

Bazı Geçiş Metalleri ile Karışık Liganlı [N,N-dimetiletilediamin ve N,N-dietiletilediamin]  
Tetrasiyano metalat(II) [Metal : Ni, Pd] Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termal ve  
Yapısal zelliklerinin Araştırılması

Mehran Aksel

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz 2011

The Syntheses and Investigation of Spectroscopic, Thermal and Structural Properties of Some Transition Metals with Mixed Ligands (N,N-dimethylethylenediamine and N,N-diethylethylenediamine) of Tetracyanometallate(II) Complexes [Metal : Ni, Pd]

Mehran Aksel

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Physics

July 2011

Bazı Geçiş Metalleri ile Karışık Ligantlı [N,N-dimetiletilediamin ve N,N-dietiletilediamin]  
Tetrasiyanimetalat(II) [Metal : Ni, Pd] Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termal ve  
Yapısal zelliklerinin Araştırılması

Mehran Aksel

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

Danışman: Doç. Dr. Güneş Süheyla Kürkçüoğlu

Temmuz 2011

## ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Mehran Aksel'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bazı Geçiş Metalleri ile Karışık Ligantlı [N,N-dimetiletilediamin ve N,N-dietiletilediamin] Tetrasiyano metalat(II) [Metal : Ni, Pd] Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termal ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

**İkinci Danışman** : -

### **Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

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

**Üye** : Prof. Dr. Tuncer Hökelek

**Üye** : Doç. Dr. Okan Zafer Yeşilel

**Üye** : Doç. Dr. Hakan Dal

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Salih Köse

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada,  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**1**),  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**),  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**),  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**4**),  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**5**),  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**6**),  $[\text{Zn}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**7**) ve  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**8**) formülleri ile verilen siyano köprülü polimerik komplekslerin tek kristalleri elde edilmiştir. Komplekslerin yapıları element analiz ve titreşim spektroskopisi ile belirlenmiştir. Komplekslerin titreşim spektrumlarında  $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki şiddetli ve keskin  $\nu(\text{CN})$  titreşim bandı,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  tabaka yapısına sahip **1-3** ve **5** komplekslerinde  $28\text{-}15\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  tabaka yapısına sahip **4** ve **6-8** komplekslerinde ise  $17\text{-}9\text{ cm}^{-1}$  yüksek frekans bölgelerine kaymıştır. Serbest ligantların (*dmen* veya *deten*) ve komplekslerin spektrumları karşılaştırıldığında ise ligant moleküllerinin  $3365\text{-}3193\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki  $\nu(\text{NH})$  titreşimlerinin komplekslerde  $3345\text{-}3160\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına,  $2972\text{-}2770\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki etil ve metil gruplarına ait  $\nu(\text{CH})$  titreşimlerinin ise  $2988\text{-}2792\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına kaydığı gözlenmiştir.

Tek kristalleri elde edilen **1-8** komplekslerinin X-ışınları kırınımı tekniği ile yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. 2,2-TT zincir yapısındaki **1**, **4**, **5**, **7** ve **8** kompleksleri  $P2_1/c$ , **6** kompleksi  $P2_1/n$  uzay grubuna sahip ve monoklinik yapıda, 2,2-CC zincir yapısına sahip, **2** ve **3** kompleksleri ise  $I4_1/a$  uzay grubuna sahip tetragonal yapıdadır. **1**, **4-8** komplekslerinin yapılarında bulunan nikel(II) veya paladyum(II) iyonuna, dört tane siyano ligantının (iki siyano grubu uç, diğer iki siyano grubu köprü) karbon atomları üzerinden koordine olmasıyla kare düzlem geometrili, Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının ise ikisi siyano ve çift dişli iki *dmen* veya *deten* ligantlarıyla koordine olmasıyla bozulmuş sekiz yüzlü geometri oluşmuştur.

Elde edilen komplekslerin termal analiz bozunmaları statik havada  $30\text{-}700\text{ °C}$  sıcaklık aralığında incelenmiştir. Yapılan incelemelerde ilk bozunma basamağında komplekslerin yapısında bulunan *dmen* veya *deten* ligantlarının endotermik olarak uzaklaştığı, takip eden basamakta ise siyano ligantının ekzotermik olarak bozulduğu belirlenmiştir. Son bozunma ürünlerine karşılık gelen metal oksitlerdir.

**Anahtar Kelimeler:** N,N-dimetiletilediamin, N,N-dietiletilediamin, tetrasiyanonikelat(II), tetrasiyanopaladat(II).

## SUMMARY

In this study, cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes with formulas given by  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**1**),  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**),  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**),  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**4**),  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**5**),  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**6**),  $[\text{Zn}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**7**) and  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**8**) have been synthesized and their single crystals have been obtained. The structures of complexes were characterized by using elemental analysis and vibrational spectroscopy. Intensive and sharp  $\nu(\text{CN})$  vibration band between 2200-2000  $\text{cm}^{-1}$  in the vibration spectra of complexes, was shifted through high frequency regions as 28-15  $\text{cm}^{-1}$  for  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  layer type **1-3** and **5** complexes and 17-9  $\text{cm}^{-1}$  for  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  layer type **4** and **6-8** complexes. When the spectra of free ligands (*dmen* or *deten*) and complexes compared, it was seen that  $\nu(\text{NH})$  vibrations of ligand molecules between 3365-3193  $\text{cm}^{-1}$  were shifted to 3345-3160  $\text{cm}^{-1}$  in complexes and  $\nu(\text{CH})$  vibrations which belong to ethyl and methyl groups between 2972-2770  $\text{cm}^{-1}$  were shifted to 2988-2792  $\text{cm}^{-1}$ .

Structural analysis of single crystalline **1-8** complexes were performed by x-ray diffraction technique. **1**, **4**, **5**, **7** and **8** complexes with chain structure 2,2-TT belong to  $P2_1/c$ , **6** complex belongs to  $P2_1/n$  space group and both have monoclinic structure, while **2** and **3** complexes with chain structure 2,2-CC belong to  $I4_1/a$  space group and has tetragonal structure. Square plane geometry was formed via the coordination of 4 cyano ligand (two cyano groups as end, other two cyano groups as bridge) to nickel (II) and palladium (II) ions, which present in the structure of **1**, **4-8** complexes, through carbon atoms and distorted octahedral geometry was formed by the coordination of Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) ions with *dmen* or *deten* ligands (two of them are cyano and double-geared).

Thermal analysis decompositions of complexes were investigated between the temperature ranges of 30-700  $^\circ\text{C}$  in static air atmosphere. It was determined that *dmen* or *deten* ligands in the structure of complexes were removed endothermically in the first stage, and cyano ligand was decomposed exothermically in the subsequent stage. Resultant decomposition products are metal oxides.

**Keywords:** N,N-dimethylethylenediamine, N,N-diethylethylenediamine, tetracyanonickelate(II), tetracyanopalladate(II).

**TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen, tecrübelerinden yararlandığım ve bana her türlü olanağı sağlayan danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU'na,

Çalışmalarım sırasında her türlü desteği sağlayan, Sayın Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e,

Kristalografik verilerin alınmasında ve değerlendirilmesinde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e, Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e ve Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a,

Raman spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Özge BAĞLAYAN'a ve Öğr. Gör. Tülay TIRAŞ'a,

Termal verilerin alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Hakan ERER, Arş. Gör. Fatih SEMERCİ ve Yalçın KILIÇ'a,

Ders aşamasında, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her konuda yardımcı olan değerli hocalarıma ve destekleriyle yanımda olan arkadaşlarım İlkan KAVLAK, İlkay ÇAYLI, Dursun KARAAĞAÇ, Fulya ÇETİNKAYA ve Elif KETENCİ'ye teşekkür ederim.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ne kadar teşekkür etsem azdır.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	v
<b>SUMMARY</b> .....	vi
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	x
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>1.GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2.LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>6</b>
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>28</b>
3.1 Materyal.....	28
3.2 Metot .....	28
3.3 Komplekslerin Sentezi .....	30
3.3.1. $K_2[M'(CN)_4] \cdot H_2O$ ( $M'=Ni(II)$ ya da $Pd(II)$ ) komplekslerinin sentezi .....	30
3.3.2. $[MM'(CN)_4] \cdot H_2O$ ( $M = Cu(II), Zn(II)$ ve $Cd(II)$ , ( $M'=Ni(II)$ ya da $Pd(II)$ ) komplekslerinin sentezi.....	30
3.3.3. Karışık ligantlı komplekslerin sentezi .....	31
3.4. Element Analiz.....	31
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>33</b>
4.1 Titreşim (kırmızı-altı ve Raman) Analizleri .....	33
4.1.1 $[M'(CN)_4]^{2-}$ ( $M = Ni(II)$ veya $Pd(II)$ ) anyonlarının tabaka yapısı titreşimlerinin belirlenmesi .....	33
4.1.1.1 $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ titreşimleri .....	33
4.1.1.2 $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ titreşimleri.....	37
4.1.2 N,N-dimetiletilediamin ( <i>dmen</i> ) ligantının titreşim frekanslarının incelenmesi ....	39



**İÇİNDEKİLER (devam)**

4.1.3 N,N-dietiletilediamin ( <i>deten</i> ) ligantının titreşim frekanslarının incelenmesi .....	48
4.2. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	54
4.3. Termal analiz çalışmaları.....	74
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>82</b>
<b>6. ÖNERİLER .....</b>	<b>84</b>
<b>7. KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>85</b>
<b>8. YAYINLAR .....</b>	<b>95</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Prusya mavisinin üç boyutlu kübik yapısı.....	6
2.2 Çift karakterli CN ligantı.....	8
2.3 $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonunun bağlanma modları .....	10
2.4 Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri .....	12
2.5 $[Ni(en)_2Pd(CN)_4]$ (en = etilendiamin) kompleksinin moleküler yapısı .....	13
2.6 $[Cu(en)_2][Pd(CN)_4]$ (en = etilendiamin) kompleksinin moleküler yapısı.....	13
2.7 $[Cu(en)_2][Pt(CN)_4]$ (en = etilendiamin) kompleksinin moleküler yapısı.....	14
2.8 $[Cu\{Pd(CN)_4\}(pn)]_n$ (pn = 1,3-diaminopropan) kompleksinin moleküler yapısı .....	15
2.9 $[Cu(bmen)_2Pd(CN)_4]$ (bmen = N,N'-dimetil 1,2-diaminoetan) kompleksinin moleküler yapısı .....	15
2.10 $[Cu(bmen)_2Pt(CN)_4]_4$ (bmen = N,N'-dimetiletildiamin) kompleksinin moleküler yapısı .....	16
2.11 $[Ni(tn)_2Ag_2(CN)_4]$ (tn = 1,3-diaminopropan) kompleksinin moleküler yapısı .....	17
2.12 $[Cu(tn)_2Ag_2(CN)_4]$ (tn = 1,3-diaminopropan) kompleksinin moleküler yapısı.....	17
2.13 $[Zn(teta)Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]_n$ (teta = trietilentetraamin) kompleksinin moleküler yapısı .....	18
2.14 $[Cd(teta)Ni(\mu-CN)_2(CN)_2] \cdot H_2O$ (teta=trietilentetraamin) kompleksinin moleküler yapısı .....	19
2.15 $[Ni(dmen)_2\{Ag(CN)_2\}_2] \cdot 0,5H_2O$ (dmen=N,N'-dimetiletildiamin) kompleksinin moleküler yapısı.....	19
2.16 $[Cu(dmen)_2Pd(CN)_4]$ (dmen = N,N-dimetiletildiamin) kompleksinin moleküler yapısı .....	20
2.17 $[(pzTp)Fe^{III}(CN)_3]_4[Ni^{II}L]_4[OTF]_4 \cdot 10DMF \cdot Et_2O$ (L=2,2,2-tris(pirazolil)etanol) kompleksinin moleküler yapısı.....	21
2.18 $[(Tp^{*Me})_4Fe^{III}(CN)_3]_4[Ni^{II}(tren)_4]_4(ClO_4)_4 \cdot 7H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı .....	21
2.19 $[Ph_4P]_2[Fe_4S_4\{NC-W(CO)_5\}_4]$ kompleksinin moleküler yapısı .....	22
2.20 $[Mn(en)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 4H_2O$ (en = etilendiamin) kompleksinin moleküler yapısı.....	23

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.21	[(tach) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ] <sup>8+</sup> (tach= 1,3,5-triaminocyclohexane) kompleksinin moleküler yapısı.....24
2.22	[ {(Tp*)Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>3</sub> } <sup>2-</sup> {Co <sup>II</sup> (bpy) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub> ·4DMF·2H <sub>2</sub> O (bpy=bipiridin) kompleksinin moleküler yapısı.....25
2.23	Etilendiamin ve türevlerinin açık yapıları: (a) etilendiamin, (b) N,N-dimetiletildiamin (c) N,N-dietiletildiamin .....26
4.1	K <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O kompleksinin kırmızı altı spektrumu.....33
4.2	K <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O kompleksinin Raman spektrumu.....34
4.3	K <sub>2</sub> [Pd(CN) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O kompleksinin kırmızı altı spektrumu .....37
4.4	K <sub>2</sub> [Pd(CN) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O kompleksinin Raman spektrumu .....37
4.5	N,N-dimetiletildiamin ( <i>dmen</i> ) ligantının kırmızı altı spektrumu.....39
4.6	[Cu( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman Spektrumu .....43
4.7	[Zn <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] ( <b>2</b> ) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.....44
4.8	[Cd( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] ( <b>3</b> ) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu .....45
4.9	[Cu( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman Spektrumu .....46
4.10	[Zn( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> ) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman Spektrumu .....47
4.11	N,N-dietiletildiamin ( <i>deten</i> ) ligantının kırmızı altı spektrumu.....48
4.12	[Cd( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> ) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman Spektrumu .....51
4.13	[Zn( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] ( <b>7</b> ) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman Spektrumu .....52
4.14	[Cd( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman Spektrumu .....53
4.15	[Cu( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) kompleksinin moleküler yapısı.....55
4.16	[Cu( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) kompleksinin iki boyutta yapısı.....55
4.17	[Zn <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] ( <b>2</b> ) kompleksinin tek boyutta moleküler yapısı .....57
4.18	[Zn <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] ( <b>2</b> ) kompleksinin birim hücre yapısı .....57
4.19	[Zn <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] ( <b>2</b> ) kompleksinin hidrojen bağı etkileşimleri.....58

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.20 [Zn <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] (2) kompleksine ait agostik etkileşimler .....	58
4.21 [Cd <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] (3) kompleksinin moleküler yapısı .....	59
4.22 [Cd <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] (3) kompleksinin birim hücre yapısı .....	60
4.23 [Cd <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] (3) kompleksinin hidrojen bağı etkileşimleri .....	60
4.24 [Cd <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] (3) kompleksine ait agostik etkileşimler .....	61
4.25 [Cu( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (4) kompleksinin moleküler yapısı .....	63
4.26 [Cu( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (4) kompleksinin iki boyutta gösterimi .....	63
4.27 [Zn( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (5) kompleksinin moleküler yapısı .....	64
4.28 [Cd( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (6) kompleksinin moleküler yapısı .....	66
4.29 [Cd( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (6) kompleksinin kristal paketlenmesi .....	66
4.30 [Zn( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (7) kompleksinin moleküler yapısı .....	68
4.31 [Zn( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (7) kompleksinin iki boyutta gösterimi .....	68
4.32 [Cd( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (8) kompleksinin moleküler yapısı .....	70
4.33 [Cd( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (8) kompleksinin iki boyutta gösterimi .....	70
4.34 [Cu( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	74
4.35 [Zn <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	75
4.36 [Cd <sub>4</sub> ( <i>dmen</i> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	76
4.37 [Cu( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (4) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	77
4.38 [Zn( <i>dmen</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	78
4.39 [Cd( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	78
4.40 [Zn( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	79
4.41 [Cd( <i>deten</i> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri .....	79

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Cizelge

### Sayfa

3.1	Komplekslerin element analiz sonuçları .....	32
3.1	Komplekslerdeki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	32
4.2	Komplekslerdeki $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ tabaka yapısı titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	38
4.3	M-M'- <i>dmen</i> ( $M' = \text{Ni}$ veya Pd) komplekslerindeki <i>dmen</i> ligantına ait titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	41
4.4	M-M'- <i>deten</i> ( $M' = \text{Ni}$ veya Pd) komplekslerindeki <i>deten</i> ligantına ait titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	49
4.5	1 kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri.....	56
4.6	1 kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri.....	56
4.7	2 kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri.....	59
4.8	3 kompleksine ait bağ uzunlukları.....	61
4.9	3 kompleksine ait bağ açıları.....	62
4.10	4 kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri.....	64
4.11	4 kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri.....	64
4.12	5 kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri.....	65
4.13	6 kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri.....	67
4.14	6 kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri.....	67
4.15	7 kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri.....	69
4.16	7 kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri.....	69
4.17	8 Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri.....	71
4.18	<i>dmen</i> ligantlı komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri.....	72
4.19	<i>deten</i> ligantlı komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri.....	73
4.20	Sentezlenen komplekslerin termoanalitik verileri .....	80

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

v	Titreşim frekansı
Å	Angström

**Kısaltmalar****Açıklama**

M	Metal
L	Ligant
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı
IR	Kırmızı altı
R	Raman
dmen	N,N-dimetiletilediamin
deten	N,N-dietiletilediamin
TG	Termogravimetre
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetre

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bilimsel araştırmalar molekül içi etkileşmeler üzerine yoğunlaşmış olmakla birlikte en önemli biyolojik yapılar moleküller arası etkileşmeler sonucu oluşur. Moleküller arası etkileşmelere; elektrostatik etkileşmeler (iyon-iyon, iyon-dipol, dipol-dipol), hidrojen bağı etkileşmeleri,  $\pi$ - $\pi$  etkileşmeleri ve Van der Waals etkileşmeleri örnek olarak gösterilebilir. Bu tür etkileşmeler teknolojik açıdan potansiyel uygulama alanlarına sahip olduklarından dolayı oldukça ilgi çekicidir. Moleküller arası etkileşmeler kovalent bağlara göre oldukça zayıf olmalarına karşın karmaşık moleküllerin oluşmasında önemli rol oynarlar ve sentezlenen değişik komplekslerde ayrıntılı olarak incelenirler. Moleküller arası etkileşmeler sonucu sentezlenen metal komplekslerin bir, iki ve üç boyutlu supramoleküler yapıları oluşturduğu bilinen bir gerçektir. Hidrojen bağlarının etkili olduğu supramoleküler yapılar daha çok dikkat çekici niteliktedir. Son yıllarda supramoleküler yapılar, gerek teknolojik kullanım alanları gerekse fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından birçok araştırmacının temel çalışma konularından birisi olmuştur (Lehn, 1995; Desiraju, 1997; Robson et al., 1992).

Metallerin iyonlarla oluşturdukları kendiliğinden-inşa (self-assembly) supramoleküler mimariler; ısıya, ışığa ve elektrik akımına karşı dayanıklıdırlar. Çünkü metal ile ligant arasındaki bağ genelde çok kuvvetlidir. Bu bağlamda sentezlenen supramoleküler yapılar moleküler anahtar, ışığa hassas moleküler alıcılar, moleküler teller ve güneş pilleri için temel malzemeler olarak kullanılırlar. Bunun yanı sıra, ligantın kararlı olduğu durumlar da vardır. Bu bileşikler optik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler taşırlar. Bazı kompleksler metal-ligant yük transfer (MLCT) veya ligant-metal yük transfer (LMCT) olarak anılan görünür bölgede güçlü soğurma bantları sergiler. Supramoleküler komplekslerin özellikleri elektron verici, elektron çekici ve  $\pi$ -konjüğe gruplar gibi fonksiyonel gruplar sayesinde kolaylıkla değiştirilebilir. Hidrojen bağları gibi moleküller arası etkileşmelerle oluşturulan supramoleküler bileşikler moleküller arası kuvvetlerin doğasının daha iyi anlaşılmasına zemin hazırlayarak birçok araştırmacıyı bu konu üzerinde çalışmaya yöneltmiştir (Gilli and Gilli, 2000).

Supramoleküler yapıda bulunan metal iyonlarının uzayda düzgün yerleşimi sayesinde manyetiksel, elektriksel ve optiksel özellikleri farklı olan moleküller sentezlenebilir.

Zayıf moleküler kuvvetler, supramoleküler yapıların oluşmasında çok önemlidir. Bu kuvvetlerden en önemlisi kısmi bir yüke sahip kovalent bağlı hidrojen atomu ile diğer bir atom üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti arasında gerçekleşen hidrojen bağlarıdır. Hidrojen bağlarının enerjisi 4-4,5 kJ/mol aralığında değişmekte olup; F, O, N ve Cl gibi elektronegatifliği en yüksek atomlar ile oluşturulabilir. Supramoleküler yapılardaki aromatik halkalar, hidrojen bağlarının yanı sıra  $\pi$ - $\pi$  ve C-H $\cdots\pi$  etkileşimleriyle de düzenlenir. Bu etkileşimler temelde, bir halkanın  $\pi$ -simetrik delokalize elektron bulutu ile diğer bir halkanın  $\sigma$ -simetrik orbitalleri arasında meydana gelen elektrostatik çekim olarak kabul edilmekle beraber bu etkileşimlerin oluşumunda Van der Waals kuvvetleri, Pauli itme kuvvetleri ve London kuvvetlerinin etkili olduğu düşünülür. Aromatik halkaların yüz yüze olarak istiflenmeleriyle gerçekleşen etkileşimlerinin yanı sıra paralel ancak kaymış istiflenmeler de mevcuttur. Hetero halka üzerinde bulunan azot atomu pozitif yüklü metal iyonuna koordine olduğunda, halka üzerindeki elektron yoğunluğunun bir kısmını metal iyonuna aktararak kısmi pozitif yüklenir. Böylelikle delokalize elektron bulutları ile aromatik etkileşimlere daha uygun hale geldiği düşünülür. Aralarında 3,3-3,8 Å mesafe bulunan  $\pi$  sistemleri, aromatik etkileşimler olarak kabul edilir. Supramoleküler yapıdaki halkalı grupların varlığı, bir hidrojen bağı türü olan C-H $\cdots\pi$  etkileşiminin önemini artırır. Buradaki etkileşim, karbona bağlı kısmi pozitif hidrojen atomu ile delokalize negatif elektron bulutu arasında gerçekleşir. Ayrıca iki halka sistemi arasında da C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri görülebilir. Bir aromatik sistemdeki kısmi pozitif yüklü bir hidrojen atomunun başka bir aromatik sistemin aromatik düzleminin ortasına doğru uzanması ile gerçekleşen etkileşimler de C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri olarak kabul edilmekte ve T-istiflenmesi olarak isimlendirilir.

X-ışını kırınımı tekniği ile yapılan çalışmaların yaygın biçimde kullanılmasıyla birlikte yapılan araştırmalar, kovalent bağlı hidrojen ile geçiş metalleri arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini gösterir. Yapabileceğinden daha az koordinasyon bağı



yapmış elektronca zengin d orbitallerine sahip metal iyonu ile zayıf kısmi pozitif yüke sahip kovalent bağlı hidrojen atomu arasında meydana gelen etkileşimlere anagostik etkileşimler adı verilir. Genelde karbon, hidrojen ve düşük yükseltgenme basamaklı geçiş metalleri arasında gerçekleşen bu moleküller arası etkileşimler 3 Å'dan daha kısa  $H \cdots M$  mesafesi, beklenenden daha uzun C-H bağ mesafesi ve çizgisele oldukça yakın  $C-H \cdots M$  açısı ile tanımlanır. Bu hidrojen bağına benzer metal-hidrojen etkileşimlerinde geçiş metalleri alışılmışın dışında birer hidrojen bağı alıcısı olarak görev yapar .

Koordinasyon polimerleri, metal merkezleri ve ligantların özelliklerine bağlı olarak koordine kovalent bağlarla bağlanabildiği gibi zayıf etkileşimler aracılığıyla bir, iki ve üç boyutlu düzenlenme gösteren ilginç supramoleküler yapılardır. Koordinasyon polimerinden biri olan siyano köprülü komplekslerin kullanıldığı supramoleküler yapılar önemli araştırma dallarından biridir. Araştırmacıları bu alanda çalışmaya yönlendiren itici güç, teknolojik olarak kullanışlı moleküler tabanlı elektronik, manyetik ve fotomanyetik uygulamalar için önceden belirlenebilen yapı ve fonksiyonel potansiyele sahip moleküler örgülerin tasarımına yenilikler getirebilmesidir. Bu kompleksler siyano ligantının çift karakterli doğasının bir neticesi olarak metal atomları ile etkileşerek  $[CN-M-NC-]$  bağlarını içeren farklı yapıda polimerik yapıları oluştururlar.

Son yıllarda farklı ligantlar kullanılarak geçiş metal iyonlarıyla hazırlanan polimerik komplekslerin sayısı gittikçe artmaktadır. Bu çalışmada siyano köprülü çok çekirdekli polimerik komplekslerin sentezlenmesinde genel formülü  $[ML_2M'(CN)_4]$  şeklinde verilen Hofmann tipine uygun bileşiklerin hazırlanması amaçlanmıştır. Geçiş metal iyonu olarak sekiz yüzlü düzende bakır(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) metalleri, kare düzlem yapıda nikel(II) ve paladyum(II) geçiş metal iyonları, köprü yapıcı siyano ligantı ve şelat yapıcı N,N-dimetiletilediamin (*dmen*) veya N,N-dietiletilediamin (*deten*) ligantları kullanılmıştır. Kullanılan *dmen* ve *deten* ligantları ile etil gruplarının sentezlenen komplekslerde sterik etkileri karşılaştırılmıştır. Elde edilen siyano köprülü çok çekirdekli komplekslerin element analizleri, kırmızı altı ve Raman spektrumları,

termal analizleri ve X-ışını kırınımı yöntemleri ile yapısal özelliklerinin belirlenmesi düşünülmüştür.

N,N-dimetiletilediamin (*dmen*) ve N,N-dietiletilediamin (*deten*) ligantları  $C_2H_8N_2$  formülüne sahip etilediamin türevleridir. Etilendiamin koordinasyon kimyasında, yapısında azot içeren ligantlar arasında en sık kullanılanlardandır. N,N-dimetiletilediamin (*dmen*) kullanılarak  $[ML_2M'(CN)_4]$  yapısına uygun M yerine Cu(II) ile M' yerine ise Ni(II) kullanılarak  $[Cu(dmen)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**1**) kompleksi ile  $[M_4L_8M'_4(CN)_{16}]$  yapısına uygun M yerine Zn(II) ve Cd(II) geçiş metalleri ile M' yerine Ni(II) atomu kullanılarak  $[Zn_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$  (**2**) ve  $[Cd_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$  (**3**) sekiz metalli küre benzeri kompleksler sentezlenmiştir. Ayrıca N,N-dimetiletilediamin (*dmen*) ligantıyla  $[ML_2M'(CN)_4]$  yapısına uygun M yerine Cu(II) ile Zn(II) ile M' yerine ise Pd(II) kullanılarak  $[Cu(dmen)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**4**),  $[Zn(dmen)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**5**), N,N-dietiletilediamin (*deten*) kullanılarak M yerine Cd(II) ile M' yerine ise Ni(II) kullanılarak  $[Cd(detent)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**6**), M yerine Cd(II) veya Zn(II) ile M' yerine Pd(II) kullanılarak  $[Zn(detent)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**7**) ve  $[Cd(detent)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**8**) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerde *dmen* ve *deten* ligantları, yapılarında bulunan iki verici azot atomu ile siyano ligantının yapısında bulunan karbon ve azot atomları vasıtasıyla metal atomlarına bağlandığı belirlenmiştir. Siyano köprülü komplekslerin kristal yapılarının aydınlatılmasıyla bu komplekslerin metal atomlarına bağlanma şekillerinin çok çeşitli olduğu gözlenmiştir.

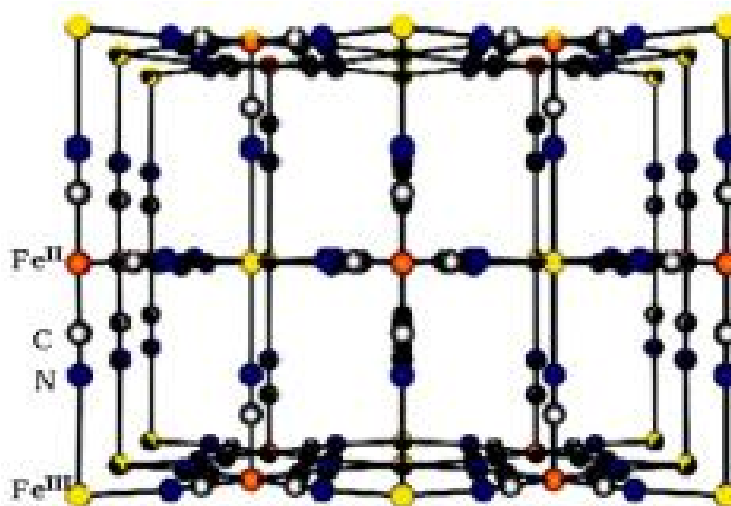
Hazırlanan kompleksler element analiz, titreşim spektroskopisi (kırmızı altı ve Raman), X-ışınları kırınımı tekniği ve termoanalitik analiz teknikleri ile incelenmiştir. Element analiz yöntemiyle bileşiklerdeki karbon, hidrojen ve azot elementlerinin yüzde miktarları belirlenerek komplekslerin kapalı formülleri önerilmiştir. Titreşim spektroskopisi ile komplekslerin yapılarında bulunan ligantlara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak ligantların metal iyonuna koordine olup olmadığı hangi donörler üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi gibi özelliklere ulaşılmıştır. X-ışınları kırınımı tekniği ile komplekslerdeki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, komplekslerdeki atomlara ait bağ uzunlukları,

bağ açıları, komplekslerin geometrileri, birim hücrelerinin türleri, birim hücrelerdeki molekül sayıları ve birim hücrelerinin hacmi belirlenmiştir. Ayrıca X-ışınları kırınımı tekniği ile moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da bilgilere ulaşılmıştır. Termal analiz teknikleri (TG, DTG ve DTA) ile komplekslerin yapılarından ayrılan gruplar, bozunma basamaklarına ait kinetik veriler, termal kararlılıklar, bozunma sıcaklığı ve erime noktası gibi veriler belirlenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Metal kompleksleri içerisinde özel bir yere sahip olan siyano köprülü polimerik metal kompleksleri, 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 ( $SCN^-$ ), siyano ( $CN^-$ ), 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 oluşur ve bu da bileşiği oldukça kararlı kılar. Bu bileşik,  $K_4[Fe(CN)_6]$  kompleksinin sulu çözeltisi ile demir(III) tuzunun sentezinden elde edilir (Şekil 2.1). Gerçekte prusya mavisinin formülü  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]^{3-} \cdot 15H_2O$  şeklindedir. Prusya mavisinin molekül formülü ilk olarak Keggin ve Miles tarafından önerilmiş (Keggin and Miles, 1936), Ludi ve Güdel (Ludi and Güdel., 1973) tarafından yeniden formüle edilmiştir.



Şekil 2.1. Prusya mavisinin üç boyutlu kübik yapısı ([http:// www.katalizor.net](http://www.katalizor.net)).

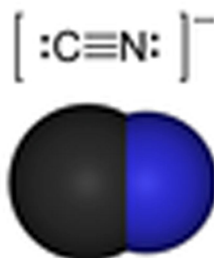
Koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar, 1893 yılında Alfred Werner tarafından yapılmış ve yapılan bu çalışmalar koordinasyon bileşiklerinin temellerini oluşturmuştur. Werner, kobalt (III) klorürün amonyakla yapmış olduğu sarı, mor, yeşil ve menekşe renkli bileşiklerin birer molünü gümüş nitrat çözeltisi ile tepkimeye soktuğunda sırayla 3, 2, 1 ve 1 mol gümüş klorür çökeltisi verdiğini gözlemledi. O dönem için şaşırtıcı olan husus, son iki bileşiğin formüllerinin aynı olmasına rağmen özelliklerinin farklı olmasıydı. Werner, klorür iyonlarının bağ yapmadığını düşündü, ancak bugün bunların bağımsız iyon olarak yapıda olduğu bilinmektedir. Werner koordinasyon bileşikleri için, değerlik, birincil ve ikincil koordinasyon küresi kavramlarını geliştirdi (Tunalı ve Özkar, 2005; Aslan, 2008).

Hofmann tipi bileşikler, hem metal organik yapılar hem de koordinasyon polimerleri sınıfına sokulur (Iwamoto, 1996). Hofmann tipi komplekslerin yapıları  $[ML_2M'(CN)_4]$  ( $M = Mn, Fe, Ni, Cu, Zn$  veya  $Cd$ ;  $M' = Ni, Pd$  veya  $Pt$ ;  $L =$  bir tane çift dişli (iki verici atomlu) veya iki tane tek dişli (tek verici atomlu ligant) genel formülü ile ifade edilir. İki boyutlu polimerik tabakalardan oluşan bu yapılar  $[ML_2]^{2+}$  katyonları ve  $[M'(CN)_4]^{2-}$  anyonlarından oluşur.  $M'$  atomu siyano (CN) gruplarının dört karbon atomunun bu atoma koordine olmasıyla kare düzlemsel geometridedir. Metal(II) atomu, dördü siyano 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 sağlar (Iwamoto, 1991).

Hofmann tipi komplekslerin özel bir hali olan siyano köprülü komplekslerde bulunan siyano ligantı, asimetrik modda iki metal atomunu köprüleme yeteneğine sahip çift dişli bir liganttır (Zhang et al., 2000; Verdaguer et al., 1999; Ohba and Okawa, 2000). Bu özelliği nedeniyle koordinasyon polimerlerinin sentezinde çeşitli bağlanma şekilleri elde etmek için siyano ligantı sıklıkla tercih edilmektedir. Siyano köprülü kompleksler, katalizler (Darensbourg and Phelps, 2004; Brahmi et al., 1999), iyon dönüştürücüler (Kamper et al., 1979), moleküler elekler (William et al., 1998; Shores et al, 1999 a,b; Bennett et al., 2001), küçük moleküller ve iyonlar için konut (Dunbar and Heintz, 1997; Klausmeyer et al., 1998), ışığa duyarlı cihazlar (Ferrere, 2000), oda

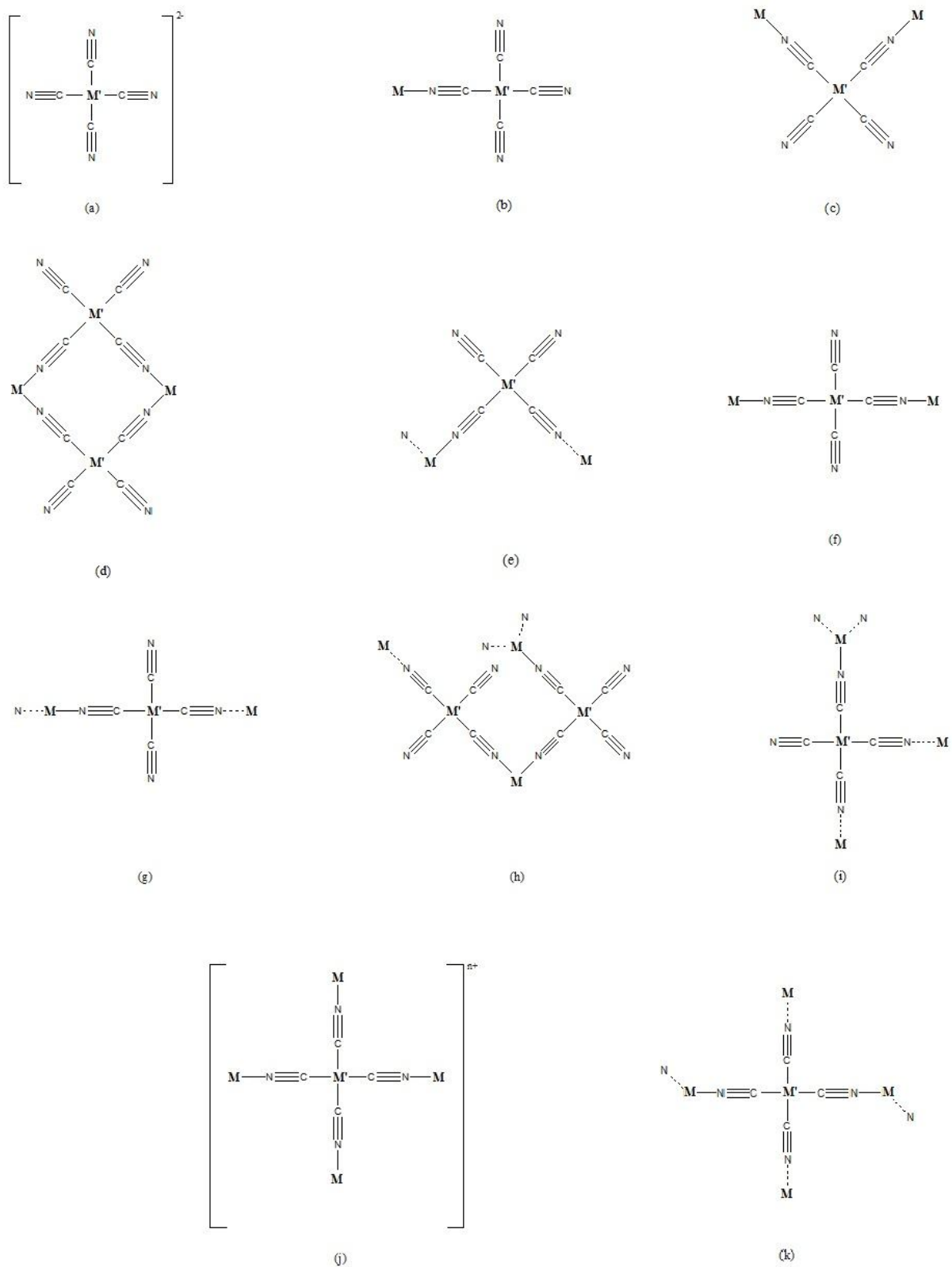
sıcaklığında mıknatıs (Mallah et al., 1993; Ferlay et al., 1995; Garde et al., 2002; Entley and Girolami, 1995; Holmes and Girolami, 1999), elektrokimyasal olarak ayarlanabilen mıknatıslar (Sato et al., 1996 a; Sato et al., 2003), foto manyetizma (Sato et al., 1996 b; Sato et al., 2003; Garde et al., 2002) ve manyetik optikler (Mizuno et al., 2000; Ohkoshi et al., 2000) gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler.

