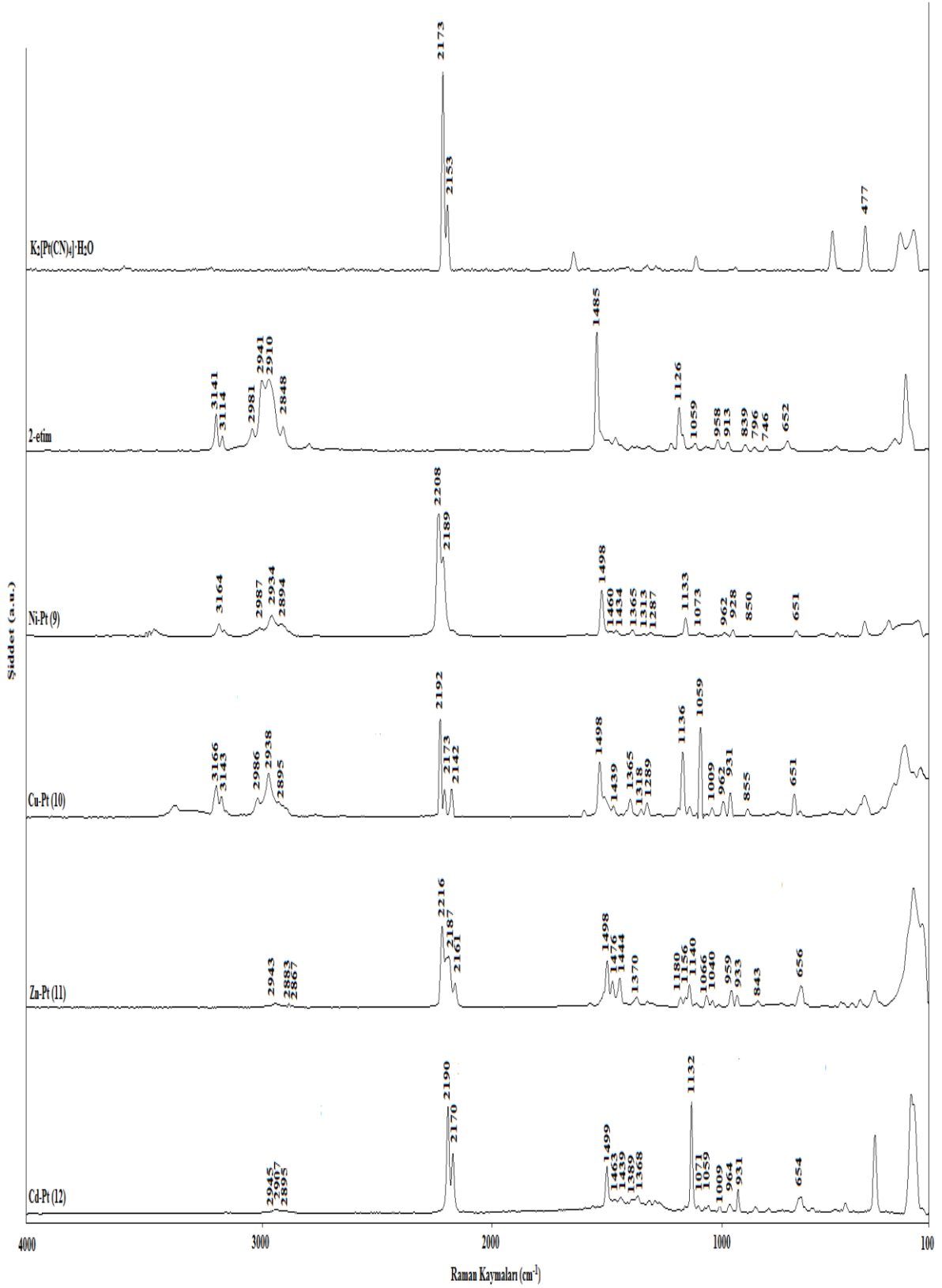
Şekil 4.3. K₂[Pd(CN)₄]·H₂O, 2etim ve 5-8 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları



Şekil 4.4. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 5-7 komplekslerinin Raman spektrumları



Şekil 4.5. K₂[Pt(CN)₄]·H₂O, 2etim ve 9-12 komplekslerinin kırmızı altı spektrumları



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

Komplekslerdeki $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) grupları için titreşim frekans ve modları, $Na_2[Ni(CN)_4]$ (McCullough, 1960), $[Pd(CN)_4]^{2-}$ (Aiello ve Jones, 1971) ve $[Pt(CN)_4]^{2-}$ (Sweeney, 1956) titreşim frekans ve modları ile karşılaştırılarak Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. M-Ni-2etim ($M(II)=Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)$) komplekslerindeki $[Ni(CN)_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^a	$K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$	1	2	3	4
$A_{1g}, \nu(CN)$	(2160) çk	(2183) çk	(2172) çk	(2191) çk	(2165) çk
$B_{1g}, \nu(CN)$	(2137) o	(2135) o	(2135) o	(2145) k	(2122) z
$E_u, \nu(CN)$	2122 çk	2129 o, 2165 çk	2127 çk, 2135 çk, 2159çk, 2172 çk	2172 k	2142 çk
Sıcak bant	2084 z	2094 z	2080 z	2084 z	2090 z
$E_u, \nu(NiC)$	540 z	547 o	536 çz	548 çz	537 çz
$A_{2u}, \pi(NiCN)$	443 z	439 çk	441 z	442 o	447 çz
$E_u, \delta(NiCN)$	417 k	419 k	427 k	411 o	419 çk

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

^a(McCullough, 1960)

Raman bandları parantez içinde verilmiştir.

Çizelge 4.3. M-Pd-2etim (M(II)=Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)) komplekslerindeki $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^b	$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	6	7	8
$A_{1g}, \nu(\text{CN})$	(2169) çk	(2200) çk	(2190) çk	(2198) çk	(2180) çk
$B_{1g}, \nu(\text{CN})$	(2159) k	-	(2143) k	(2161) k	(2165) k
$E_u, \nu(\text{CN})$	2135 çk	2145 o, 2176 çk	2146 çk, 2172 k, 2188 k	2185 çk	2155 çk
Sıcak bant	2096 z	2099 z	2100 z	2107 çz	2100 z
$E_u, \nu(\text{PdC})$	486 z	480 o	497 z	474 z	480 çz
$A_{1g}, \nu(\text{PdC})$	(436) o	(451) o	(441) z	(441) o	(435) o
$E_u, \delta(\text{PdCN})$	400 o	419 çk	406 o	411 k	427 çz

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

^b(Aiello ve Jones, 1971)

Raman bandları parantez içinde verilmiştir.

Çizelge 4.4. M-Pt-2etim (M(II)=Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)) komplekslerindeki $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^c	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	9	10	11	12
$A_{1g}, \nu(\text{CN})$	(2174) çk	(2208) çk	(2192) çk, (2173)o	(2216) çk, (2187) o	(2190) çk
$B_{1g}, \nu(\text{CN})$	(2153) o	(2189) k	(2142) o	(2161) o	(2170) k
$E_u, \nu(\text{CN})$	2136 çk	2176 çk	2140 çk, 2172 k, 2192 k	2155 k, 2178 çk	2154 çk
$E_u, \nu(\text{CN})$	2125 çk	2122 z	2128 k	2140 çk	2128 k
$E_u, \nu(\text{PtC})$	504 k	505 o	497 o	504 z	517 o
$A_{2u}, \pi(\text{PtCN})$	428 çz	419 o	424 z	426 o	429 k
$A_{1g}, \nu(\text{PtC})$	(477) z	(482) z	(498) z	(487) z	(481) z
$E_u, \delta(\text{PtCN})$	407 k	458 k	414 o	402 z	417 o

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

^c(Sweeney, 1956)

Raman bandları parantez içinde verilmiştir.

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

Siyanür komplekslerindeki en karakteristik band, siyanür grubuna ait titreşim bandıdır. Komplekslerde siyanür grubu, $2200-2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında şiddetli ve keskin $\nu(CN)$ titreşimi verdiklerinden kolayca belirlenebilirler. Siyanür gruplarının kırmızı-altı spektrumlarında $\nu(CN)$ titreşim bandı 2132 cm^{-1} de görülmektedir. Ancak, siyanür ligantı bir metale koordine olduğunda $C \equiv N$ gerilme titreşimi, metalin elektronegatifliğine, yükseltgenme basamağına ve koordinasyon sayısına bağlı olarak yüksek frekanslara kayar (Nakamoto, Asano vd., 1978). $\nu(CN)$ gerilme frekansı, bir siyanür tuzu olan potasyum siyanürün (KCN) kırmızı altı spektrumunda 2080 cm^{-1} de gözlenmektedir. Düşük elektronegatiflikte ve metalin koordinasyon sayısının artmasında $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandı düşük frekansa kayarken metalin daha yüksek yükseltgenme basamağında $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandı düşük frekansa kaymaktadır.

Siyanür komplekslerinin kırmızı altı spektrumlarında bir $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandı beklenirken, elde edilen komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında birden fazla $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandı gözlenmiştir. Bu titreşimler 2-etilimidazol ligantıyla elde edilen komplekslerde; $[Cu(2etim)_3Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (**2**) kompleksinde 2172 cm^{-1} , 2159 cm^{-1} , 2135 cm^{-1} ve 2127 cm^{-1} ; $\{[Ni(2etim)Pd(\mu-CN)_4] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinde 2176 cm^{-1} ve 2145 cm^{-1} ; $\{[Cu(2etim)_4Pd(\mu-CN)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ (**6**) kompleksinde 2188 cm^{-1} , 2172 cm^{-1} ve 2146 cm^{-1} ; $[Cu(2etim)_3Pt(\mu-CN)_4]_n$ (**10**) kompleksinde 2192 cm^{-1} , 2172 cm^{-1} ve 2140 cm^{-1} ; $\{[Zn(2etim)_4Pt(\mu-CN)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ (**11**) kompleksinde 2178 cm^{-1} ve 2155 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde oldukları belirlenmiştir. Kırmızı altı spektrumlarında $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandlarında meydana gelen bu yarımalar ve kaymalar komplekslerin oluştuğunu göstermektedir.

Kırmızı altı spektrumlarında siyanür gerilme titreşimleri $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksi için 2122 cm^{-1} de, $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksi için 2135 cm^{-1} de ve $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksi için 2136 cm^{-1} de gözlenmiştir. Raman spektrumlarında ise $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksi için 2160 ve 2137 cm^{-1} de, $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksi için

2169 ve 2159 cm^{-1} ' de ve $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için de 2174 ve 2153 cm^{-1} ' de ortaya çıkmaktadır (Çizelge 4.2.-4.4.).

Komplekslerde $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'$ tipinde köprü oluştuğunda ise siyanür gerilme titreşimi tek dişli davranan CN^- grubuna nispeten daha yüksek frekanslara kaymaktadır. Bu sebeple, yapıda hem köprü hem de terminal siyanür gruplarının var olması durumunda, $\nu(\text{CN})$ titreşim bandı ikiye yarılmaktadır. Oluşan piklerden daha yüksek dalga sayısında olan köprü siyanür grubuna aitken, köprü oluşumuna katılmayan siyanür grubu ise daha düşük dalga sayısında gözlemlenmektedir (Nakamoto, Asano vd., 1978). $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$) iyonları izole birimler olarak düşünüldüğünden, $\text{M}-\text{NC}$ ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ veya $\text{Cd}(\text{II})$) etkileşmesi sonucunda titreşim frekanslarında metale bağlı kaymalar meydana gelir. Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde, komplekslerdeki $[\text{M}'(\text{CN})_4]$ ($\text{M}' = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$) grubuna ait titreşim frekanslarının izole iyon göre daha yüksek veya düşük frekans bölgesine kaydığı görülmüştür. $\delta(\text{M}'-\text{CN})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı, $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandını destekleyici şekilde daha yüksek frekanslara kaymıştır. Bu tür frekans kaymaları diğer birçok siyanür köprülü komplekslerde de görülmüştür (Kürkçüoğlu vd., 2009 a, b, c). $\text{K}_2[\text{M}'(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ veya $\text{Pt}(\text{II})$) kompleksinin kırmızı altı spektrumunda tek ve keskin bir band olarak gözlenen $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandının, metal komplekslerinde siyanür grubunun ikili davranışından yani hem terminal hem de köprülü ligant olarak davranmasından dolayı ikiye yarıldığı gözlenmiştir. $\text{M}'-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$ tipi köprü ve $\text{M}'-\text{C}\equiv\text{N}$ tipi terminal yapıları komplekslerin kırmızı altı spektrumlarında 2200-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında siyanür gruplarına ait bandların yarılmalarına neden olduğu gözlenmiştir. Bakır(II) komplekslerinin (**2**, **6** ve **10**) siyanür grubuna ait $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandında diğer komplekslerden farklı olarak birden fazla yarıldığı görülmüştür. Yüksek frekansta bulunan band $\text{M}'-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$ tipindeki köprü siyanür ligantlarına, düşük frekanstaki band ise $\text{M}'-\text{C}\equiv\text{N}$ tipinde terminal siyanür ligantlarına aittir. Bakır(II) kompleksinde görülen siyanür grubuna ait $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandında gözlenen bu yarılmaların ikisi köprü ve terminal siyanür gruplarından ileri gelir, diğer ikisi ise $\text{Cu}-\text{NC}$ bağının uzaması ve kompleksin tabaka yapısının bozulmasından kaynaklanan “Jahn-Teller Etkisi” şeklinde açıklanabilir (Cernak, vd., 2001). Benzer yarılmalar bakır(II) metali içeren diğer siyanür komplekslerinde de gözlenmiştir (Cernak, vd., 2001; Kürkçüoğlu vd., 2009 c, d).

Titreşim analizi sonucunda, $[M'(CN)_4]^{2-}$ ($M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$) grubundan gelen $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandında ve $\delta(M'-CN)$ bükülme titreşim bandında meydana gelen kaymalar, $[M'(CN)_4]^{2-}$ iyonunun azot uçlarından metal ($M = Ni(II), Cu(II), Zn(II)$ veya $Cd(II)$) atomlarına bağlandıkları ve $[MM'(CN)_4]_n$ ($M=Ni(II), Cu(II), Zn(II)$ ya da $Cd(II)$; $M' = Ni(II), Pd(II)$ ya da $Pt(II)$) polimerik tabakaların oluşturduklarını gösterir.