Siyano 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 siyanoya hemen hemen bütün geçiş metallerinde uç (terminal) olarak koordine olmayı sağlar ve siyano köprülü komplekslerde bağlanma tipinde çeşitlilik kazandırır. Bu güne kadar en sık görülen bağlanma tipi uç karbon (terminal) bağ tipi ve doğrusal köprü düzenidir (Dunbar and Heintz, 1997). Siyano ligantının karbon ve azot atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmaktadır. Bu elektron çiftleri ile siyano iyonunun karbon atomlarının tek dişli uç ligant olarak ya da hem karbon hem de azot atomlarının  $\mu_2$ -köprü çift dişli ligant olarak davranabilmesini sağlar (Sharpe, 1976; Cramer et al., 1965). Siyano grubunun karbon ucu kuvvetli alan etkisi oluştururken, azot ucu ligant alan kuvveti amonyaktan daha zayıf orta kuvvette bir alan etkisi gösterir (Sharpe, 1976). Siyano ligantı, karbon ve azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini metale vererek  $\sigma$ -verici ( $L \rightarrow M$ ), metal üzerinde artan elektron yoğunluğunu boş karşıt bağ molekül orbitaline alarak  $\pi$ -alıcı ( $M \rightarrow L$ ) özellik gösterir. Bu onun negatif yükü ve çift karakterli özelliğe sahip çok yönlü bir ligant olmasını sağlar (Şekil 2.2) (Önal, 2007).



Şekil 2.2. Çift karakterli CN ligantı.

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. Siyano komplekslerinin bazı bağlanma türleri Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Kompleksteki siyano gruplarının dört azot atomunun her biri tek dişli ligant gibi davranarak kare düzlem geometriye sahip yapılar oluşturulabilir (Şekil 2.3a) (Vitoria et al., 2002; Brozik et al., 1999). Diğer taraftan dört siyano grubu çift metalli bir komplekste köprü ligant olarak davranabilir (Flay and Vahrenkamp, 2003) (Şekil 2.3b).  $[M(CN)_4]^{2-}$  anyonunun iki siyano grubunun köprü karakterde bağlanması ile oluşan iki boyutlu yapıları da gözlemek mümkündür. İki köprü siyano grupları *cis* düzende oldukları zaman üç (Muga et al., 2002) (Şekil 2.3c) veya dört çekirdekli moleküler bileşikler (Falvello and Tomas, 1999) (Şekil 2.3d) ya da zigzag zincirler (Olmstead et al., 2005), (Şekil 2.3e) oluşturur. İki siyano grubunun, hem köprü hem de uç ligant olarak davranmasıyla iki farklı yapıda düzenleme oluşur. Bunlar *trans* düzende moleküler yapılar (Richardson et al., 1999) (Şekil 2.3f) ve tek boyutlu kompleks yapılarıdır (Munakata et al., 2001) (Şekil 2.3g). Bunun yanında, köprü siyano gruplarının hem *cis* hem de *trans* düzende oluşturduğu kompleksler içeren üç boyutlu yapılar da mevcuttur (Knoeppel, and Shore, 1996 a) (Şekil 2.3h). Son zamanlarda, üç boyutlu yapıların ilk örneği olarak iki metal atomuna köprülü dört siyano grubunun bağlandığı kompleksler üzerine yapılan çalışmalar hızlandı ve önemli yayınlar yapılmaya başlandı (Knoeppel and Shore, 1996 b) (Şekil 2.3i). Dört siyano ligantının tamamı köprülü davrandığında, beş çekirdekli moleküler kompleksler ( Flay and Vahrenkamp, 2003) (Şekil 2.3j) veya üç boyutlu yapılar (Flay and Vahrenkamp, 2004; Gable et al., 1990) (Şekil 2.3k) elde edilebilir.



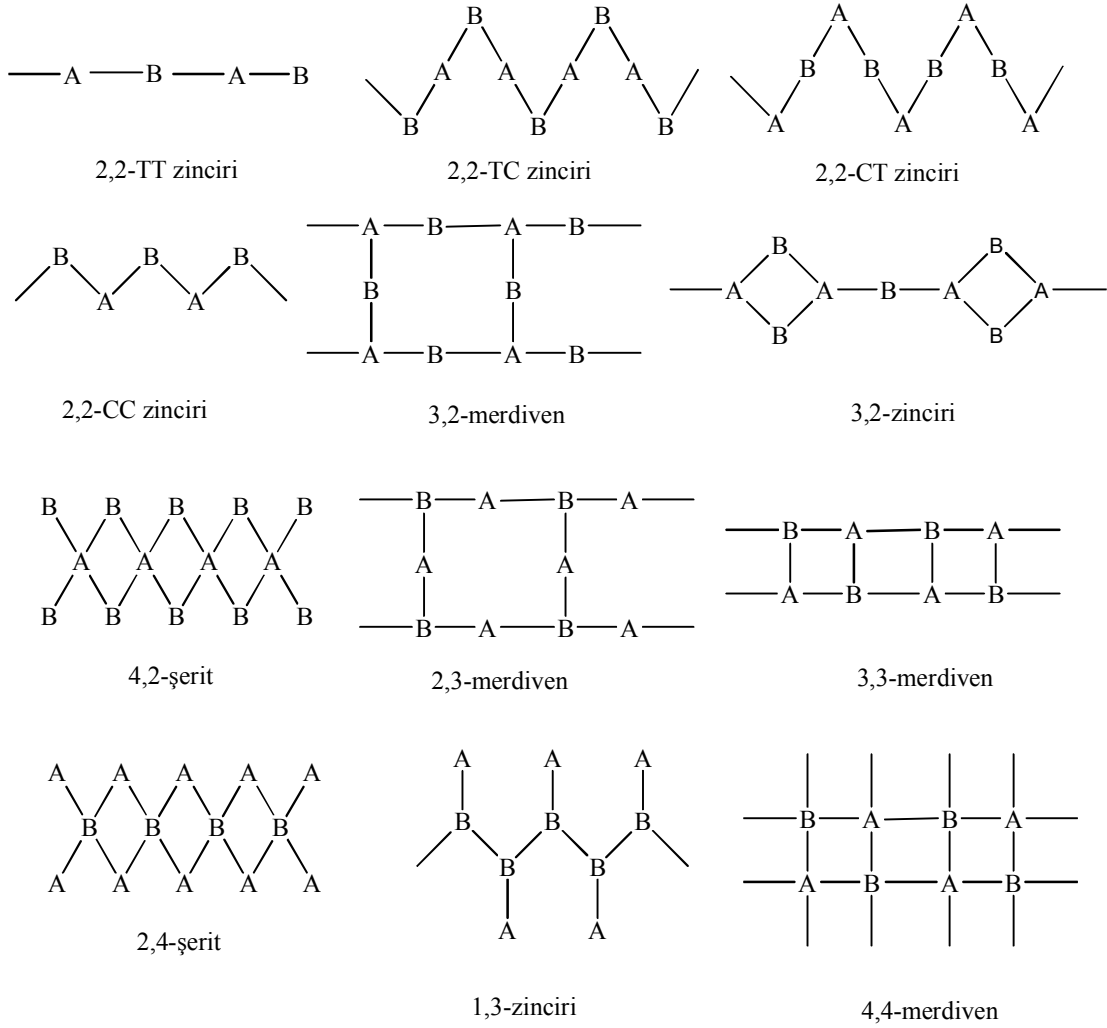
Şekil 2.3.  $[M'(CN)_4]^{2-}$  anyonunun bağlanma modları (Potocnák et al., 2006).



Ligant olarak siyano grubunun tercih edilmesinin diğerk bir nedeni polar karakter sergileyebilme özelliğine sahip olmasıdır. Böylece siyano grubu hidrojen bağlanmasına katılabilir. Merkez metale bağlı ligantın elektronegatif atomu üzerindeki hidrojen, siyano 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 (Orendác et al., 1995). Diğerk taraftan köprü ligant olarak davranan siyano grubu, paramanyetik metal merkezlerini birbirine bağladığında etkili bir değışim yolu oluşturur (Kahn, 1993). Bu özelliğinden dolayı, moleküler mıknatıs materyallerin yapımında kullanılmaktadır (Ohba and Okawa, 2000, Parker et al., 2001, Zhang et al., 2000).

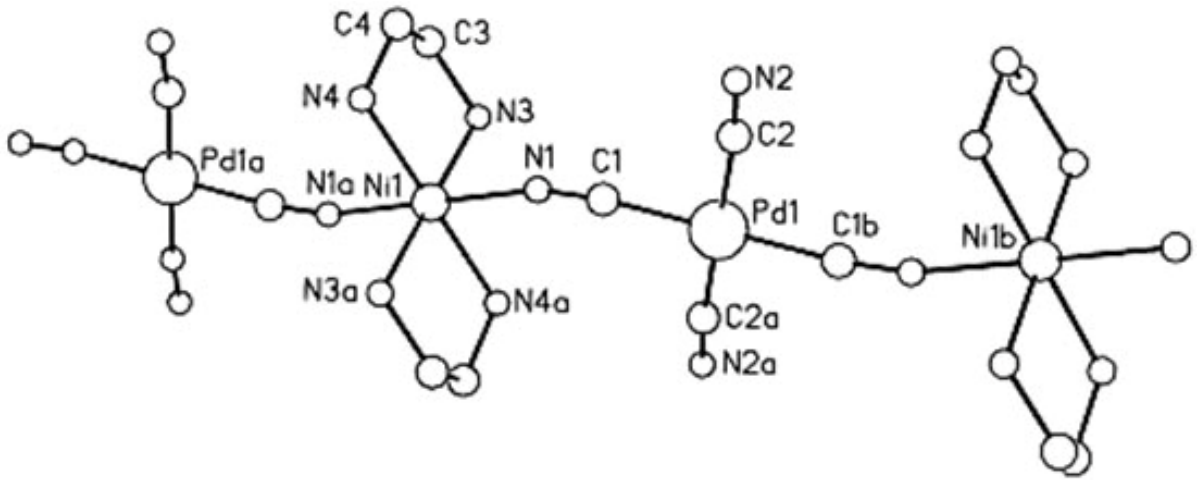
Yapısal olarak bakıldığında ise siyano köprülü polimerik komplekslerin tek boyutlu sistemleri bir yönde uzayan zincirler içerir. Bu yapılar doğrusal, zigzag, merdiven, şerit ve boru benzeri düzenlerde zincirler oluşturabilirler (Şekil 2.4). Bu yapı taşları  $\mu$ -köprülü siyano gruplar tarafından bağlanır.

A-B-A-B-A-B- olarak gösterilen değışken 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 simgeler. Katyonik  $[ML_2]^{2+}$  bloğunun M atomuna bağlı olan köprü siyano gruplarının pozisyonlarını göstermek için T (*trans*), C (*cis*), F (*fac*) veya M (*mer*) sembolleri kullanılmaktadır.



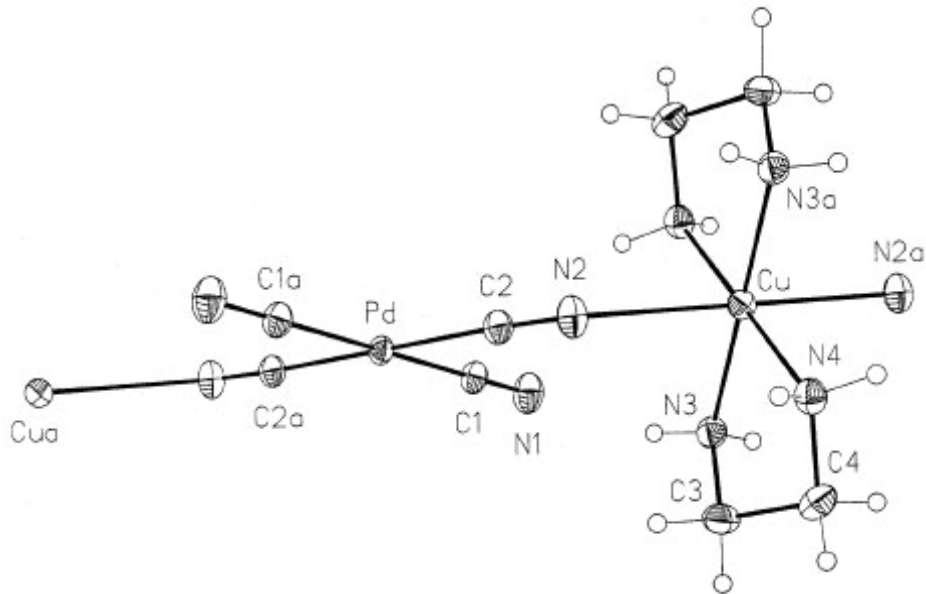
**Şekil 2.4.** Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri  
(Cernak et al., 2001).

Siyano köprülü polimerik komplekslerde  $[M'(CN)_4]^{2-}$  anyonlarında bulunan dört siyano grubu köprü oluşturabilme özelliğine sahiptir. Ancak iki siyano grubunun köprü karakterde olması daha sık rastlanan bir durumdur. Bu tür yapılar doğrusal 2,2-TT veya -CT, -TC, -CC biçiminde zigzag benzeri zincirler şeklindedir. Daha çok yaygın olanı 2,2-TT zincir şeklindedir ve ilk kez  $[Ni(en)_2Pd(CN)_4]$  ( $en =$  etilendiamin) kompleksinde bulunmuştur (Şekil 2.5) (Ruegg and Ludi, 1971).



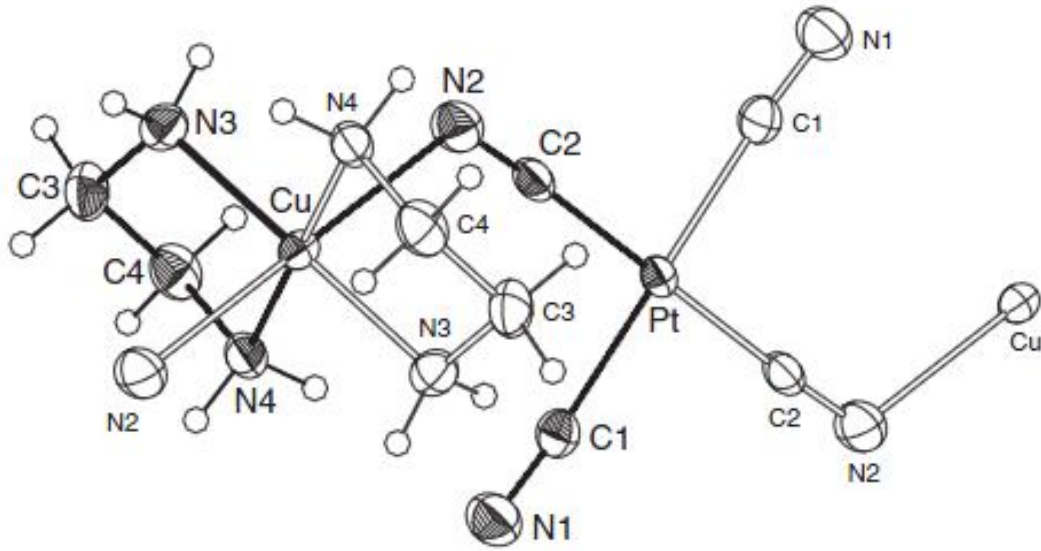
**Şekil 2.5.**  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (en= etilendiamin) kompleksinin moleküler yapısı  
(Ruegg and Ludi, 1971).

2,2-TT yapısına bir örnek olarak da,  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  kanyonları ile kare düzlem geometriye sahip  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonlarının  $\mu_2\text{-CN}^-$  köprü gruplarının bağlanması ile oluşan  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  kompleksi verilebilir (Şekil 2.6) (Cernak et al., 2001). Burada İki siyano köprü grubu *trans* konumundadır.



**Şekil 2.6.**  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (en = etilendiamin) kompleksinin moleküler yapısı  
(Cernak et al., 2001).

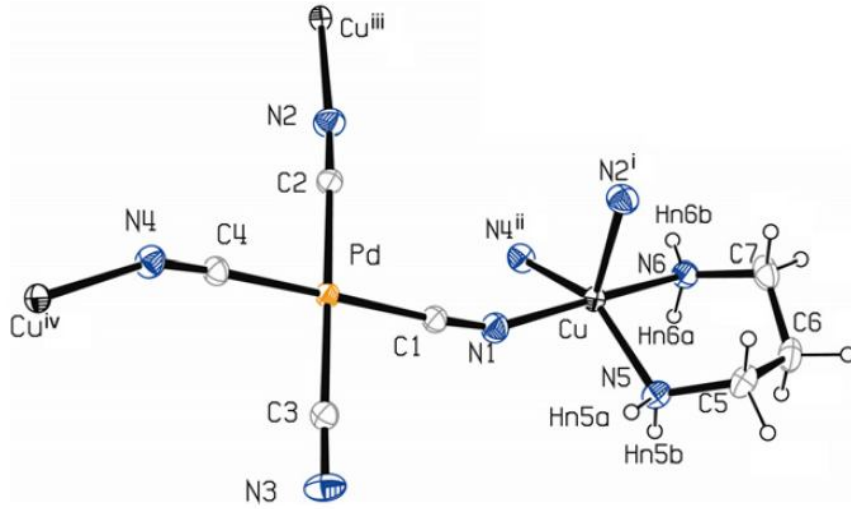
$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$  kompleksinin molekül yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Bu yapıda bakır(II) iyonları ekvatorial düzlemde etilendiamin ligantının dört azotu ile aksenal durumda olan köprülü siyano gruplarının iki azotu ile toplamda altı koordineli bir kompleks oluşturmuştur. Platin(II) iyonları ise, dört siyano grubunun azotu ile çevrelenmiş kare düzlemsel bir geometriye sahiptir. Tetrasiyanoplatinat(II) iyonuna bağlı siyano grubunun iki azotu bakır(II) iyonları ile koordine olur.



**Şekil 2.7.**  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (en = etilendiamin) kompleksinin moleküler yapısı

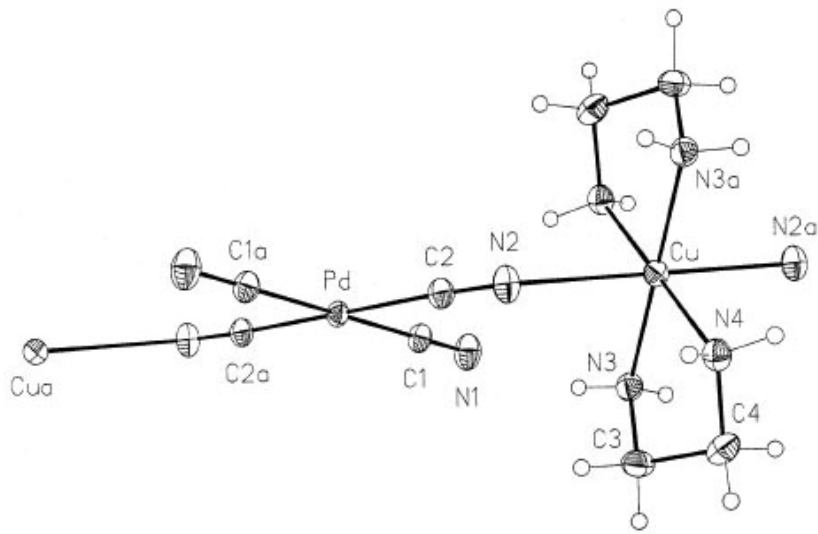
(Potocnák et al., 2006).

Şekil 2.8’de  $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$  (pn=1,3-diaminopropan) polimerik kompleksinin moleküler yapısı gösterilmiştir. Bu komplekste  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonu bozulmuş kare düzlem geometriye sahip olup bakır(II) atomları beş azot atomu ile çevrilidir.



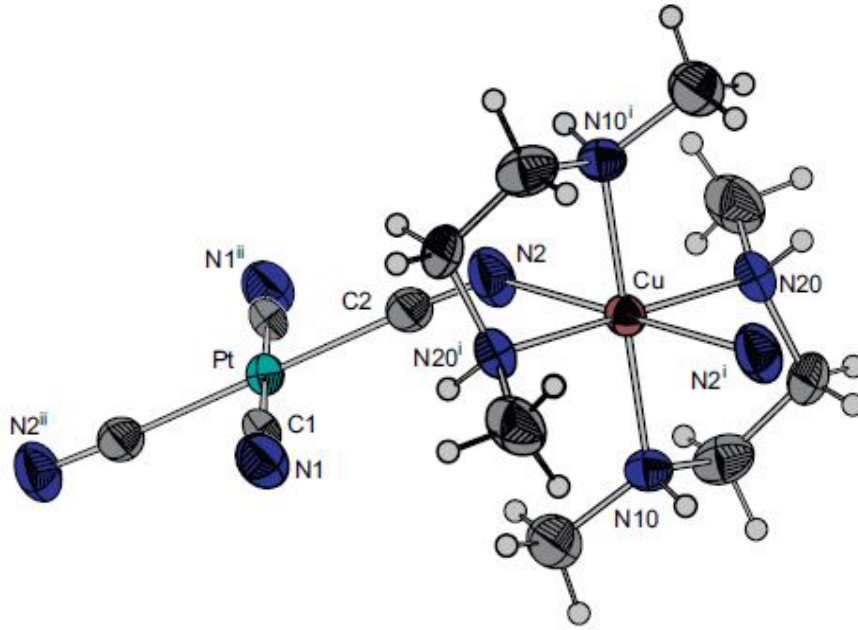
**Şekil 2.8.**  $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$  ( $\text{pn} = 1,3\text{-diaminopropan}$ ) kompleksinin moleküler yapısı (Legendre et al., 2008).

$[\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{-NC-Ni}(\text{CN})_2\text{-CN-}]_n$  zincirleri hidrojen bağlarıyla oluşturulan iki boyutlu polimerik yapıya sahiptir.  $[\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 2.9’da verilmiştir. Komplekste paramanyetik Cu(II) atomları manyetik özellik göstermeyen  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonları ile kovalent bağlanarak zincir yapıyı oluşturur. Kristalin yapısı 2,2-TT zincir yapıdadır.



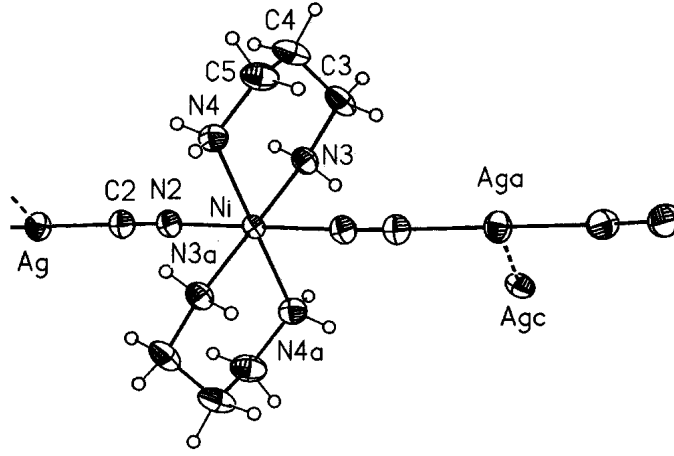
**Şekil 2.9.**  $[\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  ( $\text{bmen} = \text{N,N'-dimetil-1,2-diaminoetan}$ ) kompleksinin moleküler yapısı (Hanko et al., 2007).

[Cu(bmen)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>] kompleksinin moleküler yapısı, terslenme merkezinde olan bakır(II) atomları ile platin(II) iyonlarından meydana gelmiştir. Bakır(II) atomuna ekvatorial düzlemdeki bmen ligantının dört azot atomu ile farklı eksenlerdeki iki siyano grubunun iki azotu ile altı koordineli bir yapı sergilemiştir (Şekil 2.10).



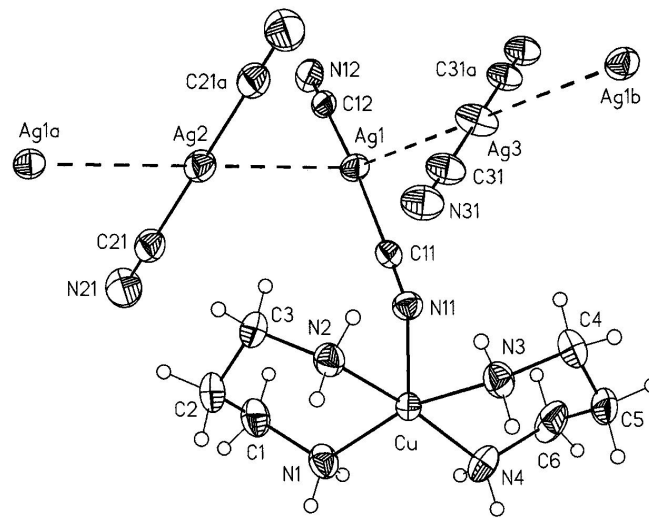
**Şekil 2.10.** [Cu(bmen)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>] (bmen = N,N'-dimetiletilediamin) kompleksinin moleküler yapısı (Potocnák et al., 2009).

[Ni(tn)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] kompleksi, bir nikel(II) ve iki gümüş atomlarının köprülenmiş siyano gruplarına bağlanmasıyla oluşan üç çekirdekli bir yapıdadır. Nikel(II) atomları, ekvatorial düzleme yerleşmiş şelat yapıcı özellik gösteren tn moleküllerinin iki azot atomuna ve eksensel konumlara yerleşmiş iki disiyanoargentat ile bozulmuş sekiz yüzlü bir geometri meydana getirir. Bu yapı Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



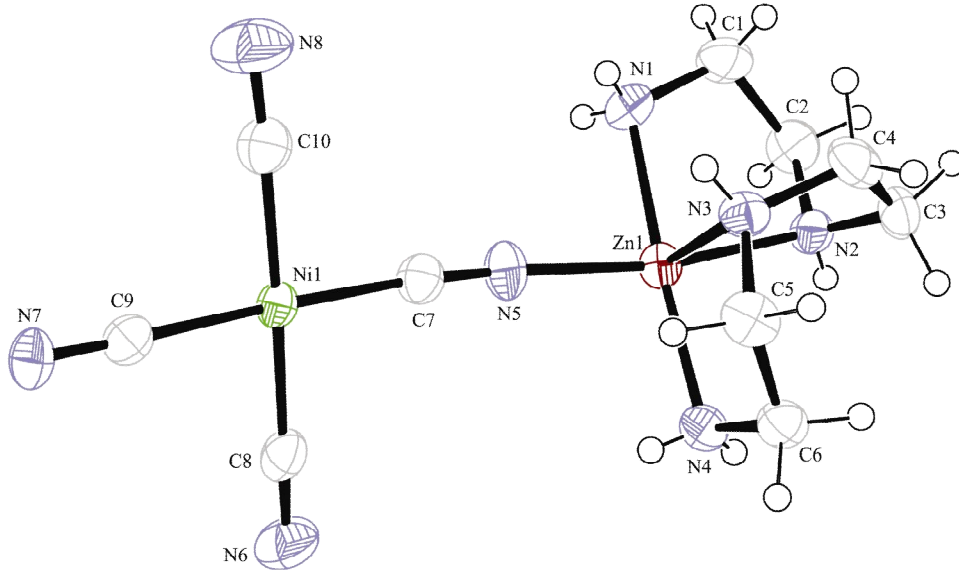
**Şekil 2.11.**  $[\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ( $\text{tn} = 1,3\text{-diaminopropan}$ ) kompleksinin moleküler yapısı (Cernak et al., 2000).

Şekil 2.12’de bir başka örnek olarak  $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  kompleksinin moleküler yapısı verilmiştir.  $[\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  kompleksinin moleküler yapısı ile karşılaştırıldığında,  $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  kompleksinde disiyanoargentat anyonlarının sadece bir tanesinin yapıya koordine olduğu görülür. Genel yapısı dikkatli incelendiğinde  $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  kompleksi  $[(\text{tn})_2\text{Cu}-\mu\text{-NC-Ag-CN}]^+$  kationu ile iki  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  anyonlarından oluştuğu anlaşılır.



**Şekil 2.12.**  $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ( $\text{tn} = 1,3\text{-diaminopropan}$ ) kompleksinin moleküler yapısı (Cernak et al., 2000).

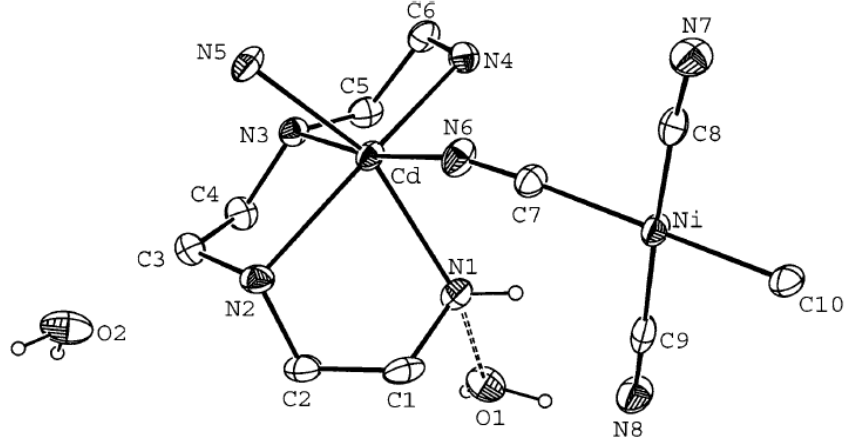
$[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$  kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.13'te gösterilmiştir. Çinko(II) iyonu bozulmuş sekiz yüzlü tek boyutlu polimerik bir komplekstir. Komplekste siyano gruplarından ikisi *trans* durumda köprü yapıda iken diğer ikisi uç karbon bağ tipindedir.



**Şekil 2.13.**  $[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$  (teta = trietilentetraamin) kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2009 c).

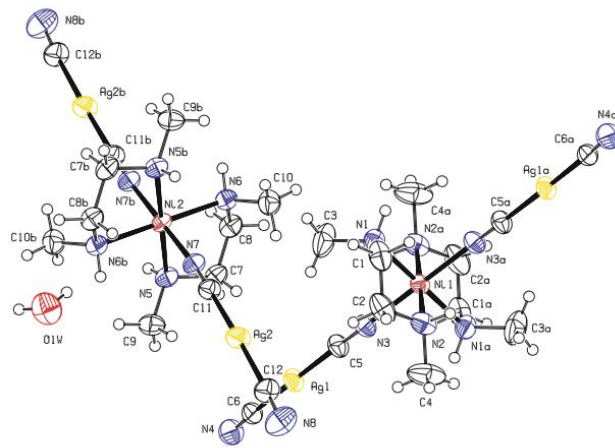
$[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin moleküler yapısına bakıldığında, kadmiyum(II) merkez atomu, etrafındaki koordinasyon geometrisi yüksek derecede bozulmuş sekiz yüzlü bir yapıya sahiptir (Şekil 2.14). Komplekste, asimetrik birimlerin koordine olmamış iki su molekülünü içerdiği görülür ve tetrasiyanonikelat(II) iyonlarının siyano köprülü zincirleri kadmiyum(II) atomlarına bağlanırken, nikel(II) atomları dört siyano ligandı ile kare düzlem geometri oluşturur.





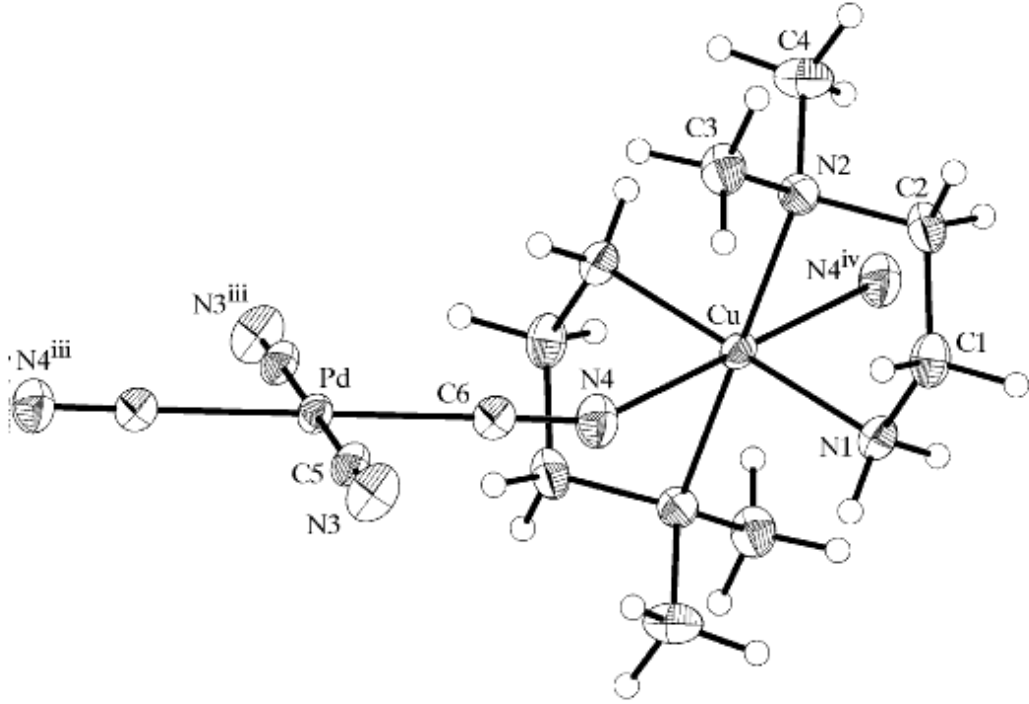
**Şekil 2.14.**  $[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (teta = trietilentetraamin) kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2008).

Şekil 2.15’de verilen  $[\text{Ni}(\text{dmen})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin moleküler yapısında ise  $[\text{Ni}(\text{dmen})_2]^{2+}$  kationları ile  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  anyonlarının bağlandığı görülür. Terslenme merkezine yerleşmiş nikel(II) iyonları, N,N'-dimetiletildiamin ligantının dört azot atomu ve koordinasyon küresini tamamlayan siyano azotları ile bozulmuş sekiz yüzlü bir yapı oluşturur. Kompleksin kristal yapısı 2,2-TC zincir yapısına sahiptir.



**Şekil 2.15.**  $[\text{Ni}(\text{dmen})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (dmen =N,N'-dimetiletildiamin) kompleksinin moleküler yapısı (Ahmad et al., 2007).

2,2-TT zincir tipine sahip  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  kompleksi, trans durumdaki kation ve anyonlardan oluşan köprülü siyano grupları üzerinden, paramanyetik  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2]^{2+}$  kationları ile diyamanyetik  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonlarının birleşmesiyle oluşur (Şekil 2.16).

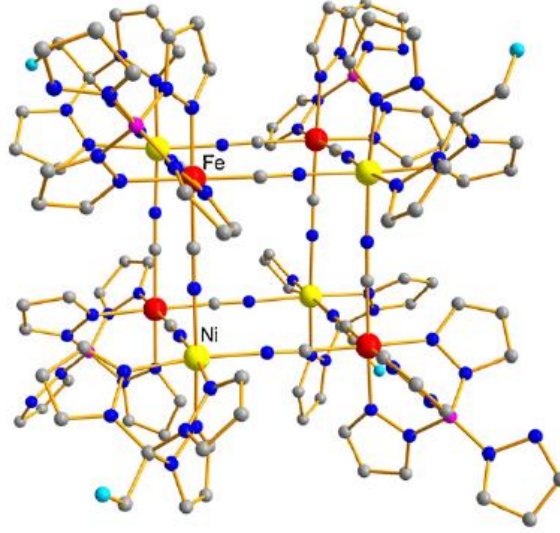


**Şekil 2.16.**  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (dmen = N,N-dimetiletilediamin) kompleksinin moleküler yapısı (Kuchar et al., 2004).

Supramoleküler siyano yapılar sınıfına küre benzeri yapıları da dahil etmek mümkündür. Köprü ligantlar arasında siyano yapıları ligantlar kullanılarak üç boyutlu yapılar elde edilebilir (Niu et al., 2004). Bu yapıların bazı örnekleri Şekil 2.17-2.22’ de gösterilmiştir.

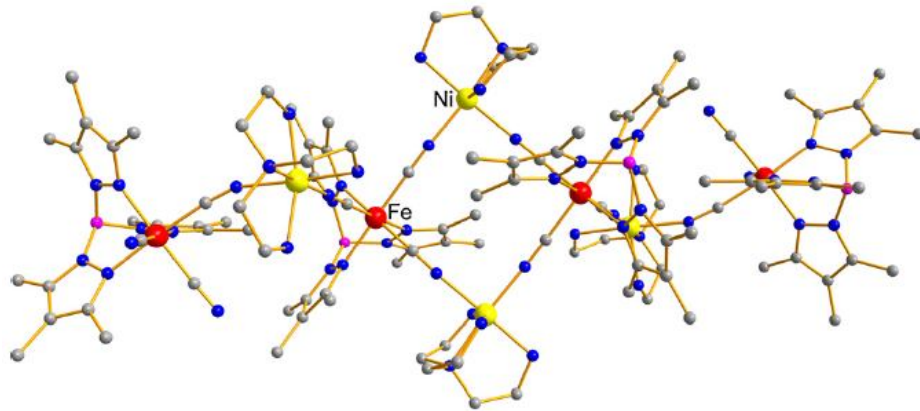
İlk siyano köprülü sekiz çekirdekli kutu benzeri  $fac\text{-}[\text{LFe}(\text{CN})_3]^-$  tabanlı  $[(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_4[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}]_4[\text{OTF}]_4 \cdot 10\text{DMF} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (L = 2,2,2-tris(pirazolil)etanol), kompleksi Li ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Li et al., 2006). Kristalografik veriler kompleksin tetragonal yapıda  $I4_1/acd$  uzay grubunda olduğunu göstermiştir.

Fe(III) ve Ni(II) atomları siyano grupları vasıtasıyla Fe-( $\mu$ -CN)-Ni zincirlerini oluşturur ve bu metaller bozuk moleküler kutunun köşelerinde yer alır (Şekil 2.17).



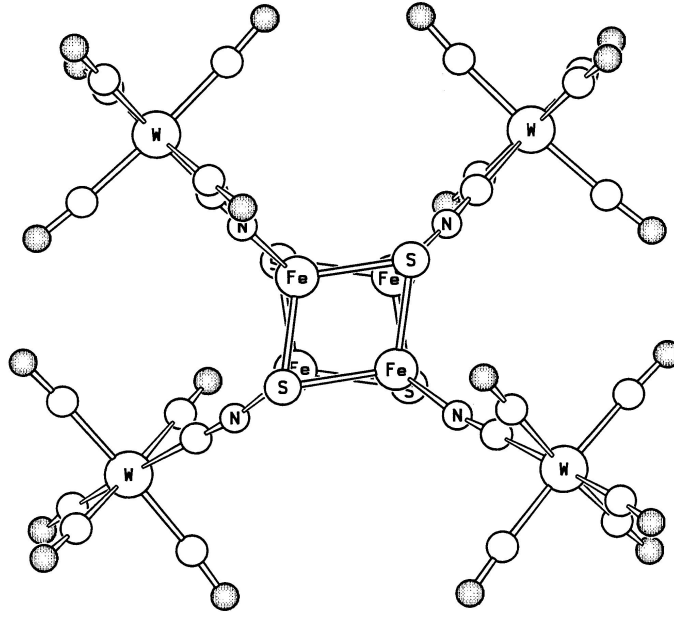
**Şekil 2.17.**  $[(pzTp)Fe^{III}(CN)_3]_4[Ni^{II}L]_4[OTf]_4 \cdot 10DMF \cdot Et_2O$  (L = 2,2,2 - tris (pirazolil)etanol) kompleksinin moleküler yapısı (Li et al., 2006).

Sekiz atomlu  $[(Tp^{*Me})_4Fe^{III}(CN)_3]_4[Ni^{II}(tren)_4]_4(ClO_4)_4 \cdot 7H_2O \cdot 4MeCN$  kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.18’ de gösterilmiştir. Düşük simetrikli dörtlü katyonik sekiz yüzlü  $[(Tp^{*Me})_4Fe^{III}(CN)_3]_4[Ni^{II}(tren)_4]_4(ClO_4)_4 \cdot 7H_2O \cdot 4MeCN$  kompleksi triklinik yapıdadır ve uzay grubu P-1’ dir. Siyano ligantlarının köprülenmesi ile oluşan çok çekirdekli komplekste Fe(III) ve Ni(II) atomları kompleksin merkezinde yer alır.



**Şekil 2.18.**  $[(Tp^{*Me})_4Fe^{III}(CN)_3]_4[Ni^{II}(tren)_4]_4(ClO_4)_4 \cdot 7H_2O$  kompleksinin moleküler yapısı (Zhang et al., 2010 a).

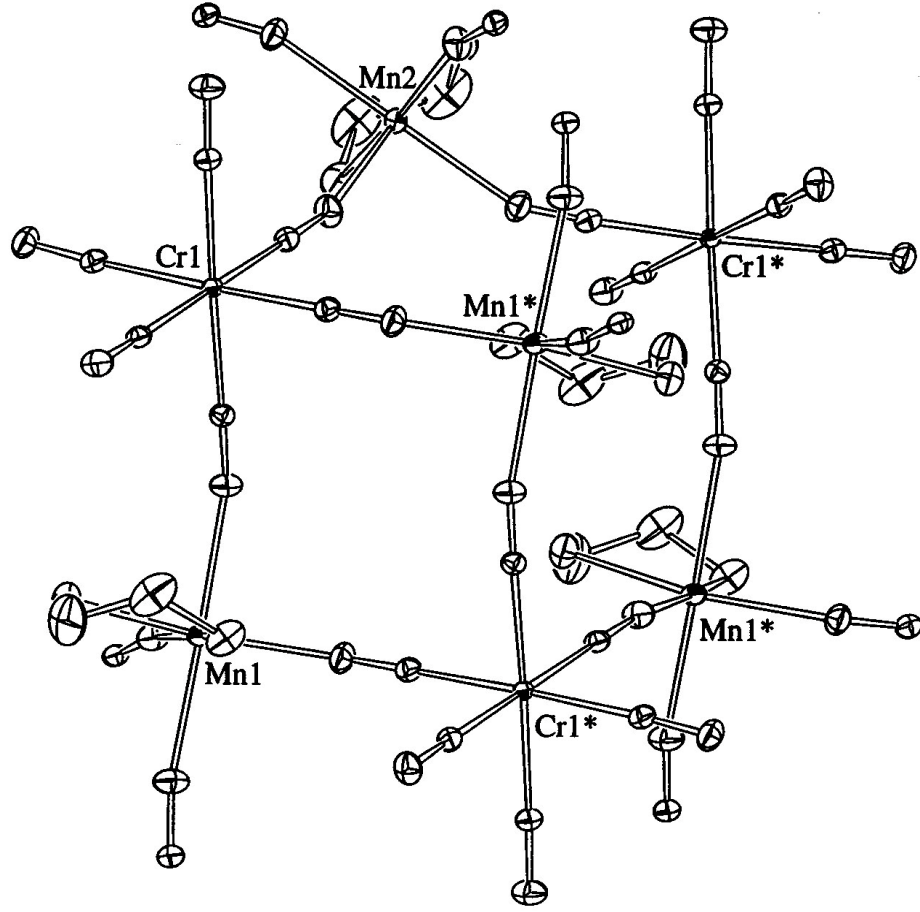
$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\{\text{NC}-\text{W}(\text{CO})_5\}_4]$  kompleksi Şekil 2.19’da gösterilmiştir.  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  molekülleri merkezde yüz yüze gelerek,  $\text{W}(\text{CO})_5$  molekülleri ise siyano grubu ile köprülenerek kompleksin moleküler yapısını oluşturmuştur.  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  moleküllerinin yapısı bozuk küp şeklindedir ve demir atomları yaklaşık olarak tetrahedral açıdır. Siyano ligantları azot atomları ile zayıf  $\text{M}-\text{NC}\cdots\pi$  bağları ile köprülenmiştir.



**Şekil 2.19.**  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\{\text{NC}-\text{W}(\text{CO})_5\}_4]$  kompleksinin moleküler yapısı

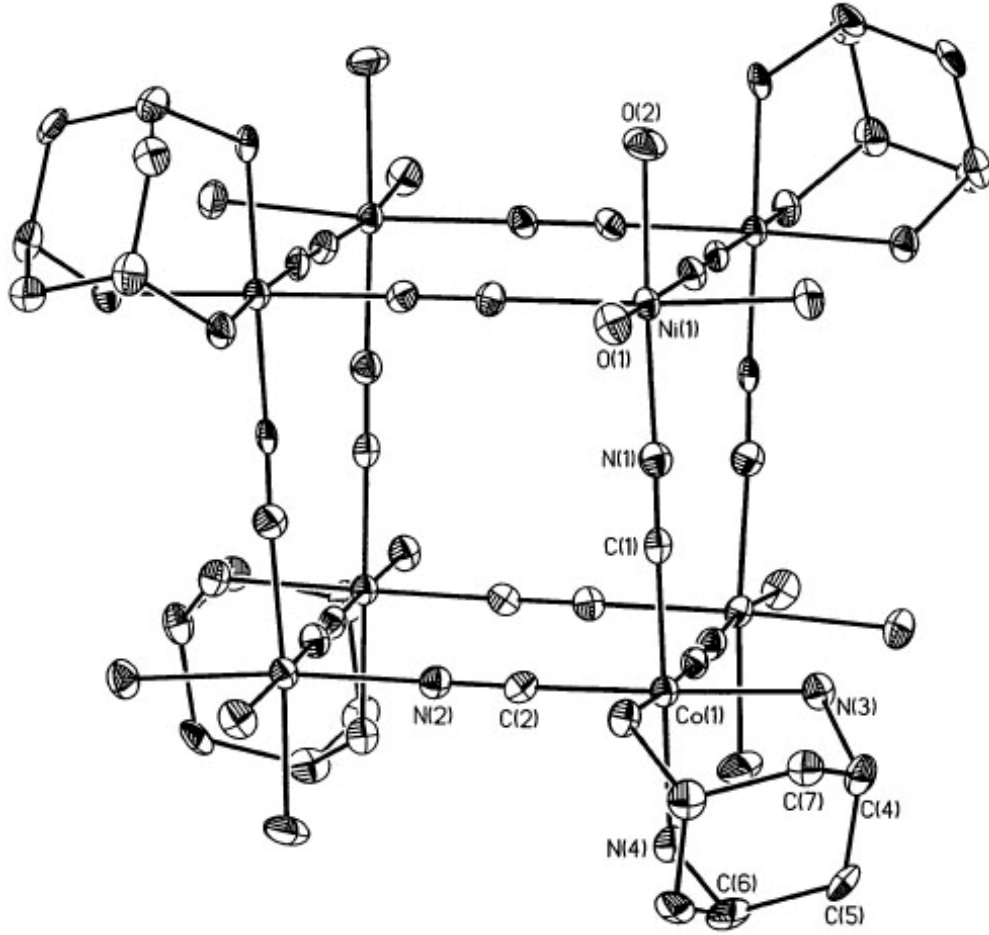
(Zhu et al, 1998).

Çift metalli  $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin sekiz yüzlü geometriye sahip moleküler yapısı Şekil 2.20’de gösterilmiştir.  $[\text{Mn}(\text{en})]^{2+}$  anyonu ile  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  katyonlarından oluşan kompleks üç boyutlu bir yapıdadır. Mangan atomları ile şelat durumdaki etilendiamin ligantı, komşu  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  iyonlarının siyano grupları ile sekiz yüzlü yapıyı oluşturur.



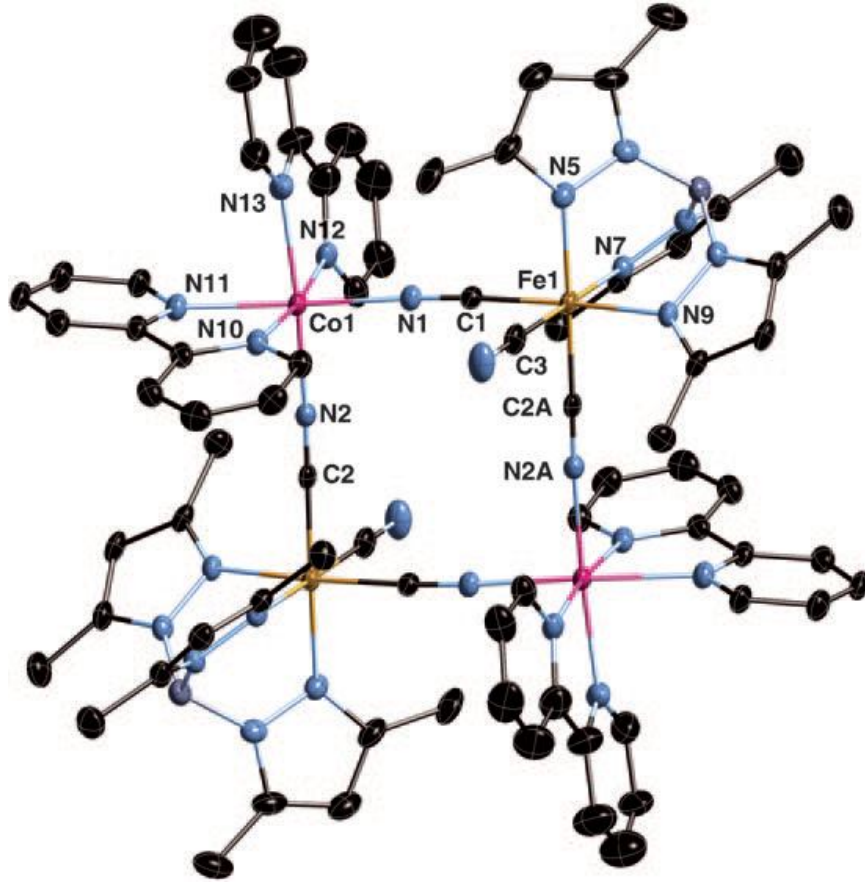
**Şekil 2.20.**  $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (en = etilendiamin) kompleksinin moleküler yapısı (Ohba and Okawa, 2000).

Sekiz metal iyonunun siyano gruplarıyla bağlanması sonucu oluşan  $[(\text{tach})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Ni}_4\text{Co}_4(\text{CN})_{12}]^{8+}$  kompleksinde kobalt ve nikel atomları kompleksin köşelerindedir (Şekil 2.21).  $[(\text{tach})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Ni}_4\text{Co}_4(\text{CN})_{12}]^{8+}$  kompleksi  $P43m$  uzay grubundadır.



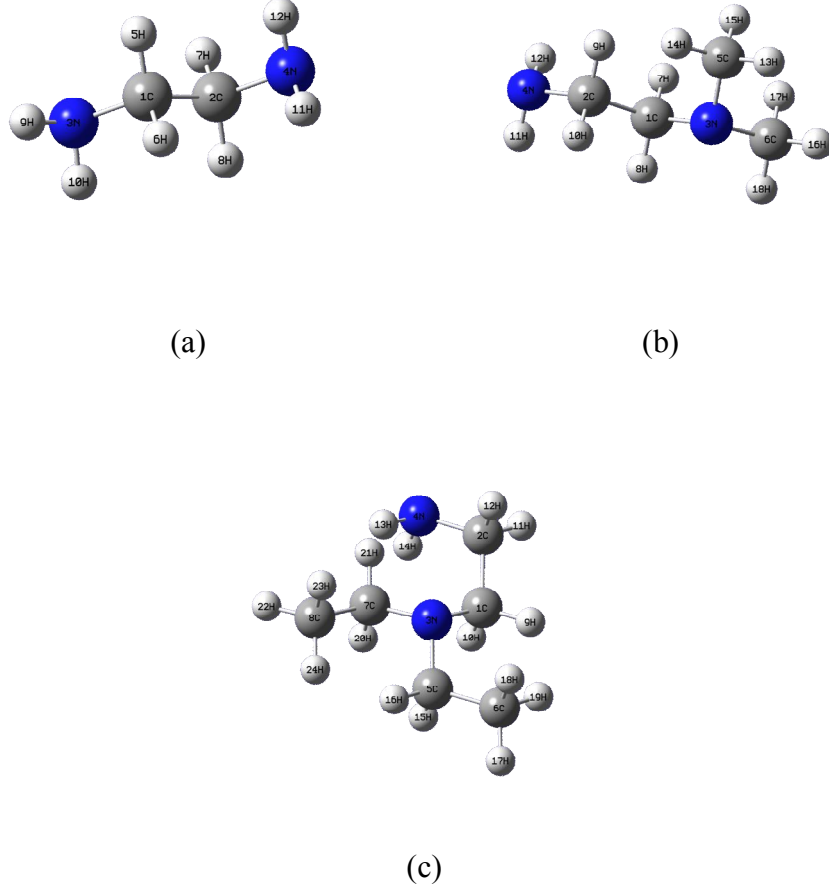
**Şekil 2.21.**  $[(tach)_4(H_2O)_{12}Ni_4Co_4(CN)_{12}]^{8+}$  (tach= 1,3,5-triaminocyclohexane) kompleksinin moleküler yapısı (Yang et al, 2003).

Komşu demir ve kobalt atomlarının köşelerde olduğu ve siyano grubu ile köprülenerek oluşan  $[\{(Tp^*)Fe^{III}(CN)_3\}^{2-} \{Co^{II}(bpy)_2\}_2][OTf]_2 \cdot 4DMF \cdot 2H_2O$  kompleksi P1 uzay grubundadır. Bozuk küp yapısındaki bu komplekste, kobalt iyonları  $\{Fe(\mu-CN)Co\}$  çiftinden gelen siyano grupları ile koordinasyonunu tamamlamıştır. Kompleksin yapısında bulunan her bir demir atomu köprü ve uç siyano gruplarına sahiptir (Şekil 2.22).



**Şekil 2.22.**  $[\{(Tp^*)Fe^{III}(CN)_3\}^{2-} \{Co^{II}(bpy)_2\}_2][OTf]_2 \cdot 4DMF \cdot 2H_2O$  (bpy=bipiridin) kompleksinin moleküler yapısı (Zhang et al, 2010 b).

Bu çalışmada, siyano köprülü komplekslerin sentezinde elektron verici atomu azot olan N,N-dimetiletildiamin (*dmen*) ( $C_4H_{12}N_2$ ) ve N,N-dietiletildiamin (*deten*) ( $C_6H_{16}N_2$ ) ligantları kullanılmıştır. Bu ligantların moleküler yapıları Şekil 2.23'de gösterilmiştir. *dmen* ligantının yapısında iki verici azot atomu ve azot atomlarına bağlı iki metil ve bir etil grubu ile bir amin grubu bulunur. Bu yüzden *dmen* ligantı çift dişli ligant olarak davranır. *deten* ligantının yapısında bulunan azot atomuna iki etil grubu bağlıdır ve bu etil gruplarına da birer metil grubu bağlanmıştır. Diğer verici azot atomu ise amin grubuna dahildir ve bu amin grubuna bağlı bir etil grubu, bu etil grubu da başka bir etil grubuna bağlıdır.



**Şekil 2.23.** Etilendiamin ve türevlerinin açık yapıları: (a) etilendiamin, (b) N,N-dimetiletilendiamin (c) N,N-dietiletilendiamin.

Kullanılan ligantlar koordinasyon kimyasında çok kullanılan etilendiamin bileşiğinin bir türevidir. Etilendiamin ve türevleri koordinasyon kimyasında, yapısında azot içeren ligantlar arasında en sık kullanılanlardan biridir. Etilendiamin organik asitler ile şiddetle tepkimeye girer, suda çözünen tuzları oluşturur. Etilendiamin ve türevleri bazik özelliği, yüzey aktivite göstermeleri ve reaktivitelerinin eşsiz kombinasyonları nedeniyle çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Aynı zamanda ağırlıklı olarak fonksiyonel ürünlerin üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, yağ ve yakıt katkılamada, asfalt katkı ve emülsiyonlar (birbiri içinde karışmayan sıvılar), petrol üretim ve rafineri, selüloz ve kağıt için katkı maddesi, çamaşır suyu veya beyazlatıcı aktivatörler, metal cevherini işlemede, tekstilde ve poliamit reçineler olarak



ve daha bir çok alanda kullanılırlar. Poliamit reçineler ise deri, kağıt, plastik ve metal için sıcak-eriyik, basınç duyarlı ve ısı mühür yapıştırıcılar olarak kullanılmaktadır (Cotton et al., 1999).

Yapılan literatür araştırması sonucunda bugüne kadar N,N-dietiletilendiamin (*deten*) ligantı kullanılarak hazırlanmış tetraşyanonikelat(II) ve tetraşyanopaladat(II) kompleksleri ile ilgili herhangi bir spektroskopik ve kristalografik çalışmaya rastlanmamıştır. N,N-dimetiletilendiamin (*dmen*) ligantı ve Cu(II) metali kullanılarak tetraşyanonikelat(II) ve tetraşyanopaladat(II) kompleksleri elde edilmiş (J. Kuchar et al., 2003, J. Kuchar et al., 2004) ancak Cd(II) ve Zn(II) iyonları ile elde edilmiş tetraşyanonikelat(II) ve tetraşyanopaladat(II) kompleksleri ile ilgili spektroskopik ve kristalografik çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile  $[ML_2M'(CN)_4]$  (M = Zn(II) veya Cd(II); M' = Ni(II) veya Pd(II); L = N,N-dietiletilendiamin),  $[M_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$  (M=Zn(II) veya Cd(II)) ve  $[ML_2M'(CN)_4]$  (M = Cu(II), Zn(II) veya Cd(II); M' = Ni(II) veya Pd(II); L = N,N-dimetiletilendiamin) formülleriyle verilen siyano köprülü kompleksler sentezlenmiş ve yapıları titreşim (kırmızı altı ve Raman) spektroskopisi, X-ışını kırınımı tekniği, termal (TG, DTG ve DTA) ve element analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Materyal

Elde edilen komplekslerin sentezinde, KCN (% 96, Sigma - Aldrich), NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (% 97, Riedel-de Haen), PdCl<sub>2</sub>, (% 99, Aldrich), CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (% 99, Merck), ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (% 98, Merck), CdCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (% 98, Merck), N,N-dimetiletilediamin (*dmen*) (% 98, Fluka) ve N,N-dietiletilediamin (*deten*) (% 99, Sigma - Aldrich) ligantları ve çözücü olarak saf su, etanol (Riedel-de Haen) ve metanol (Riedel-de Haen) kullanılmıştır.

#### 3.2. Metot

- Komplekslerin element analizleri TÜBİTAK Ankara Test ve Araştırma Laboratuvarında (ATAL) bulunan *Leco CHNS-932 Analyzer* cihazı ile alınmıştır.
- Komplekslerin kırmızı altı spektrumları için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü, Moleküler Sentezleme ve FT-IR Spektroskopi Araştırma Laboratuvarında bulunan *Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi* kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin kırmızı altı spektrumları KBr disk basma tekniği ile 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında 2 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte alınmıştır.
- Komplekslerin Raman spektrumlarının alınmasında Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvarında bulunan *Brucker Senterra Dispersive Raman Mikroskobu* kullanılmıştır. Spektrumlar, cihazın çözünürlüğüne ve komplekslerin renklerine bağlı olarak 4400 - 100 cm<sup>-1</sup> ve 3200 - 60 cm<sup>-1</sup> aralığında 785 nm veya 532 nm dalga boyundaki lazer kaynağı kullanılarak kaydedilmiştir.

- Sentezlenen komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır.  $[Cd(detn)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (6) kompleksinin X-ışınları analizi Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde bulunan *Bruker SMART APEX II* tek kristal difraktometresi ile, diğer komplekslerin analizleri ise Ondokuz Mayıs Üniversitesinde bulunan *Stoe IPDS-II difraktometresi* kullanılarak yapılmıştır. Difraktometrede ışın kaynağı olarak  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) ışınması seçilmiştir. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELXS97 ve SIR 97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 programları kullanılmıştır. Moleküler grafikler ise Ortep ve Mercury grafik programları kullanılarak elde edilmiştir. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözülmüş ve  $F^2$ 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yönetimi ile arıtılmıştır (Sheldrick 1997; Burnett and Johnson 1996; Farrugia, 1997; Altomare et al., 1999).
- Komplekslerin termal analiz verileri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan *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.

Referans : Sinterleşmiş  $\alpha-Al_2O_3$

Isıtma hızı : 10 °C / dak

Kroze : Platin

Atmosfer : Durgun hava

Numune Miktarı : 9 – 12 mg

Sıcaklık aralığı : 30 – 1000 °C

### 3.3. Komplekslerin Sentezi

Bu çalışmada, formülleri  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (1),  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (2),  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (3),  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (4),  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (5),  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (6),  $[\text{Zn}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (7) ve  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (8) olan siyano köprülü polimerik kompleksler üç aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada,  $\text{K}_2[\text{M}'(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}'=\text{Ni}(\text{II})$  ya da  $\text{Pd}(\text{II})$ ) kompleksleri sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise  $[\text{MM}'(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}'=\text{Ni}(\text{II})$  ya da  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  ya da  $\text{Cd}(\text{II})$ ) ve son aşamada da  $[\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4]$  ( $\text{M}'=\text{Ni}(\text{II})$  ya da  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  ya da  $\text{Cd}(\text{II})$ ) ile  $[\text{M}_4\text{L}_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  ( $\text{M}=\text{Zn}(\text{II})$  ya da  $\text{Cd}(\text{II})$ ) kompleksleri sentezlenmiştir.

#### 3.3.1. $\text{K}_2[\text{M}'(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}'=\text{Ni}(\text{II})$ ya da $\text{Pd}(\text{II})$ ) komplekslerinin sentezi

1 mmol  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,237 g) ve 1 mmol  $\text{PdCl}_2$  (0,177 g) ayrı ayrı 100 mL saf su içinde çözülmüştür. 100 mL saf suda çözülen 4 mmol KCN (0,260 g)  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,237 g) çözeltilisine, 4 mmol KCN (0,260 g)  $\text{PdCl}_2$  (0,177 g) çözeltilisine damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 50 °C'de 3 saat karıştırılmıştır. Berrak ve sarı hale gelen  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ve berrak ve renksiz hale gelen  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi bir behere süzildükten sonra çözelti saat camlarına alınarak kristallendirilmeye bırakılmıştır. Oda sıcaklığında birkaç gün bekletildikten sonra turuncu renkli  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve beyaz renkli  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristalleri elde edilmiştir.

#### 3.3.2. $[\text{MM}'(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$ , $\text{Zn}(\text{II})$ ve $\text{Cd}(\text{II})$ , ( $\text{M}'=\text{Ni}(\text{II})$ ya da $\text{Pd}(\text{II})$ ) komplekslerinin sentezi

1 mmol  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (0,258 g) kompleksi ile 1 mmol  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (0,306 g) kompleksi saf suda çözünerek ayrı ayrı manyetik karıştırıcılar ile 4-5 dakika karıştırılmıştır. Ayrı ayrı hazırlanan 1 mmol  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,237 g),  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,170 g),  $\text{ZnCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,244 g),  $\text{CdCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,255 g) tuzlarının sulu çözeltileri,  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  çözeltilerine; 1 mmol  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,170 g),  $\text{ZnCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,244 g) ve  $\text{CdCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,255 g) tuzlarının sulu çözeltileri ise  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  çözeltilerine

damla damla ilave edilmiştir. Çözeltiler manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler süzüldü ve süzgeç kâğıdının üzerinde kalan çökelek kurutulmuştur.

### 3.3.3. Karışık ligantlı komplekslerin sentezi

Elde edilen toz halindeki 1 mmol  $[\text{CuNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,244 g),  $[\text{ZnNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,246 g),  $[\text{CdNi}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,340 g), 1 mmol  $[\text{CuPd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,292 g),  $[\text{ZnPd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,293 g),  $[\text{CdPd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,340 g) kompleksleri saf suda beş dakika karıştırıldıktan sonra 10 mL etil alkolde çözülen 4 mmol *dmen* (0,352 g) ligantı ile 4 mmol *deten* (0,464 g) ligantı çözeltilere damla damla ilave edilmiştir. 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakılmıştır. Son olarak  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**1**),  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**),  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**),  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**4**),  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**5**),  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**6**),  $[\text{Zn}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**7**) ve  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**8**) kompleksleri tek kristaller olarak elde edilmiştir.

### 3.4. Element Analiz

Elde edilen komplekslerin molekül ağırlıkları, karbon, hidrojen ve azot yüzdeleri, element analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir. Element analiz sonuçlarının X-ışınları kırınımı tekniği ve termal analiz yöntemleriyle elde edilen analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında hesaplanan metal:ligant oranlarının birbiriyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

**Çizelge 3.1.** Komplekslerin element analiz sonuçları

<b>Kompleksler</b>	<b>M<sub>A</sub> (g/mol)</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>	<b>Renk</b>
[Cu(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	402,61	35,24 (35,80)	5,93 (6,01)	27,26 (27,83)	Mavi
[Zn <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] <sub>n</sub>	1617,82	35,11 (35,64)	5,96 (5,98)	27,17 (27,70)	Mor
[Cd <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ] <sub>n</sub>	1805,91	31,74 (31,92)	5,37 (5,36)	24,31 (24,90)	Sarı
[Cu(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	450,34	31,93 (32,00)	5,28 (5,37)	24,85 (24,88)	Mavi
[Zn(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	452,18	31,49 (31,87)	5,28 (5,35)	24,42 (24,78)	Renksiz
[Cd(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	507,58	37,84 (37,86)	6,31 (6,35)	22,09 (22,08)	Sarı
[Zn(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	508,29	37,17 (37,81)	6,21 (6,35)	21,57 (22,04)	Renksiz
[Cd(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(μ-CN) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	555,31	34,52 (34,61)	5,75 (5,81)	20,13 (20,18)	Renksiz

\* Hesaplanan değerler parantez içinde verildi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

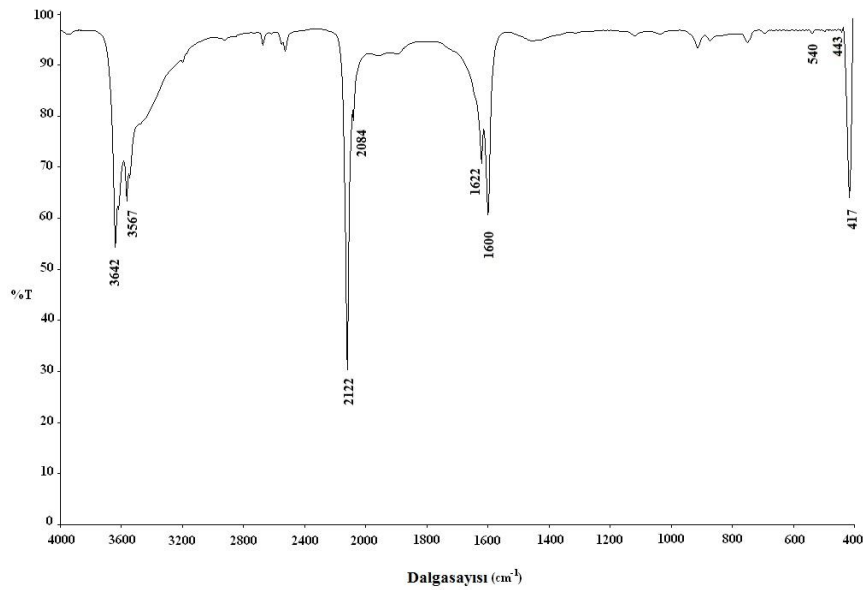
### 4.1. Titreşim (kırmızı-altı ve Raman) Analizleri

Elde edilen çok çekirdekli siyano köprülü polimerik komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumları göz önüne alınarak bu yapılara ait karakteristik bandlar belirlenmiştir. Ayrıca sentezlerde giriş maddesi olarak kullanılan  $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$  ve  $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$  kompleksleri ile serbest N,N-dimetiletildiamin (*dmen*) ve N,N-dietiletildiamin (*deten*) ligantlarının spektrumları karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır.

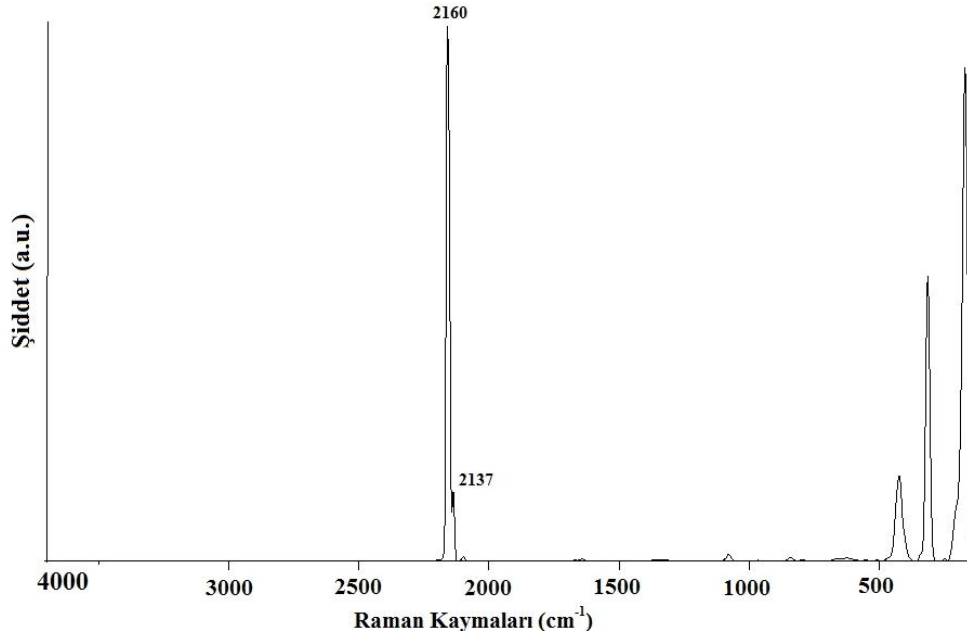
#### 4.1.1. $[M'(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni(II) veya Pd(II)) anyonlarının tabaka yapısı titreşimlerinin belirlenmesi

##### 4.1.1.1 $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ titreşimleri

Hazırlanan komplekslerin tabaka yapısını oluşturan yapılardan biri olan  $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$  kompleksine ait titreşim (kırmızı-altı ve Raman) spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1.  $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$  kompleksinin kırmızı altı spektrumu.



**Şekil 4.2.**  $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$  kompleksinin Raman spektrumu.

Elde edilen komplekslerdeki  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  grubuna ait titreşim bandlarının işaretlemeleri, katı haldeki  $Na_2[Ni(CN)_4]$  tuzunun  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  iyonu (McCullough et al., 1960) ve  $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$  bileşiğinin  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  iyonu kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 4.1). Bu yapılar ile ilgili teorik hesaplamaların deneysel verilerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Vitoria et al, 2002).

**Çizelge 4.1.** Komplekslerdeki  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  tabaka yapısı titreşim dalga sayıları ( $cm^{-1}$ )

İşaretlemeler <sup>a</sup>	$K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$	1	2	3	6
$A_{1g}, \nu(CN)$	(2160) vs	(2195) w	(2164) vs	(2161) vs	(2179) m
$B_{1g}, \nu(CN)$	(2137) m	(2142) vs	(2142) s	(2141) s	(2146) vs
$E_u, \nu(CN)$	2122 vs	2174 m, 2160 s, 2129 s, 2115 vs	2157 s, 2130 vs	2150 s, 2130 vs	2156 vs, 2132 s
$\nu(^{13}CN)$	2084 m	2090 w	2085 w	2084 w	2089 sh
$E_u, \nu(NiC)$	540 w	551 m	531 m	542 vw	565 m
$A_{2u}, \pi(NiCN)$	443 w	441 w	446 sh	448 m	444 sh
$E_u, \delta(NiCN)$	417 s	413 s	417 s	413 s	433 s

\*Kısaltmalar:  $\nu$ , gerilme;  $\pi$ , düzlem dışı açılı bükülmesi;  $\delta$ , düzlem içi açılı bükülme; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz;  $\nu$ , çok

<sup>a</sup>(McCullough et al., 1960)

Raman bandları parantez içinde verilmiştir.



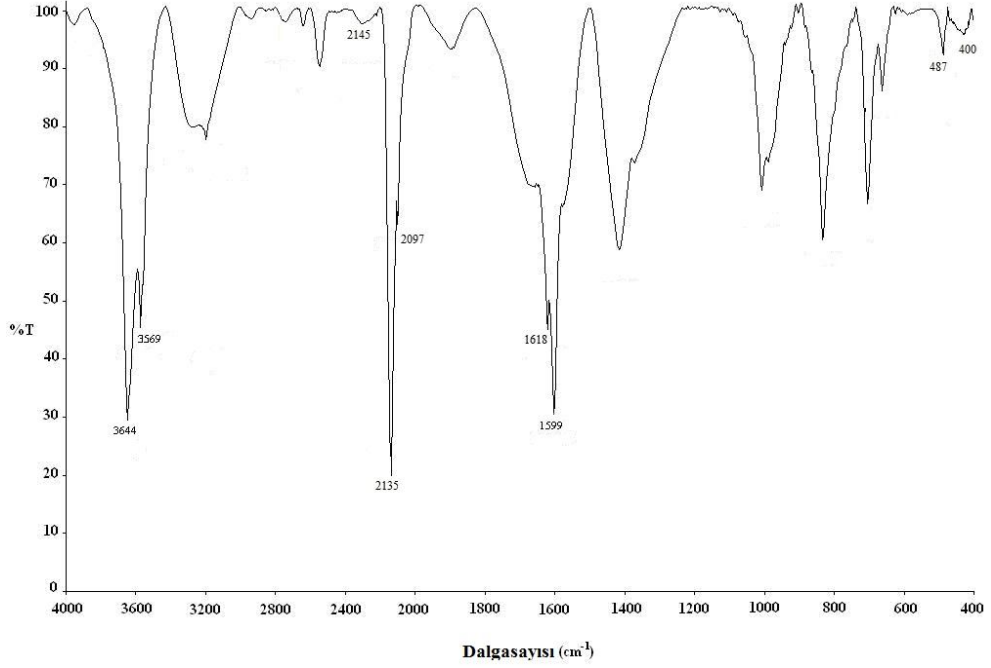
Tuzlardaki  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonları  $\text{K}^+$  (ya da  $\text{Na}^+$ ) kationları ile bağılı olmadığından,  $D_{4h}$  simetrisinde izole birimler olarak düşünülebilirler.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonları izole birimler olarak düşünüldüğünden  $\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}$  etkileşmesi sonucunda titreşim frekanslarında metale bağılı kaymalar gözlenir.