4.2.2. 2-Etilimidazol ligantının titreşim frekanslarının incelenmesi

Serbest halde 2etim ligantının ve komplekslerin kırmızı altı spektrumları Şekil 4.1, Şekil 4.3 ve Şekil 4.5’de, komplekslerin Raman spektrumları ise Şekil 4.2, Şekil 4.4 ve Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Serbest haldeki 2etim molekülünün $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında titreşim modları komplekslerdeki titreşim modları ile karşılaştırılarak incelenmiş ve karakteristik titreşim bantları Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’ de özetlenmiştir. Serbest haldeki 2etim ligantına ait temel titreşim modlarına ait işaretlemeler Arivazhagan, Manivel ve arkadaşlarının çalışmasından alınmıştır (Arivazhagan, vd., 2015).

Kırmızı altı spektrumda hidrojen bağına ait gerilme titreşim bantları, eğer molekülde hidrojen bağı var ise daha yüksek dalga boylarına doğru kayar. Örneğin, $-OH$ grubuna ait titreşim dalga sayısı normal halde $3600-3650\text{ cm}^{-1}$ aralığında soğurma yaptığı halde, hidrojen bağından dolayı bu soğurma, $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına kayar. Bu kayma hidrojen bağının varlığı açısından önemli bir özelliktir. **1, 3, 5, 6, 7, 8 ve 11** komplekslerinin kırmızı altı spektrumlarından, komplekslerin yapısında su moleküllerinin bulunduğu gözlenmiştir ve komplekslerde bulunan su moleküllerinin kristal suyu olarak davrandığı belirlenmiştir. Element analiz ve kırmızı altı spektrum sonuçları komplekslerde su moleküllerinin olduğunu desteklemiştir.

Çizelge 4.5. M-Ni-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^d	2etim	1		2		3		4	
		FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
v(NH) (99)	3153 z	3140 o	3164 o	3167 z	3151 z	3163 o	3161 z	3168 z	3161 çz
v(CH) (95)	3136 çz	3125om	3141 z	3151 z	3130 çz	3136 o	3130 çz	3137 o	3140 çz
v _{as} (CH ₃) (98)	3110 z	3113 o	3112 z	3137 z	3010 z	3122 o	-	3108 z	3133 çz
v _s (CH ₃) (99)	3046 z	3047 o	3052 z	3049 z	3042 z	3047 o	3068 çz	3048 z	3026 çz
v _{as} (CH ₂) (96)	2981 o	2975 k	2991 o	2974 o	2983 o	2983 o	2986 z	2973 o	2943 o
v _s (CH ₂) (98)	2894 z	2878 o	2889 z	2871 o	2892 z	2879 z	2882 z	2880 z	2891 z
v(C=N) (90)	1675 z	1678om	1674 çz	1669 çz	1678 çz	1661 z	1680 z	1686 z	1698 z
v(C-N) (86)	1576 çk	1561 çk	1562 o	1567 çk	1572 o	1562 çk	1573 o	1561 k	1566 o
v(C-N) (87)	1483 z	1498 o	1499 çk	1472 z	1485 o	1492 k	1477 o	1496 z	1501çk
v(C-N)(86)	1453 çk	1460 çk	1463 o	-	1447 o	1461 çk	1446 k	1464 o	1468 o
v(C-C) (96)	1431 z	1429 k	1435 z	1435 z	1440 z	1431 çk	1421 çz	1429 o	1436 z
v(C-C) (96)	1395 o	1391 o	-	-	1397 çz	1392 om	1392 çz	1391 z	1384 z
δ(NH)(78), δ(CN) (19)	1375 çz	1382 o	1366 z	1378 o	1367 çz	1368 o	1370 z	1380 z	1368 z
R bend1 (75), δ(CC) (18)	1332 o	1364 o	-	1349 o	1338 çz	1332 z	1348 z	1344 om	1325 çz
R bend2 (72), δ(CC) (20)	1312 z	1314 z	1314 z	1317 z	1315 z	1321 o	1324 o	1318 z	1316 z
δ(CH) (78), δ(CN) (20)	1260 çz	1269çz	1285 çz	1253 z	1258 çz	1284 z	1263 çz	1271 z	1279 çz
δ(CH) (88), δ(CN) (18)	1245 çz	1232çz	1124 çz	1245 z	1241 z	1230 o	1242 çz	1230 z	1245 çz
δ(CH ₃) (98)	1165 çz	1167om	1134 k	1166 z	1167 z	1172 çk	1165 çz	1165 z	1152 çz

Çizelge 4.5. Çizelge 4.5. M-Ni-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) (devam)

İşaretlemeler ^d	2etim	1		2		3		4	
		FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
δ(CH ₃) (97)	1154 z	1150 o	1134 o	1153 z	1156 z	1156 çk	1159 o	1157 z	1143 z
δ(CH ₃) (99)	1123 z	1128 o	1102 z	1121 o	1137 z	1133 çk	1142 çk	1130 z	1133 çk
r(CH ₂) (71), δ(CN) (18)	1105 çk	1104 çk	1102 o	1101 çk	1109 çz	1104 çk	1114 o	1103 k	1107 z
ω(NH) (62), ω(CH) (22)	1052 çk	1054 çk	1060 o	1054 çk	1056 z	1055 çk	1069 o	1057 k	1062 o
r(CH ₃) (74)	1009 o	1005 z	1005 o	1010 o	1007 z	987 k	1014 z	1007 z	1011 z
r(CH ₃) (76)	957 çk	963 z	964 k	1000 o	960 z	966 om	958 k	963 o	967 o
ω(CH) (65), CC (23)	911 o	926 o	928 z	910 z	928 o	927 o	916 z	927 o	931 o
δ(CC) (75), CN (23)	796 z	792 o	791 çz	784 z	785 çz	790 z	795 z	789 z	794 z
ω(CH) (63), ω(CN) (24)	753 çk	758 om	762 çz	759 çk	754 çz	746 çk	767 z	746 k	749 z
δ(CC) (72), δ(CN) (20)	736 k	743 k	746 çz	747 k	732 çz	728 k	744 o	724 o	716 çz
τR bend1 (60)	653 çz	667 z	654 o	647 z	652 z	653 om	656 çk	659 om	660 o
τR bend1 (61)	626 çz	633 o	605 çz	633 z	629 çz	618 çk	629 z	629 o	632 çz

* Kısaltmalar: v, gerilme; π, düzlem dışı açı bükülmesi; δ, düzlem içi açı bükülme; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; ç, çok; -, gözlenemedi.

^d(Arivazhagan, vd., 2015)

Çizelge 4.6. M-Pd-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^d	2etim	5		6		7		8	
		FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
v(NH) (99)	3153 z	3145 o	3164 o	3153 çk	3167 çk	3165 z	3150 çz	3150 o	3156 z
v(CH) (95)	3136 çz	3140 k	3142 o	3121 k	3148 o	3136 o	-	3123 z	3143 çz
v _{as} (CH ₃) (98)	3110 z	3120 o	3105 z	3110 o	3132 om	3110 o	3114 çz	3106 z	3101 çz
v _s (CH ₃) (99)	3046 z	3047 o	3050 çz	3036 o	3042 çz	3031 z	3032 çz	3048 z	3053 z
v _{as} (CH ₂) (96)	2981 o	2975 k	2982 z	2978 k	2983 o	2975 o	2981 z	2989 o	2976 o
v _s (CH ₂) (98)	2894 z	2890 o	2891 z	2894 z	2898 z	2899 z	2869 z	2874 z	2881 z
v(C=N) (90)	1675 z	1681 om	1664 z	1679 z	1655 çz	1674 çz	1681 z	1673 z	1689 z
v(C-N) (86)	1576 çk	1561 çk	1580 z	1566 çk	1565 o	1572 k	1577 o	1563 çk	1568 o
v(C-N) (87)	1483 z	1498 k	1498 çk	1496 k	1500 k	1495 z	1476 k	1497 o	1463 o
v(C-N)(86)	1453 çk	1460 çk	1462 o	1464 çk	1439 o	1459 çk	1445 k	1460 çk	1449 o
v(C-C) (96)	1431 z	1430 çk	1436 z	1435 o	1411 çz	1441 o	1412 z	1429 o	1432 çz
v(C-C) (96)	1395 o	1395 o	1366 z	1393 om	1384 z	1386 z	1404 z	1390 o	1388 z
δ(NH)(78), δ(CN) (19)	1375 çz	1383 k	-	1382 k	1367 z	1376 çz	1371 o	1380 z	1369 o
R bend1 (75), δ(CC) (18)	1332 o	1325 o	1341 çz	1334 z	1349 çz	1322 o	1324 o	1323 o	1327 o
R bend2 (72), δ(CC) (20)	1312 z	1315 o	1315 çz	1317 k	1317 z	1313 z	1306 z	1313 om	1313 çz
δ(CH) (78), δ(CN) (20)	1260 çz	1269 çz	1287 z	1269 çz	1294 z	1260 om	1278 çz	1269 çz	1268 çz
δ(CH) (88), δ(CN) (18)	1245 çz	1231 çz	1246 çz	1237 o	1240 çz	1245 z	1253 çz	1246 çz	1249 çz
δ(CH ₃) (98)	1165 çz	1163 z	1192 çz	1165 z	1163 çz	1175 o	1158 z	1163 çz	1163 o

Çizelge 4.6. Çizelge 4.6. M-Pd-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1}) (devam)

İşaretleme ^d	2etim	5		6		7		8	
		FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
$\delta(\text{CH}_3)$ (97)	1154 z	1151 o	1154 z	1153 o	1151 çz	1147 k	1142 k	1157 o	-
$\delta(\text{CH}_3)$ (99)	1123 z	1126 om	1133 o	1131 k	1131 o	1122 z	1130 çz	1130 z	1133 k
$r(\text{CH}_2)$ (71), $\delta(\text{CN})$ (18)	1105 çk	1104 çk	1109 z	1107 çk	1138 çk	1115 o	1111 z	1104 çk	1110 z
$\omega(\text{NH})$ (62), $\omega(\text{CH})$ (22)	1052 çk	1053 çk	1072 z	1069 k	1053 k	1056 çk	1068 k	1057 çk	1056 z
$r(\text{CH}_3)$ (74)	1009 o	1006 z	1004 z	1009 z	1007 z	1011 z	1015 o	1007 o	1009 o
$r(\text{CH}_3)$ (76)	957 çk	963 o	963 z	959 z	958 o	955 k	959 k	961 z	967 k
$\omega(\text{CH})$ (65), CC (23)	911 o	926 o	928 o	929 z	931 k	907 z	935 o	927 o	906 çz
$\delta(\text{CC})$ (75), CN (23)	796 z	792 z	794 çz	784 o	782 z	799 z	778 z	789 z	788 çz
$\omega(\text{CH})$ (63), $\omega(\text{CN})$ (24)	753 çk	744 çk	744 çz	754 çk	751 z	762 çk	744 o	751 çk	762 z
$\delta(\text{CC})$ (72), $\delta(\text{CN})$ (20)	736 k	727 k	723 çz	722 k	725 z	737 çk	716 z	726 k	730 o
$\tau\text{R bend1}$ (60)	653 çz	652 o	653 o	651 o	654 k	653 çz	653 k	668 z	657 çk
$\tau\text{R bend1}$ (61)	626 çz	632 z	594 çz	623 z	624 z	628 çz	631 z	634 k	609 z

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

^d(Arivazhagan, vd., 2015).

Çizelge 4.7. M-Pt-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^d	2etim	9		10		11		12	
		FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
v(NH) (99)	3153 z	3160 o	3164 o	3152 çk	3152 o	3159 çk	3173 z	3152 o	3155 çz
v(CH) (95)	3136 çz	3138 k	3141 z	3138 k	3121 k	3139 k	3149 z	3134 o	3136 çz
v _{as} (CH ₃) (98)	3110 z	3116 o	3111 z	3120 k	3114 z	3105 k	3130 z	3117 z	-
v _s (CH ₃) (99)	3046 z	3043 o	3053 z	3021 o	3046 k	3045 o	3035 z	3048 z	3057 çz
v _{as} (CH ₂) (96)	2981 o	2975 k	2987 o	2979 k	2980 o	2988 k	2941 z	2978 o	2944 o
v _s (CH ₂) (98)	2894 z	2875 z	2894 z	2891 o	2878 o	2898 k	2883 o	2876 z	2893 z
v(C=N) (90)	1675 z	1671 z	1671 z	1671 z	1651 çk	1680 z	1673 z	1670 z	1676 z
v(C-N) (86)	1576 çk	1562 çk	1563 z	1566 çk	1563 o	1570 çk	1571 z	1562 çk	1558 z
v(C-N) (87)	1483 z	1498 k	1498 k	1496 o	1496 çk	1498 o	1498 k	1497 o	1499 o
v(C-N)(86)	1453 çk	1460 çk	1458 o	1463 çk	1464 o	1458 çk	1444 k	1462 k	1466 z
v(C-C) (96)	1431 z	1430 k	1436 z	1434 k	1448 çz	1441 o	1420 o	1428 k	1439 z
v(C-C) (96)	1395 o	1384 o	1399 o	1383 k	1392 z	1385 z	-	1391 o	1390 z
δ(NH)(78), δ(CN) (19)	1375 çz	1366 o	1365 z	1363 o	1372 z	1382 o	1370 o	1364 o	1365 z
R bend1 (75), δ(CC) (18)	1332 o	1334 o	-	1325 o	1327 z	1322 k	1324 z	1321 o	1337 çz
R bend2 (72), δ(CC) (20)	1312 z	1315 o	1314 z	1317 o	1313 o	1314 o	1302 z	1313 o	1315 z
δ(CH) (78), δ(CN) (20)	1260 çz	1266 çz	1287 z	1253 z	1265 o	1271 çz	1265 z	1270 o	1264 z
δ(CH) (88), δ(CN) (18)	1245 çz	1245 çz	1247 z	1236 o	1257 çz	1240 o	1238 z	1229 o	1237 çz
δ(CH ₃) (98)	1165 çz	1172 çz	1179 çz	1160 o	1166 o	1175 o	1179 z	1162 çz	1182 çz

Çizelge 4.7. M-Pt-2etim (M(II) = Ni(II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerindeki 2etim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

(devam)

İşaretlemeler ^d	2etim	9		10		11		12	
		FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
δ(CH ₃) (97)	1154 z	1151 z	1179 çz	1153 o	1146 çk	1146 k	1157 z	1156 z	1159 z
δ(CH ₃) (99)	1123 z	1130 z	1133 o	1131 o	1126 o	1139 k	1141 z	1130 z	1132 çk
r(CH ₂) (71), δ(CN) (18)	1105 çk	1103 çk	1106 z	1106 çk	1117 z	1108 o	1109 z	1102 çk	1102 o
ω(NH) (62), ω(CH) (22)	1052 çk	1053 çk	1057 o	1052 çk	1060 z	1052 çk	1066 z	1056 çk	1058 z
r(CH ₃) (74)	1009 o	1005 z	1004 z	1007 o	1017 z	1012 o	1014 z	1007 z	1010 o
r(CH ₃) (76)	957 çk	965 z	962 z	958 o	965 o	955 k	959 o	959 o	965 z
ω(CH) (65), CC (23)	911 o	926 z	928 o	928 z	927 k	913 z	933 o	919 o	929 o
δ(CC) (75), CN (23)	796 z	790 z	793 z	791 o	792 z	806 z	794 z	789 o	796 z
ω(CH) (63), ω(CN) (24)	753 çk	744 çk	743 z	752 çk	765 z	760 çk	766 z	747 çk	772 çz
δ(CC) (72), δ(CN) (20)	736 k	727 o	721 z	721 çk	732 z	734 çk	741 o	726 k	735 z
τR bend1 (60)	653 çz	657 z	652 z	651 o	653 o	650 z	656 o	667 çz	654 o
τR bend1 (61)	626 çz	634 o	601 çz	622 z	631 çz	628 çz	634 çz	633 k	639 z

* Kısaltmalar: v, gerilme; π, düzlem dışı açı bükülmesi; δ, düzlem içi açı bükülme; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf; ç, çok; -, gözlenemedi.