Siyano komplekslerinde en karakteristik band, köprü oluşumuna neden olan siyano grubuna ait titreşim bandıdır.  $2200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki  $\nu(\text{CN})$  titreşim bandı şiddetli ve keskin olduğundan dolayı spektrumda kolayca belirlenebilir. Serbest siyano ligantının  $\nu(\text{CN})$  titreşimi  $2080 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir (Nakamoto, 2009). Komplekslerin titreşim spektrumlarından  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bantlarının frekans değerlerindeki kaymalar incelenerek, siyano gruplarının köprü ya da uç ligant olarak davrandığı söylenebilir. Komplekslerde siyano grubu hem  $\text{M}'-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$  tipinde köprü hem de  $\text{M}'-\text{C}\equiv\text{N}$  tipinde uç konumda bulunuyorsa  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bandında yarılmalar gözlenebilir. Komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumlarında bir IR aktif ( $E_u$  modu) ve iki Raman aktif ( $A_{1g}$  ve  $B_{1g}$  modları) siyano gerilme titreşimleri genellikle  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonu etrafında kare düzlem çevre olduğunu gösterir (Davies and Dempster, 1974; Suzuki et al., 1973).  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kırmızı altı spektrumunda  $E_u$  simetrik  $\nu(\text{CN})$  titreşim bandı  $2122 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken, Raman aktif  $\nu(\text{CN})$  titreşiminden ileri gelen  $A_{1g}$  ve  $B_{1g}$  simetrisine sahip gerilme titreşimleri  $2160 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2137 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir (Çizelge 4.1).  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin spektrumunda  $2122 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşiminin, elde edilen komplekslerde ikiye yarıldığı yaklaşık olarak  $35$  ve  $6 \text{ cm}^{-1}$  yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlenmiştir. Komplekslerde görülen  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bandları  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinde gözlenen titreşimlerle kıyaslandığında Raman spektrumlarında  $15-6 \text{ cm}^{-1}$  civarında, kırmızı altı spektrumlarında ise  $28 \text{ cm}^{-1}$  civarında yüksek frekans bölgesine kaydıkları belirlenmiştir. Ayrıca  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kırmızı altı spektrumunda tek ve keskin bir band olarak gözlenen  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bandının, metal komplekslerinde siyano grubunun ikili davranışından yani hem uç hem de köprülü ligant olarak davranmasından dolayı ikiye yarıldığı gözlenmiştir. Kırmızı altı spektrumunda siyano tabakasına ait  $400 \text{ cm}^{-1}$ 'in üstünde  $E_u$  simetrisine sahip  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{NiC})$  ve  $\delta(\text{NiCN})$  titreşimleri ile  $A_{2u}$  simetrisine sahip  $\pi(\text{NiCN})$  titreşimi olmak üzere dört temel titreşim beklenir (Nakamoto, 1978).

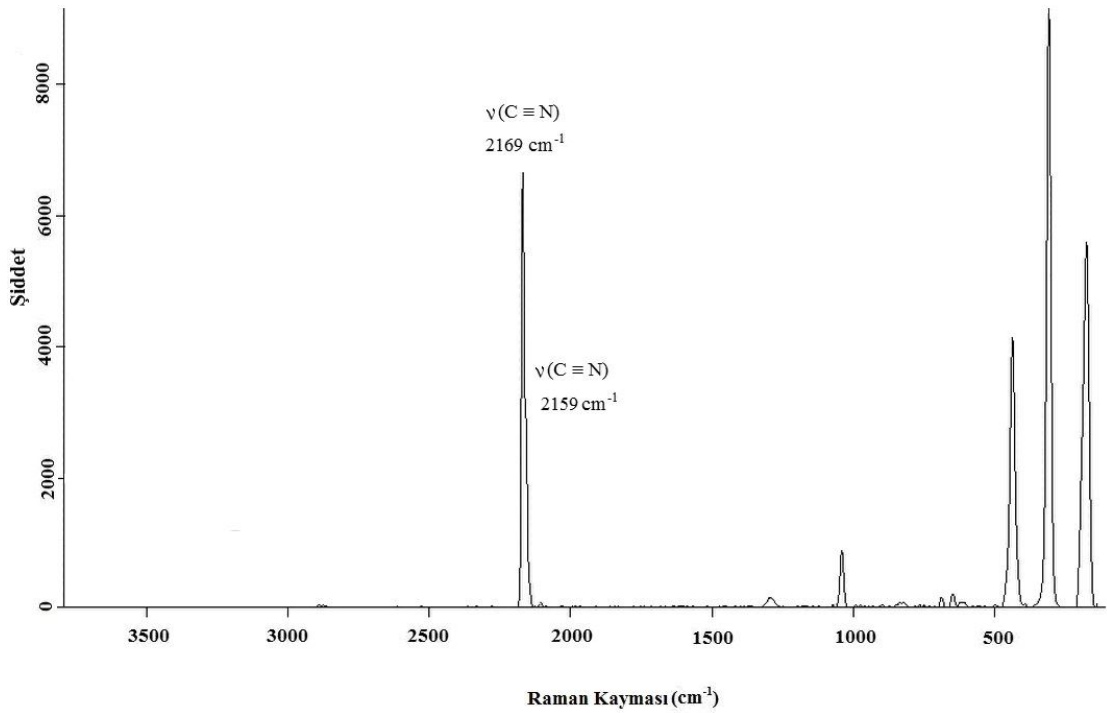
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonunun karakteristik olan  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bandı hem kırmızı altı hem Raman spektrumlarında gözlenirken,  $\delta(\text{NiCN})$  titreşim bantları yalnızca kırmızı altı spektrumunda şiddetli ve keskin bandlar şeklinde gözlenmiştir.

Yüksek frekans bölgelerine kaymalar, siyano grubunun metal atomuna azot ucundan bağlı olmasındandır. Bu tür yukarı yönde kaymalar diğer birçok siyano köprülü komplekslerde de görülmüştür (Kürkçüoğlu vd., 2009 a, b). Bunun yanında  $\nu(\text{CN})$  titreşim frekanslarının metale bağlılığı metal ile azot bağının şiddetini de ortaya çıkarabilir. Dolayısıyla bağ ne kadar şiddetli olursa titreşim frekansı da o kadar yüksek olur. Bu da  $\nu(\text{CN})$  esneme frekansının bağ şiddetine bağlı olarak artması demektir. Sonuç olarak,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonuna ait olan  $\nu(\text{CN})$  esneme titreşim bandı ve  $\delta(\text{Ni-CN})$  bükülme titreşim bandındaki frekans kaymaları  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonunun azot uçlarından metallere bağlanarak üç boyutlu polimerik tabakalar meydana getirdiğinin bir göstergesidir. Eğer komplekslerin yapılarında hem  $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N-M}$  tipinde hem köprü hem de  $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N}$  uç konumunda siyano grupları bulunursa bu durum siyano gruplarının kırmızı altı spektrumlarında yarılmanın gözlenmesine neden olur. Çizelge 4.1 incelendiğinde komplekslerin siyano grubuna ait gerilme titreşimlerinin ikiye yarıldığı gözlenmiştir. Ancak bakır(II) kompleksinin siyano grubuna ait  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bandında diğer komplekslerden farklı olarak dörde yarıldığı görülmüştür. Yüksek frekansta bulunan band  $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N-M}$  tipindeki köprü siyano ligantlarına, düşük frekanstaki band ise  $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N}$  tipinde uç siyano ligantlarına aittir.  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin kırmızı altı spektrumunda  $2122\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $E_u$  simetrlili  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşimi **2**, **3** ve **6** komplekslerinde  $2157$  ile  $2130\text{ cm}^{-1}$  aralığında ikiye yarılrken, **1** kompleksinde  $2174$ ,  $2160$ ,  $2129$  ve  $2115\text{ cm}^{-1}$  olmak üzere dörde yarıldığı gözlenmiştir. Bakır(II) kompleksinde görülen siyano grubuna ait  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bandında gözlenen bu yarılmanın ikisi ( $2129$  ve  $2115\text{ cm}^{-1}$ ) köprü ve uç siyano gruplarından ileri gelir, diğer ikisi ise ( $2174$  ve  $2160\text{ cm}^{-1}$ ) Cu-NC bağının uzaması ve kompleksin tabaka yapısının bozulmasından kaynaklanan “Jahn-Teller Etkisi” şeklinde açıklanabilir (Akyüz vd., 1973). Benzer yarılmalar bakır(II) metali içeren diğer siyano komplekslerinde de gözlenmiştir (Bayarı ve Yurdakul, 2000; Yurdakul, 1997, G.S. Kürkçüoğlu vd., 2009 a, b; Hanco et al, 2007; Cernak et al., 2001). Ayrıca X-ışınları sonuçları **1** kompleksinde gözlenen “Jahn-Teller” etkisini de destekler.

#### 4.1.1.2 $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ titreşimleri



Şekil 4.3.  $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$  kompleksinin kırmızı altı spektrumu.



Şekil 4.4.  $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$  kompleksinin Raman spektrumu.

Komplekslerin oluşumunda tabaka yapısını oluşturan tetraşyanopaladat(II) polimerik tabakalarının titreşim dalga sayıları Çizelge 4.2' de özetlenmiştir.  $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$  kompleksinin kırmızı altı spektrumundan  $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$  kompleksine ait sadece bir karakteristik  $\nu(CN)$  gerilme titreşim bandı görülürken Raman spektrumunda ise iki karakteristik  $\nu(CN)$  gerilme titreşim bandı da görülmüştür. Bu kompleksin kırmızı altı spektrumunda  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde  $\nu(CN)$  ve  $\nu(PdC)$  titreşimlerinin gözlenmesi beklenir. Gerçekte  $[Pd(CN)_4]^{2-}$  iyonunun  $\nu(CN)$  titreşim bandları elde edilen komplekslerde şiddetli ve keskin bandlar şeklinde gözlenmiştir.  $K_2[Pd(CN)_4]^{2-}$  kompleksinin kırmızı altı spektrumunda  $E_u$  simetri türünde  $2145$  ve  $2135 \text{ cm}^{-1}$ ' de  $\nu(CN)$  gerilme titreşim bandı görülürken, kompleksin Raman spektrumundan sırasıyla  $A_{1g}$  ve  $B_{1g}$  simetri türünde  $2169$  ve  $2159 \text{ cm}^{-1}$ ' de karakteristik iki keskin  $\nu(CN)$  gerilme titreşim bandı görülmüştür. Elde edilen komplekslerin kırmızı altı spektrumunda gözlenen  $\nu(CN)$  gerilme titreşimlerinin yaklaşık olarak  $17$  ve  $9 \text{ cm}^{-1}$  değerinde daha yüksek frekanslara kaydığı belirlenmiştir.

**Çizelge 4.2.** Komplekslerdeki  $[Pd(CN)_4]^{2-}$  tabaka yapısı titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ )

İşaretleme <sup>b</sup>	$K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$	4	5	7	8
$A_{1g}, \nu_1$	(2169) vs	(2177) vs	(2177) vs	(2177) vs	(2171) vs
$B_{1g}, \nu_4$	(2159) s	(2160) w	(2172) s	(2165) sh	(2162) s
$\nu_8, \nu(CN), E_u$	2145 m	2164 sh, 2156 vs	2165 sh, 2156 sh	2164 m	2164 sh, 2145 s
$\nu_8, \nu(C_{13}N), E_u$	2135 vs	2147 vs	2141 vs	2141 vs	2138 vs
Sıcak band	2097 w	2104 sh	2101 w	2102 w	2104 sh
$\nu_9, \nu(PdC), E_u$	487 w	500 m	499 vw	490 m	488 m
$A_{1g}, \nu_2$	(436) m	-	-	(442) vs	(431) m
$\nu_{10}, \delta(PdCN), E_u$	400 m	-	401 sh	403 sh	404 sh

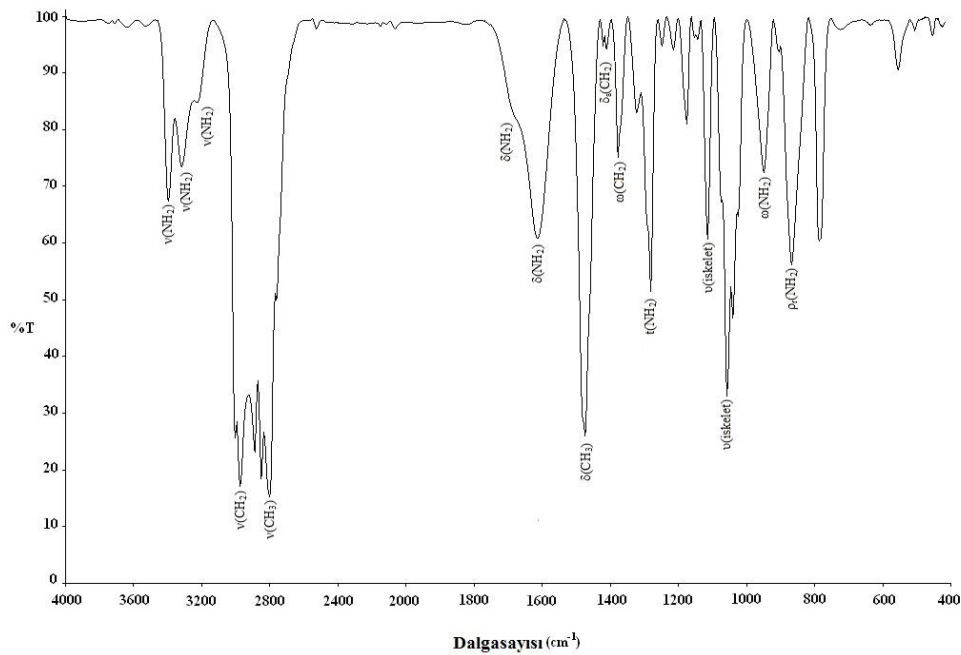
\*Kısaltmalar:  $\nu$ , gerilme;  $\pi$ , düzlem dışı açı bükülmesi;  $\delta$ , düzlem içi açı bükülme; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok

<sup>b</sup>(Jones., 1971)

Raman bandları parantez içinde verilmiştir.

$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonunun  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşim bandlarında gözlenen yüksek frekans bölgelerine olan kaymalar  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonun azot uçlarından metal atomlarına bağlandıkları ve  $[\text{MPd}(\text{CN})_4]_\infty$  polimerik tabakalarını oluşturduklarını gösterir. Komplekslerin X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda elde edilen yapı analizi bunu desteklemektedir.

#### 4.1.2 N,N-dimetiletilediamin (*dmen*) ligantının titreşim frekanslarının incelenmesi



Şekil 4.5 N,N-dimetiletilediamin (*dmen*) ligantının kırmızı altı spektrumu.

Serbest halde bulunan *dmen* ligantının kırmızı altı spektrumu Şekil 4.5’ de, sentezlenen komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumları ise Şekil 4.6-4.10’ da gösterilmiştir. Serbest haldeki *dmen* molekülünün 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında titreşim modları komplekslerdeki titreşim modları ile karşılaştırılarak incelenmiş ve karakteristik titreşim bandları Çizelge 4.3’ te özetlenmiştir. Serbest haldeki *dmen* ligantına ait temel titreşim modlarına ait işaretlemeler etilediamin (Giorgini et al., 1983) ve dimetilamin (Buttler and Mc Kean, 1965) moleküllerinin temel mod işaretlemeleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca *dmen* ligantına ait titreşim işaretlemeleri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile Gaussian 03 programı

kullanılarak hesaplanmıştır (Frisch et al., 2003). Serbest *dmen* ligantının kırmızı altı spektrumundaki mevcut titreşim bandları komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumlarında gözlenmesi komplekslerin yapısında *dmen* ligantının bulunmasının bir sonucudur. *dmen* ligantının yapısında bulunan amin, etil ve metil gruplarından kaynaklanan titreşim bandlarını titreşim spektrumunda görmek mümkündür. Bu nedenle, serbest *dmen* molekülünün kırmızı altı spektrumunda, 3365 ve 3193  $\text{cm}^{-1}$  aralığında  $-\text{NH}_2$  grubundan ileri gelen simetrik ve asimetrik  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimleri, 2972-2857  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde  $-\text{CH}_2$  grubuna ait  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimleri ve 2818-2770  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ise  $-\text{CH}_3$  grubunun  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimleri açıkça görülür. Liganta ait  $-\text{NH}_2$  grubundan ileri gelen 3365, 3290 ve 3193  $\text{cm}^{-1}$ ' de üç tane  $\nu(\text{NH})$  asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandlarının, komplekslerde sırasıyla 18, 24 ve 9  $\text{cm}^{-1}$  civarında düşük frekans bölgelerine doğru kaydığı görülmüştür. Bu kaymalar kompleks oluşumunun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Diğer taraftan, serbest ligantta 2972-2770  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşim bandlarının, komplekslerin spektrumlarında düşük veya yüksek dalga sayısı değerlerine kaydıkları gözlenmiştir.

Amin grubuna ait 1675-1595  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde beklenen  $\delta(\text{NH}_2)$  titreşimleri serbest ligantın spektrumunda 1650-1580  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenmiştir. Komplekslerin spektrumlarında bu değerlerin yukarı ve aşağı frekans bölgelerine kaydıkları gözlenmiştir. Serbest ligantın spektrumunda 1466  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde  $\delta(\text{CH}_3)$  ve 1458  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde  $\delta_s(\text{CH}_2)$  gözlenen gerilme titreşim bandları, komplekslerin spektrumları ile karşılaştırıldığında düşük frekans bölgesine doğru kaydığı gözlenmiştir. Serbest *dmen* ligantının kırmızı altı spektrumunda sırasıyla 1098  $\text{cm}^{-1}$  ve 1024  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki iskelet titreşimleri ile  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşimleri, komplekslerin spektrumlarında yaklaşık olarak 14  $\text{cm}^{-1}$  ve 5  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kaydıkları gözlenmiştir. Bu kaymalar, *dmen* molekülünün metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan indüktif etkilerden kaynaklandığını kanıtlar. Titreşim spektrumlarından elde edilen bu sonuçlar X-ışınları kristalografik analiz sonuçlarından elde edilen yapılar ile uyum halindedir.

**Çizelge 4.3** M-M'-*dmen* (M' = Ni (II) veya Pd(II)) komplekslerindeki *dmen* ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

işaretleme <sup>c</sup>	<i>dmen</i>		1		2		3		4		5	
	DeneySEL	Teorik	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R
v(NH <sub>2</sub> )	3365 s	3375	3335 s	3346 m	3348 s	3357 w	3357 s	3357 w	3337 s	3338 w	3356 s	3368 s
v(NH <sub>2</sub> )	3290 m	3290	3271 s	3283 m	3283 s	3296 w	3290 vs	3300 m	3273 vs	3274 m	3291 s	3292 s
v(NH <sub>2</sub> )	3193 sh	-	3183 sh	3195 vvw	3183 m	3189 vw	3183 m	3186 vvw	3145 m	3147 vw	3150 m	3161 vw
v(CH <sub>2</sub> )	2972 s	-	2976 m	2976 m	2970 m	2983 m	2964 s	2981 m	2980 m	2976 m	2988 s	2988 vs
v(CH <sub>2</sub> )	2942 vs	2942	2923 sh	2945 m	2919 sh	2948 m	2919 m	2907 s	2964 m	-	2965 s	2974 vs
v(CH <sub>2</sub> )	2857 s	2865	2849 m	2865 m	2843 m	2856 s	2845 s	2856 s	2852 m	2856 w	2850 s	2863 s
v(CH <sub>3</sub> )	2818 s	-	2818 m	2826 w	2807 w	2804 m	2809 m	2807 m	2819 m	2816 w	2812 s	2823 s
v(CH <sub>3</sub> )	2770 vs	2748	2789 w	2781 vvw	2789 w	2793 sh	2792 m	2791 w	2769 w	2769 vw	2767 sh	2780 w
δ(NH <sub>2</sub> )	1675 sh	1634	1630 vw	1671 vvw	1644 sh	1612 vw	1638 sh	1612 vw	1678 sh	-	1652 sh	1670 vvw
δ(NH <sub>2</sub> )	1596 m	-	1584 s	1594 vw	1598 m	1598 s	1598 s	1567 vvw	1584 s	1583 vvw	1584 s	1595 m
δ(CH <sub>3</sub> )	1466 s	1470	1473 s	1470 w	1471 s	1482 m	1473 s	1481 m	1473 s	1473 w	1475 s	1489 m
δs(CH <sub>2</sub> )	1458 s	1461	1463 s	1456 w	1463sh	1424 vvw	1463 vs	1425 vw	1462 s	1455 w	1463 s	1457 m
ω(CH <sub>2</sub> )	1395 w	1386	1392 w	1393 vw	1395 w	1401 sh	1393 w	1399 vw	1391 w	1393 vvw	1392 m	1404 w
ω(CH <sub>2</sub> )	1362 m	1354	1360 w	1372 vw	1365 w	1378 vw	1365 m	1377 vw	1359 w	1359 vvw	1362 m	1373 vw
T(CH <sub>2</sub> )	1307 w	1324	1319 m	1301 w	1323 m	1336 vw	1318 m	1335 w	1319 m	1318 vw	1319 s	1329 w
T(NH <sub>2</sub> )	1265 s	1274	1289 m	1260 w	1286 m	1290 w	1289 m	1299 w	1249 m	1243 vvw	1253 m	1258 m
üçüncül CN	1234 w	1235	1244 w	1233 vvw	1249 m	1254 w	1251 m	1252 w	1242 m	1243 vw	1244 m	1228 vvw
ρ <sub>t</sub> (CH <sub>2</sub> )	1197 w	-	1191 m	1203 w	1188 m	1197 m	1182 m	1195 m	1191 m	1188 vw	1185 m	1198 vw
üçüncül CN	1159 m	1168	1169 sh	1147 vw	1148 m	1159 vw	1142 sh	1155 w	1156 sh	-	1155 sh	1158 vw
ρ <sub>t</sub> (CH <sub>3</sub> )	1138 vw	1120	1137 s	1133 vw	1129 m	1135 vw	1125 m	1132 w	1135 vs	1134 vw	1124 s	1133 w
v(iskelet)	1098m	1097	1108 w	1098 vvw	1102 m	1115 vw	1103 m	1114 w	1107 m	1111 vw	1102 s	1112 m
v(iskelet)	1059 sh	1069	1064 s	1058 vvw	1061 s	1075 vw	1055 s	1059 vvw	1064 vs	1062 vw	1057 s	1072 m
temel CN	1042 s	1047	1045 sh	1043 vvw	1040 sh	-	1041 sh	1049 vw	1049 sh	-	1048 sh	-
temel CN	1024 m	1037	1029 m	1036 vvw	1030 m	1028 w	1031 m	1026 w	1028 m	-	1028 s	1039 m
v(CC)	1009 sh	1011	1011 s	1015w	1015 s	-	1014 s	1014 vw	1010 s	1001 w	1002 s	1014 m
üçüncül CN	932 m	-	932 m	952 w	928s	945 w	924 vs	943 w	940 s	937 w	935 s	949 m

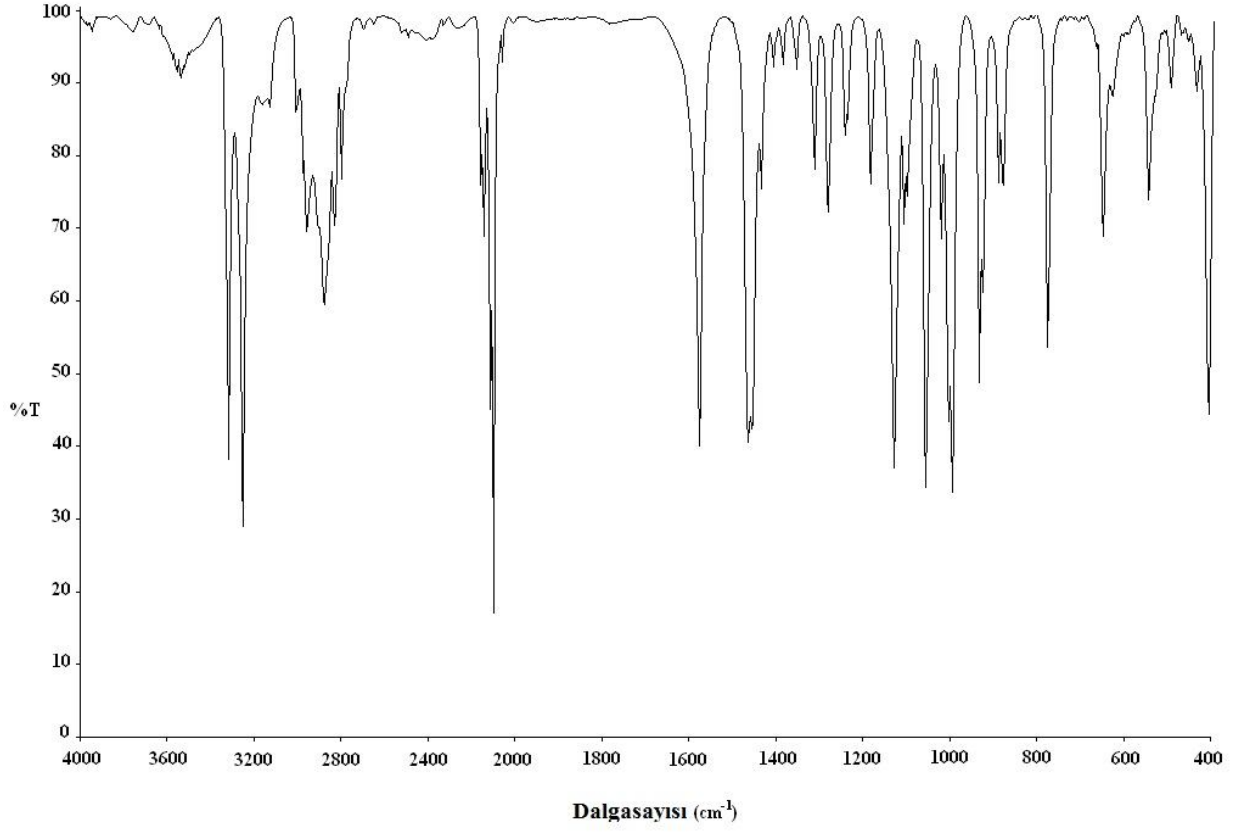
Çizelge 4.3 devam ediyor

İşaretleme <sup>c</sup>	<i>dmen</i>		1		2		3		4		5	
	DeneySEL	Teorik	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R
$\rho_r(\text{CH}_2)$	890 w	-	887 w	907 w	882 s	897 w	878 s	894 w	896 m	893 w	883 s	896 m
$\omega(\text{NH}_2)$	852 m	865	861 vw	-	847 vvw	-	861 sh	-	856 vw	-	848 sh	847 vvw
$\rho_r(\text{NH}_2)$	773 m	777	784 s	796 w	778 s	791 m	777 s	789 m	783 s	780 w	783 s	795 s
$\nu(\text{iskelet}) + \nu(\text{M-N})$	539 w	-	536 w	536 w	531 w	537 sh	541 vvw	549 w	552 m	539 w	530 s	538 m
$\delta(\text{iskelet})$	490 w	489	500 w	507 s	495 vw	486 m	490 vvw	487 sh	500 m	494 m	487 m	490 m

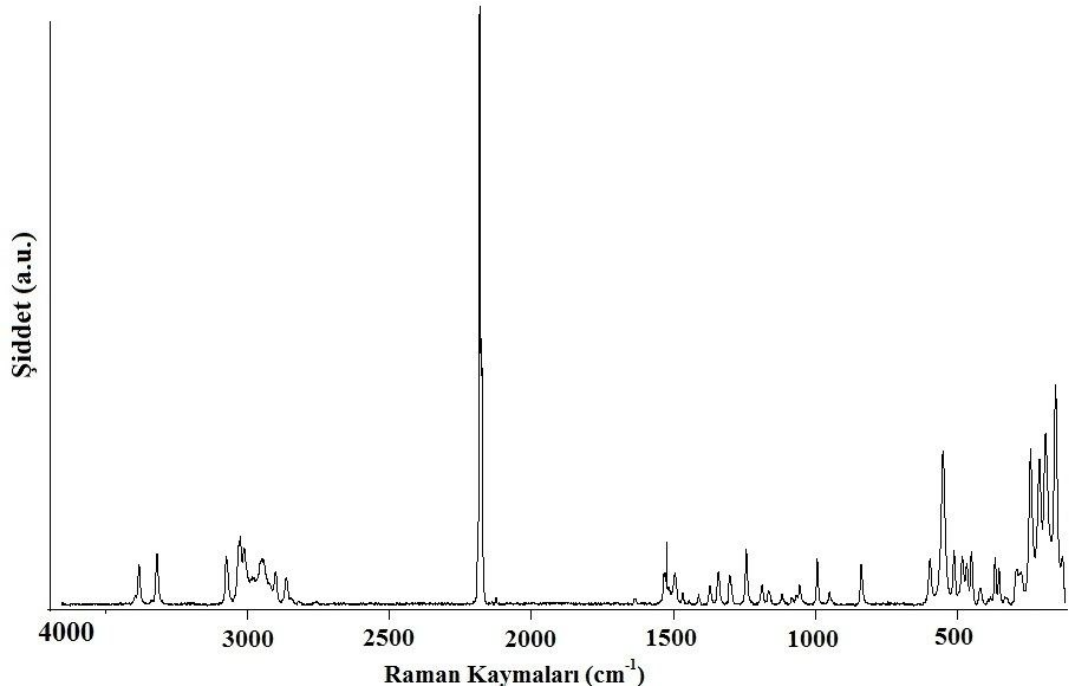
\*Kullanılan kısaltmalar:  $\nu$ , gerilme;  $\delta_s$ , makaslama;  $\delta$ , bükülme;  $\rho_r$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma; t, kıvrıma;  $\tau$ , burulma; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok; -, gözlenemedi.

<sup>c</sup>Giorgini et al., 1983; Buttler and Mc Kean, 1965)



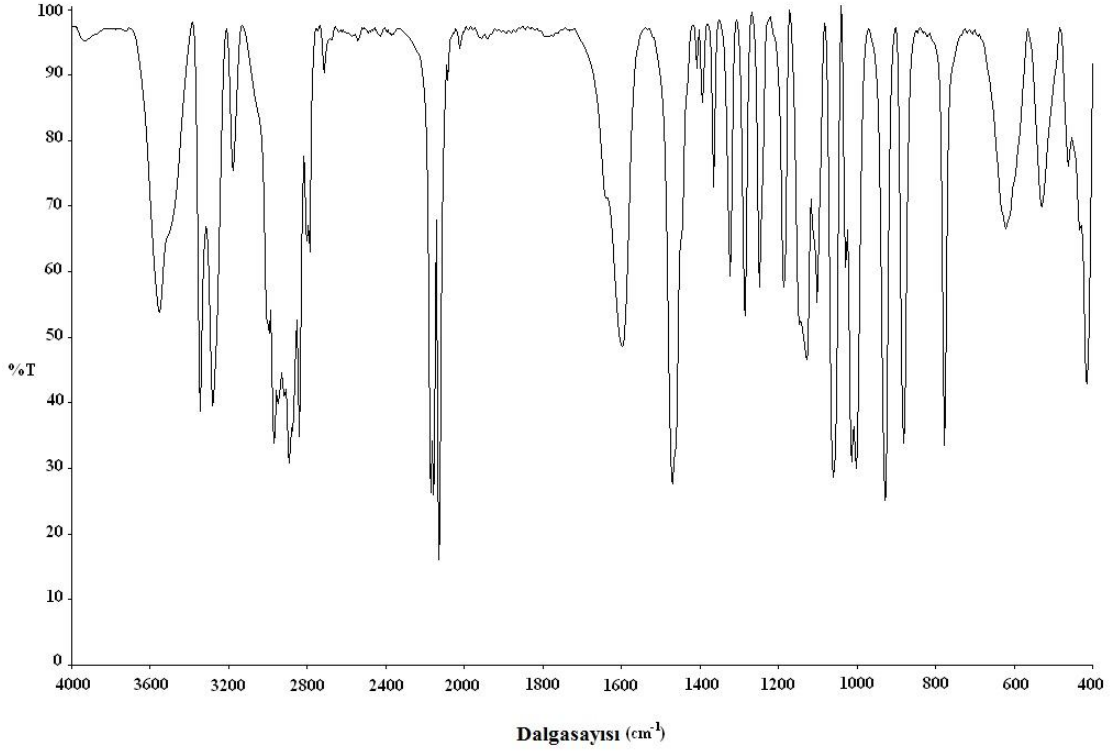


(a)

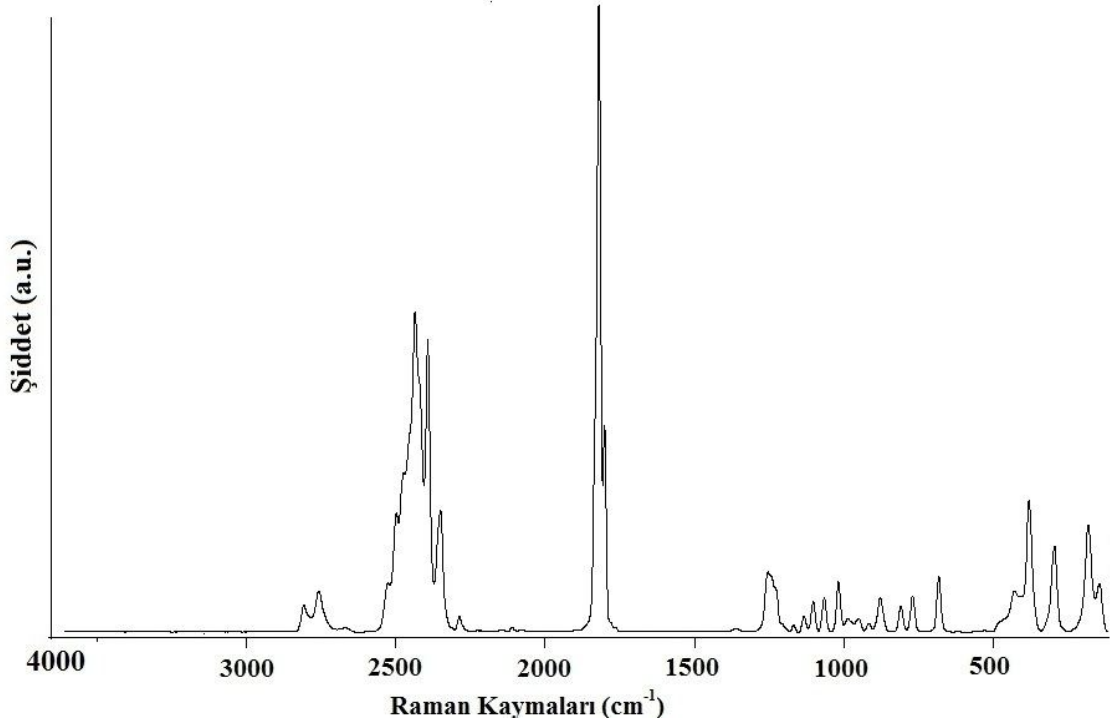


(b)

Şekil 4.6 [Cu(dmen)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**1**) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.

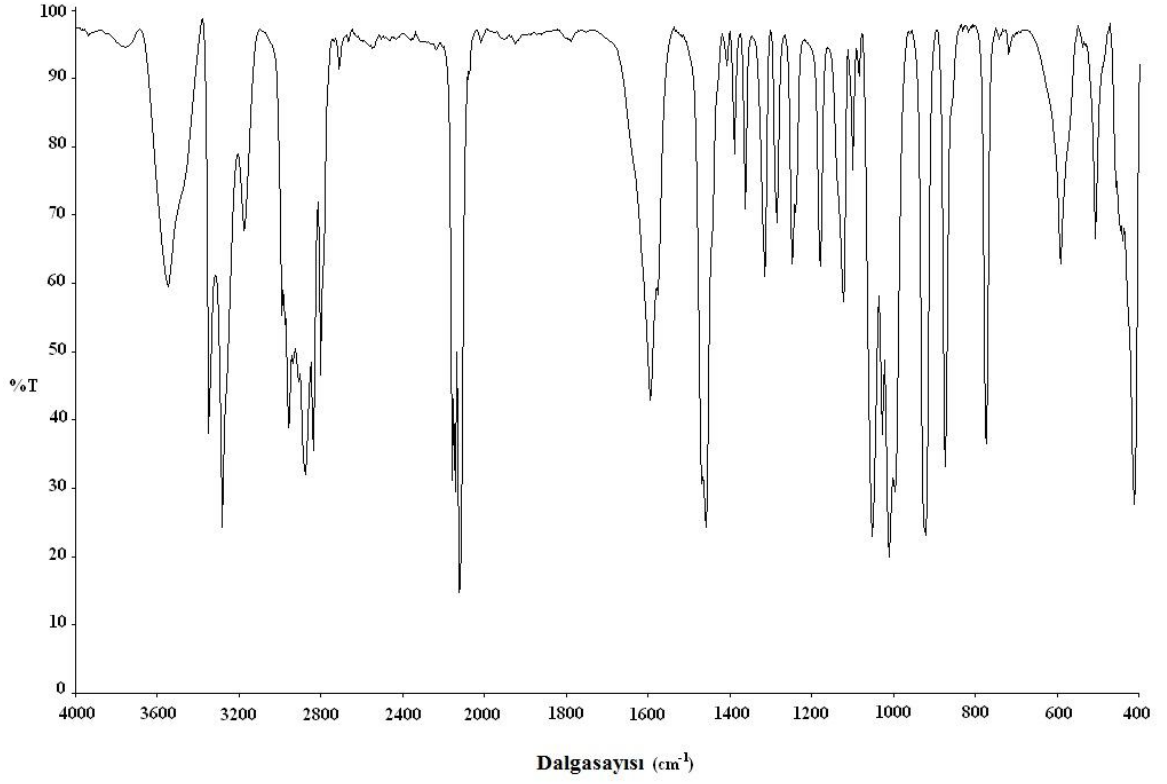


(a)

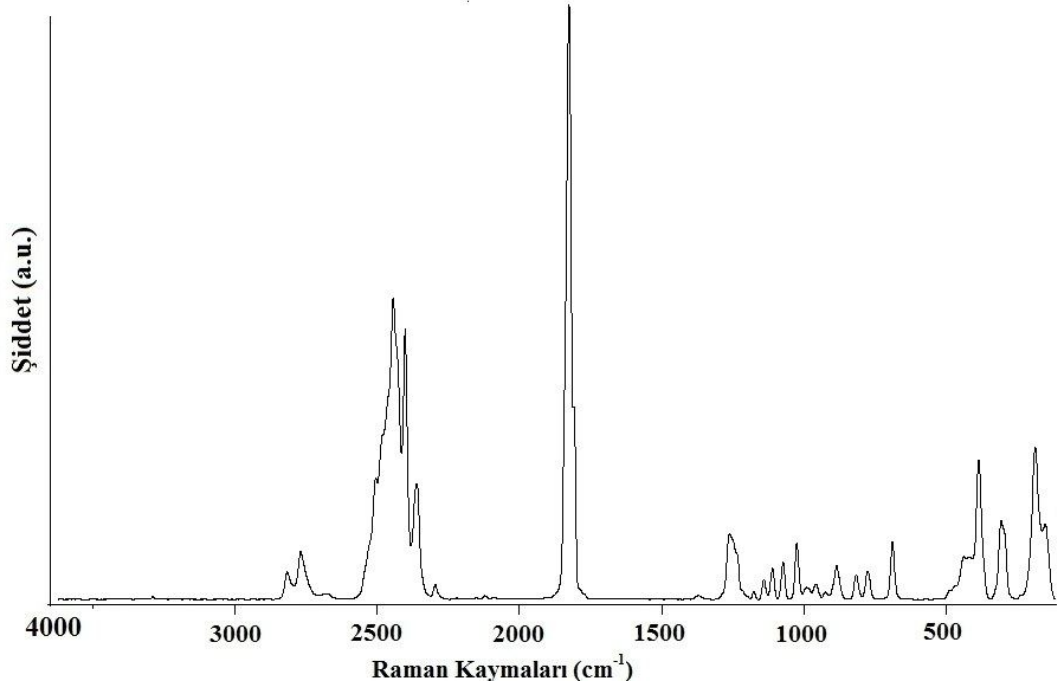


(b)

Şekil 4.7  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.

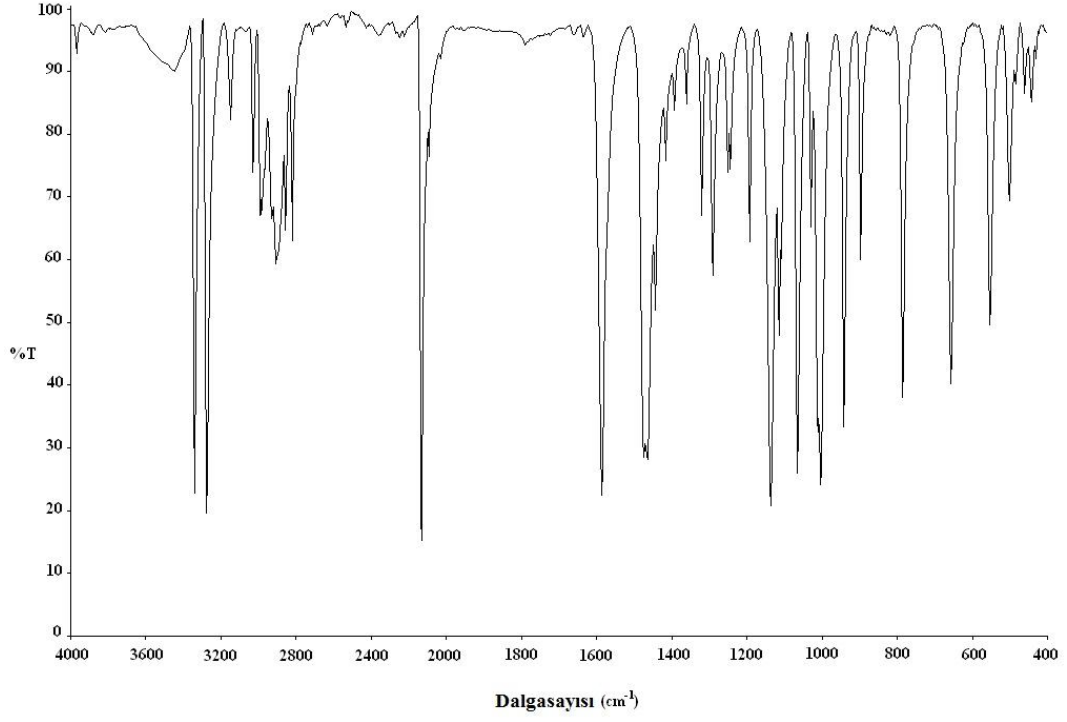


(a)

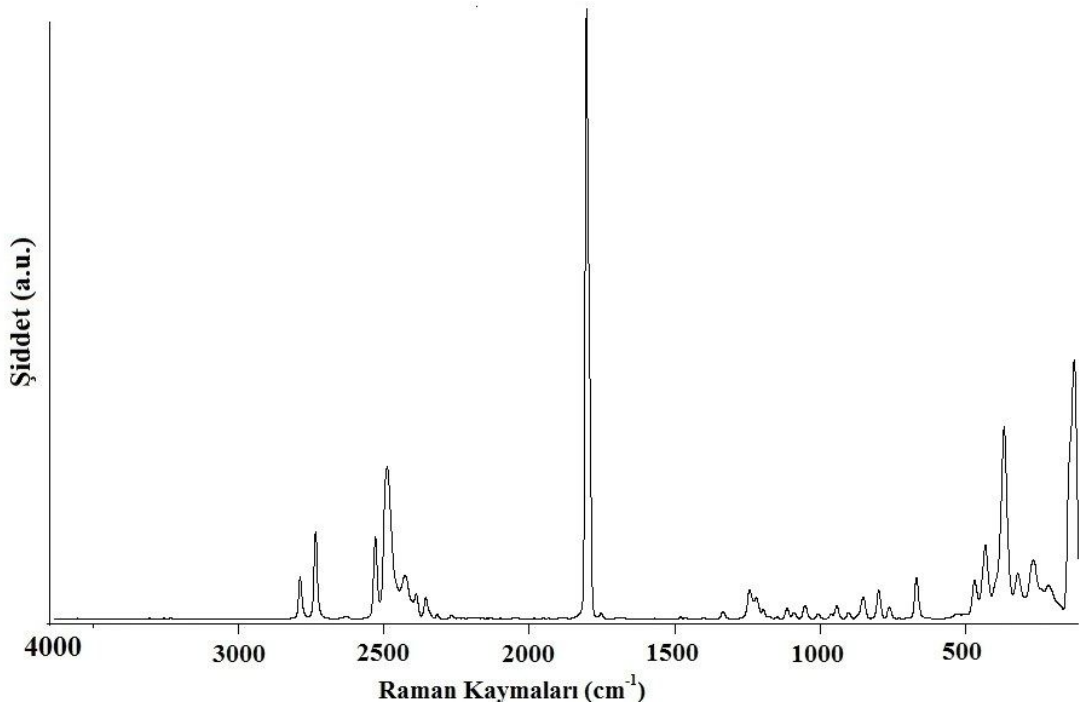


(b)

Şekil 4.8  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**) kompleksinin (a) kızılötesi (b) Raman spektrumu.

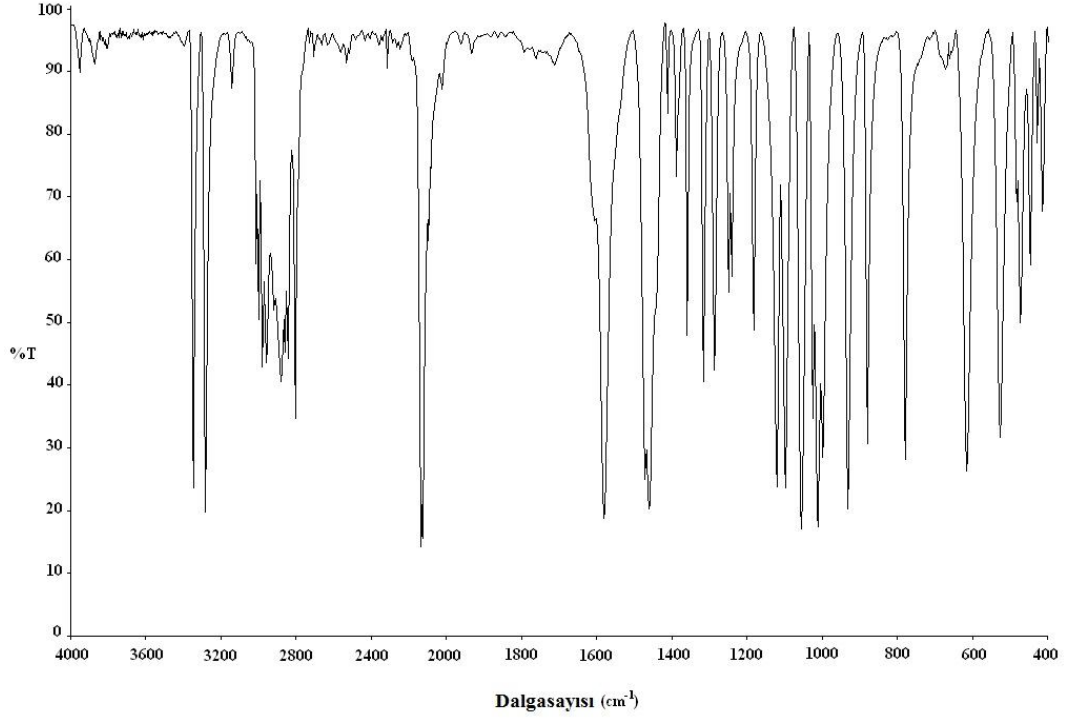


(a)

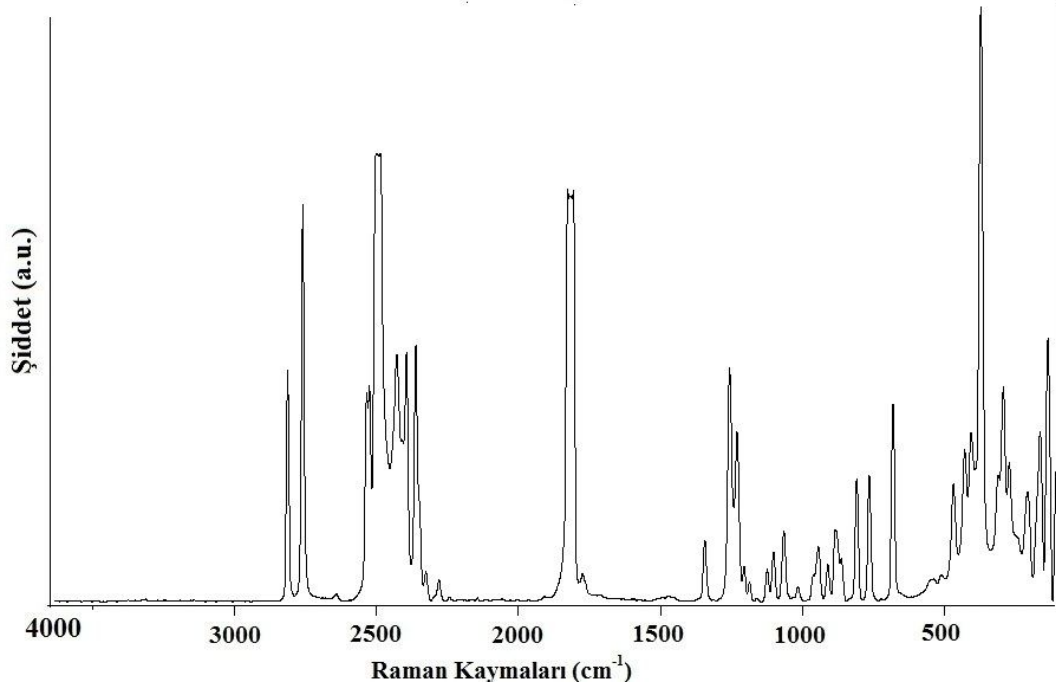


(b)

Şekil 4.9 [Cu(*dmen*)<sub>2</sub>Pd(μ-CN)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**4**) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.



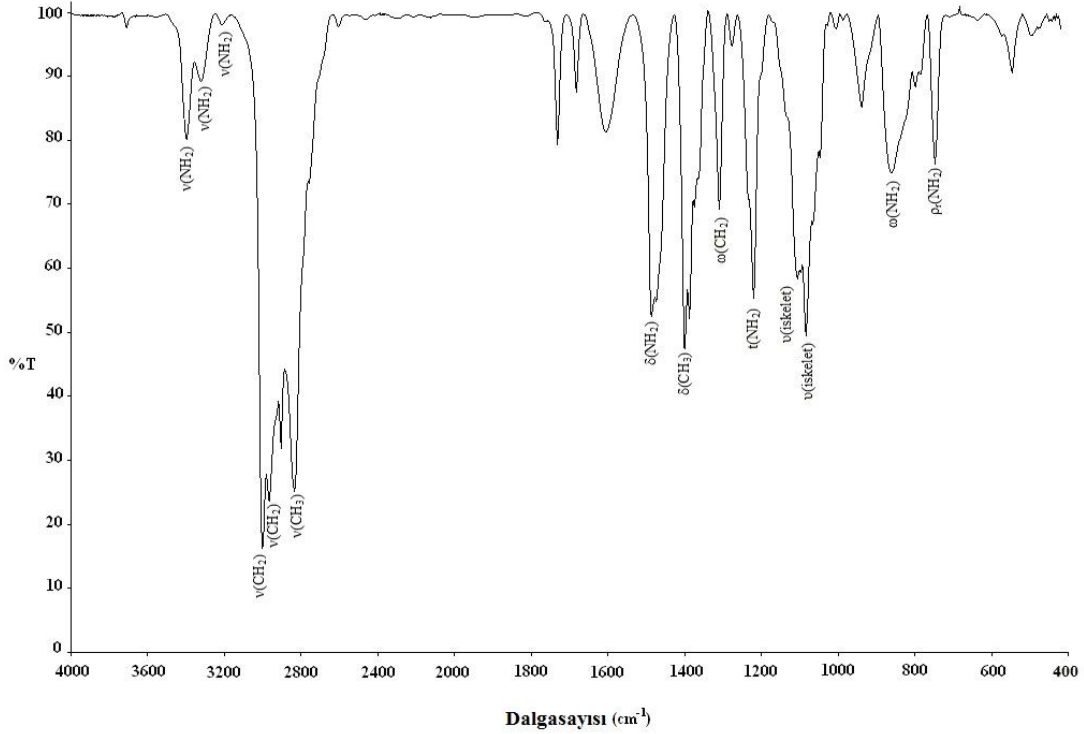
(a)



(b)

Şekil 4.10  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**5**) kompleksinin (a) kızılötesi (b) Raman spektrumu.

#### 4.1.3 N,N-dietiletilendiamin (*deten*) ligantının titreşim frekanslarının incelenmesi



Şekil 4.11 N,N-dietiletilendiamin (*deten*) ligantının kırmızı altı spektrumu.

Bazı geçiş metalleri ile N,N-dietiletilendiamin (*deten*) ligantının tetrasiyano metalat(II) komplekslerinin yapı analizleri titreşim spektroskopisi ile incelenmiştir. Serbest halde bulunan *deten* ligantının kırmızı altı spektrumu Şekil 4.11'de, komplekslerin kırmızı altı ve Raman spektrumları ise Şekil 4.12-4.14'de gösterilmiştir. *deten* ligantına ait titreşim işaretlemesi literatürde bulunmadığı için bu liganta ait işaretlemeler gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile Gaussian 03 programı kullanılarak yapılmıştır (Frisch et al., 2003). Liganta ait deneysel ve teorik hesaplamalar ile birlikte komplekslere ait titreşim işaretlemeleri Çizelge 4.4'de özetlenmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere komplekslerin spektrumlarında liganta ait titreşim bandlarının varlığı komplekslerin yapısında *deten* ligantının var olduğunu kanıtlar. Komplekslerin spektrumlarından ligant moleküllerinin nikel(II) atomlarına doğrudan bağlandığı görülmüştür.

**Çizelge 4.4** M-M'-*deten* (M'=Ni(II) veya Pd(II)) komplekslerindeki *deten* ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

işaretlemler	Deten		6		7		8	
	deneysel	teorik	FT-IR	R	FT-IR	R	FT-IR	R
v(NH <sub>2</sub> )	3366 m	3365	3332 m	3332 vw	3332 m	3321 vw	3329 s	3329 vw
v(NH <sub>2</sub> )	3288 m	3290	3247 m	3247 vw	3281 sh	-	-	3288 vw
v(NH <sub>2</sub> )	3185 sh	-	3156 m	3158 vw	-	-	3156 s	3184 vw
v(CH <sub>2</sub> )	2970 vs	-	2965 m	2965 w	2980 m	2976 vw	2981 s	2981 w
v(CH <sub>2</sub> )	2936 s	2912	2943 m	2935 w	2942 m	2945 w	2941 s	2935 w
v(CH <sub>2</sub> )	2874 s	2859	2875 m	2873 w	2876 m	2886 vw	2875 s	2873 w
v(CH <sub>3</sub> )	2802 s	2800	2827 sh	2827 vw	2808 sh	2802 vw	2801 sh	2800 vw
v(CH <sub>3</sub> )	2756 sh	2787	2772 sh	2774 vw	2757 sh	2757 vw	2771 vw	2772 vw
δ(NH <sub>2</sub> )	1591 m	1626	1596 m	1601 vw	1599 m	1593 vw	1601 vs	1598 vw
δ(CH <sub>3</sub> )	1471 m	1468	1473 m	1471 vw	1474 m	1479 sh	1474 m	1472 vw
δ <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	1457 m	1455	1458 m	1452 vw	1460 m	1465 s	1458 m	1462 vw
ω(CH <sub>2</sub> )	1384 m	1398	1393 m	1401 vw	1395 m	1392 vw	1393 m	1386 vw
ω(CH <sub>2</sub> )	1371 m	1362	1378 m	1380 vw	1368 w	1369 vw	1367 w	1372 vw
t(CH <sub>2</sub> )	1294 m	1304	1297 m	1299 vw	1296 sh	1294 vw	1296 m	1294 vw
t(NH <sub>2</sub> )	1263 w	1256	1282 m	1280 vw	1253 vw	1263 vw	1251 sh	1253 vw
üçüncül CN	1220 sh	1230	1221 m	1222 vw	1228 m	1238 vw	1222 m	1220 vw
ρ <sub>r</sub> (CH <sub>2</sub> )	1183 sh	1209	1186 m	1185 vw	1198 sh	1198 vw	1195 sh	1197 vw
ρ <sub>r</sub> (CH <sub>3</sub> )	1136 sh	1128	1119 m	1119 vw	1127 m	1139 vw	1121 m	1121 vw
v(iskelet)	1091 m	1097	1102 w	1100 vw	1083 m	1093 s	1082 m	1080 vw
v(iskelet)	1068 m	1061	1069 m	1068 vw	1067 m	1066 m	1070 m	1068 vw
temel CN	1049 m	1041	1052 m	1052 vw	1034 m	1045 w	1034 m	1032 vw
temel CN	1031 m	1028	1035 m	1033 vw	1012 m	1016 w	-	1032 vw
v(CC)	988 w	991	994 s	1002 vw	997 m	985 vw	994 s	1001 vw
ρ <sub>r</sub> (CH <sub>2</sub> )	899 sh	909	901 m	904 vw	901 m	907 m	904 m	902 vw
ω(NH <sub>2</sub> )	847 m	828	848 sh	848 vw	828 m	829 vw	843 w	846 vw
ω(NH <sub>2</sub> )	768 sh	770	792 m	792 vw	774 sh	751 s	765 sh	762 vw
v(iskelet)+v(M-N)	531 w	531	558 m	561 vw	534 vw	552 w	532 sh	531 vw
δ(iskelet)	483 vw	474	487 m	485 vw	489 m	489 w	486 m	485 vw

\*Kullanılan kısaltmalar: v, gerilme; δ<sub>s</sub>, makaslama; δ, bükülme; ρ<sub>r</sub>, sallanma; ω, dalgalanma; t, kıvrıma; τ,

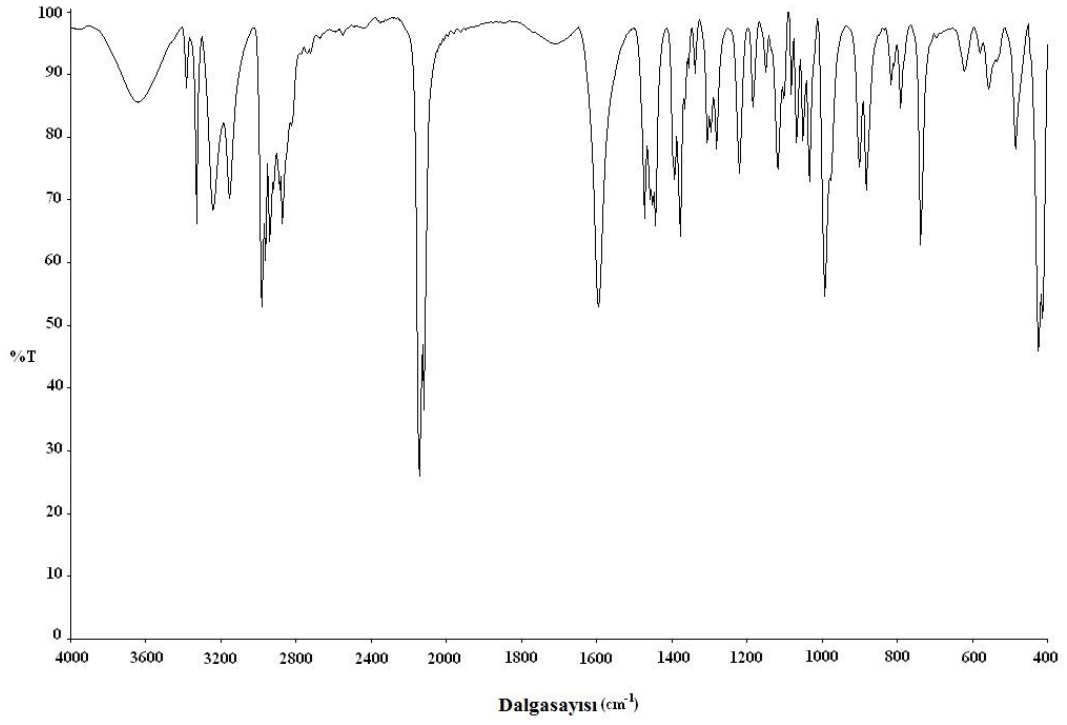
burulma; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok; -, gözlenemedi.

Serbest *deten* ligantının titreşim dalga sayıları ile komplekslerdeki *deten* ligantına ait titreşim dalga sayıları karşılaştırıldığında titreşim dalga sayılarının yüksek ya da düşük frekans bölgelerine kaydıkları gözlenmiştir. *deten* ligantına ait titreşim spektrumunda gözlenen en belirgin titreşim bandları, NH<sub>2</sub> grubuna ait asimetric gerilme, simetric gerilme, bükülme, sallanma ve dalgalanma titreşimleridir. Bu bandlar 3366, 3288, 1591, 1263, 847 ve 768 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında ortaya çıkan bandlardır. Komplekslerin spektrumları incelendiğinde, bu titreşim bandlarında düşük ya da yüksek frekans bölgelerine belirgin frekans kaymalarının olduğu gözlenmiştir. Bu titreşim bandları komplekslerdeki serbest liganta ait titreşim bandlarıyla karşılaştırıldığında 3366 cm<sup>-1</sup> ile 3185 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarındaki  $\nu(\text{NH}_2)$  asimetric ve simetric gerilme titreşim bandlarının, elde edilen komplekslerin spektrumlarında sırasıyla yaklaşık olarak 3329 cm<sup>-1</sup> ile 3156 cm<sup>-1</sup> dalga sayıları aralığında düşük frekans bölgelerine kaydıkları belirlenmiştir. Ayrıca serbest ligantta 2970 cm<sup>-1</sup> ile 2756 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülen etil ve metil grubuna ait  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşim bandlarının komplekslerin spektrumlarında yüksek ya da düşük frekans bölgelerine kaydıkları gözlenmiştir.

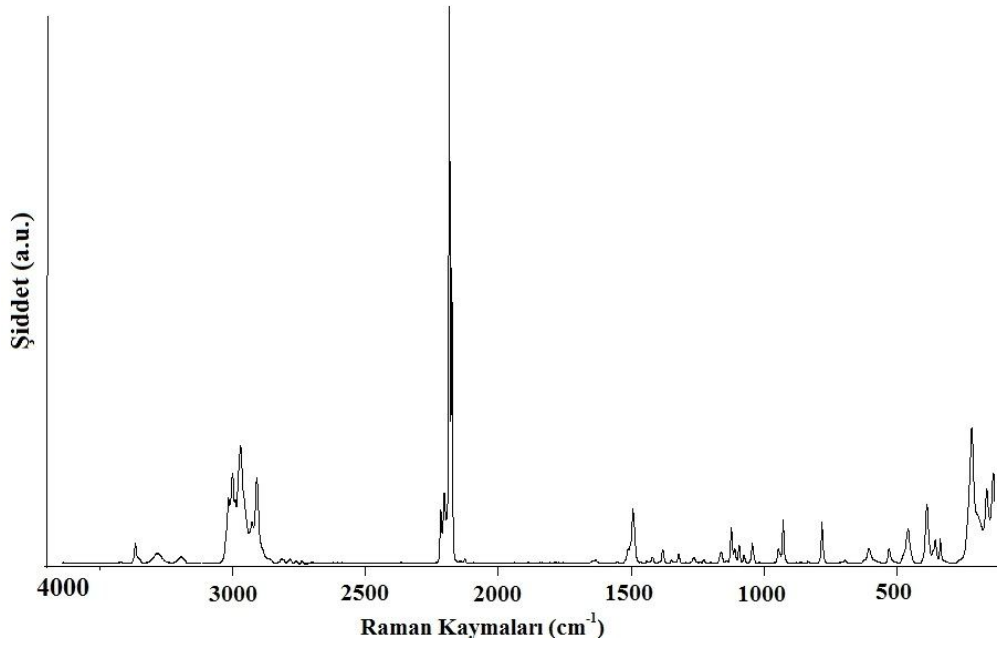
Spektrumun 1400-700 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığı olan parmak izi bölgesindeki titreşimler incelendiğinde, serbest ligantın spektrumunda 1591 cm<sup>-1</sup>' de gözlenen -NH<sub>2</sub> grubuna ait  $\delta(\text{NH}_2)$  titreşimleri komplekslerde yaklaşık 5 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı değerlerinde yüksek frekans bölgelerine doğru kaymıştır. Serbest ligantın spektrumunda -CH<sub>3</sub> ve -CH<sub>2</sub> gruplarına ait  $\delta(\text{CH}_3)$  ve  $\nu(\text{CH}_2)$  titreşimlerinden ortaya çıkan 1471, 1457, 1384 ve 1371 cm<sup>-1</sup>' dalga sayılarındaki titreşim bandlarının, komplekslerde düşük ve yüksek frekans bölgelerine kaydığı belirlenmiştir. Komplekslerin titreşim spektrumlarında ortaya çıkan bu kaymaların sebebinin, *deten* ligantına ait azot atomunun metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan ve ard arda gelen indüktif etkilerden kaynaklanmıştır.

Komplekslerin yapı analizleri titreşim spektrumlarından fonksiyonel gruplara göre değerlendirilmiştir. Titreşim spektroskopisi kullanılarak *dmen* ve *deten* ligantları ile elde edilen siyano köprülü komplekslerdeki  $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$  (M'= Ni(II) ya da Pd(II)) tabaka yapıları yorumlanmış ve sonuçlar tek kristal X-ışını kırınımı tekniğiyle desteklenmiştir.



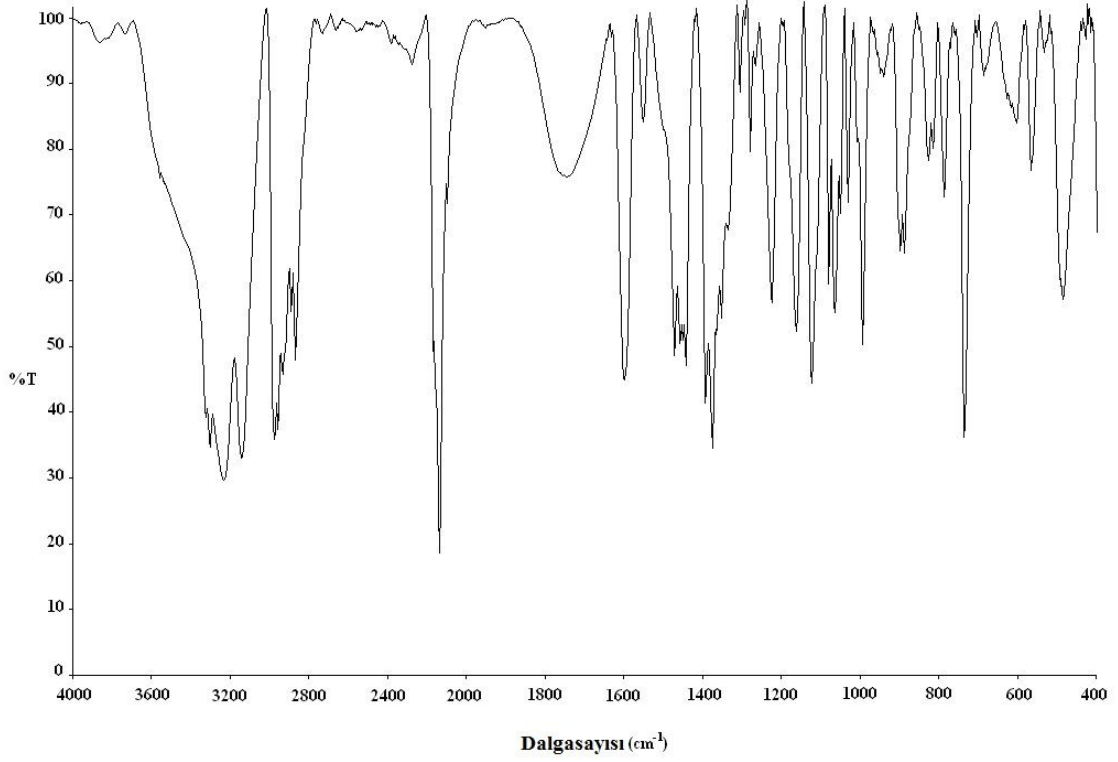


(a)

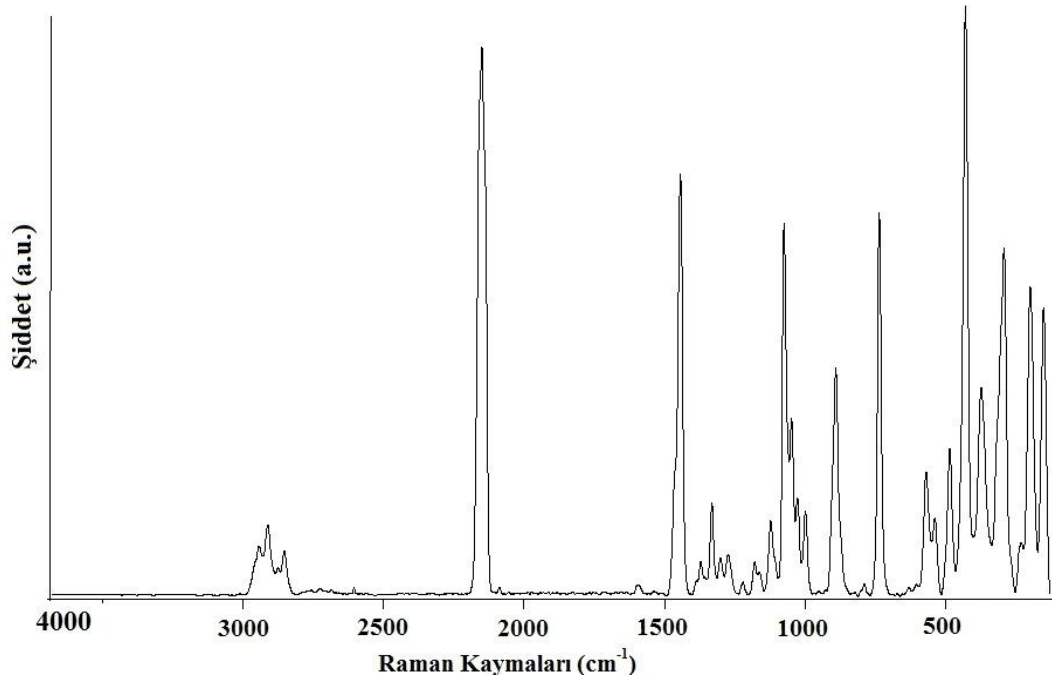


(b)

Şekil 4.12 [Cd(detn)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**6**) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.

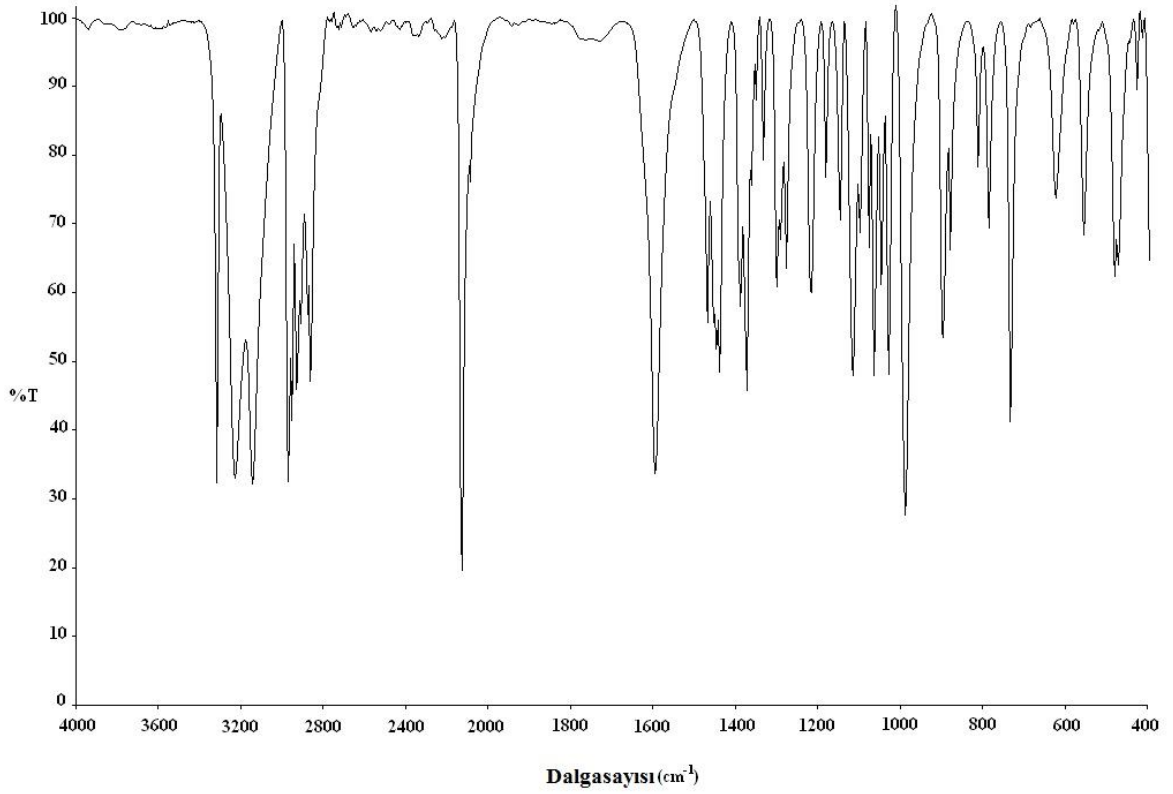


(a)

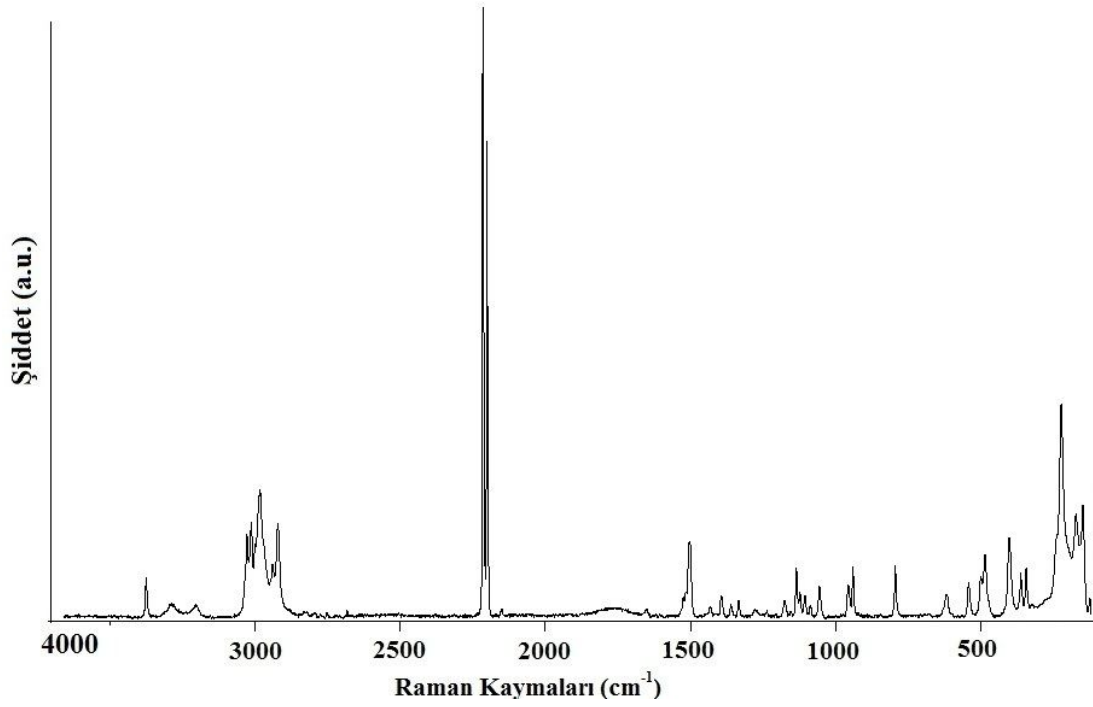


(b)

Şekil 4.13  $[Zn(detn)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (7) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.