^d(Arivazhagan, vd., 2015).

Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7’de görüldüğü gibi, 2etim ligantının spektrumunda 3100–2800 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki titreşimler, $\nu(\text{CH}_3)$ ve $\nu(\text{CH}_2)$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri olarak bulunmuştur. 1700-1200 cm^{-1} dalga sayısı aralığına denk gelen bir sonraki bölge, imidazol halkasının asimetrik (1700-1600) ve simetrik (1400–1300) C=C; C=N gerilme titreşimleri ile birlikte C–H bağ deformasyon titreşim çeşitlerini (1460–1400) gösterir. 2etim ligantına ait 1674-1311 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki bu $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{R})$, $\delta(\text{CH}_2)_{\text{makas}}$ ve $\delta(\text{CH}_3)_{\text{makas}}$ gerilme ve makaslama titreşim frekansları, komplekslerin kırmızı altı spektrumunda yüksek, Raman spektrumunda ise düşük frekansa doğru kaymıştır. 1200–900 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki bölgede ise, C–C gerilme titreşimleri, 2etim ligantının halka titreşimleri ve C–H bozulma titreşimlerini verir. Komplekslerde bu titreşim frekansına karşılık gelen bantların serbest ligantla karşılaştırıldığında yüksek frekansa kaydıkları gözlenmiştir.

Komplekslerin titreşim spektrumlarında ortaya çıkan bu kaymalar, 2etim ligantına ait azot atomunun metal atomlarına bağlandığını desteklemiştir. Serbest moleküle göre meydana gelen bu kaymaların nedeninin, M-N titreşimleri ile ligantın iç titreşim modlarının çiftlenimine (Çiftlenim etkisi, bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde birbirine yakın frekansa sahip iki titreşim arasında ortaya çıkar. Eğer, titreşim merkezleri birbirinden iki bağdan fazla uzakta ise veya titreşim frekansları birbirlerinden çok farklı ise böyle bir etkiden söz etmek mümkün olmaz) dayanarak açıklanmıştır (Çetinkaya, Kürkçüoğlu vd., 2013). Komplekslerin yapı analizleri titreşim spektrumlarından fonksiyonel gruplara göre incelenmiştir. Titreşim spektroskopisi kullanılarak 2etim ligantı ile elde edilen siyanür köprülü komplekslerdeki $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ ya da $\text{Pt}(\text{II})$) tabaka yapıları yorumlanmış, **2** ve **4** komplekslerinin sonuçları tek kristal X-ışını kırınımı tekniğiyle desteklenmiştir.

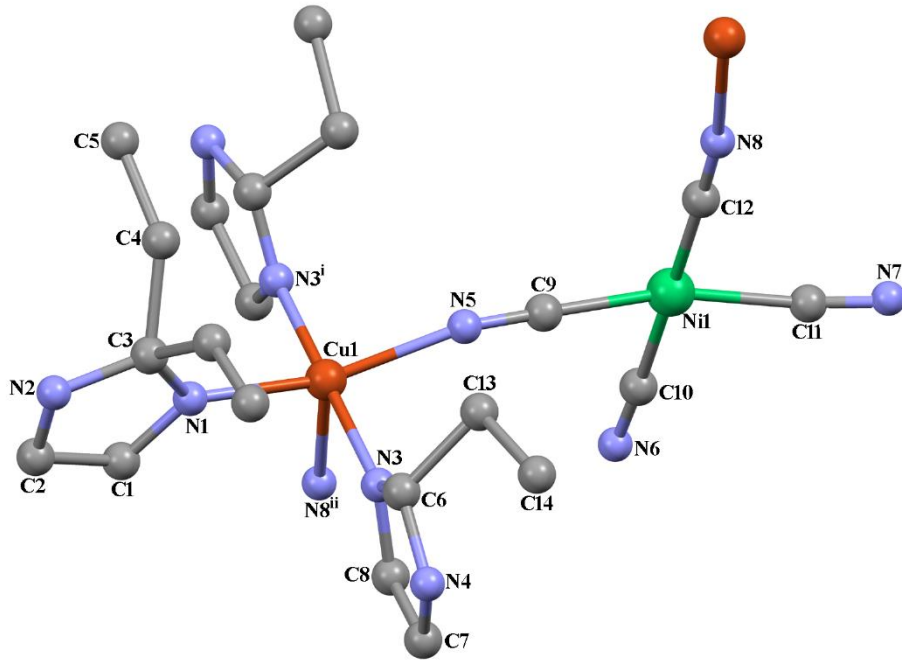
4.3. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

2 ve **4** komplekslerinin komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışması ile aydınlatılmıştır. Elde edilen kristal verileri Çizelge 4.11’ de özetlenmiştir.

4.3.1. [Cu(2etim)₃Ni(μ-CN)₂(CN)₂]_n (2) kompleksinin kristal yapısı

Tek kristal X-ışını kırınım deseni, heterometalik kompleks **2**'nin 1B koordinasyon polimerlerine sahip olduğunu göstermektedir. **2** kompleksi P2₁/m uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallenmiştir. **2** kompleksinin polimerik yapısı, üç 2etim ve iki siyanür ligantıyla oktahedral geometride çevrelenen Cu(II) iyonlarının, zincir içi ve zincirler arası köprüler kuran [Ni(CN)₄]²⁻ birimleriyle birbirine bağlanması neticesinde meydana gelmiştir. Heterometalik kompleks **2**'nin asimetric birimi bir Cu(II) iyonu, bir Ni(II) iyonu, dört siyanür ligantı ve iki 2etim ligandından oluşmaktadır. Cu(II) iyonu, terslenme merkezine yerleşmiş ve 2etim ligantının azot atomları [Cu1-N1 = 1,997 (14) Å ve Cu1-N3 = 1,87 (2) Å] tarafından ve siyanür ligantlarından iki azot atomu [Cu1-N5 = 1,992 (13) Å ve Cu1-N8ⁱⁱ = 2,170 (19) Å] ile bozulmuş bir kare piramit koordinasyon geometrisi göstererek [(ii) x + 1, y, z] koordine edilir. Ni(II) iyonu siyanür ligantlarından dört karbon atomu ile koordineli olup, böylece kare düzlem bir koordinasyon geometrisi gösterir. Ni-C bağ mesafeleri sırasıyla 1,834(17)-1,875(18) Å aralığındadır. Ni-C bağ mesafeleri sırasıyla 1.834 (17) -1.875 (18) Å aralığındadır. [100] doğrultusuna paralel 1B koordinasyon polimeri oluşturmak için Cu(II) iyonları ile köprülenen [Ni(CN)₄]²⁻ kompleks anyonları ile birlikte Cu...Ni ayrımları 4,936 ve 5,153 Å'dır. İmidazol halkaları arasındaki moleküler arası π...π etkileşmesi [Cg (2) ... Cg (2)ⁱ = 3.974 (12) Å] 1 kompleksinin en çarpıcı özelliğidir [(i) 2-x, 1-y, 1-z]. Komşu 1B koordinasyon polimerleri 2B supramoleküler ağ oluşturmak için π ... π etkileşimleri ile bağlanmıştır.

Ni(II) ve Cu(II) iyonları, 1B koordinasyon polimerleri (Şekil 4.7.) oluşturmak için siyanür ligantları ile köprülenir. Ni ... M etkileşimleri **2**'de 4,932 ve 5,160 Å'dur. Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.7'de, hidrojen bağ parametreleri (Å, °) Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**) kompleksinin moleküler yapısı [(i) $x, 3/2-y, z$; (ii) $x+1, y, z$].

Çizelge 4.8. $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**) Kompleksinin hidrojen bağ parametreleri (Å, °)

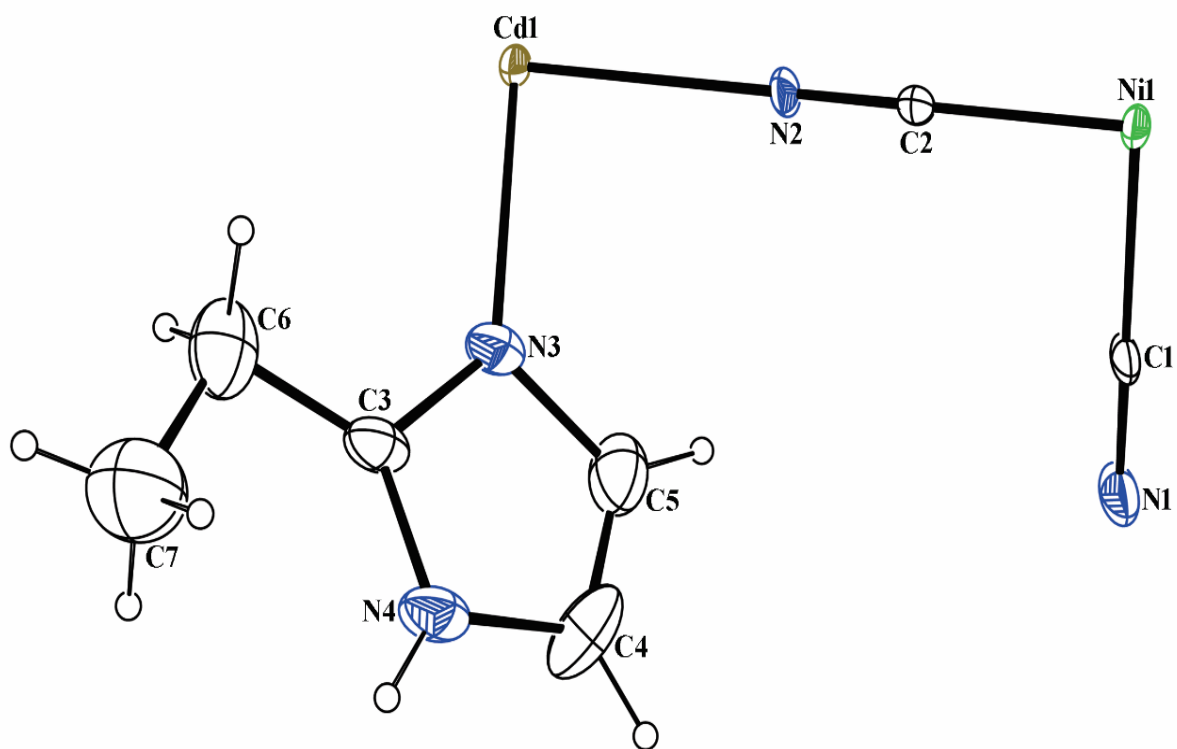
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C8-H8...N8 ⁱ	0.93	2.12	2.67 (3)	116

Simetri kodu: (i) $x+1, y, z$

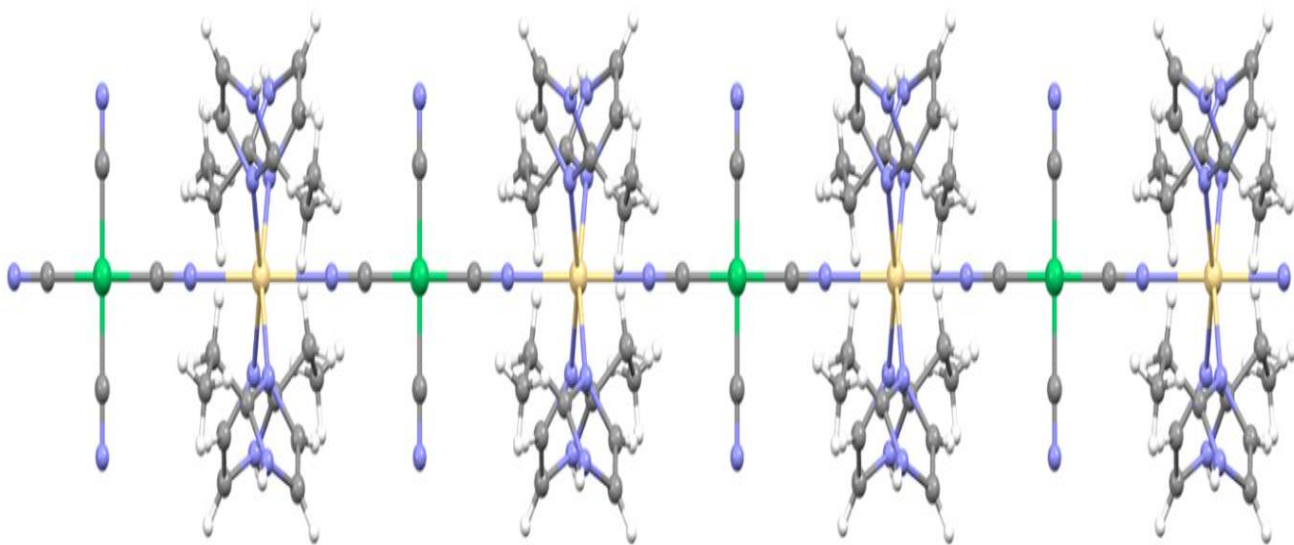
4.3.2. [Cd(2etim)₄][Ni(μ-CN)₄]_n (4) kompleksinin kristal yapısı

4 Kompleksi tetragonal kristal sisteminde ve P-42c uzay grubunda bulunmaktadır. Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.8’de, kompleksin sonsuz 1B ve 3B ağ yapıları Şekil 4.9 (a)-4.9 (b)’de, bağ uzunlukları (Å) ve hidrojen bağları Çizelge 4.9 – 4.10’da gösterilmiştir.