(a)



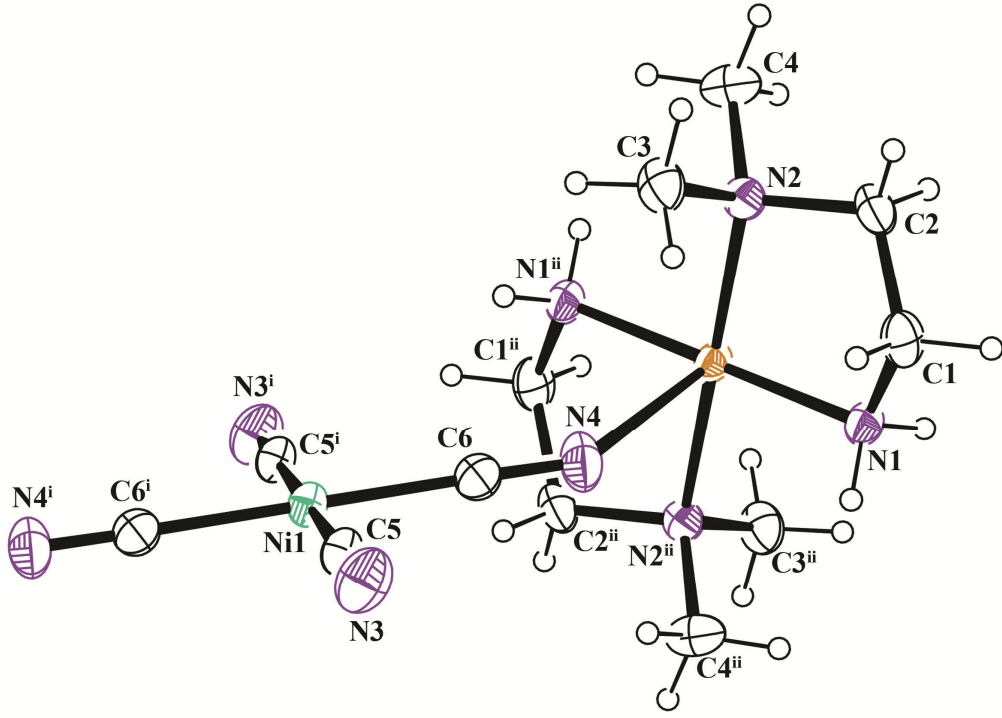
(b)

Şekil 4.14 [Cd(*deten*)<sub>2</sub>Pd(μ-CN)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**8**) kompleksinin (a) kırmızı altı (b) Raman spektrumu.

#### 4.2. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

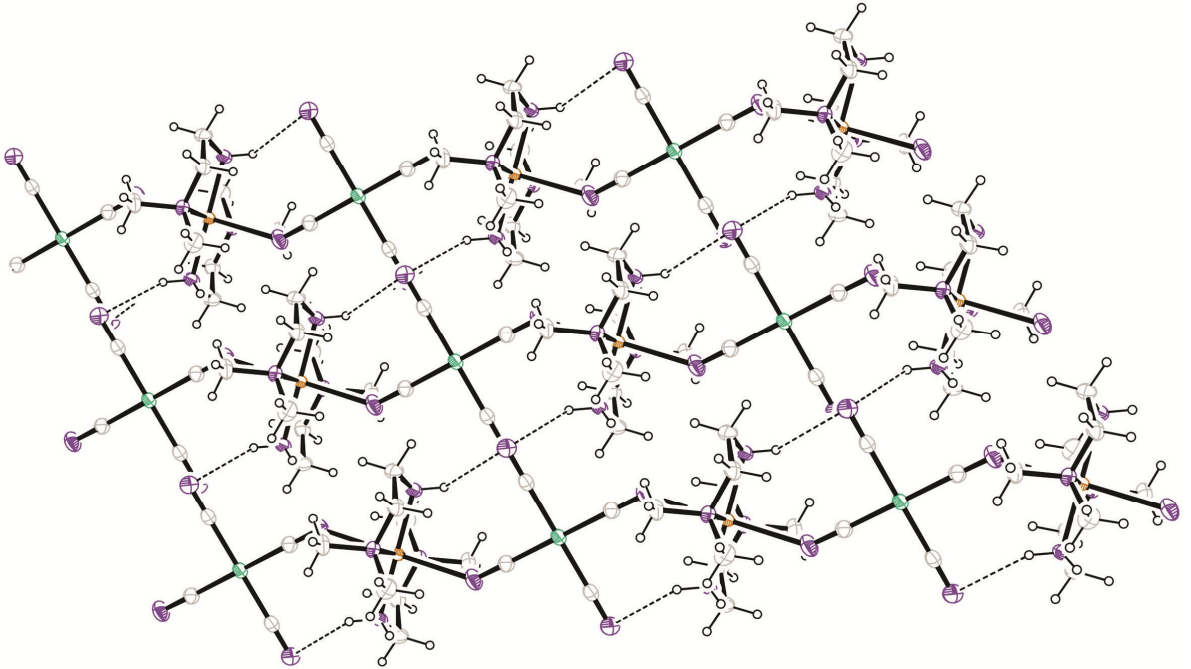
Uygun tek kristalleri elde edilen  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**1**) kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.15’de gösterilmiştir. X-ışınları verilerinden **1** kompleksinin  $P2_1/c$  uzay grubuna sahip monoklinik yapıda olduğu ve yapısında iki farklı metal atomu bulunduğu, kompleksin tetrasiyanonikelat(II) ile bis(N,N-dimetiletilediamin)metal(II) gruplarından oluştuğu belirlenmiştir. **1** kompleksinde, nikel(II) iyonuna dört siyano ligantının (iki siyano grubu uç, iki siyano grubu köprü pozisyonundadır) karbon atomları ile koordine olması ile kare düzlem geometrili yapı oluşmaktadır. Cu(II) atomunun ise ikisi siyano, iki çift dişli dmen ligantlarından koordine edilmesiyle bozulmuş sekiz yüzlü geometrili yapı meydana gelmektedir.

Komplekse ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.5’te gösterilmiştir. Buna göre kompleksin  $\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2$  anyonlarına ait Ni-C5<sup>i</sup> bağ uzunluğu 1,880 (3)Å ile Ni-C6 bağ uzunluğu 1,862 (3)Å olarak bulunmuştur. Bu değerlerin tetrasiyanonikelat(II) kompleksleri için literatürde belirtilen  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonuna ait bağ uzunluğu değerleri ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir ( $[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  [Ni-C; 1,866 (13)Å 1,816(14)Å, 1,850(16)Å, 1,842(13)Å] (Kürkçüoğlu vd., 2008). **1** kompleksine ait Cu-N1 bağ uzunluğu 1,993 (1)Å ve Cu-N2 bağ uzunluğu 2,121 (2)Å olarak bulunmuştur. Bağ uzunluklarında gözlenen bu fark “Jahn-Teller etkisi” ile açıklanmıştır (Kürkçüoğlu vd., 2009 a, b; Hanco et al, 2007; Cernak et al., 2001). Bu etki kompleksin titreşim spektrumlarından da gözlenmiştir. Ayrıca kompleksin kristal paketlenmesinin hidrojen bağları ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Şekil 4.16’da komplekse ait hidrojen bağı etkileşimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.15.  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (1) kompleksinin moleküler yapısı (simetri

kodu: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$  ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ ).



Şekil 4.16.  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (1) kompleksinin iki boyutta yapısı

**Çizelge 4.5. 1** Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1-N1 <sup>ii</sup>	1,9929 (17)	Ni1-C5 <sup>i</sup>	1,880 (3)
Cu1-N2 <sup>ii</sup>	2,121 (2)	Ni1—C6 <sup>i</sup>	1,862 (3)
Bağ açıları (°)			
C6-Ni1-C5 <sup>i</sup>	90,01 (11)	N1 <sup>ii</sup> -Cu1-N2 <sup>i</sup>	85,10 (8)
C6-Ni1-C5	89,99 (11)	N1-Cu1-N2 <sup>i</sup>	94,90 (8)

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

**Çizelge 4.6. 1** Kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri

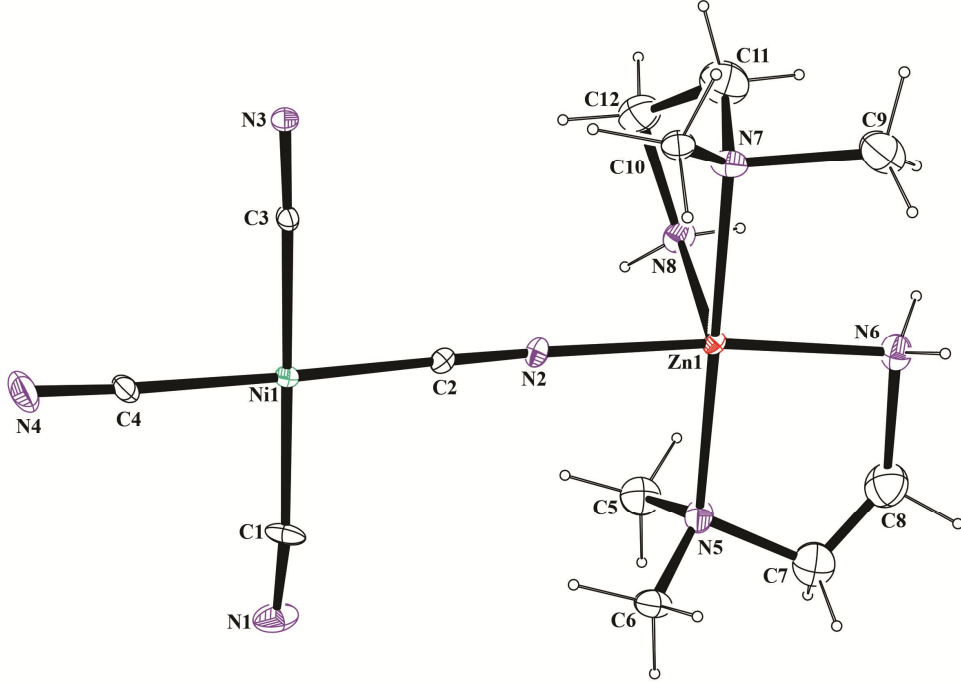
Hidrojen bağ geometrisi				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1—H1C...N3 <sup>iii</sup>	0,90	2,63	3,345 (3)	137

Simetri kodları: (iii)  $x+1, y, z$ .

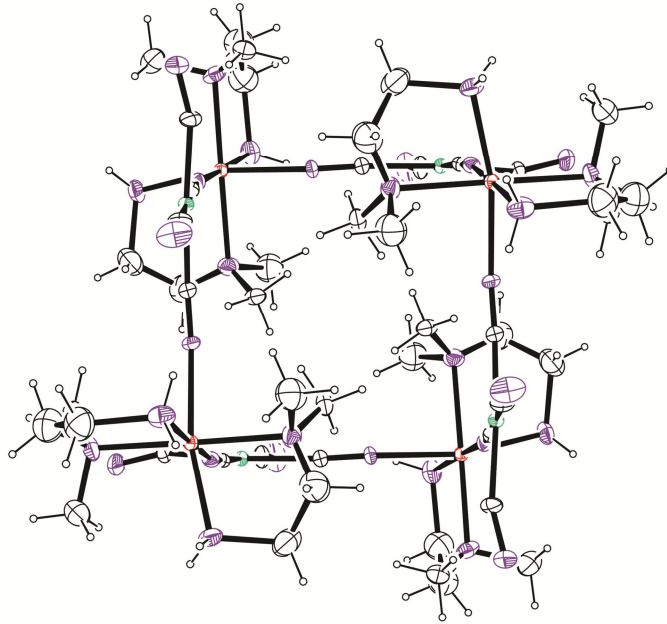
$[Zn_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$  (**2**) ve  $[Cd_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$  (**3**) komplekslerinin tek boyutta moleküler yapıları Şekil 4.17 ve 4.21’de, bu komplekslere ait birim hücreler ise sırasıyla Şekil 4.18 ve 4.22’de gösterilmiştir. Cd(II) ve Zn(II) metalleri ile *dmen* ligantı kullanılarak elde edilen **2** ve **3** komplekslerinin moleküler yapıları **1** kompleksinin yapısından farklıdır. **2** ve **3** komplekslerinin kristal yapılarının sekiz metalli  $I4_1/a$  uzay grubunda tetragonal yapıda oldukları, metal(II) ve nikel(II) atomlarının ise küpün köşelerinde yer aldığı belirlenmiştir. Bu komplekslerin yapısal incelemelerinden, nikel(II) atomlarının siyano grupları ile köprülenerek metal(II) atomlarına bağlandıkları, metal(II) atomları ise küpün köşelerinde olup nötral ligantların azot atomlarından hidrojen bağları ile bağlanarak yapıyı meydana getirdikleri belirlenmiştir (Şekil 4.19 ve 4.32). Ayrıca komplekslere ait agostik etkileşimler Şekil 4.20 ve 4.33’de gösterilmiştir.

**2** ve **3** komplekslerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla Çizelge 4.6 ve 4.7’de özetlenmiştir. **2** kompleksi için Ni-C bağ uzunluğu yaklaşık olarak 1,853 Å, M-N bağ uzunluğu 2,161 Å iken **3** kompleksi için bu değerler sırasıyla 1,85 Å ve 2,33 Å’dir. Bakır(II) kompleksine ait bağ uzunlukları ile kadmiyum(II) ve çinko(II) komplekslerine ait bağ uzunlukları karşılaştırıldığında bazı farklılıkların olduğu

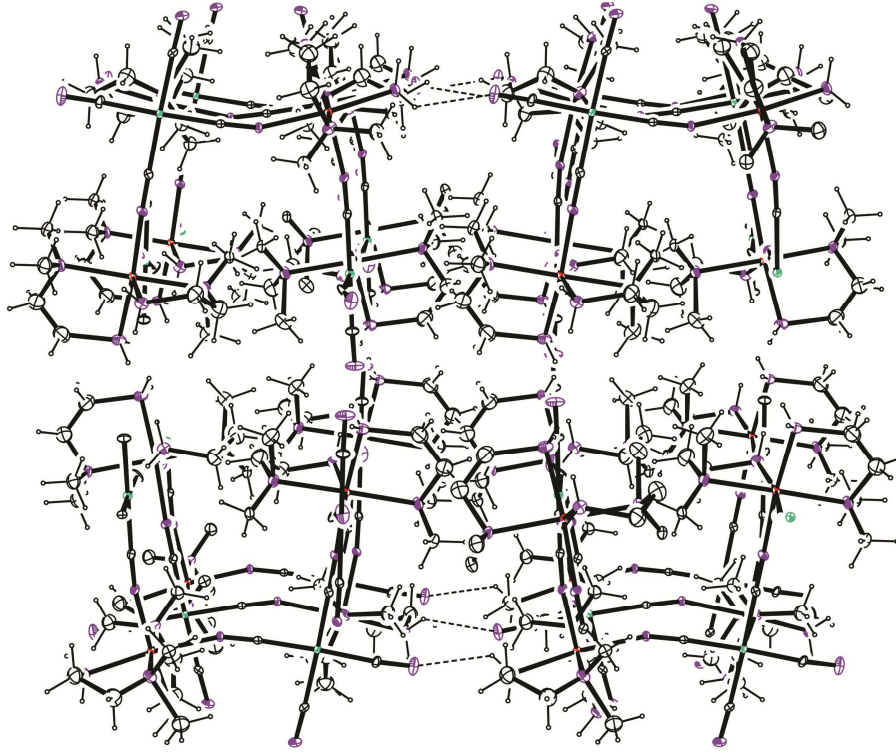
gözlenmiştir. Bu farklılığın sebebi kullanılan metal atomlarının yarıçaplarının boyutundan kaynaklanmaktadır. Bu kübik benzeri yapıya sahip komplekslere ait C...H-Ni etkileşimleri sırasıyla Şekil 4.20 ve 4.24'te gösterilmiştir.



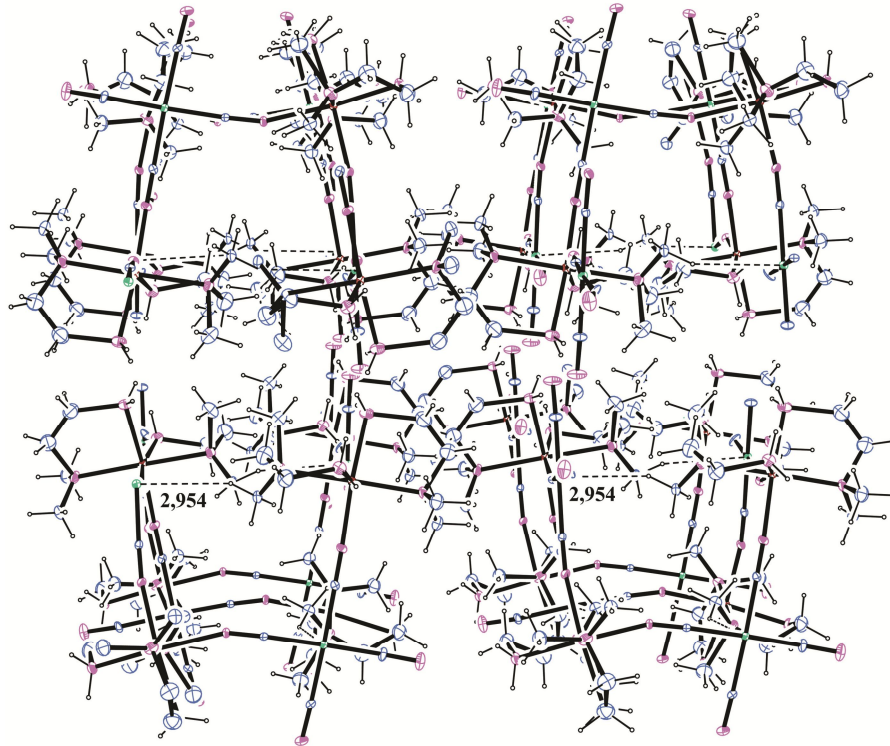
Şekil 4.17.  $[Zn_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$  (2) kompleksinin tek boyutta moleküler yapısı



Şekil 4.18.  $[Zn_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$  (2) kompleksinin birim hücre yapısı



Şekil 4.19.  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**) kompleksinin hidrojen bağı etkileşimleri



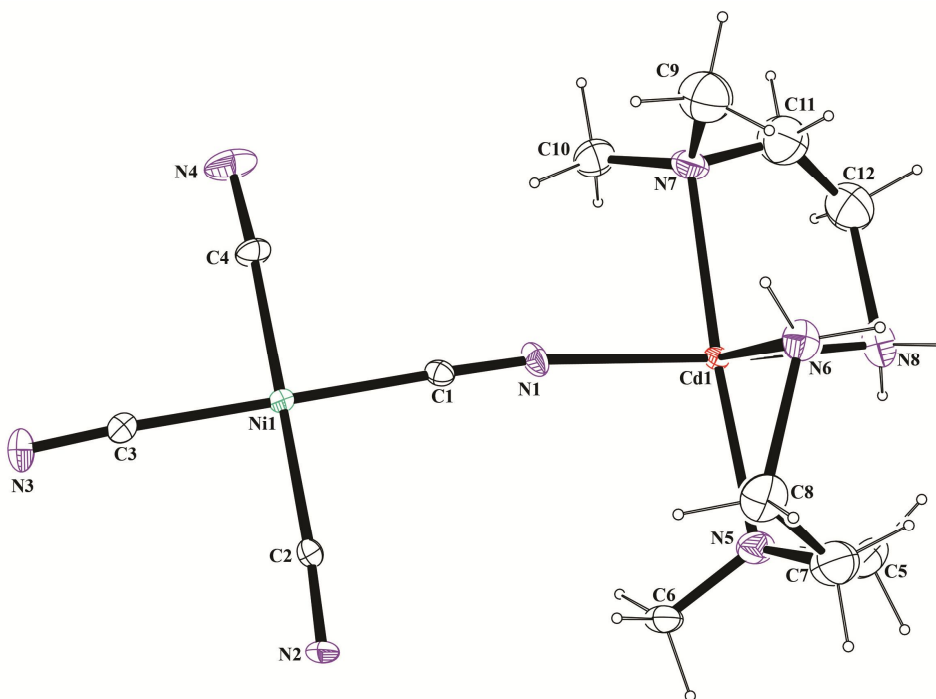
Şekil 4.20.  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**) kompleksine ait C...H-Ni etkileşimleri

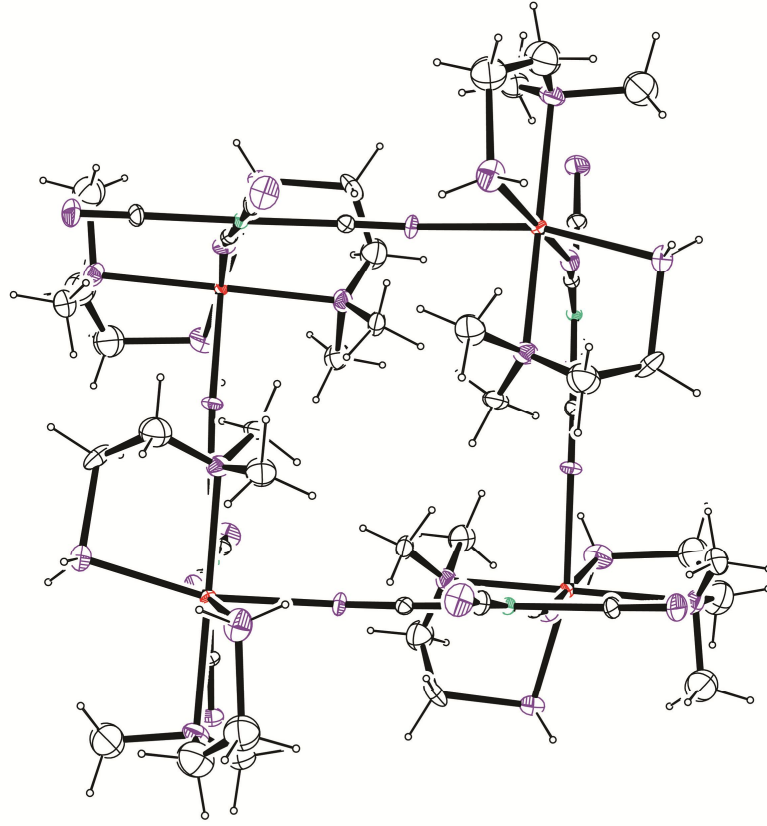


Çizelge 4.7. 2 Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri

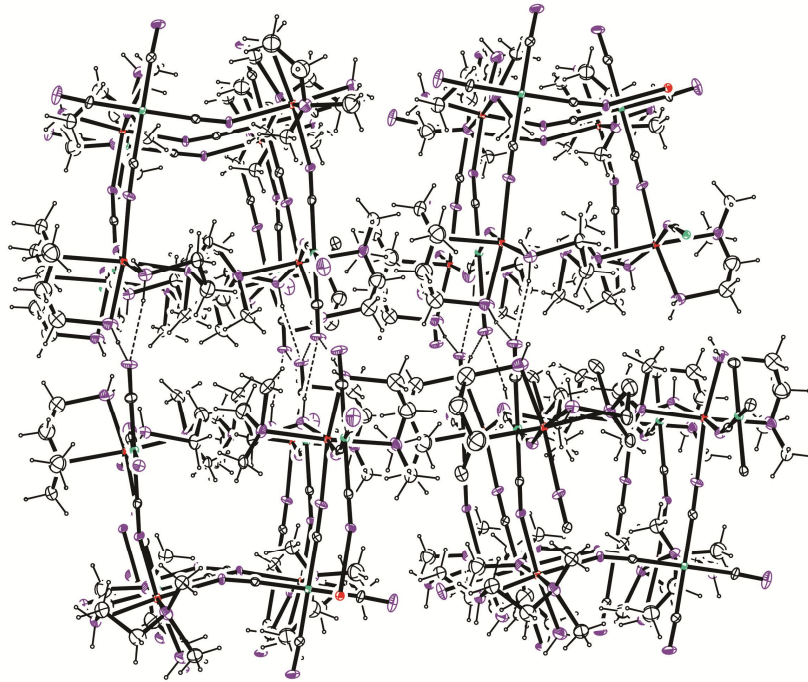
Bağ uzunlukları (Å)			
C1-Ni1	1,846 (10)	N3-Zn1 <sup>i</sup>	2,153 (7)
C2-Ni1	1,859 (9)	N5-Zn1	2,216 (11)
C3-Ni1	1,846 (8)	N6-Zn1	2,158 (12)
C4-Ni1	1,861 (10)	N7-Zn1	2,214 (12)
N2-Zn1	2,094 (8)	N8-Zn1	2,131 (10)
Bağ açıları (°)			
C1- Ni1- C3	175,6 (5)	N3 <sup>ii</sup> -Zn1-N6	85,5 (4)
C1- Ni1-C2	89,9 (5)	N2-Zn1-N7	90,3 (4)
C3-Ni1- C2	91,9 (4)	N8-Zn1-N7	79,2 (5)
C1- Ni1-C4	91,8 (5)	N3 <sup>ii</sup> -Zn1-N7	88,2 (4)
C3- Ni1- C4	86,3 (4)	N6-Zn1-N7	93,7 (5)
C2- Ni1- C4	178,2 (4)	N2-Zn1-N5	89,0 (4)
N2-Zn1-N8	92,6 (4)	N8-Zn1-N5	101,7 (5)
N2-Zn1-N3 <sup>ii</sup>	89,9 (3)	N3 <sup>ii</sup> -Zn1-N5	91,0 (5)
N8-Zn1-N3 <sup>ii</sup>	167,1 (4)	N6-Zn1-N5	86,9 (5)
N8-Zn1-N6	92,8 (5)		

Simetri kodları: (i)  $-x+3/4, y+1/4, -z+7/4$ ; (ii)  $-y+3/4, x-1/4, -z+7/4$ .

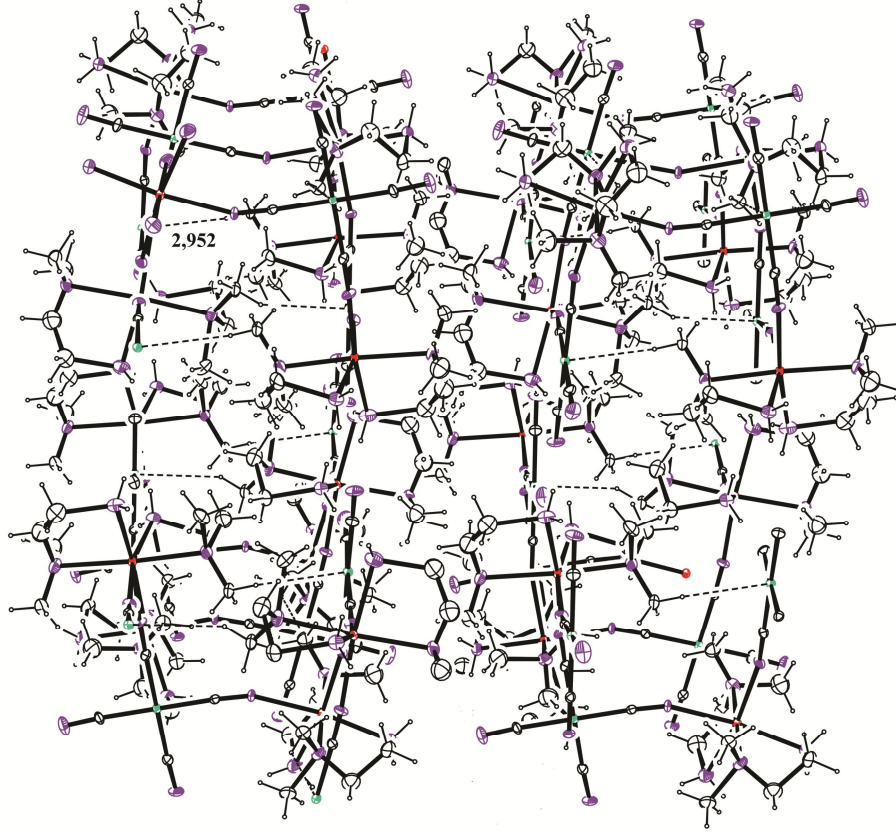
Şekil 4.21.  $[Cd_4(dmen)_8Ni_4(CN)_{16}]$  (3) kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.22.  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (3) kompleksinin birim hücre yapısı



Şekil 4.23.  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (3) kompleksinin hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 4.24.  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**) kompleksine ait C...H-Ni etkileşimleri

Çizelge 4.8. 3 Kompleksine ait bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları (Å)			
C1-Ni1	1,857 (9)	N2-Cd1 <sup>1</sup>	2,317 (7)
C2-Ni1	1,854 (9)	N5-Cd1	2,324 (13)
C3-Ni1	1,844 (11)	N6-Cd1	2,334 (13)
C4-Ni1	1,845 (10)	N7-Cd1	2,411 (13)
N1-Cd1	2,286 (7)	N8-Cd1	2,323 (15)

**Çizelge 4.9. 3** Kompleksine ait bağ açıları

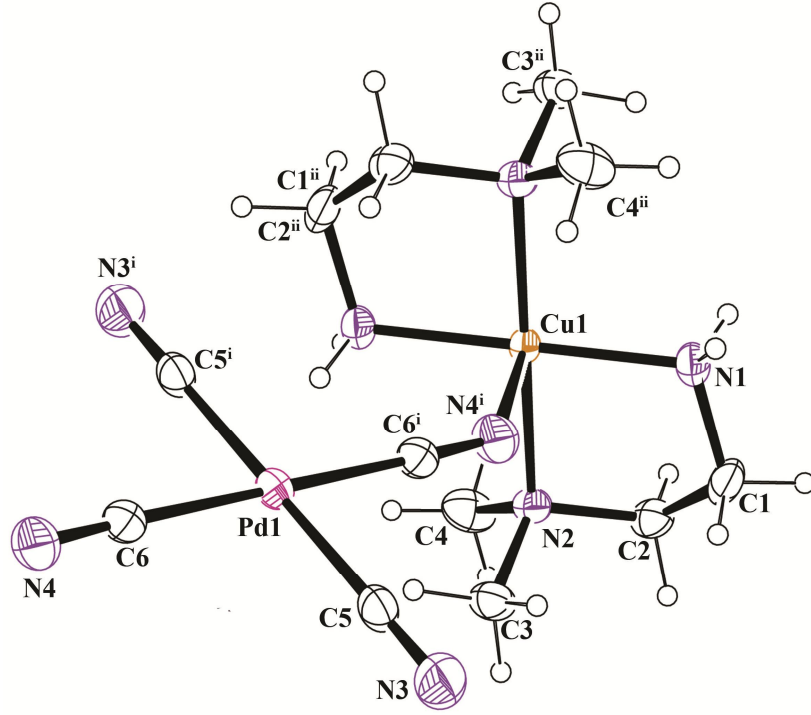
Bağ açıları (°)			
C3-Ni1-C4	90,7 (5)	N8-Cd1-N5	92,4 (6)
C3-Ni1-C2	88,7 (4)	N1-Cd1-N6	91,1 (4)
C4-Ni1-C2	179,0 (6)	N2 <sup>ii</sup> -Cd1-N6	165,4 (5)
C3-Ni1-C1	179,7 (6)	N8-Cd1-N6	97,1 (5)
C4-Ni1-C1	89,2 (5)	N5-Cd1-N6	76,0 (5)
C2-Ni1-C1	91,4 (3)	N1-Cd1-N7	89,5 (4)
N1-Cd1-N2 <sup>ii</sup>	90,3 (3)	N2 <sup>ii</sup> -Cd1-N7	91,5 (5)
N1-Cd1-N8	170,6 (5)	N8-Cd1-N7	84,3 (5)
N2 <sup>ii</sup> -Cd1-N8	82,9 (5)	N5-Cd1-N7	176,4 (5)
N1-Cd1-N5	94,0 (5)	N6-Cd1-N7	103,1 (5)
N2 <sup>ii</sup> -Cd1-N5	89,4 (5)		

Simetri kodları: (i)  $-y+5/4, x-3/4, -z+5/4$ ; (ii)  $y+3/4, -x+5/4, -z+5/4$ .

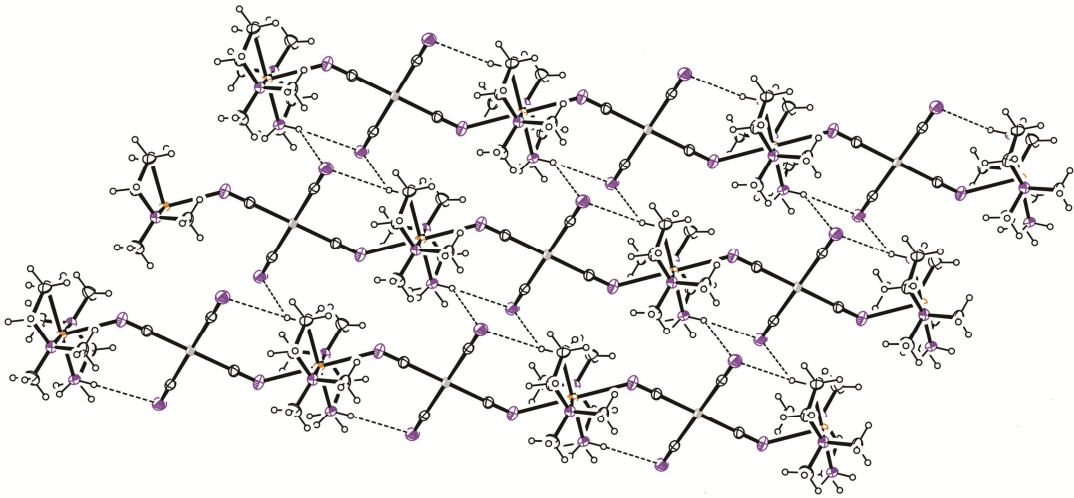
Ayrıca *dmen* ligantı kullanılarak elde edilen  $[\text{Cu}(\textit{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**4**) ve  $[\text{Zn}(\textit{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**5**) komplekslerinin moleküler yapıları, *dmen* ligantı kullanılarak elde edilen  $[\text{Cu}(\textit{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**1**) kompleksinin yapısıyla karşılaştırıldığında, bu komplekslerin moleküler yapılarının benzer oldukları belirlenmiştir. Kompleksin moleküler yapıları  $[\text{Cu}(\textit{dmen})_2\text{-NC-Pd}(\text{CN})_2\text{-CN-}]_n$  boyunca uzanan 2,2-TT zincir tipindedir (Şekil 4.25 ve 4.27).

4 komplekslerin Pd-C atomları arasındaki bağ uzunlukları Pd-C5 için 1,999 (3)Å ve Pd-C6 için 1,992 (2)Å, 5 kompleksinin Pd-C atomları arasındaki bağ uzunlukları Pd-C5 için 1,990 (3)Å ve Pd-C6 için 1,996 (4)Å'dur. Ayrıca 4 kompleksine ait N-Cu bağ uzunlukları N1-Cu1 için 1,988 (2)Å ve N2-Cu1 için 2,120 (2)Å, 5 kompleksine ait N-Pd-N1 için 2,301 (3)Å, Pd-N2 için 2,377 (3)Å ve Pd-N3 için 2,426 (3)Å'dur. 1 kompleksi ile 4 kompleksinin Cu-N bağ uzunlukları karşılaştırıldıklarında bu bağ uzunluklarının birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir. Bulunan bu bağ uzunlukları değerlerinin daha önce yayımlanan tetrasiyanoalat(II) komplekslerinde verilen değerlerle uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir (Kuchar et al., 2004; Cernak et al., 2001). Komplekslerde gözlenen metal(II)-N atomları arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları dikkate alındığında, komplekslerin metal iyonlarının bozunmuş sekizyüzlü

geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin kristal paketlenmesinin moleküller arası  $C\cdots H-Pd$  etkileşimlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Bu komplekslerin en önemli özelliklerinden biri anagostik etkileşim olarak bilinen zayıf  $C\cdots H-Pd$  etkileşimleri içermesidir.



**Şekil 4.25.**  $[Cu(dmen)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**4**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri kodu: (i)  $1-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ).



**Şekil 4.26.**  $[Cu(dmen)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**4**) kompleksinin iki boyutta gösterimi

**Çizelge 4.10. 4** Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri

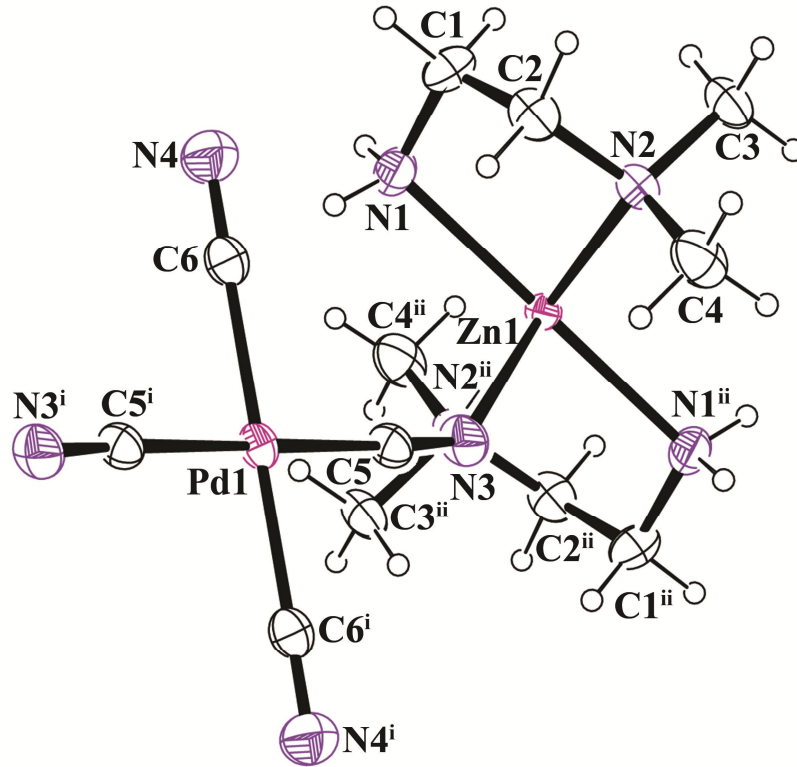
Bağ uzunlukları (Å)			
C5-Pd1	1,999 (3)	N1-Cu1	1,988 (2)
C6-Pd1	1,992 (2)	N2-Cu1	2,120 (2)
Bağ açıları (°)			
N1 <sup>i</sup> -Cu1-N2 <sup>i</sup>	94,90 (9)	C6-Pd1-C5	90,14 (10)
N1-Cu1-N2	85,10 (9)	C6-Pd1-C5 <sup>ii</sup>	89,86 (10)

Simetri kodları: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

**Çizelge 4.11. 4** Kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri

Hidrojen bağ geometrisi				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1C...N3 <sup>iii</sup>	0,90	2,64	3,370 (3)	139

Simetri kodları: (i)  $-x, -y+1, -z+1$ .