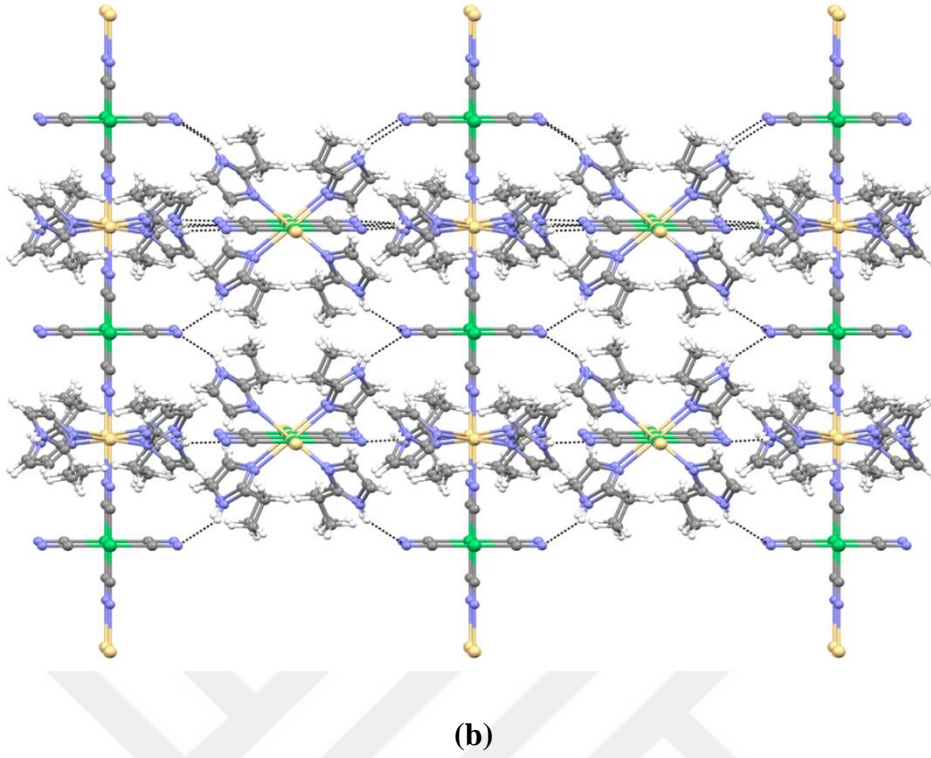
Heterometalik [Cd(2etim)₄][Ni(μ-CN)₄]_n kompleksinin asimetric birimi bir Cd(II) iyonu, bir Ni (II) iyonu, iki siyanür ligantı ve bir 2etim ligantı içerir. Kompleks **4**'te, Cd(II) iyonu terslenme merkezine yerleşmiş ve siyanür ligantından iki azot atomu [Cd1-N2 = 2,421 (14) Å] ve 2etim ligantından dört azot atomuna [Cd1-N3 = 2,319 (15) Å] koordine edilmiştir, böylece bozulmuş bir oktahedral koordinasyon geometrisi göstermektedir. Her Ni(II) iyonu, dört farklı siyanür ligantından dört karbon atomu tarafından koordine edilir, böylece kare-düzlem bir koordinasyon geometrisi gözlenmektedir. Ni(II) ve Cd(II) iyonları, 1B koordinasyon polimerleri (Şekil 4.9 (a)) oluşturmak için siyanür ligantları ile köprülenir. Ni...Cd ekileşimleri **4**'te 5,440 Å'dur. **4** Kompleksinde, moleküller arası N-H...N hidrojen bağları, polimerik zincirleri, kristal yapının dengede tutulmasında etkili görüldüğü üç boyutlu bir ağa bağlar (4.9 (b)).



Şekil 4.8. $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (4) kompleksinin moleküler yapısı



(a)



Şekil 4.9. $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**4**) kompleksinde sonsuz 1B (**a**) ve 3B (**b**) ağlar.

Çizelge 4.9. $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**4**) Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1-N2	2.421 (14)	Cd1-N3	2.319 (15)
C1-Ni1	1.863 (17)	C2-Ni1	1.876 (17)

Çizelge 4.10. $[\text{Cd}(\text{2etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**4**) Kompleksinin hidrojen bağ parametreleri (Å, °)

D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
N4-H4A···N1 ^v	0.86	2.20	2.950 (18)	146

Simetri kod: (v) y+1, -x+1, -z+1.

$[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**) ve $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**4**) komplekslerine ait kristalografik veriler Çizelge 4.11' de, bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.12' de verilmiştir.

Çizelge 4.11. 2-4 Komplekslerinin X-ışınları kristalografik verileri

Kristal data	2	4
Deneysel formül	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{CuNi}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{CdNi}$
Formül ağırlığı	433.63	659.72
Kristal sistem	Monoklinik	Tetragonal
Uzay grup	$\text{P2}_1/\text{m}$	P-42c
a (Å)	7.3889 (14)	10.8793 (7)
b (Å)	13.818 (2)	10.8793 (7)
c (Å)	11.799 (2)	16.1070 (9)
β (°)	100.608 (5)	90.00
V (Å ³)	1184.1 (4)	1906.4 (3)
Z	2	2
D_c (g cm ⁻³)	1.216	1.149
μ (mm ⁻¹)	1.70	1.08
θ menzil(°)	3.0-23.6	3.2-26.4
Ölçülen refls.	29489	50900
Bağımsız refls.	2295	1867
R_{int}	0.118	0.10
S	1.13	1.13
R1/wR2	0.139/0.412	0.745/0.613
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	2.54/-1.35	1.27/-2.29

Çizelge 4.12. 2 ve 4 komplekslerine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları (Å)			
2		4	
C1-N1	1.32 (3)	C1-N1	1.13 (2)
C1-C2	1.38 (4)	C1-Ni1	1.863 (17)
C1-H1	0.9300	C2-N2	1.14 (2)
C2-N2	1.28 (3)	C2-Ni1	1.876 (17)
C2-H2	0.9300	C3-N3	1.343 (18)
C3-N1	1.33 (3)	C3-N4	1.361 (18)
C3-N2	1.38 (3)	C3-C6	1.47 (3)
C3-C4 ⁱ	1.549 (17)	C4-C5	1.33 (2)
C3-C4	1.549 (17)	C6-H6B	0.9700
C4-C5	1.519 (17)	C7-H7A	0.9600
C4-C4 ⁱ	1.86 (4)	C7-H7B	0.9600
C4-H4A	0.9700	C7-H7C	0.9600
C4-H4B	0.9700	Cd1-N3 ⁱ	2.319 (15)
C5-H5A	0.9600	Cd1-N3	2.319 (15)
C5-H5B	0.9600	Cd1-N3 ⁱⁱ	2.319 (15)
C5-H5C	0.9600	Cd1-N3 ⁱⁱⁱ	2.319 (15)
C6-N3	1.227 (17)	C4-N4	1.44 (3)
C6-N4	1.357 (17)	C4-H4	0.9300
C6-C13	1.536 (19)	C5-N3	1.46 (3)
C7-N4	1.335 (17)	C5-H5	0.9300

Çizelge 4.12. 2 ve 4 komplekslerine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) (devam)

Bağ Uzunlukları (Å)			
2		4	
C7-C8	1.44 (4)	C6-H6A	0.9700
C7-H7	0.9300	Cd1-N2	2.421 (14)
C8-H8	0.9300	Cd1-N2 ⁱⁱ	2.421 (14)
C9-N5	1.15 (2)	N4-H4A	0.8600
C9-Ni1	1.857 (17)	Ni1-C1i	1.863 (17)
C10-N6	1.13 (2)	Ni1-C2 ^{iv}	1.866 (17)
C10-Ni1	1.875 (18)		
C12-N8	1.16 (3)		
C12-Ni1	1.85 (2)		
N1-Cu1	1.997 (14)		
N2-H2A	0.8600		
N3-Cu1	1.87 (2)		
N4-H4	0.8600		
N5-Cu1	1.992 (13)		
N8-Cu1 ⁱⁱ	2.170 (19)		
Ni1-C11	1.886 (2)		
Ni1-C11 ⁱ	1.886 (2)		
Cu1-N3 ⁱ	1.87 (2)		
Cu1-N8 ⁱⁱⁱ	2.170 (19)		
N7-N7 ⁱ	1.21 (5)		
N7-C11	1.16 (2)		
C14-H14B	0.9600		
C14-H14C	0.9600		

Çizelge 4.12. 2 ve 4 komplekslerine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) (devam)

Bağ açıları (°)			
2		4	
N1-C1-C2	110 (3)	N1-C1-Ni1	180.0
N1-C1-H1	125.0	N2-C2-Ni1	180.0
C2-C1-H1	125.0	N3-C3-N4	108.7 (16)
N2-C2-C1	106 (2)	N3-C3-C6	118.2 (18)
N2-C2-H2	126.9	N4-C3-C6	132 (2)
C1-C2-H2	126.9	C5-C4-N4	107.7 (17)
N1-C3-N2	108.4 (17)	C5-C4-H4	126.1
N1-C3-C4 ⁱ	120.3 (19)	N4-C4-H4	126.1
N2-C3-C4 ⁱ	115 (2)	C4-C5-N3	107.3 (17)
N1-C3-C4	120.3 (19)	C4-C5-H5	126.3
N2-C3-C4	115 (2)	N3-C5-H5	126.3
C4 ⁱ -C3-C4	73.7 (2)	C3-C6-C7	100 (3)
C5-C4-C3	140.8 (19)	C3-C6-H6A	111.7
C5-C4-C4 ⁱ	163.7 (10)	C7-C6-H6A	111.7
C3-C4-C4 ⁱ	53.1 (10)	C3-C6-H6B	111.7
C5-C4-H4A	101.8	C7-C6-H6B	111.7
C3-C4-H4A	101.8	H6A-C6-H6B	109.5
C4 ⁱ -C4-H4A	62.8	C6-C7-H7A	109.5
C5-C4-H4B	101.8	C6-C7-H7B	109.5
C3-C4-H4B	101.8	H7A-C7-H7B	109.5
C4 ⁱ -C4-H4B	78.5	C6-C7-H7C	109.5

Çizelge 4.12. 2 ve 4 uzunlukları komplekslerine ait bağ(Å) ve bağ açıları (°) (devam)

Bağ açıları (°)			
2		4	
H4A-C4-H4B	104.7	H7A-C7-H7C	109.5
C4-C5-H5A	109.5	H7B-C7-H7C	109.5
C4-C5-H5B	109.5	N3 ⁱ -Cd1-N3	166.6 (10)
H5A-C5-H5B	109.5	N3 ⁱ -Cd1-N3 ⁱⁱ	92.5 (9)
C4-C5-H5C	109.5	N3-Cd1-N3 ⁱⁱ	89.0 (9)
H5A-C5-H5C	109.5	N3 ⁱ -Cd1-N3 ⁱⁱⁱ	89.0 (9)
H5B-C5-H5C	109.5	N3-Cd1-N3 ⁱⁱⁱ	92.5 (9)
N3-C6-N4	117.6 (17)	N3 ⁱⁱ -Cd1-N3 ⁱⁱⁱ	166.6 (10)
N3-C6-C13	111.8 (15)	N3 ⁱ -Cd1-N2	83.3 (5)
N4-C6-C13	111.3 (15)	N3-Cd1-N2	83.3 (5)
N4-C7-C8	108.4 (16)	N3 ⁱⁱ -Cd1-N2	96.7 (5)
N4-C7-H7	125.8	N3 ⁱⁱⁱ -Cd1-N2	96.7 (5)
C8-C7-H7	125.8	N3 ⁱ -Cd1-N2 ⁱⁱ	96.7 (5)
N3-C8-C7	105 (2)	N3-Cd1-N2 ⁱⁱ	96.7 (5)
N3-C8-H8	127.5	N3 ⁱⁱ -Cd1-N2 ⁱⁱ	83.3 (5)
C7-C8-H8	127.5		

Çizelge 4.12. 2 ve 4 komplekslerine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) (devam)

Bağ açıları (°)			
2		4	
N7 ⁱ -N7-C11 ⁱ	45.6 (8)	N2-Cd1-N2 ⁱⁱ	180.0
C11-N7-C11 ⁱ	40.1 (7)	C2-N2-Cd1	180.0
C11 ⁱ -C11-N7	94.3 (13)	C3-N3-C5	106.7 (16)
C11 ⁱ -C11-N7 ⁱ	45.6 (8)	C3-N3-Cd1	133.9 (14)
N7-C11-N7 ⁱ	49 (2)	C5-N3-Cd1	118.6 (15)
C11 ⁱ -C11-Ni1	73.952 (18)	C3-N4-C4	107.2 (17)
N7-C11-Ni1	168.1 (12)	C3-N4-H4A	126.4
N7 ⁱ -C11-Ni1	119.6 (8)	C4-N4-H4A	126.4
C6-C13-C14	98.4 (8)	C1-Ni1-C1 ⁱ	180.0
C6-C13-H13A	112.1	C1-Ni1-C2	90.00
C14-C13-H13A	112.1	C1 ⁱ -Ni1-C2	90.00
C6-C13-H13B	112.1	C1-Ni1-C2 ^{iv}	90.00
C14-C13-H13B	112.1	C1 ⁱ -Ni1-C2 ^{iv}	90.00
H13A-C13-H13B	109.7	C2-Ni1-C2 ^{iv}	180.0
C13-C14-H14A	109.5		
C13-C14-H14B	109.5		
H14A-C14-H14B	109.5		
C13-C14-H14C	109.5		
H14A-C14-H14C	109.5		
H14B-C14-H14C	109.5		

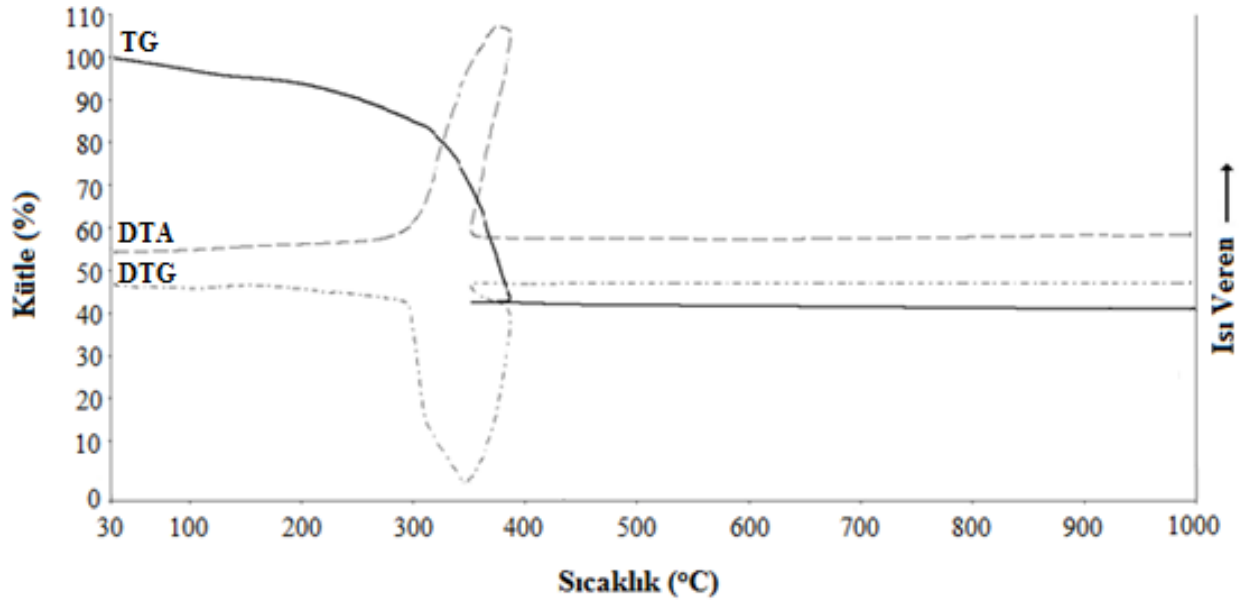
Simetri kodları: [**2** için (i) $x, -y+3/2, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $x+1, y, z$], [**4** için (i) $-x+1, y, -z+1/2$; (ii) $-x+1, -y+1, z$; (iii) $x, -y+1, -z+1/2$; (iv) $-x+1, -y, z$].

4.4. Termal Analiz Çalışmaları

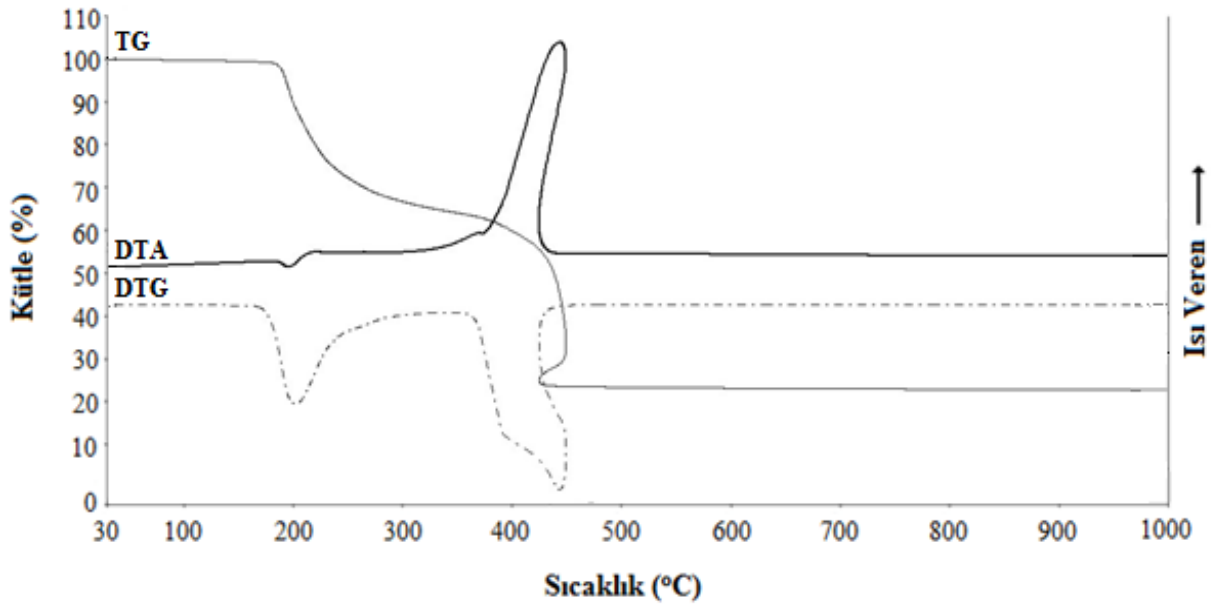
Elde edilen $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**), $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**4**), $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**), $\{[\text{Cu}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**), $\{[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**), $[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**9**), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**10**), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**) ve $[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**12**) komplekslerinin termal analiz (TG, DTG ve DTA) eğrileri Şekil 4.10 - 4.21' de, termoanalitik verileri ise Çizelge 4.13' te gösterilmiştir.

Şekil 4.10'de görüldüğü gibi $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) kompleksi tek aşamada bozunmaya uğramıştır. Kompleksin yapısında bulunan 1 mol 2etim ligantı, 2 mol su ile dört siyanür ligantının yapıdan endotermik olarak bozunduğu ve kalan ürünlerin metal oksitler olduğu bulunmuştur (**1** kompleksi için DTG_{maks} : 389 °C, NiO+NiO; Hes. 62,6, Bul. 66,5).

İki aşamada bozunan $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**) kompleksi Şekil 4.11' de gösterilmiştir. İlk basamakta 157 - 380 °C sıcaklık aralıklarında, Hes. % 49,48 Bul. % 47,69 2etim molekülünün endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. İkinci ve son basamakta 380 - 422 °C sıcaklık aralığında ($\text{DTG}_{\text{maks}} = 411$ °C; Hes. % 17,85 Bul. % 17,94) ekzotermik olarak dört siyanür grubu tamamen yapıdan ayrılmıştır. Kompleksteki organik kısımların tamamen yanmasından sonra geriye metal oksitlerin kaldığı belirlenmiştir.



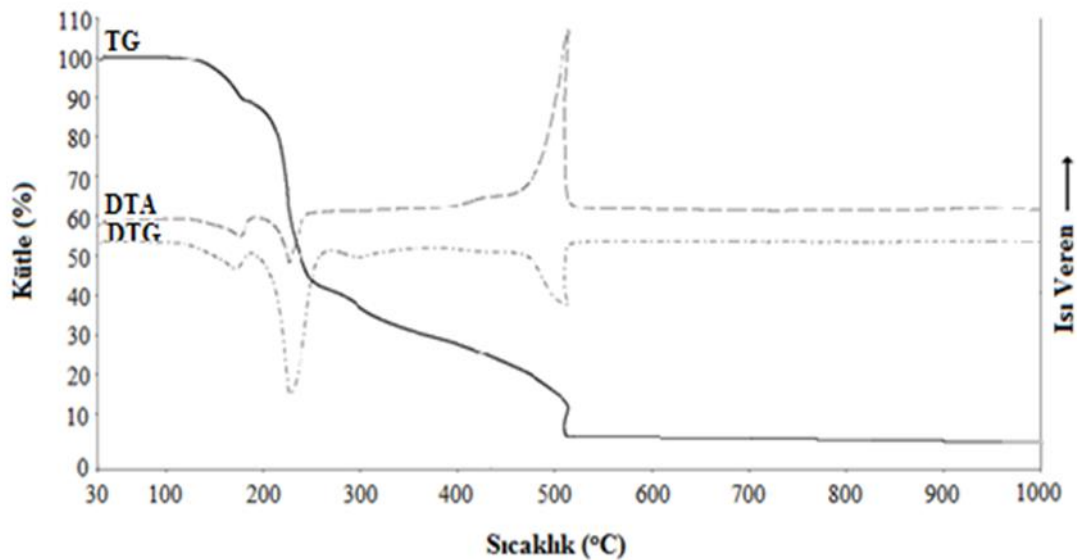
Şekil 4.10. $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



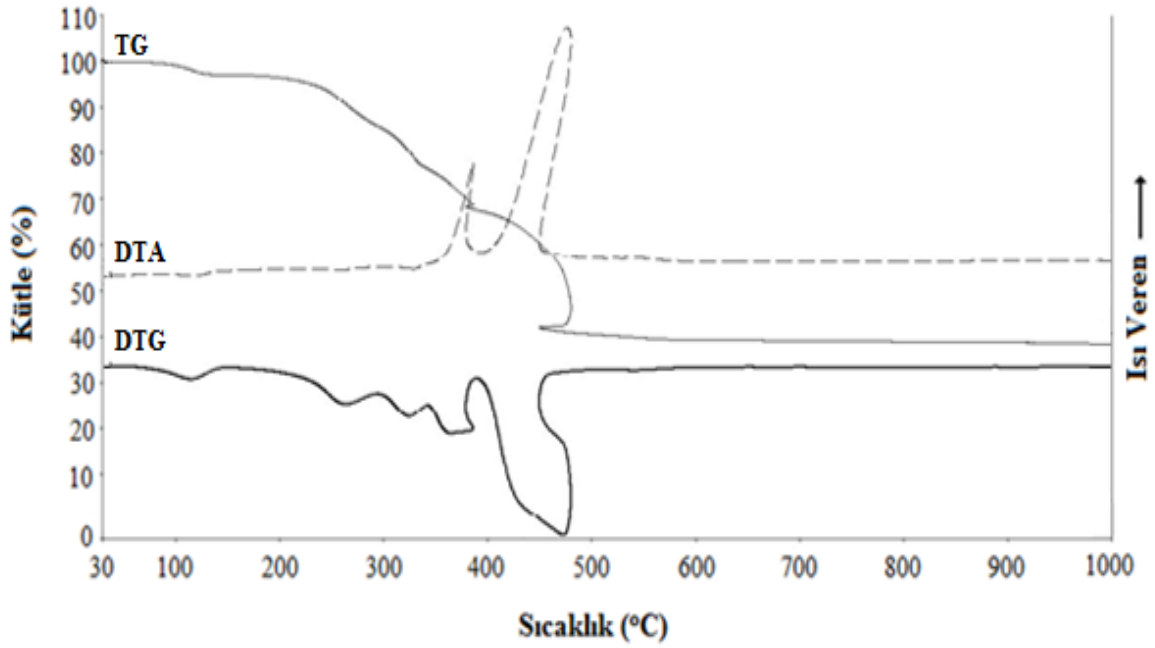
Şekil 4.11. $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi $\{[Zn(2etim)_4Ni(\mu-CN)_4] \cdot 4H_2O\}_n$ (3) üç basamakta bozunmuştur. İlk basamakta kompleksin yapısında bulunan 4 mol su endotermik olarak ($DTG_{maks} = 141$ °C Hes. % 9,2, Bul. % 10,51) bozunmuştur. 186-343 °C sıcaklık aralığında 4 mol 2etim ligantının endotermik olarak ikinci basamakta yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir ($DTG_{maks} = 221$ °C ; Hes. % 55,63, Bul. % 56,15). Son basamakta ise içinde dört siyanür ligantının yapıdan ekzotermik olarak bozunduğu ve kalan ürünün metal oksitler olduğu bulunmuştur (DTG_{maks} : 513 °C, ZnO+NiO; Hes. 15,06, Bul. 15,19).

$[Cd(2etim)_4][Ni(\mu-CN)_4]_n$ (4) kompleksinin iki basamakta bozunduğu gözlenmiştir. İlk basamakta kompleksin yapısında bulunan 2 mol 2etim ligantı ekzotermik olarak ($DTG_{maks} = 323$ °C Hes. % 23,2 Bul. % 25,43) bozunmuştur. İkinci ve son basamakta ise 335-468 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak 2 mol 2etim ligantı ve 4 mol siyanür grubu tamamen yapıdan ayrılmıştır ($DTG_{maks} = 431$ °C Hes. % 36,2 Bul. % 39,18). Kalan son ürünler metal oksitlerdir. Kompleksin TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.13’de verilmiştir.