**Şekil 4.27.**  $[Zn(dmen)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (5) kompleksinin moleküler yapısı (simetri

kodu: (i)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ).

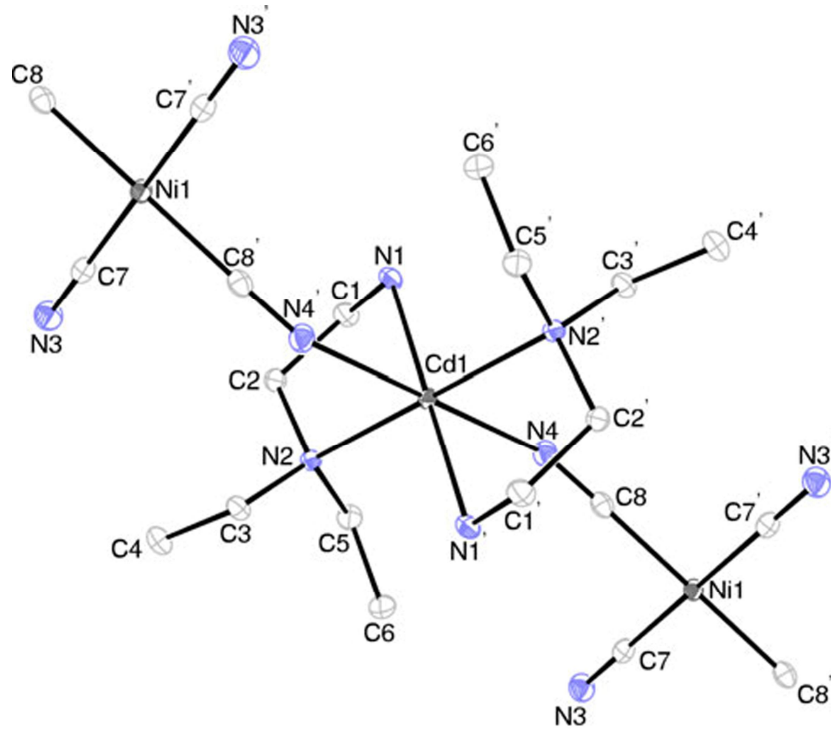
**Çizelge 4.12. 5** Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Pd1-N1	2,301 (3)	Pd2-C5	1,990 (3)
Pd1-N2	2,377 (3)	Pd2-C6	1,996 (4)
Pd1-N3	2,426 (3)		
Bağ açıları (°)			
N1 <sup>i</sup> -Pd1-N2	101,78 (10)	N2-Pd1-N3	87,86 (10)
N1 <sup>i</sup> -Pd1-N2 <sup>i</sup>	78,22 (10)	N2-Pd1-N3 <sup>i</sup>	92,14 (10)
N1-Pd1-N3	89,30 (11)	C5-Pd2-C6 <sup>ii</sup>	90,65 (13)
N1 <sup>i</sup> -Pd1-N3	90,70 (11)	C5 <sup>ii</sup> -Pd2-C6 <sup>ii</sup>	89,35 (13)

Simetri kodları: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+2.

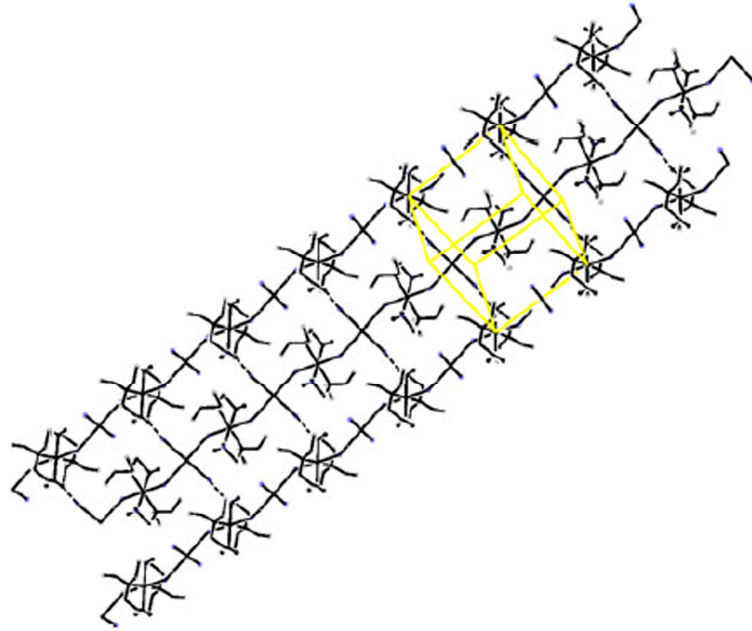
*deten* ligantı ile sentezlenen  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**6**) kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Ni(II) ve Cd(II) atomlarının kompleksin terslenme merkezinde yer aldıkları belirlenmiştir. Kompleksin moleküler yapısı, Ni(II) atomuna koordine olmuş dört siyano grubu ile kare düzlem geometrilidir, iki simetrik *deten* ligantı ile iki simetrik siyano grubunun azot atomlarının çevrelenmesiyle bozulmuş sekiz geometrilidir kadmiyum(II) atomlarından oluşmuştur. Cd(II) atomuna bağlı dört azot atomu ekvatorial düzlemde, iki azot atomu ise aksel düzendedir. **6** kompleksinin kristal yapısı, moleküller arası N-H $\cdots$ N hidrojen bağlarıyla bağlı polimerik zincirlerin oluşturduğu iki boyutlu bir yapıdır. Ayrıca **6** kompleksi monoklinik yapıda  $P 2_1/n$  uzay grubunda 2,2-TT tipi zincir yapısındadır.

*dmen* ve *deten* ligantlarıyla kadmiyum(II) ve nikel(II) metalleri kullanılarak sentezlenen **3** ve **6** komplekslerinin moleküler yapılarının birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi *dmen* ve *deten* ligantlarının yapısında bulunan etil gruplarının sterik engel etkisinin farklı olmasıdır. **6** kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. **6** kompleksinin yapısında bulunan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonlarına ait ortalama Ni-C bağ uzunluğu 1,8687 (15), ortalama C-Ni-C bağ açısının ise 90.00(6)° olduğu bulunmuştur. Ayrıca ortalama Cd-N bağ uzunluğu 2.3896(12)Å iken, C-N bağları 1.4789(19) – 1.4920(17)Å aralığındadır. N-Cd-N bağ açıları ise 77.63(4)° ile 102.37(4)° aralığındadır.



Şekil 4.28.  $[Cd(detn)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (6) kompleksinin moleküler yapısı (simetri

kodu: (')  $-x, -y, -z$ .



Şekil 4.29.  $[Cd(detn)_2Ni(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (6) kompleksinin kristal paketlenmesi



**Çizelge 4.13. 6** Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1-N1	2,2872 (12)	Ni1-C7	1,8691 (14)
Cd1-N2	2,4584 (11)	Ni1-C8 <sup>ii</sup>	1,8683 (15)
Cd1-N4 <sup>i</sup>	2,4233 (13)		
Bağ açıları (°)			
N1-Cd1-N2	77,63 (4)	N4-Cd1-N2 <sup>i</sup>	88,14 (4)
N1-Cd1-N2 <sup>i</sup>	102,37 (4)	N4-Cd1-N2	91,86 (4)
N1-Cd1-N4	95,87 (5)	C8-Ni1-C7	90,02 (6)
N1 <sup>i</sup> -Cd1-N4 <sup>ii</sup>	84,13 (5)	C8 <sup>ii</sup> -Ni1-C7	89,98 (6)

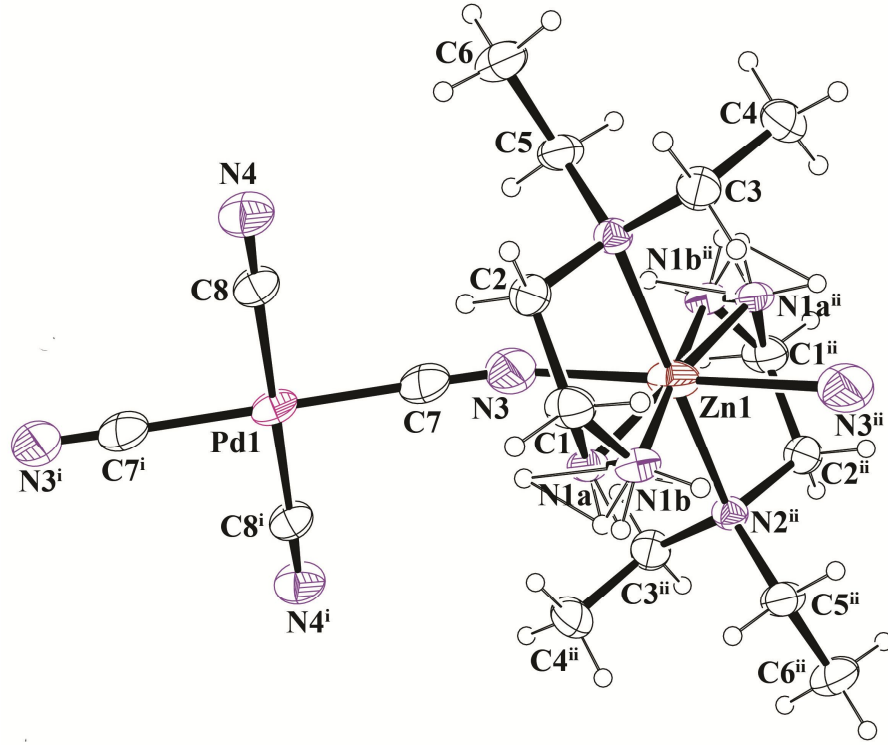
Simetri kodları: (i)  $-x, -y, -z+2$ ; (ii)  $-x, -y, -z+3$ .

**Çizelge 4.14. 6** Kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri

Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H11...N3 <sup>iii</sup>	0,79 (2)	2.26 (2)	3.012 (2)	160 (2)

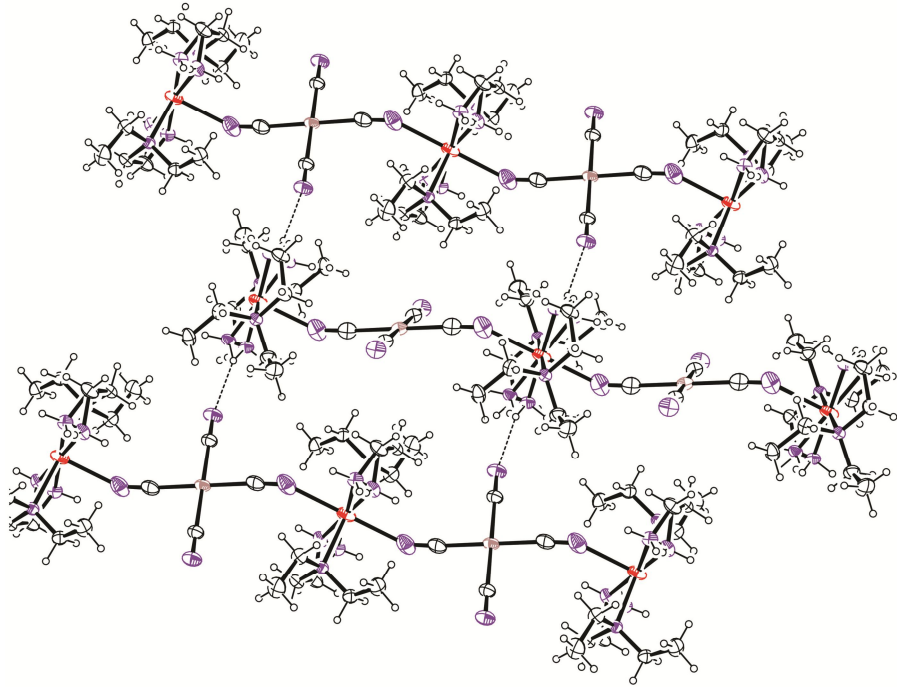
Simetri kodları: (iii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+5/2$ .

$[Zn(detn)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**7**) ve  $[Cd(detn)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (**8**) komplekslerinin moleküler yapıları Şekil 4.33 ve 4.36'da gösterilmiştir. Komplekslere ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları Çizelge 4.11-4.13'de özetlenmiştir. Elde edilen kristal verilerinden komplekslerin monoklinik yapıda  $P2_1/c$  uzay grubunda oldukları belirlenmiştir. Kompleksin moleküler yapısı, Pd(II) atomuna koordine olmuş dört siyano grubu ile kare düzlem geometrili, iki simetrik *detn* ligantı ile iki simetrik siyano grubunun azot atomlarının çevrenmesiyle bozulmuş sekiz geometrili kadmiyum(II) atomlarından oluşmuştur. **7** kompleksine ait bağ uzunlukları, Pd1-C7 için 1,993 (4)Å ve Pd1- C8 için 1,994 (3)Å, Zn-N1 1,975 Å Zn-N2 için 2,382 (2)Å ve Zn-N3 için 2,416 (4)Å'dur. Benzer olarak **8** kompleksine bağ uzunlukları, Pd1-C7 için 1,998 (3)Å ve Pd1- C8 için 1,997 (4)Å'dur. Cd(II) metalinin N1, N2 ve N3 atomları ile yaptığı bağ uzunlukları sırasıyla 2,267 (3)Å, 2,481 (3)Å ve 2,433(3) Å' dur.



Şekil 4.30.  $[Zn(detn)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (7) kompleksinin moleküler yapısı (simetri

kodu: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ).



Şekil 4.31.  $[Zn(detn)_2Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$  (7) kompleksinin iki boyutta gösterimi

**Çizelge 4.15.** 7 Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri

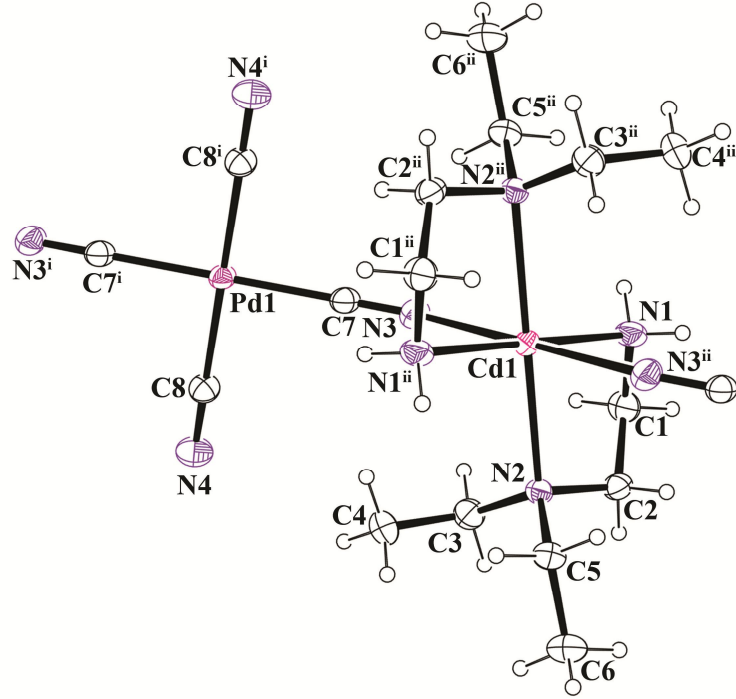
Bağ uzunlukları (Å)			
Pd1-C7	1,993 (4)	N3-Zn1	2,416 (4)
Pd1- C8 <sup>ii</sup>	1,994 (3)	Zn1-N1B <sup>i</sup>	1,976 (8)
N1A-Zn1	1,973 (6)	N2-Zn1	2,382 (2)
N1B-Zn1	1,976 (8)		
Bağ açıları (°)			
N1A-Zn1-N1B <sup>i</sup>	159,2 (3)	N1B-Zn1-N3	102,1 (7)
N1A <sup>i</sup> -Zn1-N1B <sup>i</sup>	20,8 (3)	N1B-Zn1-N3	77,9 (7)
N1A-Zn1-N2	98,61 (17)	N2-Zn1-N3	88,19 (10)
N1A <sup>i</sup> -Zn1-N2 <sup>i</sup>	81,39 (17)	N2-Zn1-N3	91,81 (10)
N1B <sup>i</sup> -Zn1-N2 <sup>i</sup>	81,0 (2)	Zn1-N1B-H1B1	108,8
N1B-Zn1-N2	99,0 (2)	C7-Pd1-C8	88,91 (14)
N1A-Zn1-N3	98,7 (5)	C7 <sup>ii</sup> -Pd1-C8	91,09 (14)
N1A <sup>i</sup> -Zn1-N3 <sup>i</sup>	81,3 (5)		

Simetri kodları: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z$ .

**Çizelge 4.16.** 7 Kompleksinin hidrojen bağ geometrisi verileri

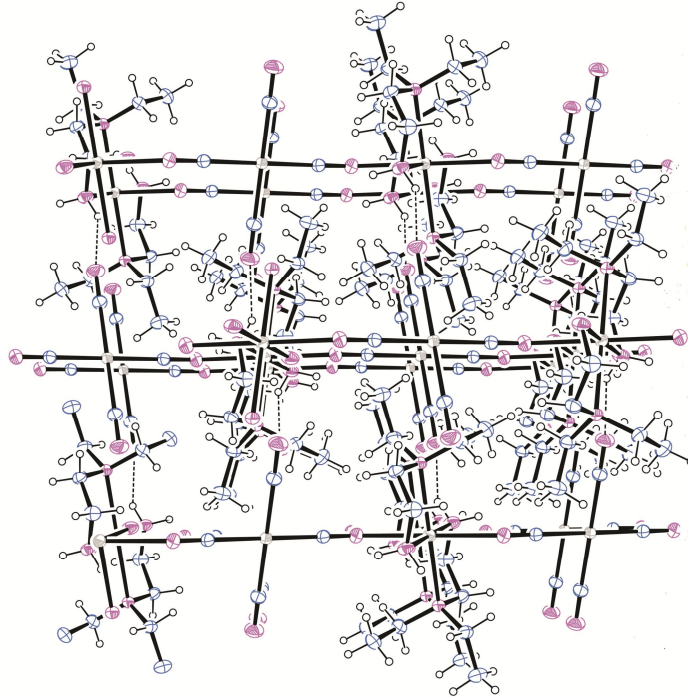
Hidrojen bağ geometrisi				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1A-H1A2...N4	0,90	2,20	2,994 (7)	147
N1B-H1B1...N4	0,90	2,26	2,969 (10)	135
N1B-H1B2...N3	0,90	2,34	2,78 (2)	110

Simetri kodları: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x, y-1/2, -z+1/2$ .



Şekil 4.32.  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**8**) kompleksinin moleküler yapısı (simetri

kodu: (i) 2-x, 1-y, 2-z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z).



Şekil 4.33.  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**8**) kompleksinin iki boyutta gösterimi

**Çizelge 4.17. 8** Kompleksinin bazı seçilmiş geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Pd1—C7	1.998 (3)	Cd1—N2	2.481 (3)
Pd1—C8	1.997 (4)	Cd1—N3	2.433 (3)
Cd1—N1	2.267 (3)		
Bağ açıları (°)			
C8—Pd—1C7	90,27 (14)	N1—Cd1—N2	102.85 (10)
C8 <sup>i</sup> —Pd—1C7	89,73 (14)	N1 <sup>ii</sup> —Cd1—N2 <sup>ii</sup>	77,15 (10)
N1—Cd1—N3	94.74 (11)	N3—Cd1—N2	91.45 (9)
N1—Cd1—N3 <sup>ii</sup>	85,26 (11)	N3 <sup>ii</sup> —Cd1—N2	88,55 (9)

Simetri kodları: (i)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$

Çizelge 4.18. *dmen* ligantlı komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri

Kompleks	1	2	3	4	5
Formülü	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>8</sub> Ni	C <sub>48</sub> H <sub>96</sub> N <sub>32</sub> Ni <sub>4</sub> Zn <sub>4</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>96</sub> N <sub>32</sub> Cd <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>8</sub> Pd	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> ZnPd
M <sub>A</sub> (gmol <sup>-1</sup> )	402,64	1617,89	1805,91	450,33	452,18
Sıcaklık (K)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	296
Dalga boyu (Å)			0,71073 Mo-K <sub>α</sub>		
Kristal sistemi	Monoklinik	Tetragonal	Tetragonal	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /c	I4 <sub>1</sub> /a	I4 <sub>1</sub> /a	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	6,7426 (8)	12,9907 (4)	13,2594 (2)	6,7673 (5)	6,8279 (5)
b (Å)	13,9648 (13)	12,9907 (4)	13,2594 (2)	13,8867 (9)	14,6667 (14)
c (Å)	10,4523 (12)	45,8775 (19)	46,6030 (12)	10,6561 (8)	10,5098 (8)
α (°)	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°)	120,999 (8)°	90,00	90,00	121,190 (5)°	120,598 (5)°
γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	843,61 (16)	7742,2 (5)	8193,4 (3)	856,66 (11)	905,93 (13)
Z	2	4	4	2	2
Soğurma kat sayısı(mm <sup>-1</sup> )	2,385	2,219	1,964	2,300	2,33
D <sub>calc</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,585	1,388	1,464	1,746	1,658
Veri toplamasında θ değeri (°)	2,70 ; 26,50	1,63; 26,24	1,60; 26,2	2,67; 26,50	2,25 ; 27,55
Ölçülen Yansımalar	5447	27938	28212	5315	5798
Bağımsız yansımaları	1752	3873	4099	1774	1331
Soğurma düzeltmesi			Integration		
Arıtma yöntemi			En küçük kareler yöntemi		
Son R [I > 2σ(I)]	R <sub>int</sub> = 0.065	R <sub>int</sub> = 0.069	R <sub>int</sub> = 0,040	R <sub>int</sub> = 0,022	R <sub>int</sub> = 0.026
Son R indisleri (bütün veriler)	R1=0,037 wR2 = 0,082	R1=0,072wR2 = 0,191	R1=0,026 wR2 = 0,050	R1=0,026 wR2 = 0,059	R1=0,023 wR2 = 0,067
Goodness değeri	1,080	1,114	0,991	1,074	1,09
Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0,46	0,64	0,84	0,24	0,59
Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0,50	-0,48	-0,54	-0,50	-0,44

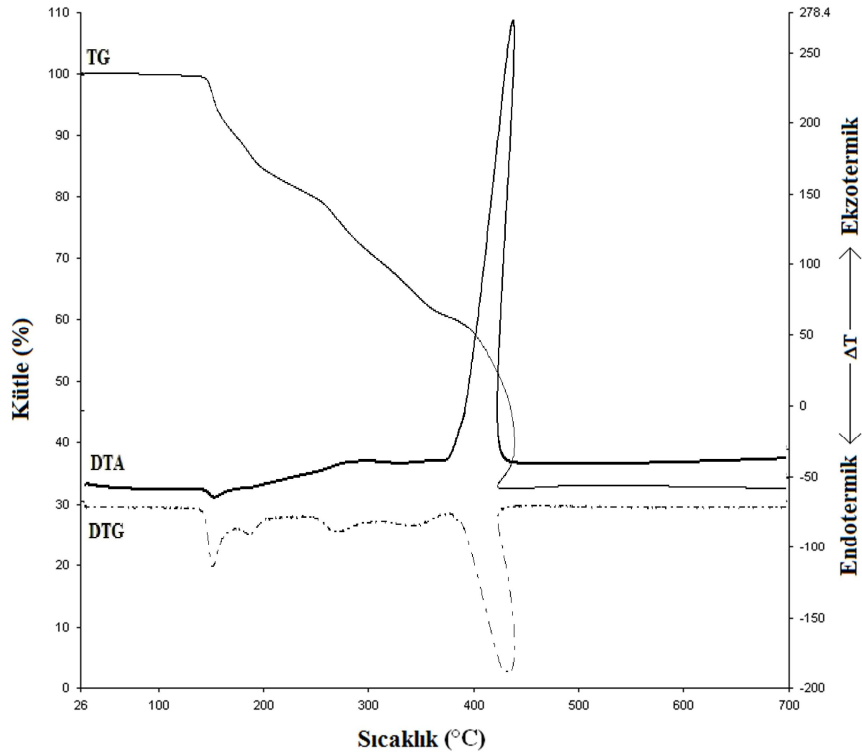
**Çizelge 4.19.** *deten* ligantlı komplekslerin X-ışınları kristalografik verileri

Kompleks	6	7	8
Formülü	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> CdN <sub>8</sub> Ni	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> PdZn	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> CdN <sub>8</sub> Pd
M <sub>A</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	507,59	508,27	555,30
Sıcaklık (K)	100 (2)	293 (2)	293 (2)
Dalga boyu (Å)		0,71073 Mo-K <sub>α</sub>	
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	8,7248 (2)	8,7310 (7)	8,8162 (9)
b (Å)	11,7932 (3)	11,6986 (8)	11,9133 (11)
c (Å)	10,2756 (3)	13,1595 (11)	13,0071 (13)
α (°)	90,00	90,00	90,00
β (°)	96,434 (3)	126,282 (5)°	126,739 (7)°
γ (°)	90,00	90,00	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	1050,63 (5)	1083,51 (15)	1094,78 (19)
Z	2	2	2
Soğurma kat sayısı(mm <sup>-1</sup> )	1,925	1,953	1,809
D <sub>calc</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,605	1,558	1,685
Veri toplamasında θ değeri (°)	2,64, 28,32	2,59; 26,50	2,60 ; 26,49
Ölçülen Yansımalar	9710	7054	6119
Bağımsız yansımaları	5427	2248	2246
Soğurma düzeltmesi		Integration	
Arıtma yöntemi		En küçük kareler yöntemi	
Son R [I > 2σ(I)]	R <sub>int</sub> = 0,018	R <sub>int</sub> = 0,029	R <sub>int</sub> = 0,049
Son R indisleri (bütün veriler)	R1=0,019 wR2 = 0,052	R1=0,034 wR2 = 0,079	R1=0,027 wR2 = 0,062
Goodness değeri	1,095	1,075	0,973
Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0,49	0,62	0,61
Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0,77	-0,82	-0,45

### 4.3. Termal analiz çalışmaları

Elde edilen  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**1**),  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**),  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**),  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**4**),  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**5**),  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**6**),  $[\text{Zn}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**7**) ve  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**8**) komplekslerinin termal analiz (TG, DTG ve DTA) eğrileri Şekil 4.39-4.46’ da, termoanalitik verileri ise Çizelge 4.14’ da gösterilmiştir.

Elde edilen termal analiz sonuçlarına göre sentezlenen komplekslerden **1**, **2** ve **6** kompleksleri iki aşamada termal bozunmaya uğrarken diğer kompleksler üç basamakta termal bozunumunu tamamlamıştır.

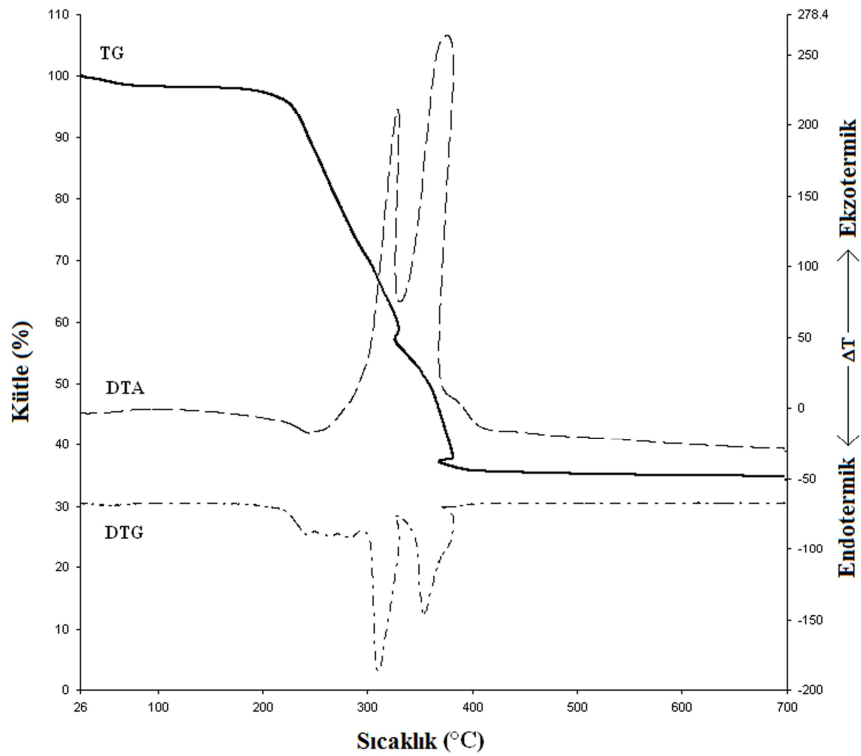


Şekil 4.34.  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**1**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 4.39 ve 4.44’te görüldüğü gibi siyano köprülü **1** ve **6** kompleksleri iki aşamada bozunmaya uğramıştır. **1** kompleksinin yapısında bulunan 2 mol *dmen* ligantı ile **6** kompleksinin yapısında bulunan 2 mol *deten* ligantı endotermik olarak (**1**

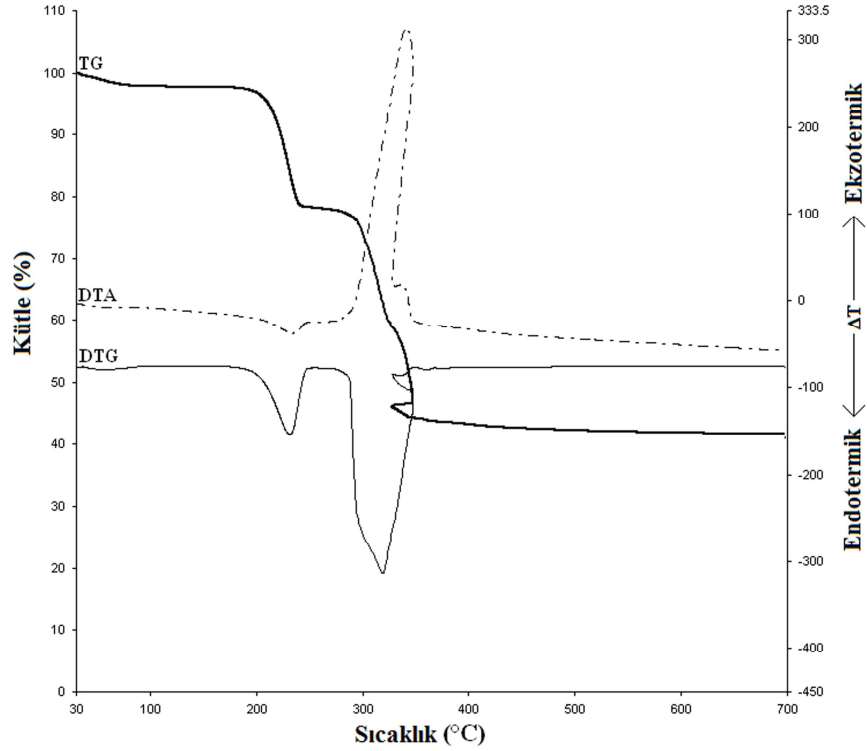


kompleksi için  $DTG_{maks} = 266 \text{ } ^\circ\text{C}$  Hes. 43,78, Bul. 42,60; **6** kompleksi için  $DTG_{maks} = 284 \text{ } ^\circ\text{C}$  Hes. 45,78, Bul. 44,60) bozunmuştur. İkinci basamakta ise sırasıyla 375-432 ve 317-494  $^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında **1** ve **6** kompleksleri için ekzotermik olarak 4 mol siyano grubu tamamen yapıdan bozunmuştur (**1** kompleksi için  $DTG_{maks} = 431 \text{ } ^\circ\text{C}$  Hes. 25,84, Bul. 25,21; **6** kompleksi için  $DTG_{maks} = 369 \text{ } ^\circ\text{C}$  Hes. 20,50 Bul. 20,20). Kalan son ürünler metal oksitlerdir (**1** kompleksi Hes. 30,36, Bul. 32,28; **6** kompleksi için Hes. 33,70 Bul. 35,20).



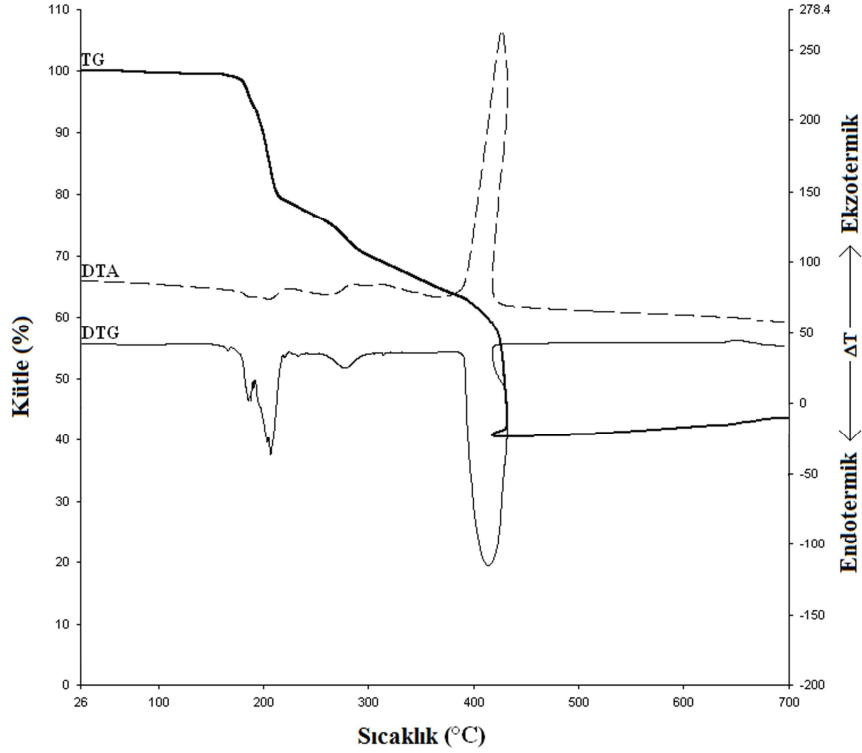
**Şekil 4.35.**  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

**1** ve **6** kompleksleriyle benzer olarak **2** kompleksinin de iki basamakta bozunduğu Şekil 4.40'ta gösterilmiştir. 206-333  $^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında bu komplekslerden farklı olarak 8 mol *dmen* ligantının endotermik olarak yapıdan bozunduğu belirlenmiştir. ( $DTA_{maks} = 311^\circ\text{C}$ , Hes. 43,59, Bul. 42,61). İkinci aşamada 333-409  $^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında kompleksin yapısında bulunan 16 mol siyano grubu ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır ( $DTA_{maks} = 375 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; Hes. 25,73, Bul. 26,45). Son bozunma ürünü metal oksitlerdir.



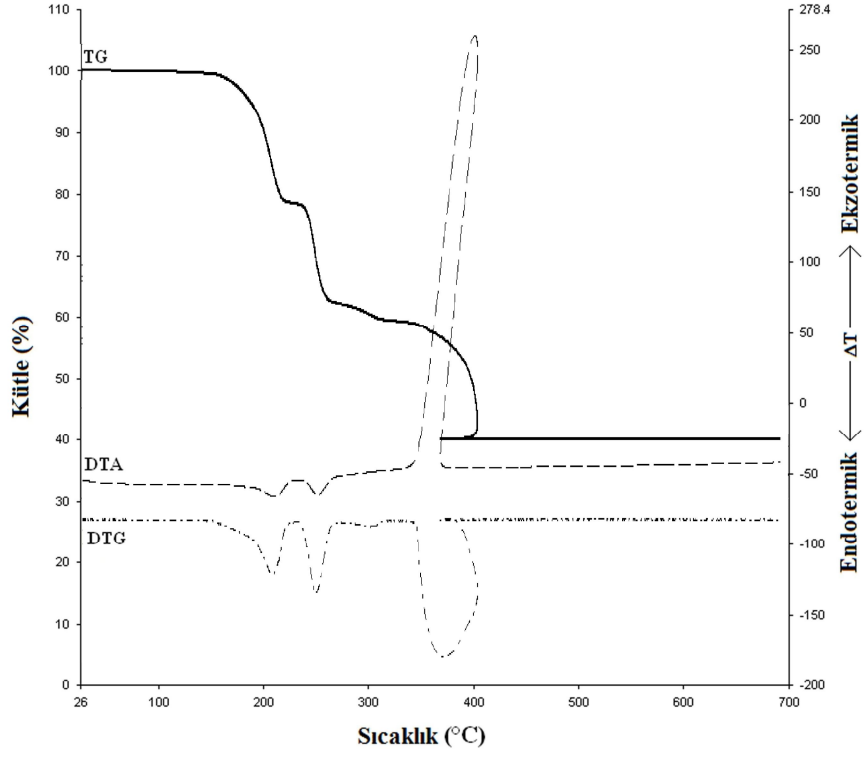
Şekil 4.36.  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Siyano köprülü  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**) kompleksinin termoanalitik verileri benzer moleküler yapıya sahip  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**) kompleksinin termoanalitik verileri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilere göre **3** kompleksinin **2** kompleksinden farklı olarak üç aşamada bozunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.41). 119-258 °C sıcaklık aralığında **3** kompleksinin yapısında bulunan 4 mol *dmen* ligantının ilk basamakta ( $\text{DTA}_{\text{maks}}=230$  °C; Hes. 19,52 Bul. 19,73), 258-326 °C sıcaklık aralığında ise kalan 4 mol *dmen* ligantının ikinci basamakta yapıdan uzaklaştığı gözlenmiştir ( $\text{DTA}_{\text{maks}}=316$  °C; Hes. 19,52, Bul. 19,75). Son basamakta ise siyano ligantının yapıdan ekzotermik olarak bozunduğu ve kalan ürünlerin metal oksitler olduğu bulunmuştur.