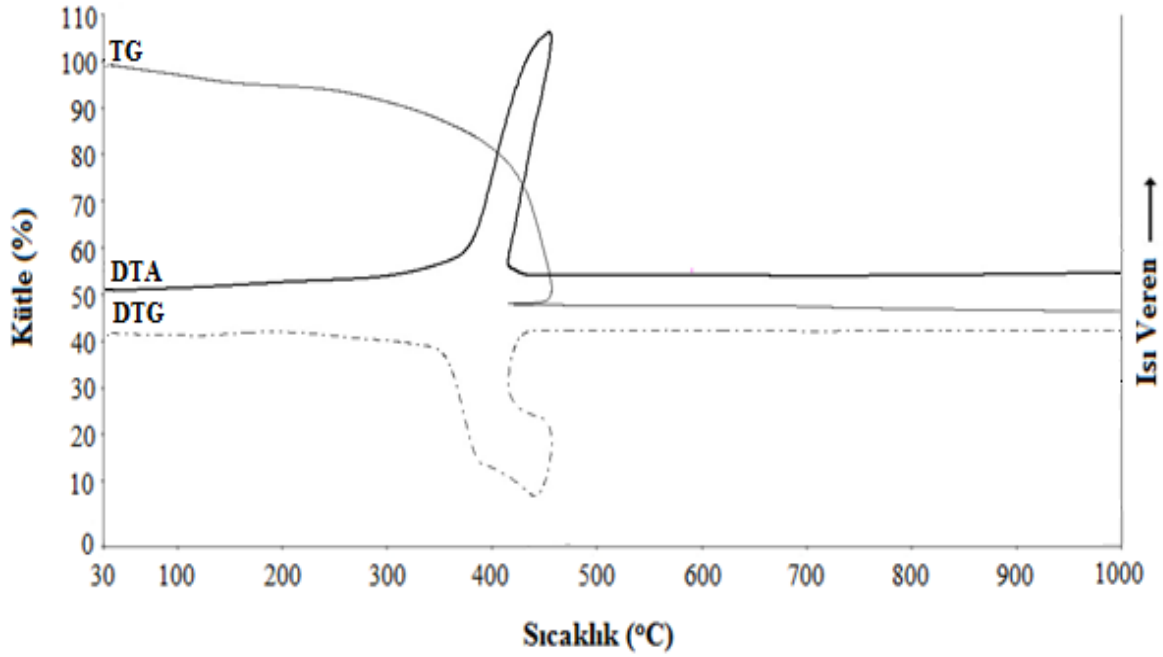


Şekil 4.12. $\{[Zn(2etim)_4Ni(\mu-CN)_4] \cdot 4H_2O\}_n$ (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



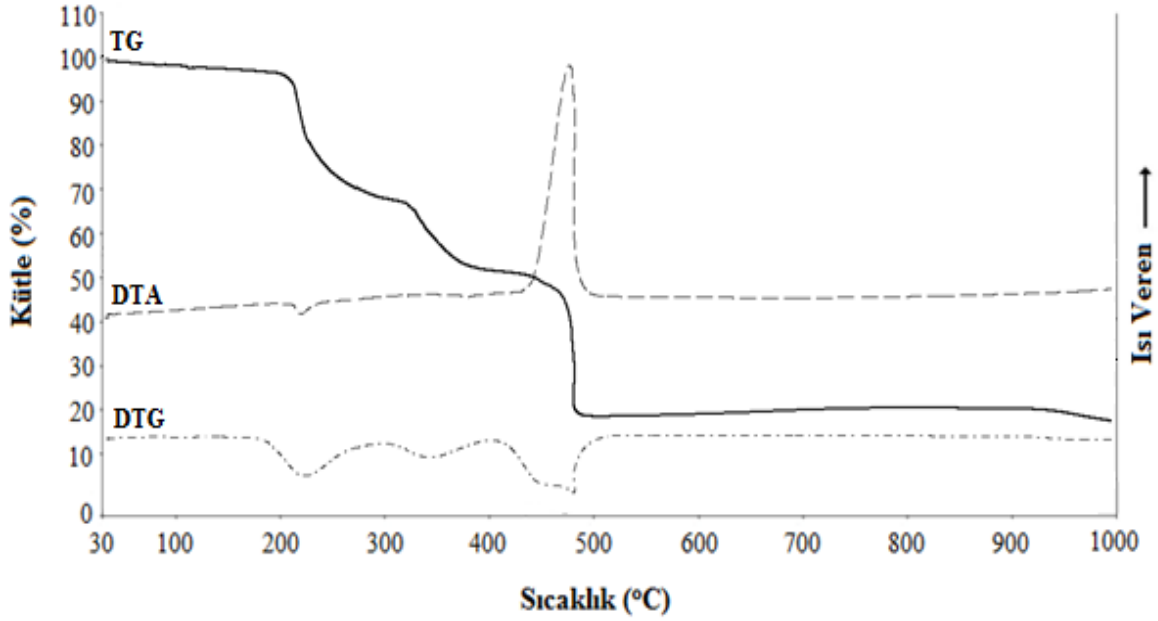
Şekil 4.13. $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**4**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

$\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 'de verilmiştir. Kompleksin yapısında bulunan 1 mol akua ligantı, 1 mol 2etim ligantı ve 4 mol siyanür grubu 100-890 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır (DTG_{maks} 412 °C; Hes. % 56,9 Bul. % 59,44). Kalan ürünlerin NiO+Pd olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.14).



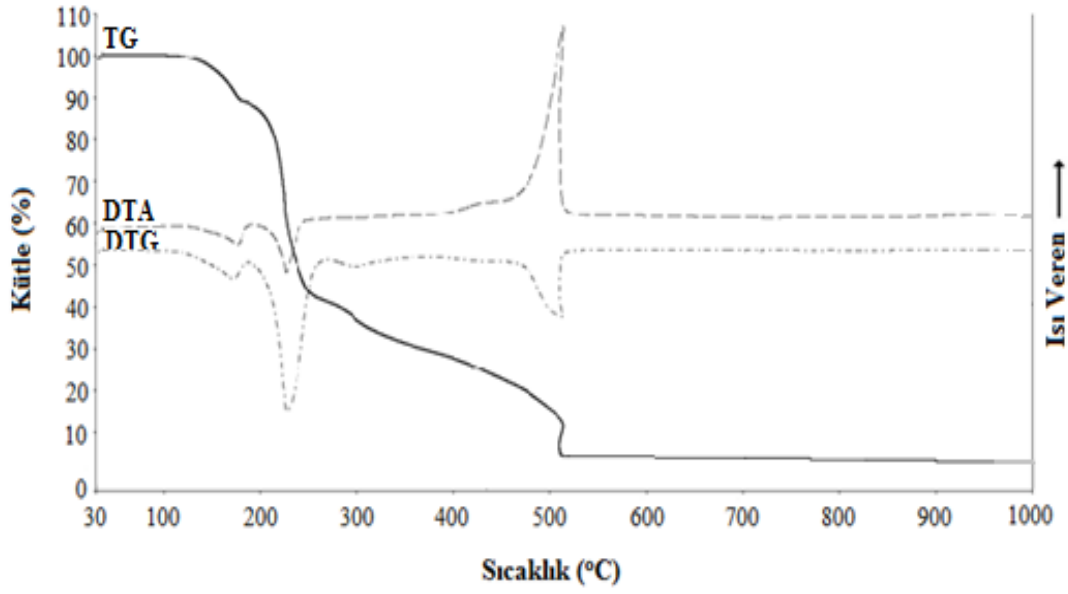
Şekil 4.14. $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

6 ve **8** komplekslerinin termoanalitik eğrileri sırasıyla Şekil 4.15, ve 4.17’de gösterilmiştir. Bu komplekslerin yapısında bulunan sırasıyla 2 ve 1 mol akua ligantının endotermik olarak bir basamakta uzaklaştığı belirlenmiştir (**6** kompleksi için $\text{DTG}_{\text{maks}}=124$ °C; Hes. 4,37 Bul. 5,18; **8** kompleksi için $\text{DTG}_{\text{maks}}=123$ °C; Hes. 3,14 Bul. 3,49). Kalan organik ligantlar sırasıyla 183-508 °C ve 181-855 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak yapıdan tamamen uzaklaşmıştır. (**6** kompleksi için $\text{DTG}_{\text{maks}}=487$ °C; Hes. 66,78 Bul. 70,33; **8** kompleksi için $\text{DTG}_{\text{maks}}=420$ °C; Hes. 54,28 Bul. 57,52). Komplekslerdeki organik kısımların tamamen yanmasından sonra geriye metal oksitler ve Pd kaldığı belirlenmiştir.

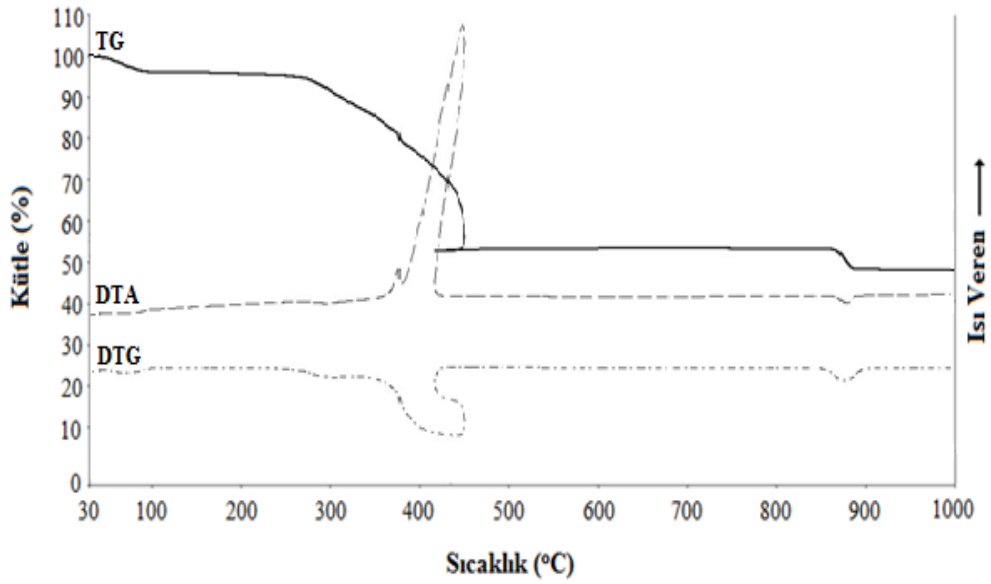


Şekil 4.15. {[Cu(2etim)₄Pd(μ-CN)₄]·2H₂O}_n (**6**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

{[Zn(2etim)₄Pd(μ-CN)₄]·4H₂O}_n (**7**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.16'da verilmiştir. Kompleksin yapısında bulunan 4 mol akua ligantı, 4 mol 2etim ligantı ve 4 mol siyanür grubu 100-892 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır (DTG_{maks} 431 °C; Hes. % 76,54 Bul. % 72,15). Kalan ürünlerin ZnO+Pd olduğu anlaşılmıştır.

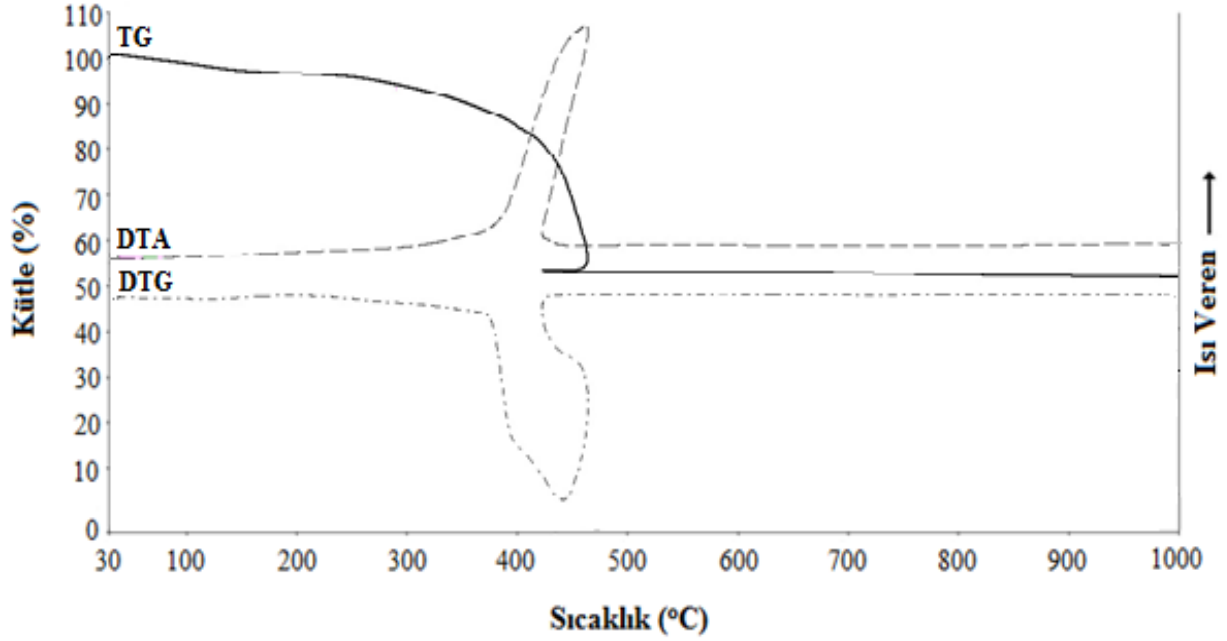


Şekil 4.16. $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



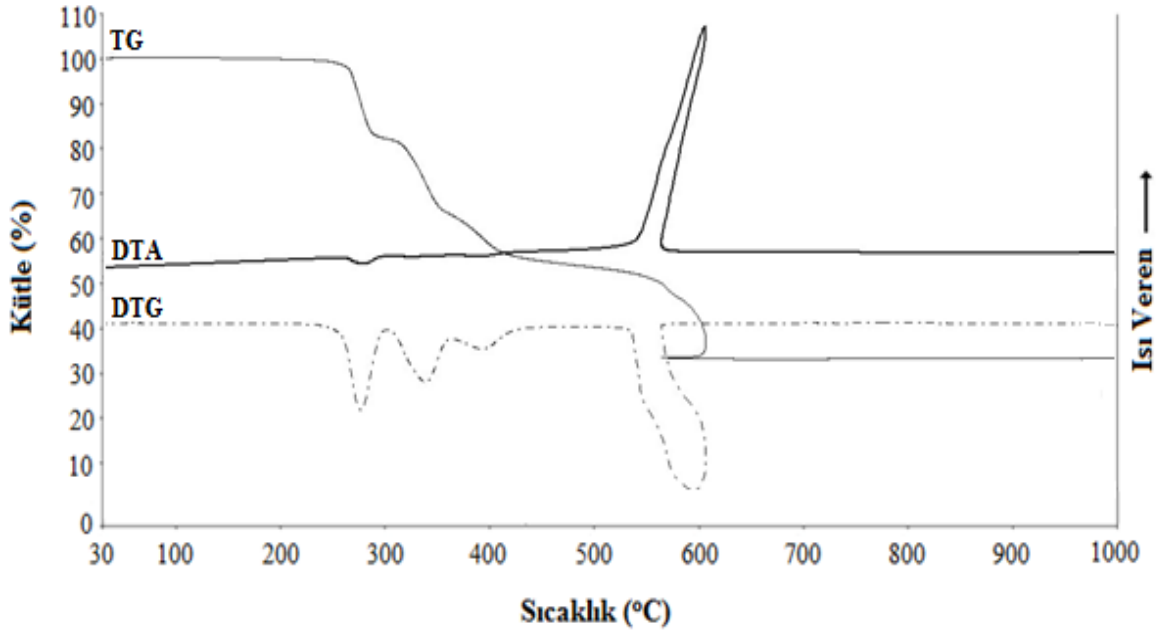
Şekil 4.17. $\{[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

[Ni(2etim)Pt(μ -CN)₄]_n (**9**) kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 4.18’de görüldüğü gibi tek aşamada bozunmuştur. 297-417 °C sıcaklık aralığında ekzotermik olarak 1 mol 2etim ligantıyla birlikte 4 mol siyanür grubu yapıdan ayrılmıştır (DTG_{maks} 402 °C; Hes. % 43,7 Bul. % 44,09). Son bozunma ürününün ise metal oksitler olduğu gözlenmiştir.



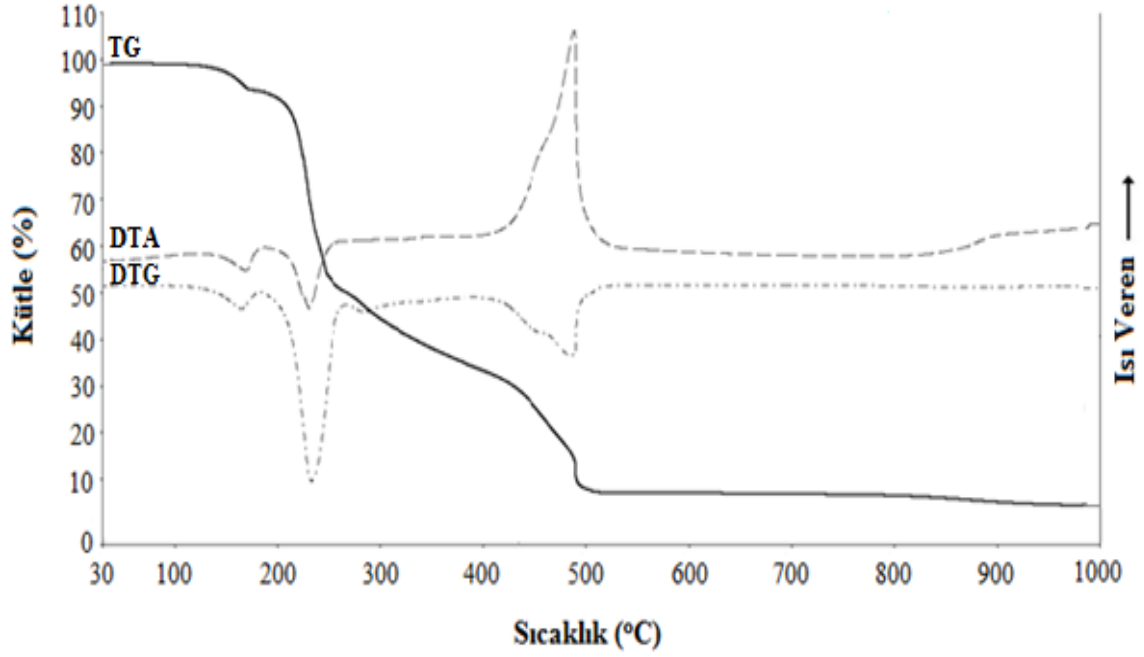
Şekil 4.18. [Ni(2etim)Pt(μ -CN)₄]_n (**9**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

[Cu(2etim)₃Pt(μ -CN)₄]_n (**10**) kompleksinin 171 ve 215 °C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma basamağı için hesaplanan ve deneysel verilerin uyumundan yararlanılarak 1 mol 2etim ligantının ekzotermik olarak yapıdan uzaklaştığı söylenebilir (DTG_{maks} 198 °C; Hes. % 15 Bul. % 14,76). İkinci basamakta ise kalan 2 mol 2etim ligantı 215-301 °C aralığında ekzotermik bir şekilde yapıdan ayrılmıştır (DTG_{maks} 237 °C; Hes. % 28,07 Bul. % 29,52). Son basamakta ise 375 ve 447 °C sıcaklık aralığında DTA eğrisinde görülen şiddetli pik kalan 4 mol siyanür ligantının endotermik olarak tamamen yanmasına ilişkindir (DTG_{maks} 421 °C; Hes. % 15,98 Bul. % 17,92). Bozunma ürünleri ise CuO ve PtO’tir (Şekil 4.19).



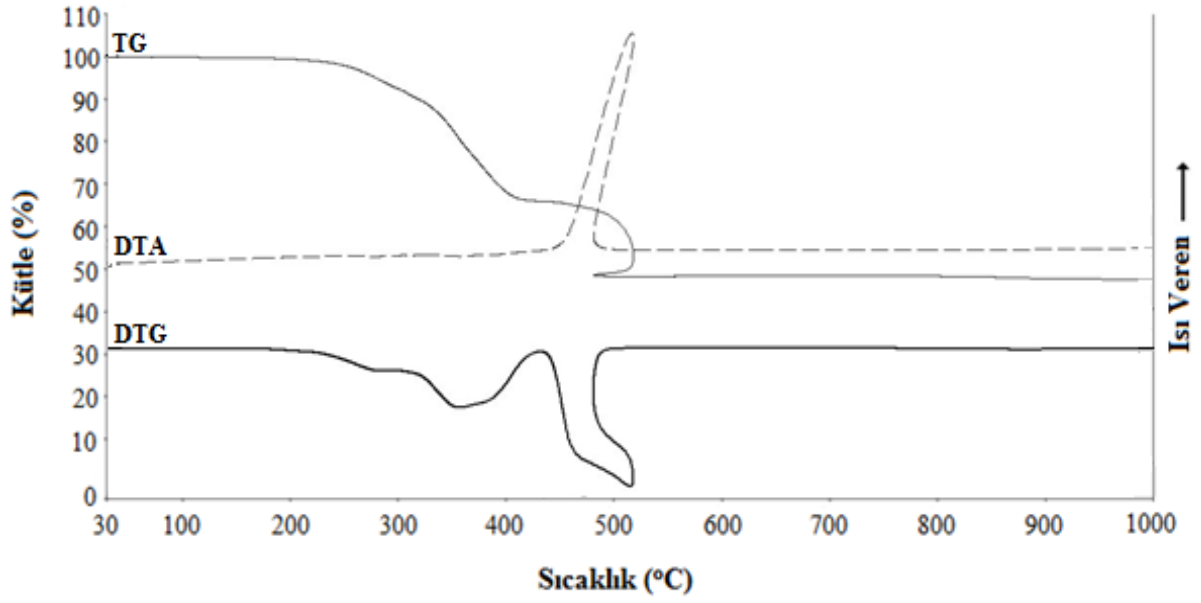
Şekil 4.19. $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**10**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

$\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**) kompleksinin termal bozunması Şekil 4.20'den de görüldüğü gibi üç basamakta gerçekleşmiştir. Komplekste bulunan bir mol aqua ligantı 100-177 °C'de endotermik olarak uzaklaşmıştır (DTG_{maks} 147 °C; Hes. % 4,7 Bul. % 4,58). İkinci basamakta 201-312 °C aralığında 4 mol 2etim ligantının endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir (DTG_{maks} 238 °C; Hes. % 48,7 Bul. % 48,97). Son basamakta 401-547 °C sıcaklık aralığında DTA eğrisinde görülen şiddetli pik 4 mol siyanür ligantının endotermik olarak tamamen yanmasına ilişkindir (DTG_{maks} 514 °C; Hes. % 13,2 Bul. % 13,25). Kompleks için bozunma ürünleri $\text{ZnO} + \text{PtO}$ 'tir.



Şekil 4.20. $\{[Zn(2etim)_4Pt(\mu-CN)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ (**11**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi $[Cd(2etim)_2Pt(\mu-CN)_4]_n$ (**12**) kompleksi iki basamakta bozunmuştur. İlk basamakta yapıda bulunan 2 mol 2etim ligantı endotermik olarak (DTG_{maks} 308 °C; Hes. % 30,7 Bul. % 31,84) bozunmuştur. Son basamakta ise yapıda bulunan 4 mol siyanür grubunun tamamı ekzotermik olarak 376-472 °C sıcaklık aralığında yapıdan uzaklaşmıştır (DTG_{maks} 446 °C; Hes. % 15,2 Bul. % 17,23). Kalan ürünlerin metal oksitler olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.21. $[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (12) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Çizelge 4.13. Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

Aşama	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{maks}	Ayrılan Grup	Kütle kaybı %		Kalan Ürün
					Hes	Bul	
1.	$\{[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	100-484	389(-)	$2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)+$ $4(\text{CN})+2(\text{H}_2\text{O})$	62,6	66,5	NiO+NiO
1.	$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$	157-380	176(+)	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_3$	49,48	47,69	
2.	$[\text{CuNi}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$	380-422	411(-)	4(CN)	17,85	17,94	CuO+NiO
1.	$\{[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	100-178	141(+)	4(H ₂ O)	9,2	10,51	
2.	$[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Ni}(\text{CN})_4]$	186-343	221(+)	4(C ₅ H ₈ N ₂)	55,63	56,15	
3.	$[\text{ZnNi}(\text{CN})_4]$	383-520	513(-)	4(CN)	15,06	15,19	ZnO+NiO
1.	$[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$	125-335	323 (-)	2(C ₅ H ₈ N ₂)	23,2	25,43	
2.	$[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$	335-468	431 (-)	$2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)+ 4(\text{CN})$	36,2	39,18	CdO+NiO
1.	$\{[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	100-890	412 (-)	$2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)+ 4(\text{CN})+(\text{H}_2\text{O})$	56,9	59,44	NiO+Pd
1.	$\{[\text{Cu}(2\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	100-183	124(+)	2(H ₂ O)	4,37	5,18	
2.	$[\text{Cu}(2\text{etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]_n$	183-508	487(-)	$4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)+4(\text{CN})$	66,78	70,33	CuO+Pd
1.	$\{[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	100-892	431(-)	$4(\text{H}_2\text{O})+4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)+4(\text{CN})$	76,54	72,15	ZnO+Pd

Çizelge 4.13. Komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar* (devam)

Aşama	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{maks}	Ayrılan Grup	Kütle kaybı %		Kalan Ürün
					Hes	Bul	
1.	{[Cd(2etim) ₂ Pd(CN) ₄]·H ₂ O} _n	100-181	123(+)	(H ₂ O)	3,14	3,49	
2.	[Cd(2etim) ₂ Pd(CN) ₄] _n	181-855	420(-)	2(C ₅ H ₈ N ₂)+4(CN)	54,28	57,52	CdO+Pd
1.	[Ni(C ₅ H ₈ N ₂)Pt(μ-CN) ₄] _n	297-417	402(-)	(C ₅ H ₈ N ₂)+4(CN)	43,7	44,09	NiO+PtO
1.	[Cu(C ₅ H ₈ N ₂) ₃ Pt(μ-CN) ₄] _n	171-215	198(-)	(C ₅ H ₈ N ₂)	15	14,76	
2.	[Cu(C ₅ H ₈ N ₂) ₂ Pt(CN) ₄] _n	215-301	237(-)	2(C ₅ H ₈ N ₂)	28,07	29,52	
3.	[CuPt(CN) ₄]	375-447	421(+)	4(CN)	15,98	17,92	CuO+PtO
1.	{[Zn(C ₅ H ₈ N ₂) ₄ Pt(μ-CN) ₄]·2H ₂ O} _n	100-177	147(+)	2(H ₂ O)	4,7	4,58	
2.	[Zn(C ₅ H ₈ N ₂) ₄ Pt(CN) ₄]	201-312	238(+)	4(C ₅ H ₈ N ₂)	48,7	48,97	
3.	[ZnPt(CN) ₄]	401-547	514(-)	4(CN)	13,2	13,25	ZnO+PtO
1.	[Cd(C ₅ H ₈ N ₂) ₂ Pt(μ-CN) ₄]	170-376	308(+)	2(C ₅ H ₈ N ₂)	30,7	31,84	
2.	[CdPt(CN) ₄]	376-472	446(-)	4(CN)	15,2	17,23	CdO+PtO

* (+) Isıalan ve (-) Isıveren

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (**2**), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**), $[\text{Cd}(\text{2etim})_4][\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**4**), $\{[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**), $\{[\text{Cu}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**), $\{[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**), $[\text{Ni}(\text{2etim})\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**9**), $[\text{Cu}(\text{2etim})_3\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**10**), $\{[\text{Zn}(\text{2etim})_4\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**) ve $[\text{Cd}(\text{2etim})_2\text{Pt}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (**12**) formülleriyle verilen siyanür köprülü iki çekirdekli metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapısı element analiz, titreşim spektroskopisi ve **2** ile **4** kompleksi X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin termal analiz yöntemi ile de termal özellikleri ve termal kararlılıkları araştırılmıştır.

Komplekslerin element analiz yöntemi ile belirlenen molekül ağırlıkları ve % C, % H ve % N oranlarına göre komplekslerin kapalı formülleri önerilmiştir. Element analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre komplekslerin yapılarında hesaplanan metal:ligant oranları belirlenmiştir.

Komplekslerin titreşim spektrumları $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde kırmızı altı ve $4000 - 100 \text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde ise Raman spektrumları kaydedilmiştir. Komplekslerin kırmızı altı spektrum verilerinden liganın ve tabaka yapısının karakteristik titreşim frekansları olduğu belirlenmiştir. $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandlar komplekslerin yapılarının belirlenmesinde önemli titreşim bantlarıdır. Komplekslerin her birinde $2200\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında tabaka yapısından kaynaklanan keskin ve şiddetli $\nu(\text{CN})$ titreşim bandları verdikleri gözlenmiştir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak komplekslerin yapılarında siyanür gruplarının var olduğu belirtilmiştir.

2 ve **4** Komplekslerinin yapıları tam anlamıyla tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır. X-ışını tek kristal analizinden **2** kompleksi $P2_1/m$ uzay grubuna sahip monoklinik yapıda, **4** kompleksinin ise $P-42c$ uzay grubuna sahip tetragonal yapıda oldukları belirlenmiştir.