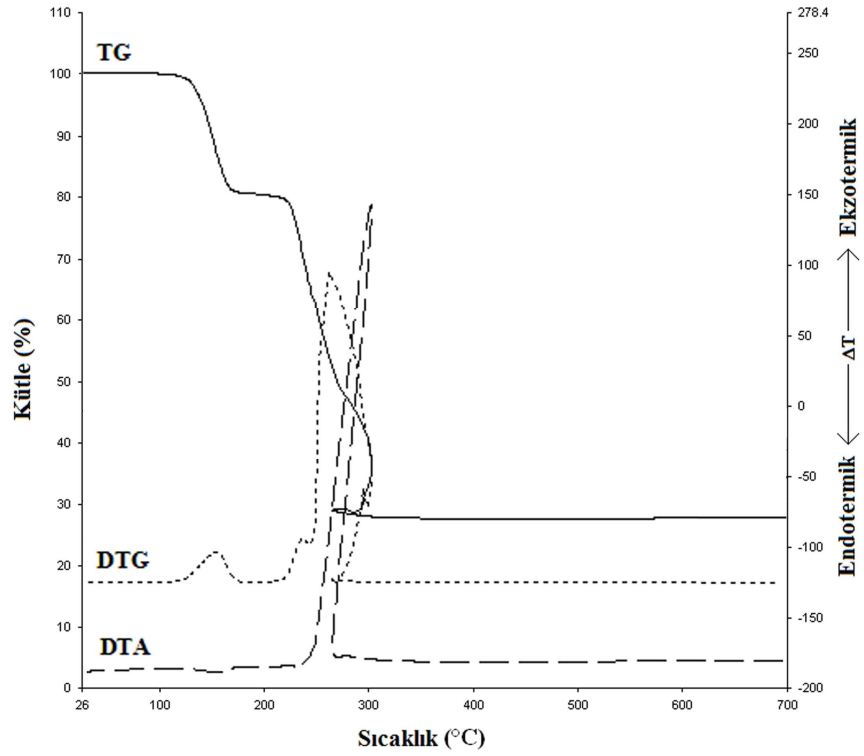


Şekil 4.37.  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**4**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

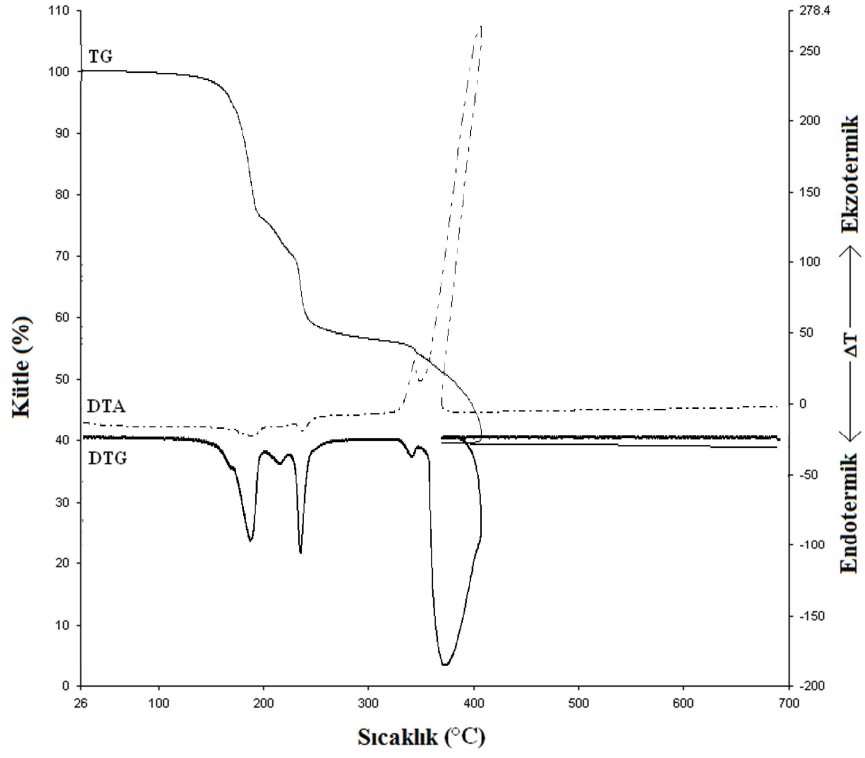
Üç aşamada bozulan **4**, **5**, **7** ve **8** komplekslerinin termoanalitik eğrileri sırasıyla Şekil 4.42, 4.43, 4.45 ve 4.46'da gösterilmiştir. Bu komplekslerin yapısında bulunan 2 mol *dmen* veya *deten* ligantlarının endotermik (**4** kompleksi için  $\text{DTA}_{\text{maks}}=213$  °C; Hes. 19,57 Bul. 20,21; **5** kompleksi için  $\text{DTA}_{\text{maks}}=212$  °C; Hes. 19,49 Bul. 19,54; **7** kompleksi için  $\text{DTA}_{\text{maks}}=193$  °C; Hes. 22,86 Bul. 22,80; **8** kompleksi için  $\text{DTA}_{\text{maks}}=199$  °C; Hes. 20,92 Bul. 20,14) olarak iki basamakta uzaklaştığı belirlenmiştir. Yapıdan ligantların ayrılmasından sonra sırasıyla 392-447 °C, 280-411 °C, 349-425 °C ve 326-406 °C sıcaklık aralığında ekzotermik basamakta siyano grubunun yapıdan tamamen uzaklaşmıştır (**4** kompleksi için  $\text{DTA}_{\text{maks}}=437$  °C; Hes. 23,10 Bul. 22,34; **5** kompleksi için  $\text{DTA}_{\text{maks}}=406$  °C; Hes. 23,01 Bul. 22,77; **7** kompleksi için  $\text{DTA}_{\text{maks}}=413$  °C; Hes. 20,47 Bul. 22,00; **8** kompleksi için  $\text{DTA}_{\text{maks}}=362$  °C; Hes. 18,974 Bul. 18,05). Komplekslerdeki organik kısımların tamamen yanmasından sonra geriye metal oksitlerin kaldığı belirlenmiştir.



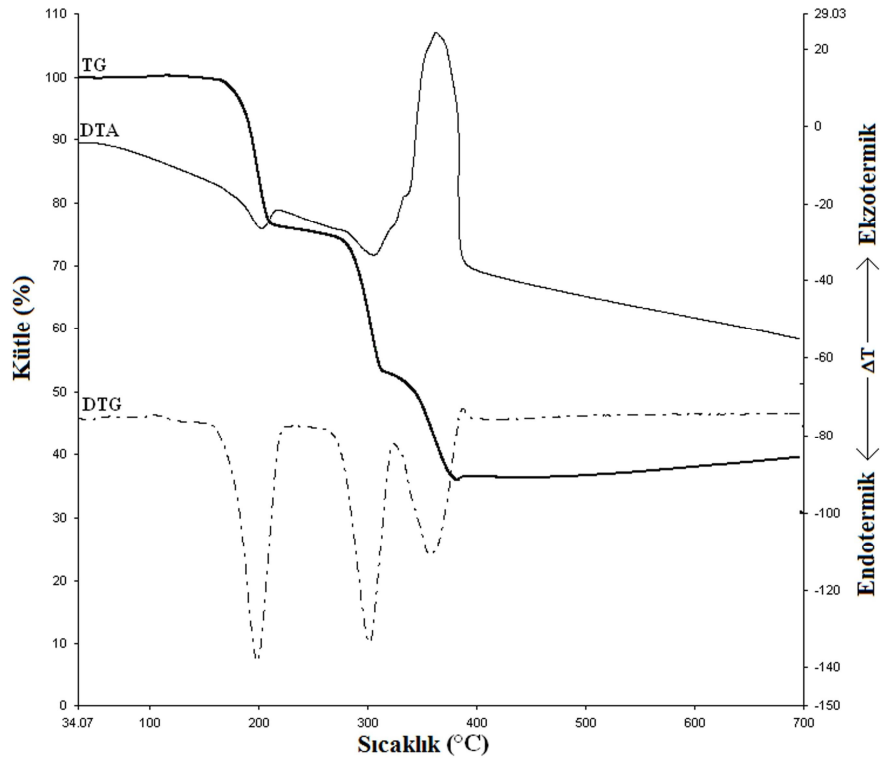
Şekil 4.38.  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



Şekil 4.39.  $[\text{Cd}(\text{detn})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



Şekil 4.40.  $[\text{Zn}(\text{detent})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (7) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.



Şekil 4.41.  $[\text{Cd}(\text{detent})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (8) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Çizelge 4.20. Sentezlenen komplekslerin termoanalitik verileri

Aşama	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub>	Ayrılan Grup	% Kütle kaybı		% Kütle kaybı		Kalan Ürün
					Hes	Bul	Hes	Bul	
1.	[Cu(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ]	146-375	266	2(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> )	43,78	42,60			
2.	[CdNi(CN) <sub>4</sub> ]	375-432	431	4(CN)	25,84	25,21	30,36	32,28	CdO+NiO
1.	[Zn <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ]	206-333	311	8 C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	43,59	42,61			
2.	[Zn <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ]	333-409	375	16 (CN)	25,73	26,45	30,67	30,94	ZnO+NiO
1.	[Cd <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ]	119-258	230	4 C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	19,52	19,73			
2.	[Cd <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ]	258-326	316	4 C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	19,52	19,75			
3.	[Cd <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> (CN) <sub>16</sub> ]	326-394	340	16 (CN)	23,05	21,87	37,89	36,47	CdO+NiO
1.	[Cu(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> ]	158-233	213	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	19,57	20,21			
2.	[Cu(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> ]	233-392	422	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	19,57	19,14			
3.	[CuNi(CN) <sub>4</sub> ]	392-447	437	4(CN)	23,10	22,34	37,74	38,28	CuO+NiO
1.	[Zn(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> ]	119-233	212	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	19,49	19,54			
2.	[Zn(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )Pd(CN) <sub>4</sub> ]	233-280	254	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	19,49	18,34			
3.	[ZnPd(CN) <sub>4</sub> ]	280-411	406	4(CN)	23,01	22,77	37,99	39,35	ZnO+PdO
1.	[Cd(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ]	190-317	284	2 C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	45,78	44,60			
2.	[CdNi(CN) <sub>4</sub> ]	317-494	369	4(CN)	20,50	20,20	33,70	35,20	CdO+NiO
1.	[Zn(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> ]	175-198	193	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	22,86	22,80			
2.	[Zn(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) Pd (CN) <sub>4</sub> ]	198-349	241	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	22,86	21,92			

**Çizelge 4.20.** Devam ediyor

Aşama	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub>	Ayrılan Grup	% Kütle kaybı		% Kütle kaybı		Kalan Ürün
					Hes	Bul	Hes	Bul	
3.	[ZnPd(CN) <sub>4</sub> ]	349-425	413	4 (CN)	20,47	22,00	33,80	33,28	ZnO+PdO
1.	[Cd(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> ]	155-229	199	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	20,92	20,14			
2.	[Cd(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) Pd (CN) <sub>4</sub> ]	229-326	300	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	20,92	21,48			
3.	[CdPd(CN) <sub>4</sub> ]	326-406	362	4 (CN)	18,74	18,05	39,40	40,33	CdO+PdO

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**1**),  $[\text{Zn}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**2**),  $[\text{Cd}_4(\text{dmen})_8\text{Ni}_4(\text{CN})_{16}]$  (**3**),  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**4**),  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**5**),  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**6**),  $[\text{Zn}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**7**) ve  $[\text{Cd}(\text{deten})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$  (**8**) siyano köprülü iki çekirdekli metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapısı element analiz, titreşim ve 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, N oranlarına göre komplekslerin kapalı formülleri önerilmiştir. Element analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre komplekslerin yapılarının hesaplanan metal:ligant oranlarının 1:2 olduğu belirlenmiştir.

Komplekslerin titreşim spektrumları  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  spektroskopik bölgesinde kırmızı altı ve  $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$  spektroskopik bölgesinde ise Raman spektrumları kaydedilmiştir. Komplekslerin titreşim spektrum verilerinden ligantın ve tabaka yapısının karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir.  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bantlar komplekslerin yapılarının belirlenmesinde en önemli titreşim bantlarıdır. Komplekslerin  $2200\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında tabaka yapısından kaynaklanan keskin ve şiddetli  $\nu(\text{CN})$  titreşim bantları verdikleri gözlenmiştir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak komplekslerin yapılarında siyano gruplarının var olduğu belirtilmiştir. Yapıları incelenen komplekslerin tabaka yapısına ait  $\nu(\text{CN})$  titreşim bantlarında yarılmalara gözlenmiştir. Bu yarılmaların uç ve köprü siyano gruplarından dolayı olduğu açıklanmıştır. Serbest haldeki *dmen* ve *deten* ligantları ile  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$  ya da  $\text{Pd}(\text{II})$ ) grubuna ait karakteristik titreşim bantları karşılaştırılarak komplekslerin oluştuğu belirlenmiştir. Komplekslerin titreşim spektrumlarının incelenmesi sonucunda kompleks oluşumu nedeniyle ligantlardan ileri gelen iskelet ile  $-\text{NH}_2$  grubuna ait gerilme ve bükülme titreşim frekanslarının düşük veya yüksek frekans bölgelerine kaydıkları gözlenmiştir. Bu



kaymalar ligantın metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan ve ardarda meydana gelen indüktif etkilerden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Komplekslerin yapıları tam anlamıyla tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır. X-ışını tek kristal analizinden **1**, **4**, **5**, **7** ve **8** komplekslerinin  $P2_1/c$ , **6** kompleksinin  $P2_1/n$  uzay grubuna sahip monoklinik bir yapıda olduğu, **2** ve **3** komplekslerinin ise  $I4_1/a$  uzay grubuna sahip tetragonal yapıda oldukları belirlenmiştir. **1**, **4-8** kompleksleri kare düzlem geometriye sahip  $M'(II)$  tetraşyanometalat(II) grupları içerdiği, komşu atomların ise sekiz yüzlü bozulmuş geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. **2** ve **3** kompleksleri ise sekiz metalli atom içeren bozulmuş küre benzeri bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Komplekslerin moleküler paketlenmesinde  $C-H \cdots Ni$  etkileşimlerin yanı sıra hidrojen bağlarının da etkili olduğu gözlenmiştir. Komplekslerin X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen verilerin bağ yapan  $[M'(CN)_4]^{2-}$  grubunun, yaptığı bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürdeki bazı çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda bulunan değerlerin sentezlenen komplekslerle uyum içerisinde oldukları görülmüştür.

Komplekslerin termal özelliklerinin incelemesinde ise bütün komplekslerin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal değişimleri incelenmiştir. Buna göre **1**, **2** ve **6** kompleksleri iki basamakta, diğer kompleksler ise üç basamakta bozunumlarını tamamladıkları belirlenmiştir. **1**, **2** ve **6** kompleksleri için ilk basamakta, diğer kompleksler için birinci ve ikinci basamakta *dmen* ve *deten* ligantlarının endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı, takip eden basamakta ise bütün kompleksler için ekzotermik olarak siyano grubunun bozunduğu ve kalan ürünlerin metal oksitler olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada köprü yapıcı siyano ligantı ve şelat yapıcı iki dişli etilendiamin türevi olan N,N-dimetiletilediamin (*dmen*) ve N,N-dietiletilediamin (*deten*) ligantları kullanılarak toplam sekiz yeni siyano-köprülü sekiz polimerik kompleks sentezlenmiş ve yapıları kesin olarak aydınlatılmıştır.

## 6. ÖNERİLER

Bu çalışma sonrasında yapılabilecek diğer bazı öneriler aşağıda verilmiştir;

1. Sentezlenen komplekslerin moleküler mıknatıs olarak kullanılmaları göz önünde bulundurularak, özellikle **1** ve **4** komplekslerinin düşük sıcaklık manyetik duyarlılıkları incelenebilir. Elde edilen sonuçlara göre moleküler mıknatıs olarak kullanılıp kullanılmayacakları değerlendirilebilir.
2. Elde edilen siyano köprülü polimerik komplekslerin mevcut kristalografik ve titreşim frekans verileri kullanılarak, moleküler yapıları Gaussian programı vasıtasıyla teorik olarak hesaplanabilir.
3. Sentezlenen komplekslerin, gözenek boyutlarına bakılarak benzen, anilin gibi aromatik yapılu küçük hacimli konuk moleküller hapsedilerek konut-konuk olarak adlandırılan “içerikli bileşikler” sentezlenebilir.
4. Bu çalışmaya benzer özellik gösterebilecek nitelikte,
  - i) Farklı nötral ligantlar kullanılarak,
  - ii) Metal:ligant oranı, çözücü ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek,
  - iii)  $M' = \text{Pt(II)}$  kare düzlem veya  $M' = \text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ...vb. tetrahedral geometriye sahip farklı yapıda kompleksler sentezlenebilir.

## 7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad, S., Mehboob, M. M., Altaf, M., Evans, H. S., Mehmood, R., 2007, Synthesis and crystal structure of a cyano-bridged bimetallic nickel(II)–silver(I) complex,  $[\text{Ni}(\text{dmen})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , *J. Chem. Cryst.*, 37, 685–689.
- Akyüz, S., Dempster, A. B., Morehouse, R. L., 1973, An infrared and Raman spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes, *J. Mol. Struct.*, 17, 105-125.
- Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G. and Spagna, R., 1999, SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement, *J. Appl. Cryst.*, 32, 115 - 119.
- Aslan, Ş., 2008, N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiaminli bimetalik siyano komplekslerinin sentezi, spektroskopik, voltametrik ve termik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi.
- Bayarı, S., ve Yurdakul, Ş., 2000, Fourier transform infrared and raman spectra of 4-vinylpyridine and its transition metal(II) tetracyanonickelate complexes, *Spectroscopy Letters*, 33(4), 475-483.
- Bennett, M.V., Beauvais, L.G., Shores, M.P., and Long, J.R., 2001, Expanded prussian blue analogues incorporating  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  clusters: adjusting porosity via charge balance, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 8022-8032.
- Brahmi, R., Kappenstein, C., Cernak, J., Duprez, D., and Sadel, A., 1999, Copper-zinc catalysts. X. comparison of preparation methods: co-precipitation, successive precipitations or use of bimetallic precursor, *J. Phys. Chem.* 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, *Inorg. Chim. Acta* 294, 275-280.
- Burnett, M.N. and Johnson, C.K., 1996, ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Buttler, M.J., and Mc Kean, D.C., 1965, Infrared spectra and vibrational assignments in dimethylamines. *Spectrochim Acta*, 21, 465-483.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Cramer, D.T., Larson, A.C., and Roof, R.B., 1965, The crystal structure of  $\text{CuCN}\cdot\text{NH}_3$   
*Acta Crystallogr.* 19, 192-197.
- Cernak, J., Abboud, K.A., Chomic, J., Meisel, M.W., Orendac, M., Orendacova, A.,  
Feher, A., 2000,  $\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  and  $\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  (tn-1,3-  
diaminopropane): preparation, crystal structure, magnetic and spectral  
properties, *Inorg. Chim. Acta*, 311, 126–132 .
- Cernak, J., Skorsepa, J., Abboud, K.A., Meisel, M.W., Orendac, M., Orendacova, A.  
and Feher, A., 2001 , Preparation, crystal structure and magnetic properties of  
 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ , *Inorg. Chim. Acta*, 326, 3-8.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M., 1999, Ammonia and  
amine. in *comprehensive coordination Chemistry, Advanced Inorganic  
Chemistry*, 6th ed.; Wiley: New York.
- Darensbourg, D.J., Phelps, A.L., 2004, Mixed metal cyanide complexes derived from  
the  $\text{CpCo}(\text{CN})_3^-$  anion, *Inorg. Chim. Acta* 357, 1603-1607.
- Davies, J.E.D., Dempster, A. B., Suzuki, S., 1974, The Raman spectra of Hofmann-type  
benzene and benzene-D6 clathrates, *Spectrochim. Acta, Part A.* 30, 1183-1192.
- Desiraju, G.R., 1997. Crystal engineering: solid state supramolecular synthesis, current  
opinion in solid state and materials, *Science*, 2, (4), 451-454.
- Dunbar, K.R., and Heintz, R.A., 1997, Chemistry of transition metal cyanide  
compounds: Modern perspectives. *Prog. Inorg. Chem.* 45, 283-391.
- Entley, W.R., and Girolami, G.S., 1995, High-temperature molecular magnets based on  
cyanovanadate building-blocks - spontaneous magnetization at 230-K, *Science*  
268, 397-400.
- Falvello, L.R., Tomas, M., 1999,  $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Pt}(\text{CN})_4\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : the first synthesis  
and crystal structure of a discrete heterometallic square cyano-bridged  
compound with terminal cyano ligands, *Chem. Commun.* 273-274.
- Farrugia, L.J., 1997, ORTEPIII, Molecular drawing program, *J. Appl. Chem.*, 30, 565.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ferlay, S., Mallah, T., Ouha`es, R., Veillet, P., and Verdaguer, M., 1995, A room-temperature organometallic magnet based on prussian blue, *Nature (London)*, 378, 701-703.
- Ferrere, S., 2000, New photosensitizers based upon  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{CN})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{L})_3](\text{L} = \text{substituted } 2,2' \text{-bipyridine})$ : Yields for then photosensitization of  $\text{TiO}_2$  and effects on the band selectivity, *Chem. Mater.* 12, 1083-1089.
- Flay, M.L., and Vahrenkamp, H., 2003, Cyanide-bridged oligonuclear complexes containing Ni-CN-Cu and Pt-CN-Cu linkages, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1719-1726.
- Flay, M.L., and Vahrenkamp, H., 2004, Monomere und polymere komplexe mit Ni-CN-Ni- und Pt-CN-Ni-Verknüpfungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630, 2508-2511.
- Frisch, A., Nielsen, A.B., Holder, A.J., Pittsburg, M.J., Frisch, G.W., Trucks, H.B., 2003, Gaussian 03W Revision D.01 Version 6.1.
- Gable, R.W., Hoskins, B.F., Robson, R., 1990, Synthesis and structure of  $[\text{NMe}_4][\text{CuPt}(\text{CN})_4]$ : an infinite three-dimensional framework related to PtS which generates intersecting hexagonal channels of large cross section, *Chem. Commun.* 762-763.
- Garde, R., Villain, F., and Verdaguer, M., 2002, Molecule-based room-temperature magnets: Catalytic role of V(III) in the synthesis of vanadium-chromium Prussian blue analogues, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10531-10538.
- Gilli, G. and Gilli, P., 2000. Towards an unified hydrogen-bond theory, *J. Mol. Struct.*, 552, (1-3), 1-15.
- Giorgini, M.G., Pelletti, M.R., Paliani, G., Cataliotti, R.S., 1983, Vibrational-spectra and assignments of ethylene-diamine and its deuterated derivatives, *J. Raman Spectrosc.*, 209, 14, 16-21.
- Hanko, J., Orendac, M., Kuchar, J., Zak, Z., Cernak, J., Orendacova, A., Feher A., 2007, Hydrogen bonds mediated magnetism in  $\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ , *Solid State Com.* 142, 128–131.
- Holmes, S.M., Girolami, G.S., 1999, Sol-gel synthesis of  $\text{K}^{\text{VII}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : A crystalline molecule-based magnet with a magnetic ordering temperature above 100 °C, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5593-5594.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Iwamoto. T., 1991, The Hofmann-type and related inclusion compounds, in inclusion compounds, vol. 5, Chap. 2, Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Mac Nicol (Oxford, Oxford University Press,) 177–212.
- Iwamoto, T. 1996, Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts, *J. Incl. Phenom.*, 24, 61-132.
- Jones, L.H., 1971, *Inorganic Vibration Spectroscopy*, Marcel Dekker, 129 p.
- Kahn, O. 1993. *Molecular Magnetism*. Verlag Chemie. New York.
- Kamper, M., Wagner, M., and Weiss, A., 1979, Krypton- und Xenon Einschlußverbindungen komplexer Metalcyanide, *Angew. Chem.* 9, 517-518.
- Keggin, J. F., Miles, J.F., 1936, Structures and formula of the prussian blues and related compounds, *Nature*, 137, 577-578.
- Klausmeyer, K.K., Rauchfuss, T.B., and Wilson, S.R., 1998, Stepwise assembly of  $[(C_5H_5)_4(C_5Me_5)_4Co_4Rh_4(CN)_{12}]^{4+}$ , an organometallic box, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 1694-1696.
- Knoepfel, D.W., and Shore, S.G., 1996, Cyanide-bridged Lanthanide–transition metal one-dimensional arrays  $\{(DMF)_{10}Yb_2[Ni(CN)_4]_3\}_\infty$  and  $\{(DMF)_{10}Yb_2[Pt(CN)_4]_3\}_\infty$ , *Inorg. Chem.* 35, 1747-1748.
- Knoepfel, D.W., Shore, S.G., 1996, Unusual one-dimensional ladder structures containing divalent Europium and the tetracyanometalates  $Ni(CN)_4^{2-}$  and  $Pt(CN)_4^{2-}$ , *Inorg. Chem.* 35, 5328-5334.
- Kuchar, J., Cernak, J., Mayerova, Z., Kubacek, P., Zak, Z., 2003, Preparation, spectral properties and structures of  $Cu(L_N)_xNi(CN)_4$  ( $L_N=M$ -methylated derivatives of 1,2-diaminoethane;  $x=1,2$ ), *Solid State Phen.*, 90-91, 323-328.
- Kuchar, J., Cernak, J., and Abboud, K. A., 2004, The one-dimensional structure of  $Cu(dmen)_2Pd(CN)_4$  (dmen is N,N-dimethylethylenediamine), *Acta Cryst. C* 60, 492-494.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kürkçüoğlu G.S., Hökelek T., Yeşilel O.Z., Aksay S., 2008, Synthesis, IR spectrum, thermal property and crystal structure of cyano-bridged heteronuclear polymeric complex,  $[\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Struct. Chem 19, 493.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ., ve Büyükgüngör, O., 2009 a, Heterometallic coordination polymers: syntheses, vibrational spectra, thermal analyses and crystal structures of trans- $[\text{M}(1\text{-Meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$  (M=Cu(II), Zn(II) and Cd(II)), J. Inorg. Organomet. Polym., 19, 539-548.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ., Kurtaran, S., ve Büyükgüngör, O., 2009 b, Synthesis, characterization and crystal structure of a novel three-dimensional supramolecular framework containing Ni $\cdots\pi$  interaction heteronuclear complex:  $\{[\text{Cu}(4(5)\text{-Meim})_4][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , J. Inorg. Organomet. Polym., 19, 314 - 321.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ. ve Büyükgüngör, O.; 2009 c, Synthesis, IR Spectrum, Thermal Analysis, and Crystal Structure of the Cyano-bridged heteronuclear polymeric complex:  $[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ , Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 635,175-178.
- Lehn, J.M., 1995, Supramolecular chemistry: concepts and perspectives, Weinheim: VCH, 5.
- Ludi, A., and Güdel, H.U., 1973, Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides, Structure Bonding, 14, 1-21.
- Legendre, A. O., Mauro, A. E., Oliveira, M. A. R., Gambardella, M. T. P., 2008, A three-dimensional network constructed from the assembly of 1,3-diaminopropane-copper(II) and tetracyanopalladate(II) moieties, Inorg. Chem. Com. 11, 896–898.
- Li, D., Parkin, S., Wang, G., Yee, G.T., Clérac, R., Wernsdorfer, W., Holmes, S.M., 2006, An S = 6 cyanide-bridged octanuclear  $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4$  complex that exhibits slow relaxation of the magnetization, J. Am. Chem. Soc. 128, 4214-4215.
- Mallah, T., Thiebault, S., Verdaguer, M., and Veillet, P., 1993, High-T(C) molecular based magnets - ferrimagnetic mixed-valence chromium(iii)-chromium(ii) cyanides with T(C) at 240-Kelvin and 190-Kelvin, Science 262, 1554-1557.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- McCullough R. L., Jones L. H., Crosby G. A., 1960, *Spectrochim. Acta.*, 16, 929-944.
- Mizuno, M., Ohkoshi, S., and Hashimoto, K., 2000, Electrochemical synthesis of high Tc, colored, magnetic thin films composed of vanadium(II/III)–chromium(II) hexacyanochromate(III), *Adv. Mater.* 12, 1955-1958.
- Muga, I., Gutierrez-Zorrilla, J.M., Vitoria, P., Roman, P., and Lloret, F., 2002, Binuclear Ni(II) complexes based on bridging oxalate and tetracyanometallates. Synthesis, crystal structure and magnetic properties, *Polyhedron*, 21, 2631-2638.
- Mukherjee P.S., Maji, T.K, Mallah T., Zangrando E, Randaccio L Chaudhuri N.R, 2001, A novel bimetallic alternating chain: synthesis, crystal structure and magnetic study, *Inorg. Chim. Acta*, 315, 249–253.
- Munakata, M., Zhong, J.C., Ino, I., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Suenaga, Y., and Oiji, N., 2001, 1-D cyano-bridged heterometallic complexes consisting of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanesilver(II) and tetracyanopalladium(II) or tetracyanoplatinum(II), *Inorg. Chim. Acta* 317, 268-275.
- Nakamoto, K., 1978, *Infrared And Raman Spectra of Inorganic And Coordination Compounds*, John Willey And Sons, New York.
- Nakamoto, K., 1986, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 4th ed.
- Nakamoto, K., 2009, *Infrared and Raman spectra of inorganic and Coordination compounds, Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Niu, Y., Zheng, H., Hou, H., Xin X., 2004, Heterothiometallic polymeric clusters *Coordination Chemistry Reviews* 248, 169–183.
- Ohba, M. and Okawa, H., 2000, Synthesis and magnetism of multi-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies, *Coord. Chem. Rev.* 198, 313–328.
- Ohkoshi, S., Mizuno, M., Hung, G., and Hashimoto, K., 2000, Magneto-optical effects of room temperature molecular-based magnetic films composed of vanadium hexacyanochromates, *J. Phys. Chem. B* 104, 9365-9367.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Olmstead, M.M., Lee, M.A., Stork, J.R., 2005, [Catena-poly[*diaqua*(1,4,7,10,13,16 hexaoxacyclooctadecane)barium(II)]- $\mu$ -cyano-[*dicyanoplatinum*(II)]- $\mu$ -cyano], *Acta Cryst.* E61, 1048-1050.
- Orendac M., Orendacova A., Cernak J., Feher A., Signore P.J.C., Meisel M.W., Merah S., Verdaguer M., 1995, Thermodynamic and magnetic properties of the S=1 Heisenberg chain  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ : Experiments and theory, *Phys. Rev.* B52, 3435-3440.
- Önal, İ., 2007, Siyano köprülü polimerik komplekslerin sentezi, spektroskopik, termik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Parker, R.J., L. Spiccia, S.R., Batten, J.D., Cashion, G.D. Fallon, 2001, The encapsulation of ferrocyanide by copper(II) complexes of tripodal tetradentate ligands. Novel H-bonding networks incorporating heptanuclear and pentanuclear heterometallic assemblies, *Inorg. Chem.* 40, 4696-4704.
- Potocnák, I., Vavra, M., Cizmar, E., Tibenska, K., Orendacova, A., Steinborn, D., Wagner, C., Dusek, M., Fejfarova, K., Schmidt, H., Muller, T., Orendac, M., Feher, A., 2006, Low-dimensional compounds containing cyano groups. XIV. crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of  $[\text{CuL}_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$  complexes (L=ethylenediamine or N,N'-dimethylethylenediamine), *J. Solid State Chem.* 179, 1965–1976.
- Potocnak, I., Vavra, M., Cizmar, E., Kajnakova, M., Radvakova, A., Steinborn, D., Zvyagin, S. A., Wosnitza, J., Feher, A., 2009, Low-dimensional compounds containing cyano groups. XVII. Crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of  $[\text{Cu}(\text{bmen})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (bmen= N,N'-dimethylethylenediamine), *J. Solid State Chem.* 182, 196-202.
- Richardson, G.N., Brand, U., Vahrenkamp, H., 1999, Linear and bent  $\text{M}(\mu\text{-CN})\text{Pt}(\mu\text{-CN})\text{M}$  chains: Probes for remote metal-metal interactions, *Inorg. Chem.* 38, 3070-3079.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Robson, R., Abraham, B.F., Batlen, S., Gable, R.W., Haskins, B.F., Liu, J., 1992. Supramolecular architecture, American Chemical Society, Washington, DC, 256.
- Ruegg, M. and Ludi, A., 1971, The structure and spectra of bis(ethylenediamine) nickel(II) tetracyanopalladate(II),  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ , Theoret. Chim. Acta, Berlin, 20, 193-202.
- Sato, O., Iyoda, T., Fujishima, A., and Hashimoto, K., 1996 a, Electrochemically tunable magnetic phase transition in a high-T-c chromium cyanide thin film, Science 271, 49-51.
- Sato, O., Iyoda, T., Fujishima, A., Hashimoto, K., 1996 b, Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide, Science 272, 704-705.
- Sato, O., Hayami, S., Einaga, Y., and Gu, Z.Z., 2003, Control of the magnetic and optical properties in molecular compounds by electrochemical, photochemical and chemical methods, Bull. Chem. Soc. Jpn. 76, 443.
- Sharpe, A.G., 1976, The Chemistry of cyano complexes of the transition metals, Academic Press, London.
- Sheldrick, G.M., 1997 b, SHELXL-97 and SHELXS-97, University of Göttingen, Germany.
- Shores, M.P., Beauvais, L.G., and Long, J.R., 1999 a, Cluster-expanded prussian blue analogues, J. Am. Chem. Soc. 121, 775-779.
- Shores, M.P., Beauvais, L.G., and Long, J.R., 1999 b, A cyano-bridged cluster-cluster framework solid with accessible cube like cavities, Inorg. Chem. 38, 1648-1649.
- Suzuki, S., Thomas, O., Sopkova W.J. A., Skorsepa, J., 1973, Infrared and Raman studies on the Hofmann-Type clathrates  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  and  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4$ , J. Mol. Struct., 54, 1-9.
- Tunalı, N.K., Özkar, S., 2005. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara, 475, Türkiye.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Verdaguer, M., Bleuzen, A., Marvaud, V., Vaissermann, J., Seuleiman, M., Desplanches, C., Scullier, A., Train, C., Garde, R., Gelly, G., Lomenech, C., Rosenman, I., Veillet, P., Cartier, C., and Villain, F., 1999, Molecules to build solids: high T-c molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes Chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 192, 1023–1047.
- Vitoria, P., Beitia, J.I., Gutierrez-Zorrilla, J.M., Saiz, E.R., Luque, A., Insausti, M., and 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, *Inorg. Chem.* 41, 4396-4404.
- Yurdakul, Ş., 1997, Fourier transform infrared and Raman spectroscopic studies on 8-hydroxyquinoline metal(II) tetracyanonickelate complexes, *J. Mol. Struct.* 412, 231-237.
- Yang, J. Y., Shores, M. P., Sokol, J. J., and Long, J. R., 2003, High-nuclearity metal-cyanide clusters: Synthesis, magnetic properties, and inclusion behavior of open-cage species incorporating [(tach)M(CN)<sub>3</sub>] (M ) Cr, Fe, Co) complexes, *Inorg. Chem.* 42, 1403-1419.
- Wilkinson, G., Gillard, T. D., Darensbourg, D.J., and Phelps, A.L., 2004, Mixed metal cyanide complexes derived from the CpCo(CN)<sup>3-</sup> anion, *Inorg. Chim. Acta* 357, 1603-1607.
- William, D., Kouvetakis, J., and O'Keefe, M., 1998, Synthesis of nanoporous cubic In(CN)<sub>3</sub> and In<sub>1-x</sub>Gax(CN)<sub>3</sub> and corresponding inclusion compounds, *Inorg. Chem.* 37, 4617-4620.
- Zhang, H.X., Tong, Y.X., Chen, Z.N., Yu, K.B., and B.S. Kang., 2000, Cyano-bridged extended heteronuclear supramolecular architectures with hexacyanoferrates(II) as building blocks, *J. Organomet. Chem.* 598, 63–70.
- Zhang, Y., Mallik, U.P., Rath, N., Yee, G.T., Clérac, R., Holmes, S.M., 2010 a, A cyano-based octanuclear {Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>Ni<sup>II</sup><sub>4</sub>} single-molecule magnet, *Chem. Commun.* 46, 4953-4955.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Zhang, Y., Li, D., Clerac, R., Kalisz, M., Mathoniere, C., and Holmes, S. M., 2010 b, Reversible thermally and photoinduced electron transfer in a cyano-bridged {Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>} square complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 3752–3756. McCleverty, J. A., Eds.; Pergamon: Oxford, 1987; Vol. 2, p 23.
- Zhu, N., Appelt, R., Vahrenkamp, H., 1998, Attachment of cyanometal units to the Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub> cluster, *J. Organomet. Chem.*, 565, 187–192.

## 8. YAYINLAR

1. K rk oğlu G. S., Hökelek T., Aksel M., Yeşilel O. Z., Dal H., 2011, Cyano-Bridged Heteropolynuclear Ni(II), Cu(II) and Cd(II) Complexes, [M(deten)<sub>2</sub>Ni(μ-CN)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, J. Inorg. Organomet. Polym. (basımda).