Komplekslerin termal özellikleri incelendiğinde ise bütün komplekslerin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal değişimleri incelenmiştir. Komplekslerde öncelikli olarak su

molekölünün sonrasında 2etim ligantının ve siyanür grubunun bozunduğu ve kalan ürünlerin metal oksitler olduğu belirlenmiştir.

5.2. Öneriler

1. Farklı çözücü karışımları ve yöntemler denenerek tez çalışmasında X-ışını tek kristal yapısı aydınlatılamayan komplekslerin uygun kristalleri elde edilmeye çalışılabilir.
2. Sentezlenen komplekslerin, gözenek boyutlarına bakılarak benzen, anilin gibi aromatik yapılı küçük hacimli konuk moleküller hapsedilerek konut-konuk olarak adlandırılan içerikli bileşiklerin sentezleri denenebilir.
3. Elde edilen siyanür köprülü polimerik komplekslerin mevcut kristalografik ve titreşim frekans verileri kullanılarak, moleküler yapıları Gaussian programı ile teorik olarak hesaplanabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aiello, J. R., & Jones, S. E. (1971). Field study of the proxemic behavior of young school children in three subcultural groups. *Journal of Personality and social psychology*, 19(3), 351.
- Arivazhagan, M., Manivel, S., Jeyavijayan, S., & Meenakshi, R. (2015). Vibrational spectroscopic (FTIR and FT-Raman), first-order hyperpolarizability, HOMO, LUMO, NBO, Mulliken charge analyses of 2-ethylimidazole based on Hartree-Fock and DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, 493-501.
- Aslan, Ş. (2008). N, N-BİS (2-Hidroksietil) etilendiaminli bimetalik siyona komplekslerinin sentezi, spektroskopik, voltametik ve termik özelliklerinin incelenmesi (Master's thesis, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Bekaroğlu, Ö. (1972). Koordinasyon Kimyası. İÜ yayınları, İstanbul.
- Bennett, M. V., Beauvais, L. G., Shores, M. P., & Long, J. R. (2001). Expanded prussian blue analogues incorporating [Re₆Se₈(CN)₆]^{3-/4-} clusters: adjusting porosity via charge balance. *Journal of the American Chemical Society*, 123(33), 8022-8032.
- Brahmi, R., Kappenstein, C., Cernak, J., Duprez, D., & 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(3), 487-497.
- Brozik, J. A., Scott, B. L., & Swanson, B. I. (1999). Synthetic control of intrinsic ground-state defects in a mixed valence quasi-one-dimensional Pt halide chain. *Inorganica chimica acta*, 294(2), 275-280.
- Černák, J., Skoršepa, J., Abboud, K. A., Meisel, M. W., Orendáč, M., Orendáčová, A., & Feher, A. (2001). Preparation, crystal structure and magnetic properties of Cu(en)₂Pd(CN)₄. *Inorganica chimica acta*, 326(1), 3-8.
- Cromer, D. T., Larson, A. C., & Roof, R. B. (1965). The crystal structure of CuCN.NH₃. *Acta Crystallographica*, 19(2), 192-197.
- Çaylı, İ., Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Şahin, O., & Büyükgüngör, O. (2012). C-H...Pd interactions and cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes. *Polyhedron*, 31(1), 386-394.
- Çetinkaya, F., Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Hökelek, T., & Süzen, Y. (2013). Syntheses, crystal structures and spectral properties of 1D tetracyanonickelate (II) complexes with 1-ethylimidazole. *Journal of Molecular Structure*, 1048, 252-260.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Darensbourg, D. J., & Phelps, A. L. (2004). Mixed metal cyanide complexes derived from the CpCo (CN) 3⁻ anion. *Inorganica chimica acta*, 357(5), 1603-1607.
- Dunbar, K. R., & Heintz, R. A. (1996). Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives. *Progress in Inorganic Chemistry*, 283-391.
- Entley, W. R., & Girolami, G. S. (1995). High-temperature molecular magnets based on cyanovanadate building blocks: spontaneous magnetization at 230 K. *Science*, 268(5209), 397-400.
- Falvello, L. R., & Tomás, M. (1999). [Cu (bipy)(H₂O) Pt (CN)₄]₂ · 2H₂O: the first synthesis and crystal structure of a discrete heterometallic square cyano-bridged compound with terminal cyano ligands. *Chemical Communications*, (3), 273-274.
- Ferlay, S., Mallah, T., Ouahes, R., Veillet, P., & Verdager, M. (1995). A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. *Nature*, 378(6558), 701.
- Ferrere, S. (2000). New photosensitizers based upon [Fe (L)₂ (CN)₂] and [Fe (L)₃](L= substituted 2, 2'-bipyridine): yields for the photosensitization of TiO₂ and effects on the band selectivity. *Chemistry of materials*, 12(4), 1083-1089.
- Flay, M. L., & Vahrenkamp, H. (2003). Cyanide-Bridged Oligonuclear Complexes Containing Ni-CN-Cu and Pt-CN-Cu Linkages. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(9), 1719-1726.
- Flay, M. L., & Vahrenkamp, H. (2004). Monomere und polymere Komplexe mit Ni-CN-Ni- und Pt-CN-Ni-Verknüpfungen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630(13-14), 2508-2511.
- Gable, R. W., Hoskins, B. F., & Robson, R. (1990). Synthesis and structure of [NMe₄][CuPt (CN)₄]: an infinite three-dimensional framework related to PtS which generates intersecting hexagonal channels of large cross section. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (10), 762-763.
- Garde, R., Villain, F., & Verdager, M. (2002). Molecule-based room-temperature magnets: catalytic role of V (III) in the synthesis of vanadium– chromium Prussian blue analogues. *Journal of the American Chemical Society*, 124(35), 10531-10538.
- Gündüz, G., & Öztürk, Ş. (1994). Flame retardance and mechanical properties of 1, 3 propylene glycol based unsaturated polyester. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 33(3), 245-252.
- Holmes, S. M., & Girolami, G. S. (1999). Sol– Gel Synthesis of KVII [Cr(III) (CN)₆] · 2H₂O: A Crystalline Molecule-Based Magnet with a Magnetic Ordering Temperature above 100° C. *Journal of the American Chemical Society*, 121(23), 5593-5594.
- Iwamoto, T. (1984). The Hofmann-type and related inclusion compounds. *Inclusion compounds*, 1, 29-57.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kahn, O. (1993). *Molecular Magnetism*; Verlag Chemie.
- Kämper, M., Wagner, M., & Weiß, A. (1979). Krypton-und Xenon-Einschlußverbindungen komplexer Metallcyanide. *Angewandte Chemie*, 91(6), 517-518.
- Keggin, J. F., & Miles, F. D. (1936). Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds. *Nature*, 137(3466), 577.
- Klausmeyer, K. K., Rauchfuss, T. B., & Wilson, S. R. (1998). Stepwise assembly of [(C₅H₅)₄(C₅Me₅)₄Co₄Rh₄(CN)₁₂]⁴⁺, an “organometallic box”. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(12), 1694-1696.
- Knoepfel, D. W., & Shore, S. G. (1996). Unusual one-dimensional ladder structures containing divalent europium and the tetracyanometalates Ni(CN)₄²⁻ and Pt(CN)₄²⁻. *Inorganic Chemistry*, 35(18), 5328-5334.
- Kürkçüoğlu, G. S., Sayın, E., & Şahin, O. (2015). Cyanide bridged hetero-metallic polymeric complexes: Syntheses, vibrational spectra, thermal analyses and crystal structures of complexes [M(1,2-dmi)₂Ni(μ-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(2), 306-315.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, I., Kurtaran, S., & Büyükgüngör, O. (2009). Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a Novel Three-Dimensional Supramolecular Framework Containing Ni²⁺···π Interaction Heteronuclear Complex: {[Cu(4(5)-Meim)₄][Ni(CN)₄·H₂O]}_n. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 19(3), 314-321.
- Ludi, A., & Güdel, H. U. (1973). Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides. In *Inorganic chemistry* (pp. 1-21). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Mallah, T., Thiébaud, S., Verdaguer, M., & Veillet, P. (1993). High-T_c molecular-based magnets: ferrimagnetic mixed-valence chromium(III)-chromium(II) cyanides with Tc at 240 and 190 Kelvin. *Science*, 262(5139), 1554-1557.
- McCullough, R. L., Jones, L. H., & Crosby, G. A. (1960). An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate(II) ion in a crystal lattice. *Spectrochimica Acta*, 16(8), 929-944.
- Mizuno, M., Ohkoshi, S. I., & Hashimoto, K. (2000). Electrochemical Synthesis of High-T_c, Colored, Magnetic Thin Films Composed of Vanadium(II/III)-Chromium(II) Hexacyanochromate(III). *Advanced Materials*, 12(24), 1955-1958.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Muga, I., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., Vitoria, P., Román, P., & Lloret, F. (2002). Binuclear Ni (II) complexes based on bridging oxalate and tetracyanometallates.: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Polyhedron*, 21(25-26), 2631-2638.
- Munakata, M., Zhong, J. C., Ino, I., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Suenaga, Y., & Oiji, N. (2001). 1-D cyano-bridged heterometallic complexes consisting of 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecanesilver (II) and tetracyanopalladium (II) or tetracyanoplatinum (II). *Inorganica Chimica Acta*, 317(1-2), 268-275.
- Nakamoto, Y., Asano, Y., Dohi, K., Fujioka, M., Iida, H., Kida, H., ... & Takeuchi, J. (1978). Primary IgA glomerulonephritis and Schönlein-Henoch purpura nephritis: clinicopathological and immunohistological characteristics. *QJM: An International Journal of Medicine*, 47(4), 495-516.
- Ohba, M., & Ōkawa, H. (2000). Synthesis and magnetism of multi-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies. *Coordination Chemistry Reviews*, 198(1), 313-328.
- Ohkoshi, S. I., Mizuno, M., Hung, G. J., & Hashimoto, K. (2000). Magneto-optical effects of room temperature molecular-based magnetic films composed of vanadium hexacyanochromates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(40), 9365-9367.
- Olmstead, M. M., Lee, M. A., & Stork, J. R. (2005). catena-Poly [[diaqua (1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxacyclooctadecane) barium (II)]-μ-cyano-[dicyanoplatinum (II)]-μ-cyano]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 61(6), m1048-m1050.
- Orendáč, M., Orendáčová, A., Černák, J., Feher, A., Signore, P. J. C., Meisel, M. W., ... & Verdaguer, M. (1995). Thermodynamic and magnetic properties of the S= 1 Heisenberg chain Ni (C₂H₈N₂)₂ Ni (CN)₄: Experiments and theory. *Physical Review B*, 52(5), 3435.
- Önal, A. (2007). A review: Current analytical methods for the determination of biogenic amines in foods. *Food chemistry*, 103(4), 1475-1486.
- Parker, R. J., Spiccia, L., Batten, S. R., Cashion, J. D., & Fallon, G. D. (2001). The encapsulation of ferrocyanide by copper (II) complexes of tripodal tetradentate ligands. Novel H-bonding networks incorporating heptanuclear and pentanuclear heterometallic assemblies. *Inorganic chemistry*, 40(18), 4696-4704.
- Potočník, I., et al. (2009). "Low-dimensional compounds containing cyano groups. XVII. Crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of [Cu (bmen) ₂][Pt (CN) ₄](bmen= N, N'-dimethylethylenediamine)." *Journal of Solid State Chemistry* **182**(1): 196-202.
- Richardson, G. N., Brand, U., & Vahrenkamp, H. (1999). Linear and Bent M (μ-CN) Pt (μ-CN) M Chains: Probes for Remote Metal-Metal Interactions. *Inorganic Chemistry*, 38(13), 3070-3079.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sato, O., Hayami, S., Einaga, Y., & Gu, Z. Z. (2003). Control of the magnetic and optical properties in molecular compounds by electrochemical, photochemical and chemical methods. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 76(3), 443-470.
- Sato, O., Iyoda, T., Fujishima, A., & Hashimoto, K. (1996). Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide. *Science*, 272(5262), 704-705.
- Sharpe, A. G. (1976). *Chemistry of cyano complexes of the transition metals*. Academic Press.
- Shores, M. P., Beauvais, L. G., & Long, J. R. (1999). [Cd₂(H₂O)₄][Re₆S₈(CN)₆]·14H₂O: A Cyano-Bridged Cluster-Cluster Framework Solid with Accessible Cubelike Cavities. *Inorganic chemistry*, 38(8), 1648-1649.
- Shores, M. P., Beauvais, L. G., & Long, J. R. (1999). Cluster-expanded Prussian blue analogues. *Journal of the American Chemical Society*, 121(4), 775-779.
- Sweeney, J. R. (1956). *Responses of vegetation to fire: a study of the herbaceous vegetation following chaparral fires*. University of California Press.
- Tunalı, N. K., & Özkar, S. (1997). *Anorganik kimya (3. Baskı)*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Verdaguer, M., Bleuzen, A., Marvaud, V., Vaissermann, J., Seuleiman, M., Desplanches, C., & Lomenech, C. (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.
- Vitoria, P., Beitia, J. I., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., Sáiz, E. R., Luque, A., Insausti, M., & Blanco, J. J. (2002). Tetracyanometalates of Ni, Pd, and Pt with Cyclic Diquaternary Cations of 2, 2'-Bipyridine and 1, 10-Phenanthroline. A Vibrational, Crystallographic, and Theoretical Study of Intermolecular Weak Interactions. *Inorganic chemistry*, 41(17), 4396-4404.
- Williams, D., Kouvetakis, J., & O'keeffe, M. (1998). Synthesis of Nanoporous Cubic In(CN)₃ and In_{1-x}Ga_x(CN)₃ and Corresponding Inclusion Compounds. *Inorganic chemistry*, 37(18), 4617-4620.
- Yednock, T. A., Cannon, C., Fritz, L. C., Sanchez-Madrid, F., Steinman, L., & Karin, N. (1992). Prevention of experimental autoimmune encephalomyelitis by antibodies against $\alpha 4\beta 1$ integrin. *Nature*, 356(6364), 63.
- Zhang, H. X., Tong, Y. X., Chen, Z. N., Yu, K. B., & Kang, B. S. (2000). Cyano-bridged extended heteronuclear supramolecular architectures with hexacyanoferrates (II) as building blocks. *Journal of Organometallic Chemistry*, 598(1), 63-70.